Fenomeni di degrado fisici, chimici e biologici su materiali lapidei

Barbara Sacchi

Istituto per la Conservazione e la valorizzazione dei Beni Culturali

Alterazione delle rocce

Ogni materiale posto in un ambiente diverso (P; T) rispetto a quello in cui si è formato tende a raggiungere nuove condizioni di equilibrio attraverso cambiamenti delle sue caratteristiche.

L'alterazione ha luogo per:

- ✓ Fenomeni fisici
- ✓ Fenomeni chimici
- ✓ Fenomeni biologici

L'alterazione è determinata da:

- **Parametri interni**
  - porosità
  - composizione mineralgica
  - microfabric e struttura
- **Parametri esterni**
  - temperatura
  - pressione
  - umidità relativa

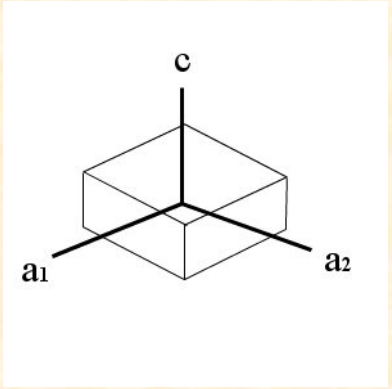
Nel caso di pietre lavorate dall'uomo:

- **Fattori antropici**
  - scelta errata della pietra
  - danni provati durante l'estrazione
  - danni provocati durante l'esecuzione dell'opera
  - interventi di restauro errati
  - inquinamento (SO_2, NO_x, O_3, etc.)
  - atti vandalici

➢L'alterazione fisica

STRESS TERMICO

La variazione ciclica della temperatura determina disgregazione granulometrica.



GELO-DISGELO

H_2O (liquido) ⟶ H_2O (solido)

- aumento della 9% in volume
- diminuzione in volume dei minerali argillosi
- aumento della pressione nei pori di dimensione capillare contenenti ghiaccio
- aumento della pressione dell'acqua verso il ghiaccio

➢L'alterazione fisica

CRISTALLIZZAZIONE SALI SOLUBILI

ORIGINE SALI:

- i sali possono essere presenti nella roccia
- i sali provengono dalla risalita capillare
- i sali provengono dalle malte

AUMENTO DELLA QUANTITA' DI SALI

- per accumulo
- per evaporazione dell'acqua

➢L'alterazione fisica

CRISTALLIZZAZIONE SALINA

TIPI DI CRISTALLIZZAZIONE SALINA:

Efflorescenze:

Velocità evaporazione <tasso di migrazione delle soluzioni

I SALI CRISTALLIZZANO SULLA SUPERFICIE ESTERNA

Sub-efflorescenze:

Velocità evaporazione >tasso di migrazione delle soluzioni

I SALI CRISTALLIZZANO NELLA PARTE INTERNA

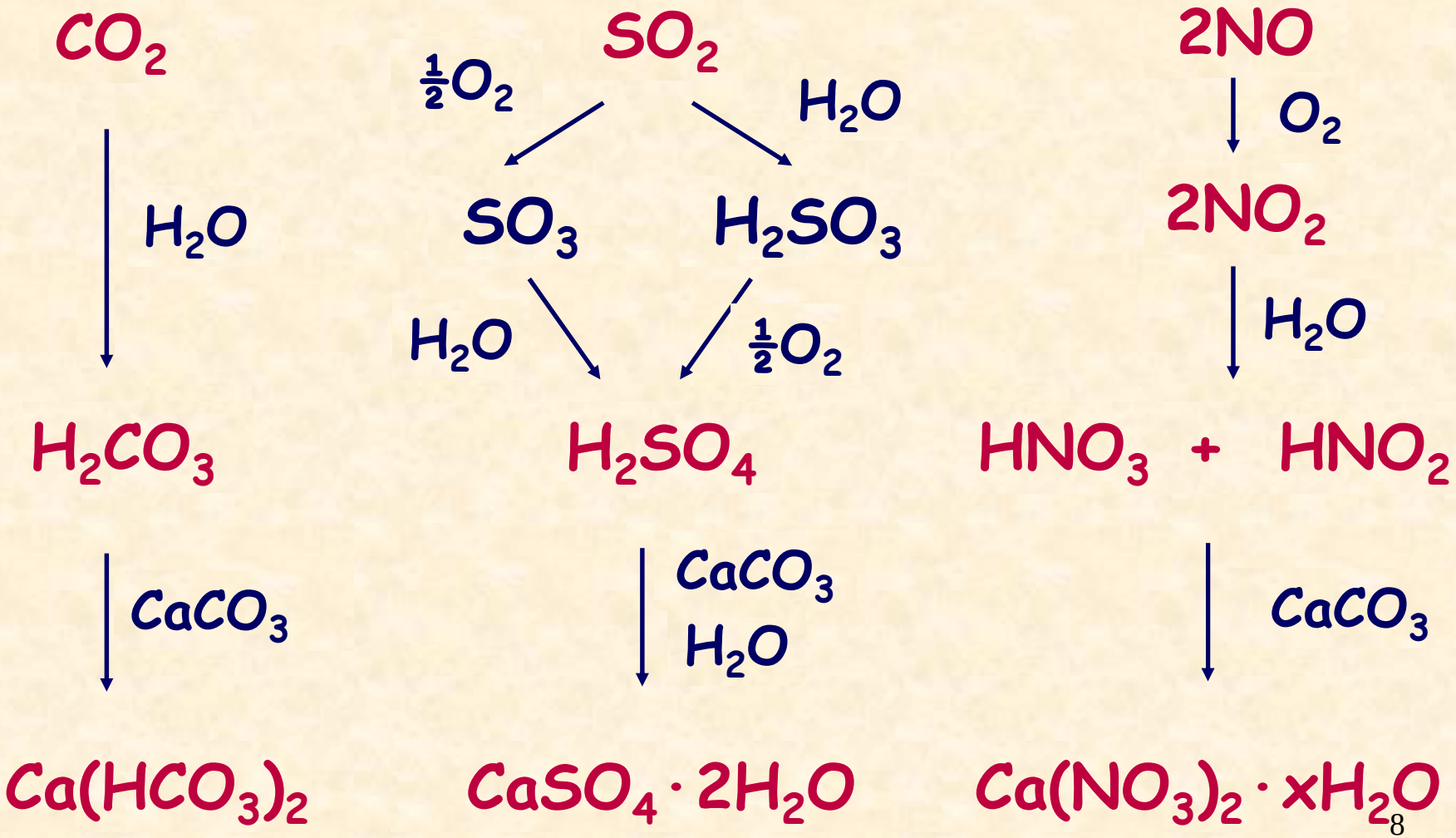
CONSEGUENZE: ESFOLIAZIONE E DISTACCO DI CROSTE

