

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE
DIPARTIMENTO DI SANITÀ PUBBLICA, EPIDEMIOLOGICA E CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE AMBIENTALI

XII CICLO

***EFFETTO DELLA DEPOSIZIONE
ATMOSFERICA SU MONUMENTI
ED EDIFICI STORICI***

CANDIDATA: DOTT.SSA MARTA PANTANI

COORDINATORE DEL DOTTORATO: PROF. MARCO MASCINI

TUTORI: PROF. LUIGI BRUZZI

DOTT.SSA CRISTINA SABBIONI

Ringrazio:

l'Istituto di Bologna per le Scienze dell'Atmosfera e dell'Oceano del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso il quale è stato svolto in lavoro di tesi;

gli amici e i colleghi dell'Istituto per il loro preziosissimo aiuto e la loro simpatia che ha permesso di effettuare il lavoro in un clima particolarmente piacevole: Annalisa, Carlo, Michele, Nadia, Paola, Paolo, Pino e Raffaella;

i signori Orlando Favoni e Giancarlo Gobbi del Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Terra dell'Università di Ancona per il loro aiuto e i loro consigli nell'effettuare le analisi in laboratorio;

il dottor Bacci, il dottor Picollo, il Signor Radicati dell'IROE-CNR "Nello Carrara" per l'aiuto nell'effettuare le analisi in spettroscopia infrarossa;

la sezione provinciale di Ravenna dell'ARPA, così come la sezione provinciale di Ancona dell'ARPA e il CRAM-ENEL di Milano per i dati atmosferici fornitemi;

il dottor Danilo Manco e gli altri colleghi dell'Università di Scienze Ambientali di Ravenna per gli utili consigli e la disponibilità che hanno sempre mostrato nei miei confronti;

l'ANPA che ha finanziato l'intera borsa di dottorato.

INDICE

INDICE	1
INTRODUZIONE	4
CAPITOLO 1	6
1. Degrado di marmi e calcari	7
1.1. Aree bianche	8
1.2. Aree nere	10
1.3. Aree grigie	15
2. Degrado di rocce ad alta porosità (arenarie, calcareniti...)	16
3. Degrado di graniti	18
4. Altre forme di degrado	18
4.1. Formazione di ossalati	18
4.2. Formazione di efflorescenze	20
5. Problematiche aperte	20
CAPITOLO 2	22
1. Funzioni di danno	22
1.1.1. Modello di Livingstone	24
1.1.2. Modello di Webb	24
1.1.3. Modello di Lipfert	25
1.2. Analisi delle funzioni di danno	26
2. Velocità di deposizione	28

2.1. Misure in camera di simulazione	29
2.2. Prove di esposizione in campo	32
3. Misura della velocità di deposizione in alcuni siti italiani	33
4. Applicazione della funzione di Lipfert a siti italiani	36
4.1. Il sito di Ravenna	36
4.2. Arretramento della superficie nel sito di Ravenna	37
4.3. Confronto tra i siti di Ravenna e Milano	40
4.4. Confronto con i dati sperimentali di letteratura	42
5. Sintesi dei risultati	44
 CAPITOLO 3	 46
1. Campionamento	46
2. Analisi in microscopia	53
2.1. Microscopia ottica	53
2.2. Microscopia elettronica	59
2.2.1. Strumentazione	59
2.2.2. Risultati	59
3. Analisi in diffrattometria a raggi X	69
4. Analisi in spettrofotometria infrarossa	72
5. Analisi termiche	73
6. Analisi in cromatografia ionica	78
6.1. Strumentazione e metodologia analitica	78
6.2. Risultati	79
7. Analisi delle componenti del carbonio	81
7.1. Strumentazione e metodologia analitica	81

7.2. Risultati	82
8. Analisi in spettroscopia al plasma	85
8.1. Strumentazione	85
8.2. Risultati	85
9. Fattori di arricchimento	87
10. Discussione dei risultati	96
CONCLUSIONI	100
BIBLIOGRAFIA	107

INTRODUZIONE

Il patrimonio artistico è un bene primario della società poiché consente di tramandare la propria civiltà sia come testimonianza sia come strumento per ogni ulteriore progresso.

Numerose e di valore inestimabile sono le opere d'arte che le odierne generazioni hanno ereditato dal passato e alcune società contemporanee hanno le conoscenze scientifiche ed i mezzi, economici e tecnologici, necessari per affrontare il problema della loro conservazione. Le cause che ne compromettono la durata sono molto varie, tra queste i crescenti livelli di inquinamento atmosferico giocano un ruolo di primaria importanza.

Lo studio del patrimonio architettonico e monumentale e la conoscenza del suo stato di conservazione da un punto di vista scientifico, allo scopo di fornire un'analisi il più completa e dettagliata possibile dell'opera in esame, richiede sempre più l'apporto di discipline diverse. Lo studio di un'opera lapidea, infatti, si avvale ormai del contributo di metodi d'indagine scientifica che vanno da quelli della fisica a quelli della chimica, geologia e biologia [1]. Questo carattere d'interdisciplinarietà assume un ruolo ancora più evidente poiché spesso i risultati provenienti dall'impiego di una tecnica sono complementari o comunque integrativi rispetto a quelli ottenibili con le altre.

Gli obiettivi di un'indagine scientifica per lo studio di un'opera lapidea sono molteplici: essi comprendono sia la caratterizzazione dei materiali, sia l'identificazione e valutazione dei diversi processi di degrado a cui essa è sottoposta, sia la caratterizzazione dei trattamenti conservativi precedentemente effettuati o da effettuare ed il controllo della loro efficacia nel tempo.

Argomento di questa tesi è lo studio dei processi di degrado delle opere lapidee che, se situate all'aperto, sono continuamente sottoposte a processi di degrado di origine sia naturale sia antropica.

Una problematica attuale affrontata "dal mondo" della ricerca è l'effetto dei multiinquinanti dell'atmosfera urbana nel degrado dei beni culturali. Il presente lavoro di tesi costituisce il primo esempio di studio dell'impatto ambientale dell'atmosfera urbana su una città (Ravenna) attraverso l'analisi del degrado dei monumenti. L'applicazione di numerose tecniche analitiche e la necessità di valutare il danno sui monumenti a partire dai parametri ambientali sono la base del lavoro.

Il lavoro è stato articolato in tre parti principali.

Nella prima parte (capitolo 1) viene esposta una rassegna bibliografica sullo stato attuale della conoscenza dei meccanismi di degrado su manufatti in pietra situati all'aperto. L'argomento è trattato con particolare attenzione alle problematiche inerenti il degrado delle pietre carbonatiche, mettendo in evidenza (§ 5) quali sono le principali problematiche aperte.

Nella seconda parte (capitolo 2), allo scopo di calcolare l'arretramento di una superficie lapidea esposta al dilavamento da parte dell'acqua piovana, viene riportata l'applicazione di una funzione di danno al sito di Ravenna utilizzando 20 anni di dati forniti dalle reti di monitoraggio ambientale. Per una corretta applicazione della funzione di danno sono stati inoltre utilizzati i dati forniti dall'esposizione di provini in campo (§ 3). L'arretramento della superficie in Ravenna è stato calcolato e confrontato con l'arretramento in Milano, città con livelli di inquinamento molto elevati (§ 4).

Nella terza parte (capitolo 3) sono infine illustrati i risultati di un campionamento effettuato sulle superfici degradate e sui materiali originali di alcuni monumenti ed edifici storici situati in diverse zone del centro di Ravenna. I campioni sono analizzati allo scopo di definire le caratteristiche: morfologiche con microscopia ottica in sezione sottile (§ 2.1) ed elettronica a scansione (§ 2.2); strutturali (principali specie presenti) con diffrattometria a raggi X (§ 3), spettroscopia infrarossa (§ 4) e analisi termiche ponderali e differenziali (§ 5); chimiche, mediante cromatografia ionica (§ 6), e quantificazione elementare mediante spettroscopia al plasma (§ 0), analizzatore CHNSO (§ 7). I dati sono stati elaborati al fine di identificare le principali componenti dell'inquinamento urbano che concorrono alla formazione delle croste nere (§ 9 e 10).

CAPITOLO 1

Molti tra i monumenti di maggior interesse archeologico, storico, artistico e culturale sono realizzati in pietra. Le pietre utilizzate dall'uomo per la realizzazione di monumenti ed edifici storici sono relativamente poche rispetto alle varietà esistenti poiché vengono preferiti materiali comuni, presenti in affioramenti estesi e superficiali, con una buona omogeneità chimica e fisica in modo da non presentare disomogeneità estetiche e costruttive tra differenti conci, blocchi o lastre. Inoltre i materiali debbono essere lavorabili, resistenti al degrado e, spesso, reperibili nelle vicinanze del cantiere.

Un'opera d'arte viene caratterizzata dalle decorazioni presenti in uno spessore superficiale al massimo di alcuni centimetri, quindi il degrado della pietra di un monumento non ha la stessa scala spaziale e temporale del degrado di una pietra da un punto di vista geologico, tenendo inoltre conto che i monumenti più antichi risalgono a qualche migliaio di anni contro le decine di milioni di anni delle scale geologiche.

Il degrado di un'opera dipende dall'azione sinergica di più cause praticamente che possono venire suddivise in tre gruppi: intrinseche, estrinseche ed imposte dall'uomo.

Le cause intrinseche sono la composizione chimica e mineralogica, le proprietà petrografiche come la tessitura, la struttura e la granulometria e le proprietà fisiche come la porosità, la permeabilità, la densità, la durezza, la diffusività termica, la resistenza alla compressione semplice, alla flessione, agli urti, all'usura, ecc..

Tra le cause estrinseche alle pietre vengono considerati il clima e il microclima, compresa l'orientazione dell'edificio rispetto ai punti cardinali, l'esposizione alla pioggia e al vento, l'inquinamento atmosferico, le vibrazioni e altri stress ambientali.

Le cause imposte dall'uomo sono ciò che caratterizza l'opera d'arte rispetto alla pietra e assumono un ruolo fondamentale nel definire l'interazione fra l'ambiente e l'oggetto. Tra questi di fondamentale importanza sono la forma, la geometria delle superfici, i trattamenti superficiali come martellate, spuntate, levigature, lucidature e restauri subiti.

Fra le cause di degrado vanno inoltre considerati il danno dovuto alla fruizione dell'opera e agli atti vandalici.

Numerosi studi sono stati effettuati su monumenti e costruzioni storiche allo scopo di identificare le differenti tipologie di degrado, tra cui la composizione e l'origine delle

croste. In questo capitolo viene riportata una review degli studi effettuati sul degrado dei materiali lapidei a causa dell'inquinamento atmosferico

Le pietre, per lo studio del degrado, sono classificate in base alla composizione chimica ed alla porosità secondo le seguenti categorie [2] che sono state rispettate anche nella preparazione della review: marmi e calcari (§ 1), pietre con alta porosità come arenarie e calcareniti (§ 2), graniti (§ 3). Le altre forme di degrado sono riportate nel § 4.

Degrado di marmi e calcari

I marmi e i calcari sono rocce a bassa porosità, composte di carbonato di calcio (o più raramente di Ca e Mg). Queste pietre sono quelle maggiormente studiate poiché, per la loro omogeneità di composizione chimica e la loro bassa porosità, i fenomeni di interazione atmosfera–materiale sono semplificati rispetto a pietre disomogenee e a porosità maggiore. Le pietre carbonatiche sono inoltre state largamente impiegate in opere culturalmente importanti sin dai tempi più remoti.



Figura 1. Particolare architettonico in marmo: sono ben visibili le tipologie di danno definite come aree nere e bianche

Le tipologie di degrado osservate sui monumenti realizzati in marmo o calcare (Figura 1) sono classificate secondo le modalità di interazione delle superfici con l'acqua piovana. Le aree bianche vengono osservate dove prevale il dilavamento dell'acqua piovana, producendo la dissoluzione della roccia carbonatica in modo tale da evidenziare il colore originale della roccia. Le aree nere sono caratteristiche di quelle zone bagnate dall'acqua piovana ma protette dal dilavamento. Queste sono le aree di

accumulo sia della deposizione atmosferica sia dei prodotti delle reazioni che avvengono tra la pietra e il gas o l'aerosol atmosferico. La protezione dal dilavamento favorisce la deposizione di gesso e la conseguente formazione di croste, che sono nere a causa del particolato che viene inglobato durante il loro accrescimento. La nebbia e l'umidità relativa sono insufficienti a far reagire le deposizioni atmosferiche e a dissolvere la calcite [3], come si può osservare nelle zone completamente protette dall'acqua piovana, denominate aree grigie.

Altre forme di degrado delle superfici sono la solubilizzazione di sali presenti sulla superficie e la loro diffusione all'interno del materiale (§ 4.2) con una successiva formazione di efflorescenze in seguito a ricristallizzazione [4] e lo sviluppo di biodeteriogeni sulla superficie dell'opera. Queste forme di degrado sono di origine naturale e in questo lavoro sono trattate quando interagiscono con il degrado di origine antropica.

Aree bianche

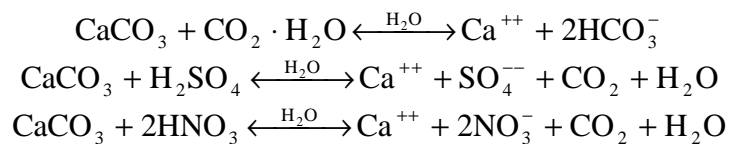
Sono convenzionalmente definite aree bianche le zone delle superfici esterne dei monumenti in marmo o calcare che appaiono bianche ad un esame visivo. L'osservazione di pareti di edifici e di statue ha permesso di correlare la presenza delle aree bianche con la geometria delle superfici e con la loro esposizione agli agenti atmosferici, in particolare alla pioggia, non tanto in quanto battente, ma in quanto ruscellante sulla superficie. Si presentano come chiazze o colate bianche spesso contigue ad aree nere (Figura 1). Le aree bianche sono quindi tutte e sole quelle zone sottoposte ad intenso dilavamento da parte dell'acqua piovana ruscellante. La superficie carbonatica risulta corrosa e assottigliata, in alcuni casi è ben visibile un sottile strato di calcite finissima di neoformazione, in qualche caso vi sono anche tracce di gesso. Oltre all'azione meccanica del dilavamento, la superficie è sottoposta anche all'attacco acido che aumenta la dissoluzione del carbonato di calcio.

Il fenomeno di dissoluzione della roccia è legato alla presenza di acqua piovana ruscellante in grado di formare un flusso di acqua sufficiente a portare in soluzione il carbonato di calcio, ad attivare il deposito secco e ad asportare la maggior parte dei prodotti in soluzione. Viceversa la semplice condensazione di vapor d'acqua sulla superficie di una roccia carbonatica non determina in genere alcun processo di trasformazione della roccia stessa, come verrà meglio precisato parlando delle aree grigie (§ 1.3).

La calcite e la dolomite risultano facilmente attaccabili da una soluzione acquosa con pH 5 a 25 °C, infatti da Chou *et alii* [5] risulta che 1 mm di dolomite si dissolve in 1.75 anni e 1 mm di calcite si dissolve in 0.6 anni, contro le migliaia/milioni di anni della stessa quantità di cristalli di silicio.

La solubilità del carbonato di calcio dipende dal pH del solvente, che nel caso in esame è l'acqua piovana. Nel valutare la dissoluzione del carbonato di calcio è essenziale considerare il sistema di aggregazione delle rocce e la mineralogia delle rocce stesse. La porosità dei minerali è particolarmente importante perché regola l'accesso dell'acqua nella roccia. Oltre alla porosità totale, volume percentuale di pori aperti nella roccia, è necessario conoscere anche la geometria e la distribuzione dimensionale dei pori, che influenzano in modo determinante i cicli di evaporazione e condensazione dell'acqua nella roccia.

Le deposizioni acide sui marmi e i calcari causano l'attacco acido alle superfici carbonatiche. L'incremento del biossido di zolfo in atmosfera, degli ossidi di azoto e delle particelle di origine antropica sono considerate le principali cause dell'incremento dell'attacco acido. Le reazioni di attacco del carbonato di calcio da parte di una soluzione acquosa acidificata da acidi che si formano in atmosfera o sulle superfici sono:



Il film di soluzione presente sulla parete per effetto del dilavamento dovuto all'acqua piovana ruscellante risulta in genere sottosaturo di CaCO_3 . Il carbonato di calcio viene rimosso dalla parete attraverso un processo di dissoluzione che continua nel tempo in funzione delle condizioni dinamiche dell'acqua che scorre sulla parete. L'evaporazione del velo di acqua che permane in queste aree porta alla precipitazione di calcite neogenica.

L'intenso dilavamento a cui sono soggette queste zone non permette l'accumulo del particolato atmosferico che ha un ruolo importante nel fenomeno di solfatazione delle superfici carbonatiche (§ 1.2).

E' opportuno sottolineare l'importanza della deposizione secca di aerosol, che avviene sulle superfici fra una precipitazione e la successiva, nei processi di alterazione

dei materiali. L'acqua di precipitazione può disciogliere sostanze acide, dovute alla deposizione atmosferica sulle superfici, e ridurre ulteriormente il proprio pH. La reazione della soluzione acquosa con il CaCO_3 porta ad un immediato aumento del pH quando il carbonato di calcio entra in soluzione. La neutralizzazione per reazione superficiale è quella che causa il danno al materiale. Da questo punto di vista sono molto più efficaci le piogge poco intense in grado di attivare il deposito secco e di mantenere a lungo sulla superficie la soluzione aggressiva, che gli acquazzoni in grado semplicemente di dilavare la superficie. L'azione delle piogge molto intense è inoltre dovuta non solo alle sue caratteristiche chimiche ma anche all'azione meccanica che avviene sulla superficie.

Aree nere

Le aree nere, così chiamate perché appaiono di colore nero, sono formate da uno strato superficiale di degrado, di spessore variabile a seconda dei materiali, a volte in rilievo rispetto alla superficie originaria del monumento. Le aree nere sono zone sufficientemente esposte agli agenti atmosferici da poter venire periodicamente in contatto con acqua (pioggia, schizzi, ecc.), che attiva il deposito secco ma protette da un intenso dilavamento delle acque piovane. Sono quindi maggiormente interessate le nicchie poco profonde, zone sottostanti fregi e pieghe, sottosquadri e zone confinanti con le linee di drenaggio delle acque di scorrimento. Lo schema di formazione delle croste nere è riportato in Figura 2.

Le croste nere, individuate sui monumenti in pietra, sono composte principalmente da microcristalli di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con uno spessore che può variare da pochi μm ad alcuni mm e da numerose particelle nere, inglobate nello strato stesso e responsabili del colore di queste aree. La maggior parte della letteratura mette in evidenza queste componenti sulla base di analisi in microscopia ottica, microscopia elettronica e diffrattometria a raggi X [6, 7, 8 e 9].

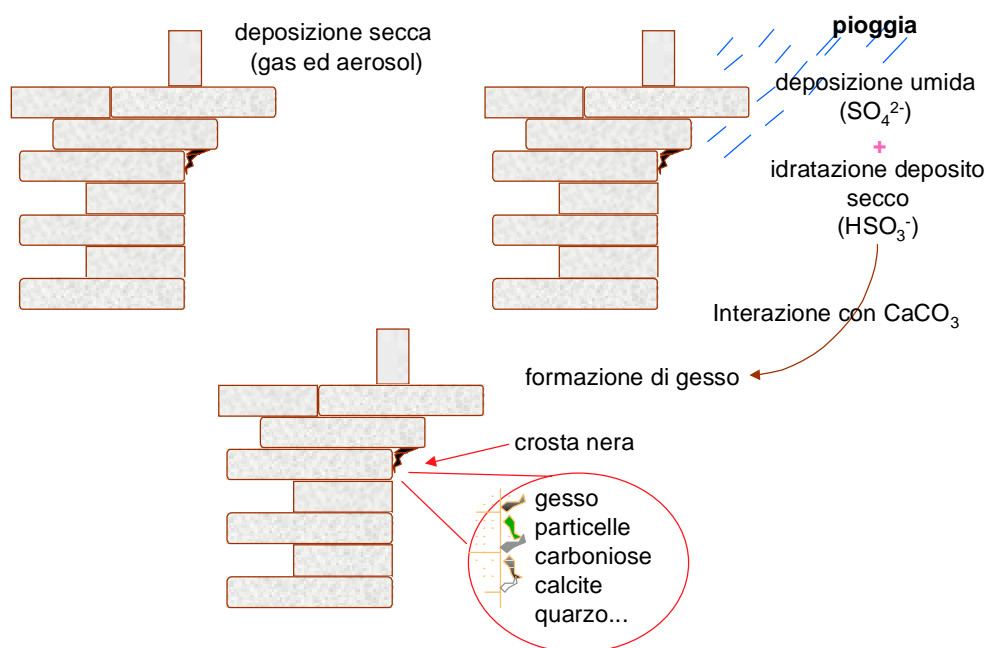


Figura 2. Schema di formazione delle croste nere nelle zone bagnate dalla pioggia ma protette dal dilavamento.

Il gesso è generalmente presente in strutture cristalline di tipo laminare, aciculare o globulare a seconda della velocità di accrescimento dei cristalli [10, 11]. L'esame microscopico all'interfaccia roccia-gesso rivela che il gesso cresce in maniera irregolare, incuneandosi lungo le linee di frattura o nei macropori della roccia e inglobando a volte frammenti della roccia stessa, ciò indica come lo strato di gesso si sia formato per solfatazione della pietra calcarea sottostante.

In letteratura sono riportati pochi dati quantitativi sulle concentrazioni delle principali componenti delle croste nere che sono riassunti in Tabella 1. La percentuale dello ione solfato è generalmente superiore al 30%, mentre componenti come i nitrati e i cloruri sono inferiori all'1%.

Tabella 1. Concentrazione ionica nelle croste nere.

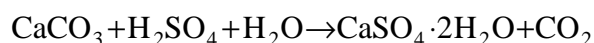
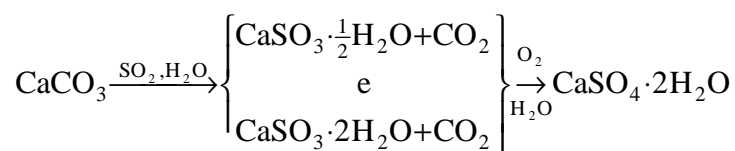
	[12]	[13]	[29]	[14]	[15]
SO_4^{2-}	41.3	43.7 - 69.7	31.5 - 48.5 (*)	31 - 40 (+)	39.4 - 60.8
NO_3^-	0.17	0.01 - 0.25	—	0 - 0.5 (+)	0 - 1.36
Cl^-	0.05	0.07 - 0.52	0.02 - 0.7	0.1 - 0.9 (+)	0.13 - 0.76

(*) Calcolato dalla concentrazione di gesso. (+) Sono riportati solo i dati di croste nere.

Il processo di solfatazione, cioè la trasformazione del CaCO_3 in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avviene principalmente attraverso due meccanismi [16, 17, 18]:

- deposizione secca di SO_2 che reagisce con l'acqua e il carbonato di calcio con conseguente idratazione e formazione di un composto intermedio, ipotizzato come solfito di calcio emidrato o biidrato; il solfito viene ossidato in solfato sulla superficie del monumento stesso;
- H_2SO_4 deposita direttamente sulla superficie della pietra e attacca il carbonato portando alla formazione di una crosta di gesso.

Il processo di solfatazione può quindi avvenire secondo le seguenti reazioni:



Per meglio capire il peso della prima reazione Roeckens *et alii* [16] hanno misurato la concentrazione dei solfiti e dei solfati su due palazzi storici in Belgio usando la cromatografia ionica e la spettrofotometria. La media del rapporto $\text{SO}_3^{=}/\text{SO}_4^{=}$ è 0.73. Anche l'analisi quantitativa dei solfiti messa a punto da Gobbi *et alii* [17] mette in evidenza come il solfito sia un prodotto intermedio nel meccanismo di interazione fra SO_2 e roccia carbonatica.

Recenti misure effettuate nel centro e nei sobborghi di Antwerp (Belgio) [14], hanno confrontato la quantità di ^{34}S e di ^{32}S all'interno delle croste e hanno evidenziato che: (a) la principale fonte di zolfo utile per la formazione di gesso è quello derivante dall'atmosfera, (b) il contributo dovuto alla deposizione di SO_2 è 5% prevalente rispetto al contributo del solfato. Le variazioni relative dei due isotopi nella crosta infatti seguono le variazioni degli isotopi nel biossido di zolfo presente nell'atmosfera dei luoghi campionati.

Oltre il gesso, la crosta nera contiene una miriade di particelle nere che appaiono sferiche, porose o lisce. Queste particelle sono dovute alla combustione di olio e di carbone da impianti di riscaldamento domestico e da centrali di potenza [19], alla

emissione dei veicoli [20], e alla combustione di biomassa [21]. La morfologia e la composizione elementare di queste particelle mette in evidenza come generalmente possono essere classificate in tre categorie: particolato carbonioso poroso, particelle lisce alluminosilatiche e particelle metalliche composte principalmente da ferro [22, 23, 24].

Le particelle carboniose sono state studiate nei processi di degrado dei monumenti perché sono responsabili della colorazione nera delle croste e sono ipotizzate coinvolte nella formazione delle croste nere in quanto [25]:

- contengono alti tenori di zolfo, sono quindi in grado di fornire S alla roccia per la formazione di gesso;
- contengono ioni metallici che hanno la capacità di catalizzare numerose reazioni chimiche e in particolare l'ossidazione da S(IV) a S(VI);
- la matrice carboniosa di cui sono costituite ha una elevata superficie specifica che le rende buoni catalizzatori.

Il carbonio presente nelle patine di alterazione, oltre le particelle carboniose, può avere altre origini. Il carbonio totale (C_t) viene distinto in due frazioni fondamentali:

$$C_t = C_c + C_{nc}$$

dove C_c è il carbonio carbonatico derivante quasi esclusivamente dal carbonato presente nel materiale sottostante (pietre o malte), poiché il contributo del carbonato legato alla deposizione di aerosol è trascurabile [26] e C_{nc} è il carbonio non carbonatico che è a sua volta costituito da carbonio elementare (C_e) e da carbonio organico (C_o):

$$C_{nc} = C_e + C_o.$$

Il carbonio elementare è quasi esclusivamente prodotto da processi di combustione, e rappresenta quindi un ottimo tracciante dell'aerosol da combustione presente sulla superficie dei monumenti o inglobato entro gli strati di degrado.

Il carbonio organico invece può essere sia di origine antropica che biologica. I processi che portano alla sua formazione sono i seguenti:

- deposizione e accumulo di particelle atmosferiche, contenenti carbonio elementare e organico, e di gas, prodotti sia da processi primari di combustione,

dovuti ad incompleta combustione di combustibili fossili, sia da processi secondari, formati in seguito all'ossidazione fotochimica di composti olefinici [27, 28];

→ weathering biologico dovuto all'azione, sulle superfici architettoniche, di microrganismi quali funghi e licheni. L'ossalato di calcio mono e biidrato (i.e. whewellite e weddellite) è stato individuato come uno dei suoi principali prodotti [29, 30].

→ residuo di trattamenti eseguiti sulla pietra con sostanze organiche, quali oli, proteine e cere, utilizzati in passato come protettivi in interventi di manutenzione e di restauro [31].

La semplice misurazione del carbonio totale negli strati di degrado risulta pertanto essere insufficiente a caratterizzare il carbonio di origine atmosferica e la misura del carbonio non carbonatico, la discriminazione in carbonio elementare ed organico e la caratterizzazione della frazione organica sono quindi essenziali per una completa identificazione dei principali componenti che costituiscono le patine di degrado degli edifici storici e dei monumenti.

Tabella 2. Concentrazioni medie (ppm) di metalli pesanti misurate nelle croste nere di monumenti in diversi siti urbani

	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
<i>Marmi e calcari</i>							
Milano [32]	72	236	18796	13	50	258	883
Venezia [32]	29	58	3779	38	11	59	123
Roma [32]	44	133	8061	22	195	118	532
Bologna [32]	58	113	14090	<10	49	177	427
Eleusis [14]	20	200	9000	40	40	300	300
<i>Arenarie e calcareniti</i>							
Brussels [33]	186	120	16116	13	105	873	516
Bologna [48]	34	152	653	12	20	48	160
Granada [34]	18		1655	13	12	40	40

L'ossalato di calcio è fra i composti organici più segnalati in letteratura nelle croste nere, in alcuni casi può formare anche patine di colore giallo o giallobruno e la sua formazione è trattata nel § 4.1.

Le concentrazioni medie di metalli misurati nelle croste nere campionate su monumenti in marmo o calcare in varie città del bacino del Mediterraneo sono riportate nella Tabella 2. In tutti i siti campionati il ferro è il metallo più abbondante e la concentrazione dei rimanenti metalli è inferiore e omogenea tra i vari siti, questo indica che la formazione delle croste nere ha origini comuni.

I fattori di arricchimento di vari elementi rispetto alla roccia carbonatica sono stati calcolati allo scopo di individuare gli elementi dovuti alla deposizione di aerosol atmosferico sulla superficie della pietra:

$$EF_{carb.}(x) = \frac{\left(\frac{[x]}{[Ti]} \right)_{crosta\ nera}}{\left(\frac{[x]}{[Ti]} \right)_{roccia\ carb.}}$$

dove [x] è la concentrazione dell'elemento investigato e [Ti] quella del titanio, elemento utilizzato come riferimento nella crosta nera e nel substrato. I fattori di arricchimento di alcuni elementi, utilizzando la composizione media delle rocce carbonatiche riportata da Mason [35], sono stati valutati solo da Sabbioni e Zappia [32] e da Torfs e Van Grieken [14].

Aree grigie

Le aree grigie, all'analisi microscopica ottica, appaiono come un sottile strato di particelle parzialmente aggregate fra loro, incoerente con la roccia sottostante. Il particolato è di chiara origine atmosferica: soil dust e componenti della deposizione secca. Le aree grigie sono caratteristiche delle zone protette dalla pioggia, come nicchie profonde, portici, volte, sottotetti. La principale caratteristica di questa tipologia è rappresentata dal fatto che la superficie della roccia sottostante è intatta.

La maggior parte delle particelle presenti nelle aree grigie ha due origini distinte:

- particelle sollevate dal suolo o dalle zone immediatamente circostanti il monumento (strade, altri palazzi ecc.); sono particelle principalmente costituite da quarzo, feldspati, minerali micaceo-argillosi, calcite e raramente dolomite;
- particelle dovute all'inquinamento industriale ed urbano, con particolare riguardo alle emissioni caratteristiche dei processi di combustione; sono particelle

principalmente di forma sferica, formate da una matrice carboniosa amorfa, spesso ad alta porosità.

La mancanza nelle aree grigie di un'aggressione acida alla superficie della pietra, presente invece nelle aree che entrano in contatto con l'acqua piovana, implica che l'acqua fornita al deposito dall'umidità atmosferica non è sufficiente ad innescare i processi di degrado. Poiché il deposito contiene tutti i precursori acidi, se viene occasionalmente bagnato, si attiva e innesca la solfatazione; è quindi possibile trovare in aree protette dalla pioggia punti con degrado simile a quello delle aree nere.

Degrado di rocce ad alta porosità (arenarie, calcareniti...)

Per le rocce ad alta porosità (Figura 3) non si riscontrano le tipologie di degrado individuate su marmi e calcari, quali le aree nere, bianche e grigie, poiché l'annerimento delle superfici è diffuso per tutto il monumento.

Le particelle carboniose, una volta catturate dalla superficie, non vengono rimosse né dalla turbolenza dell'aria, né dall'acqua ruscellante. Come l'annerimento anche la solfatazione è diffusa ed indipendente sia dal modo in cui l'acqua piovana bagna la superficie, sia dalla geometria della superficie stessa. La ridotta durabilità di queste rocce è dovuta a una caratteristica intrinseca della pietra: l'alta porosità.

Le principali cause del degrado per questi materiali sono:

- la formazione di strati degradati composti principalmente di gesso. Il processo è dovuto alla solfatazione delle componenti carbonatiche ad opera degli agenti atmosferici, con la formazione di una patina di gesso inglobante particelle carboniose e soil dust [36, 37, 38]. La velocità con cui si forma il gesso è regolata dalla porosità del materiale originale [39];
- la dissoluzione e trasporto di sali solubili dall'acqua circolante nella pietra [40, 41, 42]; la ricristallizzazione di questi sali produce stress meccanici che possono disaggregare il materiale [10];
- la formazione di patine di ossalato di calcio [43] identificati come whewellite e weddellite. Queste patine di alterazione sono originate dall'azione di microrganismi, come funghi o alghe, sulla superficie della pietra [44, 45];
- l'erosione meccanica della sabbia o del sale marino trasportato dal vento [46]. Questo tipo di danno produce la decoesione dei grani [47].

Solo i primi due meccanismi sono dovuti all'effetto dell'inquinamento atmosferico, il terzo è ancora oggetto di discussione e il quarto è un tipico effetto del dilavamento naturale.



Figura 3. Tipologia di degrado caratteristica delle calcareniti (Bo)

Come riportato in Figura 4 le arenarie e le calcareniti presentano due strati di degrado che possono essere descritti dalla superficie verso la roccia inalterata:

- un sottile strato (A) di pochi millimetri di spessore alla superficie con una composizione simile alle croste nere analizzate per marmi e calcari;
- uno strato (B) arenizzato, dell'ordine di un centimetro, dove la dissoluzione della matrice carbonatica avviene ad opera della deposizione acida atmosferica con una procedura di decoesione dei grani di calcite;
- la roccia inalterata (C).

Il distacco dello strato A provoca la completa perdita anche dello strato B ed espone la pietra sottostante ad un nuovo ciclo di degrado [48].

La patina nera aumenta gli stress fisici a causa dell'incremento dell'assorbimento della radiazione solare incidente. Come conseguenza le patine annerite aumentano i cicli caldo-freddo, bagnato-asciutto e l'espansione termica; i cicli di idratazione-

deidratazione del gesso aumentano lo stress producendo il distacco dello strato A della pietra [49].

