

ANDREA BRALIA - PIER GIORGIO MALESANI - CARLO MANGANELLI DEL FÀ  
RENATO PELLIZZER - GIUSEPPE SABATINI \*

## PROCESSI DI ALTERAZIONE DELLE ARENARIE PLIOCENICHE UTILIZZATE IN MONUMENTI DEL SENESE

### *Le arenarie del Palazzo di San Galgano in Siena*

Il Palazzo di San Galgano sorge in Siena fra via Roma e via Fieravecchia. Edificato fra il 1474 ed il 1480, su commissione dei monaci cistercensi del monastero di San Galgano in Val di Merse, ha subito nel tempo numerose ristrutturazioni interne nonché, già prima del 1589, una sopraelevazione non del tutto felice sul piano estetico. La parte inferiore della facciata, in pietra lavorata, sembra esserci pervenuta, invece, intatta nelle sue essenziali linee architettoniche. Fu questa la sola parte effettivamente realizzata nel Quattrocento di un più ambizioso progetto originario attribuito, se pur con notevole incertezza, a Giuliano da Maiano, che prevedeva un secondo ordine di bifore seguito da un loggiato. È facile intuire quale maggiore maestosità avrebbe conferito alla facciata la completa realizzazione del suddetto progetto, certo ispirato al Palazzo Spannocchi; tuttavia questa opera rimane, pur mutilata, un'insigne testimonianza dell'arte rinascimentale.

Come detto, non v'è alcuna traccia storica né tanto meno visibile di sostanziali variazioni del primo nucleo della facciata se si escludono i periodici interventi di sostituzione dei conci della pietra di rivestimento. L'ultimo in ordine di tempo è stato eseguito nel 1891; l'intervento consistette in una radicale sostituzione dei conci e, evidentemente in previsione di una ristrutturazione della facciata stessa con la costruzione di un secondo piano di bifore, secondo un progetto molto simile a quello quattrocentesco, fu anche acquisito il materiale lapideo sufficiente al suo rivestimento. Questo materiale è tuttora giacente negli scantinati del Palazzo di San Galgano e si trova in uno stato di perfetta conservazione.

L'attuale degrado del rivestimento in pietra della facciata è dunque il risultato di un periodo relativamente breve (circa 90 anni) di esposizione in opera del materiale lapideo; tale fatto costituisce un primo elemento di riflessione che dovrà essere tenuto in debito conto da qualsiasi progetto di intervento conservativo.

Il Palazzo è attualmente sottoposto a lavori di ristrutturazione da parte dell'Università degli Studi. Durante tali lavori è stato preso in considerazione anche il problema relativo ad un intervento di restauro della facciata e conseguentemente si è prospettata la necessità di uno studio concernente la definizione dei materiali impiegati nel manufatto ed il loro stato di conservazione.

Le indagini sono state eseguite presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università degli Studi di Siena e presso il Centro per lo studio delle cause di deterioramento e metodi di conservazione delle opere d'arte del C.N.R. di Firenze.

Le analisi e le metodologie analitiche impiegate sono quelle classiche della Petrografia Applicata affiancate da prove di carattere più specifico (prove fisiche, microscopia elettronica a scansione) che sono ormai di uso

corrente per questi particolari tipi di problemi. Studi analoghi sono stati già eseguiti su molti materiali toscani (arenarie, marmi ecc.) ma non esistono in letteratura studi specifici inerenti il materiale impiegato nel Palazzo di San Galgano. Si tratta di elementi di una arenaria calcarea provenienti da livelli della serie pliocenica toscana che, a causa del loro contenuto di  $\text{CaCO}_3$  più elevato rispetto a quello che di norma caratterizza le sabbie e le molasse della stessa formazione, hanno subito un ben più consistente fenomeno di cementazione nel corso della diagenesi. Per la sua diffusione nella Toscana meridionale questo materiale è stato utilizzato anche in numerosi altri monumenti dell'area senese e grossetana ed il suo studio può quindi rivestire un interesse di carattere generale per la regione in questione.

#### DESCRIZIONE DELLO STATO DI ALTERAZIONE E CAMPIONAMENTO

Lo stato di degrado della facciata è notevole ancorché non omogeneamente distribuito (figg. 1 e 3). L'alterazione più pesante si è verificata nella parte alta del rivestimento come testimonia il cornicione marcapiano superiore, addirittura perduto in larghi tratti; poi, con un passaggio che risulta abbastanza brusco, diminuisce nelle parti inferiori, specie sul lato sinistro della facciata. Ciò corrisponde alla peculiare esposizione ai raggi solari della facciata, che sia per la sua orientazione sia, soprattutto, per la disposizione degli edifici antistanti, risulta soleggiata in prevalenza proprio nella metà superiore e, per piccolo tratto, anche sull'intero fianco destro. Anche nella parte più vistosamente alterata non mancano elementi di eterogeneità nella distribuzione del degrado. Alcuni conci infatti mostrano un grado di alterazione decisamente più elevato di altri, anche se immediatamente accostati e certamente nelle stesse condizioni di esposizione. Come vedremo ciò rientra nel carattere non uniformemente progressivo dell'alterazione condizionata anche dalle varianti compositive e tessiturali del materiale. Il degrado della pietra di rivestimento non si manifesta dunque omogeneo nei vari conci anche di una stessa parte della facciata. Alcuni si presentano sostanzialmente integri fatta eccezione per una colorazione ocrea intensa alla superficie; in altri la perdita parziale di questo strato ocreo pone in rilievo l'esistenza, al di sotto, di un sottile strato decoesionato; altri ancora hanno quasi totalmente perduta la crosta in questione e presentano una superficie notevolmente porosa ma non colorata da ossidi ferrici. Altri infine, e questo è l'aspetto più vistoso del degrado molto frequente nei conci del primo piano, presentano più o meno marcati fenomeni di esfoliazione; assai spesso sono evidenti più "squame" sovrapposte separate da strati totalmente decoesionati (fig. 2).



