



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Geoscienze
Direttore Prof. Fabrizio Nestola

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**PROPRIETÀ PETROFISICHE E RESISTENZA AL
DEGRADO DEI CALCARI UTILIZZATI NEGLI
EDIFICI STORICI DELL'ITALIA NORD-ORIENTALE**

Relatore: Prof. Claudio Mazzoli

Laureando: Alberto Pieropan

1156845

ANNO ACCADEMICO 2017/2018

Indice

Introduzione.....	3
1. Inquadramento geografico e geologico.....	5
2. Caratterizzazione petrografica dei campioni.....	7
2.1 Botticino.....	7
2.2 Calcari del Chiampo (Paglierino-Ondagata).....	8
2.3 Aurisina.....	10
2.4 Pietra di Vicenza (Costozza-Nanto).....	11
2.5 Orsera.....	13
2.6 Rosso Ammonitico Veronese (Bruno Verona-Rosso Verona)....	14
2.7 Pietra di Asiago (Bianco Asiago- Rosa Asiago).....	16
3. Il degrado dei materiali lapidei.....	19
3.1 La porosità.....	19
3.2 Resistenza al carico.....	22
3.3 Cristallizzazione del ghiaccio.....	26
3.4 Cristallizzazione dei sali.....	27
4. Metodi.....	29
5. Proprietà tecniche.....	35
5.1 Porosità.....	35
5.2 Resistenza al carico.....	45
5.3 Resistenza al gelo.....	48
5.4 Resistenza alla cristallizzazione dei sali.....	54
6. Conclusioni.....	63
Ringraziamenti.....	69
Bibliografia.....	71
Materiale Supplementare.....	79

Introduzione

Negli ultimi anni, la crescente attenzione e valorizzazione dei beni culturali, ha portato interesse sul degrado dei materiali lapidei utilizzati come elementi di strutture portanti o elementi ornamentali.

Un'intensa attività di ricerca si è sviluppata in più discipline come la geologia, la biologia, la chimica e la fisica; con lo scopo comune di trovare soluzioni per preservare e restaurare tutti i componenti degli ambienti storici esposti al degrado ambientale.

Lo scopo di questa tesi è di studiare e approfondire le proprietà petrofisiche e di resistenza al degrado di calcari utilizzati maggiormente nell'Italia nord-orientale.

Il presente lavoro consiste quindi nel riprodurre i principali fattori fisici di degrado che affliggono i materiali lapidei alle nostre latitudini, analizzando i cambiamenti estetici e strutturali dei diversi materiali considerati con passare del tempo.

Le metodologie utilizzate in laboratorio consistono in cicli di gelo-disgelo, cicli di attacco salino, prove di compressione uniassiale, prove ultrasoniche, e risalita capillare. Nel corso delle prove, i campioni sono stati monitorati attraverso ispezioni visive documentate fotograficamente, misurazioni della variazione di peso, misurazioni della velocità degli ultrasuoni attraverso prove ultrasoniche.

I calcari considerati in questo studio riguardano una serie di litotipi carbonatici largamente impiegati nell'Italia nord-orientale, sia in epoca storica che attualmente, il cui utilizzo è stato favorito dalla loro facilità di lavorazione e vicinanza dei siti estrattivi.

Le litologie considerate sono Botticino, Chiampo Paglierino, Chiampo Ondagata, Pietra di Vicenza bianca (Costozza), Pietra di Vicenza gialla (Nanto), Rosso Verona, Bruno Verona, Bianco Asiago, Rosa Asiago, Aurisina e Orsera.

1. Inquadramento geografico e geologico

Le litologie analizzate in questa tesi provengono tutte dalla zona nord-orientale dell'Italia e dalla zona nord occidentale della Croazia. In particolare, i siti estrattivi interessano la zona Prealpina della Lombardia, del Veneto, del Friuli Venezia Giulia e la regione carsica Croata.

Tutte le rocce prese in considerazione si sono formate in un ambiente sedimentario marino più o meno profondo, caratterizzato dalla presenza di piattaforme carbonatiche e di zone di bacino. Il processo che domina la produzione di carbonato sulle piattaforme è la presenza di organismi produttori (alghe verdi o frammenti di gusci e coralli). In determinati ambienti può anche essere importante la precipitazione inorganica del carbonato di calcio (CaCO_3) attraverso reazioni chimiche controllate dai parametri fisico-chimici dell'acqua.

In zone di bacino, l'apporto carbonatico avviene principalmente per decantazione pelagica di minutissimi organismi planctonici (foraminiferi, nannoplancton).

Nel Giurassico inferiore, l'apertura del Oceano Atlantico centro-settentrionale portò alla rottura della Pangea provocando numerosi movimenti tettonici e un importante trasgressione marina da ovest verso est (Bosellini e Winterer 1981).

Come illustrato nella figura 1.1, la tettonica distensiva presente in quest'area dell'Italia, portò alla formazione di una serie di alti strutturali come le due piattaforme carbonatiche Trentina e Friulana, e bassi strutturali come il Bacino Lombardo e il Bacino Bellunese che separano le due piattaforme (Bosellini 1973).

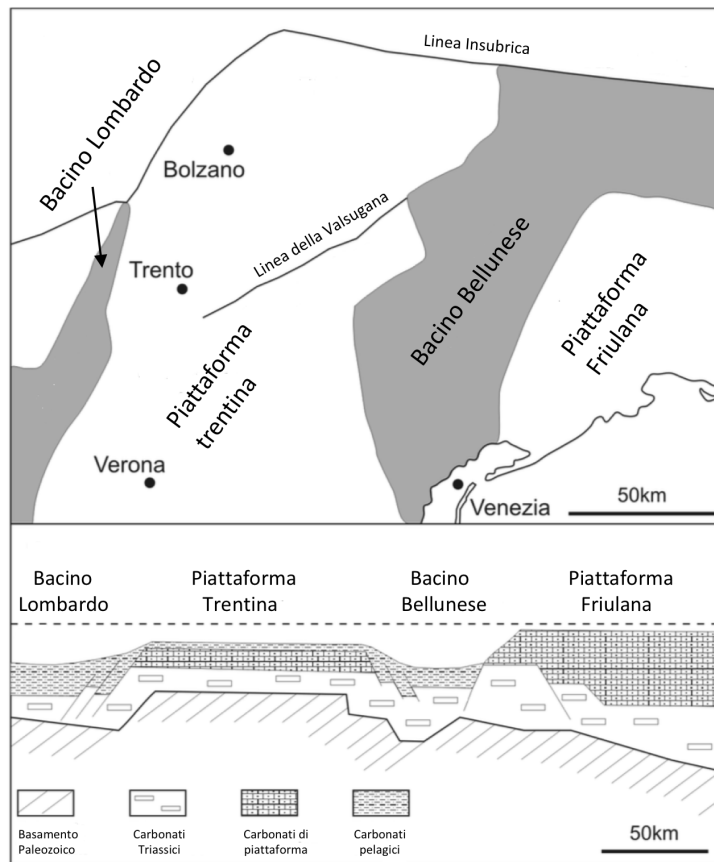


Fig. 1.1: Schema illustrativo delle formazioni sedimentarie situate nell'Italia nord-orientale (da Lukeneder A. 2011, modificato).

Le successioni carbonatiche considerate si distribuiscono lungo questo sistema a piattaforme e bacini, coprendo un'area di 110 Km² con età di sedimentazione che vanno dal Giurassico al Oligocene inferiore (Germinario *et al.* 2017).

2. Caratterizzazione petrografica dei campioni

Qui di seguito si riporta una breve descrizione delle caratteristiche petrografiche delle diverse litologie considerate per il presente studio. In figura 2.1 viene riportato un quadro d'insieme delle diverse litologie, che permette di apprezzare le differenti caratteristiche cromatiche e di ornamentazione.

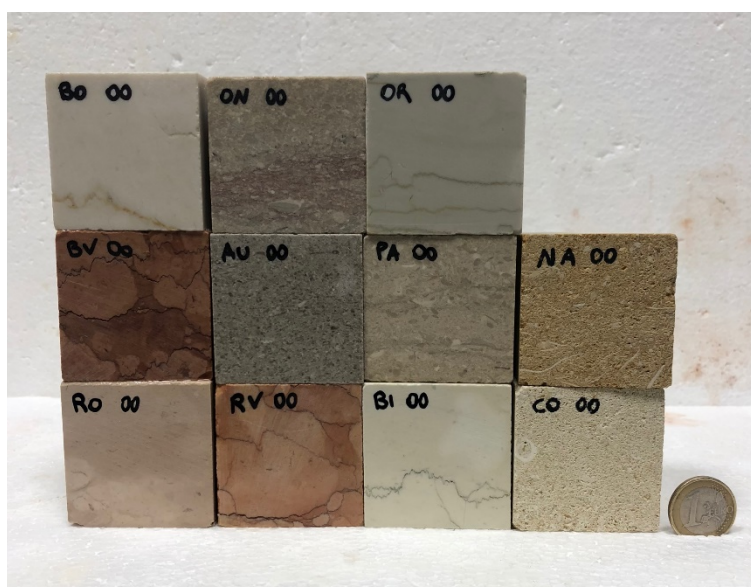


Fig. 2.1: Immagine relativa alle 11 litologie analizzate nel presente studio. BO: Botticino; ON: Chiampo Ondagata; OR: Orsera; BV: Bruno Verona; AU: Aurisina; PA: Chiampo Paglierino; NA: Nanto (Pietra di Vicenza); RO: Rosa Asiago; RV: Rosso Verona; BI: Bianco Asiago; CO: Costozza (Pietra di Vicenza).

2.1 Botticino

Il Botticino (figura 2.2) è un calcare micritico dolomitizzato (figura 2.3) di età Giurassico medio-inferiore. Il litotipo si presenta a grana molto fine di colore bianco-nocciola, con presenza di rare superfici stilolitiche, superfici di soluzione dovute dalla pressione esercitata dal carico litostatico delle rocce sedimentarie soprastanti. Caratteristica è la presenza di oncoliti, stromatoliti costituite da un nucleo bioclastico o micritico.

L'ambiente di sedimentazione era costituito da una piattaforma carbonatica presente in un bacino marino lagunare di pochi metri di profondità, con modeste

ma continue oscillazioni del livello eustatico che saltuariamente portavano anche a temporanee emersioni (Schirolli 1997).

Appartiene alla porzione superiore della Formazione della Corna (Retico superiore – Sinemuriano), unità che appartiene alla serie del Bacino Lombardo ed è estesamente presente nella provincia bresciana in prossimità del margine meridionale delle Prealpi.

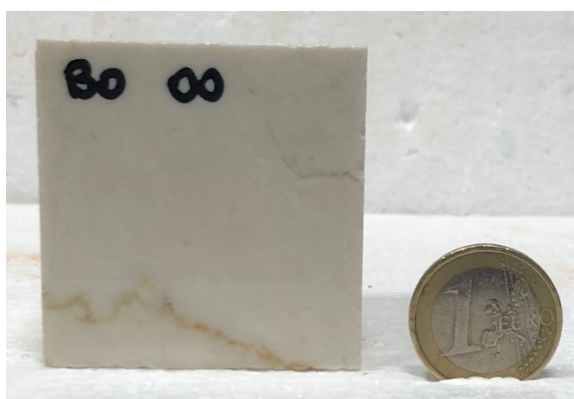


Fig. 2.2: Campione cubico di Botticino con lato di 50 mm.

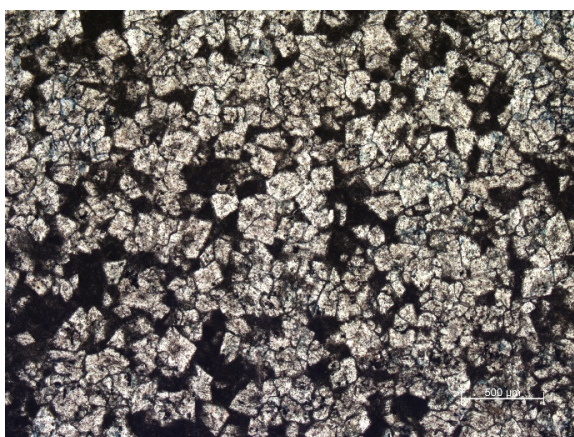


Fig. 2.3: Campione di Botticino in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da cristalli di dolomite accresciutisi entro una matrice micritica.

2.2 Calcari del Chiampo

I calcari del Chiampo sono calcari compatti a Nummuliti, Nullipore, Ranine e Conoclypeus di età Eocene medio. Si sviluppano nelle Prealpi Venete, più precisamente nella zona dei Monti Lessini Orientali lungo entrambi i fianchi della valle del Chiampo (Papazzoni 1995, Matteucci 2005). Essi si presentano in facies abbastanza variate come contenuto organogeno e come colore (Bosellini *et al.* 1967). Intercalati da arenarie vulcanoclastiche fossilifere, si presentano con uno

spessore massimo di 150 metri, di cui 2/3 sono dati da rocce vulcanogeniche, il rimanente di calcari (detti “Marmi del Chiampo”). Appartengono a questo litotipo il Chiampo Paglierino (figura 2.4): calcare compatto a nummuliti di colore giallo chiaro con scarsa stratificazione (figura 2.5); e il Chiampo Ondagata (figura 2.6): calcare compatto a nummuliti con una stratificazione più evidente e con colore rosato (figura 2.7).

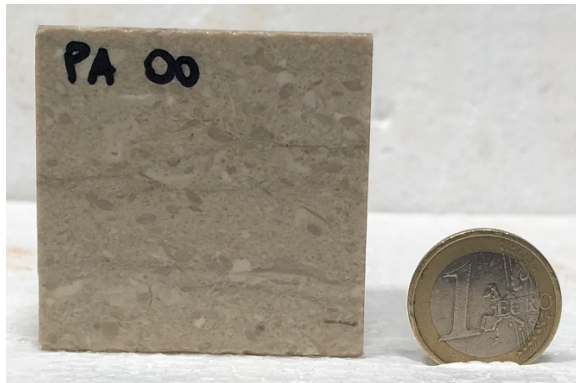


Fig. 2.4: Campione cubico di Chiampo Paglierino con lato di 50 mm.



Fig. 2.5: Campione di Chiampo Paglierino in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da nummuliti ed altri microfossili.

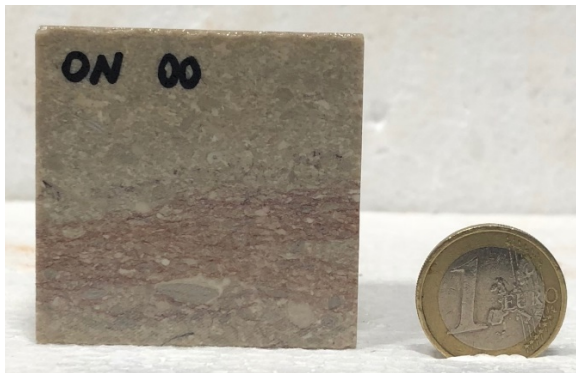


Fig. 2.6: Campione cubico di Chiampo Ondagata con lato di 50 mm.



Fig. 2.7: Campione di Chiampo Ondagata in sezione sottile osservato al microscopio ottico. Caratterizzato da Nummuliti, Discocycline ed altri microfossili.

2.3 Aurisina

I calcari di Aurisina (figura 2.8) fanno parte di una facies di piattaforma carbonatica; sono anche chiamati calcari a Rudiste e si sono depositati tra il Turoniano e il Senoniano (Cretaceo superiore). Si presenta come un calcare fossilifero-intraclastico compatto con scarsa stratificazione, dovuta da una sedimentazione in ambiente di alta energia, con alternanza di strati da metrici a decametrici. Ha una colorazione grigia e il carattere dominante è la presenza costante di Radiolitidi, Ippuritidi e relativi frammenti bioclastici (Tentor *et al.* 1994, Bugini e Folli 2014) (figura 2.9). Questa litologia fa parte dei depositi di piattaforma della successione stratigrafica relativa al Carso Isontino, ubicata nella parte sud orientale del Friuli Venezia Giulia.

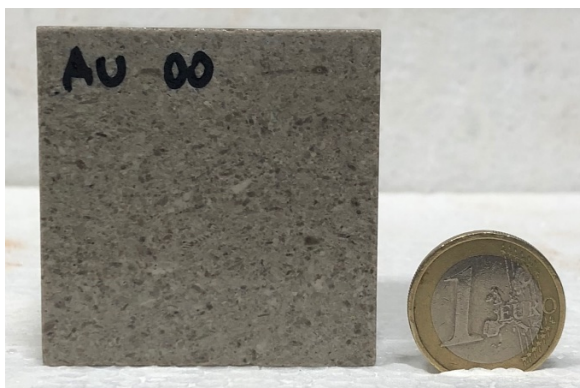


Fig. 2.8: Campione cubico di Aurisina con lato di 50 mm.

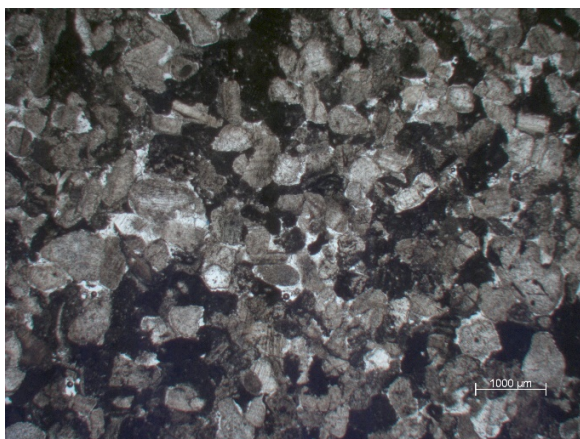


Fig. 2.9: Campione di Aurisina in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da abbondanti frammenti di bivalvi epifaunali ed echinodermi parzialmente micritizzati.

2.4 Pietra di Vicenza

La Pietra di Vicenza è situata nel complesso dei Colli Berici, in provincia di Vicenza. Si presenta come una roccia carbonatica tenera appartenente alla formazione geologica dei “Calcari Nummulitici” di età Eocene medio e alla formazione Oligocenica delle “Calcareniti di Castelgomberto” (Cattaneo *et al.* 1976, Benchiarin 2007, Cappellaro *et al.* 2012). Caratteristico di questa litologia è l’elevata porosità e la presenza di bioclasti in grande quantità. Si possono distinguere due diverse varietà principali: la Pietra gialla di Vicenza (Pietra di Nanto) (figure 10 e 11) e la Pietra bianca di Vicenza (Pietra di Costozza) (figure 12 e 13). La pietra di Nanto è una calcarenite bioclastica di colore giallo intenso con presenza di macro-foraminiferi, alghe rosse coralline, rodoliti, pectinidi, coralli solitari ed echinodermi, rari crostacei e briozoi (Bassi *et al.* 2013), e si trova alla base della formazione dei “Calcari Nummulitici”; la pietra di Costozza è invece una calcarenite bioclastica di colore bianco e presenta una tessitura dominata da macro-

foraminiferi, piccoli foraminiferi bentonici ed incrostanti, coralli e alghe coralline, appartenente alla formazione dei “Calcareni di Castelvetro” (Benchiarin 2007, Nebelsick *et al.* 2013). L’interpretazione tradizionale è che entrambe i litotipi si siano formati in ambienti di laguna e retro-scogliera, anche se queste ricostruzioni sono in fase di revisione dato che sembrano registrare energie troppo elevate per questi ambienti deposizionali.



Fig. 2.10: Campione cubico di Pietra di Nanto con lato di 50 mm.

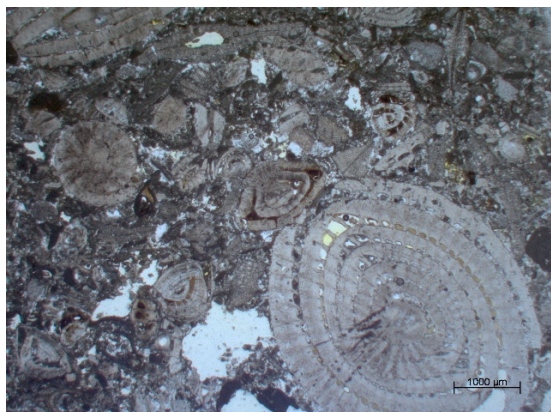


Fig. 2.11: Campione di pietra di Nanto in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da Nummuliti, Foraminiferi planctonici, e alghe rosse.



Fig. 2.12: Campione cubico di Pietra di Vicenza “Costozza” con lato di 50 mm.

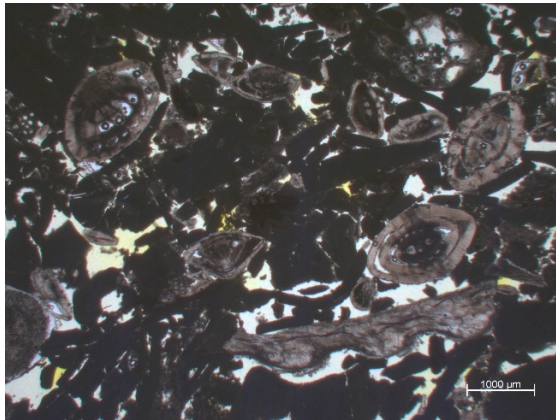


Fig. 2.13: Campione di pietra di Costozza in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da abbondanti Nummuliti, Foraminiferi planctonici, alghe rosse, bivalvi e foraminiferi bentonici.

2.5 Orsera

L’Orsera (figura 2.14) è un calcare di età Giurassico superiore (Titoniano), appartenente al dominio di piattaforma friulana che si estrae nella penisola croata dell’Istria, nella località di Vrsar. Si presenta come un calcare micritico molto compatto (figura 2.15), stratificato con giunti stilolitici paralleli alla stratificazione (Calvo & Regueiro 2010), di colore bianco-grigio con una resistenza a compressione e una densità simile al Marmo (Geometrante *et al.* 2000). L’ambiente di sedimentazione si riferisce ad un’area costiera di mare poco profondo, dove fanghi carbonatici con strutture ad atolli e presenze di barriera corallina, si sono depositati e successivamente litificati (Lazzarini 2012).

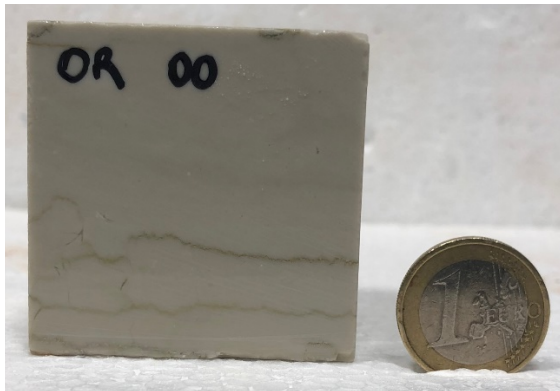


Fig. 2.14: Campione cubico di Orsera con lato di 50 mm.

