



Unione Europea
Fondo Sociale Europeo

Sede Amministrativa
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SASSARI
Istituto di Scienze Geologico-Mineralogiche

Sede Consorzata
UNIVERSITA' DI NAPOLI "FEDERICO II"
Dipartimento di Scienze della Terra



1562

SCUOLA DI DOTTORATO IN

Scienza della Natura e delle sue Risorse

INDIRIZZO

Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale

XXIV CICLO

Tesi di dottorato

**“Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo
Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali
finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali
macroporosi”**

IL DIRETTORE
Prof. Marco Apollonio

TUTORE

Prof. Piergiulio Cappelletti

COTUTORE

Dott. Abner Colella

DOTTORANDA

Dott.ssa Claudia Di Benedetto

INDICE

INTRODUZIONE	5
1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO	8
1.1 VULCANISMO CAMPANO: CENNI GENERALI	9
1.2 I CAMPI FLEGREI	10
1.3 IL TUFO GIALLO NAPOLETANO	13
1.3.1 STRATIGRAFIA DEL TUFO GIALLO NAPOLETANO	14
1.4 I COLLI BERICI E LA PIETRA DI VICENZA	17
2 MATERIALI LAPIDEI E LORO DEGRADO.....	22
2.1 I MATERIALI LAPIDEI: CARATTERI GENERALI	22
2.2 IL TUFO GIALLO NAPOLETANO NELL'ARCHITETTURA	24
2.3 LA PIETRA DI VICENZA NELL'ARCHITETTURA	31
2.4 IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI	35
2.4.1 DEGRADO FISICO	37
2.4.2 DEGRADO CHIMICO.....	38
2.4.3 DEGRADO BIOLOGICO	38
2.4.4 DEGRADO ANTROPICO	39
2.5 FORME DI DEGRADO	40
2.6 PROCESSI DI DEGRADO NEL TUFO GIALLO NAPOLETANO	44
2.7 PROCESSI DI DEGRADO NELLA PIETRA DI VICENZA.....	49
3 INTERVENTI CONSERVATIVI	54
3.1 PRECONSOLIDAMENTO	55
3.2 PULITURA	55
3.3 CONSOLIDAMENTO	57
3.3.1 CONSOLIDANTI INORGANICI	58
3.3.2 CONSOLIDANTI ORGANICI.....	59
3.3.3 CONSOLIDANTI SEMI-INORGANICI.....	62
3.4 PROTETTIVI.....	67
3.5 REVERSIBILITA'	67
3.6 COMPATIBILITA'	69
3.7 EFFICACIA DEGLI INTERVENTI CONSERVATIVI.....	70

3.8	INTERVENTI CONSERVATIVI SUL TUFO GIALLO NAPOLETANO	72
3.9	INTERVENTI CONSERVATIVI SULLA PIETRA DI VICENZA.....	74
4	METODOLOGIE	76
4.1	CAMPIONATURA	77
4.2	CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA.....	79
4.2.1	DIFFRATTOMETRIA A RX (XRPD) SU POLVERI.....	79
4.2.2	FLUORESCENZA A RX (XRF).....	83
4.2.3	CALCINAZIONE (LOI)	84
4.2.4	CALCIMETRIA.....	85
4.2.5	MICROSCOPIA OTTICA.....	86
4.2.6	OSSERVAZIONI AL S.E.M. (MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE)	87
4.2.7	EBSD	90
4.3	CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA	91
4.3.1	PESO SPECIFICO APPARENTE.....	91
4.3.2	PESO SPECIFICO REALE E POROSITA' APERTA.....	93
4.3.3	POROSIMETRIA A MERCURIO.....	94
4.3.4	ASSORBIMENTO D'ACQUA PER IMMERSIONE TOTALE (NORMAL 7/81)	96
4.3.5	ASSORBIMENTO D'ACQUA PER RISALITA CAPILLARE (NORMAL 11/85)	98
4.3.6	MISURA DELL'INDICE DI ASCIUGAMENTO (NORMAL 29/88).....	100
4.3.7	VELOCITA' DI PROPAGAZIONE DEL SUONO (UNI EN 14579).....	102
4.3.8	DILATAZIONE PER IMMERSIONE (<i>SWELLING TEST</i>).....	104
4.3.9	DILATAZIONE LINEARE TERMICA (EN 14581).....	105
4.3.10	RESISTENZA A COMPRESSIONE (UNI EN 11926)	107
4.3.11	RESISTENZA A FLESSIONE SOTTO CARICO CONCENTRATO (UNI EN 12372)	109
4.4	TEST DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO	110
4.4.1	DETERMINAZIONE DELLA RESISTENZA ALLA CRISTALLIZZAZIONE DI SALI SOLUBILI (UNI EN 12370).....	111
4.4.2	DETERMINAZIONE DELLA RESISTENZA AL GELO (UNI EN 12371)	112
4.4.3	NEBBIA SALINA (UNI EN 14147)	113
4.5	MISURE COLORIMETRICHE (NORMAL 43/93)	115
4.6	TRATTAMENTI CONSERVATIVI	118
4.6.1	SILICATO D'ETILE: FILA <i>PRC110</i> e <i>GEAL Solidrock</i>	119
4.6.2	SILICONI: <i>GEAL Pulvistop</i>	120
4.6.3	POLIMERI FLUORURATI: <i>TENAX Glydex</i>	120

4.6.4	RESINE EPOSSIDICHE: TENAX <i>Glaxs</i>	120
4.6.5	ALCHILAMMONIO: REMMERS <i>Antihygro</i>	120
4.7	APPLICAZIONE DEI PRODOTTI	121
5	RISULTATI E DISCUSSIONI	123
5.1	RISULTATI DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA	126
5.1.1	DIFFRATTOMETRIA	127
5.1.2	FLUORESCENZA A RX	129
5.1.3	EBSD	130
5.1.4	MICROSCOPIA OTTICA.....	131
5.1.5	OSSERVAZIONI AL S.E.M.....	133
5.2	RISULTATI DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA	136
5.3	CICLI DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO	160
5.3.1	CRISTALLIZZAZIONE DI SALI SOLUBILI	160
5.3.2	GELO-DISGELO.....	165
5.3.3	NEBBIA SALINA.....	171
5.4	DISCUSSIONI.....	173
	CONCLUSIONI	178
	BIBLIOGRAFIA	181

INTRODUZIONE

Il patrimonio culturale rappresentato dal costruito storico, civile e religioso costituisce un bene di valore inestimabile in quanto delinea l'evoluzione storica e culturale di un Paese. L'uso della pietra come materiale da costruzione e come elemento di decorazione ha origini molto remote; l'Italia in particolare vanta in questo campo un'eccezionale ricchezza di materiali lapidei utilizzati nel corso dei secoli per la scultura, l'architettura, l'edilizia, la pavimentazione stradale, ecc.

La pietra in opera è però inevitabilmente sottoposta a fenomeni di degrado che ne provocano danni vistosi e talvolta irreparabili.

La presenza, nel nostro Paese, di un patrimonio estremamente ricco ed allo stesso tempo "fragile" ha indotto dunque a ricercare metodi e prodotti in grado di stabilizzare il materiale degradato, ostacolando o quantomeno rallentando i processi di degrado. Ciò sia in considerazione del fatto che il restauro sostitutivo non viene considerato una buona pratica, sia perché anche se si volesse adottare questa tecnica ci si imbatterebbe in un nuovo problema rappresentato dalla chiusura dei siti estrattivi.

Tali premesse rappresentano il punto di partenza della ricerca svolta nel corso dei tre anni di dottorato, durante i quali è stata inoltre intrapresa una collaborazione con l'istituto ICIS del CNR di Padova. Presso quest'istituto sono stati approfonditi aspetti legati sia alla composizione mineralogica dei materiali tal quale che all'interazione consolidante-pietra.

Il progetto di ricerca relativo al dottorato ha inizialmente riguardato la sperimentazione di prodotti conservativi nel trattamento del Tufo Giallo Napoletano (TGN), una pietra macroporosa diffusamente utilizzata costruito storico di Napoli e della sua provincia.

Tra i materiali lapidei della Campania, il Tufo Giallo Napoletano (TGN), è senza dubbio quello maggiormente utilizzato sin da tempi storici nell'area napoletana nonché quello più presente nelle costruzioni del Centro Antico della Città. Il TGN è il prodotto vulcanico più abbondante dell'area napoletana. La scelta di questo litotipo è stata determinata non solo dall'ampia disponibilità in loco ma anche dalle sue caratteristiche fisico-meccaniche. Tuttavia la composizione mineralogica, caratterizzata da un elevato tenore in zeoliti (>50%), e l'alta porosità (>50%) rendono la pietra estremamente suscettibile agli agenti del degrado, così che i manufatti artistici, nei quali la pietra è utilizzata facciavista molto spesso presentano un pessimo stato di conservazione. L'interesse per la tutela di manufatti realizzati in TGN è reso ancora più vivo dalla

presenza di questo materiale in alcune delle opere architettoniche più significative del patrimonio storico-artistico napoletano; esempi tra tutti sono le monumentali chiese gotiche (S. Chiara, S. Domenico Maggiore etc.), Castel dell'Ovo, Castel Sant'Elmo e Castel Nuovo.

Sulla base di queste considerazioni ci si è posti i seguenti obiettivi:

- approfondire la conoscenza, soprattutto da un punto di vista petrofisico, del TGN, soffermandosi in particolare sugli effetti indotti nella pietra dall'acqua, principale agente di degrado, e dalle variazioni di temperatura;
- determinare la risposta dei materiali macroporosi all'applicazione di protettivi e consolidanti, in termini di variazione delle proprietà tecniche della pietra;
- valutare la propensione al degrado dei materiali consolidati e la durabilità dei trattamenti attraverso prove di invecchiamento accelerato in condizioni prossime a quelle ambientali.

Successivamente la ricerca si è estesa ad un altro materiale macroporoso, differente dal TGN per genesi e composizione, ma avente porosità e distribuzione del raggio medio dei pori comparabile, ovvero la Pietra di Vicenza (PV). L'introduzione di questo materiale ha permesso di valutare i meccanismi di consolidamento in funzione anche della composizione chimica della pietra e le eventuali ripercussioni di quest'ultima sui meccanismi di interazione tra consolidante e pietra.

La valutazione dell'efficacia dei trattamenti conservativi è stata effettuata sulla base del confronto dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica del materiale tal quale e trattato.

La caratterizzazione del materiale rappresenta il punto di partenza nella pianificazione di qualsiasi intervento conservativo in quanto fornisce le informazioni utili per la scelta della tipologia di trattamento più adatta.

La prima fase della ricerca è stata dunque incentrata sulla caratterizzazione del materiale di cava, che ha permesso di acquisire un gran numero di informazioni sulle caratteristiche mineralogico-petrografiche e fisico-meccaniche dei materiali investigati.

I materiali sono stati sottoposti ad una serie di trattamenti conservativi e successive indagini, al fine di selezionare il prodotto più efficace sul quale approfondire la sperimentazione.

Il prodotto selezionato è stato applicato al TGN ed alla PV, le quali sono successivamente state sottoposte ad una nuova fase di caratterizzazione.

Inoltre al fine di valutare la durata nel tempo dei trattamenti conservativi la pietra (tal quale e trattata) è stata sottoposta a *test* di invecchiamento accelerato attraverso cicli di cristallizzazione di sali solubili, cicli di gelo-disgelo e cicli di nebbia salina. Quest'ultimi sono stati effettuati presso la FILA Industria Chimica Spa di S. Martino dei Lupari (PD).

1 INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Le caratteristiche intrinseche di un materiale lapideo determinano la risposta dello stesso alle sollecitazioni (ambientali ed antropiche) cui è sottoposto quando è messo in opera. E' quindi evidente come restauro e conservazione dei beni architettonici non possano prescindere da un'approfondita conoscenza dei geomateriali che li costituiscono.

Per meglio comprendere le proprietà delle pietre utilizzate in ambito architettonico e prevederne di conseguenza il comportamento in opera è bene inquadrare il contesto geologico in cui esse hanno avuto origine.

I materiali utilizzati in questo studio, ovvero il TGN (TGN) e la Pietra di Vicenza (PV) hanno geni differenti, collegate l'una al vulcanismo campano, l'altra alle fasi tettoniche che hanno interessato le Prealpi venete nel corso dell'Eocene-Oligocene.

Di seguito sono riportate le informazioni, tratte da studi pregressi, relative alla storia eruttiva dei Campi Flegrei; particolare attenzione è stata rivolta ai meccanismi eruttivi che hanno determinato la messa in posto del TGN ed alle caratteristiche strutturali e tessiturali del deposito, da cui derivano le proprietà tecniche ed estetiche del materiale lapideo.

E' inoltre descritta la genesi della Pietra di Vicenza; il termine "Pietra di Vicenza" è commercialmente utilizzato per identificare i calcari oligocenici e più in generale le pietre tenere provenienti dalle numerose cave presenti nei Colli Berici; le pietre tenere comprendono diverse *facies*, caratterizzate da piccole variazioni di porosità, del tenore in minerali argillosi e delle specie fossili; l'esiguità di tali variazioni rende però queste *facies* difficilmente distinguibili. Attualmente, la maggior parte delle pietre proviene dalle cave di Nanto e di Zovencedo, ubicate sui Colli Berici, immediatamente a sud di Vicenza.

1.1 VULCANISMO CAMPANO: CENNI GENERALI

L'attività vulcanica campana è strettamente collegata alle fasi tettoniche Plioquaternarie (Rittman et al., 1950) che hanno portato all'apertura del bacino tirrenico ed al sollevamento della catena Apenninico- Magrebide (e.g., Peccerillo e Manetti, 1985; Di Girolamo et al., 1988; Beccaluva et al., 1991; Doglioni et al., 1997; Lustrino, 2000; Faccenna et al., 2004; Garzanti e Malusà, 2008).

L'apertura del bacino tirrenico ha infatti determinato estensione litosferica, con conseguente lacerazione crostale e successiva risalita del mantello astenosferico. L'estensione si è verificata prevalentemente lungo discontinuità strutturali, ad andamento NW-SE e NE-SW (Ippolito et al., 1973; d'Argenio et al., 1973; Finetti e Morelli, 1974); gli spostamenti avvenuti lungo tali discontinuità hanno dato origine, a partire dal Pliocene superiore (3,6 Ma) o, più probabilmente, dal Pleistocene (1,8 Ma) a bacini di sedimentazione di forma per lo più rettangolare ed allungati in senso costiero. E' il caso delle pianure del Volturno, del Sele, del Garigliano e della Piana Campana.

Quest'ultima, la più estesa dell'Italia Meridionale, è caratterizzata dalla presenza lungo la fascia costiera di una serie di complessi vulcanici (Somma-Vesuvio, Campi Flegrei, isola di Procida ed isola d'Ischia) che, pur mostrando differenti caratteristiche vulcanologiche, petrografiche e strutturali, sono stati associati in un'unica provincia magmatica (Provincia Magmatica Romana; Washington, 1906).

Da un punto di vista chimico i prodotti vulcanici campani vengono raggruppati in due serie principali: una potassica (shoshonitica, KS) ed una ultrapotassica (HKS). Le rocce appartenenti alla prima serie (KS) hanno composizioni che vanno dai basalti shoshonitici alle trachiti; quelle della seconda (HKS) vanno dalle leucititi e basaniti alle fonoliti (Conticelli et al., 2002; 2004).

Nella Piana Campana, i prodotti vulcanici più antichi sono basalti ed andesiti di serie calcicalcine e lave basaltiche datate circa 2 Ma, ritrovate a Nord dell'area flegrea, nella zona Parete-Villa Literno, ad una profondità di circa 2 Km, nel corso di perforazioni finalizzate alla ricerca geotermica (Ortolani & Aprile, 1978; Di Girolamo et al., 1978).

L'attività vulcanica più antica deducibile, invece, dall'analisi dei prodotti presenti in superficie, è quella del Roccamonfina, posto al confine tra Campania e Lazio e costituito da un'estesa caldera, del tutto smembrata sul lato orientale.

A partire da 200 Ka, l'attività vulcanica si concentra ad Ischia, Procida, Monte di Procida, Campi Flegrei e Vesuvio: l'attività più antica risulta essere quella di Ischia (150 Ka; Vezzoli, 1988), quella più recente del Vesuvio (1944; Scandone, 1987).

1.2 I CAMPI FLEGREI

I Campi Flegrei, il maggior distretto vulcanico dell'Italia meridionale, corrispondono, secondo la maggior parte degli autori, ad una o più caldere situate immediatamente ad ovest della città di Napoli (Fig.1.1).

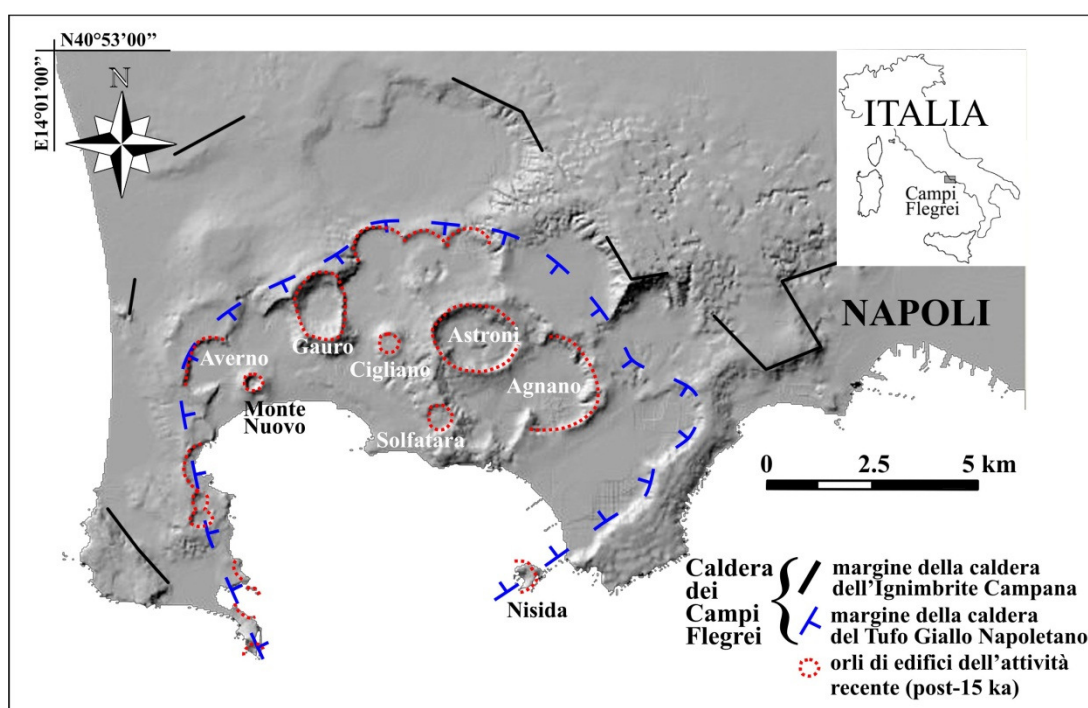


Figura 1.1 – Carta strutturale dei Campi Flegrei (Fedele et al., 2011 modificata). Sono evidenziati i bordi degli edifici vulcanici più recenti e le caldere prodotte dalle eruzioni dell'Ignimbrite Campana e del Tufo Giallo Napoletano.

La storia eruttiva di questo distretto vulcanico è stata caratterizzata da numerosi eventi esplosivi che hanno dato per lo più origine ad una serie di edifici monogenici, visibili all'interno e lungo i bordi calderici, e a grandi volumi di depositi piroclastici (Morra et al., 2010 cfr bibl. cit.).

Appartengono allo stesso distretto anche le isole di Ischia e Procida, affini ai Campi Flegrei s.s da un punto di vista geologico, vulcanologico, petrochimico e petrologico (Di Girolamo et al., 1984; 1995; De Astis et al., 2004).

L'area vulcanica si estende anche in ambiente sottomarino (Golfo di Pozzuoli) ed emerge con l'isola di Procida; a nord e ad ovest sfuma nella Piana Campana, mentre ad est un ampio solco vallivo la separa dal complesso Somma-Vesuvio.

L'inizio dell'attività flegrea è registrata nei prodotti affioranti ad Ischia, datati a circa 150 Ka (Poli et al., 1987; Vezzoli, 1988). L'ultima eruzione risale al 1538 A.D. (Monte Nuovo; Di Vito et al., 1987; Lirer et al., 1987b; D'Oriano et al., 2005; Piochi et al., 2005); nel corso degli ultimi trent'anni è stata tuttavia accertata attività sismica, idrotermale e bradisismica (Corrado et al., 1977; Barberi et al., 1984; Rosi e Sbrana, 1987; Allard et al., 1991).

I prodotti flegrei sono rappresentati per lo più da piroclastiti (tufi, pomici e scorie) la cui composizione varia da shoshoniti a trachiti fonolitiche potassiche passando attraverso le latiti.

I prodotti più antichi attribuibili all'attività continentale dei Campi Flegrei affiorano lungo la falesia di Monte di Procida, lungo le pareti che bordano la collina di Cuma, lungo gli orli delle piane di Quarto, Pianura e Soccavo; altri affioramenti pre-caldera sono quelli di S. Severino, di Punta della Marmolite (37 Ka; Cassagnol & Gillot, 1982), i coni di tufi relitti di Monte Grillo e i depositi piroclastici dei tufi di Torre Franco (42 Ka, ^{14}C). Quest'ultimi si trovano alla base della collina dei Camaldoli e sono datati intorno ai 42 Ka (Alessio et al., 1971; 73).

La morfologia dell'area e la sua attività sono state fortemente condizionate da due grandi eruzioni avvenute circa 39 Ka (Ricci et al., 2000; De Vivo et al., 2001) e 15 Ka (Insinga, 2003; Deino et al., 2004). Tali eruzioni hanno dato origine a depositi ignimbrici ampiamente diffusi e noti, rispettivamente, come Ignimbrite Campana e TGN. I margini strutturali delle due caldere risultano dalla attivazione parziale di faglie regionali preesistenti (Orsi et al., 1996).

I prodotti di questa fase testimoniano la presenza di numerosi centri eruttivi, subaerei e sottomarini che si estendevano fino alla periferia dell'area vulcanica.

L'**Ignimbrite Campana** è il prodotto della più imponente manifestazione vulcanica non solo dell'intera area campana, ma addirittura del vulcanismo quaternario potassico italiano.

Si tratta di un deposito piroclastico di cenere, pomici e scorie che ha ricoperto in modo piuttosto uniforme un'area di circa 30000 Km² (De Vivo et al., 2001). I suoi prodotti distali sono stati ritrovati nei settori orientali rispetto alla Piana Campana sino in Russia (Perrotta & Scarpati, 1994).

In seguito all'eruzione dell'Ignimbrite Campana, la caldera flegrea va incontro ad una fase di quiescenza durata circa 10 Ka e dovuta, presumibilmente, ad una fase di ricarica del sistema (Di Girolamo et al., 1984). In questo intervallo di tempo l'attività si concentra nella zona compresa tra l'attuale città di Napoli e l'isola di Procida.

Il secondo evento esplosivo è rappresentato dall'eruzione del TGN; le ipotesi sulla genesi e sui meccanismi eruttivi che hanno regolato la messa in posto di tale deposito, le caratteristiche strutturali e tessiturali sono illustrate in maniera più approfondita nel paragrafo successivo.

Dopo l'eruzione del TGN, l'attività si concentra all'interno e lungo i bordi della caldera più recente con numerose eruzioni per lo più subaeree (Di Vito et al., 1999).

Il numero e la velocità con cui tali manifestazioni si sono succedute pone una serie di problemi, tra cui la mancanza di un orizzonte guida e di paleosuoli significativi (Di Girolamo et al., 1984).

Una serie di "tuff cones" e "tuff rings" caratterizza la zona costiera del Golfo di Pozzuoli; in quelli ubicati lungo il settore sud-occidentale (Capo Miseno, Porto Miseno e Bacoli) si è concentrata l'attività esplosiva nell'intervallo di tempo compreso tra i 7 Ka ed i 5 Ka (Insinga et al., 2006). Dopo l'eruzione di Senga (3,7 Ka) i Campi Flegrei vanno incontro ad un periodo di inattività di 3 Ka, nel corso del quale si verificano fenomeni bradisismici. In particolare, negli ultimi 2 Ka, la parte centrale della caldera flegrea è stata interessata da una lenta e continua subsidenza interrotta solo dal sollevamento che ha preceduto l'ultima eruzione dei Campi Flegrei, ovvero quella di Monte Nuovo, del 1538.

Dal 1538 ad oggi la generale tendenza alla subsidenza subisce un'inversione sia nel 1970 che nel 1982, quando si verificano due forti sollevamenti, accompagnati da un'intensa attività sismica (Barberi et al., 1984). Dal 1985 in poi, il suolo ha ripreso ad abbassarsi.

1.3 IL TUFO GIALLO NAPOLETANO

Il TGN è il prodotto della più imponente eruzione freatopliniana dell'area Campana. L'eruzione avrebbe determinato la formazione di una caldera, il cui sprofondamento raggiunge, nella parte centrale, i 600 m.

Il termine "Tufo Giallo" (Lirer & Munno, 1975; Orsi et al., 1992) è riferito essenzialmente alle caratteristiche litologiche e mineralogiche di questi prodotti piroclastici, composti da frammenti di pomici a composizione trachitica, immersi in una matrice ricca in zeoliti formatesi in seguito all'interazione dei vetri vulcanici con fluidi di origine idromagmatica (de' Gennaro et al., 2000).

Il deposito affiora nella zona periferica dei Campi Flegrei e nella Piana Campana, fino ad una distanza massima di 31 Km dalla presunta sorgente, collocata nella parte nord-orientale (Scarpati et al., 1993; fig.1.2); l'estensione areale dell'affioramento è di circa 1000 Km² (Wholez et al., 1995).

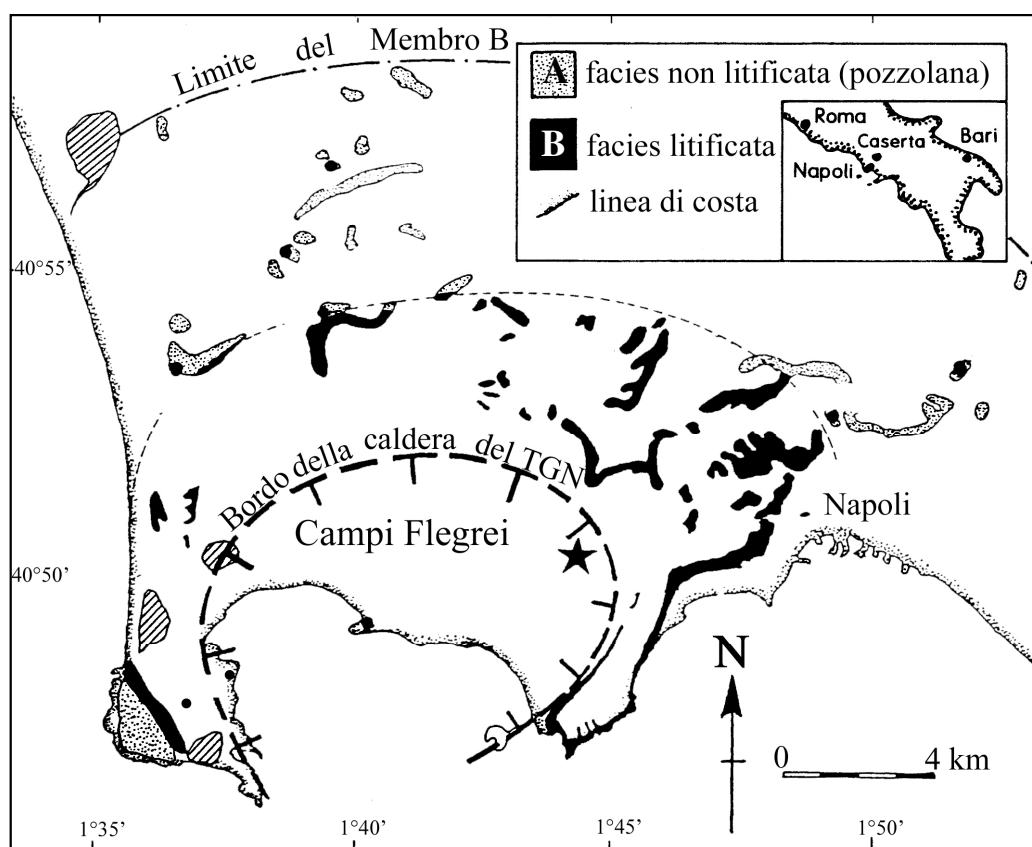


Figura 1.2 – Mappa della distribuzione del deposito del TGN: sono evidenziati i limiti dei due membri (A e B) in cui il deposito viene distinto. La linea tratteggiata indica il presunto bordo calderico al cui interno è evidenziato, con una stella nera, il centro eruttivo (Scarpati et al., 1993 modificato).

Le ipotesi avanzate dagli studiosi nel tentativo di spiegare l'origine dei prodotti del TGN sono contrastanti: per alcuni, tali prodotti sarebbero il risultato di un'unica eruzione (Scherillo & Franco, 1967; Lirer & Munno, 1975; Di Girolamo et al., 1984; Lirer et al., 1987; Orsi & Scarpati, 1989; Scarpati, 1990), cui sarebbe legato anche il collasso dell'area (Lirer et al., 1987). Secondo altri, invece, i prodotti sarebbero stati emessi in tempi diversi, da vari centri eruttivi (Parascandola, 1936; Rittmann et al., 1950; Capaldi et al., 1987; Rosi e Sbrana, 1987; Barberi et al., 1991; Wohletz et al., 1995) e vengono inclusi nella 'Formazione dei Tufi Gialli Napoletani' (Rosi & Sbrana, 1987; Barberi et al., 1991).

Per quanto riguarda i meccanismi di formazione della caldera, l'attuale distribuzione del TGN ha indotto ad ipotizzare che, in seguito alla sua messa in posto, si crearono le condizioni per uno sprofondamento della parte centrale dei Campi Flegrei, lasciando il TGN solo sui bordi dove era supportato da vecchie strutture vulcaniche (Di Girolamo et al., 1984).

L'ipotesi alternativa è che l'eruzione possa essere stata caratterizzata da una prima fase freatopliniana che è progressivamente evoluta in una fase freatomagmatica e infine magmatica, la quale avrebbe poi accompagnato il collasso calderico (Orsi et al., 1992, 1996; Wohletz et al., 1995; Scarpati et al., 1993).

Le datazioni dei prodotti del TGN sono state ottenute attraverso metodi diversi: il metodo di più recente applicazione, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, fornisce un'età di circa 15 Ka (Insinga, 2003; Deino et al., 2004) e rientra nell'intervallo di tempo (13,8-15,4 Ka) precedentemente ottenuto col metodo K/Ar (Cassignol & Gillot, 1982).

1.3.1 STRATIGRAFIA DEL TUFO GIALLO NAPOLETANO

Da un punto di vista stratigrafico il TGN si presenta, nelle aree prossimali, come un deposito massivo di colore giallo, litificato; nelle aree distali il deposito appare invece non litificato e di colore grigio chiaro. In generale il grado di litificazione diminuisce dal basso verso l'alto e con la distanza dal punto di emissione; la transizione laterale tra le due *facies* risulta essere concentrica rispetto al centro eruttivo.

Il deposito può essere essenzialmente distinto in due membri sulla base delle differenti caratteristiche tessiturali (granulometria e strutture sedimentarie), composizionali e deposizionali: il Membro A (inferiore) ed il Membro B (superiore; fig.1.3).

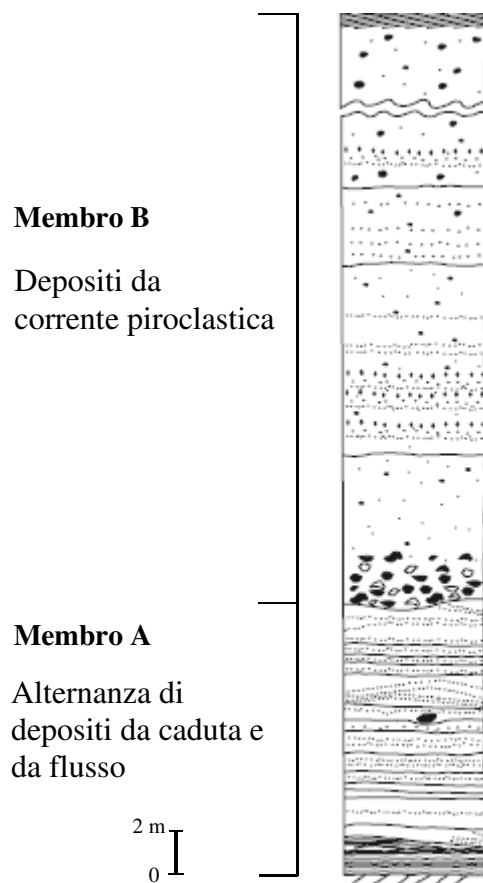


Figura 1.3 – Sezione stratigrafica del TGN (Valentini et al., 2006 modificato)

Il Membro A può essere riconosciuto fino ad una distanza di circa 35 Km dal bordo settentrionale della caldera (Scarpati et al., 1991; fig.1.2); da un punto di vista tessiturale è costituito da un'alternanza di ceneri e lapilli localmente massivi o stratificati con laminazione ondulata, planare ed incrociata

Wholetz et al., (1995) hanno riconosciuto, all'interno del Membro A, 13 unità costituite da un'alternanza di depositi freatopliniani da corrente e depositi pliniani da caduta.

Scarpati et al., 1993 riconoscono invece nel Membro A sei unità (A1-A6, dal basso verso l'alto) costituite da ceneri e lapilli da caduta alternati a livelli cineritici da corrente piroclastica. I livelli da caduta, inoltre, grazie alla loro continuità laterale possono essere utilizzati come *markers* stratigrafici.

Secondo quest'ultima suddivisione l'unità A1, alla base della sequenza, è un *marker* stratigrafico; si presenta come un orizzonte ben stratificato e a granulometria fine.

L'unità successiva (A2) del Membro A è un livello cineritico costituito da un'alternanza di lapilli vescicolari e accrezionari (de' Gennaro et al., 2000), con scarse pomice e lapilli litici. L'unità A2 è intervallata a livelli da caduta (A3-A6) costituiti prevalentemente da lapilli pomice.

Il membro B si estende fino ad una distanza di 14 Km dal bordo settentrionale della caldera flegrea ed ha uno spessore variabile tra i 100 m (in corrispondenza della Piana di Quarto) e i 7 m (nei settori più distali). A differenza del Membro sottostante il Membro B presenta livelli per lo più massivi e a granulometria grossolana.

Esso è costituito da depositi massivi pomicei, localmente ricchi in frammenti litici, intervallati a livelli stratificati a gradazione inversa e livelli cineritici vescicolari.

In generale all'interno del Membro B possono essere distinte e correlate nei Campi Flegrei, sei differenti *litofacies*: 1) massiva *valley-ponding*, 2) a gradazione inversa, 3) regressiva *sand-waved*, 4) stratificata, 5) aggregati di particelle, 6) cineritica vescicolare (Cole & Scarpati, 1993). Nelle aree prossimali, la base del Membro B è segnata da una breccia litica grossolana e da depositi ben saldati (Scarpati et al., 1993). La variabilità tessiturale di questo membro suggerirebbe l'esistenza di centri eruttivi multipli (Wholetz et al., 1995).

Le indagini condotte sui depositi del TGN (tessiture e granulometriche) suggeriscono uno stile eruttivo prevalentemente freatomagmatico con una temperatura di messa in posto relativamente bassa ($\leq 100^{\circ}\text{C}$; de' Gennaro et al., 2000).

La composizione della frazione iuvenile del TGN varia da trachitica a latitica (Scarpati et al., 1993); secondo Wohletz et al., (1995) solo i prodotti finali del Membro B avrebbero composizione latitica, gli altri prodotti sarebbero costituiti per lo più da alcalitrachiti e trachiti.

Per quanto riguarda i meccanismi eruttivi i depositi appartenenti al Membro A suggerirebbero per l'eruzione del TGN una prima fase freatopliniana, generata dalla presenza, nel condotto magmatico, di abbondante acqua; tale presenza avrebbe indotto la formazione di una colonna eruttiva con successiva deposizione di prodotti da caduta (A1). Il collasso parziale della colonna eruttiva avrebbe poi innescato la formazione di *surges* piroclastici. L'inizio del collasso calderico ed i ripetuti collassi della colonna eruttiva sarebbero invece testimoniati dai prodotti del Membro B.

Da un punto di vista mineralogico entrambi i membri sono costituiti da pomici e frammenti di ossidiana, litici e cristalli di feldspato alcalino (sanidino), clinopirosseno (augite), biotite e plagioclasio immersi in una matrice cineritica che con l'alterazione ha dato luogo alla formazione di minerali secondari come le zeoliti (phillipsite, cabasite ed analcime) e subordinatamente minerali argillosi (smectite e illite).

In particolare il membro B presenta una maggior concentrazione in minerali zeolitici; la phillipsite risulta essere la fase predominante, con minore quantità di cabasite; a

differenza del membro A inoltre esso presenta una minore quantità di biotite ed analcime (de' Gennaro et al., 2000).

1.4 I COLLI BERICI E LA PIETRA DI VICENZA

Con il termine “Pietra di Vicenza” si fa riferimento generalmente alle pietre tenere dei Colli Berici (pietra di Costozza, S. Gottardo, di Zovencedo, di Brendola, etc.), formazioni calcaree cronologicamente riferibili all'Oligocene.

La Pietra di Vicenza si presenta macroscopicamente come una pietra dall'aspetto rugoso-poroso, di colore variabile dal bianco-grigio leggermente carnicino al giallo paglierino, con struttura eterogenea a grana grossolana con locali variazioni dimensionali.

Si tratta di una biosparite e, più precisamente, di un calcare organogeno ad alto contenuto di carbonato di calcio (intorno al 90-95%), povero in silice e componenti argillose e con percentuali non trascurabili di ossidi di alluminio e di ferro (Marchesini et al., 1972; Cattaneo et al., 1976)

Essa si è formata nella zona di retroscogliera presso i canali di marea in seguito ad un lento ma continuo processo di deposizione di fanghi, sabbie, frammenti di piante e gusci di animali sul fondo del mare che si estendeva nell'area in cui oggi sorgono i Colli Berici (Cattaneo et al., 1976).

I Colli Berici appartengono alle Prealpi Venete e rappresentano un'anticlinale isolata, appiattita e leggermente piegata lungo l'asse NNE-SSW considerata l'estensione sud-occidentale dei Monti Lessini (Antonelli et al., 1990; fig.1.4).

I due gruppi collinari, pur essendo geograficamente separati da una fascia pianeggiante di detrito alluvionale larga circa 3 Km, sono strettamente collegati dal punto di vista geologico-stratigrafico, essendo stati generati da avvenimenti geologici comuni. Le rocce dei Berici e dei Lessini orientali, per lo più di natura sedimentaria, sono di età compresa tra il Cretaceo superiore e il Miocene (Cattaneo et al., 1976).

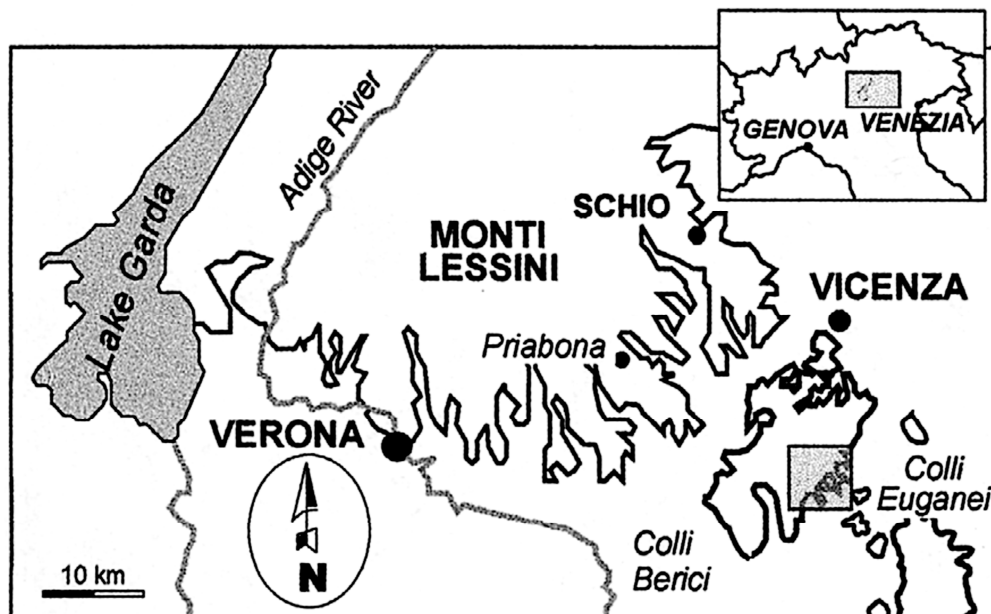


Figura 1.4 – Mappa dell’area dei Colli Berici (da Luciani et al., 2002)

Le rocce più antiche affioranti nella zona appartengono al Cretaceo superiore. Si trovano ai margini sud-orientali dei Monti Berici, tra Sossano e Nanto, e sono rappresentate da calcari finemente stratificati, di colore dal rosso al rosato, con grana carbonatica micritica e presenza di microfossili (*Globotruncana* e *Globigerina*). Tali rocce appartengono alla formazione della “Scaglia Rossa” e sono il risultato di un lento ma progressivo accumulo di fanghi, sabbie, organismi vegetali e animali sul fondo marino e di fenomeni fisico-chimici di diagenesi. La presenza di gusci di foraminiferi planctonici è indice di un ambiente di sedimentazione di mare aperto e relativamente profondo (Cattaneo et al., 1976).

Alla fine del Cretaceo mutano completamente le caratteristiche fisiche e chimiche dell’ambiente di sedimentazione, probabilmente in seguito ad importanti movimenti tettonici, precursori del ciclo eruttivo paleogenico del Veneto occidentale (Piccoli, 1958, 1965, 1966). Si assiste dunque ad un’interruzione dell’accumulo dei sedimenti, legata o all’asportazione degli stessi subito dopo la deposizione o all’assenza di condizioni favorevoli alla sedimentazione. Si ha quindi una grande lacuna stratigrafica corrispondente al Paleocene (Massari et al., 1976).

Questa lacuna stratigrafica è caratterizzata dalla presenza di particolari strutture sedimentarie al tetto della Scaglia Rossa, di colore rosso intenso e superficialmente compatte, conosciute con il nome di “*hard grounds*”; la loro formazione è

probabilmente legata all'instabilità tettonica del fondo marino, che perdura nei Berici anche durante l'Eocene inferiore.

In questo particolare momento, la storia geologica dei Colli Berici viene segnata da continue vicende di emersione e immersione del fondale marino e da intense manifestazioni di tipo vulcanico che raggiungono la massima diffusione nell'Eocene inferiore e medio, come testimoniato dall'elevato spessore dei sedimenti.

L'attività vulcanica è direttamente collegabile a fenomeni tettonici (Barbieri et al., 1980) ed in particolare alla presenza del "graben dell'Alpone-Chiampo", una fossa tettonica in cui si sono accumulati i materiali vulcanici e vulcanoclastici prodotti *in situ* o provenienti dalle aree circostanti il "graben" stesso. Questa fossa, di forma allungata in direzione NNW-SSE, si è attivata alla fine del Cretaceo superiore e si è mantenuta in movimento per tutto l'Eocene medio, permettendo così, con un graduale e continuo abbassamento, l'accumulo di svariate centinaia di metri di vulcaniti basaltiche (lave e tufiti) in cui sono intercalate rocce sedimentarie carbonatiche dell'antico mare eocenico, note col nome di "Marmi di Chiampo" (Mietto, 1988).

Il *graben* risulta delimitato da profonde linee di frattura (Barbieri, 1972): ad ovest dalla "faglia di Castelvero" localizzata sulla dorsale che separa le valli di Illasi e dell'Alpone in direzione NNW-SSE, e a nord dalla "linea pedemontana" con direzione ENE-WSW. Il margine del lato orientale non è invece direttamente osservabile, ma si ipotizza che sia situato lungo una linea, anche questa con direzione NNW-SSE, che segue l'allineamento Castelgomberto - Montecchio Maggiore - Bocca d'Ansiesia - Val Liona (Mietto, 1988). È possibile infine che le due linee, occidentale ed orientale del graben, proseguano al di sotto delle alluvioni fino ad incontrare la faglia della Riviera Berica. Sulla base di questa ipotesi, è dunque evidente che i Berici occidentali costituiscono la parte sud-orientale del "graben dell'Alpone-Chiampo", con il risultato che la zona di estrazione della pietra tenera si può suddividere geologicamente in due settori, caratterizzati ciascuno da alcune differenze stratigrafiche, la cui origine risale all'Eocene medio.

In questo periodo la parte orientale dei Berici è influenzata dall'attività vulcano-tettonica del "graben dell'Alpone-Chiampo"; si realizza un ambiente di sedimentazione tipico di mare poco profondo e fortemente influenzato da apporti terrigeni e vulcano-detritici (Mietto, 1988). Il riscontro è dato dalla presenza, tra Villaga e Nanto, di un complesso di rocce calcareo-arenaceo-marnose, dell'Eocene medio (Massari et al., 1976), tra le

quali si distingue una *facies* calcareo-arenacea giallastra che veniva e viene tutt'oggi estratta come pietra ornamentale e da costruzione, ovvero la Pietra di Nanto.

Da un ambiente marino instabile si passa poi ad un ambiente di mare non molto profondo (circa 40-60 metri), a sedimentazione epineritica con acque calde carbonatiche (Girardi, 1991), sul cui fondo si depositano resti calcarei di organismi quali nummuliti, discocicline, granchi, ricci di mare, alghe rosse, gasteropodi, briozoi e lamellibranchi (Loriga Broglio, 1982). La sedimentazione di questi livelli ha dato origine a rocce sedimentarie, in particolare biocalcareni a macroforaminiferi, note come "Formazione dei Calcari nummulitici".

Nell'Eocene medio l'eccessivo accumulo di prodotti vulcanici nella parte occidentale dei Colli Berici, determina una fase di emersione del fondale marino; nella parte orientale invece, la sequenza appare continua (Girardi, 1991).

Nell'Eocene superiore (Priaboniano) il mare riprende il sopravvento; la fase trasgressiva determina la formazione di un livello calcareo nei Berici Occidentali, l'Orizzonte a *Cerithium diaboli*, costituito da calcareniti giallastre con inclusi di minuti ciottoli basaltici provenienti dal disfacimento di un suolo basaltico ricco in fossili tipici di ambiente costiero (Bartolomei & Pasa, 1969).

Su queste calcareniti poggia la Formazione di Priabona, costituita da un potente complesso di strati calcarei marnosi a nummuliti e di marne fittamente stratificate di colore grigio chiaro, più o meno argillose (Cornale & Rosano, 1994).

L'ambiente di sedimentazione è ascrivibile ad un'estesa piattaforma coperta da un mare caldo poco profondo, fangoso e ricco di organismi. Questo bacino molto probabilmente era alimentato a nord da apporti terrigeni fini di tipo siltoso. Nei punti del bacino dove gli apporti terrigeni erano più limitati o completamente assenti, si sono verificate particolari condizioni favorevoli all'insediamento di colonie biostromali di alghe calcaree, osservabili presso Sarego (Ungaro & Bosellini, 1965); il loro accumulo ha portato alla formazione di una lunga e stretta barriera corallina, orientata in direzione NE-SW che si erge per alcuni metri sopra il fondale circostante e separando il mare aperto, a SE, da un'ampia laguna interna, a NW (Frost, 1981).

Nell'Oligocene da un ambiente marino con il fondale poco profondo e ricoperto da una vera e propria prateria algale (Francavilla et al., 1970), si passa a condizioni ambientali di piattaforma carbonatica; la nuova laguna, dalle acque calme e poco profonde, è in comunicazione con il mare aperto attraverso alcuni canali, che interrompono la continuità della scogliera organogena.

In questo contesto ha origine il materiale oggetto del presente studio; questo ambiente sedimentario è infatti rappresentato dalla cosiddetta Formazione delle Calcareniti di Castelgomberto, un complesso calcareo molto puro, di colore bianco talvolta tendente a giallo paglierino, suddivisibile in tre gruppi calcarei:

- Calcari massicci di scogliera, corrispondenti alle strutture coralline separate dai canali di marea;
- Calcareniti nulliporiche di retroscogliera, formatesi in ambiente molto ossigenato e di alta energia in corrispondenza dei canali di marea, *facies* caratteristica della Pietra di Vicenza (Mietto, 1988);
- Calcari lagunari di retroscogliera, corrispondenti all'area lagunare (Cornale & Rosano, 1994), *facies* tipica delle Calcareniti di Castelgomberto.

Alla fine dell'Oligocene riprende l'attività vulcanica provocando probabilmente il seppellimento della scogliera. La laguna si colma gradualmente e si formano *facies* calcaree a grana finissima, caratterizzate da depositi terrigeni, fino a trovarsi in condizioni di completa emersione. L'emersione del fondo marino favorisce l'instaurarsi di una serie di processi fisici di erosione carsica del fondale già consolidato.

Nel Miocene inferiore, una nuova trasgressione marina e la conseguente sedimentazione determinano l'accumulo di materiale prevalentemente sabbioso, ricco di molluschi bivalvi e di ricci di mare dal guscio molto appiattito, che diedero origine alla 'Formazione delle Arenarie di Sant'Urbano'.

La trasgressione marina si evolve, chiudendo la serie, fino al Miocene medio con la deposizione di calcari marnosi e marne argillose verdastre, per la presenza di glauconite, riferibili alle 'Marne argillose del M. Costi', affioranti unicamente nei Lessini vicentini. Nei periodi successivi l'orogenesi alpina determina progressivamente l'emersione delle formazioni sopradescritte che vanno a formare i rilievi collinari successivamente modellate dall'erosione fino alle forme attuali.

2 MATERIALI LAPIDEI E LORO DEGRADO

2.1 I MATERIALI LAPIDEI: CARATTERI GENERALI

Con il termine lapidei ornamentali vengono indicati i materiali, ottenuti da rocce di varia origine, adatti alle applicazioni in edilizia mediante specifiche lavorazioni. Nonostante l'aggettivo "ornamentale" possa far pensare ad un impiego limitato e ad una funzione puramente decorativa, i lapidei ornamentali vantano applicazioni che vanno ben oltre i fini decorativi. Essi posseggono, in molti casi, caratteristiche qualitative che li rendono in grado di soddisfare esigenze strutturali; possono tra l'altro essere estratti in blocchi di dimensioni notevoli, posseggono ottime proprietà meccaniche, valore estetico conferito dal colore, spesso esaltato dalla lucidatura, dal disegno e da altre caratteristiche intrinseche (Primavori, 1997).

In generale i materiali lapidei utilizzati come rocce ornamentali o da costruzione vengono commercialmente raggruppati in quattro categorie: marmi, graniti, pietre e travertini (UNI 8458), sebbene oggi i travertini vengono di norma accorpati alla categoria dei marmi.

Il settore dei lapidei e, più in generale, delle rocce e dei minerali industriali presenta una produttività in continua crescita e che, attualmente, risulta essere seconda solo al settore delle risorse energetiche.

La disponibilità di materiali lapidei è strettamente legata alla costituzione geologica del territorio; il loro utilizzo è invece subordinato al soddisfacimento di alcuni requisiti fondamentali; i criteri da considerare per la scelta, l'utilizzo e la messa in opera dei materiali lapidei sono essenzialmente: il fattore geologico, riferito alla scala degli affioramenti geologici e delle cave; la qualità petrografica relativa alle caratteristiche chimiche, mineralogiche e fisiche del materiale impiegato; la convenienza economica relativa allo sfruttamento di un affioramento; le qualità estetiche del materiale (Amoroso, 1995).

La valutazione del fattore geologico è determinata dall'estensione e dalla morfologia dell'affioramento, dalla tipologia volumetrica del materiale coltivabile e dalle modalità di estrazione richieste dal materiale stesso.

L'estensione areale degli affioramenti condiziona il numero delle cave da cui estrarre materiale, che deve possedere caratteristiche il più possibile omogenee, subordinandone, di fatto, la quantità disponibile alla coltivazione. La morfologia dell'affioramento

dipende dalla disposizione e dallo spessore degli strati lapidei e dalla presenza di pieghe e faglie, caratteristiche che incidono notevolmente sulla qualità e quantità del materiale effettivamente sfruttabile.

In Italia l'attività estrattiva è piuttosto sviluppata grazie a contesti geologici favorevoli e differenziati. In particolare le rocce igneo-metamorfiche risultano essere quelle di maggior pregio, in quanto dotate di elevata durezza; le rocce carbonatiche sono quelle soggette al maggiore sfruttamento grazie alle innumerevoli destinazioni d'uso. Infine le rocce tenere (tufi vulcanici, alcune rocce calcaree) sono i materiali che per le loro caratteristiche di lavorabilità, leggerezza (basso peso di volume) e di coibenza termo-acustica, sono stati e sono tutt'ora largamente utilizzati in edilizia.

Le caratteristiche tecniche di un materiale lapideo devono poter essere classificate secondo norme che diventano in questo modo lo strumento a cui riferirsi per l'interpretazione dei requisiti tecnici di ciascun materiale. Ciò è indispensabile per stabilire le destinazioni d'uso di un materiale e prevederne il comportamento in opera.

Ogni paese ha elaborato la propria normativa di riferimento; in Italia il modello di scheda tecnica con cui un materiale viene qualificato comprende 10 proprietà cui si aggiunge l'esame petrografico (tab. 2.1).

Tabella 2.1 – Proprietà previste dalla normativa italiana UNI; il numero indica che il saggio di laboratorio è ufficialmente standardizzato nella modalità di esecuzione (Primavori, 1999).

PROPRIETA'	NORMA DI RIFERIMENTO (italiana)
Massa volumica apparente	UNI 9724/2
Coefficiente di imbibizione	UNI 9724/2
Carico di rottura a compressione semplice	UNI 9724/3
Carico di rottura a compressione semplice dopo cicli di gelività	
Carico di rottura a trazione indiretta mediante flessione	UNI 9724/5
Modulo di elasticità normale	UNI 9724/8
Resistenza all'urto	UNI EN 14617-9
Coefficiente di dilatazione termica lineare	
Usura per attrito radente	Regio Decreto n.2234
Microdurezza Knoop	UNI 9724/6
Caratterizzazione minero-petrografica	UNI 8458-UNI 9724/1

2.2 IL TUFO GIALLO NAPOLETANO NELL'ARCHITETTURA

In Campania l'intensa attività vulcanica ha fortemente condizionato non solo la morfologia del territorio ma anche la sua architettura. La regione è ricca di esempi in cui i materiali vulcanoclastici sono stati impiegati per la realizzazione di edifici monumentali. In particolare nell'area napoletana è prevalso l'utilizzo del Tufo Giallo napoletano (da qui in poi definito con l'acronimo TGN), vista soprattutto la ampia disponibilità in loco, la facile estrazione e lavorabilità e, non ultime, le sue buone proprietà fisico-meccaniche.

Il TGN rappresenta il più antico materiale da costruzione dell'area napoletana, come risulta dal suo utilizzo già in sepolture dell'Eneolitico (4,5 Ka).

Il diffuso utilizzo del TGN ha condizionato fortemente non solo il volto superficiale della città, ma anche la sua parte sotterranea: la materia prima viene estratta dal sottosuolo attraverso cave sotterranee dando origine ad una serie di opere ipogee che vanno dai luoghi di culto e di sepoltura (fig. 2.1), alle vie di comunicazione fino alle reti di sottoservizi. La crescita dell'edilizia in superficie è stata dunque accompagnata dalla creazione di una città sotterranea articolata in caverne e cunicoli.



Figura 2.1 – Cimitero delle Fontanelle (Napoli)

Già in epoca greca il rapporto tra territorio e città è evidente, così come testimoniato dai rinvenimenti nella zona di Materdei di sepolture in TGN (IV-V secolo a.C.).

In età romana il TGN (utilizzato facciavista) continua ad essere il materiale da costruzione per eccellenza ed il sottosuolo diventa oggetto di opere più complesse quali il grande acquedotto di Serino ed i trafori nella collina di Posillipo (vie di comunicazione con i centri flegrei; Cardone, 1990). Tra questi merita un cenno la *Crypta Neapolitana*, di età augustea, che metteva in comunicazione Posillipo con *Puteolis* (fig.2.2).



Figura 2.2 – Ingresso della Grotta di Seiano che collega Napoli e Pozzuoli.