SALI PERICOLOSI:

SOLFATI, CLORURI, CARBONATI, NITRATI

➢L'alterazione chimica

INQUINANTI ATMOSFERICI



➢L'alterazione chimica

DISSOLUZIONE

SOLUBILIZZAZIONE CON RIMOZIONE DEI PRODOTTI

Nelle rocce carbonatiche:

$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$

insolubile — solubile

➢L'alterazione chimica

IDRATAZIONE

Assorbimento d'acqua nella struttura del minerale

$CaSO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$

anidrite — gesso

OSSIDAZIONE

Perdita di elettroni nella porzione esterna del nucleo

SOLFATAZIONE

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$ $\qquad$ $SO_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow SO_3$

$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ $\qquad$ $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

$H_2SO_4 + CaCO_3 + H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$

➢L'alterazione chimica

CROSTE NERE: Caratteristiche generali

- **Localizzazione:**

  zone libere dalla pioggia

- **Spessore:**

  tra 0.5 e 2-3 mm

- **Aspetto:**

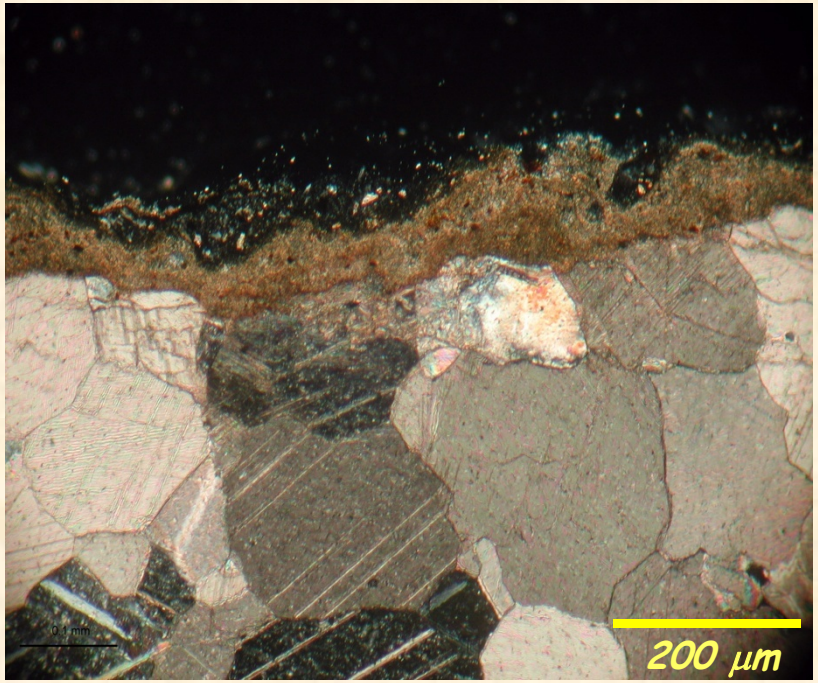
  stesso aspetto della superficie

- **Caratteristiche fisiche:**

  - minore porosità rispetto al substrato
  - diverso coefficiente di espansione
  - diverso coefficiente termico

➢L'alterazione chimica

CROSTE NERE: Caratteristiche stratigrafiche



Particelle carboniose

Gesso

Granuli di calcite microcristallina

Substrato decoeso

➢ L'alterazione chimica

IDROLISI

SOLUBILIZZAZIONE DELLE FASI SILICATICHE CON

- *rottura della struttura dei minerali*
- *formazione di silice e cationi*
- *dissoluzione*
- *reazione con i costituenti atmosferici per la formazione di nuovi minerali*
- *diminuzione di Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}, K^{+}*
- *aumento di H_2O, Al, Si, Fe*

$$(Na, Ca)\ Al\ Si_3O_8 \xrightarrow{H_2O} Al_4\ (OH)_8(Si_2O_5) + Na^{+} + Ca^{2+} + SiO_2$$

➢Alterazione biologica

Il **biodeterioramento** del materiale inorganico è ascrivibile a differenti tipi di processi: fisico-meccanici (disgregazione, sviluppo di microfratture, distruzione del substrato da parte dei microorganismi) e chimici (decomposizione e trasformazione del substrato lapideo).

Generalmente questi processi avvengono insieme.