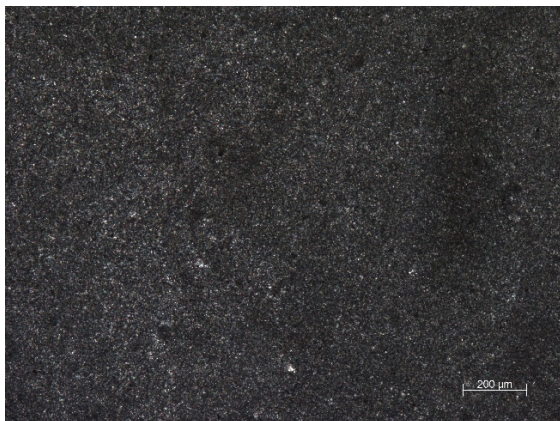


Fig. 2.15: Campione di Orsera in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da una matrice micritica composta da cristalli piccolissimi di calcite.

2.6 Rosso Ammonitico Veronese

L'unità litostratigrafica del Rosso Ammonitico Veronese ha età Giurassico medio-superiore, ed è caratterizzata da un calcare micritico contenente quantitativi differenti di bioclasti ma generalmente fango-sostenuto depositatosi in ambiente pelagico (figure 2.16, 2.17, 2.18, 2.19), tipicamente nodulare con una stratificazione importante. Mostra numerose discontinuità dovute alla presenza di livelli ricchi in componente argillosa ed alla presenza di ammoniti che risultano il *marker* tipico di riconoscimento. Questi sedimenti si sono accumulati sulla sommità di un altopiano sottomarino (Piattaforma di Trento) dove i tassi di sedimentazione risultavano molto bassi (Gaetani 1975, Bosellini e Martinucci 1975, Winterer e Bosellini 1981, Martire *et al.* 2006). Questo calcare affiora tra le successioni sedimentarie presenti nelle Prealpi Venete, in particolare lo troviamo sui Lessini (Verona) e sull'Altopiano di Asiago (Vicenza). In questa tesi sono stati considerati due tonalità

di Rosso Ammonitico Veronese, chiamati rispettivamente Bruno Verona (figure 2.16 e 2.17) e Rosso Verona (figure 2.18 e 2.19).

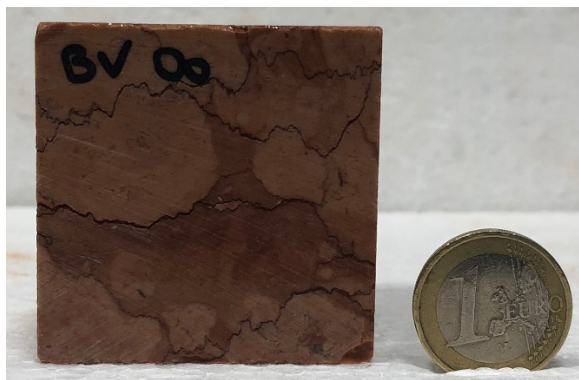


Fig. 2.16: Campione cubico di Bruno Verona con lato di 50mm.



Fig. 2.17: Campione di Bruno Verona in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da abbondanti resti di bivalvi a guscio sottile. Frequenti sono anche i livelli ricchi in minerali del gruppo delle argille.

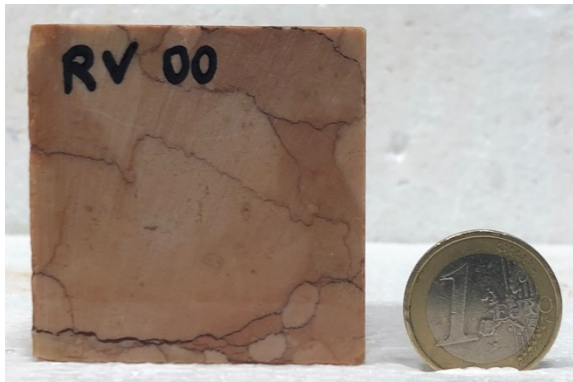


Fig. 2.18: Campione cubico di Rosso Verona con lato di 50mm.

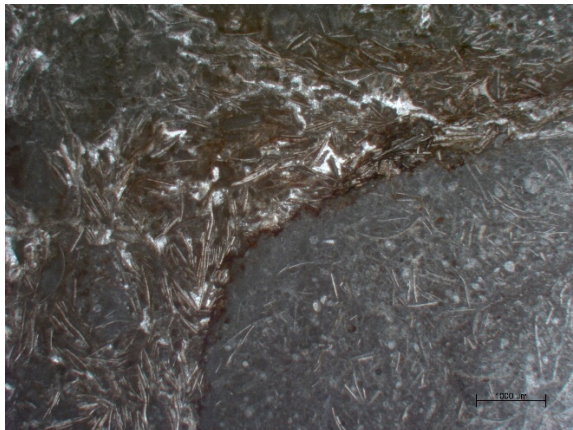


Fig. 2.19: Campione di Rosso Verona in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da abbondanti resti di bivalvi a guscio sottile, calpionellidi ed ostracodi. Comuni sono i livelli ricchi in minerali delle argille e in idrossidi di ferro.

2.7 Pietra di Asiago

La formazione sedimentaria rappresentativa della Pietra di Asiago è la Maiolica Veneta (in passato chiamata anche Biancone) di età Cretaceo inferiore che, nel bacino di Belluno, poggia stratigraficamente sul Rosso Ammonitico Veronese. Si presenta come un calcare micritico biancastro contenente noduli, lenti o strati di selce varicolore di origine pelagica caratterizzato da una fauna radiolari, ostracodi, calpionellidi, echinodermi, spicole di spugna e foraminiferi (Lukeneder 2010, 2011, Salvini 2016). Presenza giunti stilolitici paralleli alla stratificazione contenenti minerali delle argille. Appartenenti a questa unità litostratigrafica, sono stati considerati il Bianco Asiago (figure 2.20 e 2.21), calcare stratificato di colore bianco latte e il Rosa Asiago (figure 2.22 e 2.23), calcare stratificato con una colorazione rosa pallido dovuta al cambiamento del ambiente deposizionale. Il principale sito di estrazione risulta essere ancora oggi l'Altopiano di Asiago (Vicenza) nelle Prealpi Venete.

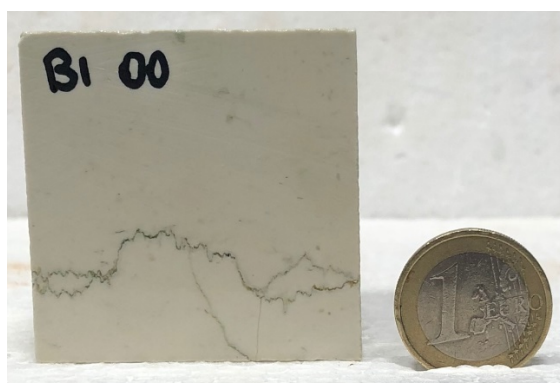


Fig. 2.20: Campione cubico di Bianco Asiago con lato di 50mm.

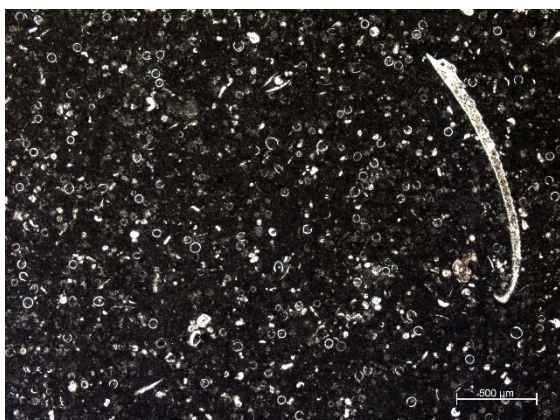


Fig. 2.21: Campione di Bianco Asiago in sezione sottile osservato al microscopio ottico, contenente abbondanti microfossili di calpionellidi e frammenti di bivalvi pelagici.

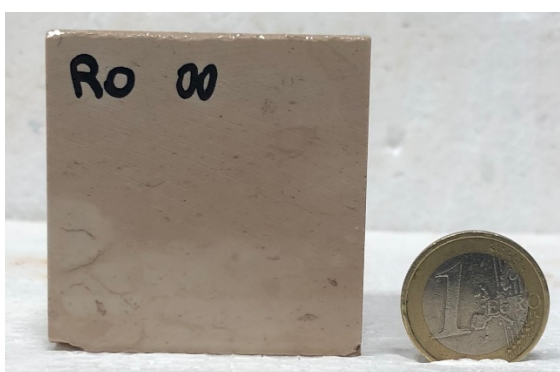


Fig. 2.22: Campione cubico di Rosa Asiago con lato di 50mm.

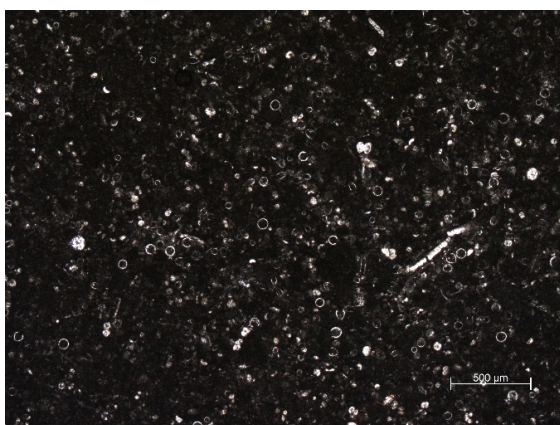


Fig. 2.23: Campione di Rosa Asiago in sezione sottile osservato al microscopio ottico, caratterizzato da microfossili di organismi marini, soprattutto calpionellidi e frammenti di bivalvi pelagici.

3. Il degrado dei materiali lapidei

La continua esposizione alle condizioni fisico-chimiche ambientali, causa lo sviluppo di processi di degrado, che arrecano danno ai materiali lapidei utilizzati per la realizzazione dei beni culturali. In ambiente esterno, la variazione ciclica di questi parametri amplifica enormemente gli effetti del degrado. Questi, tuttavia, differiscono considerevolmente a seconda delle caratteristiche intrinseche dei diversi materiali lapidei (composizione, grana delle fasi cristalline, porosità). I principali fattori di degrado sono l'assorbimento capillare dell'acqua, che dipende strettamente dalla struttura del sistema di pori, l'applicazione di carichi statici in rapporto alle specifiche caratteristiche meccaniche del materiale, la cristallizzazione di sali e la formazione di ghiaccio. Per questo motivo, le pertinenti proprietà dei materiali lapidi e le forme di degrado più comune vengono qui di seguito presentate.

3.1 La porosità

La porosità dei materiali lapidei è definita come il rapporto del volume dei pori su quello apparente del campione, espresso con valori compresi tra 0 ed 1 (Hall e Hoff 2012), oppure in percentuale.

Si possono distinguere due diversi tipi di porosità: porosità effettiva, spesso chiamata “porosità accessibile”, e porosità totale.

La prima è definita da tutti gli spazi porosi che risultano accessibili da fluidi o gas, e quindi si riferisce ai pori tra loro comunicanti, e comunicanti con l'esterno, la seconda invece, è la sommatoria di tutti i pori aperti “accessibili” e di quelli chiusi o isolati, quindi non accessibili (Siegesmund e Snethlage 2014). I pori possono essere classificati in base alle loro caratteristiche morfologiche, o considerando criteri genetici (figure 3.1 e 3.2). La dimensione e la forma dei pori influenza il comportamento del materiale quando questo viene in contatto con liquidi e gas.

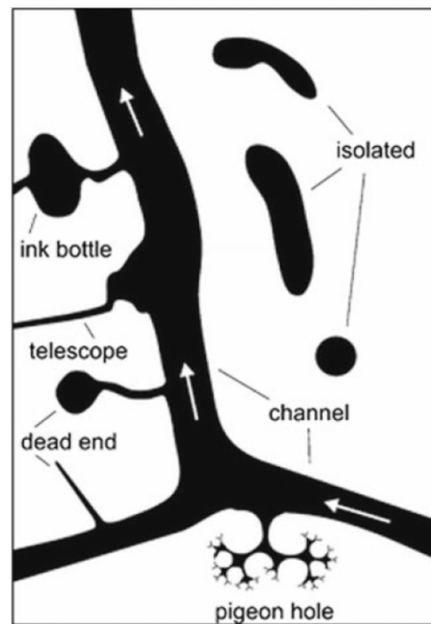


Fig. 3.1: Classificazione dei pori sulla base delle loro caratteristiche geometriche e della connettività (Fitzner e Basten 1994).

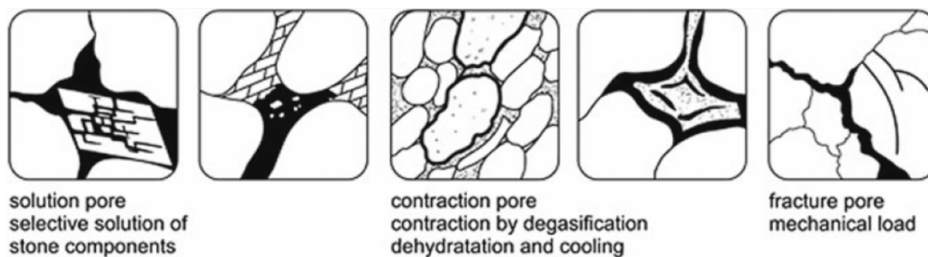


Fig. 3.2: Classificazione genetica dei pori (Fitzner e Basten 1994).

Esistono diverse tecniche per la caratterizzazione della porosità attraverso i meccanismi di estrusione di fluidi, intrusione di fluidi o assorbimento di gas.

In questa tesi è stata eseguita la prova di inibizione, cioè la completa saturazione del volume dei vuoti mediante l'immersione completa in acqua dei campioni. Essi raggiungono la saturazione mediante un meccanismo di assorbimento dell'acqua nei pori interconnessi. Per gli stessi campioni sono già disponibili i dati di porosità (Salvini 2016) ottenuti in porosimetria a mercurio (MIP), in micro-tomografia computerizzata (m-CT) e derivati dall'analisi di immagini (IA) in elettroni retrodiffusi effettuate in microscopia elettronica (SEM-BSE).

Oltre alla quantificazione dello spazio vuoto accessibile, i campioni sono stati sottoposti alla prova di assorbimento capillare a temperatura ambiente.

Il principio fisico che regola la diffusione spontanea del liquido sulle superfici solide è la tensione superficiale. Questa è legata alla coesione tra le molecole del liquido che si trovano quindi in una condizione diversa a seconda che siano localizzati all'interno o sulla superficie. Quando un materiale solido viene in contatto con un liquido, si instaurano delle forze di adesione superficiale tra i due mezzi, che tendono ad attrarre o a respingere le due fasi. L'equilibrio tra queste forze determina la bagnabilità della superficie solida rispetto a quel liquido, e determina l'angolo di contatto tra solido, liquido e gas (Dullien 1992, de Gennes 1997, Padday 1975).

La nozione di tensione superficiale o energia di interfaccia, che risale a Thomas Young, dice che una goccia di liquido in assenza di altre forze che agiscono su di essa, andrà a formare una sfera perché questa è la forma di superficie minima. La superficie in tensione si comporta come una pelle tesa (Hall e Hoff 2012).

Il processo spontaneo di assorbimento è legato alla forza di assorbimento capillare originata dai pori del materiale di diametro tra $10\mu\text{m}$ e 1mm . Questo è il risultato di un equilibrio tra la tensione superficiale del liquido e le forze di adsorbimento delle pareti dei pori (Siegesmund e Snethlage 2014).

Come mostrato in figura 3.3, la capillarità è la forza motrice di assorbimento nei pori. L'acqua si muove verso l'alto contro la gravità in un capillare lungo le superfici idrofiliche andando a formare un menisco.

Il diametro dei pori influisce molto sul comportamento e la capacità di suzione dell'acqua (Krus 1995). Questo è dovuto al fatto che le forze di adesione superficiale sono maggiori rispetto a quelle di coesione. Quindi l'aumento della superficie specifica che si verifica con la riduzione della dimensione del poro, causa un maggiore effetto di suzione dell'acqua all'interno del poro, e di conseguenza una maggiore risalita capillare (figura 3.3).

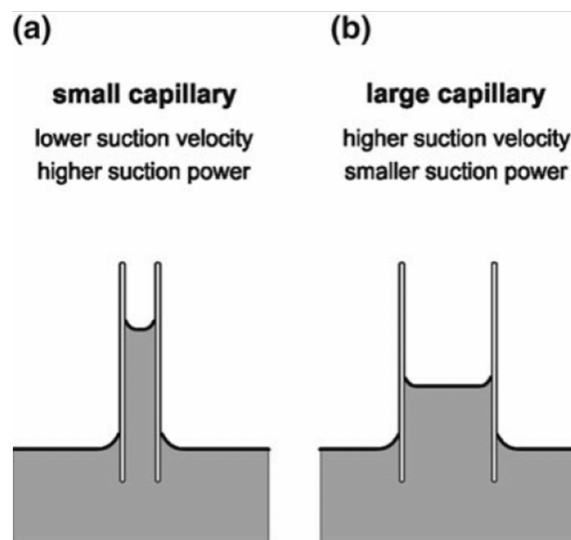


Fig. 3.3 Diversa entità della risalita capillare in funzione del diametro del capillare (a,b), (Krus 1995).

3.2 Resistenza al carico

Si tratta di una proprietà fondamentale per ogni uso ingegneristico dei materiali lapidei in strutture portanti o come materiali ornamentali ed è espressa dal valore del carico massimo per unità di superficie che il materiale riesce a sopportare sotto l'applicazione di uno sforzo uniaassiale (figura 3.4). La misura della deformazione in funzione dello sforzo meccanico applicato direttamente sul campione, permette inoltre di valutare il rapporto tra sforzo e deformazione, fornendo quindi una stima del coefficiente di elasticità del materiale in esame (modulo di Young).

L'obiettivo è in genere quello di definire il limite di sicurezza per il carico massimo applicabile sul materiale che sarà utilizzato come componente architettonica, in funzione non solo del carico di rottura, ma anche considerando una serie di parametri intrinseci alla struttura della roccia (tessitura, porosità, distribuzione granulometrica, coesione dei grani, mineralogia, deterioramento delle proprietà meccaniche dovute a processi di degrado, anisotropia, ecc.).

Le forze meccaniche che si possono applicare sono di 3 tipi: compressive, trattive e flessurali. In questa tesi i campioni sono stati sottoposti al solo carico a

compressione, con l'obiettivo finale di ottenere il valore del carico di rottura specifico ed il modulo elastico.

Il test prevede l'applicazione di uno sforzo compressivo uniassiale non confinato con aumento di carico costante fino alla rottura del provino. Questo sforzo, per convenzione, viene considerato con segno positivo; pertanto si verifica la condizione $\sigma_1 > \sigma_2 = \sigma_3$ con $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, dove σ_1 è lo sforzo nella sua direzione di applicazione, σ_2 e σ_3 secondo le due direzioni ortogonali (figura 3.4).

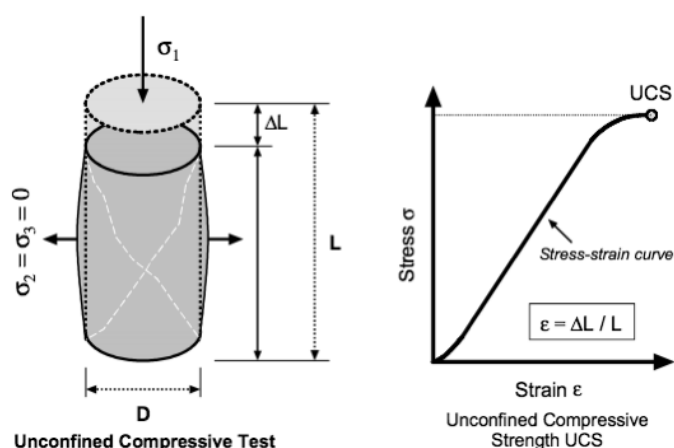


Fig. 3.4: Test di compressione uniassiale (Thuro *et al.* 2001)

Si riconoscono due diversi tipi di deformazione: la deformazione duttile e la deformazione fragile (figura 3.5). Il regime duttile è definito da un comportamento di *strain hardening*, dovuto dal cedimento del materiale in maniera uniformemente distribuita per sforzi superiori al punto di snervamento; il regime fragile è definito da un comportamento di *strain softening*, un cedimento del materiale secondo superfici di frattura localizzate.

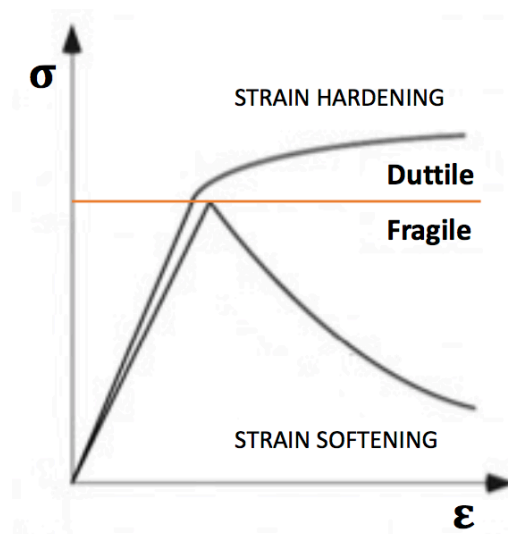


Fig. 3.5: Diagramma sforzo-deformazione che rappresenta i due principali tipi di cedimento che i materiali subiscono all'aumentare dello sforzo applicato.

Il diagramma sforzo-deformazione riportato in figura 3.6 mostra il diverso comportamento che un materiale presenta all'aumentare dello sforzo applicato.