Per ritrovare il TGN in imponenti opere architettoniche bisogna aspettare l'epoca angioina; non esistono praticamente tracce di monumenti (e fabbriche in generale) di età romanica, probabilmente perché manomesse e rifatte nel corso del periodo di rinnovamento che coinvolse la città (Cardone, 1990).

In epoca angioina il TGN viene impiegato *facciavista* per la realizzazione di quelli che sono gli esempi più imponenti ed importanti dell'architettura napoletana: il Belforte a S. Elmo (XIII-XVI), il Maschio Angioino (XIII), Castel dell'Ovo (XIII-XVI), le basiliche gotiche di S. Chiara (XIV), S. Domenico Maggiore (XIII), S. Lorenzo (XIV) e la chiesa di S. Giovanni a Carbonara (XXIV; fig. 2.3).

I castelli fortificati costituiscono forse l'ultima espressione dell'utilizzo del tufo nudo. In seguito, infatti, l'uso del tufo *facciavista* è andato scemando, accompagnato dall'introduzione di altre pietre di origine locale (Piperno, Ignimbrite, trachite).

Questa tendenza ha riguardato non solo gli edifici di una certa importanza ma anche l'edilizia minore (Cardone, 1990).

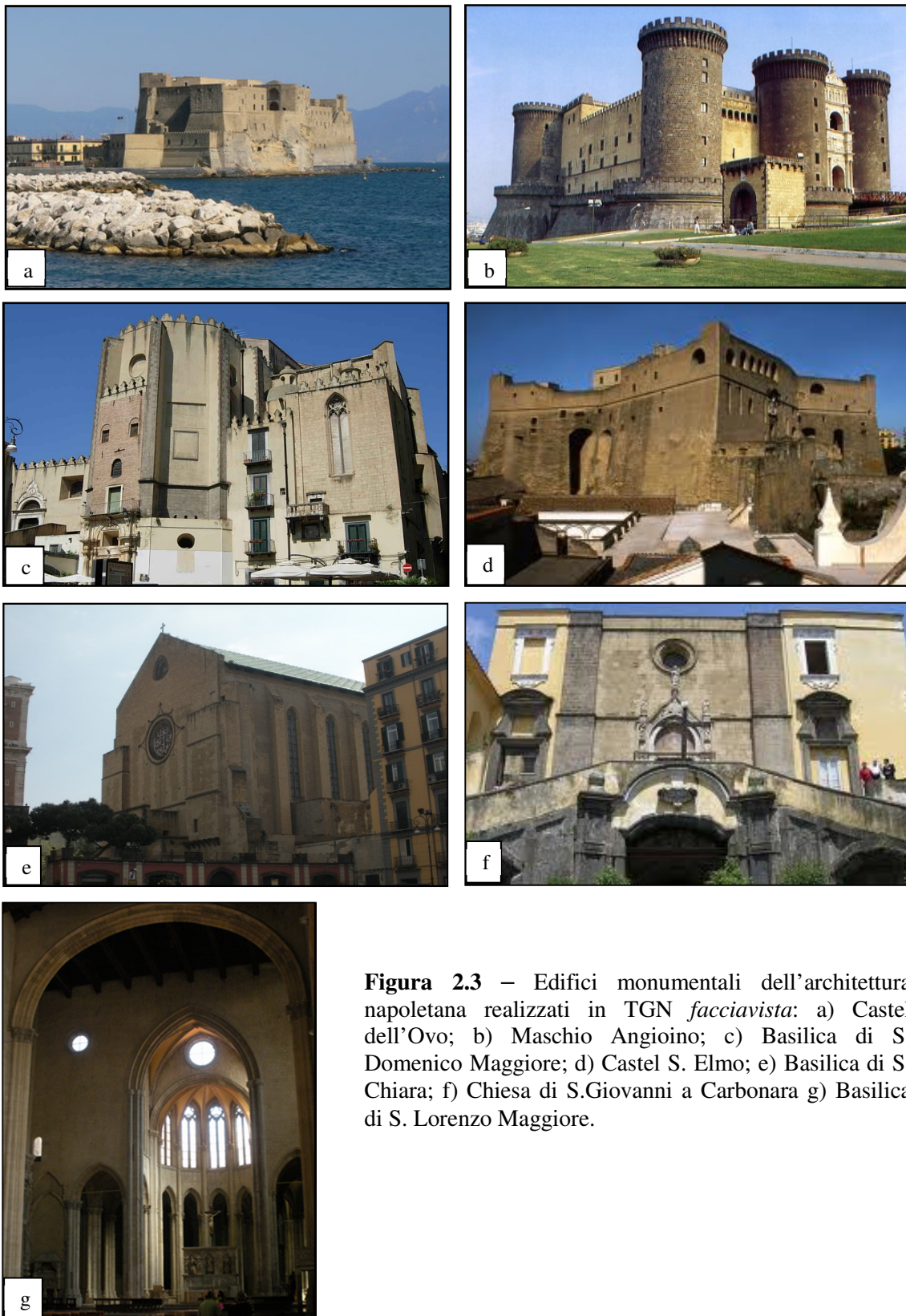


Figura 2.3 – Edifici monumentali dell'architettura napoletana realizzati in TGN *facciavista*: a) Castel dell'Ovo; b) Maschio Angioino; c) Basilica di S. Domenico Maggiore; d) Castel S. Elmo; e) Basilica di S. Chiara; f) Chiesa di S. Giovanni a Carbonara g) Basilica di S. Lorenzo Maggiore.

In epoca rinascimentale ad esempio, un caso isolato di edificio in tufo facciavista è rappresentato dall'Accademia di Belle Arti (1864; fig. 2.4); tale soluzione appare però dettata da motivi di natura puramente economica.



Figura 2.4 – Facciata principale dell'Accademia di Belle Arti (Napoli).

E' solo dalla fine del XIX secolo, grazie al restauro delle chiese medievali, che il tufo facciavista torna progressivamente nell'architettura cittadina.

Nel periodo successivo al terremoto si ricorre al tufo per la realizzazione di edifici pubblici e residenziali; un esempio per tutti è rappresentato dalla Piscina Comunale in via Consalvo.

L'esame della distribuzione dei materiali lapidei costituenti i manufatti del Centro Antico di Napoli (Calcaterra et al., 1995) riconosce nel TGN il litotipo maggiormente rappresentato; ciò è vero se, oltre alle superfici in cui è utilizzato *facciavista* si considerano le murature in cui lo stesso è rivestito da intonaco.

Limitandosi alle sole superfici in pietra *facciavista* il TGN è secondo solo al Piperno (fig. 2.5).

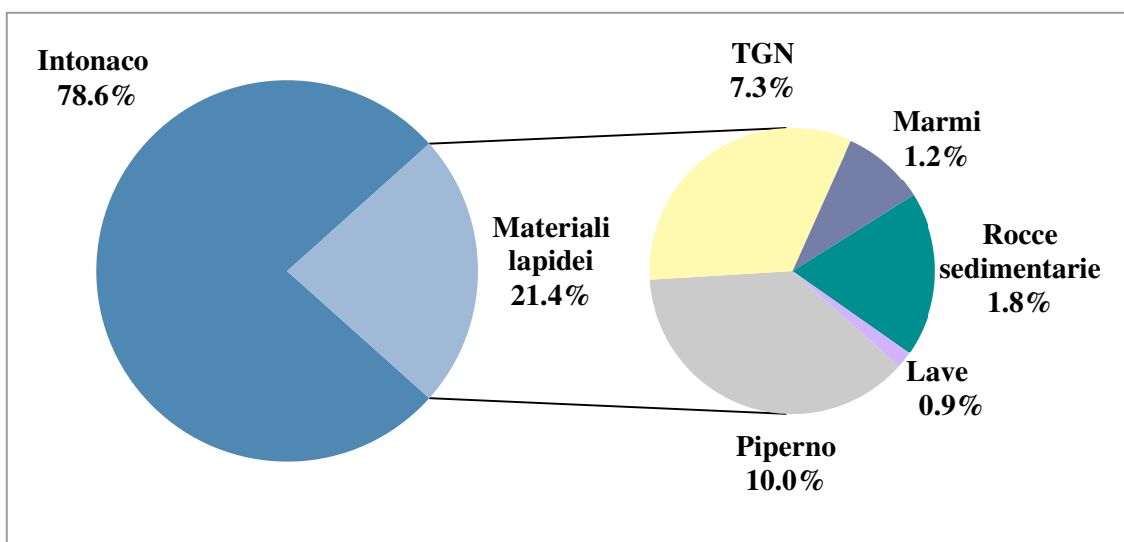


Fig. 2.5 – Abbondanza dei materiali (da costruzione e lapidei) presenti nel Centro Antico di Napoli (Calcaterra et al., 1995 modificata).

Per quanto riguarda l'estrazione, fino agli inizi del '900 essa avveniva in cave sotterranee (fig. 2.6a), tali cave erano nella maggior parte dei casi ubicate in prossimità dei cantieri edili così da ridurre i costi di trasporto; questa consuetudine produsse un'infinità di cunicoli e cavità con conseguenti problemi di stabilità per il centro abitato. In seguito l'attività estrattiva si concentrò in cave a cielo aperto (fig. 2.6b) per lo più ubicate ai confini della città (Rione dei Cristallini, Fontanelle, Camaldoli, Petraio, Pizzofalcone; Scherillo & Franco, 1967).

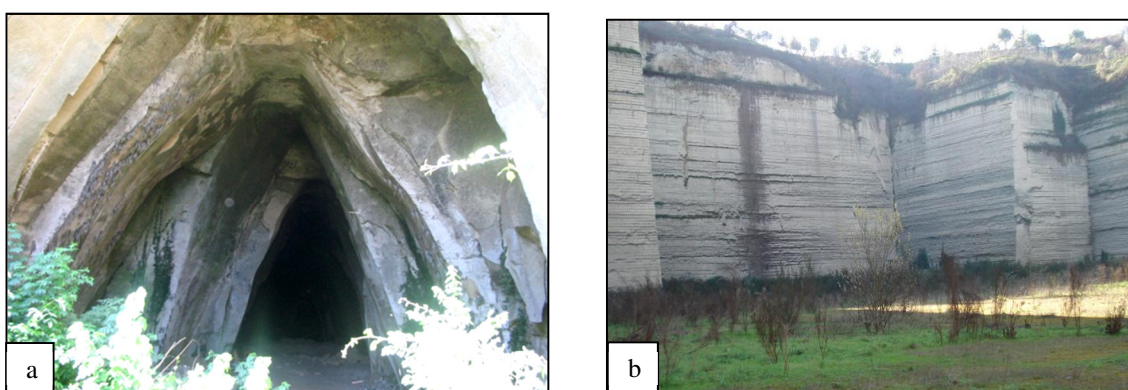


Figura 2.6 – Cave in formazioni di TGN in località Marano (Napoli): a) in sotterraneo; b) a cielo aperto.

Attualmente le attività estrattive dei materiali ornamentali della Campania utilizzati negli edifici storici e monumentali, sono promosse e salvaguardate dal P.R.A.E. (Piano Regionale delle Attività Estrattive - Regione Campania, 2006; fig 2.7), il quale tutela anche i siti di cave storiche (Comma 6, Art. 32).

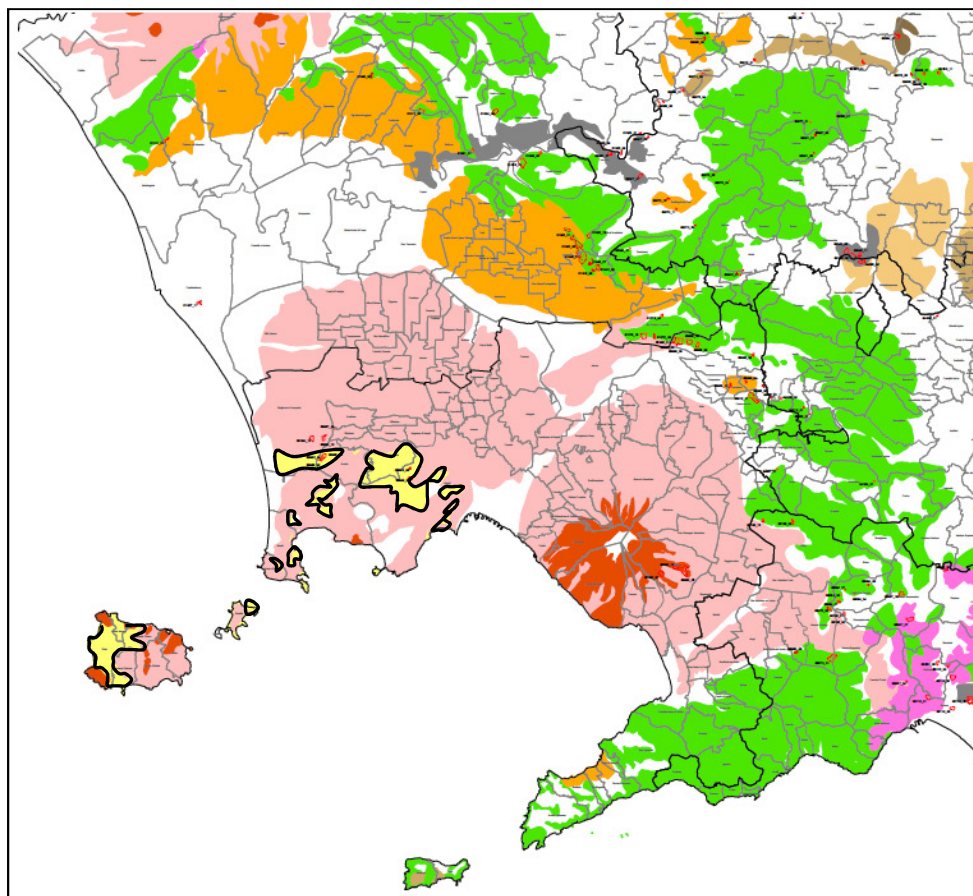


Figura 2.7 – Stralcio della cartografia in scala 1:200.000 dei litotipi estraibili nella provincia di Napoli (tavola 7-Ordinanza N. 11 del 7 Giugno 2006) del PRAE (Piano Regionale delle Attività Estrattive). In giallo chiaro sono evidenziati gli affioramenti di TGN.

Al fine di consentire la conservazione e la valorizzazione delle pietre ornamentali il Piano prevede inoltre agevolazioni ed estensioni per l'estrazione in aree ove vincoli sopravvenuti ne escludessero la continuazione.

È consentita l'apertura di nuove cave e l'ampliamento delle cave storiche e delle pietre ornamentali già autorizzate, in deroga alla normativa dello stesso P.R.A.E.

La coltivazione è consentita anche in aree vincolate, previo nulla-osta delle autorità preposte alla tutela dei vincoli medesimi, purché la superficie complessiva oggetto di autorizzazione non sia superiore ad 1,00 Ha e la produzione annua non superi mille metri cubi di prodotto lavorato.

Le cave in TGN attualmente presenti nella provincia di Napoli sono 58 (Vallario, 2001); tra queste solo cinque sono censite nel P.R.A.E. ed attualmente sono tutte dismesse.

2.3 LA PIETRA DI VICENZA NELL'ARCHITETTURA

Il termine 'Pietra di Vicenza' è utilizzato per indicare i calcari teneri estratti nella zona geograficamente individuata nel territorio della provincia di Vicenza (i.e. San Germano, Costozza e Zovencedo), presso gli orizzonti oligocenici dei Colli Berici.

Il largo uso di questo materiale, oltre che per la vicina reperibilità è legato essenzialmente alla relativa facilità del taglio e al fatto che, pur essendo un materiale apparentemente modesto, risulta pregevole per le qualità intrinseche ed estetiche, e si presta alla lavorazione e all'impiego in sede architettonica e per la statuaria.

L'uso di questa pietra risale al periodo romano, almeno nella zona del vicentino; testimonianze a tal proposito sono reperti vari, tra cui frammenti di steli funerarie, che dimostrano l'impiego della Pietra di Vicenza (d'ora in avanti definita con l'acronimo PV) alternato all'uso della trachite euganea o del prezioso marmo greco.

Nel Medioevo la PV divenne un materiale molto apprezzato: scultori e decoratori l'adoperarono per almeno 150 anni, cioè fino al quasi totale sfruttamento delle cave. In questo periodo si riscontra dunque un suo impiego sistematico nell'edilizia e nella scultura.

La PV ebbe grande diffusione fino ai primi decenni del XVI, a Vicenza e a Padova. L'impiego fu favorito dalla facilità dei trasporti fluviali attraverso il canale Bisatto che toccava Ponte di Nanto, dove si trovava e si trova ancora la cava per l'estrazione.

A Vicenza durante il dominio della Serenissima le pareti delle case e dei palazzi vennero arricchite di portali, finestre (monofore, trifore, polifore) e balconi, le cui esecuzioni furono facilitate dall'utilizzo della PV.

Con il Cinquecento la città conobbe un nuovo mutamento indirizzato verso uno stile ispirato al trionfante "classicismo" del centro Italia. Fu questo il secolo dell'architetto Andrea di Pietro della Gondola, meglio conosciuto come "Palladio". Nelle ville da lui

progettate sono in PV i basamenti, i capitelli, gli architravi, i fregi, le cornici, i contorni delle finestre e delle porte, nonché gli scalini, i pavimenti, le balaustrate, le mensole per i balconi aggettanti.

Il calcare da taglio fu largamente usato anche Venezia, dove i grossi blocchi di pietra venivano trasportati su zatteroni lungo i canali.

Nel Cinquecento l'uso della PV ebbe, quindi, un ruolo dominante nella costruzione e nella decorazione di ville palladiane, affiancato al mattone e al marmorino.

Agli inizi del Seicento Vicenza assunse l'aspetto di una nobile città decaduta ma dall'aspetto prestigioso; tra le principali personalità del periodo troviamo quella di Vincenzo Scamozzi, autore delle prospettive del Teatro Olimpico, con il quale la città assunse uno stile più "severo". Ancora una volta gli elementi di finitura erano quelli della prassi costruttiva usuale: marmorino chiaro per le pareti e PV per gli elementi della modanatura, basamento e capitelli.

Sempre in PV sono le statue (ben 78) che caratterizzano il recinto interno ed esterno dell'Isola Memmia di Prato della Valle a Padova (figg. 2.8, 2.9), realizzate verso la fine del Settecento.



Figura 2.8 – Prato della Valle (Padova), statue realizzate in PV.



Figura 2.9 – Prato della Valle (Padova), una delle 78 statue in PV che circondano l’Isola Memmia.

Il bacino estrattivo della PV è ubicato sui Colli Berici (figg. 2.10, 2.11); qui la tradizione estrattiva è lunga e risale, per quanto noto dalle testimonianze storiche, fino all’epoca dei Romani (Cattaneo et al., 1976).

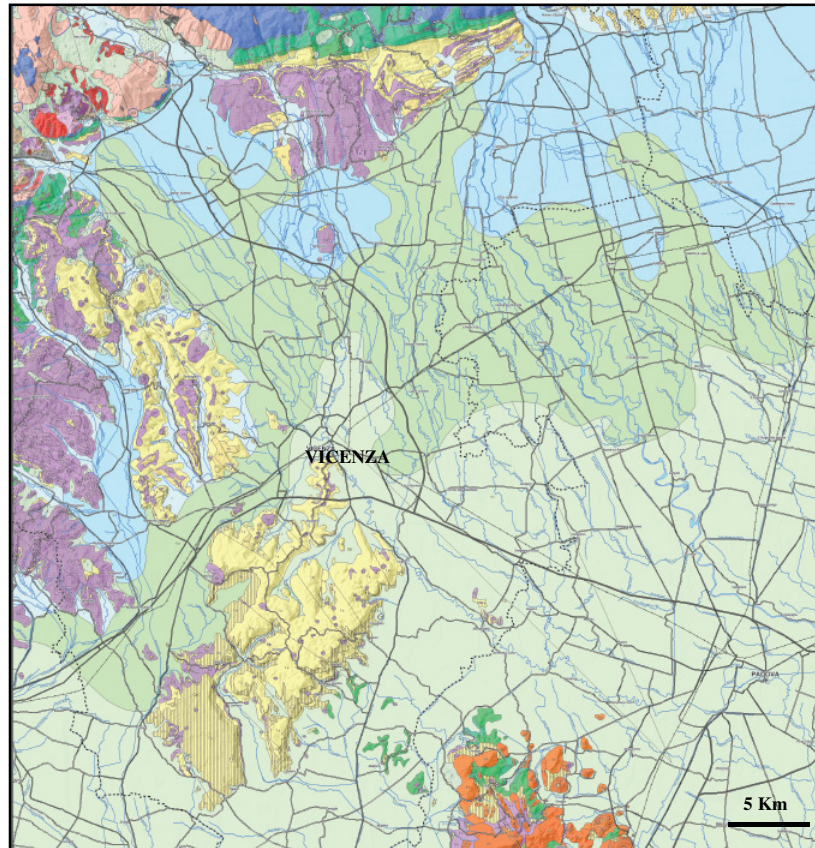


Figura 2.10 – Stralcio della carta geologica della provincia di Padova in scala 1:100000. In giallo sono evidenziati gli affioramenti di calcari oligocenici.

L'estrazione della PV avveniva mediante l'escavazione in sotterraneo, definita, in arte mineraria, "coltivazione per vuoti"; quest'ultima consisteva nella realizzazione di gallerie sostenute da pilastri e diaframmi, ricavati dalla stessa attività estrattiva, che fungevano da sostegno per il carico del terreno soprastante.

Le cave d'età romana (oggi covoli) sono state per lo più abbandonate con la caduta dell'Impero Romano e si perde la memoria dell'origine di questi spazi.

Il Piano Regionale delle attività di cava (PRAC) ha censito 140 cave in calcare da taglio. Tra queste le cave attive sono 111, di cui ben 82 si trovano nella provincia di Verona. Le restanti 29 cave risultano dismesse.

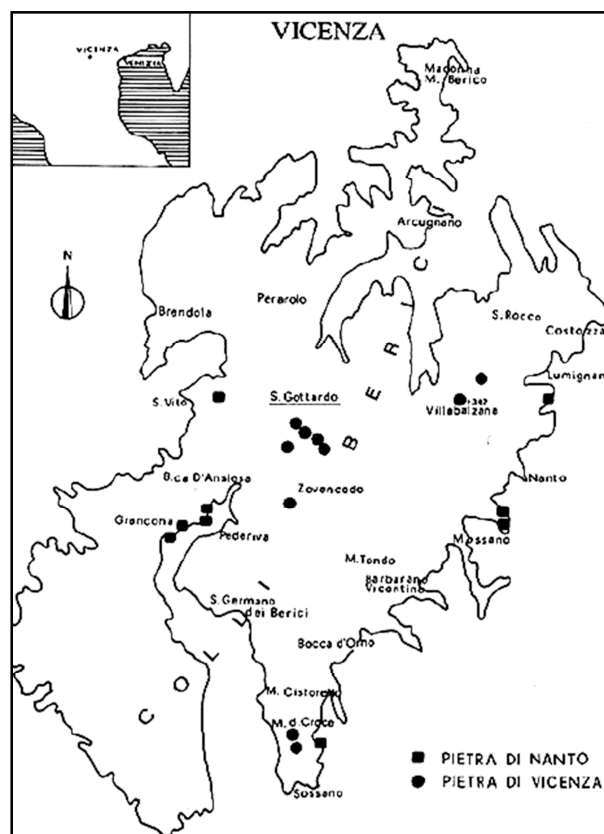


Figura 2.11 – Ubicazione delle principali cave sui Colli Berici (Cattaneo et al., 1976)

2.4 IL DEGRADO DEI MATERIALI LAPIDEI

Il degrado di una pietra, indipendentemente dalla sua origine, è la risposta all'azione dei fattori atmosferici che costituiscono i nuovi parametri ambientali quando essa affiora sulla superficie terrestre. Attraverso questo processo la pietra raggiunge un nuovo equilibrio dinamico, legato alle variazioni delle condizioni ambientali con le quali si trova ad interagire. Si tratta di un fenomeno in continua evoluzione, che non si arresta nel tempo ma che, al contrario, può essere accelerato in determinati contesti, dalla presenza isolata o sinergica di specifici fattori ambientali.

In generale, il degrado di una pietra in opera è di norma più lento rispetto a quello della stessa roccia nel suo ambiente di formazione (Pellizer & Sabatini, 1976); ciò è però vero se non si tiene conto dell'inquinamento atmosferico: quest'ultimo infatti accelera in modo esponenziale i processi di degrado (Winkler, 1976).

Il degrado (*weathering*) può essere definito come una funzione complessa:

$$W = f(i, e)$$

dove:

i = fattori intrinseci della roccia;

e = fattori estrinseci della roccia.

$$i = f(n, s, T)$$

dove:

n = composizione mineralogica della roccia;

s = superficie disponibile agli agenti atmosferici (tessitura, fessurazione);

T = tempo geologico.

$$e = f(T, Hr, P, pH, Eh, gm, b)$$

dove:

T = temperatura dell'aria;

Hr = umidità dell'aria;

P = pressione atmosferica;

pH = potenziale dell'idrogeno;

Eh = potenziale redox;

gm = azione della lisciviazione chimica;

b = attività biochimica e biofisica.

Lo stadio di alterazione di una roccia usata come pietra da costruzione può essere definito quantificando l'alterabilità di questa roccia (w'), ovvero la variazione di certe sue caratteristiche (m) in un tempo limitato (secoli)

$$w' = \Delta m / \Delta t$$

dove

t = "tempo umano".

I fattori responsabili dei fenomeni di degrado sono numerosi, in quanto legati non solo alle caratteristiche fisiche del materiale, dipendenti a loro volta dalla composizione mineralogica e petrografica, ma anche dalla forma e ubicazione del manufatto e dal contesto ambientale in cui lo stesso viene a trovarsi. Le modalità ed i tempi di interazione di tutti questi fattori sono estremamente variabili a seconda dei casi, così che lo stesso materiale può rispondere in maniera differente ai fenomeni di degrado, rendendo ancora più complessa una stima sulla durevolezza del materiale stesso.

L'acqua è il fattore che più di ogni altro gioca un ruolo decisivo nel degrado delle superfici lapidee: la sua azione si esplica sia in modo diretto (attraverso processi di idrolisi nei silicati e di dissoluzione nei carbonati), che indiretto (attraverso processi di idratazione-deidratazione, cicli di gelo-disgelo, cristallizzazione di sali).

In generale i fenomeni di degrado possono essere ricondotti a cause di natura fisica, chimica e biologica.

2.4.1 DEGRADO FISICO

E' dovuto a fenomeni fisici che esercitano un'azione meccanica di disgregazione della pietra o del manufatto. Questo tipo di degrado colpisce le rocce soprattutto in climi o molto freddi o molto caldi: nel primo caso il degrado sarà dovuto a ripetuti cicli di gelo e disgelo, mentre nel secondo le temperature troppo elevate provocheranno dilatazioni differenziali dei minerali e quindi tensioni interne, che, associate a forti escursioni termiche, saranno causa di deterioramento. I fattori di influenza principali responsabili del degrado fisico sono dunque individuabili nella composizione mineralogica della roccia, nella sua grana e nella sua tessitura

Le cause responsabili del degrado fisico sono:

- crescita di cristalli (di ghiaccio o di sale);
- espansioni termiche;
- abrasione eolica;
- esposizione alle radiazioni luminose;
- sollecitazioni meccaniche.

Conseguenza di questi processi è la comparsa nella pietra di fratture, deformazioni, porosità, disgregazioni superficiali.

2.4.2 DEGRADO CHIMICO

E' essenzialmente legato all'interazione acqua/lapideo. L'alterazione chimica determina una modificazione del materiale con formazione di soluzioni saline e minerali insolubili.

Tra le cause principali vi sono fenomeni di:

- idratazione;
- idrolisi;
- dissoluzione;
- carbonatazione;
- ossidazione.

2.4.3 DEGRADO BIOLOGICO

Il biodeterioramento che interessa le superfici lapidee è legato all'azione di organismi viventi (biodeterigeni) e si manifesta generalmente in ambienti caratterizzati da umidità relativa alta, temperatura alta, ventilazione scarsa, forte presenza di fonti luminose ed apporto di sostanze organiche.

In genere sui materiali lapidei il degrado di tipo biologico si innesca solo dopo che questi hanno già subito un degrado legato all'esposizione in ambiente esterno.

L'azione del biodeteriogeno può esplicarsi sia fisicamente che chimicamente; nel primo caso è legata allo sviluppo dell'organismo all'interno di pori e fratture della pietra con creazione, durante l'accrescimento, di tensioni destabilizzanti. Nel secondo caso essa è invece legata al metabolismo ed alle deiezioni animali che possono contenere sostanze acide o saline che agiscono direttamente sulla composizione chimica dei minerali costituenti la roccia.

L'entità del degrado dipende soprattutto dalla tipologia vegetale con particolare influenza della struttura organica dell'apparato radicale.

Gli organismi biodeterigeni possono essere:

- autotrofi, sono in grado di sintetizzare sostanze organiche partendo da sostanze inorganiche (sfruttando l'energia luminosa) e comprendono licheni, alghe, cianofitiche, muschi e piante superiori;

- eterotrofi, sono incapaci di sintetizzare sostanze organiche partendo da sostanze inorganiche. Esempi di organismi eterotrofi sono: batteri, funghi, lieviti (Amoroso, 2002).

I principali organismi vegetali che colonizzano la superficie delle statue in PV e le murature in TGN sono alghe e licheni.

I licheni sono visibili ad occhio nudo e non hanno la capacità di penetrare nel substrato a grandi profondità. Si trovano principalmente in ambienti ben ossigenati esposti ad irraggiamento solare diretto o in zone d'ombra e hanno la tendenza a sparire dalle aree fortemente antropizzate in quanto gli inquinanti gassosi inducono danni a livello morfologico e genetico. Per questo motivo sono ottimi indicatori dell'inquinamento dell'aria.

Le alghe e i cianobatteri intaccano soprattutto la parte superficiale della pietra perché necessitano di luce per la loro crescita. Essi formano sulla pietra degli strati di consistenza e colorazione variabile, a seconda che il supporto sia asciutto o umido: le alghe azzurre si sviluppano in ambienti umidi e poco illuminati e danno origine a depositi nerastri, mentre le alghe verdi crescono principalmente in zone umide e illuminate, ma al riparo da irraggiamento diretto; quest'ultime provocano patine verdi sulle superfici dei muri degli edifici e delle statue (Amoroso, 2002).

L'attacco biologico può avvenire anche indirettamente; è il caso delle deiezioni animali, quali il guano di piccione, che, per l'acidità e il contenuto salino, costituisce un effetto altamente aggressivo nei confronti delle statue in pietra tenera.

2.4.4 DEGRADO ANTROPICO

Si definisce di natura antropica ogni forma di alterazione o modificazione dello stato di conservazione di un bene culturale (o del contesto in cui esso è inserito) indotta dall'uso improprio. Le cause più frequenti sono:

- atti di vandalismo (graffiti, murali, ecc.);
- collocazione impropria di elementi tecnologici (energia elettrica, telefono, ecc.);
- uso improprio di materiali edili;
- assenza di manutenzione.

2.5 FORME DI DEGRADO

Il degrado, sia esso di natura fisica, chimica, biologica o antropica assume nei manufatti forme diverse.

Le forme in cui il degrado si manifesta sono descritte nella normativa Normal-1/88 che aggiorna, sostituendolo il documento Normal-1/80.

Esse sono:

- alterazione cromatica: alterazione che si manifesta attraverso la variazione di uno o più parametri che definiscono il colore: tinta (*hue*), chiarezza (*value*), saturazione (*chroma*). Può manifestarsi con morfologie diverse a seconda delle condizioni e può riferirsi a zone ampie o localizzate;
- alveolizzazione: degradazione che si manifesta con la formazione di cavità di forme e dimensioni variabili. Gli alveoli sono spesso interconnessi ed hanno distribuzione non uniforme;
- concrezione: deposito compatto formato da elementi di estensione limitata, sviluppato preferenzialmente in una sola direzione non coincidente con la superficie lapidea. Talora può assumere forma stalattitica o stalagmitica;
- crosta: strato superficiale di alterazione del materiale lapideo o dei prodotti utilizzati per eventuali trattamenti. Di spessore variabile, è dura, fragile e distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e, spesso, per il colore. Può distaccarsi anche spontaneamente dal substrato che, in genere, si presenta disgregato e/o pulverulento;
- deformazione: variazione della sagoma che interessa l'intero spessore del materiale e si manifesta soprattutto in elementi lastriformi;
- degradazione differenziale: degradazione da porre in rapporto ad eterogeneità di composizione o di struttura del materiale tale quindi da evidenziarne spesso gli originali motivi tessiturali o strutturali;
- deposito superficiale: accumulo di materiali estranei di varia natura, quali, ad esempio, polvere, terriccio, guano, etc. Ha spessore variabile e, generalmente, scarsa coerenza e aderenza al materiale sottostante;
- disgregazione: decoesione caratterizzata da distacco di granuli o cristalli sotto minime sollecitazioni meccaniche;

- distacco: soluzione di continuità tra strati superficiali del materiale, sia tra loro che rispetto al substrato; prelude in generale la caduta degli strati stessi. Il termine si usa in particolare per gli intonaci ed i mosaici. Nel caso di materiali lapidei naturali le parti distaccate assumono spesso forme specifiche in funzione delle caratteristiche strutturali e tessiturali e si preferiscono allora voci quali crosta, scagliatura, esfoliazione;
- efflorescenza: formazione di sostanze, generalmente di colore biancastro e di aspetto cristallino o pulverulento o filamentoso, sulla superficie del manufatto. Nel caso di efflorescenze saline, la cristallizzazione può talvolta avvenire all'interno del materiale provocando spesso il distacco delle parti più superficiali: il fenomeno prende allora il nome di criptoefflorescenza o subefflorescenza;
- erosione: asportazione di materiale dalla superficie dovuta a processi di natura diversa. Quando sono note le cause del degrado, possono essere utilizzati anche termini come erosione per abrasione o erosione per corrosione (cause meccaniche), erosione per corrosione (cause chimiche o biologiche), erosione per usura (cause antropiche);
- esfoliazione: degradazione che si manifesta con distacco, spesso seguito da caduta, di uno o più strati superficiali sub paralleli tra loro (sfoglie);
- fratturazione o fessurazione: degradazione che si manifesta con formazione di soluzioni di continuità nel materiale e che può implicare lo spostamento reciproco delle parti;
- incrostazione: deposito stratiforme, compatto e generalmente aderente al substrato, composto da sostanze inorganiche o da strutture a natura biologica;
- lacuna: caduta e perdita di parti di un dipinto murale, con messa in luce degli strati di intonaco più interni o de supporto (v. anche mancanza);
- macchia: alterazione che si manifesta con pigmentazione accidentale e localizzata della superficie: è correlata alla presenza di materiale estraneo al substrato (per esempio: ruggine, sali di rame, sostanze organiche, vernici);
- mancanza: caduta e perdita di parti. Il termine generico, si usa quando tale forma di degradazione non è descrivibile con altre voci del lessico. Nel caso particolare degli intonaci dipinti si adopera preferenzialmente lacuna (v);

- patina: alterazione strettamente limitata a quelle modificazioni naturali della superficie dei materiali non collegabili a manifesti fenomeni di degradazione e percepibili come una variazione del colore originario del materiale. Nel caso di alterazioni indotte artificialmente si usa preferenzialmente il termine patina artificiale;
- patina biologica: strato sottile, morbido ed omogeneo, aderente alla superficie e di evidente natura biologica, di colore variabile, perlopiù verde. La patina biologica è costituita preferenzialmente da microrganismi cui possono aderire polvere, terriccio etc.;
- pellicola: strato superficiale di sostanze coerenti tra loro ed estranee al materiale lapideo. Ha spessore molto ridotto e può distaccarsi dal substrato, che in genere si presenta integro;
- pitting: degradazione puntiforme che si manifesta attraverso la formazione di fori ciechi, numerosi e ravvicinati. I fori hanno forma tendenzialmente cilindrica con diametro massimo di pochi millimetri;
- polverizzazione: decoesione che si manifesta con caduta spontanea di materiale sotto forma di polvere o granuli;
- presenza di vegetazione: locuzione impiegata quando vi sono licheni, muschi e piante;
- rigonfiamento: sollevamento superficiale e localizzato del materiale, che assume forma e consistenza variabili;
- scagliatura: degradazione che si manifesta con distacco totale o parziale di parti (scaglie) spesso in corrispondenza di soluzioni di continuità del materiale originario. Le scaglie, costituite generalmente da materiale in apparenza inalterato, hanno forma irregolare e spessore consistente e disomogeneo. Al di sotto possono essere presenti efflorescenze o patine biologiche.

Il degrado può manifestarsi nei manufatti con intensità differente. Sebbene non esista una classificazione che consenta di stabilire in modo assoluto l'intensità di un fenomeno di degrado, una sua stima può essere fatta considerando riferendosi alla scala riportata in tabella 2.2.

Tabella 2.2 – Scale di degrado dei materiali lapidei (da Fitzner 2004).

Scala		Parametri	Indagini	Scienze coinvolte
Degrado non-visibile	Nanoscala (< mm)	Variazioni delle proprietà della pietra	Analisi di laboratorio	Geoscienze, scienze dei materiali, chimica, fisica, microbiologia, ecologia
Degrado visibile	Microscala (mm a cm)	Perdita di massa, micromorfologia		
	Mesoscala (cm a m)	Fenomeni di degrado	Indagini <i>in situ</i>	
	Macroscale (intere strutture o monumenti)	Stabilità strutturale, aspetto estetico		Ingegneria strutturale, architettura

A questo proposito un approccio metodologico per l'analisi dei processi di degrado che coinvolgono le superfici dei geomateriali è quello proposto da Fitzner & Heinrichs, 2002, che consente di valutare quantitativamente le categorie di danno ed ottenere indicazioni sul probabile sviluppo del degrado. Questo metodo identifica 75 tipologie di degrado, suddivise in 4 gruppi omogenei sulla base degli effetti che esse producono sui materiali.

L'analisi, che si articola nelle fasi descritte sinteticamente nel diagramma di flusso di figura 2.12 viene effettuata riportando il degrado rilevato su opportune cartografie tematiche (Carta delle forme di degrado e delle relative intensità) utilizzando tre diversi livelli di intensità: elevato, moderato e trascurabile. L'estensione delle singole forme di degrado, distinte seguendo la raccomandazione Normal 1/88, viene poi misurata in maniera semiquantitativa rispetto alla superficie totale esposta.



Figura 2.12 – Successione delle fasi di analisi di degrado secondo il metodo Fitzner & Heinrichs.

2.6 PROCESSI DI DEGRADO NEL TUFO GIALLO NAPOLETANO

La composizione mineralogica del TGN ed in particolare l'elevato tenore in zeoliti (pari o superiore al 50%) gli conferisce caratteristiche estetiche e fisiche tali da renderlo un apprezzato materiale da costruzione. Le zeoliti infatti, oltre a conferirgli il caratteristico colore e la consistenza litoide, lo rendono un ottimo isolante termico ed acustico. Tali proprietà possono però decadere nel momento in cui, in seguito alla messa in opera, il materiale si trova esposto all'azione di agenti meteorici ed antropici che compromettono le caratteristiche originarie.

La composizione del TGN, infatti, se da un lato gli conferisce proprietà che portano a privilegiarne l'utilizzo, dall'altro facilitano l'innescò di fenomeni disgregativi. Quest'ultimi risultano particolarmente favoriti dagli alti valori della porosità e dei coefficienti di assorbimento capillare e dalla presenza di elementi eterogenei di diversa natura cementati da fasi cristalline ed amorfe poco resistenti all'ambiente acido che si determina nei contesti urbani (Langella et al., 2000).

L'azione dell'acqua, nel caso del TGN, è resa ancor più efficace dalla struttura estremamente porosa della roccia.

La presenza di discontinuità all'interno del materiale, dunque, unita alle condizioni microambientali, microclimatiche ed all'azione chimico-fisica delle acque di infiltrazione, favorisce la formazione di svariate e numerose forme di degrado, con conseguenti ripercussioni estetiche e strutturali sui manufatti (de' Gennaro & Fuscaldo, 1991).

I fenomeni di degrado (Normal 1/88) più comunemente riscontrabili nelle superfici lapidee in TGN sono generalmente legati al distacco di granuli e frammenti di dimensioni variabili che danno origine a: alveolizzazione, esfoliazione, scagliatura, polverizzazione, efflorescenza, patine, croste ed alterazione biologica.

L'alveolizzazione si manifesta con il distacco di particelle ed è una delle forme di degrado più diffuse nelle superfici in TGN (fig. 2.13). L'eterogeneità di questa pietra infatti favorisce l'erosione differenziale; quest'ultima agisce preferenzialmente sulla componente cineritica, causandone l'asportazione, mentre lascia praticamente indisturbate le zone più resistenti quali fiamme, litici, etc. (de' Gennaro et al., 2000b).



Figura 2.13 – Alveolizzazione in conci di TGN della facciata principale della Basilica di S.Chiera (Napoli).

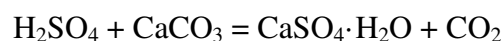
L'esfoliazione e la scagliatura si manifestano nelle prime fasi del degrado con il distacco di sottili sfoglie sub parallele tra loro, di dimensioni diverse (fig. 2.14).



Figura 2.14 – Scagliatura in conci di TGN della facciata laterale della Basilica di S.Chiera (Napoli).

La polverizzazione o disgregazione consiste nel distacco di granuli o frammenti di dimensioni cineritiche. Una disgregazione spinta può determinare asportazione di interi conci con conseguente arretramento concavo-parallelo della superficie (fig. 2.15).

Si manifesta come conseguenza di processi di *weathering* che determinano la dissoluzione delle fasi che costituiscono il cemento della roccia e alla cristallizzazione di sali, generalmente calcite e gesso. La cristallizzazione di quest'ultimi è legata alla circolazione delle acque all'interno dei conci che dà origine a continui processi di dissoluzione-precipitazione. Tali reazioni sarebbero inoltre condizionate anche dalla presenza delle zeoliti che agiscono da scambiatori ionici (de' Gennaro et al., 1993). In particolare l'alternarsi di condizioni acide e basiche determinano dissoluzione del cemento zeolitico, dell'amorfo alluminosilicatico e degli ossidi idrati di ferro, favorendo disgregazione e polverizzazione del materiale litoide. L'acido solforico infatti corrode il carbonato di calcio presente nelle malte di allettamento della muratura trasformandolo in solfato di calcio (CaSO_4):



Inoltre la cristallizzazione di calcite e gesso porta ad un incremento di pressione all'interno dei pori e delle microfrazioni, con conseguente esfoliazione e scagliatura della superficie dei blocchi. (Calcaterra et al., 1995).



Figura 2.15 – Disgregazione in conci di TGN delle mura del Castel dell'Ovo (Napoli).

Non di rado il degrado si manifesta con vistose variazioni cromatiche della superficie del lapideo. Tali variazioni sono generalmente riconducibili alla presenza di patine ed efflorescenze, a loro volta legate ad inquinamento atmosferico o alla presenza di umidità d'invasione.

L'inquinamento atmosferico è inoltre causa di incrostazioni a cui spesso seguono azioni chimiche e disgregazione.

In generale l'evoluzione del degrado della murature in tufo si esplica in tre fasi:

esfoliazione → scagliatura → disgregazione

Infine la presenza di umidità, legata soprattutto ai fenomeni di risalita capillare, è sovente causa di alterazione biologica che può manifestarsi sotto forma di un sottile strato costituito da microrganismi (patina biologica) o attraverso la presenza di organismi vegetali (funghi, muschi, licheni; fig. 2.16).

Studi condotti sul degrado dei manufatti in TGN presenti nel Centro Antico di Napoli hanno mostrato come essi presentino generalmente un livello di degrado trascurabile (Calcaterra et al., 1995).



Figura 2.16 – Alterazione biologica sulla facciata principale della Basilica di S. Chiara (Napoli).

Un caso studio del rilevamento del degrado su un manufatto in TGN è quello relativo al progetto dimostratore dell'insula 14 del Rione Terra di Pozzuoli (de' Gennaro et al., 2008).

Tale studio eseguito sulla base del metodo Fitzner & Heinrichs, 2002 (cfr. par 2.5) è stato realizzato dal gruppo di lavoro aderente al CRdC per il trasferimento e l'Innovazione applicata ai Beni Culturali (INNOVA).

2.7 PROCESSI DI DEGRADO NELLA PIETRA DI VICENZA

La Pietra di Vicenza è caratterizzata da una struttura eterogenea e porosa; in opera la pietra tende ad indurirsi a causa della cementazione parziale dei pori. Tale fenomeno si verifica in seguito a processi di carbonatazione nei quali l'acqua penetra nella pietra solubilizzando parte del calcare che viene trasportato in superficie dove, grazie alla presenza di anidride carbonica, solidifica nuovamente in cristalli di calcite (di circa 1 μm). Questi processi di ricristallizzazioni sono però responsabili, allo stesso tempo, della formazione di microfessure con successiva decoesione dei grani. L'elevata percentuale di carbonato di calcio inoltre rende la pietra particolarmente sensibile agli attacchi acidi. Ciò comporta che ambienti particolarmente ricchi in anidride carbonica, ossidi di azoto e di anidride solforosa dove si vanno ad innescare reazioni chimiche che portano alla formazione di sali solubili ed al successivo dilavamento della pietra, con aumento della porosità.

In particolare nel caso delle pietre tenere vicentine, sono essenzialmente due i fenomeni che agiscono fino a degradarle: la trasformazione da Carbonato di Calcio (CaCO_3) insolubile a Bicarbonato di Calcio solubile [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$], e la solfatazione del carbonato con trasformazione in gesso (CaSO_4). Il primo dei due processi è un fenomeno del tutto naturale per le rocce carbonatiche in genere, come dimostra l'estrema diffusione di fenomeni carsici.

Uno dei principali fattori di degrado chimico è il pH delle acque ed i contaminanti in essa presenti: le acque meteoriche, all'attraversamento dell'atmosfera carica di inquinanti, assumono in sospensione o in soluzione numerose sostanze in grado di aumentare notevolmente la sua aggressività nei confronti del carbonato di calcio (CaCO_3 ; Reddy et al., 1985). I contaminanti comunemente contenuti in queste acque sono ossidi di zolfo, i quali, ossidandosi ulteriormente e legandosi con una molecola d'acqua, formano acido solforico che corrode fortemente la roccia calcarea. Nel caso particolare di rocce con matrice micritica, quale appunto la PV, i processi di dissoluzione sono favoriti dall'elevata superficie specifica.(fig. 2.17; Galan, 1989).



Figura 2.17 – Fenomeni di dissoluzione in una statua in PV del Teatro Olimpico (Vicenza).

Un fenomeno di alterazione chimica, che, nelle pietre calcaree vicentine, non interessa il carbonato di calcio, ma la frazione argillosa presente in intercalazioni piuttosto localizzate è la polverizzazione. Le intercalazioni argillose in seguito all'assorbimento di acqua rigonfiano creando pressioni all'interno del materiale. Si ha così un degrado di tipo fisico con perdita di materiale.

C'è da osservare inoltre che il degrado chimico sulla PV agisce spesso in maniera differenziale a causa dell'eterogeneità della grana e della diversa cristallinità dei suoi componenti. Infatti i resti fossili risultano più resistenti e più difficilmente alterabili della matrice microcristallina e quindi risulterà una azione dissolutiva più intensa in queste ultime zone con creazione di avvallamenti e protuberanze che rendono rugosa la superficie della pietra

Il degrado di tipo fisico si manifesta nella PV soprattutto a causa del gelo e disgelo e della ricristallizzazione di sali solubili al loro interno o in superficie.

L'elevata porosità e permeabilità della PV facilita la circolazione di acqua che in seguito a forti abbassamenti di temperatura può ghiacciare; il cambiamento di stato è accompagnato da un aumento di volume pari circa al 9% e di conseguenza da aumento di pressione sulle pareti dei pori. Una situazione analoga può essere generata dalle alte temperature; quest'ultime infatti determinano evaporazione dell'acqua con successiva soprasaturazione salina delle stesse e rilascio di sali sulle pareti dei pori della pietra.

Un'altra forma di degrado che di frequente interessa la PV è l'alterazione biologica che si manifesta nella maggior parte dei casi sottoforma di patina e di incrostazioni di muschi e licheni.

Sui calcari teneri vicentini si ha spesso una azione combinata di tutti questi fattori del degrado: alghe e licheni sono i principali organismi vegetali che colonizzano sulla superficie di statue o comunque su manufatti in pietra tenera producendo, come già specificato, sia un'azione fisica dovuta alla crescita sia un'azione chimica legata al loro metabolismo.

Tale fenomeno è ben visibile nelle statue che circondano l'Isola Memmia a Prato della Valle (Padova; fig. 2.18).

I manufatti di Prato della Valle presentano un diverso comportamento nei confronti dell'alterazione lungo il perimetro dell'Isola Memmia: le statue orientate a nord-est (direzione dei venti prevalenti) mostrano un degrado più marcato delle superfici esposte all'acqua battente; quelle del settore occidentale invece sono apparentemente più integre grazie alla protezione della copertura arborea. In realtà ad una più attenta osservazione ci si rende conto che in questa zona il degrado è intenso anche se meno appariscente. Le statue che si presentano in un migliore stato di conservazione sono quelle esposte a mezzogiorno (De Vecchi & Zulian, 1990).

Tra i fattori di alterazione biologica da non dimenticare è l'effetto altamente degradante dei depositi di deiezioni animali, quali guano di piccione, sulle opere in pietra tenera. Tali deiezioni oltre ad essere acide e quindi aggressive per la pietra, contengono anche sali (ad esempio nitrati) che, solubilizzati in acqua meteorica, si infiltrano nella pietra innescando, con i processi di ricristallizzazione, un degrado di tipo fisico. A ciò si deve aggiungere infine l'azione meccanica dovuta allo sfregamento delle unghie e del becco di questi volatili, che, se pur in minima parte, contribuisce ad un ulteriore degrado di pietre già in parte disgregate.



Figura 2.18 – Alterazione biologica e crosta nera su una statua in PV di Prato della Valle, Isola Memmia (Padova), in alto, e particolare dell'area interessata da colonizzazione biologica, in basso.

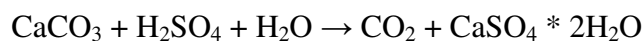
Tra le sostanze più pericolose per le pietre in genere e soprattutto per i calcari teneri ci sono sicuramente gli ossidi di zolfo, gli ossidi di azoto, i residui della combustione di benzine, nafta, carboni, le polveri silicatiche e vari ossidi contenute nel particolato

atmosferico. Queste sostanze unite all'acqua, che svolge un ruolo sia fisico (trasporto) che chimico (reazioni di solubilizzazione), danno spesso come prodotto ultimo delle patine di alterazione e dei depositi che vanno sotto il nome di croste nere.

Nelle emissioni di gas sia per scarichi di automobili o da riscaldamenti, ecc., e spesso presente l'anidride solforosa (SO₂) che a contatto con l'ossigeno atmosferico e in presenza di catalizzatori come per esempio carbone e ferro, si ossida dando anidride solforica (SO₃).

Questo composto reagendo con l'acqua meteorica forma un acido molto corrosivo, l'acido solforico (H₂SO₄), che reagisce con il Carbonato di Calcio (CaCO₃), trasformandolo in solfato di calcio biidrato cioè in gesso (CaSO₄ * 2H₂O).

La reazione che avviene sulla superficie della pietra è la seguente:



Si formeranno quindi dei microcristalli di gesso che ingloberanno tutte le particelle solide contenute nella soluzione di partenza e tra queste soprattutto globuletti di Carbone poroso derivati da incompleta combustione di oli minerali, e Ossidi di Ferro provenienti sia dal particolato atmosferico sia da oggetti in ferro presenti nelle vicinanze.

3 INTERVENTI CONSERVATIVI

L'utilizzo della pietra come materiale da costruzione con funzione strutturale o come elemento decorativo ha origini molto remote; nonostante il largo impiego in tutte le epoche il problema della sua conservazione, ed in particolare del suo consolidamento e della sua protezione non è mai stato affrontato in maniera sistematica fino al XIX secolo. La conservazione dei materiali utilizzati in architettura è un problema piuttosto moderno, postosi con netto ritardo rispetto ad altri materiali quali ad esempio legno e metalli, ed i cui risultati a lungo termine sono ancora piuttosto scarsi (Amoroso & Camaiti, 1997).

Le costruzioni in muratura, come descritto nel precedente capitolo, si trovano inevitabilmente esposte agli effetti di una molteplicità di fattori che inducono i processi di alterazione e i fenomeni di degrado. Nella maggior parte dei casi non è possibile effettuare una "conservazione preventiva" cioè agire sugli agenti esterni responsabili del degrado e si rende perciò necessario eseguire trattamenti capaci di garantire il consolidamento dei materiali disgregati e la idrorepellenza delle stesse superfici.

Degrado e consolidamento hanno, per certi versi, lo stesso effetto sulla pietra: entrambi, da un punto di vista macroscopico, modificano la struttura, determinando variazioni di resistenza meccanica, di trasporto dei fluidi e di permeabilità (Amoroso, 2002). Lo studio del degrado, così come quello del consolidamento, richiede un'approfondita conoscenza del materiale, di come variano forma e distribuzione dei pori e la porosità totale, del suo stato di alterazione, oltre che della situazione ambientale.

Tale comprensione è premessa indispensabile alla scelta dell'intervento conservativo ed alla sua corretta progettazione.

Una corretta pianificazione e realizzazione dell'intervento conservativo avrà come risultato l'interruzione o comunque il rallentamento dei processi alterativi in atto e ridurrà la probabilità che si instaurino ulteriori fenomeni.

Si intende per intervento conservativo qualsiasi operazione finalizzata alla restituzione delle caratteristiche originarie della pietra (sia fisiche che estetiche) ed alla protezione dagli agenti che determinano il deterioramento dei materiali e delle strutture che costituiscono un manufatto.

Un intervento su materiali lapidei soggetti a degrado può prevedere una o più operazioni di “recupero” (Normal 20/85) che consistono generalmente in:

- preconsolidamento
- pulitura
- consolidamento
- protezione

Queste operazioni sono di norma estremamente complesse e delicate e prevedono un certo margine di rischio, che dovrebbe essere preventivamente valutato. Si rende per questo necessario lo sforzo ed il contributo di settori disciplinari diversi così come della possibilità di disporre di metodologie che consentano di verificare l'efficacia dei trattamenti attraverso il controllo di parametri fisico-meccanici e delle eventuali modificazioni che, nel tempo, subiscono i costituenti della pietra (minerali, fasi amorfe) in conseguenza del trattamento stesso.

Oggi, nonostante gli innegabili progressi fatti sia nel campo dei materiali disponibili che delle metodologie di applicazione, si è acquisita la consapevolezza che nessun intervento conservativo può durare indefinitivamente (Rossi Doria et al., 1978).

3.1 PRECONSOLIDAMENTO

È l'operazione che serve a "preparare" la pietra in maniera da rendere più agevoli tutte le operazioni successive. Viene usata infatti tutte le volte che, a causa di un accentuato degrado, le operazioni di pulitura, consolidamento ecc. rischierebbero di far cadere parti, anche importanti di pietra.

3.2 PULITURA

La pulitura rappresenta spesso la prima fase di un intervento di recupero ma anche quella su cui si basano le valutazioni finali.

Lo scopo della pulitura è l'eliminazione degli elementi dannosi per il materiale lapideo quali prodotti di alterazione (sali solubili, vegetazione infestante, incrostazioni) e stratificazioni di materiali non più funzionali utilizzati in precedenti operazioni di restauro che potrebbero pregiudicare la futura conservazione (Normal 20/85).

Viene dunque realizzata quando è compromesso l'aspetto estetico di un monumento. Si tratta di un'operazione molto delicata in quanto può comportare la rimozione di materiale e, se eseguita in modo inconsapevole, può rendere la pietra più vulnerabile all'inquinamento (Price, 1996).

Il metodo di pulitura va scelto sulla base della natura delle sostanze da asportare, sul tipo di superficie da pulire, nonché sull'estensione della superficie stessa.

La scelta deve in ogni caso ricadere sul metodo più facilmente controllabile da parte dell'operatore e che può, all'occorrenza, essere arrestato.

Affinchè un sistema di pulitura di manufatti di interesse storico-artistico possa essere considerato accettabile è quindi innanzitutto necessario che l'azione pulente sia sufficientemente lenta in modo che possa essere controllato l'effetto sul piano estetico, che non si manifestino sottoprodotti dannosi e che sia minima la reattività nei confronti del substrato lapideo.