➢ Alterazione biologica

Biodeteriogeni autotrofi:

- batteri
- alghe verdi
- licheni
- muschi
- piante superiori

Biodeteriogeni eterotrofi:

- funghi
- eumiceti
- attinomiceti
- uccelli

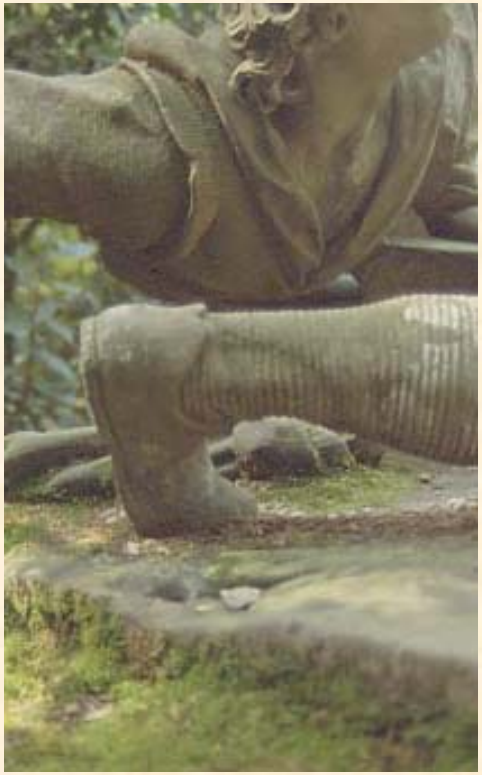
➢ Alterazione biologica

batteri

alghe

licheni

➢ Alterazione biologica



muschi

funghi

ficus

FORME DI ALTERAZIONE MACROSCOPICA

- **Raccomandazione UNI EN 1182:2006 (ex Normal 1/88)**

Alterazione

Modificazione di un materiale che non implica necessariamente un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo.

Degrado

Modificazione di un materiale che comporta un peggioramento delle sue caratterisiche sotto il profilo conservativo.

FORME DI ALTERAZIONE MACROSCOPICA

- **Raccomandazione UNI EN 1182:2006 (ex Normal 1/88)**

  - modificazioni senza peggioramento delle condizioni
  - perdita di materiale dalla superficie
  - perdita della morfologia del manufatto
  - deposizione e/o formazione di prodotti secondari
  - colonizzazione biologica
  - riduzione della resistenza meccanica

- Modificazioni senza peggioramento delle condizioni

Alterazione cromatica

Variazione naturale del colore originario della pietra, dovuta a processi naturali, generalmente interessa porzioni rilevanti.

- Modificazioni senza peggioramento delle condizioni

Macchia

Variazione di colore localizzata, naturale oppure dovuta alla presenza di materiale estraneo (prodtti di ossidazione di metalli, sostanze organiche, vernici, etc.).

Patina

Variazione di colore limitata alla sola superficie esposta, dovuta a trasformazioni naturali della materia stessa.

- Perdita di materiale dalla superficie

Erosione o erosione differenziale

Asportazione di frammenti di materiale, nel secondo caso mettendo in risalto l'eterogeneità dei motivi tessiturali o strutturali della roccia.

Alveolizzazione

Formazioni di cavità di forma e dimensione variabile (alveoli), spesso interconnesse. Frequente nei calcari teneri, può essere legato alla lavorazione, all'eterogeneità del materiale, alla presenza di sali.

- Perdita di materiale dalla superficie

Pitting

Formazione di piccoli fori emisferici ciechi con diametro massimo di pochi mm, la cui presenza può essere dovuta a sali rimossi o a inclusioni di altri minerali

- Perdita della morfologia del manufatto

Distacco

Presenza di discontinuità fra strati.

Mancanze

Perdita di elementi tridimensionali.

Lacune

Perdita di elementi bidimensionali.

- Perdita della morfologia del manufatto

Esfoliazione

Caduta di materiale attraverso il distacco di piccoli strati subparalleli.

Polverizzazione-disgregazione

Caduta di materiale sotto forma di polvere o minuti frammenti.

Scagliatura

Caduta di materiale attraverso il distacco di scaglie di forma irregolare in corrispondenza di fratture, vene, stiloliti nel materiale.

- Deposizione e/o formazione di prodotti secondari

Concrezione-incrostazione

Accrescimento compatto in genere di estensione limitata, parallelo o perpendicolare alla superficie.

Depositi superficiali

Accumuli di scarsa coerenza e aderenza al substrato, costituiti da materiali estranei quali polvere, guano di volatili, etc.

- Deposizione e/o formazione di prodotti secondari

Croste

Vere e proprie modificazioni dello strato superficiale della pietra, bel distinguibili dalle parti lapidee sottostanti per morfologia e spesso per colore.

- Deposizione e/o formazione di prodotti secondari

Pellicole

Film superficiali trasparenti o opachi di sostanze estranee a quelle della pietra ma coerenti fra loro, ad esempio trattamenti protettivi o gli ossalati di calcio che si sviluppano per alterazione di trattamenti antichi.

Efflorescenze

Sostanze biancastre con aspetto cristallino, polveroso o filamentoso che si sviluppano sulla superficie del materiale. In alcuni casi la cristallizzazione superficiale può determinare il distacco delle porzioni più superficiali (criptoefflorescenze).

- Deposizione e/o formazione di prodotti secondari

Patina biologica

Sottile strato omogeneo costituito da microorganismi, con variabile compattezza, colore ed adesione al substrato.
Di solito questo tipo di alterazione si sviluppa in rocce ad elevata porosità e in condizioni di alta umidità.

- Colonizzazione biologica

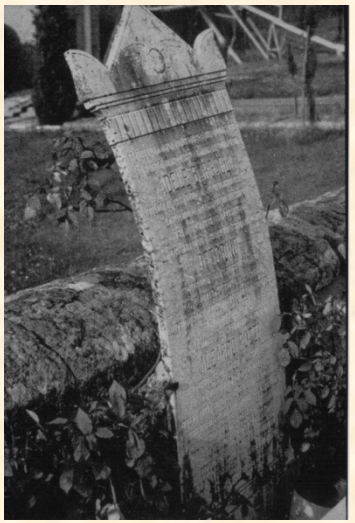
Colonizzazione biologica

Presenza di micro e/o macro organismi che si possono osservare macroscopicamente (alghe, funghi, licheni, muschi, piante) .