I - SIENA, PALAZZO DI SAN GALGANO - FACCIATA

*È visibile lo stato di maggiore degrado dei conci del primo piano rispetto a quelli del piano terra*

Il campionamento eseguito al fine di ricostruire per quanto possibile una grafia dell'alterazione e facilitato dalla presenza delle impalcature predisposte per gli interventi di ristrutturazione in atto, ha portato a raccogliere un elevato numero di campioni. Croste e parti arenizzate sono state prelevate direttamente a mano mentre, per una più puntuale descrizione del processo alterativo, sono state anche prelevate varie carote (spinte fino a profondità di cm 5 ed oltre), mediante un'apposita strumentazione portatile, su vari conci della facciata.

I campioni di croste e parti decoesionate sui quali sono state eseguite le analisi fisiche e chimiche vengono descritti succintamente nello schema sotto riportato mentre le carote vengono illustrate nella *Tabella 2*.

- SG-1 Crosta superficiale.
- SG-2 Materiale decoesionato, sotto campione SG-1.
- SG-4 Crosta superficiale.
- SG-3 Materiale decoesionato, sotto campione SG-4.
- SG-6 Crosta dallo stesso concio di cui alla carota SG-5.
- SG-7 Crosta superficiale.
- SG-8 Crosta superficiale.
- SG-9 Materiale decoesionato, sotto campione SG-8.
- SG-10 Crosta superficiale più esterna di un concio ad esfoliazione cipollare.
- SG-11 Seconda crosta, sotto campione SG-10.
- SG-12 Terza crosta, sotto campione SG-11.
- SG-15 Crosta superficiale dallo stesso concio della carota SG-14.
- SG-17 Crosta superficiale dallo stesso concio della carota SG-16.
- SG-18 Materiale decoesionato, sotto campione SG-17.

Per non indugiare in una descrizione di poco momento, la descrizione di altri campioni sui quali sono state eseguite solo indagini speditive di confronto viene tralasciata.

#### RISULTATI DELLE INDAGINI SPERIMENTALI

Vengono riportati i dati sperimentali inerenti le indagini con le diverse metodologie.

##### *Sezioni sottili*

Sono state eseguite ed analizzate numerose sezioni sottili ricavate sia da blocchi di materiale integro, proveniente dagli interrati del Palazzo non interessati da fenomeni di alterazione, sia dai campioni prelevati sulla facciata; queste ultime sono state ottenute con tagli normali alle superfici esterne dei conci per poter seguire, dall'esterno verso l'interno, oltre alle eventuali variazioni delle caratteristiche composizionali e strutturali, le fenomenologie di alterazione.

Trattandosi di materiali costituiti da rocce sedimentarie clastiche, la cui compagine come è noto è costituita da una frazione clastica e da una frazione legante, queste vengono nella descrizione considerate separatamente.

La frazione clastica della "pietra" è costituita da granuli sia monomineralici che polimineralici (frammenti



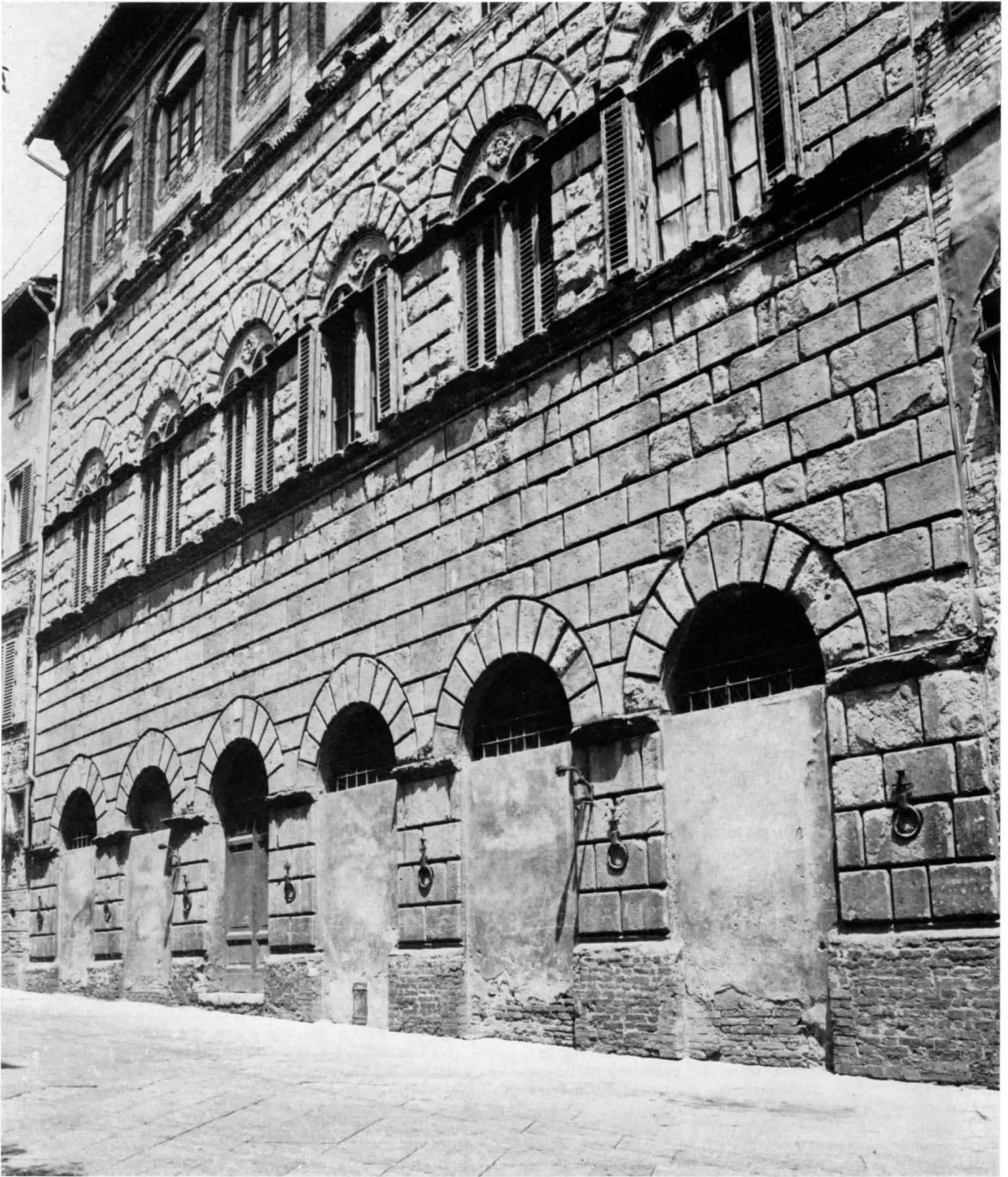
2 - SIENA, PALAZZO DI SAN GALGANO  
PARTICOLARE DELLA FACCIATA  
*Fenomeni di esfoliazione della pietra  
con più "squame" sovrapposte.*