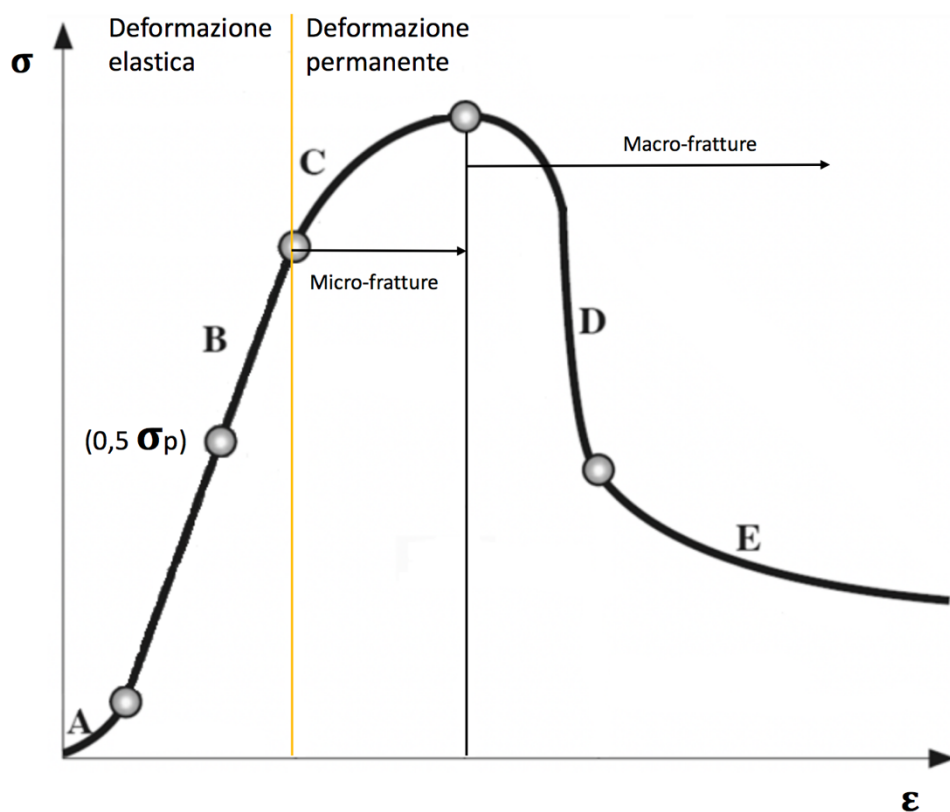


Fig. 3.6: Diagramma sforzo-deformazione che mostra il cambiamento di comportamento dei materiali all'aumentare del carico applicato. Vedasi testo per i dettagli.

Nella regione (A) si osserva una precompressione iniziale del campione con chiusura del volume dei pori e di eventuali microfratture presenti. Questa fase può essere significativa in rocce molto porose, mentre risulta estremamente limitata in rocce compatte come ad esempio le rocce cristalline.

Nella regione (B) il materiale entra in una fase di compressione elastica continua di dove la deformazione ha un andamento lineare con lo sforzo. Se il carico applicato viene rimosso durante questa, la roccia recupera totalmente la deformazione senza subire alcun danno.

Nella regione (C) si entra in una fase che comporta l'accumulo di una deformazione permanente; infatti si osservano fenomeni di incrudimento e nella roccia si sviluppano sistemi di micro-fratture. Questo tipo di danno causa un aumento della deformazione a parità di incremento di sforzo, deducibile dalla diminuzione della pendenza della curva sforzo-deformazione, e che indica la diminuzione del modulo di Young.

Nella regione (D) viene raggiunto il valore massimo di resistenza al carico, oltre il quale si verifica il cedimento del materiale. Questa fase è segnata dalla formazione di macro-fratture con un importante componente dello spostamento lungo l'asse di compressione. Dal diagramma di figura 3.6 si osserva come la curva cambi progressivamente di inclinazione e scenda a valori di sforzo sempre più bassi.

L'ultima fase porta il campione nella regione (E), caratterizzata dallo scivolamento frizionale lungo macro-fratture. In questa fase, il tracciato mostra una pendenza sempre più prossima all'orizzontalità, dovuta dalla resistenza residua del materiale. La prova di compressione uniassiale può essere fortemente influenzata dalla direzione di applicazione dello sforzo in relazione alle anisotropie del campione considerato. Queste, infatti, possono determinare direzioni di debolezza strutturale, con riduzione della resistenza al carico (Siegesmund e Snethlage 2014).

3.4 Cristallizzazione del ghiaccio

La comune convinzione che l'acqua eserciti una pressione all'interno del sistema di pori durante il congelamento a causa della differenza di volume tra la fase liquida e quella solida, non è stata confermata dai recenti studi (Scherer e Valenza 2004).

Le sollecitazioni meccaniche esercitate sul sistema di pori sono invece da imputare alla pressione di cristallizzazione, in modo simile a quanto osservato per i sali. Si è infatti osservato che analoghi effetti di degrado si osservano quando si portano a congelamento liquidi organici con volume molare della fase solida inferiore a quello della fase liquida (Taber 1930, Beaudoin e MacInnis 1974, Litvan 1978).

Come nel caso della cristallizzazione dei sali, la pressione di cristallizzazione può essere esercitata solo nel caso di un cristallo che si sviluppi in ambiente confinato, a contatto con una soluzione soprassatura. Nella gelivazione, la sovrasaturazione della fase liquida viene espressa in termini di sovra-raffreddamento, cioè la differenza di temperatura del film liquido all'interfaccia tra parete dei pori e cristallo di ghiaccio, e la temperatura di congelamento all'equilibrio.

La concentrazione dei sali disciolti in soluzione influenza molto la temperatura di congelamento (figura 3.8), e in combinazione con la condizione di sovra-raffreddamento modifica il procedere del meccanismo di degrado all'interno del sistema dei pori (Scherer 2004).

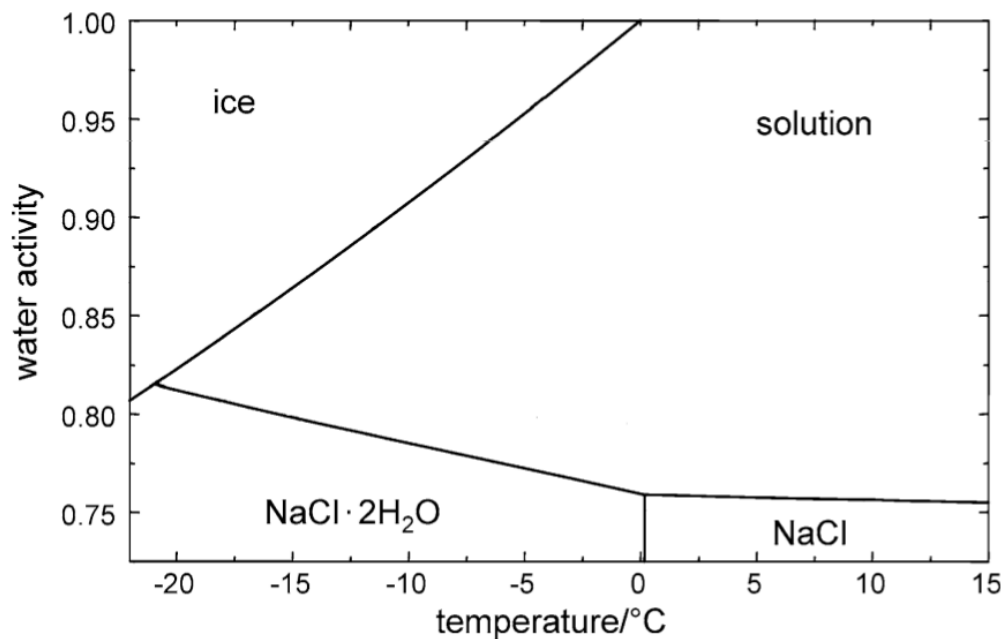


Fig. 3.8: Diagramma di fase di una soluzione di cloruro di sodio. La concentrazione del cloruro di sodio aumenta con il diminuire dell'attività dell'acqua (adattato da Scherer 2004).

Questo è accentuato dalla disponibilità di sali come NaCl o CaCl₂, dovuta al loro utilizzo nel periodo invernale su strade e marciapiedi come agente antighiaccio. La produzione mondiale annua, infatti, solo per questo tipo di utilizzo, ammonta a 210 milioni di tonnellate. Nelle aree geografiche caratterizzate da inverni rigidi, quindi, è condizione comune quella di rilevare una costante migrazione di questi sali in soluzione verso le murature degli edifici, favorendo il deterioramento per cristallizzazione salina.

3.3 Cristallizzazione dei sali

I sali responsabili del degrado nei materiali lapidei, possono avere diverse origini: aerosol marini, inquinamento atmosferico, disgregazione di altre rocce, suolo, interazione con i materiali da costruzione (Price 1996).

I sali più comunemente presenti in natura come agenti di degrado sono il cloruro di sodio (NaCl) ed il solfato di sodio (Na₂SO₄), essi possono entrare e muoversi attraverso la porosità del materiale solo se disciolti in acqua.

In natura esistono due principali modalità di accesso dei sali attraverso la porosità delle rocce: la risalita capillare di acque provenienti dal terreno sottostante gli edifici, e l'infiltrazione di pioggia meteorica (Charola 2000).

In condizioni ambientali a 22° C, il cloruro di sodio ha una sola fase stabile: halite (NaCl), mentre il solfato di sodio presenta due fasi in funzione della umidità relativa (RH): thenardite (Na_2SO_4) fino al 75% di RH; mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$) tra il 75% ed il 93% di RH. Per valori più elevati di RH si osserva il fenomeno della deliquescenza, cioè la dissoluzione completa del sale assorbendo acqua dall'umidità dell'aria.

I sali rappresentano certamente uno dei principali fattori di degrado di tutti i materiali caratterizzati da una struttura porosa. Una condizione necessaria perché si verifichi un danno nel materiale è la continua crescita del sale contro una parete confinata. La crescita in ambiente confinato come ad esempio la parete di un poro genera una pressione di cristallizzazione che sollecita meccanicamente il materiale (ad esempio Scherer 1999, 2004, Flatt 2002, Steiger 2005a, b).

Perché il cristallo possa continuare ad accrescersi contro la superficie caricata, è necessario assumere la presenza di un sottile film di soluzione tra il cristallo e la parete del poro (figura 3.7), consentendo lo scambio di ioni tra la soluzione e il cristallo, e generando così forze repulsive verso il vincolo (Correns e Steinborn 1939, Scherer 1999). La spinta della faccia del cristallo agisce solo se questa si trova in contatto con una soluzione soprassatura, ed il grado di sovrasaturazione aumenta con l'aumentare del carico (Correns e Steinborn 1939).

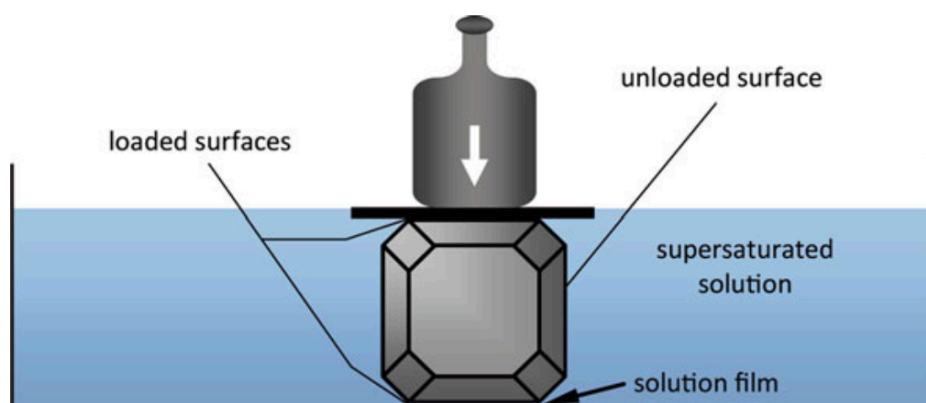


Fig. 3.7: Schema di crescita di un cristallo sottoposto a carico (Steiger 2005a)

4. Metodi

I campioni rappresentativi delle 11 litologie carbonatiche più frequentemente utilizzate come pietre ornamentali nell'area Veneta e considerate in questo studio, sono stati ricavati da blocchi grezzi subito dopo l'estrazione dalla cava.

Durante l'attività di laboratorio sono state eseguite una serie di prove per la caratterizzazione delle pietre naturali utilizzate nel settore lapideo.

Seguendo le norme UNI EN, per definire le proprietà petrofisiche e la resistenza al degrado, sono stati tagliati campioni cubici con lato di 50 mm, utilizzando una macchina da taglio a controllo numerico con disco diamantato.

Per ogni prova, sono stati utilizzati 6 campioni di ogni litologia, in modo da ottenere una sufficiente rappresentatività statistica del dato. Questa procedura, oltre che prevista dalla normativa, è opportuna considerando che questi materiali presentano per loro natura numerose discontinuità dovute a stratificazione, presenza di bioclasti, ecc..., risultando quindi eterogenei anche dal punto di vista del comportamento alle diverse prove a cui sono stati sottoposti.

La determinazione della quantità d'acqua assorbita a pressione atmosferica è stata eseguita attraverso la prova di inibizione, definita dalla norma UNI EN 13755 (2002). La presente norma europea prevede l'essiccazione dei campioni fino a peso costante attraverso forno ventilato a temperatura di $70\pm 5^{\circ}\text{C}$. La massa costante si raggiunge quando tra due pesate successive a distanza di 24 ore, la variazione in peso non sia maggiore del 0,1% con l'accuratezza del 0,01g.

Successivamente i campioni vengono progressivamente immersi in acqua (figura 4.1) rispettando le indicazioni riportate dalla norma, che prevedono di immergere i provini fino a mezza altezza per la prima ora, fino a 2/3 della loro altezza per una seconda ora, ed infine completamente dall'ora successiva. I campioni sono poi mantenuti in immersione fino a peso costante. La differenza di peso tra il campione essiccato e quello saturo d'acqua rappresenta il peso dell'acqua assorbita dal campione.



Fig. 4.1: L'insieme dei campioni sottoposti alla prova di imbibizione in acqua durante la fase di immersione.

Per questo test è stata utilizzata una grande vasca con una rete rigida sul fondo così da rialzare i campioni e garantire le stesse condizioni di immersione in tutte le facce dei cubetti.

I dati di imbibizione hanno permesso di ricavare il valore della porosità totale comunicante. Questi dati sono stati poi confrontati con quelli ottenuti da Salvini (2016) sulle stesse litologie, utilizzando la porosimetria a mercurio (MIP), l'analisi d'immagine su riprese in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE) e la micro-tomografia computerizzata (m-CT).

È stata poi realizzata una prova di risalita capillare, registrando con una macchina fotografica digitale ad alta risoluzione una sequenza di immagini ad intervalli di tempo regolari. I campioni in questo caso sono stati immersi in acqua per un'altezza di 1 mm. La durata totale della prova è stata di 30 minuti, e le immagini sono state acquisite ogni 30 sec. Dalla analisi della sequenza di immagini è stato possibile valutare l'entità della risalita capillare nelle diverse litologie.

La resistenza alla compressione uniassiale non confinata è stata determinata su campioni di forma cubica con lato di 50 mm seguendo le direttive della norma europea UNI EN 1926 (2000).

Tutti i cubetti sono stati preventivamente essiccati in una stufa ventilata a $70\pm5^{\circ}\text{C}$ fino a massa costante. Successivamente, sono stati inseriti nella pressa mantenendo il piano di stratificazione sempre parallelo al piano di riferimento, quindi perpendicolare alla direzione di applicazione dello sforzo.



Fig. 4.2: Strumentazione utilizzata per le prove di resistenza al carico.

L'apparecchiatura utilizzata (figura 4.2) è una ADVANTEST9 (CONTROLS Italia, s.r.l.), che sopporta un carico massimo di 3000 kN. Dopo il posizionamento del campione, viene applicato un precarico di 10 kN, necessario per favorire la

perfetta adesione della superficie del campione a quella dei dischi di spinta. Successivamente il carico viene incrementato alla velocità costante di 1 MPa/s, fino a rottura del campione. La deformazione durante la prova viene misurata da 3 trasduttori di spostamento disposti tra loro ad angoli di 120° sulla piastra di riferimento. Il sistema di acquisizione registra i valori dello spostamento e del carico applicato nel tempo, e restituisce i valori del massimo carico di rottura e di quello specifico.

La determinazione della resistenza al gelo è stata eseguita facendo riferimento alla norma UNI EN 12371 (2003), che impone l'utilizzo di campioni cubici di lato 50 mm. Anche in questo caso si procede prima con l'essiccamento dei campioni in stufa ventilata a $70\pm5^{\circ}\text{C}$ fino a peso costante e all'assorbimento d'acqua per inibizione in 3 stadi prima di sottoporre i campioni a gelivazione.

Ciascun ciclo comprende un periodo di congelamento in aria di 6 ore, seguito da un periodo di disgelo di 18 ore, durante il quale i provini vengono immersi nuovamente in acqua. Tutti i campioni sono stati sottoposti a continuo monitoraggio giornaliero, consistente in una ispezione visiva documentata fotograficamente, e nella pesatura. Inoltre, una volta alla settimana, cioè ogni 5 cicli di gelo-disgelo, sono state eseguite prove ultrasoniche utilizzando uno strumento ad ultrasuoni portatile della MATEST (figura 4.3), modello C369N con due trasduttori da 55 KHz, che vengono posizionati sui due lati opposti del provino. Il rapporto tra lo spessore del provino ed il tempo di percorrenza delle onde ultrasoniche forniscono la misura della velocità delle onde entro il campione. Per ogni singolo campione sono state eseguite tre misure lungo le tre direzioni principali.



Fig. 4.3: Strumento portatile ad ultrasuoni della MATEST, utilizzato per registrare le velocità ultrasoniche nei diversi provini.

La prova è stata condotta per un totale di 50 cicli, durante i quali è stato possibile osservare l'effetto di avanzamento del degrado sia dal punto di vista visivo che attraverso la misura della variazione di peso e della velocità degli ultrasuoni.

La determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali è stata eseguita secondo le direttive della norma europea UNI EN 12370 (2001), con lo scopo di osservare gli effetti prodotti dalla pressione di cristallizzazione del sale sui campioni in analisi.

I provini sono stati dimensionati in forma cubica con lato di 50 mm; successivamente hanno subito un processo di essiccazione in stufa a $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ per renderli completamente anidri. Raggiunta la massa secca costante, è iniziato il

procedimento ciclico che alternava una prima fase di immersione per 2 ore in una soluzione salina di solfato di sodio al 14% con una densità dell'acqua pari al 1,055 kg/m³, una seconda fase di raffreddamento dei campioni per 2 ore e una terza fase di essiccazione in stufa alla temperatura di 105±5°C per 20 ore, con un aumento graduale della temperatura.

In questo tipo di prova, il degrado può avanzare velocemente su alcuni materiali. Pertanto, oltre alle osservazioni visive, alla documentazione fotografica ed alla misura del peso dei campioni, anche il monitoraggio ultrasonico è stato eseguito giornalmente. Le prove sono proseguite fino al completamento di 15 cicli di cristallizzazione salina.

5. Proprietà tecniche

5.1 Porosità

Tutti i campioni analizzati nel corso di questo studio sono stati sottoposti ad una serie di prove di degrado accelerato. Prima di eseguire dette prove, sono state determinate le principali caratteristiche fisiche delle rocce in esame. I dati sono riassunti in tabella 5.1.

	Massa (Kg)	Densità (Kg/m ³)	Porosità (%)	Velocità (m/s)
BV	0,333	2665,23	0,38	6004,18
RV	0,329	2675,65	0,28	6051,12
BI	0,323	2584,21	2,88	5692,65
RO	0,336	2620,62	1,87	5691,97
PA	0,326	2660,03	0,65	5482,05
ON	0,332	2650,39	0,72	5526,64
CO	0,241	1948,74	25,46	3288,05
NA	0,256	2013,42	24,56	3418,39
OR	0,340	2657,53	0,34	6425,05
AU	0,324	2590,86	1,79	5372,63
BO	0,329	2655,80	0,55	6030,11

Tabella 5.1: Parametri fisici iniziali dei campioni analizzati.

Da questi dati si può notare una notevole eterogeneità dei valori di porosità, dovuta principalmente dalla dimensione dei pori aperti interconnessi o dalla presenza di discontinuità come superfici stilolitiche e fratture. Questo parametro è stato ottenuto attraverso la prova di assorbimento d'acqua a temperatura ambiente. I litotipi che hanno mostrato i maggiori valori di porosità sono risultati quelli della Pietra di Vicenza (tabella 5.1). Le pietre di Nanto (NA) e Costozza (CO) hanno infatti assorbito un volume d'acqua pari circa al 25%, a differenza di tutte le altre litologie che hanno mostrato volumi di assorbimento compresi tra il 0,28% ed il 2,88%. Nonostante si tratti in tutti i casi di rocce carbonatiche, la grande differenza di porosità può essere visibile anche sul campione a mano, dato che la Pietra di Vicenza si presenta come una calcarenite ricca di macro-fossili, mentre tutte le altre

sono calcari compatti più o meno stratificati, nei quali è abbondante la componente micritica.

Tra le strutture più compatte si distinguono quelle del Bianco (BI) e del Rosa Asiago (RO) con valori di porosità di circa 2-3% dovuti alla tipica struttura stratificata con giunti stilolitici, e dell'Aurisina (AU) con un valore di 1,79% dovuto a una micro-porosità percettibile anche ad occhio nudo.

La porosità minore (0,3-0,4%) è stata rilevata nei calcari di Bruno Verona (BV), Rosso Verona (RV) e Orsera (OR).

Questi dati di porosità sono stati successivamente confrontati con i valori di porosità ottenuti da Salvini (2016) utilizzando le seguenti tecniche analitiche: MIP (*Mercury Intrusion Porosimetry*); analisi d'immagini riprese in elettroni retrodiffusi per mezzo di un microscopio elettronico (SEM-BSE, *Scanning Electron Microscope – Backscattered Electrons*); micro-CT (*X-Ray Computerized micro-Tomography*). I dati sono graficamente rappresentati in figura 5.1 (a-m).

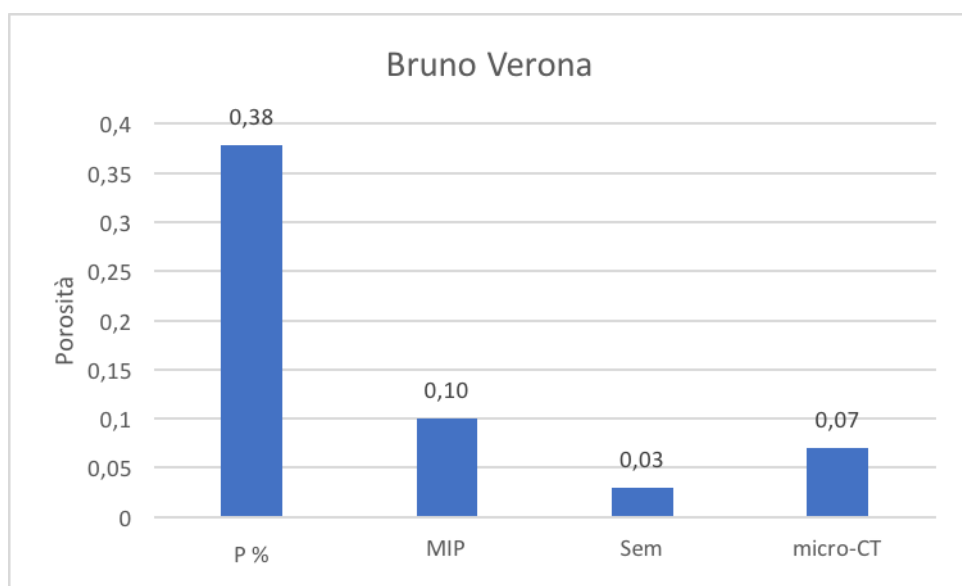


Fig. 5.1 a: Valori di Porosità sul Bruno Verona, analizzati con differenti tecniche analitiche.