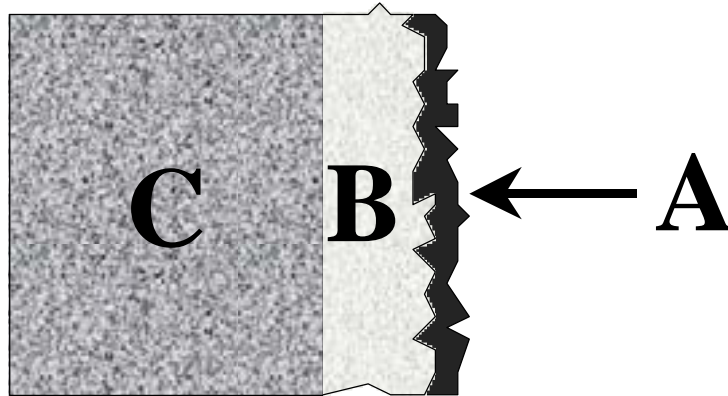


Figura 4. Schema del degrado di pietre ad alta porosità: si evidenzia uno strato superficiale (A), uno strato decoeso (B) e la roccia inalterata (C).

Degrado di graniti

Le rocce granitiche a causa delle loro buone proprietà meccaniche e di durabilità sono le meno studiate fra i costituenti dei monumenti lapidei [50].

I graniti hanno due principali tipologie di degrado di diversa composizione ed origine:

- una crosta di gesso formatasi principalmente a causa della deposizione di inquinanti atmosferici;
- uno strato di argille carbonatiche, componenti originari della roccia, viene considerato come uno strato dilavato, parte della naturale evoluzione del granito [51, 52].

Altre forme di degrado

Formazione di ossalati

Sui monumenti calcarei (specie marmi e superfici levigate) si riscontra spesso una sottile patina di colore variabile dal giallo, giallo bruno fino al marrone che non è assolutamente assimilabile alle altre alterazioni. Questa patina si forma anche sugli affioramenti naturali.

L'analisi chimico mineralogica ha rivelato che la patina è costituita da ossalati di calcio [43].

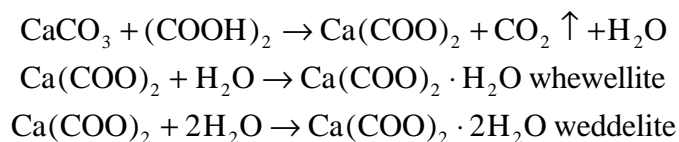
L'ossalato di calcio può essere monoidrato e biidrato: whewellite $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e weddellite $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rispettivamente. La sua formazione è ancora oggi oggetto di discussione e al momento i dati sono insufficienti ad escludere qualsiasi ipotesi suggerita, eccetto che in singoli monumenti presi in esame.

L'origine può quindi essere dovuta all'azione di microrganismi, come funghi, alghe e licheni sulla superficie della pietra [44, 45], a residui di trattamenti effettuati sul materiale, o alla deposizione di aerosol atmosferico [53].



Figura 5. Patina di ossalato sull'arco Traiano.

Le reazioni di attacco della superficie carbonatica da parte dell'acido ossalico con precipitazione di ossalato di calcio sono:



Se è uniforme e compatta la patina di ossalato, sottilissima, può proteggere il monumento in quanto è meno solubile del carbonato. Queste patine sono molto frequenti sui monumenti romani ed è quindi stata avanzata l'ipotesi che i romani operassero in modo da facilitare la loro formazione. Sulle patine di ossalato sono stati ritrovati il particolato atmosferico attuale (soil dust, particelle carboniose ed altre specie

inquinanti) e i cristalli di gesso che indicano che la solfatazione è successiva alla formazione di ossalato e tuttora in corso. La patina di ossalato è “la memoria storica” del monumento poiché gli attuali livelli di inquinamento spesso inibiscono la colonizzazione di microrganismi.

Formazione di efflorescenze

L'acqua circolante nei pori dei materiali lapidei scioglie e trasporta tutti i sali solubili con cui viene in contatto. I sali possono precipitare sia nel materiale che sulla sua superficie, nel secondo caso i sali precipitati prendono il nome di efflorescenza [54]. I sali hanno diverse provenienze: dal suolo, dal materiale, e dall'aerosol depositato in superficie.

I sali principalmente coinvolti sono il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), prodotto dalla solfatazione del carbonato, il cloruro di sodio (NaCl), abbondante nello spray marino e usato come decongelante nelle pavimentazioni, il solfato di sodio (Na_2SO_4), prodotto dalla reazione del cloruro di sodio e dell'acido solforico ambientale, vari sali complessi tra i quali predomina il $\text{Na}_2(\text{CaSO}_4)_2$, prodotto dalla reazione fra cloruro di sodio e gesso.

Le efflorescenze provocano evidenti danni estetici causando decolorazione e macchie sulle superfici. Più dannose sono le riprecipitazioni all'interno dei materiali, poiché i cicli di evaporazione e condensazione causano successive cristallizzazioni dei sali, che generano tensioni meccaniche interne e portano allo sgretolamento del materiale. Particolarmente dannosi sono i sali fortemente idrati come la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e la epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Problematiche aperte

L'esame della letteratura mette in evidenza varie problematiche ancora aperte nello studio dei meccanismi di degrado dei materiali lapidei.

Il principale problema riscontrato è che nei numerosi lavori pubblicati negli ultimi 30 anni, i dati quantitativi disponibili sono estremamente limitati. L'assenza di studi organici sui materiali, sui meccanismi di degrado e sui siti campionati impedisce una visione completa delle problematiche aperte e la possibilità di fornire direttive precise agli operatori nel campo dei beni culturali.

Nella formazione delle croste nere, il primo argomento oggetto di studio riguarda il meccanismo di solfatazione della roccia carbonatica, se avvenga cioè per deposizione secca di SO_2 e successiva ossidazione alla superficie del monumento o se invece deposita direttamente solfato, associato a idrometeore o aerosol, e reagisce direttamente con il materiale carbonatico. Nel primo caso assumono ovviamente particolare importanza i catalizzatori alla superficie del monumento provenienti dal materiale o dall'aerosol di deposizione atmosferica.

Le particelle carboniose sono state ampiamente segnalate in letteratura essere sempre associate al gesso, non esistono però dati riguardanti la misura del carbonio negli strati di degrado. La problematica del carbonio e la sua quantificazione in carbonio elementare, carbonio organico e carbonio carbonatico è un ulteriore aspetto che richiede di essere affrontato.

I metalli pesanti, per i quali i dati di letteratura sono estremamente scarsi, la loro quantificazione e origine sono una ulteriore problematica aperta per l'identificazione delle sorgenti antropiche che maggiormente contribuiscono alla formazione delle croste nere.

CAPITOLO 2

La parte iniziale di questo capitolo (§ 1) descrive le funzioni di danno, cioè quelle funzioni che calcolano l'arretramento di una superficie composta principalmente di carbonato di calcio, evidenziandone i vantaggi e i limiti. La funzione di Lipfert è la più appropriata per la valutazione del degrado e del peso relativo giocato dalla deposizione umida e secca nei processi di danno.

La funzione di Lipfert viene indicata anche nella Carta del Rischio del Patrimonio Culturale (Carta della Pericolosità Ambiente - Aria [55]) come quella da utilizzare nella valutazione del degrado dei monumenti in pietra. Per una più corretta applicazione della funzione di Lipfert è stato fatto uno studio specifico sulla velocità di deposizione (§ 2). La misura della velocità di deposizione è stata effettuata in tre siti italiani di diversa tipologia, le misure si riferiscono all'esposizione di provini per un anno (§ 3).

Infine (§ 4) viene riportata l'applicazione della funzione di Lipfert a siti urbani italiani. In particolare per valutare l'arretramento della superficie nel sito di Ravenna sono stati utilizzati circa 20 anni di dati meteorologici e di inquinanti atmosferici. I risultati ottenuti nel sito di Ravenna sono stati confrontati con quelli ottenuti a Milano.

Funzioni di danno

La superficie di un monumento in pietra subisce un arretramento dovuto principalmente a processi fisici e chimici. I processi fisici l'abrasione, l'erosione, le scrostature o le fratture: sono processi che avvengono con meccanismi difficili da modellare e nel caso di pietre a bassa porosità non rappresentano la causa principale della perdita di materiale. I processi chimici sono quelli in cui avviene la dissoluzione da parte dell'acqua dei sali costituenti la pietra.

Le funzioni di danno sono state studiate per fornire una relazione quantitativa fra alcuni fattori ambientali e il danno causato su un recettore. Per i materiali una funzione di danno viene quindi definita come la relazione matematica tra la velocità con cui avviene il degrado del materiale stesso e alcuni parametri atmosferici che concorrono al degrado.

Al fine di parametrizzare in maniera completa il degrado, una funzione di danno coinvolge numerose variabili, delle quali deve essere nota la relazione analitica o

numerica; per i materiali da costruzione tali relazioni spesso sono dimostrate ma non quantificate.

Le funzioni di danno hanno tre differenti applicazioni. Dal punto di vista scientifico consentono di esprimere quantitativamente la relazione esistente fra le variabili fisiche e chimiche e il danno. Per i conservatori il bisogno è la valutazione del danno subito da un monumento o da una statua, dato un certo livello di inquinamento atmosferico; questa conoscenza è alla base della decisione sul tipo di intervento da intraprendere per la conservazione (per esempio: trattare, non intervenire, posizionare se possibile all'interno). Infine per i legislatori è necessario sapere come i cambiamenti dei livelli di inquinamento atmosferico influenzano lo stato del patrimonio artistico, in modo da poter eventualmente intervenire con normative specifiche.

Le funzioni di danno riportate in letteratura sono riferite a modelli di degrado e sono in grado di valutare il danno limitatamente alle aree bianche (capitolo 1, § 1.1); la grandezza che viene misurata è l'arretramento della superficie, espressa in μm , oppure la quantità di materiale perduto, espressa come concentrazione dello ione calcio (g.ione/l).

I modelli proposti si riferiscono alle pietre calcaree a bassa porosità, materiali il cui degrado è più semplice da parametrizzare. La perdita di materiale viene calcolata in funzione della dissoluzione chimica del carbonato di calcio causata dalla deposizione secca ed umida. Le reazioni coinvolte nel calcolo della perdita di materiale sono le seguenti:

- dissoluzione dovuta alla pioggia pulita. Questo effetto, generalmente definito “effetto carsico”, è dovuto all'acido carbonico disciolto nella pioggia in equilibrio con la CO_2 atmosferica. Il pH della pioggia è 5.56;
- dissoluzione dovuta alla pioggia acida. E' la dissoluzione aggiuntiva del materiale quando la pioggia ha $\text{pH} < 5.56$;
- dissoluzione dovuta alla deposizione secca. La dissoluzione è dovuta agli inquinanti gassosi, prevalentemente SO_2 e NO_x , che si depositano sulla superficie e, in presenza di acqua, determinano una ulteriore dissoluzione del substrato.

La perdita totale di carbonato di calcio, dovuto a dissoluzione in acqua, nelle funzioni di danno è quindi considerata la somma di fattori naturali ed antropici. I principali modelli sono riportati in seguito.

Modello di Livingstone

Livingstone [56] propone un modello in base ad esperimenti in cui viene raccolta ed analizzata sia l'acqua piovana incidente su una superficie lapidea durante gli eventi di precipitazione sia l'acqua dopo che ha dilavato la superficie stessa. Viene calcolata la concentrazione dello ione calcio disciolto in funzione di parametri misurati nelle soluzioni acquose:

$$\Delta[Ca^{2+}] = \Delta[SO_4^{2-}] + \left\{ 10^{-11.6} \left(\frac{1}{\gamma_{ro}[H^+]_{ro}} + \frac{1}{\gamma_0[H^+]_0} \right) - \frac{1}{2} ([H^+]_{ro} - [H^+]_0) \right\} + \\ + \left\{ 10^{-11.6} \left(\frac{1}{\gamma_0[H^+]_0} + \frac{1}{\gamma_r[H^+]_r} \right) - \frac{1}{2} ([H^+]_0 - [H^+]_r) \right\}$$

dove $\Delta[Ca^{2+}]$, $\Delta[SO_4^{2-}]$ sono le variazioni della concentrazione (g.ione/l) degli ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} tra l'acqua piovana e l'acqua dopo il dilavamento della pietra, $[H^+]_0$ la concentrazione idrogenionica (g.ione/l) della pioggia in assenza di inquinanti antropogenici ($10^{-5.6}$), $[H^+]_r$ la concentrazione idrogenionica (g.ione /l) effettiva della pioggia, $[H^+]_{ro}$ la concentrazione idrogenionica (g.ione /l) nell'acqua di scorrimento (runoff), γ il coefficiente di attività.

Il primo addendo descrive l'effetto della deposizione secca dell' SO_2 , il secondo indica l'effetto carsico e il terzo rappresenta la deposizione umida.

Non è possibile calcolare la quantità di calcite disciolta con le sole misure di pH della pioggia ma è necessario misurare anche il pH dell'acqua di scorrimento. La funzione risulta applicabile ad analisi in campo ma non è utilizzabile nel calcolare la quantità di materiale disciolto qualora siano disponibili solo i dati forniti dalle reti di monitoraggio degli inquinanti atmosferici.

Modello di Webb

Webb *et alii* [57] propongono un modello in base ai dati forniti dalle analisi dell'acqua piovana e dell'acqua che ha dilavato la pietra durante gli eventi di precipitazione e dalla concentrazione di biossido di zolfo in atmosfera. L'arretramento della superficie (Pm espresso in μm) è:

$$P_m = A \cdot D \cdot V_{ds} \cdot [SO_2] + \frac{K_H \cdot K_1 \cdot P_{CO_2}}{2 \cdot [H^+]_r} \cdot \Sigma(A_i \cdot R - E_{vap}) + \frac{[H^+]_i}{2} \cdot \Sigma A_i \cdot R$$

dove A è l'area superficiale della pietra esposta, D la durata dell'esposizione, V_{ds} la velocità di deposizione dell' SO_2 (cm/s), $[SO_2]$ la concentrazione media dell' SO_2 ($\mu g/m^3$) durante l'esposizione, K_H e K_1 , il cui prodotto è pari a 2.8^{-10} [58], sono rispettivamente la costante di Henry e di prima dissociazione della $CO_2 \cdot H_2O$, P_{CO_2} è la pressione parziale di CO_2 a 350 ppm, $[H^+]_r$ la concentrazione idrogenionica media del runoff (g.ione /l), $[H^+]_i$ la concentrazione idrogenionica media della pioggia (g.ione /l), A_i l'area intercettata dalla pioggia, R la quantità di pioggia incidente durante l'esposizione del campione, espressa in mm, E_{vap} il volume di acqua evaporata dalla superficie della pietra (mm^3).

Il primo addendo descrive l'effetto della deposizione secca dell' SO_2 , il secondo indica l'effetto carsico e il terzo rappresenta l'effetto dovuto all'acidità della pioggia.

Webb *et alii* [57] hanno assunto costante il prodotto $K_H K_1$, adottando una media dei valori riportati da Stumm e Morgan [58]. Poiché tale prodotto varia in realtà con la temperatura, qualora i dati di temperatura siano disponibili in ogni sito di esposizione, è possibile calcolare un valore più accurato.

L'equazione può essere correttamente utilizzata quando si verificano le seguenti condizioni:

- il pH dell'acqua di scorrimento sulla pietra è almeno di una unità più alto rispetto a quello della pioggia;
- l'acqua di scorrimento non è molto arricchita in sali marini e ioni nitrati e ammonio;
- la deposizione di solfato dovuto all'aerosol è trascurabile rispetto alla deposizione secca di SO_2 ;
- la perdita di grani cristallini per processi meccanici è trascurabile;
- non vi è accumulo di sali sulla superficie della pietra.

Modello di Lipfert

Lipfert [59] propone un modello in cui la quantità di materiale perduto, espresso come spessore, è messa in relazione con i dati forniti dalle reti di monitoraggio ambientale:

$$P_m = 18.8 \cdot R + 0.016 \cdot [H^+] \cdot R + 0.18(V_{ds} [SO_2] + V_{dN} [HNO_3])$$

dove P_m è l'arretramento della superficie in un anno (μm), R la quantità di precipitazione annua (m), $[H^+]$ la concentrazione idrogenionica della pioggia ($ng.ione/cm^3$), V_{ds} la velocità di deposizione dell' SO_2 (cm/s), V_{dN} la velocità di deposizione dell' HNO_3 (cm/s), $[SO_2]$ la concentrazione di SO_2 ($\mu g/m^3$), $[HNO_3]$ la concentrazione di HNO_3 ($\mu g/m^3$). I coefficienti includono i fattori di conversione tra le unità di misura.

Il primo addendo rappresenta la perdita di materiale dovuto all'effetto carsico (pH 5.56), il secondo indica la perdita di materiale dovuta alla concentrazione idrogenionica effettiva della pioggia e il terzo descrive l'effetto della deposizione secca di inquinanti gassosi.

Analisi delle funzioni di danno

I modelli di Livingston e Webb per essere applicati hanno bisogno di specifiche misure sull'acqua piovana incidente e di dilavamento; al contrario il modello di Lipfert utilizza i dati provenienti dalle reti di monitoraggio ambientale e consente la valutazione della perdita di materiale in assenza di misure specifiche. Perciò è questo il modello utilizzato in seguito.

Sia $L=f(x_1, x_2, \dots)$ la forma generica di una funzione di danno, dove x_1, x_2 ecc. sono i parametri che incidono sull'arretramento della superficie; Lipfert assume che la funzione di danno sia a variabili scorrelate, in modo da poter considerare separatamente ogni singolo effetto.

Nella funzione generica, oltre all'effetto carsico e all'acidità aggiuntiva della pioggia, l'arretramento della superficie dipende dalla quantità di gas che si deposita tra una precipitazione e l'altra sulla superficie e che, disciolto in acqua durante l'evento piovoso, contribuisce ad aumentare l'acidità dello strato d'acqua che si forma sul materiale. In particolare è possibile misurare l'effetto dovuto alla deposizione di tutti i più comuni composti dello zolfo e dell'azoto presenti in atmosfera allo stato gassoso, cioè $V_d(SO_2) \cdot [SO_2]$, $V_d(NO_2) \cdot [NO_2]$, $V_d(NO) \cdot [NO]$, $V_d(HONO) \cdot [HONO]$, $V_d(HNO_3) \cdot [HNO_3]$, dove V_d è il rapporto fra il flusso di un gas sulla superficie e la sua concentrazione in atmosfera.

Behlen *et alii* [60] misurano le velocità di deposizione dei composti dell'azoto, in particolare di HNO_3 , HONO , NO_2 , PAN e NO , in camera di simulazione a RH 80% su materiali da costruzione. Lo studio mostra come:

$$V_d(\text{HNO}_3) > V_d(\text{HONO}) > V_d(\text{NO}_2) > V_d(\text{PAN}) > V_d(\text{NO}).$$

Wittenburg e Dannecker [61] mostrano, con un esperimento in campo, come il contributo di HNO_3 , NO_2 e (p-NO_3^-) alla deposizione totale dei composti dell'azoto sia dovuto per l'88% ad HNO_3 , per l'8% a NO_2 e per il 3% a (p-NO_3^-) . Questo studio prova che considerare solo la concentrazione di HNO_3 quale causa di danno nella funzione di Lipfert è una approssimazione accettabile, poiché gli altri composti dell'azoto, che in atmosfera risultano più abbondanti, hanno basse velocità di deposizione.

I parametri principali dovuti alla deposizione secca sono quindi $V_d(\text{SO}_2) \cdot [\text{SO}_2]$, e $V_d(\text{HNO}_3) \cdot [\text{HNO}_3]$.

Poiché nella funzione di Lipfert vengono utilizzate medie annuali, è opportuno fare alcune considerazioni preliminari: in ogni sito geografico sia gli inquinanti atmosferici che i parametri meteorologici mostrano cicli di variabilità su scala giornaliera (ciclo giorno-notte, punte di traffico), settimanale (settimana lavorativa), e stagionale (estate-inverno); inoltre le variabili da prendere in considerazione sono correlate e anticorrelate. Questo significa che il flusso calcolato come il prodotto della media annuale della velocità di deposizione e della media annuale della concentrazione di SO_2 può non coincidere con il flusso medio annuale del prodotto istantaneo dei due fattori, cioè: $\overline{v_{ds} \cdot [\text{SO}_2]} \neq \overline{v_{ds}} \cdot \overline{[\text{SO}_2]}$. La funzione di Lipfert suppone che nell'equazione valga la relazione di eguaglianza, trascurando il resto come effetto di ordine superiore.

La funzione di Lipfert considera l'arretramento uniforme di una superficie piana senza tenere conto della forma reale del singolo monumento. La forma del monumento determina una variazione nel degrado delle singole parti di un'opera.

La dipendenza lineare dell'arretramento della superficie nella funzione di Lipfert dallo ione H^+ è un'approssimazione ragionevole per pH compresi nell'intervallo 3-5. Per pH fuori da tale intervallo è opportuno riferirsi all'andamento della dissoluzione del carbonato di calcio in funzione del pH.

Nella funzione di Lipfert viene utilizzata la velocità di deposizione per SO_2 e HNO_3 del materiale in esame, è quindi indispensabile individuare la velocità di deposizione più adatta da inserire nella funzione di Lipfert.

Velocità di deposizione

Considerata la concentrazione di un gas od aerosol [69] a una quota (x, y, z) e a un certo istante t, il flusso di deposizione è dato dal prodotto di un parametro, la velocità di deposizione V_d , per la concentrazione del gas od aerosol:

$$\text{Flusso} = V_d c(x, y, z, t)$$

L'inverso della velocità di deposizione è la resistenza al trasferimento di massa e viene descritta, in analogia con la legge di Ohm, come la serie di tre resistenze $r_a + r_b + r_c$ [62]:

$$V_d = (r_a + r_b + r_c)^{-1}$$

La componente *aerodinamica* del trasporto (r_a) dipende dalla diffusione turbolenta nello strato superficiale e rappresenta la resistenza al trasporto del particolato attraverso l'atmosfera nelle immediate vicinanze della superficie. La componente *superficiale* del trasporto (r_b) è data dalla resistenza aggiuntiva degli inquinanti e dipende dalla turbolenza e dalla diffusione nel substrato adiacente al materiale. Infine il *trasferimento* (r_c) dipende dalla composizione del materiale, dalla rugosità superficiale, dalla porosità e dall'umidità e determina la solubilità o l'assorbimento delle specie sulla superficie, indicando quanto delle specie diffuse nel substrato viene effettivamente rimosso.

La velocità di deposizione differisce fra i vari materiali poiché varia r_c . Infatti materiali capaci di svolgere un'azione tampone nei confronti della deposizione acida, per esempio i minerali carbonatici, hanno una bassa resistenza superficiale e conseguentemente una V_d maggiore rispetto a rocce composte di altri minerali, ad esempio rocce silicatiche. Le specie gassose non reattive, come l'argon o l'elio, non sono rimosse dalla deposizione secca: si diffondono negli strati vicini alle superfici ma non vengono né assorbite né adsorbite dai materiali con cui interagiscono.

I lavori sperimentali condotti per valutare la velocità di deposizione sono stati fatti attraverso due diversi approcci metodologici: esperimenti condotti in camera di

simulazione, in atmosfera controllata ed esperimenti condotti su provini in campo, in un'atmosfera reale.

Misure in camera di simulazione

Vari sono gli studi presenti in letteratura su misure della velocità di deposizione calcolata su materiali lapidei con esperimenti condotti in camera di simulazione, i principali risultati sono qui riportati. Gli articoli riguardano unicamente la velocità di deposizione del biossido di zolfo.

Braun e Wilson [63] trovano come la velocità di deposizione dell' SO_2 non vari, per concentrazioni atmosferiche inferiori a 5 mg/m^3 , con la concentrazione degli inquinanti in atmosfera (Figura 6).

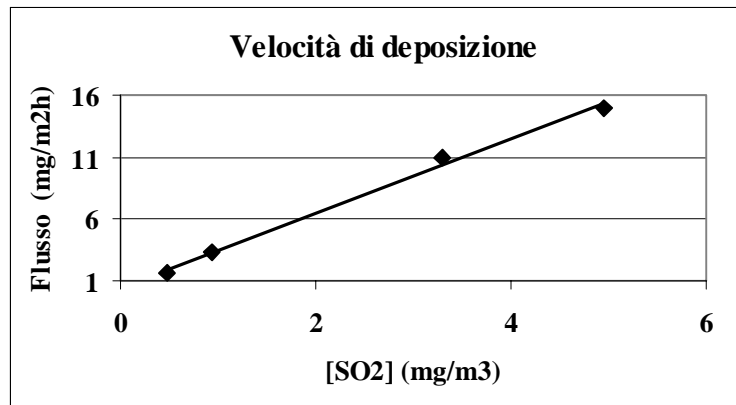


Figura 6. Test su provini esposti in camera di simulazione [63].

Asseriscono inoltre che la velocità di deposizione risulta fortemente influenzata dalla presenza di vento, tanto che un incremento di un fattore 6 sull'intensità del vento porta una pietra calcarea a un incremento di un fattore 10 sulla velocità di deposizione [63].

Henriksen [64] misura, con esperimenti eseguiti su vari materiali (calcare Vicenza, marmo di Carrara, marmo pentelico), come la velocità di deposizione vari in maniera monotona crescente con l'umidità relativa e in presenza di ossidanti come gli NO_x (Figura 7, Figura 8 e Figura 9). Dal confronto tra le tre figure si evidenzia che la velocità di deposizione dipende dalla struttura del materiale.

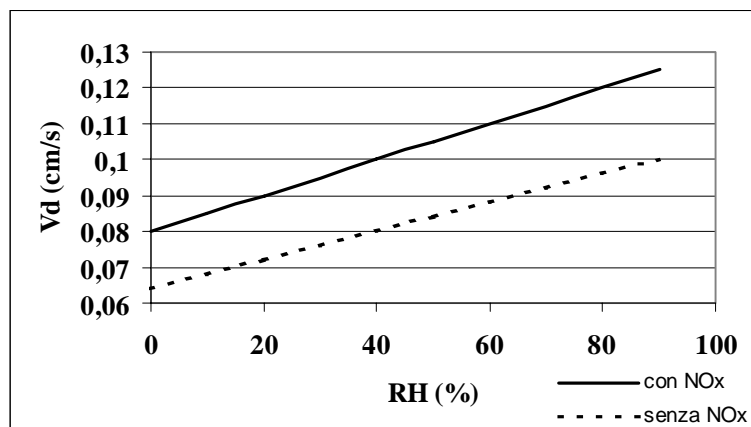


Figura 7. Test su provini di calcare Vicenza esposti in camera di simulazione: velocità di deposizione misurata in funzione dell'umidità relativa, in presenza e in assenza di NO_x [64].

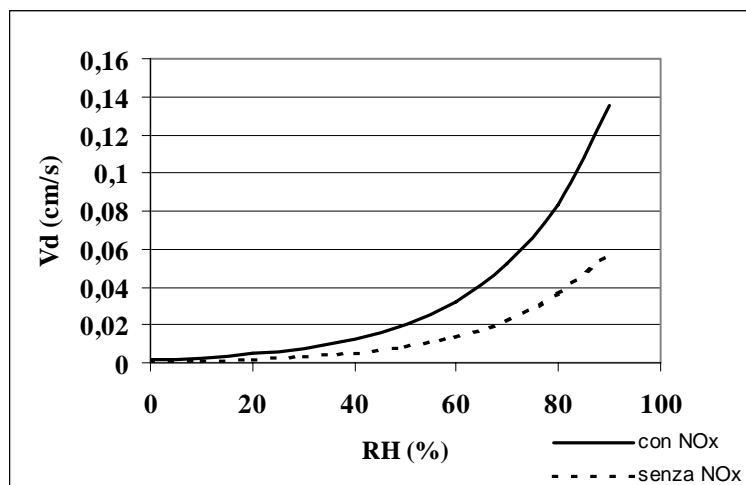


Figura 8. Test su provini di marmo di Carrara esposti in camera di simulazione: velocità di deposizione misurata in funzione dell'umidità relativa, in presenza e in assenza di NO_x [64].

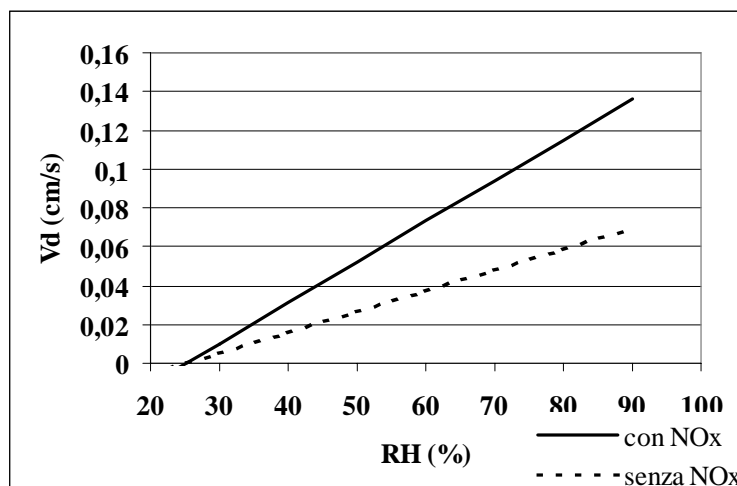


Figura 9. Test su provini di marmo pentelico esposti in camera di simulazione: velocità di deposizione misurata in funzione dell'umidità relativa, in presenza e in assenza di NO_x [64].

Mangio & Johansson [65] con i dati riportati in Tabella 3, evidenziano invece l'importanza dell'ozono nella deposizione di SO₂; la sua azione è particolarmente efficace per basse concentrazioni di SO₂.

I test in camera di simulazione permettono lo studio di singoli parametri in condizioni controllate. I risultati di questi esperimenti possono però non essere rappresentativi della realtà, poiché non riproducono né le ciclicità dei parametri né le sinergie fra le differenti cause.

Tabella 3. Velocità di deposizione dell'SO₂ su marmo di Carrara in presenza e in assenza di O₃ [65], a diversi valori dell'umidità relativa (RH).

SO ₂ (ppm)	O ₃ (ppm)	V _d (cm/s)	RH (%)
0,09		0.006	50
0,09		0.015	70
0,09		0.02	90
1,44		0.001	50
1,44		0.002	70
1,44		0.02	90
1,44	0.25	0.002	50
1,44	0.25	0.015	70
1,44	0.25	0.07	90
0,09	0.25	0.035	50
0,09	0.25	0.08	70
0,09	0.25	0.24	90

Prove di esposizione in campo

I principali risultati presenti in letteratura sulle misure della velocità di deposizione, calcolata su materiali lapidei con esperimenti condotti su provini esposti in campo, riguardano la velocità di deposizione del biossido di zolfo, riportata in Tabella 4, e dell'acido nitrico, riportata in Tabella 5.

Tabella 4. Velocità di deposizione dell'SO₂ calcolata da provini esposti in campo.

Materiale	Luogo	V _d (cm/s)
marmo Carrara verticale [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.06
marmo Carrara [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.29
marmo Carrara [64]	Borregaard (Norway)	0.80
marmo Carrara [64]	Oslo (Norway)	0.31
marmo Pentelico [64]	Borregaard (Norway)	0.44
marmo Pentelico [64]	Oslo (Norway)	0.37
marmo Blue [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.83
calcare Vicenza [64]	Borregaard (Norway)	0.80
calcare Vicenza [64]	Oslo (Norway)	0.60
arenaria Obernkirchen [61]	Germany	0.41*
arenaria Obernkirchen [61]	Germany	0.06 ⁺
arenaria Ihrlestein [61]	Germany	0.67*
arenaria Ihrlestein [61]	Germany	0.42 ⁺
arenaria Sander [61]	Germany	0.57*
arenaria Sander [61]	Germany	0.15 ⁺

(*)concentrazione SO₂ < 50 µg·m⁻³.(+) concentrazione SO₂ > 50 µg·m⁻³.

Test di provini esposti in campo per due anni da Henriksen [64] su marmo di Carrara, marmo Pentelico e calcare Vicenza a Borregaard e ad Oslo, provano che la velocità di deposizione del biossido di zolfo varia significativamente fra i due siti per i diversi materiali. Il confronto fra le velocità di deposizione misurate in camera di simulazione e in campo evidenzia come il campione esposto in campo abbia sempre una velocità di deposizione superiore a quella trovata su provini dello stesso materiale esposto in camera di simulazione.

Dolske [66] misura la velocità di deposizione sia per i nitrati che per l'SO₂ su marmo di Carrara e marmo Blue su provini esposti in campo per circa 4 anni (1988–1992) a Gettysburg (Pennsylvania). Il lavoro prova che la velocità di deposizione varia con l'inclinazione del provino rispetto alla verticale.

Wittenburg e Dannecker [61] mostrano invece che la velocità di deposizione varia con la concentrazione media atmosferica di SO₂ e HNO₃. Questo dato è in contrasto con

quanto misurato in camera di simulazione e prova l'importanza degli effetti sinergici nel processo di deposizione.

Tabella 5. V_d dell' HNO_3 per provini in campo

Materiale	Sito	V_d (cm/s)
Marmo di Carrara verticale [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.06
Marmo di Carrara [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.17
Marmo Blue [66]	Gettysburg (Pennsylvania)	0.17
Calcarenite [61]	Germania	0.64

Misura della velocità di deposizione in alcuni siti italiani

La ricerca bibliografica evidenzia come la velocità di deposizione sia dipendente dalle caratteristiche del sito. Per questo è utile analizzare alcuni siti campione in Italia in modo da avere una stima dei valori della velocità di deposizione (V_d).

Le misure in campo sono state effettuate esponendo provini di diversi materiali per un anno in siti campione, le concentrazioni atmosferiche di SO_2 e NO_x dello stesso periodo di tempo sono state fornite dalle reti di monitoraggio ambientale. I portacampioni (Figura 10) sono stati costruiti in modo da misurare il dilavamento e la deposizione per campioni parzialmente o totalmente esposti al dilavamento. Sono stati scelti siti con caratteristiche diverse: Milano, sito cittadino fortemente inquinato, Ancona, città costiera, e San Pietro Capofiume (FO), sito rurale.

Sono stati studiati 7 diversi materiali da costruzione: 4 campioni di pietra (marmo di Carrara, pietra Trani, Travertino e calcare Portland) e 3 di malte (malta di calce, pozzolanica e cementizia). I quattro campioni di pietra sono stati scelti in modo da rappresentare varie tipologie di materiali strutturali. Le malte, appositamente preparate, sono fra le più comuni tra i materiali leganti utilizzati in costruzioni storiche, moderne e archeologiche (i. e. malta di calce, pozzolanica e cementizia).