di rocce) e da numerosi frammenti di fossili. In generale i granuli monomineralici sono rappresentati in ordine di abbondanza da: quarzo a basso arrotondamento e sfericità, plagioclasti prevalentemente albitici, biotite talora cloritizzata, muscovite e rari cristalli di microclino e ortoclasio. I frammenti di rocce sono di varia natura; si hanno infatti clasti di rocce vulcaniche sia basiche che acide, di rocce metamorfiche di basso grado e clasti di rocce sedimentarie carbonatiche con bordi in parte corrosi per gli stessi processi di dissoluzione da cui è stata interessata la pietra nel corso dei fenomeni di alterazione del materiale.

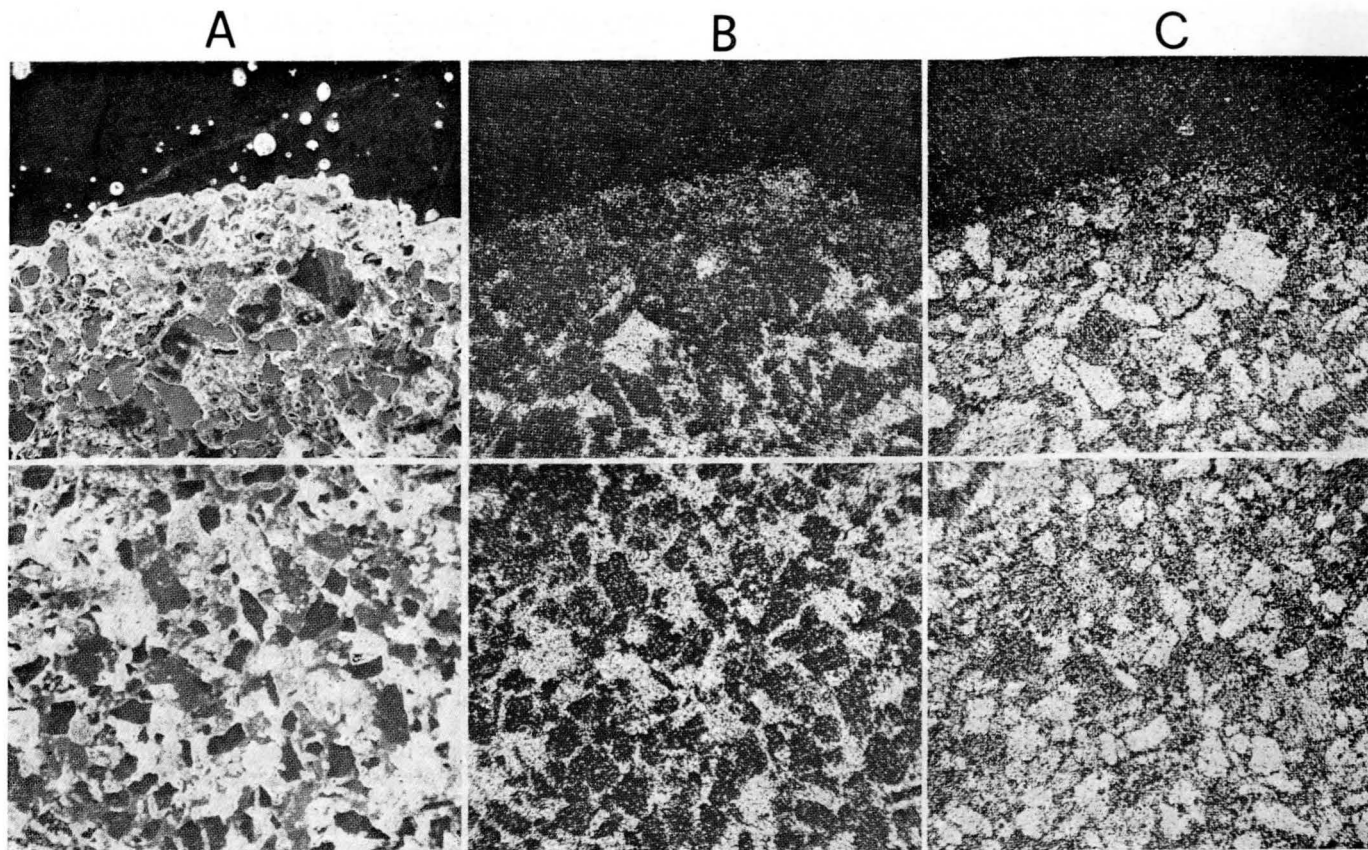
La frazione clastica per ciascun campione si presenta da mediamente classata a ben classata. La grana media dei clasti è compresa tra 100 e 120 microns.

La frazione legante è costituita da un cemento calcitico e deriva sia dalla ricristallizzazione della frazione clastica carbonatica che da una probabile componente calcitica della matrice.