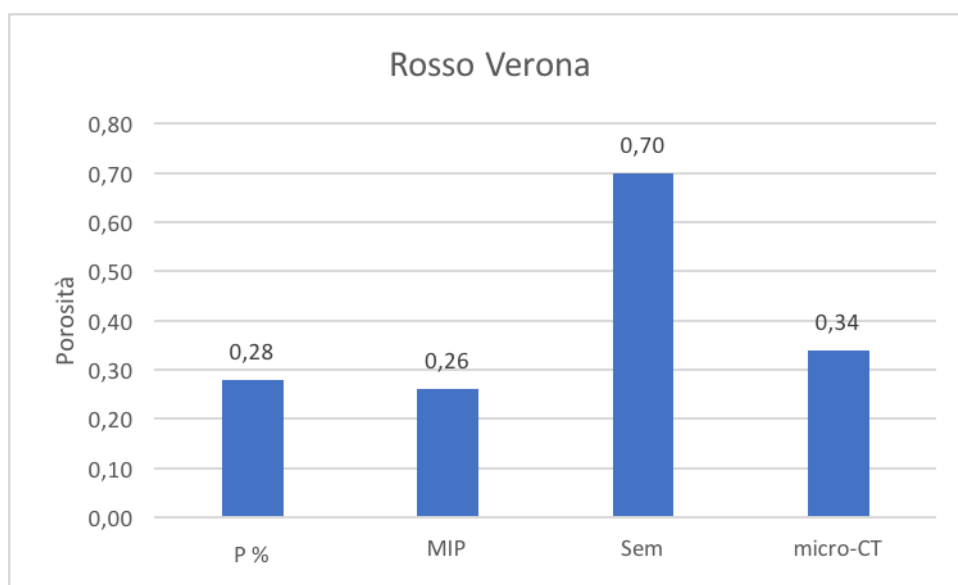


Fig. 5.1 b: Valori di Porosità sul Rosso Verona, analizzati con differenti tecniche analitiche.

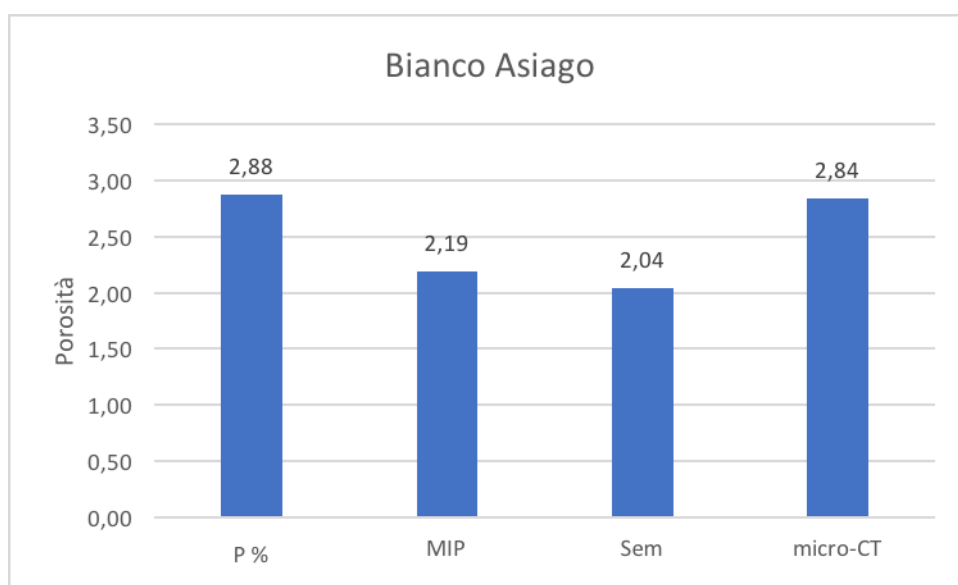


Fig. 5.1 c: Valori di Porosità sul Bianco Asiago, analizzati con differenti tecniche analitiche.

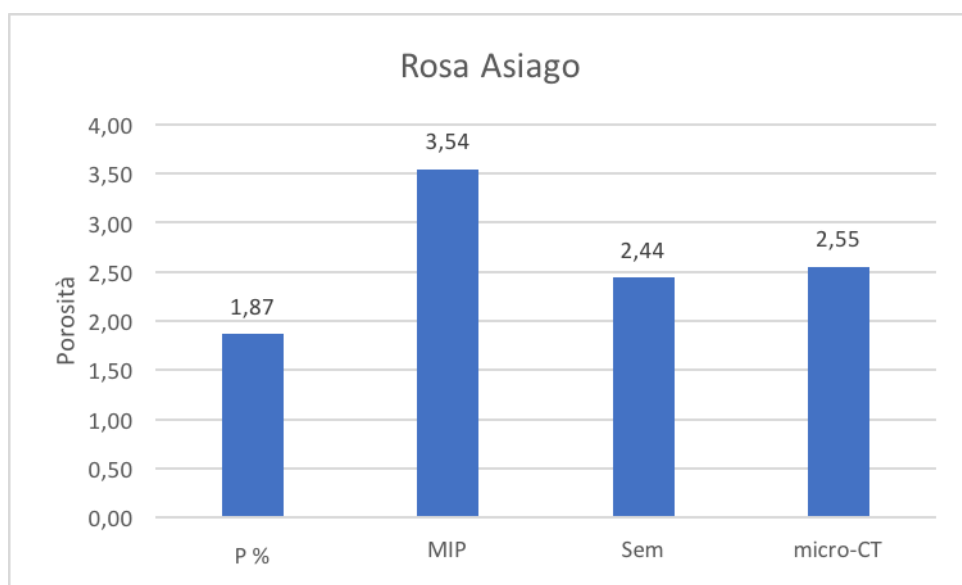


Fig. 5.1 d: Valori di Porosità sul Rosa Asiago, analizzati con differenti tecniche analitiche.

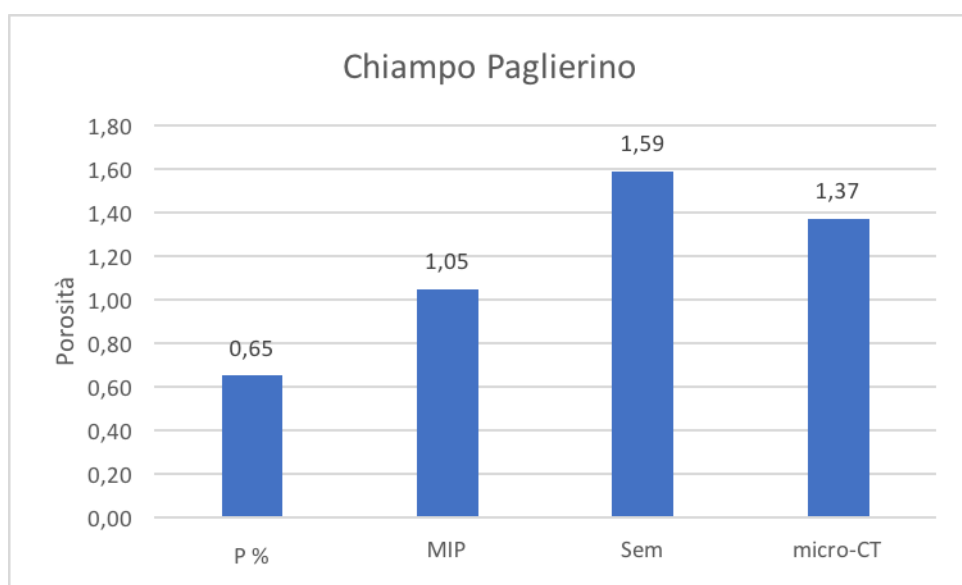


Fig. 5.1 e: Valori di Porosità sul Chiampo Paglierino, analizzati con differenti tecniche analitiche.

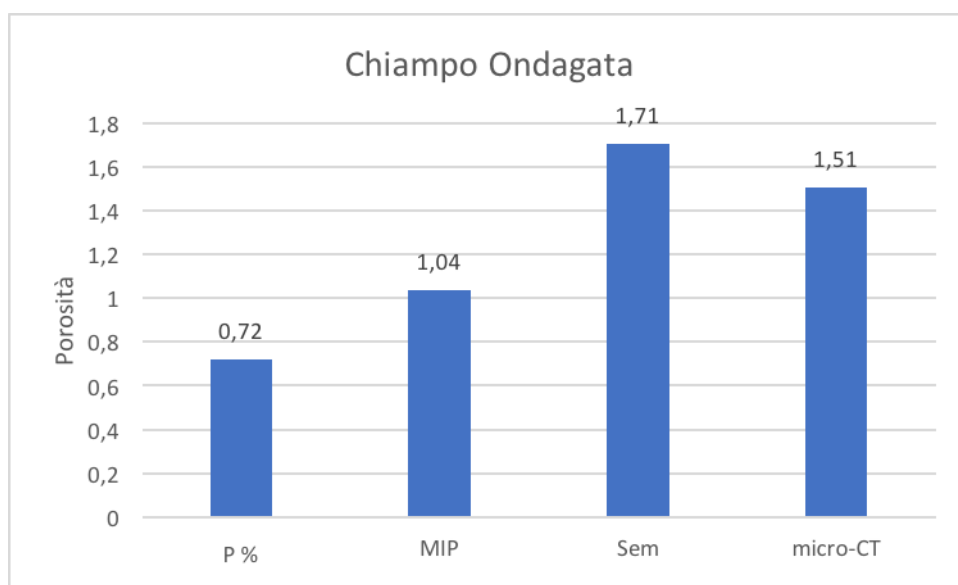


Fig. 5.1 f: Valori di Porosità sul Chiampo Ondagata, analizzati con differenti tecniche analitiche.

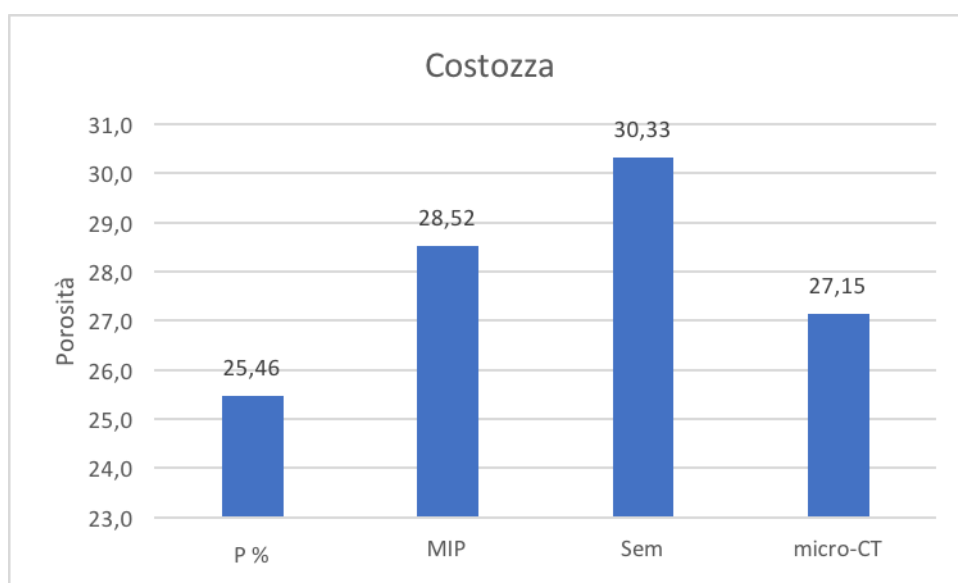


Fig. 5.1 g: Valori di Porosità sul Costozza, analizzati con differenti tecniche analitiche.

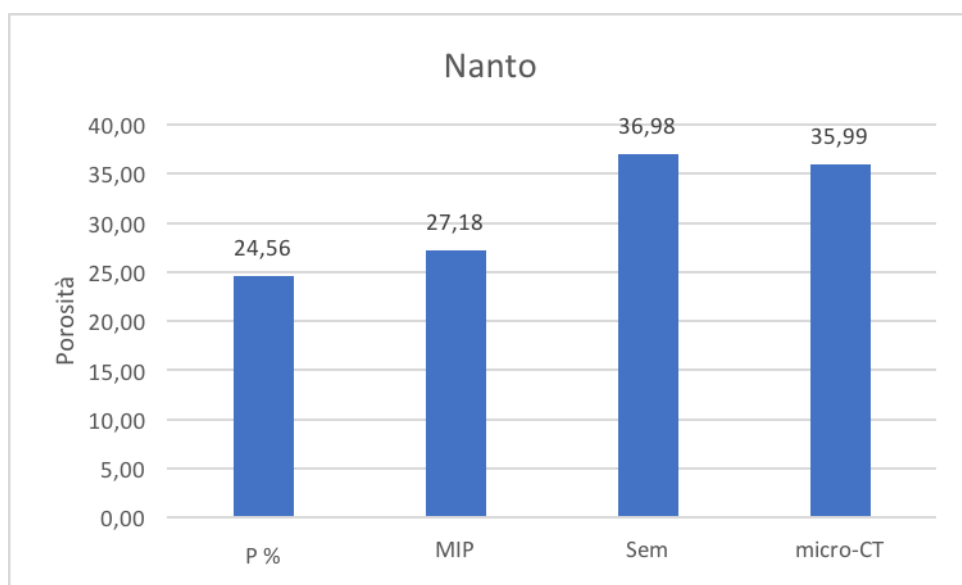


Fig. 5.1 h: Valori di Porosità sul Nanto, analizzati con differenti tecniche analitiche.

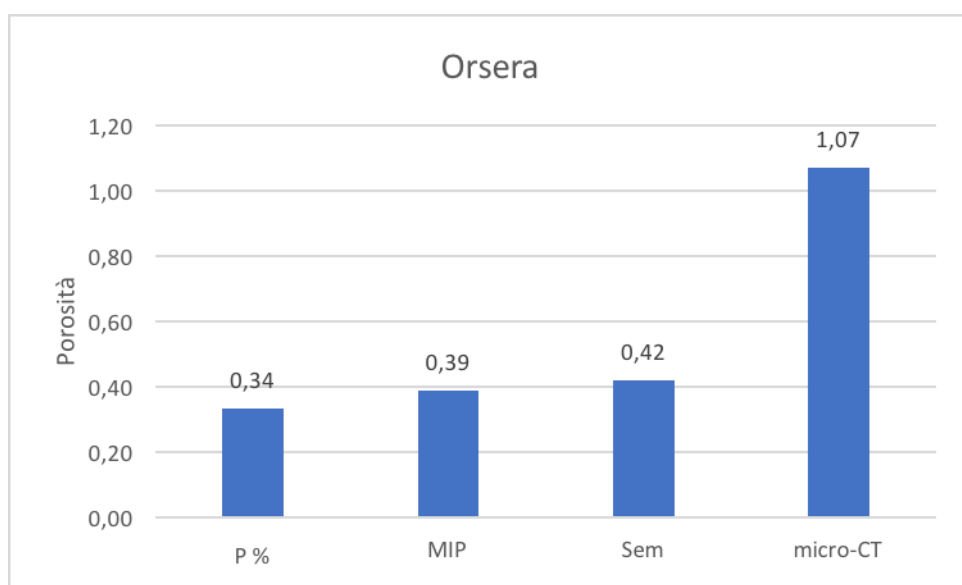


Fig. 5.1 i: Valori di Porosità sull'Orsera, analizzati con differenti tecniche analitiche.

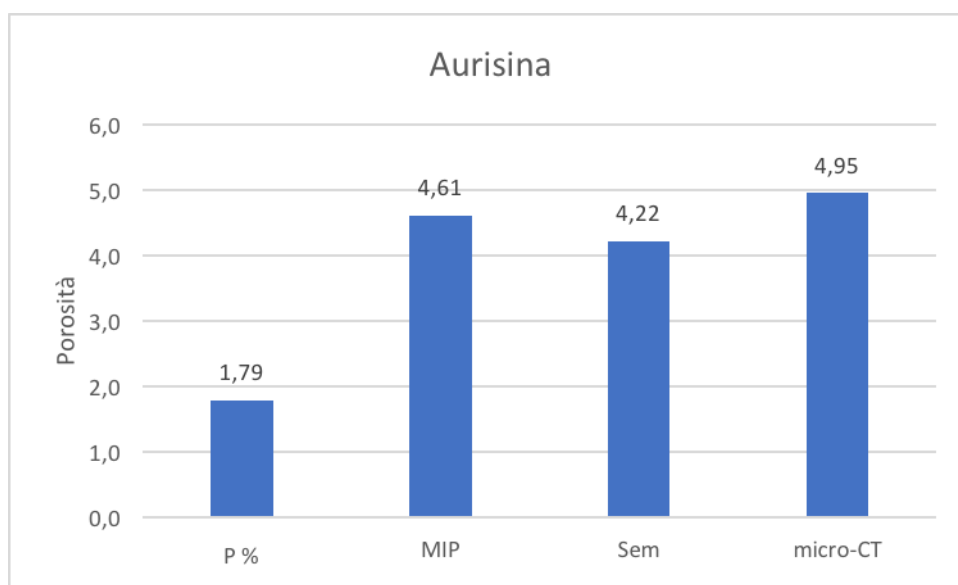


Fig. 5.1 l: Valori di Porosità sull'Aurisina, analizzati con differenti tecniche analitiche.

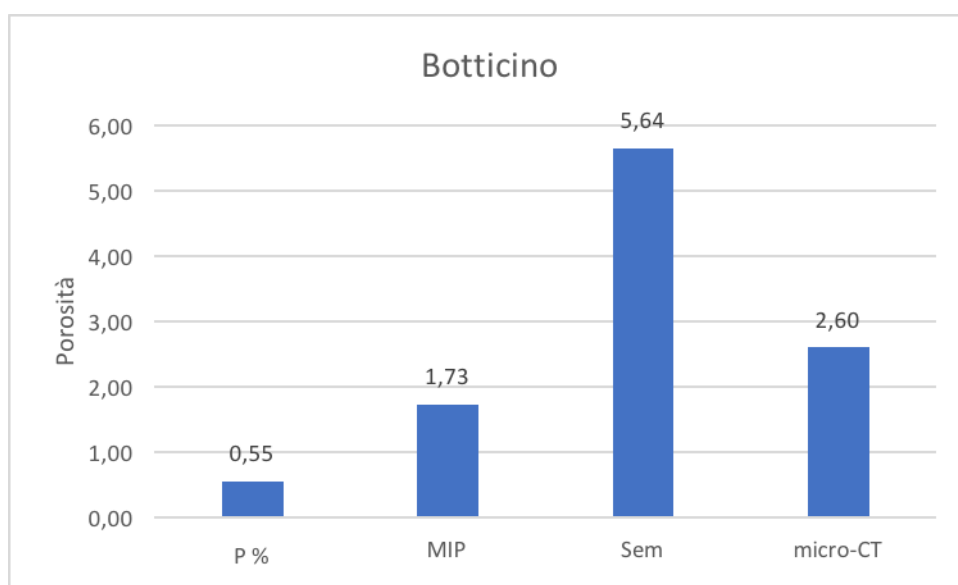


Fig. 5.1 m: Valori di Porosità sul Botticino, analizzati con differenti tecniche analitiche.

Il confronto tra i diversi metodi mostra una buona corrispondenza tra i risultati ottenuti dall'assorbimento dell'acqua e quelli derivati dalla MIP, mentre analisi d'immagine e micro-CT tendono a fornire stime di porosità leggermente superiori. Questo potrebbe essere legato al fatto che queste due tecniche, contrariamente all'assorbimento d'acqua ed alla MIP, sono in grado di misurare anche la porosità non comunicante. Dato che la procedura di imbibizione non prevede di porre il

provino sotto vuoto, parte della porosità potrebbe essere sfuggita alla misura perché, per la particolare struttura dei pori, potrebbe essere rimasta occupata da aria. Durante la prova di risalita capillare è stata effettuata una immagine fotografica ogni 30 secondi per ogni provino, così da poter misurare la velocità di risalita capillare.

Tutti i calcari compatti (BV, RV, BI, RO, PA, ON, OR, AU, BO) hanno mostrato una risalita capillare estremamente limitata (figure da 5.2 a 5.6), quasi impercettibile, ad eccezione dei casi in cui la superficie libera dell'acqua sia venuta in contatto con una discontinuità (giunto stilolitico, frattura). Questo è particolarmente evidente per i provini nei quali le superfici di stratificazione o i giunti stilolitici sono stati posti verticalmente durante la prova. In questi casi, infatti, si riesce ad apprezzare un alone bagnato che risale per capillarità lungo la discontinuità con velocità maggiore rispetto alle zone più omogenee del provino. Nel caso della Pietra di Vicenza, caratterizzata da una porosità elevata, entrambe le varietà Nanto e Costozza mostrano una risalita significativamente più pronunciata, fino a quasi saturazione del campione (figura 5.7). In particolare si osserva che il Costozza ha una capacità di risalita capillare maggiore del Nanto.

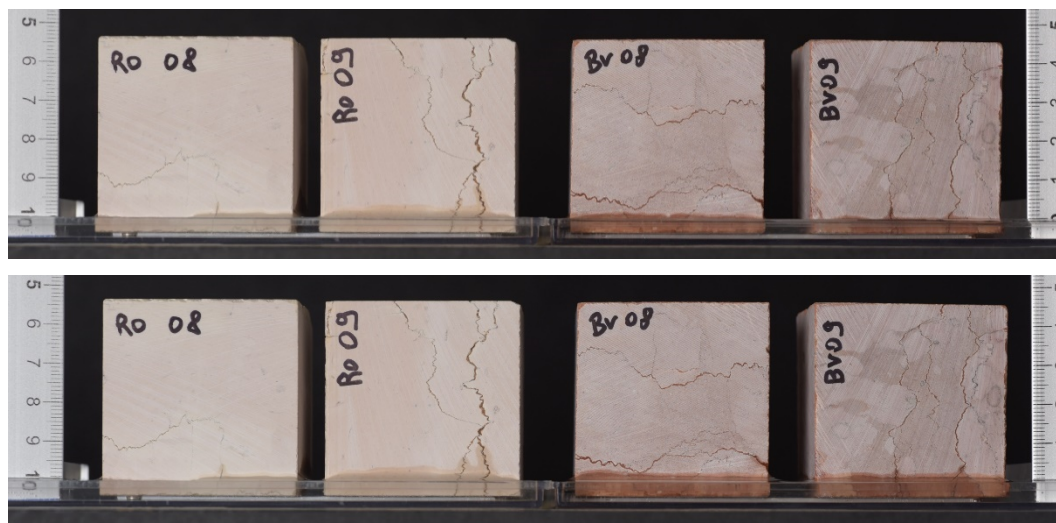


Fig. 5.2: Immagine al tempo 0 (in alto) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Rosa Asiago (RO) e Bruno Verona (BV).

