

VALUTAZIONE DELL'ALTERAZIONE  
CHIMICO-FISICA DELLE SUPERFICI LAPIDEE

ASSESSMENT OF THE CHEMICAL  
AND PHYSICAL ALTERATION  
OF STONES SURFACES

Mirella Baldan, Guido Biscontin





## 1. Premessa

Nell'autunno del 2007 il Comune di Modena ha deciso di affidare al laboratorio R&C Lab di Altavilla Vicentina il compito di effettuare una campagna diagnostica preliminare per “fotografare” lo stato di conservazione del paramento lapideo esterno della Torre Ghirlandina, questo allo scopo di fornire il maggior numero di informazioni ai progettisti che stavano lavorando alla stesura del progetto di restauro.

Sulla base della relazione tecnica di Borghi del marzo 2006 inerente il rilievo del degrado e sulla base della mappatura che stava portando avanti l'Università degli studi di Modena (vedi pp. 96-117), è stata concordata con la Direzione dei lavori una campagna diagnostica che ha interessato i quattro materiali lapidei più diffusi. Lo scopo di tali analisi è stato quello di caratterizzare, dal punto di vista chimico-fisico-mineralogico, lo stato di degrado dei conci e degli elementi architettonici lapidei e di verificare la presenza sulle superfici esterne, di elementi di degrado imputabili ad agenti esterni e/o a trattamenti manutentivi applicati nei secoli.

## 2. I materiali lapidei

La torre Ghirlandina è stata iniziata probabilmente nel 1099 e costruita fino al quinto piano utilizzando blocchi in pietra di reimpiego di epoca romana appartenenti all'antica *Mutina*; a partire dal 1200 sono stati utilizzati invece blocchi in pietra provenienti dalle cave del Veneto per il completamento dal sesto piano in poi, fino alla cuspide.

Dallo studio del paramento lapideo (vedi pp. 96-117) è emerso che la maggior parte dei blocchi appartengono a quattro diversi litotipi, tre di origine calcarea sedimentaria e uno di origine magmatica effusiva, riferibili alle pietre commercialmente note come: pietra tenera di Vicenza, Rosso Ammonitico, pietra di Aurisina e trachite euganea. In letteratura il degrado di questi materiali lapidei è stato abbondantemente studiato.

Il Rosso Ammonitico è un calcare compatto, a grana fine, con struttura generalmente nodulare. Esistono numerose varietà che si distinguono, a seconda della zona di formazione, soprattutto per il colore dovuto alla presenza degli ossidi di ferro. Nonostante queste differenze, in generale la roccia si presenta molto eterogenea, risultando quindi interessata dall'azione selettiva degli agenti atmosferici, in particolare acqua e gelo, che porta all'erosione delle zone meno compatte, creando una superficie non più liscia, con fossili e noduli di materiale più resistente in rilievo.

## 1. Introduction

In the fall of 2007, the Modena City Council chose to assign the R&C Lab of Altavilla Vicentina the task of performing a preliminary diagnostic campaign to create a snapshot of the state of preservation of the Ghirlandina Tower's external stonework, with the objective of providing more information to the planners who were preparing its restoration project.

Based on Borghi's technical report from March 2006 about the degradation survey and mapping that the University of Modena was performing (see pages 96-117), a diagnostic campaign was coordinated with the DD.LL. on the Tower's four most widely used stone materials. These studies aim to define, from a

chemical, physical and mineralogical perspective, the state of degradation of the stone blocks and stone architectural elements, and to assess factors of degradation on the exterior surface caused by external agents and/or maintenance treatments applied over the centuries.

## 2. Stone materials

Historic documents show that the Ghirlandina Tower was likely started in 1099 and built to the fifth floor reusing Roman-era stone blocks from ancient *Mutina*. Starting in the 13th century, stone blocks were used from the quarries of Veneto to complete the Tower from the sixth floor up to the spire. Studies of the stone skin (see pages 96-117) showed that most of the blocks are

from four different lithotypes, three of sedimentary calcareous origins, and one of effusive, magmatic origins. The commercial names of these stones are: *pietra Tenera di Vicenza*, *Rosso Ammonitico*, *pietra Aurisina* and *trachite Euganea*. The degradation of these stone materials has been widely studied and written about.