Nell'insieme è da sottolineare che questo materiale presenta una notevole variabilità tra i diversi conci per quanto riguarda il rapporto tra granuli monomineralici e frammenti di rocce, tra porzione silicatica e carbonatica, tra clasti carbonatici e cemento carbonatico di ricristallizzazione. Sempre tra i diversi conci mostra inoltre frequenti variazioni granulometriche.



3 - SIENA, PALAZZO DI SAN GALGANO - FACCIATA  
*In primo piano il lato destro del piano terra con alterazione dei conci più avanzata.*



4 - IMMAGINI AL SEM DI UNA SEZIONE DELLA PARTE SUPERFICIALE DI UN CONCIO CON PROCESSO DI DEGRADO ALLO STADIO INIZIALE  
 A) Aspetto della superficie (immagine ad elettroni secondari). B) Distribuzione del calcio. C) Distribuzione del silicio

Lo studio delle sezioni delle carote ha poi evidenziato per quanto riguarda in particolare gli effetti dei processi alterativi:

a) vistosi fenomeni di ossidazione nelle parti più superficiali di alcuni conci sottolineati dalla presenza di ossidi e idrossidi di ferro;

b) fenomeni di scollamento parallelamente alle superfici esterne in corrispondenza di bande di concentrazione di calcite di riprecipitazione secondaria;

c) pori da dissoluzione molto evidenti e con andamento parallelo alla superficie esterna. Questi pori dell'ordine di 50-60 e fino a 100 microns sono presenti nelle parti più superficiali; successivamente si hanno porzioni con porosità molto più basse e poi di nuovo pori evidenti ma più piccoli, da 10 a 30 microns. Tale situazione sembra ripetersi ritmicamente sino a profondità dell'ordine dei 5-6 cm.

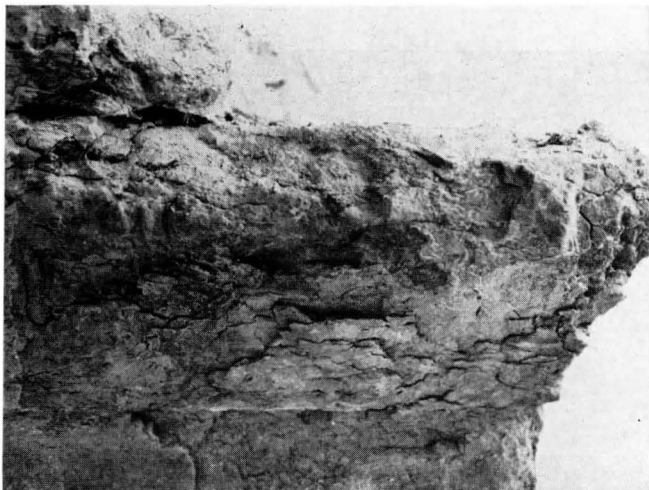
È bene comunque precisare che questo fenomeno si presenta leggermente diversificato per i diversi conci vista anche la disomogeneità granulometrica del materiale di partenza da campione a campione e le varie situazioni di esposizione delle zone da cui sono state prelevate le carote.

#### Analisi mineralogiche, fisiche e chimiche

Sui campioni disponibili sono state eseguite sia analisi diffrattometriche per la determinazione della composizione mineralogica qualitativa e quantitativa, sia analisi chimiche e fisiche, per la determinazione dei parametri di rilievo per la caratterizzazione dello stato di alterazione della pietra.

Nelle *Tabelle 1-3* vengono riportati i dati sperimentali ottenuti per i campioni prelevati a mano (croste e parti arenizzate) e per le carote. Per quanto si riferisce alle composizioni mineralogiche principali queste vengono espresse in percentuale relativamente ai minerali più abbondanti che sono: quarzo (Q), K-feldspato (Kf), plagioclasio (P), calcite (C), gesso (G), miche, cloriti e minerali argillosi (F). I parametri fisici presi in considerazione sono i seguenti: peso specifico ( $\gamma$ ), peso di volume ( $\gamma_c$ ), porosità totale (P), coefficiente di imbibizione in volume (C.I.v), indice di saturazione (Is).

Sono state inoltre eseguite osservazioni al microscopio elettronico a scansione per verificare, in maniera più puntuale, i processi di degradazione della pietra in oggetto. A titolo esemplificativo nella *fig. 4* viene riportata una sequenza di foto che evidenziano le caratteristiche dell'iniziale processo di degrado (di cui diremo in seguito) con formazione di una sottile crosta superficiale dove si verifica una forte concentrazione di ossidi ed idrossidi di ferro con scarso materiale calcitico e silicatico molto fine. È altresì visibile la iniziale diminuzione di calcio dall'interno verso l'esterno.



5 - SIENA, PALAZZO DI SAN GALGANO  
PARTICOLARE DELLA FACCIATA  
*Aspetto del degrado su un cornicione marcapiano*



6 - SIENA, PALAZZO DI SAN GALGANO  
PARTICOLARE DELLA FACCIATA  
*Aspetto del degrado su un rosone scolpito*

#### DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Le analisi dei campioni riportate in precedenza evidenziano la notevole variabilità del materiale sia per quanto concerne la composizione mineralogica sia per quanto riguarda le caratteristiche strutturali e tessiturali e le caratteristiche fisiche già in campioni scarsamente o per nulla alterati (campioni provenienti dal materiale giacente nei sotterranei del Palazzo e porzioni più interne delle carote prelevate in facciata). A questa variabilità si sovrappone, nelle porzioni più superficiali delle carote e

delle croste di alterazione, quella indotta dalla diversa incidenza dei fenomeni di degrado. Ciò comporta una notevole limitazione della significatività di questi dati tale che, onde evitare indebite estrapolazioni, i confronti fra i diversi parametri debbono necessariamente riferirsi solo a campioni provenienti dallo stesso concio.

