



Unione Europea  
Fondo Sociale Europeo

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



1562

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

SCUOLA DI DOTTORATO IN

*Scienza della Natura e delle sue Risorse*

INDIRIZZO

*Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale*

XXIII CICLO

## **I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro**



IL DIRETTORE

Prof. Marco Apollonio

TUTOR

Dott. Abner Colella

DOTTORANDO

Dott. Luigi Papa

COTUTORI

Prof. Alessio Langella

Prof. Piergiulio Cappelletti

# INDICE

pag.

---

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 - Inquadramento geologico</b>	<b>4</b>
1.1 Inquadramento geologico generale	4
1.2 Campi Flegrei	4
1.3 L'Ignimbrite Campana	8
1.3.1 Stratigrafia dell'Ignimbrite Campana	10
1.4 Processo di Pipernizzazione: Tufo → Tufo Pipernoide → Piperno	12
1.5 Tufo Giallo Napoletano	15
1.5.1 Stratigrafia del Tufo Giallo Napoletano	17
<b>Capitolo 2 - I materiali lapidei</b>	<b>20</b>
2.1 I materiali lapidei	20
2.2 L'uso del tufo nelle diverse età storiche	22
2.3 Impieghi nell'architettura dell'Ignimbrite Campana	23
2.4 Impieghi nell'architettura del Tufo Giallo Napoletano	31
2.5 Rilevamento dei materiali e realizzazione di carte tematiche	37
<b>Capitolo 3 - Il degrado dei materiali lapidei</b>	<b>41</b>
3.1 Il degrado dei materiali lapidei	41
3.2 Fattori attivi e passivi del degrado	41
3.2.1 Fattori passivi	42
3.2.2 Fattori attivi	44
3.3 Principali forme di degrado	47
3.3.1 Efflorescenza	47
3.3.2 Esfoliazione	49
3.3.3 Disgregazione	50
3.3.4 Scagliatura	51
3.3.5 Alveolizzazione	52
3.3.6 Patina	53
3.3.7 Alterazione cromatica	54
3.3.8 Croste	55
3.3.9 Alterazione ad opera di microrganismi	56
3.4 Il degrado dei materiali vulcanoclastici	58
3.4.1 Degrado dell'Ignimbrite Campana	60

3.4.2	Degrado del Tufo Giallo Napoletano	62
<b>Capitolo 4</b>	<b>- Materiali e metodi</b>	<b>65</b>
4.1	Campionatura e localizzazione delle aree di estrazione	65
4.2	Caratterizzazione minero-petrografica	66
4.3	Preparazione dei campioni	67
4.4	Microscopia Ottica	67
4.5	Diffrazione Raggi X	68
4.6	Analisi chimiche mediante spettrometria di fluorescenza RX	71
4.6.1	Calcinazione (LOI)	73
4.7	Osservazioni al S.E.M.	73
4.8	Analisi termica	74
4.9	Caratterizzazione fisico-meccanica	76
4.10	Preparazione dei campioni	77
4.11	Analisi d'immagine	77
4.12	Peso di volume	79
4.13	Peso specifico reale e porosità aperta	80
4.14	Assorbimento d'acqua a pressione atmosferica	81
4.15	Assorbimento d'acqua per capillarità	83
4.16	Resistenza a compressione uniassiale	86
4.17	Velocità ultrasonica	87
4.18	Dilatazione termica lineare	89
4.19	Dilatazione per immersione ( <i>swelling test</i> )	91
4.20	Porosimetria a mercurio	92
4.21	Cristallizzazione dei sali ( <i>Salt Crystallization</i> )	95
4.22	Test di invecchiamento artificiale ( <i>camere climatiche</i> )	96
4.22.1	Test secco-umido ( <i>Wet-Dry</i> )	97
4.22.2	Test gelo-disgelo ( <i>Freeze-Thaw</i> )	99
4.23	Trattamenti di conservazione	101
4.23.1	Applicazione dei prodotti	105
4.23.2	Tegovakon V100	105
4.23.3	Tegosivin D100	106
4.23.4	Valutazione dell'efficacia dei trattamenti in laboratorio	107
<b>Capitolo 5</b>	<b>- Parte sperimentale</b>	<b>109</b>
5.1	Caratterizzazione mineralogica-petrofisica	109
5.1.1	Descrizione petrografica	110
5.1.2	Composizione mineralogica quali-quantitativa dei materiali	111
5.1.3	Analisi chimiche	113
5.1.4	Osservazioni al S.E.M.	114

5.1.5	Analisi termiche	115
5.2	Caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali studiati	116
5.2.1	Analisi di immagine	116
5.2.2	Densità apparente e densità reale	119
5.2.3	Porosità	120
5.2.4	Risalita capillare e imbibizione per immersione totale	125
5.2.5	Resistenza a compressione uniassiale	129
5.2.6	Velocità ultrasonica	132
5.2.7	Dilatazione termica lineare	134
5.2.8	Dilatazione per immersione ( <i>swelling test</i> )	136
5.2.9	Confronto con materiali analoghi dell'Italia centro meridionale	139
<b>Capitolo 6</b>	<b>- Risultati dei <i>test</i> di invecchiamento artificiale</b>	<b>141</b>
6.1	Risultati dei <i>test</i> di invecchiamento accelerato	141
6.2	<i>Test</i> secco-umido e gelo-disgelo	144
6.2.1	Porosità	144
6.2.2	Assorbimento d'acqua per imbibizione totale	146
6.2.3	Resistenza a compressione uniassiale	148
6.2.4	Velocità ultrasonica	149
6.3	Cristallizzazione dei sali solubili	151
6.4	Osservazioni al S.E.M.	162
6.5	Valutazione dell'efficacia dei trattamenti	164
6.5.1	Trattamento con consolidante (T-CON)	166
6.5.2	<i>Test</i> secco-umido (cicli di imbibizione in acqua deionizzata)	169
6.5.3	<i>Test</i> di cristallizzazione dei sali marini	171
6.5.3.1	Osservazioni al S.E.M. su campioni trattati con T-CON e poi invecchiati con (SS)	178
6.5.3.2	Risalita capillare e imbibizione per immersione totale	180
6.5.3.3	Resistenza a compressione	186
6.5.3.4	Velocità ultrasonica	186
<b>Conclusioni</b>		<b>189</b>
<b>Ringraziamenti</b>		
<b>Fonti bibliografiche</b>		

## **Premessa**

La presenza sul territorio italiano di una parte senz'altro consistente del patrimonio storico-artistico mondiale deve rendere il nostro paese particolarmente sensibile allo sviluppo di strategie nel settore della conservazione preventiva e al sostegno di studi e ricerche scientifiche finalizzati ad assicurare il più possibile condizioni ottimali di conservazione.

Il patrimonio architettonico italiano rappresenta una delle principali ricchezze culturali ed artistiche del nostro paese, per la cui realizzazione nel corso dei secoli sono state ampiamente impiegate rocce di varia natura.

La storia di molte città è spesso condizionata dall'assetto geologico dell'area su cui essa insiste, infatti spesso i materiali utili all'edificazione dell'area provengono soprattutto dalle formazioni geologiche presenti in loco. Tali materiali, se facilmente reperibili e lavorabili, oltre che dotati di buone caratteristiche fisico-meccaniche, possono influenzare i connotati architettonici e quindi la storia stessa dell'insediamento urbano in cui vengono utilizzati. Rodolico (1953) evidenzia questa relazione in modo chiaro per le principali città d'arte italiane, in un'opera che ancora oggi rappresenta l'unica nel suo genere.

Sulla base di queste informazioni è andata sempre più accentuandosi la necessità di tutelare e conservare i centri storici, con particolare interesse a quello della città di Napoli che per la sua estensione areale è tra i maggiori in Europa.

Il Centro Antico di Napoli presenta innumerevoli testimonianze architettoniche, riferibili a tutte le più importanti stagioni artistiche della storia, costituisce il prodotto di una secolare stratificazione urbanistica e annovera una discreta varietà di pietre ornamentali, sia di origine sedimentaria che vulcanica.

La realizzazione di un patrimonio edilizio così ricco ed articolato è stata agevolata dall'esistenza, nelle vicinanze della città, di materiali lapidei naturali quali: il Tufo Giallo Napoletano, l'Ignimbrite Campana, il Piperno, le lave flegree e del Somma-Vesuvio, i calcari del Casertano, ancora largamente impiegati per rivestimenti, strutture portanti e pavimentazioni della gran parte degli edifici civili e monumentali della città e del suo nucleo antico.

Esempi di diffusi utilizzi dei lapidei ornamentali sono rappresentati dai numerosi lapidei ornamentali (comunemente definiti marmi) tra i quali si ricordano ad esempio

quelli di Vitulano utilizzati per il rivestimento dei Palazzi reali di Napoli, Portici e Caserta, oppure l'impiego fortemente caratterizzante, anche in termini cromatici, del Tufo Giallo Napoletano e del Piperno nei paramenti di numerosi edifici di età angioina (es.: Basiliche di S. Chiara e S. Domenico Maggiore).

Dal momento della loro messa in opera, i materiali lapidei, sono però interessati da inevitabili processi di alterazione che si sviluppano naturalmente e che sono da mettere in relazione al processo continuo che porta la struttura cristallina dei minerali a riequilibrarsi con le nuove condizioni di temperatura, pressione e chimiche del sistema in cui la roccia si viene a trovare successivamente alla sua formazione.

Tale degrado si manifesta in maniera estremamente variabile, ma le cause sono essenzialmente riconducibili a due fattori: quello chimico e fisico, che determina un degrado naturale, e quello dovuto all'attività dell'uomo che potremmo definire artificiale.

Questo processo, che comporta lo scadimento delle proprietà tecniche può essere ulteriormente accelerato dal microambiente nel quale la pietra si viene a trovare quando utilizzata come materiale da costruzione.

In definitiva lo studio dei processi di degrado, non sempre di origine naturale, che coinvolgono le opere di interesse storico ed i manufatti in genere presenti in un centro urbano, risulta quindi molto complesso, richiedendo spesso l'apporto di competenze e conoscenze di diversa natura. Ecco perché la corretta interpretazione di questi fenomeni e gli interventi atti ad annullarne o almeno a ridurne gli effetti sono spesso il risultato di collaborazioni multidisciplinari che si avvalgono dei contributi delle diverse figure professionali coinvolte: geologi, architetti, ingegneri, storici dell'arte, ecc.

E' di fondamentale importanza, nel caso si voglia affrontare lo studio relativo alla conservazione e alla tutela dei Beni Culturali, un'approfondita conoscenza dei materiali sia da un punto di vista compositivo che strutturale, per poter adeguatamente interpretare i processi di alterazione che li coinvolgono e consentire la scelta degli interventi più adeguati a garantirne la durata nel tempo.

In questo senso risulta significativa la necessità del recupero e dell'effettiva valorizzazione dei siti di estrazione presenti sul territorio campano i quali rappresentano l'unica fonte di approvvigionamento di materiale da utilizzare per la realizzazione di restauri di tipo conservativo e/o sostitutivo.

Oggi, l'attività estrattiva in Campania è di fatto cessata, essendo relegata quasi esclusivamente alla produzione di cementi ed inerti (rocce carbonatiche) e di blocchi per murature (tufi vulcanici).

Ragion per cui il recupero di un materiale lapideo, implica in definitiva, oltre alla conoscenza delle caratteristiche mineralogiche, petrografiche, fisico-meccaniche della pietra e dei processi di degrado che possono coinvolgere tali materiali anche quella dei siti storici di estrazione. Il tutto finalizzato alla costruzione di una banca-dati alla quale ricorrere, allorquando si rendano necessari interventi di restauro sul patrimonio edilizio storico-monumentale.

Con questa ricerca si intende approfondire le conoscenze su alcuni litotipi molto utilizzati nell'architettura della regione Campania e della città di Napoli, afferenti a due importanti formazioni vulcanoclastiche: l'Ignimbrite Campana e il Tufo Giallo Napoletano ed in particolare sulle modificazioni che essi subiscono nel tempo in conseguenza della interazione con gli agenti del degrado, sostanzialmente l'umidità (o acqua di invasione) e le variazioni di temperatura, e di conseguenza i processi chimici e fisici ad essi collegati, consentendo di determinare le principali caratteristiche petrofisiche di questi geomateriali, sinora poco conosciute.

Nell'ambito delle formazioni selezionate sono stati investigati più litotipi provenienti da diverse località della regione, mettendo a confronto le caratteristiche tessiturali, mineralogico-chimiche e geologico-tecniche, valutandone anche le modificazioni indotte in seguito ai trattamenti di invecchiamento artificiale.

In definitiva gli obiettivi che si intende raggiungere con questo lavoro di ricerca sono:

- Censire gli impieghi principali delle vulcanoclastiti della Campania sia come materiale da costruzione che come lapideo ornamentale e loro distribuzione nelle aree di maggiore interesse storico;
- Migliorare la conoscenza di questi geomateriali dal punto di vista mineralogico-chimico e soprattutto petrofisico;
- Individuare le relazioni che intercorrono tra natura mineralogica e petrografica dei materiali e propensione al degrado;
- Valutare l'impiego sperimentale di protettivi e consolidanti con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche di compattezza e resistenza della roccia, modificandone la struttura interna e limitando le infiltrazioni d'acqua che, come già detto, costituiscono il veicolo più importante per il degrado della pietra.

## 1.1 Inquadramento geologico generale

La Campania è stata sede nel corso degli ultimi 39 mila anni di una intensa attività vulcanica, concentrata nei centri eruttivi di Roccamonfina a nord e dei Campi Flegrei e del Vesuvio nell'area napoletana.

Questi complessi vulcanici sono sostanzialmente legati agli eventi tettonici connessi al sollevamento della Catena Appenninica Meridionale (pliocene sup.) e allo smembramento del suo margine occidentale connesso con l'apertura del Mar Tirreno (Peccerillo e Manetti, 1985), che ha dato luogo alla formazione di una vasta depressione, in cui sono riconoscibili una serie di horst e semi-graben con direzione NE-SW (Carrara *et al.*, 1973-74; Finetti e Morelli, 1974), delimitata da faglie normali e verticali orientate in direzione NE-SW e NW-SE (Ippolito *et al.*, 1973; d'Argenio *et al.*, 1973; Finetti e Morelli, 1974).

Tali condizioni hanno determinato la risalita di magmi alcalini potassici (debolmente o fortemente sottosaturi) in un intervallo di tempo che copre circa l'ultimo milione di anni (Peccerillo A., 2005).

Attualmente nell'area flegrea sono ancora presenti fenomeni bradisismici, fumarolici e/o termominerali (Barberi *et al.*, 1991).

## 1.2 Campi Flegrei

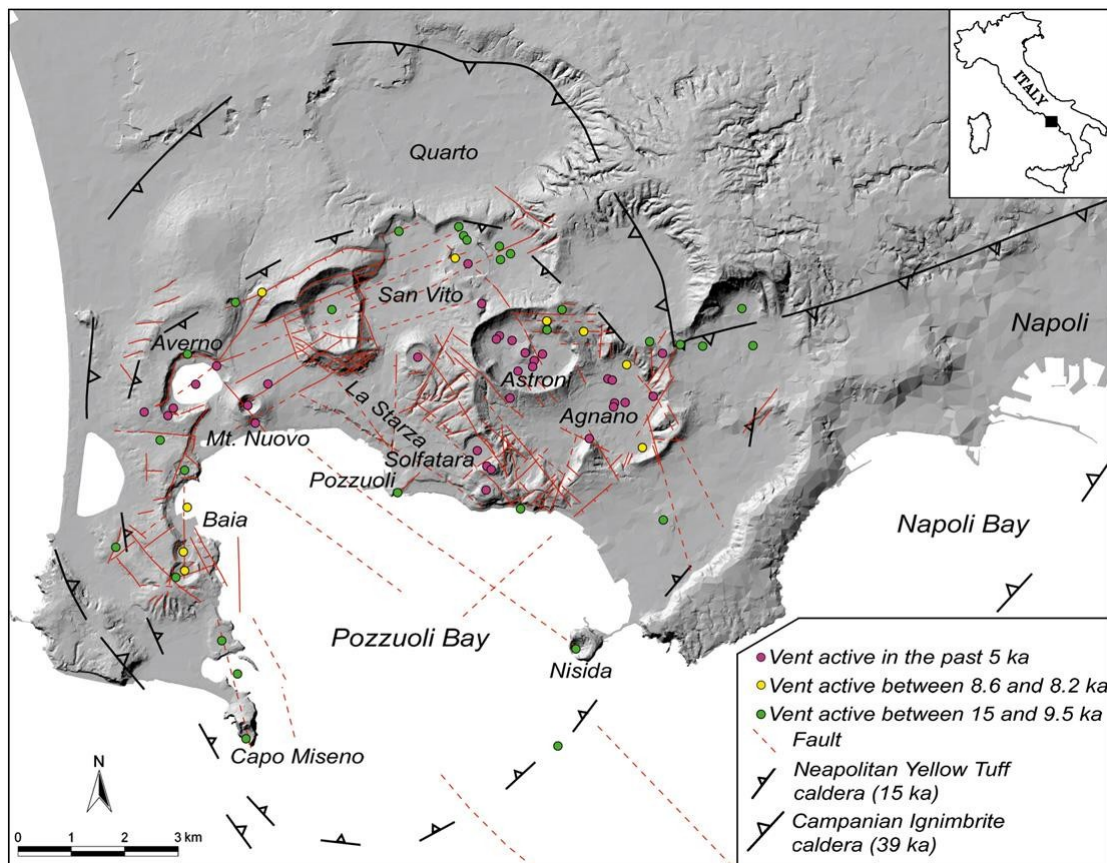
L'attività vulcanica flegrea ha inizio circa 48 mila anni fa (Cassignol e Gillot, 1982; Rosi e Sbrana, 1987) e termina nel 1538 con la formazione del Monte Nuovo (Pozzuoli, Napoli).

I Campi Flegrei rappresentano un sistema vulcanico complesso, caratterizzato da due grandi caldere legate alle eruzioni dell'IC e del TGN rispettivamente, e solcate da ampie fratture che hanno interessato il basamento attraverso il quale è risalito il magma (e.g., Di Girolamo *et al.*, 1984; Rosi e Sbrana, 1987; Peccerillo A., 2005).

Nei Campi Flegrei esiste, infatti, un sistema articolato di vie di alimentazione per il magma, create da una situazione strutturale complessa.



Essi rappresentano quello che si definisce “campo vulcanico” all’interno del quale, negli ultimi 39 ka, sono stati attivi più di quaranta centri eruttivi differenti (Fig. 1.1).



**Fig. 1.1** - Carta strutturale schematica dei Campi Flegrei [da Orsi et al. (2009)].  
La figura mostra inoltre il bordo delle caldere relative alle eruzioni dell’IC (39 ka) e del TGN (15 ka) e con diversi colori, le bocche eruttive dei più recenti fenomeni di vulcanismo associati a questa area.

La depressione morfologica della parte centrale dell’area viene generalmente interpretata come una struttura calderica complessa.

Questa deriva dalla sovrapposizione di strutture legate a due episodi di collasso (Perrotta et al., 2006) connessi con le eruzioni dell’IC prima (39 ka; De Vivo et al., 2001; Fedele et al., 2008) e del TGN poi (15 ka; Deino et al., 2004).

Tutti i dati disponibili sono a supporto di quest’ipotesi e consentono di definire nella sua interezza il bordo della caldera dell’Ignimbrite Campana (sino ad ora non completamente definito) e di interpretare l’intera area napoletana-flegrea come una caldera complessa, caratterizzata da un fenomeno di risorgenza attivo all’interno della parte collassata più di recente (Orsi et al., 1992; Orsi et al., 1996).

La prima caldera, ampia 12 km, formatasi durante l'eruzione dell'IC (39 ka), include i Campi Flegrei, la parte meridionale e quella occidentale della città di Napoli, la parte settentrionale della baia di Napoli e la baia di Pozzuoli.

Tale caldera fu probabilmente sede di un'intensa attività vulcanica, anche se non ci sono evidenze di questo vulcanismo se non al di fuori della caldera proprio perché all'interno della caldera le sequenze piroclastiche messe in posto durante tale fase di attività sono state ribassate dai due eventi di sprofondamento e quindi ricoperte dai depositi relativi alle fasi di attività successive (Rosi e Sbrana, 1987).

La seconda caldera si formò all'interno della caldera dell'Ignimbrite Campana in seguito all'eruzione del TGN, circa 15 ka, e comprende i Campi Flegrei e la baia di Pozzuoli (Orsi *et al.*, 1996).

I dati strutturali mostrano che l'intera caldera del TGN è stata interessata da un fenomeno di risorgenza che ne ha determinato lo smembramento in una serie di blocchi, dislocati in maniera non omogenea (Orsi *et al.*, 1996).

I Campi Flegrei è stata un'area nel passato oggetto di approfonditi studi circa la sua storia ed evoluzione. Tra i diversi ricercatori che hanno studiato la storia geologica-vulcanologica dei Campi Flegrei possiamo citare Lyell nel diciannovesimo secolo, De Lorenzo e Rittmann nel ventesimo secolo mentre studi più vecchi sono da attribuire a diversi autori tra i quali possiamo citare Breislak (1798, 1801) e Johnston-Lavis (1888).

De Lorenzo (1904) osservando il versante meridionale della Collina dei Camaldoli che presenta numerosi ed ottimi affioramenti di tutti i termini vulcanici noti nei Campi Flegrei orientali, ha potuto suddividere i prodotti in tre gruppi che rappresentano altrettanti periodi di attività vulcanica.

I materiali più rappresentativi del primo periodo sono l'IC, il Piperno e la formazione della Breccia Museo che lo sovrasta; del secondo periodo il TGN che forma l'ossatura della collina dei Camaldoli; al terzo periodo infine appartengono tutti quei prodotti piroclastici sciolti costituiti da ceneri, lapilli, pomice eruttati da apparati attualmente meglio conservati e concentrati nella zona di Pozzuoli.

Tali formazioni sono divise tra loro da paleosuoli di spessore variabile; in particolare tra tufo campano (I periodo) e tufo giallo (II periodo) lo spessore è superiore al metro.

Da un pozzo profondo scavato a Napoli, De Lorenzo stabilì come antecedente al tufo giallo il tufo grigio campano che considerò quindi coevo al Piperno, comunque distinto da questo come genesi in quanto egli considerava il Piperno una lava.

La differenza sostanziale tra la teoria di De Lorenzo e quella di Rittmann sta nel fatto che quest'ultimo individua un periodo, detto "Archiflegreo", caratterizzato da tufi e lave prevalentemente trachitici, comprendente parte del periodo DeLorenziano con la messa in posto del TGN; inoltre il Rittmann racchiude in un unico ciclo (ciclo eruttivo dei Campi Flegrei) i primi due periodi di De Lorenzo, mentre il terzo periodo corrisponde al ciclo eruttivo recente dei Campi Flegrei di Rittmann (Rittmann *et al.*, 1950).

In seguito, Di Girolamo *et al.*, 1984, utilizzarono, come già per De Lorenzo e Rittmann, la formazione del TGN come *marker* stratigrafico per la ricostruzione degli eventi vulcanologici dei Campi Flegrei.

Altri autori (Rosi e Sbrana 1987) hanno suggerito che una frattura arcuata sul bordo settentrionale dei Campi Flegrei fosse la zona d'origine dell'IC, la cui eruzione avrebbe portato alla formazione della caldera flegrea.

Secondo alcuni autori (Orsi *et al.*, 1996) nel corso dell'eruzione dell'Ignimbrite Campana si ebbe la migrazione del centro eruttivo ed un'incipiente calderizzazione.

Attraverso l'esame delle sequenze stratigrafiche, unitamente alle datazioni assolute ( $^{14}\text{C}$ , K/Ar e Ar/Ar), è stato possibile suddividere tutta l'attività dei Campi Flegrei in quattro cicli:

- I° ciclo: eruzioni precedenti l'IC (le età dei prodotti messi in posto maggiori di 39.000 anni);
- II° ciclo: messa in posto dell'IC (39 ka);
- III° ciclo: formazione del vulcano di Torregaveta (18-15 ka);  
Messa in posto del TGN (circa 15 ka);
- IV° ciclo: da 10.000 anni fino all'eruzione storica di Monte Nuovo.

L'aspetto più interessante che si deduce da questi dati geocronologici è la presenza di una lacuna stratigrafica di età compresa tra 30.000 e 20.000 anni; in questo intervallo la mancanza di prodotti potrebbe essere correlata con uno stato di quiescenza che si verifica in seguito ad una violenta eruzione in cui sono stati coinvolti notevoli volumi di magma. Questo stato di quiescenza sarebbe da riferire ad un'eventuale ricarica del sistema dei Campi Flegrei dopo l'eruzione dell'IC (Di Girolamo *et al.*, 1984).

I successivi studi fatti ricostruiscono la geologia di superficie di tale area facendo riferimento ai depositi dell'IC e del TGN, che, grazie alla grande diffusione areale, costituiscono utili orizzonti guida.

Attualmente i depositi dei Campi Flegrei vengono così suddivisi (Orsi *et al.*, 1996):

- Precedenti all'IC
- Dell'IC
- Successivi all'IC e precedenti al TGN
- Del TGN
- Successivi al TGN

Utilizzando questo tipo di suddivisione si va così a colmare la lacuna stratigrafica esistente tra la formazione dell'IC e quella del TGN (Orsi *et al.*, 1996).

### 1.3 L'Ignimbrite Campana

L'IC (39 ka; De Vivo *et al.*, 2001; Fedele *et al.*, 2008) rappresenta il prodotto vulcanico più importante della Campania, giacché ricopre una superficie molto estesa della regione (Fig. 1.2). L'interesse geologico per tale piroclastite ha riguardato soprattutto l'individuazione del centro d'origine ed in particolare se essa fosse attribuibile all'attività di uno dei vulcani presenti nella regione o invece ad eruzioni locali, secondo modalità che prescindono da un edificio vulcanico (Scacchi, 1887).

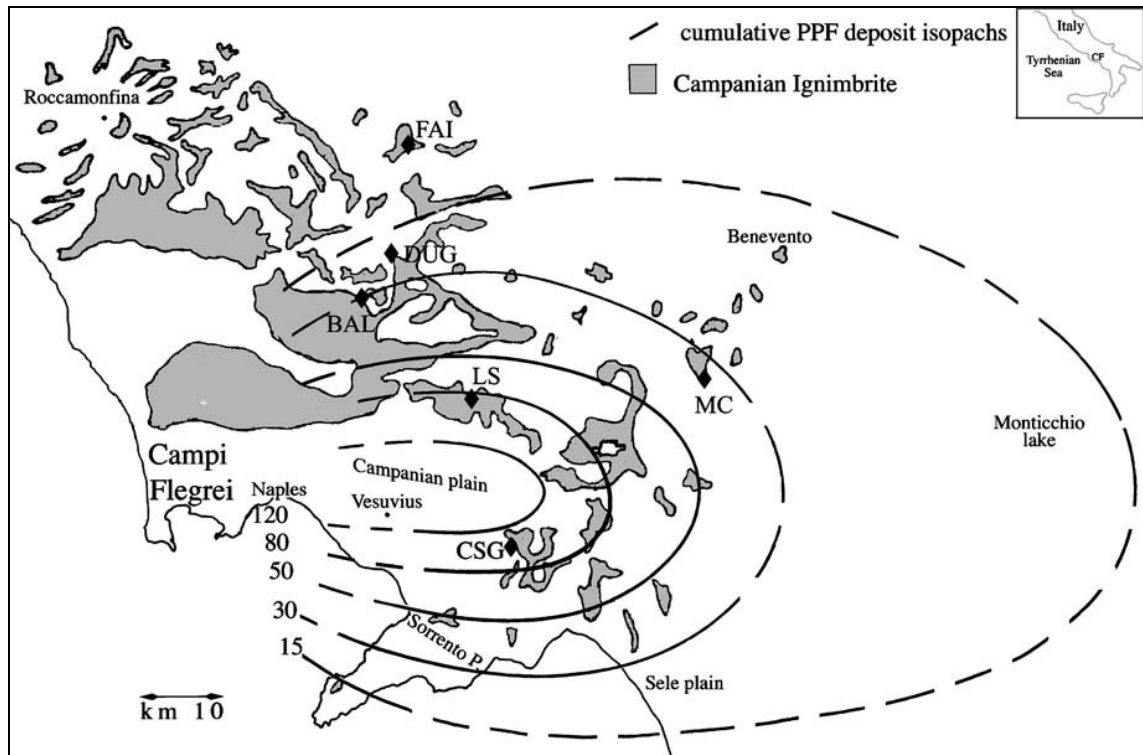
Attualmente l'ipotesi più accreditata è quella del centro unico d'emissione, molto probabilmente, localizzato tra Napoli e i Campi Flegrei.

A sostegno di quest'ipotesi, vi sono numerosi dati che testimoniano come l'IC rappresenti un'unica formazione, con variazioni graduali in profondità e in estensione.

L'unicità della formazione è avvalorata dal fatto che:

- E' una "semplice unità di raffreddamento" (Ross e Smith, 1961) i cui termini non si ripetono nell'ambito dell'intero deposito;

- Si osserva un graduale aumento delle dimensioni delle pomici e delle scorie dalla periferia a Napoli all'area flegrea (Di Girolamo, 1970; Di Girolamo e Morra, 1987).



**Fig. 1.2** - Mappa che mostra la distribuzione prossimale dell'IC (area ombreggiata) e delle isopache (spessore espresso in cm) dei depositi da caduta relativi all'eruzione dell'IC [da Cappelletti et al (2003)].

In quest'area il ritrovamento di scorie e lapilli di maggiori dimensioni, che indicano la notevole vicinanza alla probabile zona d'origine e la loro distribuzione lungo una direttrice appenninica, suggerisce per l'IC un'origine di tipo fissurale, con una frattura di circa 25 km di lunghezza (Di Girolamo, 1970; Di Girolamo e Morra, 1987). Rosi e Sbrana (1987) hanno invece ipotizzato una frattura arcuata sul bordo settentrionale dei Campi Flegrei quale zona d'origine dell'Ignimbrite, la cui eruzione avrebbe portato alla formazione della caldera flegrea.

Secondo Orsi *et al.* (1996), nel corso dell'eruzione dell'IC, si ebbe la migrazione del centro eruttivo ed un'incipiente calderizzazione.

Il collasso della caldera, il cui margine settentrionale non è attualmente esposto, si è realizzato sia attraverso la formazione di nuove faglie sia attraverso la parziale riattivazione di alcune strutture regionali preesistenti. L'area collassata comprende una parte sommersa ed una emersa.

La caldera flegrea copre un'area di circa 230 km<sup>2</sup> e racchiude tutti i centri eruttivi attivi dopo l'eruzione dell'IC.

Assumendo uno sprofondamento di circa 700 m, in media, come suggerito dalle perforazioni profonde (AGIP, 1987), il volume collassato è di circa 160 km<sup>3</sup> in buon accordo con il volume stimato di magma eruttato nel corso dell'eruzione (150 km<sup>3</sup>) (Orsi *et al.*, 1996).

Stime sulla quantità di materiale eruttato ipotizzano valori da 80 (Thunnell *et al.*, 1978) a circa 150 km<sup>3</sup> DRE (Civetta *et al.*, 1997), distribuiti su gran parte della regione campana (circa 30.000 km<sup>2</sup>, Civetta *et al.*, 1997) e riconosciuti anche nel Mediterraneo orientale (Thunnell *et al.*, 1978).

### 1.3.1 Stratigrafia dell'Ignimbrite Campana

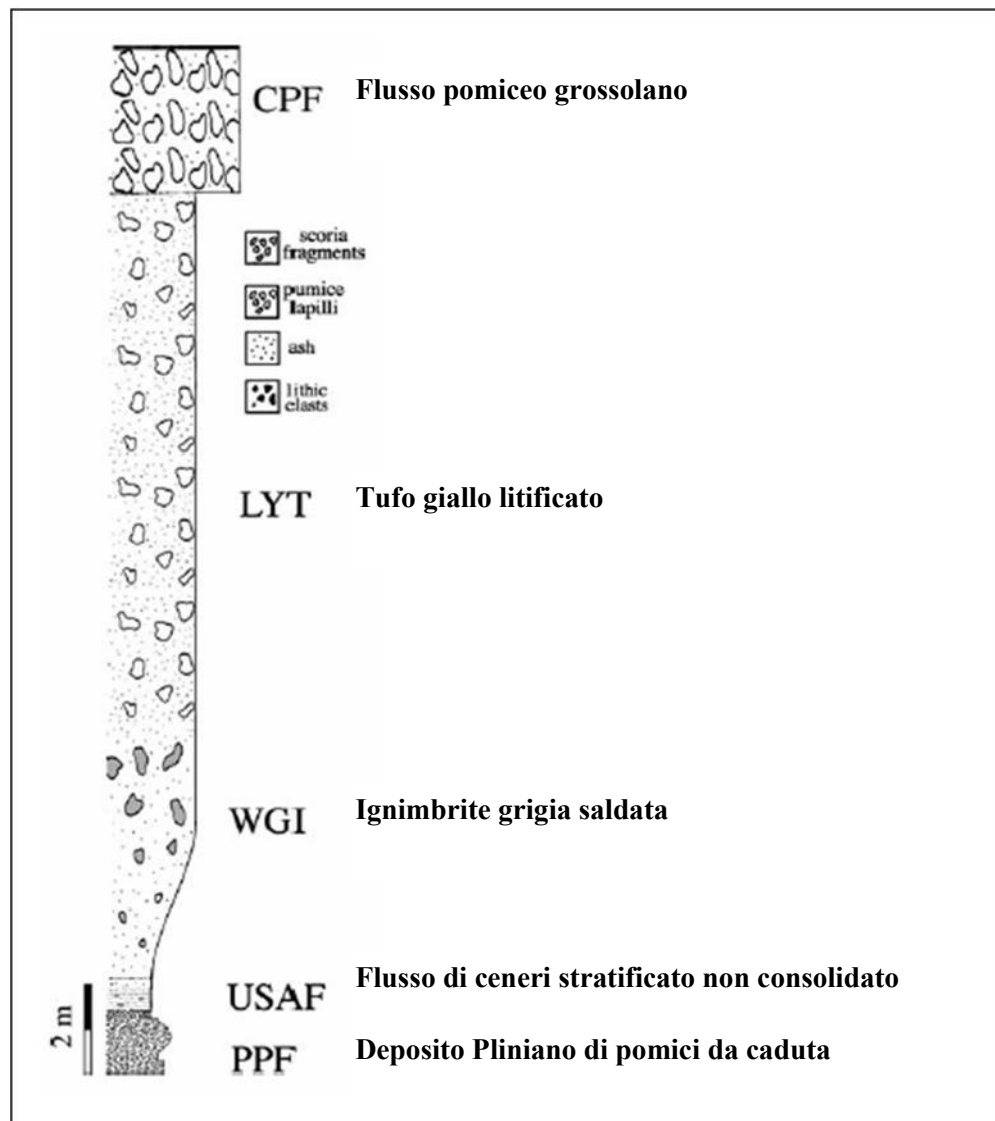
Scarpati *et al* (1993); Cappelletti *et al.* (2003) hanno individuato, nella formazione dell'IC, cinque diverse unità stratigrafiche che dal basso verso l'alto comprendono (Fig. 1.3):

- **PPF**: deposito pliniano di pomici da caduta;
- **USAF**: flusso di ceneri stratificato non consolidato;
- **WGI**: ignimbrite grigia saldata;
- **LYT**: tufo giallo litificato;
- **CPF**: flusso pomiceo grossolano.

La sequenza si presenta con un deposito di pomici pliniane da caduta (PPF), ricoperto da un blocco ignimbrico da cineritico a pomiceo o scoriaceo.

Di seguito la successione è caratterizzata da un livello stratificato da cineritico a sabbioso (USAF) con cambiamenti di colore che vanno dal biancastro alla base al rossastro in alto. Il suo spessore varia da pochi cm fino a 50 cm. L'unità USAF è a contatto verso l'alto con un deposito cineritico saldato di colore grigio (WGI) di spessore metrico, composto da scorie nere, a gradazione inversa, immersi in una matrice cineritica con cristalli e litici in quantità subordinate. Il WGI verso l'alto è a contatto con un'unità litificata (LYT), di colore giallo, composta da lapilli arrotondati, clasti

pomici e poche scorie grossolane disperse in una matrice cineritica. L'unità più alta e incoerente è costituita da clasti pomicei immersi in una matrice cineritica (CPF).



**Fig. 1.3** - Colonna stratigrafica dell'IC [da Cappelletti *et al.* (2003)].

Sulla base dello studio delle caratteristiche sia mineralogiche che vulcanologiche si evince che le due unità, LYT e WGI, si sono formate a seguito di differenti processi di mineralizzazione secondaria (Cappelletti *et al.*, 2003).

La porzione caratterizzata da temperature di messa in posto più elevate è stata cementata e feldspatizzata da un processo minerogenetico autigeno, dando origine alla *facies* grigia (WGI). La porzione soprastante, caratterizzata da più basse temperature e sottoposta alla circolazione dell'acqua meteorica, ha subito invece un processo di

zeolitizzazione (tenori medi di zeolite di circa 60%) dando origine alla *facies* gialla (LYT; Cappelletti *et al.*, 2003).

Sulla base di quanto già proposto da Cappelletti *et al.* (2003) allo stato attuale delle conoscenze, è stato possibile formulare alcune ipotesi circa l'evoluzione del processo minerogenetico all'interno della formazione nel suo complesso (comunicazione da parte del Prof. Langella):

- messa in posto in momenti successivi di due flussi piroclastici dei quali l'inferiore era caratterizzato da T più elevata, idonea alla saldatura ed alla feldspatizzazione, che decresce verso l'alto con conseguente riduzione progressiva del processo minerogenetico. Successiva messa in posto di un secondo flusso a temperatura più bassa non sufficiente per la saldatura e feldspatizzazione. La successiva percolazione di acque meteoriche di infiltrazione in un mezzo caratterizzato da una permeabilità valutabile in  $10^{-5}$  m/s avrebbe innescato il processo di idrolisi e dissoluzione della frazione vetrosa che, favorito anche dalla temperatura del deposito, avrebbe portato alla cristallizzazione di phillipsite e cabasite.
- messa in posto della coltre in un unico episodio con formazione di un deposito caratterizzato da un gradiente di temperatura decrescente verso l'alto che avrebbe comportato la formazione di una zona intermedia la cui temperatura era tale da non definire una feldspatizzazione spinta.

Contestualmente la parte alta della formazione, ovviamente ancora calda, interessata dalla percolazione di acque meteoriche di infiltrazione, avrebbe innescato una progressiva zeolitizzazione la cui intensità raggiunge valori massimi nella parte centrale del livello, scemando, a sua volta, sia verso la zona di transizione di cui sopra, sia nei livelli più elevati verso la superficie.

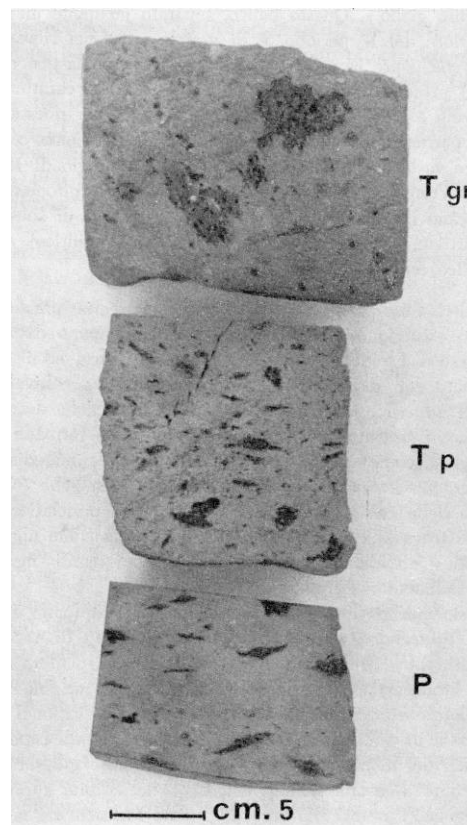
#### **1.4 Processo di Pipernizzazione: Tufo → Tufo Pipernoide → Piperno**

In più punti della Campania e in particolar modo nella provincia di Caserta è possibile osservare la trasformazione del tufo grigio campano in piperno.



Di Girolamo (1968) riporta un rilevamento dettagliato, sia in senso stratigrafico che areale, di una sezione nei pressi di Puccianello (Caserta) che ha consentito di studiare dal punto di vista mineralogico-petrografico i vari gradi e le modalità di autometamorfismo che hanno portato, nello stesso banco, alla formazione secondaria di prodotti diversi: tufo grigio campano, tufo pipernoide, piperno, ecc.

Nelle cave di Puccianello (Caserta), dette cave del Marchese, è possibile osservare che la consistenza del tufo va aumentando verso il basso; il colore da grigio con toni marrone diventa man mano grigio piombo e poi nerastro. Le scorie, che nella parte superficiale sono disseminate in modo caotico, vanno man mano acquistando un'orientazione ben visibile, come se avessero subito uno schiacciamento sempre più accentuato verso il basso (da rotondeggianti o a forma irregolare nei livelli più alti a schiacciate e allungate con l'asse maggiore parallelo alla superficie nei livelli più bassi).



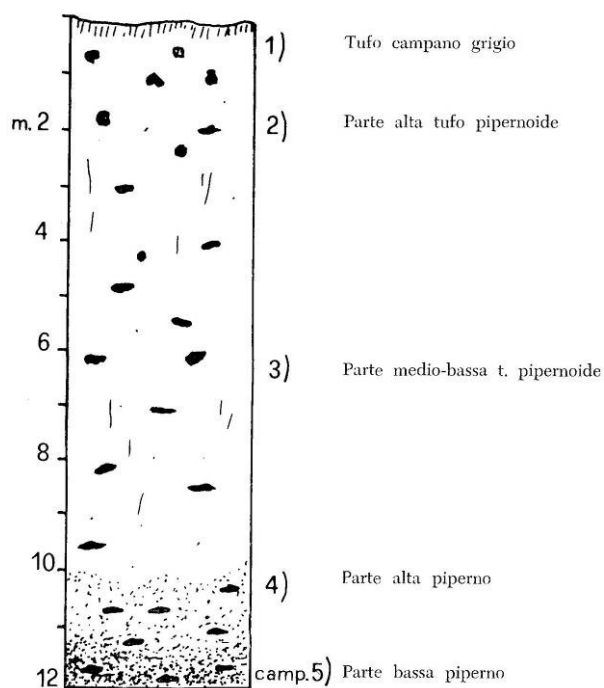
**Fig. 1.4** - Puccianello (Caserta), Cava del Marchese. I tre termini di trasformazione dell'IC da Di Girolamo (1968).

Legenda: Tufo campano grigio (T gr), Tufo pipernoide (T p) e piperno (P).

Il tufo verso il basso va acquistando i caratteri macroscopici del Piperno: durezza notevole, colore all'incirca grigio scuro e soprattutto la caratteristica tessitura

eutassitica. Il passaggio è graduale e non vi sono minimamente discontinuità stratigrafiche. Queste caratteristiche sono evidenziate nei campioni di Figura 1.4.

Un processo fondamentale affinché si abbia questa trasformazione è il cosiddetto “processo di pipernizzazione” che prevede in regime di alta temperatura del sistema la cristallizzazione di feldspato autigeno. Questo processo porta alla pipernizzazione del livello inferiore e alla trasformazione in tufo pipernoide in quello superiore. Le condizioni termiche che hanno favorito la mineralizzazione autigena devono essere conservate per un tempo sufficientemente lungo dopo la messa in posto dell’IC (Di Girolamo, 1968). Il tufo verso l’alto diminuisce sempre di più in consistenza, formando il cosiddetto “cinerazzo”, in pratica, una piroclastite incoerente su cui la minerogenesi autigena non ha agito e che rappresenta all’incirca la vulcanoclastite, prima che s’innescassero i processi di trasformazione.



**Fig. 1.5** - Puccianello (Caserta), Cava del Marchese. Schema del passaggio Tufo → Tufo Pipernoide → Piperno (Di Girolamo, 1968).

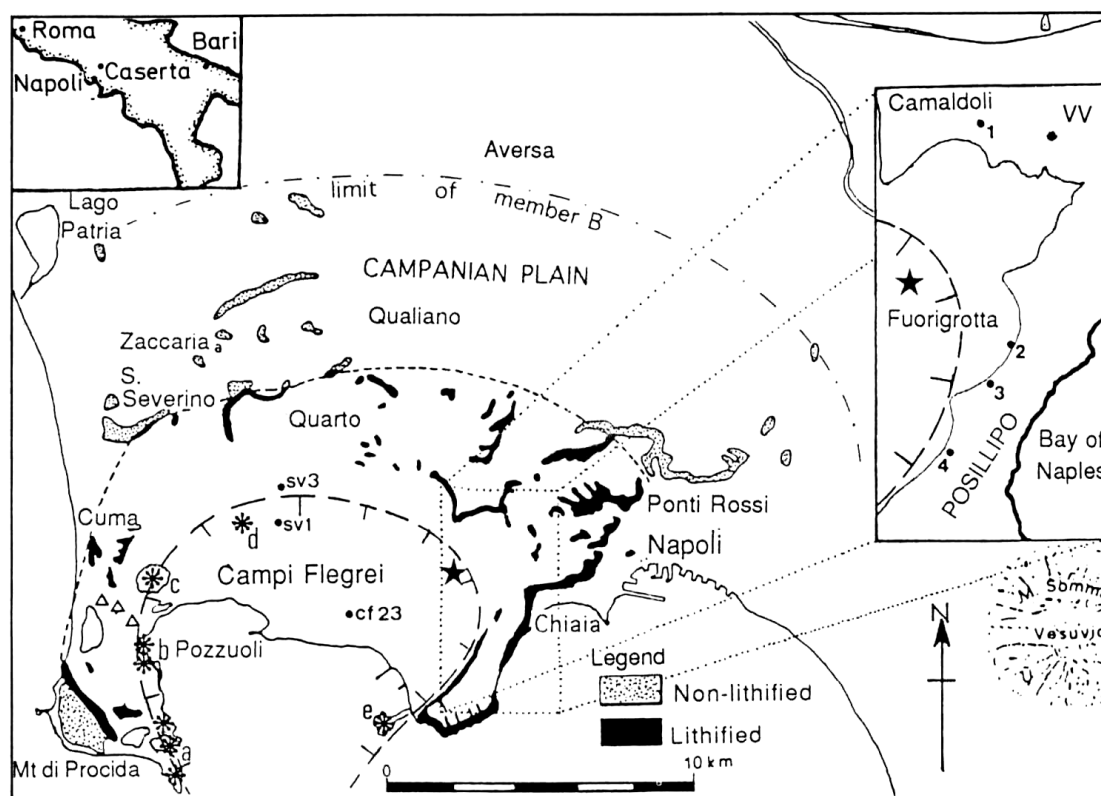
Si può concludere che il cinerazzo, il tufo, il tufo pipernoide e il Piperno rappresentino solo degli stadi di trasformazione diversi della stessa coltre che copre vaste aree della Campania.

La differenza dal punto di vista petrografico tra piperno s.s. e quello della IC consiste solo nella tessitura del materiale iniziale che nel prodotto flegreo è

rappresentata da una breccia vulcanica ad elementi di grosse dimensioni, mentre nel casertano è costituita essenzialmente da scorie di dimensione più piccole. Questo Piperno per le sue caratteristiche si avvicina molto al piperno campano (Di Girolamo, 1968).

### 1.5 Il Tufo Giallo Napoletano

Il TGN è un esteso deposito piroclastico risalente a circa 15 mila anni fa (Deino *et al.*, 2004) e correlabile all'intensa attività vulcanica della zona dei Campi Flegrei (Fig. 1.6) (area della Piana Campana in prossimità di un'estesa struttura depressiva tipo *graben*, con direzione NE-SW e limitata a nord e a sud da rocce calcaree) (Ippolito *et al.*, 1975; Ortolani e Aprile, 1985).



**Fig. 1.6** - Mappa che mostra la distribuzione del TGN nei Campi Flegrei e nei dintorni [da Scarpati *et al.* (1993)]. La linea più esterna rappresenta il limite del membro B, mentre quella "intermedia" segna la transizione tra tufo e pozzolana. Le parti riportate in nero si riferiscono a materiali litificati, quelle punteggiate a materiali non litificati.

La formazione del TGN si rinviene in affioramenti situati sia alla periferia dei Campi Flegrei che nella Piana Campana (Di Girolamo *et al.*, 1984; Rosi e Sbrana, 1987; Orsi *et al.*, (1992, 1996), Cole e Scarpati, 1993; Scarpati *et al.*, 1993 e Valentini *et al.*, 2008).

L'origine e le correlazioni stratigrafiche fra questi due depositi è però piuttosto controversa. Alcuni Autori (Scherillo e Franco, 1967; Lirer e Munno, 1975; Di Girolamo *et al.*, 1984; Lirer *et al.*, 1987; Orsi e Scarpati, 1989; Scarpati *et al.*, 1990; Orsi *et al.*, 1992; Scarpati *et al.*, 1993) ritengono che i due prodotti vulcanici siano il risultato di un'unica eruzione (eruzione del "Tufo Giallo Napoletano"), altri (Parascandola, 1936; Rittmann *et al.*, 1950; Capaldi *et al.*, 1987) sostengono che invece essi siano stati messi in posto in tempi diversi e da differenti centri eruttivi e raggruppano questi prodotti con il nome di "Formazione dei Tufi Gialli Napoletani" (Rosi e Sbrana, 1987; Barberi *et al.*, 1991).

La sorgente dedotta del TGN è localizzata nella parte nord-est dei Campi Flegrei e gli affioramenti di tufo raggiungono una distanza massima di 31 km da questa bocca eruttiva. L'eruzione ha determinato la formazione di una caldera del diametro di 10 km, nell'area dei Campi Flegrei che è attualmente in gran parte seppellita dai prodotti di attività più recente. Per questa formazione è stato stimato mediante il metodo di Pyle (1989) un volume di 49,3 km<sup>3</sup> (Scarpati *et al.*, 1993).

Le evidenze di campagna, le dimensioni granulometriche e le analisi morfometriche suggeriscono per questa vulcanoclastite un'origine abbastanza complessa che può essere ascritta ad un evento effusivo tipo *pyroclastic flow*, associato ad una eruzione freato-magmatica [Capaldi *et al.*, 1987; Orsi *et al.*, (1992, 1996); Cole e Scarpati, 1993; Scarpati *et al.*, 1993; Valentini *et al.*, 2008]. Il carattere freato-magmatico del TGN suggerisce anche una bassa temperatura di messa in posto ( $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ) per questo deposito (Scarpati *et al.*, 1993). Localmente, in *facies* prossimali, la presenza di stratificazioni confinate saldate dimostra la ritenzione del calore durante la messa in posto di flussi ad alta temperatura. Una temperatura di messa in posto di  $300^{\circ}\text{C}$ , da analisi di magnetizzazione termo-rimanente, è stata ottenuta per il deposito di tufo giallo di Torregaveta (Napoli) (Incoronato, 1990).

### 1.5.1 Stratigrafia del TGN

I caratteri tessiturali più salienti di questa formazione sono: l'aspetto stratoide, caratterizzato da un'alternanza di livelli con stratificazioni incrociate e ondulate; i frammenti litici, distribuiti caoticamente e talvolta disposti secondo allineamenti, che quasi mai determinano impronte da impatto; spesso la tessitura è massiva con distribuzione isotropa degli elementi (Lirer e Gargiulo, 1968; Di Girolamo et al., 1984).

Da un punto di vista litologico, il TGN è descrivibile come una piroclastite a matrice prevalente, formata da pomici e da frammenti litici dispersi in una matrice con caratteri granulometrici variabili da grossolani a fini.

I frammenti litici sono rappresentati da blocchi lavici (a composizione chimica principalmente trachitica) e da frammenti di tufo verde. La presenza di questi ultimi rappresenta una costante litologica in tutti gli affioramenti esaminati. Nelle cave di Marano in particolare sono stati ritrovati, nel TGN, anche blocchi di Piperno.

Le pomici con spigoli subarrotondati, mostrano nettamente la loro impalcatura con forme dei vacuoli al massimo subsferiche.

Sulla scorta delle caratteristiche di campagna e dei parametri granulometrici, Scarpati *et al.* (1993) e Cole e Scarpati (1993) hanno individuato in questa formazione due unità distinte (Fig. 1.7): la più bassa (membro A) è costituita da sei depositi incoerenti, prevalentemente da caduta (A1-A6 dal basso verso l'alto), intervallati da strati cineritici.

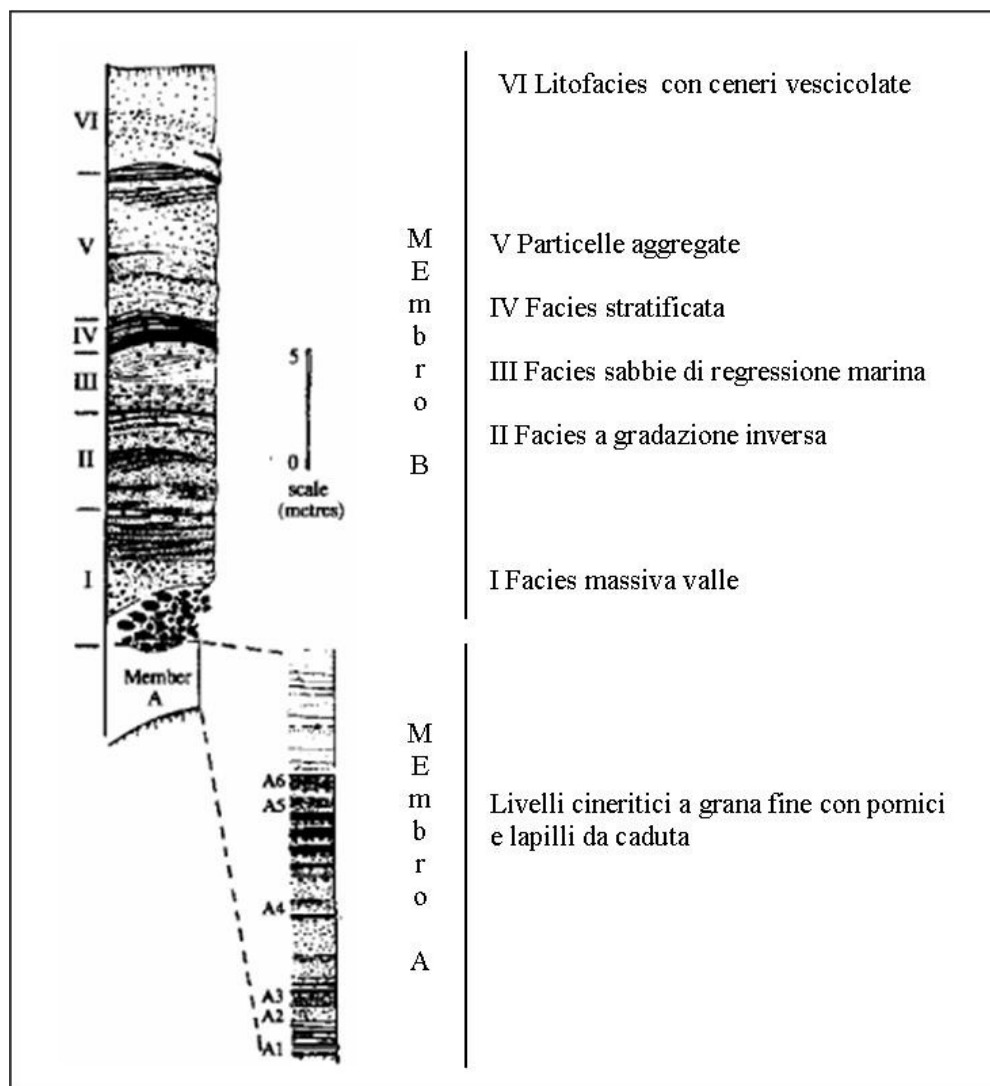


Fig. 1.7 - Colonna stratigrafica del TGN [da de' Gennaro et al. (2000b)].

L'unità A1 è un orizzonte *marker*.

Esso è ben stratificato e la granulometria è fine. Il resto del membro A è formato da strati cineritici fini (A2) intervallati con unità di caduta costituite da pomici e lapilli (A3, A4, A5 e A6).

Gli strati cineritici sono costituiti da un'alternanza di intervalli a lapilli orientati vescicolari e accrezionari (de' Gennaro et al., 2000b) e sono principalmente composti da materiale cineritico con scarse pomici e lapilli litici.

Lo spessore massimo è di circa 10 m in prossimità del centro di emissione e diminuisce progressivamente fino a diventare di circa 1 m nelle zone distali.

L'unità superiore (membro B) è caratterizzata da diverse stratificazioni suddivisibili in due facies, una gialla, litoide, in basso (TGN s.s.) e una incoerente, grigia, nella parte alta (*pozzolana*).

Studi pregressi (Scherillo, 1955; Di Girolamo, 1968) hanno descritto le transizioni verticali e laterali fra le due *facies*. Sono stati rilevati spessori massimi dell'ordine di 60-70 m per la *facies* litoide e di 20-25 m per l'altra. Inoltre tra le due unità è spesso presente un livello semicoerente chiamato *mappamonte* dai cavaatori (Scherillo, 1955).

In generale, questa unità si distingue dalla precedente per la granulometria più grossolana e le stratificazioni più spesse.

Sono state distinte differenti *litofacies* per questo membro (de' Gennaro *et al.*, 2000b): 1) *facies* massiccia *valley-ponded*; 2) *facies* a gradazione inversa; 3) *facies* regressiva *sand-vawe*; 4) *facies* stratificata; 5) aggregati di particelle; 6) *litofacies* cineritica vescicolare.

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

Feldspato alcalino, clinopirosseni salitici o diopsitici, biotite e plagioclasio sono i pochi cristalli sciolti presenti nella matrice.

In particolare il membro B presenta una maggior concentrazione in minerali zeolitici; la *phillipsite* risulta essere la fase predominante, con minore quantità di *cabasite*; inoltre si distingue dal membro A per la presenza di K-feldspato prevalente e una minore quantità di biotite ed analcime (de' Gennaro *et al.*, 2000b).

## 2.1 I materiali lapidei

La classificazione commerciale-merceologica dei materiali lapidei (UNI, 1983) tende a raggruppare le rocce ornamentali in tre grandi categorie: marmi, graniti e pietre, nelle quali sono accorpati materiali, geneticamente anche molto diversi, che però sono lavorati seguendo le stesse procedure e utilizzati in settori analoghi.

Non esiste nella letteratura specialistica un lessico comunemente accettato per questi materiali che dia conto nello stesso tempo della loro natura e della destinazione d'uso più comune; ciò dipende dal fatto che in questo campo prevale la terminologia commerciale e tecnica, che spesso, non fa riferimento a precise classificazioni scientifiche, creando pertanto difficoltà di comunicazione anche tra gli addetti ai lavori.

Vengono definiti, in generale, lapidei ornamentali tutti quei materiali lapidei naturali suscettibili di essere estratti e lavorati con specifiche tecnologie ed in possesso di requisiti tecnici ed estetici che ne consentono l'impiego nel settore delle costruzioni edili, inteso nella sua accezione più ampia; mentre si definisce pietra, invece, qualsiasi roccia da costruzione e/o da decorazione di norma non lucidabile (rocce tenere e/o poco compatte, rocce dure e/o compatte) (Primavori, 1997).

I marmi, i graniti e le pietre, sono caratterizzati da circuiti di distribuzione estesi a scala mondiale e rappresentano materiali di elevato valore economico. In questo differiscono profondamente da altri materiali di largo impiego nel settore edile come i granulati, i pietrischi e le pietre da cemento, contraddistinti da un valore economico modesto e da circuiti commerciali molto localizzati.

L'esistenza di un particolare marmo, o granito, o pietra con determinate caratteristiche peculiari rende quel prodotto unico al mondo e i paesi che ne sono sprovvisti ed il cui mercato è particolarmente vivace non esitano ad importare pietre di ogni tipo e colore da altri paesi, anche oltreoceano, alimentando così un interscambio mondiale da sempre in continuo aumento.

In Italia i materiali lapidei sono sicuramente il materiale di gran lunga più importante nel campo delle costruzioni, soprattutto grazie alla natura geologica del territorio che ha consentito, fin dall'antichità, l'utilizzazione di un elevato numero di rocce.



