

La pietra di Aurisina

L'analisi del campione prelevato dai conci di pietra di Aurisina ha dimostrato che la pietra non è interessata da fenomeni di solfatazione né in superficie né in profondità fino a 30 mm (vedi tab. 3). Lo stesso vale per la porosità misurata con il porosimetro a mercurio dal quale è emerso che il raggio medio dei pori ed il volume cumulativo (vedi tab. 4) degli stessi si mantengono alquanto costanti per tutti i 30 mm indagati.

Pietra di Aurisina

The analysis of the sample taken from the pietra di Aurisina stones showed that the stone has not been affected by sulfurization on the surface nor to a depth of 30 mm (see Tab. 3).

This is also true for the porosity

measured with the mercury porosimetry, which showed that the average pore radius and the combined volume (see Tab. 4) of these blocks is fairly stable within the entire 30 mm studied.

Fig. 3



Fig. 3 Particolare del degrado di un concio di pietra di Aurisina. Degradation detail of a pietra di Aurisina block.

Pietra Aurisina Dosaggio dei sali solubili Measure of soluble salts

Tab. 3

| I litotipi The rocks | specie ioniche ricercate investigated ionic species | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
|--|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| Pietra Aurisina prospetto sud southern elevation | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 33.0 | 35.2 | 31.7 |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | 0.06 | n.r. | n.r. |

Fig. 4

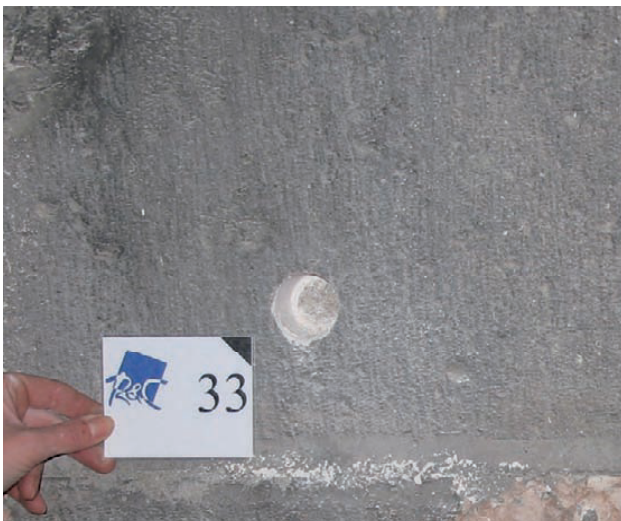


Fig. 4 Zona di prelievo del campione 33, prospetto sud. Area from which sample 33 was taken, southern elevation.

Pietra Aurisina Porosimetria a mercurio Mercury porosimetry

Tab. 4

| I litotipi The rocks | parametri calcolati calculated parameters | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
|--|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| Pietra Aurisina prospetto sud southern elevation | Volume totale cumulato Total combined volume | mm^3/g | 12.3 | 8.3 | 11.2 |
| | Raggio medio dei pori Average radius of pores | μ | 0.004 | 0.004 | 0.025 |

La pietra di Vicenza

Per quanto riguarda la pietra di Vicenza è stato osservato che i conci che presentano il maggior degrado si trovano sempre sul prospetto sud. Il tipo di degrado osservato risulta perlopiù riconducibile a esfoliazione superficiale con disgregazione delle porzioni di pietra sottostante (figg. 5 e 6). Dall'analisi dei dati relativi al dosaggio dei sali solubili riportati in tab. 5 si rileva come questa pietra carbonatica sia assai debolmente interessata da fenomeni di solfatazione; solo localmente infatti è stata rilevata una presenza di solfati superiore all'1% (prospetti est e sud) mentre sul prospetto nord la presenza di solfati appare assai trascurabile. Valutando ora i risultati ottenuti dall'analisi porosimetrica (vedi tab. 6) è possibile notare che nel campione prelevato dal prospetto sud il raggio medio dei pori risulta costante fino a circa 20 mm e poi diminuisce notevolmente; nel campione prelevato invece dal prospetto nord il raggio medio è piuttosto piccolo per i primi 10 mm, poi aumenta di almeno 60 volte nell'intervallo tra 10 e 20 mm, per poi ridiminuire drasticamente tra 20 e 30 mm.