Con riferimento dunque a quello che è l'aspetto più vistoso del fenomeno alterativo, e cioè la formazione di pellicole desquamanti che di norma sono seguite, verso l'interno del concio, da altrettanto sottili zone decoesionate, le coppie di campioni 1-2, 4-3, 7 e 8-9, 13a e 13c, consentono di constatare che tale situazione si riflette chimicamente in una contenuta ma ben definita variazione nel contenuto di calcio. Più precisamente si tratta di una differenza di 1-2 punti percentuali di questo elemento, corrispondenti ad una differenza del 2-3 % circa di calcite tra le due porzioni di roccia a favore delle "croste". In altre parole questo fenomeno alterativo, macroscopicamente così vistoso, è provocato dalla mobilizzazione e successiva riprecipitazione di una piccola quantità di calcite che tuttavia esplica la fondamentale funzione di cemento. Nessuno degli altri elementi, inclusi elementi assai mobili come gli alcalini, sembrano partecipare al processo di mobilizzazione.

Neppure il ferro mostra, in questa fase del processo alterativo, alcuna distribuzione preferenziale in accordo, del resto, con la colorazione del tutto omogenea tra le superfici esterne e le porzioni interne dei conci che presentano questo tipo di alterazione. I campioni 10-11 e 12, inoltre, che rappresentano squame via via più interne di uno stesso concio (fig. 4), mostrano composizioni del tutto comparabili tra loro per gli elementi determinati.

Il confronto relativo tra i campioni 15 e 14c e 17-18 e 16 consente inoltre di evidenziare un altro fenomeno di carattere generale. Si nota infatti che il contenuto di CaO (e quindi di  $\text{CaCO}_3$ ) è più elevato nelle parti interne meno alterate rispetto sia alle zone decoesionate che a quelle di crosta. Evidentemente la ridistribuzione della calcite tra crosta e sottostante zona arenizzata si sovrappone ad un fenomeno più generale di migrazione della calcite dall'interno verso l'esterno della pietra. La differenza, che è questa volta sensibile (circa 5 punti percentuali) ed è accompagnata da una assai più modesta migrazione del ferro, è bilanciata dall'aumento, da presumere indiretto, della  $\text{SiO}_2$  (come si può riscontrare anche dalle analisi mineralogiche ove si evidenzia un rilevante aumento della frazione silicatica).

Per quanto riguarda lo stronzio, che come è noto è un elemento che viene progressivamente perduto dalla calcite in ogni processo di dissoluzione-riprecipitazione, i dati confermano che tali processi hanno riguardato una frazione trascurabile della calcite totale della pietra, talché si notano, per questo elemento, variazioni molto contenute e sostanzialmente non significative. E ciò tanto più se si considera che la sua distribuzione iniziale è da presumere ancora più variabile in generale del calcio che è l'elemento maggiore vicariante. D'altra parte i modesti valori assoluti di "fondo" rendono certo meno evidenti e quindi più difficilmente individuabili eventuali variazioni significative.

Il dato di maggior rilievo per lo stronzio è fornito dal campione 20a e cioè dalla porzione crostale della carota n. 20. Appare qui infatti significativo il diminuire dello stronzio, rispetto a quanto presente nelle parti più interne del concio, nei confronti di una variazione percentuale ben più contenuta del calcio totale.

TABELLA 1

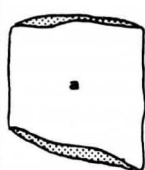
Analisi chimiche e mineralogiche di croste superficiali e di porzioni decoesionate

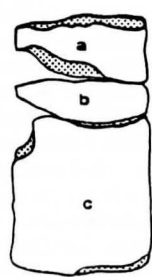
	SG 1	SG 2	SG 3	SG 4	SG 6	SG 7	SG 8	SG 9	SG 10	SG 11	SG 12	SG 15	SG 17	SG 18
SiO <sub>2</sub> .....	29,65	31,74	40,34	37,99	43,61	33,78	36,74	39,32	37,38	37,09	37,84	38,11	34,12	35,48
TiO <sub>2</sub> .....	0,30	0,26	0,29	0,26	0,25	0,33	0,31	0,36	0,29	0,29	0,28	0,24	0,35	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6,23	6,12	5,33	5,02	4,95	6,46	6,87	7,33	6,41	6,38	6,93	5,03	6,99	6,65
Fe tot. (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ..	3,60	3,24	3,39	3,37	3,86	4,15	3,41	4,03	3,52	3,45	3,53	3,37	4,29	4,40
MnO .....	0,27	0,26	0,30	0,35	0,23	0,19	0,28	0,20	0,30	0,28	0,28	0,28	0,16	0,21
MgO .....	0,87	0,84	0,49	0,48	0,48	0,78	1,20	1,22	0,93	0,94	0,91	0,52	0,90	0,91
CaO .....	32,85	31,25	26,27	27,17	23,70	28,67	25,61	23,27	25,81	26,14	25,30	26,66	27,19	26,19
Na <sub>2</sub> O .....	0,91	0,89	0,77	0,78	1,01	0,86	0,98	0,96	0,89	0,92	0,96	0,78	0,84	0,89
K <sub>2</sub> O.....	1,05	1,04	1,12	0,95	1,00	1,06	1,16	1,27	1,03	1,03	1,00	1,04	1,10	1,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,10	0,10	0,06	0,07	0,05	0,08	0,11	0,17	0,08	0,09	0,08	0,06	0,09	0,08
P.C. ....	24,16	25,26	21,64	23,57	20,87	23,93	23,33	21,87	23,37	23,39	22,90	23,93	23,96	23,75
Sr.....	136	134	144	136	184	226	279	262	232	250	244	166	224	232
Q .....	19	15	23	20	26	17	19	19	18	17	20	22	16	17
Kf .....	2	4	3	3	4	2	3	2	3	3	2	3	3	3
P .....	8	10	5	9	10	6	9	6	5	5	7	5	5	5
C .....	60	56	37	45	40	50	46	40	41	45	40	48	55	47
G .....	tr	tr	5	tr	=	3	=	=	=	=	=	=	tr	=
F .....	11	15	27	23	20	22	23	33	33	30	31	22	21	28