Tale abbondanza di materiali è stata indubbiamente un fattore determinante delle espressioni architettoniche del passato, sia nella funzione costruttiva che in quella esteriore decorativa (Chiaramonte, 1950).

La pietra veniva scelta in funzione di alcune sue caratteristiche intrinseche come reperibilità, la lavorabilità, l'aspetto cromatico, la durezza, ed è diventata così caratterizzante del modo di costruire di ciascuna zona (Rodolico, 1953).

Per tali ragioni la conoscenza delle pietre, delle loro caratteristiche tecniche ed estetiche, delle loro possibilità applicative e delle relative modalità di posa in opera, risulta essere quindi di grande interesse per gli addetti ai lavori, allo scopo di poterle adottare con razionali criteri di opportunità, evitando errori di destinazione e di procedimenti tecnici che pregiudicherebbero il buon risultato dell'opera (Chiaramonte, 1950).

Le proprietà fisiche e l'aspetto di ogni tipo di pietra possono variare considerevolmente, a seconda della loro provenienza.

Quando si sceglie un tipo di pietra naturale, per le costruzioni o per facciate di edifici, si deve tener conto non solo del tipo e della classificazione della pietra, ma anche del luogo particolare dove questa si trova. In generale la durata e il comportamento generale della pietra naturale possono variare notevolmente a seconda delle condizioni di esposizione e dell'inquinamento atmosferico a cui viene sottoposta (Ragsdale e Raynham, 1972).

E' necessario, inoltre, occuparsi degli aspetti tecnologici che accompagnano la pietra nelle sue fasi di estrazione in cava e successiva trasformazione negli impianti; lo stesso dicasi per quanto riguarda la conoscenza dei tipi di macchinari ed attrezzature impiegati, le loro prestazioni, il loro costo ed i criteri per una scelta adeguata.

Ad esempio, si richiede la vicinanza del cantiere alla cava di pietra per ridurre i costi di trasporto (Ragsdale e Raynham, 1972).

In passato, seguendo il criterio economico della minima distanza tra cava e cantiere, l'estrazione del materiale veniva effettuata direttamente dal sottosuolo dell'area in cui si edificava; per il tufo ad esempio è stato utilizzato il metodo sotterraneo cosiddetto "a campana" o a "bottiglia" (XVI sec.), attualmente proibito per legge. Questa tecnica forniva indubbi vantaggi economici ma rischiava di rendere nel tempo instabile la struttura sovrastante, in quanto, le volte delle gallerie non rinforzate opportunamente, spesso coinvolgevano anche i materiali di copertura (Di Stefano, 1961; Aveta, 1987).

Oggi per operare correttamente nel settore è inoltre indispensabile la conoscenza del mercato, delle sue dinamiche su scala mondiale e delle sue caratteristiche; è importante cioè sapere quali sono i valori commerciali ed i flussi dei materiali, le loro applicazioni, il ruolo dei diversi paesi nell'ambito dell'estrazione e della trasformazione, la collocazione di ognuno di essi nel quadro delle attività di import ed export, sia della materia grezza che del prodotto finito (Primavori, 1997).

Per ogni pietra ornamentale la valutazione di ognuno di questi parametri, unitamente ai vincoli economici e logistici esistenti (strutture portuali, trasporti, regimi doganali, normative) sono condizioni necessarie tanto quanto la conoscenza dei parametri geologico-tecnici della risorsa: un eccellente deposito dal punto di vista giacimentologico non avrà nessuna possibilità di approdare ad attività industriale se non esiste o non è creabile un mercato per il materiale che da esso può essere estratto. Parimenti nessun contesto favorevole potrà mai promuovere una roccia scadente e non idonea da un punto di vista giacimentologico (Primavori, 1997).

## **2.2 L'uso del tufo nelle diverse età storiche**

Nell'ambito del centro storico di Napoli i litotipi vulcanici sono quelli più utilizzati.

L'utilizzazione del tufo caratterizza l'area napoletana sin dai primi insediamenti umani, incidendo in maniera profonda non solo sull'architettura e sull'edilizia, ma sull'intera organizzazione del territorio.

L'impiego assai vasto e vario dei materiali vulcanici, in passato, ha rivestito una notevole importanza per l'economia della Campania che, tra le regioni d'Italia e forse nel mondo, è quella che dispone in maggiori quantità di questi litotipi (Maggiore, 1934).

La facilità a scavare nella pietra ha infatti consentito sia l'approvvigionamento di un ottimo materiale da costruzione che la realizzazione di immense opere sotterranee, oggetto delle destinazioni più varie: dai sepolcri ai luoghi di culto; dalle vie di comunicazione (quale ad esempio la *crypta neapolitana* nella collina di Posillipo, costruita in età augustea per abbreviare l'itinerario con *Puteolis*) alle reti di sottoservizi.

In età romana la città si sviluppa ancora in un rapporto organico e totale col proprio territorio e col proprio sottosuolo; e, per quanto nel frattempo si registri la

progressiva introduzione di nuovi materiali e di nuove tecniche costruttive, il tufo continua a caratterizzarne la configurazione.

Di tufo in vista rimane la murazione, che segue sempre le asperità naturali del suolo, mentre il sottosuolo diventa oggetto di un'utilizzazione più articolata.

E' in questo periodo, infatti, che vengono realizzati i trafori nella collina di Posillipo (per migliorare le comunicazioni con i centri flegrei), viene costruito il grande acquedotto del Serino (che, dopo aver servito la città con una rete di cunicoli sotterranei, attraverso un traforo nella stessa collina raggiunge l'area flegrea), viene avviato lo scavo delle grandi catacombe dell'area Capodimonte-Sanità: opere infrastrutturali degne della migliore tradizione ingegneristica romana (Cardone, 1990).

Più difficile risulta delineare la configurazione della città e le caratteristiche dell'architettura e dell'edilizia diffusa, in particolare dopo il periodo imperiale perché, fino praticamente all'età angioina, mancano elementi concreti di studio (fabbriche in misura significativa).

E' da ritenere, però, che permane il singolare rapporto della città col proprio territorio e col proprio sottosuolo, nel quale si continua a scavare e non solo per estrarre materiale da costruzione.

Una conferma diretta di tale ipotesi ci viene dalla parte più antica di Castel dell'Ovo: una delle poche testimonianze che, sebbene alterata per le profonde trasformazioni effettuate nei ripetuti interventi successivi, ci è pervenuta di questo lungo periodo. Pur tenendo conto della atipicità della costruzione, in relazione innanzitutto al sito su cui sorge (i due scogli di tufo che costituiscono l'isolotto di Megaride) è possibile infatti cogliere in essa alcuni elementi di interesse più generale. L'utilizzo del tufo a Castel dell'Ovo non è soltanto strettamente connesso al carattere di fortificazione che il complesso aveva, ma testimonia anche la continuità di una lunga tradizione che dovette attraversare tutto l'arco di tempo qui considerato. In esso, infatti, forse anche per l'impovertimento generale che caratterizzò la vita cittadina e quindi anche l'architettura, le tecniche costruttive non subirono profondi sconvolgimenti.

### **2.3 Impieghi nell'architettura dell'Ignimbrite Campana**

La diffusa presenza di questo materiale nel territorio Campano, in uno con le sue buone caratteristiche tecniche e la facile lavorabilità hanno fatto sì che questa

vulcanoclastite sia la “pietra” da costruzione più presente in tutti i contesti architettonici della Campania (Cardone, 1990; de’ Gennaro *et al.*, 1995; Calcaterra *et al.*, 2003).

Opere architettoniche di elevato pregio realizzate con questo materiale *facciavista* sono presenti un po’ dovunque sul territorio regionale tuttavia una particolare concentrazione si ha nella provincia di Caserta (Figg. 2.1 e 2.2).

Le principali zone di approvvigionamento sono localizzate nell’area del Casertano e nell’agro Sarnese-Nocerino, anche se numerose cave sono state identificate sull’intero territorio regionale.

L’IC<sub>gi</sub> pur essendo ancora oggi un materiale da costruzione molto richiesto ed apprezzato per le sue qualità tecniche, non ha mai assunto nell’architettura storica un’importanza simile a quella delle *facies* grigie.

L’IC<sub>gr</sub>, per la sua facile lavorabilità e per le migliori caratteristiche fisico-meccaniche, risulta inoltre frequentemente utilizzata per la realizzazione di particolari elementi architettonici.

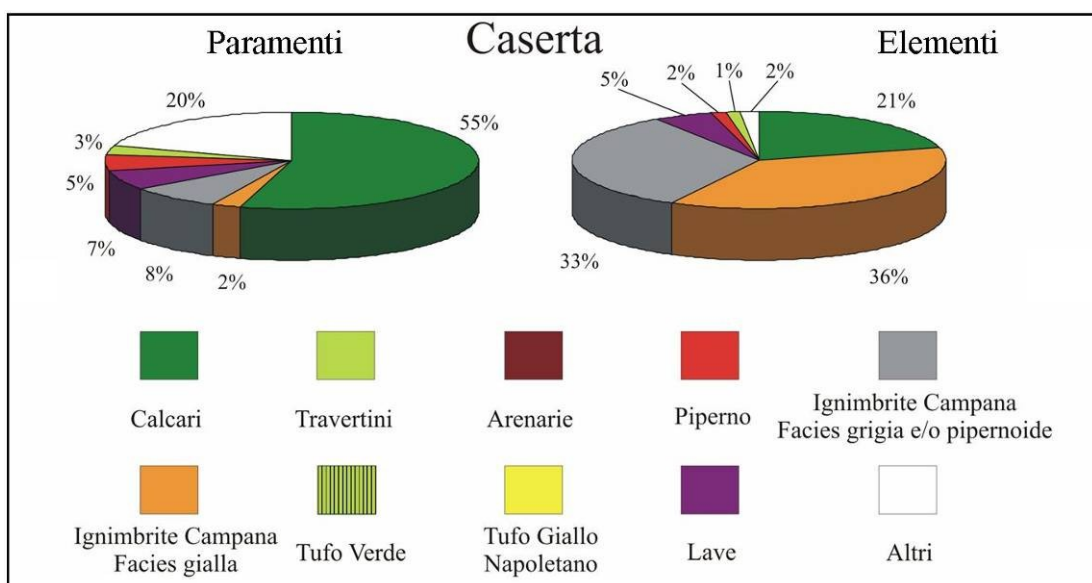
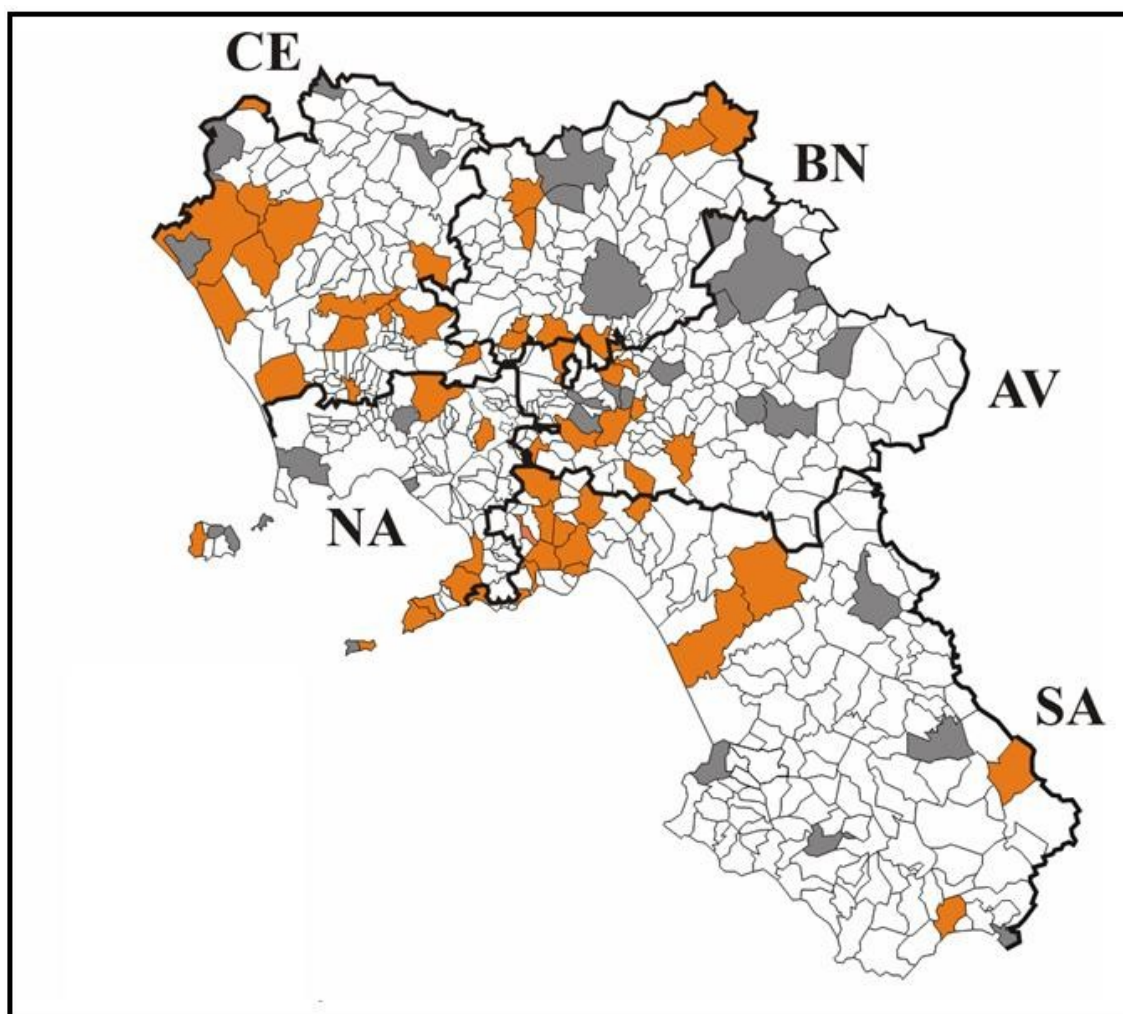


Fig. 2.1 - Distribuzione dei materiali lapidei nel comune di Casertaviechia [da Calcaterra *et al.* (2003)].



**Fig. 2.2** - Ubicazione dei comuni Campani (in arancione) in cui è stata censita la presenza di  $IC_{gi}$  e  $IC_{gr}$  [da Calcaterra et al. (2003)].

I primi esempi dell'uso di tale materiale sono rappresentati dalle *Matres Matutae* (Fig. 2.3), sculture votive simbolo di fertilità ed abbondanza, scolpite in varie epoche dal VII al I secolo a.C., attualmente conservate nel Museo Provinciale Campano di Capua, che documentano il fatto che gli antichi campani ebbero un complesso culto della genesi e della maternità (Di Girolamo, 1968; Garofano Venosta, 1975; de' Gennaro et al., 1984). Inoltre è stato uno dei primi materiali da costruzione, utilizzato in particolare nel corso del II secolo a.C. durante la fase di monumentalizzazione delle aree pubbliche di Pompei; si tratta della fase di maggiore floridezza per la cittadina vesuviana, che beneficia delle grandi conquiste romane nell'oriente ellenistico. La città modella i suoi nuovi edifici sull'esempio delle grandi città ellenistiche.



**Fig. 2.3** - *Matres Matutae*, scultura votiva in IC<sub>gr</sub> (Museo Provinciale Campano di Capua - CE).

Nell'area del foro il tempio arcaico di Apollo (Fig. 2.4) venne completamente rinnovato. Le antiche strutture in legno vennero sostituite da un nuovo edificio, costruito interamente in muratura, su alto podio, con una fronte esastila ed una peristasi che circondava interamente la cella, realizzata in colonne di tufo grigio di Nocera sormontate da capitelli corinzi, il tutto stuccato ad imitazione del marmo.



**Fig. 2.4** - Tempio di Apollo, Pompei - Colonne in tufo grigio di Nocera.

Altre testimonianze del suo utilizzo, da sola o con altri materiali, sono le vestigia di teatri, ponti, tombe e cinte muraria dell'antica Suessa (oggi Sessa Aurunca), di S. Maria Capua Vetere e Treglia (Caiazza, 1986; Villucci, 1980).

Durante il periodo Gotico (XII-XV secolo) l'IC è stata sempre usata per la realizzazione di strutture portanti, ma contestualmente ha cominciato a diffondersi il suo utilizzo per la realizzazione di elementi decorativi e lavorati, i cui esempi si possono ritrovare nelle torri di Federico II a Capua, Palazzo Fieramosca e Palazzo Antignano sempre a Capua e nella Chiesa dell'Annunziata a Carinola, quest'ultima in stile gotico-catalano (D'Angelo, 1958; Robotti, 1983).

L'efficacia di questo materiale, grazie anche alle sue gradazioni di colore e di tessitura, è oggi mirabilmente espresso nella Cattedrale di Sessa Aurunca, nella Basilica di S. Angelo in Formis e nella Cattedrale di Casertavecchia (vedi Figg. 2.5 e 2.6).

Non si può infine tacere lo splendido effetto decorativo ottenuto attraverso l'abbinamento del tufo grigio con altri materiali (travertino e laterizio) nel quadriportico medioevale del Duomo di Salerno (Fig. 2.7) e l'uso combinato delle due *facies* dell'IC sulla facciata della Cattedrale di Casertavecchia (Fig. 2.8).



*Fig. 2.5 - Cattedrale di Casertavecchia (CE) - esempio di utilizzo in IC<sub>gr</sub>.*



*Fig. 2.6 - Basilica di S. Angelo in Formis (CE) - esempio di utilizzo in IC<sub>gr</sub>.*





**Fig. 2.7** - Quadriportico medioevale, Duomo di Salerno - Utilizzo dell'IC<sub>gr</sub> combinata con altri materiali (travertino e laterizio).



**Fig. 2.8** - Facciata laterale, Cattedrale di Casertavecchia - Utilizzo combinato di IC<sub>gi</sub> e IC<sub>gr</sub>.

Infine nel XVI secolo è cominciato il declino dell'uso dell'IC impiegata in modalità *facciavista*, anche se come esempio dell'impiego di questa pietra in quel Luigi Papa, *I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro*, Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.

periodo è senz'altro da ricordare l'impianto dell'acquedotto Carolino presso Maddaloni ad opera del Vanvitelli (Maiuri, 1950).

Anche a Napoli sul finire del XIX secolo si è fatto largo uso della *facies* pipernoide dell'IC (Complesso dei SS. Marcellino e Festo - Fig. 2.8) in sostituzione dell'ormai difficilmente reperibile Piperno, soprattutto per la realizzazione di elementi architettonici e porzioni degli edifici meno esposte (Fiengo e Guerriero, 1999; Calcaterra *et al.*, 2000). L'introduzione di questo materiale è stata favorita dal suo aspetto molto simile a quello del materiale più pregiato, la più facile lavorabilità, il più basso costo, e principalmente la crescente richiesta di materiale in seguito alla espansione urbanistica della città alla quale le cave di Piperno non riuscivano a far fronte.

Oggi pochi sono gli esempi di opere architettoniche in cui il materiale è utilizzato senza rivestimento di intonaco.

Per gli interventi di ricostruzione della Basilica di S. Chiara fu usata l'IC di Puccianello per la realizzazione delle colonne e delle cornici delle finestre forse in origine realizzate in piperno.



**Fig. 2.9** - Colonne in tufo grigio pipernoide della balaustra del complesso dei SS. Marcellino e Festo a Napoli.

Va sottolineato infine l'impiego dell'IC<sub>gi</sub> per la pavimentazione della "Villa Comunale" realizzata alla fine degli anni '90 in occasione dei lavori di recupero e

ristrutturazione dell'area. Analogamente al TGN la scelta di materiale molto ricco di pomici quindi esposto ad una spinta alveolizzazione, con bassissima resistenza all'abrasione, per una destinazione nella quale le maggiori sollecitazioni derivano dall'attrito radente si è dimostrata essere a dir poco deprecabile (Fig. 2.10).



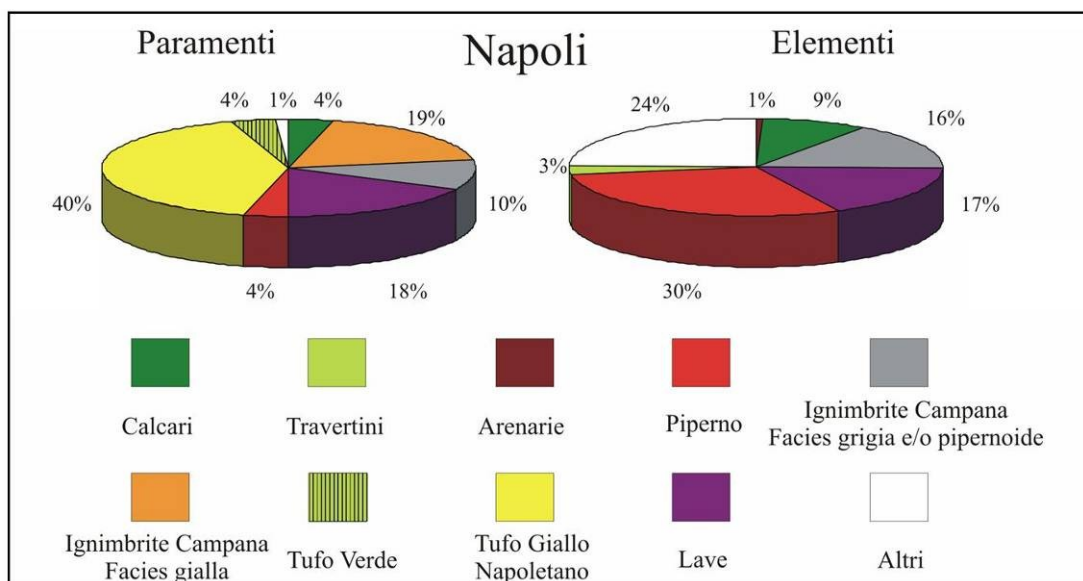
**Fig. 2.10** - Villa Comunale, Napoli - Pavimentazione (a destra) e battuto (a sinistra) in IC<sub>gi</sub>.

## 2.4 Impieghi nell'architettura del Tufo Giallo Napoletano

Come detto l'utilizzazione del TGN come pietra da costruzione è una consuetudine plurimillenaria.

Già durante il periodo greco il TGN era frequentemente utilizzato per la realizzazione di colonne e bassorilievi, ma tracce di suoi impieghi sono riscontrabili in periodi ancora più lontani come in alcune sepolture dell'Eneolitico (circa 4.500 anni fa).

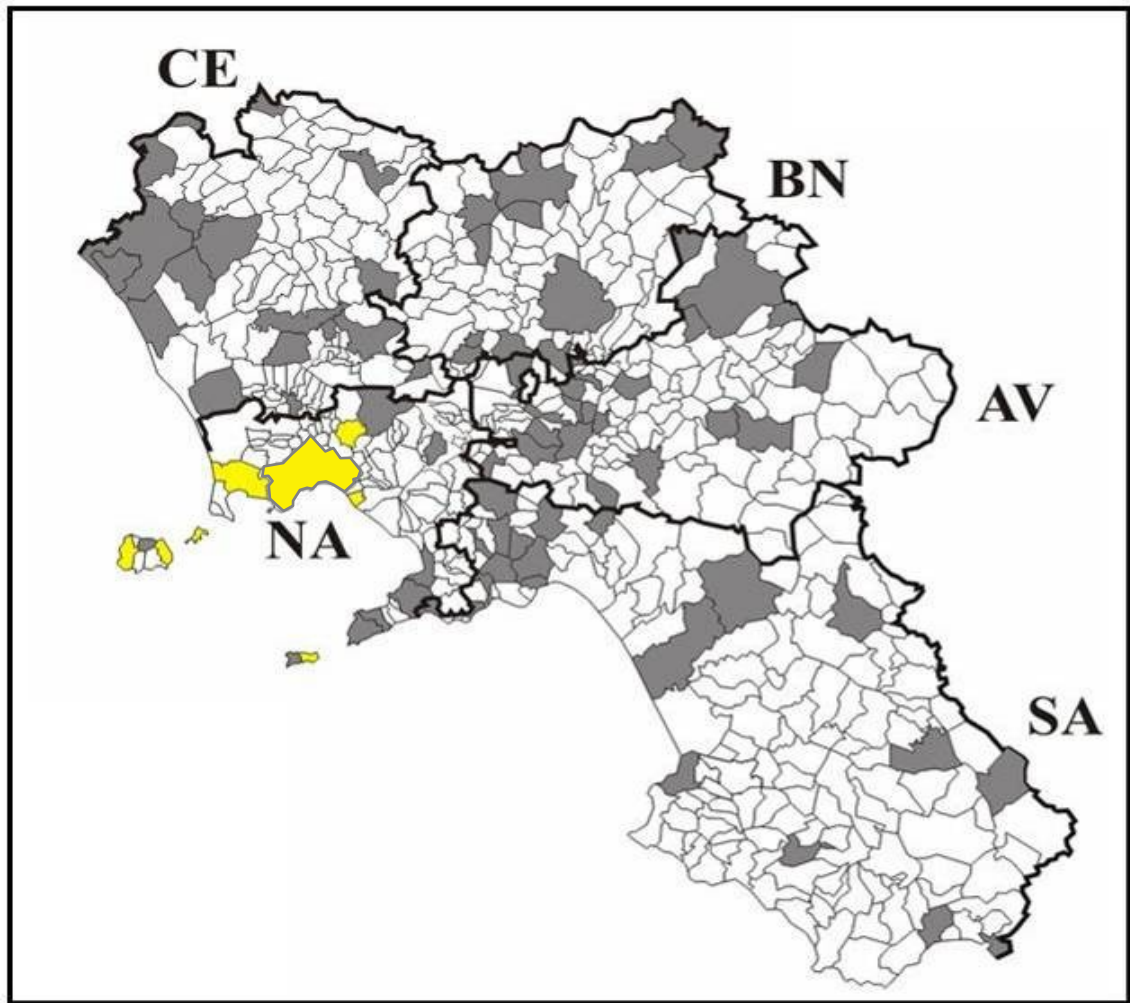
L'estrazione del materiale avveniva in sotterraneo e spesso direttamente dal sottosuolo dell'area di edificazione, ciò sia per evitare gli oneri connessi al trasporto del materiale, sia per conservare il terreno superficiale alle altre attività antropiche e ancora per disporre al di sotto dell'edificio di volumi da adibire a deposito o cisterna in cui raccogliere le acque piovane, nel corso dei secoli, tutto lo sviluppo urbano sarà determinato dallo sfruttamento, in verità non sempre razionale, dei depositi tufacei e delle risorse del materiale, in uno stretto rapporto tra crescita edilizia in superficie e creazione di una rete di caverne e cunicoli nel sottosuolo.



**Fig. 2.11** - Distribuzione dei materiali lapidei nel comune di Napoli [da Calcaterra et al. (2003)].

Tanto che la ricca articolazione di spazi interrati ha fatto spesso parlare, anche con eccessiva enfasi, di una città sotterranea.

L'ampia disponibilità unitamente alle buone caratteristiche fisiche e meccaniche della pietra e alle ottime proprietà di coibentazione termica ed acustica, conferite alla pietra dalla elevata porosità e dall'abbondante presenza di zeoliti nella matrice hanno fatto sì che la gran parte delle costruzioni realizzate nel centro antico di Napoli, siano costituite da tufo giallo spesso con la sola funzione strutturale ma a volte impiegato come materiale *facciavista* anche con fini architettonici (Figg. 2.11 e 2.12), le cui massime espressioni sono le basiliche gotiche di S. Chiara (Fig. 2.13) e S. Domenico Maggiore, il Castel dell'Ovo ed il Castel Sant'Elmo (Figg. 2.14 e 2.15), Cappella Pappacoda (Fig. 2.16) e le grandi opere ingegneristiche sotterranee quali la cripta neapolitana, la grotta di Cocceo, l'acquedotto della Volla, etc.



**Fig. 2.12** - Ubicazione dei comuni Campani (in giallo) in cui è stata censita la presenza di TGN [da Calcaterra et al. (2003)].

Il suo impiego prosegue anche nei secoli successivi con la realizzazione d'importanti opere tra le quali basta ricordare l'Accademia delle Belle Arti realizzata nel 1864 e giunge fino ai nostri giorni come dimostrano le facciate della Piscina Comunale in via Consalvo e di molti altri edifici pubblici e residenziali realizzati nel corso degli interventi post terremoto.



*Fig. 2.13 - Basilica di S. Chiara, Napoli - esempio di utilizzo di TGN.*



*Fig. 2.14 - Castel dell'Ovo XIII-XVI, Napoli - esempio di utilizzo di TGN.*

Il periodo di maggior successo dell'impiego del "tufo nudo" nell'architettura napoletano è quello angioino, con la realizzazione di svariate chiese in stile gotico

(Santa Chiara, S. Domenico Maggiore, S. Lorenzo Maggiore, ecc.). In questo periodo la pietra flegrea fu oggetto di accurate lavorazioni, fornendo elementi di dettaglio anche lavorativi (archi, rosoni, capitelli, incisioni) che spesso portavano quasi da soli l'intero peso del repertorio ornamentale (Cardone, 1990).



*Fig. 2.15 - Castel Sant'Elmo XIII-XVI, Napoli - esempio di utilizzo di TGN.*

La scelta del TGN come materiale predominante fu dovuta a preferenze artistiche ed architettoniche e non da necessità derivanti da crisi economiche o da chiusure autarchiche. Infatti l'età angioina fu una delle più splendide che Napoli, elevata a rango di capitale del regno, abbia mai vissuto; per cui sarebbe stato agevole procurarsi materiale più pregiato o adottare il laterizio (Cardone, 1990).

Già a partire dal periodo aragonese, invece, l'utilizzo del "tufo nudo" divenne sempre più raro e le murature in TGN dei nuovi edifici vennero intonacate o ricoperte da lastre di altri materiali come il piperno ed i marmi.

Questo tipo di impiego è stato favorito anche dalla buona capacità di aderire con le malte che il tufo possiede in assoluto grazie alla sua rugosità e porosità superficiale.

Questa aderenza diventa ancora più forte e naturale nei confronti delle malte pozzolaniche utilizzate nell'architettura partenopea.



*Fig. 2.16 - Campanile della cappella Pappacoda (1415, ristrutturata nel 1772, Napoli - esempio di utilizzo di TGN, IC e Piperno).*

Per motivi strettamente logistici sin dai tempi più antichi il Tufo Napoletano veniva estratto direttamente da gallerie presenti nel sottosuolo urbano e solo successivamente da cave all'aperto collocate ai confini della città vecchia e precisamente nelle zone di Capodimonte, Rione Sanità, Fontanelle, Camaldoli, Petraio e Pizzofalcone.

L'estesa rete di gallerie che si è venuta a formare nei secoli nel sottosuolo di Napoli è stata utilizzata per svariate funzioni (luoghi di culto, serbatoi di acque piovane, cantine, rifugi antiaerei, ecc) ed oggi rappresentano un suggestivo itinerario turistico.

Il TGN, a differenza del Piperno, è tutt'oggi ancora sfruttato e poche cave attive sono presenti in vari comuni dei Campi Flegrei.

Nella seconda metà del XX secolo si è tentato di rivalutare l'impiego del tufo nudo per la realizzazione di murature di contenimento o per facciate di edifici realizzati in stili architettonici moderni.

Non può essere dimenticato infine l'utilizzo del tufo per la realizzazione di pavimentazioni, cordoli e altri elementi ornamentali.

Tipici esempi sono la pavimentazione dell'area pedonale di Piazzale Tecchio realizzata in occasione dei lavori di "Italia '90" (Fig. 2.17). I risultati di un simile utilizzo sono sotto gli occhi di tutti e derivano dalla mancanza di una valutazione



tecnica specifica che avrebbe dovuto verificare preventivamente la possibilità di destinare a questo uso un materiale con le caratteristiche del tufo giallo.



**Fig. 2.17** - Piazzale Tecchio, Napoli - Pavimentazione realizzata con blocchetti di TGN.

## **2.5 Rilevamento dei materiali e realizzazione di carte tematiche**

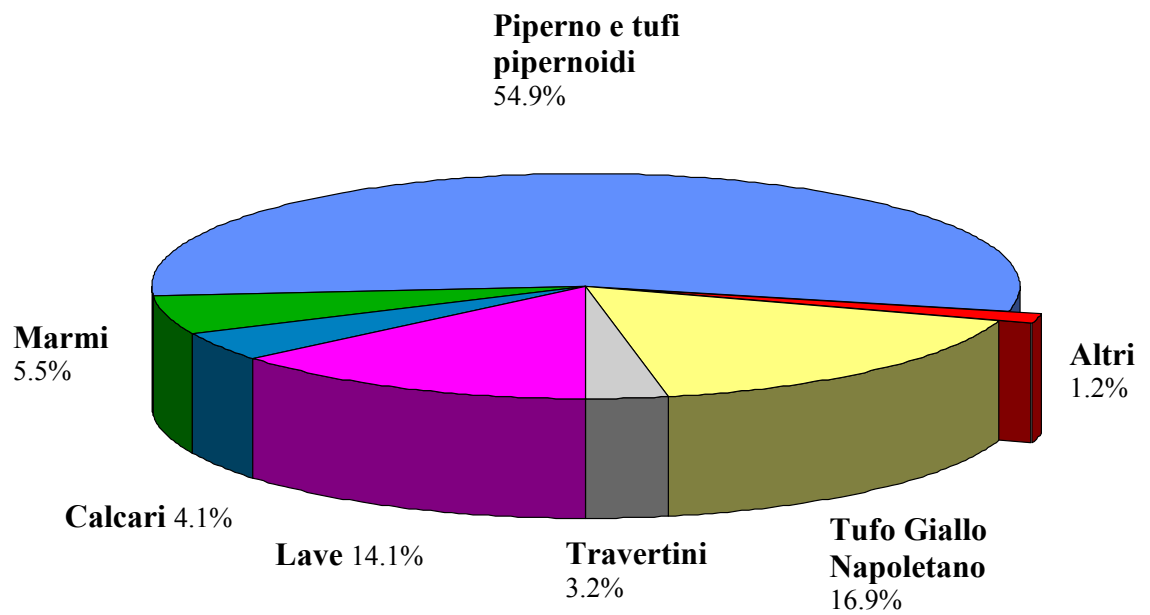
Sono stati condotti studi di dettaglio sui litotipi e sulle forme di degrado degli edifici situati nei principali centri storici della Campania (Calcaterra *et al.*, 1995; Calcaterra *et al.*, 2000) e in particolare di quello della città di Napoli, per un'area che ricopre 1,5 km<sup>2</sup> e che riflette l'insediamento originale della città di "Neapolis", datata intorno al V secolo d.C.

Questi studi hanno permesso la realizzazione di carte tematiche: una dei litotipi presenti, l'altra dell'alterazione riscontrate su tali materiali.

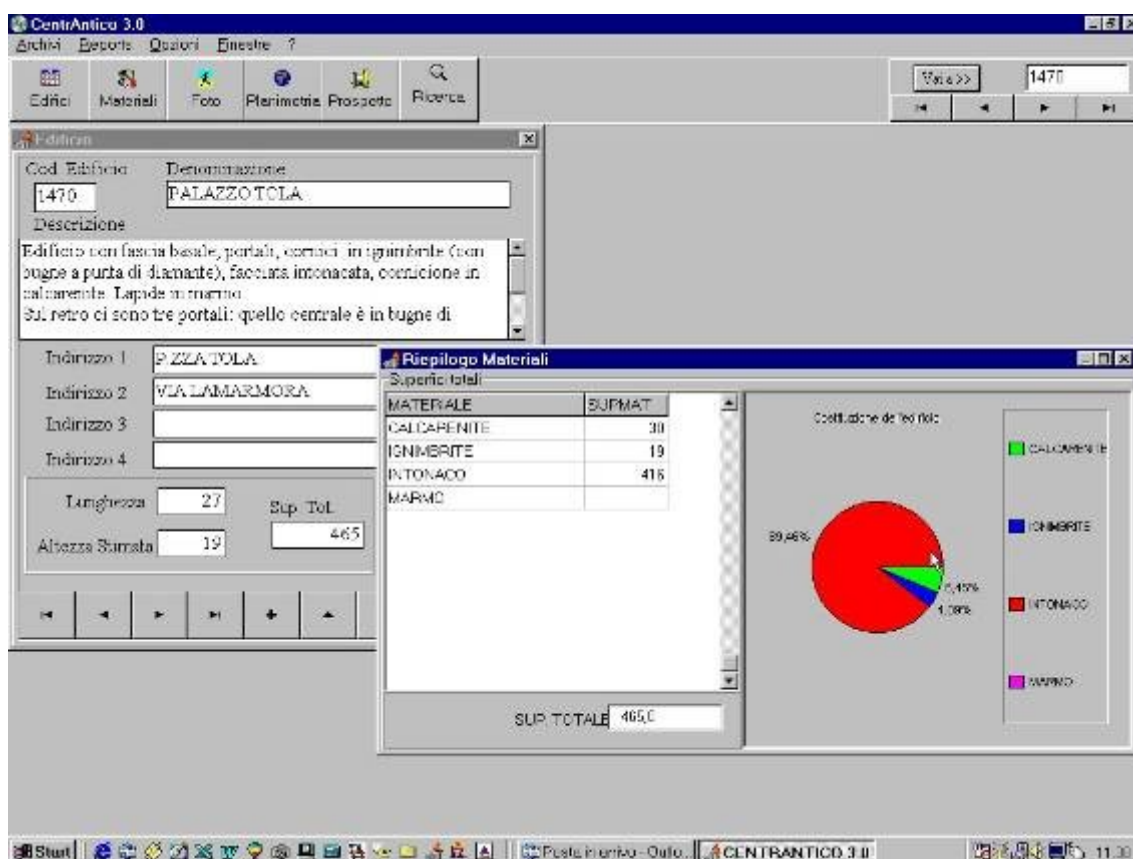
Per la raccolta dei dati e la descrizione dei fenomeni di alterazione si è tenuto conto delle raccomandazioni del NORMAL 1/88.

Tutti i dati relativi ai monumenti investigati sono confluiti in un database denominato *CentrAntico*, che riguarda i centri storici di alcune città italiane: Napoli, Caserta, Benevento, Salerno e Sassari. Ad ogni edificio corrisponde una scheda in cui sono riportate: i materiali censiti e una stima quantitativa degli stessi, una descrizione dei fenomeni di degrado (NORMAL 1/88) e le valutazioni semi-quantitative degli stessi.

A titolo di esempio di seguito sono riportate la distribuzione dei litotipi presenti nel centro storico di Napoli (Fig. 2.18) e una scheda tipo relativa al suddetto database (Fig. 2.19).



**Fig. 2.18** - Distribuzione dei materiali lapidei (paramenti ed elementi architettonici) del Centro storico di Napoli.



**Fig. 2.19** - CentAntico GisView: esempio di scheda informativa di un edificio che riporta l'anagrafe dell'edificio, i dati relativi ai litotipi e il loro stato di degrado.

Dall'insieme dei dati del rilevamento è risultato evidente che i litotipi maggiormente presenti nelle costruzioni del Centro Antico sono il TGN ed il Piperno, di facile reperimento locale. Se si tiene conto che la gran parte delle murature rivestite da intonaci sono realizzate in TGN, questo è senza dubbio il materiale più rappresentato. Limitando il discorso alle sole superfici in pietra *facciavista*, il Piperno prevale, anche se di poco, sul TGN.

Ciò è da mettere in relazione alle migliori caratteristiche tecniche e quindi alla maggiore durevolezza nonché al carattere cromatico ed alla tessitura che la rendevano una pietra ornamentale di buona qualità. In alcuni casi esso è stato utilizzato per la realizzazione di interi complessi monumentali come ad esempio il bugnato della facciata della Chiesa del Gesù Nuovo e la Cappella Pontano o associato al TGN sulla facciata orientale della Chiesa di S. Pietro a Maiella e nel pronao della Basilica di S. Chiara.

Nell'architettura del Centro Antico di Napoli è stata utilizzata anche l'IC nelle sue diverse *facies* litoidi; un esempio di abbinamento con TGN è dato dal Campanile della Cappella Pappacoda (Fig. 2.16).

Per quanto attiene agli altri litotipi presenti, allo stato ci si è limitati alla loro identificazione anche se è risultato evidente la presenza di diffusi e più o meno evidenti fenomeni di degrado. Per alcuni di essi (es. calcari) nel prosieguo si tenterà di approfondire le ricerche che saranno finalizzate principalmente alla identificazione delle zone di estrazione.

### **3.1 Il degrado dei materiali lapidei**

Il processo di degrado dei materiali lapidei avviene principalmente a causa dell'interazione che si stabilisce tra il materiale costitutivo e l'ambiente circostante.

Infatti un qualsiasi materiale, posto in un certo luogo, tende ad instaurare un equilibrio con esso e a riadattarsi a nuove condizioni ambientali, ogni qualvolta queste subiscano modificazioni. Il risultato di questi meccanismi di riadattamento si manifesta in un più o meno accentuato mutamento delle caratteristiche originarie del materiale che quindi possono determinarne il degrado.

La difficoltà di conservare, proteggere ed integrare il patrimonio monumentale con lo sviluppo urbano è uno dei grandi problemi che dovranno essere affrontati e risolti negli anni a venire ma che affonda le sue radici in tempi più lontani.

La durata dei processi di deterioramento dipende da numerosi parametri ed è per tale motivo, di difficile valutazione. Il processo di degrado, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo è estremamente complesso a causa della eterogeneità dei materiali che reagiscono in modo differente alle sollecitazioni ambientali. Per tale ragione per ogni roccia si può parlare di una propria durevolezza, proprietà, questa, definita come il grado di resistenza che il materiale oppone dopo la messa in opera, alle azioni meccaniche esercitate dalla natura e dagli esseri viventi, ma soprattutto al complesso delle azioni fisiche, chimiche e organiche operate dagli agenti atmosferici (Marrone, 1974; Cardone, 1990).

Analogamente a quanto avviene per qualunque materiale, anche per il tufo, ampiamente utilizzato come materiale da costruzione nell'Italia centro meridionale, si verificano fenomeni di deterioramento causati dagli innumerevoli agenti di degrado, cosicché i manufatti artistici, molto spesso presentano un pessimo stato di conservazione (Laurenzi Tabasso, 1987).

### **3.2 Fattori attivi e passivi del degrado**

Le modalità e le velocità con cui si attuano i fenomeni di degrado sono regolati da un elevato numero di fattori ad esempio le caratteristiche fisiche del materiale (resistenza meccanica, porosità, capacità di assorbimento dell'acqua ed altre), che a loro

volta, sono correlate a quelle mineralogiche e petrografiche, la forma e la collocazione del manufatto, lo stato di conservazione, la distribuzione delle sollecitazioni, e così via. Perciò la semplice variazione di qualche fattore comporta che manufatti con le stesse caratteristiche subiscano differenti fenomenologie di degrado (Accardo, 1987). E' quindi fondamentale risalire ai meccanismi e alle cause che sono alla base di tali processi allo scopo di applicare appropriate tecniche conservative.

In realtà questo studio presenta non poche difficoltà in quanto le cause di alterazione sono numerose ed agiscono spesso in maniera concomitante. La procedura seguita in laboratorio per valutare il comportamento di un materiale nei confronti di un determinato agente, è quella di sottoporre un campione ad un degrado simulato, indotto dall'azione di un singolo fattore. In tal modo anche se sono stati raggiunti dei risultati è ancora impossibile formulare delle leggi generali che permettano di rapportare una proprietà del materiale al possibile comportamento in un determinato ambiente (Rota Rossi-Doria, 1987).

Comunque anche se i fattori da considerare in ogni specifico caso sono molteplici, è possibile suddividerli in due categorie principali:

- Fattori passivi
- Fattori attivi

### **3.2.1 Fattori passivi**

I più importanti fattori passivi da prendere in considerazione sono:

- Composizione mineralogica: nel tufo, ad esempio, la presenza di componenti zeolitiche e a volte argillose particolarmente sensibili all'azione dell'acqua, è una delle cause predominanti dell'alterazione (Laurenzi Tabasso, 1987; de'Gennaro e Fuscaldo, 1991).
- Struttura e tessitura: ad esempio lo stato di evidente degrado esistente nei materiali tufacei è correlato strettamente alla sua elevata porosità (Laurenzi Tabasso, 1987).
- Configurazione della superficie: una superficie liscia resiste meglio di una scabra, in quanto nel secondo caso l'acqua piovana permane più a lungo su di

essa e l'azione dell'atmosfera si risente in modo maggiore, perché maggiore è la superficie di contatto (Desio, 1973).

- Forma: le parti massicce e più arrotondate hanno una resistenza maggiore rispetto a parti più sottili con spigoli vivi; in particolare, per questi ultimi si verifica un più rapido degrado su entrambe le facce, tanto maggiore quanto più esse risultano vicine, per tali motivi gli spigoli acuti cadono per primi e la parte rimanente si presenta smussata ed arrotondata.

In generale elementi sporgenti (cornici, risalti e grondaie) sono più erosi di altri (Desio, 1973).

- Collocazione: le rocce poste all'esterno risultano maggiormente esposte agli agenti di degrado rispetto a quelle che si ritrovano in ambienti interni, dove meno intensa è l'azione dell'acqua e della luce.

E' da considerare anche la differenza nell'alterazione per manufatti posti a differente quota, in particolare per quelli posti a quota zero, per i quali è da considerare l'interazione delle acque del mare (Desio, 1973).

- Esposizione: le facciate esposte alla direzione dei venti, apportatori di pioggia e salsedine, sono chiaramente più degradate (Desio, 1973).
- Vicinanza di altri materiali: possono presentarsi diverse situazioni; rocce sensibili all'umidità si alterano più facilmente quando sono a contatto con pietre porose, che assorbono e trattengono acqua (Desio, 1973).

Inoltre i materiali lapidei a contatto con elementi in ferro, oltre che presentare delle patine di ruggine, possono fessurarsi in quanto questo metallo si corrode facilmente ed aumenta di volume in seguito alla formazione di strati di ossidi e carbonati (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986).

Materiali lapidei in vicinanza di elementi in bronzo, possono presentare estese chiazze verdastre a seguito di corrosione della lega con formazione di sali solubili di rame (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986); ed ancora, materiale chiaro, a contatto con materiale lapideo di colore scuro, può presentare antiestetiche macchie sulla sua superficie in seguito a fenomeni di solubilizzazione dei componenti colorati e successivo passaggio, per capillarità, da una roccia all'altra (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986).

- Effetti della messa in posto: la roccia, per essere utilizzata come materiale da costruzione, deve essere prelevata dalla cava, lavorata e messa in posto.

Durante queste operazioni essa è sottoposta ad una serie di sollecitazioni che inducono la formazione di microfratture le quali, oltre a ridurre la resistenza a trazione del materiale, costituiscono delle facili vie di accesso per l'acqua e per le altre soluzioni aggressive, responsabili di degrado chimico e/o fisico (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986; Torraca, 1987).

### 3.2.2 Fattori attivi

I processi di alterazione dei materiali lapidei sono dovuti all'azione combinata di processi chimici e fisici, che provocano effetti diversi a seconda del materiale.

Le cause di alterazione possono essere molteplici e, quasi sempre, più processi si verificano simultaneamente, attaccando la superficie dei materiali. E' chiaro che risulta difficile risalire alla causa che ha originato una certa alterazione ed il meccanismo con il quale questa si innesca.

Il patrimonio artistico ambientale ha subito un rapido degrado dovuto ai crescenti livelli di inquinamento atmosferico. Per comprendere correttamente in che modo questo ha influito sul degrado dei materiali bisogna individuare i parametri e le condizioni che hanno dato luogo a questi fenomeni, cercando di capire quali sono le cause reali e gli effetti collaterali e di comprendere come possono verificarsi certi fenomeni (Camuffo *et al.*, 1987).

Gli agenti atmosferici, i cui effetti sono quasi sempre combinati, sono rappresentati dalla pioggia, dall'umidità, dalla temperatura, dal vento, dalla nebbia e dallo smog, cui vanno aggiunti anche agenti biologici (licheni, organismi inferiori); essi esercitano sulla superficie dei materiali azioni sia di tipo fisico che chimico.

Fra le cause principali di invecchiamento delle costruzioni l'acqua è quella che possiede le maggiori capacità distruttive, da sola o in concomitanza con altri fattori di natura fisica, chimica, biologica.

Gli svariati modi di manifestarsi dei fenomeni di corrosione dovuti all'acqua si possono ricondurre a quattro casi fondamentali che, naturalmente, possono coesistere tra loro:

- Per semplice erosione e dissolvimento del materiale;
- Come veicolo trasportatore di sostanze aggressive;



- Come elettrolita;
- Come elemento indispensabile alla vita dei parassiti che attaccano i materiali (Marrone, 1974).

In base alle attuali esperienze gli inquinanti più pericolosi che sono stati accertati sono: anidride solforosa, anidride carbonica, ossidi di azoto, acidi cloridrico, fluoridrico e solfidrico, l'ozono e gli ossidanti, il materiale particellato con particolare riferimento agli aerosol acidi o contenenti sali solubili (solfati, cloruri e nitrati) (Fassina, 1987).

L'influenza della microfratturazione e della penetrazione d'acqua sui processi di alterazione permette di spiegare molte caratteristiche dei processi di degrado delle pietre (Manganelli Del Fà, 2002). Come si è visto superfici lisce, compatte e ben lavorate mostrano buona resistenza al degrado. Viceversa le superfici ruvide e molto irregolari sono più soggette all'alterazione.

La pioggia asporta e dilava i materiali fini rimossi dall'azione eolica, preparando una superficie all'abrasione; ove essa presenti forti contenuti in sostanze aggressive (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, etc.) esercita evidentemente anche un'azione degradatrice con attacco chimico ed alterazione dei componenti di una roccia.

L'insolazione ed il freddo sottopongono i materiali a cicli termici che possono essere anche molto violenti, determinando un'azione di crioclastismo-termoclastismo; la disgregazione in altre parole dei materiali lapidei per effetto delle alternanze di temperatura, cui va aggiunto il fenomeno di gelo-disgelo.

Ma in ogni caso, nonostante i numerosi studi teorici e prove di laboratorio, risulta difficile dettare leggi generali che permettano di mettere in relazione una determinata caratteristica del materiale, come ad esempio la sua porosità, con il suo possibile comportamento in un determinato ambiente, anzi è proprio questo l'obiettivo a cui si tenta di arrivare con le ricerche in questo settore (Rota Rossi-Doria, 1987; Rossi Manaresi, 1987; Camuffo *et al.*, 1987).

L'azione del vento ha un effetto sulle superfici dei manufatti specialmente in quelle regioni dove venti di notevole intensità e durata portano in sospensione polveri e corpuscoli, determinando in questo caso una corrosione meccanica. L'entità delle alterazioni variano non solo in relazione alla natura mineralogica-petrografica dei tipi di pietra, ma anche in relazione all'esposizione alla luce, ai venti, alle piogge e alla presenza su di essi di asperità, scabrosità o rientranze. Esse variano pure, e di molto, se

la pietra è secca o molto umida, oppure bagnata dalle precipitazioni meteoriche (Giacobini *et al.*, 1987).

Anche le alterazioni cromatiche rappresentano una forma di degrado e le cause che possono generarle sono molteplici. Senza dubbio gli agenti atmosferici, l'esposizione e l'insolazione sono fattori che influenzano notevolmente questo processo e che modificano quelli che sono i caratteri cromatici originali del manufatto dove, per tinta originale si intende, naturalmente, quella che si vede nello spacco di cava. La presenza di vegetazione è una delle cause che determinano la perdita della tinta originaria della pietra e che ne accelera i processi di alterazione (Giovane, 1972; Marrone, 1974).

Sulla superficie di una facciata, costituita dallo stesso materiale, dove il traffico veicolare risulta molto intenso si può riscontrare un diverso grado di alterazione cromatica: nelle parti inferiori dell'edificio si ha un maggiore annerimento dovuto alla combinazione dei gas di scarico disciolti nell'aria con gli agenti meteorici, nelle parti superiori, invece, agiscono quasi esclusivamente le azioni degradanti degli agenti atmosferici. Parimenti, nelle zone prive di traffico, l'alterazione cromatica dipende solo dal diverso grado di ventilazione e di dilavamento (Marrone, 1974).

Spesso nelle zone ubicate nei pressi di coste la presenza nell'aria dei sali marini contribuisce all'erosione superficiale delle pietre più porose e determina la precipitazione su di esse di solfati e/o carbonati.

Una delle cause principali che contribuiscono al degrado della pietra è rappresentato dal biodeterioramento. Con questo termine s'intende qualunque tipo di alterazione irreversibile conseguente l'attività metabolica di una o più popolazioni viventi, qualunque sia l'ordine di grandezza degli individui da cui esse sono composte.

Gli effetti dannosi procurati da qualsiasi organismo (alghe microscopiche, licheni, muschi) causano danni specifici, i quali possono essere classificati in quattro diversi tipi fondamentali.

Il primo danno è prettamente estetico e deriva dalla presenza stessa delle popolazioni colonizzatrici che ricoprono la superficie del manufatto lapideo.

Il secondo è il danno di tipo meccanico: assai caratteristico è quello causato dai licheni (ife o rizine), che in seguito all'infiltrarsi negli interstizi della pietra, esercitano una pericolosa azione di cuneo.

Il terzo danno è di natura chimica, derivante dall'azione corrosiva di una varietà di metaboliti, che si diffondono sulla superficie fin dall'inizio del processo di attecchimento.

Infine va ricordato il danno prodotto dalla presenza delle strutture cellulari morte che vengono utilizzate come fonti di carbonio da colonizzatori secondari.

I fenomeni di biodeterioramento hanno una diffusione universale e non c'è clima che ne sia immune ne tantomeno esiste pietra che possa considerarsi immune da questi processi anche se i modi e i tempi dell'attacco variano, a volte notevolmente, non solo col variare delle condizioni ambientali, ma anche a seconda della natura chimico-fisica dei substrati interessati.

### **3.3 Principali forme di degrado**

Un qualunque processo di deterioramento meccanico, chimico o di origine biologica, una volta innescatosi, nel tempo può produrre effetti diversi in funzione delle diverse caratteristiche del materiale interessato.

Di seguito verranno analizzati i fenomeni alterativi che maggiormente interessano le superfici lapidee *facciavista*.

#### **3.3.1 Efflorescenza**

Le condizioni necessarie per la sua formazione sono (Palombo, 1942):

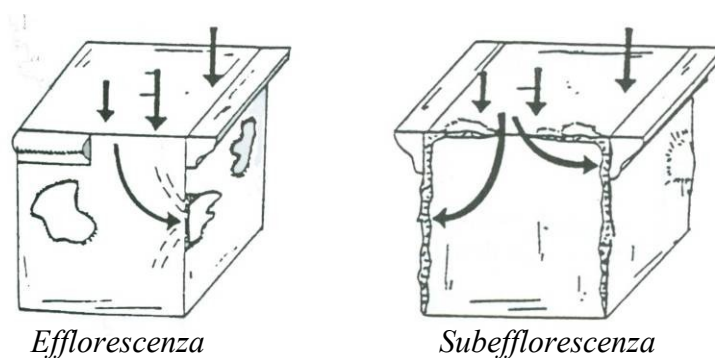
- presenza di acqua circolante all'interno del manufatto e/o umidità;
- presenza di sali catturati dalla soluzione sia dall'atmosfera, sia dalla stessa roccia;
- presenza di vuoti intercomunicanti.

Durante la fase di evaporazione si ha la precipitazione dei sali trasportati dall'acqua, sia all'interno che all'esterno del materiale.

Nel primo caso, si parla di subefflorescenza; nel secondo, di efflorescenza.

Se i fattori citati prima hanno carattere permanente, esse persistono; viceversa, risulteranno temporanee.

L'efflorescenza si presenta sottoforma di macchie biancastre (Fig. 3.1), talvolta contornate da aureole colorate (Rocchi, 1990); l'esame microscopico mostra che tali placche sono costituite principalmente da: solfati di Ca, Na, Mg, nitrati di Na, K, Ca, ed in misura minore  $\text{CaCO}_3$ , cloruri e silicati (Rocchi, 1990).



[modificato da Martin. A. (1990)].



**Fig. 3.1** - Napoli, Cortile delle Statue palazzo del Salvatore Università Federico II: esempio di efflorescenza su colonne di  $\text{IC}_{gr}$ .

In particolare le efflorescenze composte da solfati possono interessare qualunque porzione della facciata, al contrario di quelle costituite da nitrati, che risultano localizzate alla base dei muri poiché questi composti sono prelevati, dalla soluzione ascendente, dal terreno sottostante l'edificio (Gelsomino, 1988).

Mentre l'efflorescenza non crea eccessivi danni, ma causa una semplice disgregazione superficiale in quanto provoca decoesione dei grani favorendo l'erosione eolica, la subefflorescenza può portare al distacco, non più di semplici grani, ma porzioni di maggiori dimensioni, fino alla rottura del parametro esterno (Gelsomino, 1988).

### 3.3.2 Esfoliazione

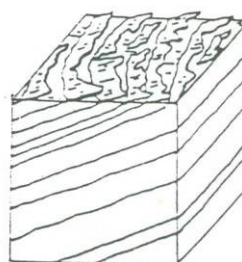
I fenomeni che producono tali effetti sono da ricondursi a:

- cristallizzazione di sali solubili, favorita in ambiente umido (Rossi Manaresi, 1987);
- sbalzi termici (Capponi e Meucci, 1987).

Le esfoliazioni consistono in un distacco di scaglie di spessore nell'ordine di qualche mm. (Fig. 3.2), preceduto da rigonfiamento e fessurazioni (Gelsomino, 1988).



*Separazione di placche*



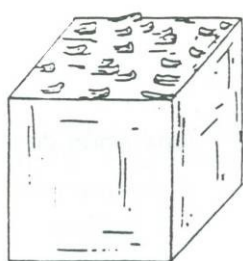
*Esfoliazione*

[*modificato da Martin. A.(1990).*]



*Fig. 3.2 - Benevento, Colonna in granito del chiostro di S. Francesco.*

Le sfoglie possono presentarsi sia apparentemente integre che alterate. La desquamazione può interessare anche rocce massive, quali graniti, basalti, arenarie ed altre (Rocchi, 1990). Il distacco di queste scaglie comporta la messa a nudo del materiale sottostante, rendendolo più vulnerabile a successivi fenomeni di degrado e predisponendolo a disgregazioni e scagliature (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991).



*Desquamazione*

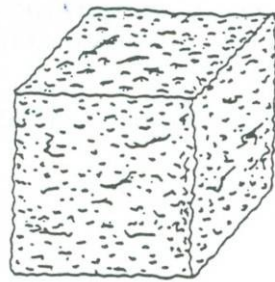


*Separazione di pellicole*

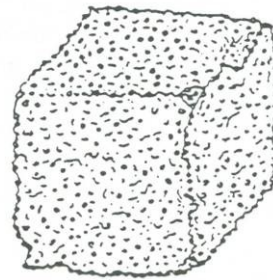
[modificato da Martin. A. (1990)].

### **3.3.3 Disgregazione**

Consiste nel distacco dalla superficie dei conici di particelle dell'ordine di grandezza delle cineriti, conseguente alla decoesione dei granuli che costituiscono il materiale lapideo interessato (Fig. 3.3).



*Disaggregazione*



*Disgregazione*

[modificato da Martin. A. (1990)].



*Fig. 3.3 - Villa Pignatelli, Napoli - Piperno: esempio di disgregazione.*

### **3.3.4 Scagliatura**

Si manifesta con il distacco di scaglie di forma irregolare, di dimensione di qualche centimetro (Fig. 3.4).

Nei tufi pipernoidi ciò è accentuato, soprattutto, in corrispondenza dei margini dei blocchi ed al contorno delle fiamme, che rappresentano le porzioni di maggiore resistenza.

Va sottolineato che, in tutti quei casi che comportano il continuo distacco di materiale dalla superficie (esfoliazione, disgregazione e scagliatura), è sfavorita la proliferazione di organismi (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991).



*Fig. 3.4 - Napoli, Campanile di S.Chiera: esempio di scagliatura.*

### **3.3.5 Alveolizzazione**

Le condizioni indispensabili perché un manufatto sia interessato da tale tipologia di degrado sono (Pauly, 1976):

- porosità;
- presenza di sali solubili e umidità;
- forte turbolenza dell'aria;
- presenza di sporgenze architettoniche sulla superficie considerata.