- Riduzione della resistenza meccanica

Deformazione

Variazione della forma e del profilo del manufatto, tipica quella delle lastre di marmo.



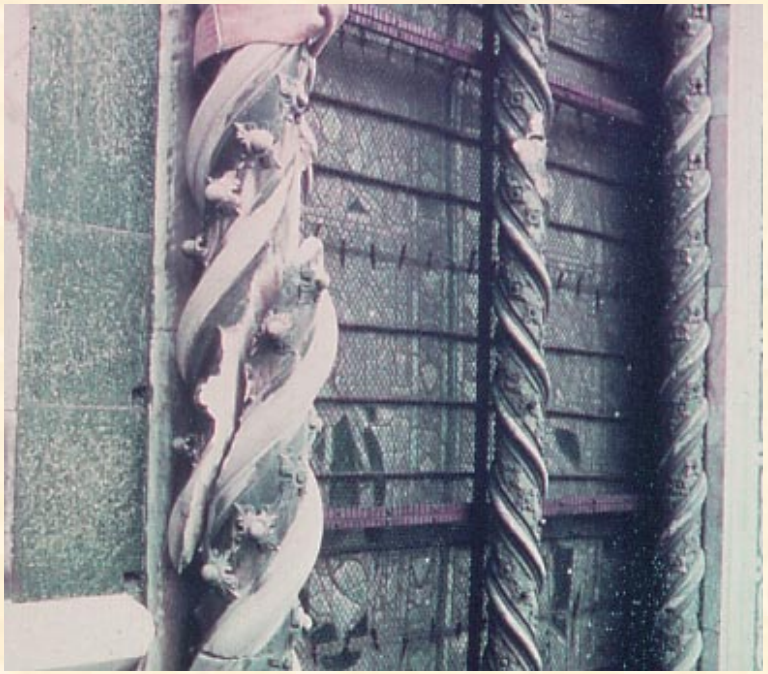
Rigonfiamento

Bolle localizzate e superficiali di varia forma e consistenza. Possono essere legate alla formazione di strati a bassa porosità rispetto al substrato per cause naturali o artificiali che ostacolano gli scambi di umidità tra l'interno e l'esterno della pietra.

- Riduzione della resistenza meccanica

Fratturazione-fessurazione

Mancanza di coerenza nel materiale che crea dislocazione tra le differenti parti.
Le fratture possono essere originariamente presenti nel materiale o possono essere conseguenza degli stress subiti.



L'alterazione è determinata da:

- **Parametri interni**
  - porosità
  - composizione mineralogica
  - microfabric e struttura
- **Parametri esterni**
  - temperatura
  - pressione
  - umidità relativa

- Parametri interni

POROSITA'

COSA E'?

Frazione del volume di un materiale solido occupata da vuoti

PERCHE' NE PARLIAMO?

Parametro ESTREMAMENTE IMPORTANTE per lo studio della DURABILITA' di un materiale

➢ Parametri interni

POROSITA'

Permette all'acqua di interagire con il materiale con i seguenti processi:

- **reazioni chimiche**
- **meccanismo di tipo fisico**
- **mezzo di trasporto di sali in soluzione**
- **permette la formazione di un substrato per la crescita biologica**

Tipologie di pori

Pori chiusi → Non permettono l'ingresso di acqua né in fase liquida né in fase vapore

Pori aperti → Interconnessi, Ciechi → Permettono l'ingresso di acqua in fase liquida e di vapore

Si definisce quindi:

- porosità totale
- porosità totale aperta
- porosità accessibile all'acqua
- porosità accessibile all'acqua sotto vuoto

Classificazione geometrica

(modelli di forma)

Pori sferici

Pori cilindrici → es zeoliti

Pori conici → es. carbone cocke

Pori a collo di bottiglia

Pori lamellari (slits) → es. grafite

Classificazione genetica

Pori primari

Pori secondari → dissoluzione, frattura, ritiro

LIMITI DIMENSIONALI

Limite inferiore: non è univocamente definito ma si considera 0,001 μm (ordine di grandezza dei difetti reticolari dei cristalli).

Limite superiore: pori che non contribuiscono all'azione capillare (alcuni mm). Si parla di cavità.

CLASSIFICAZIONE DIMENSIONALE

Non esiste una convenzione specifica.

IUPAC - DIN 66 131 standard (1993)

Micropori raggio < 0,001 μm

Mesopori 0,001< raggio< 0,025 μm

Macropori raggio > 0,025 μm

Ashurst & Dimes (1977), Zehnder (1982), Veniale & Zezza (1987)

Suddivisione basata su osservazioni in microscopia ottica

Micropori raggio < 2,5 μm

Macropori raggio > 2,5 μm

Goni (1968), Pellerin (1980), Riganti (1981), Ordaz & Esbert (1985)

Suddivisione basata su determinazioni con porosimetria Hg

Micropori raggio < 7,5 μm

Macropori raggio > 7,5 μm

Misura della porosità

METODI DIRETTI

Permettono di osservare direttamente la struttura porosa:

Microscopia ottica in sezione sottile

- intervallo di indagine 4 μm - 1 mm
- necessita di più sezioni a diverso orientamento
- nelle misure quantitative, vengono esaltati i pori più piccoli
- necessita di correzioni stereologiche
- non si può capire se un poro è interconnesso

Microscopia elettronica

- si può avere immagine 3D dei pori
- necessita di numerose sezioni a diverso orientamento
- limite inferiore 0,1 μm

METODI INDIRETTI

Si misurano quantità derivate come densità, permeabilità di fluidi (liquidi o gas), imbibizione con acqua ecc.