Sui provini di pietre e malte, esposte nei vari siti, sono state misurate le concentrazioni di SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- e NO_2^- mediante cromatografia ionica (capitolo 3 § 6). Tali concentrazioni sono state convertite in quelle del gas equivalente (SO_2 o HNO_3). Supponendo che tutto il gas depositato reagisca con il materiale, la velocità di deposizione è calcolata come $V_d = \frac{M}{ct}$, dove M è la concentrazione superficiale del gas

equivalente espressa in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, c la concentrazione del gas in atmosfera in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ e t il tempo di esposizione in s.



Figura 10. Esposizione di provini in Milano. Da sinistra: esposti in verticale ed orizzontale al dilavamento della pioggia, parzialmente e totalmente protetti.

L'errore di ogni singola misura è stato calcolato come errore di un prodotto, i cui fattori hanno errori indipendenti e casuali [67]:

$$\frac{\Delta V_d}{V_d} = \sqrt{\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2}$$

con ΔM , Δc e Δt l'incertezza rispettivamente su M , c e t : l'errore così calcolato è risultato circa il 2% su ogni misura.

La concentrazione del gas in atmosfera è stata calcolata utilizzando i dati delle reti di monitoraggio ambientale nei tre siti durante il periodo di esposizione dei campioni. I dati erano disponibili su base semioraria per quanto riguarda Milano e Ancona e su base giornaliera per San Pietro Capofiume. Per la valutazione di V_d è stata usata la

concentrazione media del gas calcolata nel tempo di esposizione dei campioni come riportato in Tabella 6.

Tabella 6. Concentrazione atmosferica misurata in Milano, Ancona e San Pietro Capofiume (Italia).

	SO ₂ (µg/m ³)	NO _x (ppb)
Milano	48	73
San Pietro Capofiume	6	22
Ancona	38	76

La Tabella 7 riporta la velocità di deposizione calcolata per il biossido di zolfo (V_{ds}) nei vari siti e per i vari materiali. Il minimo di V_{ds} nei tre siti è il valore calcolato per il marmo di Carrara. La pietra Trani e il Travertino hanno V_{ds} molto simili e il calcare Portland ha la V_{ds} massima tra le pietre esposte. Le malte hanno una V_{ds} sempre superiore a quella delle pietre del medesimo sito. La velocità di deposizione varia tra i tre siti ed Ancona riporta sempre il valore minimo. Nelle pietre, tutte carbonatiche, V_{ds} è correlato alla porosità mentre, nelle malte oltre alla porosità è determinante la differente composizione chimica.

La Tabella 8 riporta la velocità di deposizione calcolata per l'acido nitrico (V_{dN}). Il valore di V_{dN} minimo è quello calcolato per il marmo di Carrara con valori che in Milano sono vicini sia ai campioni di pietra Trani che a quelli di Travertino. Il calcare Portland ha la V_{dN} massima tra le pietre considerate. Il valore delle malte è variabile. I valori ricavati per V_{dN} non permettono di ipotizzare una correlazione tra le proprietà dei materiali e la velocità di deposizione, in quanto la variabilità nei dati è dovuta all'alta solubilità dei sali prodotti dall'acido nitrico.

Tabella 7. Velocità di deposizione (cm/s) dell'SO₂ valutata nei siti di San Pietro Capofiume, Ancona e Milano (Italia).

	S. Pietro C.	Ancona	Milano
Marmo Carrara	0.38	0.12	0.38
Pietra di Trani	-	0.19	0.40
Travertino	-	0.18	0.41
Calcare Portland	-	0.45	0.89
Malta di calce	1.83	0.70	1.79
Malta Pozzolonica	-	0.94	-
Malta Cementizia	-	0.77	1.93

Tabella 8. Velocità di deposizione (cm/s) dell' HNO_3 valutata nei siti di San Pietro Capofiume, Ancona e Milano (Italia).

	S. Pietro C.	Ancona	Milano
Marmo Carrara	0.16	0.09	0.32
Pietra di Trani	-	0.40	0.33
Travertino	-	0.16	0.32
Calcare Portland	-	0.62	0.54
Malta di calce	1.89	0.70	0.86
Malta Pozzolonica	-	0.71	-
Malta Cementizia	-	0.41	0.44

In generale si evidenzia come in uno stesso sito la velocità di deposizione sulle malte sia superiore a quella sulle pietre e come il limite inferiore della velocità di deposizione sia quella relativa al marmo di Carrara.

Applicazione della funzione di Lipfert a siti italiani

Il sito di Ravenna

Il comune di Ravenna ha una superficie di 653 Km^2 e una popolazione di 135000 abitanti per una densità di $\sim 200 \text{ ab/Km}^2$ (dati ISTAT, 1991), è un sito urbano e industriale della pianura padana, distante 7 Km dal mare Adriatico. Nel centro della città sorgono monumenti di diverse epoche storiche; tra i più noti vi sono i monumenti bizantini e la tomba di Dante.

Le unità industriali locali nel 1991 erano 1278 con 14000 occupati su un totale di 53000. Tra queste vi sono alcune industrie di primaria importanza, come la centrale a olio Enel "Porto Corsini", la Enichem "ANIC-Ravenna gruppo 4" operante nel settore della combustione chimica-petrochimica, la Enichem "Agricoltura Ravenna" per la produzione di acido nitrico e la raffineria di petrolio "Alma Petroli Ravenna" (dati Ministero dell'Ambiente-ENEA, 1989).

La Figura 11 riporta la mappa delle emissioni di biossido di zolfo nel comprensorio di Ravenna per l'anno 1996. La massima emissione è nel centro abitato di Ravenna, zona in cui le principali fonti inquinanti sono il traffico veicolare e le emissioni dovute ai riscaldamenti domestici. La presenza di auto è di 62500 unità a benzina contro 8000 a gasolio, per una densità di circa 1 auto ogni 2 abitanti. Gli autobus sono 150 e i camion

quasi 7000 (dati ACI, 1990). Il consumo di gasolio da riscaldamento è oltre 33000 tonnellate annue (dati Ministero dell'Industria, 1991).



Figura 11. Mappa delle emissioni di biossido di zolfo nel comprensorio di Ravenna [68]

La rete di monitoraggio ambientale, una delle prime in Italia, è operante dal 1974 e comprende 20 stazioni che rilevano i parametri meteorologici e le concentrazioni di SO_2 , NO_x e TSP.

A partire dal 1990 il riscaldamento domestico, inizialmente a gasolio, e il trasporto pubblico (gasolio) sono stati convertiti a metano. Sempre nello stesso periodo nell'area industriale l'uso del carbone è stato vietato e attualmente vengono utilizzati solo metano e combustibili a basso tenore di zolfo. Come conseguenza la concentrazione di SO_2 atmosferica è diminuita, mentre quella di NO_x e di conseguenza dell' HNO_3 , è aumentata a causa delle emissioni del traffico.

Arretramento della superficie nel sito di Ravenna

Per calcolare la recessione di una superficie di marmo nel sito di Ravenna con la funzione di Lipfert sono stati utilizzati i dati della rete di monitoraggio ambientale dal 1978 al 1996, poiché i primi quattro anni di dati (1974-1977) presentano numerose lacune, tanto da non poterne ottenere una statistica significativa.

La quantità di pioggia annua (R) espressa in m è fornita come valore medio sul territorio comunale. I dati del pH sono disponibili dalla rete RIDEP sempre come valore medio sul territorio comunale dal 1987. Poiché nella valle del Po il pH è progressivamente diminuito nel tempo, l'acidità della pioggia è stata sovrastimata per il periodo antecedente al 1987, imponendo come pH quello medio del periodo 1988-1996.

La deposizione di zolfo è espressa come $V_{ds}[SO_2]$, cioè come quantità di SO_2 che si deposita.

La deposizione di acido nitrico è espressa come $V_{dN}[HNO_3]$, cioè HNO_3 depositato. Su questo parametro vi è molta incertezza per gli effetti erosivi. Nelle aree urbane inquinate le concentrazioni in ppb di HNO_3 vengono stimate pari a 1/20 delle concentrazioni di $(NO+NO_2)=NO_x$ [69].

Nella funzione di Lipfert, qualora il comune sia situato nelle vicinanze della costa, è opportuno valutare l'effetto dei sali marini nel computo dell'effetto carsico: per distanze dalla costa inferiori a 5 Km questo effetto è circa il 10% dell'effetto carsico; per i siti non costieri l'effetto è nullo. Poiché Ravenna dista oltre 5 Km dal mare non è un sito costiero; questo viene comprovato anche dalle analisi effettuate sulle croste nere prelevate dai monumenti che non riportano tracce evidenti dell'effetto di sali marini (capitolo 3, § 6.2).

Poiché i dati della quantità di pioggia precipitata e del pH sono disponibili su base settimanale, mentre le concentrazioni di SO_2 e HNO_3 sono fornite su base semioraria, anche i dati dei gas sono stati mediati su tale base.

Per quanto riguarda i due parametri V_{ds} e V_{dN} , data la relativa vicinanza dei due siti e viste le analisi delle croste nere che rivelano lo scarso effetto del mare in Ravenna, è stata utilizzata la velocità di deposizione misurata a San Pietro Capofiume, preferendola a quella del sito costiero di Ancona.

La funzione di Lipfert è stata applicata al sito di Ravenna per il periodo compreso fra il 1978 e il 1996. La recessione di una superficie di marmo di Carrara in Ravenna è riportata in Figura 12 ed è in media 15 μm annui, pertanto la recessione della superficie in un secolo è 1.5 mm.

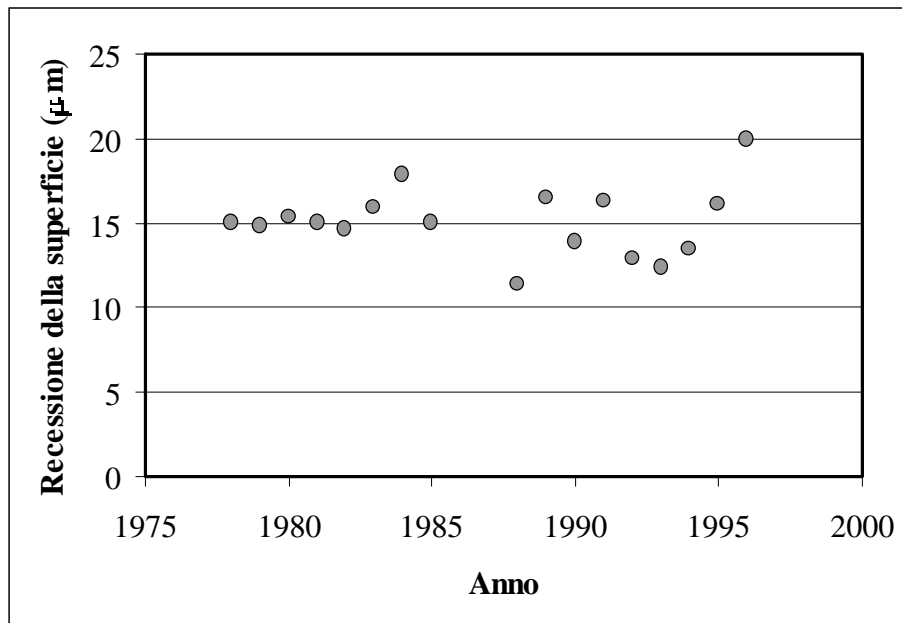


Figura 12. Recessione di una superficie di marmo calcolata usando la funzione di Lipfert nel sito di Ravenna.

Sono stati inoltre considerati separatamente i singoli addendi che nella funzione di Lipfert contribuiscono alla recessione della superficie, cioè la pioggia pulita, la pioggia acida e la deposizione secca. I dati sono riportati in Figura 13 e mostrano come l'85% del dilavamento è dovuto all'effetto carsico e solo l'1% all'effetto delle piogge acide. Il contributo dovuto alla deposizione secca di SO_2 e HNO_3 è circa il 14% variando tra il 15-20% prima del 1990 e l'8-9% dopo. Tra le cause dell'arretramento della superficie di origine antropica la deposizione secca, dovuta alla emissioni locali, è la causa dominante e non trascurabile rispetto a quelle naturali. La Figura 14 riporta separatamente il contributo alla recessione della superficie della deposizione del biossido di zolfo e dell'acido nitrico in funzione del tempo. Il contributo dovuto all' SO_2 è in generale superiore a quello dovuto all' HNO_3 ; dal 1990 però il danno dovuto all' SO_2 diminuisce mentre quello dovuto all' HNO_3 aumenta. Questo risultato va attribuito all'effetto prodotto dalla riduzione delle emissioni di SO_2 e dall'aumento del traffico veicolare. Attualmente i due gas hanno circa lo stesso peso relativo.

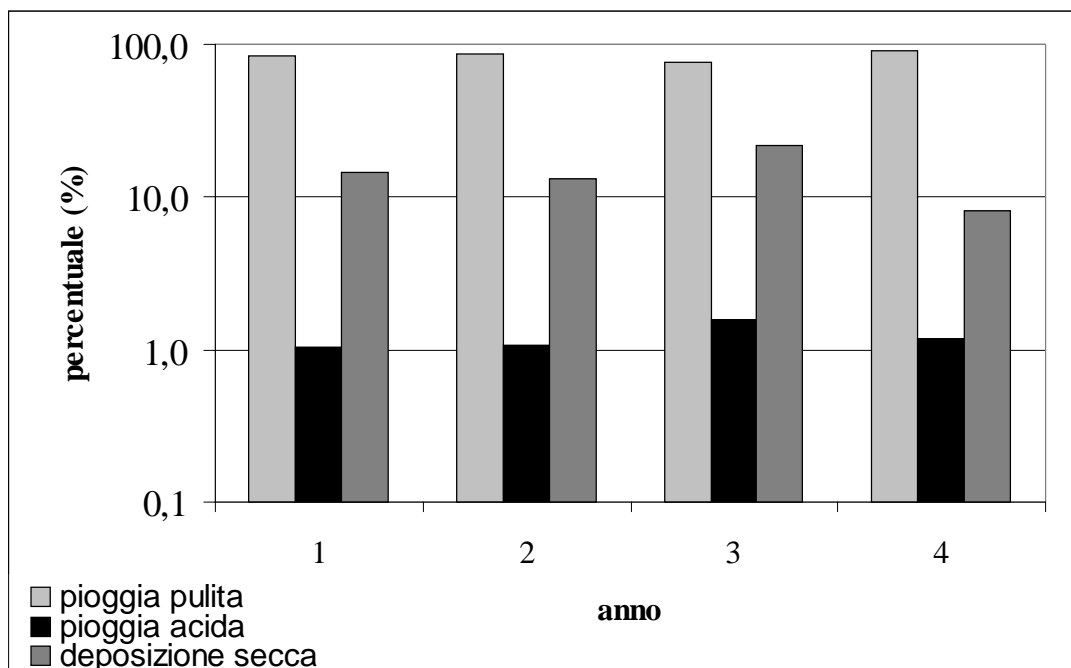


Figura 13. Valutazione del contributo dovuto alla pioggia pulita, alla pioggia acida e alla deposizione secca nella recessione di una superficie di marmo nel sito di Ravenna.

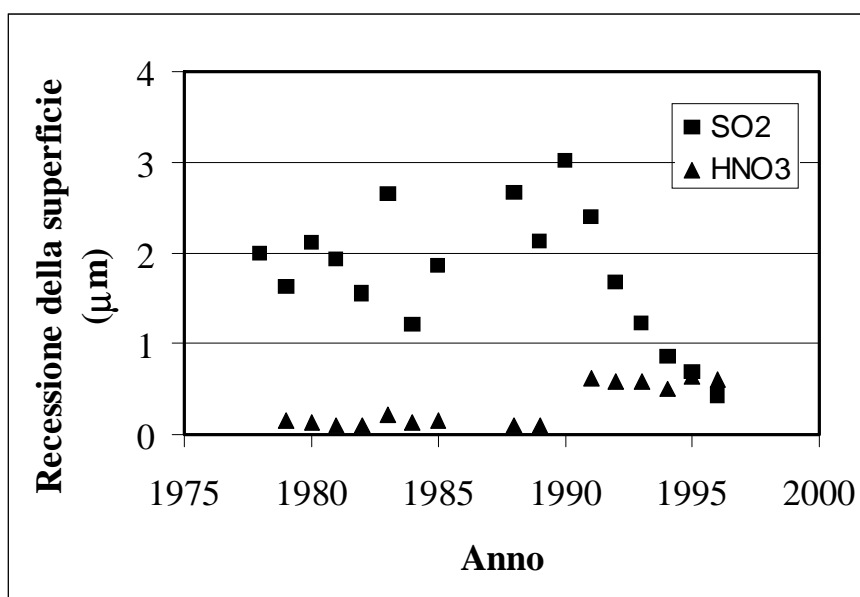


Figura 14. Recessione di una superficie di marmo dovuta alla deposizione secca di SO₂ e HNO₃ calcolata usando la funzione di danno di Lipfert nel sito di Ravenna.

Confronto tra i siti di Ravenna e Milano

Nel sito di Milano sono stati presi in esame i dati atmosferici relativi a due anni, il 1983 e il 1992. I dati del 1983 sono stati forniti su base annuale, mentre quelli del 1992

avevano lo stesso formato di quelli di Ravenna e quindi sono stati utilizzati in maniera analoga.

La recessione superficiale annua in Milano è di 21 μm per il 1983 e 23 μm per il 1992, l'incremento della recessione è principalmente dovuto a un forte incremento della piovosità nel secondo anno preso in considerazione. Il contributo dovuto alle piogge acide risulta sempre molto basso ma mostra un notevole incremento passando dallo 0.1% all'1.5% della recessione totale con un incremento assoluto di un fattore maggiore di 15 (Figura 15). Il contributo dovuto alla deposizione secca subisce una riduzione fra i due anni passando dal 30% al 17% della recessione totale, questa riduzione è dovuta unicamente alla diminuzione della concentrazione di SO_2 che passa da causare una recessione della superficie di 5.6 μm a causarne una di 3.3 μm .

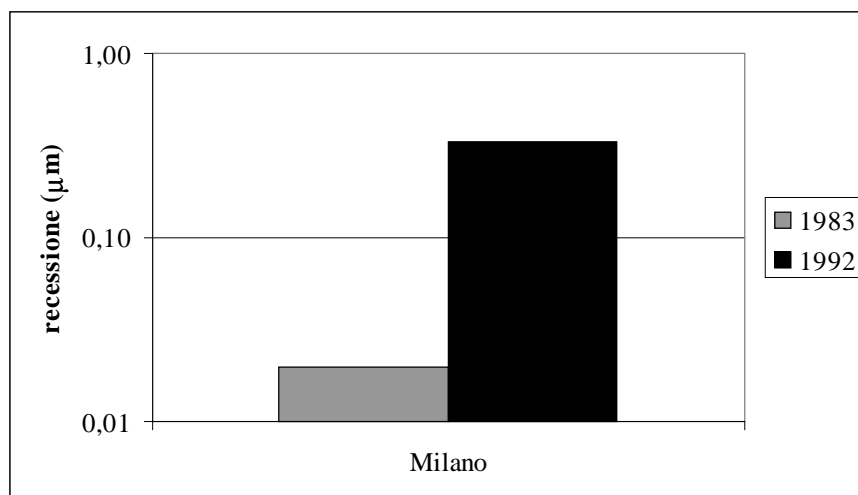


Figura 15. Recessione della superficie dovuta alla pioggia acida.

Confrontando la recessione della superficie in Milano e in Ravenna (Figura 16) è ben visibile come il danno dovuto alle emissioni locali sia sempre importante. In entrambe le città questo effetto è diminuito nel tempo ma in Milano la recessione della superficie dovuta alla deposizione secca di gas è molto maggiore rispetto a Ravenna. Questo è principalmente causato dal maggiore inquinamento della città di Milano, aggravato dal valore della V_{dN} più alto che causa, anche a parità di concentrazione, una percentuale maggiore di gas depositato sulla superficie.

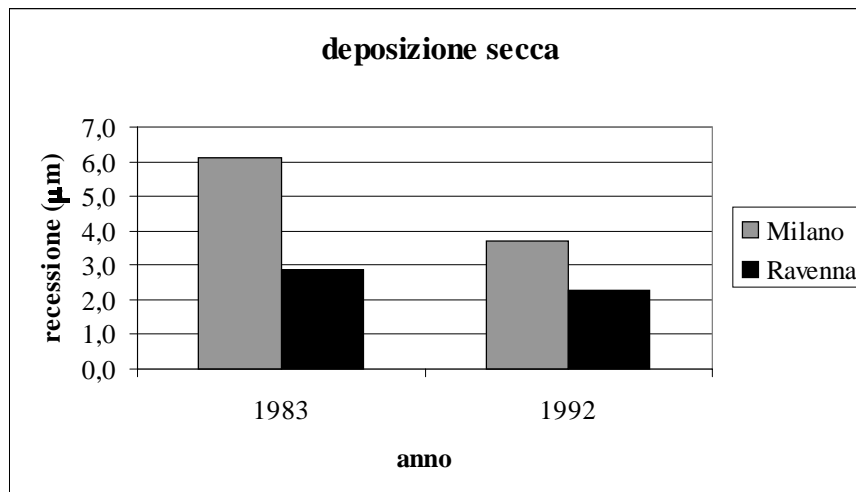


Figura 16. Confronto fra la recessione della superficie a causa della deposizione secca di gas in Ravenna e Milano nel 1983 e nel 1992.

Confronto con i dati sperimentali di letteratura

Esistono pochi lavori in cui l'arretramento della superficie è stato misurato direttamente sui monumenti. Le tecniche di misura si basano o sulla misura diretta di arretramento della superficie tramite l'individuazione di livelli di riferimento o sull'analisi dell'acqua piovana raccolta dopo aver dilavato la superficie.

Nel lavoro di Trudgill *et alii* [70], la microerosione sui monumenti viene misurata usando come riferimento sulla superficie frammenti di fossili sporgenti oppure la variazione nella profondità di buchi. La velocità di recessione del calcare Portland, misurata sulla facciata della cattedrale di Saint Paul (Londra) nel periodo 1980-85, risulta in media 0.06 mm per anno.

La velocità di recessione della cattedrale di Saint Paul è stata misurata anche con l'analisi dell'acqua dilavante la superficie durante gli eventi di pioggia. Le misure effettuate sulla cattedrale mostrano una velocità di arretramento di 0.27mm per anno, valore molto maggiore di quello misurato sulla superficie del monumento.

Baer e Berman [71] hanno effettuato studi sugli effetti del dilavamento sulle superfici tombali, misurando la diminuzione di profondità delle iscrizioni nel tempo. Lo studio, effettuato negli Stati Uniti, evidenzia come la velocità di arretramento vari da 2.8 mm in un secolo a 3.6 mm in un secolo nelle aree urbane e sia 1.7 mm in un secolo nelle zone suburbane. Il lavoro conclude che il marmo microcristallino viene dilavato più velocemente rispetto a quello macrocristallino e alla dolomite.

I lavori in cui l'arretramento della superficie è stato misurato su provini esposti in campo sono riportati in Tabella 9. I lavori con una durata temporale inferiore ad un anno non sono stati riportati in quanto estremamente dipendenti dalle condizioni atmosferiche delle stagioni considerate. Le tecniche di misura si basano o sulla misura diretta dell'arretramento tramite il calcolo della variazione di massa o sull'analisi dell'acqua piovana raccolta dopo aver dilavato la superficie.

Tabella 9. Arretramento della superficie per marmi e calcari misurata in esperimenti di provini esposti in campo periodi superiori ad un anno.

Pietra campione	Luogo esposizione	Arretramento ($\mu\text{m/a}$)
Calcere Portland [57]	13 sites (U.K.)	24
Marmo Shelburne (Vermont) [72]	5 sites (USA)	15-30
Calcere Salem (Indiana) [72]	5 sites (USA)	25-45
Laspra dolomite (Spain) [74]	Garston-Westminster	41.1-47.6
Calcere Hontoria (Spain) [74]	Garston-Westminster	11.8-11.4
Calcere Portland (UK) [74]	Garston-Westminster	12-13.9
Calcere Combe Down (UK) [74]	Garston-Westminster	40.8-42.7

Weber [73] stima l'arretramento di una superficie con valori superiori a 6.2 mm in cento anni per calcari con porosità molto alta. Grossi *et alii* [74], con un esperimento durato un anno, misurano un intervallo di arretramento della superficie di diversi calcari pari a 11.4-47.6 μm annui in due siti inglesi. Webb *et alii* [57] hanno misurato un arretramento della superficie di 24 μm annui per calcari esposti in campo un periodo di 1-3 anni. I risultati ottenuti dal "National Acid Precipitation Assessment Programme", (NAPAP [72, 75, 76]), una ricerca effettuata in USA per un periodo di 10 anni, mostrano come il marmo abbia un arretramento di 15-30 μm annui, mentre i calcari di 25-45 μm annui, con un contributo del 5-20% per l' SO_2 e del 7-26% per l' HNO_3 .

I valori calcolati con la funzione di Lipfert per il sito di Ravenna e Milano concordano con le misure ottenute su provini esposti in campo riportate in letteratura per materiali a bassa porosità e con i valori riportati da Baer e Berman per gli studi effettuati sulle pietre tombali. Sono invece sensibilmente inferiori alle misure ottenute sulla cattedrale di Saint Paul.

Sintesi dei risultati

La funzione di Lipfert considera la dissoluzione chimica di pietre calcaree a bassa porosità valutando il limite inferiore della recessione della superficie delle pietre dovuto agli effetti dell'inquinamento atmosferico. Il danno viene calcolato usando i dati delle reti di monitoraggio ambientale e viene misurato l'effetto della deposizione secca ed umida. La funzione non considera i danni fisici quali il distaccamento di frammenti dalla superficie, il weathering biologico, gli effetti sinergici, l'effetto dell'aerosol e la formazione di croste nere, e tiene in considerazione valori medi e non eventi di picco.

I risultati originali ottenuti dal presente studio hanno mostrato come nel sito di Ravenna la recessione media di una superficie di marmo risulta essere circa 15 μm annui, di cui solo l'1% è dovuto alle piogge acide. Il contributo dovuto alle emissioni locali, cioè alla deposizione secca di gas, è il 14%. Come conseguenza del cambiamento delle emissioni locali dopo il 1990 il contributo dovuto all' SO_2 diminuisce mentre il contributo dovuto all' HNO_3 aumenta. Questo andamento è riscontrabile anche in Milano con un contributo più alto del degrado dovuto alla deposizione secca.

Questi risultati sono in accordo con quanto è possibile trovare in letteratura su esperimenti condotti in campo, che danno un intervallo di 15-30 μm annui di variabilità per il marmo a seconda dell'inquinamento del sito [72] e valori superiori se vengono considerate pietre a porosità maggiori.

Il dilavamento è quindi principalmente dovuto a cause naturali e i fattori di origine antropica che maggiormente incidono sono quelli dovuti all'inquinamento locale (deposizione secca di gas).

Non può essere inoltre trascurato che la funzione di Lipfert è stata applicata sul marmo di Carrara, per il quale è stata misurata strumentalmente una velocità di deposizione minima, ne consegue che la recessione su altri materiali è necessariamente maggiore.

In conclusione il calcolo dell'arretramento della superficie effettuato con la funzione di Lipfert è un primo strumento che può essere utilizzato dalle amministrazioni locali per valutare l'entità del dilavamento dei monumenti presenti nel proprio territorio, tenendo costantemente sotto controllo le concentrazioni atmosferiche di biossido di zolfo e acido nitrico. I legislatori inoltre possono utilizzare questo tipo di studi per

opportune formulazioni di leggi specifiche sul controllo degli inquinanti, non solo per gli effetti sulla salute umana, ma anche per quelli sul patrimonio culturale.

Infine, dal momento che la velocità di deposizione è il parametro più critico per l'utilizzo della funzione di Lipfert, è da ritenersi necessario uno studio mirato nei siti e sui materiali di interesse.

CAPITOLO 3

Lo strato superficiale delle pareti esterne degli edifici costituisce l'interfaccia dove avvengono i processi di degrado del materiale. Lo studio delle croste nere fornisce informazioni sia sulla deposizione atmosferica sia sui prodotti delle reazioni chimiche che avvengono sulla superficie dei materiali [19]. A questo scopo sono stati effettuati prelievi di croste nere su vari edifici nel sito di Ravenna.

I frammenti sono stati preparati per la microscopia ottica (§ 2.1) ed elettronica (§ 2.2).

La polvere è stata sottoposta a diffrazione a raggi X (§ 3) e a spettrometria a trasformata di Fourier (§ 4) per la determinazione delle principali specie cristalline e chimiche costituenti il campione.

L'analisi termica gravimetrica e differenziale condotte simultaneamente in aria (§ 5) ha consentito la quantificazione del gesso e dei carbonati presenti nei campioni e le concentrazioni anioniche dei campioni (§ 6) sono state misurate mediante cromatografia ionica.

Le concentrazioni elementari (§ 7) di carbonio totale e azoto sono state misurate mediante la combustione (CHNSO). Effettuando un opportuno pretrattamento dei campioni che permette l'eliminazione del carbonio carbonatico e del carbonio organico, con l'analisi CHNSO è stato possibile misurare inoltre anche il carbonio non carbonatico e quello elementare.

Le analisi elementari (§ 8), condotte mediante spettroscopia al plasma (ICP) sulle patine di degrado e sui loro supporti lapidei hanno permesso infine una completa caratterizzazione chimica dei campioni e il confronto fra la composizione dello strato degradato e quella della pietra inalterata. In base ai dati ottenuti è stata discussa l'origine dei vari elementi presenti nelle croste nere (§ 9) per determinare se sono dovuti a sorgenti antropiche, naturali o al substrato lapideo.

Campionamento

Il campionamento delle croste nere è stato effettuato nel sito urbano di Ravenna, gli edifici sono stati selezionati nel centro storico della città (Figura 17) fra quelli in marmo o calcare su cui non è stato effettuato un restauro recente. I campioni sono stati prelevati nell'area pedonale, nella zona a traffico limitato e sui viali ai confini del centro storico

Tabella 10. Monumenti, sigla e tipologia dei campioni raccolti

Campione	Luogo	Tipo
RA1	Palazzo Rasponi – balcone	Polvere nera
RA2	Palazzo Rasponi – balcone	Frammenti pietra
RA3	Palazzo Rasponi – balcone	Frammento
RA4	Palazzo Rasponi – balcone	Frammento
RA5	Palazzo Rasponi – balcone	Polvere nera
RA6	Palazzo Rasponi – lato porta	Polvere nera
RA7	Palazzo Rasponi – Flaminia	Frammento pietra
RA8	Palazzo Rasponi – Flaminia	Polvere nera
RA9	Porta Adriana	Polvere nera
RA9bis	Porta Adriana	Frammenti neri
RA10	Porta Adriana	Polvere nera
RA11	Porta Adriana	Polvere nera
RA12	Via Dante	Frammento
RA13	Via Dante	Polvere nera
RA14	Via Dante	Frammenti pietra
RA15	Piazza S. Francesco	Frammenti pietra
RA16	Piazza S. Francesco	Polvere nera
RA17	Via 13 Giugno	Polvere nera
RA17bis	Via 13 Giugno	Frammento crosta
RA18	Monumento Anita Garibaldi	Polvere nera
RA19	Monumento Anita Garibaldi	Frammenti pietra

La Figura 18 mostra il terrazzino di Palazzo Rasponi dove sono stati prelevati i campioni RA1-RA5, la Figura 19 mostra la zona esterna del piano terra dello stesso Palazzo dove è stato prelevato il campione RA6 e il retro dove sono stati prelevati i campioni RA7-RA8. Le Figure 20 e 21 mostrano Porta Adriana con i particolari delle aree da cui sono stati prelevati i campioni RA9-RA11. La Figura 22 mostra il loggiato di piazza San Francesco da cui sono stati prelevati i campioni RA15-RA16 e la Figura 23 mostra i sottosquadri delle finestre da cui sono stati prelevati i campioni RA17 e RA12-RA14 rispettivamente. Infine la Figura 24 mostra un leone alla base del monumento ad Anita Garibaldi da cui sono stati prelevati i campioni RA18-RA19.



Figura 18. Palazzo Rasponi: sx: terrazzino 1° piano a destra della facciata; dx: particolare della zona campionata per RA1 e RA5.



Figura 19. Palazzo Rasponi: sx: finestra piano terra a sinistra della facciata dove è stato prelevato il campione RA6; dx: spigolo sul retro del palazzo dove sono stati prelevati i campioni RA7-RA8.



Figura 20. Porta Adriana: panoramica.



Figura 21. Porta Adriana, particolari delle zone campionate dove sono stati prelevati i campioni RA9-RA10-RA11.



Figura 22. Piazza San Francesco, sx: loggiato; dx: particolare della zona campionata per RA15-RA16.



Figura 23. Sx: via 13 giugno, particolare della zona campionata per RA17; dx: via Dante, particolare della zona campionata per RA12-RA13-RA14.



Figura 24. Monumento ad Anita Garibaldi, uno dei leoni posti alla base del monumento, corrispondente alla zona campionata per RA18.

La campionatura è stata effettuata in maniera tale da danneggiare minimamente l'elemento architettonico su cui è presente la crosta nera. Le croste nere sono state raschiate con il bisturi e la polvere, facendo attenzione a non intaccare il substrato, è stata raccolta e sigillata. Il prelievo della crosta non arreca quindi un danno maggiore di

una qualsiasi operazione di restauro in cui venga effettuata la pulizia delle facciate attraverso la rimozione della crosta. La particolare cura nel non inquinare il campione di crosta nera con il substrato permette anzi di affermare che l'intervento è meno invasivo delle operazioni usualmente fatte durante i restauri. Il prelievo di frammenti di substrato per confrontare lo strato degradato con la pietra originale sono stati invece più complessi. Sono stati ricercati frammenti che si stavano naturalmente staccando; quando questi erano assenti o non vi era sicurezza dell'omogeneità del prelievo con il resto della pietra, i campioni, di non più di qualche grammo, sono stati prelevati dalle zone architettonicamente meno significative. I campioni RA14 e RA19 sono stati prelevati con questo secondo criterio; hanno quindi un peso molto ridotto che non ha reso possibile effettuare tutte le analisi.

Nella scelta dei campioni di substrato viene posta inoltre particolare cura nell'evitare il prelievo di frammenti in cui siano presenti processi di danno ancora non visibili; questi processi renderebbero il campione non rappresentativo.

I campioni sono stati sottoposti alle diverse tecniche di analisi fisiche e chimiche seguendo una sequenza metodologica riportata nella Figura 25. Le metodologie di analisi e i risultati ottenuti sono riportati nei paragrafi seguenti. Per poter eseguire tutte le analisi, i frammenti devono avere una superficie di qualche mm² e i campioni polverizzati di almeno 3.5 g.