Il meccanismo con cui si esplica l'alveolizzazione consiste in una prima fase durante la quale si ha la produzione di materiale incoerente, in seguito alla cristallizzazione dei sali, ed una seconda in cui il vento asporta tale materiale, svolgendo un'azione abrasiva sulle superfici con cui viene a contatto.



*Alveolizzazione*

[modificato da Martin. A. (1990)].





*Fig. 3.5 - Napoli, Chiesa di S. Giovanni a Carbonara - Piperno: esempio di alveolizzazione.*

Come risultato, si ha la formazione di alveoli molto profondi e se il processo è notevolmente spinto, si può arrivare alla perdita di interi blocchi (Fig. 3.5) (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986). E' da notare che la malattia alveolare può essere talvolta attribuita all'azione dei batteri (Gelsomino, 1988).

Nell'evoluzione del meccanismo di alterazione giocano un ruolo importante diversi fattori concomitanti, in particolare la presenza di sali solubili, determinata dall'assorbimento dell'aerosol marino e dalla risalita capillare, che possono comportare la disaggregazione del materiale lapideo, specie se sensibilmente poroso. È da tener presente che oltre alla pressione di cristallizzazione del cloruro sodico assorbito con lo spray marino, gioca un ruolo importante anche la pressione indotta dalla penetrazione nei pori della "pietra" dell'acqua di imbibizione.

### **3.3.6 Patina**

Si manifesta come una velatura bruna che spesso assume tonalità più scure, fino ad arrivare al nero (Fig. 3.6).

Si ritrova nelle porzioni più riparate del manufatto, laddove i fenomeni di dilavamento continuo sono più limitati.

Tale patina, detta anche vernice del tempo, è da attribuirsi a cause di vario genere quali polvere, umidità, smog, fuliggine e attacco da microrganismi (Desio, 1973).



*Fig. 3.6 - Calcare: esempio di patina che si manifesta con una variazione del colore originario del materiale.*

### **3.3.7 Alterazione cromatica**

È dovuta all'opera degli agenti atmosferici in seguito alla quale, superfici lapidee esposte sbiadiscono o mutano completamente il proprio colore, in modo diffuso oppure localizzato in macchie più o meno estese (Fig. 3.7).

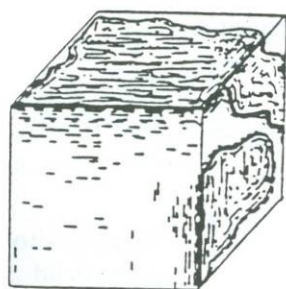
In particolare, è possibile che in presenza di metalli, in seguito a fenomeni di ossidazione che portano alla produzione di ruggine e verderame, si abbia conseguente imbrattamento e colatura di colore sulle facciate (Desio, 1973).



*Fig. 3.7 - Pavia, Certosa di Pavia, Marmo - Alterazione cromatica: l'originario colore bianco del marmo si è modificato in un colore rosso tenue, a causa dei processi di ossidazione superficiale.*

### **3.3.8 Croste**

Si ritrovano più frequentemente nelle porzioni più riparate del manufatto, dove, il fenomeno di dilavamento viene ostacolato, impedendo così la loro asportazione ad opera del flusso idrico (Fig. 3.8). Inoltre tendono a svilupparsi maggiormente nelle zone esterne degli edifici, rispetto a quelle interne, laddove è minore la percentuale di umidità relativa (Fassina, 1987) risultando spesso associate ad altre forme di degrado quali scagliature, esfoliazioni e rigonfiamenti. Il loro aspetto è quello di placche dure di colore variabile dal grigio al nero, di spessore diverso, che possono presentarsi, sia come depositi incoerenti (riscontrabili soprattutto su superfici orizzontali), sia come croste fortemente ancorate al substrato; possono, inoltre, manifestarsi con forme dendritiche, granulari o come pellicole sottili (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986).



*Crosta*



**Fig. 3.8** - Napoli, Campanile di S. Chiara: esempio di crosta nera in ambiente urbano.

[modificato da Martin. A. (1990)].

Questi depositi si presentano stratificati a testimonianza di un accrescimento progressivo durante il quale aumenta la durezza e diminuisce la porosità. Successivamente alla formazione esse subiscono rigonfiamento, fessurazione e conseguente distacco dalla parete che, deteriorata, subirà disgregazione.

Lo studio della loro composizione attraverso il SEM, ha messo in evidenza la presenza di particelle globulari provenienti sia dalla combustione del petrolio che del carbone, cristalli di gesso di piccole dimensioni e microcristalli di calcite e quarzo.

In generale, gli elementi presenti dipendono strettamente dall'ambiente in cui è situato l'edificio; ad esempio, in ambiente marino è possibile ritrovare anche una certa percentuale di cristalli di NaCl (Lazzarini e Laurenzi Tabasso, 1986).

### **3.3.9 Alterazione ad opera di microrganismi**

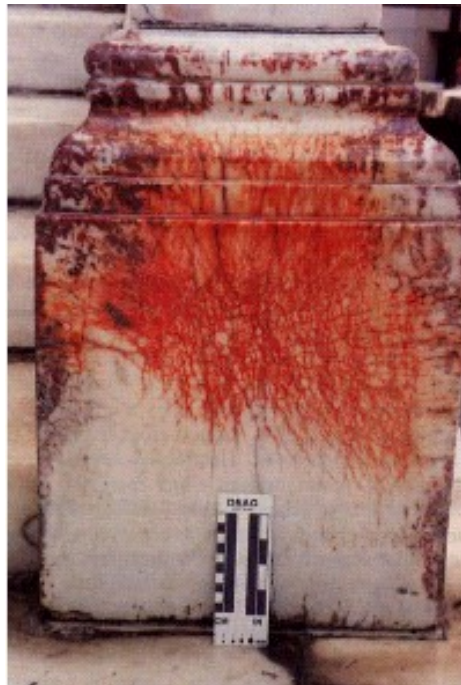
Si distinguono in tipiche e atipiche.

Le prime sono quelle facilmente riconoscibili e riconducibili all'azione di un deterioramento biodeteriogeno:

- patine verdi, strati iridescenti, macchie scure, colorazioni in strisce verdi, rosse, marroni, ed altre, legate all'azione delle alghe;
- chiazze più o meno rilevate a struttura puntiforme, elementi fogliosi, lobati ai margini, croste di diverse caratteristiche, riconducibili ad organismi quali i licheni;
- piccoli cuscini e ciuffetti di erba verdi-marroni, dovuti a muschi.

Le alterazioni atipiche, invece, sono più difficilmente riconoscibili, in quanto derivanti dall'azione combinata di processi biologici e chimico-fisici, rappresentate da croste costituite dall'accumulo di cellule morte. Esempi particolari sono le “polveri rosa” (Giacobini *et al.*, 1987) e le croste nere.

La polvere rosa conferisce alle superfici interessate un tono rosato, variabile a seconda del clima e delle stagioni; le croste nere, invece, possono essere più o meno spesse e comunque presentano caratteristiche di colore e consistenza, a seconda degli organismi che le hanno generate, essendo tali alterazioni prodotte tanto da alghe quanto da licheni e muschi (Fig. 3.9) (Giacobini *et al.*, 1987).



**Fig. 3.9** - Degrado dovuto a batteri, alghe, funghi, licheni. In questo caso un fungo *Hematococcus pluvialis* popola le fratture di un marmo.

### 3.4 Il degrado dei materiali vulcanoclastici

Come già detto nei precedenti paragrafi, anche le superfici tufacee, che frequentemente caratterizzano edifici e strutture monumentali dell'Italia centro meridionale, presentano spesso un pessimo stato di conservazione in quanto soggette all'azione di innumerevoli agenti di degrado che, attraverso processi fisici, chimici e di origine biologica, ne provocano un più o meno accentuato deterioramento. Quest'ultimo si manifesta con la decoesione delle particelle che le compongono ed il successivo distacco di alcune porzioni, con tipiche efflorescenze e patine più o meno estese, di diversa origine (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991; de' Gennaro *et al.*, 1993; de' Gennaro *et al.*, 1995; de' Gennaro *et al.*, 2000a).

Come già detto in precedenza, i principali fattori che predispongono la pietra di tufo alle fenomenologie di degrado sono, la sua struttura altamente porosa e la sua composizione mineralogica, quest'ultima caratterizzata da una elevata componente zeolitica e subordinatamente argillosa, entrambe particolarmente sensibili all'azione dell'acqua (Laurenzi Tabasso, 1987). In ogni caso, è possibile affermare che il fattore predominante di alterazione è rappresentato senza dubbio dall'H<sub>2</sub>O, causa sia di fenomeni meccanici legati al flusso idrico superficiale (ad es. erosione) e profondo (ad es. cristallizzazione di sali), sia chimici. Questi ultimi interessano soprattutto la componente zeolitica che spesso, proprio in seguito a tali azioni aggressive, si presenta notevolmente trasformata, fino ad acquisire l'aspetto di un fase amorfa (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991).

Il tufo come gli altri materiali lapidei è inoltre sensibile all'azione degli sbalzi termici. Peculiarità di tale materiale, quando si presenta nella *facies* gialla, è quella di rispondere in modo radicalmente opposto alle variazioni di temperatura, contraendosi a seguito di riscaldamento ed espandendosi se sottoposto a raffreddamento a causa del suo particolare coefficiente di espansione termica (Marino *et al.*, 1991). La contrazione dimensionale all'aumentare della temperatura è da mettere in relazione alla specificità di questi materiali caratterizzati dalla presenza di tenori significativi di zeolite, fasi che a seguito del riscaldamento si deidratano con riduzione di volume della struttura che comporta la contrazione del provino.

La disomogeneità composizionale delle superfici tufacee inoltre, permette all'azione eolica di espletarsi in modo differenziale, asportando in misura maggiore le

porzioni cineritiche e lasciando quasi indisturbate le zone più resistenti (fiamme, litici, ecc.) (Cardone, 1990).

La cristallizzazione di sali solubili, correlabili ai cicli di idratazione-disidratazione, è senz'altro la principale causa delle tensioni interne che interessano la pietra tufacea con conseguenti evidenti fenomeni di deterioramento. Effetti tipici di tale fenomenologia sono l'esfoliazione e l'efflorescenza, quest'ultima tipica di località marine dove l'aria è ricca di salsedine (Fig. 3.10). E' da sottolineare il diverso comportamento di tufi zeolitizzati e non zeolitizzati quando sottoposti a cicli alternati di idratazione-disidratazione così come dimostrato da studi sperimentali (Colantuono *et al.*, 1991).

Infine, il deterioramento legato a processi di origine biologica è quasi sempre comune a tutte le superfici tufacee estremamente sensibili all'azione dei biodeteriogeni (Giacobini *et al.*, 1987).



**Fig. 3.10** - Napoli, Maschio Angioino - Facciata Est (lato mare): esempio di alveolizzazione per cristallizzazione di sali solubili.

### 3.4.1 Degrado dell'Ignimbrite Campana

È una roccia vulcanoclastica largamente utilizzata nelle province di Caserta, Avellino e Benevento, grazie all'ottima reperibilità sul territorio, alla facile lavorazione e alle buone caratteristiche tecniche.

Le due *facies*, grigia saldata a feldspato autigeno e gialla zeolitizzata, a causa della differente composizione e tessitura, presentano in generale forme di degrado differenti: la *facies* grigia è maggiormente sensibile alla azione fisica degli agenti di degrado, quella gialla è più sensibile all'azione chimica dei fattori ambientali (de' Gennaro *et al.*, 1995) e le sue forme di degrado più frequenti sono:

- *Alveolizzazione* (Figg. 3.11 e 3.12): dovuta al distacco dei clasti e dalla disgregazione delle pomici nelle frazioni tufacee.

Molti monumenti mostrano una sequenza di degrado del tipo:

*esfoliazione* → *scheggiatura* → *disgregazione*,

il conseguente distacco di materiale mette a nudo altra superficie che subirà la stessa alterazione.

- *Risalita capillare*: nelle zone in prossimità di acqua stagnante che lascia tracce fino alle parti più alte delle costruzioni.
- *Patine di polvere e articolato*: dovuta al traffico urbano
- *Attività biologica*: soprattutto nelle zone d'ombra





**Fig. 3.11** - Casertavecchia, Mastio del Castello -  $IC_{gi}$ : esempio di disgregazione con arretramento della superficie e efflorescenze.



**Fig. 3.12** - Cattedrale di Casertavecchia -  $IC_{gr}$ : esempio di disgregazione e alveolizzazione.

Queste forme di degrado sono più o meno sviluppate a seconda del posizionamento dei manufatti; generalmente le esfoliazioni, le efflorescenze e le disgregazioni sono più frequenti sui manufatti rivolti a sud ed a est, le tracce di risalita e l'attività biologica si manifestano sui manufatti rivolti a nord e ad ovest. (de' Gennaro *et al.*, 1995).

### **3.4.2 Degrado del Tufo Giallo Napoletano**

E' il prodotto vulcanico maggiormente adoperato nell'edilizia urbana della città di Napoli, in virtù della sua ampia disponibilità, la facilità di lavorazione, il basso peso di volume, il gradevole aspetto cromatico e non ultimo, per le sue ottime proprietà come isolante termico ed acustico.

Come ogni materiale usato “facciavista” in edilizia, il TGN subisce delle alterazioni dovute ad una serie di agenti esterni come la cristallizzazione di sali, l’umidità, la temperatura etc.

Le tipologie più frequenti di tali alterazioni sono (de’ Gennaro *et al.*, 2000):

- *Alveolizzazione*: dovuta al distacco dei clasti presenti nella matrice o dalla disgregazione delle pomici;
- *Scagliatura e esfoliazione* (Fig. 3.13): dovute all’azione di acque piovane e alla ricristallizzazione di sali solubili;



**Fig. 3.13** - Basilica di S.Chiera, Napoli - TGN: esempio di esfoliazione e conseguente arretramento concavo-parallelo.

- *Disgregazione*: dovuta all’infiltrazione di acqua e al conseguente effetto di dissoluzione delle fasi presenti nella roccia;
- *Patine, ossidazioni, efflorescenze*: maggiormente presenti sulle superfici esterne sottoposte ad una intensa dissoluzione ed evaporazione delle acque meteoriche.

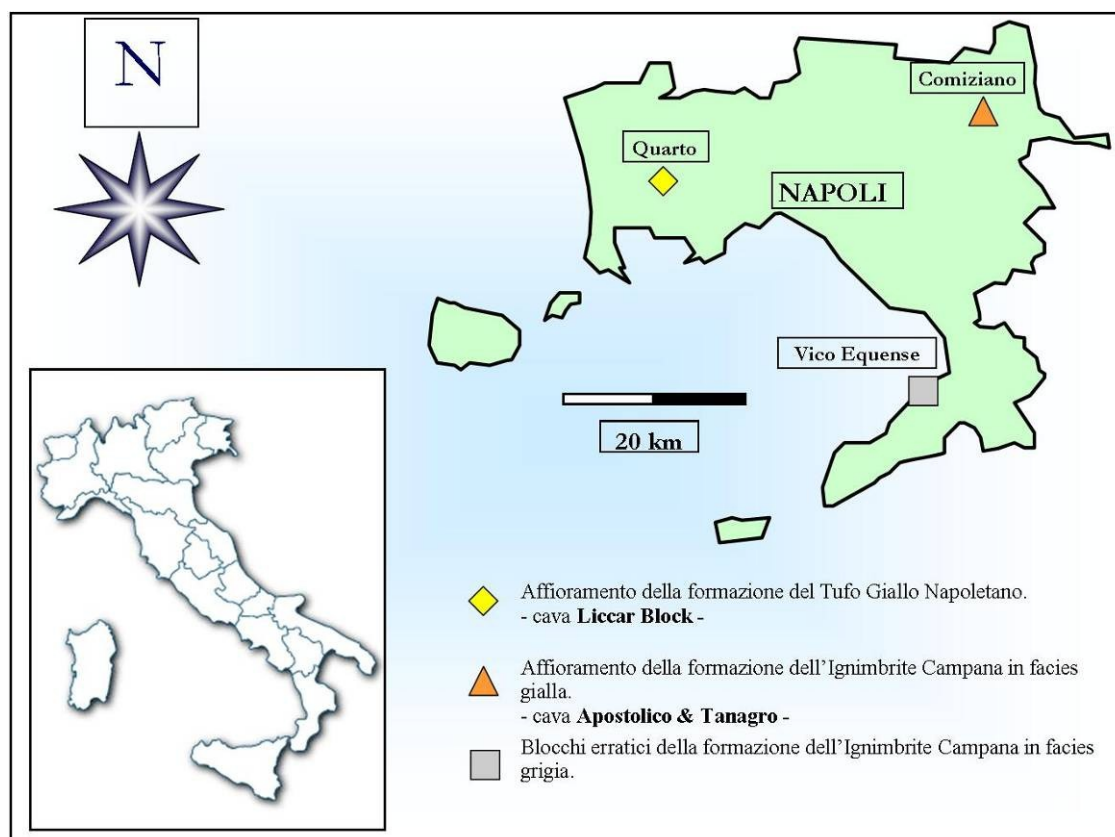
Il degrado di questo materiale riflette quella che è la struttura e la composizione del materiale stesso, infatti l'eterogeneità della roccia genera un degrado irregolare che può estendersi anche ai blocchi adiacenti.

#### 4.1 Campionatura e localizzazione delle aree di estrazione

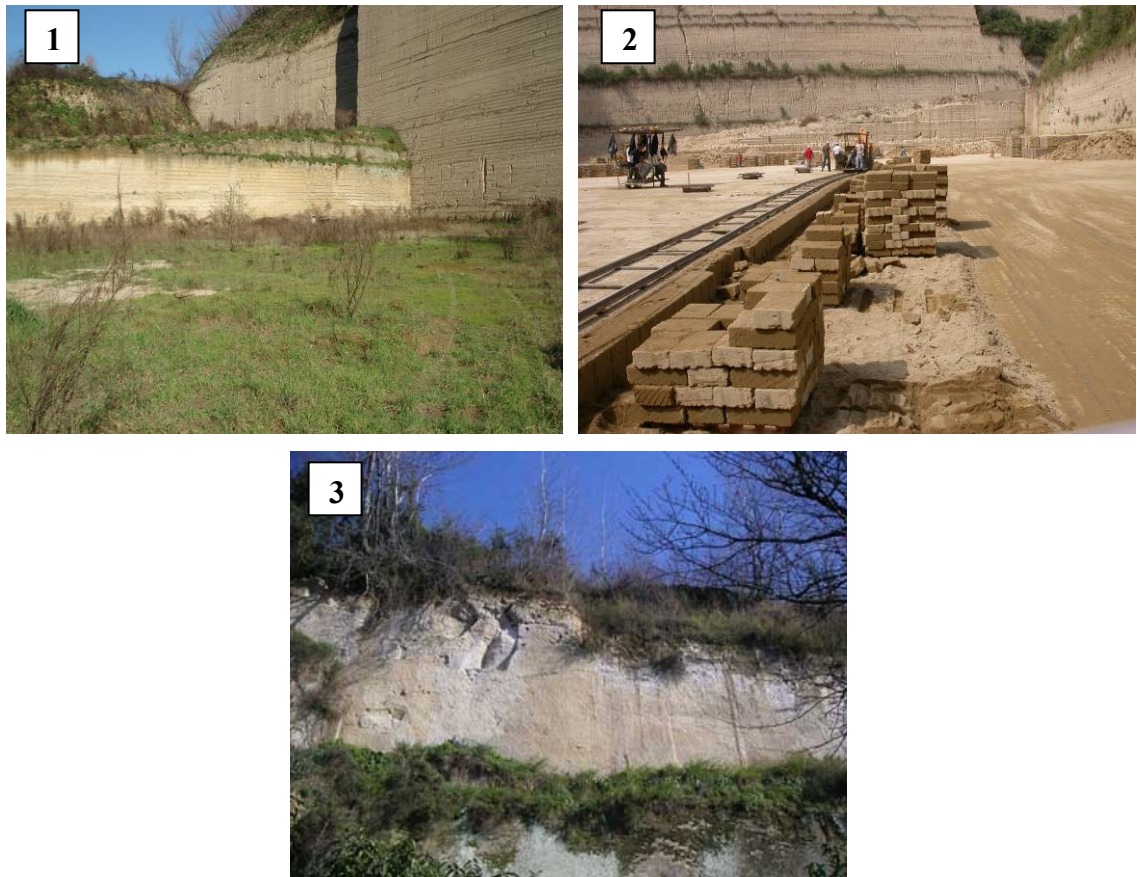
Sono stati individuati tre importanti siti estrattivi situati nella provincia di Napoli (Fig. 4.1): per il TGN la campionatura è stata effettuata presso la cava della ditta Liccarbblock di Quarto (NA) (Fig. 4.2, foto 1), mentre per la formazione dell'IC<sub>gi</sub> i campioni provengono dalla cava a fossa della ditta Apostolico&Tanagro sita in Comiziano (NA) (Fig. 4.2, foto 2). Per quanto concerne invece l'IC<sub>gr</sub>, i campioni da destinare alla caratterizzazione di laboratorio provengono da un affioramento in località Vico Equense (NA) (Fig. 4.2, foto 3).

La campionatura in oggetto è stata operata dai fronti di cava aperti, per concessione delle rispettive ditte interessate esercenti le attività di cava.

I campioni sono stati prelevati, rispettivamente, sempre da uno stesso orizzonte stratigrafico in modo da conservare il più possibile l'omogeneità compositiva.



**Fig. 4.1** - Mappa con indicati i punti di prelievo della campionatura del TGN e dell'IC<sub>gi</sub> e IC<sub>gr</sub>.



**Fig. 4.2** - Foto 1: Cava della ditta LiccarBlock (TGN); Foto 2: Cava della ditta Apostico & Tanagro (IC<sub>gi</sub>); Foto 3: Fronte di cava sita in Vico Equense (IC<sub>gr</sub>).

#### 4.2 Caratterizzazione minero-petrografica

Lo studio mineralogico e chimico rappresenta una fase analitica fondamentale per una corretta caratterizzazione e conoscenza dei litotipi e talora anche per la determinazione della loro provenienza. La tessitura, la struttura e soprattutto la composizione chimica e/o mineralogica sono alla base di indagini finalizzate al riconoscimento dei caratteri peculiari di ciascun deposito, che possono consentire di individuare univocamente le cave che hanno fornito i materiali impiegati per la realizzazione di un determinato edificio storico (Galan *et al.*, 1999; Gorgoni *et al.*, 2002). Da tale sito ci si potrà convenientemente approvvigionare del materiale necessario per eventuali interventi di restauro sostitutivo.

Inoltre, una corretta conoscenza della composizione mineralogica di un materiale lapideo è di fondamentale importanza per l'interpretazione e la comprensione dei

processi di alterazione che si manifestano nello stesso materiale posto in opera (Amoroso and Fassina, 1983) e che sono alla base di un corretto intervento di restauro, sia esso conservativo o sostitutivo.

### **4.3 Preparazione dei campioni**

Tutti i campioni di roccia sono stati predisposti alle varie fasi analitiche avendo cura di eliminare le porzioni superficiali interessate da fenomeni di alterazione in modo da poter testare un materiale “integro”. Successivamente le rocce sono state ridotte in frammenti di dimensioni idonee alla macinazione in un mulino a ganasce. La graniglia così ottenuta è stata polverizzata in un mulino a massa di agata Herzog HSM100.

Le polveri utilizzate per le analisi in XRD e XRF sono state sottoposte ad un'ulteriore macinazione a mano in un mortaio di agata fino ad ottenere una granulometria passante a 250 *mesh*.

Per evitare contaminazioni dei campioni nelle fasi di frammentazione e polverizzazione, dopo ogni utilizzo i mulini sono stati condizionati utilizzando una parte del campione e le polveri così ottenute sono state poi scartate.

### **4.4 Microscopia ottica**

La microscopia ottica consente di definire i caratteri litologici e mineralogici di un determinato materiale. Nello specifico, sono stati effettuati esami in microscopia ottica su sezioni sottili e le osservazioni utilizzando un microscopio binoculare Leica Wild MZ 8 (a destra Fig. 4.3), mentre per gli studi mineralogico-petrografici un microscopio polarizzatore Leitz Laborlux Pol 40 (a sinistra Fig. 4.3).

Di ciascuna sezione esaminata sono stati descritti la struttura, la tessitura, i minerali costituenti e la loro percentuale e le discontinuità quali pori o microfratture.



*Fig. 4.3 - Microscopio binoculare (a destra) e microscopio polarizzatore (a sinistra).*



*Fig. 4.4 - Unità acquisizione immagini del microscopio polarizzatore.*

#### **4.5 Diffrazione Raggi X**

Al fine di verificare la composizione mineralogica del TGN, dell'IC<sub>gi</sub> e dell'IC<sub>gr</sub>, sono state realizzate analisi diffrattometriche ai raggi X su polveri rappresentative della roccia in toto mediante indagini quantitative con la metodologia RIR.

Alle polveri è stata aggiunto il 20% in peso di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1  $\mu$ m, (Buehler Micropolish), quale standard di riferimento necessario per la valutazione quantitativa e



per eventuali ulteriori raffinamenti strutturali. Le polveri sono state poi micronizzate utilizzando un'apparecchiatura Mc Crone (Fig. 4.5) (con cilindri d'agata) per tempi di 15 minuti, al fine di ottenere una granulometria  $<5 \mu\text{m}$ , condizione che, come riportato in letteratura (Bish e Chipera, 1988; Klug e Alexander, 1974), consente di ovviare a diversi problemi in fase di acquisizione degli spettri RX (statistica delle particelle, estinzione primaria, microassorbimento e, soprattutto per le fasi di tipo feldspatico, fenomeni di orientazione preferenziale).



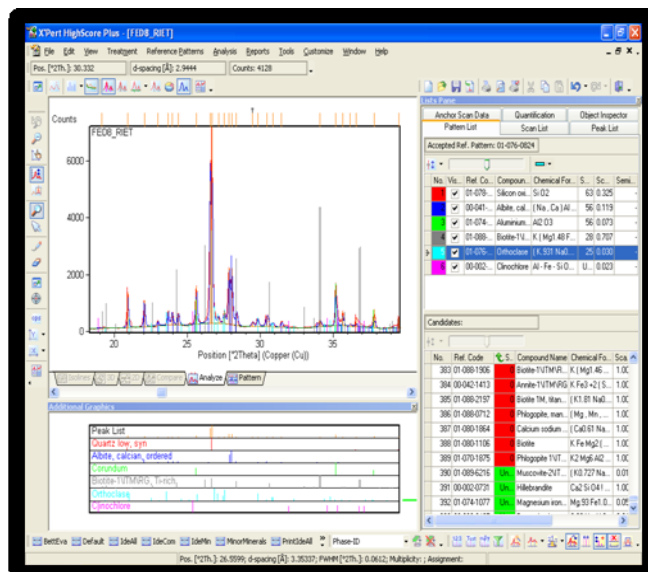
*Fig. 4.5 - Micronizzatore McCrone "Micronising Mill".*

Le condizioni operative utilizzate per l'acquisizione degli spettri sono state: radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA, intervallo  $2\theta$  da 3 a  $70^\circ$ , step size =  $0.020^\circ 2\theta$  e tempi di conteggio pari a 4 sec per step, diffrattometro automatico Panalytical X'Pert PRO PW 3040/60 (Fig. 4.6) con detector RTMS X'celerator e unità MPD PW 3710, con monocromatore a cristallo curvo di grafite.



**Fig. 4.6** - Diffrattometro Panalytical X'Pert PRO.

Il diffrattometro è gestito attraverso un personal computer dal software Panalytical X'Pert Data Collector 2.1 per l'acquisizione dei dati e da quello Panalytical X'pert Highscore Plus 2.2 per l'interpretazione degli diffrattogrammi acquisiti (Fig. 4.7).



**Fig. 4.7** - Schermata del software X'Pert Highscore Plus 2.2

La tecnica *Reference Intensity Ratio* (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 Chipera e Bish (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 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in una miscela al 50%.

In accordo con Chung (1974), la percentuale in peso del componente *i* 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 per  $2\theta = 43,3^\circ$  dell' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Chipera e Bish (1988) hanno applicato il metodo a miscele naturali contenenti feldspati e zeoliti, implementando la metodologia e 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.

#### **4.6 Analisi chimiche mediante spettrometria di fluorescenza RX**

Le analisi chimiche sono state effettuate presso il Centro di Servizio Interdipartimentale per le Analisi Geomineralogiche, utilizzando uno spettrometro automatico per fluorescenza RX modello Panalytical Axios equipaggiato di tubo al W (Fig. 4.8) e gestito dal software Super Q 4.0J.L.



**Fig. 4.8** - Fluorescenza a Raggi X (Panalytical Axios).

L'analisi chimica dei campioni tramite XRF prevede la stima della percentuale in peso di 10 elementi maggiori ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e del contenuto, in parti per milione, di 11 elementi in traccia (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sc, V, Cr, Ba, Cu e Zn).

A tale scopo i campioni da analizzare sono stati trasformati prima di tutto in graniglia e, previa quartatura, ridotti, mediante giara di agata, in polveri di dimensioni medie passanti a 120 *mesh*, quindi essiccati in stufa per 48h a  $110^\circ\text{C}$  per eliminare l'acqua igroscopica. Dalle polveri così ottenute sono state realizzate delle pastiglie utilizzando la seguente metodologia:

- Aggiunta di alcool polivinilico al 10% nella proporzione di 1 cc di alcool per 4 g di polvere;
- Essiccazione per 24 h in stufa a  $50^\circ\text{C}$ ;
- Le polveri così trattate sono state poste su di un idoneo supporto di forma cilindrica riempito per circa metà di acido borico granulare;
- La pastiglia è stata ottenuta applicando al supporto metallico così preparato, una pressione di 18 atm per 20 secondi.

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

La riduzione dei dati è stata effettuata seguendo il metodo proposto da Franzini *et al.* (1972) per gli elementi maggiori e quello consigliato da Leoni e Saitta (1976) per gli elementi in traccia.

L'accuratezza analitica è intorno a  $\pm 1\%$  per  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{MnO}$ ;  $\pm 4\%$  per  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 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.

#### **4.6.1 Calcinazione (LOI)**

La perdita al fuoco o LoI (Loss on Ignition) rappresenta una stima percentuale della perdita in peso di un materiale sottoposto a trattamento termico; essa è causata dalla eliminazione dei componenti volatili, essenzialmente  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  per disidratazione e decomposizione chimica.

I campioni, preventivamente pesati, sono stati collocati in crogiuoli di ceramica e inseriti in un forno elettrico a muffola alla temperatura di 1000 °C per un tempo di 3 ore. Terminato il riscaldamento, i crogiuoli sono stati prelevati e lasciati a raffreddare in uno specifico essiccatore a campana. Successivamente è stata misurata la perdita in peso subita dai campioni.

#### **4.7 Osservazioni al S.E.M.**

Le indagini in microscopia elettronica sono state effettuate presso il Centro di Servizio Interdipartimentale per Analisi Geomineralogiche (CISAG), allo scopo di conoscere meglio le relazioni intercorrenti fra le varie fasi che costituiscono la roccia e soprattutto valutare l'eventuale presenza di caratteri tessiturali e microstrutturali particolari che potessero essere d'aiuto all'interpretazione del comportamento della pietra quando interessata da processi alterativi.

Il microscopio elettronico a scansione o SEM (*scanning electron microscope*) ha la capacità di restituire microimmagini e microfotografie di piccoli oggetti con

ingrandimenti fino a 100.000x. Per questa ragione, in mineralogia è largamente impiegato per l'osservazione delle caratteristiche morfologiche di cristalli, singoli o aggregati, e della matrice in cui sono immersi.

L'immagine viene generata dalla riflessione degli elettroni sulla superficie metallizzata del preparato (elettroni secondari emessi dal campione in seguito all'urto del fascio incidente). 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.

I campioni da analizzare sono stati incollati su opportuni supporti metallici, quindi metallizzati con un sottile strato di oro al fine di garantirne la conducibilità elettrica e infine analizzati al SEM (nel nostro studio si è fatto uso di una apparecchiatura Jeol JSM 5310 corredata di sistema di microanalisi EDS in spettrometria per dispersione di energia della Oxford Inca-X, CISAG Napoli) (Fig. 4.9).



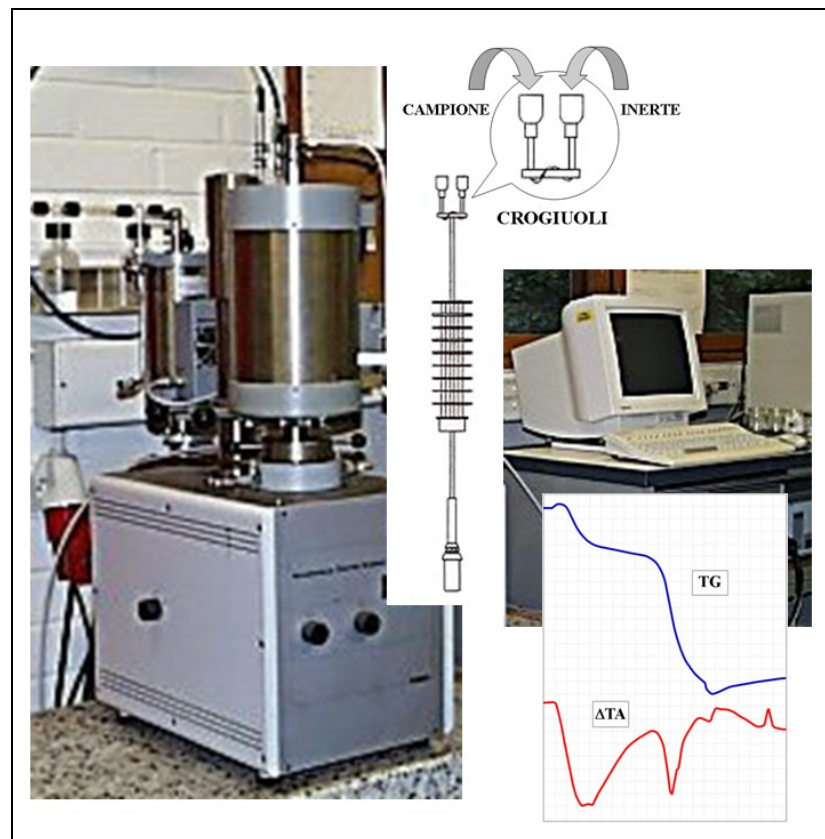
*Fig. 4.9 - Jeol JSM 5310 e Oxford Inca-X.*

#### **4.8 Analisi termica**

Le analisi Termiche Differenziali (DTA), Termogravimetriche (TG) e Termogravimetriche Differenziali (DTG) sono state condotte adoperando un Termoanalizzatore Netzsch STA 409 (Fig. 4.10).

I componenti principali del Termoanalizzatore sono rappresentati da:

- forno elettrico;
- portacampioni metallico e crogiuoli;
- sistema di misura della differenza di temperatura  $\Delta T$ , costituito da due termocoppie Platino e Platino - Rhodio in opposizione;
- dispositivo di lettura in grado di registrare, in modo lineare, segnali inferiori a 1 mV.



**Fig. 4.10** - Termoanalizzatore.

L'analisi Termogravimetrica registra le variazioni percentuali di perdita in peso subite da un materiale sottoposto a riscaldamento crescente. L'analisi DTG, che corrisponde alla derivata prima della curva TG, permette di conoscere la velocità di variazione in peso del campione in funzione della temperatura. La DTA misura, per tutta la durata del trattamento termico, la differenza di temperatura  $\Delta T$  esistente tra il materiale in esame ed un materiale inerte (corindone) sottoposti contemporaneamente allo stesso regime termico. Dato che la temperatura dell'inerte è costantemente in equilibrio con quella del Termoanalizzatore, la differenza di temperatura  $\Delta T$  è funzione dell'assorbimento o della cessione di calore da parte del campione esaminato, in

corrispondenza di determinate reazioni. L'assorbimento di calore viene visualizzato graficamente sulla curva DTA come un minimo termico e corrisponde ad una reazione endotermica (perdita di sostanza, cambiamento di stato, collasso strutturale). La cessione di calore viene registrata come un massimo termico, determinata da una reazione esotermica (ricristallizzazione, ossidazione).

I campioni da sottoporre alle analisi termiche sono stati inseriti in appositi crogiuoli di allumina sinterizzata; per la realizzazione delle misure sono state adottate le seguenti condizioni:

- peso del campione, preventivamente condizionato ad umidità controllata (50%), pari a 100 mg;
- TG = 25 mg;
- DTG = 0,1 mV;
- DTA = 0,1 mV;
- velocità di riscaldamento pari a 10 °C al minuto;
- temperatura finale = 1000 °C;
- velocità di scorrimento della carta pari a 12 mm all'ora;
- atmosfera = aria.

#### **4.9 Caratterizzazione fisico-meccanica**

La caratterizzazione petrofisica consente di simulare e valutare, attraverso indagini di laboratorio distruttive, il comportamento del materiale sotto l'azione di sollecitazioni di varia natura (compressione uniassiale, resistenza all'abrasione, all'urto, ecc.) e mediante prove non distruttive, mantenendo pressoché integra la struttura, come nel caso di liquidi penetranti (acqua) o per trasmissione di onde ultrasoniche.

Queste informazioni consentono di caratterizzare compiutamente il materiale lapideo sia in laboratorio per le varie certificazioni possibili del materiale (qualità, origine, etc.) e sia negli impianti di produzione per garantire oggettivamente e quantitativamente le proprietà fisico-meccaniche ed estetiche del prodotto finito.



#### **4.10 Preparazione dei campioni**

Dopo la sagomatura i provini sono stati ripetutamente lavati con acqua deionizzata (per eliminare i residui di polvere derivanti dal taglio) e posti in stufa a una temperatura di 70°C per 24 ore fino al raggiungimento della massa costante, cioè quando la differenza fra due pesate successive, ad un intervallo di 24 ore, è risultata essere minore dello 0,1% della massa del provino.

#### **4.11 Analisi di immagine**

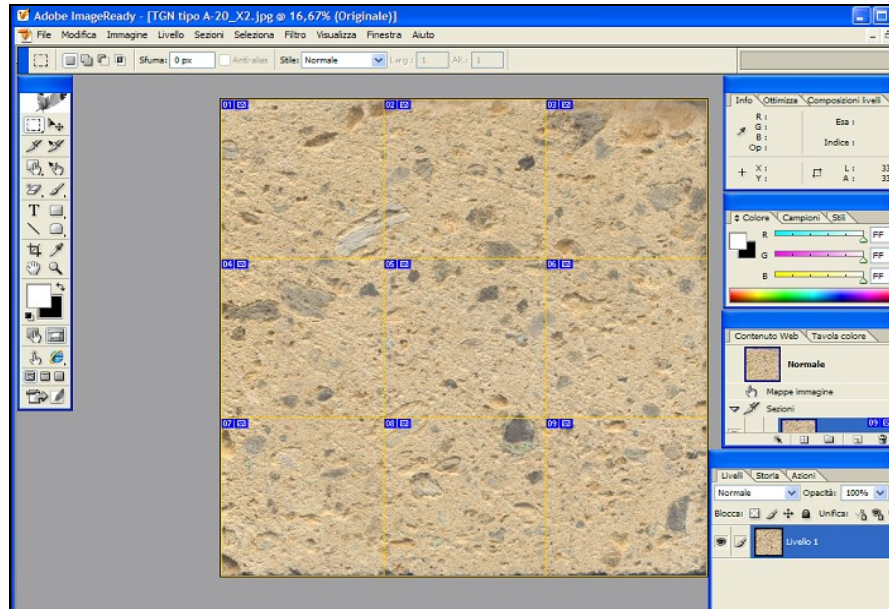
Consiste nella acquisizione di immagini ad alta risoluzione tramite telecamera digitale o scanner dalla scala microscopica (sezioni sottili) a quella macroscopica (rocce, formazioni geologiche, ecc.). L'immagine digitalizzata viene poi elaborata tramite software per analisi statistiche mono- e multi variabile (geostatistica, morfologia matematica). La conta automatica prevede la messa a punto di una metodica che differisce per ogni tipologia di immagine, consentendo di volta in volta di ottenere risultati rapidi, precisi e statisticamente significativi, con accuratezza uguale o maggiore rispetto alla conta manuale.

I risultati ottenuti sono essenzialmente informazioni specifiche di tipo quantitativo, sia di carattere geometrico (sbeccature, ortogonalità, planarità), sia correlabili alle caratteristiche fisico-meccaniche (es. granulometria, tessitura, anisotropia), sia di carattere estetico (colore, venature, granulometria), sia un utile strumento di investigazione alla piccola scala finalizzato, ad esempio, all'individuazione di elementi morfostrutturali particolari come indicatori di faglie attive, ecc.

Per la nostra ricerca sono stati messi a confronto campioni di Tufo Giallo Napoletano (7x7x7 cm) provenienti da diversi affioramenti ubicati nella provincia di Napoli.

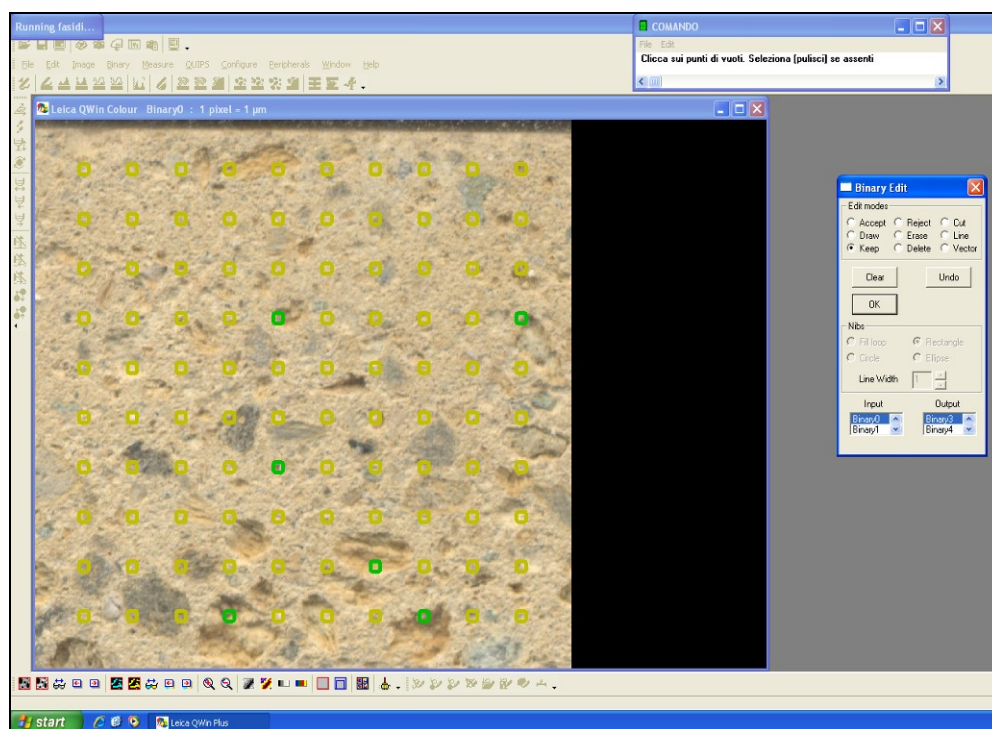
Per le immagini ad alta risoluzione acquisite mediante scanner, ci si è avvalsi di un software Leica Qwin attraverso il quale si è proceduto alle indagini statistiche sulle singole immagini dei provini. Nello specifico è stata utilizzata la funzione "conteggio numero di fasi" distinguendo la matrice, le pomice e i litici presenti nel campo di misura. Ai fini della rappresentatività del dato statistico, la superficie di ogni provino è

stata suddivisa in 9 porzioni (Fig. 4.11) e per ognuna di esse è stata realizzata una maglia di punti (10x10) (Fig. 4.12) pari ad un numero complessivo di 5400 punti analizzati sull'intera superficie del provino.



**Fig. 4.11** - Suddivisione in campi di misura (porzioni) della superficie di un provino di TGN (7x7 cm).

Questo tipo di indagine ha consentito di evidenziare le eventuali relazioni che intercorrono tra la tessitura macroscopica del TGN e le caratteristiche fisico-meccaniche del materiale (velocità ultrasonica, resistenza a compressione uni assiale, ecc.).



**Fig. 4.12** - Porzione (2,35x2,35 cm) della superficie dei provini di TGN in cui sono stati conteggiati i costituenti tessiturali (matrice, pomici, litici).

#### 4.12 Peso di volume

Il peso di volume o peso specifico apparente, espresso in  $\text{g/cm}^3$  o  $\text{kN/m}^3$ , è il rapporto tra la massa del campione secco ed il suo volume totale, ovvero comprensivo dei pori.

La misura è stata effettuata su provini di forma cilindrica (diametro pari a 2,5 cm e altezza  $\leq 3$  cm).

I provini sono stati condizionati in essiccatore con gel di silice e quindi pesati. La forma regolare dei provini ha consentito di misurare, con un calibro, la loro altezza e diametro in modo da determinarne il volume geometrico. L'accuratezza della misura è stata del  $\pm 5\%$ .

La formula utilizzata per il calcolo del peso di volume è riportata di seguito:

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

dove:

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

V è il volume del campione comprensivo di pori, espresso in  $\text{cm}^3$ .

#### 4.13 Peso specifico reale e porosità aperta

Il peso specifico reale, espresso in  $\text{g}/\text{cm}^3$  o  $\text{kN}/\text{m}^3$ , è il rapporto tra la massa del campione secco ed il volume della sola parte solida.

La determinazione della misura è stata effettuata con l'ausilio di un picnometro ad elio (Multi Volume Pycnometer 1305 Micromeritics; Figg. 4.13 e 4.14), costituito da una camera con volume noto ( $35\text{cm}^3$ ) e di una seconda camera in comunicazione con la prima.



*Fig. 4.13 - Picnometro ad elio Micromeritics 1305.*

La prima camera, destinata ad ospitare il campione, viene pressurizzata con elio; successivamente il gas, attraverso una manopola viene fatto espandere nella seconda camera, comunicante con la prima, determinando così una caduta di pressione. Dai due valori di pressione, misurati prima e dopo l'espansione del gas, è possibile determinare il volume reale del campione (privo dei vuoti) e quindi la sua densità reale ( $\gamma_s$ ). Questo

valore, unitamente a quello della densità apparente ( $\gamma$ ) permette di ottenere il valore di porosità attraverso la relazione:

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

dove:

$\gamma$  è il peso specifico apparente della roccia, espresso in  $\text{g/cm}^3$ ;

$\gamma_s$  è il peso specifico reale della roccia, espresso in  $\text{g/cm}^3$ .



*Fig. 4.14 - Particolare della figura 4.12 con un campione di TGN.*

#### **4.14 Assorbimento d'acqua a pressione atmosferica**

La prova consente di determinare la quantità massima d'acqua assorbita da un campione di pietra naturale dopo immersione in acqua deionizzata a pressione atmosferica e a temperatura ambiente.

La determinazione dell'assorbimento d'acqua a pressione atmosferica è stata eseguita avvalendosi delle indicazioni riportate nel documento normativo UNI EN 13755:2002.

All'uopo, per ogni litotipo sono stati utilizzati sei provini di forma cubica ( $7 \pm 1$  cm) e provini di forma prismatica ( $5 \times 5 \times 10$  cm), invecchiati e trattati con prodotti di

conservazione, i quali sono stati essiccati e portati a massa costante in una stufa alla temperatura di circa 70°C. La massa costante è stata raggiunta allorquando la differenza fra due pesate successive, ad un intervallo di 24 ore, non è risultata maggiore dello 0,1% della massa del provino.

Dopo essiccazione, i provini sono stati pesati e posizionati in un contenitore ad una distanza di almeno 15 mm tra loro ed immersi in acqua. A partire da tempi pari a  $t_{iniziale}+(48\pm 2 \text{ h})$  ed ad intervalli regolari successivi, i provini sono stati estratti dall'acqua, tamponati velocemente su di un panno umido e pesati con accuratezza di 0,01 g, fino al raggiungimento di massa costante, ovvero quando la differenza tra due pesate successive risulta essere minore dello 0,1% della massa del provino (Fig. 4.15).



**Fig. 4.15** - Campioni di IC (in alto) e TGN in immersione totale durante la prova di assorbimento d'acqua a  $P_{atm}$ .

L'assorbimento d'acqua a pressione atmosferica  $A_b$  di ciascun provino, espresso in percentuale, è stato calcolato applicando la seguente formula:

$$A_b = \frac{m_s - m_d}{m_d} \cdot 100 ,$$

dove:

$m_s$  = massa del provino essiccato, espresso in grammi;

$m_d$  = masse successive del provino durante le prove, espresse in grammi.

#### 4.15 Assorbimento d'acqua per capillarità

La prova di assorbimento d'acqua per risalita capillare consente di determinare la quantità d'acqua assorbita, per unità di superficie in funzione del tempo.

La determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità è stata effettuata applicando le metodologie riportate sia nel documento UNI EN 1925:2000 sia, per confronto, dalla precedente NORMAL 11/1985.

I campioni sono stati essiccati e portati a massa costante in una stufa alla temperatura di circa 70°C. Dopo essiccazione, i provini sono stati pesati con un'accuratezza di 0,01 g.

Seguendo le indicazioni riportate dalla norma UNI EN 1925:2000, per ogni litotipo sono stati utilizzati sei provini di forma cubica ( $7\pm 1$  cm). I provini così predisposti sono stati adagiati all'interno del contenitore su sottili supporti in modo da avere una maggiore superficie libera dei provini a contatto con l'acqua.

La base dei provini è stata così immersa per una profondità di  $3\pm 1$  mm ed il livello è stato mantenuto costante per tutta la durata della prova (Fig. 4.16).



**Fig. 4.16** - Provini di tufo adagiati su supporti durante l'esecuzione della prova di risalita capillare.

Il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità definito dalla Norma UNI EN 1925:2000 è stato espresso mediante una funzione di regressione non lineare

utilizzando un'equazione che descrive il legame tra la massa d'acqua assorbita per unità di superficie ( $y_i$ ) e la radice quadrata del tempo ( $\sqrt{t_i}$ ):

$$y_i = a (1 - e^{-b\sqrt{t_i}}),$$

dove:

$$y_i = \left( \frac{m_i - m_d}{A} \right)$$

è il rapporto tra la massa d'acqua assorbita al tempo  $t_i$  e l'area della faccia immersa, in grammi per metro quadrato;

$$a = \frac{m_f - m_d}{A}$$

è il rapporto tra la massima massa d'acqua assorbita e l'area della faccia immersa, in grammi per metro quadrato;

$b$  è il coefficiente di penetrazione dell'acqua in rapporto alla lunghezza, cioè il reciproco della radice quadrata del tempo  $t_i$  in secondi.

$t_i$  tempi trascorsi dall'inizio della prova fino al momento in cui vengono misurate le successive masse  $m_i$  in secondi.

Linearizzando la funzione esponenziale per piccoli valori di  $t_i$ , si ha che:

$$e^{-b\sqrt{t_i}} \cong (1 - b\sqrt{t_i})$$

per cui la prima equazione diventa:

$$y_i = a \cdot b \sqrt{t_i}$$

**e**

$$C_1 \text{ o } C_2 = a \cdot b,$$

dove:



$C_1$  è il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità perpendicolare ai piani di anisotropia della pietra, in grammi per metro quadrato per radice quadrata di secondi;

$C_2$  è il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità parallelo ai piani di anisotropia della pietra, in grammi per metro quadrato per radice quadrata di secondi;

I valori ottenuti di  $C_1$  o  $C_2$  devono essere espressi con tre cifre significative.

Per una parte dei provini (5x5x10 cm), trattati con prodotti di conservazione (idrorepellente, consolidante), ci si è avvalsi invece delle indicazioni riportate dalla norma NORMAL 11/1985.

I campioni essiccati sono stati posti in un contenitore su di un supporto poroso costituito da un pacchetto di fogli di carta per filtrazioni rapide (pori di diametro medio pari a 25  $\mu\text{m}$ ), imbibiti d'acqua. Per ridurre l'evaporazione dell'acqua e l'influenza delle variazioni termoigrometriche dell'ambiente, il contenitore è provvisto di coperchio (Fig. 4.17).



**Fig. 4.17** - Provini di tufo adagiati su supporto poroso costituito da carta da filtro durante l'esecuzione della prova di risalita capillare eseguita sulla base delle indicazioni proposte dalla norma NORMAL 11/1985.

Secondo quanto previsto da entrambe le normative ad intervalli di tempo, inizialmente molto vicini, poi più distanti, ogni provino è stato estratto in successione dall'acqua, tamponando la parte immersa in acqua su di un panno umido, pesando e arrotondando il risultato a 0,01 g.

La scelta dei tempi di misura, non precisati nella norma NORMAL 11/1985 sono stati quelli proposti dalla Norma UNI EN 1925:2000 per pietre ad alto assorbimento, ovvero 1', 3', 5', 10', 15', 30', 1h, 8h, 24h.

Anche in questo caso la prova è terminata quando la differenza tra due pesate successive risulta essere minore dello 0,1% della massa dell'acqua assorbita dal provino.

In questo caso il coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità è rappresentato dal coefficiente angolare del tratto rettilineo della curva di assorbimento capillare. Esso può, quindi, essere calcolato come rapporto tra l'ordinata M e l'ascissa  $\sqrt{t}$ .

Il calcolo si può eseguire applicando la formula:

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

dove:

M = valore asintotico della quantità d'acqua assorbita dal campione per unità di superficie ( $\text{g/cm}^2$ );

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

#### **4.16 Resistenza a compressione uniassiale**

Le prove sono state eseguite in base alle indicazioni contenute nella normativa UNI EN 1926:2000 avendo cura di selezionare provini cubici ( $7 \pm 1$  cm) con superfici senza irregolarità, perfettamente piane (tolleranza di 0,1 mm) e parallele tra loro (scostamento dalla perpendicolare rispetto all'asse del provino inferiore a 0,01 radianti o 1 mm su 100 mm).

Per l'esecuzione della prova è stata utilizzata 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. 4.18). Il carico e le deformazioni sono state registrate in continuo mediante un sistema di acquisizione-dati.

Il carico a rottura a compressione semplice  $C$ , espresso in MPa, è stato calcolato mediante la seguente relazione:

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

dove:

$R$  è la resistenza a compressione uniassiale del provino, espressa in MPa;

$P$  è il carico a rottura del provino, espresso in N;

$A$  è l'area della superficie portante del provino, espressa in  $\text{mm}^2$ .



*Fig. 4.18 - Telaio Controls 5600 utilizzato per la prova a compressione uniassiale semplice.*

#### **4.17 Velocità ultrasonica**

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. Tale misura, non comportando alcun tipo di

modifica delle caratteristiche originarie del campione, rientra nel novero delle prove “non distruttive”.

E' stata utilizzata un'apparecchiatura Pundit 6 (Fig. 4.19) dotata di una coppia di trasduttori, aventi diametro pari a 50 mm e frequenza di 24 kHz, i quali registrano il tempo  $t$  che intercorre tra l'emissione e la ricezione del segnale sonoro che attraversa il campione.



*Fig. 4.19 - Apparecchiatura per la determinazione della velocità di propagazione del suono.*

Le prove ultrasoniche sono state effettuate su campioni cubici con lato di 7,1 cm. Per garantire una migliore aderenza dei trasduttori ai campioni, prima delle prove le loro superfici sono state cosparse di un sottile strato di 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.

In entrambi i casi la velocità è stata calcolata attraverso la seguente 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  $\mu\text{s}$ , impiegato dall'impulso ad attraversare il provino.

#### 4.18 Dilatazione lineare termica

Questa prova consente di determinare il coefficiente d'espansione termico delle pietre naturali mediante l'utilizzo di un dispositivo di misura meccanico realizzato secondo le specifiche della normativa EN 14581:2005 ed interfacciato ad un personal computer mediante software THERMO TEST.

Le prove sono state effettuate su campioni prismatici di dimensione 25x5x2,5 cm.

Sui provini sono stati incollati due rivetti, lungo il loro asse longitudinale, ad una distanza di almeno 20 cm e questi a loro volta sono stati collegati attraverso punte (di cui una mobile) al dispositivo di misura.

Tutto il dispositivo viene inserito in una cella climatica (Figg. 4.20 e 4.21) con temperature programmabili.

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:

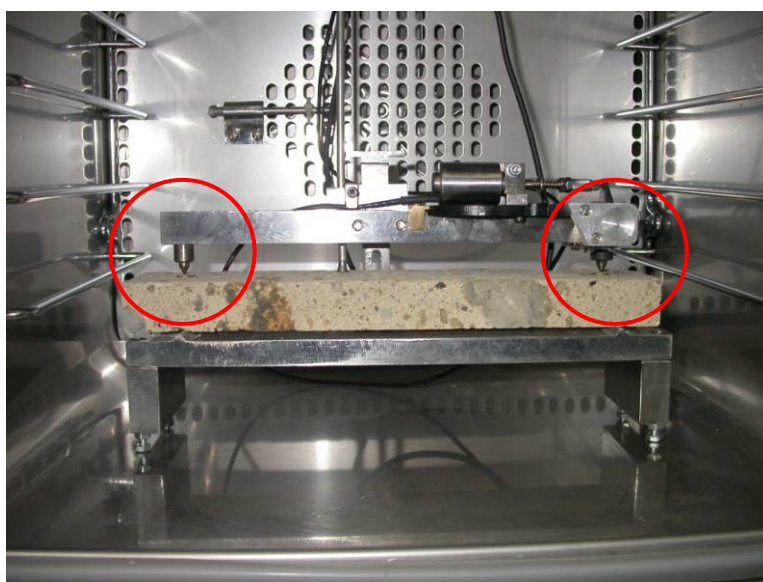
$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta T}$$

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.



*Fig. 4.20 - Apparecchiatura per la determinazione del coefficiente di dilatazione lineare termica.*



*Fig. 4.21 - Interno della cella climatica con un campione di IC. In evidenza i contatti (punte) che permettono la lettura della dilatazione.*

#### 4.19 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) Come indice del loro grado di alterazione.

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

La prova è stata effettuata nel nostro caso su provini cubici di 5cm con un'apparecchiatura sperimentale realizzata appositamente dalla ditta LONOS TEST di Brescia (Figg. 4.22 e 4.23).

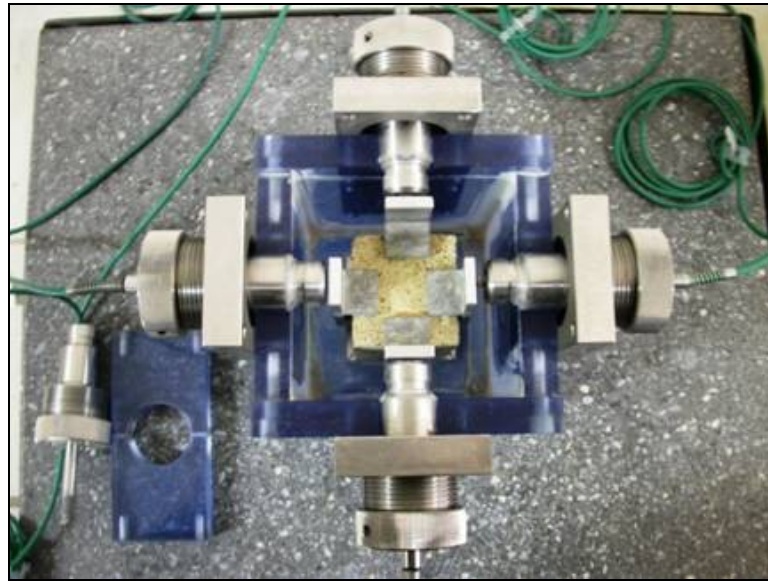


**Fig. 4.22** - Apparecchiatura per la determinazione del coefficiente di dilatazione per immersione (*swelling test*).

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 le

punte di un dispositivo di misura (LVDT), che registrano variazioni dell'ordine del  $\mu$ , collegate ad un personal computer gestito dal software ROCK TEST.