Pietra di Vicenza

For *pietra di Vicenza* stone, it was observed that the blocks with the greatest degradation were always on the southern elevation. This type of degradation can mainly be related to surface exfoliation with disaggregation of portions of the stone underneath (Figs. 5 and 6). Analysis of data about the measure of soluble salts in Tab. 5 shows that this carbonate stone is mildly affected by sulfurization. Sulfates greater than 1% were found only locally (eastern and southern elevations). On the northern elevation,

there is quite a negligible presence of sulfates.

Assessing the results from the porosimetric analysis (see Tab. 6), we can see how in the sample taken from the southern elevation, the average pore radius is constant until approx. 20 mm and then decreases markedly; in the sample taken from the northern elevation, the average radius is quite small for the first 10 mm, then increases at least 60 times in size between 10 and 20 mm, and then drastically declines between 20 and 30 cm.

Fig. 5 Zona di prelievo del campione 32, prospetto est. Area from which sample 32 was taken, eastern elevation.

Fig. 5



Pietra di Vicenza Dosaggio dei sali solubili Measure of soluble salts

Tab. 5

| I litotipi The rocks | specie ioniche ricercate investigated ionic species | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
|---|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| Pietra di Vicenza prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.) | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 46.3 | 28.3 | 26.1 |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | 1.51 | 0.29 | 1.16 |
| Pietra di Vicenza prospetto nord northern elevation (c.a. 130m p.c.) | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 25.9 | 29.8 | - |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | n.r. | 0.02 | - |
| Pietra di Vicenza prospetto nord northern elevation (c.a. 75m p.c.) | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 26.6 | - | - |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | 0.07 | - | - |
| Pietra di Vicenza prospetto est eastern elevation (c.a. 65m p.c.) | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 58.3 | - | - |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | 1.63 | - | - |
| Pietra di Vicenza prospetto nord northern elevation (c.a. 50m p.c.) | Conductività Conductivity | $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | 24.6 | - | - |
| | $\text{SO}_4=$ $\text{SO}_4=$ | % | 0.07 | - | - |

Fig. 6



Fig. 6 Particolare del degrado di alcuni conci di Pietra di Vicenza.

Degradation detail of a *pietra di Vicenza* block.

| Pietra di Vicenza Porosimetria a mercurio Mercury porosimetry | | Tab. 6 | | | |
|---|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| I litotipi The rocks | parametri calcolati calculated parameters | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
| Pietra di Vicenza prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.) | Volume totale cumulato Total combined volume | mm ³ /g | 27.8 | 46.0 | 41.5 |
| | Raggio medio dei pori Average radius of pores | μ | 0.501 | 0.589 | 0.009 |
| Pietra di Vicenza prospetto nord northern elevation (c.a. 130m p.c.) | Volume totale cumulato Total combined volume | mm ³ /g | 29.0 | 38.5 | 35.9 |
| | Raggio medio dei pori Average radius of pores | μ | 0.148 | 6.829 | 0.990 |

La trachite

Dopo un'attenta osservazione dei fenomeni di degrado della cortina muraria della torre si è notato che numerosi conci di trachite, soprattutto in corrispondenza del prospetto sud, presentavano grossi fenomeni di esfoliazione con distacco di scaglie di spessore anche centimetrico. Si è pensato quindi di effettuare delle campionature fino alla profondità di 30 mm all'interno della pietra, dove apparentemente non sembrava interessata da tali fenomeni. In corrispondenza della porzione corticale di 10 mm è stata effettuata un'analisi diffrattometrica ai raggi X per verificare la presenza di eventuali minerali di neoformazione che potrebbero essersi formati nella pietra e aver causato tali fenomeni di degrado. Tale analisi ha permesso di determinare la presenza di albite e anortite quali minerali principali, di biotite quale minerale secondario e di diopside e quarzo quali minerali in tracce. In tracce è stata inoltre rilevata la presenza anche di gesso.

Tutti questi minerali risultano essere i comuni costituenti della trachite, a esclusione del gesso. Il gesso infatti può essere interpretato non tanto come un minerale di neoformazione (formatosi cioè a discapito di altri minerali) ma piuttosto come un minerale di deposito, trasportato dalle acque dilavanti e ricristallizzato all'interno delle porosità della pietra.