L'efficacia del metodo può essere valutata, caso per caso, mediante prove preliminari; la sua eventuale pericolosità deve essere definita per ogni tipo di materiale lapideo attraverso prove di laboratorio nelle quali si tenga conto sia della natura chimica dei prodotti da impiegare, sia delle modalità e dei tempi di applicazione.

Tra le varie tecniche di pulitura di più recente applicazione quella laser è sicuramente una delle più apprezzate in quanto permette di operare senza che ci sia contatto con la pietra e si presta pertanto alla pulizia di superfici molto delicate; consente inoltre di evitare l'uso di detergenti che possono risultare tossici o di acqua che potrebbe potenzialmente accelerare il processo di degrado del substrato (Nimmrichter et al., 2005). Per contro c'è da dire che tale metodo può essere considerato realmente innocuo solo quando è utilizzato su materiali bianchi o particolarmente riflettenti e quando vengono impiegati impulsi relativamente poco energetici (-10^4 W/cm²; Normal 20/85).

Nel caso in cui la pietra si presenti invece notevolmente danneggiata le operazioni di pulitura non sono sufficienti ed è quindi necessario ricorrere a trattamenti di consolidamento.

3.3 CONSOLIDAMENTO

Le procedure di consolidamento hanno lo scopo di stabilizzare il materiale degradato, ridurre la velocità di decadimento senza isolarlo dall'ambiente circostante e proteggerlo dalle cause responsabili del degrado (Lazzarini & Laurenzi Tabasso, 1986; Sattler & Snethlage; 1990; Wheeler et al., 1992).

Il consolidamento può essere pertanto definito come un trattamento che tende a ristabilire un grado sufficiente di coesione in materiali che hanno subito una compromissione della microstruttura (Paolini & Faldi, 2005). Esso deve quindi essere in grado di eliminare le differenze fisico-meccaniche esistenti tra la parte esterna, alterata della pietra e gli strati più interni ben conservati, ristabilendo una continuità nel profilo del materiale.

Il consolidamento consiste nell'impregnazione con un prodotto in grado di penetrare il più possibile all'interno della pietra. Affinchè un consolidante risulti efficace è infatti necessario che esso penetri nelle microfratture e nei pori, saldandone le pareti e garantendo buona adesione e continuità tra la zona esterna più deteriorata e quella interna, generalmente in un migliore stato di conservazione.

E' di fondamentale importanza che il prodotto non si concentri negli strati più superficiali, per evitare la formazione di strati poco ancorati e con proprietà chimico-fisiche diverse rispetto al substrato: in questo caso si potrebbe infatti verificare il distacco dello strato superficiale, con conseguente perdita della superficie che si intendeva conservare.

E' inoltre importante che il consolidante non occluda totalmente la porosità: l'acqua eventualmente presente nella pietra trattata non potrebbe liberarsi per evaporazione, con conseguente insorgenza di tensioni interne e possibile formazione di fratture. Questo fenomeno è ancor più pericoloso nel caso di materiali molto porosi quali ad esempio i tufi vulcanici, caratterizzati in molti casi dalla presenza di acqua zeolitica che riuscirebbe difficilmente a liberarsi come vapore durante i periodi di maggiore irraggiamento solare. Quanto detto fa favorire i materiali e le condizioni di impregnazione che lascino una buona permeabilità al vapore.

Le caratteristiche principali di cui si deve tener conto nella scelta del prodotto più adatto per uno specifico materiale sono: composizione e proprietà chimico-fisiche del consolidante, meccanismo di azione, cinetica delle reazioni chimiche e proprietà adesive. Ulteriori fattori che possono avere ruolo determinante sono: natura del

solvente, concentrazione del prodotto, tempo di contatto tra soluzione consolidante e materiale da trattare.

In generale un prodotto conservativo, indipendentemente dalla sua natura, deve possedere una serie di requisiti fondamentali:

- non provocare la formazione di sottoprodotti secondari dannosi;
- essere assorbito in maniera uniforme dalla pietra e raggiungere tutto il materiale alterato;
- possedere un coefficiente di dilatazione termica non troppo diverso da quello del materiale lapideo, così da non provocare fratture e disgregazioni;
- nel caso sia dotato anche di proprietà idrorepellenti non deve rendere la pietra completamente impermeabile al vapore d'acqua;
- essere completamente invisibile e conservare l'aspetto esteriore della pietra.

Difficilmente un prodotto possederà contemporaneamente tutte le proprietà sopraelencate, per cui si tenderà a privilegiare un prodotto piuttosto che un altro, in funzione delle priorità dettate dall'intervento conservativo.

I consolidanti utilizzati possono essere:

- inorganici;
- organo-silicatici (intermedi tra inorganici ed organici);
- organici.

3.3.1 CONSOLIDANTI INORGANICI

I consolidanti inorganici si caratterizzano per un'elevata affinità con i materiali lapidei, soprattutto in termini di caratteristiche strutturali e proprietà fisiche e per una maggiore resistenza nel tempo rispetto a quelli organici. Caratteristica comune a tutti i consolidanti inorganici è la formazione di un precipitati insolubili all'interno del materiale lapideo trattato. Il consolidante inorganico penetra nei pori e nei capillari del materiale sotto forma di soluzione o sospensione, dove precipita come nuovo composto, in conseguenza della reazione con i costituenti della pietra, la CO₂ o con l'acqua con cui viene a contatto. Il precipitato aderisce ai costituenti del materiale formando ponti tra le varie parti da consolidare e riducendone la porosità.

I consolidanti inorganici sono in grado di rinsaldare fratture di dimensioni inferiori a 50-100 μm ; decoesioni più importanti non saranno quindi riparate in maniera efficace (Lazzarini & Tabasso, 1986).

Appartengono alla categoria dei consolidanti inorganici:

- idrossidi di calcio e di bario;
- alluminati di sodio e potassio;
- silicati di potassio;
- fluorosilicati.

Tra gli inconvenienti connessi al loro impiego è da rilevare la scarsa resistenza agli *stress* meccanici, la scarsa efficacia in presenza di decoesioni importanti e diffuse, la scarsa capacità di penetrazione. A questi va aggiunta anche la possibilità di una precipitazione troppo repentina nel consolidante nel corso della penetrazione che determinerebbe l'ostruzione dei pori più prossimi alla superficie e ostacolando la penetrazione di altro consolidante.

I consolidanti inorganici sono stati quasi del tutto abbandonati in quanto obiettivamente di dubbia efficacia; solo nel caso dell'idrossido di bario si osserva un reale miglioramento delle proprietà meccaniche (Lazzarini & Tabasso, 1986).

3.3.2 CONSOLIDANTI ORGANICI

I consolidanti organici sono polimeri sintetici le cui molecole sono caratterizzate dall'unione di un elevato numero di molecole più piccole dette monomeri.

I polimeri organici di sintesi, comunemente chiamati anche resine sintetiche o materie plastiche possono essere classificati sulla base della struttura delle molecole che può essere lineare o reticolare tridimensionale.

Nel primo caso si hanno le resine termoplastiche le cui molecole sono costituite da lunghe catene di atomi di carbonio uniti tra loro e ad altri atomi, quali ad esempio idrogeno ed ossigeno. Questa struttura garantisce una certa flessibilità e solubilità in determinati solventi.

Le resine termoplastiche possono essere:

- viniliche;
- acriliche.

Nel secondo caso, invece, si parla di resine termoindurenti; la struttura reticolare conferisce a queste resine un buon potere adesivo, ma ridotta flessibilità e scarse proprietà meccaniche.

Esse comprendono:

- poliesteri insaturi;
- resine epossidiche;
- resine poliuretaniche.

Attualmente molto utilizzati sono polimeri dotati di un elevato peso molecolare e caratterizzati da molecole di dimensioni pari a quelle dei micropori delle pietre.

L'azione di consolidamento avviene, come per i prodotti inorganici, attraverso la formazione di strati di materiale che rivestono le pareti dei pori saldando però a differenza degli stessi le componenti minerali grazie al loro potere adesivo.

I consolidanti organici vengono di norma disciolti in solvente: il risultato è una soluzione piuttosto viscosa con una scarsa capacità di penetrazione. L'evaporazione del solvente attraverso la pietra può inoltre trascinare con sé parte del polimero ancora in soluzione.

In molti casi i consolidanti organici sono anche dotati di proprietà idrorepellenti che trasferiscono alla pietra cui sono applicati, esercitando quindi contemporaneamente un'azione consolidante e protettiva; inoltre la loro buona elasticità determina un miglioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale trattato.

Uno dei maggiori limiti dei polimeri organici è il rapido invecchiamento. I fattori responsabili di tale invecchiamento sono: a) l'ossigeno, che combinato con l'azoto può provocare degradazioni ossidative, b) le radiazioni UV, che tendono a modificare la struttura originaria del polimero e variazioni cromatiche (ingiallimento), ed infine c) l'acqua che può provocare idrolisi dei gruppi esteri o ammidici. A questi fattori si aggiungono poi il biodeterioramento causato da alghe, funghi e/o batteri.

Di seguito sono descritte le caratteristiche di due classi di polimeri organici sperimentati nella fase preliminare di questa tesi: i polimeri fluorurati e le resine epossidiche.

La principale caratteristica dei polimeri fluorurati risiede nel fatto che gran parte dei legami chimici presenti è di tipo C-F (Carbonio-Fluoro), uno cioè dei legami covalenti a più alta energia. Ne consegue che le molecole sono molto stabili, in grado di sopportare alti livelli di sollecitazione termica ed aggressione chimica, più di quanto riescano altri polimeri (Frediani et al., 1980). I polimeri fluorurati mostrano inoltre una elevata stabilità chimica ed una bassa reattività, oltre a buone proprietà fisico-meccaniche.

Di contro, il loro costo spazia in un intervallo di valori molto ampio; ciò spiega perché le applicazioni dei fluoropolimeri sono ancora molto limitate: questi materiali, infatti, sono utilizzati quando nessun altro polimero è in grado di soddisfare requisiti applicativi di severità da alta fino ad estrema.

Le resine epossidiche sono polimeri termo-indurenti prodotti per reazione di gruppi epossidici e sostanze (dette indurenti) aventi normalmente gruppi amminici o anche acidi che reagiscono con i gruppi epossidici stessi formando legami incrociati o reticolati. I prodotti di partenza più comuni sono Bisfenolo-A e Epicloridrina dalla cui reazione si ottiene un prepolimero di consistenza più o meno viscosa (in relazione al suo peso molecolare) che, per aggiunta dell'indurente in fase di applicazione, origina la struttura rigida finale. Le resine epossidiche hanno una buona resistenza chimica (specialmente agli alcali), resistono bene all'acqua e ai solventi organici, ma hanno una scarsa resistenza alle radiazioni solari anche indirette e ai raggi UV che tendono a originare marcati ingiallimenti che spesso possono rovinare una superficie trattata, specialmente se di colore chiaro (Lee & Neville, 1967; Bruins, 1968; Potter, 1970). Una migliore resistenza agli UV per le resine epossidiche con strutture chimiche non contenenti gruppi aromatici (Lazzarini & Laurenzi Tabasso, 1986), può essere ottenuta utilizzando ammine alifatiche come indurenti (il costo complessivo risulta però assai elevato). La maggiore peculiarità delle resine epossidiche risiede nelle loro ottime proprietà meccaniche (resistenza a compressione, trazione e flessione) e nella loro elevata adesività alla maggior parte dei substrati (Gasparoli, 2002). Inoltre, nell'indurimento, si ha un bassissimo ritiro (inferiore all'1%) e ciò rende altamente efficace il processo di riempimento di cavità. Un parametro importante nell'utilizzo delle resine epossidiche è la loro viscosità: resine poco viscosi possono agevolmente penetrare nelle porosità della pietra originando rinforzi e ancoraggi di buona qualità; spesso la viscosità può essere regolata mediante opportuni solventi funzionalizzati

(chetoni, idrocarburi aromatici, ecc.). Per queste caratteristiche le resine epossidiche sono largamente usate per incollaggi, rinforzi e trattamenti superficiali dei materiali lapidei (es. "resinatura" e "colatura" delle lastre). Con quest'ultima operazione, che si sta sempre più diffondendo, si eliminano anche molte piccole imperfezioni (fessurazioni, porosità, screpolature, ecc.; Gasparoli, 2002) presenti sulla lastra, ottenendo superfici finali di elevata qualità. Il processo risulta però complessivamente oneroso non solo per le materie prime utilizzate, ma anche per le apparati necessari per l'essiccamento preliminare delle lastre e la successiva cura del materiale polimerico.

3.3.3 CONSOLIDANTI SEMI-INORGANICI

I consolidanti semi-inorganici sono prodotti intermedi (monomeri ed oligomeri) ottenuti a partire da composti organici del silano (composti formati da Si ed H di formula generale $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$). Lo sviluppo della chimica del silicio ha permesso la realizzazione di polimeri organo-siliconici che a seconda della lunghezza delle catene macromolecolari e della loro struttura possono avere caratteristiche di liquidi, solidi, plastiche, elastomeri, gomme e termoindurenti.

I primi tentativi di realizzare in chiave industriale polimeri siliconici ad alto peso molecolare, con proprietà intermedie tra quelli completamente inorganici e quelli organici, risalgono al 1931 quando J. F. Hyde (Research Department of the Corning Glass Company, USA) sfruttando gli studi pregressi (Kipping, 1937) riuscì a preparare, applicando i nuovi principi della chimica organica e macromolecolare, una serie di polimeri nella cui catena si alternano atomi di silicio e di ossigeno (Kaufman, 1963).

Per le loro particolari caratteristiche molecolari, chimiche e fisiche molti prodotti di origine organo-siliconica hanno trovato largo impiego, nel campo del consolidamento della protezione e in generale nella conservazione del costruito e dei manufatti lapidei.

Essi includono un'ampia gamma di prodotti che si diversificano per la struttura chimica e le caratteristiche fisico, meccaniche e reologiche alla quale appartengono:

- alcossisilani;
- polisilossani;
- polialcossisilani;
- resine siliconiche;
- esteri organici dell'acido silicico.

I tetra-alcossisilani non hanno proprietà di idrorepellenza; altri, come gli alchil-trialcossisilani, hanno un elevato potere di idrofobicità che può essere modulato modificando la struttura chimica delle molecole.

I polisilossani sono di norma dei prodotti oligomerici, meno volatili dei silani, che però sono solubili in solventi di varia natura; pertanto questi ultimi vengono impiegati principalmente allo stato di soluzione.

I polimeri e le resine siliconiche, a causa della loro elevata massa molecolare, anche se in soluzione, non garantiscono un'adeguata penetrazione nella struttura dei materiali, pertanto al momento dell'applicazione vengono spesso utilizzati allo stato di monomeri o di oligomeri che solo successivamente si trasformano, *in situ*, in polimeri ad elevata massa molecolare.

In questo ambito ci si soffermerà in particolare sulle caratteristiche del silicato d'etile, appartenente al gruppo dei silani, oggetto della sperimentazione condotta in questa tesi.

I silani, usati come consolidanti, siano essi allo stato di molecole monomeriche che di oligomeri o di polimeri a basso peso molecolare, hanno la capacità di penetrare profondamente nei substrati porosi dando luogo alla formazione di strutture reticolate (tipo *gel* di silice) che, aderendo alle superfici mediante forti legami ad idrogeno, determinano il ripristino dei legami tra i grani delle pietre costituenti l'oggetto da consolidare.

Partendo dall'acido silicico, ed in particolare dagli ioni SiO_4^{4-} (fig. 3.1) si arriva attraverso reazioni di condensazione alla formazione di molecole sempre più complesse che vanno a costituire la grande famiglia dei silicati e polisilicati.

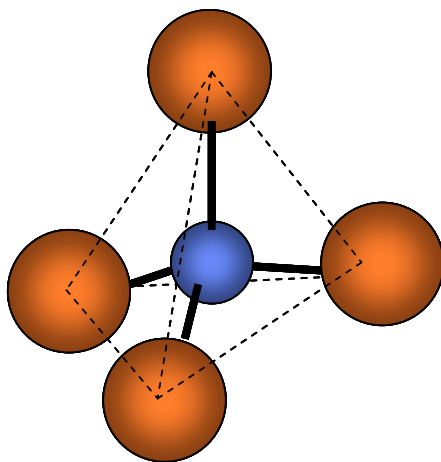
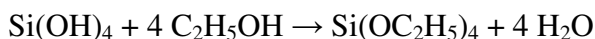
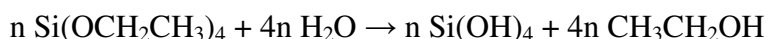


Figura 3.1 – Modello molecolare della struttura tetraedrica dello ione SiO_4^{4-} .

Gli esteri dell'acido silicico sono usati principalmente come consolidanti delle pietre, per la loro capacità di depositare silice (Price, 1981). Il prodotto maggiormente utilizzato è il tetraetilortosilicato (TEOS), ottenuto dall'esterificazione dell'acido silicico per reazione con l'etanolo:

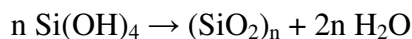


La stabilità degli esteri silicei è alterata se i composti vengono in contatto con acqua o prodotti contenenti il gruppo $-\text{OH}$: in presenza di umidità avviene l'idrolisi dell'etilsilicato con conseguente trasformazione in silice idrata e alcol etilico, che viene eliminato per evaporazione.



L'idrolisi è influenzata, oltre dalla quantità di acqua presente nell'aria e nella pietra (umidità relativa ideale del 30-60%), anche dalla temperatura (10-20° C): temperature troppo elevate causano la rapida evaporazione del solvente ed il richiamo del silicato d'etile verso la superficie, con il rischio di formazione di croste compatte.

La reazione conseguente all'idrolisi è la policondensazione della silice idrata, che porta alla formazione di silice amorfa:



In ambiente neutro, le reazioni di idrolisi e condensazione avvengono più lentamente, ma vengono accelerate dalla presenza di catalizzatori acidi e basici, che influenzano il grado di reticolazione della struttura: in ambiente acido le catene si allungano e sono più lineari, mentre in ambiente alcalino predominano catene corte e ramificate. Una reazione troppo rapida genererebbe la formazione di un gel poco compatto e non uniforme, mentre una trasformazione troppo lenta causerebbe una parziale evaporazione dell'etilsilicato.

Il meccanismo di trasformazione dell'estere può essere determinato attraverso due modalità, in funzione della provenienza dei gruppi ossidrilici: se la pietra non presenta gruppi $-\text{OH}$ e questi ultimi provengono esclusivamente dalle molecole d'acqua, la silice neoformata si deposita nei pori o negli spazi intergranulari aumentando la resistenza a compressione, ma non formando un vero legame tra i minerali disgregati in quanto risultato della reazione tra i soli gruppi silanoliche derivanti dall'idrolisi dell'estere silicico. Invece, se la pietra presenta gruppi ossidrilici, il polimero siliceo reagisce con

questi creando un legame tra i minerali disgregati e generando un reale effetto consolidante (Amoroso, 2002).

Il silicato d'etile si caratterizza di norma per il basso peso molecolare e per la bassa viscosità delle soluzioni impiegate per i trattamenti consolidanti, caratteristiche queste che gli conferiscono una buona capacità di penetrazione (Gasparoli, 2002).

In generale il risultato del trattamento è influenzato dalla natura e dalla concentrazione dai quali dipende la velocità dell'idrolisi.

Attualmente il silicato d'etile presente in commercio è disciolto in solvente (spesso alcool isopropilico) e contiene già un catalizzatore dell'idrolisi, così da evitare una reazione troppo rapida che potrebbe compromettere la buona profondità di penetrazione.

In genere si ritiene che l'idrolisi sia pressoché completa dopo circa tre settimane dal trattamento; nella pratica però si è visto che l'effetto consolidante si accresce anche oltre questo intervallo di tempo (Tabasso & Santamaria, 1985).

L'utilizzo dei silicati d'etile, ed in generale dei silani, presenta tuttavia alcune problematiche tra cui:

- la volatilità del monomero, che può determinare evaporazione dalla superficie ancor prima che la polimerizzazione sia completa;
- la polimerizzazione in presenza di acqua; la conseguenza in caso di mancanza di quest'ultima è il mancato processo di idratazione e di conseguenza l'evaporazione del prodotto consolidante;
- presenza di sali che interferiscono con il processo di polimerizzazione;
- velocità di polimerizzazione più bassa in pietre contenenti calcite (a causa del probabile effetto anti-catalitico della calcite);
- velocità di polimerizzazione che aumenta con la presenza di acqua; ciò significa che in determinate condizioni le elevate velocità possono dar luogo a sforzi nel materiale con conseguente formazione di fratture;
- possibili residui all'interno del materiale consolidato di prodotto non polimerizzato che può determinare in applicazioni successive rigonfiamenti.

E' importante sottolineare che i derivati organici dell'acido silicico determinano essenzialmente il consolidamento della struttura, mentre non influenzano la capacità di assorbimento d'acqua della pietra trattata (Fritsch, 1986).

Nel campo della protezione delle pietre invece i siliconi sono stati i primi prodotti idrorepellenti disponibili sul mercato.

Tecnicamente noti come 'poliorganosilossani', i siliconi sono composti polimerici nei quali gli atomi di silicio sono uniti insieme all'ossigeno in catene o reti. Le valenze rimanenti del silicio si legano con gruppi organici, principalmente gruppi di metile. Attualmente le due classi di prodotti più usate sono silani e silossani. I primi sono sostanze a bassa viscosità capaci di legarsi chimicamente alle pietre. Riescono quindi a penetrare in profondità nei substrati porosi e danno un trattamento idrorepellente di lunga durata. Per la loro particolare struttura, non riducono la permeabilità al vapore acqueo e permettono la traspirazione della pietra e sono molto stabili ai raggi UV. Sono disponibili sia in soluzioni a base solvente, sia in emulsione acquosa. I silossani derivano direttamente dai silani i quali a volte hanno una volatilità troppo elevata, facendoli reagire con se stessi in condizioni controllate. In questo modo si ottiene un prodotto con caratteristiche simili al silano, ma con volatilità inferiore (Amoroso, 2002).

3.4 PROTETTIVI

Un protettivo ha lo scopo di ridurre la penetrazione dell'acqua all'interno della struttura porosa; questo avviene sia attraverso il riempimento da parte del protettivo degli spazi accessibili all'acqua, sia attraverso impermeabilizzazione dei capillari e della superficie esterna del materiale lapideo.

Di conseguenza viene ridotta la possibilità che si verifichino i fenomeni legati alla presenza d'acqua, ai suoi movimenti e ai suoi cambiamenti di stato (cristallizzazione di sali, formazione di ghiaccio, ecc.) e viene ostacolata qualsiasi interazione chimica tra i costituenti del materiale lapideo e sostanze quali ad esempio inquinanti acidi dell'atmosfera. Esistono sostanze che hanno sia un effetto consolidante che protettivo in quanto oltre ad avere buone proprietà adesive sono anche buoni idrorepellenti.

I trattamenti protettivi idrorepellenti devono essere applicati esclusivamente su superfici asciutte (Rossi Doria et al., 1978). In generale l'intervento di protezione deve essere effettuato in tutti quei casi in cui i processi di alterazione agiscono prevalentemente sulla superficie esterna dei materiali, mentre va evitata nei casi in cui esista possibilità di penetrazione d'acqua per risalita capillare dal terreno o per infiltrazione da zone non raggiungibili dal protettivo (Gasparoli, 2002).

3.5 REVERSIBILITA'

Un requisito fondamentale di un intervento di restauro dovrebbe essere la reversibilità.

Il concetto di reversibilità è complesso e si è fatto strada assieme alla consapevolezza della necessità di interventi conservativi non definitivi (Zanardi, 1999).

Partendo dalla constatazione dell'unicità dell'opera e dalla possibilità che nel tempo l'efficacia del trattamento decada è di fondamentale importanza che l'intervento di restauro consenta, qualora necessario, ulteriori interventi.

Nel campo dei trattamenti conservativi a base di prodotti chimici, l'accertamento del requisito di reversibilità su manufatti è molto problematico a causa della mancanza di una metodologia specifica per l'estrazione dei prodotti e di prove per la valutazione della loro rimozione.

Molti dei prodotti chimici utilizzati per il restauro dei monumenti sono solubili in idonei solventi, come dichiarato dalle case produttrici. Ciò è però riferito ai prodotti tal quali,

mentre nessuna informazione è da esse fornita in merito al sistema prodotto-supporto lapideo che si realizza dopo il trattamento.

Inoltre, nella maggior parte dei casi, non si tiene conto delle eventuali trasformazioni strutturali che il polimero subisce con l'invecchiamento. I trattamenti protettivi vanno infatti incontro ad una serie di alterazioni quali:

- alterazioni delle proprietà meccaniche;
- trasformazioni ottiche (ingiallimento, perdita di trasparenza).

Come è noto, la solubilità del prodotto è infatti un requisito necessario, ma non sufficiente perché si abbia la reversibilità di un trattamento chimico (Toniolo, 2002). Allo stesso modo alcuni studi presenti in letteratura verificano la reversibilità di alcuni prodotti in relazione alla loro stabilità chimica, ma non alla reale possibilità di estrazione dal supporto lapideo cui sono applicati (Guidetti et al., 1992; Piacenti et al., 1992; Chiavarini et al., 1993).

In realtà, i prodotti presenti all'interno dei materiali lapidei sembra che abbiano una reversibilità molto limitata. Ciò è probabilmente collegabile innanzitutto alla non idoneità del metodo utilizzato per la rimozione dei prodotti: i metodi che danno migliori risultati in termini di estrazione del prodotto dal materiale lapideo sono altamente distruttivi o si realizzano in condizioni di laboratorio difficilmente trasferibili in situ (Charola et al., 1986; Camaiti et al., 1991; Piacenti & Camaiti, 2002). Inoltre le difficoltà sono rese maggiori anche dalle trasformazioni strutturali che il prodotto può subire per effetto dell'invecchiamento (Charola et al., 1986) o può indurre nella struttura del materiale lapideo, come nel caso di consolidanti inorganici, dalla non facile penetrazione attraverso la ridotta porosità della pietra, dal pericolo di effetti secondari che l'operazione di estrazione del consolidante comporta. Alle difficoltà dell'estrazione si aggiunge quella di verificare, mediante prove sperimentali, soprattutto in situ, che la rimozione del prodotto sia realmente avvenuta. Riguardo a questo problema sono poco presenti in letteratura studi sperimentali cui fare riferimento per le prove e le procedure per il controllo della reversibilità (Charola et al., 1986; Piacenti & Camaiti, 2002; Moggi et al., 2002).

In generale non esistono consolidanti completamente reversibili: la completa removibilità dei prodotti applicati o degli interventi eseguiti sull'opera si rivela non più facile, se non impossibile, e gradualmente, via via che il tempo rende evidenti i limiti

degli interventi passati, si sono andati sempre più consolidando nella teoria e nella pratica del restauro conservativo i concetti di ritrattabilità e di compatibilità (AA.VV, 2003)

3.6 COMPATIBILITA'

Il concetto di “compatibilità” è uno dei più complessi in campo conservativo; non a caso non esiste una definizione generica del termine in quanto esso racchiude piuttosto un insieme di opzioni che contribuiscono a rendere un’azione accettabile o meno.

Affinchè un intervento conservativo sia compatibile è necessario che non provochi danni (tecnici o estetici) al materiale; l’intervento ed il materiale stesso deve essere il più duraturo e resistente possibile (Larson, 1982). Un indispensabile punto di partenza per poter progettare ed attuare un intervento scientificamente rigoroso e tecnicamente affidabile, è la completa conoscenza chimico-fisica dei materiali costitutivi del manufatto architettonico, delle loro trasformazioni e dei parametri ambientali. In alcuni casi però questo non è sufficiente a garantire una buona riuscita dell’intervento a causa delle numerose variabili in gioco.

Oggi si è giunti alla consapevolezza che ogni intervento conservativo comporta un certo margine di rischio; l’obiettivo non è quindi la ricerca del prodotto perfettamente compatibile piuttosto del prodotto che renda minimo il grado di incompatibilità.

Non esistono attualmente parametri stabiliti o limiti di tollerabilità entro i quali un determinato intervento possa essere definito compatibile (Sasse & Snethlage, 1996); in altre parole non esiste la possibilità di misurare la compatibilità sebbene si stia facendo strada l’esigenza di criteri che ne consentano una valutazione oggettiva. Da qui la proposta di “indicatori di compatibilità” (Alegre et al., 2000; D. Rodrigues & Grossi, 2007) espressioni numeriche di parametri quali: caratteristiche chimico-fisiche dei materiali, condizioni ambientali, operative e socio-culturali.

Ciò che emerge da queste considerazioni e rimane il punto debole di questo settore è proprio la mancanza di una normativa che consenta di testare in modo quantitativo gli effetti del consolidamento e di poter quindi confrontare e valutare l’efficacia dei vari prodotti su un determinato materiale. Nonostante la consapevolezza della difficoltà nel definire parametri e metodologie *standard* vista la grande varietà e l’estrema specificità di litotipi esistenti, l’assenza di una procedura metodologica rimane un fortissimo limite nel settore della conservazione dei materiali lapidei.

3.7 EFFICACIA DEGLI INTERVENTI CONSERVATIVI

Strettamente legato al concetto di compatibilità è la valutazione dell'efficacia dei trattamenti con polimeri di sintesi effettuati nel passato, della loro durabilità e degli effetti collaterali che i prodotti sintetici sviluppano sui diversi materiali. La durabilità è un parametro fondamentale per garantire l'efficacia del trattamento conservativo, soprattutto quando vengono impiegati su manufatti esposti all'ambiente esterno, dove è massima l'azione degli agenti di degrado naturali e antropogenici.

Un trattamento di consolidamento e/o di protezione è efficace se dura nel tempo; cioè se invecchia con una velocità relativamente bassa.

In generale il concetto di mantenimento nel tempo delle caratteristiche fisico-meccaniche da parte di un materiale include l'aspetto di stabilità e di durabilità.

La stabilità e la durabilità di un trattamento di conservazione di un manufatto lapideo dipendono, oltre che dalla tipologia della formulazione chimica impiegata e dalla natura della pietra, anche dall'aggressività dell'ambiente in cui il manufatto vive e dalle sollecitazioni termomeccaniche a cui esso è sottoposto nel tempo (Martuscelli, 2007).

E' inoltre ormai ampiamente dimostrato che l'efficacia di un trattamento conservativo è funzione diretta della quantità di prodotto assorbito dalla pietra (F. Pinto & Rodrigues, 2008).

I controlli preliminari sono di fondamentale importanza nella valutazione dell'efficacia di un intervento conservativo; in alcuni casi infatti il trattamento può rivelarsi addirittura controproducente: basti pensare alla formazione di croste superficiali, indurite e non ancorate al substrato, o ad alcuni prodotti per la pulizia che possono corrodere il materiale lapideo e depositare pericolosi sali solubili.

In generale la valutazione dell'efficacia di un trattamento si effettua attraverso lo studio delle variazioni delle proprietà fisiche della pietra in seguito all'applicazione dei prodotti conservativi (Laurenzi Tabasso et al., 1992).

I controlli per la valutazione dell'efficacia di un trattamento conservativo sono di norma condotti su campioni prelevati dallo stesso monumento o, su campioni dello stesso litotipo e in un stato di conservazione confrontabile; in ogni caso, le prove devono essere eseguite in parallelo sul materiale lapideo trattato e non trattato (fig.3.1).

Laddove si intende valutare l'efficacia di un determinato prodotto su un litotipo specifico è inoltre possibile ricorrere a materiale di cava "invecchiato" artificialmente;

anche in questo caso le misure dei parametri petrofisici vengono effettuate prima ed in seguito all'invecchiamento artificiale: è così possibile valutare se il trattamento in esame è in grado di rallentare i processi di alterazione ed in generale migliorare la durabilità del materiale lapideo.

Le valutazioni comprendono:

- variazioni in peso;
- osservazione macroscopica dell'alterazione;
- variazione di colore;
- osservazione della pellicola di trattamento al microscopio elettronico a scansione;
- variazioni delle proprietà fisiche e del comportamento idrico.

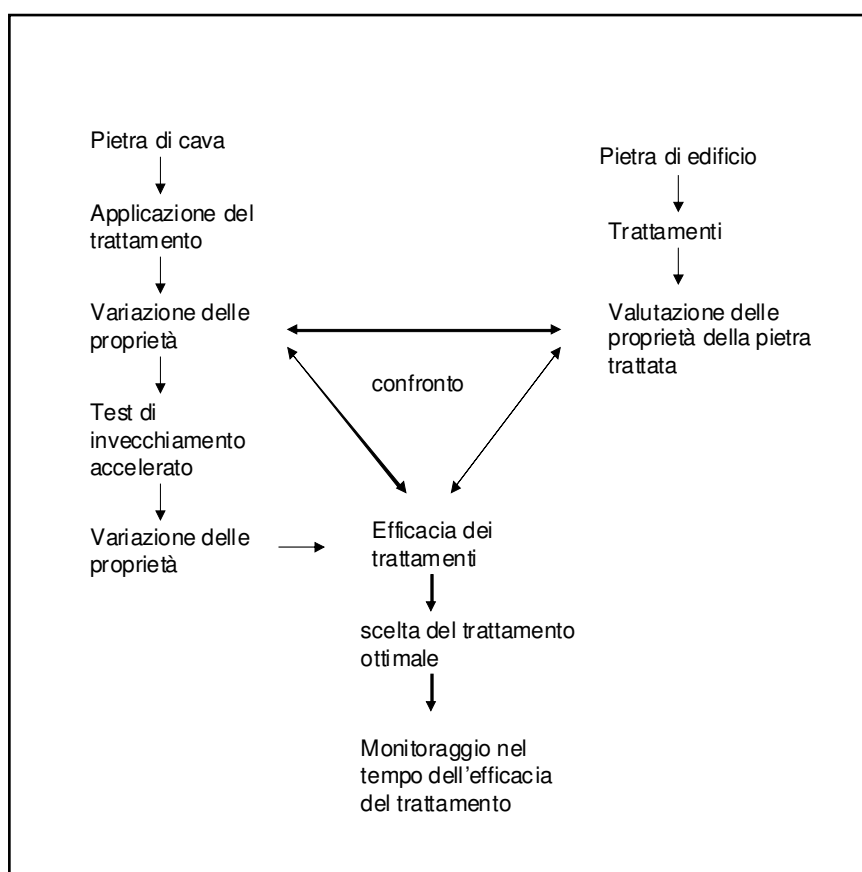


Figura 3.1 – Schema delle metodologie per la valutazione dell'efficacia dei trattamenti (Galan & Carratero, 1994).

3.8 INTERVENTI CONSERVATIVI SUL TUFO GIALLO NAPOLETANO

In materiali ad elevata porosità quale ad esempio il TGN gli interventi conservativi risultano particolarmente problematici e complessi.

Il problema del “restauro” delle superfici in TGN è stato in passato risolto attraverso la semplice sostituzione dei conci, vista l’ampia disponibilità del materiale ed i suoi bassi costi. Un esempio è rappresentato dai lavori di restauro cui è stato sottoposto Castel dell’Ovo agli inizi degli anni ’60. I lavori riguardarono inizialmente la ricostruzione degli spigoli di nord-ovest ed il fortino d’avangressio (Caniglia Rispoli, 1970). A questi seguì un intervento decennale finalizzato al recupero del monumento nel suo insieme. Per il ripristino delle superfici lapidee esterne furono utilizzati i blocchi già in opera, rigirati e rilavorati oltre a blocchi di risulta provenienti dalla demolizione di fabbricati. E’ solo a partire dagli anni ottanta che è stato intrapreso un più serio lavoro di ricerca e sperimentazione allo scopo di individuare prodotti capaci di rallentare o addirittura arrestare il processo di degrado (de’ Gennaro et al., 1991).

Aurischio et al. (1981; 1982), hanno sperimentato l’impregnazione del TGN con miscele di monometilmetacrilato (MMA). La polimerizzazione a bassa temperatura di questa miscela dà origine ad un materiale composito avente caratteristiche meccaniche migliori rispetto al materiale tal quale.

Negli ultimi anni la ricerca ha fatto grandi passi in avanti anche se restano ancora da risolvere molti problemi legati alla conservazione di questo materiale.

L’utilizzo di prodotti organici, quali resine acriliche, epossidiche e siliconiche ha mostrato diversi problemi nel trattamento delle pietre; innanzitutto questi prodotti non garantiscono la propria stabilità nel tempo ed in secondo luogo presentano coefficienti di espansione termica piuttosto diversi da quelli delle rocce cui sono applicati: tali variazioni possono generare *stress* localizzati all’interfaccia tra la pietra trattata e non trattata provocando microfratture e disgregazione.

Alcuni prodotti sintetici, quali gli elastomeri fluorurati, tuttavia, hanno mostrato risultati piuttosto soddisfacenti; essi si caratterizzano infatti per l’elevata stabilità chimica, la bassa reattività e le buone proprietà fisico-meccaniche (Granato & Apicella, 1994).

In questi anni è stata inoltre sperimentata una nuova classe di materiali ovvero sistemi polimerici nanocompositi costituiti da polimeri organici alternati a strati inorganici di silicati organomodificati (dello spessore di pochi nanometri; D’Arienzo et al., 2008).

Nel caso specifico del TGN è stata utilizzata una miscela di fluoroelastomeri e polimeri

acrilici, nella quale le proprietà consolidanti dei polimeri acrilici si uniscono alle caratteristiche di stabilità chimica e resistenza degli elastomeri fluorurati. Il risultato del trattamento è la formazione di uno strato piuttosto continuo all'interno del tufo che riveste le pareti interne dei pori riaggregando le particelle e modificando in maniera lieve il colore originario della pietra. Ulteriori indagini si rendono necessarie per verificare la durata nel tempo e le potenziali proprietà antibatteriche di questo tipo di trattamento.

La polimerizzazione *in situ* di monomeri rappresenta oggi una valida alternativa alle modalità di trattamento finora utilizzate (pipetta, spray, immersione etc.; Vicini et al., 1999; 2001); la profondità di penetrazione è incrementata dall'introduzione di monomeri e dalla successiva polimerizzazione.

La polimerizzazione *in situ* ad esempio, con poliuretano-urea sul TGN fornisce una buona protezione all'acqua e riduce la polverizzazione senza occludere completamente la porosità (Cocca et al., 2005).

Anche la “polimerizzazione frontale”, sperimentata in laboratorio, su provini di TGN (Mariani et al., 2008) ha mostrato dei vantaggi per quel che riguarda la profondità di penetrazione che è risultata maggiore di quella ottenuta con la classica tecnica di consolidamento con soluzioni polimeriche; i monomeri corrispondenti si caratterizzano infatti per la bassa viscosità e per essere costituiti da molecole di dimensioni inferiori che permettono una penetrazione più profonda. Tuttavia anche questa tecnica presenta dei limiti non sottovalutabili quali i cambiamenti di colore indotti nella pietra dal consolidante e la differenza tra i coefficienti di espansione termica di substrato e polimeri. Ciò preclude ovviamente l'utilizzo di questi prodotti in tutti quei casi in cui la pietra è utilizzata facciavista in monumenti di interesse storico-artistico. Inoltre l'attuazione in sito di tale tecnica risulta problematica a causa delle pressioni e delle temperature necessarie.

Nonostante i progressi ed i confortanti risultati raggiunti nel corso degli ultimi anni non esiste attualmente un prodotto “ideale” e cioè che unisca il potere consolidante a quello protettivo, e il cui effetto sia allo stesso tempo impercettibile da un punto di vista estetico (cioè non comporti nella pietra alterazioni cromatiche) e duraturo.

3.9 INTERVENTI CONSERVATIVI SULLA PIETRA DI VICENZA

La PV è stata ampiamente utilizzata nei secoli passati grazie soprattutto alla sua facile lavorabilità (Rodolico, 1953; Cornale & Rosanò, 1994). Ha avuto grande diffusione in tutta l'area delle Venezie, ed è stata utilizzata soprattutto nei giardini, per la realizzazione di statue allegoriche o mitologiche, vasi, balaustre, scalinate e fastigi nelle aristocratiche ville venete e successivamente negli interventi di sostituzione e restauro del XIX secolo.

Il degrado che affligge queste pietre è piuttosto caratteristico e legato all'elevata porosità ed all'eterogeneità (Marchesini et al., 1972) del materiale, nonché alla sua collocazione in opera (cfr. cap. 3).

Come testimoniato da precedenti studi, quali ad esempio quelli relativi al degrado delle statue del Prato della Valle a Padova (De Vecchi & Zulian, 1990) o di quelle del parco di Villa Manin di Passariano (UD; AA.VV., 1997), la tipologia e l'intensità del degrado variano fortemente a seconda che gli elementi in questione siano esposti all'azione diretta degli agenti atmosferici (irraggiamento, acque piovane) o che siano parzialmente protetti (da vegetazione, tettoie).

In generale è stato osservato che la collocazione in contesti ricchi di vegetazione, unitamente alle caratteristiche intrinseche determina nella Pietra di Vicenza forme di degrado caratterizzate soprattutto da attacco biologico, croste nere, scagliature ed erosione superficiale.

Il degrado spesso spinto di tale materiale ha reso e rende necessari interventi di restauro e/o manutenzione che però, non sempre sono stati documentati.

Gli interventi di manutenzione avvenuti in passato hanno in molti casi previsto l'utilizzo di ossalati di calcio e sostanze organiche (Biscontin, 1978).

Negli anni, '60 ad esempio, sono stati di frequente utilizzati impasti cementizi per stuccare le discontinuità e come malta di allettamento tra conci; si tratta tuttavia di materiali altamente incompatibili con la pietra la cui presenza costituisce ulteriore elemento di criticità (Biscontin et al., 1997).

Gli interventi più comuni su PV consistono comunque nella rimozione dei biodeterigeni con metodi meccanici e successiva applicazione di biocida. Esistono tuttavia casi particolari legati alla presenza di una specifica tipologia di licheni (endolitici) che richiede operazioni di intervento mirate.

Un esempio significativo di intervento di restauro effettuato sulla PV è quello compiuto nel 1996 su parte del corredo scultoreo del parco di Villa Manin, un caso emblematico di una delle situazioni che accomuna le sculture delle ville venete.

Il parco di Villa Manin, analogamente ad altri giardini settecenteschi veneti presenta una notevole ricchezza di elementi scultorei interessati da estese colonizzazioni biologiche, diversificate a seconda della collocazione. Gli interventi di recupero hanno previsto la rimozione meccanica di alcune colonizzazioni (licheni epilitici) coadiuvata dall'utilizzo di biocida (fig.3.2).



Figura 3.2 – Rimozione di alghe e licheni dal basamento (foto Esedra da Scannerini & V.Heuvel, 1997).

Il restauro ha inoltre comportato la rimozione di croste nere ed operazioni di incollaggio, stuccatura ed integrazioni. Si è poi ricorso all'utilizzo di un protettivo per limitare la penetrazione d'acqua all'interno della porosità della pietra previa riduzione della quantità di sali presenti ove necessario. Si tratta in ogni caso di interventi reversibili e di breve durata (circa 5 anni) ai quali devono far seguito interventi di manutenzione ordinaria (Nimis & Salvadori, 1997).

4 METODOLOGIE

La conoscenza dei materiali e della loro risposta ai fenomeni di degrado è una premessa indispensabile alla scelta dell'intervento conservativo. Partendo da tali premesse prima di procedere al consolidamento i materiali in esame sono stati sottoposti ad una dettagliata caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica.

In questo capitolo sono dunque illustrate le procedure seguite nella fase preliminare di preparazione dei campioni.

E' inoltre descritta la strumentazione e le metodologie utilizzate per la caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica dei campioni, nonché le proprietà fondamentali dei prodotti utilizzati per il consolidamento e la protezione del TGN e della PV.

I due litotipi sono stati trattati utilizzando consolidanti e protettivi forniti da aziende specializzate nella sperimentazione e nella commercializzazione di prodotti per il trattamento dei materiali lapidei:

- Fila Industria Chimica S.P.A.– S. Martino di Lupari (PD) - www.filachim.com;
- Tenax – Volargne (VR) – www.tenax.it;
- Geal S.r.l.– Agliana (PI) – www.geal-chim.it;
- Remmers – Löningen – www.remmers.de.

Le prove di laboratorio di seguito descritte sono state eseguite a monte ed a valle dei trattamenti conservativi in conformità con le normative vigenti (Normal, UNI EN).

4.1 CAMPIONATURA

Il TGN utilizzato nella presente tesi è stato prelevato in località Chiaiano, nella zona nord occidentale di Napoli, presso la cava “Edificante” (fig. 4.1).

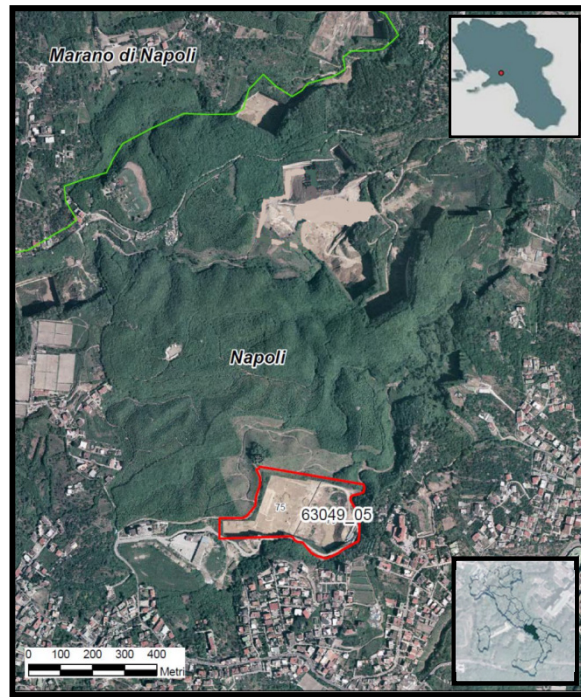


Figura 4.1 – Ubicazione della cava utilizzata per la campionatura del TGN (ortofoto PRAE).

La cava (fig. 4.2), le cui caratteristiche tecniche sono riportate nella scheda del PRAE (fig. 4.3), è coltivata su fronte unico: questo ha consentito il campionamento da un singolo orizzonte stratigrafico, così da garantire l’omogeneità litologica e composizionale del materiale.

La pietra di Vicenza proviene dalle cave di Nanto (fig. 4.4), ubicate sui colli Berici, ed è stata fornita dalla Ditta “Marmi Sgambaro SNC” di S. Martino di Lupari (PD).



Figura 4.4 – Cava in galleria della PV, Nanto (VI).

4.2 CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA

La determinazione della composizione chimica, mineralogica e petrografica rappresenta la prima fase nella caratterizzazione di un materiale; essa consente di ottenere preziose informazioni sulle caratteristiche composizionali, tessiturali e strutturali del materiale investigato. Inoltre nel caso di materiali sottoposti a trattamenti conservativi e/o protettivi fornisce informazioni sugli effetti indotti dal trattamento e più precisamente sulla capacità di penetrazione, di distribuzione del prodotto e sulla sua interazione con le fasi mineralogiche presenti.

4.2.1 DIFFRATTOMETRIA A RX (XRPD) SU POLVERI

La determinazione, sia qualitativa che quantitativa, delle fasi mineralogiche presenti è stata effettuata su polveri.

I campioni di roccia sono stati polverizzati a mano, previa rimozione di eventuali patine di alterazione presenti, utilizzando un mortaio d’agata. Alla polvere così ottenuta, considerata rappresentativa della roccia in *toto*, è stato aggiunto il 20% in peso di α - Al_2O_3 , 1 μm , (Buehler Micropolish), quale *standard* interno.

La determinazione, sia qualitativa che quantitativa, delle fasi mineralogiche presenti è stata effettuata su polveri.

I campioni di roccia sono stati polverizzati a mano, previa rimozione di eventuali patine di alterazione presenti, utilizzando un mortaio d'agata. Alla polvere così ottenuta, considerata rappresentativa della roccia in *toto*, è stato aggiunto il 20% in peso di α - Al_2O_3 , 1 μm , (Buehler Micropolish), quale standard di riferimento per il raffinamento dei parametri.

Le polveri sono poi state micronizzate utilizzando un micronizzatore Mc Crone "Micronising Mill" con cilindri d'agata (fig. 4.5) in umido (*wet grinding*) per tempi di 15 minuti; tale procedura consente di ottenere polveri di granulometria inferiore ai 5 μm , condizione che consente in fase di acquisizione degli spettri RX di ovviare a problemi quali statistica delle particelle, estinzione primaria, microassorbimento e, soprattutto, fenomeni di orientazione preferenziale (Bish & Chipera, 1988; Klug e Alexander, 1974).



Figura 4.5 – Micronizzatore Mc Crone "Micronising Mill" (a sinistra) e cilindri d'agata (a destra).

Le analisi diffrattometriche sono state effettuate utilizzando un diffrattometro automatico Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60 per analisi quantitative con X'celerator e unità MPD PW 3710 (fig.4.6).



Figura 4.6 – Diffrattometro a RX Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60.

Le condizioni operative per l'acquisizione dei pattern di diffrazione i sono state:

- radiazione $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA;
- Intervallo 2θ da 4 a 70° , *step size* = $0,020^\circ 2\theta$;
- Tempi di conteggio pari a 60 sec *time per step*.

L'acquisizione e l'interpretazione dei dati avviene rispettivamente attraverso *software* Panalytical X'Pert Data Collector e X'pert Highscore Plus (fig. 4.7).

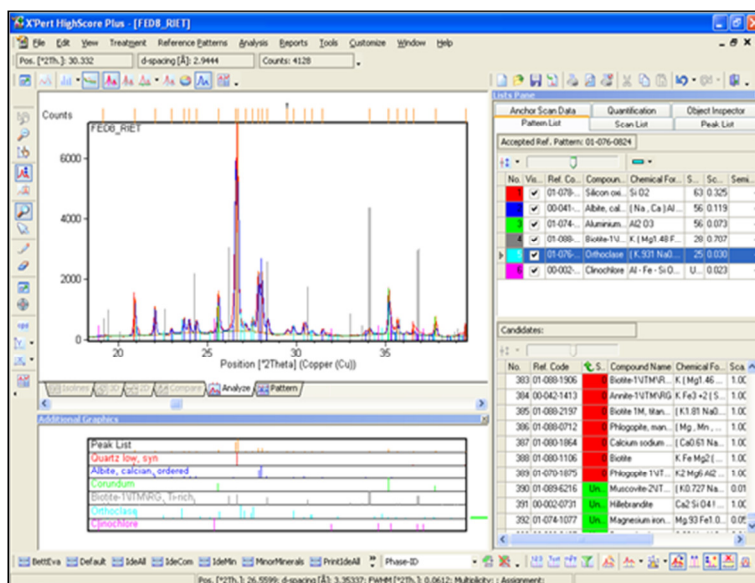


Figura 4.7 – Schermata del *software* X'Pert Highscore Plus 2.2.

L'analisi mineralogica quantitativa è stata realizzata usando la tecnica "Reference Intensity Ratio" (RIR - Chipera e Bish, 1995).

Il metodo RIR rappresenta un'evoluzione della tecnica dello standard interno proposta da Chung (1974) e del metodo "matrix-flushing" per l'analisi quantitativa di composti a più componenti, sviluppato da Bish e Chipera (1988).

La RIR si riferisce al rapporto tra l'area integrata di un dato riflesso di un minerale puro e quella del riflesso più forte di uno standard interno (α -Al₂O₃) in una miscela al 50%.

In accordo con Chung (1974), la percentuale in peso del componente X in una miscela è data da: $X_i = X_c I_i / K_i I_c$ dove X_c è la percentuale dello standard interno, K_i è la RIR del riflesso considerato, I_i è l'area integrata dello stesso riflesso e I_c è l'area integrata dell' α -Al₂O₃.

Bish e Chipera (1988) hanno applicato il metodo a miscele naturali contenenti feldspati e zeoliti, migliorando la metodologia includendo la minimizzazione degli effetti dovuti alla variabilità di composizione chimica ed all'orientazione preferenziale dei feldspati.

Ulteriori correzioni sono state introdotte per minimizzare l'effetto di sovrapposizione di picchi.

4.2.2 FLUORESCENZA A RX (XRF)

La spettrometria per fluorescenza a raggi X consente di ottenere una stima della percentuale in peso di 10 elementi maggiori (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e di 11 elementi in tracce (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sc, V, Cr, Ba, Cu e Zn), così come descritto da Melluso et al., (2005). A tal fine il campione (circa 3 grammi) è stato finemente polverizzato utilizzando un'apparecchiatura Mc Crone "Micronising Mill" con cilindri d'agata per tempi di 15 minuti. Per eliminare l'acqua igroscopica il campione è stato poi posto in forno a 110°C per 48h. Alla polvere risultante è stato aggiunto alcool polivinilico al 10% nella proporzione di 1 cc di alcool per 4 g di polvere; il composto è stato essiccato in stufa a 50°C per 48h. Una volta essiccata la polvere è stata recuperata e trasferita su un supporto metallico riempito per circa $\frac{1}{2}$ da acido borico granulare.

Infine mediante pressa è stata applicata al campione una pressione di 18 atmosfere per venti secondi.

La preparazione e l'analisi del campione è stata effettuata presso il Centro di Servizio Interdipartimentale per le Analisi Geomineralogiche (CISAG) dell'Università degli Studi di Napoli.

Gli elementi, maggiori e minori, sono stati determinati in spettrometria di fluorescenza raggi X con uno spettrometro automatico Panalytical Axios equipaggiato di tubo al W e gestito dal software Super Q 4.0J.L (fig. 4.8).



Figura 4.8 – Spettrometro automatico Panalytical Axios.

I dati sono stati corretti per l'effetto di deriva e fondo.

L'accuratezza analitica è intorno a $\pm 1\%$ per SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , K_2O e MnO ; $\pm 4\%$ per MgO , Na_2O e P_2O_5 .

L'accuratezza delle misure per gli elementi in traccia è circa $\pm 2\div 3\%$ a 1000 ppm, e $\pm 5\div 10\%$ a 100 ppm, e $\pm 10\div 20\%$ a 10 ppm.

I limiti di rilevabilità sono circa 3 ppm per la maggior parte degli elementi in traccia analizzati.

4.2.3 CALCINAZIONE (LOI)

La calcinazione, detta anche perdita al fuoco o LOI (*Loss on ignition*) è la riduzione di peso che si verifica a causa della perdita di acqua e di anidride carbonica in un campione quando questo viene sottoposto a riscaldamento. Per misurare la perdita in peso, rappresentata dal contenuto in elementi volatili della roccia (H_2O e CO_2), una quantità nota di campione viene posta in un forno a muffola, all'interno di un crogiuolo di ceramica (anch'esso preventivamente pesato e portato a peso costante), ad una temperatura di $1000\text{ }^\circ\text{C}$ per circa 2h

Il campione viene poi fatto raffreddare in essiccatore e pesato; tale operazione viene ripetuta fino al raggiungimento del peso costante.

4.2.4 CALCIMETRIA

La calcimetria consente di determinare il contenuto di carbonati mediante attacco con acido cloridrico del campione e successiva misura della CO₂ sviluppata.

Secondo quanto previsto dalla Normal 32/89, il campione viene macinato fino a passare completamente al setaccio di 63 µm, quindi essiccato in stufa a 60 ± 5°C fino al raggiungimento della massa costante e successivamente raffreddato in un essiccatore prima della pesata.

Il calcimetro di Dietrich-Frühling, impiegato per questa determinazione, è costituito da una buretta di raccolta dei gas, della capacità di 200 ml, e da un serbatoio, montato parallelamente ad essa ed aperto superiormente, la parte inferiore del quale è collegata, tramite un tubo flessibile, con la parte inferiore della buretta (fig. 4.9).

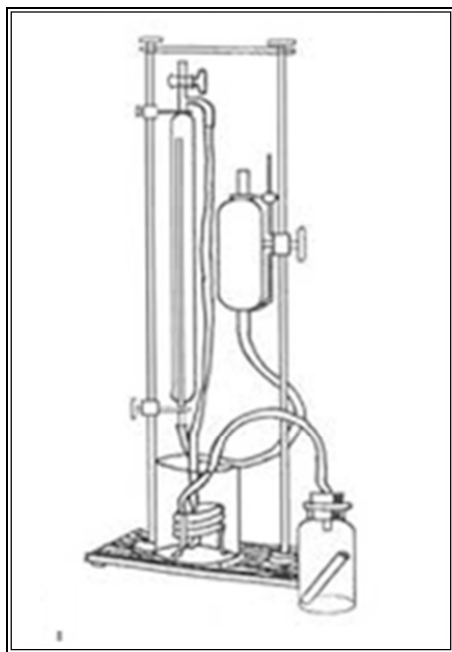


Figura 4.9 – Schema dell'apparecchiatura per il metodo di Dietrich-Frühling.