Dopo aver aggiunto acqua nel contenitore fino a che il provino viene completamente immerso, si potranno registrare le dilatazioni assiali e nel complesso volumetriche del provino fino al raggiungimento di un valore asintotico al completamento della saturazione.

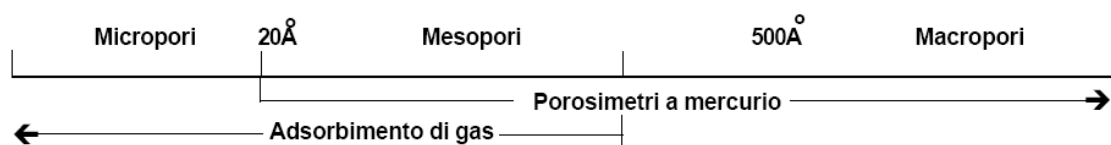


*Fig. 4.23 - Particolare della foto precedente con un campione di Tufo Giallo Napoletano.*

#### 4.20 Porosimetria a mercurio

La tecnica della porosimetria al mercurio e l'adsorbimento/desorbimento di gas sono i metodi maggiormente adoperati nella scienza dei materiali per lo studio delle strutture porose di campioni solidi.

La porosimetria a mercurio è una tecnica sviluppata da Ritter e Drake nel 1945 che consente di misurare le dimensioni e la distribuzione dei macropori e mesopori in sostanze solide porose.





La tecnica si basa sulla proprietà dell'Hg di comportarsi da liquido non bagnante su molti solidi tra cui i lapidei.

L'Hg penetra attraverso i pori aperti di un campione solido sotto l'effetto di una pressione crescente controllata.

Il raggio dei pori penetrati è inversamente proporzionale alla pressione esercitata secondo la seguente relazione (Washburn):

$$P = (2\gamma\cos \Theta)/r$$

dove:

P = pressione assoluta esercitata

r = raggio del poro

$\gamma$  = tensione superficiale dell'Hg (48 mN/m<sup>2</sup>)

$\Theta$  =angolo di contatto (141,3°)

Dalla quantità di Hg penetrata nei pori del campione e la pressione di equilibrio alla quale avviene l'intrusione si ottengono i dati sperimentali per il calcolo della distribuzione dei pori in funzione del loro raggio.

Oltre al volume e raggio dei pori, è possibile ottenere anche informazioni sulla densità del solido riferita al volume esterno occupato dal campione (densità apparente), grazie al fatto che, come detto, l'Hg è un liquido non bagnante e la densità del solido è riferita al volume della parte solida (densità di massa).

Tale prova è stata effettuata servendosi di due apparecchiature della Thermo Finnigan denominate Pascal 140 e 440 (Fig. 4.24). Grazie al loro impiego, è stato possibile raggiungere una pressione massima di esercizio pari a 400 MPa, con un'accuratezza migliore dello 0,2%.

L'acquisizione dei dati avviene mediante l'impiego del software Pascal; attraverso il quale è possibile ottenere le relazioni intercorrenti tra la pressione applicata dal mercurio ed il volume dei pori all'interno del campione analizzato, assumendo che i pori abbiano dimensione cilindrica.



*Fig. 4.24 - Porosimetro a mercurio Thermo Finnigan della serie Pascal (140, 240 e 440).*

La struttura di base del porosimetro Pascal 140 (intervallo di pori investigabile di raggio compreso tra 58000 e 1900 nm) comprende una pompa da vuoto per il degassamento dei pori del campione, di una pompa con il sistema di pressurizzazione per intrudere il mercurio nei pori e i relativi controlli elettronici, di un dilatometro (costituito dall'assemblaggio di un bulbo ed un capillare vetroso, Fig. 4.25) all'interno del quale viene posto il campione di tufo da analizzare con un elettrodo capacitivo e l'elettronica per misura del volume di mercurio intruso nei pori; il tutto gestito da un microprocessore incorporato e da un computer esterno. L'apparecchio Pascal 440, che lavora a pressioni elevate comprese tra 0,1 e 400 MPa (intervallo di pori investigabile di raggio compreso tra 7500 e 1,8 nm), è dotato di un'autoclave nel quale viene inserito il dilatometro, insieme con un moltiplicatore di pressione.

Questo strumento consente di correlare la porosità e la distribuzione dimensionale dei pori con le caratteristiche di durezza del materiale (gelività, resistenza meccanica, attacco salino, assorbimento capillare, etc).



*Fig. 4.25 - Particolare del dilatometro installato sull'apparecchio Pascal 140.*

#### **4.21 Cristallizzazione dei sali (*Salt Crystallization*)**

Prove tecniche di laboratorio quali la *cristallizzazione dei sali solubili* e i *test di invecchiamento accelerato*, simulano alterazioni e deterioramenti con modalità analoghe a quelle osservabili *in situ*, consentendo di stimare la *durevolezza* di una pietra, con chiari vantaggi ai fini della progettazione di opere nuove, ma anche per le problematiche relative al restauro di manufatti degradati.

Questo *test*, in accordo con la normativa UNI EN 12370:2001, è utilizzato per stabilire la resistenza alla cristallizzazione dei sali di pietre con una porosità aperta maggiore di 5%. La prova, effettuata su provini cubici di 4 cm, prevede l'utilizzo di una soluzione al 14% di solfato di sodio decaidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). La soluzione deve essere usata solo per un ciclo di prova.

I provini essiccati vengono posti in un contenitore di 250 ml e ricoperti con la soluzione di sodio solfato decaidrato fino a  $8 \pm 2$  mm al di sopra della faccia superiore; il contenitore deve essere chiuso per evitare l'evaporazione.

In alternativa, i provini possono essere posti in un unico contenitore purché ci siano almeno 10 mm fra un provino e l'altro e 20 mm fra un provino ed il bordo del contenitore.

I provini vengono lasciati in immersione per 2 h alla temperatura di  $(20\pm 0.5)$  °C. Dopo l'immersione i provini vengono rimossi dalla soluzione ed essiccati in stufa. La stufa deve essere adatta per fornire un'alta percentuale di umidità relativa nei primi stadi dell'essiccamento e per aumentare la temperatura dei provini fino a  $105\pm 5$ °C in non meno di 10 h e non più di 15 h.

L'alta percentuale di umidità relativa iniziale può essere ottenuta ponendo un becker di acqua nella stufa fredda ed accendendola  $30\pm 5$  min prima di inserire i provini.

I provini vengono lasciati in stufa per almeno 16 h e devono quindi venire raffreddati sino a temperatura ambiente per  $2,0\pm 0,5$  h prima di immergerli nuovamente nella soluzione fresca di solfato di sodio. Tutto il ciclo viene ripetuto per 15 volte, a meno che i provini non si rompano prima. Dopo il quindicesimo ciclo i provini vengono estratti dalla stufa e posti in acqua per  $24\pm 1$  h a  $23\pm 5$ °C e quindi risciacquati in acqua corrente; infine vengono pesati dopo essiccamento fino a massa costante.

I risultati sono espressi come differenza di massa relativa  $\Delta M$  (perdita o guadagno in massa) in percentuale della massa secca iniziale  $M_d$  o come numero di cicli necessari per portare a rottura il provino, se il provino è troppo fratturato per essere pesato dopo l'essiccamento finale.

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

$M_f$  è la massa del provino essiccato, dopo 15 cicli, in grammi

$M_{d1}$  è la massa del provino essiccato, prima del primo ciclo, in grammi

$M_d$  è la massa del provino essiccato, in grammi

$\Delta M$  è la differenza relativa di massa prima e dopo la prova (perdita in massa o aumento in massa), espresso in percentuale.

#### **4.22 Test di invecchiamento artificiale (camere climatiche)**

Su un numero significativo di campioni già sottoposti a caratterizzazione fisico-meccanica, sono stati effettuati *test* di invecchiamento artificiale in camere climatiche.

Lo scopo è quello di definire la durevolezza dei materiali in esame valutando la variazione delle principali proprietà fisico-meccaniche dopo un processo d'invecchiamento accelerato al fine di ottenere informazioni utili per le potenziali destinazioni d'uso dei materiali.

Il comportamento dei materiali sottoposti agli agenti atmosferici viene studiato utilizzando tecniche di simulazione nelle camere climatiche, in cui vengono riprodotte le condizioni ambientali (caldo, freddo, umidità), nell'intensità e nei tempi di applicazione desiderati. Possono essere riprodotti cicli climatici naturali per valutare il loro effetto sul campione, ma si possono anche generare condizioni artificiali che permettano di estrapolare effetti a lungo termine, oppure di saggiare i limiti di resistenza di un materiale in condizioni estreme (shock termico, ecc.).

Per l'esecuzione dei *test* di invecchiamento accelerato sono stati adoperati due frigo-termostati dotati di un vano di prova diviso in due sezioni: la cella di prova e la zona di condizionamento, e di un sistema di programmazione di cicli climatici a temperatura e umidità controllate, che hanno consentito di valutare per il dato campione la risposta a questi agenti; entrambe le celle sono poi interfacciate ad un personal computer che funge da sistema di controllo per le due camere climatiche.

I campioni sono stati sottoposti a due *step* di trattamenti da 45 giorni, con tre oscillazioni nell'arco della giornata, simulando pertanto un invecchiamento di circa nove mesi.

#### **4.22.1 Test secco-umido (*Wet-Dry*)**

Per l'invecchiamento di una parte dei campioni di TGN e di IC è stato utilizzato un forno Binder KBF 115 con controllo sia della temperatura che dell'umidità relativa (Figg. 4.26 e 4.27).



*Fig. 4.26 - Forno Binder KBF 115.*



*Fig. 4.27 - Provini di tufo nel vano di prova del forno Binder KBF 115.*

La programmazione di questa camera climatica ha previsto un'oscillazione della temperatura da 25° a 75°C e dell'umidità dal 25 a 85% per tre volte nell'arco delle 24 h

(Fig. 4.28), tale da consentire una corrispondenza tra più alta temperatura e più bassa percentuale di umidità e viceversa.

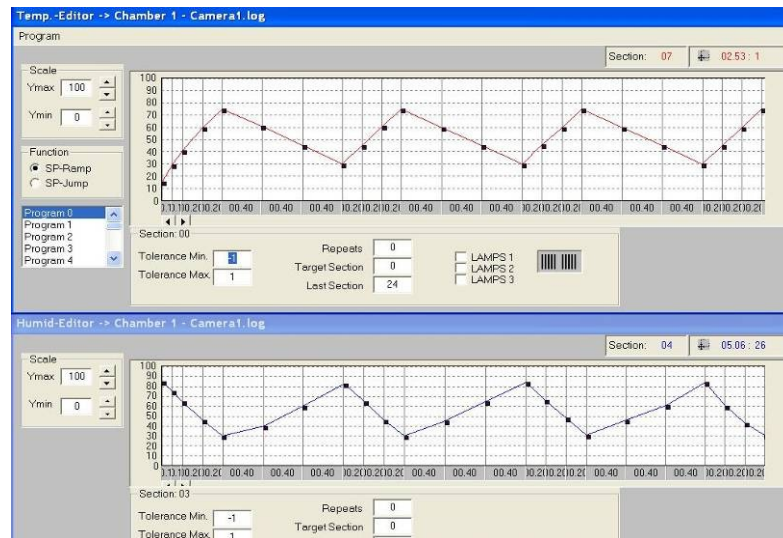


Fig. 4.28 - Scheda di programmazione dei cicli di invecchiamento secco-umido.

#### 4.22.2 Test gelo-disgelo (Freeze-Thaw)

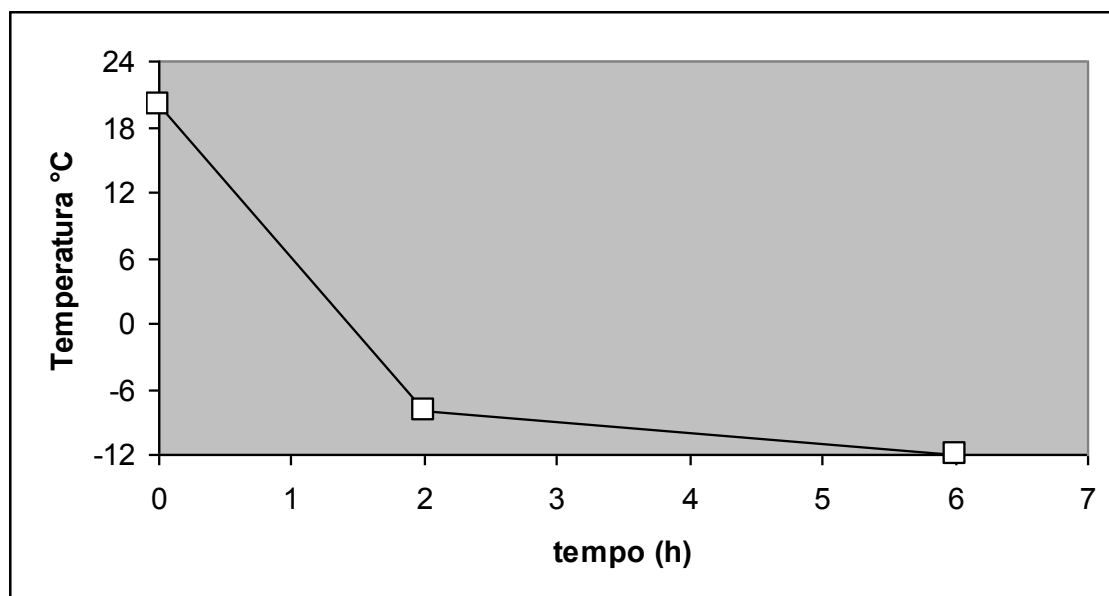
La prova di determinazione della resistenza al gelo, eseguita secondo le indicazioni della norma UNI EN 12371:2003, consente di determinare l'effetto di cicli gelo-disgelo sulle caratteristiche fisico-meccaniche del materiale (porosità aperta, velocità di propagazione del suono, resistenza a compressione uniassiale e assorbimento d'acqua sia per risalita capillare che per imbibizione totale). La pressione provocata dall'aumento di volume dell'acqua entro le fessure di rocce porose e/o fratturate quando questa ghiaccia, determina un processo di disgregazione fisica noto come crioclastismo.

Per questa prova sono stati impiegati campioni cubici ( $7\pm 1$  cm di lato), di cui è stata preventivamente valutata velocità di propagazione del suono, resistenza a compressione uniassiale e assorbimento d'acqua per risalita capillare e per imbibizione totale, e cilindrici (diametro pari a 2,5 cm e altezza  $\leq 3$  cm), di cui è stata preventivamente per ogni litotipo valutata la porosità aperta. Tali provini sono stati quindi immersi in acqua ad almeno 10 mm l'uno dall'altro e 20 mm dai lati del recipiente fino al raggiungimento della saturazione. Ogni ciclo comprende un periodo di gelo di sei ore ed uno di disgelo di almeno sei ore, durante il quale i provini sono reimmersi in acqua.

La programmazione della camera climatica (forno Binder MK 53 a controllo di temperatura con possibilità di lavorare in un intervallo termico da  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Fig. 4.29) ha previsto un'oscillazione della temperatura da  $+20^{\circ}$  a  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 4.30).



*Fig. 4.29- Forno Binder MK 53.*



*Fig. 4.30 - Variazione della temperatura nel corso del test gelo-disgelo all'interno della camera climatica.*



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. Nel caso specifico il regio decreto n. 2232 del 1939 suggerisce un numero di cicli pari a 20.

Il materiale sarà dichiarato non gelivo, se nessuno dei provini durante e dopo i 20 cicli, presenterà screpolature o tracce di lesioni, e la resistenza media a compressione dopo 20 cicli non risulterà inferiore per oltre il 20 per cento a quella degli analoghi provini saturi di acqua e se il peso non risulterà diminuito.

#### **4.23 Trattamenti di conservazione**

##### **Premessa**

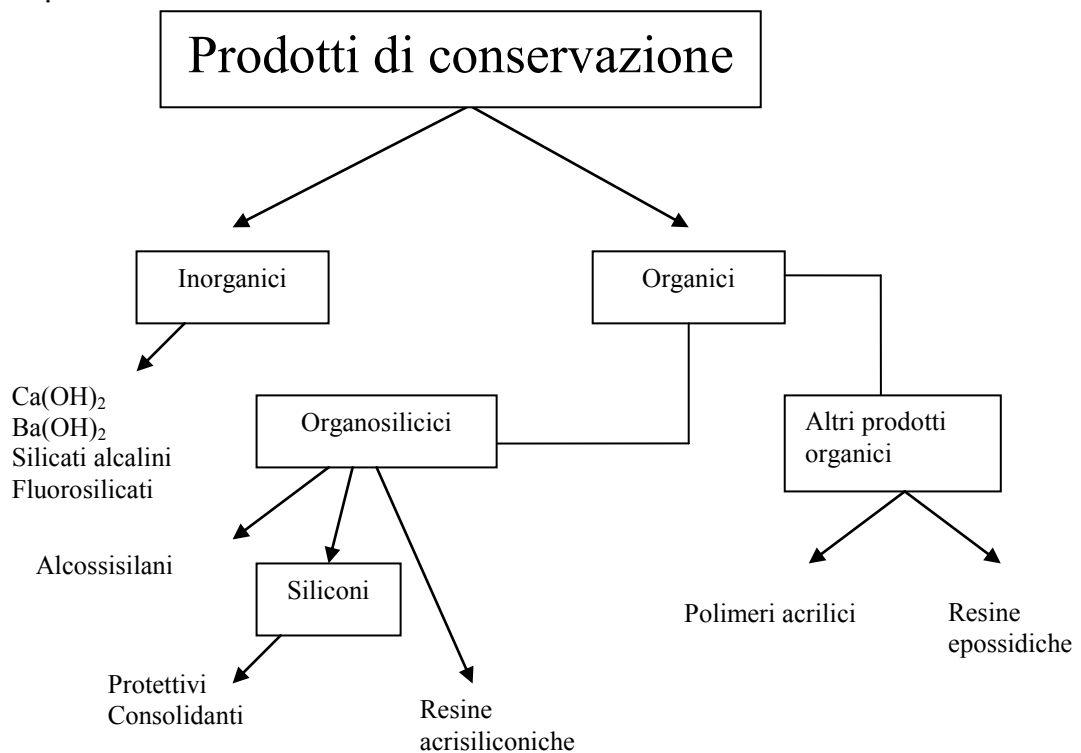
I trattamenti di conservazione applicati alla pietra hanno la finalità di restituire alla stessa le sue caratteristiche originali, modificati per i processi di alterazione, e proteggerla dai fenomeni di degrado ambientale (Galan e Carretero, 1994).

I prodotti di conservazione si possono classificare in consolidanti e protettivi, a seconda della finalità con i quali vengono applicati alla roccia.

I trattamenti di consolidamento hanno come obiettivo quello di aumentare il grado di coesione e la resistenza meccanica della pietra, diminuendo la porosità del materiale, inibendo così l'ingresso di acqua e di sostanze aggressive. Un buon consolidante, affinché risulti efficace, deve avere un'elevata capacità di penetrazione all'interno della pietra.

I trattamenti di protezione (impermeabilizzanti) si applicano alla pietra con l'obiettivo principale di evitare la penetrazione dell'acqua che può insinuarsi all'interno della struttura porosa della pietra (pori intercomunicanti), alterandola, in modo da impedire o limitare fenomeni quali: cristallizzazione dei sali solubili, gelo-disgelo, attacco chimico da parte di inquinanti atmosferici, etc.

I prodotti di conservazione possono essere suddivisi come riportati in Figura 4.31.



*Fig. 4.31 - Prodotti di conservazione utilizzati come consolidanti e/o protettivi.*

**I prodotti inorganici** hanno il vantaggio di avere una composizione relativamente simile a quella della pietra e di non alterarsi con la luce ultravioletta. Tuttavia, hanno l'inconveniente di essere fragili e poco elastici rispetto alle variazioni di temperatura, reagiscono rapidamente sulla superficie, non penetrano facilmente all'interno della pietra, e provocano sottili croste che alla fine tendono a staccarsi. Inoltre i prodotti di reazione danno luogo a macchie sulla superficie della pietra.

I prodotti inorganici più impiegati nei secoli scorsi sono stati l'idrossido calcico e l'idrossido barico, i cui prodotti consolidanti sono carbonato di calcio e carbonato di bario rispettivamente. Per pietre a composizione silicea si sono utilizzati silicati alcalini. Questi prodotti aumentano le caratteristiche meccaniche della pietra, anche se con il tempo tendono a deteriorarsi per le stesse cause di alterazione che affliggono la pietra originale, in quanto non esercitano una protezione nei confronti degli agenti del degrado (Villegas, 1989).

Altri prodotti inorganici molto impiegati sono stati quelli composti da fluoro, fondamentalmente fluorosilicati di Mg e Zn, che tra l'altro hanno creato gravi problemi

di alterazione sulla pietra trattata con gli stessi, dando luogo a distacco di placche e croste, e alla formazione di efflorescenze, patine etc. (Borrelli *et al.*, 1988).

Le pietre trattate con consolidanti inorganici hanno determinato seri problemi in termini di conservazione, favorendo così l'impiego di prodotti organici di gran lunga più efficaci per la conservazione di un qualsiasi manufatto di interesse storico (Domaslowski e Lukaszewicz, 1988; Roselli e Rosati, 1992).

**I prodotti organici** quando si applicano alla pietra formano uno strato adesivo di maggiore o minore spessore, che ricopre i pori della roccia. Di contro, hanno l'inconveniente di possedere proprietà fisiche e chimiche molto diverse dalla pietra. Il loro coefficiente di dilatazione termica è elevato, tale da indurre tensioni tra il prodotto e la pietra in seguito alle variazioni di temperatura. Si alterano facilmente con la luce ultravioletta. Alcuni prodotti organici modificano la riflettenza della superficie trattata, restituendo alla pietra un aspetto brillante. Tuttavia, hanno il vantaggio di modificare le caratteristiche meccaniche della pietra, in quanto la maggior parte di essi hanno proprietà idrorepellenti e elevata capacità di penetrazione.

I composti organici si suddividono in due gruppi, in funzione della presenza o meno di Si nella loro composizione. Questi gruppi sono: prodotti organosilicici e altri polimeri organici.

Un buon prodotto di conservazione deve avere una serie di requisiti:

- Penetrare con facilità;
- Essere di facile applicazione;
- Avere un basso costo;
- Impedire l'accesso di acqua e di soluzioni saline (prodotti idrorepellenti);
- Aumentare la resistenza meccanica del materiale (consolidanti);
- Non modificare il colore né l'aspetto naturale della roccia, ed essere stabile all'azione della luce ultravioletta;
- Avere un coefficiente di dilatazione termica simile a quella della roccia tale da non creare tensione nella stessa;
- Non produrre sottoprodotti nocivi;
- Avere reversibilità;
- Possedere permeabilità all'acqua in fase di vapore (idrorepellenti).

Dopo aver verificato lo stato di alterazione della pietra, è necessario valutare preventivamente l'efficacia di un determinato trattamento conservativo in laboratorio, visto che l'efficacia di un prodotto di conservazione varia a seconda delle condizioni di alterabilità del monumento e del tipo di pietra a cui si applica (Rossi Manaresi, 1976; Sattler e Snethlage, 1990; Valdeòn *et al.*, 1992).

Prima di applicare un prodotto, utile alla conservazione di un manufatto, è necessario realizzare un procedimento di pulitura, eliminando le particelle di polvere, sporcizia, prodotti di alterazione (croste, efflorescenze) etc., che potrebbero obliterare in parte i pori della pietra impedendone la penetrazione del prodotto. E' necessario, ma non sempre possibile, anche estrarre i sali dalla pietra prima dell'applicazione dei trattamenti di conservazione, perché l'efficacia di alcuni prodotti (soprattutto quelli a base di silicone) diminuisce se sono presenti sali all'interno della pietra, i quali ostacolano una distribuzione omogenea del prodotto (Biscontin *et al.*, 1988; Fritsch e Schamberg, 1988). Inoltre, se nella "pietra" persistono condizioni di umidità e/o presenza di sali, i prodotti conservativi e di restauro possono addirittura produrre più danno che effetti benefici, perché possono indurre successivi cicli di cristallizzazione-dissoluzione nella zona limite di penetrazione del prodotto e dar luogo così a forme di esfoliazione o desquamazione e in taluni casi a distacchi nella pietra trattata.

In generale con il trattamento si forma nella pietra un'interfaccia zona trattata/zona non trattata con distinte proprietà fisiche. Nella zona trattata si produce una diminuzione della porosità per azione del prodotto, che inibisce il movimento dell'acqua, mentre nella zona d'interfaccia si accumuleranno i sali presenti all'interno della pietra. Se il trattamento applicato possiede poca capacità di penetrazione, la zona trattata si riduce ad un piccolo strato superficiale, che si distaccherà facilmente in placche con i cicli successivi di cristallizzazione dei sali (Vila, 1988; Villegas e Vale, 1992).

Per valutare l'efficacia di un trattamento in laboratorio è necessario considerare in primo luogo la profondità di penetrazione e le variazioni che detto trattamento provoca sulle proprietà fisiche della roccia (porosità, densità, velocità di propagazione delle onde ultrasoniche, capacità di assorbimento d'acqua, resistenza a compressione, etc.).

Successivamente la pietra trattata deve essere sottoposta, a prove di invecchiamento accelerato che riproducono l'alterabilità più frequente nel monumento, e valutare il comportamento di detti trattamenti mediante un monitoraggio della perdita di peso, alterazione prodotta e variazioni nelle proprietà fisiche (Alessandrini *et al.*,

1988; Valdeòn, 1989; Calleja *et al.*, 1990; De Witte e Bos, 1992; Hammecker *et al.*, 1992).

E' importante ricordare d'altra parte, che non vi è alcun trattamento che duri in eterno; per cui risulta necessario monitorare la loro efficacia *in situ* nel corso degli anni e provvedere tempestivamente qualora lo stesso non risulti essere più efficace.

#### **4.23.1 Applicazione dei prodotti**

Per verificare l'efficacia di trattamenti di conservazione per il TGN, l'IC<sub>gi</sub> e IC<sub>gr</sub>, una parte della ricerca è stata condotta presso il Dipartimento di Cristallografia e Mineralogia dell'Università di Siviglia (Spagna), sotto la guida scientifica del Prof. Emilio Galàn.

Sui materiali non alterati provenienti dalle cave, sono stati applicati in laboratorio due prodotti commerciali: Tegovakon V100 (consolidante), Tegosivin D100 (idrorepellente) e una miscela dei due (consolidante + idrorepellente).

#### **4.23.2 Tegovakon V100**

E' un silicato di etile, consolidante organico, organosilicico. Appartiene al gruppo degli alcossisilani. Sono monomeri che reagiscono con l'acqua per formare silice amorfa o un polisillosano. All'interno della pietra, questo prodotto subisce un processo di idrolisi, cui fa seguito una polimerizzazione che da luogo a prodotto di reazione gel di silice e etanolo come sottoprodotto.

Ha un'elevata capacità di penetrazione che favorisce il consolidamento e la conservazione del materiale. Tale prodotto ha una densità di 0,95 g/cm<sup>3</sup> ed è stato utilizzato direttamente così come fornito dal produttore BASF The Chemical Company.

**Tabella 4.1** - Dati tecnici del consolidante TEGOVAKON V100.

<b>Proprietà fisiche</b>	
Aspetto	Incolore
Densità	Appross. 1,06 g/cm <sup>3</sup>
Contenuto attivo	98,5%
Residuo in gel	>40%
Punto di infiammabilità (DIN 53213)	42 °C
Temperatura di applicazione	da +5 a +30 °C

#### **4.23.3 Tegosivin D100**

E' un polisilossano (silicone). Appartiene al gruppo organosilicico e possiede, grazie alla sua composizione chimica, proprietà prevalentemente di prodotto idrorepellente nei trattamenti di protezione superficiale della pietra. Tale prodotto ha un'elevata capacità di penetrazione, pur essendo un polisilossano; applicato diluito fornisce una prima fase di polimerizzazione che si completa all'interno della pietra.

Il prodotto è stato applicato alla pietra diluendolo con etanolo al 10%, ottenendo con tale diluizione una densità di 0,83 g/cm<sup>3</sup>. I provini trattati con il consolidante sono stati essiccati a temperatura ambiente per una settimana, tempo necessario affinché tale prodotto polimerizzi all'interno della pietra e successivamente pesati per valutare la quantità di prodotto effettivamente penetrato all'interno della pietra. Tale prodotto è stato fornito dal produttore BASF The Chemical Company.

**Tabella 4.1** - Dati tecnici dell'idrorepellente TEGOSIVIN D100.

<b>Proprietà fisiche</b>	
Colore	Giallastro
Densità	Appross. 1,12 g/cm <sup>3</sup>
Contenuto attivo	100%
Viscosità	160-400 mPas
Punto di infiammabilità (DIN 53213)	70 °C
Temperatura di applicazione	da +5 a +35 °C

#### **4.23.4 Valutazione dell'efficacia dei trattamenti in laboratorio**

La valutazione dell'efficacia dei trattamenti in laboratorio è stata realizzata in due fasi:

- a) successivamente all'applicazione dei trattamenti;
- b) dopo aver sottoposto la pietra trattata ai *test* di invecchiamento accelerato.

Nel primo caso, è stata valutata la profondità di penetrazione in ciascun litotipo, le variazioni estetiche (colore e riflettanza) prodotte in seguito ai trattamenti e le modificazioni nelle principali proprietà fisiche.

La capacità di penetrazione dei prodotti è stata determinata su campioni trattati con consolidante (Tegovakon V100), attraverso analisi in microscopia elettronica a scansione (SEM).

Le proprietà fisiche determinate sono state: porosità, densità reale e apparente, assorbimento d'acqua per risalita capillare e per immersione totale, velocità di propagazione delle onde ultrasoniche e resistenza a compressione uniaassiale.

Nel secondo caso sono stati eseguiti: 1) *test* secco-umido, 2) *test* di cristallizzazione dei sali marini per immersione totale.

I trattamenti hanno interessato tutte le facce dei provini (prismatici delle dimensioni 5x5x10 cm, per il *test* di cristallizzazione dei sali marini e 5x5x2 cm per il *test* secco-umido). Il consolidante è stato applicato mediante immersione totale dei

provini per un tempo di 30 minuti mentre l'idrorepellente utilizzando un pennello a rullo in due interventi successivi. I provini sono stati pesati immediatamente dopo, in modo da controllare la quantità di prodotto assorbito per ogni litotipo.

I provini sono stati successivamente essiccati in stufa per un tempo variabile (16÷20 ore) e ad una temperatura non superiore ai 60 °C, tale da non produrre effetti di alterazione nei prodotti organici utilizzati come trattamento.

1) Il *test* secco-umido è stato realizzato per verificare il comportamento dei differenti trattamenti nei confronti dei cambiamenti di umidità e temperatura.

Sono stati realizzati complessivamente 15 cicli, alternando cicli di imbibizione in acqua deionizzata per 2 ore, seguiti da periodi di essiccazione in stufa a 60 °C per 15 ore. Prima di cominciare un nuovo ciclo i provini sono stati condizionati a temperatura ambiente per 2 ore.

2) Per simulare in laboratorio le condizioni ambientali (aerosol salino, ecc.) che riprodussero più fedelmente l'ambiente costiero nel quale è utilizzato il tufo *facciavista*, la soluzione salina utilizzata per questo *test*, è stata scelta sulla base della composizione in ioni di un campione di acqua del golfo di Napoli (Tab. 4.3 e 4.4).

**Tabella 4.3** - Composizione chimica acqua di mare (mg/l).

HCO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
160,9	22390,0	2096,0	12250,0	446,0	1397,0	447,0

**Tabella 4.4** - Composizione chimica di una miscela acqua di mare simulata in laboratorio (g/l).

NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
118,80	46,75	4,80	3,45	12,40	0,89

Il *test* ha previsto un numero complessivo di cicli pari a 15: i provini sono stati immersi nella soluzione salina per 2 ore, successivamente essiccati in stufa a 60 °C per 15 ore e infine condizionati a temperatura ambiente per 2 ore.

Al completamento dei cicli previsti, prima di valutare le principali modificazioni nelle proprietà fisiche, si è proceduto ad eliminare i sali all'interno della pietra mediante lavaggio per immersione in un recipiente con flusso costante di acqua deionizzata per 48 ore.



## 5.1 Caratterizzazione minerologica-petrofisica

### Premessa

In questo capitolo sono di seguito riportate le principali caratteristiche minero-petrografiche e fisico-meccaniche delle tre vulcanoclastiti diffusamente presenti nel costruito della Regione Campania: il Tufo Giallo Napoletano (TGN) e l'Ignimbrite Campana sia nella *facies* gialla (IC<sub>gi</sub>) “zeolitizzata”, che in *facies* grigia (IC<sub>gr</sub>) “feldspatizzata”, mettendone a confronto i risultati.

Nell'ambito della formazione dell'IC<sub>gr</sub> sono state individuate, successivamente alla fase di campionatura effettuata in provincia di Napoli (Vico Equense), due tipologie le quali, anche se difficilmente distinguibili macroscopicamente (struttura e tessitura), esibiscono valori differenti per quanto concerne le principali caratteristiche fisico-volumetriche (Tabella 5.1).

**Tabella 5.1** - Principali caratteristiche fisico-volumetriche delle due tipologie di IC<sub>gr</sub>.

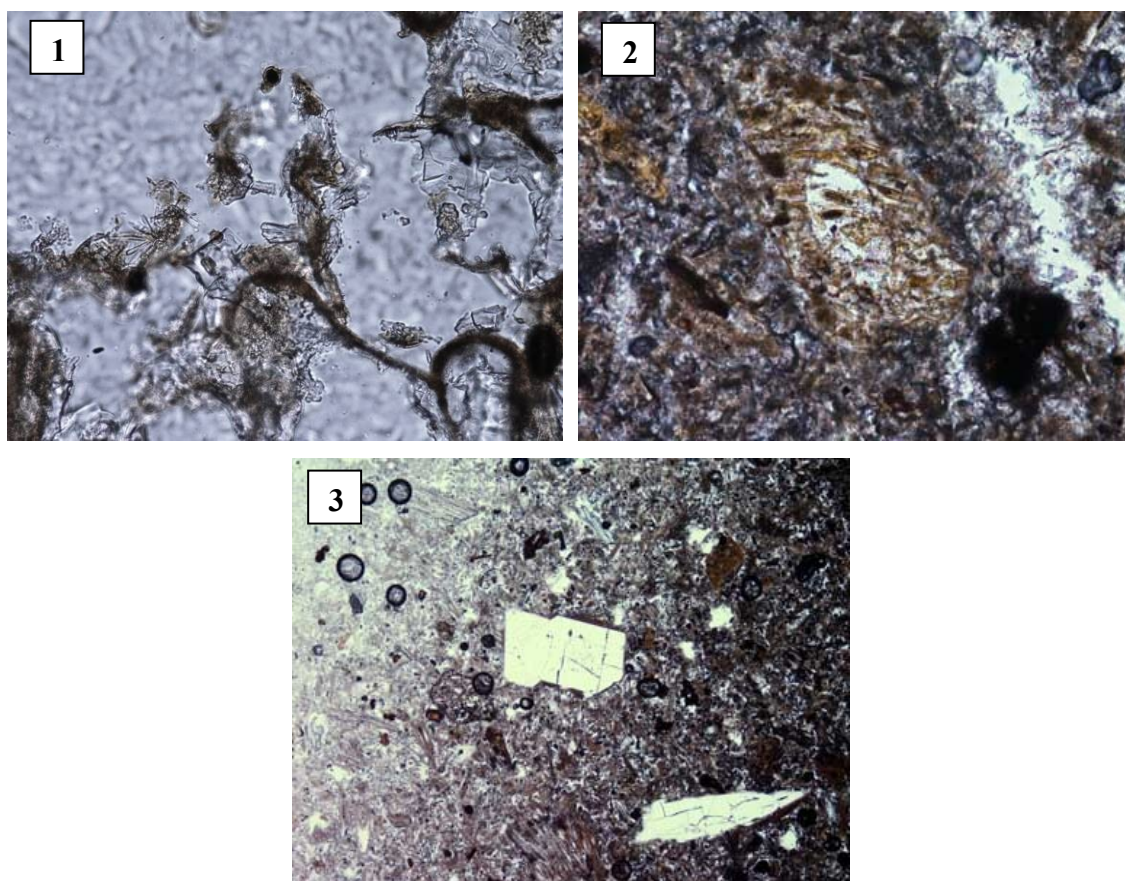
IC <sub>gr</sub>		Densità apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densità reale (g/cm <sup>3</sup> )	Porosità (%)	Velocità ultrasonica (m/s)	Resistenza a compressione (MPa)
<b>tipologia A</b>	<b>media min-max (dev. st.)</b>	<b>1,06</b> 0,98-1,10 (0,03)	<b>2,66</b> 2,65-2,68 (0,01)	<b>60,46</b> 57,50-63,12 (1,78)	<b>1256</b> 1181-1312 (38)	<b>3,44</b> 3,18-3,80 (0,23)
<b>tipologia B</b>	<b>media min-max (dev. st.)</b>	<b>1,18</b> 1,15-1,21 (0,02)	<b>2,62</b> 2,61-2,63 (0,01)	<b>54,72</b> 51,56-57,79 (1,80)	<b>2247</b> 2064-2379 (101)	<b>9,77</b> 7,56-11,68 (1,68)

Ragion per cui si è deciso di completare la caratterizzazione, prendendo in considerazione solo i provini della tipologia B che rappresentano la norma della IC<sub>gr</sub> e i cui valori sono in linea con quelli di altre tipologie di IC<sub>gr</sub>, provenienti dalla provincia di Caserta e ampiamente documentati da Calcaterra *et al.* (2003).

### 5.1.1 Descrizione petrografica

In Figura 5.1 sono mostrate alcune microfotografie in luce polarizzata relative ai tre materiali.

I litotipi investigati sono caratterizzati dalla presenza sia di fasi mineralogiche pirogeniche che di fasi secondarie. Le *facies* zeolitizzate mostrano una matrice cineritica fine con abbondanti pomici, litici e scorie; nella matrice sono riconoscibili: vetro, fenocristalli di feldspato tabulari, cristalli romboedrici di cabasite, ai quali si associano cristalli prismatici di phillipsite e in misura minore, mica biotite e pirosseno. E' evidente l'intensa trasformazione del vetro nelle fasi zeolitiche, phillipsite e cabasite, soprattutto nelle cavità pomicee e ai bordi dei vuoti.



**Fig. 5.1** - Foto 1: microfotografia (400x) con aggregati di phillipsite aciculari per un campione di TGN; Foto 2: microfotografia (400x) con presenza di grosse pomici ai cui bordi è evidente la trasformazione del vetro nelle fasi zeolitiche, per un campione di IC<sub>gi</sub>; Foto 3: microfotografia (400x) con grandi cristalli pirogenici di k-feldspato immersi in una matrice cineritica per un campione di IC<sub>gr</sub>.

L'IC<sub>gr</sub>, invece, contiene cristalli pirogenici di K-feldspato di grandi dimensioni immersi in una matrice cineritica interessata da processi di devetrificazione con abbondante feldspato di genesi secondaria.

### 5.1.2 Composizione mineralogica quali-quantitativa dei materiali

Le analisi diffrattometriche hanno consentito di evidenziare le fasi mineralogiche che costituiscono i litotipi oggetto di studio (Figg 5.2, 5.3 e 5.4).

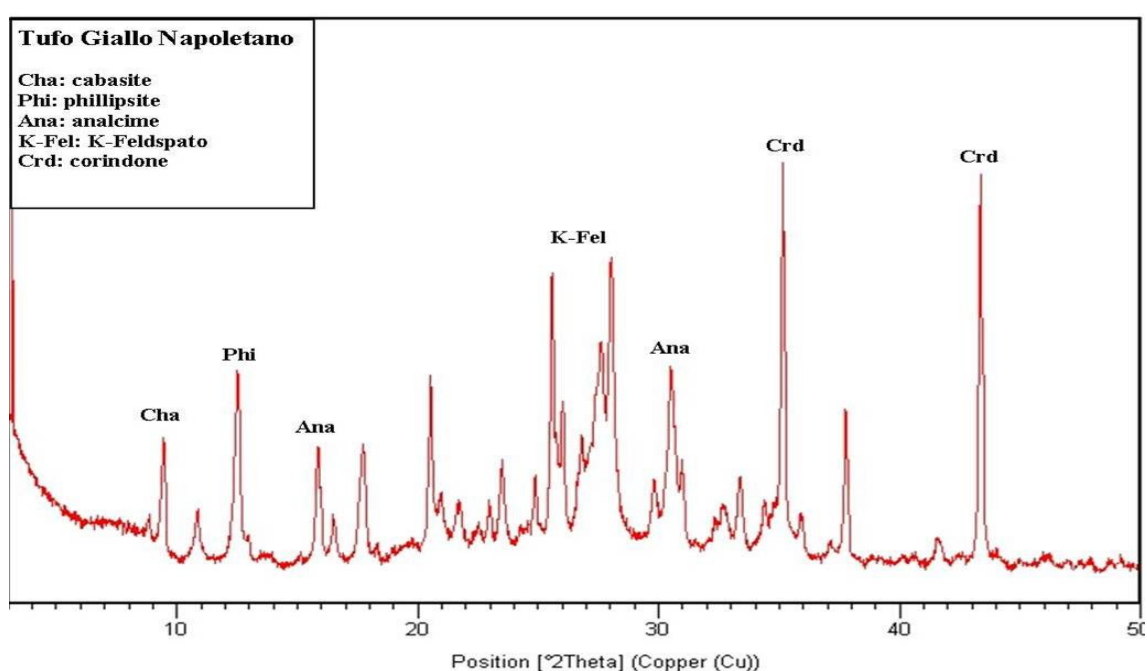


Fig. 5.2 - Diffrattogramma relativo al TGN.

Per i materiali zeolitizzati è possibile riconoscere le fasi costituenti la paragenesi primaria da quelle autigene. Per il TGN e l'IC<sub>gi</sub>, le prime sono rappresentate principalmente da feldspati e subordinatamente da mica biotite e pirosseno, le seconde da zeoliti, in particolare phillipsite, cabasite ed analcime, e subordinatamente da smectite (Figg. 5.2 e 5.3). L'IC<sub>gr</sub> invece, è caratterizzata da una composizione mineralogica a prevalente componente feldspatica e in quantità trascurabili da anfibolo e sodalite (Fig. 5.4).

Le fasi autigene rappresentano il prodotto dei processi secondari che hanno interessato le vulcanoclastiti successivamente alla loro deposizione e che hanno portato,

nel caso del TGN e dell'IC<sub>gi</sub>, alla trasformazione del vetro vulcanico originario in allumosilicati idrati ed alla conseguente litificazione del materiale originariamente incoerente (de' Gennaro *et al.*, 2000b) o in feldspato nel caso dell'IC<sub>gr</sub> (Cappelletti *et al.*, 2003).

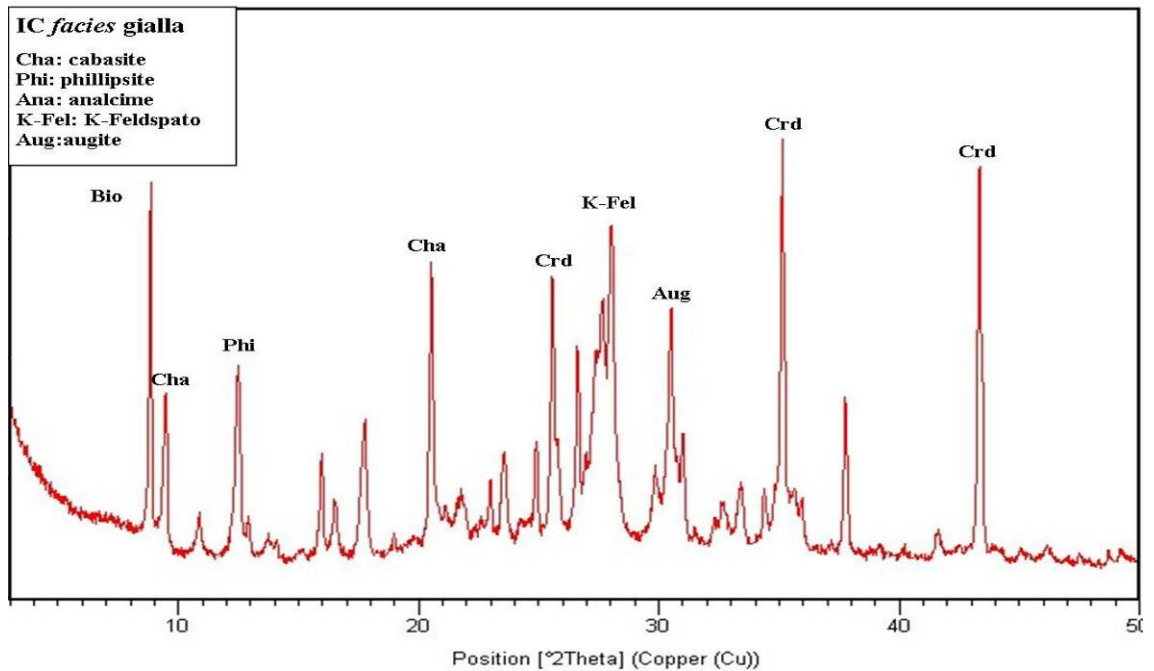


Fig. 5.3 - Diffrattogramma relativo all'IC<sub>gi</sub>.

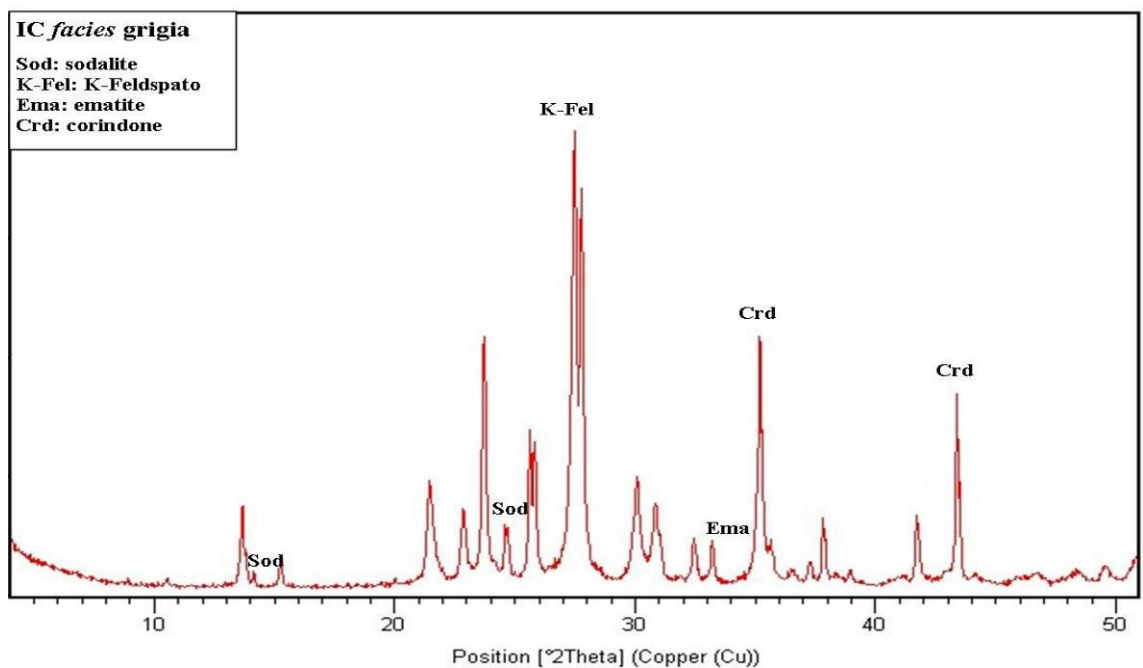


Fig. 5.4 - Diffrattogramma relativo all'IC<sub>gr</sub>.

Sulla base della valutazione quantitativa (Tabella 5.2), eseguita con la metodologia RIR (Chipera e Bish, 1995), utilizzando come standard interno il corindone, risulta che la phillipsite è la zeolite prevalente nel TGN, cui si associano la cabasite e, in percentuali minori ma comunque significative, l'analcime. Nell'IC<sub>gi</sub> i tenori di phillipsite e cabasite sono sostanzialmente equivalenti mentre l'analcime è totalmente assente. In entrambi i materiali è presente la smectite in tenori prossimi al 10%, la frazione non cristallina (amorfo) oscilla tra il 13 ed il 19%, quelle primarie tra il 12 e il 17% per il feldspato e tra 0,5 e 1% per la mica. L'IC<sub>gr</sub> è costituita quasi esclusivamente da feldspato, con tenore >95% in peso e da tracce di biotite. La frazione non cristallina stimata è del 5%.

**Tabella 5.2 - Risultati delle analisi mineralogiche quantitative con metodologia RIR.**

%	Smectite	Biotite	Feldspato	Phillipsite	Chabazite	Analcime	TOT.	Amorfo*
<b>TGN</b>	12±2	tr	12±2	36±1	19±1	7	87±3	13
<b>IC<sub>gi</sub></b>	8±1	1	17±1	30±1	25±2	-	81±3	19
<b>IC<sub>gr</sub></b>	-	tr	95±12	-	-	-	95±12	5

\*Calcolato per differenza. tr = tracce.

### 5.1.3 Analisi chimiche

In Tabella 5.3 si riportano le analisi chimiche relative ai materiali studiati.

Le vulcanoclastiti campane esibiscono un contenuto in SiO<sub>2</sub> compreso tra il 53 e il 62% in peso ed elevati tenori in K<sub>2</sub>O (da 6,46 a 7,38%); sono caratterizzate da abbondanti quantità di vetro vulcanico di tipo trachitico, che, nel caso del TGN e del IC<sub>gi</sub>, ne favorisce la trasformazione in zeoliti di tipo "intermedio" (Gottardi, 1978), quali phillipsite e cabasite, e in K-feldspato nel caso dell'IC<sub>gr</sub> (de' Gennaro *et al.*, 2000b; Cappelletti *et al.*, 2003).

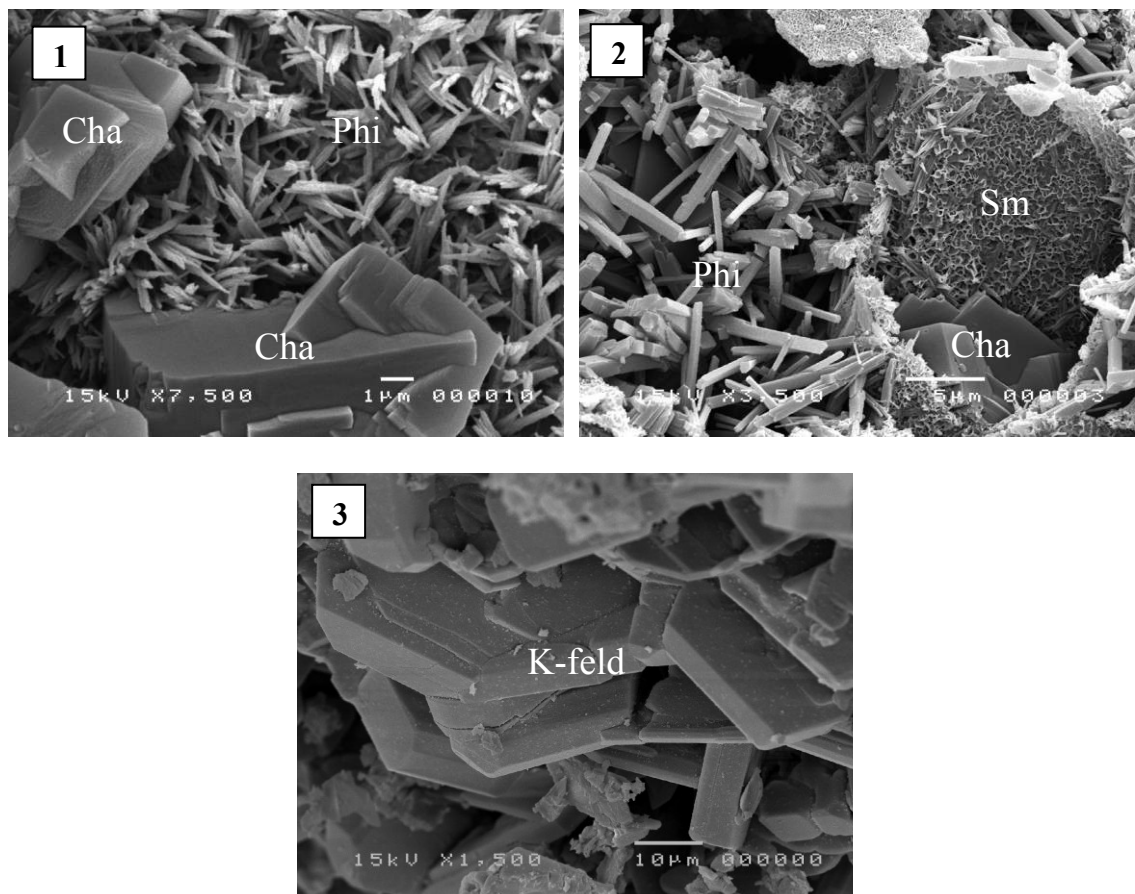
**Tabella 5.3 - Risultati delle analisi chimiche.**

%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	TOT.
<b>TGN</b>	53,43	0,42	14,39	4,09	0,15	1,02	3,26	1,54	7,17	0,10	14,00	99,57
<b>IC<sub>gi</sub></b>	54,85	0,47	15,10	4,24	0,15	1,03	5,13	1,09	6,46	0,11	12,00	100,63
<b>IC<sub>gr</sub></b>	62,76	0,45	17,55	3,68	0,20	0,59	2,17	4,92	7,38	0,07	0,70	100,47

#### 5.1.4 Osservazioni al S.E.M.

Dall'osservazione eseguita al microscopio elettronico a scansione si evidenzia, per i campioni di TGN e IC<sub>gi</sub>, la presenza di cristalli di phillipsite dal tipico habitus prismatico allungato di dimensione di pochi micron in associazione a cristalli di cabasite romboedrici, pseudocubici, geminati per compenetrazione (Fig. 5.5; foto 1 e 2).

Sono presenti inoltre concrescimenti di fasi argillose quali smectiti, principalmente sulle pareti e ai bordi delle pomici, le quali pur preservando la struttura vetrosa, risultano essere completamente sostituite da minerali di neoformazione (Fig. 5.5; foto 2).

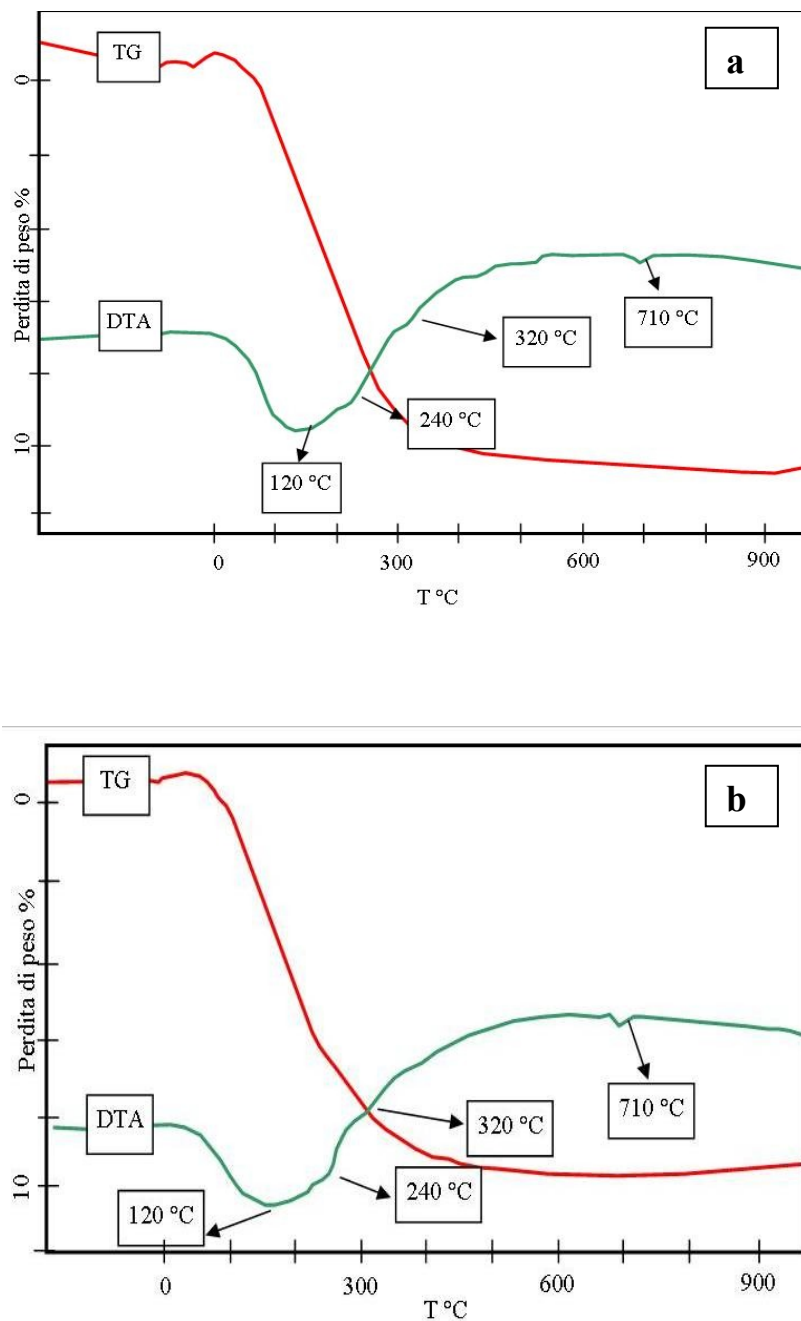


**Fig. 5.5** - Foto 1: Aggregati di cristalli di phillipsite ad habitus prismatico e cristalli di cabasite romboedrica per un campione di TGN; Foto 2: cristalli di phillipsite associati a smectite e cabasite dal tipico habitus romboedrico per un campione di IC<sub>gi</sub>; Foto 3: cristalli di K-feldspato dal tipico habitus tabulare per un campione di IC<sub>gr</sub>.

Per l'IC<sub>gr</sub> è evidente un fitto reticolo di cristalli di K-feldspato dal tipico habitus tabulare (Fig. 5.5; foto 3).

### 5.1.5 Analisi termiche

In Figura 5.6 vengono confrontati i grafici relativi alle analisi termiche (curve TG e DTA ) dei campioni esaminati.



**Fig. 5.6** - Curve TG e DTA per il TGN (a) e per l'IC<sub>gi</sub> (b).

La curva dell'analisi termica differenziale del TGN (Fig. 5.6a) è caratterizzata da un ampio effetto endotermico che culmina a circa 120°C, seguito da altri due picchi appena percettibili con una temperatura di picco di, rispettivamente, circa 240°C e 320°C. Tutti i minimi termici si riferiscono alla perdita d'acqua dalla zeolite. Tale perdita, stimata in termogravimetria in circa il 12%, si verifica in momenti distinti: inizialmente viene ceduta la gran parte delle molecole d'acqua presenti nella struttura, mentre a temperatura più alta vengono perse quelle legate più fortemente. Tale comportamento può essere messo in relazione con la presenza del Ca e del K (de' Gennaro *et al.*, 1982a). Inoltre è presente un altro minimo termico, poco accentuato, a circa 710°C attribuibile alla deossidrilazione della smectite.

La curva DTA dell'analisi termica della IC<sub>gi</sub> (Fig. 5.6b) è analoga a quella del TGN ed è caratterizzata da un picco endotermico molto netto e profondo che culmina intorno ai 120-130°C, che testimonia della perdita della gran parte delle molecole d'acqua dalla struttura. Il resto dell'acqua viene perso a temperatura maggiore (picchi endotermici poco accentuati a circa 240°C e 320°C). Anche in questo caso è visibile un lieve picco endotermico a circa 710-720°C relativo alla perdita di ioni ossidrilici della smectite. La perdita in peso totale in questo caso è pari al 10%.