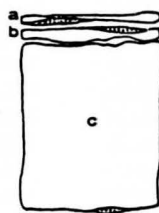
TABELLA 2


Analisi fisiche delle carote

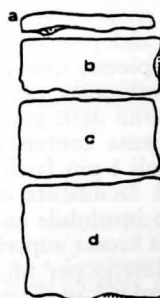
	SG 5	SG 13			SG 14			SG 16	SG 20			
	a	a	b	c	a	b	c	a	a	b	c	d
γ.....	2,69	2,72	2,71	2,75	2,73	2,74	2,75	2,73	2,72	2,75	2,74	2,74
γs .....	2,43	2,38	2,06	2,23	1,47	1,33	2,31	2,32	2,39	2,47	2,35	2,46
P% ....	9,67	12,61	24,00	18,90	46,06	51,37	16,13	15,02	12,06	10,36	14,39	10,05
C.I.v ....	5,44	12,19	17,24	12,76	6,82	7,17	10,76	9,84	7,03	6,67	9,12	7,85
I.S. ....	56,26	96,67	71,83	67,51	14,81	13,96	66,71	65,51	58,29	64,38	63,38	78,11











Analisi chimiche e mineralogiche delle carote

	SG 5	SG 13			SG 14			SG 16	SG 20			
	a	a	b	c	a	b	c	a	a	b	c	d
SiO <sub>2</sub> .....	37,60	31,04	=	32,35	=	=	32,13	29,88	36,60	36,09	38,57	38,79
TiO <sub>2</sub> .....	0,24	0,32	=	0,38	=	=	0,25	0,34	0,27	0,26	0,27	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,07	6,20	=	7,51	=	=	5,27	6,98	5,48	4,57	5,80	5,70
Fe tot. (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ....	4,38	4,03	=	4,78	=	=	3,82	4,50	10,04	4,75	3,66	4,37
MnO .....	0,20	0,20	=	0,18	=	=	0,24	0,25	0,20	0,19	0,15	0,15
MgO .....	0,71	0,68	=	0,68	=	=	0,62	0,78	0,47	0,76	0,79	0,52
CaO .....	28,18	30,85	=	29,25	=	=	31,15	31,57	26,68	28,57	27,65	27,93
Na <sub>2</sub> O .....	0,87	0,83	=	0,82	=	=	0,75	0,93	0,99	0,92	0,96	0,99
K <sub>2</sub> O .....	0,92	0,92	=	1,09	=	=	0,86	0,98	1,18	1,05	1,13	1,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,06	0,10	=	0,10	=	=	0,06	0,10	0,07	0,06	0,05	0,05
P.C. ....	21,76	24,82	=	22,86	=	=	24,84	23,96	18,64	21,89	20,97	20,19
Sr .....	93	113	=	128	=	=	92	116	92	109	120	111
Q .....	21	14	16	19	17	25	18	15	19	20	23	20
Kf .....	3	3	3	2	2	4	3	tr	5	3	5	4
P .....	6	5	10	8	6	5	9	6	8	6	10	9
C .....	53	60	58	56	64	60	66	64	42	52	52	56
G .....	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=	=
F .....	17	18	13	15	22	6	4	15	26	19	10	11

La carota n. 20 offre inoltre un'altra informazione di rilievo per quanto riguarda la dinamica del processo alterativo. Si ricorda che questo campione è stato prelevato dalla parte più bassa della facciata ed in particolare da un concio ove non si rilevano i fenomeni di desquamazione che caratterizzano i conci delle parti superiori della facciata stessa. I dati forniti dalle quattro porzioni, progressivamente più interne, in cui è stata suddivisa la carota, indicano che in questo caso il movimento dei costituenti chimici è stato alquanto diverso. Il fenomeno più vistoso è rappresentato da un forte arricchimento di ferro nello strato più esterno, che infatti si presenta di colore ocreo, mentre all'interno la situazione appare sostanzialmente omogenea e priva di gradienti composizionali significativi.

Ovvie considerazioni basate sullo stato di notevole freschezza di questo concio, ove sono ancora riconoscibili in superficie i segni della lavorazione originaria, inducono a ritenere che ciò rappresenti il risultato della prima fase del processo alterativo della pietra di rivestimento. La pietra, fresca di cava, esposta agli agenti atmosferici è sottoposta per prima cosa ad una lisciviazione verso l'esterno delle pur piccole quantità di Fe<sup>++</sup> mobile, verosimilmente contenuto nei reticoli dei minerali argillosi dai quali è più facilmente estraibile. Giunto in superficie esso è facilmente ossidato e riprecipita come ossido o idrossido insolubile andando a costituire il "cemento" della prima crosta superficiale (fig. 5). Tale crosta sembra svolgere almeno per un certo tempo un ruolo passivante per l'alterazione in quanto i conci che la presentano ancora integra non mostrano alcuna tendenza alla desqua-

mazione, come è stato possibile osservare nel dettaglio mediante osservazioni al SEM cui si è in precedenza accennato. Tale fenomenologia è probabilmente conseguenza del fatto che questa crosta ostacola la penetrazione dell'umidità all'interno e ritarda la solubilizzazione della calcite che, infatti, nei campioni della carota n. 20 mostra una diminuzione consistente solo nel frammento più esterno. Evidentemente a causa di una non ulteriore disponibilità di Fe<sup>++</sup> mobile probabilmente ormai bloccato all'interno dal procedere dei fenomeni ossidativi, il quadro dell'alterazione, quando questa crosta viene perduta per distacco, cambia in favore di un processo dominato dai fenomeni di solubilizzazione e rideposizione del cemento calcitico che statisticamente tenderà a diminuire verso l'esterno in quanto esso non riprecipita quantitativamente alla superficie ma, almeno in parte, è allontanato in soluzione dall'acqua dilavante.