La sommità di quest'ultima è messa in comunicazione da un tubo di gomma con una beuta entro la quale viene posto 1 g ± 0,2 mg di campione ed una provetta contenente la soluzione acida. Rovesciando la provetta si provoca la reazione di sviluppo della CO₂ ($\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) la quale passa dalla beuta alla buretta

determinando l'abbassamento della colonna d'acqua in essa contenuta: la pressione dei gas è quindi portata ad eguagliare la pressione atmosferica abbassando allo stesso livello d'acqua della buretta quella del serbatoio.

Per calcolare il volume di CO₂, espresso in percentuale in massa alla prima cifra decimale, si applica la formula:

$$\% CO_2 = \frac{7,0573 \cdot 10^{-2}}{M_c T} [(V_1 - V_0)(P - P_{H_2O}) + P V_{ass}]$$

dove:

V_0 è il volume del gas sviluppato in assenza del campione (ml);

V_1 è il volume di gas sviluppato dal campione (ml);

T è la temperatura ambiente (K);

P è la pressione barometrica ambientale (mm Hg);

P_{H_2O} è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura T (mm Hg);

M_c è la massa del campione (g);

V_{ass} è il volume di CO₂ rimasto assorbito nel reattivo (ml).

Nel caso di materiale contenente solo calcite il corretto uso del calcimetro consente ottime determinazioni quantitative. Quando però la sostanza da analizzare contiene calcite e dolomite la reazione si svolge rapidamente finché si scioglie gran parte della calcite e prosegue poi lentamente. Risulta pertanto difficile stimare con esattezza con questo metodo la quantità dei due carbonati qualora presenti contemporaneamente in una miscela (Jobstraibizer, 1970).

4.2.5 MICROSCOPIA OTTICA

Le principali caratteristiche litologiche e mineralogiche del TGN e della PV sono state effettuate osservando sezioni sottili ottenute dal materiale proveniente da cava, in microscopia ottica

Per la caratterizzazione litologico-strutturale e composizionale è stato utilizzato un microscopio binoculare Leica Wild MZ 8.

Per la realizzazione delle sezioni sottili il campione di roccia prelevato in campagna è stato in primo luogo ridotto di dimensioni tramite taglio con tagliatrice a disco diamantato.

I campioni di roccia risultanti sono stati lucidati con lappatrice a piatto orizzontale con dischi smeriglianti, incollati sul vetrino tramite utilizzo di resina epossidica bicomponente (Araldit) e lasciati a polimerizzare per almeno 24 h.

L'eccesso di spessore della roccia è stato eliminato attraverso un retro-taglio, e successivamente è stata eseguita l'affinatura micrometrica al fine di ridurre ulteriormente lo spessore della roccia fino a circa 80 μm . Entrambe le operazioni sono state eseguite con macchina petrografica per sezioni sottili Petrothin della Buheler utilizzando nel primo caso il disco diamantato, nel secondo la mola a tazza diamantata. Infine è stata effettuata la lucidatura su lappatrice a piatto orizzontale per ottenere delle sezioni sottili lucide dello spessore pari a circa 5 μm .

4.2.6 OSSERVAZIONI AL S.E.M. (MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE)

Le osservazioni microscopia elettronica forniscono preziose informazioni sulla composizione del materiale e sulla sua struttura, sull'eventuale presenza di forme di degrado e, nel caso di campioni sottoposti a trattamenti conservativi, sulla distribuzione e sulla profondità di penetrazione del prodotto utilizzato.

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) permette di ottenere, da un opportuno campione, immagini tridimensionali ad alta risoluzione ($\sim 100 \text{ \AA}$) mediante la scansione di un fascio di elettroni in una piccola area del campione in esame. Gli elettroni primari (0.5-30 kV), interagendo con la superficie generano molti elettroni secondari di energia più bassa. L'intensità di questi elettroni secondari è ampiamente governata dalla topografia superficiale del campione.

La presenza di zone chiare e scure, che conferiscono tridimensionalità all'immagine, è prodotta dal maggior numero di elettroni secondari che fuoriescono dalle zone più superficiali rispetto a quelli delle zone più interne.

Un'immagine della superficie del campione può essere perciò ricostruita misurando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione. Un'alta risoluzione spaziale è possibile poiché gli elettroni primari possono essere focalizzati in un punto con dimensioni inferiori a 10 nm. La maggiore sensibilità alla superficie più esterna ($< 5 \text{ nm}$) viene raggiunta usando bassa intensità del fascio primario ($< 1 \text{ keV}$). Oltre agli elettroni secondari vengono generati anche elettroni retrodiffusi (*backscattered*) e vengono prodotti raggi X nell'interazione

del fascio primario con il campione. L'intensità degli elettroni retrodiffusi può essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti nel volume di campione che ha interagito con gli elettroni primari e quindi possono essere fornite indicazioni qualitative di composizione elementale.

Le analisi sono state effettuate in parte presso il Centro di Servizio Interdipartimentale per Analisi Geomineralogiche (CISAG) utilizzando un'apparecchiatura Jeol JSM 5310 corredata di sistema di microanalisi EDS (*Energy dispersive X-Ray Spectroscopy*) della Oxford Inca (fig. 4.10).



Figura 4.10 – Jeol JSM 5310 e Oxford INCA (CISAG).

I campioni sottoposti ad analisi sono stati preventivamente incollati su opportuni supporti metallici e quindi metallizzati con un metallizzatore (sputter) ad oro Agar Auto Sputter Coater mod. 108A, così da garantirne la conducibilità elettrica.

Al microscopio elettronico è abbinato un sistema EDS (Spettrometro a Dispersione di Energia) capace di determinare la composizione chimica, sia in termini qualitativi che quantitativi, degli elementi presenti nella regione osservata.

Per poter eseguire l'analisi chimica quantitativa X-EDS, cioè utilizzando un rivelatore a dispersione di energia, i campioni devono essere adeguatamente lucidati e metallizzati a grafite; i risultati sono ottenuti per confronto con standard internazionali certificati.

Un altro *set* di indagini è stato effettuato presso l'Istituto ICIS del C.N.R. di Padova che dispone di una strumentazione integrata FEG-ESEM-EDS-TSL EBSD, modello FEI Quanta 200 F, cui è associato il software di raccolta dati OIM (fig. 4.11).

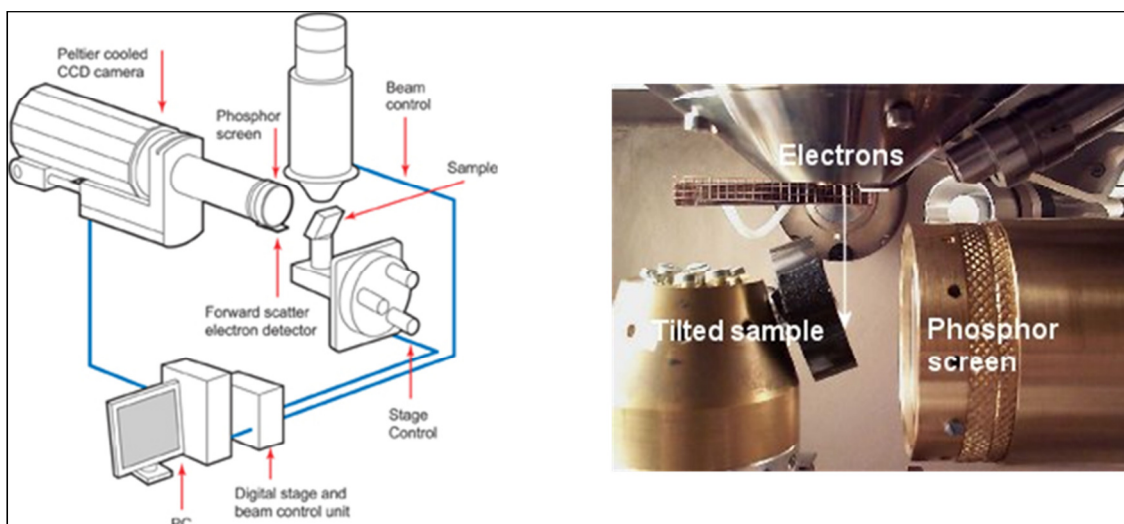


Figura 4.11 – Microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 (sinistra) e particolare della camera interna (destra; ICIS).

Questo strumento, che è una versione ad elevate prestazioni del più comune SEM-EDS, è un microscopio elettronico con sorgente ad emissione di campo FEG (*Field Emission Gun*) di tipo Schottky, equipaggiato con una serie di detector per le analisi morfologiche, microstrutturali e composizionali. In particolare è costituito da un detector SE (elettroni secondari) modello Everhart Thornley per la raccolta di immagini topografiche ad alta risoluzione, in alto vuoto, basso vuoto e in modalità ambientale; da un detector BSE (*Back Scattered Electron*) per immagini ad alta risoluzione del contrasto atomico medio; e da un detector a stato solido multicanale di tipo EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) modello Pegasus 2000, raffreddato con criostato ad azoto liquido, per le indagini chimiche semiquantitative e in grado di lavorare anche in modalità ESEM.

Le analisi ESEM-EDS-EBSD sono state condotte utilizzando sezioni lucide di tipo NorMal 14/83, rese conduttive al fine di evitare l'accumulo di cariche elettriche in superficie.

Per le osservazioni in basso vuoto il campione viene fissato alla superficie del portacampione con un nastro conduttore di alluminio o con colla d'argento, riducendo così gli effetti delle cariche elettrostatiche.

4.2.7 EBSD

L'EBSD (*Electron BackScatter Diffraction*) è una tecnica utilizzata per la caratterizzazione, a scala nanometrica, delle fasi cristalline presenti nelle rocce e può essere particolarmente utile nello studio del degrado e delle successive trasformazioni che avvengono nei materiali in opera.

La diffrattometria di elettroni retrodiffusi è una tecnica analitica che utilizza la microscopia elettronica a scansione (SEM) per ottenere informazioni cristallografiche da campioni di roccia.

Il sistema di acquisizione dell'EBSD è costituito da una videocamera CCD e da un sistema di elaborazione dell'immagine. Un fascio di elettroni colpisce il reticolo cristallino di un campione, tiltato di 70° rispetto all'orizzontale; in questo modo la superficie è normale al fascio di elettroni, ovvero nella posizione ottimale per l'analisi della microstruttura con elettroni retrodiffusi. Il segnale diffratto viene raccolto su uno schermo fluorescente al fosforo e visualizzato da una videocamera a bassa illuminazione (fig 4.12).

Il risultato è una serie di linee, dette linee di Kikuchi, che danno origine a *pattern* caratteristici di ciascun minerale, in quanto proiezioni dei piani reticolari del cristallo.



Figura 4.12 – Schema di un sistema EBSD (a sinistra) e particolare del campione tiltato, dell'area sorgente del fascio e dello schermo al fosforo per l'acquisizione del segnale diffratto (a destra).

La qualità dei *pattern* è fortemente condizionata dalla superficie del materiale in esame. Per questo motivo una fase estremamente importante e delicata è la preparazione del campione. Per questo motivo delle porzioni (1 cm di lato e 0,5 cm di spessore) di TGN e PV sono state inglobate in resina termoindurente bicomponente, STRUERS EPOFIX

RESIN. Le superfici sono state levigate mediante carburo di silicio (180 μm) e poi lucidate utilizzando una lappatrice STRUERS DAP-7/PEDEMIN- 2. Sono stati utilizzati dischi di carta abrasiva a granulometria via via più fine (15-9-6-3 μm) in getto continuo d'acqua, fino a portare in superficie il frammento da osservare. I campioni sono stati ulteriormente lucidati con sospensione di allumina da 1 e 0,3 μm ed infine con silice colloidale.

4.3 CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA

I materiali lapidei posti in opera sono sottoposti a sollecitazioni di tipo chimico, fisico e meccanico; tali fattori possono compromettere in modo irreversibile la pietra apportando, di conseguenza gravi danni al manufatto.

E' dunque fondamentale che il materiale possenga specifiche proprietà tecniche (variabili in funzione della destinazione d'uso) e che queste possano essere determinate in modo univoco e quantitativo.

A tal fine il materiale è stato sottoposto ad una serie di *test* di laboratorio per la determinazione delle principali proprietà fisico-meccaniche; le prove, di tipo distruttivo e non-distruttivo, sono state eseguite secondo normative tecniche (UNI e NORMAL) redatte da commissioni del C.N.R e da uno specifico Comitato tecnico (CEN TC 246 – *Natural Stone*).

4.3.1 PESO SPECIFICO APPARENTE

Il peso specifico apparente (o peso di volume), espresso in Kg/m^3 è dato dal rapporto tra la massa del campione secco ed il suo volume totale (scheletro solido + pori).

La misura è stata effettuata su 30 campioni di forma cilindrica aventi diametro pari a circa 2,5 cm ed altezza inferiore a 3 cm.

I campioni, ottenuti mediante utilizzo di un trapano a colonna (fig. 4.13) , sono stati lavati ed essiccati ad una temperatura di $70(\pm 5)$ °C fino al raggiungimento della massa costante cioè fino a quando la differenza tra due pesate successive è risultata essere inferiore allo 0,1% della massa del provino.

Il volume totale (o apparente) è stato calcolato determinando le dimensioni del provino attraverso un calibro. L'accuratezza della misura è del $\pm 5\%$.



Figura 4.13 – Trapano a colonna per ottenere provini cilindrici utilizzati per le misure di porosità aperta.

Il volume totale (o apparente) è stato calcolato determinando le dimensioni del provino attraverso un calibro. L'accuratezza della misura è del $\pm 5\%$.

Il peso di volume è stato calcolato mediante la formula:

$$\gamma = \frac{P}{V}$$

dove:

P è la massa del campione secco, espressa in Kg;

V è il volume del campione, comprensivo di pori, espresso in cm^3 .

4.3.2 PESO SPECIFICO REALE E POROSITA' APERTA

Il materiale (tal quale e trattato) è stato sottoposto a misure del peso specifico reale e della porosità aperta

Il peso specifico reale, espresso in Kg/m^3 , è dato dal rapporto tra la massa del campione secco ed il volume della sola parte solida.

La misura, eseguita sugli stessi campioni su cui è stato precedentemente determinato il peso specifico apparente, è stata effettuata avvalendosi di un picnometro ad elio (Multi Volume Pycnometer 1305 Micromeritics, con un'accuratezza di $\pm 0,1-0,2\%$; fig. 4.14).



Figura 4.14 – Picnometro ad elio Micromeritics 1305 utilizzato per la determinazione della porosità aperta.

Tale strumento è costituito da una prima camera di volume noto (35 cm^3) in cui viene alloggiato il campione e da una seconda camera in comunicazione con la prima. La prima camera viene pressurizzata con elio. Il gas viene poi fatto espandere nella seconda camera; l'espansione determina una caduta di pressione. I valori di pressione registrati prima e dopo l'espansione consentono di determinare il volume del campione e quindi la sua densità reale.

L'utilizzo dell'elio, come fluido di misura, garantisce un'elevata accuratezza, date le piccole dimensioni degli atomi, che riescono a penetrare in pori ed in interstizi delle dimensioni di 0.25 nm di diametro.

Le misure del volume apparente e di quello reale hanno poi consentito di calcolare la porosità aperta.

La porosità aperta tiene conto esclusivamente dei pori comunicanti con l'esterno della roccia Il suo valore, espresso in percentuale, è dato dalla seguente formula:

$$n = \frac{\gamma - \gamma_s}{\gamma} \cdot 100$$

dove:

γ è il peso specifico apparente della roccia, espresso in kN/m^3 ;

γ_s è il peso specifico reale della roccia, espresso in kN/m^3 .

4.3.3 POROSIMETRIA A MERCURIO

Le caratteristiche tessiturali e porosimetriche di un materiale regolano la circolazione dei fluidi all'interno del materiale dettando i tempi e le modalità di alterazione.

Lo studio di tali caratteristiche si rivela quindi particolarmente importante, in quanto consente di prevedere la risposta del materiale ai processi di degrado e di pianificare pertanto le strategie degli interventi di conservazione.

Tali misure porosimetriche sono state effettuate sia sul materiale tal quale che su quello trattato, così da valutare come i trattamenti possono incidere sulla porosità e più in generale sulla distribuzione dei pori.

La porosimetria a mercurio (MIP) è una delle tecniche più utilizzate in quanto consente di determinare sia il volume (porosità effettiva) che la distribuzione dimensionale dei pori (mesopori $0.0037 < r < 150 \mu\text{m}$, Manganelli Del Fa, 2002).

Il metodo si basa sul principio di intrusione del mercurio, nonché della sua capacità di comportarsi come liquido “non bagnante” (cioè con un angolo di contatto $>90^\circ$). L'imposizione di una pressione esterna in grado di superare la pressione capillare (funzione delle dimensioni e del raggio dei pori) consente al liquido di penetrare nei pori più piccoli. La relazione tra pressione e raggio dei pori è espressa dalla relazione di Washburn:

$$P = 2\gamma\cos\theta / r$$

dove:

P è la pressione assoluta esercitata (N/m^2)

γ è la tensione superficiale del mercurio (N/M)

θ è l'angolo di contatto del sistema mercurio/aria

R è il raggio dei pori (μm)

Lo strumento si compone di quattro parti (fig. 4.15): dilatometro, autoclave, pompa+moltiplicatore di pressione e sistema di elaborazione dati; il campione viene pesato ed introdotto in un dilatometro, il quale a sua volta viene collegato ad un sistema di vuoto per l'allontanamento dei gas contenuti all'interno dei pori. Il dilatometro viene quindi riempito con mercurio, riportato a pressione ambiente e posto nell'autoclave. Per mezzo della pompa a pressione e del moltiplicatore di pressione, la pressione nell'autoclave (riempita con olio) viene innalzata e la variazione del livello del mercurio nel dilatometro trasmessa ad un sistema di elaborazione dati. Tale variazione è direttamente proporzionale al volume dei pori riempiti essendo nota sia la sezione del dilatometro che il peso del campione introdotto.

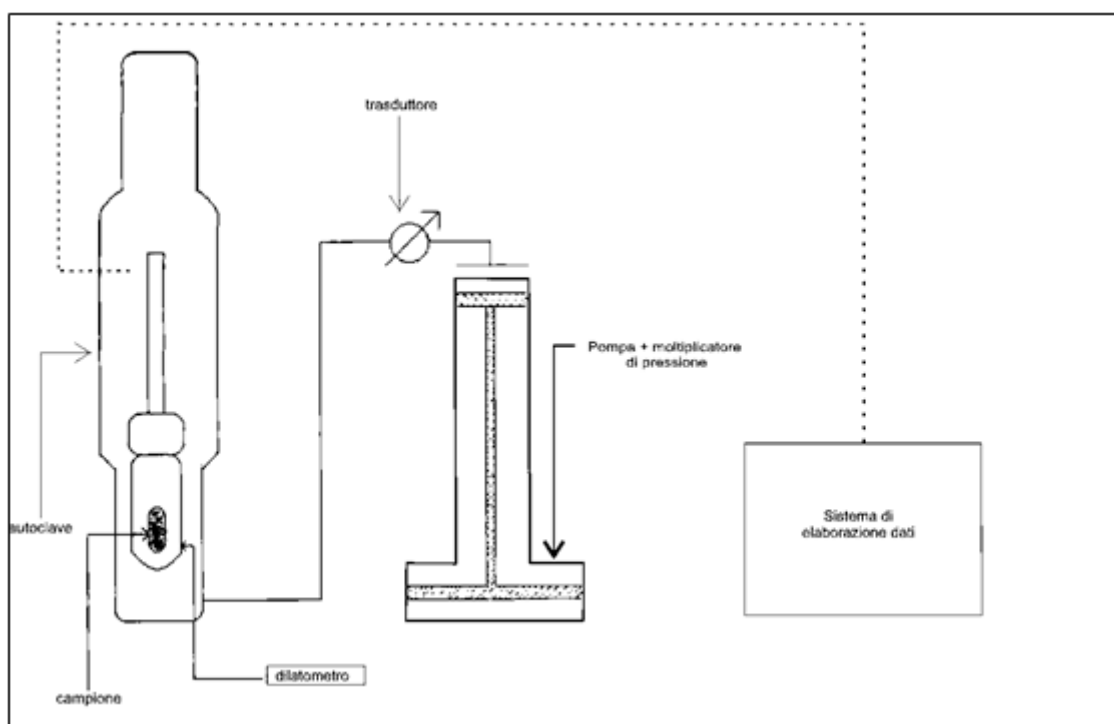


Figura 4.15 – Schema di un porosimetro a mercurio.

I dati ottenuti possono essere utilizzati per la costruzione di un grafico in cui viene riportato il volume dei pori intrusi in funzione di r , da cui si ricava l'istogramma della distribuzione percentuale dei pori di raggi r e il valore di porosità effettiva.

Il calcolo della distribuzione della dimensione dei pori tramite porosimetria a mercurio è passibile di errori talvolta non indifferenti. Tale metodo, come molti metodi indiretti, si basa infatti su alcune assunzioni e semplificazioni riguardo ad esempio la geometria dei

pori che è in realtà irregolare. Un altro errore in cui si può incorrere è dato dal cosiddetto effetto “collo di bottiglia” il quale determina un dato non reale della percentuale di pori di una determinata dimensione.

Tuttavia fornisce utili indicazioni quantitative sulla macro e meso porosità di un campione in tempi relativamente brevi (Amoroso, 2002).

I porosimetri a mercurio utilizzati sono tre (Thermo Finnigan Pascal 140 240 e 440; fig. 4.16), operano a pressioni massime fino a 400 Mpa e sono in grado di investigare pori di raggio compreso tra 58000 e 1900 nm. I dati sono stati elaborati attraverso il software Pascal che consente di determinare le relazioni intercorrenti tra la pressione applicata dal mercurio ed il volume dei pori (assunti di dimensioni cilindriche) all'interno del campione analizzato



Figura 4.16 – Porosimetri a mercurio Thermo Finnigan 140, 240, 440.

4.3.4 ASSORBIMENTO D’ACQUA PER IMMERSIONE TOTALE (NORMAL 7/81)

Consente di determinare la quantità d’acqua assorbita dal materiale per immersione totale in acqua a pressione atmosferica.

La prova è stata eseguita su provini delle dimensioni 5x5x2 cm (sia sul materiale tale quale che trattato) in accordo con le procedure riportate nel documento Normal 7/81.

I provini (cinque per ciascuna serie) sono stati essiccati in stufa a 60°C fino al raggiungimento della massa costante, cioè fino a quando la differenza tra due pesate successive, a distanza di 24h, non è risultata essere minore dell'0,1% della massa del provino. I provini sono stati quindi immersi in acqua deionizzata, tamponati con un panno umido e pesati con una accuratezza pari a 0,01 g (fig. 4.17).

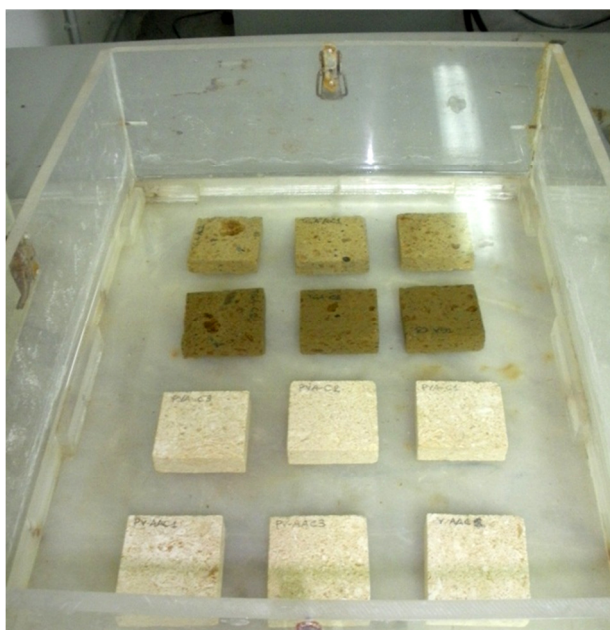


Figura 4.17 – Campioni di TGN e di PV immersi in acqua durante la prova di assorbimento d’acqua per immersione totale.

Al termine di ogni pesata i provini vengono nuovamente immersi in acqua. Nella prima ora, che risulta essere quella decisiva per la definizione della curva di assorbimento, le pesate sono state effettuate ad intervalli di tempo ravvicinati; successivamente sono state effettuate ad intervalli di 24h fino al raggiungimento della massa costante. A questo punto i provini sono stati nuovamente essiccati e pesati per la determinazione del peso finale (M_{of}).

La quantità d’acqua assorbita da ciascun provino al tempo t_i viene espressa in percentuale ed è calcolata dalla formula:

$$\frac{\Delta M}{M} \% = \frac{M_i - M_o}{M_o} \cdot 100$$

dove:

M_i è la massa (g) del campione imbibito d'acqua al tempo t_i ;

M_0 è la massa (g) del campione essiccato.

La media delle misure effettuate per i provini di ciascuna serie è stata riportata in un grafico in funzione del tempo.

E' stata infine calcolata la capacità di imbibizione d'acqua a pressione atmosferica (CI) mediante la formula:

$$CI = \frac{M_{\max} - M_{of}}{M_{of}} 100$$

dove:

M_{\max} è il valore della massa (g) del campione imbibito d'acqua alla fine della prova

M_{of} è la massa (g) del campione essiccato alla fine della prova.

4.3.5 ASSORBIMENTO D'ACQUA PER RISALITA CAPILLARE (NORMAL 11/85)

La prova di assorbimento d'acqua per risalita capillare consente di determinare la quantità d'acqua (g/m^2) assorbita nel tempo t per unità di superficie da un campione la cui base è in contatto con acqua deionizzata.

Il coefficiente di assorbimento capillare è stato calcolato seguendo le procedure riportate nel documento Normal 11/85 su provini delle dimensioni $5 \times 5 \times 2$ cm a monte e a valle dei trattamenti. I provini, cinque per ciascuna serie, sono stati essiccati in stufa a $60^\circ C$ (fino al raggiungimento della massa costante), raffreddati in essiccatore e pesati.

Dopo essiccamento i provini sono posti su un supporto poroso costituito da un pacchetto (dello spessore di 1 cm circa) di fogli di carta per filtrazioni rapide, a loro volta collocati all'interno di una vasca. In quest'ultima viene poi versata acqua deionizzata fino a che la carta risulti completamente imbibita (fig.4.18). L'evaporazione dell'acqua viene evitata munendo il contenitore di coperchio.



Figura 4.18 – Campioni di TGN tal quale e trattati, posti su supporti di carta filtro durante la prova di risalita capillare.

Ad intervalli di tempo, stabiliti in relazione alla porosità del materiale, i provini sono estratti dalla vasca, tamponati con un panno umido e pesati per poi essere nuovamente posti sul supporto di carta.

In questo caso dato l'alto assorbimento dei materiali (TGN e PV) i tempi di misura sono stati molto ravvicinati nella prima ora (1, 3, 5, 10, 15, 30 minuti, 1h) e successivamente eseguiti ad 8h ed a distanza di 24h fino a quando l'assorbimento d'acqua tra due pesate successive non è risultato essere < 1% della massa dell'acqua stessa.

La quantità d'acqua assorbita dal campione per unità di superficie al tempo t_i , M_i è calcolata attraverso la formula:

$$M_i = \frac{m_i - m_0}{S}$$

dove

m_i è la massa del campione bagnato al tempo t_i (g);

m_0 è la massa del campione essiccato (g);

S è la superficie del campione in contatto con il supporto poroso (cm^2); determinata con una precisione del $\pm 5\%$).

I valori medi calcolati per ciascuna serie consentono di costruire la “curva di assorbimento capillare” che esprime la quantità d’acqua assorbita dall’unità di superficie in funzione di \sqrt{t} . Il coefficiente angolare del tratto iniziale rettilineo della curva definisce il coefficiente di assorbimento capillare (CA). Quest’ultimo può essere calcolato per semplificazione attraverso la formula:

$$CA = \frac{M^*}{\sqrt{t^*}} \cdot (\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$$

dove:

M^* è il valore asintotico della quantità d’acqua assorbita dal campione per unità di superficie (g/cm^2)

t^* è l’ascissa del punto di intersezione tra la retta passante per l’asintoto e la tangente al tratto rettilineo della curva ($\text{s}^{1/2}$).

4.3.6 MISURA DELL’INDICE DI ASCIUGAMENTO (NORMAL 29/88)

La determinazione dell’indice di asciugamento consente di misurare la variazione nel tempo del contenuto d’acqua nel materiale a temperatura costante ed in condizioni di umidità relativa; il contenuto d’acqua viene espresso come percentuale rispetto alla massa secca del campione.

La prova segue le indicazioni riportate nel documento NORMAL 29/88 ed è stata eseguita stata eseguita al termine della prova di imbibizione totale sui campioni saturi.

Il campione imbibito d’acqua viene tamponato e pesato. Successivamente il provino viene posto su una rete all’interno di un essiccatore contenente gel di silice la cui temperatura è di circa $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ad intervalli di tempo, coincidenti con quelli fissati per la prova di imbibizione totale (Normal 7/81), il campione viene tolto dall’essiccatore e pesato.

Il procedimento si ripete poi ogni 24h fino a quando non sia verificata la condizione:

$$1,0 \leq \frac{m_0 - m_{i-1}}{m_0 - m_i} \geq 0,90$$

dove:

m_0 è la massa (g) del campione al tempo t_0 (h);

m_{i-1} è la massa (g) del campione al tempo t_{i-1} (h);

m_i è la massa (g) del campione al tempo t_i (h).

A questo punto il campione viene essiccato in stufa a 60 ± 5 °C, fino al raggiungimento della massa costante.

Il contenuto d'acqua residua Q_i del campione al tempo t_i è dato da:

$$Q_i = \frac{m_i - m_{of}}{m_{of}} \cdot 100$$

dove:

Q_i è il contenuto d'acqua al tempo t_i espresso in percentuale rispetto alla massa secca finale;

m_i è la massa (g) del campione al tempo t_i (h);

m_{of} è la massa (g) del campione alla fine della prova di asciugamento.

I valori così ottenuti consentono di costruire la “curva di asciugamento” che esprime il contenuto d'acqua in funzione del tempo.

L'indice di asciugamento (IA) è definito come il rapporto tra l'integrale della curva di asciugamento e il prodotto del contenuto d'acqua iniziale del campione per il tempo finale della prova:

$$IA = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_i) dt}{Q_{max} \cdot t_f}$$

dove:

$f(Q_i)$ è il contenuto d'acqua espresso in percentuale rispetto alla massa secca finale, in funzione del tempo;

Q_{max} è il contenuto d'acqua iniziale espresso in percentuale rispetto alla massa secca finale;

t_f è il tempo finale della prova (h);

t_0 è il tempo iniziale della prova = 0.

L'integrale della curva può anche essere calcolato col metodo di Simpson:

$$\frac{t_f - t_0}{3_n} \cdot [Q_{\max} - Q_f + 2(Q_2 + Q_4 + \dots + Q_{n-2}) + 4(Q_1 + Q_3 + \dots + Q_{n-1})]$$

dove:

Q_{\max} è il contenuto d'acqua al tempo iniziale t_0 espresso in percento rispetto alla massa secca finale;

Q_f è il contenuto d'acqua al tempo finale t_f espresso in percento rispetto alla massa secca finale;

t_0 è il tempo iniziale della prova = 0;

n è il numero degli intervalli stabiliti per il calcolo;

t_f è il tempo finale della prova.

Nel caso di materiali che hanno subito trattamenti conservativi e/o protettivi, il confronto rispetto al materiale tal quale viene effettuato considerando come tempo finale della prova quello necessario al raggiungimento dell'asintoto dei campioni prima del trattamento.

Il numero degli intervalli va scelto in modo che sia verificata la formula:

$$IA \frac{(IA)_n - (IA)_{n-1}}{(IA)_n} \times 100 \leq 5$$

dove:

$(IA)_n$ è l'indice di asciugamento calcolato per n intervalli;

$(IA)_{n-1}$ sono gli indici di asciugamento calcolati per $n-1$ intervalli.

4.3.7 VELOCITA' DI PROPAGAZIONE DEL SUONO (UNI EN 14579)

La prova, eseguita secondo le specifiche Raccomandazioni UNI EN 14579:2005, consente di registrare il tempo che le onde ultrasoniche impiegano nell'attraversare il campione; tale dato è direttamente correlabile alla densità del materiale ed alle eventuali discontinuità presenti al suo interno.

Si tratta di una prova "non distruttiva" e come tale non induce alcuna variazione delle caratteristiche originarie del campione.

La misura è stata effettuata a monte e a valle dei trattamenti su provini cubici aventi lato di 7 cm, utilizzando un'apparecchiatura Ultrasonic Concrete System RCL 34/200 (fig. 4.19) alla quale è stata abbinata una coppia di trasduttori, aventi diametro pari a 30 mm e frequenza di 54 kHz.

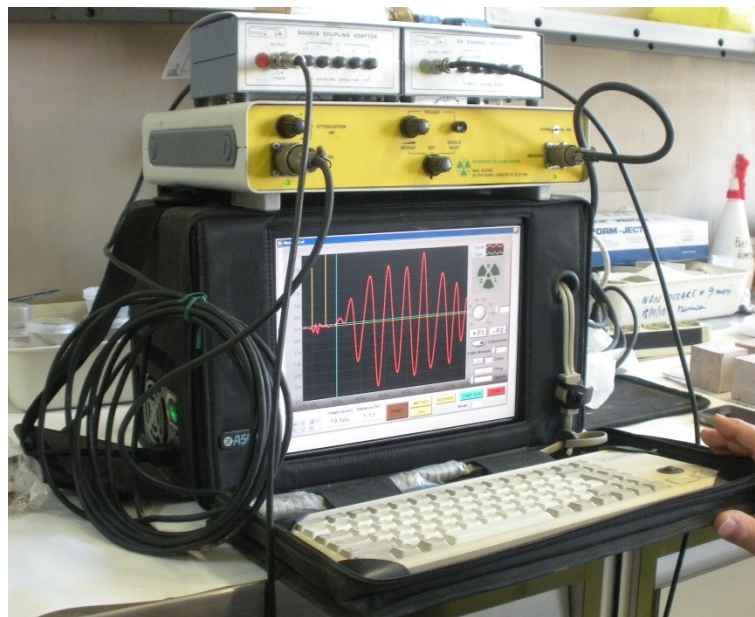


Figura 4.19 – Strumento per la determinazione della velocità di propagazione del suono.

Per garantire la perfetta aderenza tra campione e trasduttori è stato utilizzato gel idrosolubile.

Le misure sono state effettuate lungo le tre direzioni dello spazio x, y e z, per ciascuna serie ed in “trasparenza diretta” su ogni campione. Le prove sono state portate a termine sui campioni sia allo stato “secco” che allo stato saturo, dopo immersione in acqua deionizzata per un tempo sufficiente al raggiungimento della massa costante.

Conoscendo il tempo t che intercorre tra l’emissione e la ricezione del segnale sonoro che attraversa il campione si è potuta calcolare la velocità utilizzando la formula:

$$V = \frac{L}{T}$$

dove:

V è la velocità dell’impulso, espresso in m/s;

L è la lunghezza del campione, espresso in m;

T è il tempo, espresso in μs , impiegato dall'impulso ad attraversare il provino.

4.3.8 DILATAZIONE PER IMMERSIONE (*SWELLING TEST*)

La determinazione delle deformazioni di una roccia causate dalla variazione del loro contenuto d'acqua è d'interesse principale:

- 1) Nello studio del comportamento delle masse rocciose superficiali, dove si risente delle variazioni di temperatura stagionali e di umidità.
- 2) nella valutazione del loro grado di alterazione

La determinazione delle deformazioni delle rocce permette di prevedere il comportamento dei litotipi messi in opera e di definire e stimare talora il loro grado di alterazione (Nascimento et al., 1968).

La prova, non normata, è stata effettuata su provini cubici di lato pari a 5 cm utilizzando un'apparecchiatura prototipale realizzata dalla ditta LONOS TEST di Brescia (fig. 4.20).

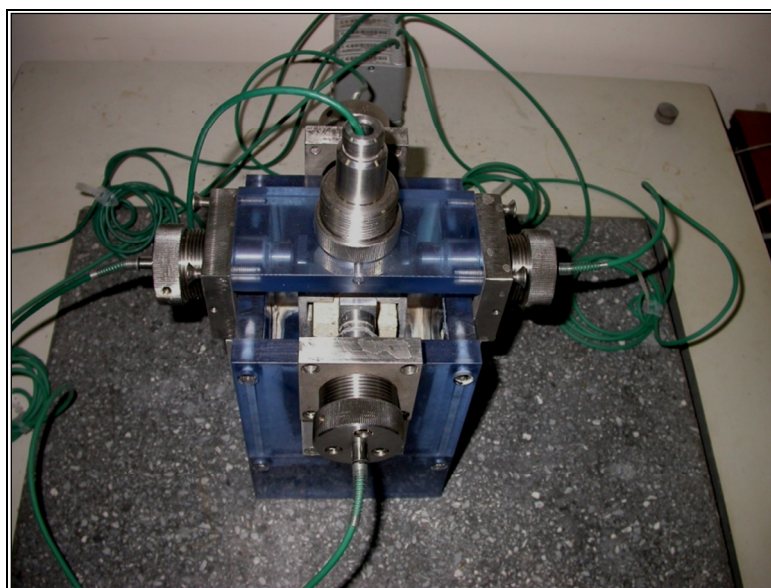


Figura 4.20 - Apparecchiatura utilizzata per la prova di *swelling test*.

Al provino vengono assicurati saldamente quattro prismetti di alluminio contrapposti e lo stesso viene poi adagiato su un supporto posto al centro di un contenitore di plexiglas; infine ogni faccia del provino viene posta a contatto con cinque punte di un dispositivo di misura (LVDT) a loro volta collegate ad un personal computer gestito dal

software ROCK TEST. Dopo aver azzerato gli LVTD il contenitore viene riempito d'acqua così che il campione risulti completamente immerso.

Si potranno così registrare le dilatazioni (o contrazioni) assiali e le variazioni volumetriche complessive del provino. La prova viene protratta fino a quando non sono più registrate variazioni di volume. Le suddette variazioni possono essere registrate fino all'ordine dei μm .

Le deformazioni assiali massime di rigonfiamento (Axial Swelling Strain %) sono espresse in % rispetto alle dimensioni originali; la variazione volumetrica dell'intero provino è la somma di tutte le deformazioni assiali nelle tre direzioni. La deformazione volumetrica massima di rigonfiamento (*Volumetric Swelling Strain %*) è il rapporto tra la variazione volumetrica dell'intero provino ed il volume originale dello stesso.

4.3.9 DILATAZIONE LINEARE TERMICA (EN 14581)

La prova, eseguita sulla base della normativa europea EN 14581:2005, consente di determinare il coefficiente di espansione termica delle pietre naturali.

Si basa sull'utilizzo di un dispositivo di misura *Lonos Test* di tipo meccanico interfacciato ad un personal computer mediante *software* THERMO TEST.

Le prove sono state effettuate su campioni prismatici aventi una lunghezza pari a 25 cm, larghezza 5 cm e spessore 2,5 cm.

Il provino viene essiccato a 70 °C fino al raggiungimento della massa costante.

Lungo l'asse longitudinale del provino vengono fissati, utilizzando colla stabile alle temperature utilizzate, due rivetti ad una distanza di 200 mm, a loro volta collegati attraverso punte (di cui una mobile) al dispositivo di misura.

Il dispositivo viene poi posto all'interno di una camera riscaldata ad una temperatura di 20 °C (figg. 4.21; 4.22)



Figura 4.21–Apparecchiatura per la determinazione del coefficiente di dilatazione lineare termica.



Figura 4.22 – Interno della cella: dettaglio dei dispositivi di misura (punte) del coefficiente di dilatazione termica in contatto col campione.

Successivamente vengono registrati a temperature crescenti di 20°, 40°, 60° e 80°C i valori di dilatazione/contrazione lineare lungo la direzione longitudinale, calcolando l'espansione unitaria mediante la seguente formula:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_{20}}$$

espressa in mm/mm, con $\Delta L = L_{80} - L_{20}$ e cioè le lunghezze del provino registrate a 20°C e a 80°C.

Inoltre vengono calcolati i relativi coefficienti termici lineari:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta T}$$

ossia il cambiamento unitario lungo quella stessa direzione per ogni grado centigrado di variazione della temperatura (mm/mm °C).

Da notare che a causa dell'anisotropia delle rocce il coefficiente di espansione termica può anche cambiare con la direzione lungo la quale viene condotta la misura.

4.3.10 RESISTENZA A COMPRESSIONE (UNI EN 11926)

La prova consente di determinare la resistenza che la roccia oppone alle sollecitazioni che tendono a schiacciarla.

La risposta di un materiale alla compressione è legata soprattutto alla sua struttura ma può essere influenzata anche da fattori quali struttura, tessitura, alterazione, velocità di applicazione del carico. La struttura di una roccia dunque, ed in particolare il suo grado di coesione, determinano i valori di rottura dei diversi materiali, i quali saranno generalmente più elevati in rocce compatte.

Le indicazioni seguite per l'esecuzione della prova sono quelle riportate nel documento UNI EN 11926.

La prova è stata eseguita su provini cubici aventi lato pari a 7 cm; ciascuna tipologia di provini è stata sottoposta a tre misure.

I provini sono stati sagomati in modo da ottenere superfici perfettamente piane e prive di irregolarità ed essiccati fino a massa costante ad una temperatura di 70 °C.

La macchina utilizzata è una pressa meccanica universale rigida (modello Controls C5600), con carico massimo pari a 3000 kN e con velocità di applicazione del carico costante pari a $1\pm 0,5$ MPa/s (fig. 4.23). Il carico massimo e le deformazioni sono state registrate in continuo mediante un sistema di acquisizione-dati.



Figura 4.23 – Telaio Controls C5600 utilizzato per la prova a compressione uniassiale semplice (a sinistra) e particolare della pressa (a destra).

La resistenza a compressione uniassiale (R) di ciascun provino, espressa in MPa, è data dal rapporto tra il carico di rottura del provino e l'area della sezione trasversale preventivamente misurata attraverso l'equazione:

$$R = \frac{F}{A}$$

dove:

F è il carico di rottura (N);

A è l'area della sezione trasversale del provino (mm^2)

4.3.11 RESISTENZA A FLESSIONE SOTTO CARICO CONCENTRATO (UNI EN 12372)

La prova consente di determinare il parametro di resistenza meccanica più significativo per le lastre in pietra naturale; specialmente per quel che riguarda il comportamento all'applicazione dei carichi e l'utilizzazione quindi come pavimentazione. Maggiore è il valore di resistenza a flessione, maggiore è la resistenza del materiale alle sollecitazioni meccaniche di tipo flessionale.

La prova consiste nel misurare il carico di rottura e quindi la resistenza a flessione di un provino sottoposto in mezzera a carico progressivo.

Tale prova è stata eseguita secondo le direttive riportate nella norma UNI EN 12372, utilizzando un'apparecchiatura Controls Modello 65-L 1300 munita di una pressa meccanica da 25 kN (fig. 4.24).



Figura 4.24 – Telaio Controls 65-L 1300 utilizzata per la prova di resistenza a flessione sotto carico concentrato.

I provini utilizzati, tre per ciascuna tipologia di materiale, sono parallelepipedi aventi lunghezza pari a 15 cm, altezza 2,5 cm e larghezza 5 cm.

Prima dell'esecuzione della prova le lastre sono state lavate ed essiccate a 70 °C fino al raggiungimento della massa costante.

Il provino viene adagiato su due coltelli a spigoli arrotondati posti l'uno dall'altro ad una distanza pari a cinque volte lo spessore del campione. Superiormente, ed in corrispondenza della mezzeria del provino, viene posto il coltello di carico.

Il carico deve essere aumentato uniformemente alla velocità di 0.25 ± 0.05 MPa/s fino a rottura del provino.

La resistenza a flessione (R_{tf}) dei provini, espressa in MPa, è stata calcolata attraverso la formula:

$$R_{tf} = \frac{2Fl}{2bh^2}$$

dove:

F è la resistenza a flessione (MPa);

l è la distanza tra i coltelli d'appoggio (mm);

b è la larghezza del provino in prossimità del piano di rottura (mm);

h è lo spessore del provino in prossimità del piano di rottura (mm);

Il valore finale della resistenza a flessione è espresso dalla media dei risultati ottenuti per ciascun provino.

4.4 TEST DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO

L'invecchiamento artificiale è una tecnica molto utile per simulare la degradazione naturale dei materiali e valutare quindi gli effetti degli agenti degradanti e dei metodi di conservazione/restauro adottati per contrastarli. Il materiale in esame è stato sottoposto ad una degradazione attraverso variazioni cicliche di temperatura e umidità, immersione in soluzioni sature in Sali ed esposizione a nebbia salina.

Misurando le proprietà del materiale prima e dopo l'invecchiamento artificiale è possibile valutare se i trattamenti effettuati sono stati dannosi, utili o indifferenti ai fini della conservazione.

4.4.1 DETERMINAZIONE DELLA RESISTENZA ALLA CRISTALLIZZAZIONE DI SALI SOLUBILI (UNI EN 12370)

La presenza di sali solubili in acqua o sottoforma di aerosol è uno dei maggiori problemi conservativi; la deposizione di sali all'interno dei pori delle rocce è infatti all'origine di processi di disgregazione che nei casi più estremi possono portare addirittura ad asportazione di intere porzioni di conci. Le conseguenze di questo fenomeno sono particolarmente evidenti in manufatti presenti in aree costiere ed i danni indotti sono tanto più gravi quanto più il materiale è poroso.

Al fine di simulare l'effetto prodotto dall'azione dell'aerosol marino su manufatti, i materiali sono stati sottoposti a *test* di invecchiamento accelerato attraverso immersione in soluzione satura in solfato sodico.

La prova segue le indicazioni riportate nella Norma UNI EN 12370 e consente di determinare la resistenza alla cristallizzazione dei sali delle pietre naturali aventi porosità aperta maggiore del 5%.

I provini utilizzati ovvero cubi aventi di lato 4 cm, sono stati lavati, essiccati a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ fino al raggiungimento della massa costante.

I provini vengono immersi in una soluzione di sodio solfato decaidrato per due ore. Al termine dell'immersione i provini vengono essiccati in stufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ per un tempo di almeno 16 ore, lasciati raffreddare per circa 2 ore e reimmersi in una nuova soluzione.

Il ciclo viene ripetuto per 15 volte a meno che i campioni non si disgregano prima. Al termine del quindicesimo ciclo i provini vengono immersi in acqua per 24h a T ambiente, risciacquati con acqua deionizzata ed infine essiccati.

Al termine dei cicli si valuta la differenza di massa relativa ΔM in percentuale della massa secca iniziale M_d o il numero di cicli necessari per portare a rottura il provino, se la fratturazione troppo elevata impedisce la determinazione del peso dopo l'essiccamento.

$$\Delta M = \frac{M_f - M_{d1}}{M_d} \cdot 100n$$

dove:

M_f è la massa del provino essiccato con targhetta dopo 15 cicli (g);

M_{d1} è la massa del provino essiccato con targhetta prima del ciclo (g);

M_d è la massa del provino essiccato (g).

4.4.2 DETERMINAZIONE DELLA RESISTENZA AL GELO (UNI EN 12371)

Le variazioni di temperatura dell'acqua intorno al punto di congelamento inducono fenomeni di crioclastismo, ovvero di degradazione fisica.

Gli effetti del gelo su pietre in opera si manifestano sotto forma di profonde fessure o di esfoliazioni o possono addirittura produrre distacchi di frammenti più o meno grandi.

La vulnerabilità dei materiali da costruzione nei confronti del gelo dipende in particolare dalle fluttuazioni di temperatura, oltre che dall'esposizione a precipitazioni atmosferiche, dalla natura fisica del materiale e dalla sua porosità.

Al fine di predire il comportamento di un roccia sottoposta a cicli di gelo e disgelo e determinare le conseguenze indotte sulle caratteristiche fisico-meccaniche sono stati effettuati test di gelività artificiale.

La prova consente di valutare l'effetti indotto da cicli di gelo-disgelo sulle pietre naturali e segue le indicazioni riportate nel documento UNI EN 12371.

Secondo le procedure descritte dalla normativa i provini vengono sottoposti a cicli di gelo in cella climatica e disgelo in acqua.

I provini utilizzati sono cubi di lato pari a 7 cm ; essi vengono essiccati a 70°C fino a massa costante ed immersi in acqua per 48h.

Ogni ciclo comprende un periodo di sei ore , cui segue un periodo di disgelo di sei ore durante il quale i provini sono immersi in acqua.

La programmazione della camera climatica (forno Binder MK 53 a controllo di temperatura, intervallo termico da -40 a 180 °C; fig 4.25) ha previsto un'oscillazione della temperatura da 20 a -12 °C .

La norma prevede che cicli siano ripetuti fino a un numero massimo indicato o fino a quando i provini non siano scartati in seguito a rottura o disfacimento.



Figura 4 25 – Camera climatica Binder MK 53 per la prova di gelo-disgelo.

4.4.3 NEBBIA SALINA (UNI EN 14147)

La prova eseguita in conformità con la normativa UNI EN 14147 ha previsto l'utilizzo di provini cubici di lato pari a 5 cm e di una camera *Corrotherm* 610 (400 litri), ERICHSEN, in grado di eseguire cicli alternati di atmosfera in nebbia salina e essiccazione. La prova è stata condotta presso la sede della Fila Industria Chimica Spa, di S. Martino di Lupari (PD).

I provini, lavati ed essiccati a 70 °C, sono posti in camera su supporti anticorrosione (fig. 4.26).



Figura 4.26 – Camera Corrotherm 610 (400 litri), ERICHSEN, per prove di corrosione in nebbia salina.

Essi sono quindi esposti alla nebbia salina per 4 h (± 15 min); la soluzione salina è costituita da cloruro di sodio reagente in acqua deionizzata nelle proporzioni di 10:90 per ottenere 100 g/l. Successivamente i provini vengono essiccati per 8 h (± 15 min). I due *step* successivi rappresentano un ciclo; la temperatura della camera durante il ciclo deve essere mantenuta intorno ai 35 (± 5)°C.

La prova è terminata dopo 60 cicli a meno che i campioni non si mostrino completamente disgregati o fratturati prima.

Ogni 15 cicli i provini vengono prelevati dalla camera ed ispezionati visivamente.

Alla fine della prova i provini vengono immersi in acqua deionizzata al fine di rimuovere i sali depositati; il processo di rimozione può durare qualche giorno e si considera concluso quando la conducibilità della soluzione a contatto con i provini non eccede il doppio del valore caratteristico dell'acqua originale.

A rimozione completata i provini vengono essiccati a 70 °C fino a massa costante, raffreddati, pesati ed infine sottoposti ad ispezione visiva.

I risultati della prova sono espressi sia in termini di variazioni macroscopiche che di perdita di massa del campione; quest'ultima è calcolata attraverso la formula:

$$\Delta M (\%) = \frac{M_0 - M_n}{M_0} \times 100$$

dove:

ΔM è la perdita di massa (%)

M_0 è la massa del provino essiccato (g)

M_n è la massa del provino essiccato dopo n cicli di esposizione (g)

4.5 MISURE COLORIMETRICHE (NORMAL 43/93)

Il colore è un requisito importante per i materiali lapidei impiegati con fini decorativi. In un materiale, esposto all'azione di agenti atmosferici o sottoposto a trattamenti conservativi e/o invecchiamenti artificiali, il colore può subire variazioni significative; tali variazioni possono essere registrate attraverso misure colorimetriche. La valutazione del colore nei materiali lapidei rappresenta infatti un aspetto fondamentale di cui va tenuto conto in fase di restauro specie quando tali materiali sono utilizzati faccia vista.

La definizione dei colori e delle loro differenze è stata determinata attraverso misure strumentali di riflettanza che consentono di esprimere il colore stesso in termini numerici.

Il metodo utilizzato si basa su modelli matematici di rappresentazione dei colori in uno "spazio colore" (ovvero un solido) in cui ogni punto è univocamente definito da una terna di coordinate spaziali, le quali definiscono a loro volta un determinato colore dello spettro visibile.

Il sistema fondamentale della colorimetria, detto sistema CIE è stato introdotto dalla Commission Internationale de l'Eclairage (1931) e consente un'interpretazione piuttosto semplice ed immediata del dato numerico in quanto strettamente correlato alla percezione visiva. Il principio base di questo metodo è che i colori possono essere riprodotti per miscelazione di tre luci primarie (X,Y,Z) rosso, verde e blu indicate come componenti tricomatriche fondamentali (fig. 4.27)

Quando si effettuano calcoli della differenza di colore può risultare più utile ricorrere al sistema $L^*a^*b^*$ (1976), risultante dalla trasformazione matematica dello spazio CIE in uno spazio euclideo tridimensionale (fig. 4.27).

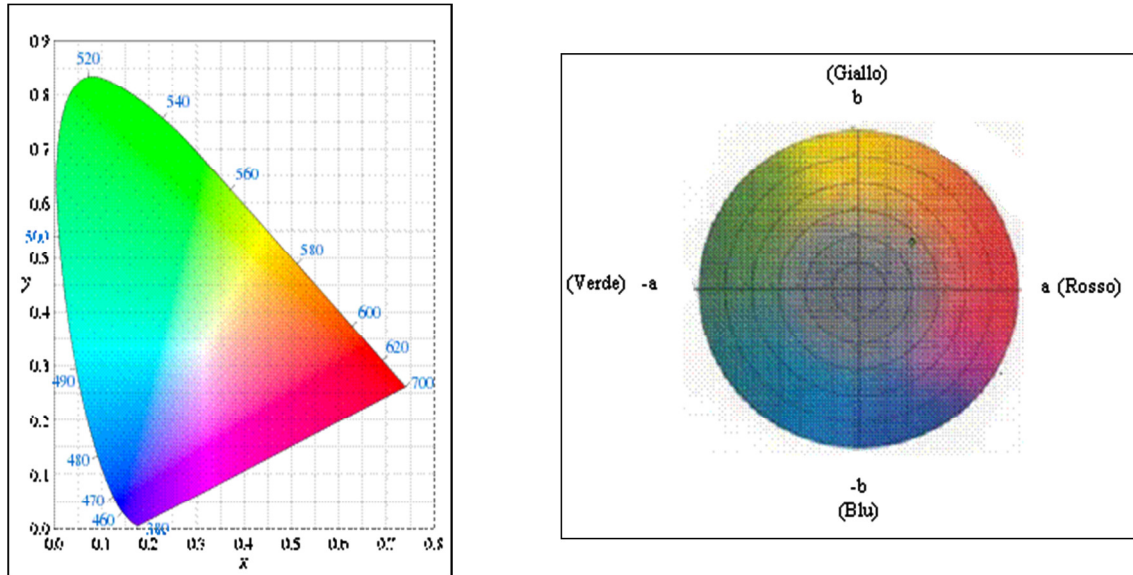


Figura 4.27 – Diagrammi di cromaticità relativi al sistema CIE (a sinistra) e CIE $L^*a^*b^*$ (a destra).

Lo spazio CIE $L^*a^*b^*$ è uno spazio di colore sferico, le cui coordinate danno una misura quantitativa del colore: la luminanza L^* indica il grado di bianco ($L^* = 100$ per il bianco e 0 per il nero, quindi una diminuzione di L^* è legata ad un inscurimento del colore e viceversa) le coordinate a^* e b^* definiscono la croma: componenti rosso-verde (a^*) e giallo-blu (b^*). Valori di a^* positivi indicano la componente rossa, negativi la componente verde; valori di b^* positivi indicano la componente gialla, negativi la componente blu. Le coordinate CIE $L^*a^*b^*$ permettono di comporre un colore aggiungendo o togliendo da una miscela uno dei colori primari senza dover “interpretare” mentalmente l’effetto risultante; oppure consentono di verificare, per esempio, se le variazioni di colore durante la pulitura di una superficie hanno influito sul giallo, sul rosso o su entrambi e di valutare la percezione finale del colore rispetto a quella iniziale.

Le misure sono state effettuate sia sui provini tal quale che trattati secondo le modalità riportate nel documento Normal 43/93. Il colorimetro utilizzato è un Konica Minolta CR-400 (fig. 4.28) dotato di un sistema di illuminazione diffusa ed avente angolo di

osservazione di 0°, illuminante CIE C. Le variazioni colorimetriche sono state valutate secondo il sistema L*a*b*.