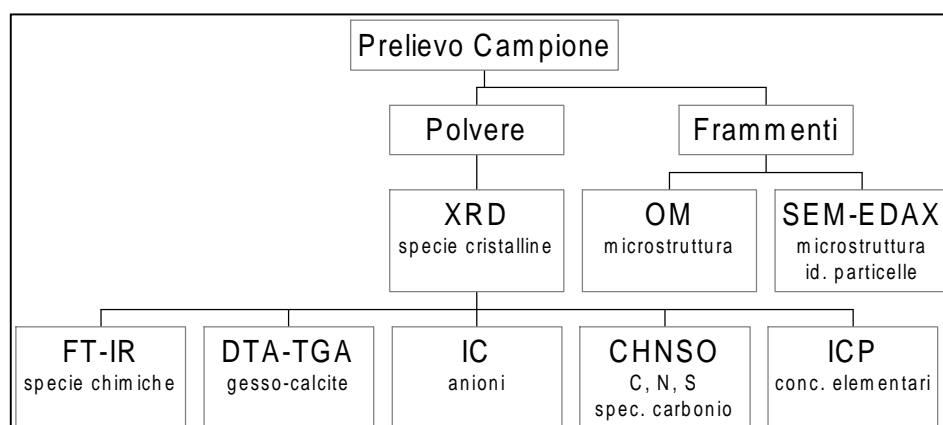


Figura 25. Diagramma della sequenza delle analisi effettuate.

Analisi in microscopia

Microscopia ottica

E' stato utilizzato un microscopio da mineralogia, Zeiss Photomicroscope III, che utilizza luce polarizzata trasmessa attraverso il campione allo scopo di individuare ed analizzare i minerali in esso presenti; i quali, tuttavia, debbono avere dimensioni apprezzabili, almeno ai massimi ingrandimenti possibili. Le dimensioni possono essere valutate approssimativamente rispetto al campo di osservazione dell'obbiettivo che è noto. Per l'osservazione del campione viene preparata una sezione sottile dello spessore di 25-30 μm .

Le osservazioni sono state effettuate sia con i due polarizzatori paralleli (Nicols paralleli), che con i due polarizzatori perpendicolari (Nicols incrociati). Le osservazioni di forma (habitus cristallino), la presenza di tracce di sfaldatura, l'omogeneità nelle dimensioni cristalline, la presenza e la forma dei pori sono effettuate a Nicols paralleli. Sfruttando invece la birifrangenza, una delle principali caratteristiche ottiche delle sostanze cristalline causata dallo sdoppiamento del raggio luminoso che attraversa il cristallo, è stata possibile, a Nicols incrociati, l'identificazione dei minerali presenti.

Le analisi in microscopia ottica hanno consentito di identificare le differenti tipologie litologiche campionate che hanno caratteristiche tessiturali estremamente variabili. Sono stati infatti riconosciuti litotipi di derivazione metamorfica, quali il marmo per il monumento ad Anita Garibaldi, e di derivazione sedimentaria riconducibili a calcari ad alta porosità quali i campioni prelevati dal balcone di Palazzo Rasponi.

In tutti i campioni è facilmente riconoscibile lo strato superficiale formato di cristalli di gesso: nella visione a Nicols paralleli per l'alto rilievo e la trasparenza, a Nicols incrociati per la bassa birifrangenza e il colore grigio al primo ordine

I campioni RA2 e RA3, prelevati dal balcone di Palazzo Rasponi, sono riconducibili a calcari microcristallini organogeni (Figure 26, 29 dx e 30) con resti di bioclasti tipo foraminifera (Figura 29 sx). Il calcare è fortemente cariato e nei pori sono visibili cristalli di calcite spatica (Figura 27). La calcite è facilmente riconoscibile in quanto, a Nicols incrociati, presenta colori di interferenza elevati (3° ordine) e, a Nicols paralleli, un sistema di sfaldature romboedrico. La roccia originaria presenta fratture (Figura 30). Sulla superficie esterna è presente una crosta nera inglobante numerose particelle carboniose (cenosfere, Figure 28 e 29 dx). Nei pori vicini alla crosta i cristalli

carbonatici sono sostituiti da cristalli attribuibili a gesso (Figura 29). Il campione RA4, prelevato anch'esso dalla balconata di palazzo Rasponi, presenta invece una morfologia molto diversa: la roccia originaria è una grovacca (Figura 31), cioè un'arenaria con più del 15% di matrice a grana fine. Il campione include un grosso frammento di roccia carbonatica con grossi frammenti di bioclasti (Figura 33). Lo strato superficiale di danno è costituito da cristalli aciculari di gesso disposti subperpendicolarmente alla superficie (Figura 32).

Il campione RA11, prelevato da Porta Adriana, è costituito da una roccia metamorfica di tipo calcarenitico. All'interno della matrice carbonatica sono inglobati numerosi cristalli di quarzo (Figura 34). Il quarzo è riconoscibile in quanto, a Nicols paralleli, appare trasparente e privo di inclusioni. In molti casi (Figura 35 sx) è stato osservato anche quarzo metamorfico o policristallino che, al ruotare del piattello del microscopio, presenta l'estinzione della luce non uniforme. I contorni dei cristalli appaiono suturati poiché il cristallo è stato sottoposto a tensioni durante la sua formazione. I contorni dei grani sono quindi più netti di quelli del cristallo isolato. Il gesso ha abito subaciculare con cristalli che si dispongono in modo isorientato (Figura 35 dx).

La crosta nera del campione RA15 con granulometria microcristallina (Figura 36), ingloba numerose particelle isotrope a contorno subcircolare (cenosfere), abbondante materiale terrigeno di tipo argilloso e calcite riprecipitata. La concentrazione delle particelle carboniose decresce dalla superficie verso le parti più interne del campione (Figura 36 sx) e la loro dimensione è compresa nell'intervallo 0.1 μm - 50 μm (Figura 36 dx). Nella Figura 37 è visibile un cristallo di quarzo di origine eolica, dovuto alla deposizione di particolato atmosferico (soil dust) e non proveniente dalla roccia sottostante, essendo quest'ultima di composizione carbonatica. I cristalli di gesso osservati hanno forma prevalentemente aciculare.

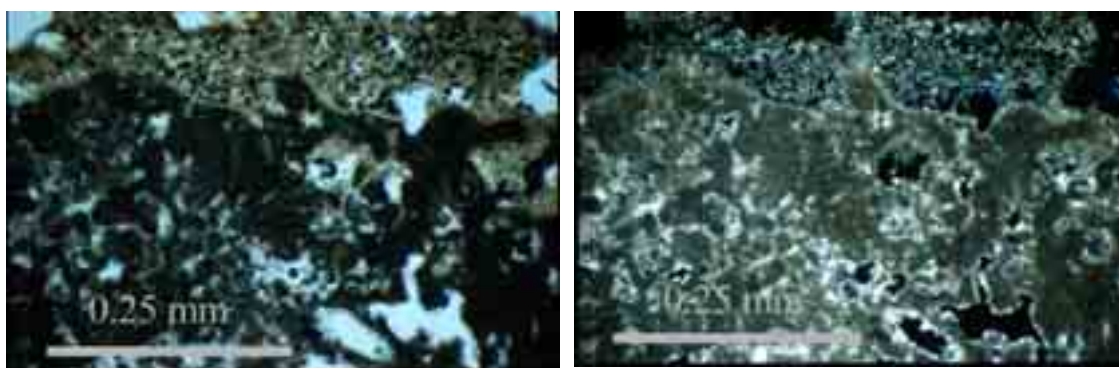


Figura 26. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA2, sx: Nicols paralleli (//), dx: Nicols incrociati (×). Il substrato è un calcare microcristallino fortemente cariato, nelle porosità ci sono cristalli di dimensioni maggiori attribuibili alla calcite. Sulla superficie è presente una crosta nera composta di cristalli di gesso.

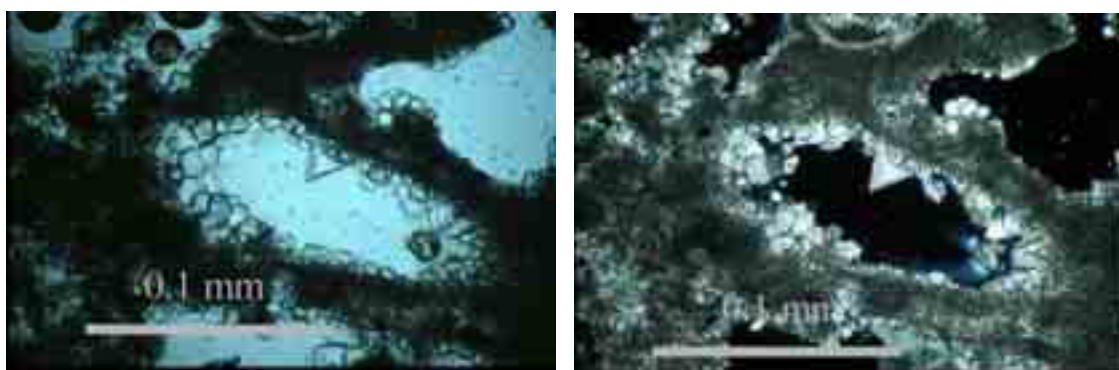


Figura 27. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA2, sx: Nicols //, dx: Nicols ×. Nei pori è presente calcite sparitica riprecipitata.

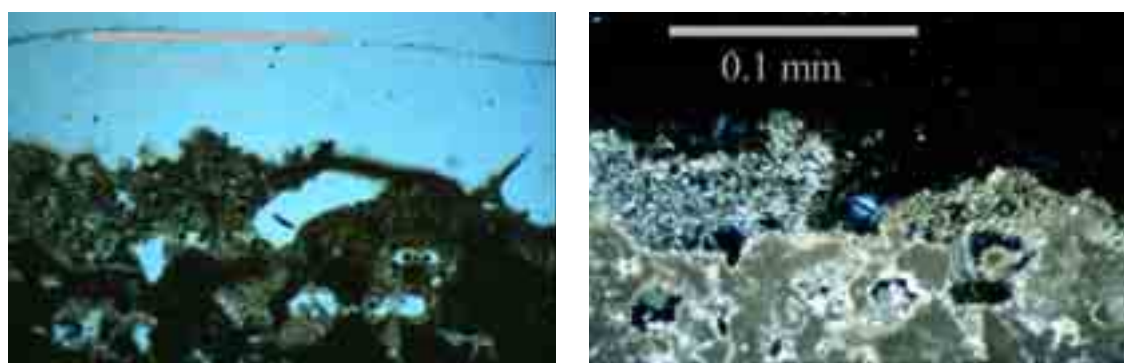


Figura 28. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA2, sx: Nicols //, dx: Nicols ×. Le microcavità superficiali raggiungibili dall'acqua presentano la solfatazione del calcare, è possibile che la cristallizzazione del gesso faccia sorgere tensioni meccaniche.

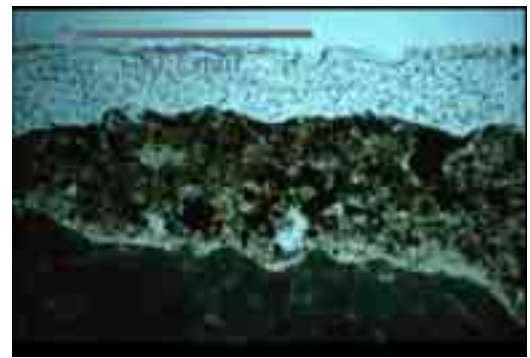
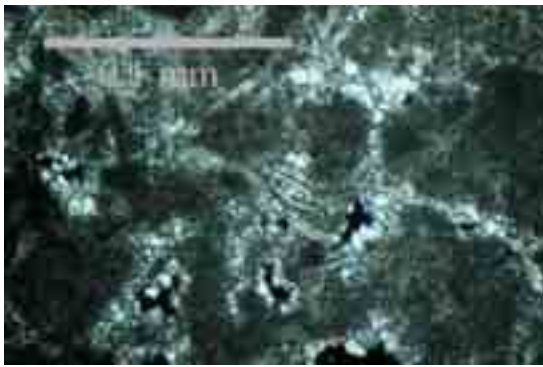


Figura 29. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia sx: campione RA2, Nicols //. Calcite fortemente cariata con all'interno dei pori calcite sparitica riprecipitata e al centro bioclasti (foraminifera). Dx: campione RA3, Nicols //. La roccia originaria è formata da calcare microcristallino organogeno con numerose fratture. All'esterno è visibile la crosta nera con particelle carboniose nella zona esterna.

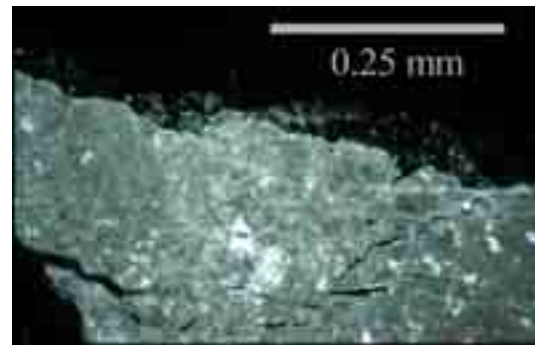
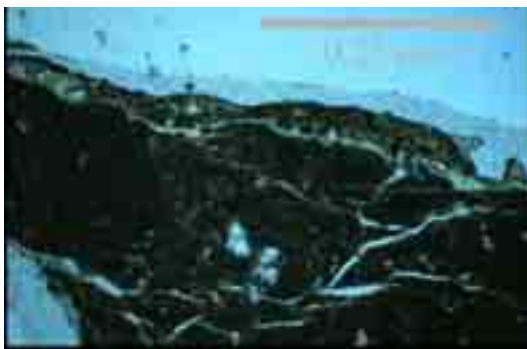


Figura 30. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA3, sx: Nicols //, dx: Nicols ×. Il substrato è calcare microcristallino come il campione RA2, presenta numerose fratture in cui può incunearsi il gesso allargandole in profondità.

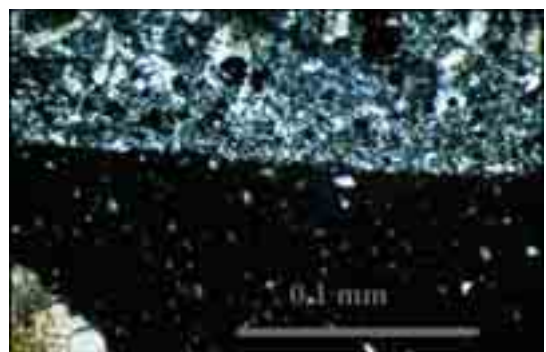
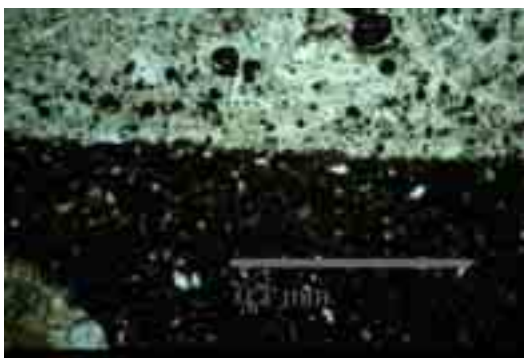


Figura 31. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA4, sx: Nicols //, dx: Nicols ×. La roccia originaria è costituita da una grovaccia (arenaria >15% di matrice a grana fine). E' inglobato in basso a sinistra un grosso frammento di roccia carbonatica della tipologia dei campioni RA2 e RA3. La crosta è composta di cristalli di forma aciculare subperpendicolare inglobanti particelle carboniose. Il limite di separazione fra la crosta e il substrato è netto.

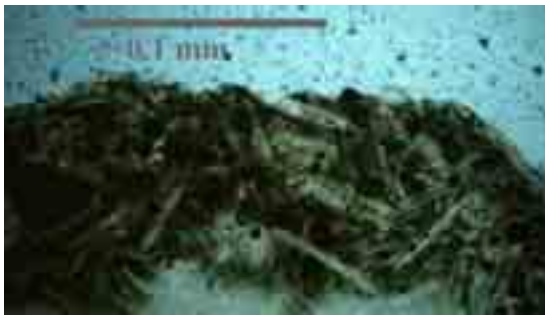


Figura 32. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA4, sx: Nicols //, dx: Nicols \times . Cristalli di gesso ad abito aciculare, bassa birifrazione (colori di interferenza da grigio a bianco) disposti perpendicolarmente alla superficie calcarea.

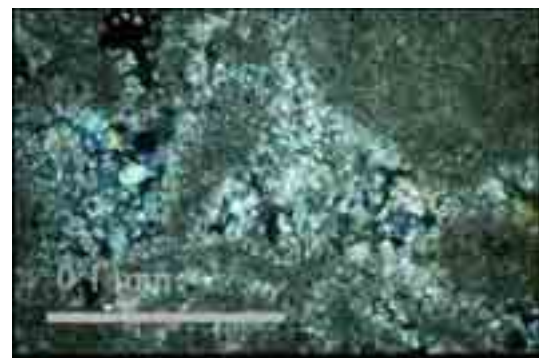
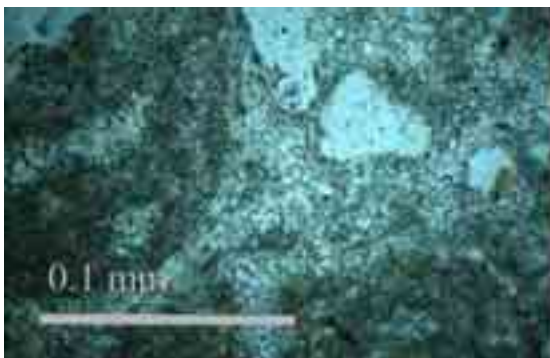


Figura 33. Micrografia in sezione sottile trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA4, sx: Nicols //, dx: Nicols \times . Il gesso è in forma microcristallina e micritica, sono presenti anche dei bioclasti.

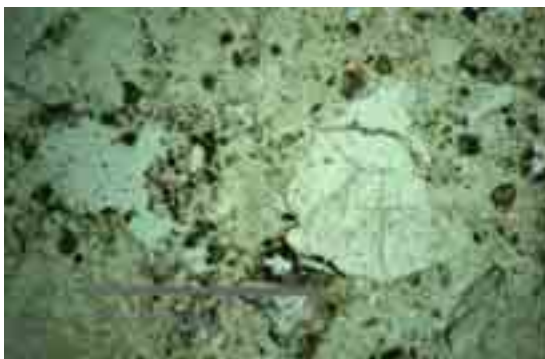


Figura 34. Micrografia in sezione sottile eseguita trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA11, sx: Nicols //, dx: Nicols \times . Roccia carbonatica. Al centro della foto è visibile un cristallo di quarzo inglobato nella matrice.



Figura 35 Micrografia in sezione sottile eseguita trasversalmente alla superficie della roccia di RA11, Nicols \times . Sx: al centro della foto è presente un cristallo di quarzo policristallino, dx: graticcio di gesso subaciculare i cui cristalli sono disposti parallelamente.



Figura 36 Micrografia in sezione sottile eseguita trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA15, sx: Nicols \times , tipico esempio di crosta nera costituita da granulometria microcristallina, inglobante numerose particelle isotrope a contorno subcircolare, da materiale terrigeno e calcite riprecipitata. La concentrazione di particelle carboniose decresce verso l'interno e le parti interne sostituiscono completamente la matrice carboniosa con gesso. Dx: Nicols \parallel , spettro dimensionale delle particelle carboniose che sono comprese nell'intervallo 0.1-50 μm .

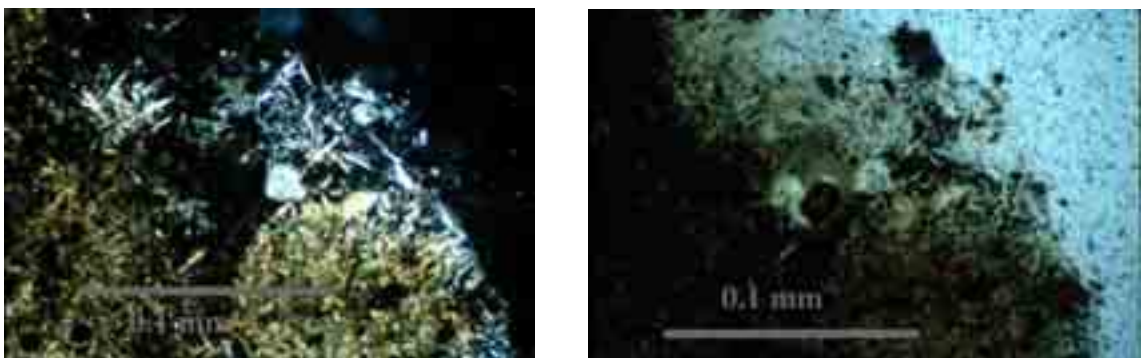


Figura 37 Micrografia in sezione sottile eseguita trasversalmente alla superficie della roccia del campione RA15, sx: Nicols \parallel , dx: Nicols \times , crosta nera con particelle carboniose inglobate in cristalli aciculari di gesso. Al centro è possibile osservare anche un cristallo di quarzo inglobato nel gesso di chiara origine eolica che non ha nessuna relazione con la trasformazione della roccia sottostante.

Microscopia elettronica

Strumentazione

La microscopia elettronica a scansione con analizzatore a raggi X in dispersione di energia (SEM-EDX) consente osservazioni su aree anche molto ridotte (pochi μm^2) permettendo di identificare la forma, la dimensione ed effettuare l'analisi elementare dei singoli cristalli che compongono il campione. Questa tecnica permette anche l'individuazione di fenomeni di degrado di piccola entità non rilevabili con la microscopia ottica.

I frammenti sono stati montati su un supporto di alluminio e quindi ricoperti con un sottile film di grafite, al fine di aumentare la conducibilità superficiale ed evitare che il campione si carichi elettrostaticamente durante l'analisi. Per le analisi di croste nere la metallizzazione con oro, che viene normalmente utilizzata per le analisi SEM, è sconsigliata, in quanto le sue righe di emissione si sovrappongono in parte a quelle dello zolfo, effetto che creerebbe quindi un problema nella caratterizzazione degli elementi costituenti la crosta.

I campioni sono stati osservati con un microscopio Philips XL 20, con associato un microanalizzatore in dispersione di energia. Gli ingrandimenti possibili nell'osservazione della superficie, eseguita su un'area quadrata con lato di dimensioni da 1 μm a 100 mm, possono al massimo arrivare a 100000X, mentre il potere risolutivo è ~ 10 nm. Il microanalizzatore effettua analisi elementari semiquantitative con limite 10^{-16} - 10^{-14} g degli elementi con $Z > 12$.

Risultati

Al microscopio elettronico a scansione (SEM) sono stati osservati e analizzati, mediante microanalisi EDX, sette campioni di croste nere: RA3, RA4, RA9, RA11, RA12, RA15, RA17

Tutti i campioni osservati presentano una superficie costituita da un intreccio di cristalli di gesso delle più svariate forme cristalline. Come è chiaramente visibile in Figura 38_d, a, la porosità della crosta ($>50\%$) è sempre molto superiore a quella del substrato ($<20\%$). I campioni RA9, RA4, RA12, RA15 e RA17 sono formati prevalentemente da cristalli di forma lamellare o pseudolamellare (Figura 38), tipici di velocità di cristallizzazione elevate. Quando la velocità di cristallizzazione è lenta, i cristalli danno luogo ad agglomerati di forma globulare (Figure 39a, c, d, e).

Quest'ultima tipologia cristallina, prevalente nei campioni RA3 e RA11, è il frutto di successivi cicli di dissoluzione e riprecipitazione di gesso. In alcuni casi è possibile trovare contemporaneamente entrambe le strutture cristalline (Figura 39f). Molto particolari sono i macrocristalli di gesso osservati in Figura 40a, b, c, d. Nel campione RA4 sono riscontrabili anche cristalli costituiti da S e Ba (Figure 40e, f), di probabile provenienza del substrato che all'analisi XRD risultava ricco di barite.

Tutti i campioni presentano numerose particelle carboniose sferiche con pori irregolari e dal caratteristico aspetto spugnoso (Figura 41). La loro composizione elementare, ottenuta con l'EDX, mette solo raramente in evidenza la presenza di traccianti tipici (S, V). Dalla documentazione fotografica (Figure 41f, 42a, b, c, d) è possibile inoltre osservare come quasi tutte le particelle siano centri di nucleazione di cristalli di gesso; ciò è dovuto alla loro alta capacità di catalisi nella reazione di solfatazione. Queste particelle sono tipiche delle emissioni da centrali ad olio [77] o più raramente a carbone [78]. Le particelle a matrice carboniosa vengono emesse in atmosfera come prodotti di reazioni di combustione, quali il traffico veicolare e marittimo, il riscaldamento domestico, le centrali di potenza, ecc..

Nei campioni osservati, oltre alle particelle sopra descritte, sono state individuate numerose particelle di forma sferica, non porose (Figure 42e, f, 43a, d, e). L'analisi EDX rivela come una parte di queste abbiano composizione alluminosilicatica (Figure 43b, c); si tratta di particelle cave internamente e costituite da un sottile guscio vetroso [78]. Queste particelle sono traccianti tipici delle centrali a carbone; la zona industriale che circonda la città non risulta utilizzare attualmente questo tipo di combustibile. Dal momento però che le croste nere inglobano l'aerosol depositato dall'ultimo restauro al giorno del prelievo, la presenza di un tracciante da centrali a carbone evidenzia come questo combustibile fosse largamente usato nella zona industriale prima del 1990. Attualmente, le particelle delle centrali a carbone, possono provenire dalle centrali a carbone di Marghera e Fusina nella zona di Venezia o dalla costa iugoslava. Le rimanenti particelle analizzate sono composte di ferro (Figura 43f) e sono dovute sia all'emissione da centrali ad olio che a carbone.

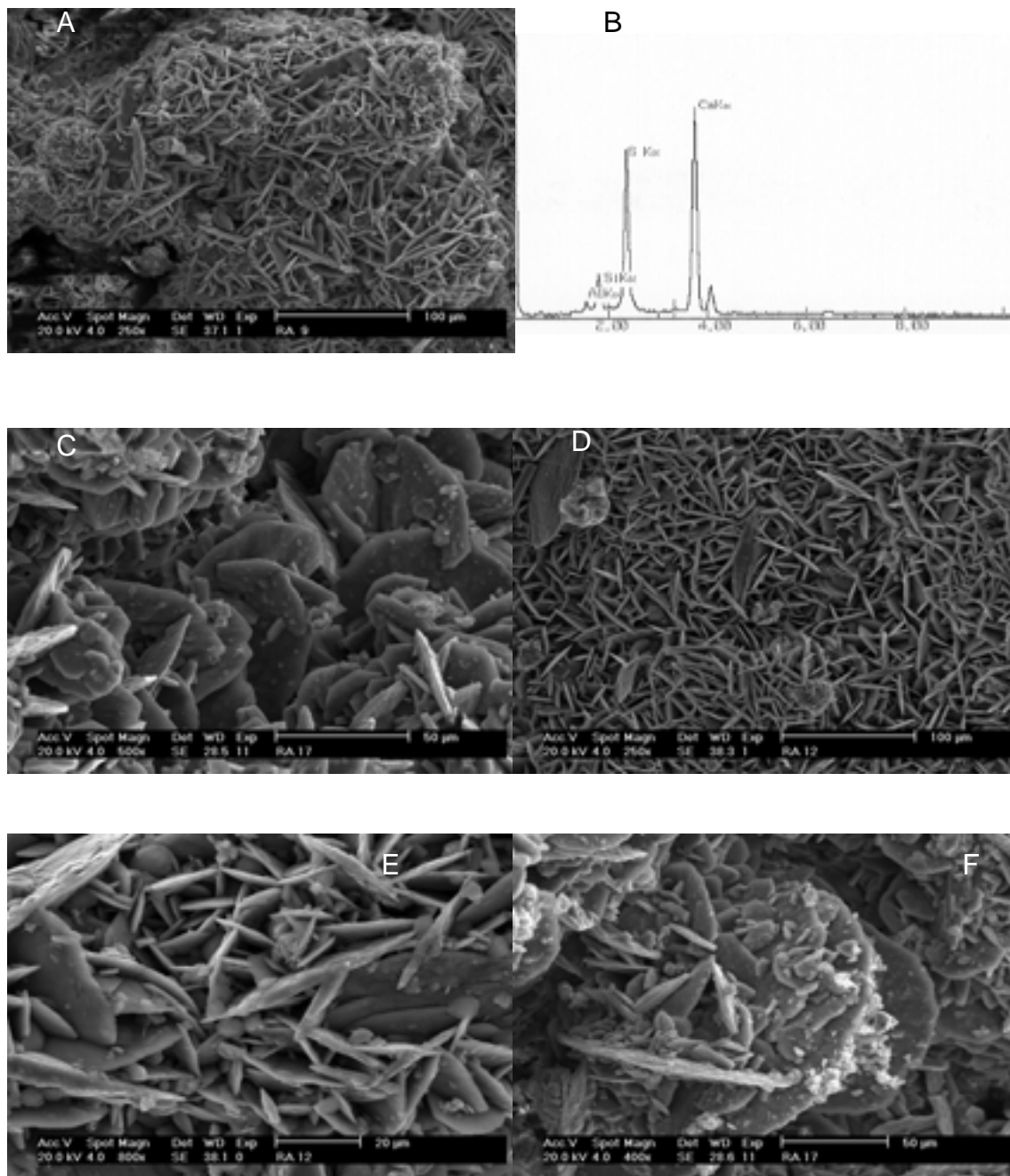


Figura 38. (A) micrografia SEM del campione RA9: visione di insieme di cristalli di gesso e (B) relativa microanalisi. Calcio e zolfo sono gli elementi più abbondanti, vi sono anche tracce di alluminio e silicio; (C) micrografia SEM del campione RA17: particolare di cristalli di gesso di forma lamellare; micrografia SEM del campione RA12: (D) visione di insieme di struttura cristallina lamellare, (E) particolare dei cristalli di gesso e (F) micrografia SEM del campione RA9: struttura cristallina a forma di "rosa del deserto".

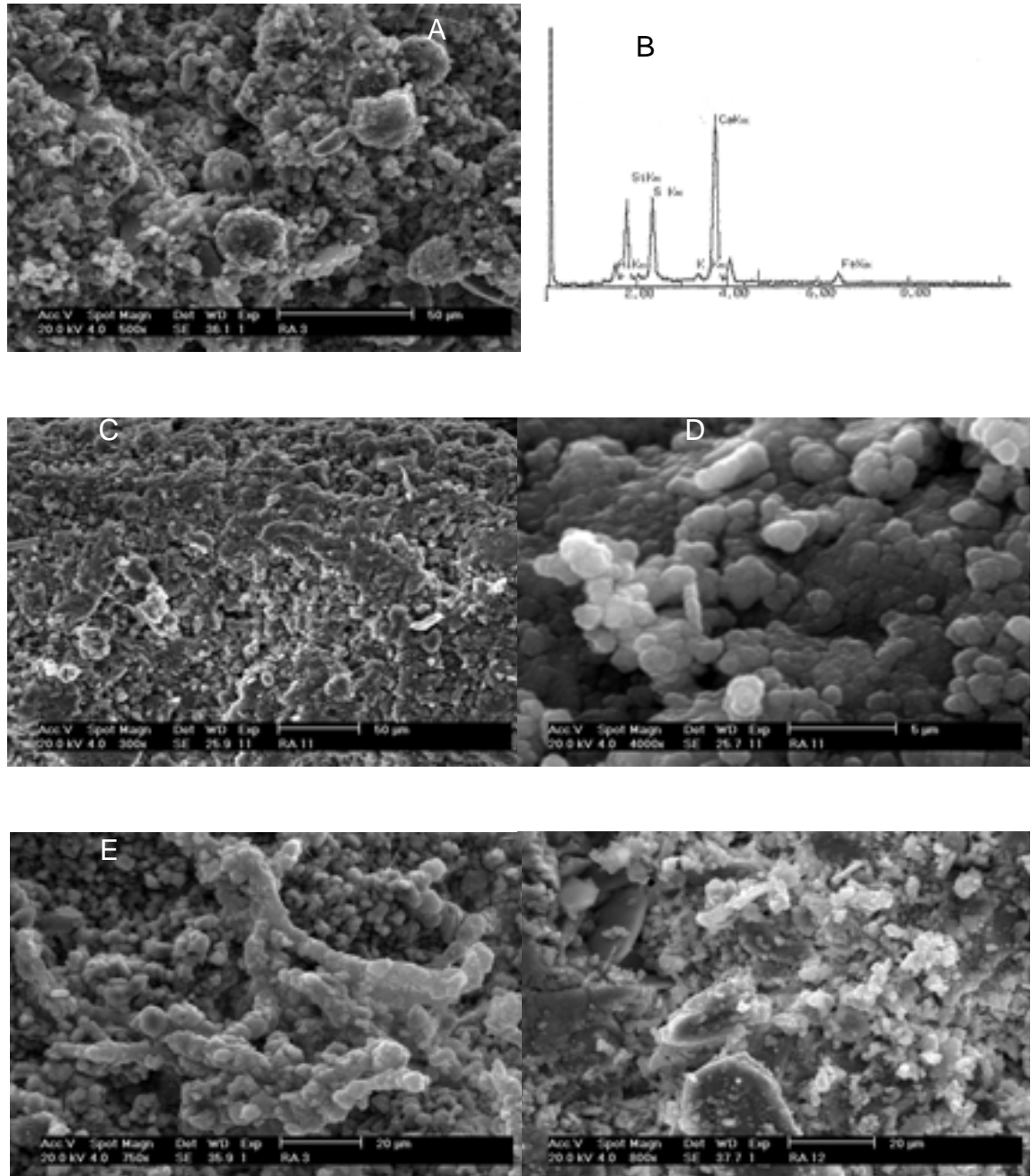


Figura 39. (A) micrografia SEM del campione RA3: immagine di insieme di cristalli di gesso di forma globulare e (B) relativa analisi EDX. Calcio, zolfo e silicio sono gli elementi più abbondanti, seguito da tracce di alluminio, ferro e potassio, (E) particolare; micrografia SEM del campione RA11: (C) immagine di insieme di cristalli di forma globulare, (D) particolare di questi ultimi; (F) micrografia SEM del campione RA12: presenza di cristalli di gesso di forma lamellare e globulare.