Porosimetria a mercurio

Il principio di misura è basato sull'equazione di Washburn

$$r = 2\sigma\cos\theta/p$$

dove

p = pressione esercitata su Hg

σ = tensione superficiale di Hg

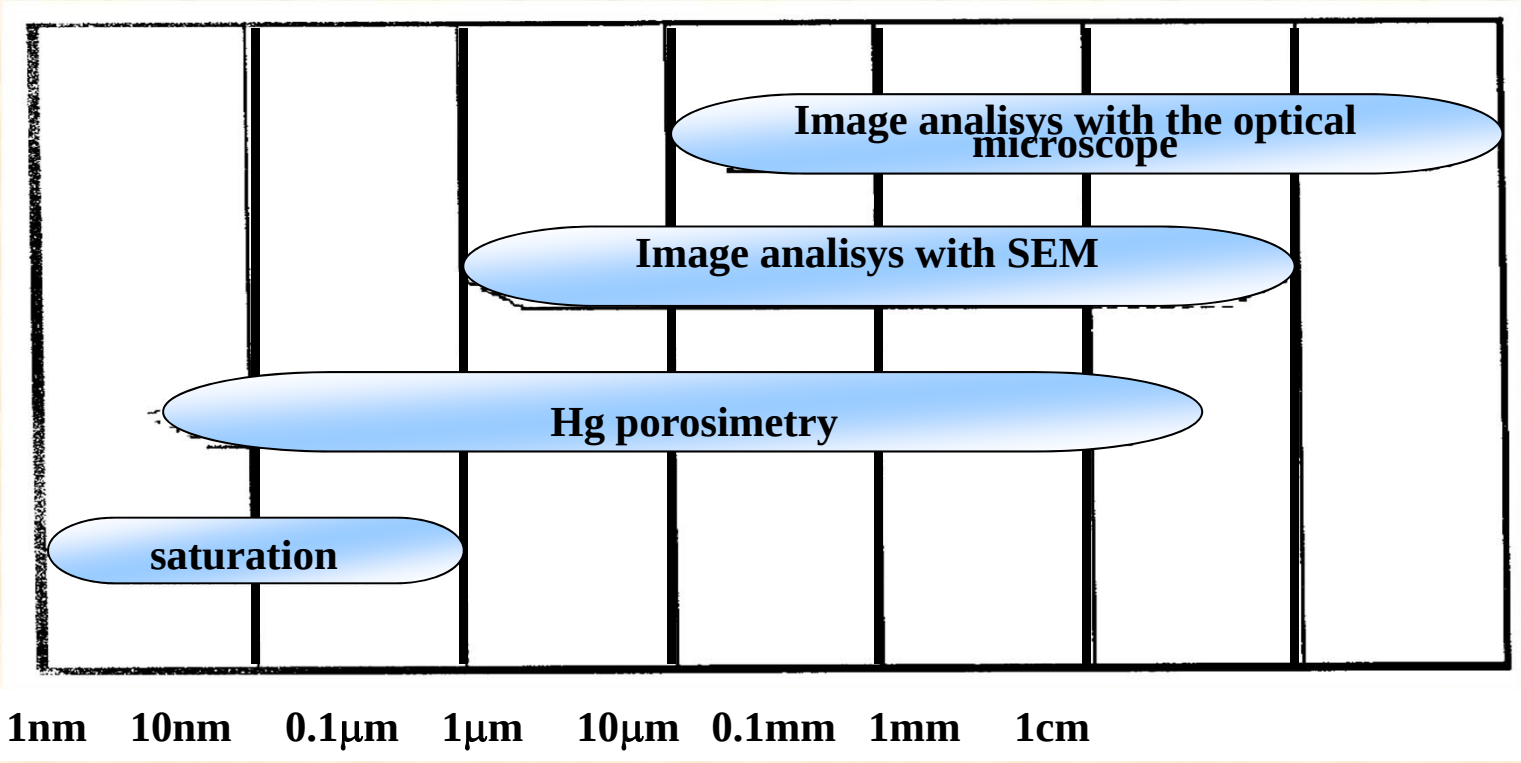
θ = angolo di contatto tra Hg e solido

r = raggio dei pori

Si assume che tutti i pori abbiano forma cilindrica

- intervallo di indagine 0,0037 μm - 150 μm
- non si può usare per materiali "fragili" .

Noi adottiamo una classificazione di carattere pratico i cui limiti dimensionali sono legati ai metodi di misura adottati



Microporosità raggio < 0,0037 μm

Mesoporosità 0,0037 < raggio < 150 μm

Macroporosità raggio > 150 μm

POROSITA' TOTALE APERTA %

$$P\,\% = \frac{(Va - Vr)}{Va}\,100$$

Va = volume apparente

Vr = volume reale

Va = volume geometrico occupato dalla parte solida e dai pori

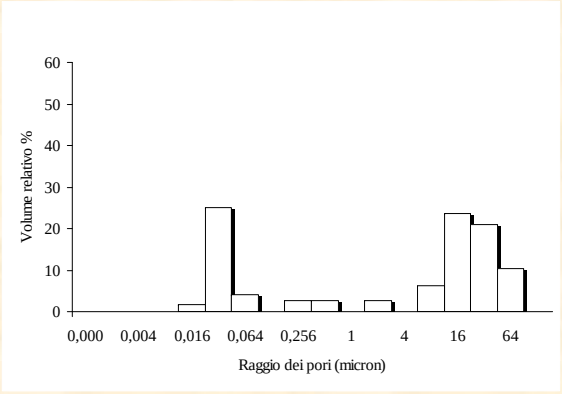
Vr = volume reale occupato dalla sola parte solida