È da sottolineare che questa diminuzione è, come detto, solo statistica e non uniformemente progressiva dall'interno verso l'esterno. I dati provenienti dall'osservazione microscopica indicano infatti che il fenomeno di ridistribuzione della calcite si realizza attraverso una serie di massimi e di minimi con intervalli sempre più ravvicinati procedendo verso l'esterno della pietra.

Riassumendo, dall'insieme delle osservazioni condotte emerge che la roccia in oggetto mostra un primo stadio alterativo con formazione di un'esile crosta di ossidi e idrossidi di ferro. Le fasi successive di alterazione comportano la formazione di strati a diverso tenore di calcite, legata ai processi di dissoluzione e riprecipitazione del cemento calcitico originario con conseguente variazione



della porosità. Tali strati si succedono a spessore via via decrescente dall'interno verso l'esterno e comportano l'instaurarsi di variazioni ritmiche dei parametri fisico-chimici, ai quali fa seguito la desquamazione progressiva del materiale.

Nel corso di questo processo l'incurvarsi ed il conseguente distacco delle squame appare come il risultato dell'ulteriore "presa" della frazione legante calcitica, una volta che il sistema ha perso contatto dall'umidità interna della pietra in conseguenza della forte areazione che viene ad instaurarsi nella sottostante zona arenizzata.

La ricostruzione sopraesposta dei meccanismi e della evoluzione dei processi alterativi si basa eminentemente sulla situazione effettiva osservabile sui conci di rivestimento, che di norma sono disposti con la faccia esterna parallela ai piani di sedimentazione o di laminazione della pietra. Ben più complessi appaiono invece nel dettaglio i risultati del degrado nei conci lavorati dei cornicioni marcapiano o esposti su più superfici (fig. 5) ed ovviamente nelle parti scolpite (fig. 6). Evidentemente la lavorazione della pietra che, come è noto, a causa dello stress meccanico ne indebolisce la struttura e "prepara" superfici di distacco preferenziali, complica gli effetti dell'alterazione che tuttavia, anche in questi casi, procede con schemi fondamentalmente identici a quelli in precedenza descritti e che sono riconducibili a processi del tutto naturali nelle condizioni ambientali delle superfici del monumento.

Le indagini svolte non hanno evidenziato, infatti, alcun segno dell'intervento di sostanze inquinanti che possono avere modificato o significativamente accelerato il fenomeno di degrado. Solo nelle porzioni superficiali di alcuni conci degradati si sono rinvenute quantità modeste di gesso che può costituire un indice dell'apporto dell'inquinamento atmosferico al degrado del materiale.

I dati analitici precedentemente riportati hanno permesso di chiarire le fasi successive dei fenomeni di alterazione delle "pietre" utilizzate per la realizzazione della facciata del Palazzo di San Galgano, tipico esempio di impiego di questo materiale in una vasta area della Toscana.

Confronti con litotipi arenacei o arenaceo-calcarei utilizzati nell'architettura fiorentina sono possibili e utili al fine di riaffermare che a ciascuna pietra corrispondono particolari fenomenologie di alterazione, anche se alcuni stadi del processo sono analoghi.

In particolare i processi di alterazione della pietraforte sono confrontabili con quelli del primo stadio di alterazione della "pietra" del Palazzo di San Galgano: ci riferiamo all'iniziale migrazione del  $Fe^{++}$  ed alla sua concentrazione nelle parti superficiali esposte con conseguente formazione di una crosta prevalentemente costituita da cemento ocraceo. Nel caso della pietra del Palazzo in esame questo fenomeno è assai più vistoso che nella pietraforte in dipendenza dalla maggiore permeabilità di tale litotipo.

Gli stadi di degradazione successivi sono invece raffrontabili, nelle linee generali, a quelli caratteristici della pietra serena con formazione di squame spesso in più ordini successivi.

Anche nella pietra serena tale fenomenologia si accompagna alla formazione di strati successivi, dall'interno all'esterno, a composizione e caratteristiche fisiche differenziate che provocano superfici di discontinuità che predispongono le successive fasi di distacco.

Mentre nella pietra serena è caratteristica la formazione di una sola squama alla volta dello spessore anche di un centimetro, nel caso della pietra del Palazzo di San Galgano si assiste alla formazione contemporanea di più squame sovrapposte, ciascuna di qualche millimetro di spessore. I tempi di degrado di questi due materiali invece appaiono fra loro sostanzialmente equiparabili.

Alla luce di quanto in precedenza esposto viene spontaneo, a corollario del lavoro, formulare delle ipotesi di intervento conservativo.

Tenuto conto del grado di alterazione di gran parte dei conci il miglior intervento sembra essere quello della loro sostituzione (quanto meno dei conci più degradati), essendo disponibile in quantità sufficiente materiale non alterato e di vecchia estrazione nei sotterranei del Palazzo. Per le parti decorative o scolpite, delle quali non appare ovviamente proponibile la sostituzione, la migliore soluzione appare allo stato attuale delle conoscenze, l'applicazione, dopo pulitura della parte superficiale, di un protettivo idrorepellente che possa rallentare il procedere dei fenomeni di degradazione.

Lo stesso trattamento protettivo dovrebbe in ogni caso essere operato anche su tutte le parti sostituite, nella fondamentale considerazione che l'alterazione della pietra è un fenomeno relativamente facile da prevenire, così come è difficile ed in molti casi impossibile da curare.

Più in generale se è importante tentare di conservare quanto rimane delle superfici deteriorate, è a maggior ragione indispensabile proteggere i manufatti ancora integri o poco degradati prima che l'inevitabile azione degli agenti alterativi, che determina processi di per sé irreversibili, porti a situazioni praticamente non rimediabili.