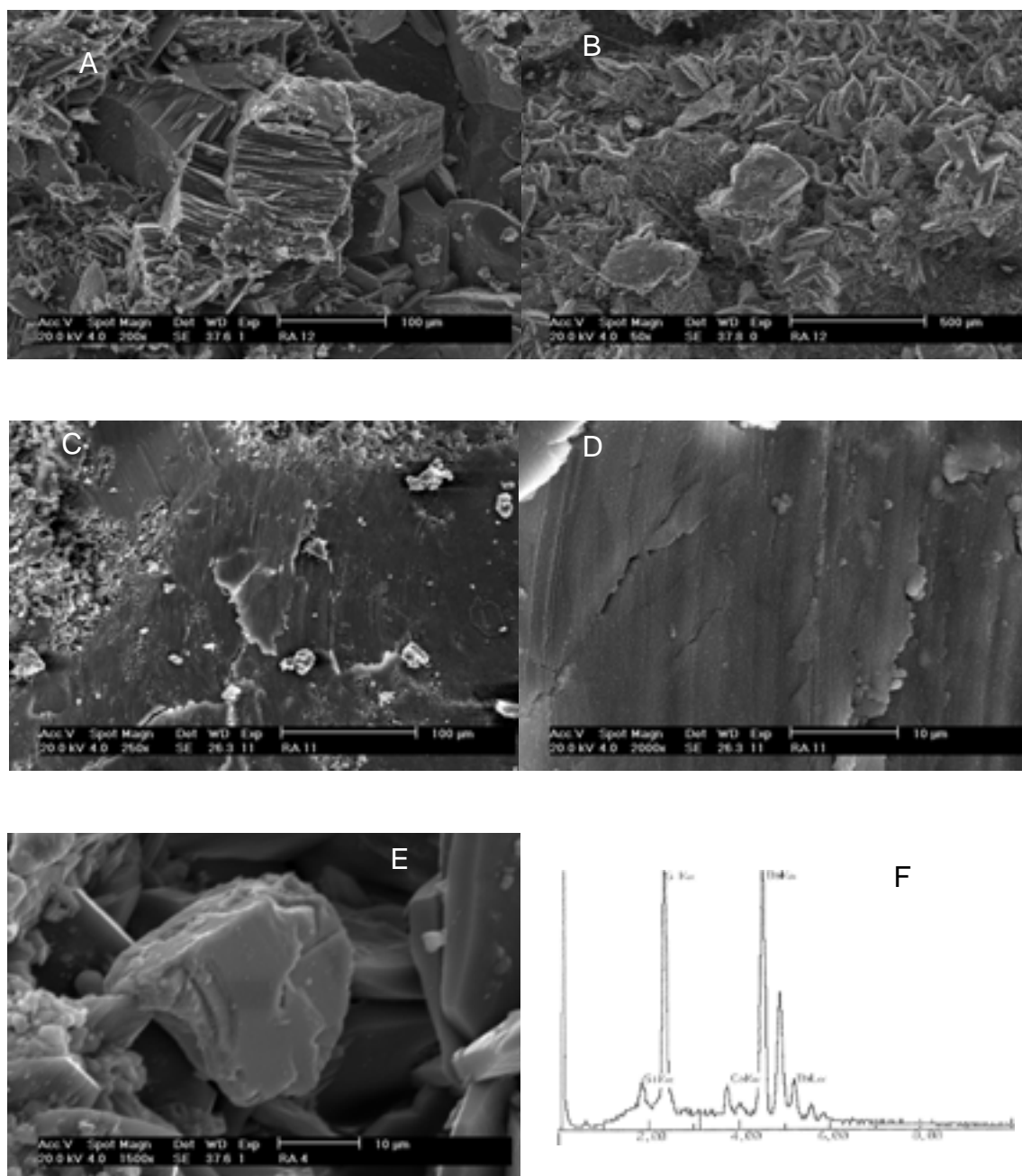


Figura 40. (A) micrografia SEM del campione RA12: gesso in grani irregolari e compatti con cristallizzazione unidirezionale, (B) accrescimento di gesso in grani irregolari e compatti, (C) micrografia SEM del campione RA11: lamina di gesso e (D) particolare di quest'ultimo; (E) micrografia SEM del campione RA4: cristallo di forma compatta irregolare, attribuito a barite con (F) relativa microanalisi: zolfo e bario sono i due componenti più abbondanti, con tracce di silicio e calcio.

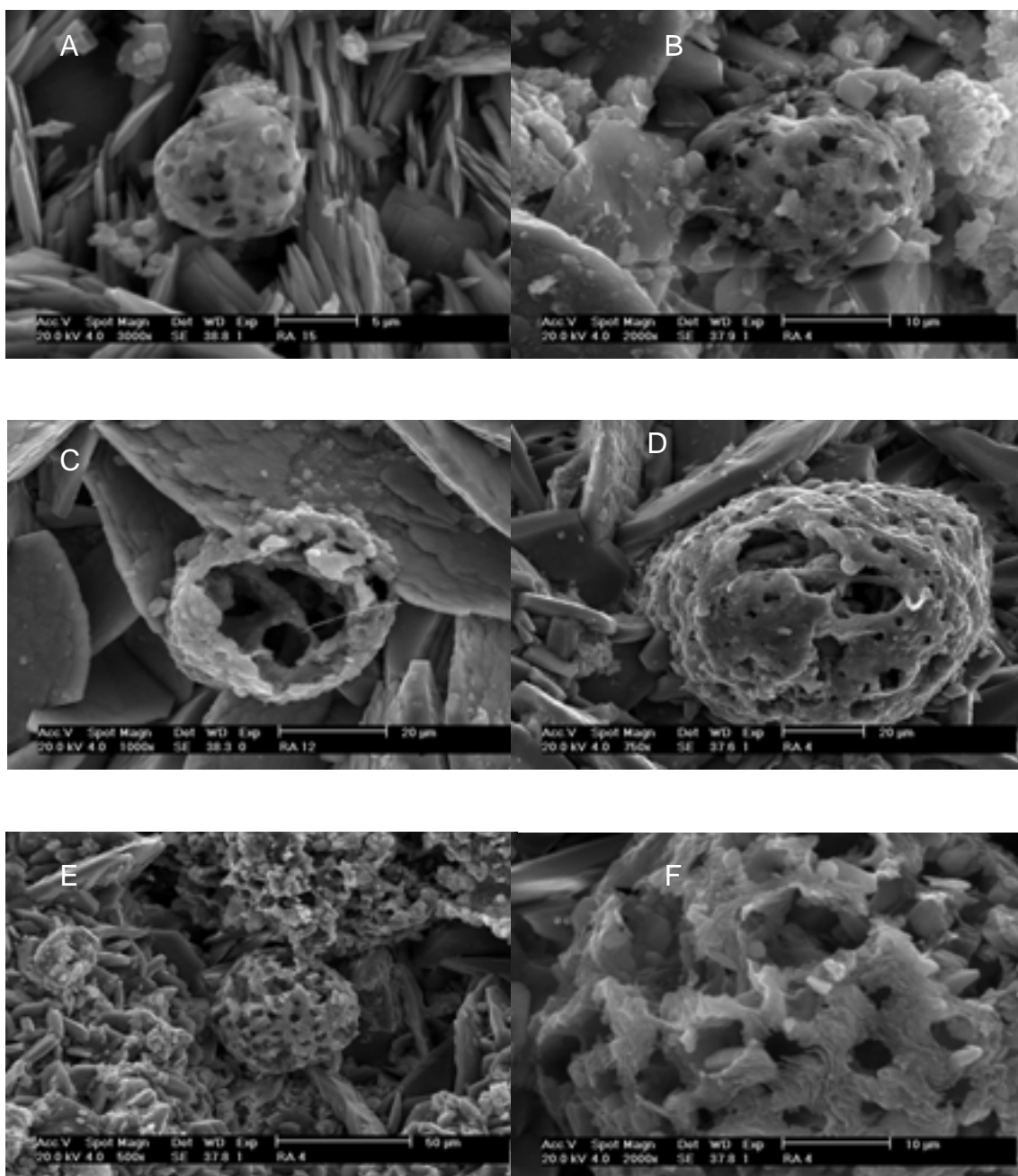


Figura 41. Micrografie SEM di particelle carboniose di forma sferoidale con pori irregolari, tipiche delle emissioni dovute alla combustione di oli ad alte temperature dei campioni RA15 (A), RA4 (B, D, E) e RA12 (C); (F) particolare della micrografia E: particella carboniosa con pori irregolari sulla quale è visibile la formazione della crosta di gesso.

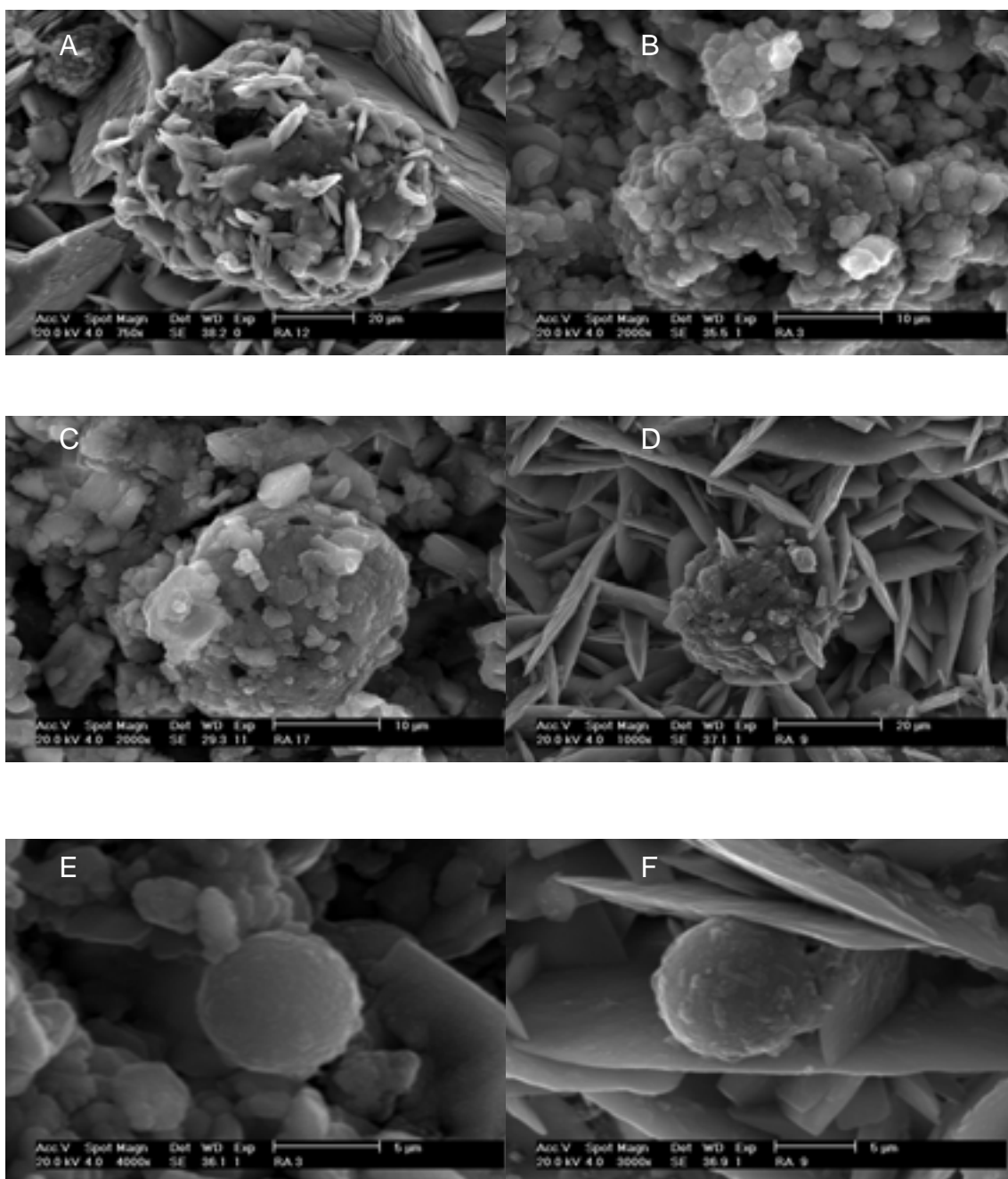


Figura 42. Micrografia SEM di particelle carboniose di forma sferoidale con pori irregolari, tipiche delle emissioni dovute alla combustione di oli ad alte temperature la superficie è ricoperta da una crosta di gesso dei campioni RA12 (A), RA3 (B) e RA17 (C); (D) micrografia SEM del campione RA9: particella carboniosa con la superficie completamente coperta di gesso; (E) micrografia SEM del campione RA3: particella carboniosa di forma sferica, non porosa, tipologia osservata anche in (F) micrografia SEM del campione RA9.

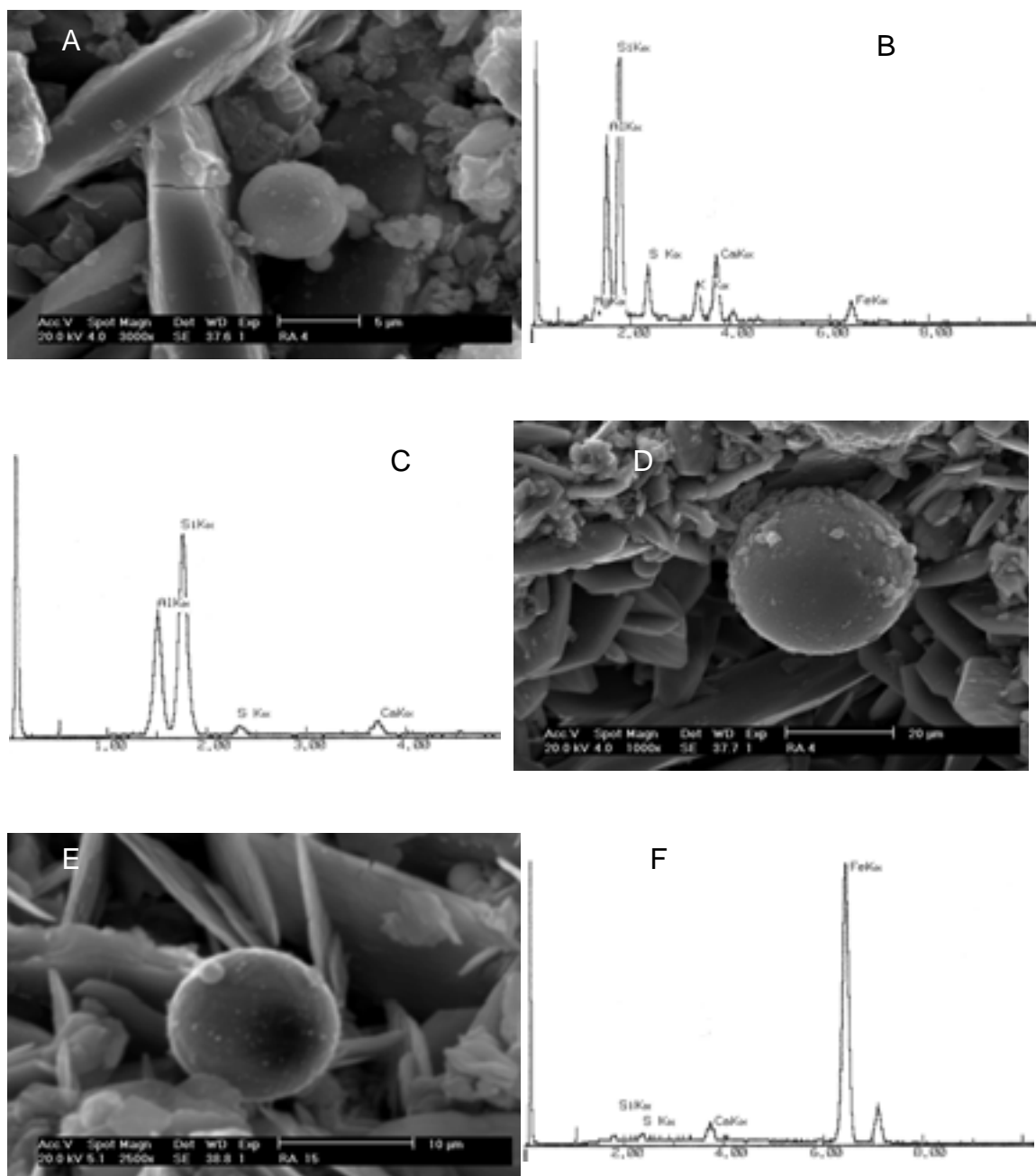


Figura 43. Micrografia SEM (A) e relativa analisi EDX (B) nel campione RA4 di una particella carboniosa sferica e non porosa composta principalmente di alluminio e silicio attribuibile alle emissioni da centrale a carbone. Come elementi secondari sono presenti zolfo, calcio, potassio, ferro e magnesio; analisi EDX (C) e micrografia SEM (D) relativa ad un'analogica particella nel campione RA4, come elementi secondari sono presenti zolfo e calcio; micrografia SEM (E) e analisi EDX (F) di una particella metallica, sferica e non porosa composta principalmente di ferro attribuibile alle emissioni da centrale a carbone del campione RA15. Come elementi secondari sono presenti silicio, zolfo e calcio.

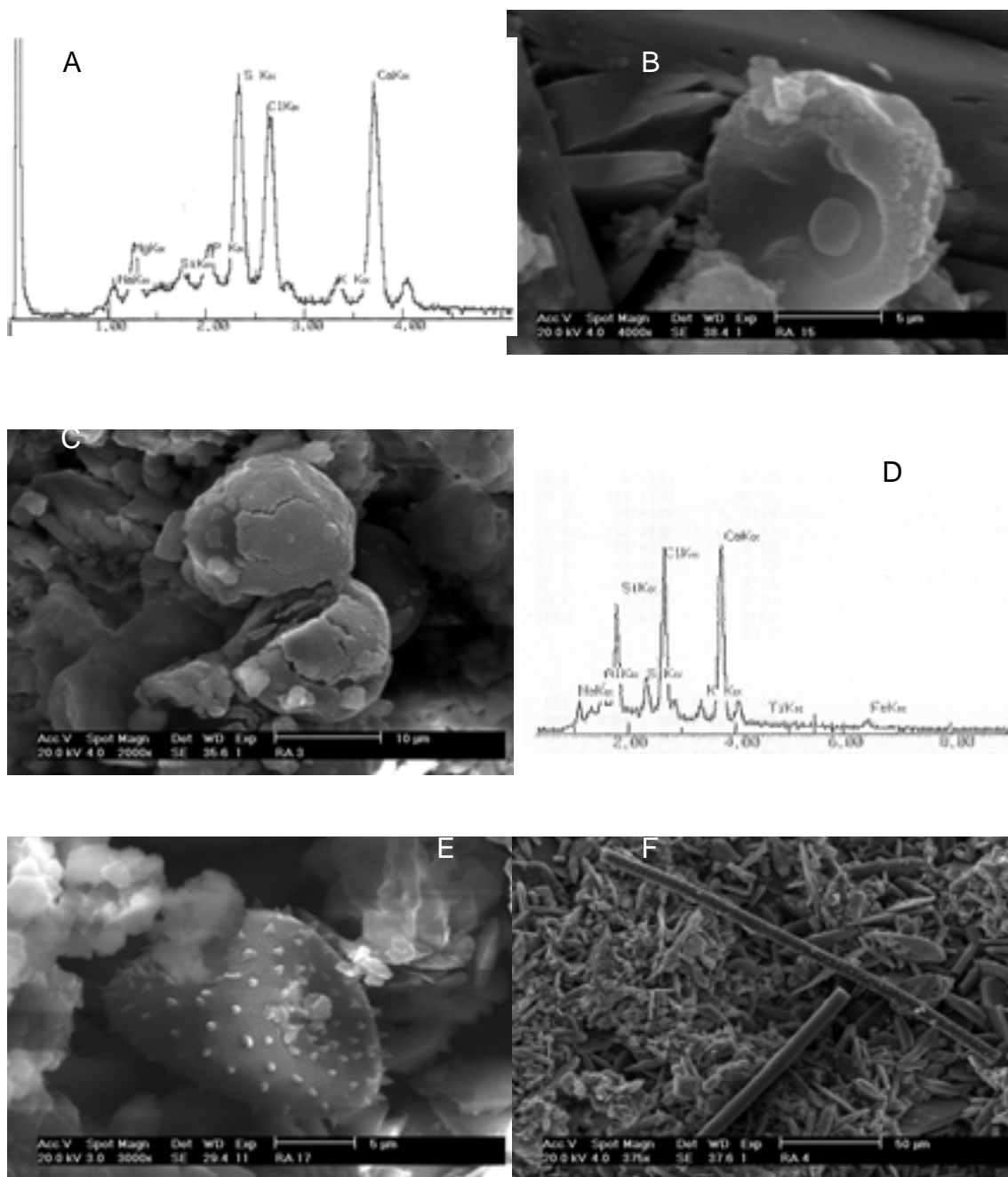


Figura 44. Analisi EDX (A) e micrografia SEM (B) del campione RA15: particella organica composta da zolfo, cloro e calcio come componenti principali e magnesio, silicio, fosforo e sodio come elementi in traccia; micrografia SEM (C) e analisi EDX (D) del campione RA3: particella organica composta di silicio, calcio e cloro come componenti principali e sodio, alluminio, zolfo, potassio, titanio e ferro come elementi in traccia; micrografia SEM di particelle organiche dei campioni RA17 (E) e RA4 (F).

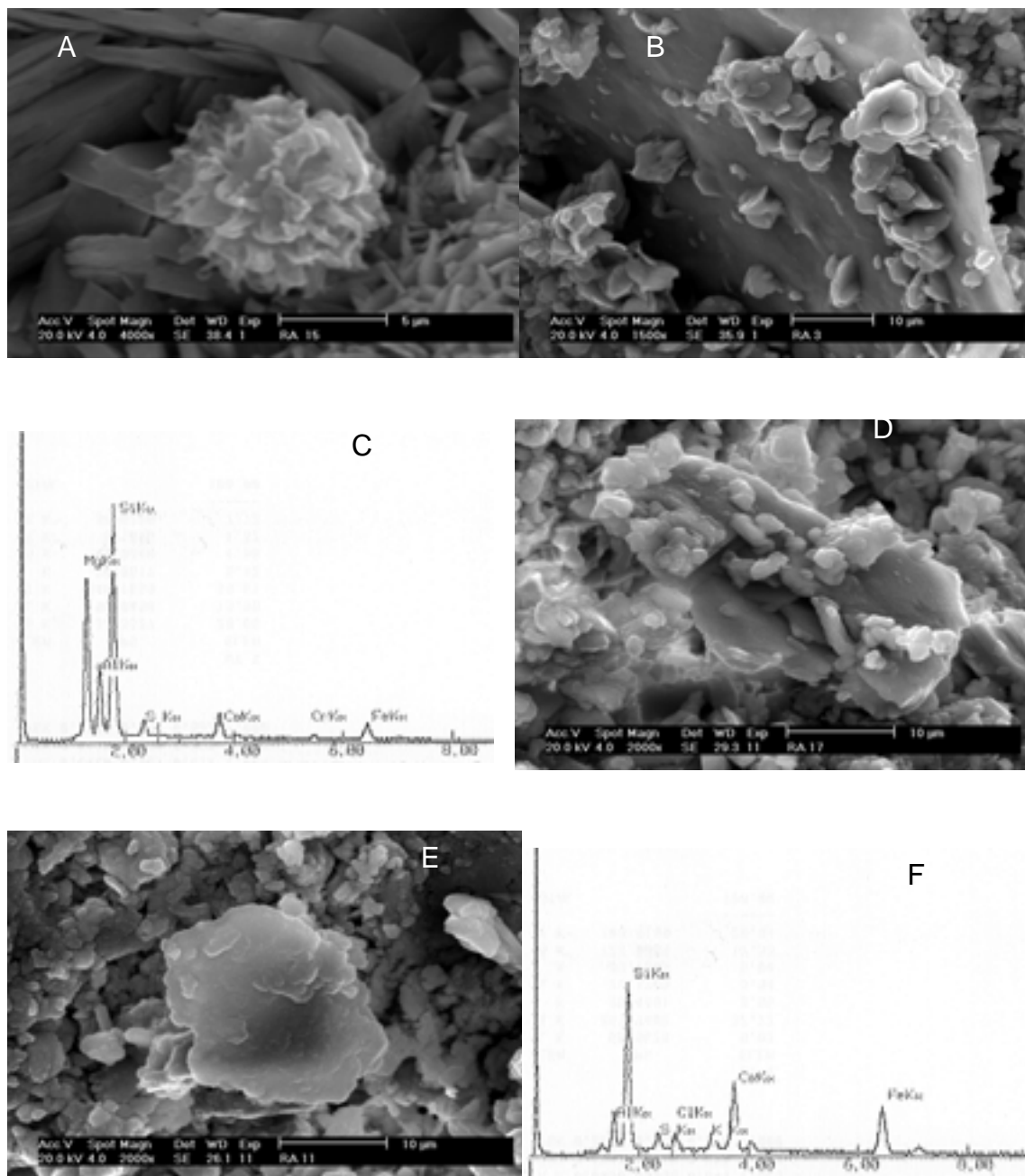


Figura 45. (A) micrografia SEM del campione RA15: cristallo globulare costituito di cloro, calcio e zolfo, (B) micrografia SEM del campione RA3: grano di forma irregolare costituito principalmente da silicio, ferro, calcio e zolfo su cui si sviluppano cristalli identificati come gesso; analisi EDX (C) e micrografia SEM (D) del campione RA17: grano di forma irregolare costituito di magnesio, silicio e alluminio, con piccole quantità di zolfo, calcio, cromo e ferro, attribuibile a clorite; micrografia SEM (E) e analisi EDX (F) del campione RA11: grano di forma irregolare costituito principalmente da silicio, calcio e ferro con tracce di alluminio, cloro, zolfo e potassio.

In numerosi campioni sono presenti particelle con morfologie molto diverse e composte, come elementi maggioritari, da cloro, zolfo e calcio oppure cloro, silicio e calcio (Figure 44a, d, 45a). A causa della bassa risposta in energia per le particelle riportate nelle Figure 44e, f non è stato possibile effettuare l'analisi EDX. In alcuni casi, come nelle Figure 44b, c, e, f le particelle sono probabilmente di origine organica, in particolare la particella della Figura 44e ha la tipica forma di un polline.

La Figura 45 riporta alcune particelle di forma irregolare composte di Cl, Ca e S (Figura 45a), Si, Fe, Ca e S (Figura 45b), Mg, Si e Al (Figura 45d), Si, Fe e Ca (Figura 45e). Nel caso della Figura 45c, d la particella può essere identificata come clorite ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) [79]. Tutti queste particelle possono essere identificate come deposizione di soil dust.

L'insieme delle analisi SEM-EDX indica, per gli strati di degrado esaminati, la tipica struttura delle cosiddette croste nere [3], costituita da una frazione di derivazione antropica (gesso e particelle carboniose) e una frazione residuo del substrato.

Analisi in diffrazione a raggi X

La tecnica di diffrazione a raggi X (XRD) consente di individuare le componenti cristalline. Il campione viene macinato e posto in un portacampioni che richiede circa 0.5 g di campione per effettuare la misura. Sulla polvere così preparata viene fatto incidere un fascio di raggi X monocromatici utilizzando un diffrattometro Philips PW 1730 munito di anticadoto di rame e filtro di nickel alle condizioni sperimentali dell'intervallo di diffrazione 2θ compreso fra 5° e 50° , una velocità radiale di $2^\circ/\text{min}$ ad una differenza di potenziale di 40 kV e un'intensità di corrente di 30 mA. Questa tecnica ha una sensibilità del 3-4%, non è idonea per l'individuazione di sostanze amorfe e fornisce infine solo dati qualitativi. La polvere può essere riutilizzata dopo la misura per effettuare altre analisi.

Sono stati analizzati i campioni di crosta RA1 e RA6 (Figura 47), RA8 e RA9 (Figura 50), RA10 e RA13 (Figura 49) e RA17 e RA18 (Figura 48) e i campioni di roccia originaria RA2 e RA7 (Figura 46). I risultati sono riassunti in Tabella 11.

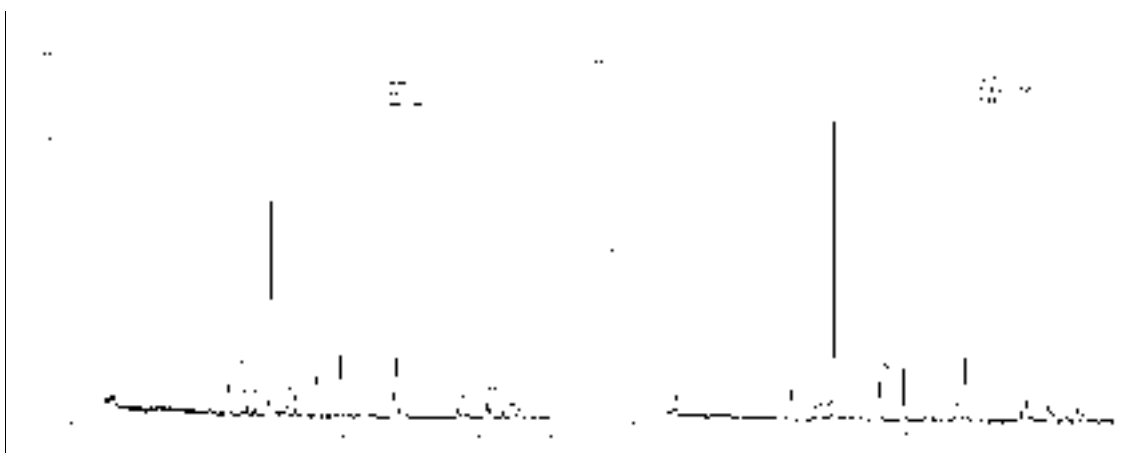


Figura 46. Diffrattogrammi dei campioni RA2 e RA7.

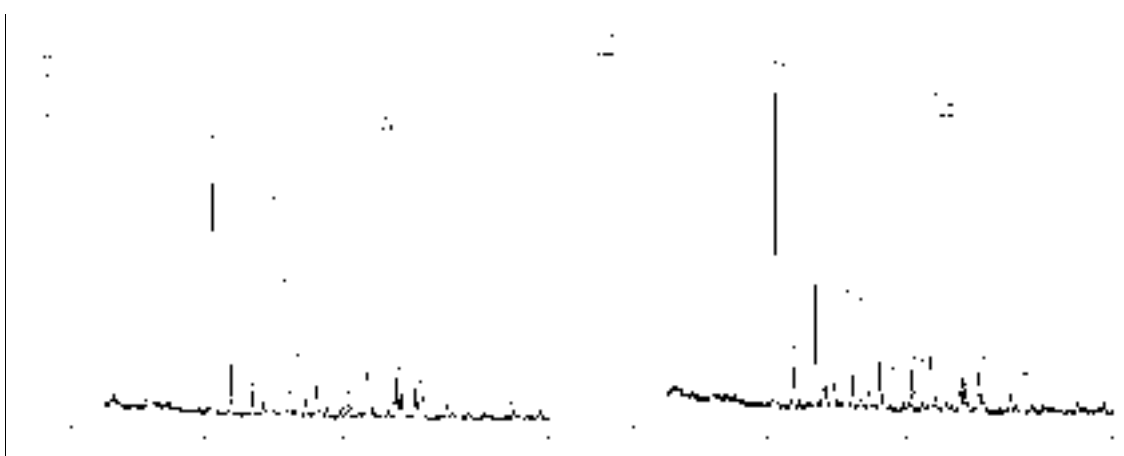


Figura 47. Diffrattogrammi dei campioni RA1 e RA6.

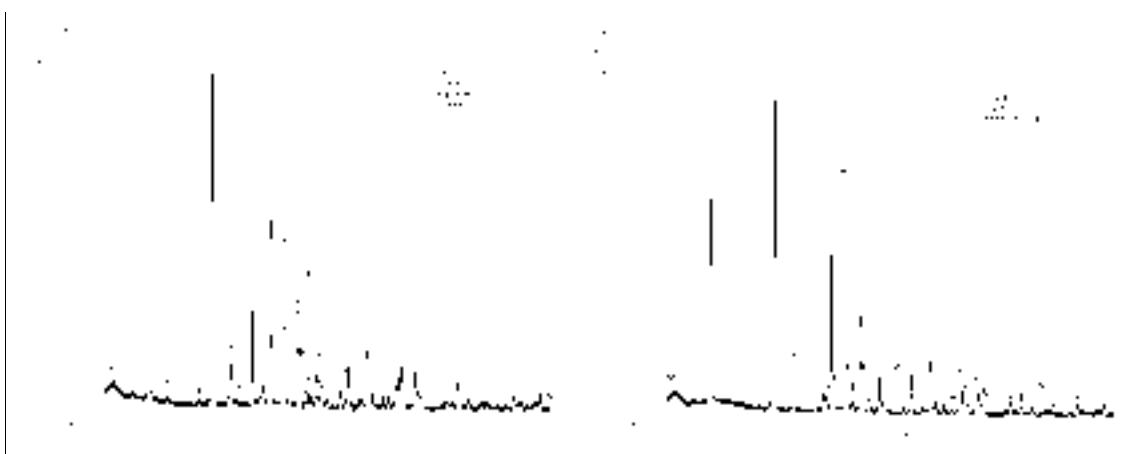


Figura 48. Diffrattogrammi dei campioni RA8 e RA9.

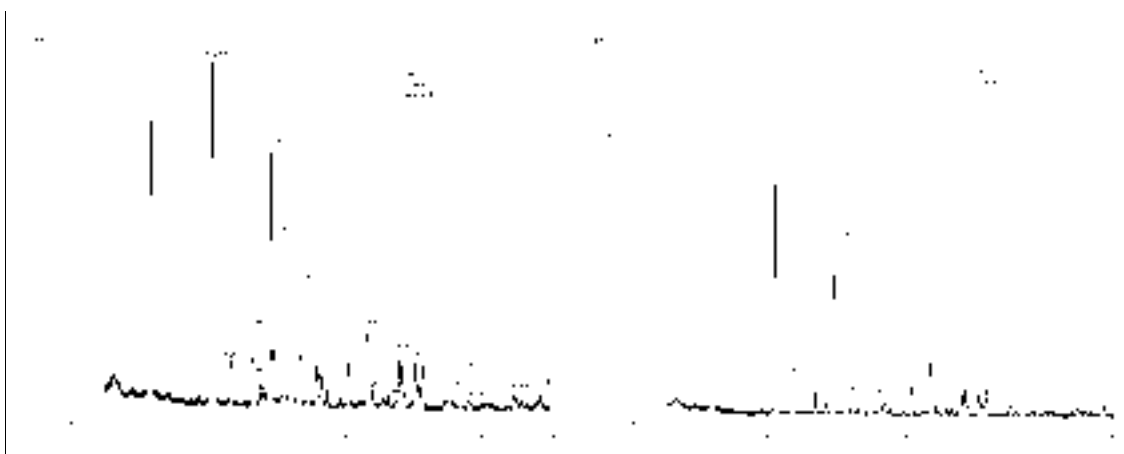


Figura 49. Diffrattogrammi dei campioni RA10 e RA13.