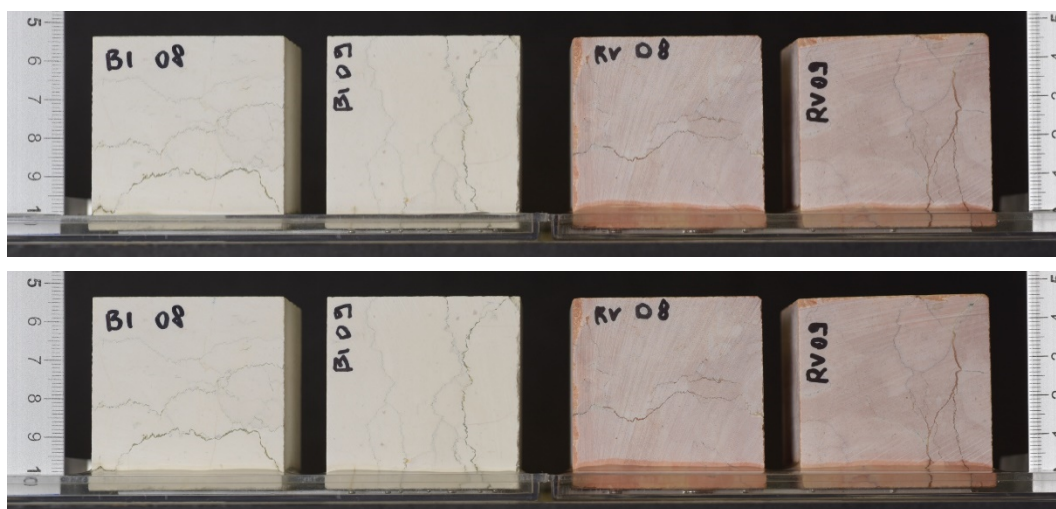


Fig. 5.3: Immagine al tempo 0 (in alto) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Bianco Asiago (BI) e Rosso Verona (RV).

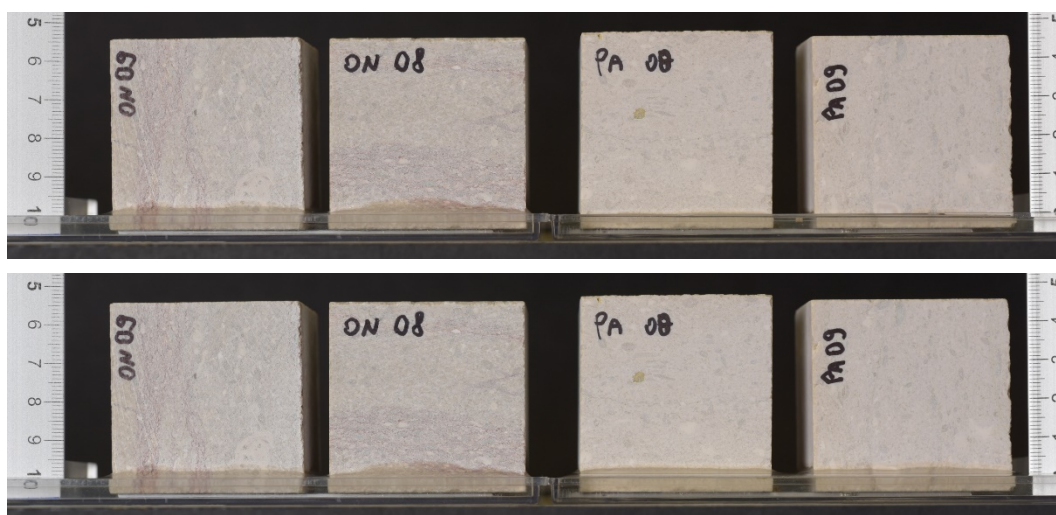


Fig. 5.4: Immagine al tempo 0 (in alto) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Chiampo Ondagata (ON) e Chiampo Paglierino (PA).

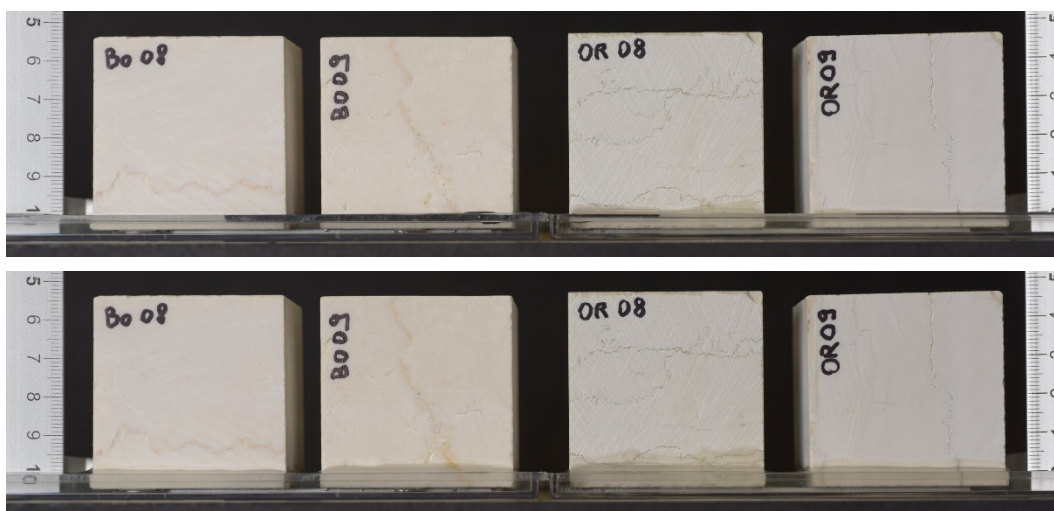


Fig. 5.5: Immagine al tempo 0 (in alto) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Botticino (BO) e Orsera (OR).

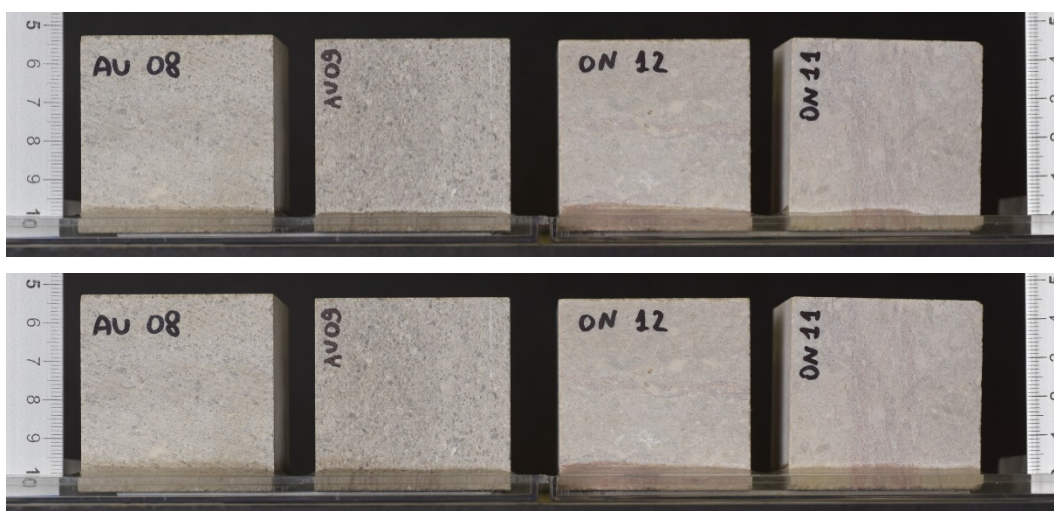


Fig. 5.6: Immagine al tempo 0 (in alto) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Aurisina (AU) e Chiampo Ondagata (ON).



Fig. 5.7: Immagine al tempo 0 (in alto), dopo 5 minuti (al centro) e dopo 30 minuti (in basso) per i campioni di Nanto (NA) e Costozza (CO).

5.2 Resistenza al carico

Attraverso la prova di resistenza al carico si sono ottenuti per ogni litologia i valori di carico di rottura specifico ed il modulo di Young (modulo elastico). I risultati sono riportati in tabella 5.2.

	$\Delta\text{Car/Sup}$ (MPa)	Dev.St.	ΔE (GPa)	Dev.St.
BV	181,77	9,17	59,12	2,43
RV	191,99	18,15	58,77	5,95
BI	190,09	25,60	51,72	8,54
RO	195,29	31,90	56,67	9,02
PA	227,89	41,37	57,90	9,54
ON	202,49	7,25	52,58	1,56
CO	30,20	2,26	10,54	1,67
NA	32,05	10,81	9,97	3,84
OR	201,57	13,98	69,04	6,64
AU	165,48	9,75	55,94	2,99
BO	188,78	24,86	72,22	4,93

Tabella 5.2: Risultati relativi alla prova di resistenza al carico. I valori del carico di rottura specifico ($\Delta\text{Car/Sup}$) e del modulo di Young (ΔE) riportati si riferiscono alla media dei sei provini misurati per ognuna delle litologie. Il relativo valore della deviazione standard è anche indicato.

Il comportamento dei calcari durante la prova di compressione uniassiale non confinata, risulta per tutti i calcari molto simile, tranne che per le due varietà di Pietra di Vicenza Nanto e Costozza e per il calcare di Aurisina (figura 5.8).

Nella maggior parte dei casi, infatti, si osserva la perdita di piccole schegge o pezzi in corrispondenza di angoli o spigoli, per poi giungere ad un cedimento improvviso generalmente esplosivo del campione, a volte anche molto violento (figura 5.9). Questa evidenza si osserva anche dai valori elevati del carico di rottura specifico (tabella 5.2), che risulta compreso tra circa 182 e 228 MPa. Le due Pietre di Vicenza, invece, mostrano valori molto inferiori alla media di resistenza al carico degli altri provini, compresi tra circa 30 e 32 MPa. In questo caso, si osserva la formazione di di fratture longitudinali a volte poco visibili, e una perdita di materiale quasi nulla. Il comportamento del calcare di Aurisina, nonostante il valore abbastanza grande del carico di rottura specifico registrato (165,48 MPa), si differenzia tra tutti per il cedimento non esplosivo dovuto a fratture longitudinali, e un importante emissione di anidride solforosa riconosciuta per l'odore caratteristico. I dati raccolti mostrano come, tra i calcari analizzati, i più competenti siano i calcari del Chiampo (Paglierino, Ondagata) e l'Orsera. Questo dato coincide con la misura del modulo di Young, che risulta essere molto alto, fino a 72 GPa, per le litologie Orsera e Botticino.

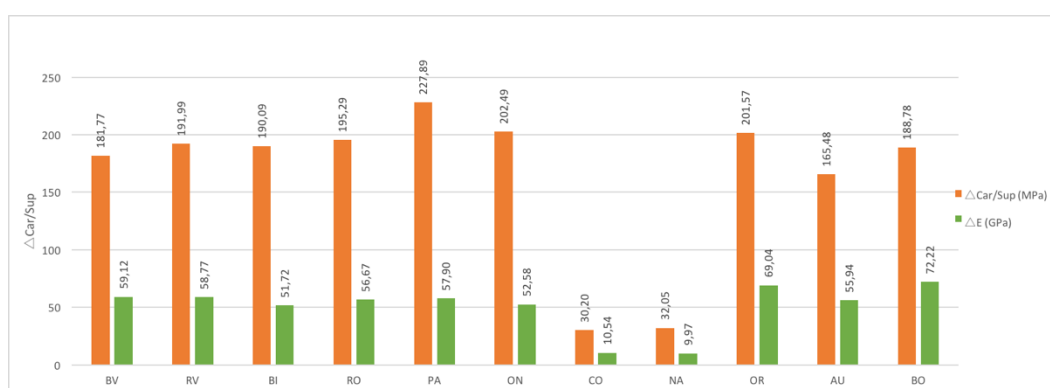
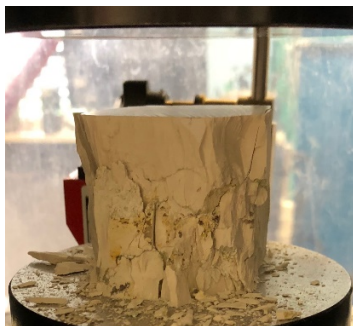
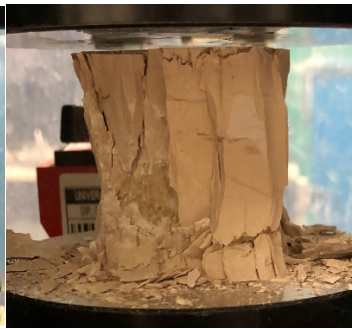


Fig. 5.8: Rappresentazione grafica relativa al Carico Specifico e al modulo di Young per le diverse litologie considerate (valori medi di 6 provini misurati per ognuna delle litologie). Si osservi la grande differenza di competenza tra i calcari compatti e le due varietà della Pietra di Vicenza Costozza (CO) e Nanto (NA).



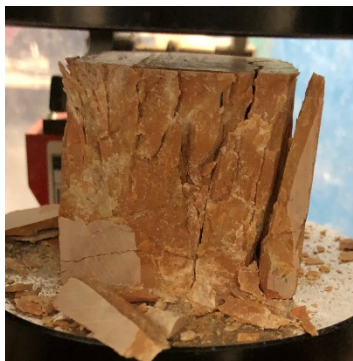
Bianco Asiago



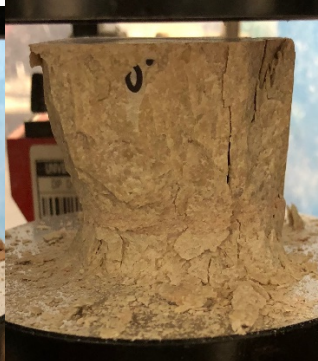
Rosa Asiago



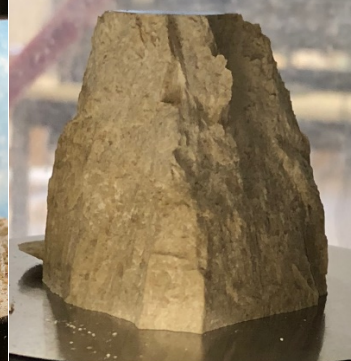
Bruno Verona



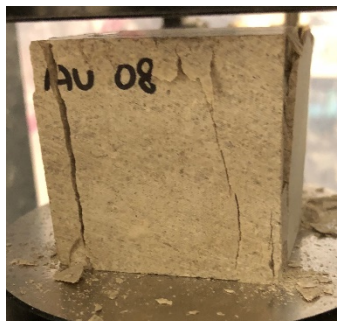
Rosso Verona



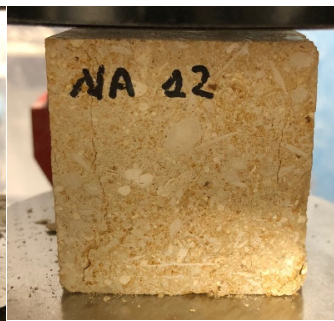
Chiampo Ondagata



Chiampo Paglierino



Aurisina



Nanto



Costozza



Botticino



Orsera

Fig. 5.9: Immagini relative ai diversi provini al termine della prova di carico, che mostrano la diversa modalità di fratturazione sviluppatasi durante la prova.

Il diverso comportamento durante il cedimento ed il valore del carico di rottura bene si correlano con la porosità delle diverse litologie. Infatti, i campioni di Pietra di Vicenza, che presentano i più bassi valori del carico di rottura, sono anche quelle con i maggiori valori di porosità. Il calcare di Aurisina, invece, pur avendo una porosità inferiore ad alcuni altri calcari considerati, ha un valore della resistenza che è leggermente inferiore a tutti gli altri calcari compatti. Questo è probabilmente legato al fatto che questi sono tutti calcari micritici, quindi caratterizzati da una granulometria della calcite molto fine. Il calcare di Aurisina, invece, è un *grainstone*, quindi caratterizzato da bioclasti della dimensione della sabbia costituiti da calcite generalmente a grana maggiore, e saldati da un cemento spatico. Questo aspetto microstrutturale certamente influenza quindi il suo comportamento al carico.

5.3 Resistenza al gelo

La resistenza al gelo è stata valutata attraverso cicli di gelo e disgelo. Sono stati eseguiti in totale 50 cicli, che hanno comportato per i diversi campioni ad una variazione in peso, un aumento della porosità e una variazione della velocità ultrasonica (tabella 5.3). La registrazione giornaliera del peso di ogni campione in condizioni sature d'acqua, ha mostrato una differenza di comportamento tra i diversi materiali, con variazioni più significative per le litologie più porose.

	Δ Peso (g)	P _i %	P _f %	v _i (m/s)	v _f (m/s)
BV	-0,45	0,38	0,85	6184,54	5849,41
RV	-0,50	0,28	0,81	6184,37	5782,19
BI	-0,94	2,88	4,55	5719,80	4256,38
RO	-2,30	1,87	3,31	5773,72	4657,61
PA	-0,55	0,65	1,21	5839,04	5555,76
ON	-0,58	0,72	1,25	5530,03	5197,63
CO	-3,82	25,46	32,56	3370,66	2289,94
NA	-20,98	24,56	29,22	3697,55	2825,25
OR	-0,48	0,34	0,81	6216,57	5953,77
AU	-0,42	1,79	2,39	5929,59	4994,01
BO	-0,42	0,55	1,17	6321,43	5773,16

Tabella 5.3: Risultati relativi al degrado prodotto dal test di resistenza al gelo. Δ Peso: variazione assoluta in peso dopo 50 cicli; P_i: porosità iniziale; P_f: porosità finale; v_i: velocità ultrasoniche iniziali; v_f: velocità ultrasoniche finali.

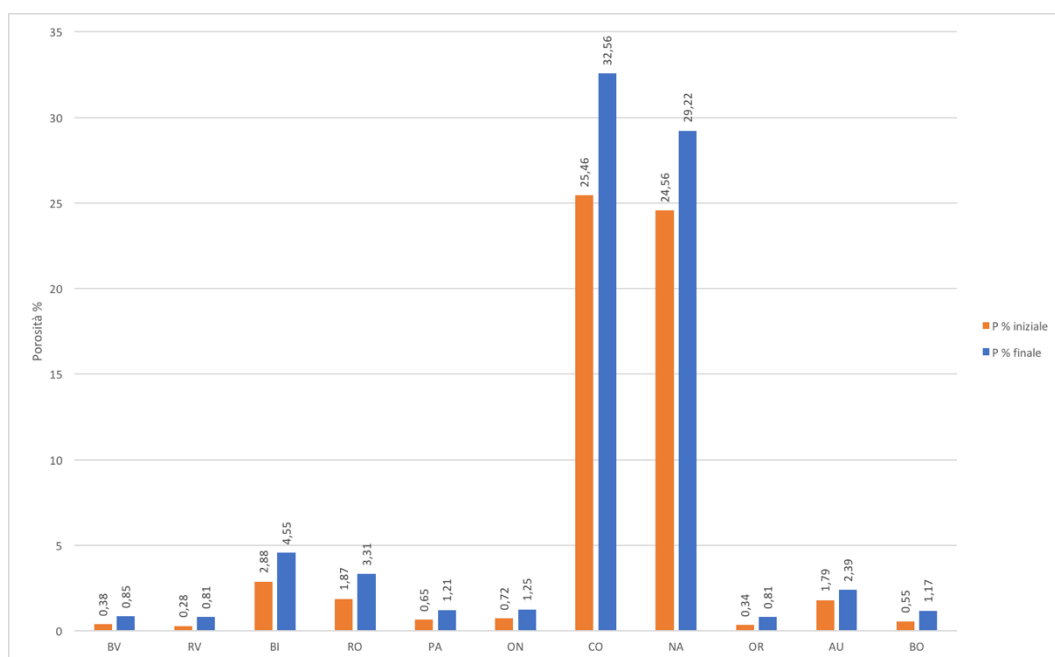


Fig. 5.10: Rappresentazione grafica della porosità prima e dopo la prova di resistenza al gelo.

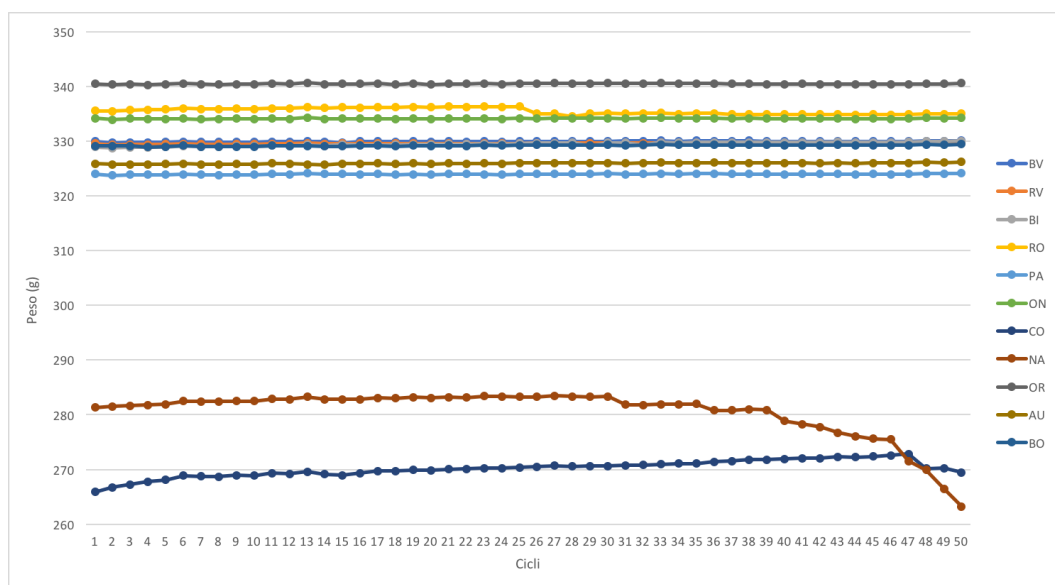


Fig. 5.11: Variazione del peso durante i cicli giornalieri di gelivazione misurato in condizioni di saturazione in acqua.

In tutti i calcari analizzati si è osservato un aumento della porosità dopo i 50 cicli di gelivazione rispetto alle condizioni di partenza (figura 5.10).