Figura 4.28 – Colorimetro Konica Minolta CR-400 (a sinistra) e particolare dello schermo (a destra).

Le misure di riflettanza sono state eseguite su superfici lisce scegliendo un numero di punti significativo; il valore colorimetrico ottenuto per ciascun punto è il risultato della media di tre determinazioni consecutive.

I punti di misura sono inoltre stati ben localizzati così da consentire di determinare le variazioni di colore indotte dai trattamenti conservativi.

Le misure sono precedute dalla calibrazione dello strumento effettuata avvalendosi di un bianco standard di riferimento.

Le misure di differenze totali di colore (ΔE^*) sono state espresse utilizzando il sistema L*a*b* attraverso la formula:

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

La conversione delle coordinate L*a*b* in coordinate RGB o L*C*H* è stata effettuata utilizzando il *software* OpenRGB (fig. 4.29).



Figura 4.29 – Schermata del software OpenRGB

4.6 TRATTAMENTI CONSERVATIVI

I trattamenti conservativi hanno come fine quello di ripristinare le caratteristiche originarie delle pietre compromesse da fenomeni di degrado e proteggerla dai fattori ambientali ed antropici che ne sono responsabili.

La conservazione dei materiali lapidei è un campo complesso nel quale entrano in gioco numerosi fattori legati sia alle caratteristiche intrinseche della pietra ed alle condizioni ambientali in cui la stessa viene a trovarsi che alle procedure seguite per l'applicazione dei prodotti: alla possibilità di prevedere l'interazione di questi fattori è legato il buon esito del trattamento conservativo.

La valutazione dei prodotti utilizzati viene di norma effettuata stimando le caratteristiche prestazionali in relazione al materiale e a prove di durabilità; un prodotto idoneo per un materiale può infatti risultare poco efficace per un altro o rivelarsi inadeguato in seguito a prove di durabilità.

La metodologia utilizzata in questo lavoro ha previsto l'applicazione in laboratorio di differenti prodotti su campioni di cava e la successiva valutazione delle variazioni prodotte nelle principali proprietà della pietra, sottoponendo il materiale trattato e tal quale a prove di invecchiamento accelerato.

Il TGN e la PV sono stati trattati utilizzando prodotti commerciali, tra cui consolidanti organici e protettivi, distribuiti sul mercato da aziende specializzate nel settore (tab. 4.1).

Essi sono stati selezionati tra i prodotti indicati per il trattamento di materiali lapidei naturali, sulla base della loro compatibilità col substrato.

Tabella 4.1 – Principali caratteristiche dei prodotti testati.

Prodotto	Azienda	Composizione	Sigla	Densità prodotto (gr/cc)
PRC110	Fila	Silicato di Etile	ES	1.060
Pulvistop	Geal	Emulsione acquosa di silani/silossani e polimeri	PU	1.000
Solidrock	Geal	Silicato di Etile	SO	0.984
Glydex	Tenax	Polimeri fluorurati	F	1.000
Glaxs	Tenax	Resina epossidica	E	1.000
Antihygro	Remmers	Alchilammonio	AH	1.000

4.6.1 SILICATO D'ETILE: FILA PRC110 e GEAL Solidrock

- **Fila PRC110**

PRC110 (ES) è un sistema monocomponente a base di composti organici del silicio, prodotto dalla FILA Industria Chimica Spa.

E' un consolidante ad azione profonda, capace di reagire col substrato se di natura silicica, come nel caso del TGN, o realizzare un effetto riempimento nel caso di materiali calcarei, ovvero della PV.

Il PRC110 ha un aspetto liquido incolore ed una densità pari a 1,060 g/cc.

Il prodotto è stato applicato senza ulteriori diluizioni, sul materiale asciutto a temperature comprese tra i 5 e i 30°C. I provini trattati sono stati lasciati essiccare a temperatura ambiente per tre settimane, in modo da consentire la polimerizzazione del consolidante.

- **Geal solidrock**

Solidrock è una soluzione di silicato d'etile e catalizzatori in solvente polare prodotto dalla Geal S.r.l. E' un consolidante profondo con una densità pari a 0.984 g/cc. Reagisce col substrato, ricostituendo il legante minerale, attraverso formazione di silice amorfa.

Il consolidamento si completa in circa quattro settimane lasciando il materiale a temperatura ambiente

4.6.2 SILICONI: GEAL *Pulvistop*

Pulvistop è un'emulsione acquosa di silani/silossani e polimeri ad elevato potere aggregante ed idrorepellente.

Viene utilizzato puro su materiale pulito e asciutto. E' di colore bianco, con aspetto lattiginoso e con densità pari a 1,000 gr/cc.

4.6.3 POLIMERI FLUORURATI: TENAX *Glydex*

Glydex è un protettivo indicato nel trattamento dei materiali lapidei. E' un'emulsione acquosa di polimeri fluorurati priva di solventi organici volatili. Il prodotto penetra nelle microporosità della pietra impedendo l'ingresso di liquidi, senza tuttavia intaccarne le proprietà naturali.

Il prodotto deve essere applicato su superfici perfettamente pulite ed asciutte in quanto la presenza di acqua o polvere può rendere il trattamento poco omogeneo.

E' liquido, di colore bianco e aspetto lattescente ed ha una densità pari a 1,000 g/cc.

4.6.4 RESINE EPOSSIDICHE: TENAX *Glaxs*

Glaxs è una resina bi-componente consolidante. E' ottenuta dalla miscela di una resina monocomponente di densità pari a 1,000 g/cc con un indurente di densità 0,900 g/cc. E' un sistema trasparente a bassa viscosità e media reattività con solvente a basso impatto sanitario sono incolori e poco viscosi. Il prodotto viene applicato miscelando le quantità in peso delle due componenti sulla base del rapporto d'uso e quindi applicato sul materiale perfettamente asciutto e pulito.

4.6.5 ALCHILAMMONIO: REMMERS *Antihygro*

Antihygro è un alchilammonio in soluzione acquosa. La proprietà fondamentale è quella di ridurre il rigonfiamento igroscopico dei materiali lapidei naturali fino al 50%, lasciando inalterate le loro caratteristiche fisico-meccaniche.

Ha un aspetto incolore ed una densità pari a 1,000 g/cc.

Il trattamento con Antihydro deve essere preceduto da un'accurata pulizia del substrato e seguito da una settimana di attesa per permettere la completa essiccazione della superficie.

4.7 APPLICAZIONE DEI PRODOTTI

I prodotti sono stati applicati direttamente sulle superfici da trattare, senza ulteriori diluizioni.

Nella prima fase di sperimentazione dei trattamenti conservativi si è valutata, per ciascun prodotto, la quantità massima (trattamento “a rifiuto”) assorbibile da un campione di TGN delle dimensioni 5x5x2 cm. Tale valutazione è stata effettuata immergendo totalmente il campione nel prodotto per 2h.

La determinazione del quantitativo massimo assorbibile ha consentito di stimare una quantità intermedia tra quella riportata nelle schede tecniche dei prodotti e quella del trattamento “a rifiuto”. Tale quantitativo è quindi stato applicato a pennello su ciascuna faccia. In seguito alla completa evaporazione del solvente, i cui tempi variano per ciascun prodotto, i campioni trattati sono stati pesati al fine di valutare la quantità di prodotto effettivamente applicata (tab. 4.2).

Tabella 4.2 – Quantità di prodotto applicato a pennello a provini di TGN.

Prodotto	Quantità di prodotto (ml/provino)
Fila PRC110 (ES)	14
Geal Pulvistop (PU)	20
Geal Solidrock (SO)	26
Tenax Glydex (F)	12
Tenax Glaxs (E)	17

I campioni di TGN trattati sono stati sottoposti in prima analisi a prove di assorbimento per risalita capillare e a misure colorimetriche.

Sulla base dei risultati delle prove preliminari è stato individuato il prodotto più “promettente” sul quale proseguire la sperimentazione.

Per meglio comprendere i meccanismi di consolidamento della pietra, si è deciso di confrontare due materiali aventi diversa composizione, ma elevata porosità e distribuzione del raggio medio dei pori comparabile; a tal fine il prodotto selezionato è stato utilizzato contemporaneamente sul TGN e sulla PV. L'applicazione del prodotto è

stata effettuata a rifiuto, immergendo i vari provini di TGN e PV (di dimensioni variabili a seconda delle normative adottate) per 2h. Ai provini così trattati è stata aggiunta un'ulteriore serie di provini preventivamente trattati (per immersione) con un prodotto *Antiswelling* (AES).

La valutazione dell'efficacia dei trattamenti conservativi è stata eseguita sottoponendo le due serie di provini, ovvero quella trattata esclusivamente con consolidante e quella trattata con *antiswelling* e consolidante, ad una fase di caratterizzazione che ha previsto:

- osservazioni al SEM e misure in EDS;
- misure di porosità (con picnometria ad; elio e porosimetria a mercurio)
- misure della densità apparente e reale;
- misure delle velocità ultrasoniche;
- assorbimento d'acqua per immersione totale e risalita capillare;
- misura dell'indice di desorbimento;
- prove di dilatazione per immersione (*swelling test*);
- misure di dilatazione termica;
- misura della resistenza a flessione sotto carico concentrato;
- misura della resistenza a compressione;
- misure colorimetriche.

Inoltre al fine di valutare la durata nel tempo dei trattamenti conservativi la pietra trattata è stata sottoposta a *test* di invecchiamento accelerato attraverso:

- cicli di cristallizzazione di sali solubili;
- cicli di gelo-disgelo;
- cicli secco-umido;
- cicli di nebbia salina.

5 RISULTATI E DISCUSSIONI

Le rocce ad uso ornamentale devono possedere, oltre a requisiti estetico-qualitativi, requisiti tecnici in grado di soddisfare le diverse condizioni di applicazione relative alla specifica destinazione d'uso (Primavori, 1999).

In questo capitolo sono illustrati i risultati sperimentali delle prove di caratterizzazione mineralogico-petrografica e fisico-meccanica condotte su campioni di TGN e PV.

La caratterizzazione è stata eseguita in primo luogo sul materiale di cava e, successivamente, sul materiale trattato al fine di valutare l'efficacia dei prodotti applicati.

La prima fase di sperimentazione ha previsto il trattamento del TGN con una serie di prodotti commerciali. I campioni di TGN, trattati secondo le modalità descritte nel precedente capitolo, sono stati sottoposti in prima analisi a prove di assorbimento per risalita capillare e a misure colorimetriche. Questa fase preliminare ha consentito di discriminare il prodotto più efficace, sul quale approfondire la sperimentazione.

Di seguito sono poste a confronto le curve di assorbimento capillare dei campioni prima e dopo il trattamento (fig. 5.1) ed i relativi coefficienti di capillarità (tab. 5.1).

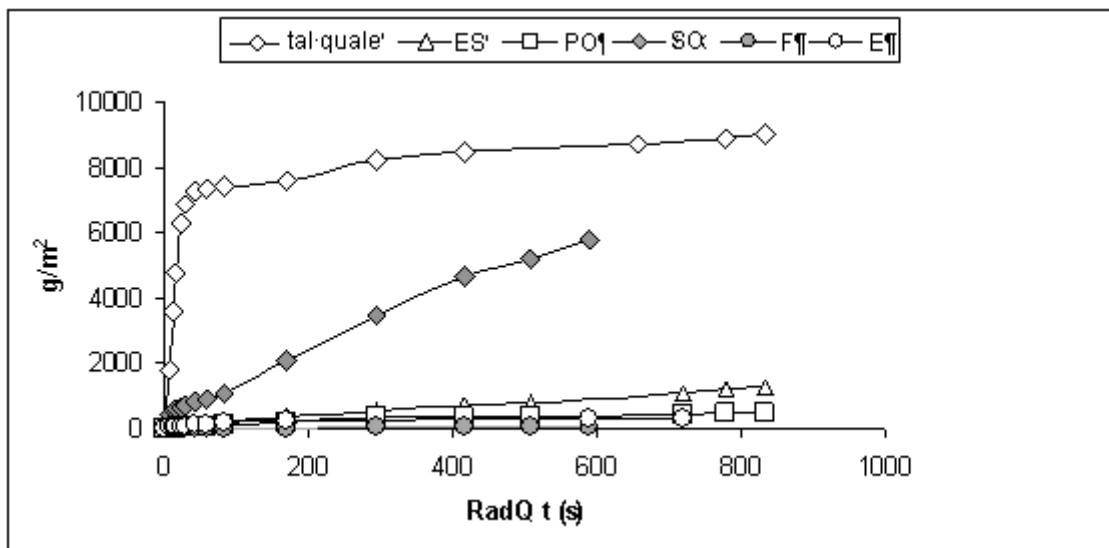


Figura 5.1 – Curve di risalita capillare relative al materiale tal quale e trattato.

Tabella 5.1 – Coefficiente di assorbimento capillare ed efficacia protettiva dei provini trattati

	CA (g/m ² *s ^{-1/2})		Ec (%)
	tal quale	trattato	
ES	170.69	6,17	97.86
PU	170.69	1,19	99.29
SO	170.69	11,14	88.89
E	170.69	0,13	99.41
F	170.69	1,46	99.93

In generale tutti i campioni trattati mostrano una notevole riduzione dell'assorbimento d'acqua rispetto al materiale tal quale; questa tendenza risulta evidente anche dal confronto tra i coefficienti di capillarità. SO è risultato essere il meno efficace nei confronti dell'assorbimento capillare (Ec=88.89%), efficacia che tende tra l'altro a diminuire col tempo. Tale comportamento risulta chiaro anche dalla curva che esprime il rapporto di protezione in funzione del tempo (fig. 5.2; Calia et al., 2005):

L'efficacia protettiva (E_c, o rapporto di protezione) è espresso dalla formula:

$$E_c = (Q_{nt} - Q_t / Q_{nt}) 100 \quad (1)$$

dove

Q_{nt} è la quantità d'acqua assorbita dal non trattato;

Q_t è la quantità d'acqua assorbita dal trattato.

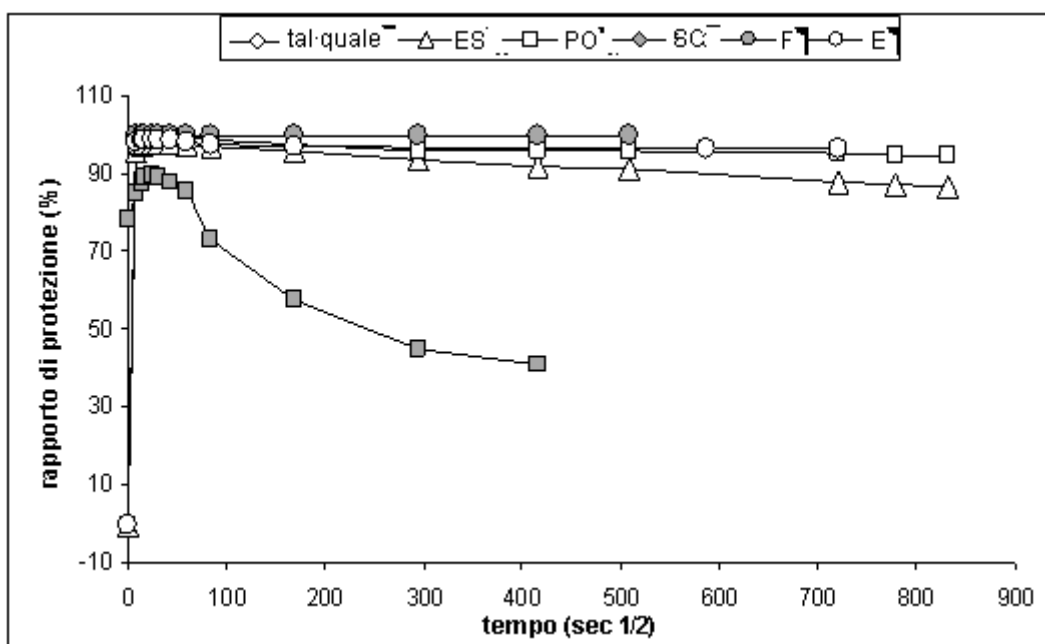


Figura 5.2 Rapporto di protezione in funzione del tempo.

Un altro parametro di cui si è tenuto conto nella selezione del consolidante è stata la variazione di colore (ΔE) mostrata dalla pietra in seguito al trattamento.

La determinazione di questo parametro è stata effettuata attraverso misure colorimetriche di superficie.

Nel grafico di figura 5.3 sono riportate le variazioni di croma in funzione delle variazioni di luminosità: i provini trattati mostrano variazioni più o meno significative rispetto al materiale tal quale (posto in origine); la resina E determina le variazioni più evidenti nei valori di L.

L'applicazione di SO ed in particolare di E induce variazioni cromatiche vistose, così come confermato dagli alti valori di ΔE (9 e 30 rispettivamente; fig. 5.4).

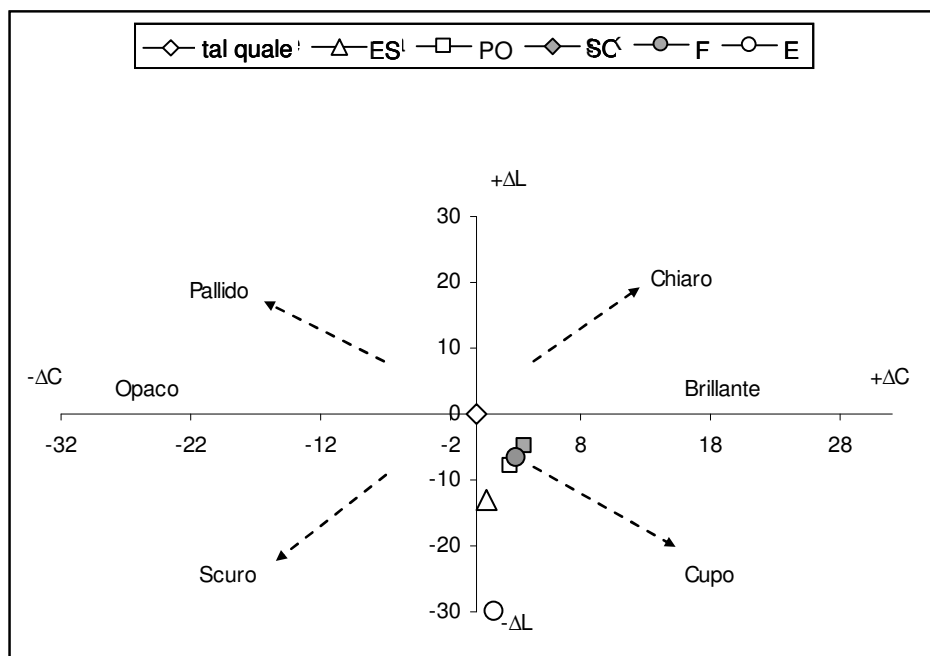


Figura 5.3 Variazioni di croma e luminosità dei provini trattati rispetto al tal quale.

I restanti prodotti applicati, producono variazioni di colore percettibili ($\Delta E > 5$; fig 5.4), ma comunque poco significative, soprattutto se si considera la disomogeneità delle superfici su cui viene fatta la misura.

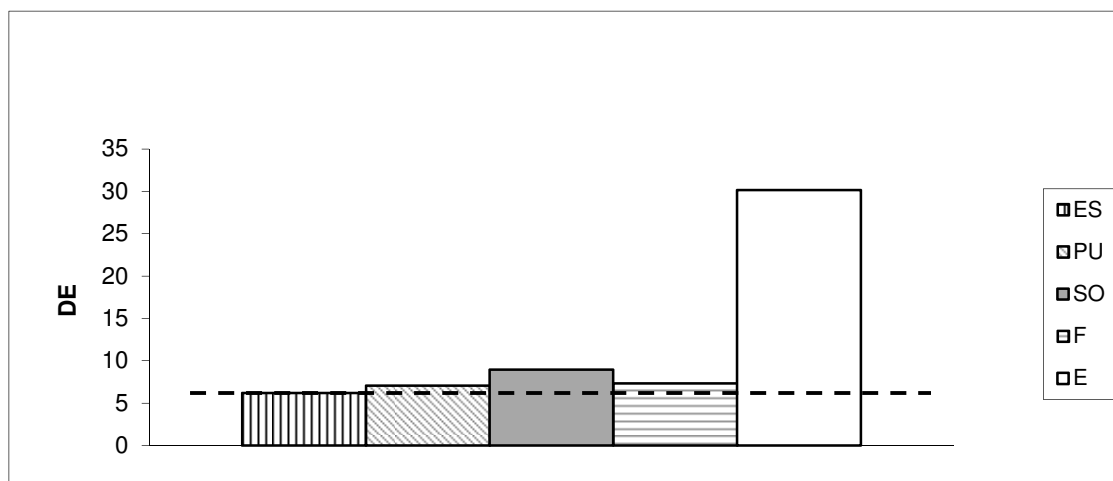


Figura 5.4 – Variazioni di ΔE ($((\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2})$) calcolato come differenza prima e dopo il trattamento. Il valore 5 rappresenta il limite oltre il quale le variazioni risultano percettibili all'occhio umano

Sulla base dei risultati delle prove preliminari, ovvero dei risultati delle prove di risalita capillare e delle misure colorimetriche, è stato selezionato il silicato d'etile (ES) prodotto e commercializzato dalla FILA Industria Chimica Spa.

In parallelo è stata poi condotta la sperimentazione di un prodotto con proprietà *antiswelling*, applicato alla pietra prima del silicato d'etile, così da valutare eventuali variazioni nel comportamento della pietra in determinate condizioni di umidità e temperatura.

Il trattamento è stato effettuato, a differenza delle prove preliminari, a rifiuto secondo le modalità descritte nel capitolo 4. Lo scopo è stato valutare il comportamento delle pietre in condizioni ottimali di impregnazione.

5.1 RISULTATI DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICO-PETROGRAFICA

Sono di seguito illustrati i risultati della caratterizzazione mineralogico-petrografica eseguita sui materiali tal quale.

Le osservazioni al SEM e le analisi in EDS su sezioni trasversali dello spessore del provino (5 cm) sono state eseguite anche sul materiale trattato in quanto consentono di ottenere preziose informazioni rispettivamente sulla distribuzione e sulla profondità di penetrazione dei prodotti nella pietra.

5.1.1 DIFFRATTOMETRIA

La composizione mineralogica dei materiali tal quale è stata ottenuta attraverso analisi quali-quantitative in diffrazione a RX.

Gli spettri diffrazionistici risultanti mostrano le principali fasi mineralogiche presenti nei due litotipi (figg. 5.5; 5.6).

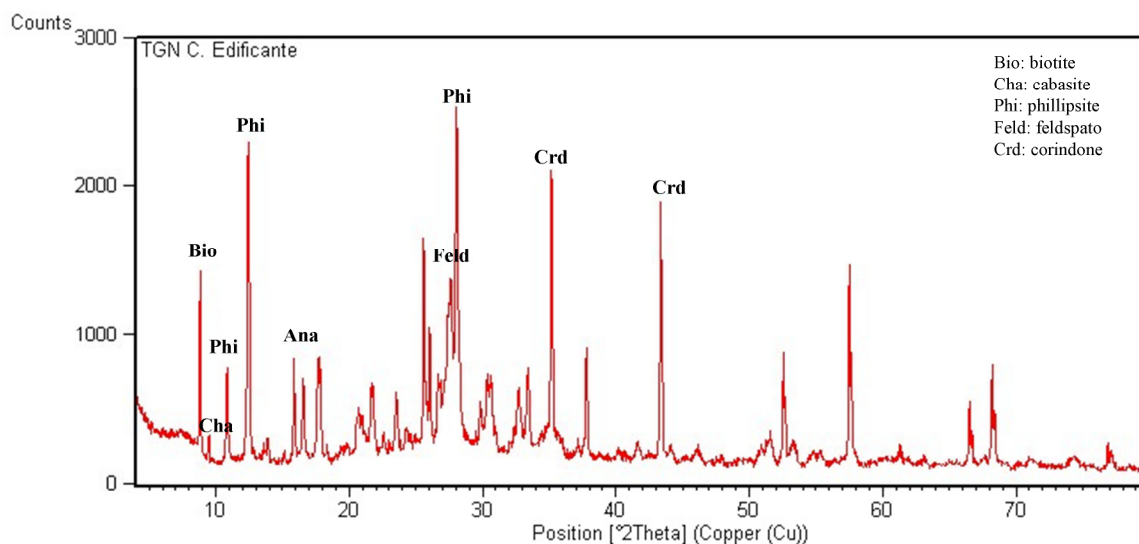


Figura 5.5 – Diffrazionogramma relativo al TGN

L'analisi degli spettri mostra, per il TGN, la presenza di fasi primarie ed autigene. Tra le prime si individuano feldspato, biotite, analcime e pirosseno; tra le seconde si ha la presenza di zeoliti ed in particolare, di phillipsite e cabasite.

Per quanto riguarda la PV invece le principali fasi sono rappresentate da calcite, dolomite, quarzo e mica. La concentrazione estremamente ridotta di quest'ultima non consente di effettuare ulteriori determinazioni.

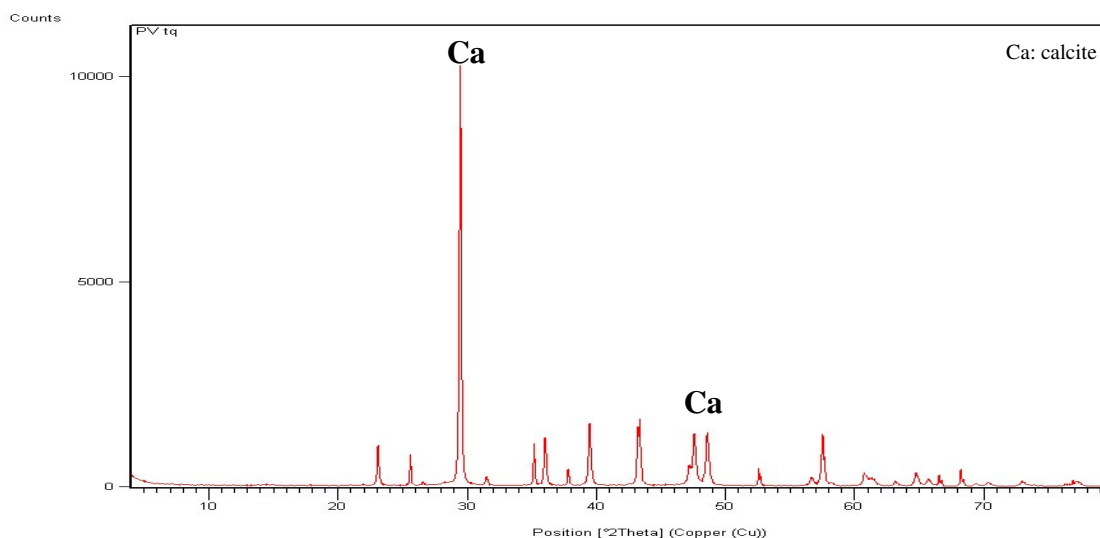


Figura 5.6 – Diffrattogramma relativo alla PV.

Le analisi quantitative eseguite con metodologia RIR hanno permesso di valutare le abbondanze delle fasi riconosciute nel TGN (tab.5.2).

Tabella 5.2 – Analisi diffrattometriche quantitative (metodologia RIR) relative al TGN; le cifre in parentesi esprimono l’errore percentuale.

	Smectite	Pirosseno	Biotite	Cabasite	Phillipsite	Analcime	Feldspato	Tot	Vetro
%	4(±1)	2(±1)	tr	3(±1)	55(±3)	4(±1)	23(±3)	89(±7)	11 (±7)

Tra le fasi primarie il feldspato è la più abbondante (23±3%); la biotite è presente in tracce.

Le fasi autigene sono rappresentate in prevalenza da zeoliti tra le quali prevale la phillipsite (55±3%), seguita da percentuali inferiori di analcime (4±1%) e cabasite (3±1%); è presente anche smectite (4±1%), seppur in quantità ridotte.

Le analisi diffrattometriche eseguite sulla PV indicano la calcite come fase prevalente, con concentrazioni superiore al 98% in peso, seguita da quarzo, presente in tenori prossimi all’1%. La percentuale di carbonato è stata determinata anche attraverso calcimetria (Normal 32/89); la PV contiene il 99% di carbonato di calcio e l’1% di residuo insolubile. La composizione mineralogica di quest’ultimo è stata determinata in maniera qualitativa attraverso analisi in EBSD ed osservazioni al SEM.

5.1.2 FLUORESCENZA A RX

Le analisi chimiche effettuate in fluorescenza a raggi X (tab. 5.3) indicano per il TGN una composizione trachitica, così come evidenziato dal diagramma TAS (fig. 5.7; Le Bas et al.,1986); tale diagramma è utilizzato a scopo puramente illustrativo dal momento che esso non è di norma impiegato per la classificazione di rocce piroclastiche.

Tabella 5.3 – Risultati delle analisi chimiche per gli elementi maggiori ed in tracce effettuate in fluorescenza RX

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Tot
%	55,79	0,42	14,31	3,60	0,13	0,93	2,02	2,68	7,73	0,09	12,30	100,00

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Cr	Ni	Sc	La	Ce
ppm	295	446	31	296	40	494	4	5	2	66	87

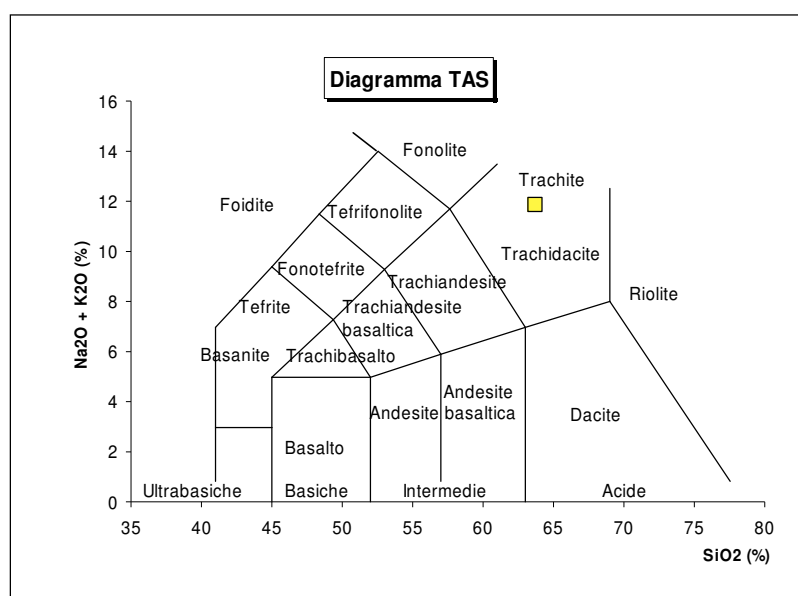


Fig.5.7 – Punto rappresentativo della composizione chimica del TGN nel diagramma TAS (Le Bas et al., 1986). In grafico sono riportati i valori anidri.

Il litotipo presenta tra l'altro elevato tenore in K₂O (7,73%), caratteristica questa tipica delle rocce flegree; tra gli elementi in tracce prevale il Ba (494 ppm), seguito da Sr (446 ppm), Zr (296 ppm) e Rb (295 ppm).

5.1.3 EBSD

Le analisi in EBSD si sono rivelate particolarmente utili soprattutto per la PV, in quanto hanno permesso di rilevare la presenza di elementi non riconoscibili dalle analisi qualitative in diffrazione RX (fig. 5.8).

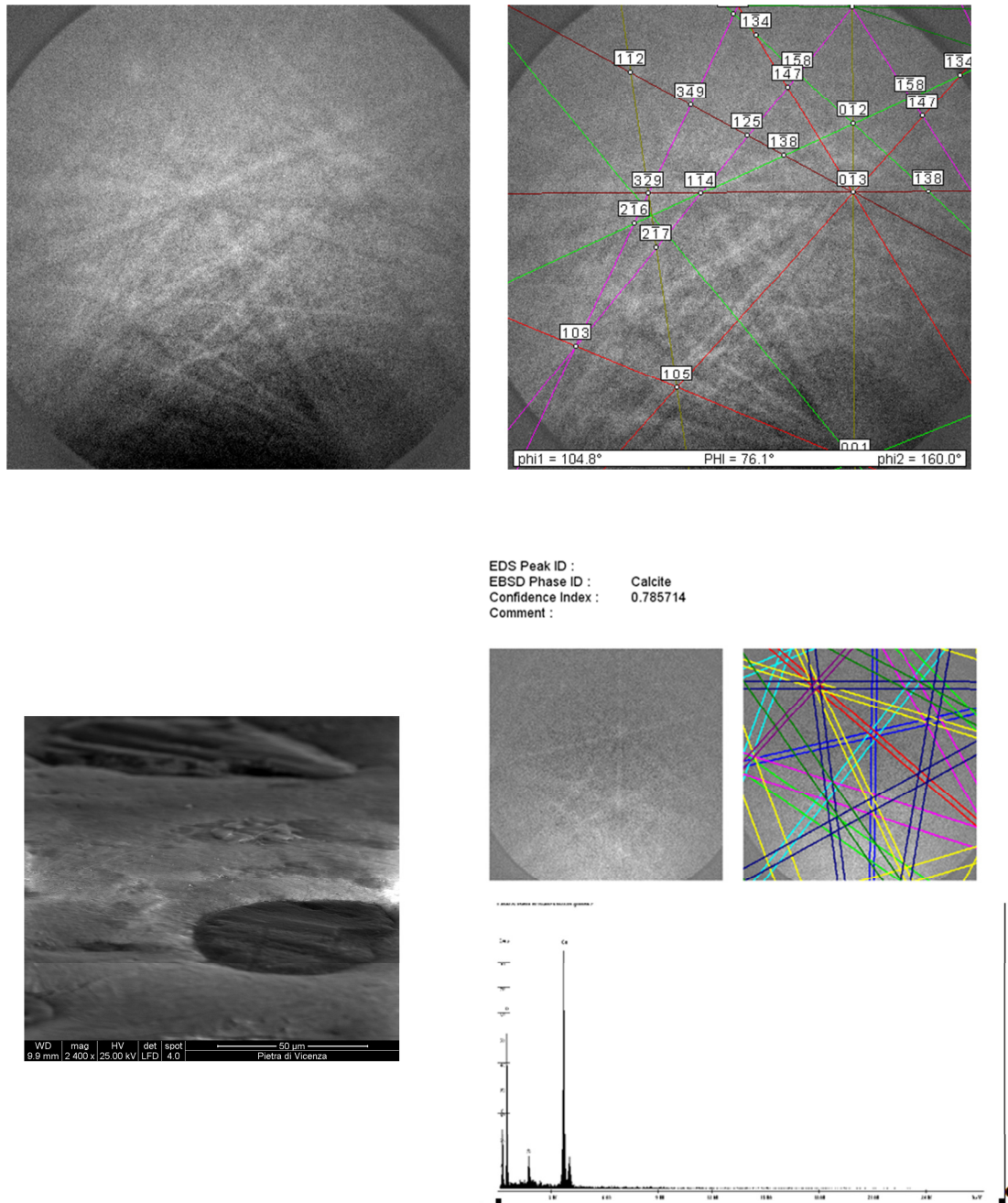


Figura 5.8 – Analisi in EBSD di un campione di PV. In alto (a sinistra) è mostrato il *pattern* tipico di un cristallo di calcite e la sua indicizzazione (a destra). In basso a sinistra è mostrata l'immagine in *backscattering* della zona investigata, a destra lo spettro risultante dalle analisi EDS.

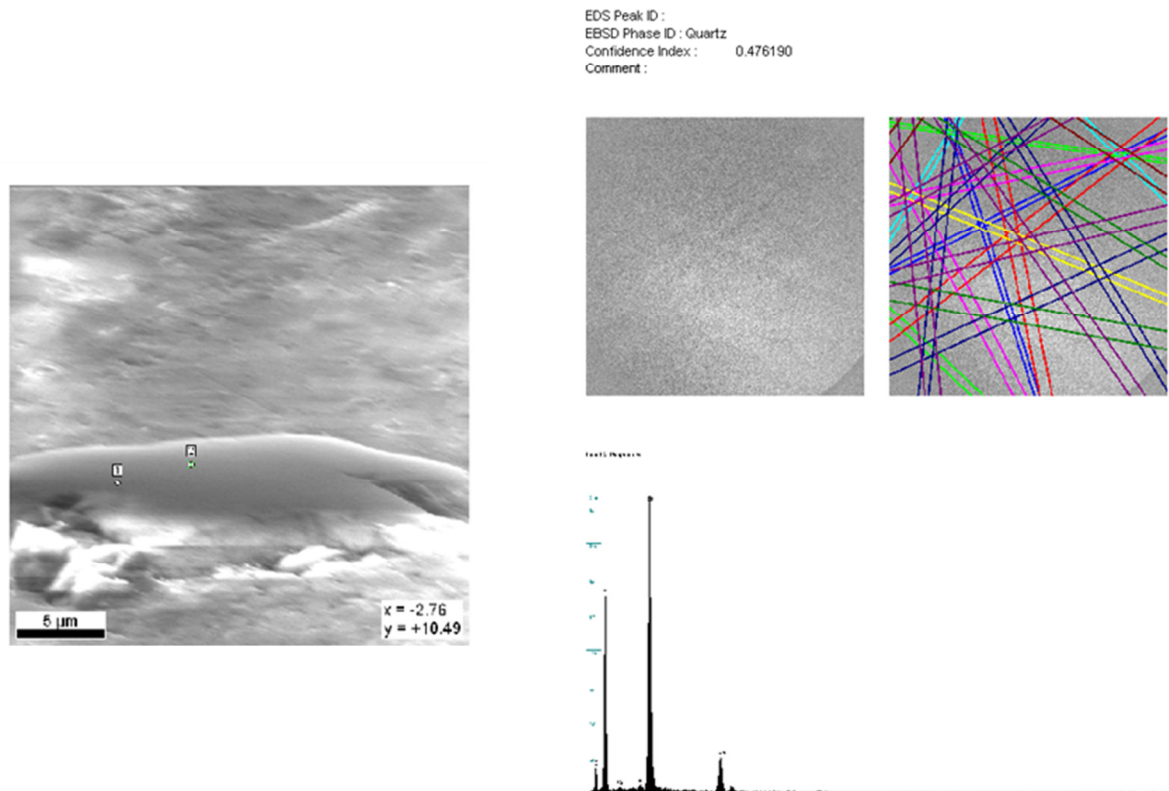


Figura 5.9 – Analisi in EBSD di un campione di PV. In alto (a destra) è mostrato il *pattern* tipico di un cristallo di quarzo e la sua indicizzazione. A sinistra è mostrata l'immagine in *backscattering*, in basso a destra lo spettro risultante dalle analisi in EDS.

Nel caso del TGN, invece, non è stata possibile la discriminazione delle zeoliti a causa probabilmente dei bassi valori di gravità specifica (2,2) che non consentono di individuare e raccogliere alcun segnale. Una parte consistente degli elettroni del fascio, durante l'analisi EBSD, passa attraverso i cristalli (che risultano in parte "trasparenti" al fascio a causa della presenza di ampi canali vuoti) e subisce fenomeni di diffrazione dai cristalli adiacenti o dal supporto. Tutti gli elettroni diffratti vengono poi raccolti sullo schermo al fosforo senza però poter distinguere i segnali provenienti dal cristallo in analisi.

5.1.4 MICROSCOPIA OTTICA

L'osservazione delle sezioni sottili in microscopia ottica a luce polarizzata di campioni di TGN mette in evidenza una tessitura porfirica costituita da una pasta di fondo vetrosa e fenocristalli di origine pirogenica. Tra quest'ultimi sono distinguibili cristalli di pirosseno, con abito prismatico ed evidenti tracce di sfaldatura, biotite con abito lamellare e cristalli tabulari di plagioclasio. Tali cristalli, assieme alle pomice, anch'esse

ben visibili in sezione, sono immersi in una matrice cineritica (fig. 5.10). Si riscontrano inoltre fenomeni di devetrificazione nella matrice, particolarmente visibili ai bordi delle pomici, in cui si ha trasformazione del vetro nelle fasi zeolitiche.

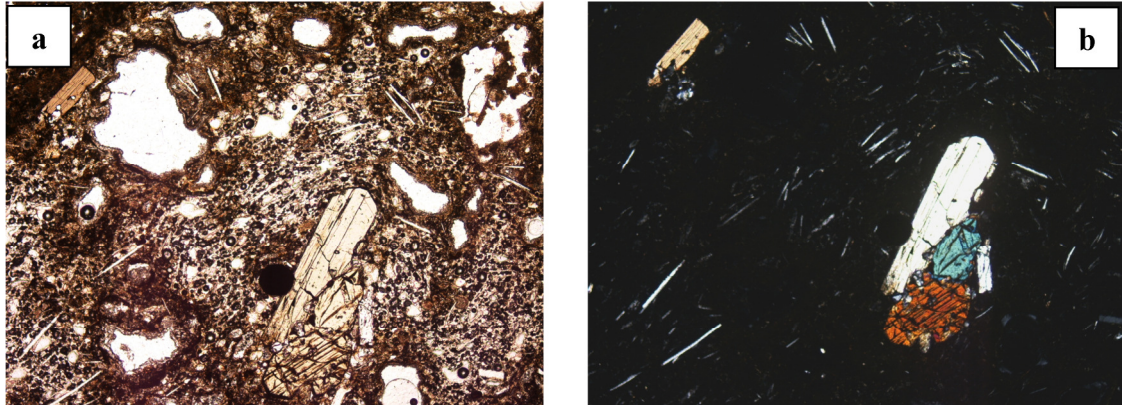


Fig.5.10 – microfotografia (400x) al microscopio ottico a luce polarizzata a nicol paralleli (a) ed incrociati (b) di un campione di TGN: cristalli di plagioclasio, biotite e pirosseno e pomici immersi in una matrice cineritica.

L'osservazione delle sezioni sottili della PV ha permesso di individuare i principali componenti biogeni, la sua età, tessitura e ambiente deposizionale.

Sulla base delle informazioni petrografiche, ricavate dall'osservazione delle sezioni sottili, la PV può essere classificata come un *grainstone* (Dunham, 1962).

E' costituita da elementi bioclastici tra i quali prevalgono foraminiferi bentonici (*Lepidocyclina*, *Amphistegina*), Briozoi, alghe rosse Melobesoidee e coralline (fig. 5.11). Questi risultano cementati da calcite microcristallina di precipitazione chimica.

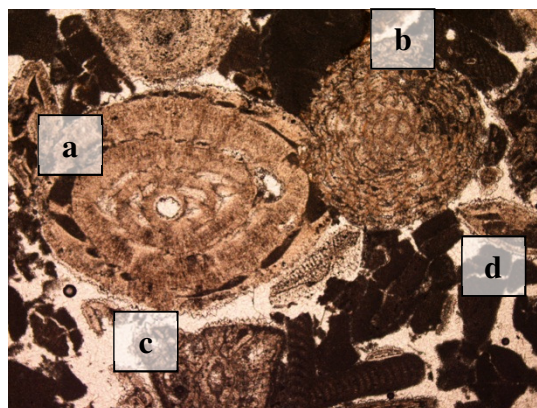


Fig.5.11 – microfotografia (400x) al microscopio ottico a luce polarizzata di un campione di PV: *Amphistegina* (a), *Lepidocyclina* (b), Briozoi (c) ed alghe rosse coralline (d).

Le associazioni fossilifere osservabili al microscopio ottico a luce polarizzata indicano, per questo litotipo, un'età oligocenica ed un ambiente deposizionale molto ossigenato e ad alta energia, corrispondente ai canali di marea.

Nel complesso dunque la PV può essere definita un *grainstone* biodetritico ad alghe rosse melobesoidee e corallinacee e foraminiferi bentonici.

5.1.5 OSSERVAZIONI AL S.E.M.

L'osservazione in microscopia elettronica a scansione del TGN ha consentito di individuare le fasi zeolitiche (presenti con tenori superiori al 60%), riscontrabili dalle analisi diffrattometriche, ma non allo stesso modo distinguibili al microscopio a luce polarizzata. Al SEM le fasi zeolitiche risultano ben riconoscibili, nonostante le dimensioni micrometriche dei cristalli. In particolare si riconoscono cristalli con *habitus* prismatico, più abbondanti, e cristalli ad *habitus* romboedrico; i primi sono riconducibili alla phillipsite, i secondi alla cabasite (fig. 5.12). In alcuni punti il campione appare criptocristallino. Ben visibili, ma molto più rari sono i cristalli di smectite e di feldspato.

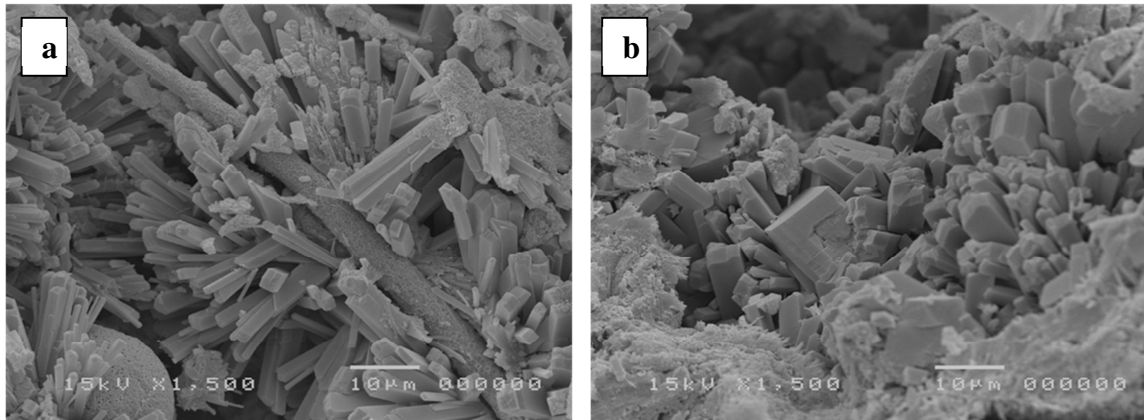


Figura 5.12 – Immagini del TGN al SEM: (a) phillipsite in aggregati di cristalli ad *habitus* prismatico e smectite; (b) cabasite in cristalli ad *habitus* romboedrico.

Le osservazioni al SEM di campioni di PV hanno messo in evidenza la presenza di una frazione argillosa che riempie talvolta i resti fossili (fig. 5.13)

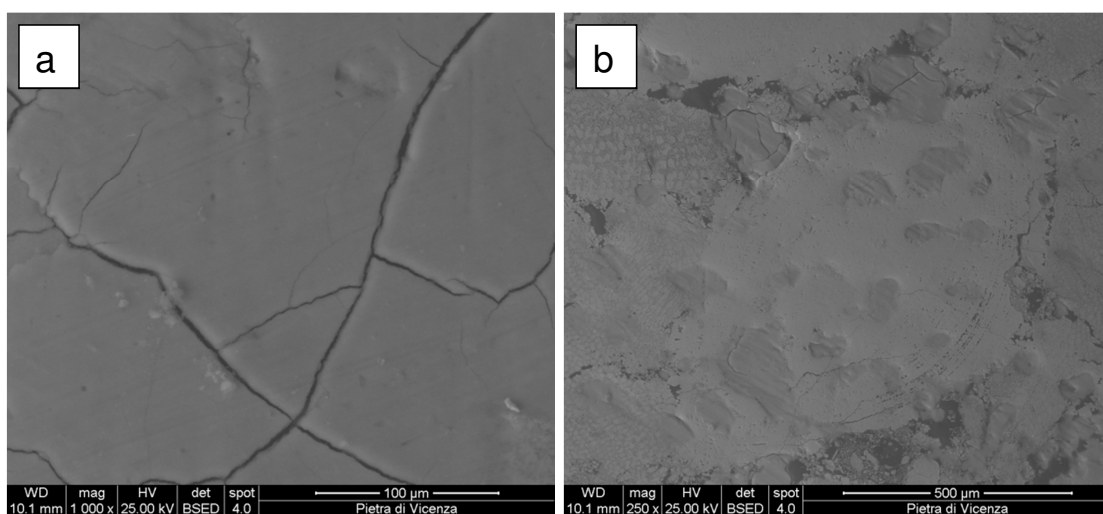


Figura 5.13 – Immagini della PV al SEM: a) componente argillosa; b) inclusioni argillose all’interno di un Brioosoo.

Le osservazioni morfologiche effettuate al SEM su campioni trattati di TGN e PV hanno messo in evidenza la presenza del prodotto ES. In superficie esso sembra distribuirsi in modo piuttosto omogeneo, inglobando i cristalli ed occludendo i pori. Nella PV assume un aspetto più compatto, grazie alla minore porosità. Il risultato in superficie è, per entrambe le pietre, la presenza di uno strato continuo in cui sono ben visibili delle microfessure. Quest’ultime si formano all’interno del consolidante per idrolisi dello stesso e danno origine ad un sistema fessurativo che genera una porosità secondaria (Stück et al., 2008).

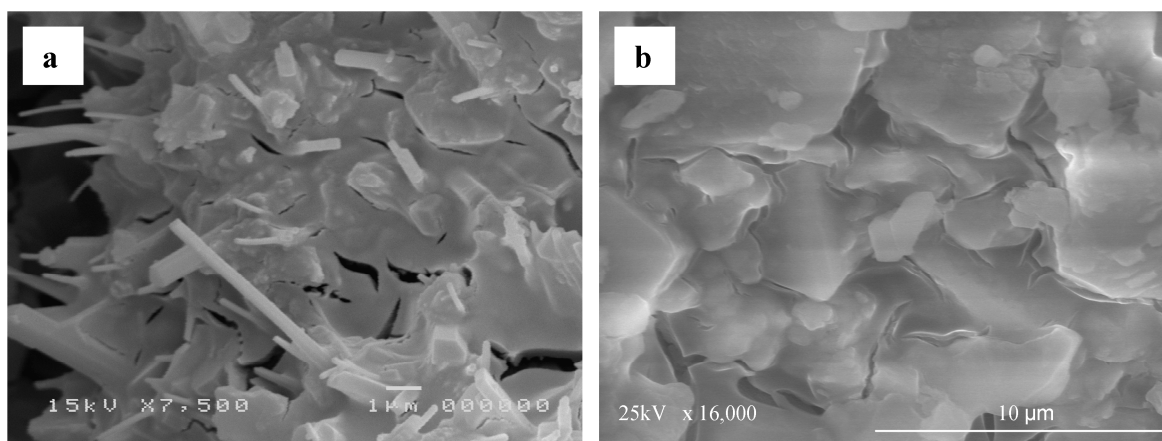


Figura 5.14 – Immagini al SEM della distribuzione di consolidante ES sulla superficie del TGN(a) e della PV (b).

Uno degli aspetti più problematici degli interventi di consolidamento è senz'altro rappresentato dalla profondità a cui il prodotto può arrivare migrando attraverso il sistema poroso del materiale lapideo; la profondità condiziona fortemente la risposta del materiale ai successivi fenomeni di degrado. Spessori consistenti e distribuzione omogenea possono infatti ridurre la possibilità di formazione di "croste" superficiali, che tendono a distaccarsi col tempo (Borrelli et al., 1990). E' quindi importante riuscire ad ottimizzare la profondità di penetrazione. Purtroppo non esistono, attualmente, metodi sufficientemente affidabili per una stima reale.

La profondità di penetrazione è stata valutata in questa ricerca attraverso misure in EDS della concentrazione del Si lungo la sezione trasversale di un provino cubico di lato pari a 5 cm.

La presenza di *Antihygro* non si è potuta valutare in modo diretto, a causa della bassa concentrazione di fluoro. Tuttavia si è cercato di valutare la sua distribuzione in maniera indiretta e cioè valutando l'effetto indotto dal pretrattamento sulla distribuzione della silice nel consolidato AES.

La natura silicea del TGN rende più complesso il riconoscimento del silicato d'etile al suo interno. Tuttavia, confrontando la percentuale in peso atomico del silicio nei provini trattati rispetto al tal quale, è possibile notare un incremento riconducibile alla presenza di consolidante (fig. 5.15a). Il TGN ha circa il 55% (At) di Si. Nei campioni trattati con ES si raggiungono valori in Si variabili tra il 59 ed il 62%. In generale, i valori più alti si registrano fino ad una profondità di circa 2 cm, sebbene il consolidante (date anche le modalità d'impregnazione) sia penetrato lungo l'intero spessore del campione, con modalità di distribuzione che sono profondamente influenzate dall'elevata eterogeneità tessiturale. Il pretrattamento con *Antihygro* non sembra condizionare, fino ad 1,5 cm, la distribuzione di ES; oltre questa profondità esso sembra avere un leggero effetto schermante nei confronti dell'ES, come si nota dai valori della percentuale di Si che tornano prossimi a quelli del tal quale.

La natura carbonatica della PV facilita il riconoscimento del silicato d'etile al suo interno. Il grafico di fig. 5.15b, relativo alla PV, mostra la presenza di consolidante lungo l'intera sezione, sebbene con concentrazioni differenti: gli elevati tenori in Si (12%), riscontrabili in superficie, si riducono già nei primi millimetri, fino a raggiungere valori per lo più costanti a partire dai 50 mm. In questo caso, inoltre, il pretrattamento non sembra influenzare in modo vistoso la distribuzione di ES. In generale, nel TGN i valori più elevati di porosità accessibile consentono un maggiore

assorbimento del consolidante ed una penetrazione più spinta; viceversa la distribuzione del consolidante nella PV risente dei valori più bassi di porosità aperta.

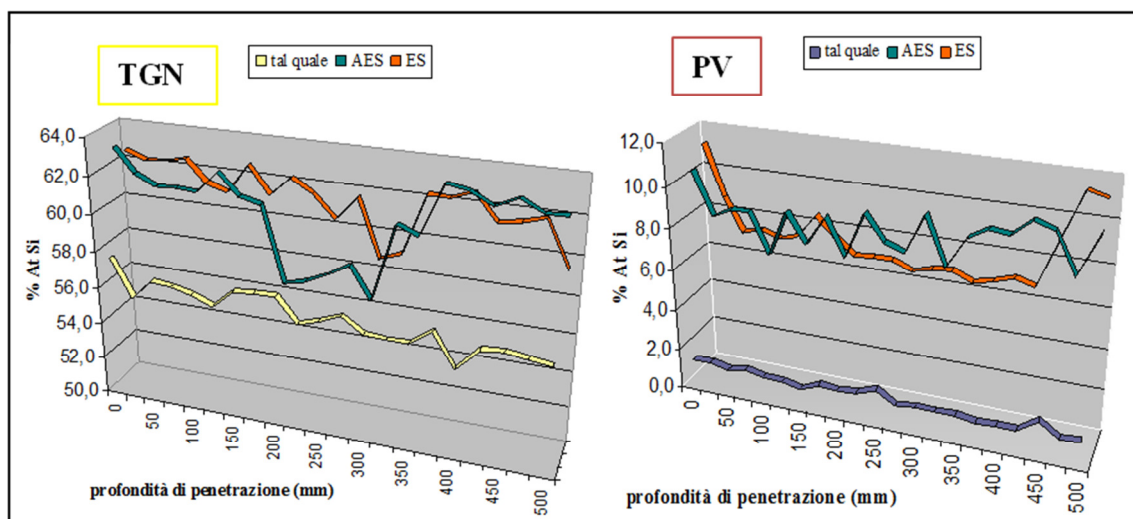


Figura 5.15– Profili della concentrazione del Si, in percentuale atomica, lungo la sezione trasversale di provini tal quale, trattati con ES e con AES, di TGN (a sinistra) e di PV (a destra).

5.2 RISULTATI DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA

La risposta di un materiale agli agenti esterni (ambientali ed antropici) è strettamente legata alle sue caratteristiche fisico-meccaniche. Una conoscenza approfondita del materiale può consentire di prevedere il comportamento della pietra in opera e di pianificare i più idonei interventi conservativi.

La caratterizzazione petrofisica dei litotipi campionati è stata effettuata presso il ‘Laboratorio per la Caratterizzazione Petrofisica dei Lapidei Ornamentali e la Diagnostica dei Geomateriali’ dell’Università degli Studi di Napoli Federico II, sulla base delle specifiche tecniche previste dalle normative vigenti (NORMAL, UNI EN).

Le principali caratteristiche petrofisiche del TGN e della PV e le relative variazioni in seguito ai trattamenti conservativi sono sintetizzate rispettivamente in tabella 5.4 e 5.5 dove, per ciascun parametro determinato, è riportato il valore medio e la deviazione standard.

L’applicazione dei prodotti alla pietra può determinare variazioni nei principali parametri fisico-meccanici e, di conseguenza, variazioni nella sua risposta alle sollecitazioni esterne.