*Rosso Ammonitico* is a compact limestone with a fine grain and generally nodular structure. There are many varieties that are distinguished, depending on their area of formation, by the color from iron oxides. These differences aside, the rock is generally very heterogeneous, which makes it subject to the selective action of atmospheric agents, especially water and frost, which lead to the erosion of less compact areas, creating a surface that is no longer smooth, with fossils and nodules of sturdier material in relief.

La pietra di Aurisina è una roccia sedimentaria calcarea (biosparite), particolarmente dura e compatta, dotata di elevata resistenza all'abrasione e agli agenti atmosferici, capace quindi di mantenere intatte le proprie caratteristiche sia in climi freddi che caldo-umidi. I fenomeni di alterazione che possono interessare queste pietre sono l'erosione selettiva da parte degli agenti atmosferici e la formazione di croste superficiali.

La pietra tenera di Vicenza è un calcare organogeno, a grana più o meno fine e struttura eterogenea, formato da materiale clastico e da resti fossili. Data la sua struttura, la roccia risulta alquanto porosa e generalmente, una volta posata, la superficie della pietra subisce un indurimento progressivo dovuto alla parziale cementazione dei pori. In ambiente inquinato avvengono fenomeni di gessificazione, con conseguente disgregazione superficiale e creazione di una nuova struttura vacuolare. Nei calcari caratterizzati da letti argillosi si verificano processi di distacco di scaglie dalla superficie della pietra e, sempre a causa dell'azione dell'acqua, si innesca un'azione di dilavamento differenziato per cui i resti fossili, che sono più resistenti della matrice in cui sono immersi, col tempo tendono a rimanere in rilievo.

La trachite euganea è una roccia ignea effusiva, a struttura porfirica. Nonostante sia una roccia molto resistente, l'azione del gelo e dell'umidità possono provocare la formazione di croste superficiali, che a lungo andare portano alla "desquamazione" del materiale: sono frequenti le alterazioni cromatiche, dovute a fenomeni di ossidazione, che creano le caratteristiche bande giallastre.

### 3. Tecniche e metodologie analitiche

La campagna di prelievo dei campioni si è svolta tra settembre 2007 e aprile 2008. Durante le fasi di prelievo è stata effettuata la documentazione fotografica della zona interessata e il punto di prelievo è stato riportato sui prospetti forniti dall'Università degli studi di Modena. Tutti i campioni prelevati, una volta trasportati in laboratorio, sono stati preliminarmente osservati allo stereomicroscopio Zeiss STEMI SV6 allo scopo di verificare la rappresentatività del materiale prelevato. Svoltata questa operazione i campioni sono stati analizzati con le seguenti tecniche analitiche: allestimento e studio in cross section al microscopio ottico da mineralogia in luce riflessa delle sequenze stratigrafiche, dosaggio dei sali solubili utilizzando cromatografia HPLC, analisi diffrattometrica delle fasi cristalline utilizzando diffrattometro ai raggi X Philips PW 3020, analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) Philips XL20 associato a una apparecchiatura EDAX DX4 per la microanalisi elementare in dispersione di energia (EDS), analisi spettrofotometrica

*pietra Aurisina* is a calcareous sedimentary rock (biosparite) that is particularly hard and compact.

It withstands abrasion and atmospheric agents well, which means it can maintain its characteristics both in cold and wet/humid climates. Alterations that may affect these stones include selective erosion by atmospheric agents and the formation of surface crust.

*Pietra tenera di Vicenza* is an organogenic limestone, with a fairly fine grain, a heterogeneous structure, formed of clastic material and fossil remains. Its structure makes the rock quite porous. Generally, once laid, the stone's surface progressively hardens due to the partial cementation of its pores.

In polluted environments,

gypsification occurs, with resulting surface disaggregation and the formation of a new vacuolar structure.

In limestone with clay matrices, we see the detachment of flakes from the stone's surface.

Also due to the effect of water, an action of differential runoff occurs, which means that the fossil remains that are more resistant than the matrix in which they are immersed tend to stand out in relief with the passage of time.