Le litologie si possono suddividere in due gruppi: i calcari compatti, con una porosità inferiore al 5%; i calcari porosi con una porosità di circa il 25%.

I calcari compatti mostrano una variazione del peso durante i cicli di gelivazione quasi nulla (figura 5.11), ad eccezione di uno dei campioni di Rosa Asiago (RO) che al 25 ciclo, in corrispondenza di un giunto stilolitico quasi superficiale, ha subito un distacco di materiale.

Una maggior perdita in peso si è invece osservata sui campioni di Nanto e Costozza, entrambe caratterizzati da elevata porosità. Il Nanto, una calcarenite bioclastica con porosità leggermente inferiore al Costozza, ha mostrato un aumento in peso fino al 30 ciclo (figura 5.11), con una velocità delle onde ultrasoniche più o meno costante (figura 5.12), seguito da una progressiva diminuzione di peso legato ad una significativa perdita di materiale (figura 5.13). Un cambiamento importante si è poi osservato al 46 ciclo, quando le velocità sono diminuite significativamente e il distacco di materiale ha iniziato ad essere più marcato fino al termine dei cicli.

Il Costozza ha mostrato invece un aumento in peso fino al 47 ciclo con nessuna perdita osservabile di materiale, seguita da una progressiva perdita in peso ma con quantitativi di materiale rimosso molto minori rispetto al Nanto (figura 5.11).

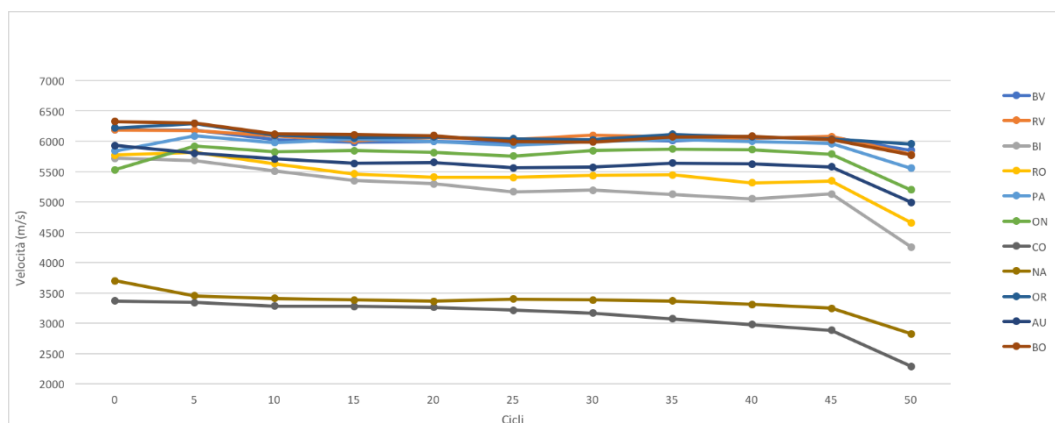


Fig. 5.12: Variazione delle velocità (V_p) durante i cicli di gelivazione, ad intervalli di 5 cicli tra una misura e quella successiva. Le misure iniziale e finale (0 e 50 nel diagramma) sono state effettuate in condizioni anidre, tutte le altre sono state effettuate in condizioni sature.

Il degrado dovuto dalla gelivazione, anche se poco visibile, è stato comunque significativo anche nei campioni che non hanno mostrato importanti perdite di materiale, come dimostrato dai risultati delle prove ultrasoniche (figura 5.12). In quasi tutti questi calcari compatti, si osservano valori simili di velocità ultrasoniche

tra le iniziali condizioni anidre e la prima misurazione in condizioni sature d'acqua (dopo i primi 5 cicli di gelivazione). Fanno eccezione le due varietà di Chiampo, Ondagata (ON) e Paglierino (PA), che mostrano un aumento delle velocità (figura 5.12). Nel corso delle prove, quasi tutti i campioni mostrano un andamento relativamente costante delle velocità ultrasoniche, con una piccola variazione negativa con l'avanzare del processo gelivo. Tra questi, solo 3 litologie mostrano una significativa e progressiva diminuzione della velocità: il Bianco Asiago, il Rosa Asiago e il calcare di Aurisina (figura 5.12). Inoltre, questi campioni mostrano un importante aumento della porosità, che si manifesta macroscopicamente con lo sviluppo di sistemi di fratturazione rilevabili visivamente sulla superficie dei campioni (figura 5.14). Quando i giunti stilolitici si trovano in prossimità della superficie, si può verificare il distacco di porzioni superficiali del campione, che tuttavia non si verificano quando le medesime discontinuità sono localizzate nella parte centrale del provino (figura 5.15).



Fig. 5.13: Distacco di materiale in Nanto (a sinistra) e Costozza (a destra) in corrispondenza dei vertici durante la prova di resistenza la gelo.



Fig. 5.14: Fratturazione su Bianco e Rosa Asiago dopo 50 cicli di gelivazione, evidenziata in queste immagini dalle linee leggermente più scure sulla faccia del provino.

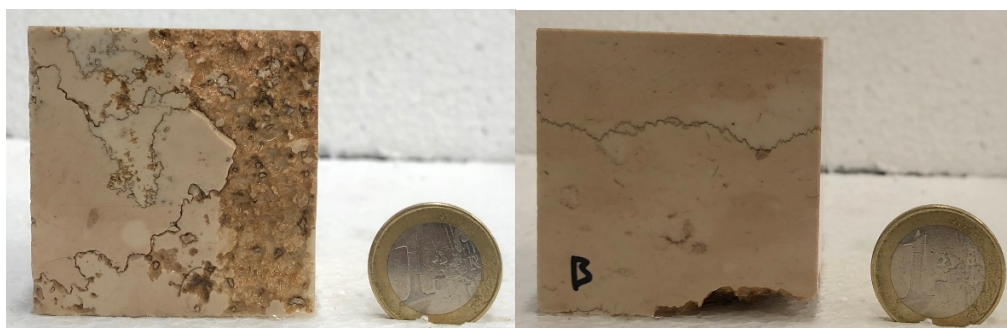


Fig. 5.15: Distacco di materiale in Rosa Asiago, in corrispondenza di un giunto stilolitico superficiale.

L'aumento di porosità nel calcare di Aurisina non ha invece prodotto nessuna manifestazione visibile ad occhio nudo. Tuttavia, alcune considerazioni possono essere tratte dall'analisi del cambiamento dell'anisotropia dei campioni. In tabella 5.4 sono riportati infatti i valori di anisotropia iniziale e finale, e quelli relativi alla variazione intermedia di anisotropia, calcolati utilizzando le equazioni proposte da Molina et al. (2013). I valori di anisotropia intermedia sono stati calcolati come la differenza tra le misure iniziali e quelle effettuate al 25° ciclo, e tra queste e quelle finali. Questi dati hanno permesso di valutare la presenza di effetti di degrado anche nei campioni che non mostravano danni evidenti, e di determinare il carattere isotropo o anisotropo della fratturazione.

	ΔM_i	ΔM_{0-25}	ΔM_{25-50}	ΔM_f	$P_i \%$	$P_f \%$	v_i (m/s)	v_f (m/s)
BV	2	1	0	3	0,38	0,85	6184,54	5849,41
RV	1	1	-1	2	0,28	0,81	6184,37	5782,19
BI	3	6	8	17	2,88	4,55	5719,80	4256,38
RO	3	4	11	19	1,87	3,31	5773,72	4657,61
PA	7	-1	11	17	0,65	1,21	5839,04	5555,76
ON	4	1	10	15	0,72	1,25	5530,03	5197,63
CO	5	1	11	17	25,46	32,56	3370,66	2289,94
NA	7	0	6	13	24,56	29,22	3697,55	2825,25
OR	3	-1	0	2	0,34	0,81	6216,57	5953,77
AU	2	2	0	4	1,79	2,39	5929,59	4994,01
BO	3	1	1	4	0,55	1,17	6321,43	5773,16

Tabella 5.4: Dati relativi alla anisotropia delle velocità ultrasoniche, alla porosità e alla velocità iniziale e finale misurata sui provini sottoposti alla prova di resistenza al gelo. ΔM_i : anisotropia iniziale; ΔM_f : anisotropia finale; ΔM_{0-25} : differenza di anisotropia tra il 25° ciclo e quella iniziale; ΔM_{25-50} : differenza di anisotropia tra il 50° e il 25° ciclo; P_i : porosità iniziale; P_f : porosità finale; v_i : velocità ultrasonica iniziale; v_f : velocità ultrasonica finale.

Analizzando i valori riportati in tabella 5.4, possiamo dire che le litologie che hanno subito maggiori danni nel corso delle prove di resistenza al gelo sono il Bianco Asiago (BI), il Rosa Asiago (RO), il Chiampo Paglierino (PA), il Chiampo Ondagata (ON), il Costozza (CO), il Nanto (NA) e il calcare di Aurisina (AU). Tutti gli altri litotipi mostrano una notevole resistenza al gelo, rilevando solo piccole variazioni di porosità, di velocità ultrasoniche e di anisotropia. Tra la situazione iniziale ed il 25° ciclo solo i calcari Bianco e Rosa Asiago mostrano una significativa variazione di anisotropia, mentre tutte le altre litologie non mostrano differenze significative. Tra il 25° ed il 50° ciclo, si può osservare come l'anisotropia non aumenti solo per il Bianco ed il Rosa Asiago, ma anche per il Paglierino, Ondagata, Costozza e Nanto. È interessante osservare come questo aumento del valore di anisotropia sia accompagnato anche da un aumento della porosità e da una diminuzione delle velocità (V_p) tra condizione iniziale e finale. Tra i materiali che mostrano la maggior differenza di porosità e velocità ultrasonica si colloca il calcare di Aurisina. Tuttavia queste variazioni non sono accompagnate da una variazione della anisotropia. Questo è dovuto al fatto che si tratta di calcare non stratificato e sostanzialmente anisotropo, pertanto sviluppa, durante la prova di resistenza al gelo, sistemi di fratture pressoché isotropi.

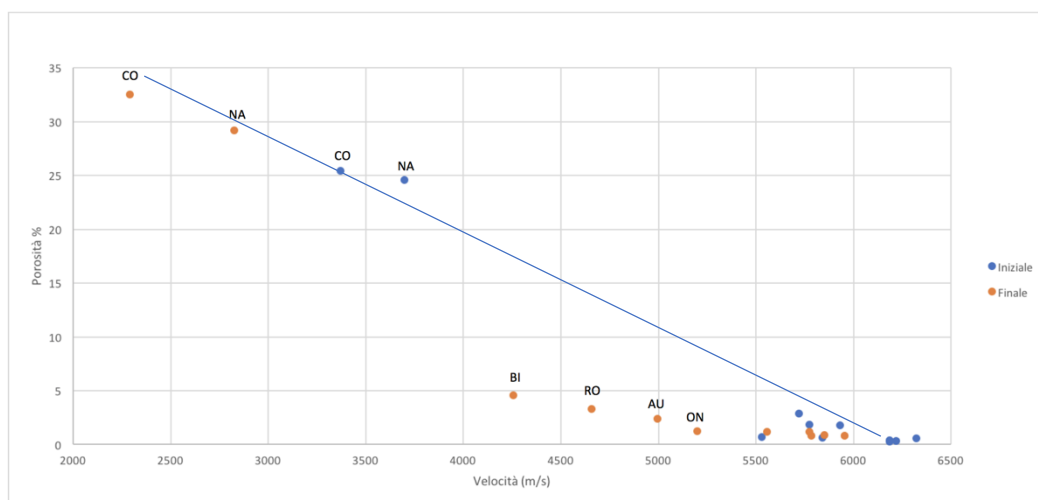


Fig. 5.16: Diagramma relativo alla relazione tra velocità ultrasonica e porosità al inizio e alla fine della prova di resistenza al gelo. La linea di tendenza è stata ricavata dai parametri iniziali.

Nel diagramma di figura 5.16 è riportato il rapporto tra velocità ultrasonica e porosità misurate prima e dopo le prove di resistenza al gelo. In questo diagramma, se si considerano i dati relativi alle condizioni iniziali, si può osservare una buona correlazione tra aumento della porosità e diminuzione della velocità ultrasonica. Nel corso delle prove di resistenza al gelo si osserva un aumento della porosità ed una diminuzione della velocità ultrasonica. Tuttavia, tranne che nel caso delle pietre di Nanto e Costozza, la diminuzione di velocità ultrasonica è molto più marcata di quanto non sia l'aumento di porosità. Questo può indicare lo sviluppo di un certo numero di fratture all'interno dei campioni che quindi riducono la velocità ultrasonica senza contribuire significativamente sulla variazione di porosità. Quando queste fratture sono orientate lungo la stratificazione o i giunti stilolitici, si osserva contemporaneamente anche un aumento della anisotropia ultrasonica (Bianco e Rosa Asiago, Paglierino, Ondagata, Costozza, Nanto), che invece è assente nelle litologie più isotrope (Aurisina).

5.4 Resistenza alla cristallizzazione dei sali

La prova di resistenza alla cristallizzazione dei sali si è protratta per 15 cicli; i materiali hanno cominciato a mostrare effetti di deterioramento fin dai primi cicli,

soprattutto quelli molto porosi e quelli caratterizzati da discontinuità strutturali (ad es. giunti stilolitici).

	Δ Peso (g)	P _i %	P _f %	v _i (m/s)	v _f (m/s)
BV	-0,40	0,38	0,13	6184,54	5895,45
RV	-0,72	0,28	0,59	6184,37	5991,05
BI	-0,66	2,88	0,45	5719,80	5754,26
RO	-0,67	1,87	0,27	5773,72	5755,08
PA	-13,44	0,65	0,85	5839,04	4903,83
ON	-0,12	0,72	0,20	5530,03	5224,81
CO	-228,62	25,46	33,81	3370,66	
NA	-212,43	24,56	26,11	3697,55	
OR	-0,09	0,34	0,14	6216,57	6157,27
AU	0,10	1,79	1,53	5929,59	4522,97
BO	-0,06	0,55	0,11	6321,43	6200,91

Tabella 5.5: Risultati relativi al degrado prodotto durante la prova di resistenza alla cristallizzazione del sale. Δ Peso: variazione assoluta in peso dopo 15 cicli; P_i %: porosità iniziale; P_f %: porosità finale; v_i: velocità ultrasonica iniziale; v_f: velocità ultrasonica finale.

In tabella 5.5 sono riportati i dati relativi alla variazione in peso, porosità e velocità ultrasonica iniziali e finali. Si può notare come il degrado risulti particolarmente efficace nel caso delle pietre di Nanto e Costozza, per le quali però non è stato possibile misurare la velocità ultrasonica per mancanza di superfici piane sui provini dopo soli due cicli di cristallizzazione salina.

Il calcare di Aurisina mostra un leggero aumento in peso alla fine della prova, mentre molte litologie mostrano una leggerissima diminuzione del peso, in molti casi accompagnata da una diminuzione della porosità. Solo il Chiampo Paglierino, Nanto e Costozza mostrano una significativa diminuzione del peso. Questo comportamento non necessariamente è indice di una buona resistenza alla cristallizzazione dei sali. Infatti, potrebbe essere legato alla permanenza del sale all'interno dei pori, anche dopo numerosi cicli di risciacquo finale. I valori di tabella 5.5 relativi alla condizione finale derivano infatti da misure effettuate sui provini dopo un primo risciacquo sotto acqua corrente, seguito da un periodo di immersione per 3 giorni con ricambio giornaliero dell'acqua, e successivo essiccamento.

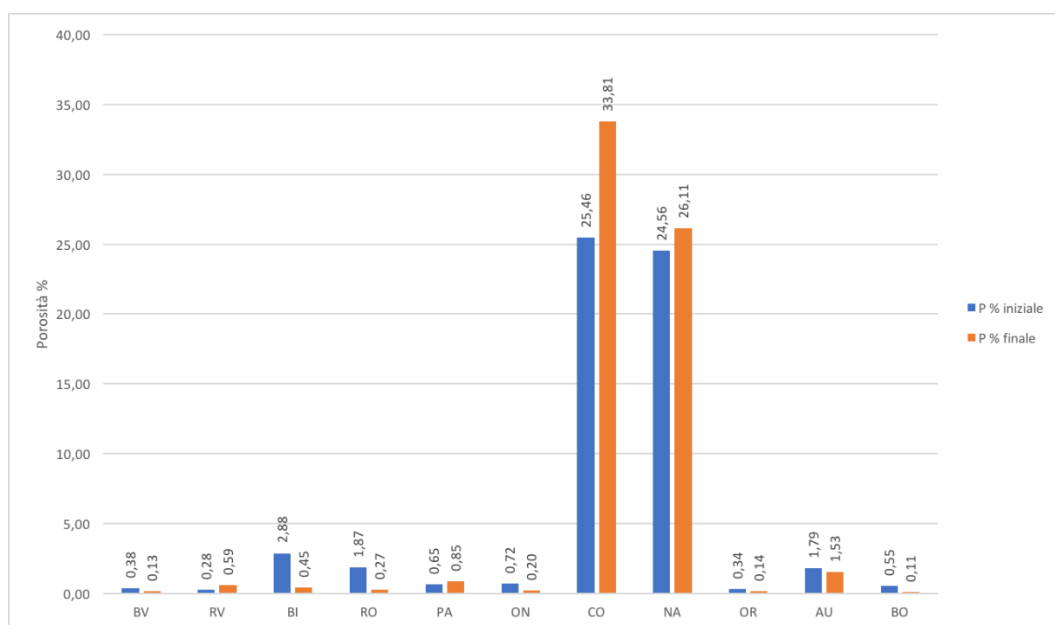


Fig. 5.17: Rappresentazione grafica della porosità che mette in evidenza l'effetto della cristallizzazione dei sali su questo parametro.

Se si considerano i valori della porosità iniziale e finale (figura 5.17), si osserva un comportamento non uniforme per le diverse litologie. Un gruppo infatti registra una diminuzione della porosità, mentre un secondo gruppo mostra un aumento di questo parametro.

L'aumento di porosità si può osservare nel Rosso Verona, nel Chiampo Paglierino, nel Costozza e nel Nanto. Per le Pietre di Vicenza, caratterizzate da una porosità elevata, la fase di risciacquo è stata certamente più efficace, ed infatti si osservano i valori più elevati di aumento della porosità.

Per quanto riguarda il Rosso Verona e il Chiampo Paglierino, i maggiori valori di porosità sono in parte dovuti all'apertura di fratture lungo superfici stilolitiche (figura 5.18).

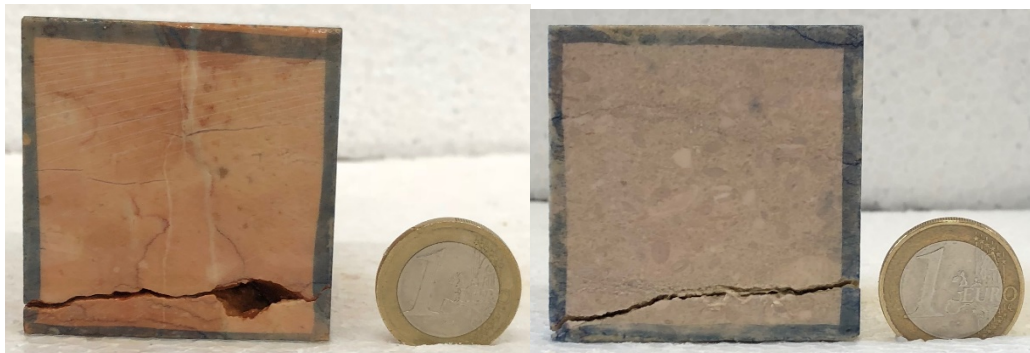


Fig. 5.18: Immagini relative alla rottura del campione lungo giunti stilolitici verificatesi dopo il risciacquo finale dei campioni sottoposti a cristallizzazione dei sali.

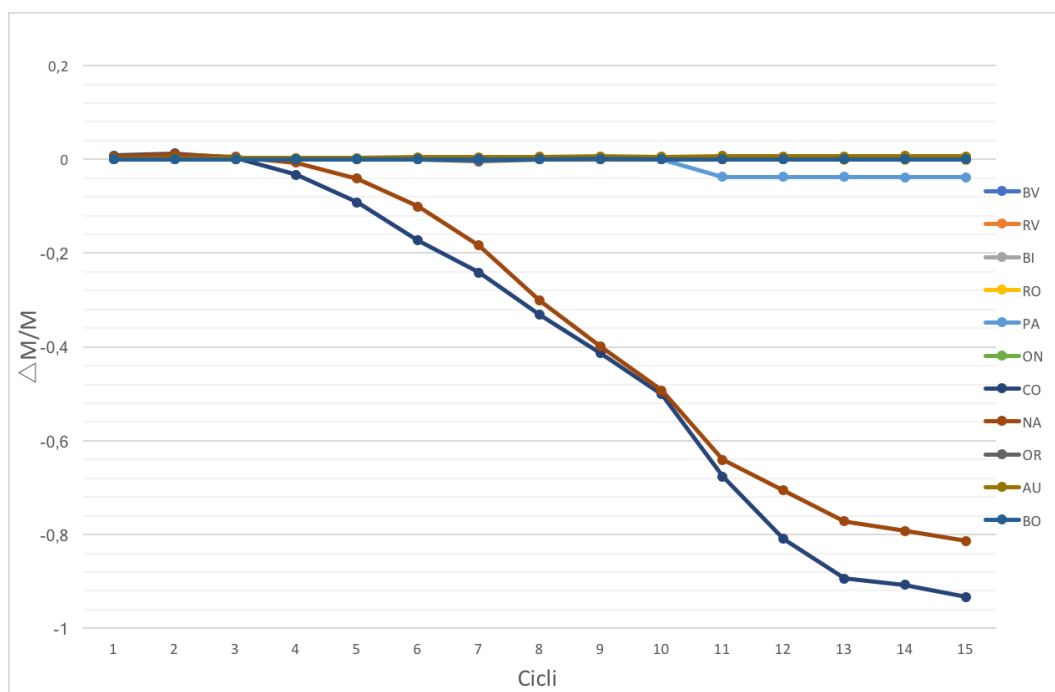


Fig. 5.19: Variazione relativa del peso durante i cicli di attacco salino. Le pesate sono state effettuate giornalmente in condizioni anidre.

Se si osserva in dettaglio la variazione del peso durante la prova (figura 5.19), si nota come il comportamento dei calcari porosi (pietre di Vicenza) si discosti nettamente da quello dei calcari compatti (tutti gli altri).

Calcari compatti quali il Bianco Asiago, il Rosa Asiago e il Chiampo Paglierino, infatti, mostrano forme di degrado differenti rispetto a quelli porosi (figura 5.20),

con andamento del peso pressoché costante, e occasionali perdite in peso dovute alla rimozione di frammenti in corrispondenza di discontinuità superficiali.