Le variazioni ponderali dei provini trattati in laboratorio sono state registrate dopo la completa evaporazione del solvente. Dopo l'applicazione dei prodotti, secondo le modalità precedentemente descritte, si è riscontrato un aumento ponderale (ΔM) dei campioni. Nel caso del TGN l'aumento è più consistente ed è rispettivamente del 18% e del 20% nei campioni trattati con ES e AES, rispettivamente. Nella PV le variazioni in peso sono più basse, attestandosi su valori del 5% e del 6%.

Tabella 5.4 – Principali parametri petrofisici del TGN.

	TGN					
	Tal quale		AES		ES	
	media	dev.st.pop	media	dev.st.pop	media	dev.st.pop
n. provini	5		5		5	
Quantità di prodotto applicata (%)	-	-	19,50	0,214	18,17	0,188
Densità apparente (g/cm^3)	0,99	0,007	1,15	0,030	1,17	0,021
Densità reale (g/cm^3)	2,27	0,021	2,11	0,013	2,08	0,007
Porosità aperta (%)	56,57	0,003	45,52	0,002	43,50	0,008
Compattezza (%)	43,45	0,347	54,47	1,600	56,53	0,842
Coefficiente di assorbimento (%)	44,80	2,030	35,99	0,917	36,02	2,823
Coefficiente di assorbimento capillare ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{-1/2}$)	312	13,682	3	0,291	2	0,187
Velocità ultrasoniche (m/s)	1794	107	1901	131	2007	93
Resistenza a compressione (MPa)	3,31	0,543	6,36	0,422	7,72	0,055
Variazioni di colore (ΔE)	-	-	6,45	1.649	10,46	1.278

Tabella 5.5 – Principali parametri petrofisici della PV.

	PV					
	Tal quale		AES		ES	
	media	dev.st.pop	media	dev.st.pop	media	dev.st.pop
n. provini	5		5		5	
Quantità di prodotto applicata (%)	-	-	4,85	0,186	6,10	0,249
Densità apparente (g/cm³)	1,93	0,047	1,98	0,002	2,09	0,01
Densità reale (g/cm³)	2,71	0,015	2,62	0,006	2,56	0,008
Porosità aperta (%)	28,92	0,019	24,25	0,008	18,51	0,019
Compattezza (%)	71,20	1,595	75,75	0,818	81,49	0,514
Coefficiente di assorbimento (%)	10	0,463	7	0,714	8	0,370
Coefficiente di assorbimento capillare (g/m²)s^{-1/2}	127	62,200	2	0,325	2	0,280
Velocità ultrasoniche (m/s)	3766	287	3758	131	3727	220
Resistenza a compressione (MPa)	22,54	2,278	31,72	5,221	34,97	5,820
Resistenza a flessione (MPa)	3,57	0,026	4,49	0,235	5,08	0,605
Variazioni di colore (ΔE)	-	-	3,66	0,949	6,75	1,626

I trattamenti determinano un aumento della densità apparente, aumento che è più marcato per il TGN, rispetto alla PV. Il TGN, classificabile sulla base della densità apparente (0,99 gr/cm³; tab. 5.1) come una roccia leggera (Primavori, 1997), mostra incrementi nello stesso parametro del 18% in seguito al trattamento con AES e del 21% dopo trattamento con ES. La PV invece, caratterizzata da valori della densità apparente (1,93 g/cm³; tab. 5.2) tali da poter essere classificata come roccia di peso medio ($1,5 \leq \gamma \leq 2,5$ g/cm³; Primavori, 1997), presenta in seguito al trattamento con AES ed ES incrementi del peso specifico apparente del 3% e dell'8%.

La densità reale, al contrario, mostra decrementi nei campioni trattati a causa della riduzione del volume dei pori indotti dal consolidamento. Nel TGN la densità reale si riduce del 7% e dell'8% nei campioni consolidati rispettivamente con AES ed ES. Nella

PV le riduzioni sono più limitate e si attestano intorno al 3% nei campioni trattati con AES ed al 6% nei campioni consolidati con ES.

Entrambi i parametri risentono fortemente dell'eterogeneità tessiturale della pietra.

La porosità aperta nel TGN tal quale ha un valore medio del 56%. Tale parametro è strettamente correlato all'eterogeneità tessiturale, nonché alla presenza di pomici e minerali (zeoliti) caratterizzati da una struttura microporosa. L'applicazione del consolidante determina una notevole riduzione di porosità, che mostra decrementi pari al 19% per il trattamento con AES e al 23% per l'ES.

La PV ha porosità aperta media del 29% (tab. 5.5). Tale parametro risulta particolarmente ridotto dalla applicazione del solo consolidante (ES, -35%) ed in misura inferiore dal pretrattamento con *Antihygro* (AES, -13%).

In generale, come si può anche osservare dai grafici di fig 5.16, il trattamento ES si rivela più efficace nella riduzione di porosità, sia nel TGN, in cui si passa da valori del 56% nel tal quale al 43% per il trattato, che nella PV, in cui la porosità passa dal 29% del tal quale al 18% del trattato; per il TGN tuttavia la differenza nella variazione di porosità indotta dai due trattamenti appare meno marcata.

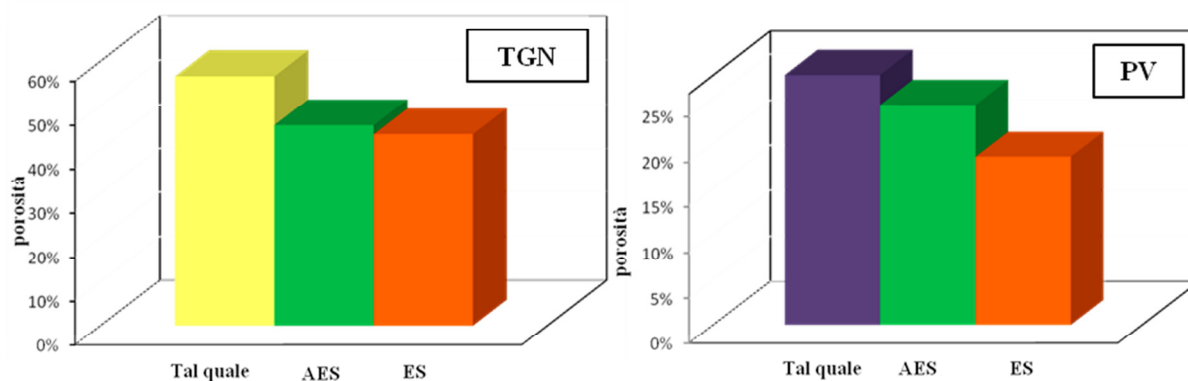


Figura 5.16 – Variazione della porosità in campioni di TGN e PV trattati con AES ed ES.

I valori di porosità aperta sono inversamente correlati al peso specifico apparente (o densità apparente) come si può riscontrare dal grafico di figura 5.17: i trattamenti hanno come effetto una riduzione di porosità, accompagnata da un aumento della densità apparente.

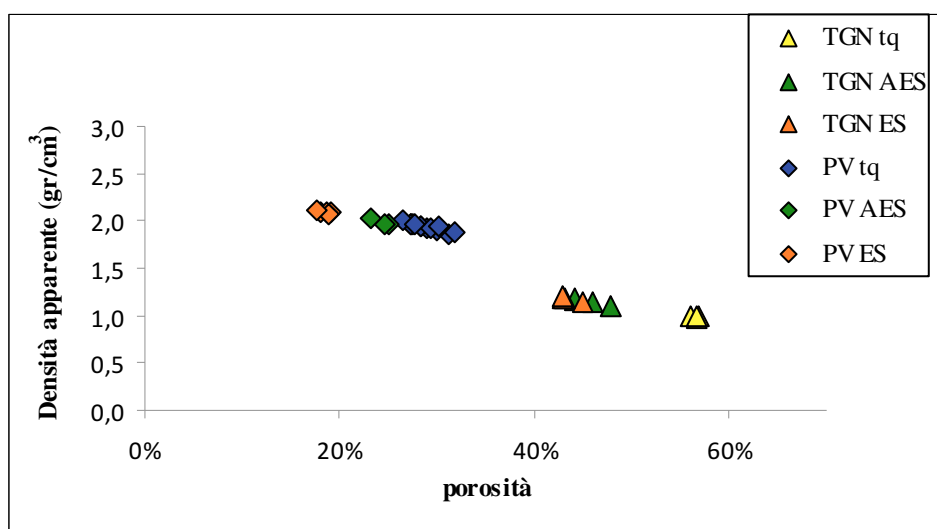


Figura 5.17 – Correlazione tra i valori di porosità e peso specifico apparente per il TGN e la PV.

Ulteriori informazioni sul sistema poroso delle pietre sono ottenute dalla prova di imbibizione totale. Quest'ultima fornisce informazioni sulla compattezza e sulla durevolezza della pietra in condizioni ambientali normali e nei casi di contatto prolungato con acque meteoriche o terreni umidi. Bisogna comunque tener presente che le informazioni fornite da questo tipo di prova hanno un valore del tutto indicativo e non possono da sole rendere conto del comportamento della pietra, fortemente influenzato dalla presenza in acqua di sostanze aggressive.

La risposta delle due pietre all'assorbimento d'acqua per imbibizione totale in condizioni di pressione atmosferica è messo in evidenza dai grafici di figura 5.18, che mostrano come varia la percentuale di acqua assorbita in funzione del tempo.

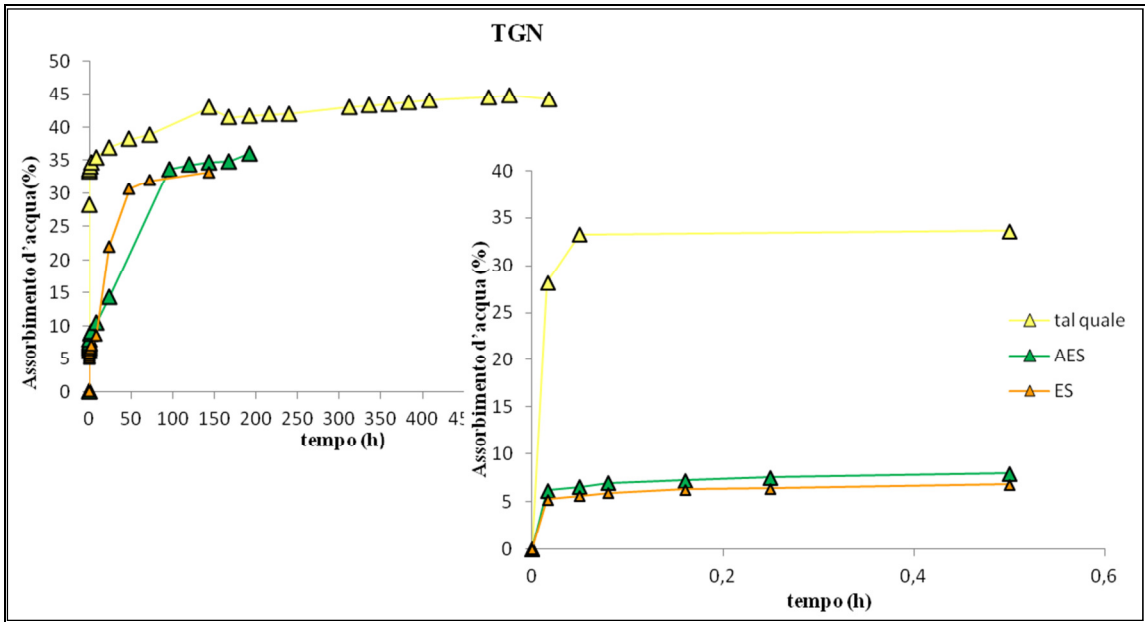


Figura 5.18 – Curve medie di assorbimento d’acqua per imbibizione totale per il TGN tal quale e trattato (AES, ES; Normal 18/85). A destra è riportato in dettaglio l’andamento delle curve nell’intervallo di tempo compreso tra 0 e 0,4 h.

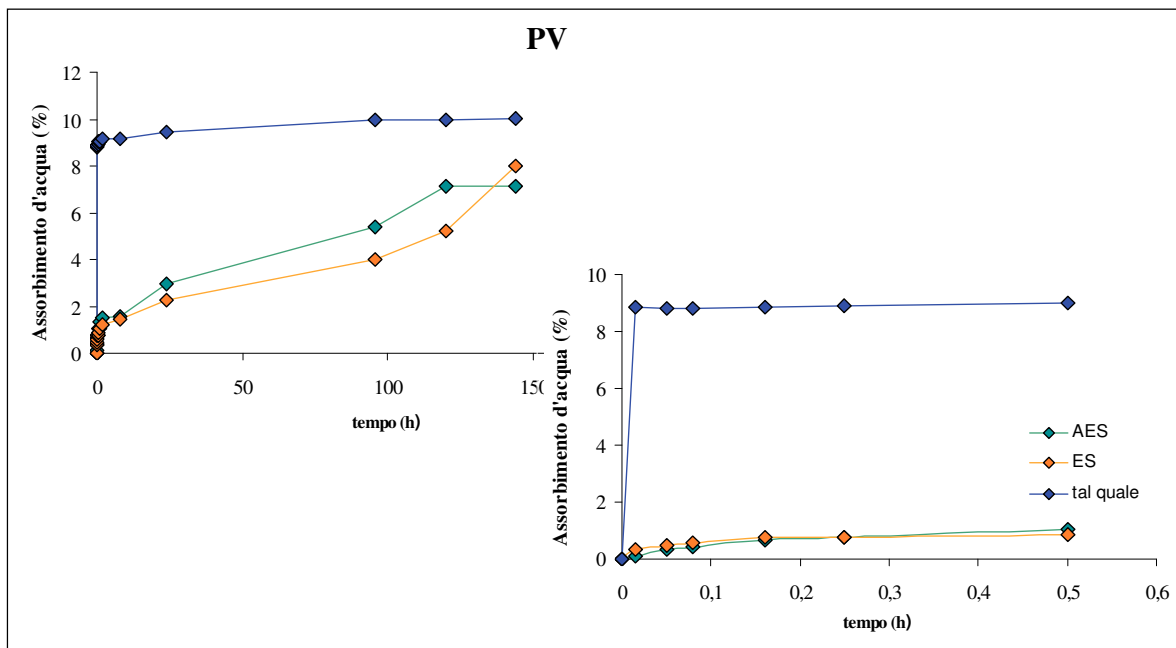


Figura 5.19 – Curve medie di assorbimento d’acqua per imbibizione totale per la PV tal quale e trattata (AES, ES; Normal 18/85). A destra è riportato in dettaglio l’andamento delle curve nell’intervallo di tempo compreso tra 0 e 0,4 h.

Le curve di imbibizione totale dei materiali tal quale presentano un primo tratto piuttosto ripido, che corrisponde al tempo impiegato dalla pietra per raggiungere le condizioni di saturazione. Quest'ultima è raggiunta, per entrambe le pietre, già nei primi 30 minuti, sebbene la quantità d'acqua assorbita sia di gran lunga maggiore nel TGN. Del resto la più alta porosità accessibile all'acqua del TGN è anche confermata dal coefficiente di imbibizione (tab. 5.4; fig 5.20), che raggiunge valori medi del 45%, suggerendo l'esistenza di un gran numero di pori interconnessi; viceversa i valori più bassi del coefficiente di imbibizione (10%, tab.5.5; fig. 5.20) della PV suggerirebbero l'esistenza, nonostante la porosità medio-alta, di un sistema poroso caratterizzato dalla presenza di un numero inferiore di pori interconnessi. I trattamenti, pur non avendo proprietà idrorepellenti, determinano una riduzione del coefficiente di assorbimento (fig.5.20), legata all'interdizione da parte del consolidante di determinate classi di pori. Tale riduzione è meno marcata nel TGN (19%) e più significativa nella PV (30%, 20% per AES ed ES).

In generale nelle prove di assorbimento per immersione totale le curve variano soprattutto in funzione dei parametri strutturali, ma anche delle caratteristiche composizionali. Nel caso specifico del TGN, dunque, è da sottolineare la presenza di zeoliti caratterizzate da una porosità intrinseca (molecolare; Manganeli Del Fa, 2002) che sicuramente condiziona la risposta della pietra all'assorbimento d'acqua

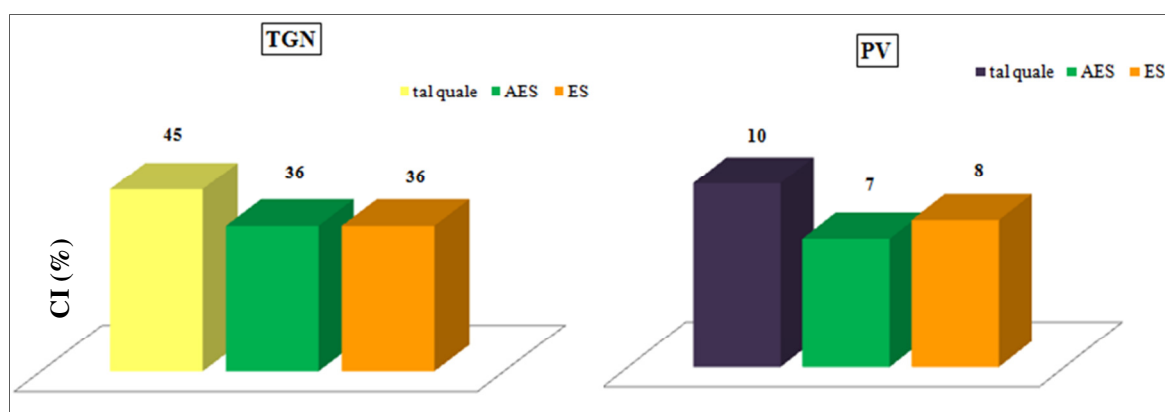


Figura 5.20 – Confronto tra coefficienti di imbibizione.

Le informazioni relative al movimento dell'acqua all'interno della roccia, fondamentali nella comprensione dei fenomeni di degrado, possono essere incrementate attraverso misure in grado di fornire indicazione sui tempi di svuotamento dei pori.

A tal fine, al termine della prova di imbibizione totale è stata misurata la perdita di acqua per naturale evaporazione (desorbimento) da campioni tal quale e trattati di TGN e PV. Nelle figure 5.21 e 5.22 sono affiancate le curve di assorbimento e relativo desorbimento di TGN e PV (tal quale e trattati).

L'analisi delle curve di desorbimento rivela una differente traspirabilità delle pietre trattate, ovvero una differente capacità a lasciar fuoriuscire acqua rispetto ai rispettivi materiali tal quale.

Lo svuotamento dei pori avviene molto velocemente nel TGN non trattato, tanto che dopo 24h ha già rilasciato circa l'80% di acqua assorbita in fase di imbibizione; dopo circa 72h, fino al termine della prova, rilascia il 96% d'acqua, trattenendone dunque il 4%.

I materiali trattati hanno la stessa traspirabilità come si osserva dall'andamento coincidente delle due curve (fig. 5.21). La dinamica di svuotamento dei pori è però completamente differente, se comparata con quella del materiale non trattato. L'acqua viene rilasciata dalla pietra molto lentamente ed una parte consistente (35%) viene trattenuta dalla pietra e rilasciata solo attraverso essiccamento in stufa.

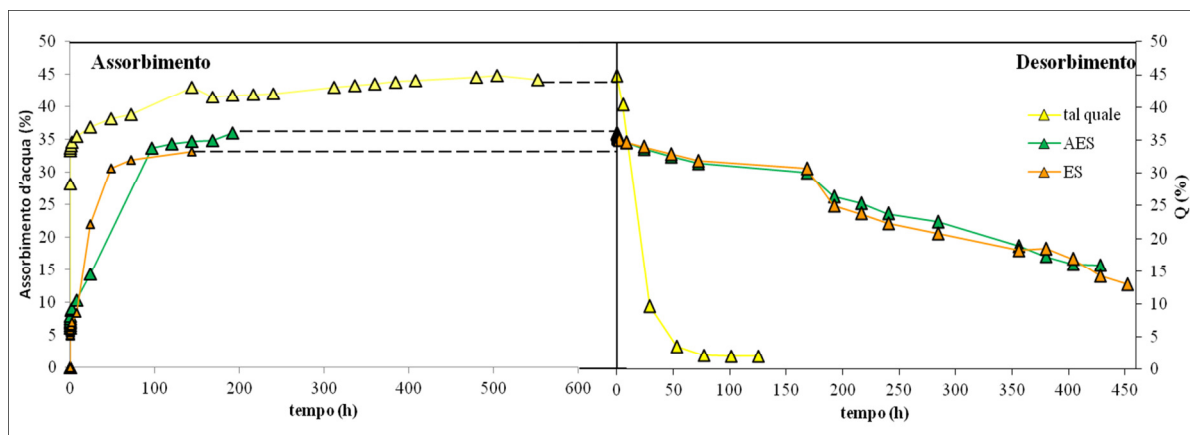


Figura 5.21 – Curve medie di imbibizione ed evaporazione relative al TGN tal quale e trattato

La PV non trattata rilascia l'acqua gradualmente; circa il 75% di acqua viene perso nelle prime 72h, la restante viene persa gradualmente e solo una piccola quantità viene definitivamente eliminata per essiccamento in stufa. Le curve relative al desorbimento d'acqua per la pietra trattata con AES ed ES (fig. 5.22) hanno andamenti pressoché paralleli ad indicare, come nel caso del TGN, un'analogia traspirabilità del materiale a

seguito dei trattamenti. Le curve relative ai tratti in uscita hanno pendenze inferiori rispetto a quella del tal quale che riflettono tempi di svuotamento dei pori più lunghi.

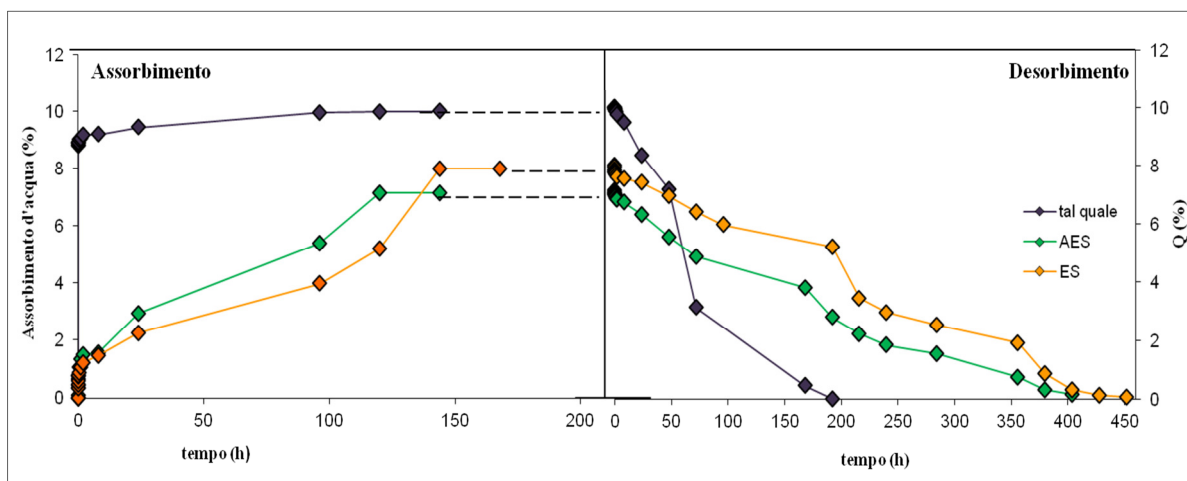


Figura 5.22 – Curve medie di imbibizione ed evaporazione relative alla PV tal quale e trattata.

L'assorbimento da parte della pietra di acqua per risalita capillare aggiunge utili informazioni a quelle elaborate nel corso della prova di assorbimento. Un materiale in opera assorbe per capillarità gran parte dell'acqua presente nell'ambiente, ragion per cui è fondamentale comprendere le modalità con cui l'acqua viene assorbita dal lapideo con tale fenomenologia.

La prova di assorbimento d'acqua per risalita capillare conferma un'elevata attitudine del TGN ad assorbire acqua, legata all'esistenza di un reticolo di pori intercomunicanti che ne facilita la penetrazione. Il TGN tal quale ha una cinetica di imbibizione molto rapida, come testimoniato dal ripido tratto iniziale della curva di assorbimento (fig. 5.23) e dagli alti valori del coefficiente di assorbimento ($312 \text{ g/m}^2\text{s}^{-1/2}$; tab. 5.4).

I trattamenti inducono una drastica riduzione nella capacità del TGN di assorbire acqua per capillarità come si può osservare dal grafico in figura 5.23. La curva relativa ai campioni trattati mostra assorbimenti quasi nulli per brevi tempi di contatto; nello specifico, i campioni consolidati con ES mostrano un assorbimento molto ridotto che tende a rimanere costante dopo 32h. I campioni trattati anche con *Antihygro* mostrano una variazione di pendenza della curva, con assorbimenti via via più elevati a partire dalle 32h, che tuttavia non uguagliano mai i valori registrati per il materiale non trattato. La PV non trattata, pur mostrando valori medi del coefficiente di assorbimento più bassi di quelli registrati per il TGN (312 e $127 \text{ g/m}^2 \text{ s}^{-1/2}$ rispettivamente per AES ed ES; tab.

5.5), ha una cinetica di imbibizione che si completa in tempi del tutto paragonabili. I campioni trattati di PV mostrano una riduzione della risalita d'acqua capillare molto marcata (fig.5.24), testimoniata anche dalla drastica riduzione dei valori del coefficiente di assorbimento ($CA=2 \text{ g/m}^2 \text{ s}^{-1/2}$ per entrambi i trattamenti). A tempi lunghi di contatto con l'acqua e cioè a partire da 32h, gli assorbimenti tendono ad aumentare mantenendosi comunque notevolmente al di sotto dei valori registrati per il materiale non trattato.

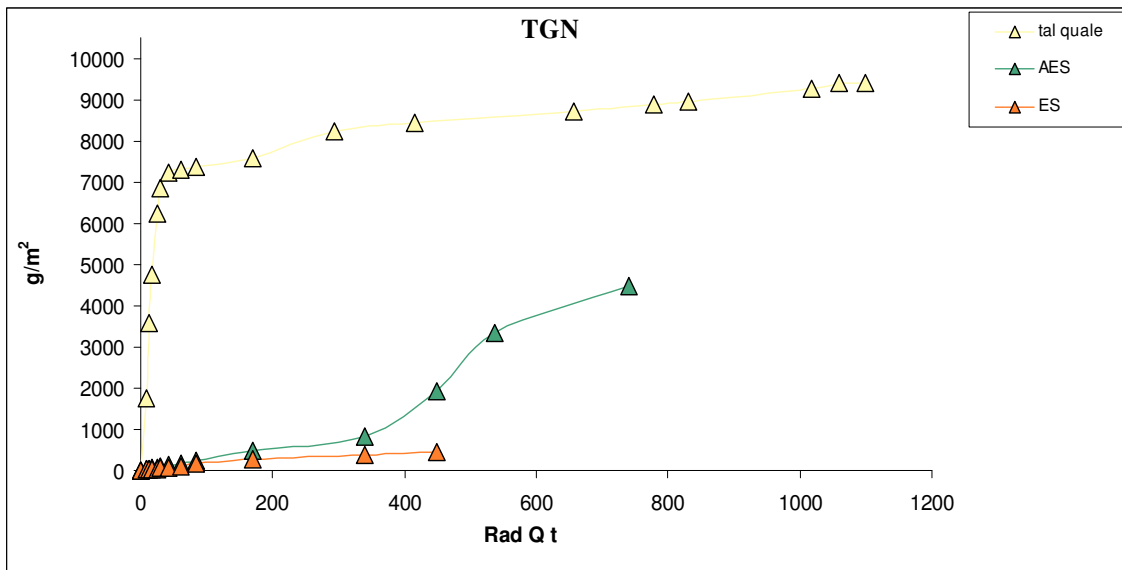


Figura 5.23 – Curve medie di assorbimento capillare del TGN tal quale e trattato (AES, ES).

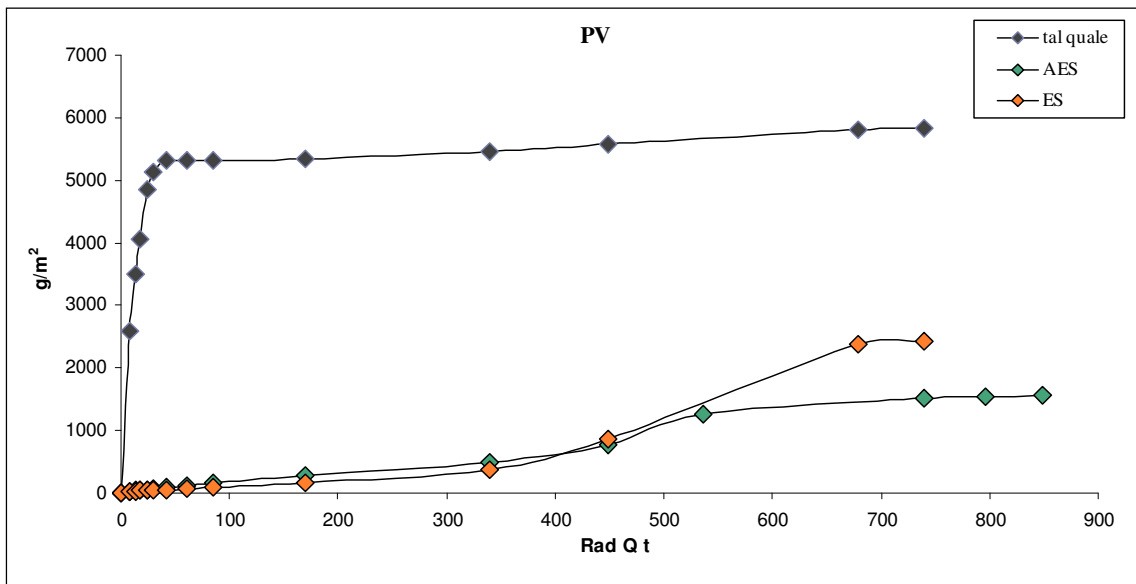


Figura 5.24 – Curve medie di assorbimento capillare della PV tal quale e trattata (AES, ES).

I risultati ottenuti dalle prove di assorbimento d'acqua per risalita capillare sono riscontrabili anche dai grafici di figura 5.25 e 5.26 che esprimono il rapporto di protezione in funzione del tempo (Calia et al., 2005), ovvero la differenza percentuale tra la quantità d'acqua assorbita dal trattato e quella assorbita dal non trattato (cfr. par. 5)

Per quanto riguarda il TGN, nella prima ora i valori del rapporto di protezione per entrambi i trattamenti (AES, ES) non sono mai inferiori al 97% (fig. 5.25). Osservando la curva di figura 5.25 si nota però che i rapporti di protezione tendono a diminuire col tempo. Questa tendenza è meno marcata per il trattamento ES, in cui valori non scendono mai al di sotto dell'84%, mentre risulta essere più accentuata per il trattamento AES, per il quale si arriva a valori del rapporto di protezione del 50%.

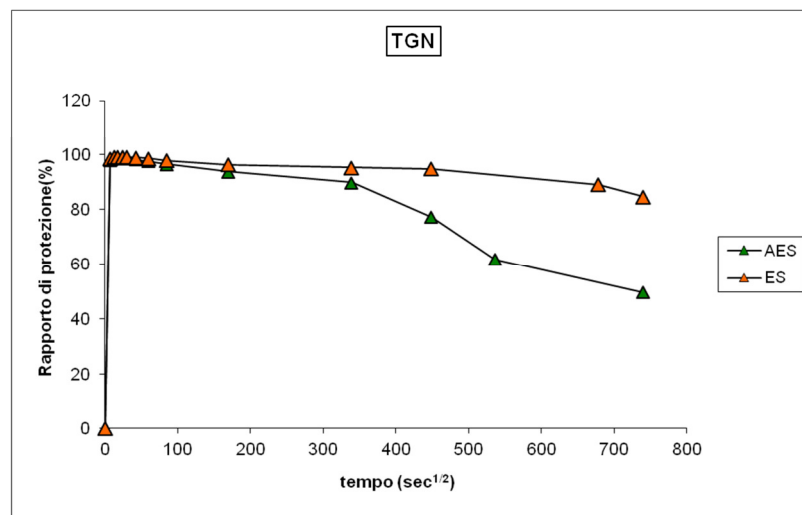


Figura 5.25 – Rapporto di protezione relativo a campioni di TGN.

Nella PV la tendenza, in linea con quanto visto nelle prove di risalita capillare è invertita (fig 5.26): il trattamento con AES garantisce nel tempo una migliore efficacia protettiva rispetto al trattamento ES. Nel primo caso (AES) infatti, al termine della prova l'efficacia protettiva mantiene valori elevati pari circa al 74%, nel secondo (ES) i valori si riducono fino al 58%.

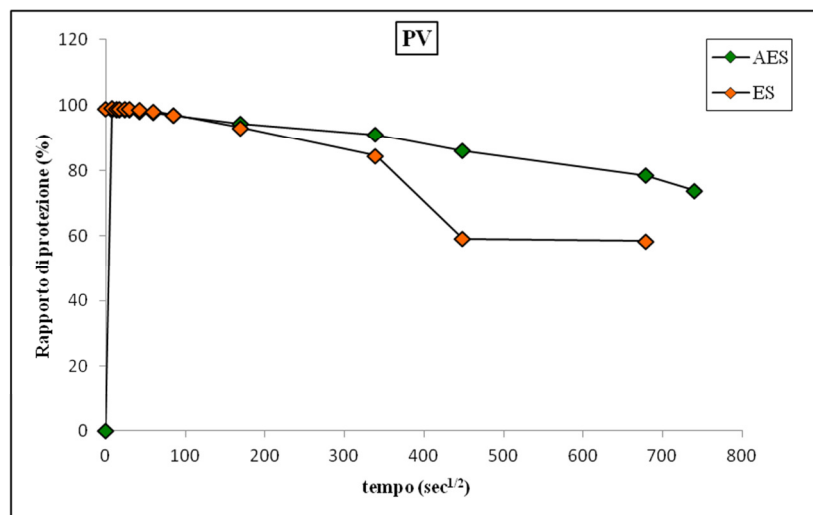


Figura 5.26 – Rapporto di protezione relativo a campioni di PV.

Un ulteriore aspetto importante nella caratterizzazione di un materiale soggetto a fenomeni di degrado è la determinazione della dimensione e distribuzione del raggio medio dei pori. Se è vero infatti che l'acqua è la principale causa di degrado, occorre verificare come essa si muove all'interno dei pori. Le caratteristiche strutturali ed in particolare porosità, dimensione e distribuzione dei pori regolano la dinamica dei fluidi all'interno dei materiali lapidei, ovvero il loro movimento dall'interno all'esterno e viceversa (Manganelli Del Fa, 2002). Tali caratteristiche quindi non solo dettano i tempi e le modalità di alterazione, ma anche la risposta del materiale lapideo ad un determinato trattamento. Questo tipo di indagine è stato effettuato attraverso porosimetria ad intrusione di mercurio.

Per quanto riguarda la distribuzione dei pori, il TGN presenta una distribuzione bimodale caratterizzata da una classe, più abbondante, ricadente nel campo dei macropori, e da una seconda classe di pori di dimensioni minute (0,01÷1µm), distribuiti a cavallo dell'intervallo mesopori–macropori (fig. 4.27a; tab 5.7).

I trattamenti hanno come effetto la perdita di bimodalità ed una riduzione della classe di pori di competenza dei mesopori di raggio più piccolo.

In particolare il trattamento con AES determina una riduzione di mesopori di dimensioni minute ed un incremento del raggio medio dei pori che passa da 6,8 ad 8,2 µm (fig.4.27b; tab 5.7).

Il trattamento con ES ha come effetto, rispetto al trattamento con AES, un incremento nel volume di pori di dimensioni maggiori e del raggio medio che passa da 6,8 a 8,3 µm.

Tali variazioni si riflettono inevitabilmente sulla superficie specifica (tab. 5.7). I valori più alti di quest'ultima si registrano per il tal quale (13,02 m²/g) e sono legati alla presenza di zeoliti; valori intermedi della superficie specifica si registrano per il materiale trattato con ES (10,41 m²/g), mentre i valori più bassi sono quelli riscontrati per il materiale trattato con AES (8,41 m²/g). Tale riduzione è legata al comportamento delle fasi zeolitiche in seguito al trattamento. Il consolidamento infatti oblitera parzialmente la porosità con conseguente riduzione dei vuoti e quindi della superficie specifica.

La PV, così come il TGN, presenta una distribuzione bimodale dei pori; a differenza del TGN però, le due classi ricadono in intervalli con pori di dimensioni maggiori. In particolare la PV presenta, rispetto al TGN, un picco piuttosto marcato in corrispondenza del raggio 0,1 µm (fig. 4.27a). Il trattamento con AES induce anche in questo caso un decremento nel numero di pori di dimensioni più piccole ed un aumento del raggio medio che passa da 14,8 a 20,9 µm (fig. 4.27b). L'applicazione del solo consolidante determina un'ulteriore riduzione di pori di dimensioni più piccole accompagnata da un aumento del raggio medio che risulta essere di 21,3 µm (fig. 5.27c).

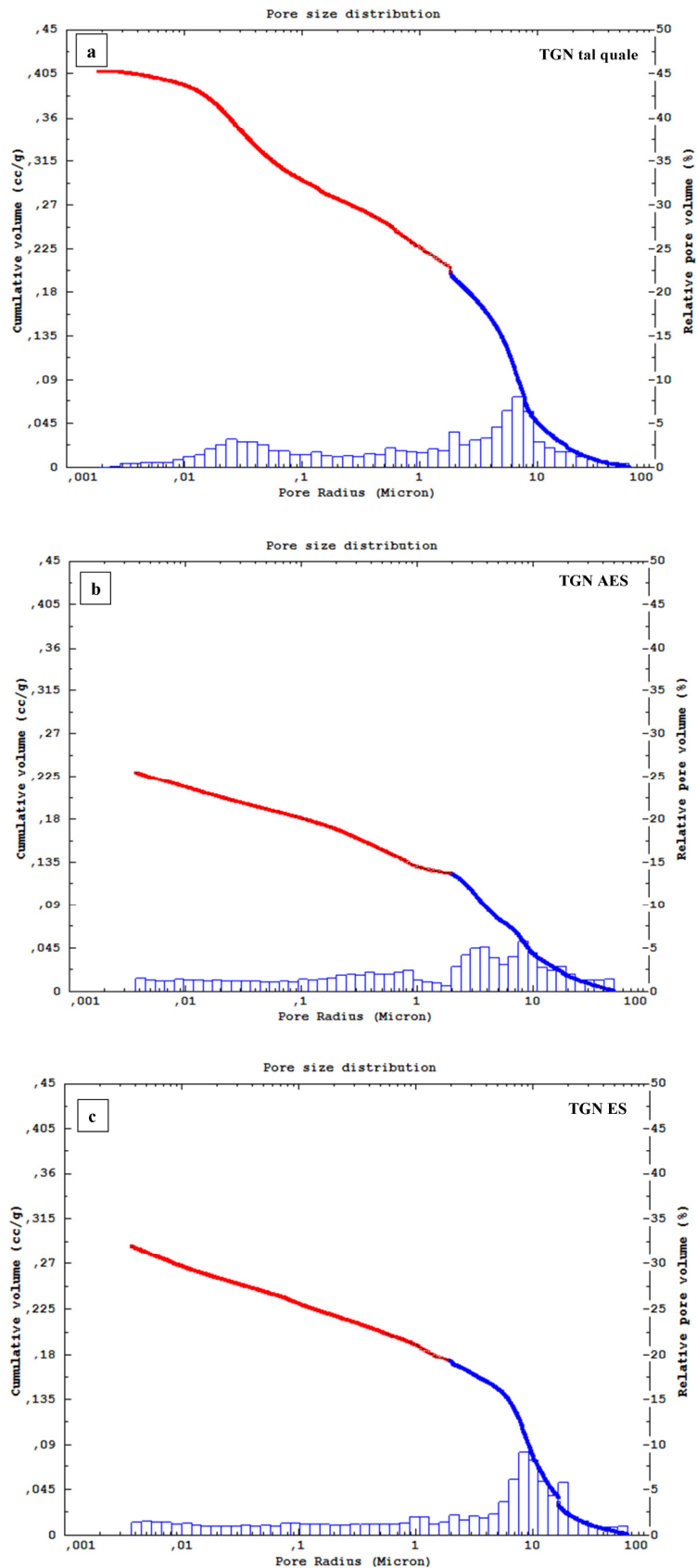


Figura 5.27 – Distribuzione del raggio medio dei pori in campioni di TGN tal quale (a), trattato con AES (b) e con ES (c).

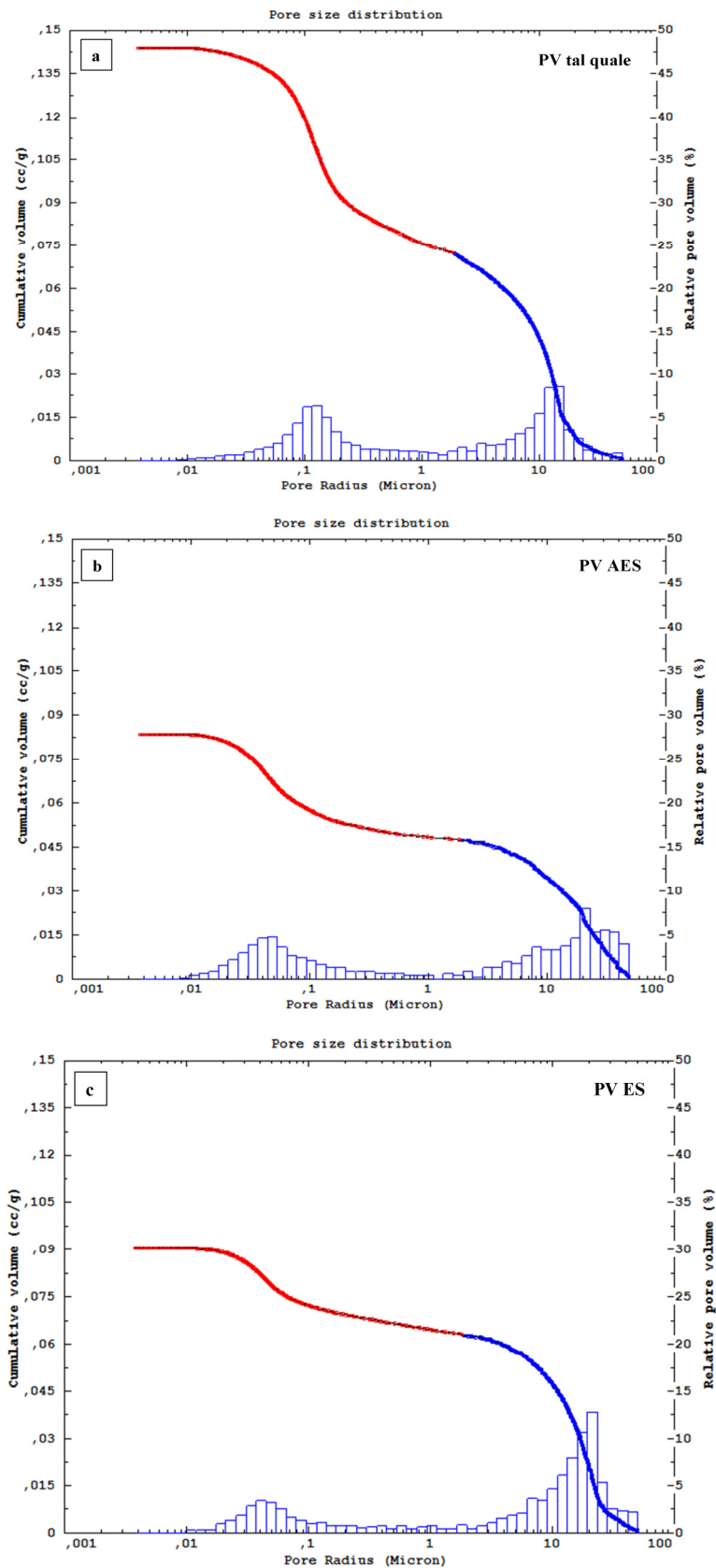


Figura 5.28 – Distribuzione del raggio medio dei pori in campioni di PV tal quale (a), trattata con AES (b) e con ES (c).

Una sintesi dei principali parametri determinati attraverso porosimetria ad intrusione di mercurio e le rispettive variazioni in seguito al consolidamento sono riportate in tabella 5.7.

Tabella 5.7 – Principali parametri di TGN e PV determinati attraverso porosimetria ad intrusione di Hg.

	TGN			PV		
	Tal quale	AES	ES	Tal quale	AES	ES
Raggio medio dei pori (μm)	6,8	8,2	8,3	14,7	20,9	21,3
Superficie specifica (m^2/g)	13,02	8,41	10,41	1,59	1,60	1,08

In generale dunque il raggio medio dei pori aumenta in seguito al trattamento (AES ed ES), sia nel TGN che nella PV. Al contrario la superficie specifica diminuisce nel TGN trattato (del 35% circa), mentre rimane pressochè invariata nella PV, a causa dell'assenza di fasi caratterizzate da elevata superficie specifica.

Un altro fattore che gioca un ruolo importante nel degrado dei materiali lapidei, ed in particolare del tufo, è la dilatazione, lineare e volumetrica, che si manifesta in seguito ad immersione in acqua o a variazioni di temperatura (Steindlberger, 2004). Questo parametro è fortemente condizionato dalla composizione mineralogica del lapideo e fornisce informazioni significative in tutti quei contesti caratterizzati da costante presenza di acqua o da notevoli escursioni climatiche, sia diurne che annue. Ovviamente il coefficiente di dilatazione è trascurabile quando alla pietra è data la possibilità di dilatarsi; viceversa, quando la dilatazione è impedita si creano all'interno della roccia tensioni che possono spingersi oltre il valore di resistenza alla compressione, oppure essere tali da provocare la flessione e l'incurvamento dei manufatti (Primavori, 1999).

Sono dunque state misurate le variazioni di dimensioni dei provini di TGN e PV dovute al rigonfiamento della roccia in seguito ad immersione in acqua.

I risultati sono mostrati in tabella 5.8

Tabella 5.8 – Deformazioni volumetriche medie per immersione in acqua di TGN e PV prima e dopo il trattamento.

		Deformazione volumetrica (%)					
		tal quale		AES		ES	
	n. provini	media	dv st pop	media	dv st pop	media	dv st pop.
TGN	3	0,649	0,133	0,199	0,008	0,417	0,083
PV	3	0,033	0,007	0,086	0,022	0,086	0,026

La deformazione volumetrica misurata nelle pietre tal quale è riconducibile, in generale, a fenomeni di idratazione delle fasi mineralogiche ed amorfe presenti nella pietra. Questo spiega la maggiore propensione alla deformazione del TGN rispetto alla PV. Nel TGN infatti, un ruolo determinante è svolto dalle zeoliti (che costituiscono più del 50% della composizione), ed in misura inferiore, ma comunque rilevante, dalla componente vetrosa (11%) e dalla smectite (4%).

Come si può osservare dal grafico di fig. 5.28, quando immerso in acqua, il TGN non trattato inizia a dilatarsi a causa dell'idratazione delle zeoliti (ed in misura inferiore di fasi amorfe e smectiti), fino al raggiungimento di un nuovo equilibrio che avviene in corrispondenza di una dilatazione pari circa allo 0,65% del volume originario del provino.

I trattamenti si sono rivelati efficaci nel contrastare la deformazione volumetrica del TGN legata all'assorbimento d'acqua; il trattamento con ES riduce la dilatazione della pietra del 35%, quello con AES addirittura del 69% (fig. 5.28). L'*antiswelling* agisce sulla fasi espandenti riducendo il rigonfiamento igroscopico del TGN.

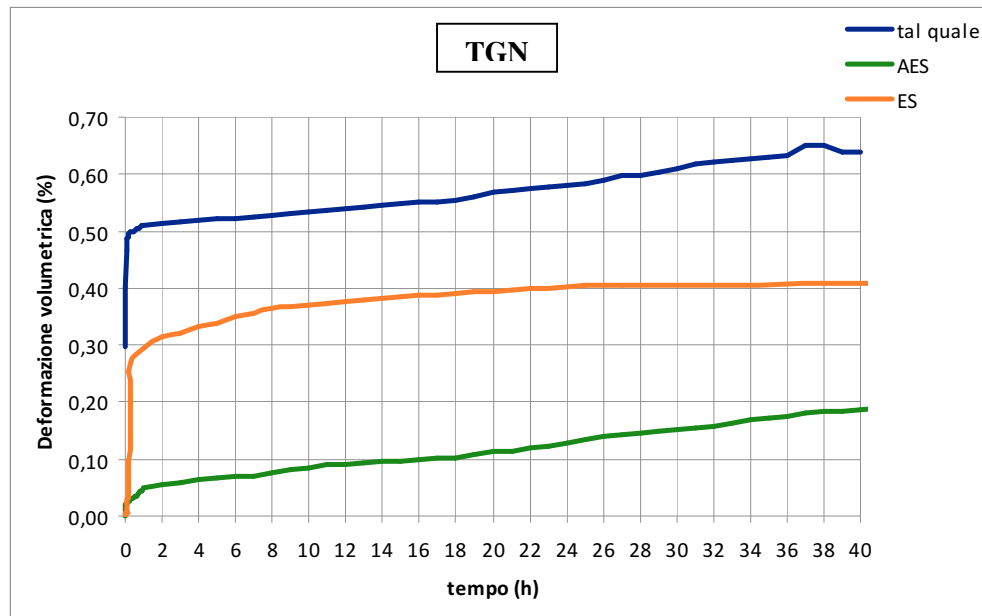


Figura 5.28 – Deformazione volumetrica per immersione in acqua del TGN tal quale e trattato.

La PV non trattata ha una deformazione volumetrica media delle 0,033% (tab. 5.8). I campioni consolidati mostrano invece un'espansione maggiore che si realizza per i campioni trattati con AES e ES con le stesse modalità e con la stessa intensità (0,086%), come mostrato dai *trends* delle curve di deformazione volumetrica nel tempo di fig. 5.29.

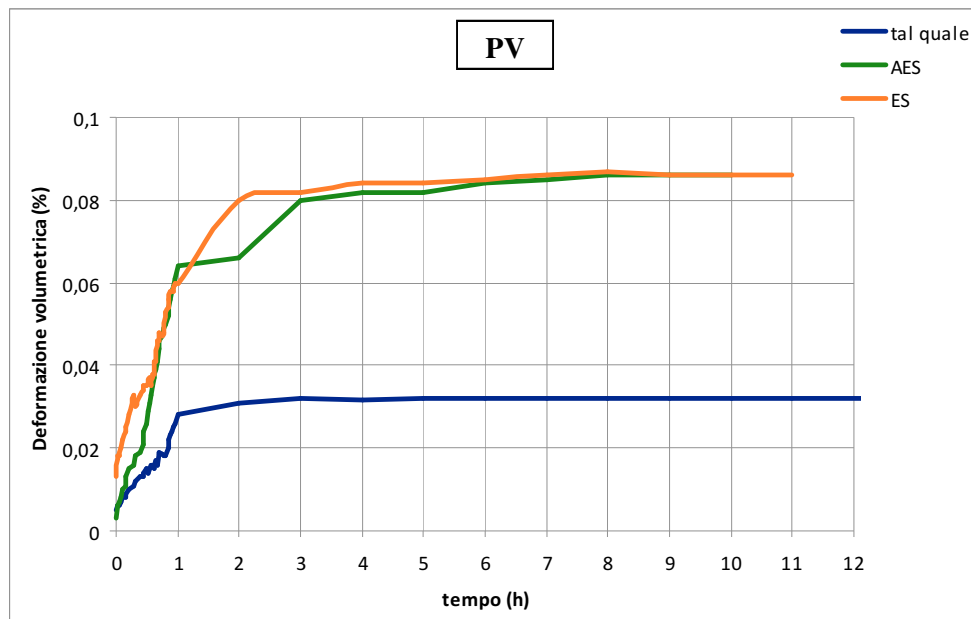


Figura 5.29 – Deformazione volumetrica per immersione in acqua della PV tal quale e trattata.

Le prove di dilatazione termica lineare mostrano comportamenti inversi per le due pietre.

Il TGN presenta, in accordo con quanto riportato in letteratura (Marino et al., 1991; Colella et al., 2009), una contrazione dimensionale all'aumentare della temperatura, dovuta alla disidratazione del cemento zeolitico. La riduzione lineare complessiva del materiale non trattato è pari a $-26 \cdot 10^6$ mm/mm °C (tab. 5.9). Tale risultato è dunque legato, alla presenza nel TGN di fasi con attitudine a perdere acqua, quali zeoliti, smectiti e vetro idratato. L'applicazione del consolidante ES riduce la contrazione del TGN del 54%; la stessa riduzione è ottenuta con il trattamento AES (tab. 5.9).

Al contrario la PV mostra, in risposta all'aumento di temperatura una dilatazione media di $3 \cdot 10^6$ mm/mm °C. Tale dilatazione è legata alla risposta della calcite all'aumento di temperatura. In seguito a sollecitazioni termiche il cristallo si contrae in una direzione e si espande nella direzione ortogonale alla precedente (Rota Rossi-Doria, 1987). Il coefficiente di espansione termica di un cristallo di calcite varia a seconda della direzione considerata, ovvero a seconda che sia preso lungo l'asse c (che congiunge i vertici estremi del romboedro), o trasversalmente ad esso.

Entrambi i prodotti contrastano efficacemente la dilatazione indotta dall'aumento di temperatura, riducendola del 33%.

Tabella 5.9 – Dilatazione termica lineare di TGN e PV prima e dopo il trattamento.

		Dilatazione termica lineare (10^6 mm/mm °C)					
		tal quale		AES		ES	
	n. provini	media	dv st pop	media	dv st pop	media	dv. st pop.
TGN	3	-26	4,125	-12	1,065	-11	0,020
PV	3	3	0,480	2	0,355	2	0,225

La resistenza a flessione, misurata per i soli campioni di PV (tab 5.5), presenta valori medi per la pietra non trattata di 3,57 MPa. I campioni trattati mostrano incrementi del valore di resistenza a flessione del 26% e del 42% rispettivamente per AES e ES. La variabilità del dato, confermata anche dall'elevata deviazione standard, è da attribuirsi all'eterogeneità del materiale ed al contenuto fossilifero.

I valori di resistenza a compressione forniscono informazioni sulla risposta del materiale a sollecitazione con carichi permanenti.

Il TGN presenta valori medi di carico a rottura (UCS) di 3,31 MPa (tab. 5.4) che consentono di classificarla come roccia con una bassa resistenza a compressione (Zezza, 1985).

I trattamenti determinano un notevole incremento della resistenza meccanica (tab. 5.4): la pietra trattata con AES ha una resistenza che è doppia rispetto a quella del tal quale ed ancora più elevati sono i valori di resistenza a compressione registrati per la pietra trattata con ES; quest'ultimi aumentano addirittura del 129% rispetto al materiale non trattato.

Un miglioramento della resistenza meccanica in seguito ai trattamenti si osserva, seppur in misura inferiore, anche per la PV (tab. 5.5). Il materiale non trattato mostra valori medi di resistenza a compressione di 22,54 MPa. Tali valori aumentano rispettivamente del 40% e del 55% dopo l'applicazione di AES ed ES.

Per entrambe le pietre il trattamento esclusivo con silicato d'etile risulta più efficace nel conferire migliore resistenza alle sollecitazioni che tendono a schiacciarle.

I trattamenti conservativi hanno come effetto diretto l'aumento del grado di compattezza della roccia. Esiste una relazione di proporzionalità tra grado di compattezza e resistenza a compressione, come si osserva dal grafico di fig. 5.30.