*Trachite euganea* (trachyte) is an effusive igneous rock with a porphyritic structure. Though it is a high-strength rock, the effect of frost and humidity can cause surface crust to form, which eventually leads to the material's exfoliation. There are often color alterations caused by oxidization, which creates its distinctive yellowish bands.

### 3. Analytical techniques and methods

The campaign for taking samples occurred between September 2007 and April 2008.

During the sampling phases, photographs were taken to document the relevant area and the point of sampling was reported on the elevations provided by the University of Modena. All samples, after being taken to the laboratory, were preliminarily observed under the Zeiss STEMI SV6 stereo-microscope to assess the sampled material's degree of representativity.

After this, the samples were then

analyzed with the following techniques: surface and cross-section study under an optical microscope of minerals in reflected light of the stratigraphic sequences, measure of soluble salts using HPLC chromatography, diffractometric analysis of the crystalline phases using the Philips PW 3020 X-ray diffractometer, analysis under Philips XL20 scanning electron microscope (SEM) combined with an EDAX DX4 device for the elementary microanalysis of energy dispersion (EDS), FT/IR infrared





## 4. Risultati analitici

### 4.1 Degradazione della pietra

Il Rosso Ammonitico. I conci di Rosso Ammonitico appaiono più o meno degradati su tutti i prospetti. Il tipo di degrado osservato corrisponde perlopiù a fenomeni di degradazione differenziale dovuta a dilavamento delle fasi argillose che porta spesso a distacchi di noduli o di fossili. Data la struttura assai disomogenea della pietra, anche il dosaggio dei sali solubili ha evidenziato (vedi tab. 1) che in alcune zone la pietra si presenta alquanto solfatata mentre in altre la solfatazione risulta praticamente trascurabile. Per quanto riguarda invece la porosità della pietra, i tre campioni esaminati rappresentavano le porzioni nodulari e quindi compatte della pietra: in tali campioni non è stata individuata una significativa variazione di porosità (vedi tab. 2).

Fig. 1



## 4. Analytical results

### 4.1 Stone degradation

*Rosso Ammonitico.*

*Rosso Ammonitico* blocks are degraded to varying degrees at all the elevations.

The type of degradation observed mainly corresponds to differential degradation phenomena caused by runoff erosion of the clay layers that often cause nodules or fossils to detach.

Given the stone's fairly non-homogeneous structure,

the measure of soluble salts showed (see Tab. 1) that in some areas the stone appears quite sulfurized, while in others, sulfurization is practically inexistent. As for the stone's porosity, the three examined samples represent the nodular, and therefore compact, portions of the stone. No significant variation in porosity was found in these samples (see Tab. 2).

Fig. 1 Particolare del degrado di un cono di Rosso Ammonitico. Degradation detail of a Rosso Ammonitico block.

Rosso Ammonitico		Dosaggio dei sali solubili		Measure of soluble salts		
I litotipi		specie ioniche ricercate		unità di misura		
The rocks		investigated ionic species		unit of measure		
Rosso Ammonitico prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.)	Conduttività		µS-cm-1	83.4	35.0	
	Conductivity					
Rosso Ammonitico prospetto est eastern elevation (c.a. 40m p.c.)	SO4=		%	3.75	0.37	
	SO4=					
Rosso Ammonitico prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.)	Conduttività		µS-cm-1	42.0	-	
	Conductivity					
Rosso Ammonitico prospetto est eastern elevation (c.a. 40m p.c.)	SO4=		%	0.95	-	
	SO4=					

Tab. 1

Fig. 2



Fig. 2 Zona di prelievo del campione 31, prospetto sud. Area from which sample 31 was taken, southern elevation.

Rosso Ammonitico		Porosimetria a mercurio		Mercury porosimetry		
I litotipi		parametri calcolati		unità di misura		
The rocks		calculated parameters		unit of measure		
Rosso Ammonitico prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.)	Volume totale cumulato		mm <sup>3</sup> /g	8.3	7.6	
	Total combined volume					
Rosso Ammonitico prospetto sud southern elevation (c.a. 130m p.c.)	Raggio medio dei pori		µ	0.005	0.004	
	Average radius of pores					

Tab. 2