Il Bianco Asiago, inoltre, mostra fenomeni di *peeling* superficiale, cioè l'asportazione di uno strato di materiale millimetrico o sub-millimetrico parallelo alla superficie di esposizione.

Calcarì porosi quali il Nanto ed il Costozza, mostrano invece una perdita importante in peso già dal 3 ciclo di cristallizzazione salina, dando il via ad un procedere molto aggressivo del degrado (figure 5.19 e 5.20). In queste litologie si verifica una rimozione preferenziale della matrice a grana fine rispetto ai bioclasti di macroforaminiferi, che tendono ad essere progressivamente isolati entro il campione. In tutti i casi è interessante notare come queste forme di degrado corrispondano a quelle più comunemente osservate sui monumenti edificati con queste rocce.

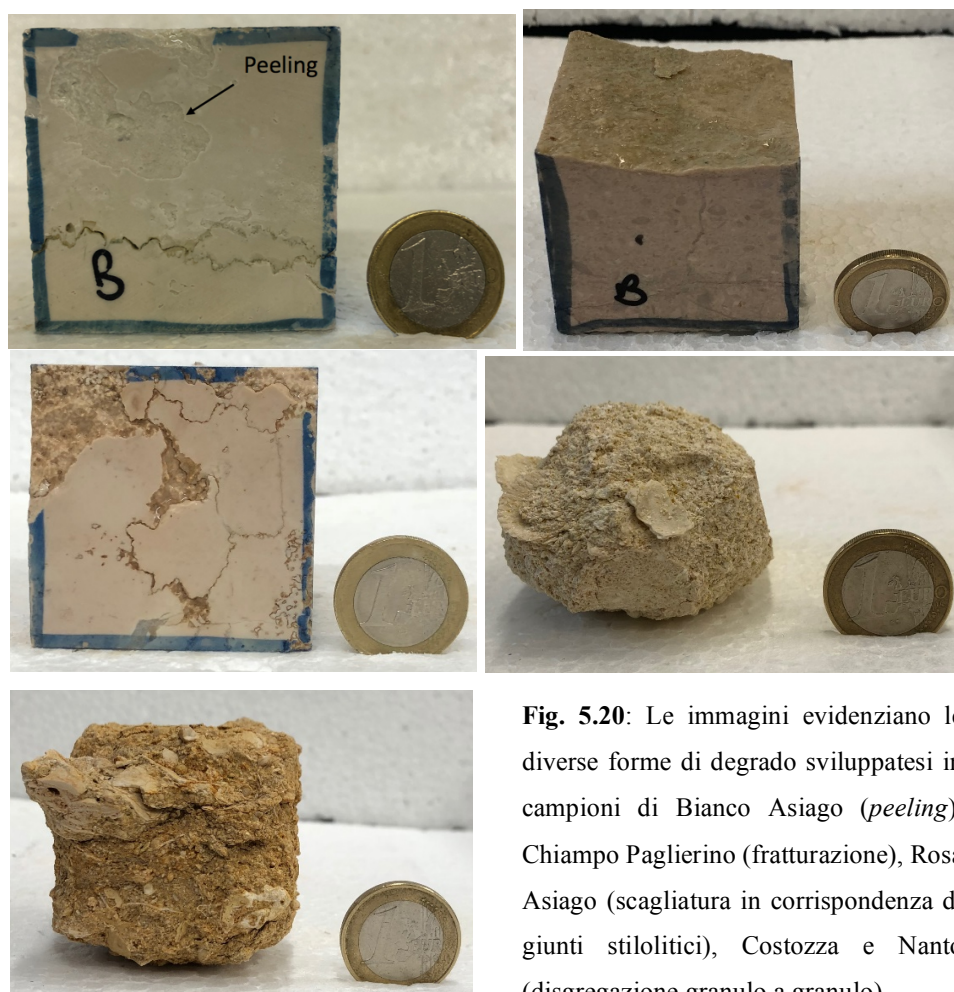


Fig. 5.20: Le immagini evidenziano le diverse forme di degrado sviluppatesi in campioni di Bianco Asiago (*peeling*), Chiampo Paglierino (fratturazione), Rosa Asiago (scagliatura in corrispondenza di giunti stilolitici), Costozza e Nanto (disgregazione granulo a granulo).

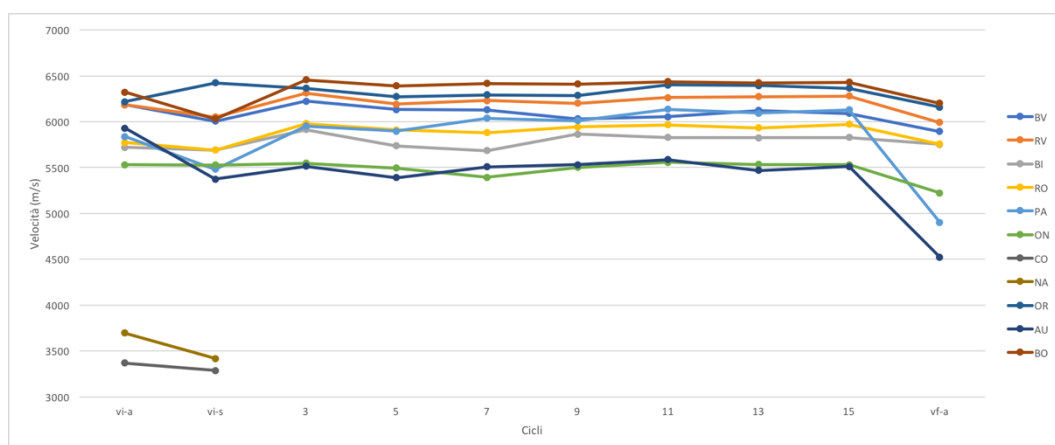


Fig. 5.21: Variazione delle velocità ultrasoniche (V_p) durante i cicli di cristallizzazione dei sali, misurate ogni 2 giorni (ogni 2 cicli). La misura iniziale (v_{i-a}) e quella finale (v_{f-a}) sono state effettuate in condizioni anidre, tutte le altre in condizioni sature. La seconda misura da sinistra (v_{i-s}) si riferisce al campione saturo dopo un ciclo della prova di cristallizzazione salina.

Per quanto riguarda infine le velocità ultrasoniche durante la prova di cristallizzazione salina, si osserva una iniziale diminuzione dei valori tra la prima misura (v_{i-a} in figura 5.21) effettuata su campione essiccato e la seconda misura (v_{i-s} in figura 5.21) effettuata sul campione saturo. Durante i successivi cicli della prova il valore della velocità ultrasonica rimane sostanzialmente costante per tutti i campioni, eccezione fatta per quelli di Nanto e Costozza, per i quali non è stato possibile effettuare le misure per l'elevato danno sviluppatosi già dopo il primo ciclo di cristallizzazione salina (figura 5.19). Tale comportamento è giustificato se si assume la presenza del sale all'interno della porosità che tampona l'effetto di un eventuale aumento della porosità. È evidente che il sale cristallizzato durante la fase di essiccamento all'interno della porosità non riesce a disciogliersi nelle due ore di immersione in soluzione salina previste dalla norma. Questo tempo risulta pertanto insufficiente, con la possibile conseguenza di una sottostima dell'effetto di cristallizzazione salina. La misura della velocità ultrasonica effettuata sul campione essiccato dopo la fase di risciacquo in acqua ha visto una significativa riduzione dei valori (v_{f-a} in figura 5.21). Questo è coerente con la dissoluzione di una porzione significativa del sale durante questa fase. Alcuni campioni, infatti, durante questa fase hanno registrato una perdita di materiale e l'apertura di fratture evidentemente

prima cementate dal sale che però aveva già esercitato la sua funzione di agente degradante.

	ΔM_i	ΔM_{0-7}	ΔM_{7-15}	ΔM_f	$P_i \%$	$P_f \%$	v_i (m/s)	v_f (m/s)
BV	3	0	0	4	0,38	0,13	6184,54	5895,45
RV	2	0	0	3	0,28	0,59	6184,37	5991,05
BI	3	0	1	3	2,88	0,45	5719,80	5754,26
RO	4	-1	1	4	1,87	0,27	5773,72	5755,08
PA	22	-7	38	53	0,65	0,85	5839,04	4903,83
ON	11	2	5	18	0,72	0,20	5530,03	5224,81
CO	6				25,46	33,81	3370,66	
NA	6				24,56	26,11	3697,55	
OR	2	1	-1	2	0,34	0,14	6216,57	6157,27
AU	2	1	0	3	1,79	1,53	5929,59	4522,97
BO	2	-1	1	2	0,55	0,11	6321,43	6200,91

Tabella 5.6: Dati relativi alla anisotropia ultrasonica, alla porosità e alla velocità ultrasonica iniziale e finale, al termine della prova di resistenza alla cristallizzazione di sali. ΔM_i : anisotropia iniziale; ΔM_f : anisotropia finale; ΔM_{0-7} : differenza di anisotropia tra l'7° ciclo e quella iniziale; ΔM_{7-15} : differenza di anisotropia tra il 15° e l'7° ciclo; P_i : porosità iniziale; P_f : porosità finale; v_i : velocità ultrasonica iniziale; v_f : velocità ultrasonica finale.

Se si osservano i dati relativi all'anisotropia della velocità ultrasonica (tabella 5.6), si può notare come i calcari di Chiampo (Ondagata e Paglierino), mostrino le maggiori variazioni, soprattutto successivamente al 7° ciclo di cristallizzazione salina. In tutti gli altri casi non si osserva una variazione significativa di anisotropia. I dati relativi alle pietre di Nanto e Costozza non sono ovviamente disponibili, data l'impossibilità di misurare la velocità ultrasonica in questi campioni fin dal 1° ciclo di cristallizzazione salina.

Il calcare di Aurisina evidenzia una forte diminuzione dei valori di velocità ultrasonica (tabella 5.6) dopo la fase di lavaggio, pur non mostrando una variazione della anisotropia. Questo suggerisce lo sviluppo di una notevole micro-fratturazione con distribuzione sostanzialmente isotropa. Questa porosità per fratturazione non è tuttavia rilevata dalla misura della porosità, a causa della presenza di sale all'interno dei pori anche dopo 3 giorni di immersione in acqua.

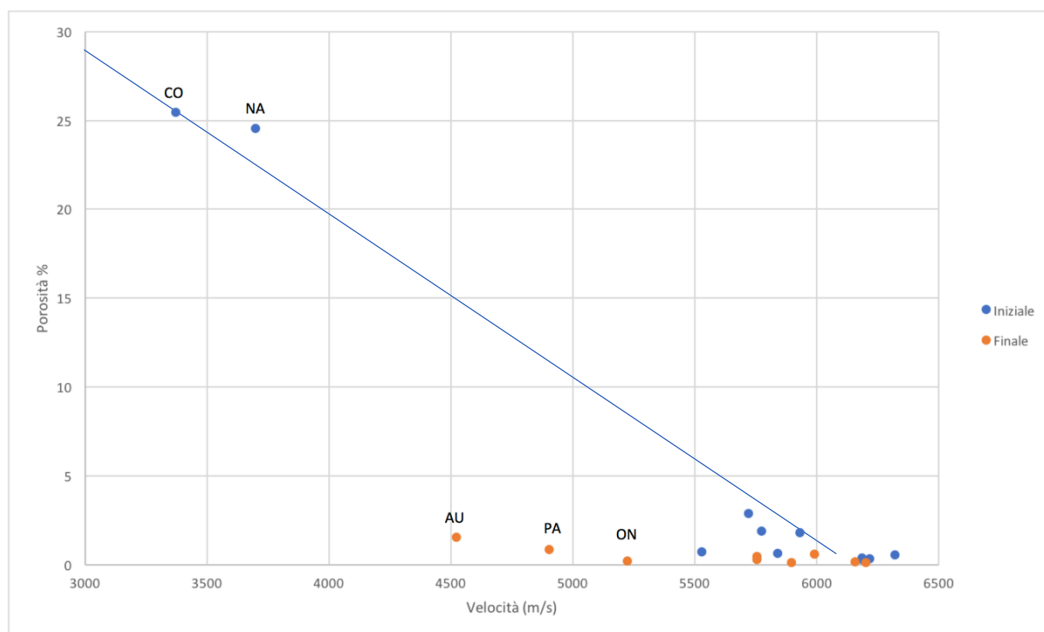


Fig. 5.22: Diagramma relativo al rapporto tra velocità ultrasonica e porosità nei campioni all'inizio e alla fine della prova di resistenza alla cristallizzazione dei sali. La linea di tendenza si riferisce ai dati iniziali.

Questo comportamento è deducibile anche per tutti gli altri campioni. Si può infatti osservare in figura 5.22 che la diminuzione della velocità ultrasonica è molto maggiore di quella che ci aspetterebbe per i valori di porosità misurati. Questo sale, oltre a portare ad una sottostima della porosità reale, funge da legante impedendo la perdita di materiale che altrimenti sarebbe stato rimosso dal campione, portando ad una sottostima dell'effetto di cristallizzazione salina sul degrado di questi materiali.

6. Conclusioni

Nel corso del presente studio, sono state prese in considerazione le seguenti 11 litologie carbonatiche: Bruno Verona, Rosso Verona, Bianco Asiago, Rosa Asiago, Chiampo Paglierino, Chiampo Ondagata, Pietra di Vicenza (Nanto e Costozza), Orsera, Aurisina e Botticino. Si tratta di litologie carbonatiche tra le più comunemente utilizzate come pietre ornamentali nell'edilizia antica e moderna dell'Italia nord-orientale. Queste hanno dimostrato risposte al degrado molto differenti, che determinano quindi una loro differente vulnerabilità agli agenti di degrado a cui sono sottoposte quando collocate in opera.

La scelta del tipo di prova da eseguire è stata effettuata considerando i principali agenti di degrado attivi in una zona climatica di tipo continentale umida, classificabile come *Cfab*, seguendo lo schema di Köppen-Geiger inizialmente formulato da Köppen (1900) e Geiger (1954), e successivamente adattato da Kottek *et al.* (2006) e da Brimblecombe (2010) per il degrado dei materiali lapidei. Questa zona è caratterizzata da generali condizioni di umidità elevata ed estati calde. Le frequenti fluttuazioni di umidità relativa favoriscono la circolazione dei sali che in questi ambienti rappresentano un importante fattore di degrado. In inverno si possono verificare occasionalmente eventi di congelamento, esponendo i materiali all'azione del gelo. Le condizioni calde e umide favoriscono l'assorbimento di inquinanti che possono reagire con i minerali della roccia. Per questo motivo le prove eseguite sono state la resistenza alla cristallizzazione dei sali e la resistenza al gelo. Gli effetti delle prove di degrado accelerato sui diversi litotipi possono essere visivamente valutate nelle immagini riportate in figura S1 del materiale Supplementare. Poiché la porosità e la risalita capillare influenzano significativamente l'attitudine al degrado, anche questi parametri sono stati anche valutati. Poiché il degrado deteriora le proprietà meccaniche delle rocce e queste influenzano la velocità di propagazione delle onde elastiche all'interno dei materiali, sono state effettuate prove di carico per determinare le proprietà meccaniche e misure ultrasoniche per monitorare il procedere del degrado in tutti i provini. Per garantire una adeguata rappresentatività statistica, sono stati analizzati 6 provini per ogni litologia e per ogni tipo di prova, per un totale di quasi 200

campioni, circa 5000 misure di peso e 4200 misure di velocità ultrasonica (vedasi tabella S2 del materiale Supplementare).

La prova di imbibizione ha permesso di stimare la porosità comunicante, che è risultata in buon accordo con i dati ottenuti da Salvini (2016) attraverso la porosimetria a mercurio (MIP), la micro-tomografia computerizzata (m-CT) e l'analisi d'immagine a partire da riprese in elettroni retrodiffusi (SEM-BSE). Per confronto con i dati ottenuti sui provini prima delle prove di degrado accelerato, è stato possibile valutare la variazione di porosità subita dal campione durante le varie prove effettuate. Dai valori ottenuti è stato possibile distinguere nettamente le pietre di Nanto e Costozza, caratterizzate da porosità elevata superiore al 24%, da tutti gli altri litotipi, nella maggior parte dei casi aventi una porosità inferiore al 3%. Questa loro particolare caratteristica risulta la causa principale di vulnerabilità. Inoltre, la presenza di grandi bioclasti costituiti dagli scheletri di macro-foraminiferi, introduce nel materiale discontinuità che tendono ad accentuare gli effetti del degrado con forme di erosione selettiva. Gli altri calcari analizzati mostrano in genere una struttura molto più compatta e una bassa porosità che conferiscono maggiore resistenza al degrado. La differenza di porosità tra le pietre di Nanto e Costozza da un lato, e le altre litologie dall'altro, si riflette anche nel diverso comportamento durante la prova di risalita capillare. Infatti, mentre i calcari caratterizzati da bassa porosità mostrano una scarsa risalita capillare nel corso dei 30 minuti di durata della prova, nelle pietre di Nanto e Costozza la risalita capillare arriva ad interessare quasi tutto il provino.

La porosità è risultata essere il principale carattere di controllo sulle proprietà meccaniche. In generale si è osservata una buona correlazione tra carico di rottura e porosità. Le pietre di Nanto e Costozza, infatti, hanno registrato valori di resistenza al carico quasi di un ordine di grandezza inferiori rispetto a tutti gli altri calcari. Anche il modulo elastico (modulo di Young) è risultato decisamente inferiore, indicando che queste rocce hanno una minore rigidità. Questo si esprime anche nella modalità di rottura che non è esplosiva, ma dimostra una maggiore tenacità. Le litologie che hanno dimostrato i maggiori valori di resistenza al carico

sono risultate i calcari del Chiampo e Orsera, mentre Orsera e Botticino hanno registrato i maggiori valori del modulo elastico, quindi una maggiore rigidità.

La prova di resistenza al gelo ha evidenziato come le pietre di Nanto e Costozza abbiano registrato i maggiori danni, con perdita significativa di materiale e sviluppo di fratture che attraversano spesso tutto il provino. Le altre litologie mostrano una maggiore resistenza al gelo, con perdita di materiale più limitata, e generalmente determinata dalla presenza di discontinuità, quali ad esempio giunti stilolitici, in prossimità delle facce dei provini. In alcuni casi, pur non avendo registrato significative variazioni di peso, si è potuto osservare la formazione di sistemi di fratturazioni parzialmente chiuse, come nel caso del Bianco Asiago e del Rosa Asiago. Questo tuttavia è stato accompagnato da una diminuzione della velocità ultrasonica all'interno dei materiali, suggerendo che queste fratture già hanno un effetto sulle proprietà meccaniche ed elastiche del campione.

La prova di resistenza alla cristallizzazione dei sali ha evidenziato ancora una volta la vulnerabilità delle rocce caratterizzate da elevata porosità. Le pietre di Nanto e Costozza, infatti, hanno mostrato fin dai primi cicli una considerevole perdita di materiale, tanto che per questi campioni non è stato possibile procedere alla misura della velocità ultrasonica. Per quanto riguarda invece gli altri litotipi, si osserva una varietà di comportamenti differenti. Infatti, in molti campioni caratterizzati dalla presenza di giunti stilolitici (Chiampo Paglierino, Bianco Asiago, Rosa Asiago, Rosso Verona, Bruno Verona), si è verificata l'apertura di fratture in corrispondenza di queste discontinuità. In un caso (Bianco Asiago) si sono osservati fenomeni di *peeling*, cioè la perdita di sottili pellicole di materiale dalla superficie del campione a contatto con la soluzione salina. In altri casi, come in quelli dell'Orsera e del Botticino, non si sono sviluppate significative forme di degrado. Tuttavia, il deterioramento per azione della cristallizzazione dei sali potrebbe essere parzialmente mascherata dalla ritenzione di sale durante la prova. Le misure di peso e di velocità ultrasonica durante la prova, infatti, hanno dimostrato una certa inadeguatezza della procedura prevista dalla norma nel valutare la reale entità del danno sui materiali lapidei considerati, dato che anche dopo un intenso risciacquo, questi continuavano a conservare al loro interno una considerevole quantità di sale.

I materiali che hanno dimostrato le maggiori doti di resistenza al degrado sono risultati essere quindi il Botticino e l'Orsera, in tutte le situazioni di esposizione agli agenti atmosferici. La pietra di Nanto risulta invece quella maggiormente vulnerabile, mostrando forti effetti di degrado sia per l'azione del gelo che della cristallizzazione di sali. La pietra di Costozza è pure caratterizzata da elevata vulnerabilità, soprattutto all'attacco salino. Questo è in accordo con le osservazioni sugli edifici di interesse storico, che vedono le parti degli edifici costruite con queste due litologie sempre fortemente danneggiate, con forme di erosione molto simili soprattutto a quelle qui osservate durante le prove di attacco salino. Bisogna tuttavia rilevare che la circolazione di sali all'interno dei materiali da costruzione, soprattutto quella di solfati, è aumentata enormemente solo dopo l'industrializzazione, a causa della emissione di SO₂ contenuta nei combustibili fossili. Prima di questo periodo, la pietra di Costozza aveva una discreta resistenza agli agenti ambientali, come in effetti si può ancora osservare in aree caratterizzate da un minore impatto degli inquinanti atmosferici (ad es. il Santuario della Madonna di Monte Berico sulle colline intorno a Vicenza).

L'Orsera, invece, una delle litologie più comunemente utilizzate a Venezia, un ambiente caratterizzato da un importante effetto di degrado legato alla cristallizzazione dei sali, dimostra grande resistenza agli agenti di degrado anche quando posta in opera. Lo stesso dicasi del Botticino, pietra non molto comune nelle regioni orientali, ma scelta dal CWGC (*Commonwealth War Graves Commission*) per la realizzazione delle lapidi nei cimiteri di guerra della prima e della seconda Guerra Mondiale di tutta Europa.

Quasi tutte le altre litologie hanno dimostrato comunque buoni valori di resistenza al degrado, ma una certa vulnerabilità dovuta alla presenza di discontinuità che espongono le rocce al rischio di distacco di materiale, ad esempio in corrispondenza di giunti stilolitici, quando questi si trovano in prossimità della superficie esposta, soprattutto ad opera della cristallizzazione di sali. Si tratta di una forma di degrado che comunemente possiamo osservare quando questi materiali sono utilizzati per pavimentazioni in esterno, come nel caso di piazze e strade. Il calcare di Aurisina, infine, ha dimostrato buona resistenza agli agenti ambientali, anche se le prove

ultrasoniche hanno evidenziato una certa vulnerabilità all'azione di cristallizzazione salina, pur non avendo osservato significative perdite di materiale nel corso delle prove eseguite.