Trachyte

After close observation of the degradation phenomena of the Tower's wall skin, it was noticed that many trachyte blocks, especially on the southern elevation, exhibit severe exfoliation with detachment of flakes in thicknesses up to several centimeters. It was therefore decided to take samplings up to 30 mm deep inside the stone, which seem not to have been affected by these phenomena.

A diffractometric X-ray analysis was done on a 10 mm outer layer to ascertain if there were any newly formed minerals that might have been formed in the stone and have caused the degradation.

These analyses identified the presence of albite and anorthite as the principal minerals, biotite as a secondary mineral and diopside and quartz as trace minerals. There were also traces of gypsum. All these materials are common components of trachyte, except for gypsum. Rather than being a newly formed mineral (meaning formed at the expense of other minerals), the gypsum can be understood as a deposit material, carried by runoff water and recrystallized inside the stone's pores. The data obtained from the analysis of the soluble salt measure and the porosity

I dati ottenuti dalle analisi per il dosaggio dei sali solubili e per la misura della porosità vengono riportati nelle tabelle 7 e 8 di seguito allegate.

Dall'analisi dei dati riportati nella tabella 7, relativa alla presenza di sali solubili, è possibile notare che, sia per i campioni del prospetto sud sia per quelli del prospetto nord, sono presenti solo basse quantità di solfati che vanno diminuendo procedendo dall'esterno verso l'interno, e in particolare per il prospetto sud risultano leggermente maggiori.

Per quanto riguarda invece l'analisi dei dati della tab. 8, relativa alla misura della porosità, è possibile osservare che la misura del raggio medio dei pori risulta minore in assoluto ma con una variabilità maggiore per i campioni prelevati dal prospetto sud che non per i campioni prelevati dal prospetto nord dove il raggio medio è maggiore ma con variazioni meno marcate.

measurements are reported in Tabs. 7 and 8 below. Analysis of the data in Tab. 7, regarding the presence of soluble salts, shows that for both the southern and northern elevation samples, we can see that there are small amounts of sulfates that decrease from the exterior to the interior. On the southern elevation, there are slightly greater amounts.

As for the analysis of the data in Tab. 8 for the porosity

measurement, we can see that the measure of the average pore radius is less absolutely, but with a greater variability, for samples from the southern elevation than for samples from the northern elevation where the average radius is higher, though with fewer marked variations.

Fig. 7



Fig. 7 Particolare del degrado di alcuni conci di Trachite. Degradation detail of same trachyte blocks.

Fig. 8 Zona di prelievo del campione 34, prospetto nord. Area from which sample was taken, northern elevation.

Trachite Dosaggio dei sali solubili Measure of soluble salts Tab. 7

| litotipi The rocks | specie ioniche ricercate investigated ionic species | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
|--|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| Trachite, prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.) | Conducibilità Conductivity | µS·cm ⁻¹ | 22.7 | 10.7 | 6.8 |
| | SO ₄ ⁼ SO ₄ ⁼ | % | 0.80 | 0.54 | 0.46 |
| Trachite, prospetto nord northern elevation (c.a. 130m p.c.) | Conducibilità Conductivity | µS·cm ⁻¹ | 8.9 | 2.4 | - |
| | SO ₄ ⁼ SO ₄ ⁼ | % | 0.30 | 0.03 | - |

Fig. 8



Trachite Porosimetria a mercurio Mercury porosimetry Tab. 8

| litotipi The rocks | parametri calcolati calculated parameters | unità di misura unit of measure | 0-10 mm | 10-20 mm | 20-30 mm |
|--|--|------------------------------------|---------|----------|----------|
| Trachite, prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.) | parametri calcolati calculated parameters | mm ³ /g | 21.0 | 13.0 | 24.1 |
| | Raggio medio dei pori Average radius of pores | µ | 0.228 | 0.005 | 0.116 |
| Trachite, prospetto nord northern elevation (c.a. 130m p.c.) | parametri calcolati calculated parameters | mm ³ /g | 24.0 | 26.9 | 25.0 |
| | Raggio medio dei pori Average radius of pores | µ | 0.424 | 0.705 | 0.609 |