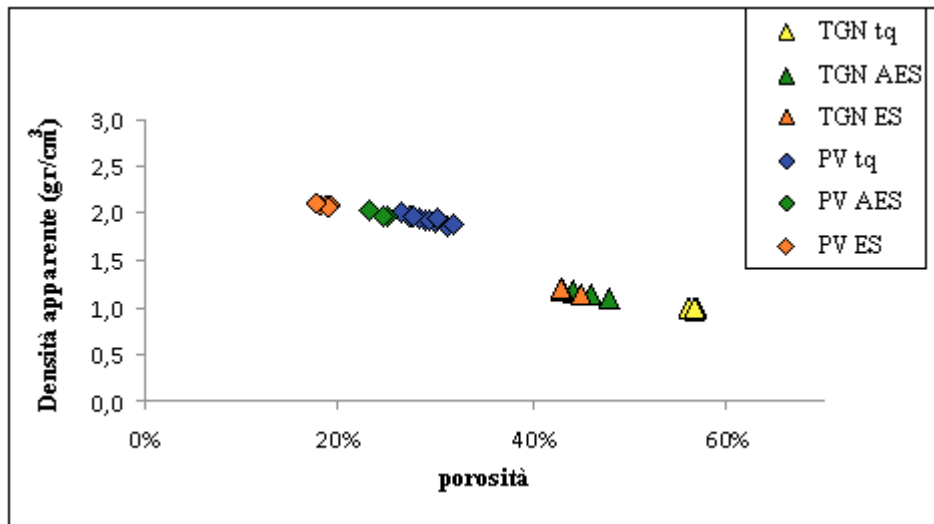


Figura 5.30 – Correlazione tra i valori di compattezza e resistenza a compressione in campioni tal quale e trattati di TGN e PV.

La dispersione ed i bassi valori di questo parametro sono ancora una volta da mettere in relazione rispettivamente alla particolare eterogeneità di queste rocce ed alle loro caratteristiche tessiturali tra le quali, un ruolo fondamentale è svolto dalla porosità (Evangelista & Pellegrino, 1990). Allo stesso modo tali caratteristiche tessiturali si riflettono sui valori delle velocità ultrasoniche.

I valori medi delle velocità ultrasoniche del TGN non trattato sono di 1794 m/s (tab 5.4), in accordo con gli alti valori di porosità. Nei campioni trattati non si registrano incrementi significativi delle velocità; tuttavia è da rilevare che il trattamento ES determina un aumento delle velocità ultrasoniche del 12% rispetto al tal quale, che risulta quindi essere doppio rispetto all'incremento indotto dal trattamento con AES (6%; tab. 5.4).

Nella PV i valori medi delle velocità ultrasoniche (tab 5.5) mostrano differenze in seguito ai trattamenti attribuibili più all'eterogeneità dei *set* di provini che ad un effetto reale del consolidamento. In ogni caso, per entrambe le pietre si registra un'elevata deviazione standard che è, con ogni probabilità, da imputarsi all'eterogeneità della roccia e, nel caso specifico della PV alla presenza di specie fossili lungo la direzione di propagazione delle onde.

I trattamenti conservativi possono indurre nella pietra alterazioni cromatiche, con conseguenti ripercussioni sul piano estetico, di cui bisogna tener conto soprattutto quando questa è utilizzata facciavista. La valutazione delle variazioni cromatiche è stata effettuata eseguendo misure colorimetriche di superficie riportate in coordinate $L^* a^* b^*$

del sistema CIE LAB. L'elaborazione dei dati attraverso il *software* OpenRGB consente di visualizzare le variazioni di colore del tal quale rispetto ai trattati, così come illustrato in figura 5.31.







	Tal quale	AES	ES
TGN			
PV			

Figura 5.31 – Variazioni di colore in coordinate $L^* a^* b^*$ di TGN e PV ottenute mediante *software* OpenRGB.

Lo stesso *software* è stato inoltre utilizzato per trasformare le coordinate $L^* a^* b^*$ in coordinate cilindriche $L^* C^* h$ in cui C^* ed h rappresentano rispettivamente la croma ($=a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ e la tinta ($=\arctan b^*/a^*$).

Le variazioni di croma ΔC^* ($\Delta C^* = C^*_{\text{post-trattamento}} - C^*_{\text{pre-trattamento}}$) e luminosità ΔL^* ($\Delta L^* = L^*_{\text{post-trattamento}} - L^*_{\text{pre-trattamento}}$), misurate nei campioni trattati di TGN e PV, sono riportate nel grafico di figura 5.32. I provini trattati mostrano variazioni di croma e luminosità più o meno significative rispetto al materiale tal quale (posto in origine). Il TGN mostra variazioni più marcate rispetto alla PV, sia per l'AES che per l'ES. Il colore risultante del TGN dopo il trattamento con ES è più scuro e cupo rispetto al tal quale; il trattamento con AES invece determina uno scurimento più lieve e variazioni di croma meno accentuate. Lo stesso *trend*, seppur con variazioni più ridotte, si riscontra per i campioni trattati di PV; anche in questo caso il pretrattamento con *Antihygro* ha un effetto meno scurente rispetto al trattamento ES. In generale tutti i campioni trattati mostrano valori negativi di ΔL^* , che si traducono visivamente in uno scurimento del materiale. Del resto i prodotti polimerici influiscono prevalentemente sulla componente L^* , ed in misura molto ridotta sulle componenti a^* (componente cromatica dal verde al rosso) e b^* (componente cromatica dal blu al giallo; D'Arienzo et al., 2008).

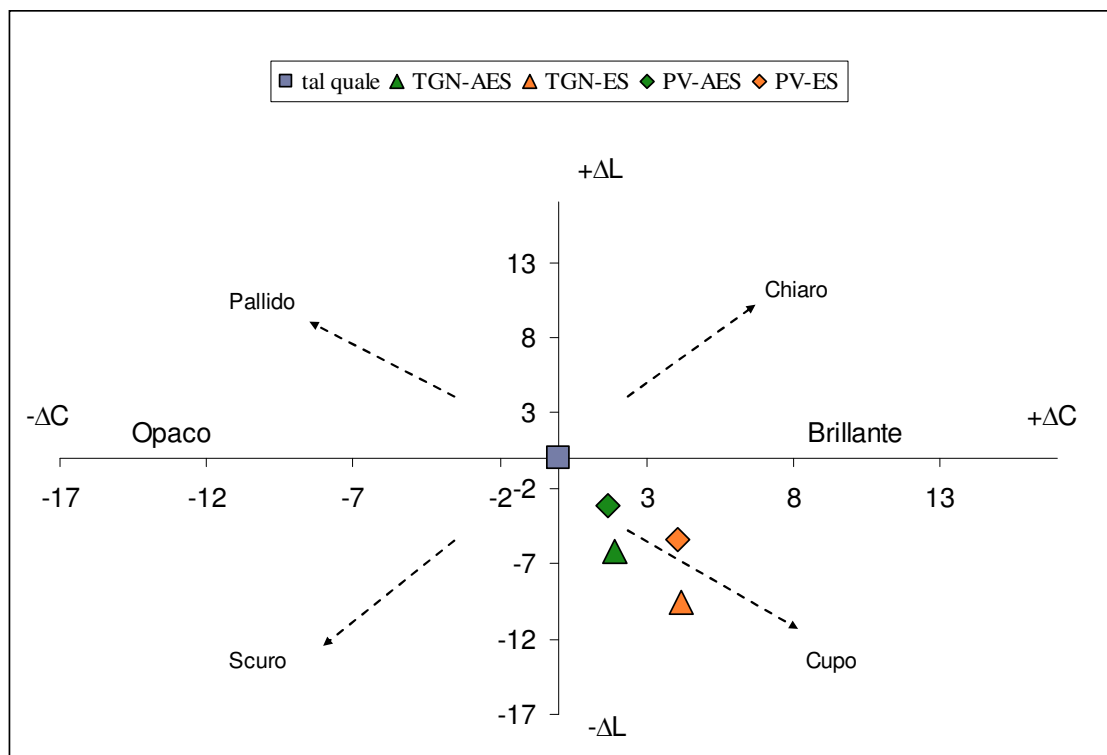


Figura 5.32 – Variazioni di croma e luminosità dei provini di TGN e PV trattati (AES e ES) rispetto al tal quale.

La differenza di colore ΔE ($\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$) dei campioni trattati di TGN e PV rispetto ai tal quale è mostrata negli istogrammi di figura 5.33. In questi grafici la linea tratteggiata in corrispondenza del valore 5 indica il limite oltre il quale le differenze di colore risultano percettibili all'occhio umano. In altre parole, quanto più basso è il valore del ΔE , tanto meno saranno apprezzabili le differenze tra due colori.

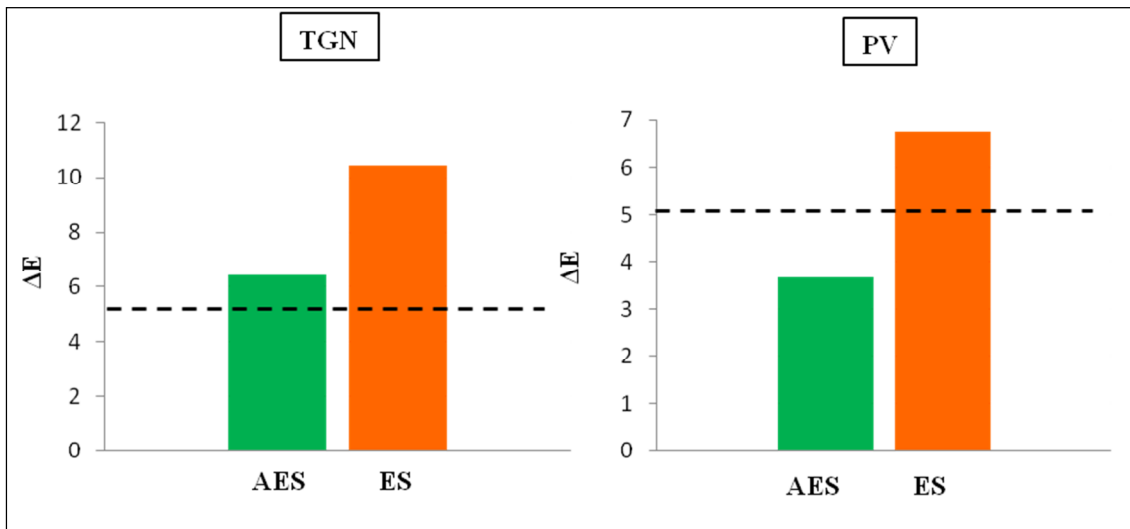


Figura 5.33 –Variazioni di $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ calcolato come differenza prima e dopo il trattamento. Il valore 5 rappresenta il limite oltre il quale le variazioni risultano percettibili all’occhio umano.

I trattamenti, producono nel TGN variazioni di colore percettibili ($\Delta E > 5$; fig tab 5.10); un maggiore aumento di ΔE si registra per il trattamento con ES ($\Delta E = 10,5$). Nel caso del TGN tuttavia tali parametri non possono essere considerati in valore assoluto a causa dei problemi connessi alle misure effettuate su superfici di colore disomogeneo, rilevabili anche dagli alti valori di deviazione standard.

La PV presenta invece, in seguito ai trattamenti variazioni colorimetriche ancora più ridotte e poco significative; nel caso del trattamento AES tali variazioni addirittura non sono visibili ad occhio nudo ($\Delta E < 5$; tab 5.10).

Tabella 5.10 – Variazioni colorimetriche di superficie di TGN e PV dopo i trattamenti conservativi.

	TGN		PV	
	AES	ES	AES	ES
ΔL^*	-6,14	-9,56	-3,17	-5,36
Δa^*	0,59	1,23	0,52	0,94
Δb^*	1,87	4,12	1,64	3,99
ΔC^*	1,91	4,20	1,69	4,08
ΔE	6,45	10,23	3,66	6,75

5.3 CICLI DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO

Un trattamento di consolidamento e/o di protezione è efficace se dura nel tempo, cioè se invecchia con una velocità relativamente bassa.

La stabilità e la durabilità di un trattamento di conservazione di un manufatto lapideo dipendono, oltre che dalla tipologia della formulazione chimica impiegata e dalla natura della pietra, anche dall'aggressività dell'ambiente in cui il manufatto è messo in opera e dalle sollecitazioni termomeccaniche a cui esso è sottoposto nel tempo.

Nella pratica comune queste caratteristiche sono stimate sottoponendo una serie di campioni trattati e non, a cicli di invecchiamento accelerato in una camera climatica o in soluzioni saline.

Il grado di invecchiamento viene monitorato definendo, in funzione del tempo, le variazioni di alcune significative grandezze quali: il peso; la velocità di propagazione di ultrasuoni; la porosità aperta. E' importante sottolineare il fatto che la scelta di un trattamento di consolidamento/protezione dipende anche da come i vari parametri sopra menzionati evolvono nel tempo.

5.3.1 CRISTALLIZZAZIONE DI SALI SOLUBILI

La cristallizzazione di sali è per le pietre uno degli agenti di degrado più aggressivi. In condizioni di temperatura inferiore ai 24°C e di umidità relativa superiore al 75% il solfato di sodio cristallizza con dieci molecole di acqua (Chatterji et al., 1979), con un conseguente aumento di volume da 53 a 220,7 cm³.

In realtà, tale fenomeno può essere, a seconda del sistema poroso della pietra, responsabile di processi disgregativi o aggregativi (Rossi-Manaresi & Tucci, 1991). La responsabile principale dell'alterazione è infatti la pressione di cristallizzazione, la quale è però a sua volta legata alla struttura dei pori, al grado di saturazione in sali ed alla differenza di energia tra il cristallo e la parete dei pori. In base a quanto detto è possibile affermare che la pressione di cristallizzazione risulta più bassa in pori di maggiori dimensioni (Wellmann & Wilson, 1965; Gauri et al., 1988; Benavente et al., 1999; Scherer, 1999, 2000; Flatt, 2002) e più alta quanto maggiore è il grado di saturazione (Correns, 1949; Benavente et al., 1999; Scherer, 1999, 2000; Flatt, 2002).

La cristallizzazione di sali all'interno di una pietra determina di norma un aumento della dimensione dei pori e della porosità, oltre che una riduzione nei valori di resistenza a compressione (Fitzner, 1988; Winkler, 1997; Benavente et al., 1999; Nicholson 2001).

Al fine di riprodurre condizioni ambientali in cui il manufatto entra in contatto con soluzioni particolarmente ricche in sali o risulta esposto all'azione dell'*aereosol* marino, sono stati effettuati cicli di cristallizzazione con soluzioni di solfato di sodio decaidrato, alternati a cicli di essiccazione in stufa (Normal UNI EN 12370).

I risultati della prova effettuata sui campioni tal quale e trattati di TGN e PV sono riportati in tabella 5.11.

Tabella 5.11 – Perdita in peso di campioni di TGN e PV (tal quale e trattati) in seguito a prove di invecchiamento accelerato tramite cristallizzazione di sali solubili (solfato di sodio decaidrato).

	Variazione di peso (%)	
	TGN	PV
n. provini	4	4
tal quale	DISGREGATI AL IX CICLO	-73
AES		-1
ES		-1

Osservando i dati riportati in tabella 5.11 e le immagini relative ai provini al termine dei cicli (fig 5.34), si comprende facilmente come questo tipo di simulazione si riveli per il TGN particolarmente aggressiva. La cristallizzazione di sali produce infatti un forte degrado del TGN, i cui effetti sono visibili già nel corso dei primi cicli.

L'azione dei sali sembra interessare dapprima la superficie del campione: la conseguenza immediata è infatti la polverizzazione del materiale che rende scabrosa la superficie dei provini. L'intensa fratturazione determina poi la completa disgregazione del materiale al termine del IX ciclo di cristallizzazione (fig. 5.34a).

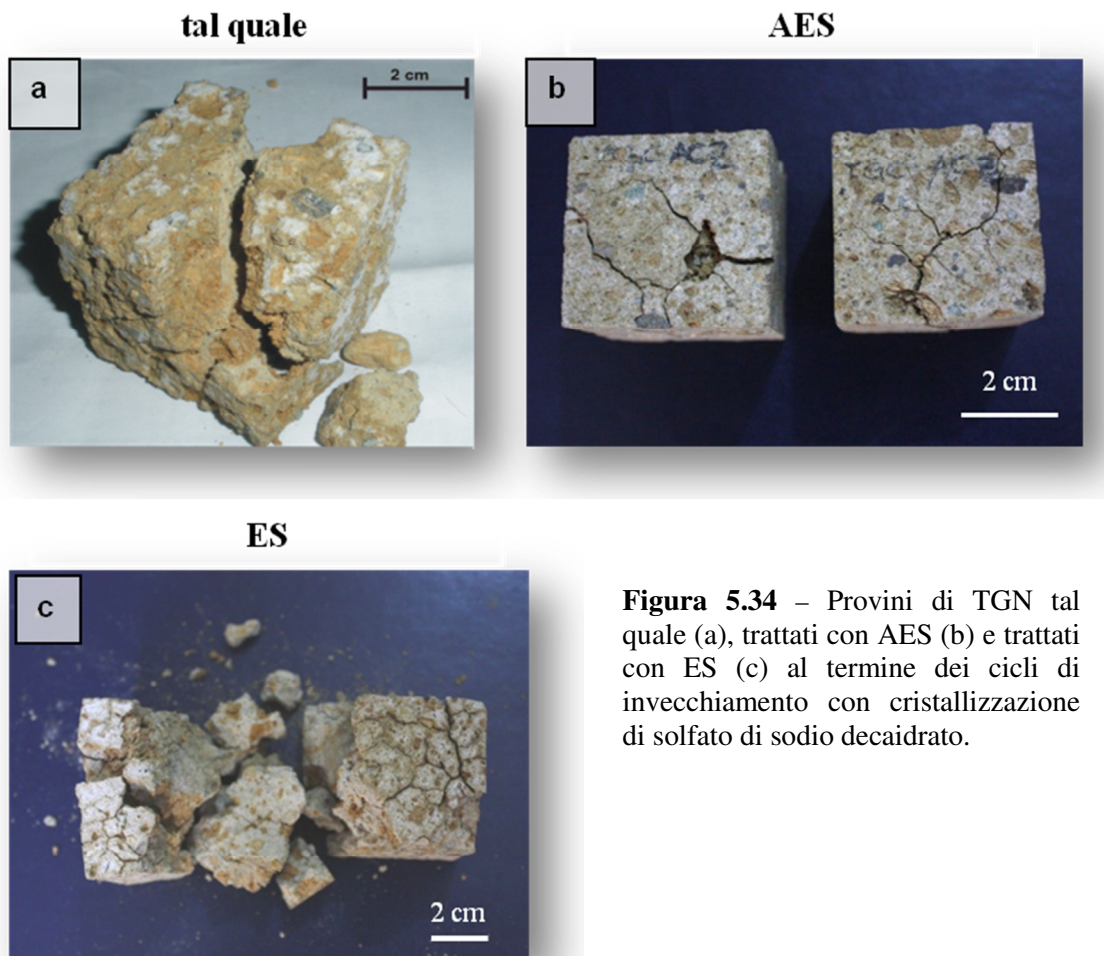


Figura 5.34 – Provini di TGN tal quale (a), trattati con AES (b) e trattati con ES (c) al termine dei cicli di invecchiamento con cristallizzazione di solfato di sodio decaidrato.

Le osservazioni al SEM del materiale tal quale mostrano l'intensa fratturazione che interessa il materiale al termine dei cicli di cristallizzazione di sali (fig. 5.35).

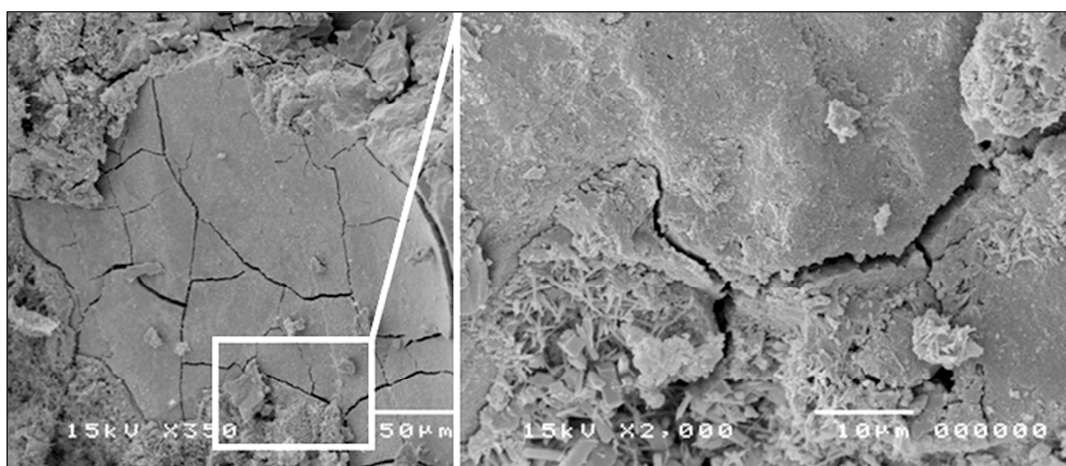


Figura 5.35 – Immagine SEM della fratturazione che interessa un campione non trattato di TGN sottoposto a cicli di cristallizzazione con solfato di sodio (a sinistra) e particolare (a destra).

Le analisi in diffrattometria a XRPD, eseguite sul materiale tal quale al termine dei cicli di cristallizzazione, ha messo in evidenza la presenza di gesso di neoformazione (fig 5.36), ben visibile anche al SEM (fig. 5.37).

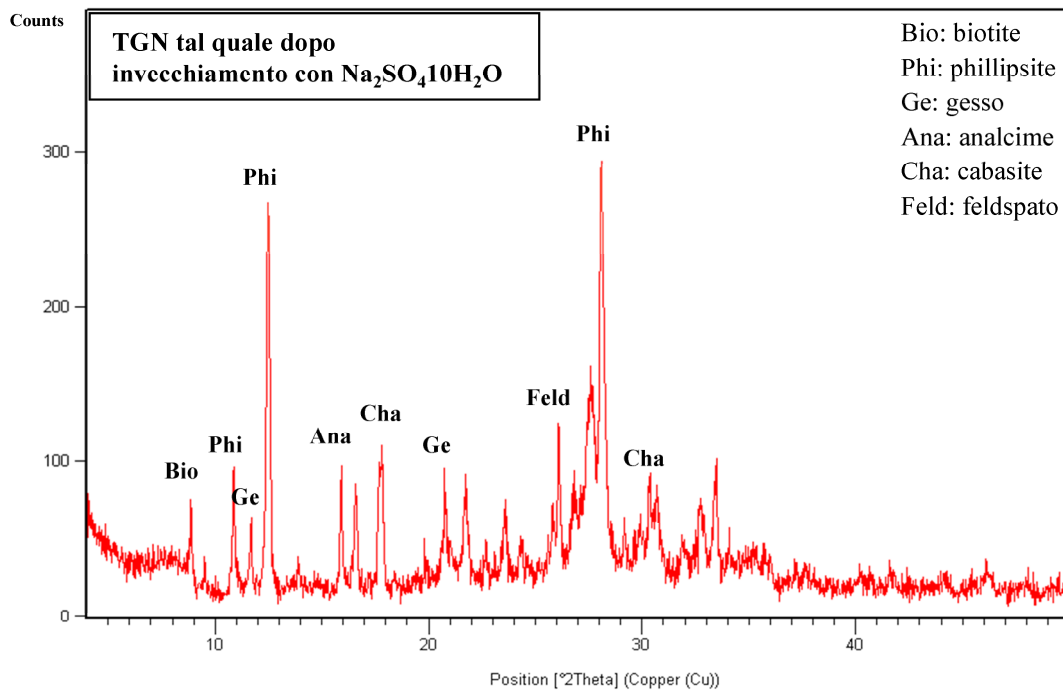


Figura 5.36 – Diffrattogramma relativo ad un campione di TGN non trattato sottoposto a cicli di invecchiamento con cristallizzazione di solfato di sodio decaidrato.

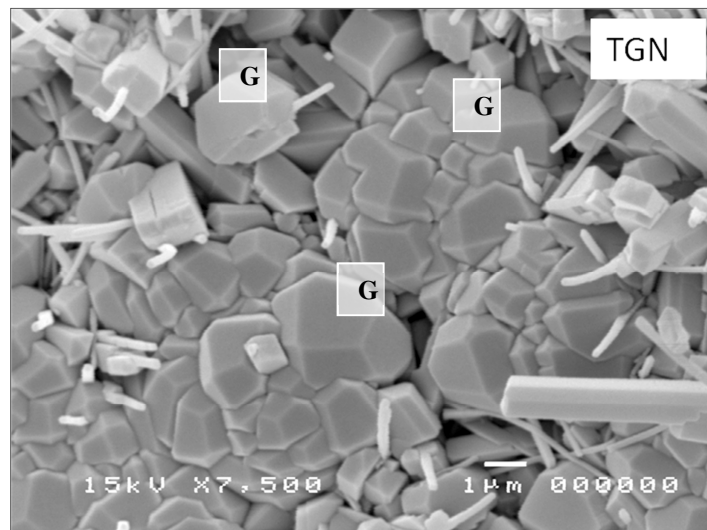


Figura 5.37–Immagine SEM di cristalli di gesso (G) di neoformazione in un campione non trattato di TGN sottoposto a cicli di cristallizzazione con solfato di sodio decaidrato.

La formazione di gesso è da attribuirsi allo scambio cationico che si verifica tra la soluzione di solfato di sodio decaidrato ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) utilizzata nel corso del *test* e le fasi zeolitiche (phillipsite e cabasite) del TGN (de' Gennaro et al., 2000).

La risposta del materiale trattato all'invecchiamento con cristallizzazione di sali solubili non sembra differire da quella del tal quale: i campioni consolidati tendono rapidamente a fratturarsi e a disgregarsi completamente prima che il *test* sia concluso, negli stessi tempi del materiale non trattato (IX ciclo; fig. 5.34b). L'unica differenza apprezzabile si nota nelle modalità di fratturazione: i campioni consolidati con AES si fratturano in porzioni di dimensioni maggiori rispetto a quelli consolidati con ES; in quest'ultimi nei primi cicli sembra formarsi una crosta superficiale, che si disgrega in frammenti di dimensioni ridotte e dalla quale l'alterazione si spinge verso le porzioni più interne.

Il comportamento del TGN è con ogni probabilità riconducibile alla presenza di una discreta percentuale di pori di raggio medio compreso tra 0,01 e 1 μm che rende più efficaci le pressioni di cristallizzazione.

Ben diversa è la risposta della PV all'invecchiamento accelerato con cristallizzazione di sali solubili.

Il materiale non trattato si presenta, al termine dei cicli, con spigoli completamente smussati tanto da assumere una caratteristica forma rotondeggiante (fig. 5.38a). L'aspetto dei provini riflette l'arrotondamento dei cristalli di calcite che si verifica in generale per effetto dell'azione aggressiva dell'acqua in cui sono disciolte sali e agenti acidi (Manganelli del Fà, 2002). L'azione dei sali sembra agire esclusivamente in superficie, dalla quale asporta gradualmente materiale, lasciando inalterato il nucleo. I campioni non mostrano infatti alcun segno di fratturazione. Al termine dei 15 cicli di cristallizzazione dunque il materiale non trattato presenta dimensioni notevolmente ridotte, come dimostra la perdita in peso pari addirittura al 73% (tab. 5.11).

Inoltre, a differenza del TGN in cui non si riscontra una sostanziale differenza al termine dei *test* nel comportamento dei campioni tal quale e trattati, nel caso della PV il discorso è completamente diverso.

Nella PV infatti i trattamenti conservativi si rivelano molto efficaci nel contrastare l'azione della cristallizzazione di sali solubili; il degrado indotto da tale fenomeno è addirittura azzerato dal consolidamento (fig. 5.38b,c); la pietra non mostra alcuna modifica fisica: da una perdita di materiale pari al 73% per il tal quale, si passa ad una perdita in peso di appena l'1% per entrambi i trattamenti (ES e AES; tab. 5.11).

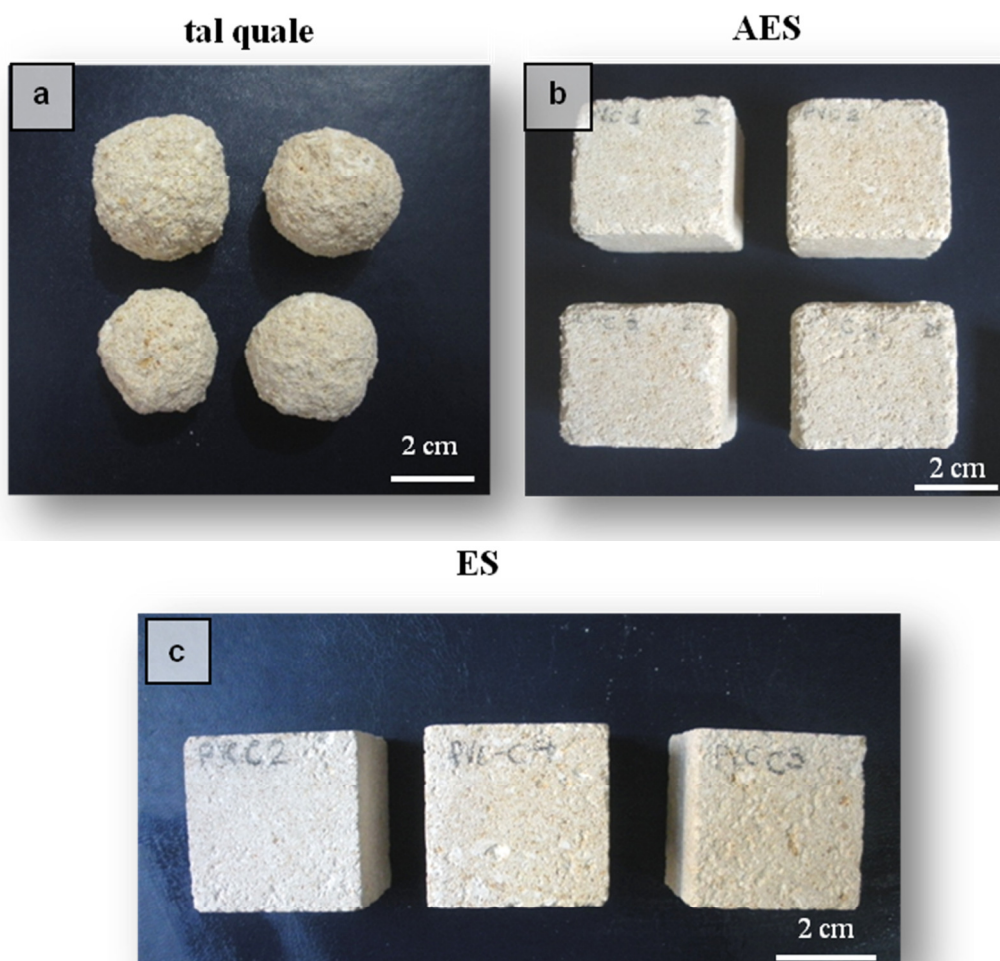


Figura 5.38 – Provini di PV tal quale (a), trattati con AES (b) e trattati con ES (c) al termine dei cicli di invecchiamento con cristallizzazione di solfato di sodio decaidrato.

La spiegazione a questo comportamento è da ricercare nella architettura dello spazio poroso, che favorisce la migrazione delle soluzioni saline in determinate classi dimensionali di pori (Camaiti & Fantazzini, 2010).

5.3.2 GELO-DISGELO

Si definiscono gelive quelle rocce che offrono una scarsa resistenza al gelo.

L'effetto delle oscillazioni di temperatura tra valori al di sotto ed al di sopra dello zero è strettamente correlato ai parametri di porosità, permeabilità e del coefficiente di imbibizione.

Ciò che risulta particolarmente interessante in questo ambito, non è tanto valutare il comportamento al gelo dei materiali, ma anche e soprattutto la risposta dei trattamenti conservativi a questa resistenza intrinseca dei materiali (Apollonia, 2003).

A tal fine sono stati eseguiti *test* di gelo attraverso introduzione del materiale in cella climatica per 6 ore, a temperature comprese tra i 20°C e -12°C, e successivo disgelo di almeno 6 ore, per immersione in acqua (Normal UNI EN 12371).

Al termine della prova di invecchiamento, vale a dire dopo 20 cicli, sui provini integri sono state valutate le variazioni nelle principali caratteristiche fisico-meccaniche attraverso misure del peso, delle velocità ultrasoniche e della resistenza a compressione uniassiale.

Inoltre per ottenere informazioni sulla variazione della porosità accessibile sono stati introdotti in cella climatica anche provini cilindrici (2 cm di diametro) per le misure in picnometria ad elio.

I risultati ottenuti per ciascuna tipologia di materiale (tal quale e trattato) sono poi stati confrontati con i corrispettivi dati relativi al materiale non invecchiato; le variazioni misurate sono riportate in tabella 5.12

Tabella 5.12 – Variazione nelle principali proprietà fisico-meccaniche di TGN e PV (tal quale e trattati) dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

(%)	n. provini	TGN			PV		
		tal quale	AES	ES	tal quale	AES	ES
Variazione di peso	3	-2	-4	provini disgregati tra X-XIII ciclo	-6	-1	-1
Variazione UCS	3	non misurabile	-17		non misurabile	-0,5	-7
Variazione V_p	3	-54	-1,6		non misurabile	-27	-26
Variazione di porosità	4	disgregati	disgregati		+3	+4	+9

L'esecuzione del *test* gelo-disgelo per il TGN non trattato ha determinato un forte degrado, che si è manifestato con la presenza di lesioni già nei primi cicli, che si sono via via accentuate determinando un'intensa fessurazione dei provini ed in un caso la rottura, prima che il *test* fosse completato (fig. 5.39a).

I campioni trattati con AES al contrario, non mostrano, ad eccezione di un provino, fratture al termine dei cicli (fig.5.39b).

Il degrado più vistoso è prodotto dai cicli di gelo-disgelo sui campioni trattati con ES che iniziano a disgregarsi già a partire dal X ciclo, fino al completo disfacimento prima del termine dei cicli (fig. 5.39c).

La risposta del TGN all'azione del gelo è ancora una volta strettamente connessa alla cinetica di imbibizione: la rapida saturazione del sistema poroso rende infatti più efficaci le pressioni che si realizzano in cella, al passaggio dell'acqua allo stato solido.

La peggiore resistenza al gelo del materiale trattato con ES rispetto a quello trattato con AES potrebbe essere ascritta alla perdita di consolidante nel corso dei cicli.

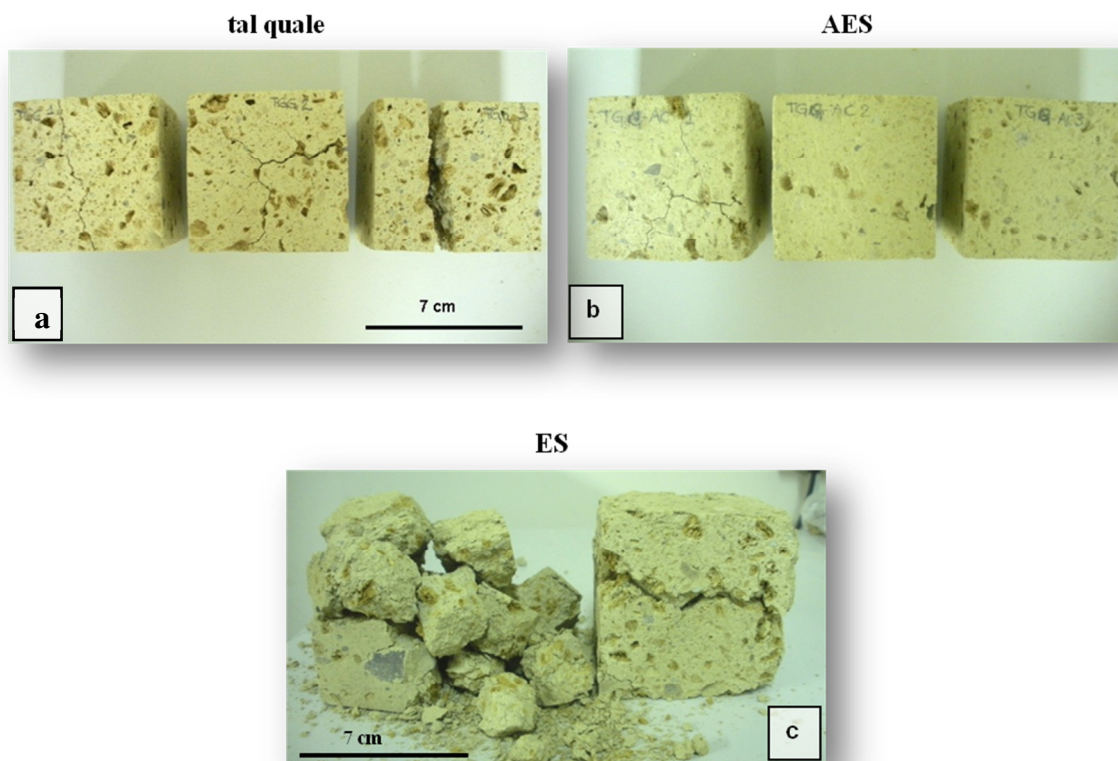


Figura 5.39– Provini di TGN tal quale (a), trattati con AES (b) e trattati con ES (c) al termine di cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

Le variazioni di peso, porosità, velocità ultrasoniche e resistenza a compressione sono riportate nei grafici di figura 5.40.

I campioni TGN tal quale presentano, nonostante l'intensa fratturazione una perdita in peso media del 2%. La perdita di materiale e l'intensa fratturazione si riflettono inevitabilmente sulle velocità ultrasoniche che si riducono addirittura del 54%; le misure UCS, invece, così come quelle di porosità, non sono registrabili a causa rispettivamente della fratturazione e della disgregazione dei provini.

Al contrario il materiale trattato con AES pur non mostrando (eccetto per un campione che mostra fratture millimetriche al termine dell'XI ciclo) alterazioni visibili, presenta una perdita in peso del 4%. E' probabile che la percentuale di perdita in peso sia il

risultato combinato della parziale disgregazione del materiale e della solubilità di consolidante e che il secondo fattore influisca in misura maggiore rispetto al primo. Tale considerazione è confermata anche dalle misure delle velocità ultrasoniche e di resistenza a compressione che subiscono variazioni pari rispettivamente all'1,6% e al 17%.

Il trattamento ES peggiora la resistenza al gelo del materiale, tanto che i campioni si disgregano ancor più rapidamente del materiale non trattato.

E' dunque possibile ipotizzare che il silicato d'etile si degradi in presenza di acqua sottoposta ad oscillazioni termiche e che la sua concentrazione nei primi centimetri del provino determini la formazione di croste con conseguente accelerazione del processo di degrado; un ruolo fondamentale, dunque, in questo contesto, è svolto dall'*antiswelling* alla cui azione è legata la maggiore resistenza dei provini AES.

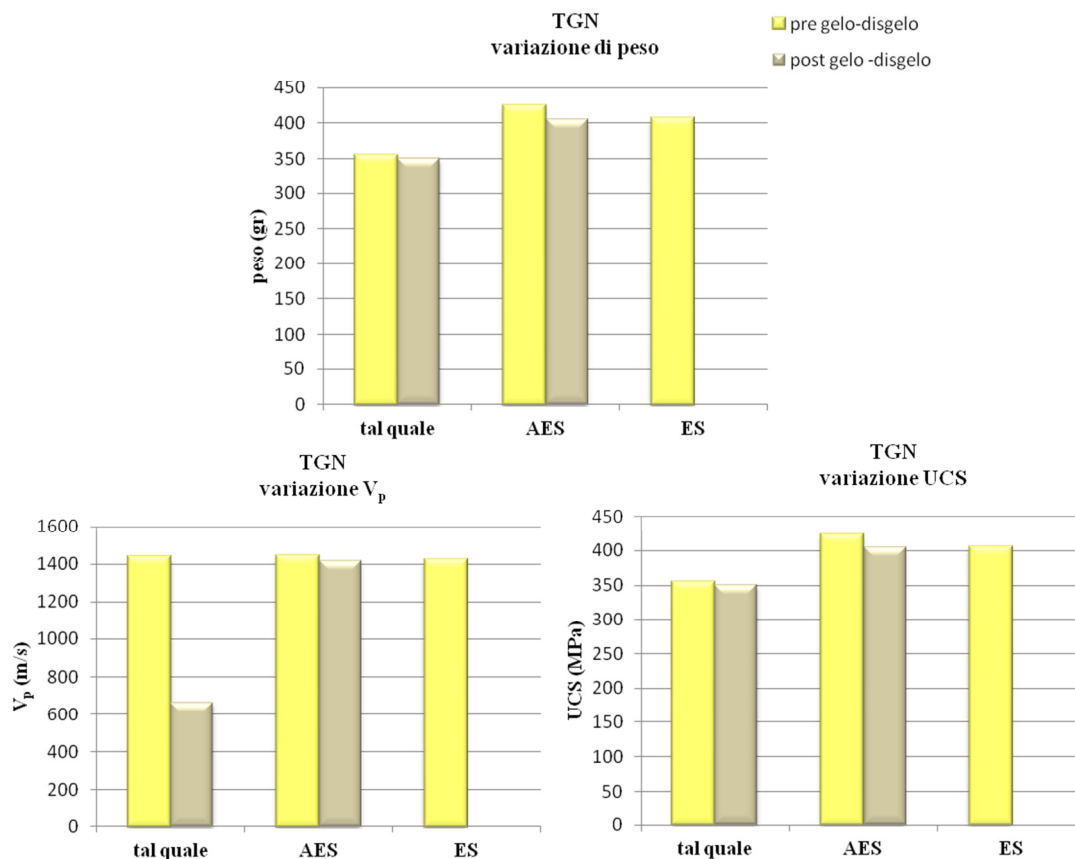


Figura 5.40 – Variazioni in peso, V_p ed UCS dei campioni tal quale e trattati di TGN in seguito a cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

Per quel che riguarda i cicli di gelo-disgelo per la PV, essi agiscono prevalentemente su alcune porzioni di colore brunoastro, ben distinguibili e piuttosto localizzate.

Le analisi diffrattometriche eseguite su tali porzioni indicano la presenza oltre che di calcite, di quarzo, ossidi di ferro e di una componente micacea che, qualora contenesse illite, giustificerebbe il comportamento al gelo-disgelo della PV. In seguito all'assorbimento di acqua infatti questa porzione rigonfia, creando pressioni all'interno del materiale. Tale fenomeno determina un degrado di tipo fisico con perdita di materiale per polverizzazione. Quanto detto si verifica nel materiale non trattato a causa della presenza di porzioni localizzate della componente argillosa (fig. 5.41a). La maggiore perdita di peso (4%) è da attribuire dunque, nel caso specifico, ad una peculiarità del campione di partenza e non ad una maggiore predisposizione del materiale tal quale a degradarsi per azione del gelo-disgelo.

I campioni trattati AES ed ES non mostrano alcun segno di degrado (fig.5.41b) come confermato anche dalla perdita in peso del tutto trascurabile (1%; tab. 5.12; fig. 5.42).

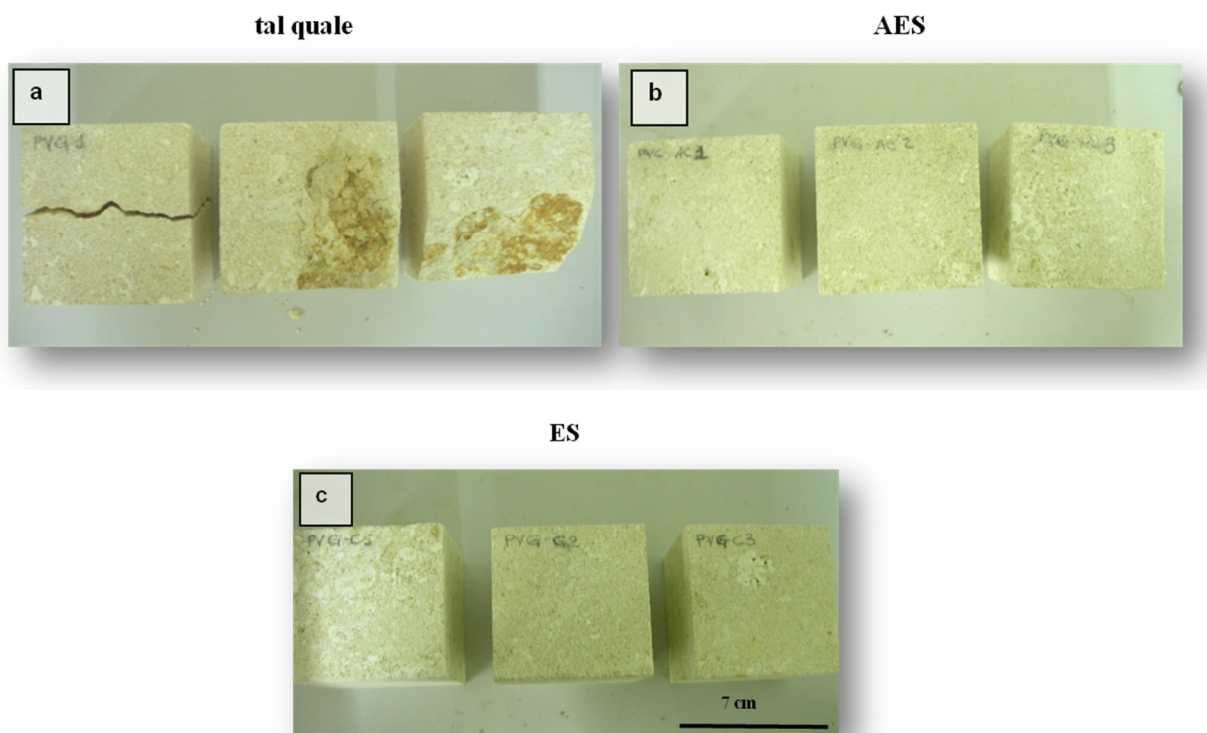


Figura 5.41 – Provini di PV tal quale (a), trattati con AES (b) e trattati con ES (c) al termine di cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

E' interessante notare come la porosità misurata su provini cilindrici vari in misura del tutto trascurabile nel materiale non trattato (+3%) ed aumenti invece in maniera più consistente nei provini trattati, che mostrano un incremento del 5% (tab. 5.12; fig. 5.42). L'effetto del gelo-disgelo sulla resistenza meccanica è praticamente trascurabile nei campioni trattati con AES, nei quali si registra un decremento dello 0,5% e più marcato in quelli trattati con ES, per i quali si ha una riduzione nei valori di resistenza a compressione del 7% (tab. 5.12; fig. 5.42). Le velocità ultrasoniche sono rallentate del 26% nei campioni trattati con AES e del 7% in quelli trattati con ES (tab. 5.12; fig. 5.42).

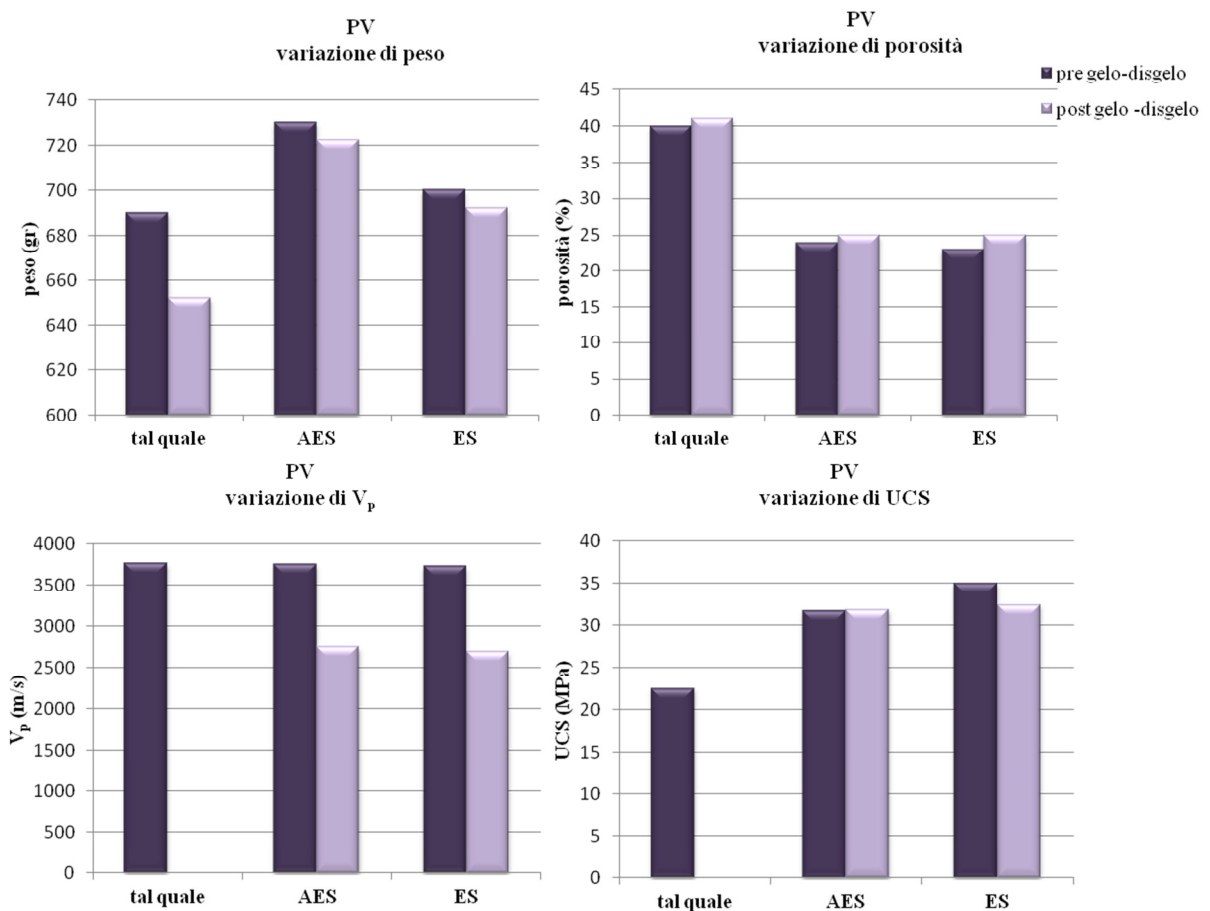


Figura 5.42 – Variazioni in peso, V_p ed UCS dei campioni tal quale e trattati di PV in seguito ad cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

5.3.3 NEBBIA SALINA

La valutazione del degrado che interessa il materiale lapideo in presenza di atmosfere particolarmente aggressive, quali ad esempio quelle tipiche di aree costiere, è stata effettuata esponendo i materiali, tal quale e trattati, alla camera a nebbia salina.

Le dimensioni dei provini (5x5x5 cm) hanno permesso di valutare la perdita in peso e la variazione nelle velocità ultrasoniche. Anche in questo caso, così come in quello dei cicli di gelo-disgelo, sono state effettuate considerazioni sulla variazione di porosità, grazie all'introduzione in cella di provini cilindrici (diametro 2 cm). Le variazioni sopra descritte sono riportate in tabella 5.13.

Tabella 5.13 – Variazione nelle principali proprietà fisico-meccaniche di TGN e PV (tal quale e trattati) dopo cicli di invecchiamento con nebbia salina.

(%)	n. provini	TGN			PV		
		tal quale	AES	ES	tal quale	AES	ES
Variazione di peso	5	-2	-4	-4	-1	-2	-2
Variazione V_p	5	-15	-6	-12	+2	+10	+10
Variazione di porosità	5	+4	+13	+17	+2	+13	+30

Macroscopicamente i provini di TGN e PV non mostrano modificazioni fisiche apprezzabili al termine del ciclo di invecchiamento.

Le variazioni in peso sono piuttosto ridotte; più significative sono invece le variazioni che i campioni subiscono nella velocità di propagazione delle onde ultrasoniche e nella porosità accessibile.

I risultati della prova vanno però valutati anche alla luce della probabile presenza nei provini di un residuo salino ovvero di una desalinizzazione non totale.

Osservando i grafici di fig. 5.43, riportanti le variazioni registrate al termine dei cicli di nebbia salina, è possibile avanzare delle ipotesi che giustifichino il comportamento dei materiali sottoposti a condizioni ambientali prossime a quelle del *test*.

Gli effetti dell'esposizione a nebbia salina sul TGN non trattato si traducono soprattutto nella riduzione del 15% delle velocità ultrasoniche; meno significative le riduzioni in peso (2%) e l'incremento di porosità (4%).

Nei campioni trattati con AES si registrano incrementi più marcati di porosità (13%), accompagnati da perdite in peso (4%) e riduzioni delle velocità ultrasoniche (6%) modeste. I campioni trattati con ES, pur mostrando la stessa perdita in peso dei campioni pretrattati con *Antihygro*, mostrano variazioni più significative di porosità, che aumenta del 17% e delle velocità ultrasoniche che si riducono del 12%.

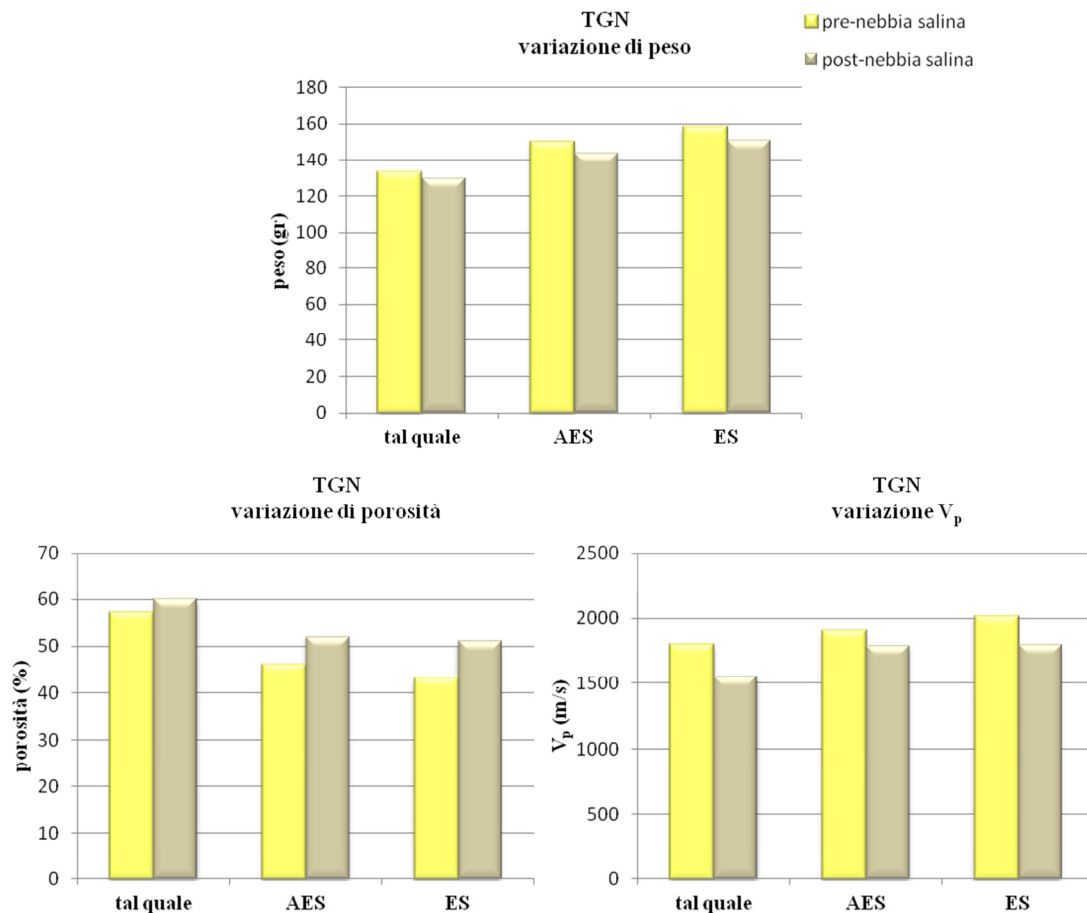


Figura 5.43 – Variazioni in peso, V_p ed UCS dei campioni tal quale e trattati di TGN in seguito ad cicli di invecchiamento con nebbia salina.

Per quanto riguarda la PV (fig. 5.44) le riduzioni in peso che si verificano dopo il *test* sembrano essere compatibili con la perdita, da parte del materiale trattato, di consolidante. Questa ipotesi trova conferma anche dall'osservazione dell'incremento di porosità accessibile che aumenta del 13% e del 30% rispettivamente nei provini trattati con AES ed ES, riportando la pietra a valori di porosità prossimi a quelli del tal quale.

L'incremento nelle velocità ultrasoniche può invece trovare spiegazione nella desalinizzazione parziale, ovvero nella mancata rimozione dei sali cristallizzati all'interno dei micropori.