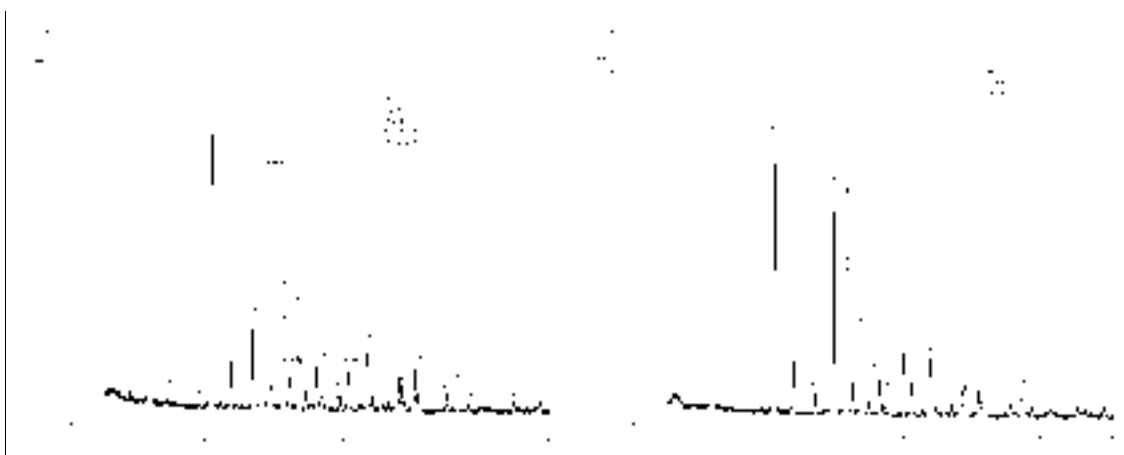


Figura 50. Diffrattogrammi dei campioni RA17 e RA18.

Tabella 11. Analisi XRD: principali sostanze cristalline presenti nei campioni di crosta e nella roccia inalterata.

	Gesso	Calcite	Quarzo	Argille	Altro
RA1	++++	+	+		
RA6	+++	+	+		
RA8	+++	++	+		
RA9	++++	+	+	Montmorillonite	
RA10	++++		+	Anglesite	
RA13	++++		+		
RA17	+++	+	+	Phlogopite	Weddellite
RA18	++++	++	+		
RA2		+++	+		Barite
RA7		++++	+	Montmorillonite	

I risultati delle analisi diffrattometriche mostrano come la componente principale di tutte le croste è il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mentre quello della roccia originaria la calcite (CaCO_3). Tutti i campioni presentano anche piccole quantità di quarzo; come componenti secondari vengono evidenziate le argille, riconoscibili, anche se non sempre identificabili, per il caratteristico picco inferiore ai 10° di 2θ . Nelle croste spesso è presente la calcite, assente solo nei campioni RA10 e RA13, come residuo del substrato. In alcuni casi sono stati ritrovate altre strutture cristalline quali la weddellite nel campione RA17, ma sempre in quantità molto limitate. I campioni di roccia non presentano alcuna solfatazione rilevabile, dimostrando così di essere campioni non alterati. Infine nel campione di roccia RA2 è ben identificabile la barite (BaSO_4).

Analisi in spettrofotometria infrarossa

Le analisi in spettrometria infrarossa (FT-IR) sono necessarie per l'identificazione delle specie chimiche. I campioni vengono macinati in polvere e mescolati a polvere di un alogenuro alcalino (in questo caso bromuro di potassio), quindi pressati per formare una pastiglia. La quantità di polvere di campione necessaria per effettuare la misura è meno di 10 mg, mentre il bromuro di potassio è aggiunto in quantità tale da non far frantumare la pasticca. Il campione deve essere essiccato per non misurare le righe di assorbimento dell'acqua. Una volta preparato il campione può venire misurato più volte, questo unito alla piccola quantità di polvere necessaria rende questa tecnica ottimale per una prima analisi qualitativa. Lo spettrometro FT-IR opera in trasparenza nel medio e lontano infrarosso (intervallo spettrale $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) con una risoluzione di 2 cm^{-1} . Solo le specie con composizione chimica superiore all'1% vengono identificate e le analisi sono semiquantitative. La spettrofotometria IR permette di ottenere informazioni su molte sostanze sia organiche che inorganiche ed in particolare è molto utile per il riconoscimento di fasi di neoformazione, quali ad esempio quelle dovute a processi di solfatazione, prodotti organici dovuti ad inquinamento atmosferico o biologico, e per l'identificazione di sostanze organiche dovute, ad esempio, a precedenti restauri.

Figura 51 riporta lo spettro del campione RA1, prelevato da Palazzo Rasponi, in cui sono ben visibili le numerose righe del gesso [80] contrassegnate con il numero 1, evidenziando come sia questo il principale componente delle croste nere. Come componenti secondari sono evidenziati la calcite [81], contrassegnata con il numero 2, i nitrati, 3, gli ossalati, 4, e i silicati, 5.

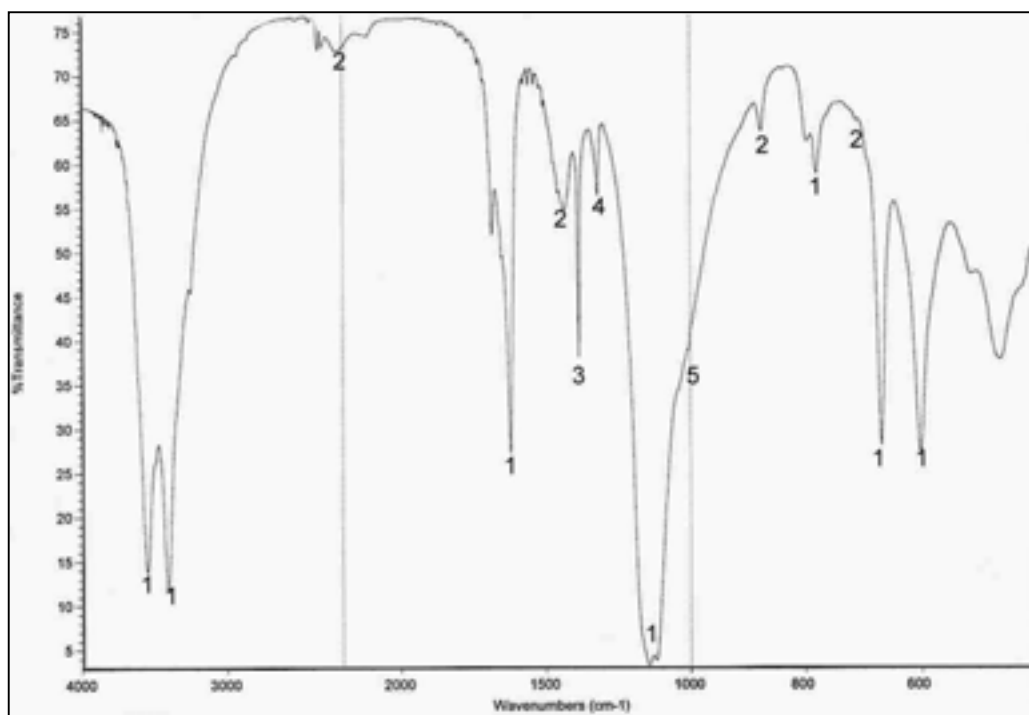


Figura 51. Spettro di RA1 eseguito nel medio infrarosso

Analisi termiche

L'analisi termica differenziale e gravimetrica (DTA e TGA), condotta con un apparecchio Netzsch Simultane Thermoanalyse modello STM 429, misura la perdita di peso e le variazioni di temperatura dovute al riscaldamento dei campioni. Le prove sono state condotte tra 30 °C e 1100 °C, con un innalzamento della temperatura di 10 °C al minuto.

I fenomeni che vengono registrati sono relativi ai cambiamenti di stato o di struttura caratteristici del materiale. Le analisi vengono effettuate su campioni sotto forma di polvere, in media di 50 mg di peso. Il campione viene riscaldato in maniera lineare e viene misurata la temperatura e la perdita di peso del campione. Viene misurata una variazione di peso in corrispondenza di variazioni di stato a cui può corrispondere anche una variazione della temperatura che caratterizza la trasformazione come esotermica o endotermica, consentendo di caratterizzare il processo avvenuto sul campione.

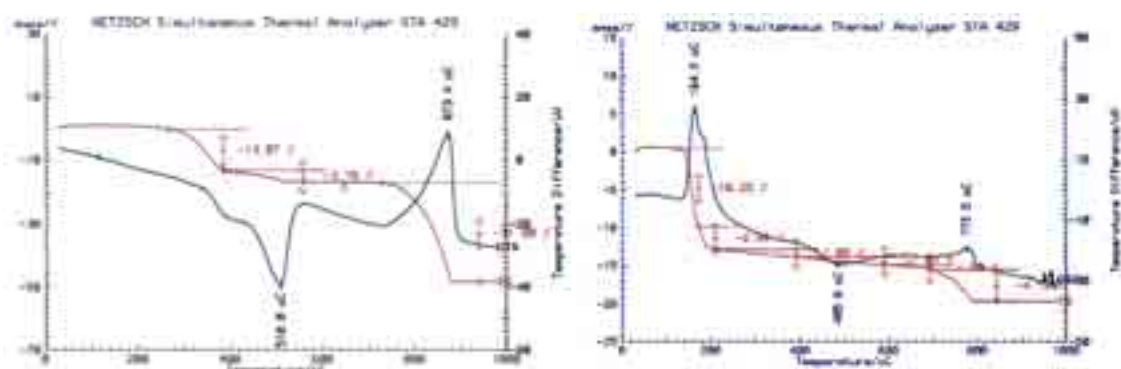


Figura 52. Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA2 e RA8.

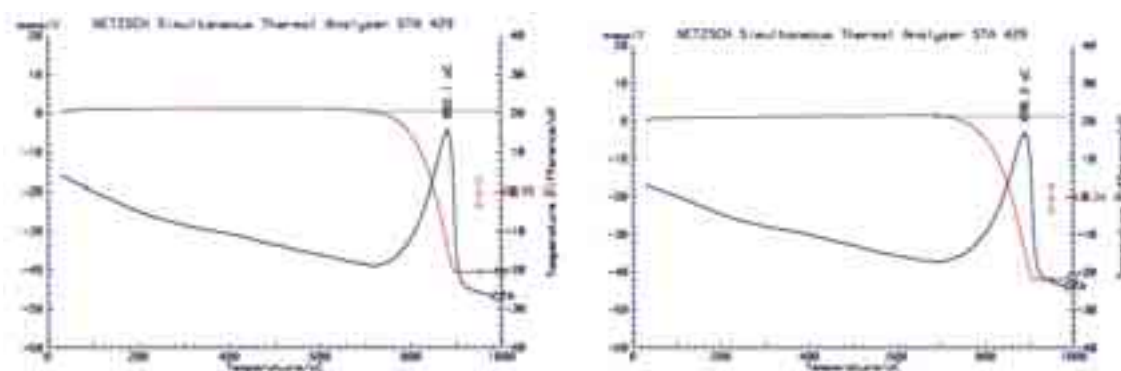


Figura 53 Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA14 e RA19.

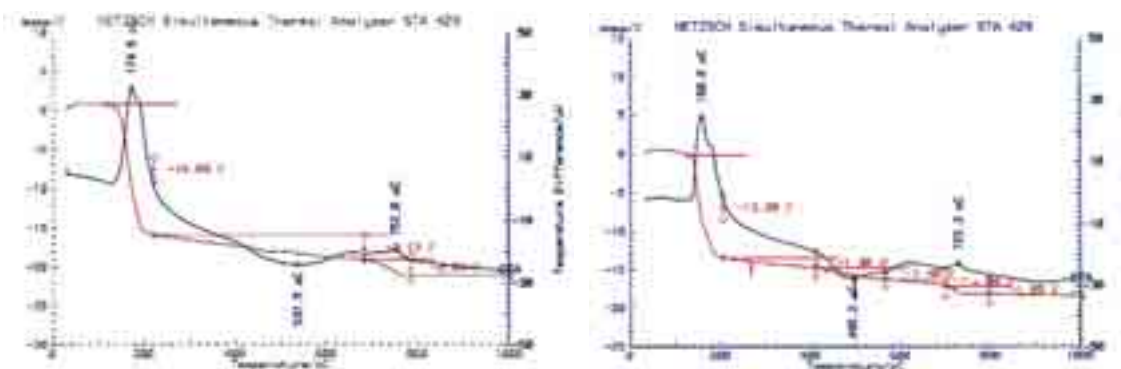


Figura 54. Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA1 e RA6.

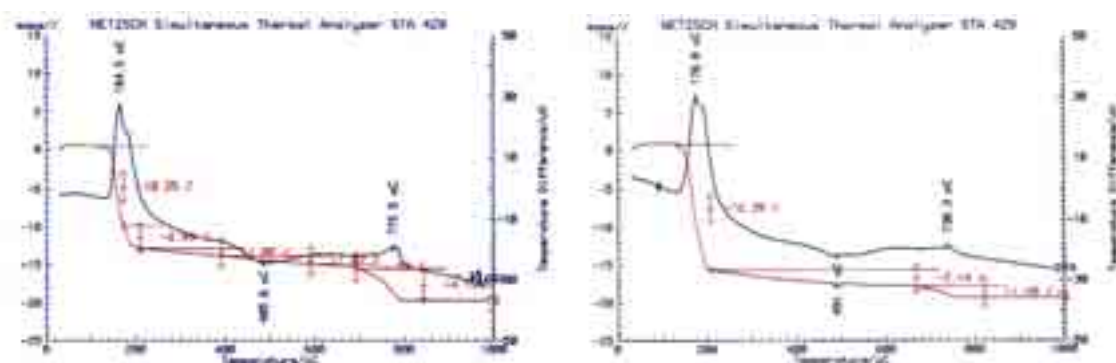


Figura 55. Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA8 e RA9.

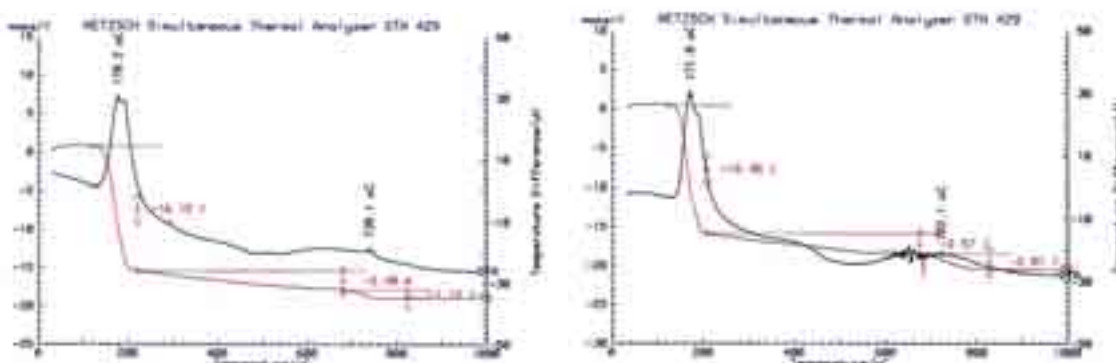


Figura 56. Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA10 e RA11.

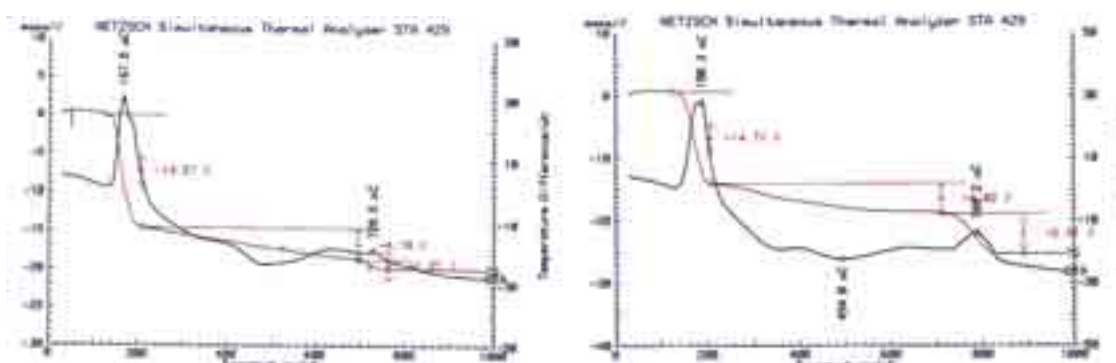


Figura 57. Analisi termica differenziale e gravimetrica dei campioni RA17 e RA18.

Le analisi DTA-TGA vengono eseguite come tecniche di routine per la identificazione e la quantificazione dei carbonati e del gesso. La minima concentrazione rilevabile è 0.1 %.

I campioni di croste nere analizzati sono RA1, RA6, RA8, RA9, RA10, RA13, RA17 e RA18, quelli di roccia originaria sono RA2, RA7, RA14 e RA19.

Le Figure 52 e 53 riportano le analisi termiche differenziali e gravimetriche dei campioni di roccia originaria. E' ben visibile nell'analisi termica di tutti e quattro i campioni un picco nell'intervallo 870-890°C, questo picco indica la decomposizione dei carbonati con sviluppo di CO₂.

Poiché i dati XRD non evidenziano la presenza di carbonati diversi dalla calcite, è stato assunto che i substrati sono composti principalmente di carbonato di calcio. Il valore della diminuzione di peso del campione a temperature superiori a 700° C è quindi indicativo della quantità di carbonato di calcio, secondo la reazione $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$.

Il campione RA2 è presenta un picco a 510°C, a cui corrisponde una perdita in peso di 3.76%, preceduto da un'altra perdita di peso del 13.27%, a cui non corrisponde alcun picco termico. Il picco a 510 °C è attribuibile alla perdita della prima molecola di CO₂ da parte dell'ossalato di calcio. L'ossalato di calcio monoidrato ha infatti il seguente comportamento termico:

- perdita della molecola di acqua a circa 220 °C;
- trasformazione in carbonato con sviluppo di CO₂; la TGA misura una variazione in peso, pari al CO sviluppato, a circa 500 °C;
- perdita della seconda molecola di CO₂, insieme con il resto del carbonato a circa 800 °C.

Se nel campione è presente ossalato di calcio, la quantità di carbonato è quindi sovrastimata. La misura dell'ossalato dalla perdita in peso corrispondente al picco a 500 °C può essere sovrastimata da altre forme di carbonio organico in tale intervallo. La perdita in peso prima dei 510 °C è data dalla combustione di una parte della sostanza organica.

Le Figure 54, 55, 56 e 57 riportano le analisi termiche differenziali e gravimetriche dei campioni di crosta. Il doppio picco presente nell'intervallo 160-200 °C indica la perdita da parte del campione delle due molecole d'acqua del gesso di cristallizzazione. Nell'intervallo compreso fra la perdita di acqua del gesso e la perdita di CO₂ dal

carbonato di calcio, le reazioni che avvengono corrispondono, per le temperature più basse, alla combustione del carbonio organico e, per quelle più alte, alla combustione del carbonio elementare. I picchi sono raramente ben definiti e nei campioni di crosta non è generalmente possibile separare la perdita in peso di nessuna molecola nella zona carbonio organico-elementare. In RA6 e RA8 (Figure 54 dx e 55 sx) è possibile distinguere il picco a 490 °C, attribuibile all'ossalato di calcio; il picco è riconoscibile, in maniera approssimativa, rispetto alle reazioni che avvengono prima e dopo.

Come sintetizzato in Tabella 12, gli strati di degrado (RA1, RA6, RA8, RA9, RA10, RA13, RA17, RA18) presentano alte concentrazioni di gesso, sempre superiori al 60%. Nel substrato (RA2, RA7, RA14, RA19) il gesso scompare e il componente principale del materiale è il carbonato di calcio. Questo indica che la superficie esterna dei materiali lapidei è soggetta ad un processo di solfatazione, cioè alla reazione fra il CaCO_3 e i composti dello zolfo di origine atmosferica, che avviene in presenza di H_2O e porta alla formazione di gesso.

Tabella 12. Concentrazione (%) di gesso, carbonato di calcio e ossalati dei campioni di Ravenna misurata con DTA-TGA

	Gesso	Carbonati	Ossalati
Croste Nere			
RA1	79.7	4.6	Tr
RA6	63.4	1.9	Tr
RA8	63.3	9.5	Tr
RA9	78.3	3.4	Tr
RA10	77.2	2.5	Tr
RA13	78.2	4.6	Tr
RA17	69.6	2.7	Tr
RA18	70.3	14.6	Tr
Materiali originali			
RA2	0	70.5	Tr
RA7	0	92.2	
RA14	0	93.1	
RA19	0	98.6	

In tutti gli strati di degrado (RA1, RA6, RA8, RA9, RA10, RA13, RA17, RA18) e nel campione RA2 sono state rilevate tracce di ossalato di calcio derivante dall'interazione fra il substrato carbonatico e l'acido ossalico.

Analisi in cromatografia ionica

Strumentazione e metodologia analitica

La Cromatografia Ionica (IC) è basata sulla separazione di specie ioniche in soluzione liquida ad opera di colonne contenenti resine in grado di scambiare ioni e successivamente di avere un tempo di ritenzione differenziato dall'effetto eluente che un solvente è in grado di esercitare sulle stesse. Gli ioni si spostano quindi verso il rivelatore che misura le variazioni di conducibilità della soluzione.

La tecnica IC misura quindi la concentrazione ionica dei campioni in esame. I campioni sono frammenti o polvere del peso di circa 100 mg che vengono portati in soluzione acquosa. L'errore su ogni misura è 1 µg/g, non sono misurabili le specie insolubili in acqua. Le misure sperimentali di IC sono state effettuate con un Dionex Ion Chromatograph (modello 4500i), equipaggiato con un detector conduttore (Dionex CDII).

La metodologia adottata permette la misura simultanea di tutti gli anioni presenti nei campioni: solfiti, solfati, nitrati, nitriti, alogenuri, fosfati, acetati, formiati e ossalati [17]. I campioni, dopo il prelievo, sono stati conservati in atmosfera di azoto (N₂ UPP) e sono stati sottoposti alla seguente procedura analitica.

I campioni sono stati macinati in un mortaio di agata, pesati e mescolati con 50 ml di acqua pura e 1.0 ml di soluzione al 10% di D(-) fruttosio. La stabilizzazione del solfito viene effettuata con una soluzione di fruttosio D (-) che è stato preferito ad altri stabilizzatori, quali la formaldeide o l'acetone, per la sua stabilità nel tempo di misura e per l'assenza di effetti sugli altri anioni presenti nei campioni in esame. I campioni sono stati quindi diluiti fino a 100 ml e posti per 25 min in un bagno ultrasonico a 25 °C per la dissoluzione. Infine 50 µl di soluzione sono stati iniettati nell'apparecchio cromatografico preventivamente calibrato e trattato con una soluzione di solfito di sodio (1000 ppm) in modo da eliminare qualsiasi traccia di ossidanti, e accuratamente risciacquato.

Per ottenere una buona separazione fra i solfiti e i solfati, così come per fluoruri, acetati e formiati, sono state utilizzate due colonne cromatografiche poste in serie: Ionpac AS9-SC 4x250 mm e Ionpac 4S4A-SC 4x250 mm. La prima colonna è idonea per separare F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, ossialogenuri, NO₃⁻, HPO₄³⁻, SO₃²⁻ ed SO₄²⁻ in meno di dieci minuti ed è molto efficiente nel separare i solfiti dai solfati, anche in presenza di

una grande quantità del secondo, ma è inefficiente nel separare gli acetati e i formiati dai fluoruri. Un grado sufficiente di separazione dei fluoruri, acetati e formiati è stato ottenuto con una colonna AS4A-SC accoppiata a due precolonne AG4A-SC al flusso di 0.6-2.0 ml/min con 1.6 mM di Na_2CO_3 e 1.5 mM di NaHCO_3 come eluenti. Questo permette anche la determinazione di basse concentrazioni di solfiti, solfati, ioduri e ossalati.

Risultati

Le concentrazioni anioniche determinate mediante cromatografia ionica sono riportate in Tabella 13. I risultati, espressi in $\mu\text{g/g}$, evidenziano elevate quantità di ione solfato in tutti i campioni analizzati. La preminente presenza di SO_4^{2-} in tutti i campioni di crosta nera e la sua bassa presenza nella roccia inalterata conferma che la solfatazione è il principale processo di degrado che interessa i campioni analizzati.

In quasi tutti i campioni di crosta le analisi IC rilevano accanto allo ione solfato, ma in quantità nettamente inferiori, la presenza dello ione solfito, totalmente assente dai campioni di roccia inalterata.

La misura del solfito insieme al solfato è necessaria per ottenere una più corretta interpretazione dei meccanismi di degrado che avvengono sui materiali.

Tabella 13. Concentrazioni anioniche ($\mu\text{g/g}$) delle croste nere determinate mediante analisi in cromatografia ionica.

Campione	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	Cl^-	Br^-	F^-	HPO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	CHO_2^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Ra1	518717	477	865	876	938	12	339	99	2532	96	753
Ra6	462176	<1	8236	50	4261	10	32	92	1097	6739	10645
Ra8	425293	1035	3032	39	992	1	228	1	3228	62	1060
Ra9	514637	935	1177	531	615	17	67	2	1351	371	853
Ra10	532585	1040	1244	538	288	18	79	73	1758	294	1058
Ra13	539124	776	4510	2512	1944	68	142	1543	16616	296	1363
Ra17	483767	760	7096	3385	2887	27	82	167	16335	334	1272
Ra18	486443	1691	1048	1573	1368	94	53	246	15277	456	1525

In tutti i campioni di croste nere la percentuale di solfati dovuta al gesso, calcolata dai dati forniti dall'analisi termica, è sempre inferiore alla percentuale di solfati misurati con la cromatografia ionica. Questo è dovuto a una concentrazione in media del 10% di solfati non derivanti da gesso presente nei campioni.

I nitrati e i nitriti rilevati sono dovuti, come i solfati, ad inquinamento atmosferico ed in particolare alla deposizione di gas legato ai processi di combustione. Le loro più basse concentrazioni rispetto a quelle dei solfati e la più alta variabilità sono dovute alla minore reattività degli ossidi di azoto con il carbonato di calcio e alla loro alta solubilità che li porta ad essere facilmente dilavati.

La presenza di Cl^- in quantità consistenti sia nelle croste che nelle pietre (media 0.2%) rende incerta l'attribuzione della provenienza di questo ione. Questo dato concorda con quello delle analisi SEM che non hanno rilevato la presenza di NaCl dovuto alla deposizione dello spray marino. Il cloro presente in atmosfera ha prevalentemente due origini: spray marino e immissione in atmosfera di composti del cloro, tra i quali i clorofluorocarburi, di origine prevalentemente antropica, ma anche naturale. La bassa concentrazione di cloro in un sito marino come Ravenna, confrontata con le alte concentrazioni che invece sono riscontrabili in città molto inquinate e sicuramente non marine, come Milano [32], suggeriscono l'ipotesi che il cloro misurato sui monumenti abbia principalmente origine antropica.

Il Br^- , tracciante dell'inquinamento da traffico veicolare, è presente nelle croste nere, nonostante la sua bassa concentrazione all'interno della roccia originaria.

Per quanto riguarda i composti organici tutti i campioni analizzati mostrano una costante e non trascurabile presenza degli anioni formiato (CO_2H^-), acetato ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) e ossalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Gli acetati nelle patine di degrado sono generalmente un componente secondario dell'aerosol di origine antropica. La loro produzione è infatti legata a processi di combustione. I formiati e gli ossalati invece possono essere sia di origine antropica che biologica [29, 30, 31].

Il campione RA6 presenta un contenuto in ossalati e formiati decisamente maggiore rispetto agli altri: una possibile spiegazione potrebbe essere la presenza di una colonizzazione di biodeteriogeni alla superficie del monumento. I campioni RA13, RA17 e RA18 presentano una concentrazione di acetati un ordine di grandezza superiore alla concentrazione negli altri campioni di crosta nera.

Analisi delle componenti del carbonio

Strumentazione e metodologia analitica

Le analisi in combustione (CHNSO) consentono la misura della concentrazione del carbonio, dell'idrogeno, dell'azoto, dello zolfo e dell'ossigeno. I campioni sono frammenti o polveri con un peso che può variare da 100 mg a 1 g. La concentrazione minima misurabile è 0.05%, l'errore su ogni singola misura è 0.001%. Non possono venire rilevate le specie non combustibili; una non completa combustione dei campioni porta a errori nelle misure.

Il carbonio totale viene misurato dalla combustione del campione tal quale, mentre il carbonio non carbonatico viene misurato dopo l'eliminazione del carbonio carbonatico attraverso il trattamento del campione con vapori di HCl [26].

Per misurare il carbonio elementare presente, il campione viene pretrattato secondo lo schema riportato nella Figura 58 in modo da eliminare la matrice carbonatica e le specie organiche. La procedura richiede inizialmente (riferimento 1 in figura) la decomposizione del carbonato e la completa rimozione della CO₂, che viene effettuata trattando da un minimo di 100 mg a un massimo di 1 g di crosta nera con HCl 37% fino alla fine dell'effervescenza. La sospensione ottenuta viene riscaldata a 40-50°C. La miscela così ottenuta viene centrifugata, quindi riscaldata a 140°C e successivamente centrifugata di nuovo. Si forma una sospensione schiumosa, che viene rimossa e raccolta da una parte (8). Questa parte del procedimento è ripetuta dopo ogni trattamento del campione. La rottura dei silicati (2) e l'eliminazione dei sali a bassa solubilità (3) viene effettuata con due successivi lavaggi del residuo in un tubo a chiusura stagna a 140°C, il primo con HCl 37% e il secondo con Na₂CO₃ 10%, seguiti entrambi da centrifugazione. Vengono quindi eliminati nuovamente i carbonati (4) che erano stati immessi nel campione per sciogliere i sali a bassa solubilità. L'attacco e la dissoluzione della materia organica e della silice amorfa è ottenuta sottoponendo il campione residuo a un trattamento a 140°C, in un tubo di vetro a chiusura stagna, effettuato con KOH 30% (5) e HCl 37% (6), seguito da centrifugazione e lavaggio, per la completa rimozione della materia organica e della silice amorfa il trattamento è ripetuto quattro volte (7). I residui della centrifugazione (8) vengono trattati con una soluzione di pH 10 di ZnCl₂ (9) in modo da fare precipitare il carbonio elementare eventualmente rimasto in sospensione. I residui sono quindi sottoposti ad un ultimo

trattamento (10) di centrifugazione, lavaggio a 140°C, centrifugazione, la cui sospensione viene eliminata. Il campione sommato al residuo (11) viene infine seccato a 180°C per 2 ore (12), raffreddato in un essiccatore, pesato (13) ed analizzato per combustione (14) al fine di misurare il contenuto di carbonio elementare. La metodologia è stata provata su standard di laboratorio [82].

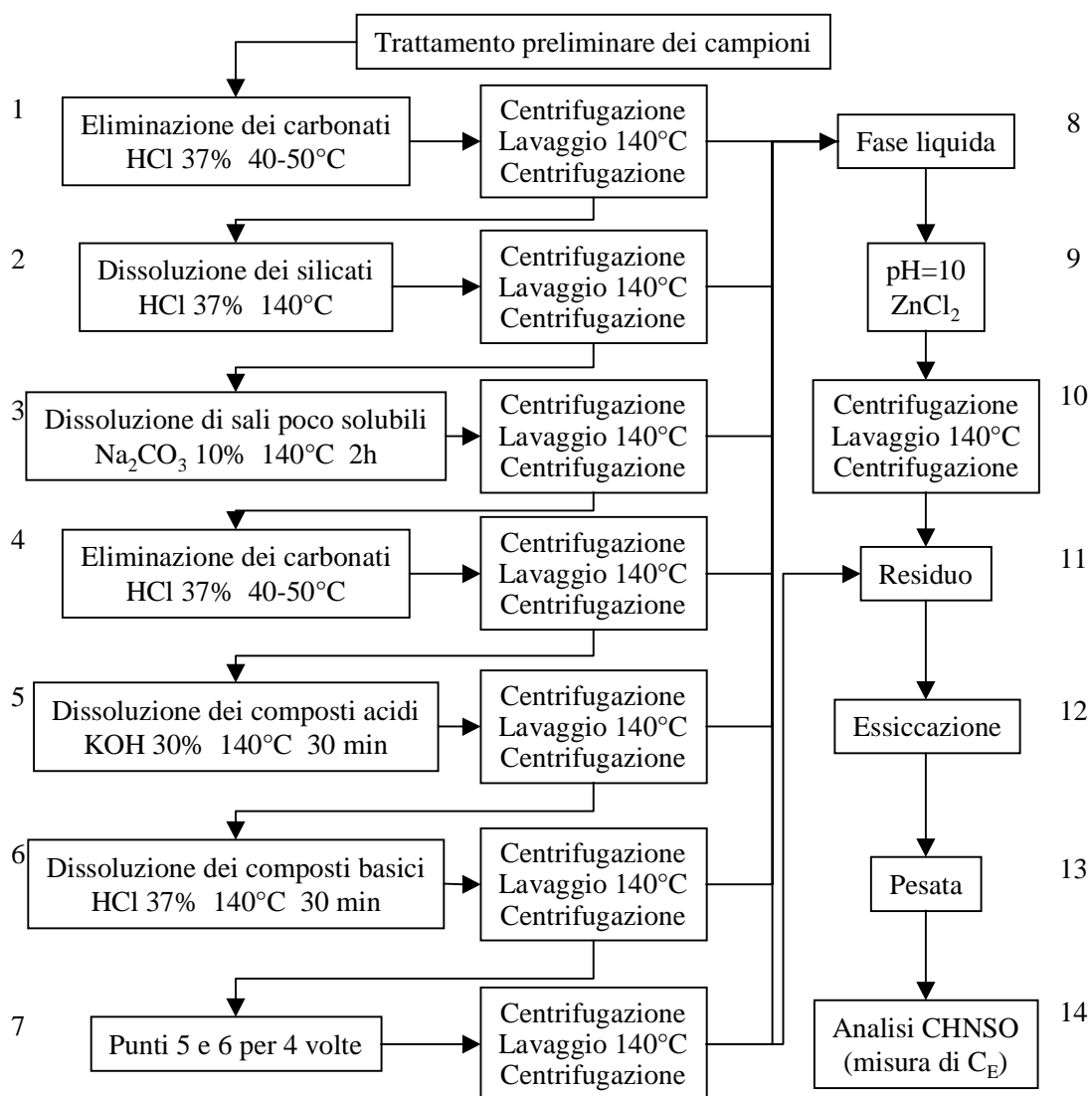


Figura 58. Rappresentazione schematica di trattamento preliminare del campione per la misura del carbonio elementare

Risultati

I dati di carbonio totale e azoto misurati nelle croste nere con il CHNSO sono riportati in Tabella 14; i valori riportati sono espressi in % di peso.