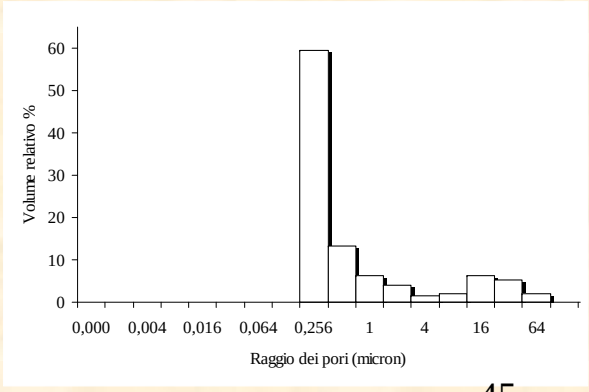
Picnometro a elio

Picnometro a mercurio

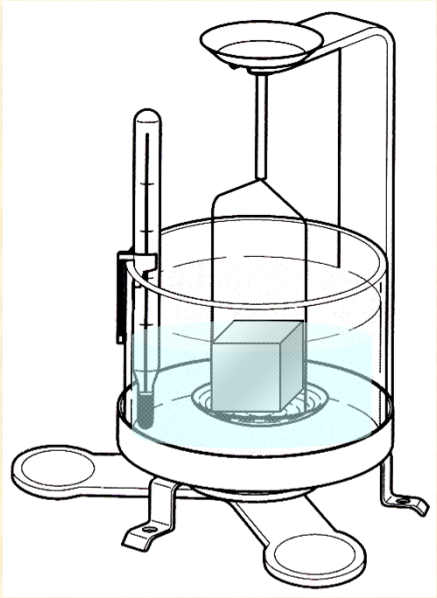
MESOPOROSITA' %

0.037 μm < r < 150 μm





Metodo della bilancia idrostatica



Il campione viene saturato in acqua

sotto vuoto

immersione semplice

Si determina il Peso bagnato Pb

Peso idrostatico $Pi = Pb - P_{acqua\ spostata}$

Dove $P_{acqua\ spostata} = Va \cdot g_{acqua\ spostata}$

$Pb - Pi = P_{acqua\ spostata} = V_{acqua\ spostata} \cdot g_{acqua\ spostata}$

$Porosità = V_{acqua\ spostata} / Va \cdot 100$

ASSORBIMENTO D' ACQUA

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

Coefficiente di assorbimento in peso

$$C.I.\ p\ \% = \frac{(Ps-Pb)}{Ps}\ 100$$

Coefficiente di assorbimento in volume

$$C.I.\ v.\ \% = C.I.\ p\ \gamma s$$

$$\gamma s = \frac{Ps}{Va}$$

Indice di saturazione

$$I.S.\ \% = \frac{C.I.\ p\ \%}{P\%}$$

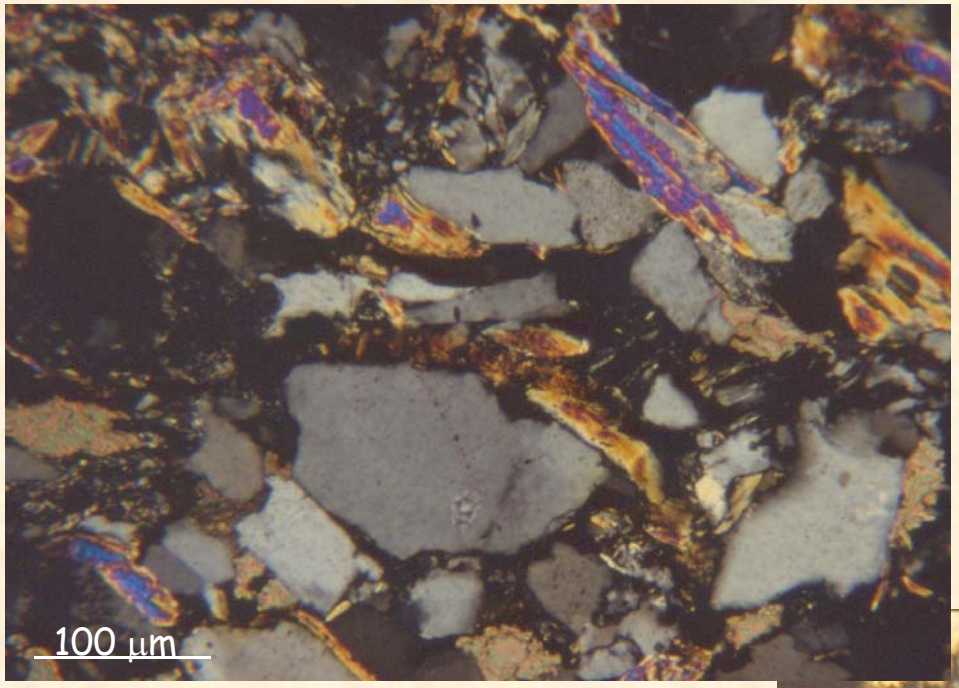
- Parametri interni

COMPOSIZIONE MINERALOGICA

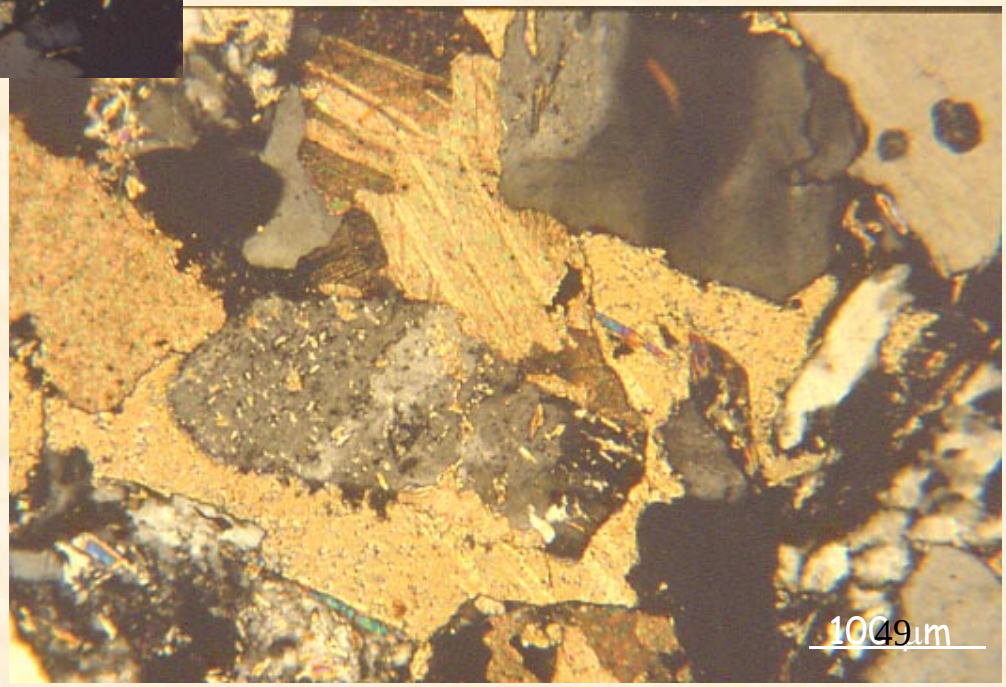
La composizione mineralogica condiziona la durabilità del materiale

gabbro

granito



Arenaria con matrice argillosa

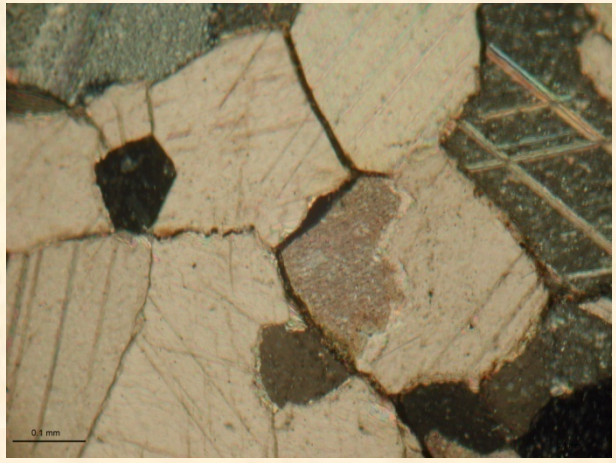


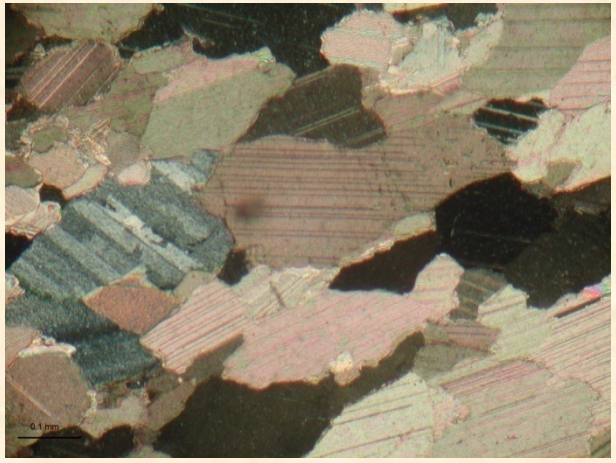
Arenaria con cemento carbonatico

➢ Parametri interni

MICROFABRIC e STRUTTURA

Il caso dei marmi Apuani





La composizione mineralogica e i parametri strutturali condizionano le seguenti proprietà dei materiali:

Proprietà termiche	Coefficiente di dilatazione Conduttività termica
Proprietà meccaniche	Compressione Trazione Flessione Crash Durezza Usura
Altre propietà	Colore, lavorabilità, gelività

UN PROGETTO DI RESTAURO: I PASSI FONDAMENTALI

1) Trovare quello che non va nell'oggetto