## **5.2 Caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali studiati**

### **5.2.1 Analisi d'immagine dei materiali studiati**

In Tabella 5.4 sono riportati i risultati dell'analisi d'immagine ottenuti attraverso l'ausilio del software Leica QWin. In particolare è stata realizzata una “maglia” di punti rappresentativi ai fini del “conteggio” del numero di fasi presenti (pomici, litici e matrice) per ogni faccia dei provini investigati. Al fine di verificare le possibili correlazioni fra tessitura del materiale e parametri petrofisici (densità apparente, porosità e UCS), sono stati selezionate due tipologie di Tufo Giallo Napoletano provenienti da due diversi affioramenti della provincia di Napoli: i campioni TG tipo A provengono dalla cava Liccarbblock di Quarto, mentre quelli SAV 6 dalla cava Savanelli sita in Marano (Fig. 5.7).

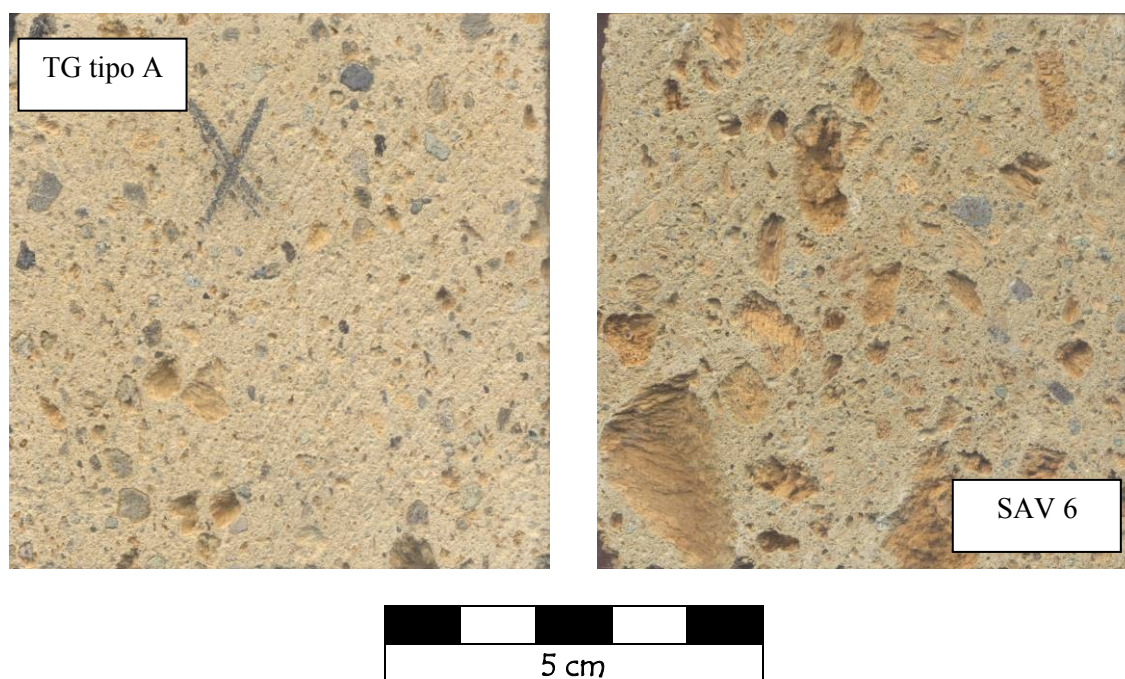


**Tabella 5.4** - Percentuali di pomici, vuoti, litici e matrice presenti per ogni singolo campione investigato.

<b>Materiale: TGN</b>	<b>Pomici (%)*</b>	<b>Vuoti (%)*</b>	<b>Litici (%)*</b>	<b>Matrice (%)*</b>
<b>TG tipo A (provino 1)</b>	22,69	7,78	6,13	63,41
<b>TG tipo A (provino 2)</b>	15,39	6,69	8,19	69,74
<b>TG tipo A (provino 3)</b>	21,37	6,33	5,48	66,63
<b>SAV 6 (provino 1)</b>	29,26	13,22	6,20	51,32
<b>SAV 6 (provino 2)</b>	26,09	16,02	5,72	52,17
<b>SAV 6 (provino 3)</b>	22,70	12,41	6,52	58,37

\* media dei valori misurati sulle 6 facce di ogni provino.

I dati di Tabella 5.4 consentono di valutare il contributo dei diversi costituenti tessiturali del TGN, quali pomici, litici e matrice, espressi in termini di percentuali relative.



**Fig. 5.7** - Immagini delle facce di provini cubici delle due tipologie di TGN (a sinistra TG tipo A; a destra SAV 6).

Dalla valutazione quantitativa mineralogica in diffrazione ai raggi X (Tabella 5.5) si evince come i provini presentino sostanziali differenze: il campione TG tipo A mostra

la phillipsite prevalente (circa 35% in peso), seguita dal feldspato (23%), a cui si associa cabasite (14%) e percentuali più basse di analcime (circa il 6%). Il tufo di cava Savanelli SAV 6 esibisce invece un elevato tenore di feldspato (circa 60% in peso) e l'analcime come zeolite prevalente (intorno al 19%) a cui si associano percentuali minori di phillipsite e cabasite.

**Tabella 5.5 - Risultati delle analisi mineralogiche quantitative di due tipologie differenti di TGN.**

%	Smectite	Biotite	Feldspato	Phillipsite	Chabazite	Analcime	TOT.	Amorfo*
<b>TG tipo A</b>	6±1	-	23±3	35±1	14±1	6	84±4	16
<b>SAV 6</b>	4	1	59±7	12±1	4	19±1	99±8	1

\*Calcolato per differenza.

La tabella 5.6 riporta invece alcune caratteristiche fisico-volumetriche determinate per le due tipologie di TGN, dalla quale si evince che il tufo proveniente da Marano (SAV 6) ha densità apparente ( $1,02 \text{ g/cm}^3$ ) inferiore a quella di TG tipo A ( $1,16 \text{ g/cm}^3$ ), porosità più elevata (57,79% rispetto a 48,43%) e valori della resistenza a compressione più bassi (3MPa e 4,78MPa).

**Tabella 5.6 - Principali caratteristiche fisico-volumetriche delle due tipologie di TGN.**

Provinci TGN		Densità apparente ( $\text{g/cm}^3$ )	Densità reale ( $\text{g/cm}^3$ )	Porosità (%)	Resistenza a compressione (MPa)
<b>TG tipo A</b>	<b>media</b> min-max (dev. st.)	<b>1,16</b> 1,10-1,21 (0,02)	<b>2,25</b> 2,24-2,27 (0,01)	<b>48,43</b> 46,60-51,23 (1,02)	<b>4,78</b> 4,02-5,51 (0,68)
<b>SAV 6</b>	<b>media</b> min-max (dev. st.)	<b>1,02</b> 0,94-1,11 (0,04)	<b>2,42</b> 2,25-2,46 (0,04)	<b>57,79</b> 54,92-61,44 (2,00)	<b>3,00</b> 1,28-4,40 (1,28)

Per meglio comprendere le relazioni esistenti tra tessitura macroscopica dei provini con i principali parametri petrofisici, sono stati messi a confronto i dati medi dell'analisi di immagine di ogni singolo provino con quelli di densità apparente, porosità e resistenza a compressione uniassiale (Tabella 5.7).

**Tabella 5.7 - Percentuali di pomici, vuoti, litici e matrice correlati con alcuni parametri petrofisici.**

<b>Provini TGN</b>	<b>pomici (%)</b>	<b>vuoti (%)</b>	<b>litici (%)</b>	<b>matrice (%)</b>	<b>Densità apparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosità (%)</b>	<b>UCS (MPa)</b>
<b>TG tipo A</b>	19,82	6,93	6,60	66,59	1,16	48,43	4,78
<b>SAV 6</b>	26,02	13,88	6,15	53,95	1,02	57,79	3,00

I risultati ottenuti mostrano in maniera chiara come sia possibile correlare il contenuto in pomici, litici e matrice con i valori ottenuti dalla caratterizzazione fisico-meccanica delle vulcanoclastiti campane.

In particolare, è chiaramente apprezzabile che la porosità più elevata del tufo SAV6 sia da mettere in relazione al dato estrapolato dall'analisi di immagine, ossia ad un più alto contenuto in pomici e vuoti. Di contro, la densità apparente del tufo TG tipo A più alta, è da correlare al maggior contenuto in matrice.

Il differente comportamento dei due tufi alla sollecitazione indotta dalla prova di resistenza a compressione uniassiale infine deve essere messa in relazione al differente tenore in zeoliti (55% per TG tipo A e 35% per SAV6) che costituiscono la fase cementante del TGN (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991), ma un contributo non trascurabile può essere ascritto anche al rapporto matrice/pomici+vuoti, più favorevole nel tufo TG tipo A.

### **5.2.2 Densità apparente e densità reale**

In Tabella 5.8 si riportano i valori della densità apparente ( $\gamma_d$ ) e reale ( $\gamma_s$ ), valutate su un numero significativo di provini (8) tenuto conto dell'eterogeneità dei materiali in studio.

**Tabella 5.8** - Risultati delle determinazioni della densità apparente e della densità reale.

Campioni	N° provini	$\gamma_d$ (g/cm <sup>3</sup> )				$\gamma_s$ (g/cm <sup>3</sup> )			
		media	max.	min.	dev. st. pop.	media	max.	min.	dev. st. pop.
<b>TGN</b>	8	<b>1,11</b>	1,16	1,02	0,04	<b>2,26</b>	2,28	2,24	0,01
<b>IC<sub>gi</sub></b>	8	<b>1,12</b>	1,19	1,02	0,05	<b>2,32</b>	2,34	2,31	0,01
<b>IC<sub>gr</sub></b>	8	<b>1,18</b>	1,21	1,15	0,02	<b>2,62</b>	2,63	2,61	0,01

La densità apparente ( $\gamma_d$ ) o peso specifico apparente, per i campioni testati, varia in un intervallo compreso tra 1,02 e 1,16 g/cm<sup>3</sup> per il TGN e tra 1,02 e 1,19 g/cm<sup>3</sup> per l'IC<sub>gi</sub>. L'IC<sub>gr</sub> mostra invece valori compresi tra 1,15 e 1,21 g/m<sup>3</sup>. Gli ampi *range* misurati sono ancora da mettere in relazione alla eterogeneità dei tufi in termini di variabilità puntuale nel tenore dei principali costituenti quali cristalli, litici, pomici, scorie. I valori medi più alti per l'IC<sub>gr</sub> sono da ricondurre alla minore presenza di pomici al suo interno e conseguentemente alla maggiore quantità di matrice.

La densità reale ( $\gamma_s$ ) o peso specifico reale varia entro limiti più ristretti per tutti i materiali: il TGN (2,24 e 2,28 g/m<sup>3</sup>), l'IC<sub>gi</sub> (2,31 e 2,34 g/m<sup>3</sup>) e l'IC<sub>gr</sub> (2,61 e 2,63 g/m<sup>3</sup>). La bassa dispersione del  $\gamma_s$  per tutti i materiali è da imputare al fatto che tale parametro è funzione del solo peso specifico dei costituenti. I valori medi leggermente più alti per l'IC<sub>gr</sub> sono verosimilmente da ricondurre alla totale assenza di zeolite, fase a basso peso specifico, e all'abbondante contenuto di feldspato (Tabella 5.2), che al contrario possiede un più alto peso specifico.

### 5.2.3 Porosità

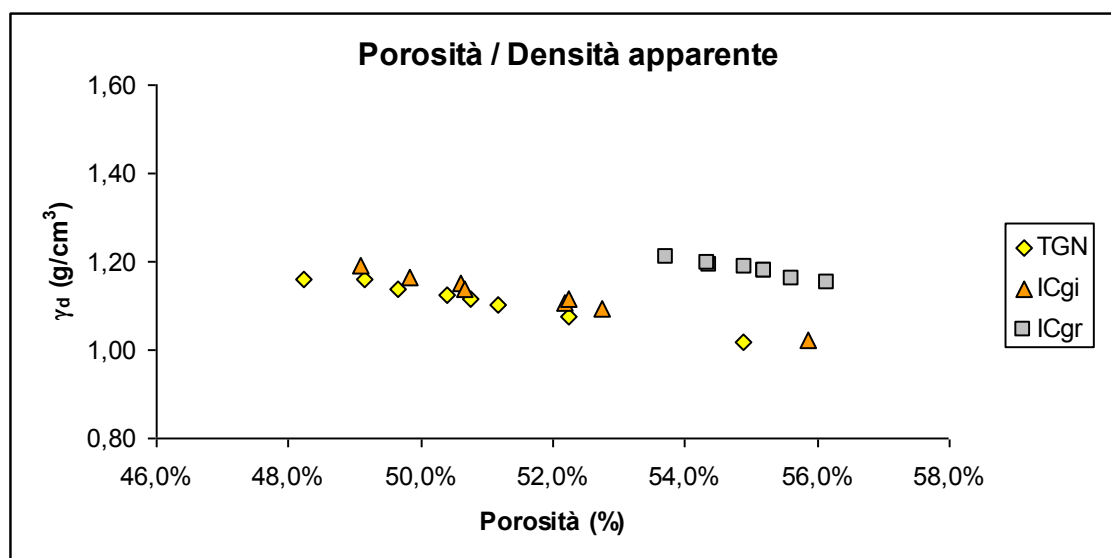
In Tabella 5.9 sono riportati il numero di provini, il valore medio, il valore massimo e minimo, nonché la deviazione standard della porosità aperta totale (n), misurata su provini cilindrici. Anche in questo caso le determinazioni sono state eseguite su 8 provini per minimizzare gli effetti della eterogeneità del materiale.

**Tabella 5.9 - Risultati delle determinazioni di porosità.**

Campioni	N° provini	n (%)			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
TGN	8	50,8	54,9	48,2	2
IC <sub>gi</sub>	8	51,7	55,9	49,1	2
IC <sub>gr</sub>	8	54,9	56,2	53,7	0,7

La porosità totale aperta per i materiali è prossima o maggiore del 50% (TGN: 48,2-54,9%; IC<sub>gi</sub>: 49,1-55,9%; IC<sub>gr</sub>: 53,7-56,2%). Ancora una volta la variabilità del dato sembra essere condizionata prevalentemente dall'eterogeneità dei materiali mentre gli alti valori sono invece da mettere in relazione alla particolare struttura e tessitura delle rocce, caratterizzate dalla presenza di pomici, talora anche di dimensioni centimetriche, immerse in una matrice cineritica profondamente alterata.

Il diagramma di Figura 5.8 mostra la stretta relazione inversa tra il peso specifico apparente e la porosità.



**Fig. 5.8 - Il diagramma evidenzia la stretta correlazione tra la porosità e la densità apparente.**

I risultati delle indagini in porosimetria a mercurio sono riportati in Tabella 5.10.

**Tabella 5.10** - Principali parametri determinati con la tecnica di porosimetria a mercurio.

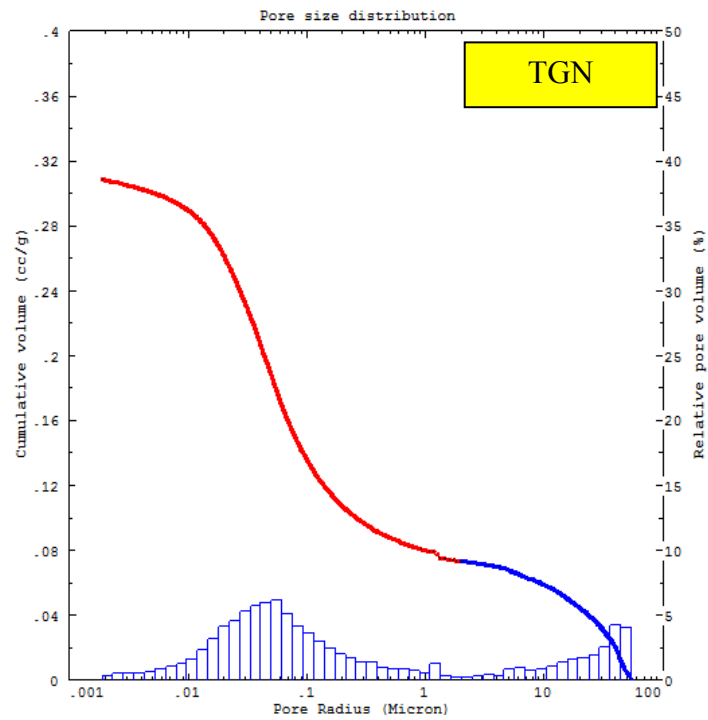
	<b>Raggio medio dei pori (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosità totale (%)</b>	<b>Densità apparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Densità reale (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Superficie specifica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
<b>TGN</b>	0,055	40,69	1,32	2,22	18,97
<b>IC<sub>gi</sub></b>	0,787	45,03	1,35	2,46	9,60
<b>IC<sub>gr</sub></b>	7,768	55,18	1,15	2,56	0,64

Le misure eseguite con questa tecnica, che permette di investigare il *range* dei macro e dei mesopori, hanno messo in evidenza marcate differenze tra i materiali relativamente alla distribuzione dei pori, superficie specifica totale e raggio medio dei pori (Fig. 5.9).

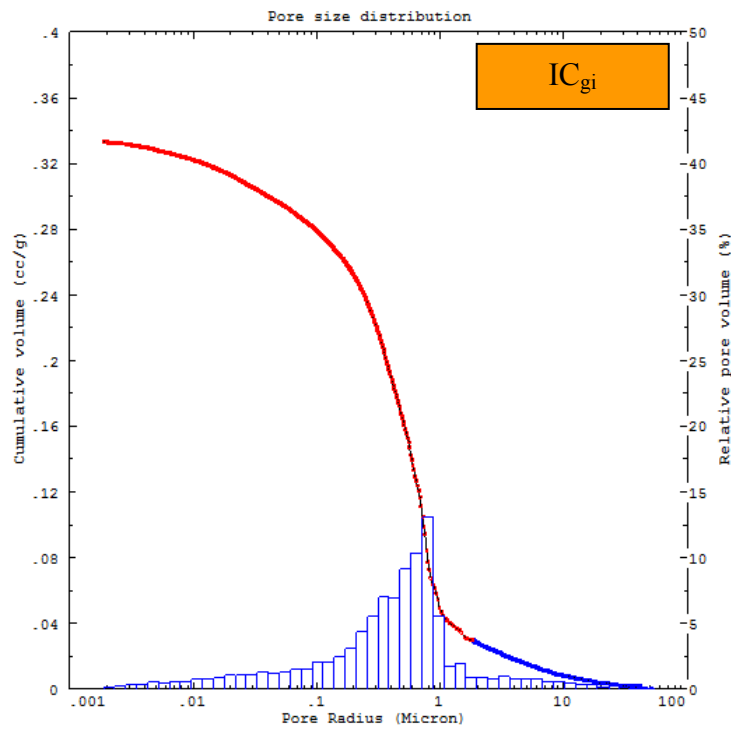
Il TGN (Fig. 5.9a) presenta una distribuzione bimodale di dimensione di pori (Colella *et al.*, 2009): la prima, meno abbondante, caratterizzata da pori di dimensioni maggiori ( $> 2\mu\text{m}$ ) che ricadono nel campo dei macropori, la seconda, più abbondante, con pori di dimensioni minute ( $0,01\div 1\mu\text{m}$ ) in un intervallo dimensionale a cavallo tra il campo dei mesopori e quello dei macropori.

L'IC<sub>gi</sub>, al contrario è caratterizzata da una distribuzione unimodale dei pori (Colella *et al.*, 2009), ricadenti nella classe dei macropori ( $0,1\div 1\mu\text{m}$ ) (Fig. 5.9b) e da una ridotta percentuale di pori nel campo di pertinenza dei mesopori.

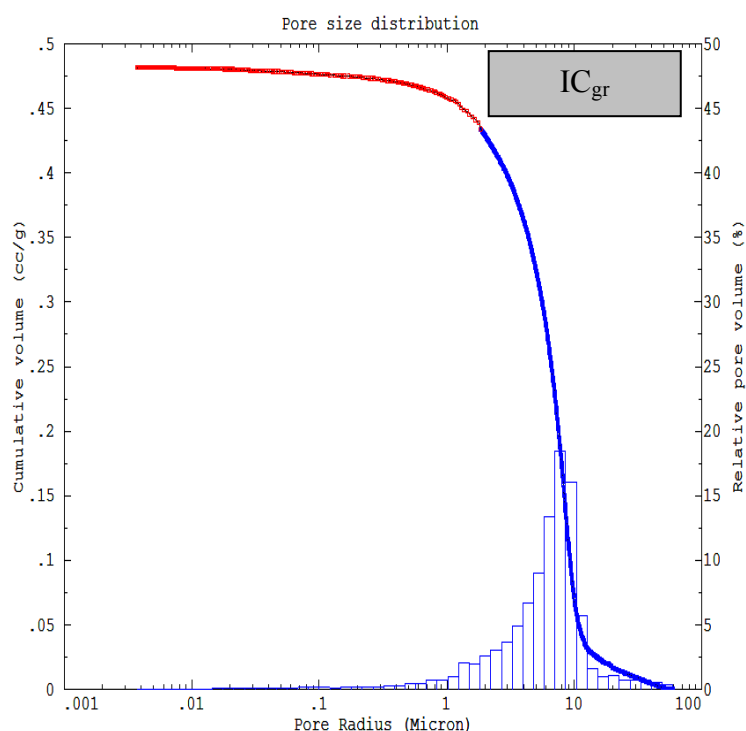
L'IC<sub>gr</sub> è anch'essa caratterizzata da un'unica famiglia di pori, ma in un intervallo di dimensioni maggiori della IC<sub>gi</sub> ( $1\div 20\mu\text{m}$ ) che si distribuiscono nella classe dei macropori (Fig. 5.9c).



**Fig. 5.9a** - Distribuzione del raggio medio dei pori per un campione di TGN (Colella et al., 2009).



**Fig. 5.9b** - Distribuzione del raggio medio dei pori per un campione di IC<sub>gi</sub> (Colella et al., 2009).



**Fig. 5.9c** - Distribuzione del raggio medio dei pori per un campione di  $IC_{gr}$ .

Per quanto concerne il raggio medio dei pori, si può osservare che quello del TGN ( $\sim 0,06 \mu\text{m}$ ) risulta essere di un ordine di grandezza più piccolo di quello dell' $IC_{gi}$  ( $\sim 0,8 \mu\text{m}$ ) e quest'ultimo, a sua volta, è di un ordine di grandezza inferiore a quello dell' $IC_{gr}$  ( $\sim 7,8 \mu\text{m}$ ).

Tali distribuzioni influenzano significativamente sia i valori della superficie specifica totale, che risulta essere più alta nel TGN ( $\sim 19\text{m}^2/\text{g}$ ) rispetto all' $IC_{gi}$  ( $\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ) e all' $IC_{gr}$  ( $\sim 1\text{m}^2/\text{g}$ ).

E' evidente la stretta relazione di tali parametri con il tipo ed il tenore di minerali autigeni. Le *facies* zeolitizzate,  $IC_{gi}$  e ancor più il TGN a maggior contenuto di zeoliti, mostrano raggi medi dei pori più piccoli ed una distribuzione dimensionale verso i mesopori; l' $IC_{gr}$  invece, profondamente feldspatizzata, mostra un raggio medio dei pori uno o due ordini di grandezza maggiore ed una distribuzione dimensionale francamente spostata verso i macropori.

Da notare infine che mentre la densità reale determinata con la tecnica di porosimetria a mercurio sia sostanzialmente confrontabile con quella ottenuta con il picnometro a He, quella apparente scarta invece in maniera significativa, almeno per quanto riguarda i tufi zeolitizzati ( $1,32 \rightarrow 1,11$  per il TGN;  $1,35 \rightarrow 1,12$  per l' $IC_{gi}$ ),



condizione quest'ultima che non sembra interessare l' $IC_{gr}$  che mostra valori sostanzialmente simili (1,15→1,18). Tale discrepanza è spiegabile considerando che il valore di  $\gamma_d$  ottenuto con il picnometro a He tiene conto anche del contributo dei pori di dimensioni maggiori (ultramacropori) che nel complesso riducono i valori della densità apparente dei materiali zeolitizzati.

#### 5.2.4 Risalita capillare e imbibizione per immersione totale

I *test* di assorbimento d'acqua per risalita capillare vengono ampiamente usati per caratterizzare i materiali lapidei, in quanto forniscono utili informazioni sulla struttura porosa e sulla permeabilità all'acqua. I risultati delle prove sono riportati in Tabella 5.11 dove sono indicati, per i materiali e per tutti i provini analizzati, il valore medio, il valore massimo e minimo, nonché la deviazione standard del coefficiente di risalita capillare (CA), indicativo delle modalità di assorbimento. Il diagramma rappresentativo di tale prova riporta in ordinate la quantità d'acqua assorbita riferita all'unità di area e in ascisse la radice quadrata del tempo. Con questo tipo di rappresentazione (Fig. 5.10) la cinetica di imbibizione per capillarità mostra due porzioni: la prima parte definisce l'assorbimento d'acqua, mentre la seconda definisce la saturazione. La pendenza della curva durante l'assorbimento d'acqua definisce il coefficiente di assorbimento capillare, CA.

*Tabella 5.11 - Risultati delle prove di risalita capillare.*

Campioni	N° provini	Coefficiente di risalita capillare CA ( $g/cm^2 \cdot s^{0,5}$ )			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
<b>TGN</b>	6	<b>0,030</b>	0,036	0,019	0,006
<b><math>IC_{gi}</math></b>	6	<b>0,014</b>	0,015	0,012	0,001
<b><math>IC_{gr}</math></b>	4	<b>0,165</b>	0,169	0,160	0,003

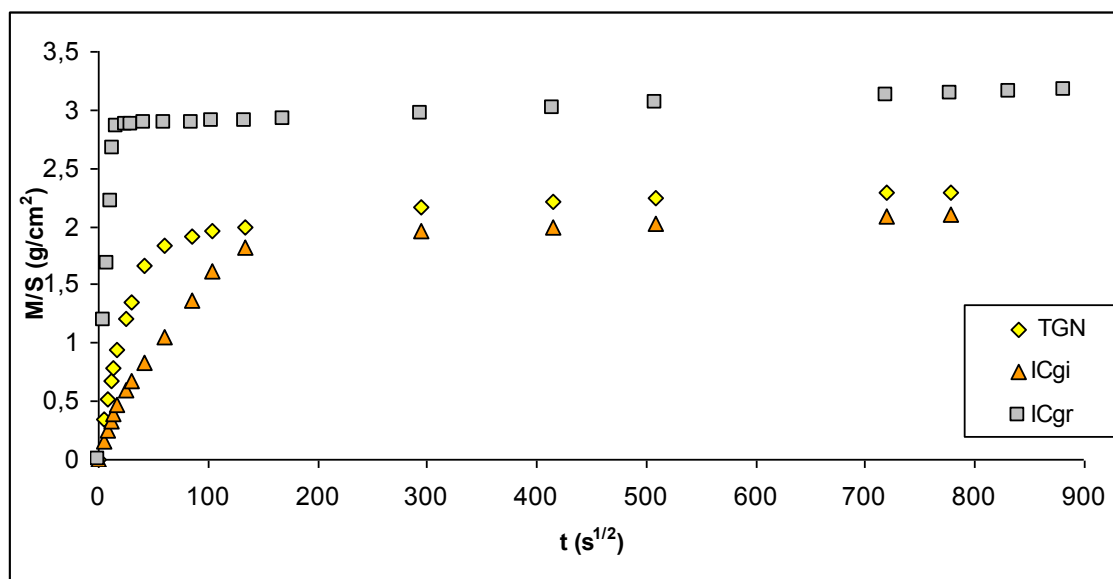


Fig. 5.10 - Media dei valori di risalita capillare.

I risultati di questo *test* confermano una sostanziale omogeneità di comportamento dei litotipi zeolitizzati, TGN e IC<sub>gi</sub>, essendo i loro valori medi pari rispettivamente a  $3$  e  $1,4 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$ . L'assorbimento d'acqua si completa entro i primi  $60 \text{ s}^{1/2}$  per il TGN ed entro  $134 \text{ s}^{1/2}$ , che va lentamente a completamento a circa  $800 \text{ s}^{1/2}$  per i campioni esaminati di entrambe le tipologie. L'IC<sub>gr</sub> mostra una cinetica di imbibizione molto più rapida con  $16,5 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$  di CA, tale che l'assorbimento si completa entro i primi  $24 \text{ s}^{1/2}$  e con un aumento lieve fino a  $1200 \text{ s}^{1/2}$ . Le curve evidenziano per tutti i materiali un primo tratto della curva a pendenza molto elevata, a cui si associa un alto valore di CA (Tabella 5.10), verosimilmente per l'esistenza di un reticolo di pori intercomunicanti tra loro, che facilita la penetrazione dell'acqua.

Analogamente le prove di assorbimento d'acqua per immersione totale hanno messo in evidenza, per tutti i materiali, una elevata attitudine ad assorbire acqua, come evidenziato dai valori del CI (Tabella 5.12).

Tabella 5.12 - Risultati delle prove di immersione totale.

Campioni	N° provini	Coefficiente di imbibizione CI (%)				Coefficiente di saturazione CS (%)
		media	max.	min.	dev. st. pop.	Media
TGN	5	32,66	35,48	30,01	2,23	64,29
IC <sub>gi</sub>	5	29,52	30,36	28,49	0,66	57,10
IC <sub>gr</sub>	5	38,81	39,32	38,17	0,44	70,95

Questi dati possono essere meglio interpretati osservando il grafico di Figura 5.11 dove è stata riportata la media delle curve di assorbimento d'acqua per immersione totale dei singoli campioni in funzione del tempo.

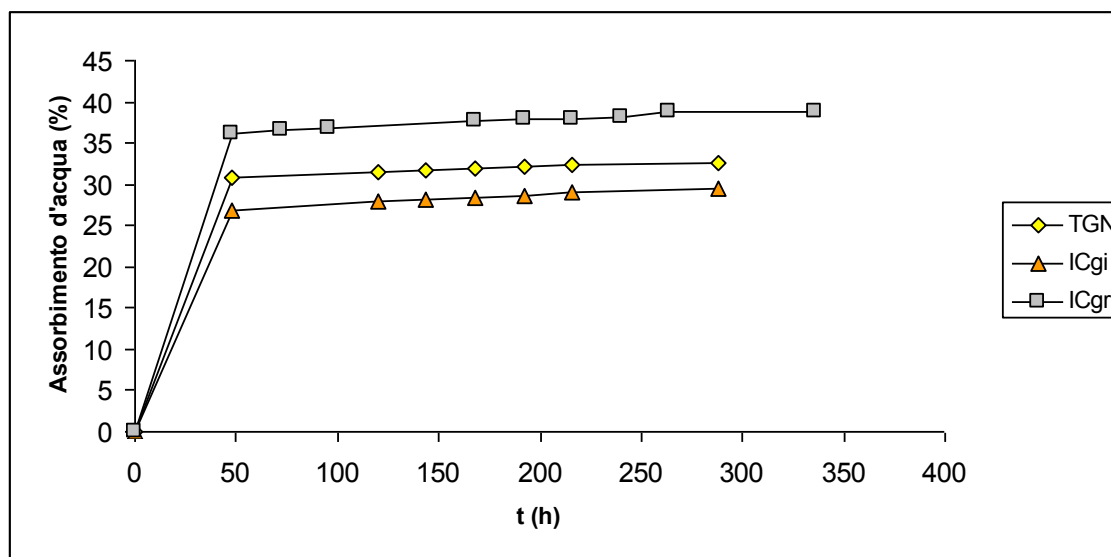


Fig. 5.11 - Media dei valori di imbibizione totale.

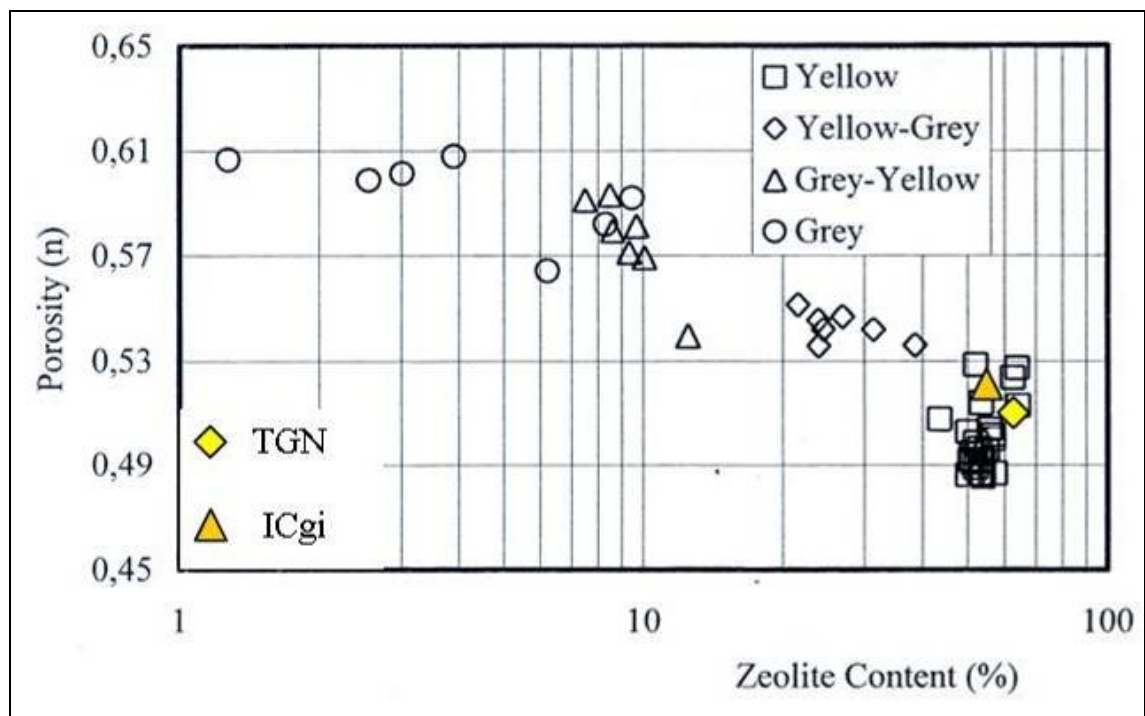
In generale le curve di imbibizione totale mostrano un primo tratto con pendenza più accentuata entro i primi 2 giorni di prova, nei quali si osserva un assorbimento d'acqua quasi completo: il TGN del 94%, l'IC<sub>gi</sub> del 91% e l'IC<sub>gr</sub> del 93%.

Si osserva chiaramente come l'IC<sub>gr</sub> mostri, in entrambe le prove che caratterizzano il sistema poroso del materiale, valori del CA e del CI più alti rispetto ai litotipi zeolitizzati. Se da un lato il maggior coefficiente d'imbibizione totale può chiaramente esser messo in relazione alla più alta porosità aperta accessibile all'acqua e alle dimensioni dei pori, di pertinenza della zona della macroporosità (Tabella 5.9), non

è altrettanto chiara invece la relazione fra porosità e coefficiente di risalita capillare (CA).

Contrariamente a ciò che è riportato in letteratura (Bartali *et al.*, 1999), in cui si indica che i fenomeni di risalita capillare sono favoriti per pori di dimensioni inferiori a  $1\mu$ , in questo caso si verifica esattamente il contrario, con l'IC<sub>gr</sub> che tende ad assorbire acqua capillare molto più rapidamente delle *facies* zeolitizzate. Probabilmente ciò è da ascrivere al particolare sistema poroso delle vulcanoclastiti che contengono zeoliti (minerali che a loro volta sono caratterizzati da una loro porosità intrinseca), che comporta una non comune modalità di assorbimento dell'acqua all'interno della pietra (Manganelli, 2002).

È inoltre da segnalare che il valore del coefficiente di imbibizione totale (CI) dell'IC<sub>gi</sub>, leggermente inferiore a quello del TGN, è da mettere in relazione verosimilmente più con il contenuto in zeoliti e smectite (TGN, 62% di zeoliti e 12% di smectite; IC<sub>gi</sub>, 55% di zeoliti e 8% di smectite) (Fig. 5.12, Langella *et al.*, 2002) che non con la porosità aperta (più alta nell'IC<sub>gi</sub>) e/o con la distribuzione dei pori.

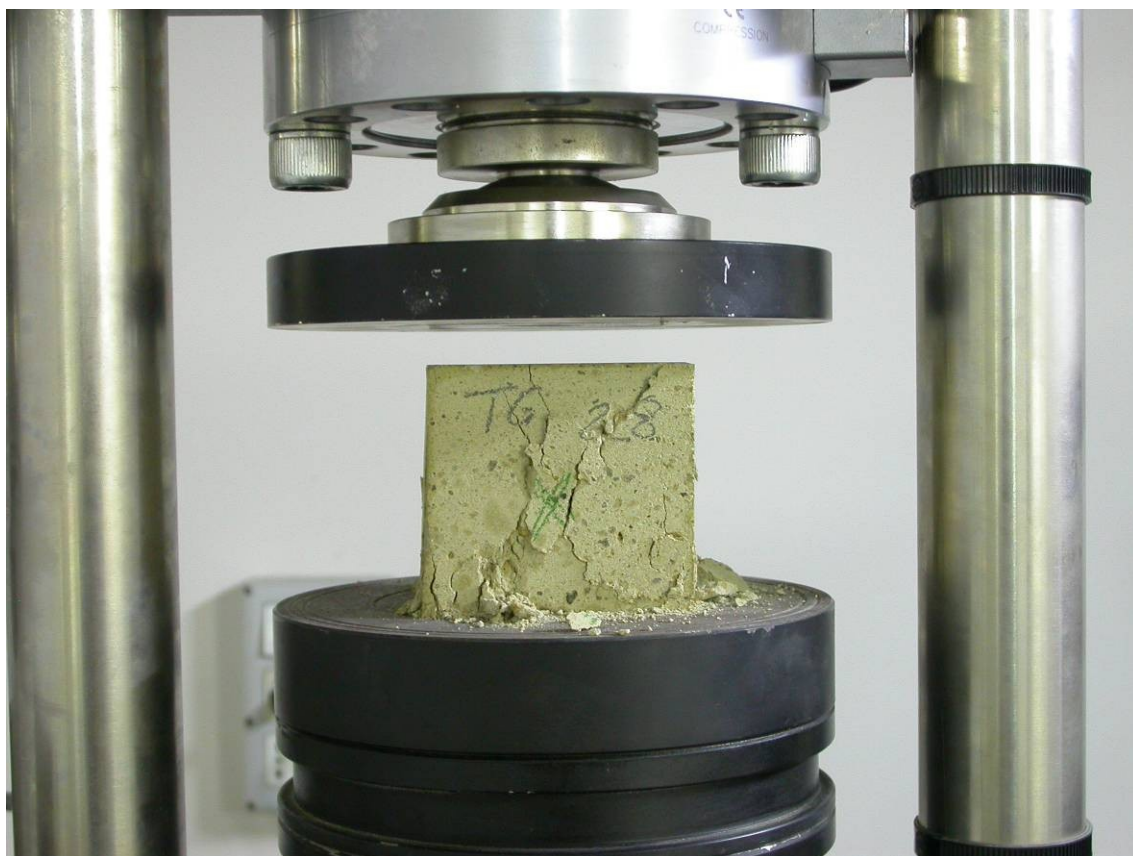


**Fig. 5.12** - Relazione tra porosità e contenuto di zeolite di Ignimbrite Campana in facies gialla del Sud-Italia confrontati con quelli dei materiali zeolitizzati di questo lavoro (modificato da Langella *et al.*, 2002).

Entrambe le prove in definitiva concorrono, a dimostrare che il tufo, quando in opera, è notevolmente esposto alla penetrazione dell'acqua di risalita o battente che rappresenta l'agente principale del degrado.

### 5.2.5 Resistenza a compressione uniassiale

Il *test* di resistenza a compressione uniassiale (Fig. 5.13) viene usato per determinare il massimo valore di carico sopportabile dal provino prima della rottura. Le prove di carico a rottura (UCS) sono state eseguite su provini di tutti i materiali, i cui risultati vengono riportati in Tabella 5.13 e in Fig. 5.14.



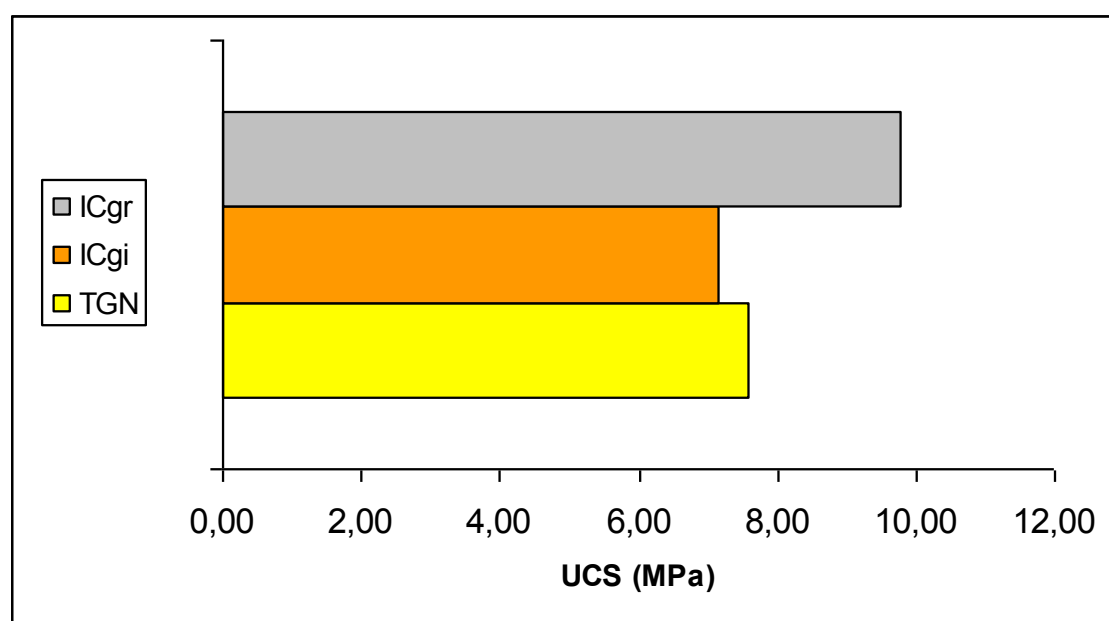
**Fig. 5.13** - Prova per la determinazione della resistenza a compressione, particolare di un provino di TGN.

Il TGN ha evidenziato valori compresi tra 5,90 MPa e 9,17 MPa; per l'IC<sub>gi</sub> sono stati ottenuti valori confrontabili rispetto al TGN ma in un range più ristretto (6,59 MPa e 8,02 MPa); l'IC<sub>gr</sub> mostra valori leggermente superiori a quelli degli altri litotipi e in un

intervallo più ampio (7,56 MPa e 11,98 MPa), come dimostra il più alto valore di deviazione standard. In ogni caso tutti i materiali denotano una scarsa resistenza a questo tipo di sollecitazione (Zezza *et al.*, 1985) il che consente di definirle come rocce tenere (Primavori, 1997).

**Tabella 5.13** - Risultati delle prove di carico a rottura (UCS).

Campioni	N° provini	Carico a rottura (MPa)			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
TGN	8	7,59	9,17	5,90	0,86
IC <sub>gi</sub>	8	7,15	8,02	6,59	0,39
IC <sub>gr</sub>	4	9,77	11,68	7,56	1,68

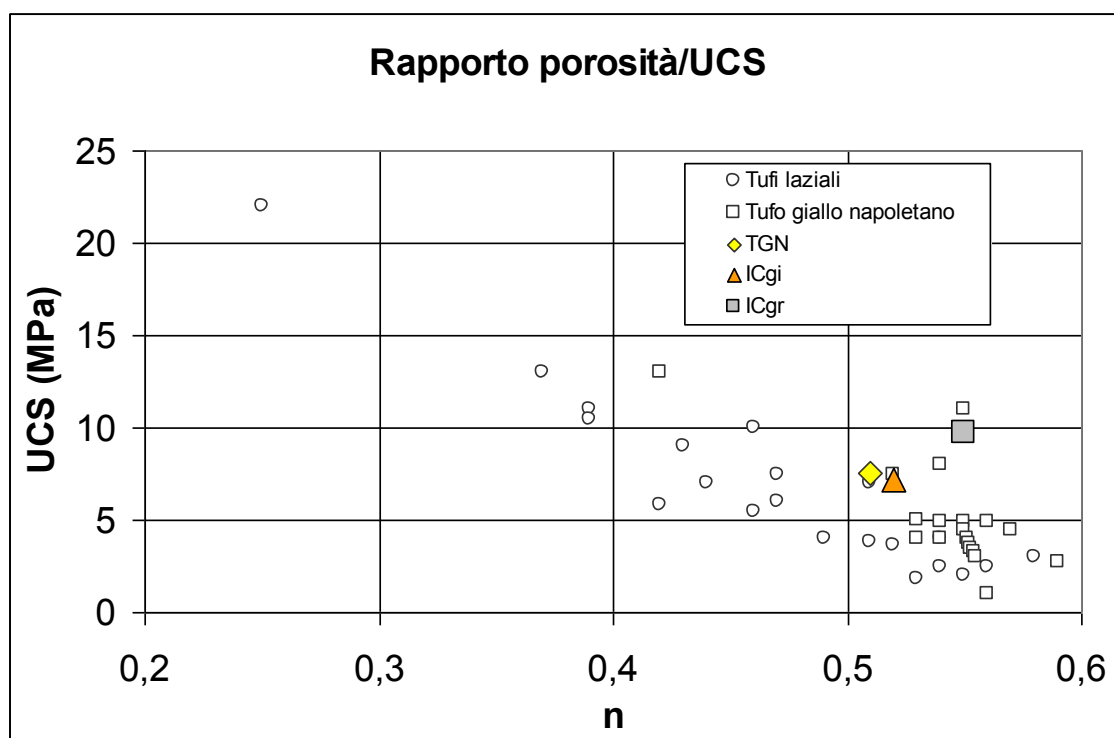


**Fig. 5.14** - Istogramma dei valori di carico a rottura (UCS).

La resistenza a compressione di un qualsiasi materiale è funzione principalmente della struttura e tessitura del materiale stesso. Nel caso di rocce tenere, come quelle oggetto di studio, assume un ruolo significativo anche il parametro porosità (e quindi il peso secco per unità di volume) come già dimostrato da Pellegrino e Evangelista (1990).

Il diagramma di Fig. 5.15 mostra la relazione esistente tra UCS e porosità per alcuni tufi laziali e per il tufo giallo napoletano (Pellegrino e Evangelista, 1990).

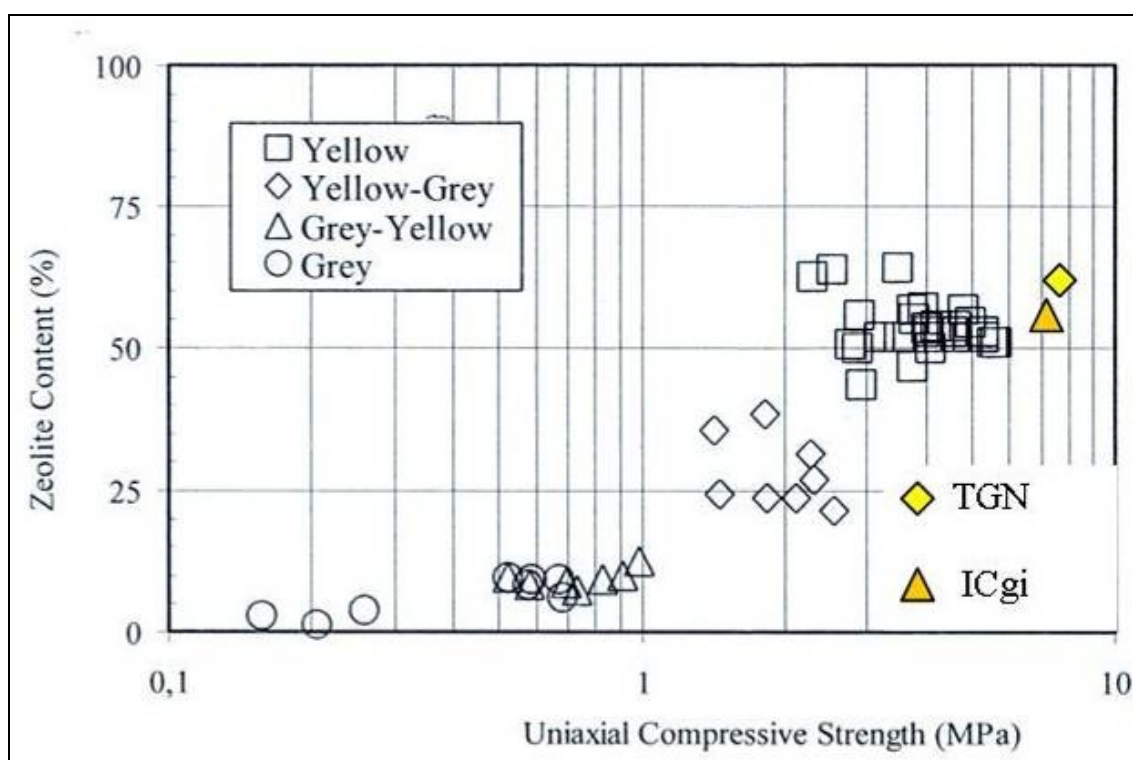
Dal grafico si evince come i valori medi ottenuti per il TGN e l'IC nelle due distinte *facies* siano perfettamente in linea con quelli di letteratura.



**Fig. 5.15** - Relazione tra porosità e resistenza a compressione uniassiale di tuffi laziali, napoletani e quelli di questo lavoro (modificato da Pellegrino e Evangelista, 1990).

Il valore di carico a rottura (UCS) è inoltre funzione anche delle fasi autigene di neoformazione (phillipsite e cabasite), che costituiscono il “cemento” del tufo.

Il grafico di Figura 5.16 evidenzia questa relazione che in genere rappresenta la norma per i tuffi (Langella *et al.*, 2002), anche se come già ribadito nel paragrafo 5.2.1 dell’analisi di immagine, questo parametro oltre che dipendere dalla percentuale di cemento zeolitico può essere notevolmente influenzato anche dalla struttura e tessitura della roccia.



**Fig. 5.16** - Relazione tra contenuto di zeolite e resistenza a compressione uniaassiale per l'Ignimbrite Campana in facies gialla del Sud-Italia messa a confronto con quella dei materiali di questo lavoro (modificato da Langella et al., 2002).

## 5.2.6 Velocità ultrasonica

I risultati delle prove di velocità ultrasonica per entrambi i materiali sono riportati in Tabella 5.14. Tale parametro è stato misurato su campioni sia allo stato secco che dopo saturazione dei provini in acqua (stato saturo). Ciò al fine di valutare le modificazioni indotte sul parametro velocità ultrasonica, dalle condizioni di saturazione.

**Tabella 5.14** - Risultati delle prove di velocità ultrasonica.

Campioni	N° provini	Velocità onde P "secco" (m/s)				Velocità onde P "saturo" (m/s)				$\Delta(Vp)$ (%)
		media	max.	min.	dev. st. pop.	media	max.	min.	dev. st. pop.	media
<b>TGN</b>	6	<b>2032</b>	2113	1878	75	<b>1992</b>	2160	1793	113	<b>-2%</b>
<b>IC<sub>gi</sub></b>	6	<b>2090</b>	2227	1935	77	<b>1974</b>	2118	1880	68	<b>-6%</b>
<b>IC<sub>gr</sub></b>	12	<b>2247</b>	2379	2064	101	<b>2016</b>	2153	1835	102	<b>-10%</b>



I valori rilevati sono comparabili con quelli di letteratura (Calcaterra *et al.*, 2004).

Per meglio evidenziare le caratteristiche del provino in condizioni secche e saturate si è avvalsi del grafico di Figura 5.17. Questo mostra come, la quasi totalità dei provini subisca una diminuzione della velocità ultrasonica in condizioni saturate, pari al 2% per il TGN; del 6% per l'IC<sub>gi</sub> e del 10% per l'IC<sub>gr</sub>.

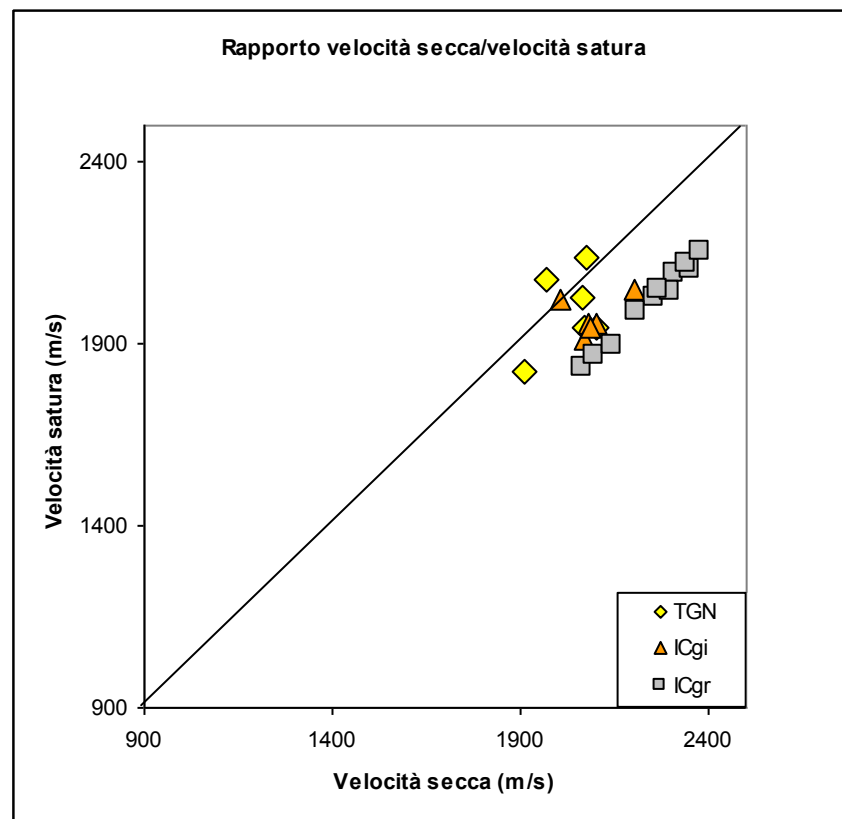
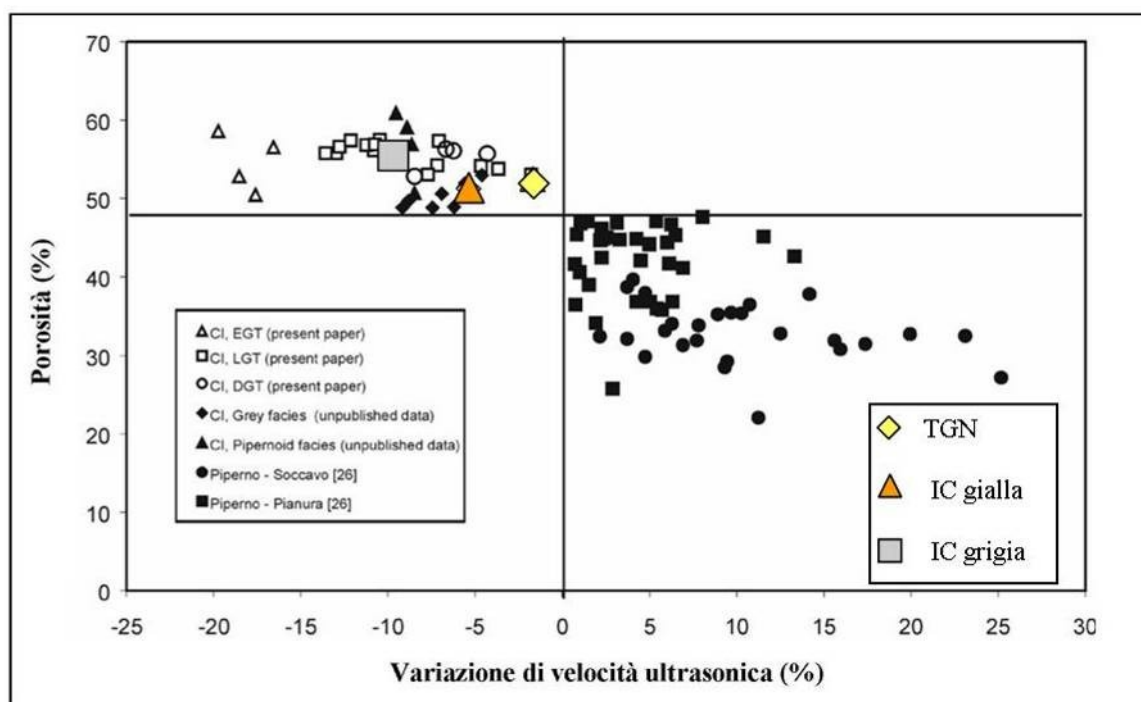


Fig. 5.17 - Rapporto velocità secca / velocità saturata.

Ciò è in perfetto accordo con quanto osservato da Calcaterra *et al.* (2004) per materiali ad elevata porosità (Fig. 5.18); è stata verificata cioè l'esistenza di una soglia di porosità, che corrisponde a circa il 48%, al di sopra della quale i materiali mostrano un decremento della velocità ultrasonica nel passaggio da condizioni secche a saturate, come accade anche per i litotipi di questo lavoro, tutti con porosità superiore a tale soglia (Tab. 5.9). Per i litotipi con porosità inferiore al 48% invece si registra costantemente un aumento della velocità ultrasonica nel passaggio dalle condizioni secche a quelle saturate.



**Fig. 5.18** - Variazione di velocità ultrasonica da secco a saturo in funzione della porosità (modificato da Calcaterra et al., 2004).

### 5.2.7 Dilatazione termica lineare

I risultati delle prove di dilatazione termica lineare sono mostrati in Tabella 5.15 dove sono inoltre riportati il numero di provini, il valore medio, massimo e minimo, nonché la deviazione standard per tutti i campioni analizzati.

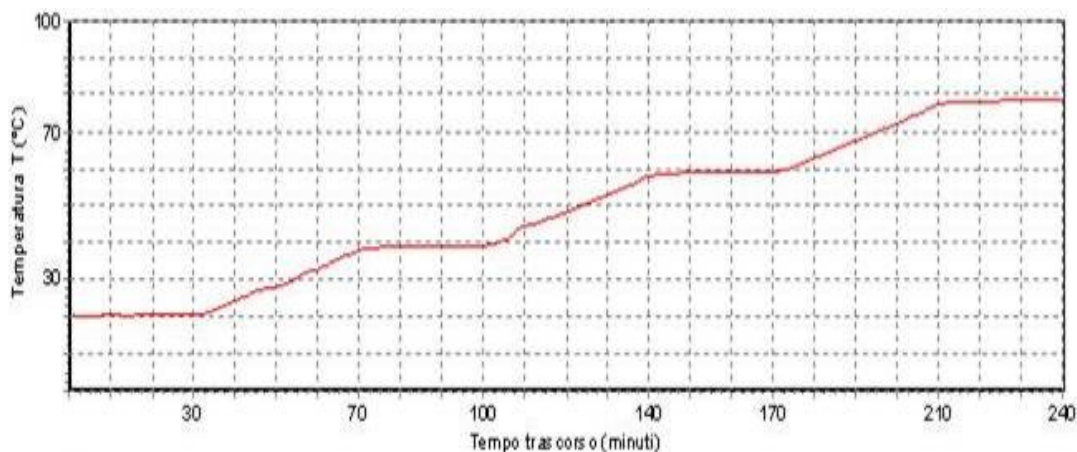
**Tabella 5.15** - Risultati delle prove di dilatazione termica lineare.

Campioni	N° provini	Dilatazione (mm/mm)			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
<b>TGN</b>	5	<b>-0,12</b>	-0,15	-0,10	0,02
<b>IC<sub>gi</sub></b>	5	<b>-0,13</b>	-0,18	-0,10	0,04

In generale le variazioni di temperatura cicliche possono essere responsabili del decadimento della pietra sia per il gradiente termico che si realizza all'interno del lapideo e sia per la differente dilatazione termica dei minerali costituenti la roccia (Halsey et al., 1998; Weiss et al., 2004).

In questo studio, per i provini delle due *facies* zeolitizzate è stata registrata costantemente una contrazione dimensionale all'aumentare della temperatura come già indicato da Marino *et al.* (1991).