Riassunto: lo studio ha consentito di ricostruire nelle sue linee essenziali la dinamica del processo alterativo del materiale utilizzato per il rivestimento della facciata del Palazzo di San Galgano e cioè di un'arenaria calcarea molto diffusa nella serie pliocenica toscana e largamente utilizzata come pietra da costruzione nell'area Senese e Grossetana. Dopo una prima fase, che si instaura immediatamente dopo l'esposizione della pietra all'azione degli agenti atmosferici, il processo alterativo si evolve verso un più complesso ma ripetitivo schema essenzialmente dominato dai fenomeni di solubilizzazione-riprecipitazione del cemento calcitico che portano ad una graduale esfoliazione della pietra. Il processo, date le caratteristiche petrografiche del litotipo, è assai rapido pur in un ambiente a bassissimo inquinamento atmosferico. Per questo tipo di materiale si prospettano necessari, ancora più che per altri, interventi di prevenzione del degrado.

Abstract: the study has allowed to outline the dynamics of the alterative process affecting the facing stone of the San Galgano Palace. This material is constituted by a calcareous sandstone rather frequent in the Tuscan pliocenic serie and largely utilized in the ancient buildings of the Siena-Grosseto territories. After a first phase, which develops immediately after the exposition of the stone to the weathering action, the alterative process evolves towards a more complex but repetitive scheme, essentially dominated by solubilization-precipitation phenomena of the calcitic cement, producing a gradual exfoliation of the stone. Owing to the petrographic features of this material, the process is rather fast even in a so low atmospheric pollution environment. For this lithotype, even more than for others, preventive interventions appear necessary.

\* A. Bralia, R. Pellizzer e G. Sabatini operano presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Siena; P.G. Malesani presso l'Istituto di Mineralogia Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze; C. Manganelli del Fa presso il Centro per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte - C.N.R. - Università di Firenze.

BIBLIOGRAFIA

- AA.VV., *Atti del XXVI Congresso Nazionale ATI (Settembre 1971)*, L'Aquila, pp. 98.
- AA.VV., *La conservazione delle sculture all'aperto, Atti del Convegno Internazionale di studi (23-26 ottobre 1969)*, a cura di R. Rossi-Manaresi e E. Riccomini, Bologna, pp. 232.
- AA.VV., *The treatment of Stone, Proceedings of the Meeting of the Joint Committee for the Conservation of Stone (1-3 ottobre 1971)*, a cura di R. Rossi-Manaresi e G. Torraca, Bologna 1972, pp. 296.
- AA.VV., *Conservazione dei Monumenti, Atti della Sezione II del XXIX Congresso Nazionale ATI (Firenze, 25-27 settembre 1974)*, Milano 1976, pp. 385.
- AA.VV., *The Conservation of Stone I, Proceedings of the International Symposium (19-21 giugno 1975)*, a cura di R. Rossi-Manaresi, Bologna 1976, pp. 772.
- AA.VV., *Deterioration and Protection of Stone Monuments, International Symposium (June 5th-9th 1978)*, Paris, UNESCO-RILEM, Sez. 1, pp. 1-5; Sez. 2, pp. 1-8; Sez. 3, pp. 1-11; Sez. 5, pp. 1-7; Sez. 6, pp. 1-15; Sez. 7, pp. 1-19.
- AA.VV., *Atti del Convegno sul Restauro delle Opere d'Arte (2-7 novembre 1976)*, Firenze 1981, pp. 584.
- AA.VV., *Proceedings of the 5th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation (1-8 October 1978)*, Zagreb, Sez. 10, pp. 1-11.
- AA.VV., *Deterioramento e Conservazione della Pietra, Atti del 3° Congresso Internazionale (24-27 ottobre 1979)*, Venezia, pp. 708.
- AA.VV., *Proceedings of the 6th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation (21-25 September 1981)*, Ottawa, Sez. 10, pp. 1-11.
- AA.VV., *The Conservation of Stone II, Preprints of the Contributions to the International Symposium (27-30 ottobre 1981)*, a cura di R. Rossi-Manaresi, Bologna 1981, pp. 844.
- C. CIPRIANI, *Ricerche sui minerali costituenti le arenarie: II. Sulla composizione mineralogica della frazione argillosa di alcune arenarie macigno*, in *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, 65, 1958, pp. 86-106.
- C. CIPRIANI, *Ricerche sui minerali costituenti le arenarie: II. Sulla composizione mineralogica della frazione sabbiosa di alcune arenarie macigno*, in *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali*, 65, 1958, pp. 166-220.
- C. CIPRIANI, *Ricerche sulle arenarie: III. La composizione mineralogica di una serie di rocce della formazione del macigno*, in *Periodico di Mineralogia*, 30, 1961, pp. 23-59.
- C. CIPRIANI, P. MALESANI, *Ricerche sulle arenarie del macigno e marnoso-arenacea*, in *Periodico di Mineralogia*, 32, 1963, pp. 343-385.
- C. CIPRIANI, P. MALESANI, *Ricerche sulle arenarie: XIII. La pietraforte*, in *Bollettino della Società Geologica Italiana*, 85, 1966, pp. 299-331.
- J. HERRERO INIGUEZ, *Altération des calcaires et des grès utilisés dans la construction*, Paris 1967, pp. 124.
- L. MADDALENA, *La pietraforte come materiale da costruzione per la nuova stazione di Firenze*, in *Rivista Tecnica Ferrovie Italiane*, 23 (46), 1934, pp. 1-23.
- P. MALESANI, *Ricerche sulle arenarie: XV. L'arenaria superiore*, in *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana*, 22, 1966, pp. 113-173.
- F. RODOLICO, *Le pietre delle città d'Italia*, Firenze 1953, pp. 468.
- P. SANPAOLESI, *Metodo di indurimento delle pietre della Architettura*, Firenze 1966, pp. 68.
- R. UGOLINI, *La pietraforte di Firenze e la sua costituzione mineralogica in rapporto alla sua durezza come pietra da taglio*, in *Annali Regio Istituto Agrario Forestale*, serie II, 4, 1933, pp. 1-4.