4.2 Patine artificiali

Sulla superficie degli elementi lapidei è stata individuata, in maniera piuttosto diffusa, la presenza di patine di colore giallastro, molto tenaci e compatte, ben aderenti alla pietra sottostante, che risultano tutte costituite essenzialmente da ossalati di calcio addizionati con scarse quantità di ocre. Comunemente l'ossalato di calcio rappresenta il prodotto finale di un processo di alterazione di sostanze organiche quali le proteine e quindi, per poter individuare il tipo di proteina utilizzata sono stati effettuati dei saggi immunoenzimatici che hanno permesso di individuare la presenza di diverse tipologie di sostanze proteiche: caseine (di capra e di vacca) e colle animali (di bua e di coniglio). In particolare è stato possibile osservare che le patine in questione, essendo ormai mineralizzate, dove sono presenti hanno una funzione protettiva per il supporto lapideo in quanto lo proteggono dall'azione aggressiva degli agenti atmosferici e di conseguenza dal deposito di croste nere (figg. 13 e 14).

4.2 Artificial patinas

On the surface of stone parts, there is a considerable number of yellowish patinas that are very tenacious and compact, solidly adhering to the stone underneath. They all consist essentially of calcium oxalates in addition to small amounts of ochre. Calcium oxalate is often the end result of a process of the alteration of organic substances like proteins. As such, in order to identify the type of protein used,

immunoenzymatic assays were performed that identified the presence of different types of protein substances: caseins (goat and cow) and animal glues (ox and rabbit). As these patinas had become mineralized, it could be observed that where they were present, they had a protective function for the stone base against the aggressions of atmospheric agents and the resulting formation of black crust (Figs. 13 and 14).

Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

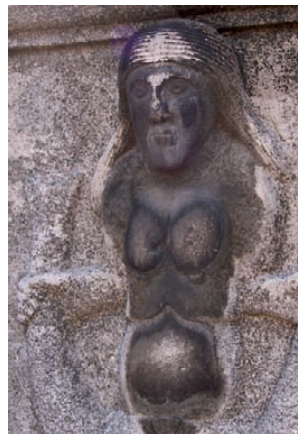


Fig. 9 Zona di prelievo del campione 26, prospetto sud. Area from which sample 26 was taken, southern elevation.

Fig. 10 Zona di prelievo del campione 9, prospetto est. Area from which sample 9 was taken, eastern elevation.

Fig. 11 Zona di prelievo del campione 13, prospetto nord. Area from which sample 13 was taken, northern elevation.

Fig. 12



Fig. 13

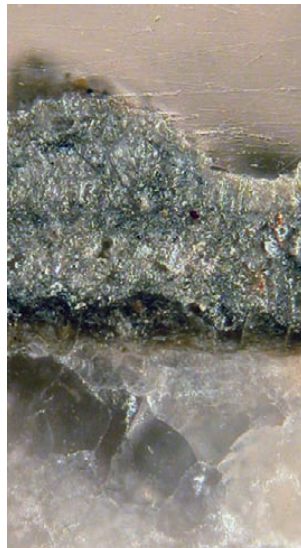


Fig. 14



Fig. 12 Zona di prelievo del campione 27, prospetto sud. Area from which sample 27 was taken, southern elevation.

Fig. 13 Cross section del campione 9, prospetto est. Nella foto viene messa in evidenza la patina a ossalato di colore giallastro aderente alla pietra e su di essa è riconoscibile la crosta nera. Cross section of sample 9, eastern elevation. The photo shows the yellowish oxalate patina adhering to the stone on which the black crust can be identified.

Fig. 14 Cross section del campione 26, prospetto sud. In evidenza nella foto la patina a ossalato di colore giallastro. Cross section of sample 26, southern elevation. The photo shows the yellowish oxalate patina.

4.3 Croste nere

Durante lo studio del degrado delle pietre si è visto che tutte risultano più o meno interessate dalla presenza di croste nere (vedi pp. 118-129). Lo studio al microscopio elettronico a scansione SEM effettuato sia sulla superficie esterna dei campioni sia in cross section ha permesso di determinare che tali croste nere risultano essenzialmente costituite da gesso a struttura dendritica con tipiche forme a rosa del deserto, che intrappola abbondante particolato atmosferico sia di origine naturale sia di origine antropica. In particolare per particolato di origine naturale si intende il particolato di natura vegetale (pollini) (fig. 15) e di natura silicatica (polvere) (fig. 16). Per particolato di origine antropica si intende invece quello prodotto dalle attività umane: sono state infatti riconosciute particelle sferiche di natura minerale (fig. 18) e di natura carboniosa (fig. 17). Dallo studio al microscopio elettronico è emerso inoltre che, nelle zone in cui non sono presenti le patine a ossalati, la superficie della pietra rimane esposta agli agenti atmosferici subendo quindi una forte alterazione chimica che dà luogo allo sviluppo di croste nere a spese del supporto calcareo (figg. 19 e 20).