Ringraziamenti

Volevo ringraziare in particolare il Prof. Claudio Mazzoli per i molti insegnamenti ricevuti durante questo periodo di tesi.

Ringrazio, la Dr.ssa Chiara Coletti per i consigli e l'aiuto durante il periodo di registrazione dei dati, nel quale è stato fondamentale il supporto dei tecnici di laboratorio come Sig. Stefano Castelli per il report fotografico e il Dr. Lorenzo Raccagni e il Dr. Marco Favero durante le prove di compressione.

Bibliografia

Bassi D., Nebelsick J.H., Puga-Bernab   A., Luciani V. (2013) Middle Eocene *Nummulites* and their offshore re-deposition: A case study from the Middle Eocene of the Venetian area, northeastern Italy. *Sedim. Geol.* 297, 1–15.

Beaudoin J.J., MacInnis C. (1974) The mechanism of frost damage in hardened cement paste. *Cem Concr Res* 4:139–147.

Benchiarin S. (2007) Carbonate lithotypes employed in historical monuments: quarry materials, deterioration and restoration treatment. PhD Thesis, University of Padua.

Bosellini A., Carraro F., Corsi M., De Vecchi G.P., Gatto G.O., Malaroda R., Sturani C., Ungaro S., Zanettin B., (1967) Note illustrative della carta geologica d'Italia, Foglio 49 Verona.

Bosellini A. and Hsu K.J., (1973) – Mediterranean Plate Tectonics and Triassic Palaeogeography, *Nature*, v. 249, n.5412, 144-146.

Bosellini A., Martinucci M. (1975) Annegamento delle piattaforme carbonatiche (nota preliminare). *Ann Univ Ferrara* (n.s.), Sez. IX, Sc Geol Paleont, 5-10, 181-193.

Bosellini A. and Winterer E.L., (1981) – Subsidence and Sedimentation on a Jurassic Passive Continental Margin, Southern Alps, Italy. *AAPG Bull.*, v.65, n.3, 394-421.

Brimblecombe P. (2010) Heritage climatology. Proceedings of the Ravello International Workshop 14-16 maggio 2009 and Strasbourg European Master – Doctorate Course 7-11 Settembre 2009. Edipuglia, Bari.

Bugini R., Folli L. (2014) The use of “Aurisina limestone” in the Roman architecture (Milan and Lombardy). VIII Congresso Nazionale di Archeometria, Scienze e Beni Culturali: stato dell’arte e prospettive, Bologna 5 - 7 Febbraio 2014.

Calvo J.P., Regueiro M. (2010) Carbonate rocks in the Mediterranean region – from classical to innovative uses of building stone. In: Smith B.J., Gomez-Heras M., Viles H.A., Cassar J. (eds) Limestone in the built environment: present-day challenges for the preservation of the past. Geological Society, London, Special Publications 331, 27–35.

Cappellaro M., Dal Farra A., De Lorenzi Pezzolo A. (2012) DRIFT characterization of the “Soft Stone of the Berici Hills” and first results of a fast method for the classification of its main varieties through Multivariate Analysis. Sciences at Ca’ Foscari, Venezia, pp. 46-59.

Cattaneo A., De Vecchi Gp., Menegazzo Vitturi L. (1976) Le pietre tenere dei Colli Berici, Soc. cooperativa tip., Padova.

Charola A. E., (2000) Salts in the deterioration of porous materials: an overview. Journal of the American Institute for Conservation, Vol. 39, No. 3, 327-343.

Coletti C., Cultrone G., Maritan L., Mazzoli C. (2016) Combined multi-analytical approach for study of pore system in bricks: How much porosity is there?. Mat Char. 121. 82-92.

Correns C.W., Steinborn W. (1939) Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. Z Krist A101:117–135.

Dullien F. A. L. (1992) Porous media: fluid transport and pore structure, Academic Press, New York 1979; 2nd edn, Academic Press, San Diego.

EN 12601 (2000) Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione della resistenza a compressione. CEN, Brussels.

EN 12370 (2001) Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali.

EN 13755 (2002) Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione del assorbimento d'acqua a pressione atmosferica. CEN, Brussels.

EN 12371 (2003) Metodi di prova per pietre naturali – Determinazione della resistenza al gelo. CEN, Brussels.

Fitzner B., Basten D. (1994) Gesteinsporosität—Klassifizierung, meßtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz—Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm “Steinzerfall- Steinkonservierung” 1992, Förderprojekt des Bundesministers für Forschung und Technologie. Verlag Ernst & Sohn, Berlin.

Flatt R.J. (2002) Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *J Cryst Growth* 242:435–454.

Gaetani M. (1975) – Jurassic stratigraphy of the Southern Alps: a review. In: Squyres C. (ed.) – *Geology of Italy: Libyan Arab Republic Earth Sci. Soc.*:377-402, Tripoli.

Geiger R. (1954) *Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, alte Serie Vol. 3, Ch. Klassifikation der Klimate nach W. Köppen.* – Springer, Berlin. 603–607.

de Gennes P.G. (1997) *Soft interfaces: the 1994 Dirac memorial lecture*, Cambridge University Press, Cambridge.

Geometrante R., Almesberger D., Rizzo A. (2000) Characterization of the State of compression of Pietra d'Istria elements by non-destructive ultrasonic technique. Proceedings of the 15th World Conference on non-Destructive Testing, Rome, 15-21 October 2000.

Germinario L., Siegesmund S., Maritan L., Mazzoli C. (2017) Petrophysical and mechanical properties of Euganean trachyte and implications for dimension stone decay and durability performance. *Environ. Earth Sci.* 76:739.

Hall C., Hoff W.D. (2012) Water transport in brick, stone and concrete. Second Edition. Ed CRC Press Taylor and Francis Group. United States.

Köppen W. (1900) Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt. *Geogr. Zeitschr.* 6, 593–611, 657–679.

Kottek M., Grieser J., Beck C., Rudolf B., Rubel F. (2006) World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift* 15, 259-263.

Krus M. (1995) Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. Theoretische Grundlagen und neue Messtechniken. Diss Univ Stuttgart.

Lazzarini L. (2012) Pietra d'Istria: quarries, characterization, deterioration of the stone of Venice. In Proceeding of the 12th Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York. Unpublished, <http://iscs.icomos.org/pdf-files/NewYorkConf/lazzarin.pdf>

Litvan G.G. (1978) Adsorption systems at temperatures below the freezing point of the adsorptive. *Adv. Colloid Interface Sci.* 9, 253–302.

Lukeneder A. (2010) Lithostratigraphic definition and stratotype for the Puez Formation: formalisation of the Lower Cretaceous in the Dolomites (S. Tyrol, Italy). *Austrian J. Earth Sci.* 103, 138-158.

Lukeneder A. (2011) The Biancone and Rosso Ammonitico facies of the northern Trento Plateau (Dolomites, Southern Alps, Italy). *Ann. Naturhist. Mus. Wien, Serie A* 113, 9-33.

Martire L., Clari P., Lozar F., Pavia G. (2006) The Rosso Ammonitico Veronese (Middle-Upper Jurassic of the Trento Plateau): a proposal of lithostratigraphic ordering and formalization. *Riv Ital Paleontol S*, 112, 227-250.

Matteucci R., Russo A. (2005) The Middle Eocene siliceous sponges from Val di Chiampo (Lessini Mountains, northern Italy). *Annali dell'Università di Ferrara, Mus. Sci. Nat. volume special*.

Molina E., Cultrone G., Sebastian E., Alonso F.J. (2013) Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and accelerated aging tests. *J. Geophysics and Engineering*, 10, 18pp.

Nebelsick J.H., Bassi D., Lempp J. (2013) Tracking paleoenvironmental changes in coralline algal-dominated carbonates of the Lower Oligocene Calcareniti di Castelvomberto formation (Monti Berici, Italy). *Facies*, 59, 133-148.

Padday J. F. (ed.) (1975) Wetting, spreading and adhesion. Academic Press, New York.

Papazzoni C.A. (1995). Nummulite biostratigraphy at the Middle/Upper Eocene boundary in the northern Mediterranean area. *Rivista italiana di paleontologia e stratigrafia*. 101 (1): 63–80.

Price C. A. 1996. Stone conservation: An overview of current research. Santa Monica, Calif.: Getty Conservation Institute, J. Paul Getty Trust. 7-9.

Salvini S. (2016) Deterioration of carbonate rocks and vulnerability of cultural heritage in a changing climate. PhD Thesis, University of Padua.

Scherer G. W. (1999) Crystallization in pores. *Cement Concrete Res.* 29, 1347–1358.

Scherer G.W. (2004) Stress from crystallization of salt. *Cem Concr Res* 34:1613–1624.

Scherer G.W., Valenza J.J. (2004) Mechanisms of frost damage. In: Young F, Skalny J (eds) *Materials science of concrete VII*. The American Ceramic Society, Westerville, pp 209–246.

Schirolli P. (1997) La successione liassica nelle Prealpi Bresciane centro-occidentali (Alpi Meridionali, Italia): stratigrafia, evoluzione paleogeografico-strutturale ed eventi connessi al rifting. *Atti Ticinensi di Scienze della Terra. Serie Speciale*, 6, 5-137.

Siegesmund S., Snethlage R. (2014) *Stone in Architecture*. Fifth edition. Ed. Springer, London.

Steiger M. (2005a) Crystal growth in porous materials - I: the crystallization pressure of large crystals. *J Cryst Growth* 282:455–469.

Steiger M. (2005b) Crystal growth in porous materials—II: influence of crystal size on the crystallization pressure. *J Cryst Growth* 282:470–48.

Taber S. (1930) The mechanics of frost heaving. J Geol 38:303–317.

Tentor M., Tunis G., Venturini S., (1994) Schema stratigrafico e tettonico del Carso Isontino. Natura Nascosta, 9, 1-32.

Thuro K., Plinninger R.J., Zäh S. (2001) Scale effects in rock strength properties. Part 1: unconfined compressive test and Brazilian test. In: Särkkä P, Eloranta P (eds) Rock mechanics - a challenge for society. Proceedings of ISRM regional symposium on Eurock 2001, Espoo. Taylor and Francis Group, London.

Materiale Supplementare

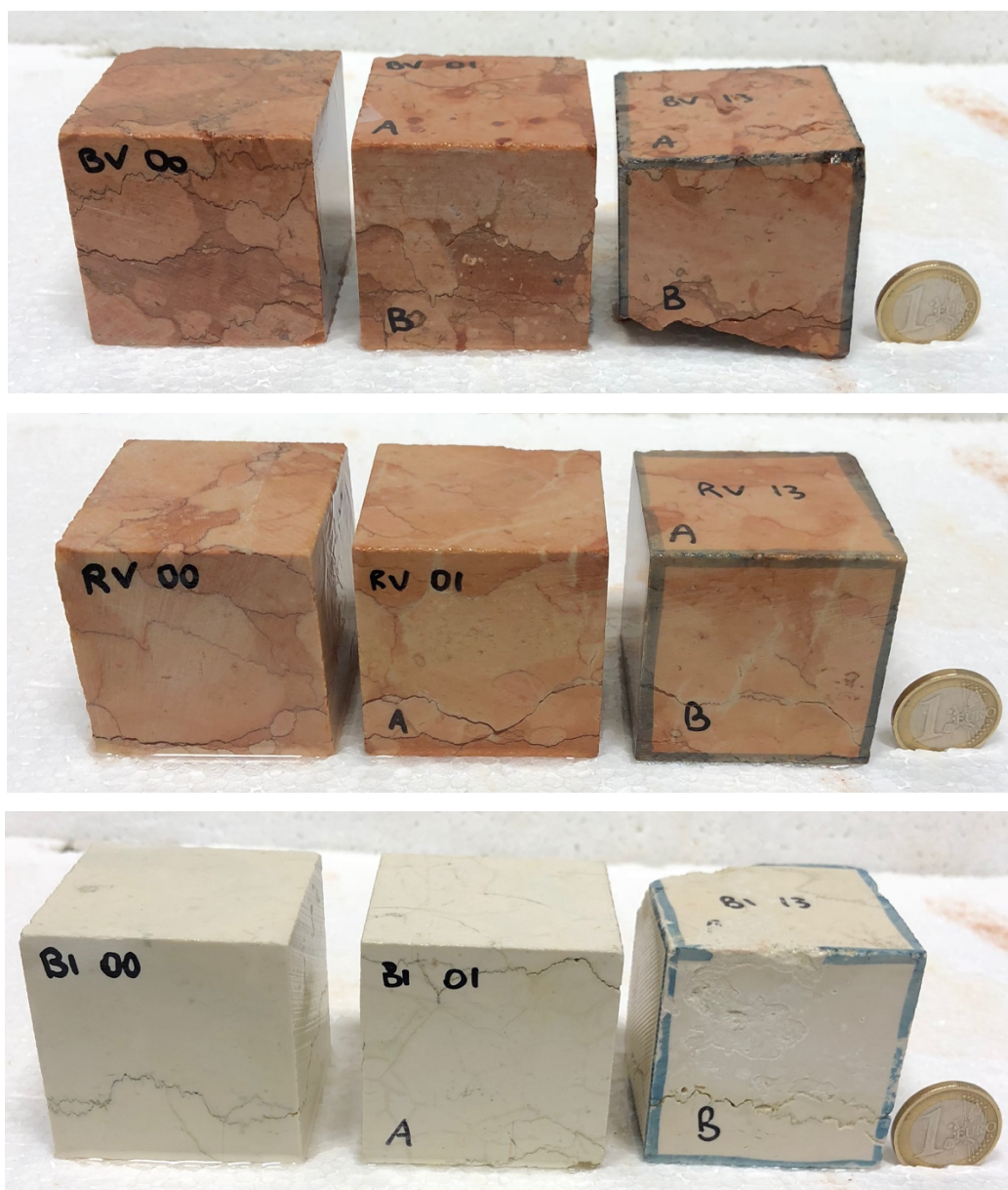


Fig. S1: Confronto tra i campioni delle diverse litologie considerate: Bruno Verona (BV), Rosso Verona (RV), Bianco Asiago (BI), Rosa Asiago (RO), Chiampo Paglierino (PA), Chiampo Ondagata (ON), Nanto (NA), Costozza (CO), Orsera (OR), Aurisina (AU) e Botticino (BO). Il provino posto a sinistra non ha subito alcuna prova di degrado, quello centrale è stato sottoposto a 50 cicli di gelivazione, quello sulla destra ha subito 15 cicli di cristallizzazione dei sali. I campioni sono stati bagnati prima di acquisire le immagini, in modo da evidenziare eventuali fratture parzialmente aperte prodottesi nel corso delle prove.

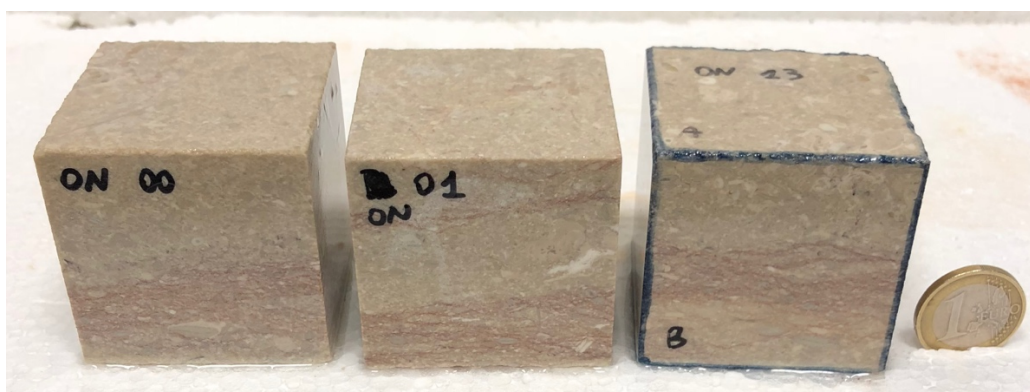
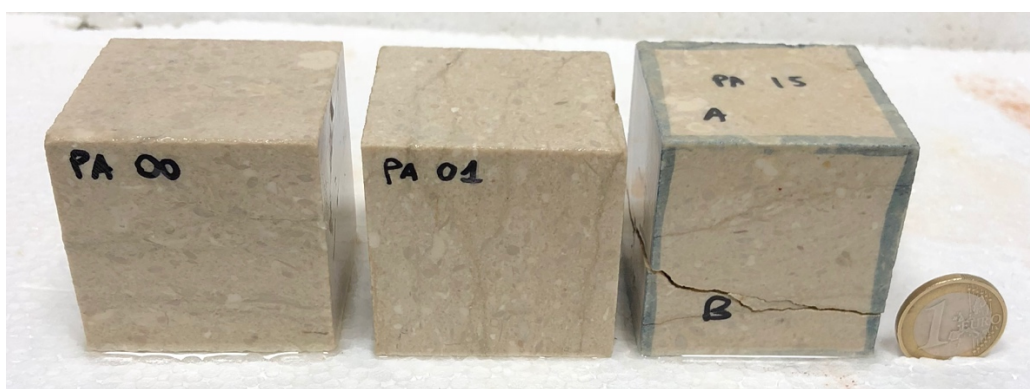
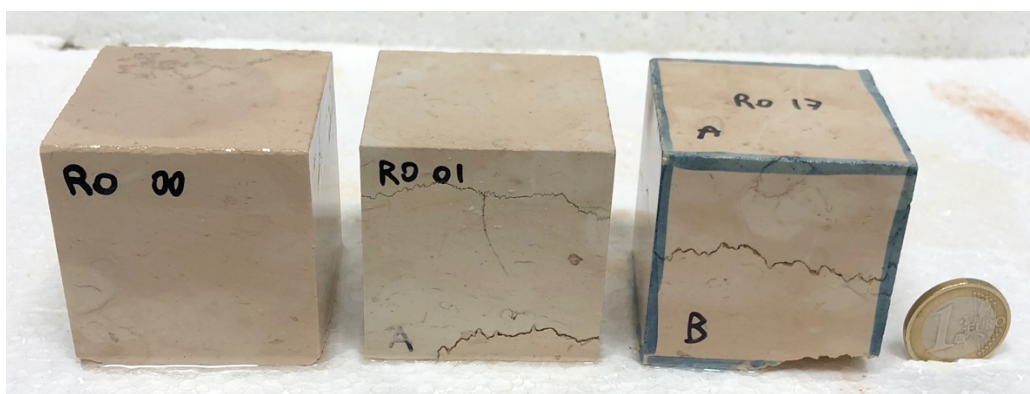


Fig. S1: (continua).

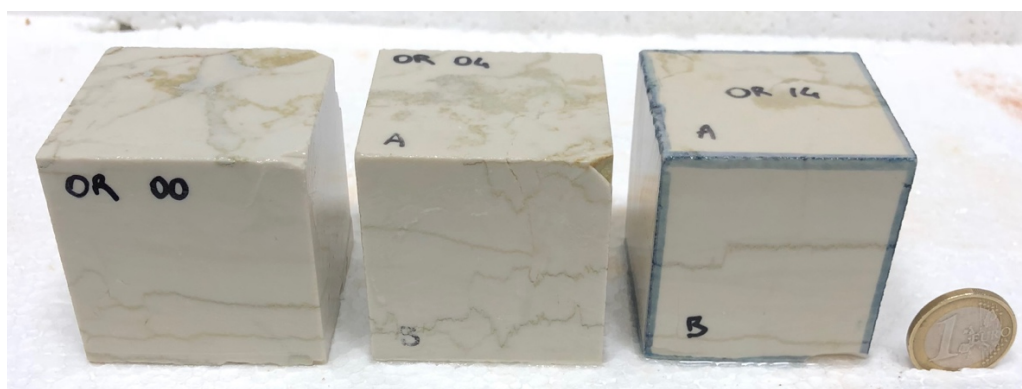


Fig. S1: *(continua).*

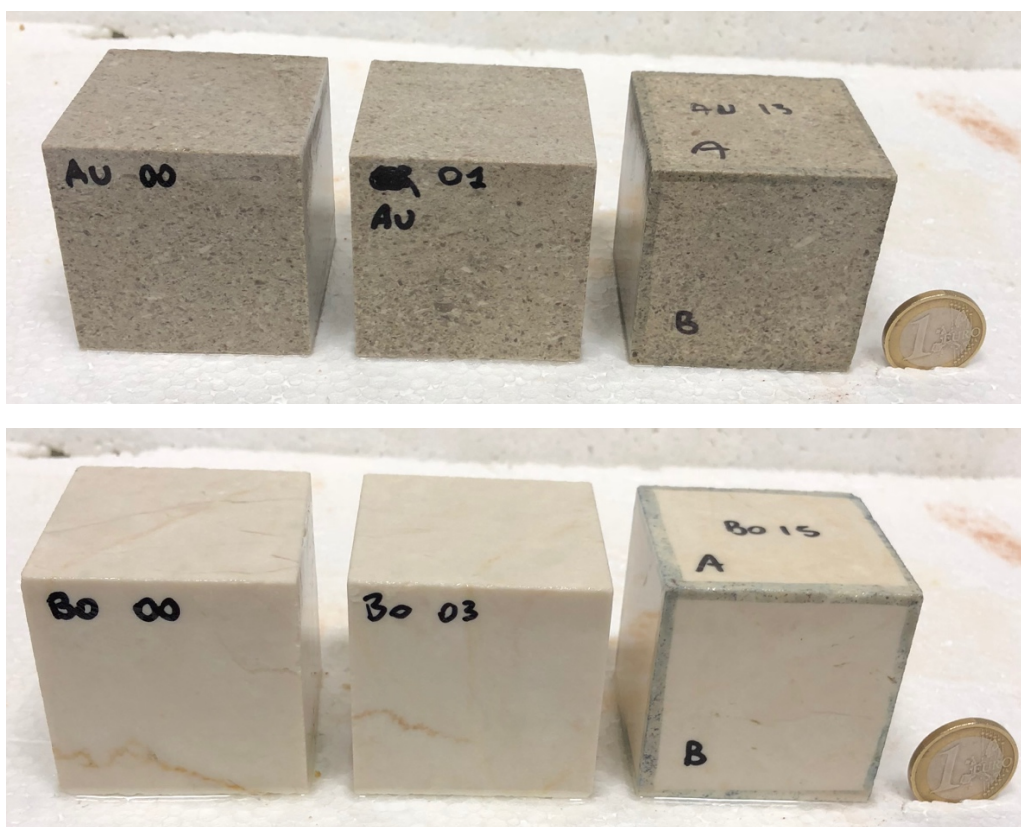


Fig. S1: *(continua)*.

	pesate	velocità ultrasoniche
assorbimento	264	0
compressione	132	0
gelo	3432	2178
sale	1188	1980
totale	5016	4158

Tabella S2: Numero di misure effettuate durante il lavoro di tesi.