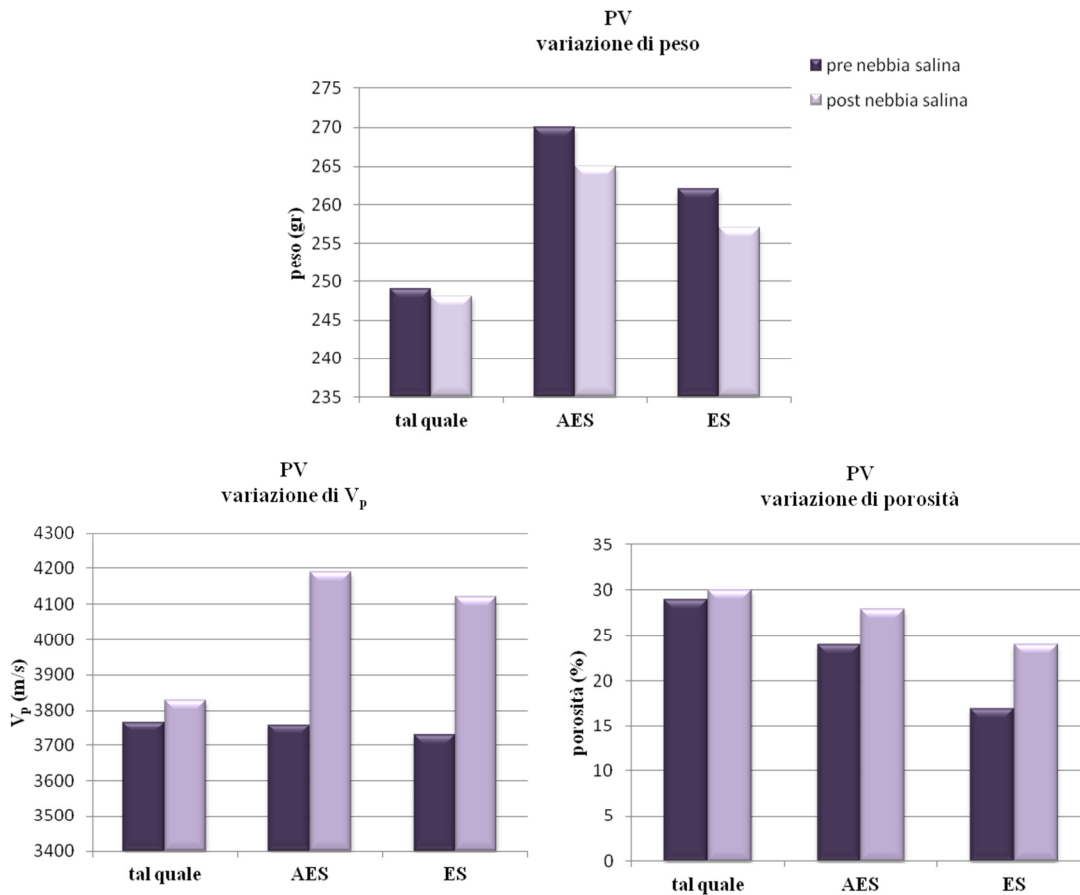


Figura 5.44 – Variazioni in peso, V_p ed UCS dei campioni tal quale e trattati di PV in seguito ad cicli di invecchiamento con nebbia salina.

5.4 DISCUSSIONI

Il consolidamento determina un cambiamento delle caratteristiche fisico-meccaniche della pietra, che si traduce in una diversa risposta del materiale agli agenti responsabili del degrado. L'efficacia del consolidamento è strettamente legata alla composizione chimica della pietra e del consolidante ed al modo in cui essi interagiscono.

La scelta di due pietre, il TGN e la PV, a composizione l'una silicatica, l'altra carbonatica, consente di valutare come la differente natura del substrato condizioni i meccanismi di consolidamento.

Da precedenti studi sappiamo che il TEOS (silicato d'etile, ovvero ES in questa tesi), una volta introdotto nei pori della pietra, a contatto con l'umidità in essa contenuta, subisce idrolisi trasformandosi in silice idrata e liberando alcol etilico. All'idrolisi segue una reazione di condensazione che porta alla formazione di silice colloidale, un polimero inorganico duro e fragile a struttura reticolata tridimensionale.

Nella PV la silice che si forma tende a depositarsi nei pori della pietra riempiendo gli interstizi tra i granuli, senza stabilire un vero legame tra i clasti.

Nel TGN si ha invece un reale effetto consolidante, grazie alla presenza nella pietra di gruppi OH che rendono possibile la formazione di un polimero siliceo chimicamente legato al substrato.

Indipendentemente dal tipo di interazione consolidante-substrato, ciò che si evidenzia in seguito alla caratterizzazione del materiale è la funzione inibitoria che i trattamenti hanno per determinate categorie di pori all'accessibilità dell'acqua.

Il consolidamento determina, sia nella PV che nel TGN, una riduzione della porosità aperta che si riflette in una minore propensione della pietra ad assorbire acqua, in particolare a tempi brevi, come testimoniato anche dalla riduzione del coefficiente di imbibizione. Quest'ultimo è inversamente correlato alla durabilità della pietra (Benavente et al., 2004), e ne fornisce pertanto una stima diretta: la drastica riduzione di assorbimento d'acqua nei trattati rende la pietra più resistente al degrado, dal momento che l'acqua ne è la causa principale. Limitare l'accesso all'acqua dunque, significa non solo proteggere il materiale dall'azione dell'umidità ma anche da tutti i processi legati alla presenza di sostanze in essa disciolte. Per quel che riguarda questo aspetto quindi il risultato è un incremento della durabilità.

Per contro però i trattamenti riducono notevolmente la naturale "traspirabilità" della pietra, ovvero la sua capacità ad essere attraversato dal vapore acqueo, rallentando il processo di svuotamento dei pori.

Il riempimento dei pori da parte del consolidante ha come conseguenza, non solo la riduzione di porosità aperta, ma anche la variazione dello spazio poroso. Questo aspetto è di importanza non trascurabile in quanto l'alterazione è influenzata non solo dai parametri quantitativi di porosità, ma soprattutto da quelli qualitativi, con particolare riferimento alla distribuzione dimensionale dei pori.

Le dimensioni dei pori influenzano la circolazione dell'acqua, che a sua volta condiziona la propensione al degrado della pietra in generale, ed in particolare del tufo (Török et al., 2007).

Dopo il consolidamento il raggio medio dei pori aumenta in entrambe le pietre, con persistenza, senza grosse variazioni, della classe di pori ricadente nel campo dei mesopori. Una riduzione si registra invece nel volume dei mesopori più piccoli ($<0,1 \mu\text{m}$); tale riduzione è particolarmente evidente nel TGN che perde, in seguito al trattamento, il carattere bimodale della distribuzione del raggio medio dei pori. I trattamenti (AES ed ES) dunque obliterano la classe di mesopori di raggio più piccolo e riducono la porosità totale. Il parziale riempimento dei pori si riflette sulla superficie specifica che risulta ridotta. La PV invece conserva in seguito ai trattamenti la propria bimodalità, mostrando una riduzione meno marcata di pori ricadenti nell'intervallo $0,01-0,1 \mu\text{m}$.

L'effetto del consolidante sulla distribuzione del raggio medio dei pori ed in generale sulla porosità non è legato in modo esclusivo all'azione di riempimento dei pori. Tale risultato è infatti da interpretare anche alla luce dei processi che si innescano dopo il consolidamento, all'interno del consolidante stesso; l'idrolisi del silicato d'etile, infatti, genera una porosità secondaria, ben visibile al SEM, che contribuisce a definire il comportamento generale della pietra.

La conseguenza diretta della variazione della distribuzione dei pori è la differente propensione del materiale ad assorbire acqua per risalita capillare. Entrambe le pietre mostrano una drastica riduzione, nonostante la natura non idrofobica del consolidante, dei coefficienti di assorbimento capillare. Il consolidante si distribuisce all'interno della pietra riducendo le interconnessioni tra i pori e creando percorsi più tortuosi per la penetrazione delle molecole d'acqua (Stück et al, 2008).

In generale i trattamenti rendono la roccia più compatta (per aumento del peso di volume): la pietra trattata mostra un incremento della velocità delle onde ultrasoniche e della resistenza a compressione. Questi parametri sono strettamente legati alla porosità, alla struttura ed alla tessitura. Esiste infatti una correlazione pressoché lineare tra resistenza a compressione e peso secco per unità di volume. Ciò spiega anche il motivo per il quale nel TGN, in cui si ha un considerevole aumento del peso di volume a seguito del trattamento, la resistenza meccanica aumenta in maniera più consistente rispetto alla PV.

Il consolidamento contrasta efficacemente la tendenza del TGN e della PV rispettivamente alla contrazione ed alla dilatazione quando sottoposti ad aumento di temperatura. Gli effetti più vistosi si hanno nel TGN, nel quale la contrazione, legata

alla deidratazione di zeoliti ed argille, è più che dimezzata dall'applicazione del consolidante.

L'intensità della dilatazione volumetrica per immersione in acqua è legata alla presenza nella pietra di minerali con propensione ad adsorbire acqua, quali argille, zeoliti e, in misura inferiore, vetro vulcanico. Il fenomeno risulta dunque particolarmente "vistoso" nel TGN non trattato, ma è notevolmente ridotto in seguito all'applicazione del consolidante; l'efficacia risulta ulteriormente incrementata dal pretrattamento della pietra con *Antihygro*, che agisce direttamente sulla fasi espandenti, riducendo il rigonfiamento igroscopico. Viceversa, per la PV la dilatazione volumetrica è incrementata dal consolidamento; questo comportamento già riscontrato da Stüeck et al, 2008 per alcuni tufi trattati, potrebbe essere attribuito contemporaneamente alla porosità iniziale della pietra ed alla successiva variazione delle dimensioni dei pori in seguito al trattamento. La bassa percentuale di macropori del tal quale ed il loro parziale riempimento da parte del consolidante ostacolerebbe l'espansione dovuta all'adsorbimento d'acqua.

Una delle conseguenze più frequenti dell'utilizzo di consolidanti è l'alterazione cromatica delle superfici cui sono applicati. L'alterazione estetica indotta dai trattamenti è uno dei primi aspetti da valutare soprattutto nei casi in cui la pietra è utilizzata facciavista. In generale per i litotipi presi in considerazione il trattamento produce uno scurimento della pietra, più marcato nel TGN, meno evidente nella PV, soprattutto quando questa è pretrattata con *Antihygro*.

Dal punto di vista della durabilità il consolidamento ha un effetto opposto per le due pietre, mostrandosi efficace per la PV ma non per il TGN.

Nel TGN infatti l'invecchiamento accelerato effettuato attraverso cicli di cristallizzazione di sali solubili e di gelo-disgelo determinano si rivelano particolarmente aggressivi per i campioni trattati con ES; in altri termini il consolidamento riduce la durabilità della pietra. Questo comportamento potrebbe essere in parte attribuibile alla riduzione delle dimensioni dei pori che rendono più efficaci le pressioni di cristallizzazione di sali e ghiaccio. D'altronde la maggiore aggressività di questi meccanismi di alterazione in pietre con elevata percentuale di mesopori di dimensioni minute ($r < 1\mu\text{m}$) è già noto in letteratura (Rossi Manaresi, 1976). Un altro aspetto di cui tener conto è la ormai comprovata scarsa resistenza chimica dei prodotti organici che provoca nel tempo il deterioramento del polimero. Diverso è il comportamento del TGN pretrattato con *Antihygro*; quest'ultimo si è infatti

mostrato efficace nel contrastare il degrado indotto dai ripetuti cicli di gelo-disgelo. Analogamente a quanto ottenuto nel caso della dilatazione per immersione, anche in questo caso l'utilizzo dell'*Antihygro* si è rivelato decisivo.

Il pretrattamento del TGN con un prodotto avente proprietà *antiswelling* sembra dunque essere risolutivo in tutti quei casi in il degrado è favorito ed accelerato dal rigonfiamento igroscopico delle fasi espandenti.

I trattamenti si rivelano particolarmente efficaci per la PV. La forte perdita in peso che si verifica nel non trattato in seguito ai cicli di cristallizzazione dei sali è quasi azzerata dal trattamento.

Gli effetti dell'esposizione a nebbia salina non hanno ripercussioni macroscopiche apprezzabili nelle due pietre.

In linea generale si può affermare che l'invecchiamento produce un aumento della porosità totale ed una riduzione della resistenza a compressione nel tal quale come nel trattato; in altre parole la durabilità della pietra, è notevolmente ridotta a seguito di cicli di invecchiamento (Winkler, 1997; Goudie, 1999) e, nel caso specifico, del TGN ancor di più quando questi agiscono sul materiale trattato.

CONCLUSIONI

La sperimentazione condotta ha permesso di valutare le variazioni delle proprietà del TGN e di una pietra che per caratteristiche fisiche è ad esso molto simile, la PV, in seguito all'applicazione di due prodotti commerciali: un consolidante a base di silicato d'etile (ES) ed un prodotto con proprietà *antiswelling*.

Lo studio intrapreso trova ragione nella constatazione che la conservazione del materiale lapideo posto in opera è oggi la principale prerogativa dell'intervento di restauro. Il concetto di "sostituzione" ha infatti ormai lasciato il posto a quello di "conservazione", ritenuto metodologicamente più corretto e senza dubbio più sostenibile vista la ridotta disponibilità del materiale.

Il successo di un intervento conservativo è decretato, oltre che dal contributo sinergico delle conoscenze derivanti da settori disciplinari diversi, dall'approfondita conoscenza dei materiali, che rappresenta indiscutibilmente il punto di partenza per una corretta pianificazione dell'intervento stesso.

Oggi le tecniche di indagine in laboratorio ed in sito di cui disponiamo consentono di raggiungere un'approfondita conoscenza delle caratteristiche dei geomateriali e di avanzare ipotesi ragionevoli sulla loro propensione al degrado. Tuttavia molto ancora resta da approfondire dal punto di vista della durabilità della pietra trattata: il comportamento della pietra dopo il restauro e l'evoluzione nel tempo restano aspetti ancora poco conosciuti.

L'obiettivo principale è stato non solo valutare la risposta della pietra in termini di variazione delle proprietà tecniche, ma soprattutto la propensione al degrado dei materiali consolidati e la durabilità dei trattamenti, aspetto quest'ultimo valutato attraverso *test* di invecchiamento accelerato.

I litotipi investigati in questa tesi hanno composizione mineralogica differente ma porosità elevate e valori di distribuzione dei pori paragonabili.

Dalle indagini eseguite a monte ed a valle dei trattamenti conservativi è emerso che il consolidamento determina in entrambe le pietre un miglioramento delle caratteristiche tecniche grazie alla capacità dell'ES di obliterare determinate categorie di pori.

Il consolidamento quindi determina una riduzione della porosità ed una conseguente riduzione della propensione all'assorbimento d'acqua (sia per immersione che per risalita capillare). L'aumento riscontrato, a seguito dei trattamenti, nel grado di

compattezza si traduce in un aumento delle velocità ultrasoniche e della resistenza a compressione.

Le misure eseguite mostrano inoltre una riduzione della contrazione del TGN e della dilatazione della PV per aumento di temperatura; altro dato rilevante è la riduzione, per il TGN della dilatazione volumetrica per immersione in acqua.

Gli effetti negativi del consolidamento riguardano invece le variazioni cromatiche della superficie che si manifestano con uno scurimento del materiale, decisamente più marcato nel TGN che nella PV, che risulta essere tanto più elevato quanto maggiore è la quantità di prodotto assorbito dalla pietra. E' quindi fondamentale in fase di pianificazione dell'intervento, soprattutto nel caso di materiali utilizzati facciavista, poter stabilire la quantità di prodotto ottimale che consenta di ottenere un miglioramento dei parametri fisico-meccanici con la minima variazione di colore.

Un aspetto negativo del consolidamento è sicuramente la riduzione della traspirabilità delle pietre che rallenta i processi di allontanamento dell'acqua dai pori. Questo fenomeno può avere sulla pietra conseguenze non trascurabili; in determinate condizioni ambientali, ed in concomitanza con altri fattori, quali ad esempio variazioni di temperatura, la presenza di umidità nella pietra può determinare un peggioramento delle proprietà tecniche delle pietre.

Inoltre l'idrolisi del silicato determina la formazione di microfratture che danno origine ad una porosità secondaria il cui effetto complessivo è l'aumento del raggio medio dei pori.

Un ulteriore effetto negativo del consolidamento è l'aumento della dilatazione volumetrica della PV in seguito ad immersione in acqua.

La durabilità delle pietre trattate è stata valutata attraverso *test* di invecchiamento accelerato che hanno evidenziato come il consolidamento risulti efficace per la PV ma non per il TGN.

Particolarmente significativi sono stati i *test* di invecchiamento per cristallizzazione di sali solubili, non solo per i risultati ottenuti ma anche perché questo tipo di processo rappresenta una delle cause principali di deterioramento fisico di materiali macroporosi esposti all'azione dell'aerosol marino. Dalle prove emerge che il consolidamento accelera il degrado del TGN, mentre azzera quello della PV.

Questi risultati sembrano confermare ancora una volta come l'azione degli agenti di degrado sia influenzata non solo dalla porosità ma anche e soprattutto dalla geometria dello spazio poroso; in altre parole ciò che influenza il degrado delle pietre sono oltre ai

parametri quantitativi di porosità, quelli qualitativi, in particolare la distribuzione del raggio dei pori.

Discorso a parte va fatto per il trattamento con *antiswelling*, che è risultato molto efficace per il TGN, vista l'elevata percentuale di fasi espandenti. La sua azione contrasta in maniera significativa a) l'espansione volumetrica che si verifica in seguito ad immersione in acqua, b) la contrazione lineare causata dall'aumento di temperatura e c) il degrado indotto dai ripetuti cicli gelo-disgelo.

I dati raccolti rappresentano un contributo alla reale comprensione del comportamento dei materiali in seguito al trattamento in condizioni ambientali prossime a quelle in cui viene a trovarsi il materiale stesso quando è posto in opera; ritenendo quest'aspetto la chiave per la buona riuscita di un intervento conservativo tale studio può rappresentare un ausilio nella scelta di interventi adeguati, oltre che un incentivo ad approfondire gli aspetti non ancora del tutto chiariti.

Per quanto attiene al TGN ancora una volta si mette in evidenza la difficoltà di migliorare le caratteristiche fisiche della pietra e la sua resistenza agli agenti del degrado utilizzando consolidanti disponibili in commercio di natura semi-inorganica. Ciò fa ritenere che nel proseguimento delle ricerche ci si debba rivolgere a tecniche di applicazione che utilizzino materiali inorganici.

BIBLIOGRAFIA

AA.VV., 2003. *La Reversibilità nel Restauro: riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca*. Atti del XIX Convegno di Studi, Bressanone 1-4 luglio.

Abertini V., Baldi A., Bartoli L., Collini F., Esposito C., Guerra V., Miragliano P., Schiattarella F., Vallario A., 1988. *Le cavità sotterranee del Napoletano: pericolosità e possibili utilizzazioni*. Geol Tecnica, 3/88, 54-63.

Alegre H., Hirner W., Melo Baptista J.M., Parena R., 2000. *Performance Indicators for Water Supply Services*. International Water Association Publishing, London.

Alessio M., Bella F., Improta S., Belluomini G., Cortesi C., Turi B., 1971. *University of Rome carbon-14 dates. IX. Radiocarbon* 13(2), 395-411.

Alessio M., Bella F., Improta S., Belluomini G., Cortesi C., Turi B., 1971. *University of Rome carbon-14 dates. XII. Radiocarbon* 15, 165-178.

Allard, P., Maiorani, A., Tedesco, D., Cortecchi, G., Turi, B., 1991. *Isotopic study of the origin of sulphur and carbon in Solfatarà fumaroles, Campi Flegrei Caldera*. J Volcanol Geotherm. Res. 48, 139-159.

Amoroso G. G, 1995. *Il restauro della pietra nell'architettura monumentale. Posa in opera, degrado, pulitura*. Flaccovio Editore, pp 220.

Amoroso G. G, 2002. *Trattato di scienza della conservazione dei monumenti*, Alinea.

Amoroso G.G, Camaiti M., 1997. *Scienza dei materiali e restauro*. Alinea Editrice, Firenze.

Antonelli, R., Barbieri, G., Dal Piaz, G.V., Dal Pra, A., De Zanche, V., Grandesso, P., Mietto, P., Sedeà, R., Zanferrari, A., 1990. *Note Illustrative della Carta Geologica del Veneto 1:250.000*. Regione del Veneto, Servizio Geologico Nazionale, Dipartimento di Geol., Paleont. e Geofis. (Università di Padova), Selca, Firenze (31 p.).

Apollonia L., Fassina V., Matteoli U., Mecchi A.M., et Alii, 1995. *Methodology for the evaluation of protective products for stone materials*. Part II: experimental tests on treated samples, in Preprints of the International Colloquium

“Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments”, ICCROM, Rome, pp. 301-316.

Apollonia L., Bertone A., Fambri L., Penati A., 2003. *Valutazione delle variazioni di congelamento dell'acqua all'interno di materiali porosi a seguito di trattamenti di conservazione sulla pietra: il caso del teatro romano di Aosta*. In Atti del Convegno: Restauro e conservazione dei Beni Culturali: materiali e tecniche, Cassino (FR) 3-4 Ottobre 2003, ed. AIMAT-INSTM, 2003 92-101.

Aurischio S, Finizio A., Maglio G., Nicolais L., Pierattini G., 1981. *Properties of polymer impregnated tuffs*. Composites.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.*

Aurischio S., Masi P., Nicolais L., Evangelista A., Pellegrino A., 1982. *Polymer impregnation of tuffs*. Polymer Composites.

Barberi, F., Innocenti, F., Lirer, L., Munno, R., Pescatore, T., Santacroce, R., 1978. *The Campanian Ignimbrite: a major prehistoric eruption in the Neapolitan area (Italy)*. Bull. Volcanol. 41(1): 1-22.

Barberi, F., Corrado, G., Innocenti, F., Luongo, G., 1984. *Phlegrean Field 1982- 1984: brief chronicle of a volcano emergency in a densely populated area*. Bull. Vulcanol., 47-2, 175.

Barberi, F., Cassano E., La Torre P., Sbrana A., 1991. *Structural evolution of Campi Flegrei caldera in light of volcanological and geophysical data*. J Volcanol Geotherm Research 48:33-49.

Barbieri G., De Vecchi G., De Zanche V., Di Lallo E., Frizzo P., Mietto P., Sedeo R., 1980 *Note illustrative della Carta Geologica dell'area di Recoaro alla scala 1:20.000*. Memorie di Scienze Geologiche 34, 23-52.

Bartolomei G., Pasa A., 1969. *La breccia ossifera di Boscohiesanuova nei Monti Lessini (Verona): idepositi e la fauna*. Mem. Mus. civ. St. nat. Verona, 17.

Beccaluva F., Di Girolamo P., Serri G., 1991. *Petrogenesis and tectonic setting of the Roman Volcanic Province, Italy*. Lithos 26, 191-221. 10. 1016/0024-4937(91)90029-K.

Benavente D., Garcia del Cura M.A., Fort R., Ordonez S., 1999. *Thermodynamic modelling of changes induced by salt crystallisation in porous media of stone*. Journal of Crystal Growth 204, 168-178.

Benavente D., Garcia del Cura M.A., Fort R., Ordonez S., 2004. *Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength*. Engineering Geology 74, 113-127.

Biscontin G., 1978. *Proposta di restauro conservativo delle statue e dei basamenti del Prato della Valle*. Comunicazione al comune di Padova.

Biscontin G., Zendri E., Bakolas A., 1997. *Indagini chimico-fisiche finalizzate ad un intervento conservativo di alcune sculture del giardino di Villa Manin*. In: *Restauro delle Sculture Lapidarie nel Parco di Villa Manin a Passariano il Viale delle Erme, Regione autonoma Friuli-Venezia Giulia*.

Bish D. L. e Chipera S. J., 1988. *Problems and solution in quantitative analysis of complex mixture by X ray powder diffraction*, Adv. X ray Anal., 31, 295-307.

Borrelli E., Laurenzi Tabasso M, Santamaria U., 1990. *I controlli dell'efficacia dei trattamenti e le misure colorimetriche*. In "Il Prato della Valle e le opere in pietra calcarea collocate all'aperto : esperienze e metodologie di conservazione in area veneta : atti / della giornata di studio, Padova, 6 aprile 1990", p. 147-158.

Broglio Loriga C., Masetti D., Neri C., 1982. *La Formazione di Werfen (Scitico) delle Dolomiti Occidentali: sedimentologia e biostratigrafia*. Rivista Italiana di Paleontologia

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari*.

e Stratigrafia 88/4, 501-598.

Bruins P.F., 1968. *Epoxy resin technology*. Interscience Publishers, New York and London.

Calcaterra D., Cappelletti P., de' Gennaro M., Langella A., Morra V. 1995 *I materiali lapidei del centro antico di Napoli: criteri metodologici per una cartografia dei litotipi e dei fenomeni di degrado*. Geol. Appl. e Idrogeol., vol. XXX, parte I, Bari.

Calia A., Lettieri M., Masieri M., Quarta G., 2003. *La reversibilità dei trattamenti conservativi: problemi di controllo in sito e in laboratorio*. La reversibilità nel restauro. Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca, Bressanone.

Calia A., De Benedetto G.E., Lettieri M., Masieri M., Quarta G., 2005. *Risultati preliminari di uno studio sulla compatibilità ed efficacia di protettivi antigraffiti su pietra di lecce*. III Cong. Naz. IGIIC – Lo Stato dell'Arte, Palermo 22-24 settembre 2005.

Camaiti M., Ingoglia R., Moggi G., Pasetti A., Scala A. 1991. *Controllo della reversibilità di trattamenti protettivi effettuati con polimeri fluorurati su materiali lapidei*. In Atti del Convegno di Studi "Le pietre nell'architettura: struttura e superfici", Bressanone, pp. 267-276.

Camaiti M., Fantazzini P., 2010. *Condensazione e trasporto di acqua nelle rocce: la risonanza magnetica nucleare per la caratterizzazione della struttura porosa e la valutazione del contenuto di umidità*. Arkos 24, 32-34.

Caniglia Rispoli C., 1970. *Castel dell'Ovo scritti vari*. Quaderni dell'Accademia Pontaniana. Napoli.

Cardone V., 1990. *Il tufo nudo nell'architettura napoletana*. Ed CUEN.

Cassignol C., Gillot P.Y., 1982. *Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental ground work and application*. In: Ordín, G.S. (Ed.), Numerical dating in stratigraphy. J. Wiley and Sons, New York, 160-179.

Cattaneo A., De Vecchi G.P., Menegazzo Vitturi L., 1976. *Le pietre tenere dei Colli Berici*. Soc. cooperativa tip., Padova.

Charola A. E., Tucci A., Koestler R.J., 1986. *On the reversibility of treatments with acrylic/silicone resin mixtures*. In: Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 25, N., pp. 83-92.

Chatterji S., Christensens P., Overgaard G., 1979. *Mechanisms of breakdown of natural stones caused by sodium salts*. 3rd Int. Congr. On Deterioration and Conservation of stoner, Venezia 131-134.

Chiavarini M., Gaggini F., Guidetti V., Massa M., 1993. *Stone protection: from perfluoropolyethers to polyfluorourethanes*. In Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress "Conservation of stone and other materials", Paris, pp. 725-732.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.*

Chung F. H. (1974) *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixture I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis*, J. Appl. Cryst. 7, 519-525.

Cocca M., D'Arienzo L., D'Orazio L., Gentile G., Martuscelli E., 2005. *In situ polymerisation of Urethane-Urea Copolymers for tuff consolidation*. Macromol. Symp. 228, 245-253.

Colella A., Calcaterra D., Cappelletti P., Langella A., Papa L., de' Gennaro M. 2009. *I tuffi zeolitizzati nell'architettura della Campania*. In: Cuzzolin, M., (Ed.), *La diagnostica per il restauro del patrimonio culturale*, Napoli, pp. 327-341.

Conticelli, S., D'Antonio, M., Pinarelli, L., Civetta, L., 2002. *Source contamination and mantle heterogeneity in the genesis of Italian potassic and ultrapotassic volcanic rocks: Sr-Nd-Pb isotope data from Roman Province and Southern Tuscany*. Mineralogy and Petrology 74, 189-222. 10.1007/s007100200004.

Conticelli, S., Melluso, L., Perini, G., Avanzinelli, R., Boari, E., 2004. *Petrologic, geochemical and isotopic characteristics of shoshonitic to potassic and ultrapotassic alkalic magmatism in Central-Southern Italy: inferences on its genesis and on the nature of its mantle source*. Periodico di Mineralogia 73, 135-164.

Cornale, P. Rosanò, 1994. *Le pietre tenere del vicentino*. Uso e Restauro, pubblicato a cura dell'Associazione Artigiani della Provincia di Vicenza.

Corrado, M., Guerra, I., Lo Bascio, A., Luongo, G., Rampolli, F., 1977. *Inflation and microearthquake activity of Phlegraean Fields, Italy*. Bull Volcanol., 40(3):169-188.

Correns C.W., 1949. *Growth and dissolution of crystals under linear pressure*. Faraday Discussions 5, 267-271.

D'Argenio B., Pescatore T. S., Scandone P. 1973. *Schema geologico dell'Appennino Meridionale*. Acc. Naz. Lincei, Quad. 183, 49-72.

D'Arienzo L., Scarfato P., Incarnato L. 2008. *New polymeric nanocomposites improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone*. Journal of Cultural Heritage 9, 253-260.

De Astis, G., Pappalardo, L., Piochi, M., 2004. *Procida volcanic history: new insights into the evolution of the Phlegraean Volcanic District (Campanian region, Italy)*. Bulletin of Volcanology 66, 622-641. 10.1007/s00445-004-0345-y.

Deino, A.L., Orsi, G., de Vita, S., Piochi, M., 2004. *The age of the Neapolitan Yellow Tuff caldera-forming eruption (Campi Flegrei caldera - Italy) assessed by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar dating method*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 133, 157-170.

Delgado Rodrigues J., Grossi A., 2007. *Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions*. Journal of Cultural Heritage 8, 32-43.

De Lorenzo G., 1904. *L'attività vulcanica dei Campi Flegrei*. Rendiconti dell'Accademia di Scienze Fisiche e Matematiche serie 3, Vol. 10,203-221.

De Vecchi G.P., Zulian T., 1990. *Fenomeni d'alterazione in manufatti statuari del Prato della Valle in Padova*". In *Il Prato della Valle e le opere in pietra calcarea collocate all'aperto*, pp 53-64. Libreria Progetto, Padova.

de' Gennaro M. e Fuscaldo M.D., 1991. *Il degrado del tufo giallo napoletano. Prime osservazioni sui fenomeni di degrado dei materiali tufacei usati come pietra da costruzione*. Arkos, 13, 4-9.

de' Gennaro M., Fuscaldo M.D., Colella C., 1993. *Weathering mechanisms of monumental tuff-stone masonries in downtown Naples*. Science and Technology for Cultural Heritage, 2, 53-62.

de' Gennaro M., Cappelletti P., Langella A., Perrotta A., Scarpati C., 2000a. *Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence*. Contrib Mineral Petrol 139:17-35.

de' Gennaro M., Calcaterra D., Cappelletti P., Langella A., Morra V., 2000b. *Building stone and related weathering in the architecture of the ancient city of Naples*. Journal of Cultural Heritage, pp. 399-414.

de' Gennaro M., Langella A., Cappelletti P., Colella A., Buccheri G., D'Amore M., 2008. *Indagini sui geomateriali - Il degrado dei geomateriali*. Diagnostica e conservazione: l'insula 14 del Rione Terra, a cura di Aldo Aveta, Edizioni Scientifiche Italiane, ISBN 978-88-495-1710-1, 206-232.

De Vivo, B., Rolandi, G., Gans, P.B., Calvert, A., Bohrson, W.A., Spera, F.J., Belkin, H.E., 2001. *New constraints on the pyroclastic eruptive history of the Campanian volcanic Plain (Italy)*. Mineral. Petrol. 73, 47-65.

Di Girolamo P., 1968. *Piroclastiti stratificate riferibili al II periodo flegreo nella pianura campana tra il Volturno e napoli*. Per. Min. 37, 341-371.

Di Girolamo, P., Ghiara, M.R., Lirer, L., Munno, R., Rolandi, G., Stanzione, D., 1984. *Vulcanologia e petrologia dei Campi Flegrei*. Bollettino della Società Geologica Italiana 103, 349-413.

Di Girolamo, P., Morra, V., 1988. *Il magmatismo Mesozoico-Quaternario della Campania: petrologia e significato geodinamico*. Memorie della Società Geologica Italiana 41, 165-179.

Di Girolamo, P., Melluso, L., Morra, V., Secchi, F.G.A., 1995. *Evidence of interaction between mafic and differentiated magmas in the youngest phase of activity at Ischia Island (Italy)*. Periodico di Mineralogia 64, 393-411.

Di Stefano R., 1967. *Distribuzione delle cavità rispetto al territorio urbano*. AA.VV., Il sottosuolo di Napoli, 121-138, Napoli.

Di Vito M., Lirer L., Mastrolorenzo G., Rolandi G., 1987. *The 1538 Monte Nuovo eruption (Campi Flegrei, Italy)*. Bulletin of Volcanology 49, 608-615. 10.1007/BF01079966.

Dogliani C., Gueguen E., Sabat F., Fernandez M., 1997. *The western Mediterranean extensional basins and the Alpine Orogen*. Terra Nova 9, 109-112.

D’Oriano C., Poggianti E., Bertagnini A., Cioni R., Landi P., Polacci M., Rosi M., 2005. *Changes in eruptive style during the A.D. 1538 Monte Nuovo eruption (Phlegrean Fields, Italy): the role of syn-eruptive crystallization*. Bulletin of Volcanology 67, 601-621. 10.1007/s00445-004-0397-z.

Dunham R.J., 1962. *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. Classification of carbonate rocks. Mem American Association Petrology and Geology 1, W.E. Ham Ed. 108-121.

Evangelista A., Pellegrino A., 1990. *Caratteristiche geotecniche di alcune rocce tenere italiane*. In Atti 3° Ciclo di Conferenze di Meccanica ed Ingegneria delle Rocce, G Barla (ed.), SGE Editoriali, Padova, 2/1-2/31.

Faccenna, C., Piromallo, C., Crespo-Blanc, A., Jolivet, L., Rossetti, F., 2004. *Lateral slab deformation and the origin of the western Mediterranean arcs*. Tectonics 23, TC1012, 10.1029/2002TC001488.

Fedele L., Scarpati C., Lanphere M., Melluso L., Morra V., Perrotta A., Ricci G., 2008. *The Breccia Museo formation, Campi Flegrei, southern Italy: geochronology, chemostratigraphy, and relation with the Campanian Ignimbrite eruption*. Bulletin of Volcanology 70, 1189-1219. 10.1007/s00445-008-0197-y.

Fedele L., Insinga D.D., Calvert A.T., Morra V., Perrotta A., Scarpati C., 2011. *⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of tuff vents in the Campi Flegrei caldera (southern Italy): Toward a new chronostratigraphic reconstruction of the Holocene volcanic activity*. Bull. Volcanol., in press.

Ferreira Pinto A.P., Delgado Rodrigues J., 2007. *Stone consolidation: The role of treatment procedures*. Journal of Cultural Heritage 9, 38-53.

Finetti I., Morelli C. 1974. *Esplorazione sismica a riflessione dei Golfi di Napoli e Pozzuoli*. Boll. Geof. Teor. Appl., 16 (62/63), 175-222.

Fitzner B., 1988. *Porosity properties of naturally or artificially weathered sandstone*. In: Ciabach, J. (Ed.), Proceedings of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, Poland, pp 236-245.

Fitzner B., Heinrichs K., 2002. *Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices*. In Prikryl R. & Viles H.A. (ed): Understanding and managing stone decay, Proceeding of the International conference ‘Stone weathering and atmospheric pollution network (SWAPNET 2001), 11-56, Charles University (Prague), The Karolinum Press.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.*

Fitzner B., 2004. *Documentation and evaluation of stone damage on monuments*. 10th Int. Cong. on Deterior. and Conserv. of stone, Stockholm.

Flatt R.J., 2002. *Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated*. Journal of Crystal Growth 242, 435-454.

Francavilla F., Frascari Ritondale Spano F., Zecchi. R., 1970. *Alghe e macroforaminiferi al limite Eocene-Oligocene presso Barbarano (Vicenza)*. Giorn. Geologia, 36/2, 653-686, 4 Pls., 1 Fig., 2 Tabs., Bologna.

Frediani P., Manganelli Del Fa C., Matteoli F., Tiano P., Piacenti F., 1980. *Perfluoroethers as water repellents in stone conservation*. VII European Symposium on Fluorine Chemistry, Riassunto A6, Venezia, 15-19 Settembre.

Fritsch H., 1986. *Ripristino, mediante composti organici del silicio della solidità originale della pietra naturale danneggiata da agenti naturali*. In *Manutenzione e conservazione del costruito fra tradizione ed innovazione*, Bressanone.

Frost S.H., 1981. *Oligocene reef coral biofaces of the Vicentin , northeastern Alps*. In TOOMEY D.H. (ed) *European Fossil Reef Model SEPM Special Publications*, 30. 483-539.

Galan E., 1989. *Carbonate rocks; alteration and control of stone quality: some consideration*. In: *Atti del I Simp Intern. "La Conservazione del bacino nel Mediterraneo - Influenza sull'ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo"*, Bari 7-10 Giugno.

Galan E., Carretero M. I., 1994. *Metodologia para valorar la eficacia de los tratamientos de conservacion de la piedra. Aplicacion a la caliza de la torre de la Catedral de Malaga*. Boletin de la Sociedad Espanola de Mineralogia, 17, pp 179-191.

Garzanti, E., Malusà, M., 2008. *The Oligocene Alps: domal unroofing and drainage development during early orogenic growth*. Earth and Planetary Science Letters 268, 487-500.

Gasparoli P., 2002. *Le superfici esterne degli edifici: degradi, criteri di progetto tecniche di manutenzione*. ALINEA editrice, Firenze.

Gauri K.L., Chowdhuy A.N., Kulshreshtha N.P., Punuru A.R., 1988. *Geologic features and the durability of limestones at the Sphinx*. In: Marinos K (Ed), *Engineering Geology of Ancient Works, monuments and Historical Sites*. A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 723-729.

Girardi A., 1991. *Escursioni nei Colli Berici*, Cierre Edizioni, Verona.

Goudie A.S., 1999. *Experimental salty weathering of limestone in relation to rock properties*. Earth Surface Processes and Landforms, 24, 715-724.

Granato A., Apicella A., 1994. *Utilization of fluorinated polymers in surface protection of zeolite-bearing tuff*. Materials Engineering, vol. 5, n. 2 pp 329-342.

Guidetti V., Chiavarini M., Parrini P., 1992. *Polyfluorourethanes as stone protectives*. In 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbona, pp. 1279-1288.

Insinga, D., 2003. *Tefrostratigrafia dei depositi tardo-quadernari della fascia costiera campana*. Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Napoli "Federico II", 202 pp.

Ippolito F., Ortolani F., Russo M. 1973. *Struttura marginale tirrenica dell'Appennino Campano: reinterpretazione di dati di antiche ricerche di idrocarburi*. Mem. Soc. Geol. It., XII, 227-250.

Jonstraibizer P., 1970. *Determinazione rapida di calcite e dolomite per via gas-volumetrica nei sedimenti*. Boll. Soc. Geol. It., 89, 401-413.

Kaufman M. 1963. *The first century of plastics*. The Plastics Institute, London.

Kipping F.S., 1937. Proc. Roy. Soc. 159, A, 139.

Langella A., Calcaterra D., Cappelletti P., Colella A., de Gennaro M., de Gennaro R., 2000: *Preliminary contribution on durability of some macroporous monumental stones used in historical towns of Campania Region, southern Italy*. Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Venice, June, 2000 p.59-67.

Larson J.H., 1982. *A museum approach to the techniques of stone conservation treatments*. In : Proceedings of the Fourth International Congress on Deterioration and Preservation of Stone Objects, Louisville (Ky.) pp. 219-237.

Laurenzi Tabasso M., Mecchi A.M., Santamaria U., 1992. *Confronto monomeri e polimeri per il consolidamento del marmo e revisione critica della metodologia per la valorizzazione dei trattamenti*. In "2nd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin", ed. Decrouez D., Chamay J. & Zezza F., Ginebra (Suiza) 355-369.

Lazzarini L. e Laurenzi Tabasso M. (1986). *Il restauro della pietra*, Ed. CEDAM, Padova, pp. 15-96.

Lee H., Neville K., 1967. *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill, New York.

Lirer L., Munno R. 1975. Il tufo giallo napoletano (Campi Flegrei): Per. Mineral. 44, 103-118.

Lirer, L., Luongo, G., Scandone, R., 1987. *On the volcanological evolution of Campi Flegrei*. EOS, Trans. Am. Geophys. Union 68: 226- 234.

Lirer, L., Rolandi G., Di Vito M., Mastrolerenz G., 1987b. *L'eruzione del Monte Nuovo (1538) nei Campi Flegrei*. Bollettino della Società Geologica Italiana 106,447-460.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi*. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.

Luciani V., Negri A., Bassi D., 2002. *The Bartonian–Priabonian transition in the Mossano section (Colli Berici, north-eastern Italy): a tentative correlation between calcareous plankton and shallow-water benthic zonations*. Geobios Mémoire spécial n° 24. Elsevier.

Lustrino, M., 2000. *Volcanic activity during the Neogene to Present evolution of the western Mediterranean area: a review*. Ofioliti, 25, 87-101.

Manganelli Del Fà, 2002. *La porosità nei materiali lapidei naturali e artificiali*.

Marchesini B., Biscontin G., Frascati S., 1972. *Alterazione delle pietre tenere dei colli Berici*. Atti XXVI Congresso A.T.I., Roma, pp 1-23.

Marino O., Mascolo G., Cioffi R., Colantuono A., Dal Vecchio S., 1991. *Tufi vulcanici: meccanismi di deterioramento chimico-fisico e tipologia di intervento*. L'Edilizia, pp. 523-535.

Martuscelli E., 2007. *La chimica macromolecolare applicata alla conservazione dei manufatti lapidei*. Istituto per l'Arte ed il Restauro Palazzo Spinelli, Paideia Firenze.

Massari F., Medizza F., Sedeo R., 1976. *L'evoluzione geologica dell'area euganea tra il Giurese superiore e l'Oligocene inferiore*. In: Piccoli G. et al (eds): Il sistema idrotermale euganeo-berico e la geologia dei Colli Euganei. Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia, Università di Padova 30, 174-197.

Melluso, L., Morra, V., Perrotta, A., Scarpati, C., Adabbo, M., 1995. *The eruption of the Breccia Meseo (Campi Flegrei, Italy): Fractional crystallization processes in a shallow, zoned magma chamber and implications for the eruptive dynamics*. JVGR, 68, 325-339.

Mietto P., 1988. *Carsismo e speleologia nei Monti Berici*. In: AA.VV. - I Colli Berici natura e civiltà'. Pp.226-241, Signum ed., Padova.

Moggi G., Pasetti A., Pedemonte E., 2002. *Reversibilità di copolimeri acrilici utilizzati come consolidanti ottenuti mediante polimerizzazione in situ?*. In Memorie del Convegno “Reversibilità? Concezioni e interpretazioni nel restauro”, Utet Periodici Ed., Torino, pp. 159-165.

Nicholson D.T., 2001. *Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones*. Earth Surface Processes and Landforms 26, 819-838.

Nimis P.L., Salvadori O., 1997. *La crescita del licheni sui monumenti di un parco. Uno studio pilota a Villa Manin*. In: Restauro delle Sculture Lapidiee nel Parco di Villa Manin a Passariano il Viale delle Erme, Regione autonoma Friuli-Venezia Giulia.

Nimmrichter J., Kautek W. Schreiner M., 2005. *Laser in the conservation of artwork*. Preface Conf. LACONA VI Vienna, Springer.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.*

NORMAL 20/85. *Conservazione dei materiali lapidei: manutenzione ordinaria e straordinaria*. Doc.20/85.

NORMAL 11/85. *Assorbimento d'acqua per capillarità coefficiente di assorbimento capillare*. CNR/ICR, Roma.

NORMAL 7/81. *Assorbimento d'acqua per immersione totale-Capacità di imbibizione*. CNR/ICR, Roma.

NORMAL 29/88. *Misura dell'indice di asciugamento*. CNR /ICR Roma.

NORMAL 43/93. *Misure colorimetriche di superfici opache*. CNR /ICR Roma.

NORMAL UNI EN 12370, 2001. *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

NORMAL UNI EN 12371, 2003. *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione della resistenza al gelo*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

NORMAL UNI EN 14579, 2005. *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione della velocità di propagazione del suono*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

NORMAL UNI EN 14581, 2005. *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione del coefficiente di dilatazione lineare termica*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

NORMAL UNI EN 1926, 2000. *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione della resistenza a compressione*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

NORMAL UNI EN 1936, 2001 *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione delle masse volumiche reale e apparente e della porosità totale e aperta*. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano.

Orsi G., Piochi M., Campajola L., D'Onofrio A., Gialanella L., Terrasi F., 1996. *¹⁴C geochronological constraints for the volcanic history of the Island of Ischia (Italy) over the last 5000 years*. J. Volcanol. Geotherm. Res., 71, 249-257.

Orsi G., D'Antonio M., de Vita S., Gallo G., 1992. *The Neapolitan Yellow Tuff, a large-magnitude trachytic phreatoplinian eruption: eruptive dynamics, magma withdrawal and caldera collapse*: J. Volcanol. Geotherm. Res. 53, 275-287.

Ortolani F., Aprile A., 1985. *Principali caratteristiche stratigrafiche e strutturali dei depositi superficiali della Piana Campana*. Boll. Soc. Geol. Ital. 104, 195-206.

Paolini C., Faldi M., 2005. *Glossario delle tecniche artistiche e del restauro*. Edizioni Palazzo Spinelli, Firenze.

Claudia Di Benedetto, *Valutazione dei parametri petrofisici del Tufo Giallo Napoletano e della Pietra di Vicenza: indagini sperimentali finalizzate al recupero ed alla conservazione di materiali macroporosi*. Tesi di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse, Indirizzo: Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli Studi di Sassari.

Peccerillo, A., Manetti, P., 1985. *The potassium alkaline volcanism of central-southern Italy: a review of the data relevant to petrogenesis and geodynamic significance*. Transactions of the Geological Society of South Africa 88, 379-394.

Peccerillo, A., Lustrino, M., 2005. *Compositional variations of the Plio-Quaternary magmatism in the circum-Tyrrhenian area: deep- versus shallow-mantle processes*. In Foulger, G.R., Natland, J.H., Presnall, D.C., Anderson, D.L. (Eds.), *Plates, Plumes & Paradigms*. Geological Society of America Special Paper 388, 421-434.

Pellicer R., Sabatini G., 1976. *Rocks alteration in natural environment in under standing monuments degradation*. The Conservation of Stone, I Bologna, 3-22.

Perrotta, A., Scarpati, C., 1994. *The dynamics of Breccia Museum eruption (Campi Flegrei, Italy) and the significance of spatter clasts associated with lithic breccias*. Jour. Volcanol. Geoth. Res. 59, 335-355.

Perrotta, A., Scarpati, C., Luongo G., Morra V., 2006. *The campi Flegrei caldera boundary in the city of Naples*. In: De Vivo B.,(Ed.), *Volcanism in the Campania Plain: Vesuvius, Campi flegrei and Ignimbrites*. Elsevier, Amsterdam, in the series *Developments in Volcanology*9,85-96.

Piacenti F., Camaiti M., Brocchi T., Scala A.,1992. *Protection of stone by perfluoropolyethers*. In 7th International Congress on Deterioration and Conservation of stone, Lisbona, pp. 1223-1230.

Piacenti F., Camaiti M., 2002. *Reversibilità di trattamenti protettivi e/o consolidanti: utopia o realtà?*. In Memorie del Convegno "Reversibilità? Concezioni e interpretazioni nel restauro", Utet Periodici Ed., Torino, pp. 137-143.

Piccoli G., 1958. *Contributo alla conoscenza del vulcanismo terziario veneto*. Acc. Naz. Lincei Rend. Cl. Sc. Fis Nat Mat., s VIII, 24 pp 550-556, Roma.

Piccoli G., 1965. *Rapporto tra gli allineamenti dei centri vulcanici paleo genici e le strutture tettoniche attuali nei Lessini*. Boll. Soc. Geol. Ital., 84 pp 141-157. I tav f. t., Roma

Piccoli G., 1966. *Studio geologico del vulcanismo paleogenico veneto*. Mem Ist. Geol. Mineral. Univ. Padova vol 26, pp 1-100.

Piochi M., Mastrolerenz G., Pappalardo L., 2005. *Magma ascent and eruptive processes from textural and compositional features of Monte Nuovo pyroclastic products, Campi Flegrei, Italy*. Bulletin of Volcanology 67, 663-678.

Poli S., Chiesa S., Gillot P.Y., Gregnanin A., Guichard F., 1987. *Chemistry versus time in the volcanic complex of Ischia (Gulf of Naples, Italy): evidence of successive magmatic cycles*. Contribution to Mineralogy and Petrology 95, 322-335.

Potter W.G., 1970. *Epoxy resins*. Published for the Plastic Institute, Iliffe Books.

- P.R.A.E Piano Regionale delle Attività Estrattive della Campania 2006.
- Price C.A, 1981. *Brethane Stone Preservative*. In Building research establishment on brethane, (UK) CP1.
- Price C.A., 1996: *Stone conservation, an overview of current research*. The Getty Conservation Institute.
- Primavori P., 1997. *I materiali lapidei ornamentali*, Ed. ETS, Pisa.
- Primavori P., 1999. *Pianeta pietra*. Giorgio Zusi Editore S.A.S, Verona.
- Reddy M.M., Sherwood S., Foe B., 1985. *Limestone and marble dissolution by acid rain*. V Int. Congr. On Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne 517-524.
- Ricci, G., Lanphere, M., Morra, V., Perrotta, A., Scarpati, C., Melluso, L., 2000. *Volcanological, geochemical and geochronological data from ancient pyroclastic succession of Campi Flegrei (Italy)*. AGU 2000 Fall Meeting, Eos, Transactions, American Geophysical Union, 81 (48).
- Rittmann A., Vighi L., Falini F., Ventriglia V., Nicotera P. 1950. *Rilevamento geologico dei Campi Flegrei*. *Boll. Soc. Geol. Ital.* 69, 117-362.
- Rosi M., Sbrana A., 1987. *Phlegrean Fields*. C.N.R., *Quaderni de La Ricerca Scientifica*, 133-144.
- Rodolico F., 1953. *Le pietre delle città d'Italia*. Le Monnier, Firenze.
- Rosi M., Vezzoli L., Aleotti P., De Censi M., 1996. *Interaction between caldera collapse and eruptive dynamics during the Campanian Ignimbrite eruption, Phlegrean Fields, Italy*. *Bulletin of Volcanology* 57,541-554.
- Rossi Doria P., Tabasso M., Toccata G., 1978. *Note on conservation treatments of stone objects*. UNESCO-RILEM Int. Symposium, "Deterioration and protection of stone monuments", Paris.
- Rossi-Manaresi R., Tucci A., 1991. *Pore structure and disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone*. *Studies in Conservation*, Vol.36 (1991) pp 53-58.
- Sasse H.R., Snethlage R., 1997. *Methods for the evaluation of stone conservation treatments*. In: N.S. Baer, R. Snethlage (Eds.), *Proceedings of Dhaem Workshop on Saving our Architectural Heritage, Berlin 1996*, John Wiley & Sons, 1997, pp. 223-243.
- Sattler., Snethlage R 1990. *Durability of stone consolidation treatments with silicic acid ester*. In Advanced Workshop. Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones, ed. Veniale, F. & Zezza, U., Pavia (Italia), 4 p.
- Scandone, R., Bellucci, F., Lirer, L., Rolandi, G., 1991. *The structure of the Campanian Plain and the activity of the Neapolitan volcanoes (Italy)*. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 48, 1-31.

Scannerini M., Vannen Heuvel S., 1997. *Il restauro del complesso scultoreo*. In: Restauro delle Sculture Lapidree nel Parco di Villa Manin a Passariano il Viale delle Erme, Regione autonoma Friuli-Venezia Giulia.

Scarpati C., Cole P., Perrotta A., 1993. The Neapolitan Yellow Tuff - A large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy: Bull. Volcanol. 55, 343-356.

Scherer G.W., 1999. *Crystallisation in pores*. Cement and Concrete Research 29,1347-1358.

Scherer G.W., 2000. *Sterss from crystallisation of salt in pores*. In: Fassina V. (Ed), Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice. Elsevier, pp 187-194.

Scherillo A., Franco E., 1967. *Introduzione alla carta stratigrafica del suolo di Napoli*. Atti Acc Pontaniana, Napoli, 16, 27-37.

Steindlberger E., 2004. *Volcanic tuff from hesse (Germany) and their weathering behavior*. Special issue: stone decay hazards. Environ Geol 46:378-390.

Stück H., Forgó L. Z., Rüdrieh J., Siegesmund S., Török Á., 2008. *The behaviour of consolidated volcanic tuffs: weathering mechanisms under simulated laboratory conditions*. Environ Geol 56:699-713.

Tabasso M., Santamaria U., 1985. *Consolidant and protective effects of different products on Lecce Limestone*. Preprints of the Vth International Congress in AA.VV., Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne.

Toniolo L., 2002. *Reversibilità e nocività: uno sguardo critico alla luce dell'esperienza di laboratorio*. In Memorie del Convegno "Reversibilità? Concezioni e interpretazioni nel restauro", Utet Periodici Ed., Torino, pp. 129-135.

Török Á, Forgó LZ, Vogt T., Löbens S., Siegesmund S., Weiss T, 2007. *The influence of lithology and pore-size distribution on the durability of acid volcanic tuffs*. In: Přikryl R., Smith BJ (eds) Building stone decay: from diagnosis to conservation. Geological Society, London, Special Publications, 271:251-260.

Klug HP, Alexander LE, 1974. *X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. J. Wiley and Sons (eds), New York.

Ungaro S., Bosellini A., 1965. *Studio micropaleontologico e stratigrafico sul limite Eocene-Oligocene nei Colli Berici occidentali*. Annali dell'Università di Ferrara (Nuova Serie) sezione 9, 3, 157-183.

UNI 8458-83 *Prodotti Lapidree- Terminologia e classificazione*.

UNI EN 14147 *Metodi di prova per pietre naturali: determinazione della resistenza all'invecchiamento mediante nebbia salina*.

Valentini L., Capaccioni B., Rossi P. L., Scandone R., Sarocchi D., 2007. *Vent area and depositional mechanism of the Upper Member of the Neapolitan Yellow Tuff (Campi Flegrei, Italy): new insights from directional fabric through image analysis*. Bull Volcanol 70, 1087-1101.

Vallario A., 2001. *L'ambiente geologico della Campania*. CUEN

Vezzoli L., 1988. *Island of Ischia*. C.N.R. Quaderni de La ricerca scientifica 114,vol. 10, 134 pp.

Vicini S., Princi E., Moggi G., Pedemonte E., 1999. *La chimica e l'industria*. 81, 1013.

Vicini S., Margutti S., Moggi G., Pedemonte E., 2001. *Journal of Cultural Heritage*, 2, 143.

Wellman H.W., Wilson A.T., 1965. *Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments*. Nature 205, 1097-1098.

Wheeler G.S., Fleming S.A., Ebersole S., 1992. *Comparative strengthening effect of several consolidants on Wallace sandstone and Indiana limestone*. In <<VIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone>>, ed. Delgado Rodrigues, J.; Henriques F. & Jeremias, F.T., Lisboa (Portugal), 1033-1041.

Winkler E.M., 1976. *Weathering rates of stone in urban atmosphere*. The Conservation of stone, I Bologna, 27-36.

Winkler E.M., 1997. *Stone in the Architecture: Properties, Durability, 3rd edition*. Springer-Verlag, Berlin.

Wohletz, K., Orsi, G., de Vita, S., 1995. *Eruptive mechanisms of the Neapolitan Yellow Tuff interpreted from stratigraphic, chemical and granulometric data*. J. Volcanol. Geotherm. Res. 91(3): 81-414.

Young M. E., Murray M., Cordiner P., 1999. *Stone consolidants and chemical treatments in Scotland*. Report to Historic Scotland, <http://www2.rgu.ac.uk/schools/mcrg/miconsol.htm>.

Zanardi B., 1999. *Conservazione, Restauro e Tutela*. Skira, Milano.

Zeza U., Baldassarre R., Pagliarulo R., Racaniello F., 1985. *Applicazioni del pointload test per la classificazione della resistenza e la correlazione con le prove a compressione monoassiale delle pietre da costruzione dei bacini di Trani e di Apricena*. Atti III Convegno Naz. "Attività Estrattiva dei Minerali dei 2^a Categoria, Bari. Quarry and Construction, pp.178-181.