4.3 Black crust

During the study of the stones' degradation, it was seen that all the stones have been affected by black crust to varying degrees. The study with the SEM electron microscope on the outside surface of the samples and in cross section showed that this black crust essentially consists of gypsum with a dendritic structure with typical desert rose forms that trap abundant atmospheric particulates of natural and human origins. Particulates of natural origins are of a plant (pollen) (Fig. 15) and silicate nature (dust) (Fig. 16).

Man-made particulates mean those made by human activity. Spherical particulates are of a mineral nature (Fig. 18) and carbonaceous nature (Fig. 17).

Electron microscope studies also showed that in the areas where there are no oxalate patinas, the stone surface is exposed to atmospheric agents, and is therefore subject to severe chemical alteration which gives rise to the development of black crust at the expense of the limestone base (Figs. 19 and 20).



Fig. 15 Micrografia al SEM, superficie del campione 4, prospetto est. In evidenza globulo di provenienza atmosferica di natura biologica.

Fig. 16 Micrografia al SEM, superficie del campione 4, prospetto est. In evidenza globulo sferico a pareti lisce di natura allumino-silicatica.

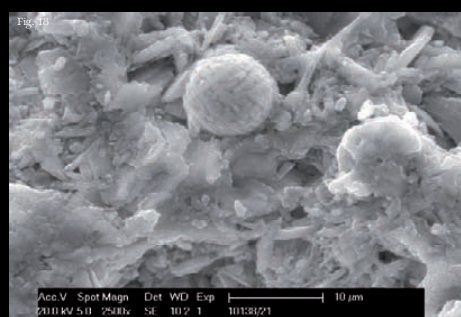
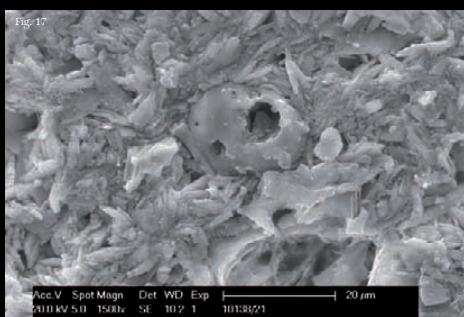


Fig. 17 Micrografia al SEM, superficie del campione 21. In evidenza globulo sferico, spugnoso, di natura carboniosa.

Fig. 18 Micrografia al SEM, superficie del campione 21. In evidenza globulo sferico a struttura superficiale dendritica di natura metallica.

Fig. 19 Micrografia al SEM, superficie del campione 4. In evidenza l'alterazione superficiale della pietra con il distacco di scaglie.

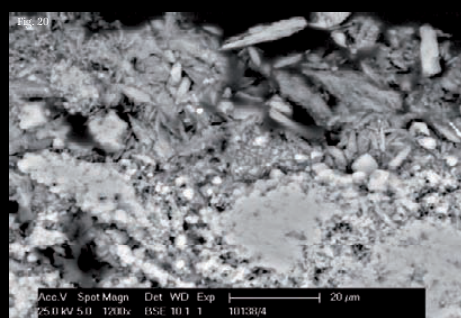
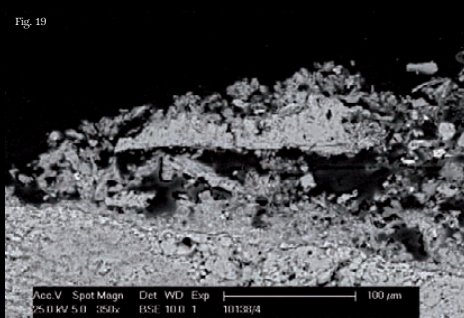


Fig. 20 Micrografia al SEM, superficie del campione 4. Particolare in cui viene messa in evidenza la zona di alterazione pietra-crosta nera.