L'azoto è in media 0.2% nei campioni di crosta. La misura dell'azoto nei campioni di roccia inalterata è un ordine di grandezza inferiore, dimostrando come l'azoto sia dovuto alla deposizione atmosferica. La concentrazione di azoto è circa doppia di quella calcolabile dai nitrati e dai nitriti con la cromatografia ionica a causa della presenza di altri composti dell'azoto, tra cui l'ammonio, nelle croste.

Tabella 14. Concentrazione (%) di carbonio totale ed azoto di campioni di croste nere.

	RA1	RA8	RA9	RA10	RA13	RA17	RA18
Ct	2.695	3.085	1.520	1.739	1.785	2.335	4.410
N	0.135	0.169	0.138	0.121	0.213	0.285	0.274

Il carbonio totale presente nelle croste nere è in media il 2.5%, mentre la quantità contenuta nelle pietre è 12.2%, dovuto principalmente al carbonio carbonatico.

La misura del carbonio non carbonatico, la discriminazione in carbonio elementare ed organico e la caratterizzazione della frazione organica sono così tutte operazioni essenziali per una completa identificazione dei principali componenti costituenti le patine di degrado degli edifici storici e dei monumenti.

La speciazione del carbonio è stata eseguita su tre campioni di croste nere (RA1, RA8 e RA13) e i risultati sono riportati in Tabella 15.

Tabella 15. Speciazione del carbonio (%) per i campioni RA1, RA8 e RA13.

	C _c	C _{nc}	C _e	C _o
Ra1	0.186	2.509	0.867	1.642
Ra8	1.636	1.449	0.781	0.668
Ra13	0.222	1.563	0.362	1.201

Dopo lo zolfo, il carbonio non carbonatico è quindi il principale elemento di origine antropica presente nelle croste nere che ricoprono monumenti ed edifici di Ravenna.

La Figura 59 mostra le percentuali relative di carbonio carbonatico, carbonio organico e carbonio elementare rispetto al carbonio totale. La Figura 60 riporta le percentuali relative di carbonio derivante dall'ossalato, dal formiato, dall'acetato, o da altri composti rispetto al carbonio organico.

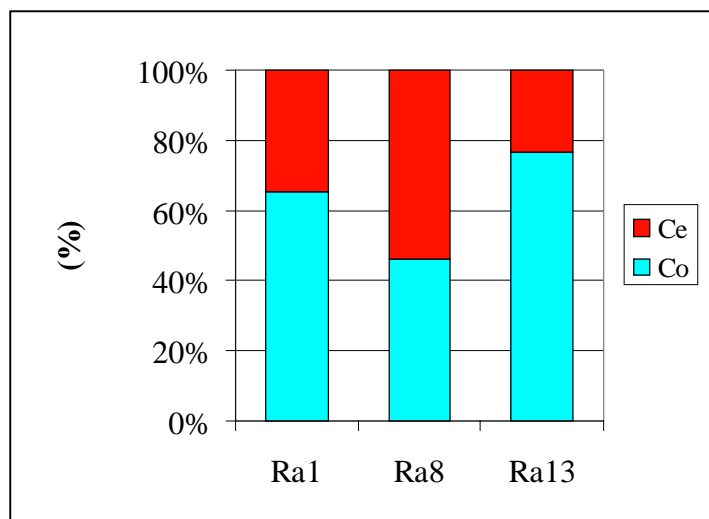


Figura 59. Concentrazioni relative (%) del carbonio elementare (C_e) ed organico (C_o) rispetto al carbonio non carbonatico.

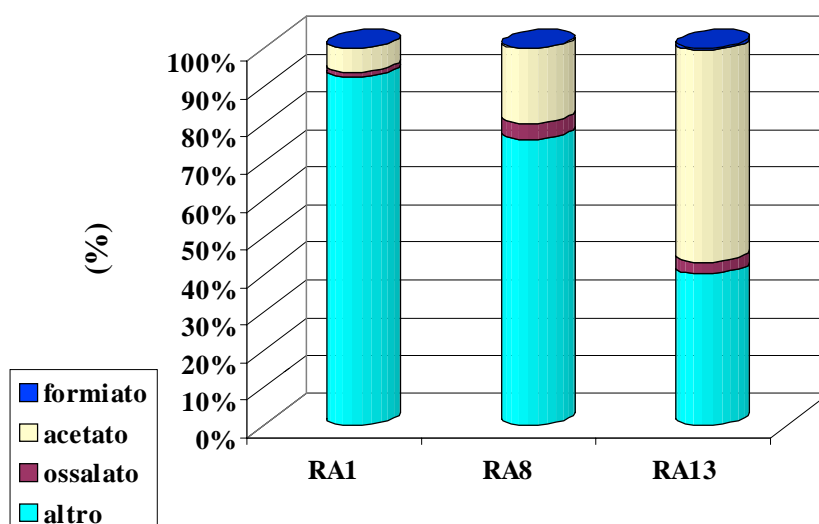


Figura 60. Concentrazioni relative (%) del carbonio derivato dal formiato, dall'acetato e dall'ossalato rispetto al carbonio organico (dati IC)

La Figura 59 mostra un contenuto di C_e che varia dal 23% al 54% di C_{nc} , imputabile a una presenza non trascurabile e abbastanza costante di particelle carboniose nelle croste nere analizzate. Il carbonio elementare si trova esclusivamente nelle particelle carboniose inglobate nelle patine di alterazione, la sua discreta quantità si accorda con le analisi SEM-EDX precedentemente discusse, che hanno mostrato la presenza di diverse particelle carboniose dal caratteristico aspetto spugnoso.

La concentrazione di C_o è rispettivamente il 46% nel campione RA8, il 65% nel campione RA1 e il 76% nel campione RA13 rispetto al carbonio non carbonatico. La frazione organica è rilevante, la sua alta concentrazione è da attribuirsi a molteplici cause tra cui differente esposizione dei siti campionati rispetto alla deposizione delle emissioni da traffico veicolare.

Nella Figura 60 vengono messe in evidenza le percentuali relative delle varie componenti del carbonio organico misurate dall'IC, i.e. formiati, ossalati e acetati, rispetto al carbonio organico totale. Il 27% del carbonio organico è carbonio derivante dall'acetato, con percentuali che variano dal 6.3% del campione RA1 al 56.3% del campione RA13. L'alta percentuale di carbonio organico derivante dall'acetato nel campione RA8 probabilmente non ha origine antropica in quanto la roccia inalterata sottostante è particolarmente ricca di acetato, l'origine è quindi da ricercarsi in trattamenti superficiali del materiale. Il 2.9% del carbonio organico è in media carbonio derivante dall'ossalato, con un minimo di 1.2% per il campione RA1 e un massimo di 4.3% per il campione RA8. Solo lo 0.4% del carbonio organico è attribuibile al carbonio del formiato.

Analisi in spettroscopia al plasma

Strumentazione

Le analisi in spettroscopia di emissione al plasma accoppiato induttivamente (ICP) sono state eseguite mediante uno spettrometro Perkin Elmer mod. 5500 e misurano le concentrazioni elementari. La tecnica non consente di rilevare H, C, N, O, alogeni, gas nobili ed elementi radioattivi.

I campioni sono frammenti o polveri con peso che varia da 100 mg a 1 g in funzione dell'accuratezza delle misure. Prima della misura i campioni vengono sciolti in acido sotto pressione con un miscuglio di $HF-HNO_3$ a 120°C. E' una tecnica estremamente sensibile, infatti vengono misurate concentrazioni inferiori a 1 ppm, variabili con l'elemento misurato.

Risultati

Le Tabelle 16 e 17 riportano i risultati delle analisi ICP relative a quattro campioni di roccia su cui è stata prelevata la crosta nera (RA2, RA7, RA14 e RA19), le Tabelle 18 e 19 riportano i risultati delle analisi ICP per i campioni di crosta nera (RA1, RA8, RA13

e RA18). Le analisi sono state effettuate in un primo tempo per i metalli pesanti e il berillio, con un errore di un decimo di ppm; successivamente con una quantità minore di polvere sono state effettuate le analisi per i metalli alcalini, alcalino-terrosi e per l'alluminio con un errore di un ppm.

Tabella 16. Concentrazioni (ppm) di elementi presenti nei substrati

	Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Sr	Ba
RA2	2	81	1252	527	147	244	233759	819	37288
RA7	3	745	672	2514	4038	672	395743	156	36
RA14	2	1625	1877	2702	386	994	397353	171	46
RA19	1	2213	3805	61	129	136	359594	161	50

Tabella 17. Concentrazioni (ppm) di elementi presenti nei substrati

	Be	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Pb
RA2	1.3	9.3	3.6	9.8	243.8	0.6	1.4	4.7	0.6	3.8	0.7
RA7	2.3	23.0	3.1	40.3	896.0	0.9	3.7	5.8	0.5	4.6	63.3
RA14	1.1	9.1	6.2	81.5	897.0	1.3	10.4	11.6	130.0	4.6	3.2
RA19	0.6	5.5	2.1	30.4	114.5	0.2	0.7	0.7	4.7	1.8	1.6

Tabella 18. Concentrazioni (ppm) di elementi presenti nelle croste nere

	Li	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Sr	Ba
RA1	4	754	706	5683	17644	1033	204083	263	28
RA8	3	2400	1401	8488	22859	1987	201977	187	38
RA13	2	1675	669	5212	12879	1279	206014	538	42
RA18	1	1787	771	2771	2061	679	259594	294	52

Tabella 19. Concentrazioni (ppm) di elementi presenti nelle croste nere

	Be	Ti	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Pb
RA1	3.2	140.1	63.4	84.6	6293.4	4.7	21.2	102.0	43.0	16.7	169.3
RA8	4.6	225.3	47.1	125.2	10485.0	3.7	31.4	61.6	91.2	22.8	455.6
RA13	2.6	100.9	29.9	67.5	4595.9	2.2	10.7	22.9	80.3	18.7	50.2
RA18	2.2	72.5	22.4	46.7	2984.0	1.8	11.4	46.1	29.7	6.9	94.9

Nei campioni di roccia inalterata l'elemento con la più alta concentrazione è il calcio presente con valori compresi fra 23% e il 40%. Il calcio è principalmente dovuto alla calcite presente nel campione, la quantità calcolata con il DTA-TGA differisce in media del 4%. Dopo il calcio, il magnesio è l'elemento che presenta in media la concentrazione maggiore con valori compresi fra 672 ppm e 3805 ppm. Il sodio e l'alluminio presentano

un'alta dipendenza del loro valore dal singolo campione oscillando fra 81 e 2213 ppm per il sodio e fra 61 e 2702 ppm per l'alluminio. Potassio, stronzio, ferro presentano una concentrazione sempre compresa fra 100 e 1000 ppm. Litio, berillio, vanadio, cobalto, Zr hanno sempre concentrazioni inferiori a 5 ppm con una variabilità limitata. Il campione RA2 ha una concentrazione di bario di 3 ordini di grandezza superiore agli altri campioni. Il campione RA7 è caratterizzato da una concentrazione di Si e Pb superiori alla media. L'abbondanza di Zn, Cu e Ni caratterizzano invece il campione RA14. Il campione RA19 è invece caratterizzato dalla bassa concentrazione dei metalli pesanti quali il Ni, Cu e Zn rispetto agli altri campioni.

Anche nei campioni di polvere di crosta nera l'elemento più abbondante è il calcio con una concentrazione che varia fra il 20% e il 26%. Il calcio è in parte dovuto al gesso e in parte al residuo di calcite presente nelle croste nere, la quantità calcolata dall'analisi DTA-TGA differisce in media del 2%. Nella crosta è molto abbondante anche il Si con valori compresi fra lo 0.2% e il 2.3%, seguito da Fe (0.3-1.0%) e Al (0.3-0.8%). Il potassio varia fra 679 e 1987 ppm, il sodio fra 754 e 2400 ppm, e il magnesio fra 669 e 1401 ppm. Il piombo varia fra 50 e 169 ppm, il titanio fra 72 e 225 ppm e lo stronzio fra 187 e 538 ppm. Bario, vanadio, manganese, nichel, rame, zinco e zirconio hanno concentrazioni generalmente comprese fra 10 e 100 ppm. Il litio, il berillio e il cobalto presentano infine concentrazioni sempre inferiori a 5 ppm. In generale i dati evidenziano come nei campioni di croste nere la variabilità nella concentrazione degli elementi tra i vari campioni sia inferiore a quella fra i substrati.

Fattori di arricchimento

Allo scopo di identificare gli elementi dovuti alla deposizione atmosferica sulle superfici carbonatiche, sono stati calcolati i fattori di arricchimento (EF) dei vari elementi nella crosta rispetto alla roccia carbonatica mediante la seguente formula:

$$EF_{carb.}(X) = \frac{([X]/[Ref])_{Crosta\ nera}}{([X]/[Ref])_{Roccia\ carbonatica}}$$

dove [X] e [Ref] sono rispettivamente le concentrazioni dell'elemento X e di un elemento assunto come riferimento nella crosta nera e nella roccia carbonatica. La scelta dell'elemento da utilizzare come riferimento è particolarmente delicata in quanto deve

essere un elemento che non sia legato alla deposizione atmosferica, non volatile e che venga facilmente misurato con l'analisi ICP. Come elemento con queste caratteristiche è stato scelto il berillio.

E' stato calcolato il fattore di arricchimento di ogni campione rispetto al substrato di roccia carbonatica. L'incertezza sull'attribuzione di un elemento alla roccia o all'atmosfera è data dal solo errore sperimentale effettuato sulle analisi; come valore discriminante può quindi essere presa l'unità. Un fattore di arricchimento inferiore all'unità indica quindi che l'elemento ha un'origine ascrivibile alla sottostante roccia carbonatica, mentre un fattore maggiore dell'unità indica che l'elemento è di deposizione atmosferica.

Quando l'elemento è dovuto alla deposizione, una ulteriore distinzione viene effettuata tra i componenti dovuti al soil dust e quelli dovuti a sorgenti antropiche. Vengono calcolati i fattori di arricchimento nelle croste nere rispetto al soil dust, la cui composizione elementare è stata considerata approssimabile a quella media della crosta terrestre riportata da Mason [35].

Il calcolo è stato effettuato mediante la seguente equazione:

$$EF_{s.d.}(X) = \frac{([X]/[Ref]) \text{ Crosta nera}}{([X]/[Ref]) \text{ Soil dust}}$$

dove [X] e [Ref] sono rispettivamente le concentrazioni dell'elemento X e dell'elemento di riferimento nella crosta nera e nel soil dust. Come elemento di riferimento è stato scelto il titanio.

Poiché in questo caso oltre all'errore sperimentale vi è un'incertezza sul valore attribuito al soil dust, che non è quello del sito di Ravenna ma un valore medio, viene considerato che quando il fattore di arricchimento è minore o circa uno, l'elemento è dovuto alla deposizione del soil dust, quando è maggiore di cinque è dovuto alla deposizione di inquinanti atmosferici o spray marino [83].

Le Figure 61, 62, 63 e 64 riportano le concentrazioni elementari presenti nel campione RA1, RA8, RA13 e RA18 rispettivamente e i relativi i fattori di arricchimento rispetto al substrato e rispetto al soil dust. I dati sono stati presi dalle analisi ICP per V, Pb, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Be, Zr, Ti, Zr, Ca, Si, Mg, Al, Sr, Ba, Li, Na e K, dall'IC per S, Cl, Br e F, dal CHNSO e DTA-TGA per il carbonio non carbonatico. Per i

campioni di substrato di RA14 e RA19 la concentrazione di zolfo non è stata misurata. Poiché dall'analisi DTA-TGA era risultato per tutti i substrati, che la concentrazione di solfati era inferiore alla sensibilità dello strumento, è stata utilizzata la media dello zolfo calcolata mediante cromatografia ionica per i campioni RA2 e RA7 come concentrazione di riferimento per i substrati di RA13 e RA18. L'arricchimento di cloro, bromo e fluoro per RA13 e RA18 non è stato calcolato a causa dell'assenza dei dati relativi alla roccia inalterata.

L'errore di ogni singolo fattore di arricchimento è stato calcolato come errore di un prodotto, i cui fattori hanno errori indipendenti e casuali, l'errore relativo è la somma in quadratura degli errori relativi originali [67].

Un primo confronto fra i grafici della concentrazione delle croste nere e i fattori di arricchimento evidenzia immediatamente come le sole concentrazioni degli elementi nelle croste non danno indicazioni sufficienti per avere un'attribuzione sull'origine dell'elemento. Elementi con basse concentrazioni possono risultare fortemente arricchiti, viceversa elementi con alte concentrazioni possono risultare dovuti in maniera pressoché totale al substrato.

La Figura 61 mostra come il campione RA1 abbia come elementi derivati del substrato Ca, Cnc, Cl, Mg, Sr e Ba, mentre il litio ha un'origine incerta. Tutti gli altri elementi sono dovuti alla deposizione atmosferica. Lo zolfo è l'elemento che presenta il più alto fattore di arricchimento rispetto al soil dust, evidenziando così la sua origine antropica. Dopo lo zolfo, N, Pb e Br hanno gli arricchimenti maggiori, mostrando come la vicinanza del luogo di campionamento ad un parcheggio sia chiaramente rilevabile con il calcolo dei fattori di arricchimento. Anche F, Cu, V, Zn Co sono fortemente arricchiti e indicano la presenza di aerosol da inquinanti da centrale termoelettrica ed inceneritori. Infine Si, Fe, e Zr hanno bassi fattori di arricchimento che rendono incerta l'attribuzione e Al, Mn, Na e K hanno fattori di arricchimento intorno ad uno che evidenziano la loro origine legata al soil dust.

La Figura 62 mostra come il campione RA8 abbia come elementi derivati del substrato Ca, Cl, Sr, Ba, Br e Li. Tutti gli altri elementi sono dovuti alla deposizione atmosferica. Lo zolfo è l'elemento che presenta il più alto fattore di arricchimento rispetto al soil dust, evidenziando anche qui come questo sia l'elemento di origine antropica più consistente. Dopo lo zolfo, N e Pb hanno gli arricchimenti maggiori, seguiti da Cu e Zn. Anche F, V e Ni risultano arricchiti. Fe, Mn, Zr e Co hanno bassi

fattori di arricchimento che non permettono l'attribuzione di questi elementi. Infine Na, Al, K, Si e Mg hanno bassi fattori di arricchimento che evidenziano la loro origine legata al soil dust.

La Figura 63 mostra come il campione RA13 abbia come elementi derivati del substrato Ca, Al, K, Na, Mg, Cu, Mn, Zn, Ba, Ni, Co e Li. L'origine di alcuni metalli pesanti dal substrato è dovuta all'alta concentrazione degli stessi nella roccia carbonatica del campione RA14. Tutti gli altri elementi sono dovuti alla deposizione atmosferica. Lo zolfo e l'azoto presentano i più alti fattori di arricchimento rispetto al soil dust evidenziando la chiara origine antropica dei due elementi. Anche Pb, Sr, V risultano arricchiti. Lo Zr e Fe hanno un'origine incerta, mentre il Si è principalmente dovuto al soil dust.

La Figura 64 mostra come il campione RA18 abbia come elementi derivati del substrato Ca, Na, Mg, Sr, Mn, Ba e Li, mentre lo zirconio ha un'origine incerta. Tutti gli altri elementi sono dovuti alla deposizione atmosferica. S, N e Pb sono gli elementi maggiormente arricchiti, seguiti da Cu, Zn, V e N. Infine Fe e Co hanno un'origine incerta mentre Al, K, Zr, e Si hanno un basso fattore di arricchimento che evidenzia la loro origine legata al soil dust.

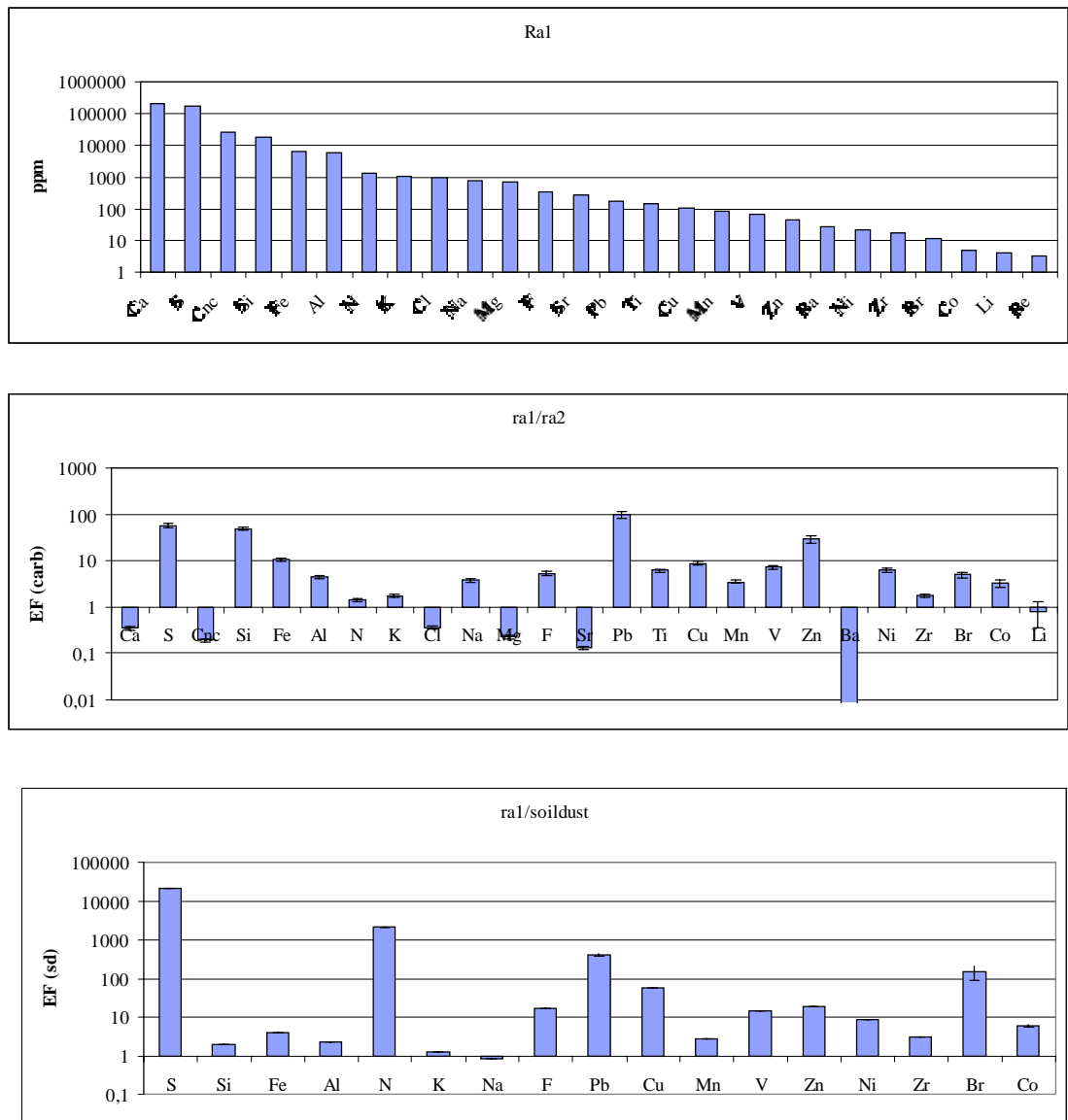


Figura 61. Concentrazione elementare, fattore di arricchimento rispetto a RA2, fattore di arricchimento rispetto al soil dust per il campione RA1.

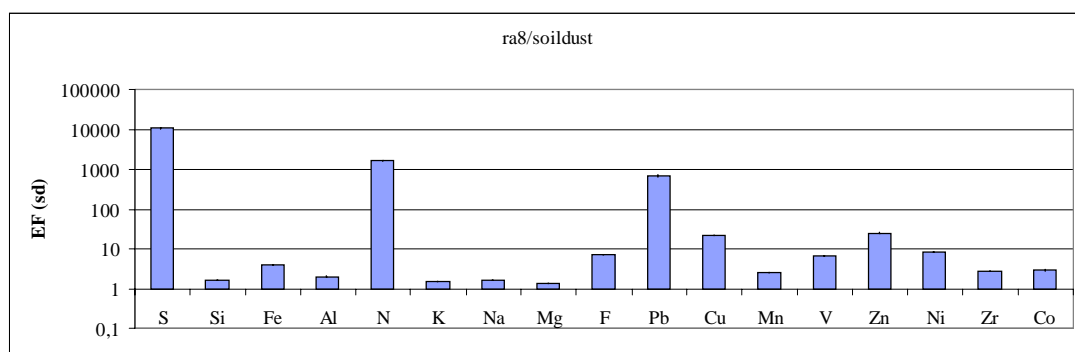
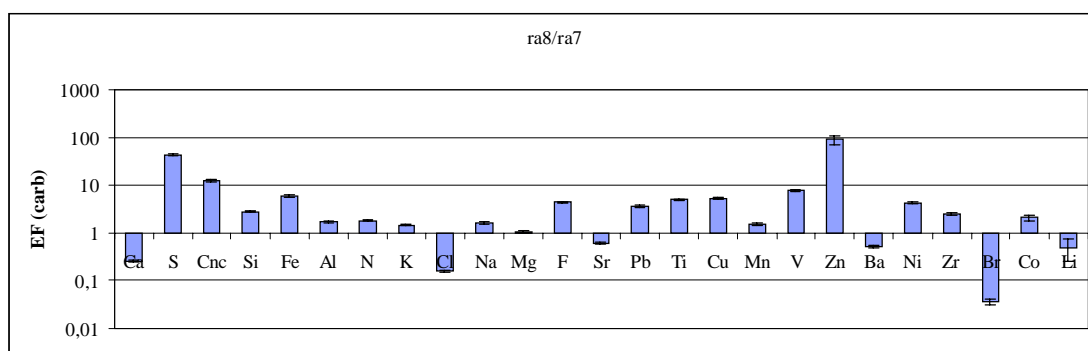
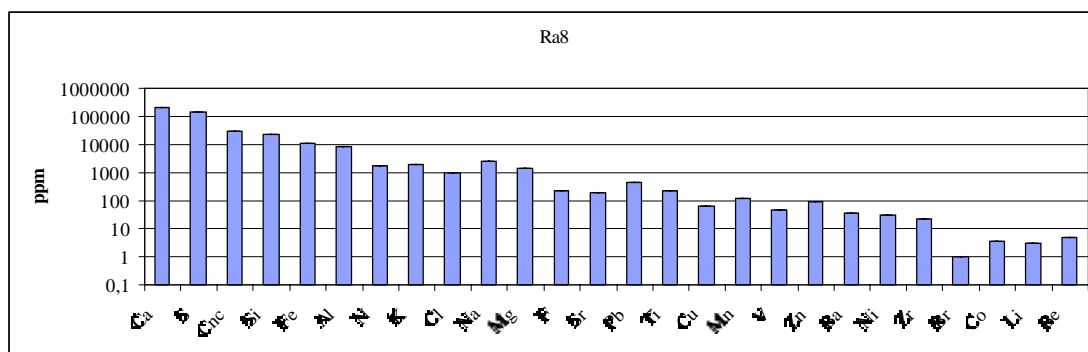


Figura 62. Concentrazione elementare, fattore di arricchimento rispetto a RA7, fattore di arricchimento rispetto al soil dust per il campione RA8.

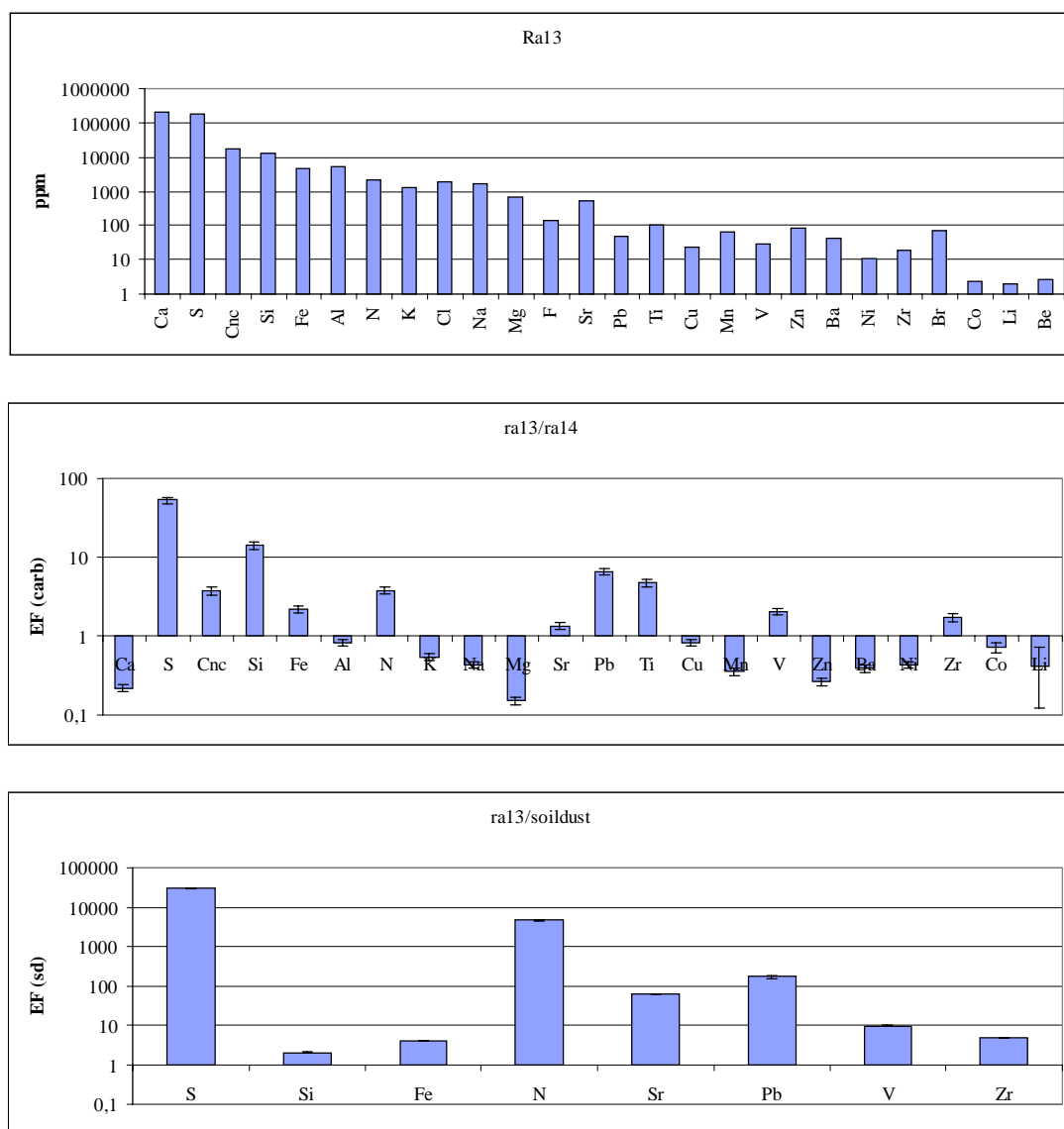


Figura 63. Concentrazione elementare, fattore di arricchimento rispetto a RA14, fattore di arricchimento rispetto al soil dust per il campione RA13.

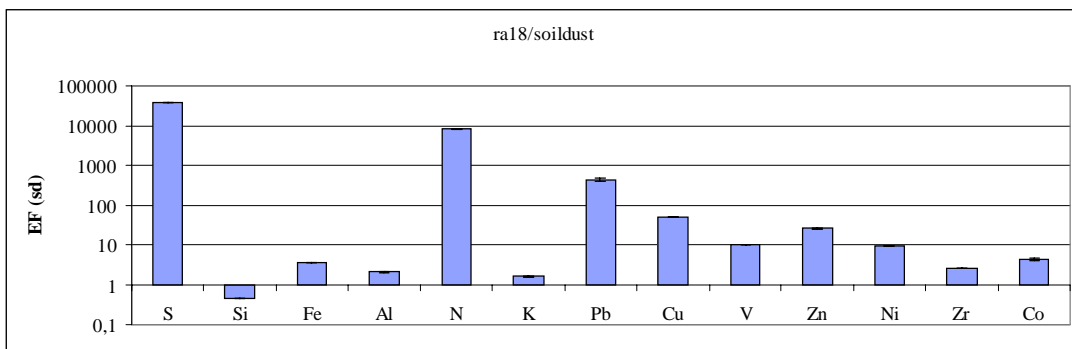
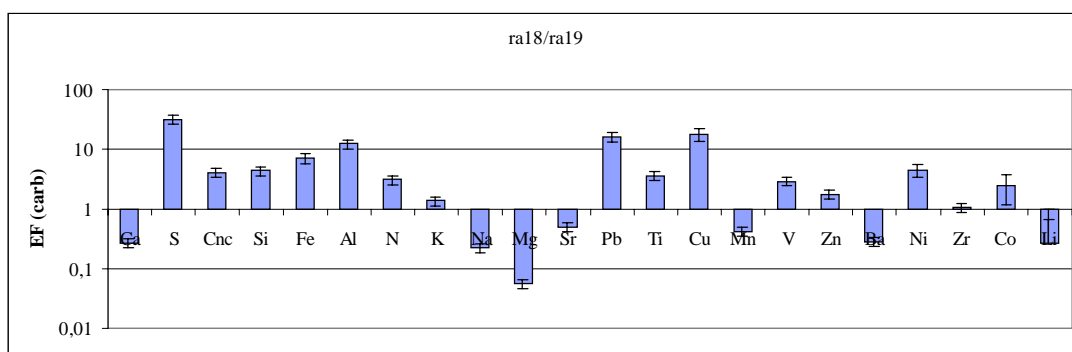
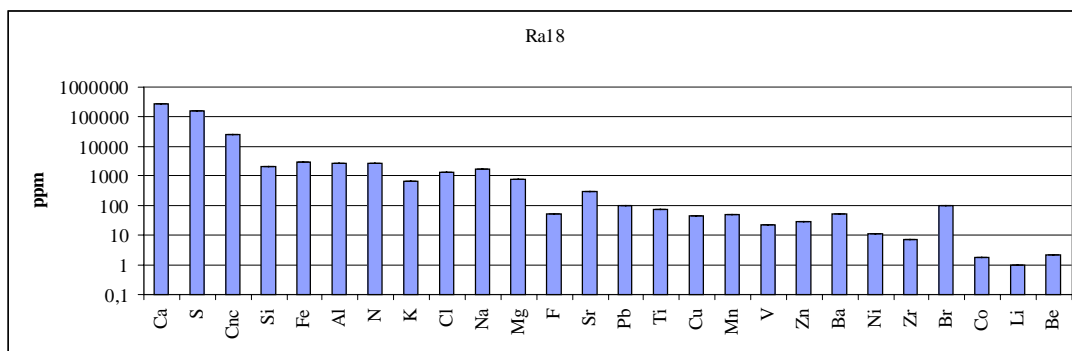


Figura 64. Concentrazione elementare, fattore di arricchimento rispetto a RA19, fattore di arricchimento rispetto al soil dust per il campione RA18.