Tale comportamento è da mettere in relazione alla specificità di questi materiali caratterizzati dalla presenza di tenori significativi di zeolite (maggiore del 50%). Tali fasi, a seguito del riscaldamento, si deidratano, con una riduzione di volume dell'impalcatura zeolitica che determina la contrazione del provino (Fig. 5.19). Tale diminuzione è per entrambi i materiali mediamente dell'ordine di  $0,1 \div 0,15\%$ , che rappresenta il rapporto tra la variazione indotta dalla differenza di temperatura (in mm) e la lunghezza complessiva del campione, sempre in mm.



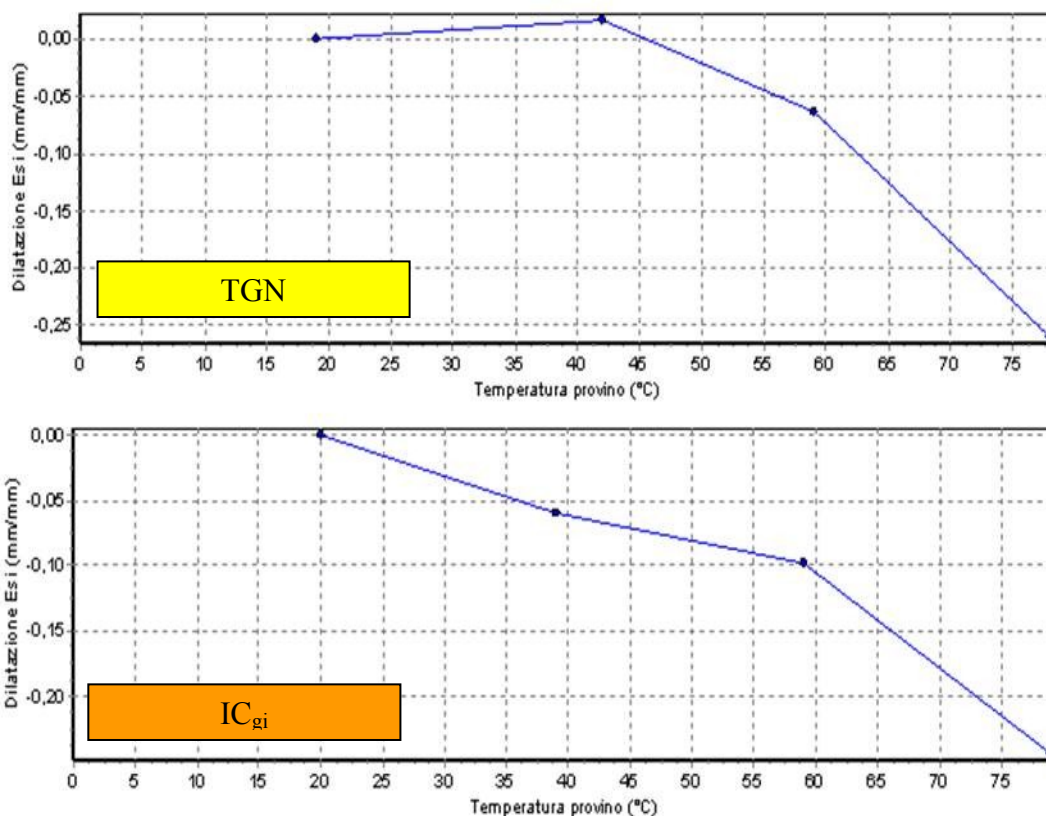


Fig. 5.19 - Rappresentazione grafica prova di dilatazione termica lineare.

Il tenore di zeolite e smectite, uniche fasi che hanno attitudine a perdere acqua, sono maggiori nel TGN. Tale dato però non sembra influenzare il valore della contrazione termica che risulta sostanzialmente simile per entrambi i materiali.

### 5.2.8 Dilatazione per immersione (swelling test)

I risultati delle prove di dilatazione per immersione sono mostrati in Tabella 5.16 dove sono inoltre riportati il numero di provini misurati, il valore medio, massimo e minimo, nonché la deviazione standard per tutti i campioni analizzati.

**Tabella 5.16** - Risultati delle prove di dilatazione per immersione.

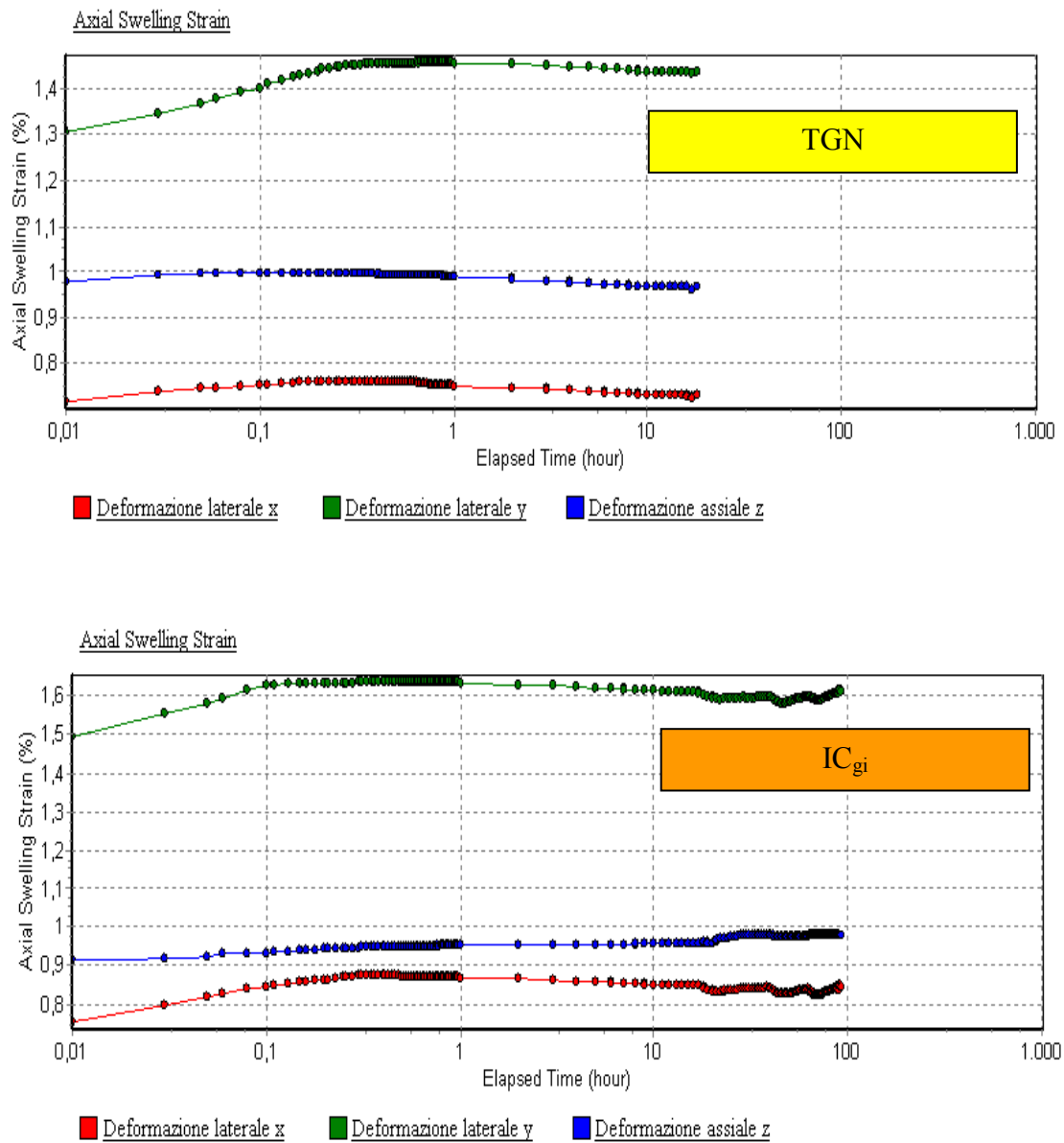
Campioni	N° provini	Deformazione volumetrica (%)			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
<b>TGN</b>	6	<b>0,35</b>	0,52	0,19	0,1
<b>IC<sub>gi</sub></b>	6	<b>0,35</b>	0,38	0,3	0,03
<b>IC<sub>gr</sub></b>	6	Al di sotto dei limiti misurabili con l'apparecchiatura			

In letteratura in genere è noto che minerali argillosi, componenti comuni di molte rocce sedimentarie, sono tra i più sensibili alle variazioni indotte dalla presenza di acqua; alcuni fillosilicati (ad esempio le smectiti) mostrano elevati valori di espansione quando interagiscono con l'acqua (Sebastian *et al.*, 2008).

L'interazione tra le componenti argillose e l'acqua può favorire i processi di aggregazione-disaggregazione o rigonfiamento-contrazione delle particelle argillose (Veniale *et al.*, 2001) inducendo quindi deformazioni all'interno della pietra tali da ridurre la resistenza fino alla completa distruzione (Delgado Rodrigues, 2001).

La deformazione volumetrica misurata in questo studio per i litotipi zeolitizzati può essere ricondotta a molteplici cause concomitanti quali:

- a) idratazione delle zeoliti; il volume iniziale del provino è condizionato prima dell'esecuzione del *test* a valori di umidità relativa del 50%. La saturazione in queste fasi determina un aumento di volume.
- b) idratazione dell'amorfo presente nel tufo (circa 13% per il TGN; 19% per l'IC<sub>gi</sub>) con conseguente aumento del volume.
- c) idratazione delle smectiti (12% per il TGN; 8% per l'IC<sub>gi</sub>) con conseguente aumento di volume.



**Fig. 5.20** - Rappresentazione grafica della prova di swelling.

Questa prova evidenzia valori medi di dilatazione per immersione praticamente uguali per le due tipologie. La maggiore deviazione standard per il TGN potrebbe essere ricondotta ad una maggiore eterogeneità tessiturale dei singoli provini.

### 5.2.9 Confronto con materiali analoghi dell'Italia centro meridionale

I dati fin qui riportati evidenziano le modeste caratteristiche fisico-meccaniche dei materiali presi in considerazione. Ciononostante, essi sono in linea con quanto riportato in letteratura per materiali macroporosi vulcanoclastici dell'Italia centro-meridionale (De Casa *et al.*, 1979; Chiodi *et al.*, 1982; Fratini *et al.*, 1990; Bianchetti *et al.*, 1990; Calcaterra *et al.*, 2000a; 2000b; 2004).

La Tabella 5.17 mette a confronto alcuni parametri ottenuti nel presente lavoro di ricerca con quelli rinvenuti in letteratura anche straniera tra cui sono riportati dati relativi ad alcuni importanti tufi tedeschi, ungheresi e turchi (Topal e Doyuran, 1998; Steindlberger, 2004; Stük *et al.*, 2008;).

Dal confronto dei dati di Tabella 5.17, risulta evidente che tutti i materiali di natura piroclastica (tufi, ignimbriti, ecc.) presentano un comportamento analogo caratterizzato da ampia variabilità del dato, conseguenza dell'eterogeneità composizionale e/o tessiturale. Dunque i meccanismi deposizionali unitamente ai processi minerogenetici post-deposizionali giocano un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche fisico-meccaniche del geomateriale.

**Tabella 5.17** - Parametri fisico-meccanici di alcuni tufi italiani confrontati con quelli relativi ai materiali oggetto del lavoro di ricerca.

<b>Roccia</b>	<b>Densità apparente</b>	<b>Peso specifico</b>	<b>Porosità aperta</b>	<b>Assorbimento H<sub>2</sub>O</b>	<b>UCS</b>	<b>Bibl.</b>
	<b>g/cm<sup>3</sup></b>	<b>g/cm<sup>3</sup></b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>MPa</b>	
Ignimbite di Bomarzo	2,15	2,65	18,7±1,9	13,7±1,8	-	1
Peperino di Marino	2-2,13	2,57-2,82	25,32	13-18	26,7-28,1	2
Tufo della via Tiberina	1,18-1,37	2,43-2,53	44,43-52,07	-	1,6-12,7	3
Ignimbrite di Orvieto	1,1-1,34	2,44-2,46	45-55	22-34	2,9-6,9	4
Tufo Giallo Napoletano	1,05-1,44	2,25-2,31	39,5-63,2	32,51-38,37	0,7-11,9	5
Piperno	1,32-2,3	2,55-2,68	12,03-49,9	11,6-27,8	4,7-67,5	5,6
Ignimbrite Campana in <i>facies</i> grigia	1,06-1,37	2,27-2,64	50,4-58,6	42,23-52,28	1,1-5,2	7
<b>Tufi vulcanici di Hesse, GERMANIA</b>	<b>1,67-2,12</b>	<b>1,92-2,86</b>	<b>16,31-39,79</b>	<b>9,35-32,21</b>	<b>7,04-46,32</b>	<b>8</b>
<b>Tufi della provincia di Berlino, GERMANIA</b>	<b>1,42-2,19</b>	-	<b>22,01-43,08</b>	-	<b>1,64-2,68</b>	<b>9</b>
<b>Tufi vulcanici, UNGHERIA</b>	<b>1,59</b>	-	<b>35,38</b>	-	<b>2,46</b>	<b>10</b>
<b>Tufi della Cappadocia, TURCHIA</b>	<b>1,17-1,62</b>	-	<b>28-42</b>	<b>25-27,50</b>	<b>5,5-6,53</b>	<b>11</b>
<b>TGN</b>	<b>1,02-1,16</b>	<b>2,24-2,28</b>	<b>48,2-54,9</b>	<b>30-35,5</b>	<b>5,9-9,2</b>	<b>Di questo lavoro</b>
<b>IC<sub>gi</sub></b>	<b>1,02-1,19</b>	<b>2,31-2,34</b>	<b>49,1-55,9</b>	<b>28,5-30,4</b>	<b>6,6-8</b>	
<b>IC<sub>gr</sub></b>	<b>1,15-1,21</b>	<b>2,61-2,63</b>	<b>53,7-56,2</b>	<b>38,2-39,3</b>	<b>7,6-11,7</b>	

1 - Fratini et al., 1990; 2 - Bianchetti et al., 1990; 3 - De Casa et al., 1979; 4 - Chiodi et al., 1982; 5 - Calcaterra et al., 2000a; 6 - Calcaterra et al., 2000b; 7 - Calcaterra et al., 2004; 8 - Steindlberger, 2004; 9, 10 - Stük et al., 2008; 11 - Topal e Doyuran, 1998.

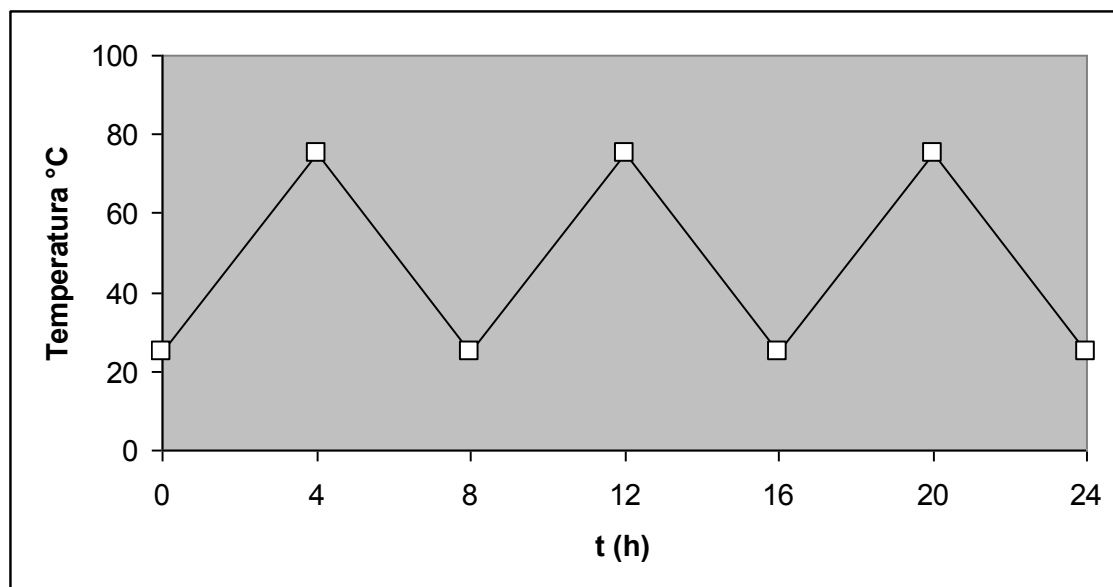


## 6.1 Risultati dei *test* di invecchiamento accelerato

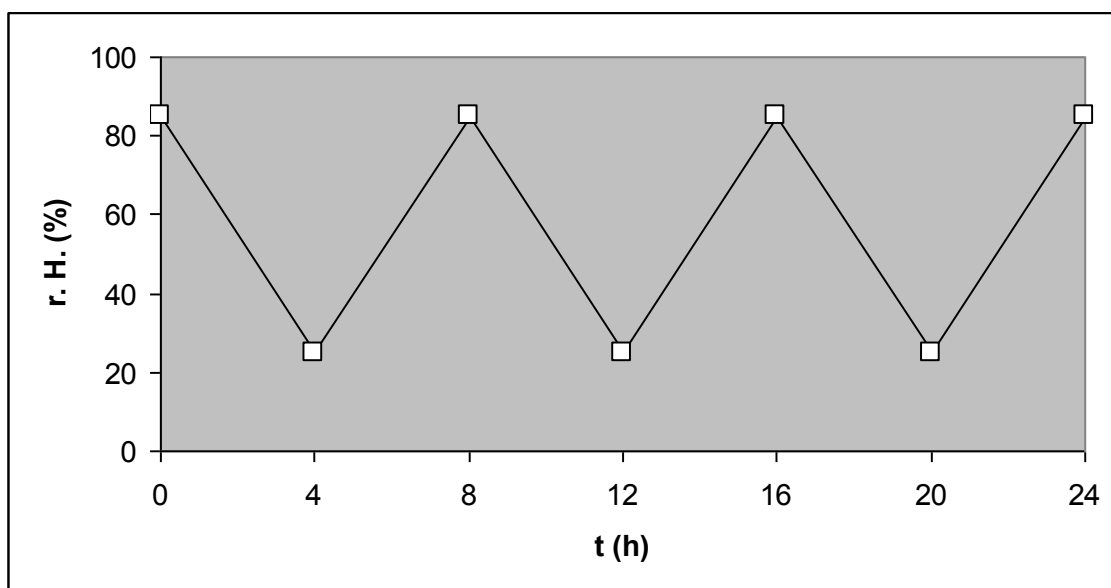
I *test* di invecchiamento accelerato consentono di valutare la durevolezza dei geomateriali e pertanto di ottenere informazioni utili per le potenziali destinazioni d'uso degli stessi.

I principali *test* realizzati sulle differenti tipologie di materiale sono stati i seguenti:

- *test secco-umido*: questo *test* è molto significativo, soprattutto per materiali come i tufi che esibiscono un apprezzabile coefficiente di espansione per immersione in acqua (Rossi-Manaresi, 1976; Knöfel *et al.*, 1987). Il *test* è stato programmato tenendo sulla base delle oscillazioni medie stagionali di T e r.H. della città di Napoli ed ha previsto 2 *step* da 45 giorni, con tre oscillazioni cicliche nell'arco della giornata (Fig. 6.1a e 6.1b). Ciò ha permesso di simulare un invecchiamento di circa nove mesi. La temperatura e l'umidità relativa sono state fatte variare in modo che al minimo termico (25°C) corrispondesse il massimo dell'umidità relativa (85% r.H.) e, viceversa, al raggiungimento della massima temperatura (75°C) corrispondesse il minimo valore dell'umidità relativa (25% r.H.).



**Fig. 6.1a** - Scheda di programmazione dei cicli di invecchiamento secco-umido con tre oscillazioni cicliche della temperatura nell'arco delle 24h.



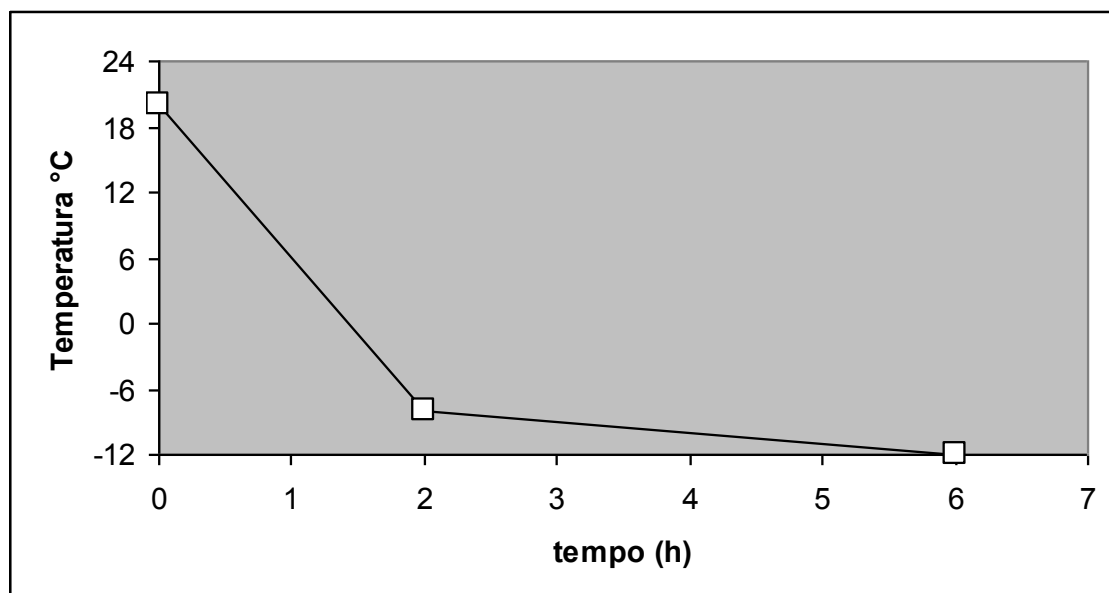
**Fig. 6.1b** - Scheda di programmazione dei cicli di invecchiamento secco-umido con tre oscillazioni cicliche dell'umidità relativa nell'arco delle 24h.

- *test gelo-disgelo*: il test (UNI EN 12371:2003) riproduce le modificazioni a cui sono sottoposte le rocce quando l'acqua contenuta al loro interno gela con conseguente espansione. Tali effetti sono generalmente ottenuti variando la temperatura al di sotto e al di sopra di 0°C in campioni contenenti una ben nota quantità d'acqua (Rota Rossi-Doria, 1985). Ogni ciclo comprende un periodo di gelo di sei ore in cella climatica (Fig. 6.2a) con variazione della temperatura in un intervallo compreso tra 20°C e -12°C (Fig. 6.2b) ed uno di disgelo di almeno sei ore, durante il quale i provini sono reimmersi in acqua

Il regio decreto n. 2232 (1939) prevede l'esecuzione di un numero massimo di cicli pari a 20 o fino a quando i provini non vengono scartati in seguito a rottura o disfacimento. Il materiale sarà quindi dichiarato non gelivo se a conclusione dei cicli previsti: a) il peso dei provini non risulterà diminuito; b) nessuno dei provini presenterà screpolature o tracce di lesioni; c) la resistenza a compressione uniassiale non risulterà inferiore per oltre il 20 per cento a quella di analoghi provini saturi di acqua;



*Fig. 6.2a - Interno della cella climatica con provini di IC in entrambe le facies.*



*Fig. 6.2b - Variazione della temperatura della camera climatica nel corso del test gelo-disgelo.*

- *test di cristallizzazione di sali solubili*: la norma UNI EN 12370:2001 prevede l'immersione dei provini in soluzione concentrata di sale e successiva essiccazione per 15 cicli.

Dopo l'esecuzione di ognuno dei *test* di invecchiamento accelerato, ad intervalli prefissati, sono stati valutati i principali parametri fisico-meccanici e messi a confronto con quelli ottenuti sui provini tal quale.

In particolare, si è proceduto alla valutazione dei seguenti parametri:

- ✓ porosità;
- ✓ imbibizione totale;
- ✓ resistenza a compressione uniassiale (UCS);
- ✓ velocità ultrasonica.

## **6.2 Test secco-umido e gelo-disgelo**

### **Premessa**

I *test* di invecchiamento accelerato sono stati realizzati su tutti i materiali studiati. Per il *test* secco-umido invece sono stati messi a confronto e discussi solo i risultati ottenuti per i litotipi zeolitizzati (TGN, IC<sub>gi</sub>) in quanto essi risultano maggiormente sensibili all'azione di parametri quali umidità e temperatura, come già verificato in letteratura (Langella *et al.*, 2000).

### **6.2.1 Porosità**

Le Tabelle 6.1 e 6.2 riportano i valori di porosità riscontrati per i litotipi zeolitizzati (TGN e IC<sub>gi</sub>) a seguito dei *test* di invecchiamento secco-umido e quelli di tutti i materiali studiati (TGN, IC<sub>gi</sub> e IC<sub>gr</sub>) successivamente al *test* gelo-disgelo.

**Tabella 6.1** - Confronto dei dati di porosità prima e dopo il test di invecchiamento secco-umido.

Campioni	Porosità totale aperta (%)	Dopo 2 step secco-umido (%)	Variazione (%)
	<b>media*</b>	<b>media</b>	<b>media</b>
<b>TGN</b>	50,88	51,60	+1,40
<b>IC<sub>gi</sub></b>	51,02	51,57	+1,07

\*4 provini

**Tabella 6.2** - Confronto dei dati di porosità prima e dopo il test di invecchiamento gelo-disgelo.

Campioni	Porosità totale aperta (%)	Dopo 20 cicli gelo-disgelo (%)	Variazione (%)
	<b>media*</b>	<b>media</b>	<b>media</b>
<b>TGN</b>	50,74	51,36	+1,21
<b>IC<sub>gi</sub></b>	52,78	53,33	+1,03
<b>IC<sub>gr</sub></b>	54,90	provini rotti dopo 3 cicli	

\*4 provini.

Per i litotipi zeolitizzati in seguito ai *test* secco-umido e gelo-disgelo si registra una sostanziale omogeneità di comportamento con incrementi di porosità di poco superiori ad una unità percentuale.

L'esecuzione del *test* gelo-disgelo per l'IC<sub>gr</sub> ha determinato invece un forte degrado che si è manifestato con la presenza di lesioni già nei primi cicli, fino a giungere alla completa rottura dei provini cilindrici prima che il *test* fosse completato (Fig. 6.3).



**Fig. 6.3** - Provini cilindrici di IC<sub>gr</sub> dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

La differente risposta dei litotipi zeolitizzati e dell'IC<sub>gr</sub> ai cicli gelo-disgelo, può essere spiegata con la differente distribuzione dimensionale dei pori ed il raggio medio

dei pori che per  $IC_{gr}$  è uno o due ordini di grandezza maggiore rispetto all' $IC_{gi}$  e al TGN, rispettivamente. Ciò verosimilmente determina una più rapida saturazione del provino durante i periodi di imbibizione totale in acqua previsti dalla normativa, consentendo successivamente all'acqua assorbita di esercitare una maggiore pressione durante i periodi di gelo nella cella climatica.

Normalmente, in seguito all'esecuzione del *test*, si verifica una migrazione della distribuzione dei pori in un intervallo di dimensioni maggiori (Chen *et al.*, 2004) che nel caso dell' $IC_{gr}$  comporta un peggioramento tale da determinare la rottura dei provini.

Di contro, i litotipi zeolitizzati, che mostrano una distribuzione bimodale maggiormente concentrata verso i mesopori (TGN) o unimodale nel campo mesopori-macropori ( $IC_{gi}$ ), risulteranno parzialmente saturi o quantomeno raggiungeranno la saturazione in tempi più lunghi, tali che il ghiaccio non sia in grado di esercitare pressioni “critiche” nel reticolo poroso dei provini.

## 6.2.2 Assorbimento d'acqua per imbibizione totale

Le Tabelle 6.3 e 6.4 riportano rispettivamente le variazioni del coefficiente di assorbimento d'acqua per imbibizione totale (CI) del TGN e dell' $IC_{gi}$  dopo il *test* secco-umido e per tutti e tre i materiali investigati dopo il *test* gelo-disgelo.

**Tabella 6.3-** Risultati delle prove di imbibizione totale dopo cicli di invecchiamento secco-umido.

Campioni	CI (%)	Dopo 2 step secco-umido (%)	Variazione (%)
	<b>media*</b>	<b>media</b>	<b>Media</b>
<b>TGN</b>	33,82	36,57	+8,13
<b><math>IC_{gi}</math></b>	29,43	31,8	+8,05

\*3 provini.

**Tabella 6.4** - Risultati delle prove di imbibizione totale dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

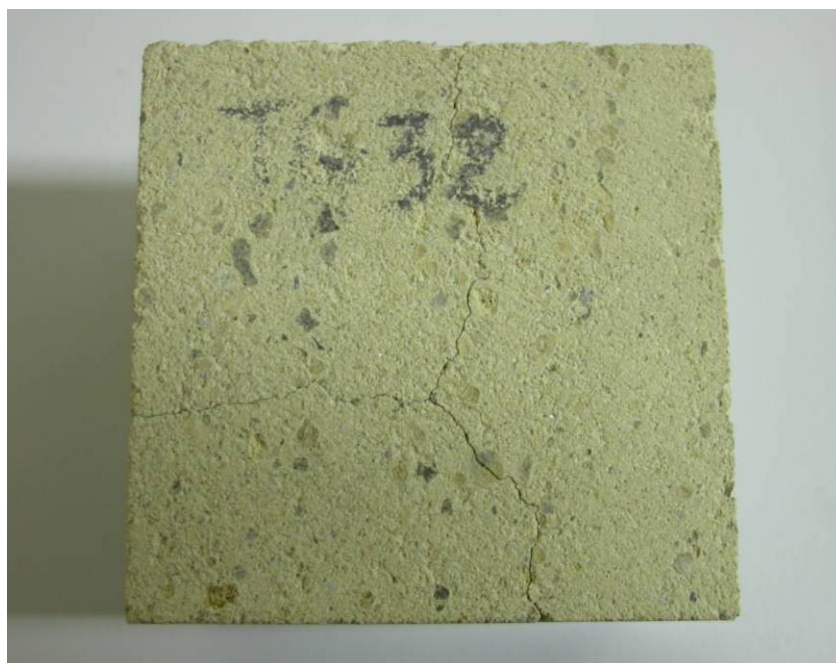
Campioni	CI (%)	Dopo 20 cicli gelo-disgelo (%)	Variazione (%)
	<b>media*</b>	<b>media</b>	<b>Media</b>
<b>TGN</b>	30,93	33,83	+9,38
<b>IC<sub>gi</sub></b>	29,58	32,06	+8,38
<b>IC<sub>gr</sub></b>	38,81	provini rotti dopo 3 cicli	

\*3 provini.

Questo parametro mostra significativi incrementi per entrambi i litotipi zeolitizzati.

I valori sostanzialmente simili di assorbimento d'acqua per immersione totale CI successivamente ai *test* secco-umido e gelo-disgelo sono generalmente da attribuire alle minime variazioni di porosità indotte dai *test* di invecchiamento.

È da segnalare, soprattutto per il TGN (Fig. 6.4), che già a conclusione del primo ciclo di invecchiamento, in entrambi i *test* è evidente, anche ad occhio nudo, un reticolo fessurativo sulle facce dei provini cubici.



**Fig. 6.4** - Evidenza di reticolo fessurativo in un provino di TGN sottoposto a cicli di invecchiamento secco-umido.

Per quanto concerne l'IC<sub>gr</sub>, invece, non è stato possibile eseguire la prova per la determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua in quanto i provini di questa tipologia, già nei primi cicli di invecchiamento gelo-disgelo, mostravano una estesa rete di fratture che hanno comportato la rottura degli stessi al termine dei cicli previsti (Fig. 6.5), come già riportato nel paragrafo precedente.



*Fig. 6.5 - Cubetto 7 cm di IC<sub>gr</sub> dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.*

### **6.2.3 Resistenza a compressione uniassiale**

Le Tabelle 6.5 e 6.6 riportano le variazioni della resistenza a compressione dei materiali in studio dopo i *test* di invecchiamento.

Entrambi i litotipi zeolitizzati mostrano forti variazioni del valore di resistenza a compressione a seguito dei cicli secco-umido e molto più contenute in seguito ai cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

Questa marcata differenza tra i due tipi di *test* è da mettere in relazione alle deformazioni che il provino subisce nel corso dell'invecchiamento secco-umido. Deformazioni che si concretizzano in una contrazione durante il riscaldamento ed una dilatazione durante il raffreddamento, cui si associa una probabile ulteriore dilatazione



connessa all'aumento di umidità, come è stato evidenziato da *test* di dilatazione termica e dilatazione per immersione (*swelling test*) eseguiti per la caratterizzazione dei tufi (Tab. 5.15 e 5.16). Il continuo alternarsi di questi due fenomeni comporta un indebolimento della coesione della pietra (Weiss *et al.*, 2004).

**Tabella 6.5** - Risultati delle variazioni di resistenza a compressione uniassiale dopo cicli di invecchiamento secco-umido.

Campioni	UCS (MPa)	Dopo 2 step secco-umido (MPa)	Variazione (%)
	media*	media**	Media
<b>TGN</b>	7,59	5,73	-24,51
<b>IC<sub>gi</sub></b>	7,17	5,07	-29,29

\*8 provini; \*\*4 provini.

**Tabella 6.6** - Risultati delle variazioni di resistenza a compressione uniassiale dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

Campioni	UCS (MPa)	Dopo 20 cicli gelo-disgelo (MPa)	Variazione (%)
	media*	media**	Media
<b>TGN</b>	7,59	7,33	-3,42
<b>IC<sub>gi</sub></b>	7,17	7,15	-0,28
<b>IC<sub>gr</sub></b>	9,77	provini rotti dopo 3 cicli	

\*8 provini; \*\*4 provini.

## 6.2.4 Velocità ultrasonica

I dati riportati nelle Tabelle 6.7 e 6.8 e nei grafici di Figura 6.6 e 6.7 mostrano una netta riduzione della velocità ultrasonica sia dopo i *test* secco-umido che dopo quelli gelo-disgelo. Queste variazioni, in accordo con quanto riportato in letteratura (Topal e Doyuran, 1998; Langella *et al.*, 2000), sono da mettere in relazione agli incrementi di porosità indotti dai *test* d'invecchiamento e al summenzionato reticolo microfratturativo che soprattutto per il TGN, risulta ben visibile e ad occhio nudo sulle superfici dei provini.

Le riduzioni di velocità si attestano sempre su valori percentuali che ricadono nell'intervallo 20÷23% per i litotipi zeolitizzati e per entrambe le tipologie di *test*.

**Tabella 6.7** - Risultati delle prove di velocità ultrasonica dopo cicli di invecchiamento secco-umido.

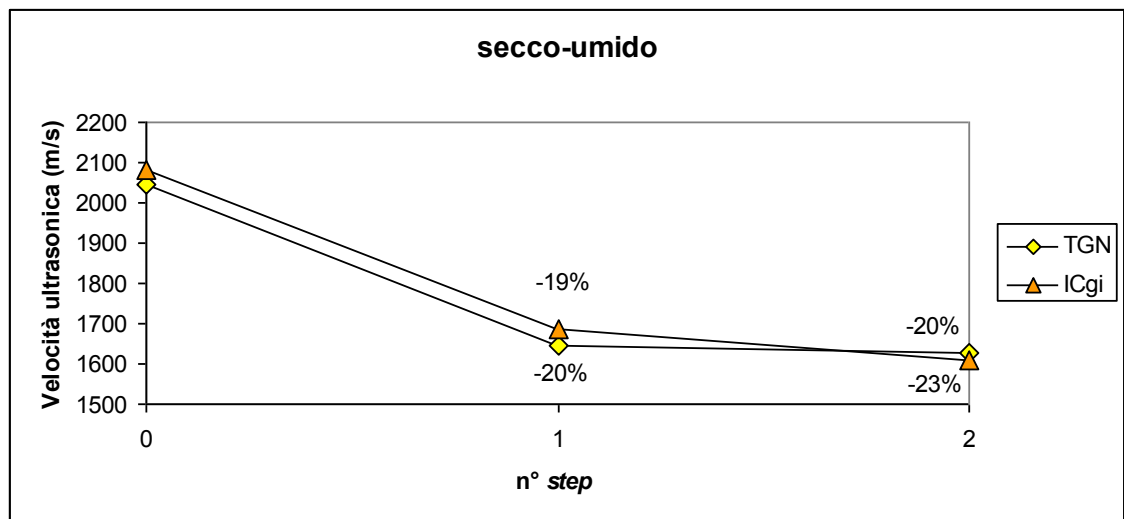
Campioni	V <sub>p</sub> (m/s)	Dopo 2 step secco-umido** (m/s)	Variazione (%)
	media*	media**	Media
<b>TGN</b>	2044	1628	-20,35
<b>IC<sub>gi</sub></b>	2083	1608	-22,80

\*3 provini; \*\*2 provini.

**Tabella 6.8** - Risultati delle prove di velocità ultrasonica dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

Campioni	V <sub>p</sub> (m/s)	Dopo 20 cicli gelo-disgelo (m/s)	Variazione (%)
	media*	media**	Media
<b>TGN</b>	2032	1616	-20,47
<b>IC<sub>gi</sub></b>	2098	1614	-23,07
<b>IC<sub>gr</sub></b>	2247	provini rotti dopo 3 cicli	

\*3 provini; \*\*2 provini.



**Fig. 6.6** - Risultati delle variazioni di velocità delle onde P dopo cicli di invecchiamento secco-umido.

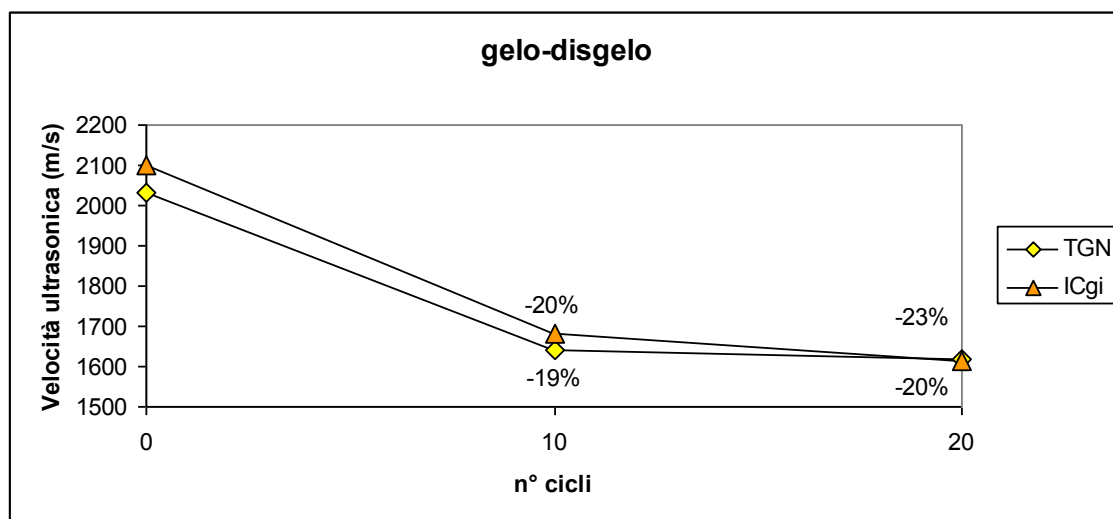


Fig. 6.7 - Risultati delle variazioni di velocità delle onde P dopo cicli di invecchiamento gelo-disgelo.

### 6.3 Cristallizzazione dei sali solubili

La prova riproduce gli effetti della cristallizzazione di sali solubili che in natura si verifica in particolari condizioni ambientali, per esempio in zone costiere dove è più intensa l'azione dell'aerosol marino.

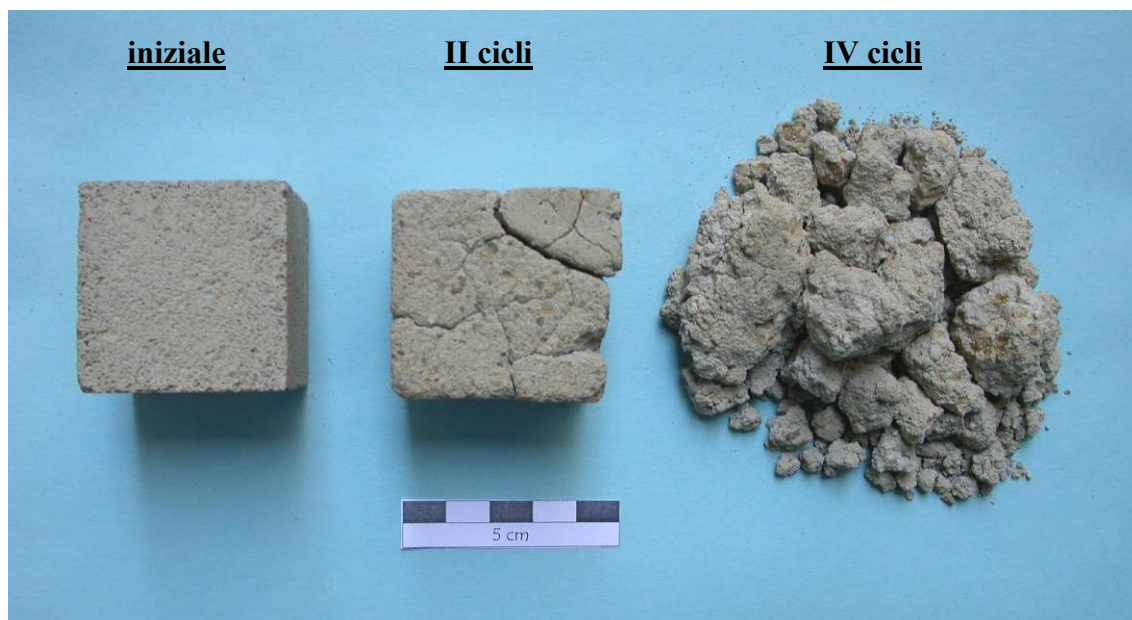
La norma di riferimento relativa a questo *test* prevede la valutazione della perdita di peso subita dal provino in seguito all'alternarsi di cicli (15) di immersione in una soluzione concentrata di solfato di sodio decaidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) a quelli di essiccazione in stufa termostata.

I dati salienti di questa prova sono mostrati in Tabella 6.9, da cui risulta evidente la differente risposta dei materiali.

Tabella 6.9 - Variazioni di peso di provini sottoposti a test di cristallizzazione dei sali solubili.

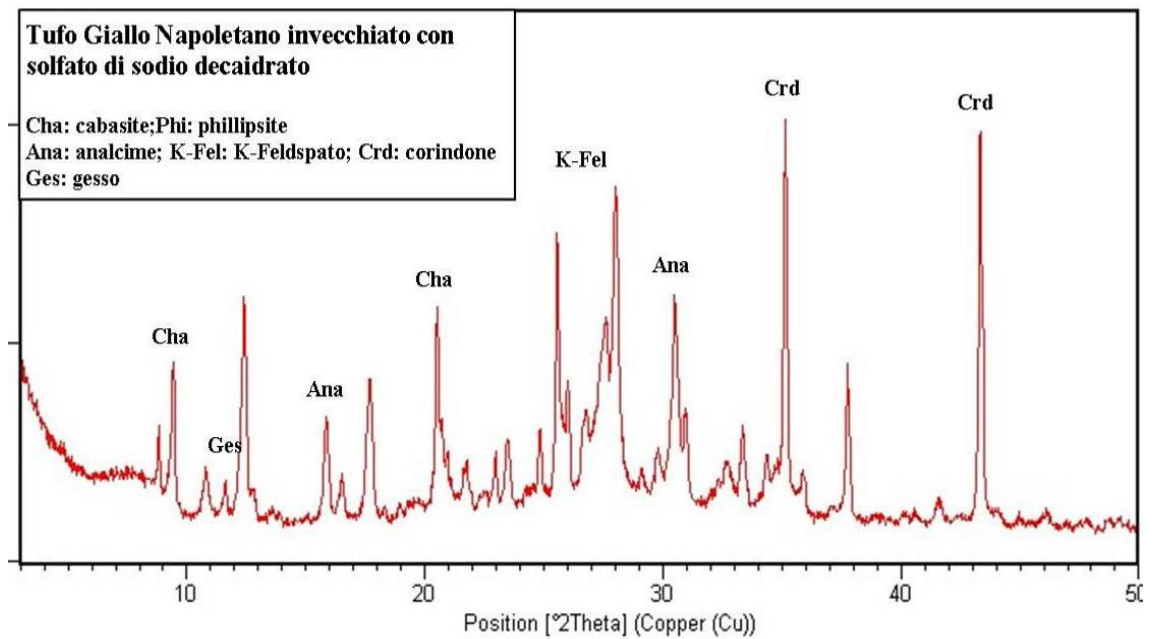
Campioni	N° provini	Variazione del peso (%)			
		media	max.	min.	dev. st. pop.
TGN	10	provini rotti dopo 4 cicli			
IC <sub>gi</sub>	10	-7,57	-9,55	-6,09	1,25
IC <sub>gr</sub>	6	-0,02	0,29	-0,38	0,24

L'esecuzione di questo *test* ha determinato nei campioni di TGN un forte degrado che si è manifestato in un rapido arrotondamento degli spigoli del provino fino a giungere alla totale disgregazione del cubetto prima che il *test* fosse completato (Rossi-Manaresi, 1976) (Fig. 6.8).



**Fig. 6.8** - Evoluzione di un cubetto di TGN sottoposto ad invecchiamento mediante cicli di cristallizzazione di sali solubili. Si nota come gli spigoli del provino tendano ad arrotondarsi in funzione del numero di cicli. Lo stadio finale mostra una vera e propria disgregazione del materiale.

L'analisi diffrattometrica (Fig. 6.9) ha evidenziato la presenza di gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) di neoformazione da mettere in relazione allo scambio cationico che si è realizzato fra 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.*, 2000b).



**Fig. 6.9** - Diffrattogramma relativo al TGN dopo invecchiamento con i sali solubili.

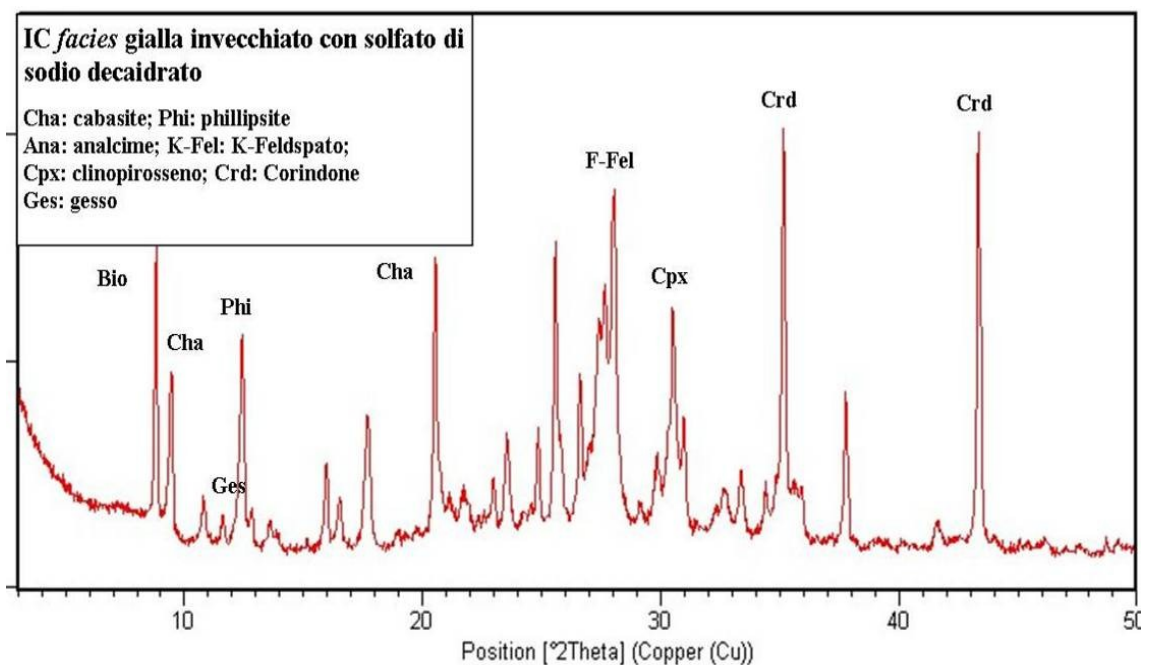
L'IC<sub>gi</sub> invece è risultata più resistente al *test* di cristallizzazione dei sali solubili, ragione per la quale è stato possibile il completamento dei cicli previsti. A conclusione del *test* la perdita di peso media è risultata del 7,57%.

In taluni casi alcuni provini presentavano in superficie patine di colore biancastro, presumibilmente residui di sali solubili che affioravano durante l'essiccazione. Tali "efflorescenze" risultano più evidenti nei provini che presentano un degrado più accentuato (Fig. 6.10).



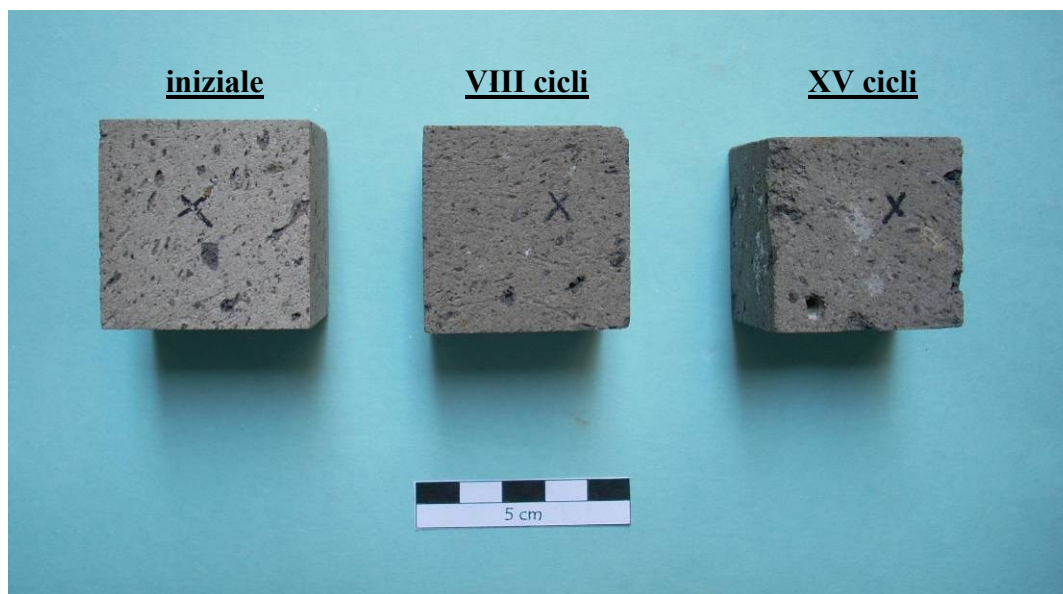
**Fig. 6.10** - Evoluzione di un cubetto di  $IC_{gi}$  sottoposto ad invecchiamento mediante cicli di cristallizzazione di sali solubili. Anche in questo caso si nota un progressivo peggioramento delle caratteristiche del provino senza però raggiungere la totale disgregazione.

Analogamente al TGN anche per l' $IC_{gi}$  è stato osservato in diffrazione ai raggi X la presenza di gesso di neoformazione come evidenziato dalla Figura 6.11.



**Fig. 6.11** - Diffattogramma relativo all' $IC_{gi}$  dopo invecchiamento con i sali solubili.

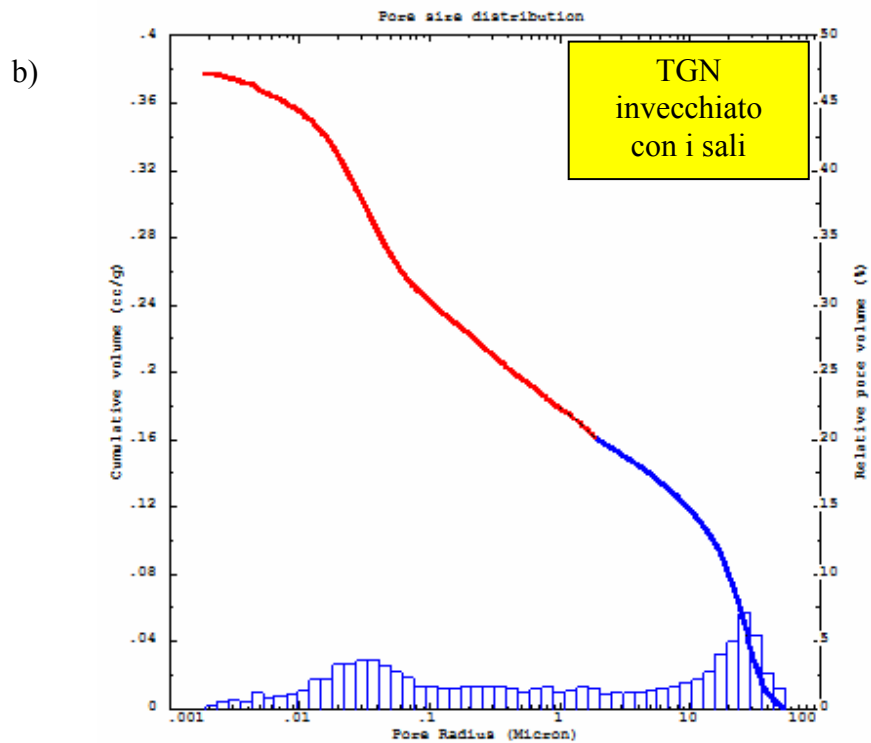
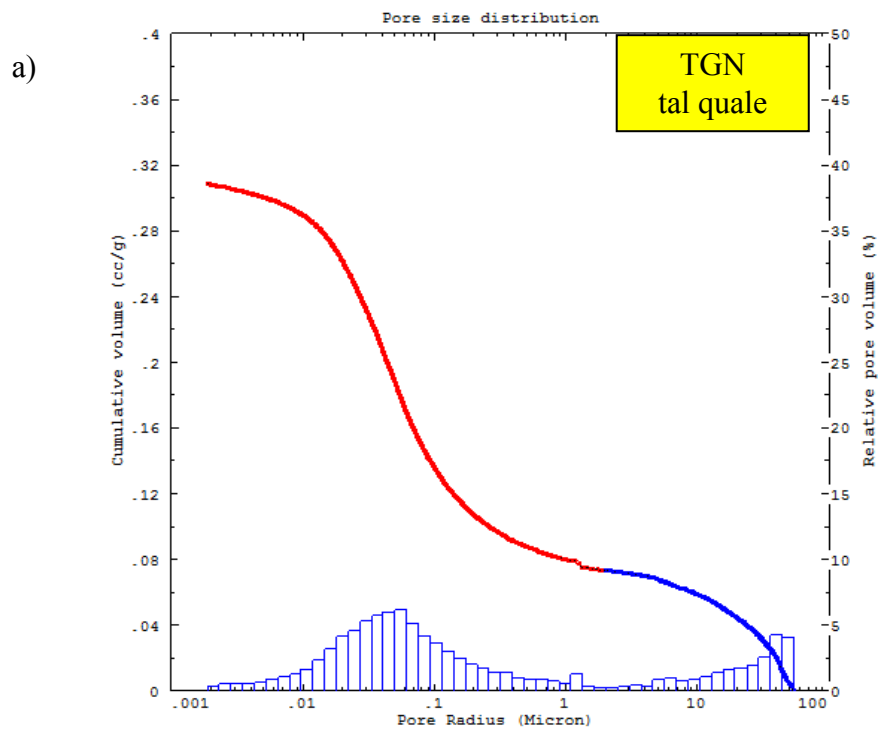
Per i campioni di  $IC_{gr}$  il *test* non sembra aver prodotto alcun tipo di modificazione fisica in quanto la perdita di peso è quasi nulla (0,02%). L'effetto prodotto dal *test* risulta poco significativo, infatti i provini solo al completamento dei cicli previsti mostravano in superficie patine di colore biancastro poco diffuse, presumibilmente residui di sali solubili che affioravano durante l'essiccazione (efflorescenze) (Fig. 6.12).



**Fig. 6.12** - Evoluzione di un cubetto di  $IC_{gr}$  sottoposto ad invecchiamento mediante cicli di cristallizzazione di sali solubili.

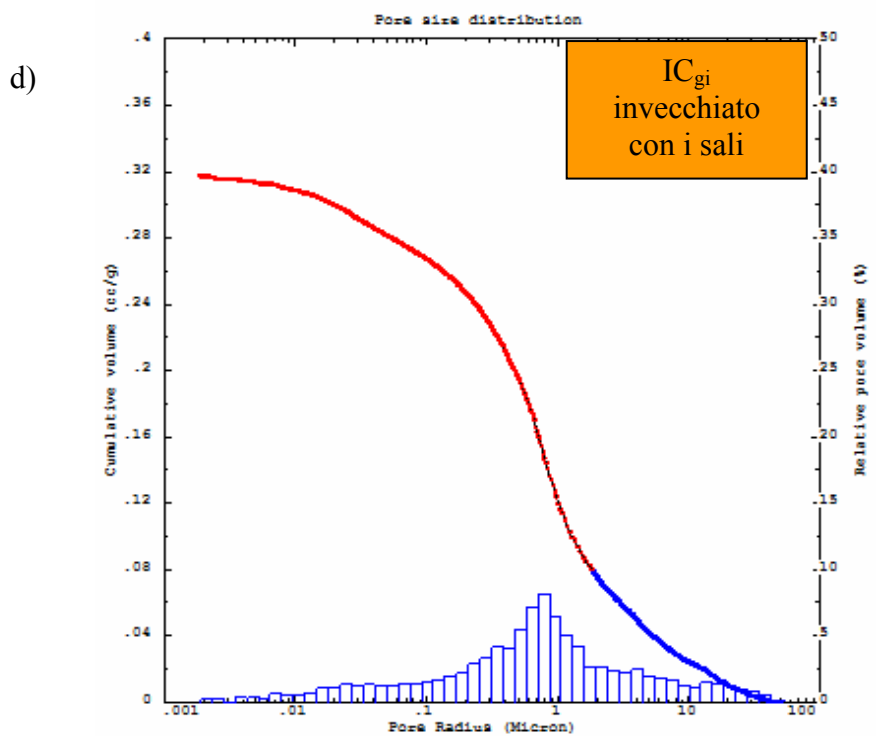
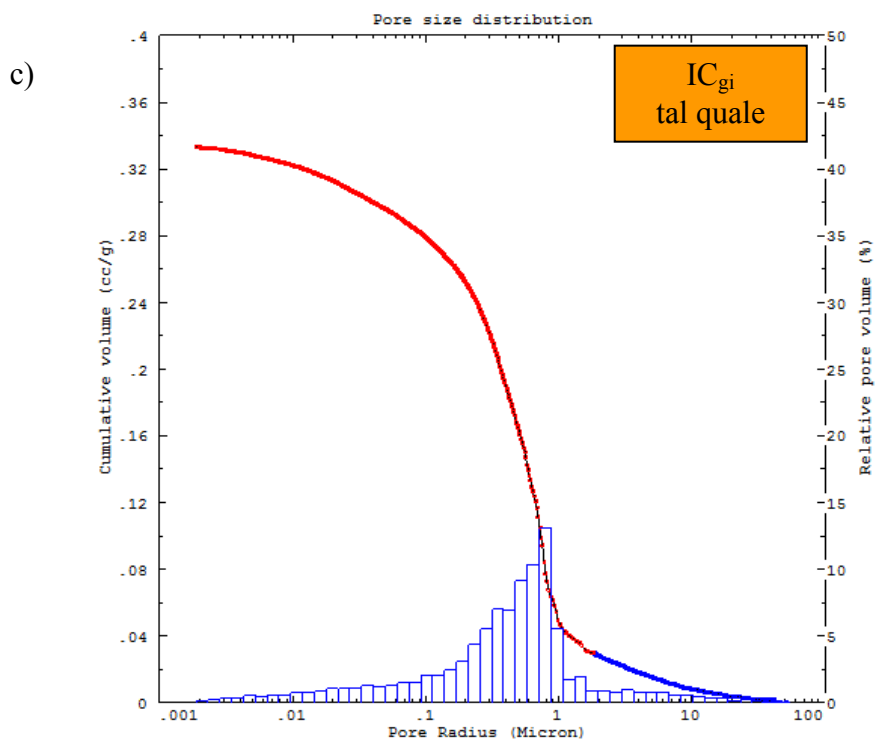
L'analisi in diffrazione ai raggi X per l' $IC_{gr}$  non ha evidenziato modificazione nelle principali fasi cristallizzate. Ciò è presumibilmente da mettere in relazione con la distribuzione del raggio medio dei pori caratterizzata da un'unica famiglia dimensionale di pori ricadenti nella classe dei macropori ( $0,1 \div 1 \mu m$ ), che ha consentito la completa eliminazione del sale a seguito del lavaggio con acqua deionizzata.