2) Scoprire le cause del "difetto"

3) Decidere il tipo di azione da intraprendere

4) Scegliere appropriati materiali e metodi di intervento

Nel campo della Conservazione è di fondamentale importanza conoscere l'oggetto prima di lavorare su di esso

UN PROGETTO DI RESTAURO: LE INDAGINI PRELIMINARI

Principali obiettivi:

1) Conoscenza dell'opera

- studio del contesto storico
- studio dei materiali usati
- studio degli eventi naturali e precedenti interventi

2) Conoscenza delle condizioni ambientali

3) Conoscenza dello stato di conservazione

1. Conoscenza dell'opera

- Ricerche di archivio
- Mappatura e ricostruzione grafica
- Mappe tematiche
- Documentazione fotografica
- Indagini *"in situ"*
- Indagini in laboratorio

- ***Indagini "in situ"***

Questo tipo di inagine deve essere realizzata prima del campionamento allo scopo di:

- ✓ **acquisire il numento maggiore di informazioni circa la struttura ad esempio di un edificio, i materiali, lo stato di conservazione, senza prelevare alcun campione;**

- ✓ **progettare il campionamento e il piano di indagini;**

- ✓ **produrre una documentazione per il progetto di restauro.**

- *Indagini "in situ "*

  - Caratterizzazione geologica e geotecnica
  - Studio idrogeologico
  - Mappatura del percorso delle acque
  - Studio delle caratteristiche statiche e di costruzione dell'edificio
  - Misure di velocità degli ultrasuoni
  - Termovisione
  - Studio delle condizioni ambientali

- *Indagini in laboratorio*

Campionamento

- Conoscenza della natura e delle proprietà del materiale (provenienza)
- Stato di conservazione
- Cause del degrado
- Tecnologia della manifattura
- Precedenti interventi
- Controllo dell'intervento