Effettuando una media dei fattori di arricchimento rispetto alla roccia carbonatica su tutti i campioni di Ravenna risulta che il Ca, Mg, Sr, Ba, Li, Cl sono attribuibili al substrato, mentre Mn, Na e K risultano di dubbia origine. Tutti gli altri elementi sono chiaramente di origine atmosferica e i rispettivi fattori di arricchimento medi rispetto al soil dust sono riportati nella Figura 65.

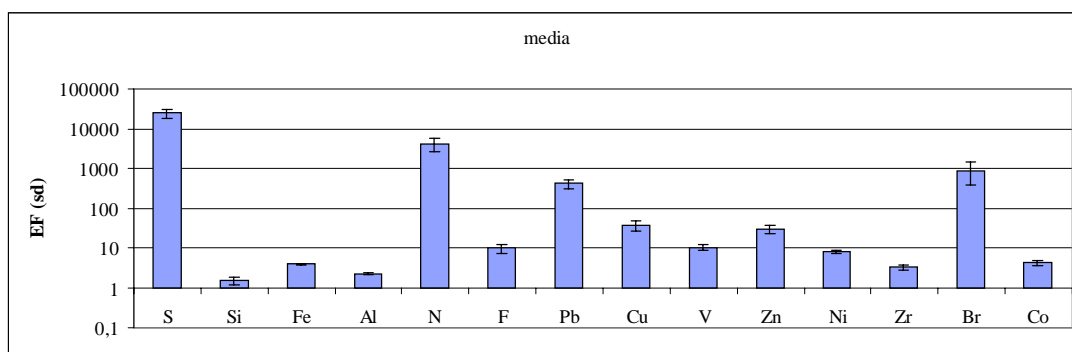


Figura 65. Fattore di arricchimento medio delle croste nere prelevate nel sito di Ravenna rispetto al soil dust.

Lo zolfo è l'elemento presente con il più alto fattore di arricchimento, è quindi il maggiore elemento di deposizione atmosferica riscontrabile nelle croste nere. Dopo lo zolfo, l'azoto è l'elemento con il più alto fattore di arricchimento che evidenzia la sua chiara origine antropica. Anche il bromo e il piombo risultano fortemente arricchiti. Il piombo e il bromo sono traccianti dell'inquinamento dovuto a traffico veicolare e la loro presenza in una zona parzialmente chiusa al traffico può essere causata dalla contemporanea presenza dei seguenti tre fattori: (i) inquinamento pregresso, poiché nelle croste si misura la deposizione dall'ultimo restauro al momento del prelievo, (ii) non sufficiente rigidità nella chiusura al traffico del centro di Ravenna per quanto riguarda la salvaguardia dei monumenti, (iii) trasporto atmosferico dalle aree limitrofe.

Anche Cu, Zn, F, V e Ni sono arricchiti. Il Cu può essere emesso da diverse sorgenti inquinanti. Lo zinco invece è un tipico tracciante di inceneritori e il suo fattore di arricchimento mostra la presenza di queste sorgenti inquinanti. Il V è invece tracciante per l'inquinamento dovuto a centrali termoelettriche ad olio, il suo arricchimento è segno della presenza di inquinamento da centrali termoelettriche e da riscaldamento domestico; considerato che dal 1990 il riscaldamento domestico è stato alimentato a metano, una possibile causa è la centrale ENEL posta nella periferia della città.

Il cobalto, il ferro e lo zirconio hanno un'incertezza tale sul fattore di arricchimento da non permettere la loro attribuzione all'atmosfera o al soil dust. Infine Al e Si hanno bassi fattori di arricchimento evidenziando come in genere sono da attribuirsi alla deposizione del soil dust.

Discussione dei risultati

Il principale componente delle croste nere è il gesso che è sempre presente con concentrazioni superiori al 60%. Nel materiale originale il componente principale è la calcite mentre il gesso è assente. Questo indica che il principale processo di degrado che interessa i materiali a matrice carbonatica è la solfatazione.

Lo zolfo è il principale elemento riscontrabile nelle croste nere dovuto alla deposizione atmosferica che è presente principalmente come solfato e, in quantità nettamente inferiori, come solfito.

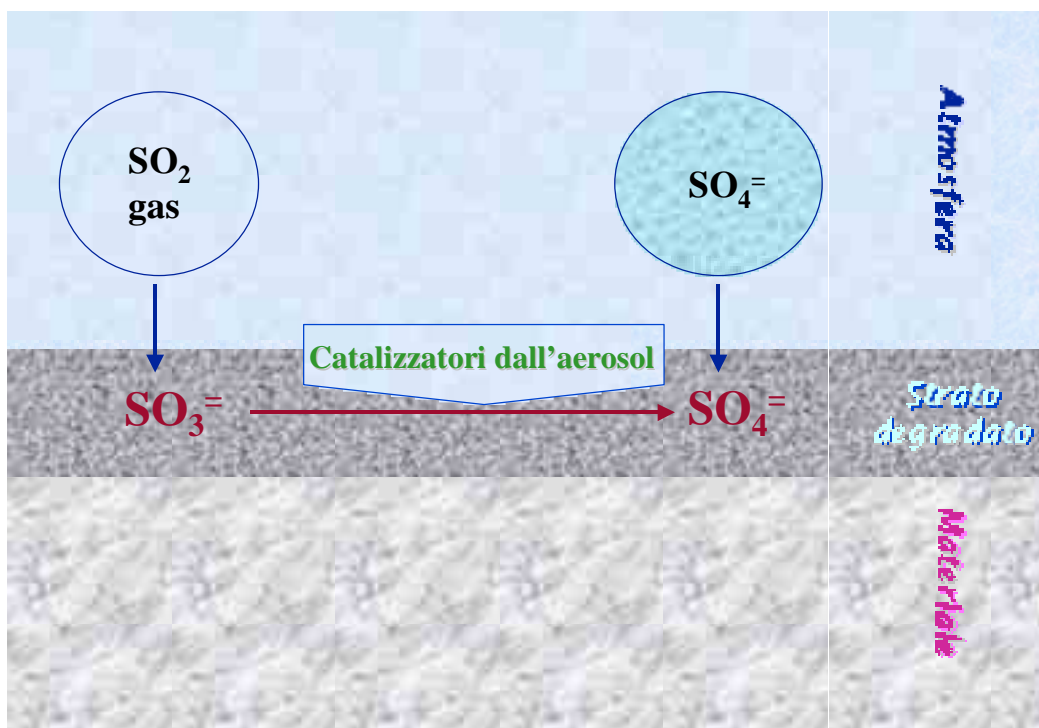
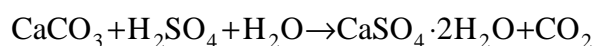
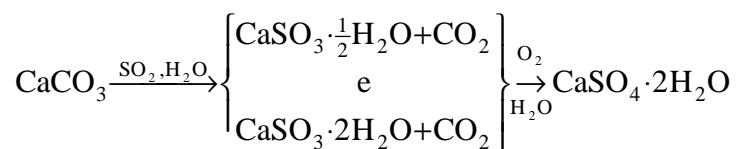


Figura 66. Schema di formazione dei solfati nello strato degradato all'interfaccia fra il materiale e l'atmosfera.

La contemporanea presenza degli ioni SO_4^{2-} e SO_3^{2-} indica che il processo di solfatazione avviene principalmente secondo due meccanismi che sono schematizzati nella Figura 66: i) deposizione secca di SO_2 , formazione di solfito per interazione con

l'acqua e ossidazione in solfato sulla superficie dei monumenti; ii) deposizione di H_2SO_4 e successiva interazione con la superficie della pietra.

Le reazioni che avvengono alla superficie dei materiali sono quindi:



L'ossidazione dei solfiti a solfati è favorita dalla presenza di catalizzatori provenienti dalla pietra o dall'aerosol di deposizione atmosferica.

Tutti i campioni degli strati di degrado presentano, inglobate nello strato di gesso, numerose particelle carboniose che sono responsabili della colorazione nera delle croste. Queste particelle, sferiche con pori irregolari e dal caratteristico aspetto spugnoso, sono tipiche delle emissioni da centrali ad olio o più raramente a carbone. La grande percentuale di particelle carboniose ricoperte da gesso è indice di una solfatazione che avviene sulla loro superficie. Oltre alle particelle sopra descritte, sono state individuate numerose particelle di forma sferica, lisce, cave internamente e di composizione alluminosilicatica: sono particelle emesse dalla combustione del carbone. Rare particelle sferiche, composte di ferro, sono state identificate e sono dovute all'emissione sia da centrali ad olio che a carbone.

Dopo lo zolfo, il carbonio non carbonatico è il principale elemento di origine atmosferica presente nelle croste nere riscontrabili su monumenti ed edifici di Ravenna. Per effettuare la discriminazione del carbonio non carbonatico in carbonio elementare ed organico è stata utilizzata una tecnica innovativa recentemente messa a punto. I campioni mostrano come la concentrazione di C_e , la frazione di carbonio legata esclusivamente alle particelle carboniose emesse da processi di combustione, sia il 36% di C_{nc} e quindi affatto trascurabile. Questo dato conferma come le sorgenti locali che emettono inquinanti atmosferici sono ben identificabili e presenti.

La percentuale di carbonio organico è il 64% di C_{nc} ; questo è dovuto alla presenza di diverse sorgenti che contribuiscono alla sua presenza: (i) deposizione di gas e di particelle atmosferiche contenenti carbonio organico, originatesi sia da processi di

combustione come inquinanti primari, sia dall'ossidazione fotochimica in atmosfera come inquinanti secondari; (ii) weathering biologico dovuto all'azione, sulle superfici architettoniche, di microrganismi quali funghi e licheni; (iii) residuo di trattamenti operati sulla pietra con sostanze a base organica (oli, proteine, cere) utilizzati in passato come protettivi e/o in interventi di manutenzione e di restauro.

Nell'identificazione del carbonio organico una consistente (27%) frazione è costituita da carbonio derivante dagli acetati, il 2.5% di C_O è in media associato agli ossalati e meno dello 0.4% di C_O ai formiati. Gli acetati ($C_2H_3O_2^-$) nelle patine di degrado sono generalmente un prodotto secondario dell'aerosol di origine antropica. La loro produzione è infatti legata a processi di combustione. I formiati (CO_2H^-) e gli ossalati ($C_2O_4^{2-}$) invece possono essere sia di origine antropica che biologica.

Per identificare l'origine degli elementi presenti nelle croste nere sono stati valutati i fattori di arricchimento che permettono di discriminare gli elementi tra quelli legati principalmente alla deposizione atmosferica di origine antropica o naturale e quelli legati al materiale originario. Questo algoritmo è stato utilizzato anche per i metalli pesanti presenti nelle croste nere, in quanto hanno concentrazioni assolute fortemente variabili da elemento ad elemento che sono determinate anche dalla loro concentrazione nel substrato. Questa discriminazione si è rivelata importante poiché elementi con alte concentrazioni assolute, come il ferro, hanno mostrato avere bassi fattori di arricchimento, viceversa elementi con basse concentrazioni assolute, come il piombo o lo zinco, hanno un'origine chiaramente legata alla deposizione atmosferica di emissioni antropiche.

L'elaborazione dei dati evidenzia un forte apporto delle sorgenti antropiche alla formazione delle croste nere. La principale sorgente antropica che contribuisce alla presenza di metalli pesanti sulla superficie dei monumenti è il traffico veicolare (Pb), seguito dagli inquinanti che vengono trasportati dalla vicina zona industriale tra cui non trascurabili sono le emissioni degli inceneritori (Zn) e delle centrali termoelettriche e dei riscaldamenti domestici ad olio (V).

In conclusione è opportuno sottolineare come questi risultati confermano l'importanza della deposizione secca di SO_2 nel processo di solfatazione delle superfici carbonatiche, meccanismo che risulta prevalente nei siti dell'Europa meridionale, caratterizzati da bassi tassi di piovosità. Quando inizialmente il biossido di zolfo entra in soluzione diventa acido solforoso con un numero di ossidazione pari a +4;

l'ossidazione a S(VI) è la parte più lenta della reazione e può quindi limitare l'aggressione alla pietra carbonatica, l'ossidazione viene però favorita dalla presenza di catalizzatori. I metalli di transizione sono efficaci catalizzatori di questa reazione, così come le particelle carboniose per la loro alta superficie specifica e il loro contenuto in metalli pesanti. Nel processo di solfatazione del carbonato di calcio acquistano quindi particolare importanza i catalizzatori (particelle carboniose, metalli pesanti) presenti sulla superficie dei materiali. La presenza di particelle carboniose rappresenta quindi un ulteriore fattore legato alla deposizione di inquinanti atmosferici che concorrono alla formazione degli strati di degrado.

Per un'efficace protezione del patrimonio artistico i dispositivi legislativi e normativi non devono essere mirati solo a una riduzione dell' SO_2 , come è stato in parte già fatto in Ravenna ed analizzato nel capitolo 2, ma devono anche considerare il controllo delle particelle carboniose e dei metalli pesanti, in quanto catalizzando la reazione di solfatazione delle superfici carbonatiche sono un ulteriore fattore di danno.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto nell'ambito di questo studio bibliografico, modellistico e sperimentale, ha consentito di trarre delle conclusioni sulla determinazione del degrado subito dai monumenti lapidei in un'area urbana.

La rassegna bibliografica ha permesso un organico inquadramento dei processi di degrado dei monumenti lapidei con particolare attenzione a quelli in marmo e calcare; questa prima visione di insieme è stata indispensabile per valutare complessivamente i problemi ancora aperti.

L'applicazione di funzioni di danno al sito di Ravenna ha permesso di valutare quali siano i principali fattori che concorrono al degrado dei monumenti nella città. Il dilavamento delle superfici esposte all'azione della pioggia, così come calcolato dalla funzione di Lipfert, è dovuto a sorgenti naturali e antropiche, tra le sorgenti antropiche le emissioni locali incidono in maniera maggiore rispetto a quelle legate all'inquinamento generale. Questo metodo è applicabile a qualsiasi sito controllato dalle reti di monitoraggio ambientale, quando alle concentrazioni dei gas atmosferici è affiancata anche la misura del pH e della quantità di pioggia. Il limite riscontrato nell'applicazione della funzione di Lipfert è nella scelta dei più appropriati valori per la velocità di deposizione, in questo senso sono auspicabili ulteriori studi in altri siti urbani.

L'analisi delle croste nere campionate nella città di Ravenna ha evidenziato come il principale meccanismo di degrado sia la solfatazione del carbonato di calcio. L'individuazione dello ione solfito nelle croste nere conferma l'importanza della deposizione secca di SO_2 nel meccanismo di solfatazione e acquista quindi particolare importanza la presenza di catalizzatori dell'ossidazione a solfato presente sulla superficie del monumento, come le particelle carboniose e i metalli pesanti.

La concentrazione di carbonio elementare, frazione del carbonio legata esclusivamente alle particelle carboniose emesse da processi di combustione, non è affatto trascurabile, così come la concentrazione di carbonio organico. In particolare per la speciazione del carbonio è stata applicata una metodologia innovativa, che consente la misura quantitativa di carbonio carbonatico, non carbonatico, organico ed elementare negli strati di degrado rilevabili su superfici architettoniche. Per quanto riguarda il

carbonio organico è auspicabile uno studio sistematico che permetta la identificazione dei vari composti organici al fine di identificarne l'origine.

I metalli pesanti presenti nelle croste nere hanno concentrazioni fortemente variabili. La valutazione dei fattori di arricchimento ha consentito di discriminare gli elementi legati principalmente alla deposizione atmosferica di origine antropica o naturale da quelli derivati dal materiale originario. Questo algoritmo ha permesso di identificare le principali sorgenti antropiche che contribuiscono alla formazione delle croste nere, cioè il traffico veicolare seguito dalle emissioni degli inceneritori e dalla combustione ad olio (centrali termoelettriche e impianti di riscaldamento domestico a nafta, questi ultimi in funzione fino al 1990).

Questo studio evidenzia come sia necessario identificare i livelli di soglia degli inquinanti atmosferici (incluso il particolato PM10-PM2.5) che siano idonei ad una protezione sostenibile del Patrimonio Culturale. E' inoltre necessario effettuare studi organici in molte città italiane per studiare quali interventi siano più adatti in ogni singolo sito urbano.

BIBLIOGRAFIA

- 1 M. Matteini e A. Moles "Scienza e restauro: metodi d'indagine" Nardini Editore, 1984 Firenze
- 2 H.A. Viles, D. Camuffo, S. Fitz, B. Fitzner, O. Lindqvist, R.A. Livingston, P.N.V. Maravelaki, C. Sabbioni e T. Warschied "Group report: what is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estimates of rates of deterioration?" In: *Saving Our Architectural Heritage: The conservation of Historic Stone Structures* Edited by N. S. Baer and R. Snethlage, Gohn Wiley & Sons Ltd., 1997, 95-112
- 3 D. Camuffo, M. Del Monte, C. Sabbioni e O. Vittori "Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area" *Atm. Env.* 1982, 16, 9, 2253-2259
- 4 R. Bugini e L. Toniolo "Lo stato di conservazione dei materiali lapidei in opera: indagini conoscitive e loro significato" *Kermes* 1991, IV, 11, 54-63
- 5 L. Chou, R. M. Garrels e R. Wollast "Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals" *Chem. Geol.*, 1989, 78, 269-282
- 6 E.N. Caner, Göktürk, A.G. Türkmenoglu e G. Eseller "Effects of Air Pollution on the Monuments in Ankara- Case Study: Temple of August" *Air Pollution and Conservation*, Ed. Rosvall J. (Elsevier, Amsterdam 1988), 279-289.
- 7 J. Haber, H. Haber, R. Kozlowski, J. Magiera e I. Pluska "Air pollution and decay of architectural monuments in the city of Cracow" *Durability Building Materials* 1988, 5, 499-548.
- 8 A. Chabas e R. Lefevre "Origine des constituants des coutes sulfatees des monuments de Délos (Cyclades Grèce)" In: *Proc. 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, ed. Riederer J. (Moller Druck und Verlag, Berlin 1996) 1, 415-422
- 9 M. Garcia-Valles, J. Molera, M. Vendrell-Saz e F. Veniale "Crusts, patinas and surface deposits on building stones of the "leaning" tower of Pisa" In: *Proc. 4th Inter. Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean*, ed. Moropoulou A., Zezza F., Kollias E., Papachristodoulou I. (Press Line, Athens 1997) 1, 173-179
- 10 S.Z. Lewin e A.E. Charola "Scanning electron microscopy in the diagnosis of -diseased- stone" *Scanning Electron Microscopy* 1978, 1, 695-703
- 11 G. Alessandrini "The electron microscopy in art and archeometry: the up to date knowledges" In: *Electron Microscopy*, ed. Lopez-Galindo A. and Rodriguez-Garcia M.I. (Publicaciones Universidad Granada, Granada 1992) 2, 765-769

-
- 12 D. Brocco, A. Giovagnoli, M. Laurenzi-Tabasso, M. Marabelli, R. Tappa e R. Polesi "Air pollution in Rome and its role in the deterioration of porous building materials" *Durability Building Materials* 1988, 5, 393-408.
 - 13 V. Fassina "Environmental pollution in relation to stone decay" *Durability of Building Materials* 1988, 5, 317-358
 - 14 K. Torfs e R. Van Grieken "Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast" *Atm. Env.* 1997, 31, 2179-2192
 - 15 A. Moropoulou, K. Bisbikou, K. Torfs, R. Van Grieken, F. Zezza e F. Macri "Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere" *Atm. Env.* 1998, 32, 6, 967-982
 - 16 E. Roekens, C. Bleyen e R. Van Grieken "Sulphite and sulphate concentrations in weathering products of Sandy limestone and in deposition samples" *Environ. Pol.* 1989, 57, 289-298
 - 17 G. Gobbi, G. Zappia e C. Sabbioni "Sulphite quantification on damaged stones and mortars" *Atm. Env.* 1998, 32, 783-789
 - 18 M. Bacci, S. Porcinai e B. Radicati "Principal component analysis of near-infrared spectra of alteration products in calcareous samples" *Appl. Spectr.* 1997, 51, 700-706
 - 19 C. Sabbioni "Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers" *Sci. Tot. Environ.* 1995, 167, 49-55
 - 20 C. Rodriguez Navarro e E. Sebastian "Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stone (limestone) sulfation" *Sci. Tot. Environ.* 1996, 187, 79-91
 - 21 P. Ausset, F. Bannery e R.A. Lefevre, In: *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, ed. Delgado Rodrigues J., Henriques F. and Telmo Jeremias F. (Lab. Nat. Engenharia Civil, Lisbon 1992) 325-334
 - 22 M. Del Monte, C. Sabbioni e O. Vittori "Airborne carbon particles and marble deterioration" *Atm. Env.* 1981, 15, 645-652
 - 23 R.M. Esbert, F. Diaz-Pache, F.J. Alonso, J. Ordaz e C.M. Grossi "Solid particles of atmospheric pollution found on the Hontoria limestone of Burges cathedral (Spain)" In: *Proc. 8th Int. Con. On Deterioration and Conservation of Stone* ed. J.Riederer (Moller Druck und Verlag, Berlin 1996) 1, 393-399
 - 24 M. Derbez e R.A. Lefevre "Le contenu microparticulaire des croutes gypseuses de la cathedrale Saint-Gatien de Tours-comparaison avec l'air et la pluie" In: *Proc. 8th Int. Con. On Deterioration and Conservation of Stone* ed. J.Riederer (Moller Druck und Verlag, Berlin 1996) 1, 359-370
 - 25 G.G. Amoroso e V. Fassina "Stone decay and conservation" *Metrial Science Monographs*, 11, Elsevier, Amsterdam 1983
 - 26 G. Zappia, C. Sabbioni e G. Gobbi "Noncarbonate carbon content on black and white areas of damaged stone monuments" *Atm. Env.* 1993, 27A, 1117-1121

-
- 27 C. Saiz-Jimenez "Deposition of airborne organic pollutants on historical buildings" *Atm. Env.* 1993, 27B, 77-85
- 28 B.J. Turpin e J.J. Huntzicker "Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS" *Atm. Env.* 1995, 27A, 1117-1121
- 29 C. Sabbioni e G. Zappia "Oxalate patinas on ancient monument: the biological hypothesis" *Aerobiologia* 1991, 7, 31-37
- 30 C. Saiz-Jimenez "Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effects on airborne microorganism" *Aerobiologia* 1995, 11, 161-175
- 31 R. Rossi Manaresi "Oxalate patinas and conservation treatments" In *Proc. 2th Int. Symp. on "The oxalate films in the conservation of works of art"*. M. Realini & L. Toniolo Editors, EDITEAM Publishers, Milan, 1996, 113-127
- 32 C. Sabbioni e G. Zappia "Atmospheric-derived element tracers on damaged stone" *Sci. Tot. Env.* 1992, 126, 35-48
- 33 L. Leysen, E. Roekens, R. Van Grieken e G. De Geyter "Characterization of the weathering crust of various historical buildings in Belgium" *Sci. Tot. Env.* 1990, 90, 117-147
- 34 C. Rodriguez Navarro e E. Sebastian "Pollution-derived heavy metal enrichment on decayed building stones" *Mineral. Mag.* 1994, 59A, 781-782
- 35 B. Mason "Principles of Geochemistry" J. Wiley & Sons, New York 1966
- 36 J. Sramek e V. Eckert "The Kohl fountain in Prague-conservation of a stone object in prolonged contact with water" In: *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, ed. N.S. Bromelle e P. Smith (IIC, London 1986) 109-111
- 37 L. Leysen, E. Roekens e R. Van Grieken "Air-pollution-induced chemical decay of a sandy-limestone cathedral in Belgium" *Sci. Tot. Env.* 1989, 78, 263-287
- 38 S. Pavia Santamaria, T.P. Cooper e S. Caro Calatayud "Characterisation and decay of monumental sandstone in La Rioja, Northern Spain" In: *Processes of Urban Stone Decay*, ed. Smith B.J. and Warke P.A. (Donhead Publishing Ltd., London 1996) 125-132
- 39 R. Kozłowski e J. Magiera, J. Weber e J. Haber "Decay and conservation of Pinczow porous limestone. I. Lithology and weathering" *Studies in Conservation* 1990, 35, 205-221
- 40 E.M. Winkler "Problems in the deterioration of stone" In: *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments* ed. Baer N.S. (National Academy Press, Washington, DC. 1982) 108-119
- 41 S. Subbamaran "Conservation of Shore Temple Mahabalipuram and Kailasanatha temple, Kancheepuram" In: *Proc. 5th Int. Congress on Deterioration and Conservation of stone* (Presses Polytechniques Romandes, Lausanne 1985) 2, 1025-1033

-
- 42 C. Blaeuer "Weathering of bernese sandstones" In: *Proc. 5th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, (Presses Polytechniques Romandes, Lausanne 1985) 1, 381-390
- 43 D. Jones e M.J. Wilson, *International Biodeterioration* 1985, 5, 99-104
- 44 W.E. Krumbein "Biotransformations in monuments- a sociobiological study" *Durability Building Materials* 1988, 5, 359-382
- 45 T. Warscheid, K. Petersen e W. Krumbein "A rapid method to demonstrate and evaluate microbial activity on decaying sandstone" *Studies in Conservation* 1990, 35, 137-147
- 46 B.B. Lal, In: *Proc. Deterioration and Protection of Stone Monuments* (RILEM, Paris 1978) 7.8, 1-36
- 47 O.P. Agrwal, T. Singh e K.K. Jian "Study and conservation of spotted red sandstone of Mathera" In: *Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Paintings*, ed. N.S. Bromelle and P. Smith (IIC, London 1986) 165-169
- 48 C. Sabbioni e G. Zappia "Decay of sandstone in urban areas correlated with atmospheric aerosol" *WASP* 1992, 63, 305-316
- 49 D.P. Halsey, S.J. Dews, D.J. Mitchell e F.C. Harris "The black soiling of sandstone buildings in the West Midlands, England: regional variations and decay mechanism" In: *Processes of Urban Stone Decay*, ed. Smith B.J. and Warke P.A. (Donhead Publishing Ltd., London 1996) 53-65
- 50 L. Lazzarini, In: *Stone Material in Monuments: Diagnosis and Conservation* ed. Zezza F. (Community of Mediterranean Universities, Bari 1993) 160-168
- 51 D. Jeannette "Le grés du chateau du Landsberg: exemple d'évolution de -gres Vosgiens- en milieu rural" *Sci. Geol. Bull.* 1980, 33, 111-118
- 52 D. Jeannette "Modifications superficielles de gres en oeuvre dans des monuments Alsaciens" *Sci. Geol. Bull.* 1981, 34, 37-46
- 53 F. De Santis e I. Allegrini "Determinazione di acido ossalico e di ossalati in atmosfera mediante tubi di diffusione" In: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte* (Milano, 1989), 165-169
- 54 K.L. Gauri "Deterioration of Architectural Structures and Monuments" In: *Polluted rain* (Plenum Press, New York, 1980), 125-144
- 55 "Carta del rischio del patrimonio culturale" Ministero dei Beni Culturali e Ambientali, *Istituto Centrale del Restauro* (legge 84 del 19.04.1990 art. 1 lett. B) Roma, 1996
- 56 R.A. Livingston "Theoretical model for estimation of calcite dissolution" 1985 non pubblicato
- 57 A.H. Webb, R.J. Bawden, A.K. Busby e J.N. Hopkins "Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain" *Atm. Env.* 1992, 26, 165-181
- 58 W. Stumm, J.J. Morgan "Aquatic Chemistry" *Wiley Interscience* 1981, New York

-
- 59 F.W. Lipfert "Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings" *Atm. Env.* 1989, 23 (2), 415-29
 - 60 A. Behlen, C. Wittenburg, M. Steiger, W. Dannecker "Dry deposition of NO, NO₂, HONO, HNO₃, and PAN on historical building stones" *Proceedings of the 8th International congress on Deterioration and Conservation of Stone* Ed. Josef Riederer (Moller Druck ung Verlag, Berlin 1996)
 - 61 C. Wittenburg e W. Dannecker "Salt enrichment in buinding stones by deposition of sulphur and nitrogen containing species from urban atmosphere" *Proc. 3rd International Congress on the Conservation of monuments in the Mediterranean Basin*, ed. Fassina V., Hott H. and Zezza F. (Venice, 1994), 179-183.
 - 62 W.G.N. Slinn, L. Hasse, B.B. Hicks, A.W. Hogan, D. Lal, P.S. Liss, K.O. Munnich, G.A. Sehmel e O. Vittori "Some aspects of the transer of atmospheric trace constituents past the air sea interface" *Atm. Env.* 1978, 12, 2055-2087
 - 63 R.C. Braun e M.J.G. Wilson "The removal of atmospheric sulphur by building stones", *Atm. Env.* 1970, 4, 371-378
 - 64 J. F. Henriksen "Reactions of gases on calcareous stones under dry conditions in field and laboratory studies" *ACID REIGN '95 5th International Conference on Acidic Deposition Science and Policy*, (Sweden 1995)
 - 65 R. Mangio e L.G. Johansson "The influence of Ozone on the Atmospheric Corrosion of Carrara Marble in Humid Atmospheres Containing Sulfur Dioxide; Deposition studies of SO₂ on Marble" *11th Scandinavian Corrosion Congress* (Stavanger, 1989)
 - 66 D.D. Dolske "Deposition of atmospheric pollutants to monuments, statues, and buildings" *The Sc. of Tot. Env.* 1995, 167, 15-31
 - 67 J.R. Taylor "Introduzione all'analisi degli errori" *Zanichelli*, Bologna, 1986
 - 68 D. Manco, F. Babini, M. Andretta e F. Fortezza "Data analysis and observation: critical concentrations due to an industrial district in a coastal zone" *Air Pollution V* Ed. H. Power, T. Tirabassi, C.A. Brebbia, CMP Southampton, UK, 1997
 - 69 J.H. Seinfeld "Air Pollution: physical and chemical fundamentals" *McGraw-Hill Book Company* 1986
 - 70 S.T. Trudgill, H.A. Viles, R.U. Cooke e R.J. Inkpen "Rates of stone loss at St. Paul's cathedral, London" *Atm. Env.* 1990, 24B 361-363
 - 71 N.S. Baer e S. Berman, In: *Proc. 76th Annual Meeting of the APCA* (Air Pollution Control Association, Atlanta, 1983), n. 5.7
 - 72 Ph.A. Baedecker, M.M. Reddy, K.J. Reimann e C.A. Sciammarella "Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone-experimental results from the U.S. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP)" *Atm. Env.*, 1992, 26B, 147-158
 - 73 J. Weber "Natural and artificial weathering of Austrian building stones due to air pollution" *proceedings of Vth international congress on deterioration and conservation of Stone*, Lausanne, 1985, 1, 527- 535

-
- 74 C.M. Grossi, M. Murray e R.N. Butlin "Response of porous building stones to acid deposition" *WASP* 1995, 85, 2713-2718
- 75 C.A. Youngdahl e B.R. Dooe "Effects of atmospheric exposure on roughening, recession, and chemical alteration of marble and limestone sample surfaces in the Eastern United States" In: *Materials degradation cause by acid rain*, ed. Baboian R. (Amer. Chemical Society, Symp. Ser. 318, Washington, 1986) 266-284
- 76 M.M. Reddy, S.I. Sherwood e B.R. Doe " Limestone and marble dissolution by acid rain: an onsite weathering experiment" In *Materials degradation caused by acid rain*, ed. Baboian R. (Amer. Chemical Society, Symp. Ser. 318, Washington, 1986), 226-238.
- 77 P. Bacci, M. Del Monte, A. Longhetto, A. Piano, F. Prodi, P. Redaelli, C. Sabbioni e A. Ventura "Characterization of the particulate emission by a large oil fuel fired power plant" *J Aerosol Sci.* 1983, 14, 4, 557-572
- 78 M. Del Monte e C. Sabbioni "Morphology and Mineralogy of Fly Ash from a Coal-Fueled Power Plant" *Arch. Met. Geoph. Biocl. Ser.* 1984, B 35, 93-104
- 79 A. Chabas e R.A. Lefevre "Sea-salt crystallizations from atmospheric aerosols at delos archaeological site (Cyclades islands, Greece)" *European Commission Research Workshop "Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environment"* – Bari Italy, 1996, 25-27 march
- 80 Proc. Roy. Soc. (A), 236 (1956), 427
- 81 Nakamoto K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" *Wiley Interscience*, 1978, New York
- 82 N. Ghedini, G. Gobbi, C. Sabbioni e G. Zappia "Determination of carbon components on damaged stone monuments" *Atm. Env.* submitted
- 83 K.A. Rahn "Silicon and aluminum in atmospheric aerosols: crust-air fractionation?" *Atm. Env.* 1976, 10, 597-601