Dopo l'esecuzione del *test*, sono state nuovamente eseguite delle analisi in porosimetria a mercurio per meglio evidenziare eventuali variazioni nella distribuzione delle dimensioni dei pori indotte dalla cristallizzazione dei sali (Figg. 6.13, 6.14 e 6.15).

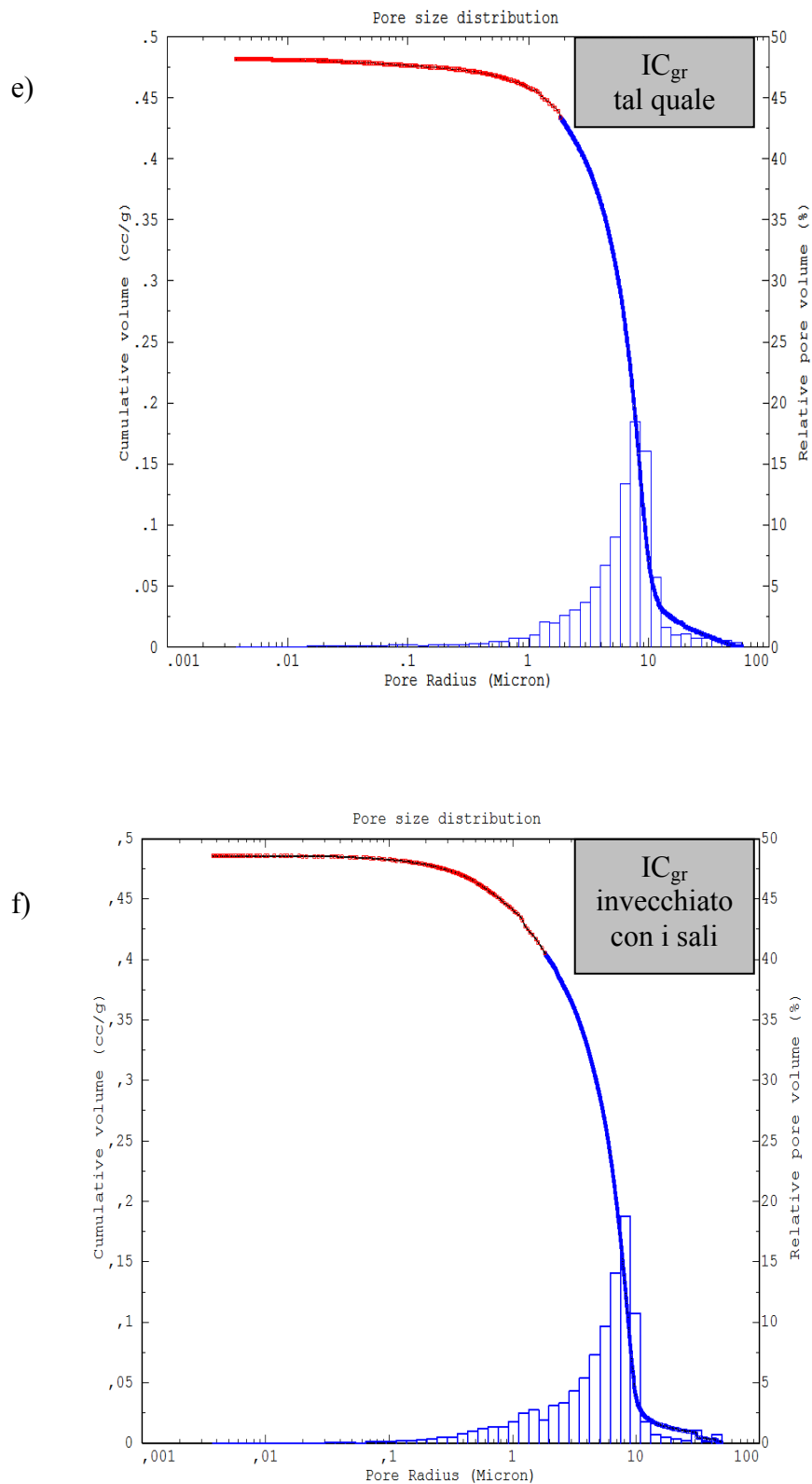


**Fig. 6.13** - Distribuzione del raggio medio dei pori (a) per un campione di TGN tal quale e dopo invecchiamento mediante cristallizzazione dei sali solubili (b).





**Fig. 6.14** - Distribuzione del raggio medio dei pori per un campione di IC<sub>gi</sub> tal quale (c) e dopo invecchiamento mediante cristallizzazione dei sali solubili (d).



**Fig. 6.15** - Distribuzione del raggio medio dei pori per un campione di IC<sub>gr</sub> tal quale (e) e dopo invecchiamento mediante cristallizzazione dei sali solubili (f).

La Tabella 6.10 riporta alcuni parametri ottenuti con questa tecnica.

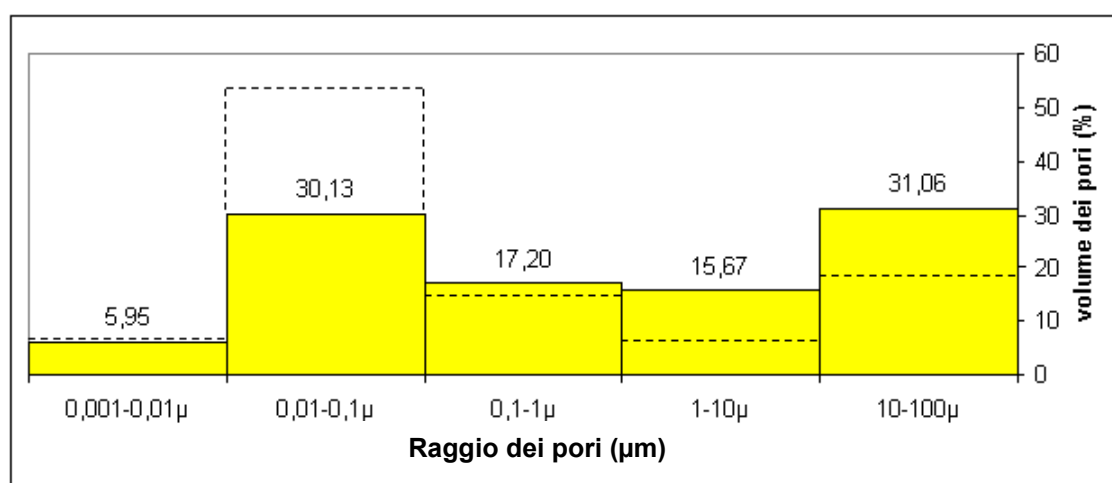
**Tabella 6.10** - Principali parametri determinati con la tecnica di porosimetria a mercurio messi a confronto con i valori medi ottenuti per i materiali tal quale (tra parentesi).

	<b>Raggio medio dei pori (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Porosità totale (%)</b>	<b>Densità apparente (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Densità reale (<math>\text{g}/\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Superficie specifica (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
<b>TGN</b>	<b>24,42</b> (0,055)	<b>44,76</b> (40,69)	<b>1,19</b> (1,32)	<b>2,15</b> (2,22)	<b>17,72</b> (18,97)
<b>IC<sub>gi</sub></b>	<b>0,81</b> (0,787)	<b>42,64</b> (45,03)	<b>1,36</b> (1,35)	<b>2,37</b> (2,46)	<b>7,17</b> (9,60)
<b>IC<sub>gr</sub></b>	<b>8,192</b> (7,768)	<b>55,63</b> (55,18)	<b>1,15</b> (1,15)	<b>2,58</b> (2,56)	<b>0,53</b> (0,64)

\*media di 3 provini.

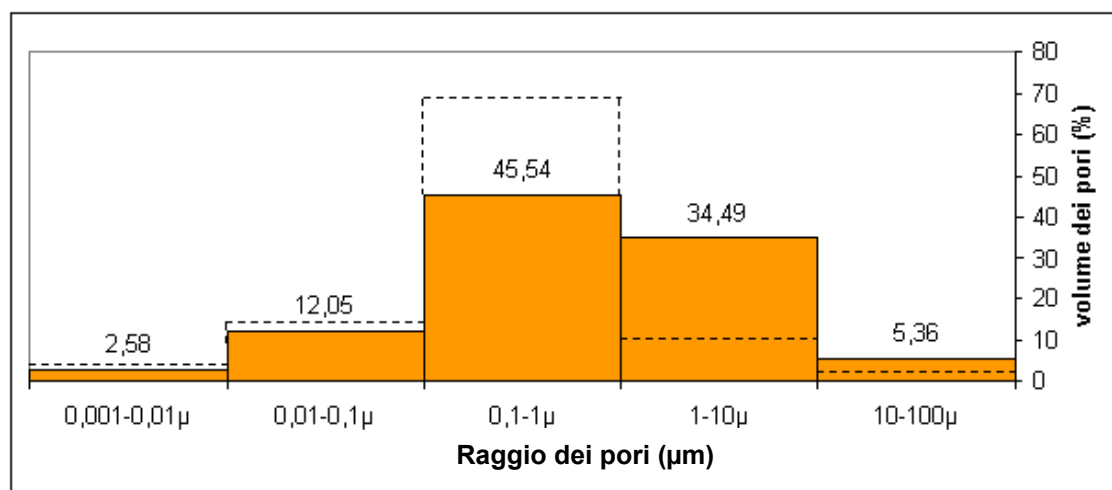
Le Figg. 6.16 e 6.17 riportano lo stesso tipo di informazione suddiviso in cinque intervalli dimensionali, per ognuno dei quali si evidenzia anche l'incidenza percentuale.

Dall'analisi dei dati si rileva per il TGN una sostanziale analogia dei dati ottenuti per i campioni tal quale e quelli invecchiati. In particolare si nota la persistenza di una distribuzione bimodale del raggio medio dei pori anche se è evidente una sensibile riduzione della percentuale dei mesopori e un sensibile aumento di quelli distribuiti nell'intervallo di competenza dei macropori con picco massimo all'incirca corrispondente a  $25\mu\text{m}$ .



**Fig. 6.16** - Confronto della distribuzione porosimetrica per un campione di TGN tal quale (linea tratteggiata) e invecchiato con sali solubili (linea continua) espressa in funzione della percentuale volumetrica dei pori.

L'IC<sub>gi</sub> mostra una distribuzione del raggio medio dei pori significativamente diversa da quella del TGN. Tale distribuzione, di tipo unimodale è caratterizzata da una famiglia dimensionale ricadente nel campo dei macropori. Dopo l'invecchiamento con i sali, il materiale mantiene sostanzialmente lo stesso tipo di distribuzione anche se le dimensioni medie dei pori tendono a distribuirsi in un *range* più ampio e verso valori più elevati > 1µm (raggio medio dei pori ~0,81 µm).



**Fig. 6.17** - Confronto della distribuzione porosimetrica per un campione di IC<sub>gi</sub> tal quale (linea tratteggiata) e invecchiato con sali solubili (linea continua) espressa in funzione della percentuale volumetrica dei pori.

Come era lecito aspettarsi la superficie specifica decresce per entrambi i litotipi zeolitizzati in ragione dell'aumento complessivo dei macropori a discapito dei mesopori e risulta ancora una volta più alta nel TGN (~18m<sup>2</sup>/g) rispetto all'IC<sub>gi</sub> (~7m<sup>2</sup>/g).

Dall'analisi dei dati raccolti per questa prova risulta evidente, soprattutto nel caso del TGN, come la cristallizzazione dei sali solubili può rappresentare in particolari condizioni la principale causa del degrado di una roccia, come già ampiamente noto in letteratura (Rossi-Manaresi, 1976; Amoroso and Fassina, 1983; Winkler, 1994; Price, 1996; Charola, 2000).

Il TGN, per le proprie caratteristiche fisiche e composizionali, facilita senza dubbio l'innesco e lo sviluppo di fenomeni disgregativi e la cristallizzazioni dei sali solubili riferibili ai cicli di idratazione e disidratazione della pietra sono da annoverare tra le principali cause di degrado (Guidetti, 1976). Rossi-Manaresi (1976), in particolare, pone in evidenza che l'alterazione dei blocchi tufacei è da mettere in relazione a cause prevalentemente fisiche determinate dai ciclici fenomeni di

idratazione e disidratazione accompagnati dalla cristallizzazione dei sali contenuti nell'acqua marina, prevalentemente cloruro di sodio. La cristallizzazione di sali nel reticolo poroso di una pietra, determina quindi l'insorgere di pressioni sulle pareti dei pori sufficiente a causare la perdita di coesione del materiale.

È però fondamentale mettere in risalto che le correlazioni tra i processi di alterazione e le pressioni di cristallizzazione dei sali dipendono direttamente dalla distribuzione dei pori (Fitzner e Snethlage, 1982; Zehnder e Arnold; 1989; Rossi-Manaresi e Tucci, 1991). Secondo questi autori la cristallizzazione dei sali ha luogo preferenzialmente nei pori di dimensioni maggiori, ma è nei pori più piccoli interconnessi ad essi che si generano le pressioni di cristallizzazione più alte. In particolare Rossi-Manaresi e Tucci (1991) mettono in relazione le elevate pressioni di cristallizzazione dei sali con la distribuzione dei pori nel TGN.

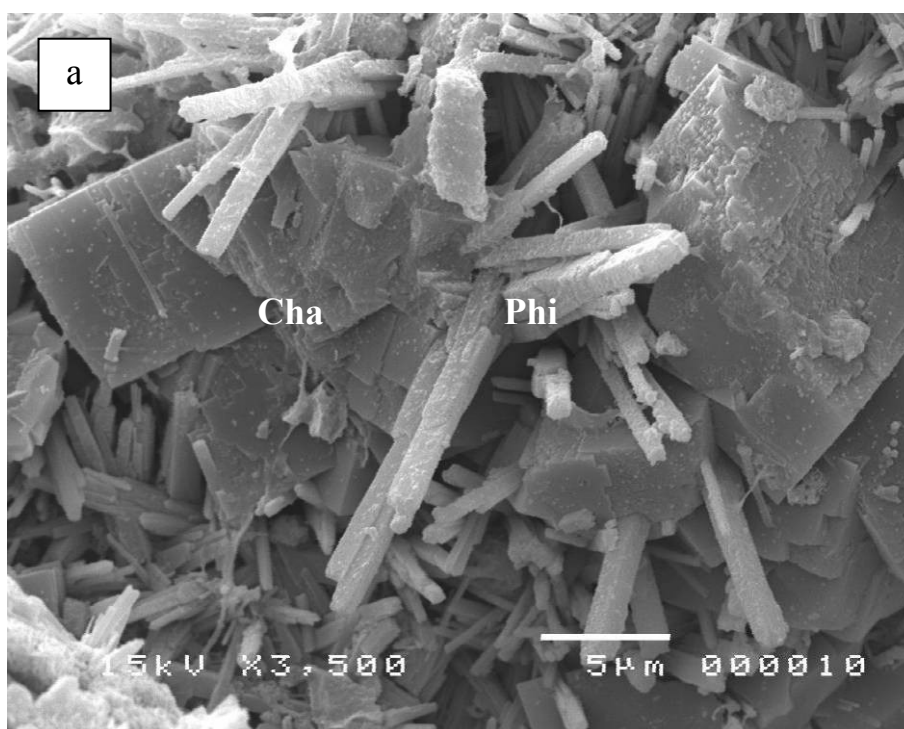
In definitiva le considerazioni generali che si possono dedurre in seguito al *test* di invecchiamento con i sali solubili sono le seguenti:

- Il TGN e l'IC<sub>gi</sub> sono interessate da degrado, principalmente in seguito alla cristallizzazione di gesso nel sistema poroso della pietra.
- Il TGN ne risente maggiormente perché è il litotipo che presenta la maggiore concentrazione di pori compresi nella fascia dei mesopori più piccoli (0,008÷0,04μm).
- L'IC<sub>gi</sub> ne risente meno o per meglio dire per un numero di cicli maggiori, in quanto i pori sono concentrati nella parte media dell'intervallo dimensionale dei mesopori (0,07÷2μm).
- Ciò è dimostrato dalla Figura 6.13b dove si nota una riduzione della fascia dei mesopori ed un aumento di quella dei macropori nel TGN.
- Dalla Figura 6.14d si nota uno spostamento verso i macropori (0,1÷1μm) a confermare anche per l'IC<sub>gi</sub> l'azione dei sali e del gesso.
- Nell'IC<sub>gr</sub> non cristallizza gesso (in quanto non ha luogo lo scambio ionico con la soluzione salina), i pori sono delle dimensioni dei macropori (0,1÷1μm) per cui l'effetto del degrado risulta essere minore.

Dalle considerazioni sopradette è quindi possibile stabilire una soglia di dimensioni dei pori, nell'intervallo di competenza dei mesotori,i dove la cristallizzazione dei sali produce effetti di degrado più spinto ossia  $<0,1\mu\text{m}$ .

#### 6.4 Osservazioni al S.E.M.

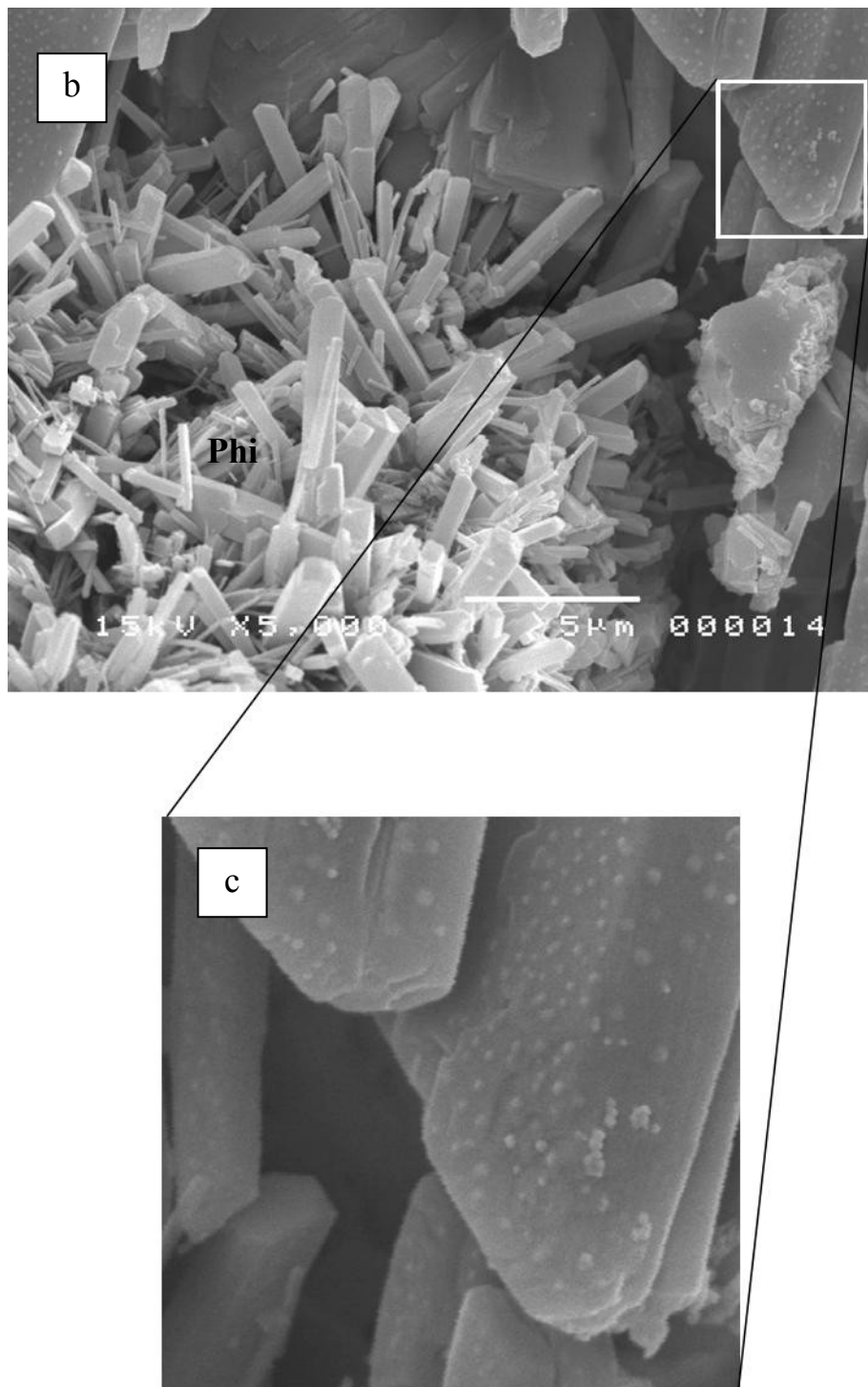
Per valutare come i *test* di “ageing” possano aver influenzato le morfologie delle fasi cristalline più labili (zeoliti e smectiti) presenti nei campioni analizzati, sono state effettuate osservazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM) sul materiale sottoposto ad invecchiamento mediante cicli di cristallizzazione con sali solubili e dopo il *test* secco-umido. Le foto di seguito riportate si riferiscono a campioni invecchiati con sali solubili (Fig. 6.18).



**Fig. 6.18** - Foto a: cristalli di phillipsite associati a cristalli di cabasite dal tipico habitus romboedrico per un campione di  $IC_g$  invecchiato con sali solubili.

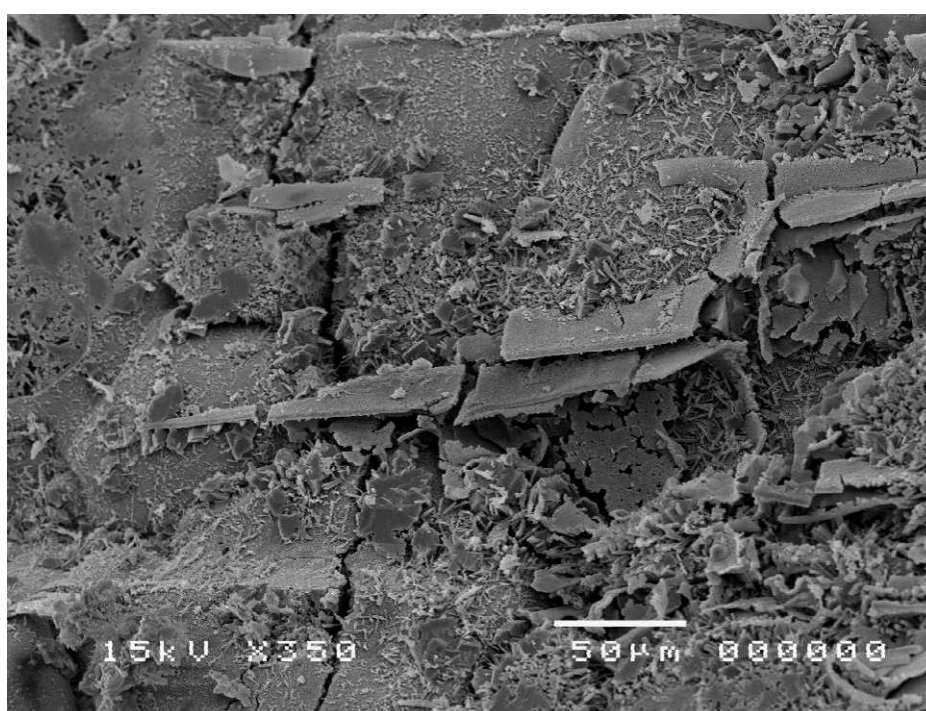
Un attento esame a ingrandimenti via via crescenti non ha evidenziato significative modificazioni delle caratteristiche morfologiche dell'abito cristallino delle fasi, quali phillipsite e cabasite, che vengono considerate il “cemento” del tufo (de' Gennaro e Fuscaldo, 1991) (Fig. 6.18 foto a).

È da rilevare comunque, la presenza costante sulle superfici di queste due zeoliti di glomeruli (Fig. 6.18 foto b e c) non risolvibili morfologicamente per le dimensioni estremamente ridotte ( $<1\mu\text{m}$ ). Questi potrebbero rappresentare uno stadio molto precoce di alterazione della zeoliti che col progredire del processo dovrebbero portare alla perdita di coesione e quindi alla disgregazione della roccia.



**Fig. 6.18** - Foto b: *Aggregati di cristalli di phillipsite ad habitus prismatico allungato in un campione di TGN invecchiato con sali solubili; Foto c: particolare della foto b in cui si evidenzia la presenza di glomeruli su cristalli di cabasite.*

Le indagini al SEM, pur fornendo un contributo limitato alla interpretazione delle variazioni di alcuni parametri fisico-meccanici riscontrate a seguito di processi accelerati di invecchiamento, hanno però consentito di osservare un progressivo aumento della microfessurazione (Fig. 6.19). Le variazioni di porosità riscontrate nei provini in seguito a cicli secco-umido, potrebbero quindi essere l'effetto del progressivo incremento delle microfratture superficiali dei tufi.



**Fig. 6.19** - *Microfratture in IC facies gialla dopo cicli secco-umido.*

Il degrado connesso alle variazioni di T e di r.H. sarebbe quindi da imputare all'esteso sistema microfessurativo che si viene a creare o, se già esistente, che si accresce e amplifica e non ad una variazione dello stato di cristallinità delle fasi più labili quali i minerali zeolitici.



## 6.5 Valutazione dell'efficacia dei trattamenti

La verifica dell'efficacia dei trattamenti in laboratorio con prodotti consolidanti e idrorepellenti è stata realizzata in due fasi:

- c) successivamente all'applicazione dei prodotti;
- d) dopo aver sottoposto la pietra trattata ai *test* di invecchiamento accelerato.

La ricerca condotta presso il Dipartimento di Cristallografia e Mineralogia dell'Università di Siviglia (Spagna), ha previsto l'impiego di consolidante (Tegovakon V100, T-CON) e di un idrorepellente (Tegosivin D100, T-VIN).

Alcuni provini sono stati trattati con il solo consolidante (T-CON), altri con il solo idrorepellente (T-VIN) e la restante parte con una miscela dei due (T-CON + T-VIN).

Sono state valutate la profondità di penetrazione in ciascun litotipo in seguito ai trattamenti e le modificazioni nelle principali proprietà fisiche.

La capacità di penetrazione dei prodotti è stata determinata su campioni trattati con consolidante (T-CON), attraverso l'ausilio di analisi in microscopia elettronica a scansione (SEM).

Le proprietà fisiche determinate sono state: porosità, densità apparente e reale, assorbimento d'acqua per risalita capillare e per immersione totale, velocità di propagazione delle onde ultrasoniche e resistenza a compressione uniassiale.

Su di una parte dei provini "trattati" sono stati eseguiti *test* di invecchiamento accelerato: 1) *test* secco-umido, 2) *test* di cristallizzazione dei sali marini.

Il *test* secco-umido ha previsto complessivamente 15 cicli, con periodi di imbibizione in acqua deionizzata per 2 ore, alternati a periodi di essiccazione in stufa a 60 °C per 15 ore. Prima di cominciare un nuovo ciclo i provini sono stati condizionati a temperatura ambiente per 2 ore.

Il *test* di cristallizzazione dei sali marini ha previsto invece un numero complessivo di cicli pari a 15; i provini sono stati immersi nella soluzione salina per 2 ore, successivamente essiccati in stufa a 60 °C per 15 ore e infine condizionati a temperatura ambiente per 2 ore.

Al completamento dei cicli previsti, prima di valutare le principali modificazioni nelle proprietà fisiche, si è proceduto ad eliminare i sali all'interno della pietra mediante

lavaggio per immersione in un recipiente con flusso costante di acqua deionizzata per 48 ore.

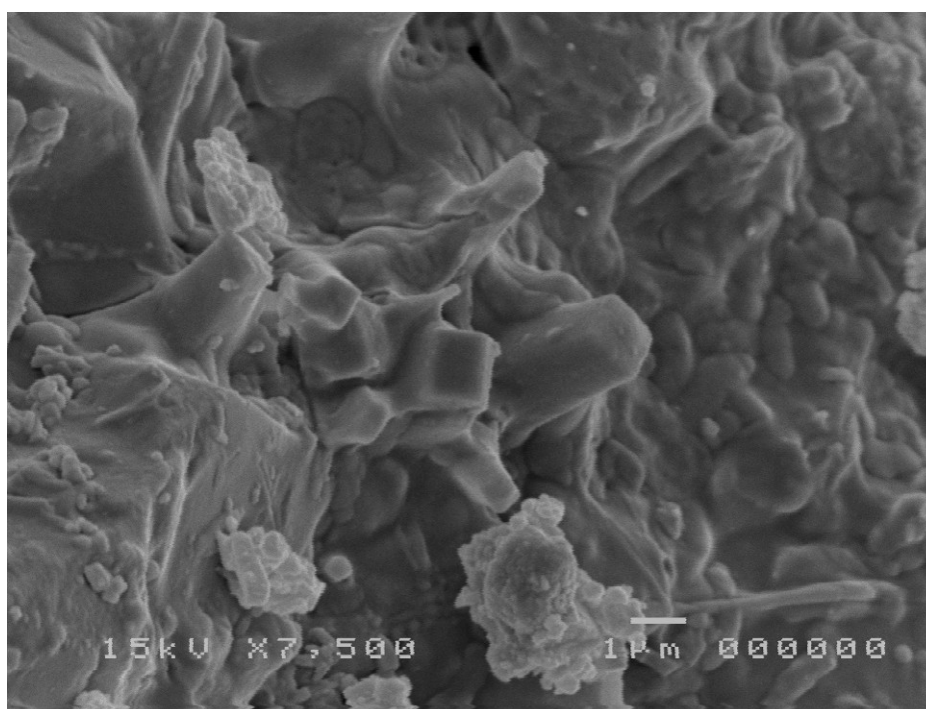
Da notare che tali *test* di cristallizzazione dei sali sono stati condotti tenendo conto delle condizioni ambientali in cui si trovano molti dei monumenti di interesse storico realizzati con i materiali studiati in questo lavoro. A tal fine è stata riprodotta in laboratorio una soluzione salina simile, per composizione chimica, all'acqua di mare che bagna il golfo di Napoli, per meglio simulare i fenomeni alterativi che si verificano in condizioni naturali e in ambiente costiero sui paramenti *facciavista* della nostra regione.

### **6.5.1 Trattamento con consolidante (T-CON)**

Lo studio degli effetti di un trattamento, in particolare di un consolidamento, risulta complicato soprattutto qualora si tenti di valutare il comportamento di un materiale in funzione del cambiamento nella struttura porosa della pietra. Infatti, a parte le difficoltà di ottenere con una impregnazione una ben determinata struttura, non si conosce a priori quale dovrà essere, nel caso del materiale esaminato e delle particolari condizioni ambientali cui esso dovrà essere esposto, la struttura porosa che renda il materiale più durevole (Rota Rossi-Doria, 1987).

In generale, gli effetti di un consolidamento dipendono da numerosi fattori quali: l'originaria struttura porosa del materiale, le caratteristiche chimiche del prodotto impiegato, la tecnica di applicazione, ecc.; di conseguenza è praticamente impossibile effettuare una impregnazione che interessi soltanto una determinata porzione di pori (Rota Rossi-Doria, 1987).

Nel nostro caso il trattamento con T-CON è stato realizzato mediante immersione totale con l'intento di far assorbire la maggior quantità di consolidante possibile.



**Fig. 6.20-** Cristalli di phillipsite e cabasite uniformemente ricoperti da una pellicola di consolidante T-CON.

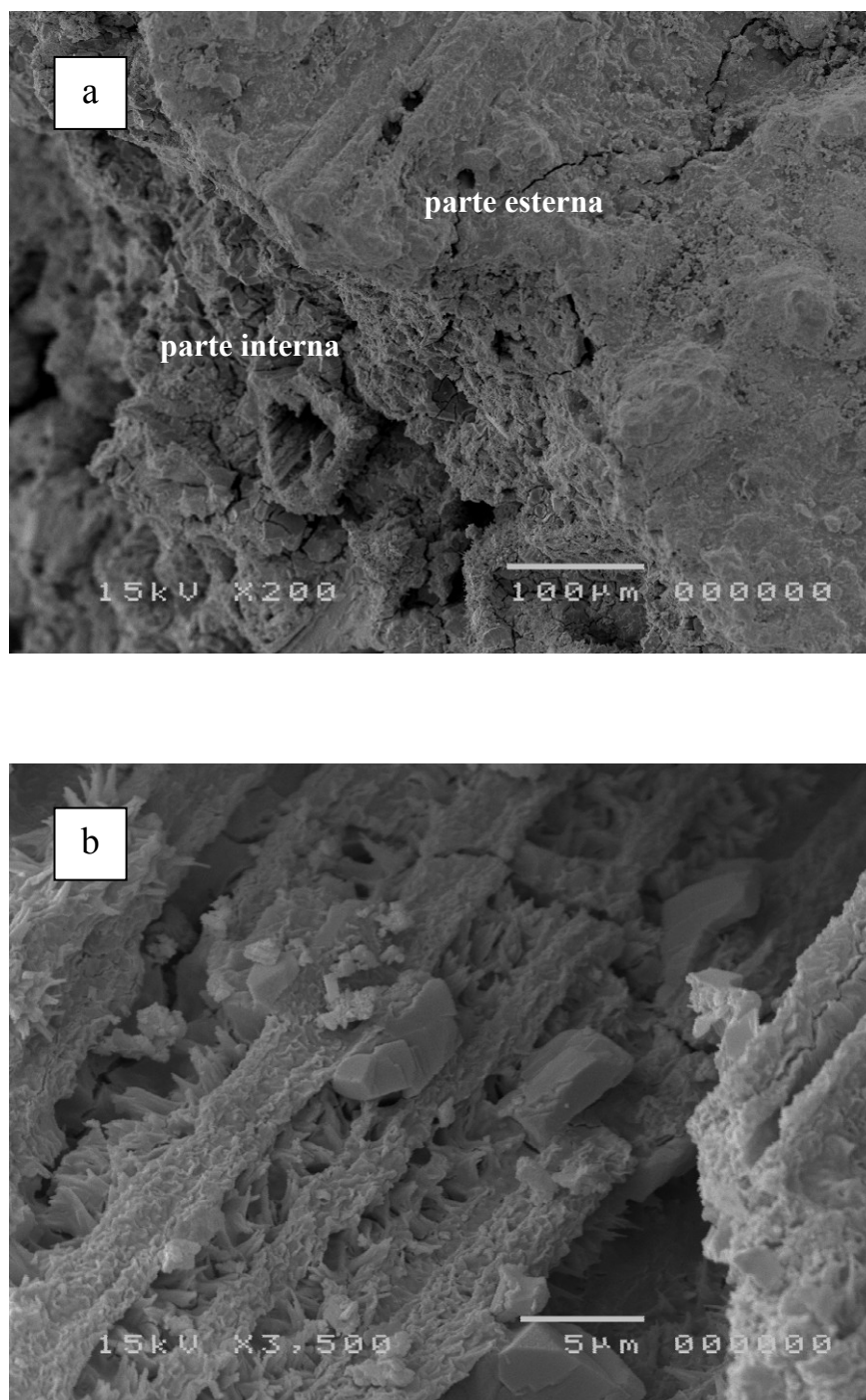
Dall'osservazione eseguita al microscopio elettronico a scansione, al fine di stabilire il grado di penetrazione del prodotto in ciascun litotipo, si evidenzia come in taluni casi il consolidamento sia risultato efficace. La Figura 6.20 mostra come superficialmente i cristalli di phillipsite e cabasite siano uniformemente ricoperti da uno strato di T-CON per un campione di TGN.

Tuttavia, nonostante i provini delle tre tipologie di materiale abbiano assorbito una quantità considerevole di T-CON durante la fase di impregnazione (incremento di peso compreso tra il 25,5 e il 32%) (Tab. 6.11), c'è da sottolineare che il trattamento sembra essere spesso limitato ad uno strato superficiale, con evidenti porzioni prossime alla superficie talora non interessate dal trattamento (Figg. 6.21a e 6.21b).

**Tabella 6.11 - Incrementi del peso indotti dall'impregnazione con il consolidante T-CON.**

<b>consolidante</b>	<b>litotipo</b>	<b>incremento del peso (%)</b>
TEGOVAKON V100	TGN	+29,8
	IC <sub>gi</sub>	+25,5
	IC <sub>gr</sub>	+32,0

Da evidenziare che la differente capacità di impregnazione delle vulcanoclastiti campane con il prodotto consolidante T-CON è perfettamente correlabile con i rispettivi valori dei coefficienti di imbibizione totale. Nel caso della IC<sub>gi</sub> in particolare, l'incremento di peso più limitato è dovuto al più basso coefficiente di saturazione che impedisce l'ottimale impregnazione della pietra per tempi relativamente brevi.



**Fig. 6.21** - Campione di TGN, Foto a: immagine SEM della porzione esterna consolidata e di quella interna che invece mostra ancora larghe porzioni non interessate dal trattamento, tra le quali anche alcune pomici (Foto b) con la tipica struttura vetrosa a canne d'organo.

### 6.5.2 Test secco-umido (cicli di imbibizione in acqua deionizzata)

In Tabella 6.12 sono riportate le variazioni di peso e della porosità indotte dal *test* secco-umido per campioni delle tre tipologie di materiale trattati che con consolidante (T-CON), con idrorepellente (T-VIN) e con una miscela dei due prodotti (T-CON + T-VIN).

**Tabella 6.12** - Variazioni del peso ( $\Delta m$ ) e valori di porosità aperta ( $n$ ) dopo il test secco-umido.

<b>Materiale</b>	<b>Trattamento</b>	<b><math>\Delta m</math> (%)</b>	<b><math>n</math> (%)</b>
<b>TGN</b>	T-CON	-8,40	45,3
	T-VIN	-1,69	54,0
	T-CON + T-VIN	-4,28	44,6
<b>IC<sub>gi</sub></b>	T-CON	-5,97	44,8
	T-VIN	-1,89	49,9
	T-CON + T-VIN	-4,43	45,0
<b>IC<sub>gr</sub></b>	T-CON	-8,92	42,8
	T-VIN	-0,42	51,5
	T-CON + T-VIN	-4,10	44,1

Le perdite di massa più rilevanti sono state registrate per l'IC<sub>gr</sub> (8,92%) e per il TGN (8,40%) in campioni trattati con consolidante (T-CON), sono invece più limitate in quelli trattati con l'idrorepellente (T-VIN) (da ~0,4% per l'IC<sub>gr</sub> a poco meno del 2% per l'IC<sub>gi</sub>). Valori intermedi della riduzione di peso, che si aggirano sempre intorno al 4%, sono stati registrati invece nei campioni trattati con una miscela di consolidante e idrorepellente (T-CON + T-VIN).

Da notare che per l'IC<sub>gi</sub> è ravvisabile una perdita di peso più marcata per i campioni trattati con T-VIN (1,89%) rispetto ai provini degli altri due materiali, da mettere in relazione con una minore resistenza alle variazioni di umidità di questa *facies*, come testimonia la presenza di una rete di fratture che attraversano i provini (Fig. 6.22).



**Fig. 6.22** - Presenza di fratture dopo il test secco-umido per un campione di IC<sub>gi</sub> trattato con consolidante T-CON.

In generale l'elevata perdita di peso registrata nei campioni trattati con T-CON può essere connessa ad una parziale solubilità di questo prodotto, considerando che i provini restano sostanzialmente inalterati. Di contro, il decremento del peso dei campioni trattati con T-VIN è attribuibile a modeste perdite di materiale.

Per quanto riguarda la porosità, con la sola eccezione del campione di TGN trattato con idrorepellente e poi invecchiato (T-VIN), la porosità subisce costantemente una riduzione (se messi a confronto con i dati del *tal quale* riportati in tabella 5.9 nel capitolo 5.2.3) che è massima per i campioni di IC<sub>gr</sub> trattati con consolidante (T-CON) e con miscela consolidante-idrorepellente (T-CON +T-VIN). Tenuto conto che il *test* secco-umido non definisce una significativa perdita di materiale, la diminuzione della porosità nei campioni consolidati può essere attribuita alla specifica tecnica di trattamento (immersione totale del campione).

### 6.5.3 Test di cristallizzazione dei sali marini

La Tabella 6.13 sintetizza le forme di alterazione manifestatesi successivamente al *test* di cristallizzazione dei sali marini sia per provini non trattati che su provini trattati (T-CON, T-VIN, T-CON + T-VIN).

**Tabella 6.13** - Forme di alterazione osservate dopo il test di cristallizzazione dei sali marini.

<b>Materiale</b>	<b>Trattamento</b>	<b>dopo 15 cicli con i sali marini</b>
<b>TGN</b>	NON TRATTATO	Ef
	T-CON	Ef, Fe, Di, AS, S-Ef
	T-VIN	-
	T-CON + T-VIN	Ef
<b>IC<sub>gi</sub></b>	NON TRATTATO	Ef
	T-CON	Ef, Fe, Di, As, S-Ef
	T-VIN	-
	T-CON + T-VIN	Ef
<b>IC<sub>gr</sub></b>	NON TRATTATO	Ef
	T-CON	Ef
	T-VIN	-
	T-CON + T-VIN	Ef

*Ef: Efflorescenze, Fe: Fessure, Di: Disgregazione, AS: Arrotondamento degli spigoli, S-Ef: Subefflorescenze.*

Da rilevare che in generale i campioni delle tre tipologie di materiale sono sempre caratterizzati dalla presenza di efflorescenze superficiali (Figg. 6.23, 6.24, 6.25, 6.29, 6.30 e 6.31), fatta eccezione per quelli trattati con l'idrorepellente T-VIN (Figg. 6.26, 6.27 e 6.28).

In generale il comportamento per i campioni trattati, in seguito a tale *test* di invecchiamento, è caratteristico: i campioni trattati con T-VIN e poi invecchiati nella soluzione marina non hanno evidenziato sostanziali modificazioni, a testimonianza del fatto che l'utilizzo di un idrorepellente come prodotto di conservazione costituisce una barriera che produce in generale una forte diminuzione dell'assorbimento d'acqua e/o soluzioni saline, con modifiche poco rilevanti del sistema poroso della pietra (Galan *et al.*, 1992).

Di contro è da rilevare che per i trattamenti con consolidante T-CON, tranne che nel caso della IC<sub>gr</sub> che mostra solo efflorescenze superficiali (Fig. 6.25), sono state riscontrate forme di alterazione indicative di un rapido decadimento della pietra (Figg. 6.23 e 6.24).



**Fig. 6.23** - Provini di TGN trattati con T-CON alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).





**Fig. 6.24** - Provini di  $IC_{gi}$  trattati con T-CON alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.25** - Provini di  $IC_{gr}$  trattati con T-CON alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.26** - Provini di TGN trattati con T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.27** - Provini di IC<sub>g</sub> trattati con T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.28** - Provini di IC<sub>gr</sub> trattati con T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.29** - Provini di TGN trattati con una miscela di T-CON + T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.30** - Provini di  $IC_{gi}$  trattati con una miscela di T-CON + T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).



**Fig. 6.31** - Provini di  $IC_{gr}$  trattati con una miscela di T-CON + T-VIN alla fine del test di cristallizzazione dei sali marini (dopo XV cicli).

In Tabella 6.14 sono riportati i parametri fisici misurati dopo i *test* di cristallizzazione salina su provini non trattati, trattati con T-CON, T-VIN e con una miscela dei due prodotti (T-CON + T-VIN).

**Tabella 6.14** - Principali parametri petrofisici ( massa *m*, coefficiente di imbibizione *CI*, velocità delle onde ultrasoniche *Vp*) dopo il test di cristallizzazione dei sali marini.

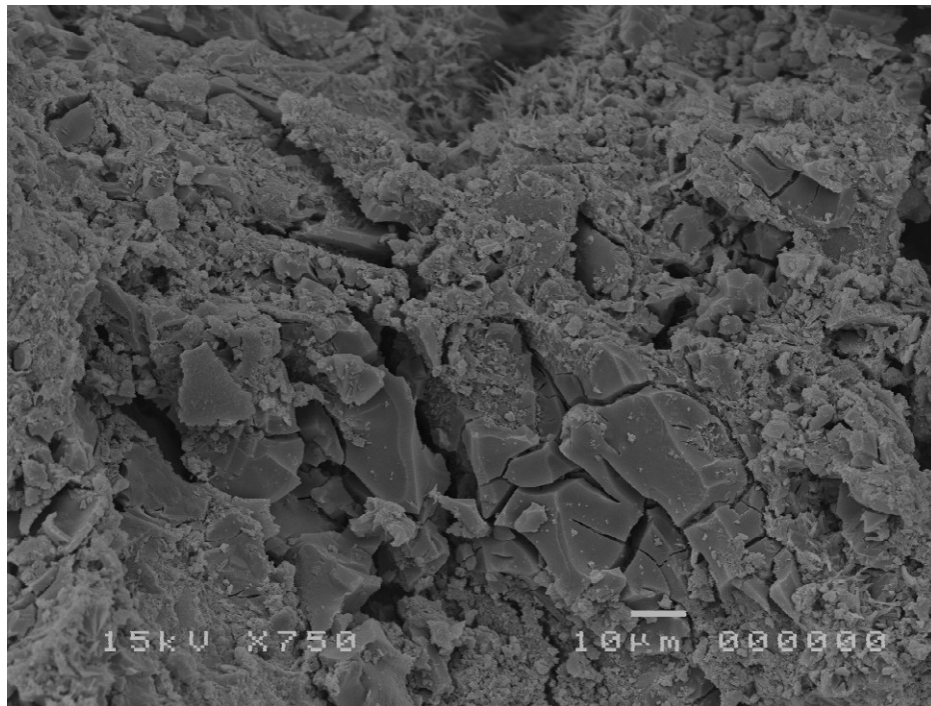
Materiale	Trattamento	$\Delta m$ (%)	$\Delta(CI)$ (%)	$\Delta(Vp)$ (%)
TGN	NON TRATTATO	20,31	+17,4	-30,83
	T-CON	-19,22	rotti	rotti
	T-VIN	-1,61	-62,7	-9,02
	T-CON + T-VIN	-4,06	+3,3	-4,71
IC <sub>gi</sub>	NON TRATTATO	13,06	-6,9	-4,32
	T-CON	4,83	-1,7	fratturati
	T-VIN	3,57	-54,5	-1,00
	T-CON + T-VIN	-1,92	-2,5	-26,98
IC <sub>gr</sub>	NON TRATTATO	9,80	-9,3	-0,10
	T-CON	7,27	-37,4	+4,24
	T-VIN	-0,04	-86,8	0,00
	T-CON + T-VIN	-2,21	-51,2	+8,89

In generale è evidente l'aumento di peso per tutti i provini dei materiali non trattati, verosimilmente per l'ingresso dei sali nei pori della pietra, che non vengono rimossi neanche con ripetuti risciacqui in acqua, soprattutto nel caso del TGN (maggiore incidenza di mesopori).

Variazioni poco significative del peso sono state registrate su provini trattati con l'idrorepellente a causa della diminuzione della permeabilità come chiaramente osservabile dai dati dei coefficienti di imbibizione totale (riduzione che dal 54% per l'IC<sub>gi</sub> all'87% per l'IC<sub>gr</sub>). Da notare che il trattamento con il consolidante (T-CON) per la *facies* feldspatizzata IC<sub>gr</sub> ha efficacia nel contenere l'azione aggressiva dei sali, mentre più critico è il comportamento delle *facies* zeolitizzate che invece ha per effetto un'alterazione pronunciata con arrotondamento dei bordi e degli spigoli dei singoli provini fino a giungere, nel caso del TGN, alla completa disaggregazione (Fig. 6.23 e 6.24).

### 6.5.3.1 Osservazioni al S.E.M. su campioni trattati con T-CON e poi invecchiati con (SS)

L'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM), dei provini consolidati e poi invecchiati di TGN (Fig. 6.32) dimostra ancora una volta quanto questo *test* sia in grado di alterarne la struttura: i cristalli romboedrici di cabasite si presentano molto fratturati per azione della pressione di cristallizzazione dei sali marini, che comporta una disaggregazione dei granuli con successiva perdita di coesione del materiale. Evidentemente il trattamento con il consolidante T-CON non ha avuto efficacia, in quanto verosimilmente il prodotto non penetra completamente in tutti i vuoti, per cui queste aree “non trattate” diventano un deposito preferenziale per le soluzioni ricche di sale che, mediante la cristallizzazione, hanno definito una importante rete di fratture.

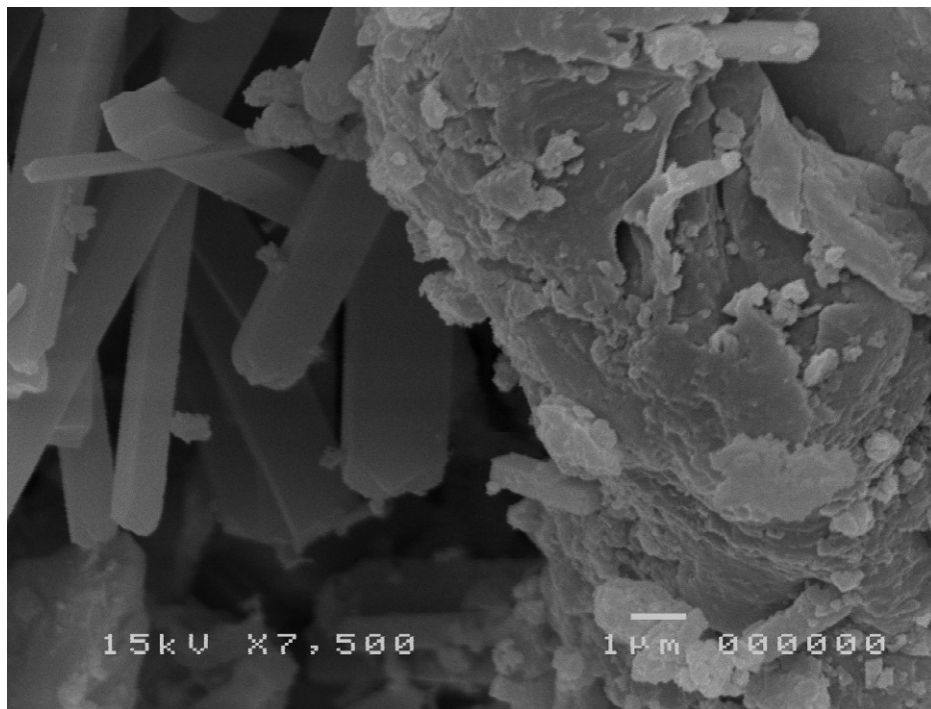


*Fig. 6.32 - Campione di TGN trattato con consolidante T-CON e poi invecchiato dopo il test di cristallizzazione dei sali marini. Cristalli di cabasite fratturati per le alte pressioni di cristallizzazione.*

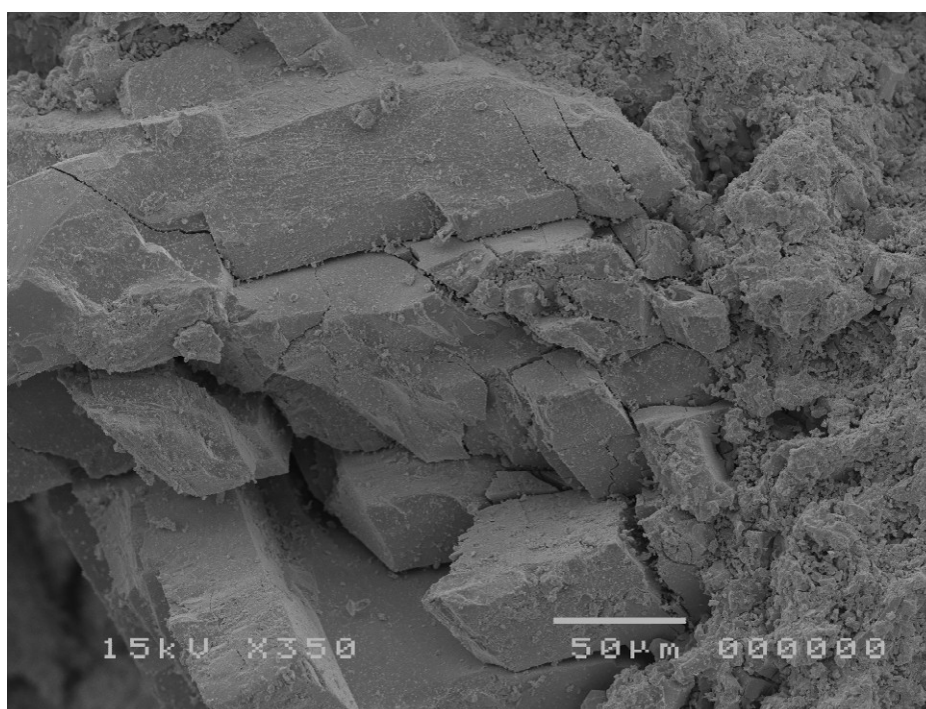
Analogamente al TGN anche per l'IC<sub>gi</sub> è stato osservato un degrado spinto dei campioni sottoposti a cicli di cristallizzazione dei sali marini, con evidente alterazione

dei bordi dei cristalli di phillipsite e cabasite per effetto della pressione di cristallizzazione (Fig. 6.33).

Di contro questo degrado così spinto dei litotipi zeolitizzati non sembra invece interessare l'IC<sub>gr</sub>. È da rilevare comunque la presenza diffusa di microlesioni sui cristalli di K-feldspato che potrebbero rappresentare uno stadio precoce di alterazione, che col progredire del processo di alterazione potrebbe portare alla perdita di coesione del materiale (Fig. 6.34).



**Fig. 6.33** - Campione di IC<sub>gi</sub> trattato con consolidante T-CON e poi invecchiato dopo il test di cristallizzazione dei sali marini. Croste di sale ai bordi dei cristalli di phillipsite e cabasite.



**Fig. 6.34** - Campione di  $IC_{gr}$  trattato con consolidante T-CON e poi invecchiato (test di cristallizzazione dei sali marini). Intensa fratturazione che interessa i cristalli di K-feldspato.

### 6.5.3.2 Risalita capillare e imbibizione per immersione totale

La caratterizzazione del sistema poroso dei materiali, dopo i *test* di cristallizzazione dei sali marini (SS), è stata completata con la realizzazione di prove di assorbimento d'acqua per risalita capillare e immersione totale.

I grafici che seguono, si riferiscono all'assorbimento d'acqua per risalita capillare per provini di TGN (Fig. 6.35),  $IC_{gi}$  (Fig. 6.36) e  $IC_{gr}$  (Fig. 6.37). Tali prove sono state eseguite sia su provini *tal quale* (TQ + SS) che trattati con prodotti di conservazione quali, consolidante (T-CON + SS), idrorepellente (T-VIN + SS) e utilizzando una miscela di consolidante e idrorepellente (T-CON + T-VIN+SS). Inoltre per confronto si riportano anche le curve relative ai materiali *tal quale* (TQ) prima dei test di invecchiamento artificiale.

L'osservazione di tali curve permette di fare alcune considerazioni:

- i campioni invecchiati (TQ + SS), come era lecito aspettarsi, mostrano un aumento del valore del CA, fatta eccezione per l' $IC_{gr}$  in cui tale valore rimane



sostanzialmente invariato rispetto a quello dei provini *tal quale* (TQ), con modesto incremento dell'assorbimento complessivo d'acqua.

- La pendenza delle curve per le *facies* zeolitizzate sono simili, a testimonianza di una cinetica di risalita capillare sostanzialmente equivalente. L'elevata pendenza della curva per l'IC<sub>gr</sub>, di contro, testimonia una più rapida cinetica di risalita capillare.
- I campioni (T-CON + SS) per entrambe le *facies* dell'IC evidenziano una più lenta cinetica di risalita capillare (minor pendenza delle curve) ma il valore di assorbimento d'acqua finale (M/S) è maggiore dei campioni *tal quale* (TQ).
- I migliori risultati si ottengono per i provini di IC<sub>gr</sub> trattati e poi invecchiati (T-VIN + SS). Gli stessi provini trattati e poi invecchiati (T-CON + T-VIN + SS) mostrano anch'essi cinetiche molto basse, ma con valori finali di assorbimento per capillarità leggermente superiori.
- Per quanto riguarda invece il TGN e l'IC<sub>gi</sub>, le curve sono sostanzialmente simili ed entrambe definiscono un assorbimento capillare di acqua piuttosto basso.

**Tabella 6.16** - Risultati delle prove di risalita capillare dopo il test di cristallizzazione dei sali.

Campioni	CA TQ (g/cm <sup>2</sup> *s <sup>0,5</sup> )	CA TQ + SS (g/cm <sup>2</sup> *s <sup>0,5</sup> )	CA T-CON + SS (g/cm <sup>2</sup> *s <sup>0,5</sup> )	CA T-VIN + SS (g/cm <sup>2</sup> *s <sup>0,5</sup> )	CA T-CON+ T-VIN + SS (g/cm <sup>2</sup> *s <sup>0,5</sup> )
<b>TGN</b>	<b>0,030</b>	<b>0,037</b>	-	<b>0,0005</b>	<b>0,001</b>
<b>IC<sub>gi</sub></b>	<b>0,014</b>	<b>0,018</b>	<b>0,006</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0012</b>
<b>IC<sub>gr</sub></b>	<b>0,165</b>	<b>0,165</b>	<b>0,003</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0009</b>

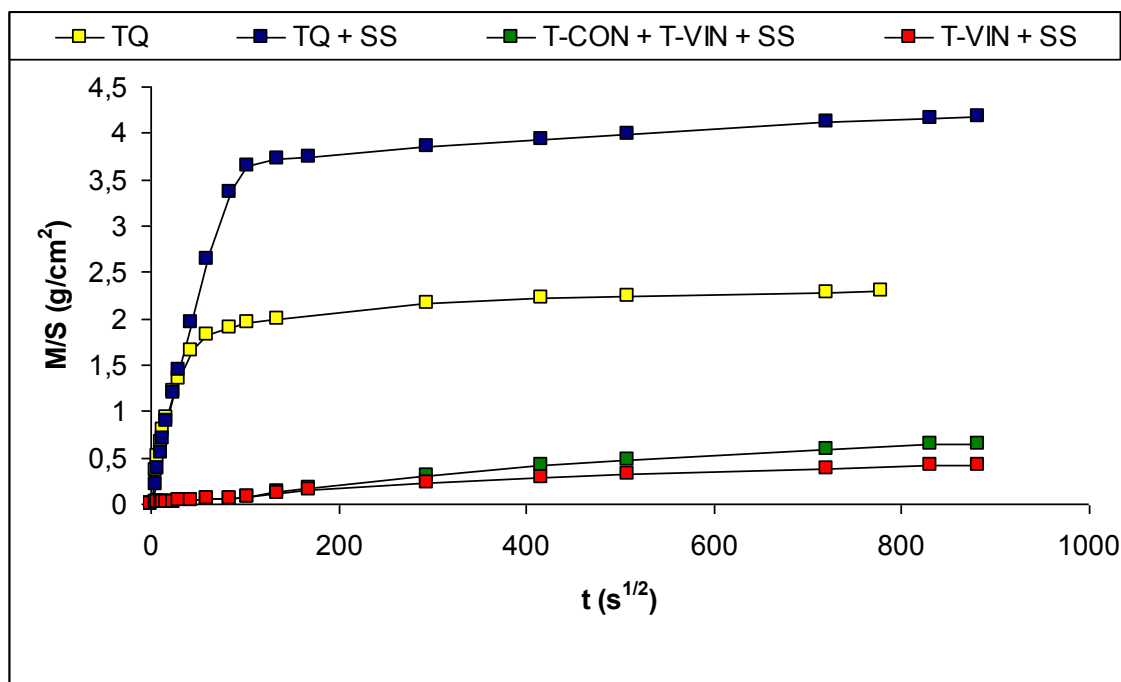


Fig. 6.35 - Media dei valori di risalita capillare per il TGN.