- *Indagini in laboratorio*

Criteri generali per il campionamento

- Non invasivo
- Non numerosi campioni
- Campioni di dimensioni limitate
- Rappresentativo del fenomeno da studiare
- Selettivo

- ***Indagini in laboratorio***

  - **Indagini macroscopiche ed osservazioni allo stereomicroscopio**
  - **Analisi mineralogiche e petrografiche**
  - **Analisi chimiche**
  - **Caratterizzazione fisica**
  - **Indagini biologiche**

Indagini in laboratorio

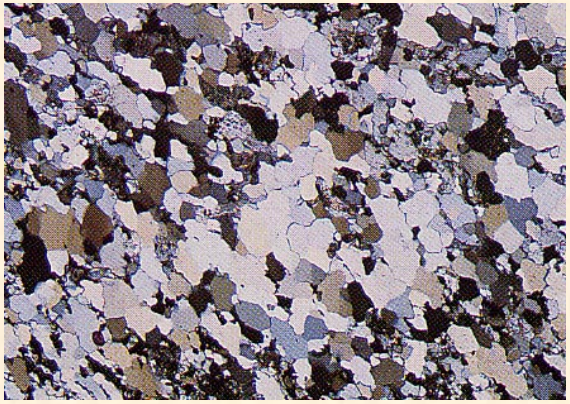
- **Indagini macroscopiche e allo stereomicroscopio**

  - Studio dell'alterazione superficiale
  - Presenza di patine, efflorescenze

- **Osservazioni allo stereomicroscopio di sezioni lucide**

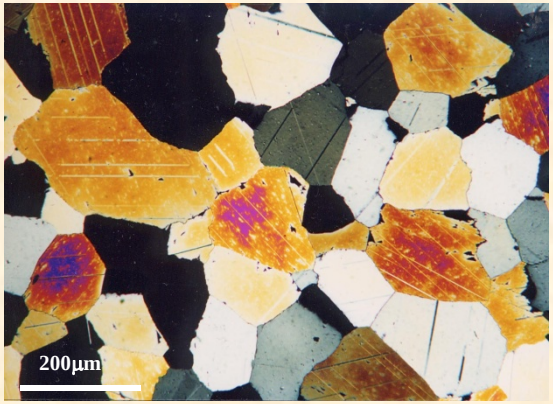
  - Film, croste, resti di precedenti trattamenti

- *Indagini in laboratorio*



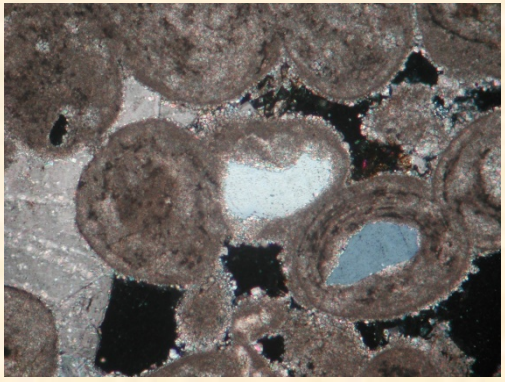
Osservazioni microscopiche in sezione sottile

Composizione mineralogica



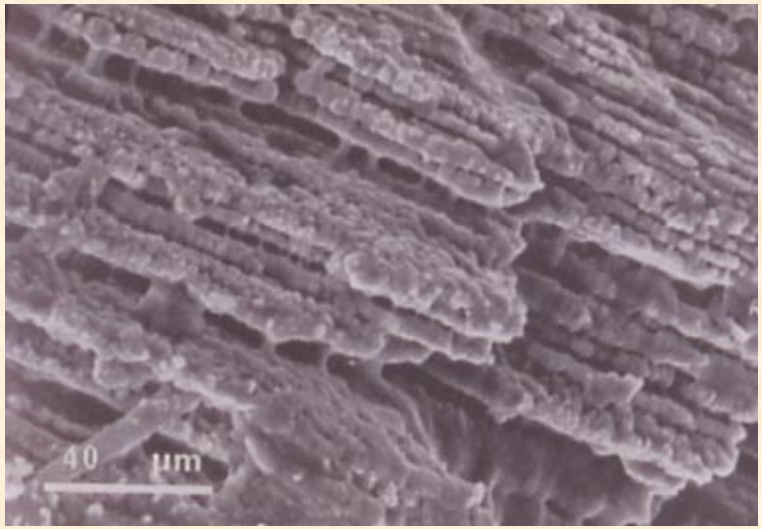
Tessitura-microfabric

Macroporosità



- ***Indagini in laboratorio***

SEM e microanalisi



Composti di neo formazione

Fenomeni di corrosione

Morfologia del degrado

Stratigrafia

Analisi delle croste e delle patine inorganiche

- *Indagini in laboratorio*

Analisi mineralogiche e petrografiche

XRD diffrazione

Composizione mineralogica

Composizione delle efflorescenze

Composizione dei Sali solubili

Composizione di patine e croste

Analisi dei minerali argillosi

- *Indagini in laboratorio*

Analisi chimiche

XRF	Elementi maggiori Provenienza delle rocce Alterazione
FT-IR	Composti organici ed inorganici

- *Indagini in laboratorio*

Caratterizzazione fisica

Porosità totale aperta %

Lithotype	P%
marble	1-3%
sandstone	4-10%
organogenic limestone	35-40%

Scomposizione della porosità

	Macro	Meso	Micro
marble	-	30%	70%

UN PROGETTO DI RESTAURO: I PASSI FONDAMENTALI

1) Trovare quello che non va nell'oggetto

2) Scoprire le cause del "difetto"

3) Decidere il tipo di azione da intraprendere

4) Scegliere appropriati materiali e metodi di intervento