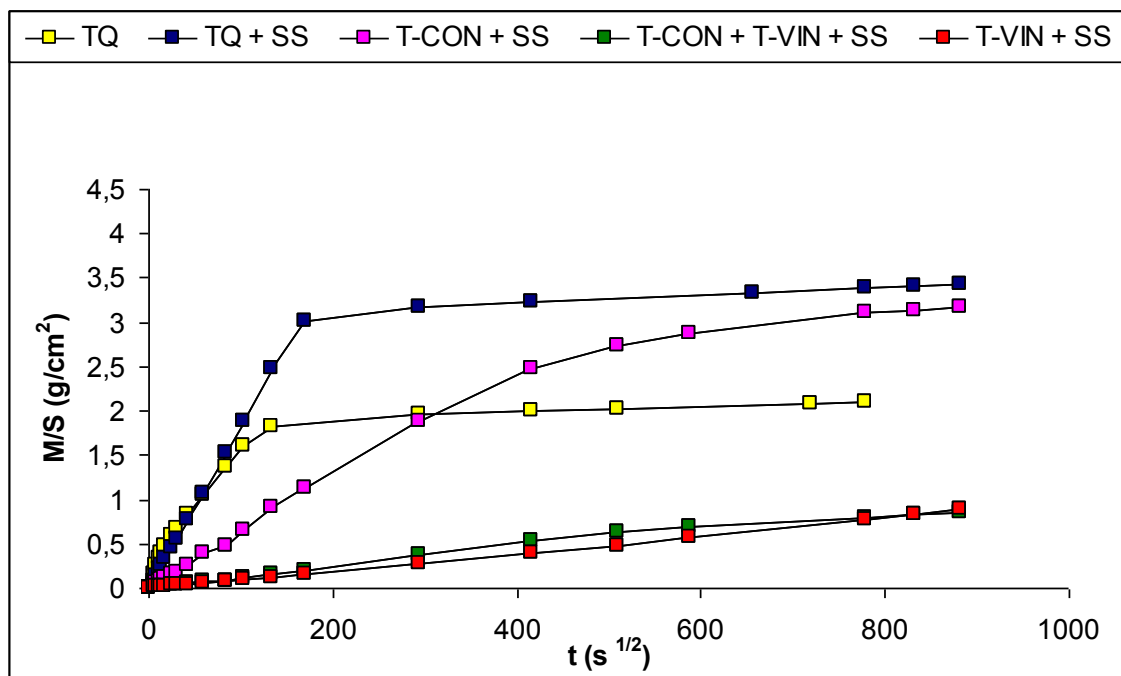


Fig. 6.36 - Media dei valori di risalita capillare per l'IC<sub>gi</sub>.

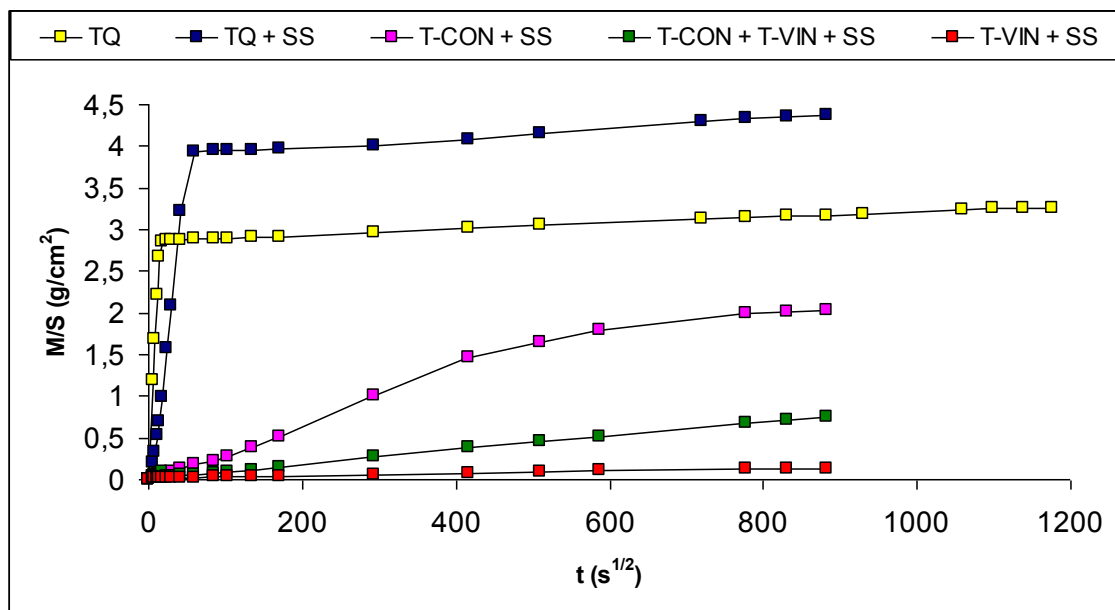


Fig. 6.37 - Media dei valori di risalita capillare per l'IC<sub>gr</sub>.

Nei successivi grafici (Figg. 6.38, 6.39 e 6.40) si riporta la media delle curve di assorbimento d'acqua per immersione totale in funzione del tempo, per provini *tal quale* prima (TQ) e dopo il test di invecchiamento (TQ + SS) e per provini trattati con solo consolidante (T-CON + SS), con solo idrorepellente (T-VIN + SS) e con una miscela di consolidante e idrorepellente (T-CON + T-VIN SS) e poi invecchiati per immersione in soluzione acqua di mare (SS).

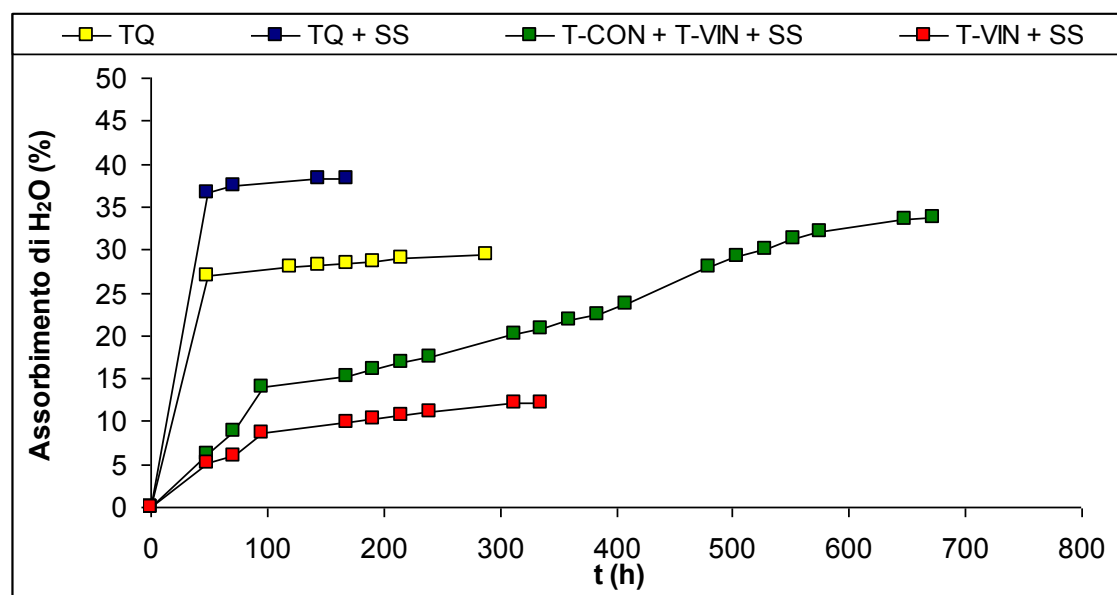
I dati mostrano per il TGN valori sostanzialmente simili tra quelli del *tal quale* (TQ) e trattati con la miscela dei prodotti protettivi (T-CON + T-VIN + SS). Come è lecito aspettarsi, i valori più bassi del CI si registrano per i provini trattati con idrorepellente (T-VIN + SS), mentre invece i valori più alti sono da ascrivere ai provini *tal quale* non trattati (TQ + SS), dove è più efficace l'azione alterativa del sale.

Per l'IC<sub>gi</sub> i valori del coefficiente di imbibizione totale per i provini trattati (con T-CON e T-CON + T-VIN) e invecchiati (SS) sono sostanzialmente simili a quelli dei campioni *tal quale*, fatta eccezione per quelli trattati con idrorepellente e invecchiati (T-VIN + SS). Ciò potrebbe essere spiegato non dal fatto che l'invecchiamento con i sali produca un aumento nelle dimensioni dei pori ma bensì dalla presenza di un diffuso reticolo fessurativo visibile sulla superficie dei campioni, che in parte oblitera la porosità.

Per quanto riguarda la *facies* grigia IC<sub>gr</sub>, i valori dei coefficienti di assorbimento per imbibizione totale sono sostanzialmente in linea con quelli di un materiale macroporoso: essi presentano valori più alti nei campioni invecchiati e via via decrescenti in quelli trattati e poi invecchiati.

**Tabella 6.17** - Risultati delle prove di imbibizione totale dopo il test di cristallizzazione dei sali.

<b>campioni</b>	<b>CI TQ %</b>	<b>CI TQ + SS %</b>	<b>CI T-CON + SS %</b>	<b>CI T-VIN + SS %</b>	<b>CI T-CON+T-VIN + SS %</b>
<b>TGN</b>	<b>32,66</b>	<b>38,38</b>	<b>-</b>	<b>12,18</b>	<b>33,73</b>
<b>IC<sub>gi</sub></b>	<b>29,52</b>	<b>27,48</b>	<b>29,02</b>	<b>13,42</b>	<b>28,77</b>
<b>IC<sub>gr</sub></b>	<b>38,81</b>	<b>35,20</b>	<b>24,28</b>	<b>5,13</b>	<b>18,94</b>



**Fig. 6.38** - Media dei valori di immersione totale per il TGN.

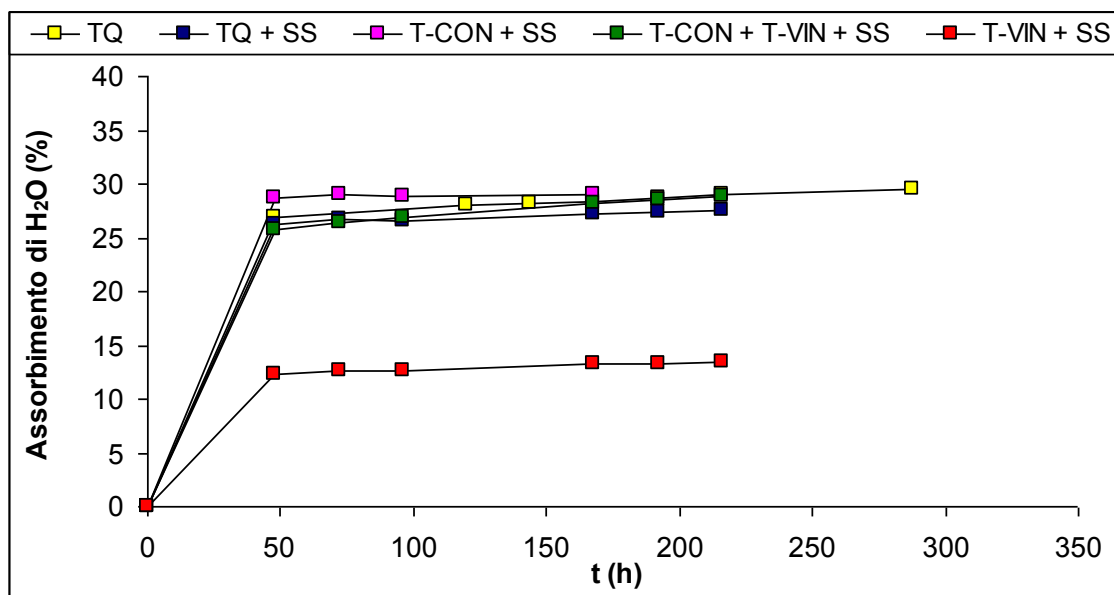


Fig. 6.39 - Media dei valori di immersione totale per l'IC<sub>gi</sub>.

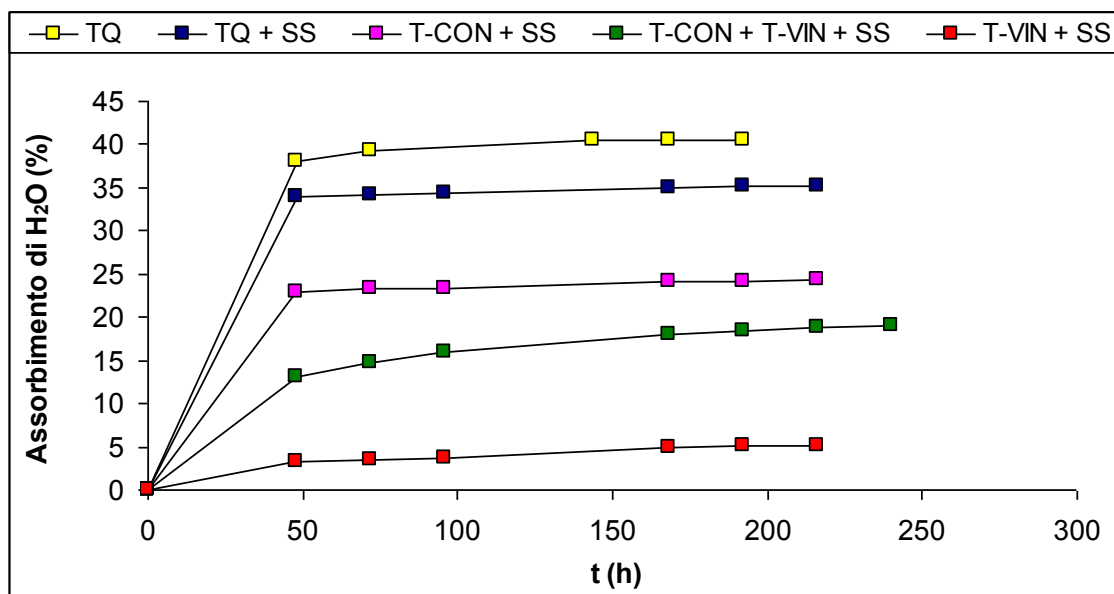


Fig. 6.40 - Media dei valori di immersione totale per l'IC<sub>gr</sub>.

### 6.5.3.3 Resistenza a compressione uniassiale

Le prove di carico a rottura (UCS) sono state effettuate anche in questo caso sia su provini *tal quale* che su quelli trattati e poi invecchiati ed i risultati sono stati riportati in Tabella 6.18.

**Tabella 6.18** - Risultati delle prove di resistenza a compressione dopo il test di cristallizzazione dei sali.

	<b>TQ (MPa)</b>	<b>TQ +SS (MPa)</b>	<b>T-CON + SS (MPa)</b>	<b>T-VIN + SS (MPa)</b>	<b>T-CON + T-VIN + SS (MPa)</b>
<b>TGN</b>	<b>7,59</b>	<b>2,70</b>	-	<b>3,57</b>	<b>5,47</b>
<b>IC<sub>gi</sub></b>	<b>7,15</b>	<b>5,64</b>	-	<b>5,20</b>	<b>7,65</b>
<b>IC<sub>gr</sub></b>	<b>9,77</b>	<b>7,69</b>	<b>11,60</b>	<b>8,59</b>	<b>13,02</b>

I dati mostrati in Tabella 6.18 denotano come l'IC<sub>gr</sub> presenti un buon comportamento nei confronti di questo tipo di sollecitazione, in particolar modo quando i prodotti di conservazione applicati sono il T-CON (11,60 MPa) e la miscela dei due T-CON + T-VIN (13,02 MPa), registrando valori più alti rispetto al *tal quale*. Buono il comportamento per le *facies* zeolitizzate, per le quali si registrano discreti incrementi di tale parametro sui provini trattati con entrambi i prodotti T-CON e T-VIN e poi invecchiati, mentre l'applicazione del solo T-CON ha comportato uno scarso risultato quando sollecitato a compressione in quanto probabilmente il prodotto non penetra completamente in tutti i pori della pietra.

### 6.5.3.4 Velocità ultrasonica

Le prove di velocità ultrasonica sono state condotte su provini *tal quali* e su quelli trattati e poi invecchiati i cui risultati sono stati riportati in Tabella 6.19.

**Tabella 6.19** - Risultati delle prove di velocità ultrasonica dopo il test di cristallizzazione dei sali.

	campioni INVECCHIATI				
	densità iniziale	Vp iniziale	densità finale	Vp finale	$\Delta Vp$ %
<b>TGN</b>	1,00	1914	1,20	1463	-30,83
<b>IC<sub>gi</sub></b>	1,10	1834	1,25	1758	-4,32
<b>IC<sub>gr</sub></b>	1,18	1968	1,29	1966	-0,10
	campioni trattati con T-CON e invecchiati				
	densità iniziale	Vp iniziale	densità finale	Vp finale	$\Delta Vp$ %
<b>TGN</b>	1,29	1511	1,04	rotti	-
<b>IC<sub>gi</sub></b>	1,25	1970	1,31	fratturati	-
<b>IC<sub>gr</sub></b>	1,48	1830	1,59	1911	4,24
	campioni trattati con T-VIN e invecchiati				
	densità iniziale	Vp iniziale	densità finale	Vp finale	$\Delta Vp$ %
<b>TGN</b>	1,01	1486	0,99	1363	-9,02
<b>IC<sub>gi</sub></b>	1,12	1822	1,16	1804	-1,00
<b>IC<sub>gr</sub></b>	1,19	1981	1,19	1981	0,00
	campioni trattati con T-CON + T-VIN e invecchiati.				
	densità iniziale	Vp iniziale	densità finale	Vp finale	$\Delta Vp$ %
<b>TGN</b>	1,23	1402	1,18	1339	-4,71
<b>IC<sub>gi</sub></b>	1,24	2005	1,21	1579	-26,98
<b>IC<sub>gr</sub></b>	1,43	1886	1,40	2070	8,89

Per i provini invecchiati è stato registrato un decremento della velocità alla fine dei 15 cicli programmati dal *test* di invecchiamento, nonostante il valore della densità apparente sia aumentata. Questa diminuzione, specie per i provini di TGN, è da mettere in relazione ad una distribuzione del raggio medio dei pori di competenza del campo dei mesopori, che inibisce una completa eliminazione dei sali alla fine del *test*. Di contro, sia per l'IC<sub>gi</sub> che IC<sub>gr</sub> non si registrano sostanziali variazioni.

Il trattamento con il consolidante (T-CON) ha prodotto un forte degrado alla fine del *test* fino alla completa disgregazione per i litotipi zeolitizzati, tale da non consentire la misurazione del parametro. Al contrario l'IC<sub>gr</sub> mostra un buon comportamento: ad un maggior grado di compattezza corrisponde un più alto valore della Vp.

Nessuna sostanziale variazione si registra quando il prodotto applicato è l'idrorepellente (T-VIN).

Osservando i risultati per i provini trattati con i due prodotti, emerge ancora una volta il cattivo comportamento delle *facies* zeolitizzate, a testimonianza del fatto che il consolidante non svolge il proprio ruolo almeno per quanto riguarda questi materiali.



## Conclusioni

I tufi vulcanici rappresentano senza dubbio un importante materiale da costruzione utilizzato nell'edilizia storica di alcune città dell'Italia meridionale. In particolare, il Tufo Giallo Napoletano e l'Ignimbrite Campana sono stati diffusamente impiegati nell'architettura della città di Napoli e in buona parte della provincia di Caserta, sia come semplice pietra da costruzione sia come pietra con funzioni architettoniche quando impiegata come elemento *facciavista*.

A dispetto di una conoscenza approfondita dal punto di vista vulcanologico e petrografico, poca attenzione è stata dedicata allo studio delle caratteristiche mineralogiche e petrofisiche di questi materiali e all'interpretazione dei loro comportamenti nei confronti degli agenti del degrado; in particolare modo l'acqua, che rappresenta la causa principale dei processi alterativi e, più in generale, il microambiente che, a secondo dei casi, può dar luogo a fenomeni di alterazione prevalentemente di tipo chimico o fisico.

Questo studio ha inteso colmare tale lacuna avvalendosi di una accurata caratterizzazione dei materiali sia da un punto di vista mineralogico e petrofisico e sia valutando le principali tipologie di degrado a cui sono preferenzialmente soggetti mediante esecuzione di *test* di invecchiamento accelerato.

In generale la perfetta conoscenza di tutti gli aspetti composizionali e fisico-meccanici e la corretta identificazione ed interpretazione dei fenomeni di degrado di un geomateriale rappresentano un aspetto propedeutico fondamentale per una corretta programmazione degli eventuali interventi di restauro e/o di conservazione dei manufatti, ancor più se tali interventi prevedono l'ausilio di prodotti consolidanti e idrorepellenti.

Nel corso di questo lavoro sono state approfondite in prevalenza le modificazioni di alcune caratteristiche fisiche dei litotipi indotte dalle variazioni di parametri quali temperatura, umidità e cristallizzazione di sali solubili.

I *test* condotti sulle vulcanoclastiti campane hanno evidenziato proprietà tipiche di materiali caratterizzati da un'elevata porosità ( $\geq 50\%$ ), costituiti dall'assemblaggio di elementi eterogenei di diversa natura (litici, pomicei e vetrosi) cementati da fasi cristalline ed amorfe che per le peculiari caratteristiche fisiche e composizionali facilitano l'innescò e lo sviluppo di fenomeni disgregativi. Queste caratteristiche

determinano anche basse velocità di trasmissione delle onde ultrasoniche e di resistenza a sollecitazioni di varia natura e concorrono a definire questi materiali come leggeri, porosi e debolmente resistenti (Zezza *et al.*, 1985).

Uno degli aspetti di novità di questo lavoro è l'aver definito parametri fin ora poco conosciuti quali le variazioni dimensionali per riscaldamento e per immersione in acqua. I *test* condotti sui materiali tal quale hanno evidenziato, infatti, per le rocce ad elevato contenuto di zeolite (TGN; IC<sub>gi</sub>), una sensibile contrazione per riscaldamento, causata dalla disidratazione di queste fasi idrate, ed una altrettanto sensibile variazione di volume per immersione in acqua (*swelling test*). Gli stessi parametri hanno mostrato variazioni poco significative per il materiale a prevalente componente feldspatica (IC<sub>gr</sub>).

Da ciò ne deriva che quando i litotipi zeolitizzati sono sottoposti a variazioni di temperatura o di umidità, subiscono delle deformazioni che possono comportare la perdita di coesione degli elementi costitutivi e quindi lo scadimento delle proprietà fisiche della roccia; più precisamente la combinazione dei due effetti, dell'umidità che si insinua nei pori e le variazioni dimensionali in seguito al riscaldamento rappresentano, in particolari condizioni, la principale causa del degrado (Weiss *et al.*, 2004; Benavente *et al.*, 2008).

I *test* di invecchiamento artificiale (secco-umido e gelo-disgelo) hanno inoltre messo in luce la differente risposta delle due *facies* zeolitizzate (TGN e IC<sub>gi</sub>) e dell'IC<sub>gr</sub> nei confronti delle variazioni cicliche di temperatura e umidità. Innanzitutto un aumento della porosità dell'ordine di alcune unità percentuali per i litotipi zeolitizzati (TGN; IC<sub>gi</sub>), che comporta, soprattutto nel TGN, l'innescò di processi disgregativi che si manifestano in superficie sottoforma di reticolo fessurativo; mentre invece le variazioni continue al di sopra e al di sotto di 0°C, danno luogo nell'IC<sub>gr</sub> ad un notevole stress tensionale con un'evoluzione rapida che determina, anche in tempi brevi, la completa rottura dei provini.

Il dato rilevante è che le variazioni di molti parametri petrofisici caratteristici (risalita capillare, assorbimento d'acqua per immersione totale, variazione della velocità delle onde ultrasoniche, resistenza a compressione uniassiale, ecc.) indotte dai *test* di invecchiamento accelerato non siano da ricondurre esclusivamente alla porosità dei materiali (i valori sono sostanzialmente simili per i tre litotipi) ma principalmente al differente sistema poroso.

La significativa differenza tra le vulcanoclastiti campane risiede nella differente distribuzione dei pori, bimodale nel campo dei mesopori per il TGN, unimodale

nell'intervallo macropori-mesopori per l'IC<sub>gi</sub>, mentre l'IC<sub>gr</sub> esibisce una distribuzione unimodale ma con pori di dimensioni maggiori che ricadono nel campo dei macropori. In particolare, è da rilevare l'aumento della percentuale dei pori che rientrano nella classe dei macropori principalmente per il TGN.

I maggiori danni riportati dall'IC<sub>gr</sub> rispetto ai litotipi zeolitizzati nei corso dei *test* di gelo-disgelo, sono da ascrivere alla distribuzione del raggio medio dei pori, maggiore di almeno un ordine di grandezza nel litotipo feldspatizzato rispetto agli due materiali; la più rapida saturazione dei provini quindi amplifica gli effetti legati alle variazioni di volume nel passaggio liquido-solido (acqua-ghiaccio) responsabili della rottura dei provini.

Per quanto comprendere i meccanismi di degrado delle vulcanoclastiti, sono stati eseguiti anche *test* di cristallizzazione dei sali solubili che rappresentano sicuramente una delle cause principali di deterioramento fisico di materiali macroporosi esposti all'azione dell'aerosol marino. È stato possibile apprezzare il differente comportamento dei litotipi; in particolare è risultato evidente un rapido deterioramento del TGN fino alla completa disgregazione dei provini. Anche in questo caso ciò è ascrivibile alla peculiare distribuzione della porosità del TGN, con forte incidenza nell'intervallo dei mesopori (compresi tra 0,01 e 0,1 micron), nei quali i cristalli di gesso tendono ad esercitare le pressioni maggiori. Questo comportamento viene chiaramente evidenziato dal *test* di intrusione di Hg sul materiale "invecchiato", con uno leggero *shift* della distribuzione dimensionale verso i macropori. Discorso diverso per L'IC<sub>gi</sub>, caratterizzata da una distribuzione concentrata nell'intervallo meso-macropori, che risente in maniera lieve dell'effetto delle pressioni di cristallizzazione dei sali. Mentre la significativa incidenza di macropori (>1 micron) nell'IC<sub>gr</sub> determina una influenza quasi nulla delle pressioni di cristallizzazione nei pori dei provini che a fine prova rimangono sostanzialmente inalterati.

È quindi possibile indicare una "soglia" di dimensione dei pori, inferiore a 0,1 micron, che favorisce l'azione di cristallizzazione del sale.

Lo studio ha previsto anche la valutazione di interventi di tipo conservativo. L'interpretazione dei dati raccolti in seguito all'utilizzo di prodotti commerciali (un consolidante e un protettivo superficiale) ha permesso di verificare ulteriormente che questa rappresenta senza dubbio una fase della caratterizzazione di estrema importanza ai fini della salvaguardia dei materiali costituenti il manufatto edilizio quando esposti ai fenomeni di degrado.

Innanzitutto l'applicazione del consolidante Tegovakon V100 ha chiaramente evidenziato la differente risposta ai trattamenti dei litotipi zeolitizzati, TGN ed IC<sub>gi</sub>, e della *facies* feldspatizzata IC<sub>gr</sub> che hanno mostrato un comportamento completamente differente.

Per l'IC<sub>gr</sub> il trattamento conservativo, grazie anche ad un più efficace assorbimento nei pori della pietra, dimostra una migliore compatibilità con il materiale e determina complessivamente un miglioramento nelle caratteristiche tecniche, così come testimoniato dall'incremento nei valori di resistenza a compressione. A conferma di ciò, il materiale consolidato risponde in maniera efficace anche dopo l'esecuzione dei *test* di invecchiamento accelerato.

Per il TGN e l'IC<sub>gi</sub>, si registra invece un drammatico peggioramento della resistenza agli agenti del degrado e, in particolare, alla cristallizzazione dei sali marini, anche dopo pochi cicli di trattamento. Questo comportamento, già evidenziato in arenarie macroporose, trattate con lo stesso prodotto ma con una procedura di applicazione differente (Galan e Carretero, 1994), è stato attribuito alla presenza di fessure sulla pellicola di consolidamento. I campioni utilizzati per la presente indagine sono stati completamente immersi nella soluzione consolidante, ma si deve ipotizzare che questa non abbia raggiunto tutti i vuoti della pietra. Queste aree "non trattate" diventano un deposito preferenziale per le soluzioni ricche di sale che, mediante la cristallizzazione, hanno definito una importante rete di fratture addirittura superiore a quella osservata nei campioni non trattati.

L'utilizzo di un protettivo superficiale, idrorepellente (Tegosivin D100) ha fornito invece una barriera efficiente in tutti i materiali studiati, preservando in tal modo la pietra da intrusione d'acqua e/o sali.

Sulla base dei risultati ottenuti è stato possibile osservare che l'utilizzo del Tegovakon V100 è sicuramente sconsigliabile, soprattutto per il TGN e l'IC<sub>gi</sub>, mentre i fenomeni di degrado possono essere ridotti o quantomeno rallentati, creando sulla superficie della pietra una barriera utile ad inibire le infiltrazioni d'acqua.

Le considerazioni sopradette hanno chiarito ulteriormente alcuni aspetti fondamentali dei litotipi vulcanici campani che potranno essere utili per una corretta valutazione di questi materiali, soprattutto nel caso si voglia affrontare lo studio relativo alla conservazione e alla tutela dei Beni Culturali.

Tutti i dati raccolti inoltre potranno confluire nella realizzazione di una rete di informazioni alla quale ricorrere, nel caso in cui si rendano necessari interventi di restauro al patrimonio edilizio storico-monumentale.

## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare il Prof. Maurizio de' Gennaro e tutto il gruppo scientifico di Mineralogia Applicata dell'Università "Federico II" di Napoli, in particolare il Prof. Alessio Langella e il Prof. Piergiulio Cappelletti per l'ambiente stimolante e costruttivo in cui mi è stata data la possibilità di lavorare. Ringrazio il Dott. Roberto de Gennaro, per le osservazioni e le interpretazioni al microscopio elettronico a scansione (SEM). Al Dott. Marco d'Amore per le misure di porosimetria a mercurio e al Dott. Sossio Fabio Graziano per l'aiuto che mai mi ha negato.

Ringrazio il Prof. Luigi Franciosi e il Dott. Lorenzo Fedele per le analisi chimiche in fluorescenza. Il Dott. Giulio Caso per la fondamentale collaborazione nella fase di campionamento dei materiali.

Desidero inoltre, rivolgere un ringraziamento speciale al Prof. Emilio Galan Huertos ed a tutto il suo gruppo di ricerca, in particolare la Prof. Maria Auxiliadora Vazquez e la Dott.ssa Maria del Pilar Ortiz Calderon per la collaborazione e la disponibilità durante la mia permanenza presso il Dipartimento di Cristallografia, Mineralogia e Chimica Agricola della Facoltà di Chimica dell'Università di Siviglia (Spagna) e agli amici dottorandi coi quali ho condiviso momenti stupendi.

Un ringraziamento particolare va al tutor della tesi Dott. Abner Colella per il tempo che mi ha dedicato e l'elevata professionalità che ha messo a mia disposizione, ma soprattutto per l'amicizia. Infine ringrazio i miei colleghi di Dottorato che mi hanno sostenuto in questi anni di lavoro dimostrandomi la loro amicizia.

Un profondo grazie alla mia famiglia che mi ha sempre sostenuto affettuosamente.

## FONTI BIBLIOGRAFICHE

Accardo G. (1987) Considerazioni sulle metodologie di controllo non distruttivo applicate alle opere d'arte in Materiali Lapidei. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 91-100.

Agip (1987) Modello geotermico del sistema flegreo, (sintesi) Centrali per l'Esplorazione, SERG-MESG, San Donato, 23.

Amoroso G.G. e Fassina V. (1983) Stone decay and conservation. Atmospheric pollution, cleaning, Consolidation and protection, Amsterdam.

Aveta A. (1987) Materiali e tecniche tradizionali nel napoletano. Note per il restauro architettonico, L'arte Tipografica, Napoli.

Barberi F., Cassano E., La Torre P., Sbrana A. (1991) Structural evolution of Campi Flegrei in light of volcanological and geophysical data: J. Volcanol. Geotherm. Res. 48, pp. 33-50.

Bartali E., Cellai G., Cinotti G., Barsottelli M. S., Fratini F., Manganelli Del Fà C. (1999) *Comportamento igrometrico di materiali lapidei artificiali*, n. 70, pp. 64-71.

Benavente D., Cultrone G., Gómez-Heras M. (2008) The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. Eur. J. Mineral., 20, pp. 673-685.

Bianchetti P.L., Lombardi G., Marini S., Meucci C. (1990) The volcanic rocks of the monuments of the Forum and Palatine (Rome): characterization, alterations, and results of chemical treatments, in: A.E. Charola, R.J. Koestler, G. Lombardi (Eds.), Proceedings of the International Meeting on Lavas and Volcanic Tuffs, Easter Island, pp. 83-105 25-31 October, ICCROM, Rome.

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, pp. 295-307.

Borrelli E., Laurenzi Tabasso M., Mariottini M., Lazzarini L., Zanella D. (1988) The Arch of Alfonso of Aragon in Naples, twenty years after treatment with fluosilicates. In VIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Supplement, ed. Nicholas Copernicus University, Torun (Polonia), pp 313-323.

Breislak S. (1798) Topografia fisica della Campania. Stamperia di Antonio Brazzini, Firenze.

Breislak S. (1801) Voyages physiques et litologiques dans la Campanie. Paris, DENTU, Imprimeur-Libraire, Paris.

Caiazza D. (1986) Archeologia e storia antica del mandamento di Pietramelara e del Monte Maggiore. *Banca popolare N. Monforte, Pietramelara (Caserta)*, pp. 193-195; 390-391.

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.*, 1995, vol. XXX, parte I, Bari.

Calcaterra D., Cappelletti P., Langella A., Morra V., Colella A., de' Gennaro R. (2000a) The building stones of the ancient centre of Naples (Italy): Piperno from Campi Flegrei. A contribution to the knowledge of a long-time-used stone, *Journal of Cultural Heritage* 1, pp. 415-427.

Calcaterra D., Cappelletti P., Colella A., d'Albora M.P., de' Gennaro M., de Gennaro R., Langella A., Morra V. (2000b) Mineralogical and technological characterization of "Piperno", a widely used building stone of Napoli (Italy), in: D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R.B. Heimann, H. Pentinghaus (Eds.), *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture*, 2, Balkema, Rotterdam, pp. 963-966.

Calcaterra D., Cappelletti P., Colella A., de' Gennaro R., Langella A., de' Gennaro M. (2003) Le pietre dell'architettura storica della Campania ARKOS, nuova serie, 4 (2), pp. 40-46.

Calcaterra D., Cappelletti P., Langella A., Coltella A., de' Gennaro M. (2004) The ornamental stones of *Caserta* province: the Campanian Ignimbrite in the medieval architecture of *Casertavecchia* *Journal of Cultural Heritage*, 5 (2004) pp. 137-148.

Camuffo D., Del Monte M., Sabbioni C. (1987) Influenza delle precipitazioni e della condensazione sul degrado superficiale dei monumenti in marmo e calcare. *Materiali Lapidari supp. To the Bollettino d'Arte*, no. Rome: Ministero per i Beni Culturali e Ambientali, pp. 15-36.

Capaldi G., Civetta L., Di Girolamo P., Lanzara R., Orsi G., Scarpati C. (1987) Volcanological and geochemical constraints on the genesis of the deposits of Yellow Tuff in the Neapolitan-Phlegraean area. In *Volcanoclastic rocks of Campania (Southern Italy)*, P. Di Girolamo Ed., *Rend. Accad. Sc. Fis. Mat., Special Issue*, Napoli, pp. 25-40.

Cappelletti P., Cerri G., Colella A., de' Gennaro M., Langella A., Perrotta A., Scarpati C. (2003) Post-eruptive processes in the Campanian Ignimbrite, *Mineralogy and Petrology*, pp. 79-97.

Capponi. e Meucci C. (1987) Il restauro del paramento della facciata della chiesa di Santa Croce a Lecce in *Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte*, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 263-282.

Cardone V. (1990) *Il tufo nudo nell'architettura napoletana*, Ed. Cuen, Napoli.

*Luigi Papa, I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro. Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.*



Carrara E., Iacobucci F., Pinna E., Rampolla A.(1973) Gravity and magnetic survey of the Campanian volcanic area, S. Italy, *Boll. Geof. Teor. Appl.*, 15 (57), pp. 39-51.

Carrara E., Iacobucci F., Pinna E., Rampolla A.(1974) Interpretation of gravity and magnetic anomalies near Naples, Italy, Using Computer Techniques, *Bull. Volcanol.*, 38 (2), pp. 458-467.

Cassignol C., Gillot P.Y. (1982) Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and application: In *Numerical dating in stratigraphy*, GS Odin, J. Will and Sons Ed., New York, pp. 160-179.

Charola A.E (2000) Salts in the deterioration of porous materials: An overview. *JAIC*, volume 39, articolo 2.

Chen T.C., Yeung M.R., Mori N. (2004) Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action. *Cold regions Science and Technology* 38, pp. 127-136.

Chiaromonte F. (1950) I materiali nella costruzione edilizia, Casa Ed. Macri, Firenze 1950.

Chiodi M., Nappi G., Rossi S., Volponi, E. L'ignimbrite di Orvieto nel quadro dell'evoluzione vulcano-tettonica dei Vulsini Orientali: Caratteristiche geologiche e tecniche, *Boll. Soc. Geol. Ital.* 101 (1982), pp. 327-342.

Chipera S.J. e Bish D.L. (1995) Multirefraction RIR and intensità normalizations for quantitative analyses: applications to feldspar and zeolites, *Powder Diff.*, 10 (1), pp. 47-55.

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, pp. 519-525.

Civetta L., Orsi G. Pappalardo L., Fisher R. V., Heiken G. H., Ort M. (1997) Geochemical zoning, mixing, eruptive dynamics and depositional processes the Campanian Ignimbrite, Campi Flegrei, Italy, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, J. Volcanol. Geotherm. Res., 75, pp. 183-219.

Colantuono A., Dal Vecchio S., Marino O., Mascolo G.(1991) On the mechanism of the water movement inside zeolitized tuff stones, *Atti I Convegno Nazionale di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti*, Edited by C. Colella, L'Aquila 26-27 Settembre, pp. 115-121.

Cole P.D., Scarpati C., 1993. A facies interpretation of the eruption and emplacement mechanisms of the upper part of the Neapolitan Yellow Tuff, Campi Flegrei, southern Italy. *Bull. Volcanol.*, 55, 311-326.

Colella, A., Calcaterra, D., Cappelletti, P., Langella, A., Papa, L., de' Gennaro, M. (2009) I tufi zeolitizzati nell'architettura della Campania. In: Cuzzolin, M., (Ed.), *La diagnostica per il restauro del patrimonio culturale*, Napoli, pp. 327-341.

*Luigi Papa, I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il -197-  
restauro. Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse  
Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.*

D'Angelo G. (1958) Carinola nella storia e nell'arte. D'Amico, Teano (Caserta), pp. 57-58; 69-75; 103-105; 109-111.

D'Argenio B., Pescatore T. S., Scandone P. (1973) Schema geologico dell'Appennino Meridionale, Acc. Naz. Lincei, Quad. 183, pp. 49-72.

De Casa G., Nappi G., Volponi E. Geologia e caratteristiche tecniche del "Tufo Giallo della Via Tiberina", Boll. Soc. Geol. Ital. 98 (1979) pp. 431-445.

de' Gennaro M., Franco E., Langella A., Mirra P., Morra V. (1982a) - "Le zeoliti delle piroclastiti dei Monti Ernici. La phillipsite dei peperini", Acta Nat. "L'ateneo Parmense", 18, pp. 163-173.

de' Gennaro M., Franco E., Langella A., Mirra P., Morra V. (1982b) Le phillipsiti dei tufi gialli del Napoletano. Period. Mineral., pp. 287-310.

de' Gennaro M., Colella C., Aiello R., Franco E. (1984) Italian zeolites 2. Mineralogical and technical features of Neapolitan campanian tuff. Industrial Minerals, 204, pp. 97-109.

de' Gennaro M., 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, pp. 4-9.

de' Gennaro M., Fuscaldo M.D. (1991) Il degrado del tufo grigio campano. Prime osservazioni sui fenomeni di degrado dei materiali tufacei del casertano usati come pietra da costruzione, Arkos, 13, pp. 12-18.

de' Gennaro M., E Fuscaldo M.D., Colella C. (1993) Wheathering mechanisms of monumental tuff-stone masonries in downtown Naples, Science and Tecnology for Cultural Heritage, pp. 53-62.

de' Gennaro M., Colella C., Langella A., Cappelletti P. (1995) Decay of Campanian ignimbrite stoneworks in some monuments of the Caserta area, Science and Tecnology for Cultural Heritage 4, pp. 75-86.

de' Gennaro M., Calcaterra D., Cappelletti P., Langella A., Morra V. (2000a) Building stone and related weathering in the architecture of the ancient city of Naples, Journal of Cultural Heritage, pp. 399-414.

de' Gennaro M., Cappelletti P., Langella A., Perrotta A., Scarpati C. (2000b) Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence, Springer-Verlag, pp. 17-35.

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  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating method. J. Volcanol. Geotherm. Res., 133, pp. 157-170.

Delgado Rodrigues J. (2001) Evaluación del comportamiento expansivo de las rocas y su interés en conservación. *Mater. Construcc.*, 51, pp. 183-195.

De Lorenzo G. (1904) L'attività vulcanica dei Campi Flegrei, *Rend. R. Acc. Sc. Fis. E Mat.*, S. III, v. X, fasc. 5-7, Napoli.

Desio A. (1973) *Geologia applicata all'ingegneria*, Ed. Hoepli, Milano, III ed., pp. 684-697.

De Vivo B., Rolandi G., Gans P.B., Calvert A., Bohron W.A., Spera F.J., Belkin H.E., (2001) New constraints on the pyroclastic eruptive history of the Campanian volcanic Plain (Italy), *Mineralogy and Petrology*, Vol. 73, pp.47-65.

De Witte E. e Bos K. (1992) Conservation of ferruginous sandstone used in northern Belgium, in VIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, (Eds. J. Delgado Rodrigues, F. Henriques and F.T. Jeremias), Lisbon(Portugal), pp.1113-1125.

Di Girolamo P. (1968) Piroclastiti stratificate riferibili al II periodo flegreo nella pianura campana tra il Volturno e napoli: *Per. Min.* 37, pp. 341-371.

Di Girolamo P. (1970) Differenziazione gravitativa e curve isochimiche nella Ignimbrite Campana, *Rend. Della Soc. It. Di Min. e Petr.*, vol. XXVI, Pavia.

Di Girolamo P., Ghiara M.R., Lirer R., Munno R., Rolandi G., Stanzione D. (1984) Vulcanologi e petrologia dei Campi Flegrei: *Boll. Soc. Geol. Ital.* 103, pp. 349-413.

Di Girolamo P. e Morra V. (1987) The Campanian Ignimbrite. Petrographical, petrochemical and volcanological characters, *Rend. Acc. Sc. Fis. Mat.*, Napoli, Special Issue, pp. 177-199.

Di Stefano R. (1961) *Organizzazione e tradizione dell'edilizia napoletana in Napoli dopo un secolo*, ESI spa., Napoli.

Domaslowski W. e Lukaszewicz J.W (1988) "Possibilities of Silica Application in Consolidation of Stone Monuments." In *Deterioration and Conservation of Stone Proceedings of VIth International Congress*, Torun, Poland, Sept. 12-14, 1988. Torun : Nicholas Copernicus University Press Department, 1988.

Fassina V. (1987) Influenza dell'inquinamento atmosferico sui processi di degrado dei materiali lapidei in *Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*. Supplementi al n° 41, anno 1987 del *Bollettino d'Arte*, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 37-52.

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 relationship with the Campanian Ignimbrite eruption. *Bull. Volcanol.*, 70, pp. 1189-1219.

*Luigi Papa, I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro. Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.*

Fiengo G. e Guerriero L. (1999) Murature tradizionali napoletane. Cronologia dei paramenti tra XVI ed il XIX secolo. Arte tipografica Napoli.

Finetti I. e Morelli C. (1974) Esplorazione sismica a riflessione dei Golfi di Napoli e Pozzuoli, Boll. Geof. Teor. Appl., 16 (62/63), pp. 175-222.

(Fitzner B. e Snethlage R. (1982) Einfluß der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten asugewälter Sandsteine. Bautenschutz ± Bausanierung 5(3), pp. 97-103.

Franzini M., Leoni L., Saitta M. (1972) A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. X-Ray Spectrum. 1, pp. 151-154.

Fratini C., Manganelli del Fa' C., Pecchioni E., Scala A. (1990) The sculptures in Bomarzo Park, Viterbo, Italy, in: A.E. Charola, R.J. Koestler, G. Lombardi (Eds.), Proceedings of the International Meeting on Lavas and Volcanic Tuffs, Easter Island, pp. 129-141, 25-31 October, ICCROM, Rome.

Fritsch H., Schamberg E., Pozzi E. (1988) Protezione dei materiali lapidei dal danneggiamento causato dai sali. «Recuperare» n° 35, pp 330-335. Prove sperimentali e discussione dei risultati che non vanno generalizzati con la problematicità delle protezioni delle facciate in pietra naturali danneggiate da presenza di sali.

Galan E., Fitzner B., Carretero M.I., Mayoral E. (1992) Boletín Sociedad Española de Mineralogía 15-1, pp. 92-94.

Galan E. e Carretero M.I. (1994) Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 17, pp. 179-191.

Galan E. e Carretero M.I. (1994) "Estimation of the efficacy of conservation treatments applied to a permotriassic sandstone" III International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Edited by V. Fassina, H. Ott, F. Zezza. Venice, 22-25 June, pp. 947-954.

Galan E., Carretero M.I., Mayoral E. (1999) A methodology for locating the original quarries used for constructing historical buildings: application to Málaga Cathedral, Spain. Engineering geology 54, pp. 287-298.

Garofano Venosta S. (1975): Il Museo Campano di Capua. *Stampa Arti Grafiche Russo, Caserta*, pp. 5-14.

Gelsomino L. (1988) Recupero edilizio 6, Umidità tecniche e prodotti per il risanamento, Alinea Ed., Firenze.

Giacobini C., Pietrini A.M., Ricci S., Roccardi A. (1987) Problemi di biodeterioramento in Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 53-64.

*Luigi Papa, I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro. Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.*

Giovene N. (1972) "Note sulla lavorazione, degradazione applicazione ed uso dei materiali lapidei nell'edilizia". *Napoletana*, Napoli 1972, pp. 19-22.

Gorgoni C., Lazzarini L., Pallante P., Turi B. (2002) An updated and detailed mineralogical and C-O stable isotopic reference database for the main Mediterranean marbles used in antiquity. *Ibidem*, pp. 115-131.

Gottardi G. (1978) Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites. In "Natural zeolites occurrence, properties, use", ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, pp. 31-34.

Guidetti G.P. (1976) "Il cotto e la sua salvaguardia". Corso di aggiornamento di tecnica del restauro di monumenti ed edifici antichi. Associazione Ingegneri ed Architetti della Provincia di Ferrara.

Halsey D.P., Mitchell D.J., Dews S.J. (1998) Influence of climatically induced cycles in physical weathering. *Q. J. Eng. Geo.*, 31, pp. 359-367.

Hammecker C., Alemany R.M.E., Jeanette d. (1992) Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment. 7<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Vol. 3, pp. 1053-62. Lisbon: Laboratorio Nacional de Engenharia Civil.

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, pp. 227-250.

Ippolito F., Ortolani F., Russo M. (1975) Struttura marginale tirrenica dell'Appennino campano: reinterpretazione dei dati di antiche ricerche di idrocarburi: *Mem. Soc. Geol. Ital.* 12, pp. 227-250.

Incoronato A. (1990) Determinazioni paleomagnetiche delle temperature di messa in posto di un deposito di Tufo Giallo Napoletano (Torregaveta, Campi Flegrei): In *Atti II Convegno Gruppo Nazionale Geofisica della Terra Solida*, Palermo, pp. 13-15.

Johnston-Lavis HJ (1888) Excavation near Naples. In: Report of the committee appointed for the investigation of the volcanic phenomena of Vesuvius and its neighbourhood. Spottiswoode and Co., London, pp 1-7.

Klug H.P., Alexander L.E. (1974) X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, J. Wiley and sons EDS., New York, 451.

Knöfel DK., Hoffmann D., Snethlage R. (1987) Physico-chemical weathering reactions as a formulary for time-lapsing ageing tests. *Mater. Struct.* 20, pp. 127-145.

Langella A., 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, 9<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, pp. 59-67.

*Luigi Papa, I tufi vulcanici nel costruito storico: Vulnerabilità e possibili trattamenti per la conservazione e il restauro. Scuola di dottorato in Scienza della Natura e delle sue Risorse Tesi in Scienza e Tecnologia dei Minerali e delle Rocce di Interesse Industriale, Università degli studi di Sassari.*

Langella A., De Simone P., Calcaterra D., Cappelletti P., de' Gennaro M. (2002) Evidence of the relationship occurring between zeolitization and lithification in the yellow facies of Campanian Ignimbrite (southern Italy). *Studies in Surface Science and Catalysis* 142. Editors R. Aiello, E. Giordano e F. Testa. Elsevier Science, pp. 1775-1782.

Lazzarini L. e Laurenzi Tabasso M. (1986) *Il restauro della pietra*, Ed. CEDAM, Padova, pp. 15-96.

Laurenzi Tabasso M. (1987) La conservazione dei materiali lapidei: aspetti scientifici e tecnici in *Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione*. Supplementi al n° 41, anno 1987 del *Bollettino d'Arte*, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 1-10.

Leoni L. e Saitta M. (1976) X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.* 32, pp. 497-510.

Lirer L. e Gargiulo L. (1968) Stratigrafia e strutture sedimentarie nelle piroclastiti nella zona del Nuovo Policlinico di Napoli: In *Atti Accad. Pontaniana*, Napoli, 17, pp. 279-297.

Lirer L. e Munno R. (1975) Il tufo giallo napoletano (Campi Flegrei): *Per. Mineral.* 44, pp. 103-118.

Lirer L., Luongo G., Scandone R. (1987) On the volcanological evolution of Campi Flegrei: *EOS* 68(16), pp. 226-233.

Maggiore L. (1934) Notizie sui materiali vulcanici della Campania utilizzati nelle costruzioni, *Estr. Rel. Serv. Min. e Statistiche Ind. Estr.* XLV n° 60, Roma, pp. 392-427.

Maiuri A. (1950) *Passeggiate campane*, Ed. Sansone, Firenze.

Manganelli Del Fà C. (2002) *La porosità nei materiali lapidei naturali e artificiali*.

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.

Marrone E. (1974) *Degradazione dei materiali*, E. Officina, Roma, pp. 26-50.

Martin. A. (1990). *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés Histórico-Artístico*. Ed. Fundación Ramón Areces, pp. 609.

Nascimento U., Oliveira R.C., Graça (1968) *Rock swelling test Int. Symp.on Rock Mechanism*, Madrid, Spagna.

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 13755 (2002) - Metodi di prova per pietre naturali: determinazione dell'assorbimento d'acqua a pressione atmosferica. 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 1925 (2000) - Metodi di prova per pietre naturali: determinazione del coefficiente di assorbimento d'acqua per capillarità. 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. e Scarpati C. (1989) Stratigrafia e dinamica eruttiva del Tufo Giallo Napoletano: Boll. GNV 2, pp. 917-930.

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, pp. 275-287.

Orsi G., Piochi M., Campajola L., D'Onofrio A., Gialanella L., Terrasi F., (1996) <sup>14</sup>C geochronological constraints for the volcanic history of the Island of Ischia (Italy) over the last 5000 years. J. Volcanol. Geotherm. Res., 71, pp. 249-257.

Orsi G., Di Vito M. A., Selva J., Marzocchi W. (2009) Long-term forecast of eruption style and size at Campi Flegrei caldera (Italy). Earth and Planetary Science Letters, 287, pp. 265-276.

Ortolani F., Aprile A. (1985) Principali caratteristiche stratigrafiche e strutturali dei depositi superficiali della Piana Campana: Boll. Soc. Geol. Ital. 104, pp. 195-206.

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, pp. 85-96.

Palumbo E. (1942) Efflorescenza sui materiali da costruzione, *L'ingegnere*, n° 2, Milano, pp. 146-148.

Parascandola A. (1936) I vulcani occidentali di Napoli: *Bollettino della Società dei Naturalisti* 48, pp. 39-58.

Pauly J.P. (1976) *Maladie alveolaire, conditions de formation et d'évolution*, Proc. Of the Int. Symp. "The Conservation of Stone, I", Bologna, pp. 55-88.

Perrotta A., Scarpati C., Luongo G., Morra V. (2006) The Campi Flegrei caldera boundary in the city of Naples. In: "Volcanism in the Campania Plain: Vesuvius, Campi Flegrei and Ignimbrites" (De Vivo B., Ed.), Elsevier, in the series "Developments in Volcanology", pp.85-96.

Peccerillo, A., 2005. Plio-Quaternary volcanism in Italy. Petrology, geochemistry, geodynamics. Springer, Heidelberg, 365 pp.

Peccerillo A. e Manetti P., 1985. The potassium alkaline volcanism of central-southern Italy: a review of the data relevant to petrogenesis and geodynamic significance. *Rans. Geol. Soc. S. Afr.*, 88, 379-394.

Pellegrino A. e Evangelista 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.

Price C.A. (1996) *Stone conservation: An overview of current research*. Santa Monica, Calif.: Getty Conservation Institute, J. Paul Getty Trust, pp. 7-9.

Primavori P. (1997) *I materiali lapidei ornamentali*, Ed. ETS, Pisa.

Pyle D.M. (1989) The thickness, volume and grain size of tephra fall deposits: *Bull. Volcanol.* 51, pp. 1-15.

Ragsdale L.A. e Raynham E.A. (1972) *Tecnologia dei materiali per l'edilizia*, Trad.it., Gorlich Ed., Milano 1976, pp. 134-137.

Rittmann A., Vighi L., Falini F., Ventriglia V., Nicotera P. (1950) Rilevamento geologico dei Campi Flegrei: *Boll. Soc. Geol. Ital.* 69, pp. 117-362.

Robotti C. (1983) *Palazzo Antignano e l'architettura rinascimentale a Capua*. Ferraro, Napoli, pp. 40-105.



Rocchi G. (1990) Istituzioni di restauro dei beni architettonici ed ambientali (cause, accertamenti, diagnosi, prevenzione, interventi, collaudi), Hoepli, II ed., pp. 87-119.

Rodolico F. (1953) Le pietre delle città d'Italia. Le Monnier, Firenze.

Rosi M. e Sbrana A. (1987) Phlegrean Fields, C.N.R., Quaderni de La Ricerca Scientifica, pp. 133-144.

Roselli P. e Rosati A. (1992) Some examples of stone treatments, thirty years later, in VIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, ed. Delgado Rodrigues, J., Henriques, F. and Jeremias, F.T., Lisboa (Portugal), pp. 1435-1444.

Ross C. S. e Smith R. L. (1961) "Ash-flow Tuffs: Their Origin, Geology Identification". Geol. Serv. Prof. Paper 366, Washington 1961, pp. 88.

Rossi Manaresi R. (1976) Causes of decay and conservation treatments of the tuff of Castel dell'Ovo in Naples, Centro per la Conservazione delle sculture all'aperto, Bologna, Italy.

Rossi Manaresi R. (1987) Pietre porose: alterazione e conservazione in Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 133-144.

Rossi Manaresi R. e Tucci (1991) Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. Studies in Conservation 36, pp. 53-58.

Rota Rossi-Doria P. (1985) Laboratory tests on artistic stonework. In: Lazzarini and Pieper (eds) The deterioration and conservation of stone. Studies and documents on the cultural heritage No. 16. Unesco, pp. 235-242.

Rota Rossi-Doria P. (1987) Il problema della porosità in rapporto al degrado ed alla conservazione dei materiali lapidei in Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 11-14.

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.

Scacchi A. (1887) "La regione vulcanica fluorifera della Campania" Atti Acc. Sc. Fis. e Mat., vol. II, Napoli 1887.

Scarpati C. (1990) Stratigrafia, geochimica e dinamica eruttiva del Tufo Giallo Napoletano: Tesi di PhD, Università di Napoli, pp. 1-159.

Scarpati C., Cole P., Perrotta A. (1993) The Neapolitan Yellow Tuff - A large volume multiphase eruption from Campi Flegrei, Southern Italy: *Bull. Volcanol.* 55, pp. 343-356.

Scherillo A. (1955) Petrografia chimica dei tufi Flegrei. II. Tufo Giallo, Mappamonte, Pozzolana (Italia): *In Rend. Accad. Sc. Fis. Mat., Napoli*, 22, 317-

Scherillo A. e Franco E. (1967) Introduzione alla carta stratigrafica del suolo di Napoli: *In Atti dell'Accademia Pontaniana* 16, pp. 5-15.

Sebastián E., Cultrone G., Benavente D., Linares L., Elert K., Rodríguez-Navarro C. (2008) Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *J. Cult. Herit.*, 9, pp. 66-76.

Steindlberger E., (2004) Volcanic tuffs from Hesse (Germany) and their weathering behaviour, *Environmental Geology* (2004), 46, pp. 378-390.

Stük H., Forgó L.Z., Rüdrieh J., Siegesmund S., Török A., (2008) The behaviour of consolidated volcanic tuffs: weathering mechanism under simulated laboratory conditions, *Environmental Geology* (2008), 56, pp. 699-713.

Topal T. e Doyuran V. (1998) Analyses of deterioration of the Cappadocian tuff, Turkey, *Environmental Geology*, 34 (1).

Thunel R., Federman A., Sparks S., Williams D. (1978) The origin and volcanological significance of the Y-5 ash layer in the Mediterranean, *Quat. Res.*, 12, 241 pp.

Torraca G. (1987) Interazione tra degrado degli strati di superficie e degrado della struttura interna dei materiali lapidei. Problemi di consolidamento in Materiali Lapidari. Problemi relativi allo studio del degrado e della conservazione. Supplementi al n° 41, anno 1987 del Bollettino d'Arte, Ministero per i Beni Culturali ed Ambientali. Istituto poligrafico e Zecca dello Stato, Libreria dello Stato, pp. 65-67.

Valentini L., Capaccioni B., Rossi P.L., Scandone R., Sarocchi D., 2008. 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.

Valdeón L., Esbert M., Grossi C.M. (1992) Hydric properties of some Spanish building stones: a petrophysical interpretation - Proceedings of the Symposium of Materials Research Society Vol. 267, Materials Research Society pp. 911-916.

Veniale F., Setti M., Rodríguez-Navarro C., Lodola S. (2001) Role of clay constituents in stone decay processes. *Mater. Construcc.*, 51, pp. 163-182.

Villegas Sánchez R. (1989) Estudio de alterabilidad y respuestas a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizadas en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, pp. 484.

Villegas R. e Vale J.F. (1992) Evaluation of the behaviour of water repellent treatments for stone. 7<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, pp. 1253-62. Lisbon: Laboratorio Nacional de Engenharia Civil.

Villucci A.M. (1980) I monumenti di Sessa Aurunca. Caramanica, Scauri (Latina), pp. 11-15; 23-25.

Weiss T., Siegesmund S., Kirchner D., Sippel J. (2004) Insolation weathering and hygric dilatation: two competitive factors in stone degradation. Environmental Geology, 46, pp. 402-412.

Winkler E.M. (1973) Stone: properties, durability in man's environment, Springer-Verlag, New York, pp. 1-230.

Winkler E.M (1994) Stone in architecture: Properties, durability 3d ed. Notre Dame, Ind.: University of Notre Dame.

Zehnder K. e Arnold A. (1989) Crystal growth in salt efflorescence. Journal of Crystal Growth 97, pp. 513-21.

Zeza F., Baldassarre R., Pagliarulo R., Racaniello F. (1985). "Applicazioni del point-load test per la classificazione della resistenza e la correlazione con le prove a compressione monoassiale delle pietre da costruzione del bacini di Trani e di Apricena. Atti III Convegno Naz. "Attività Estrattiva dei Minerali dei 2<sup>a</sup> Categoria, Bari. Quarry and Construction, pp.178-181.