

IL MARMO COTTO IN NATURA E NEI MONUMENTI

ANTONELLA BERTAGNINI, MARCO FRANZINI,
CORRADO GRATZIU, MARCELLO SPAMPINATO

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, via S. Maria 53, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — Vengono descritti i meccanismi (tensioni tettoniche residue, variazioni diurne ed annue di temperatura, presenza di sali molto solubili in acqua) capaci di dare origine alla degradazione a marmo cotto (perdita di coesione fra i granuli di calcite che costituiscono un marmo). Vengono messe in evidenza le strette analogie di aspetto fra marmi cotti in natura e nei monumenti. Si descrive il formarsi, sui marmi cotti, di una crosta indurita e fratturata a « guscio di tartaruga » che si interpreta come dovuta a ricristallizzazione di calcite sulla superficie esterna di marmi sottoposti a condizioni variabili di umidità relativa dell'ambiente.

ABSTRACT. — A marble which have lost one's cohesion owing to the detaching of calcite crystals one from another is labeled « marmo cotto » (fired marble). The marmo cotto is frequently found in nature (outcrop of marble bodies) as well as on marble monuments. The marmo cotto degradation can be due to: residual tectonic stresses released at the time of the mining of the marble block; diurnal and annual thermic range; repeated dissolutions and recrystallizations of very soluble salts like sodium chloride and/or nitrates inside the intergranular marble porosity. A very remarkable feature sometimes showed by blocks of marmo cotto (natural blocks or sculptured ornaments) is an external hardened crust, crackled like a dried up mud, containing pulverized marble. Data are given for 35 marble specimens.

1. Premessa

M. FRANZINI e al. (1983) hanno dimostrato che un marmo sottoposto a ripetute variazioni di temperatura, anche in intervalli piuttosto ristretti, subisce una degradazione che può giungere al limite sino alla trasformazione della roccia in un ammasso incoe-

rente di granuli di calcite. Marmi così degradati sono stati indicati come « marmi cotti ».

È comune osservare marmi che mostrino questo tipo di degradazione sia in natura sia in manufatti. Scopo di questa nota è illustrare le analogie di aspetti con le quali la degradazione a marmo cotto si sviluppa in natura e nei manufatti e mostrare come effetti di marmo cotto si possono avere anche per cause diverse da variazioni di temperatura.

Molto di quanto in seguito illustrato è frutto delle osservazioni e ricerche compiute nel corso di una collaborazione, ormai quadriennale, con la Soprintendenza ai Beni AA.AA.AA.SS. di Pisa nell'ambito della conservazione dei monumenti.

2. Campioni studiati e risultati

Per completare le conoscenze sulla cottura dei marmi sono stati esaminati, con le stesse metodologie riportate in FRANZINI e al. (1983), alcuni campioni di marmo di S. Giuliano (formazione di età hettangiana appartenente alla serie debolmente metamorfica dei M.ti Pisani, M. TONGIORGI, A. RAU (1974)) ed alcuni campioni di marmo di Campiglia Marittima (formazione di età hettangiana termometamorfica, E. GIANNINI (1935)).

2.1. Marmo di S. Giuliano

I campioni sono stati raccolti nella cava immediatamente ad est dell'omonimo paese.

ABR e BBR - Aspetto brecciato, colore grigio chiaro con sottili venature bianche. Struttura disomogenea con porzioni a grana fine (10-20 μm) a tessitura pavimentosa e vene e porzioni isolate di cristalli di calcite a tessitura xenoblastica con dimensioni medie di 700 μm . Nelle vene è presente quarzo.

CGR - Colore grigio con venature bianche e giallastre. Tessitura pavimentosa. Cristalli di calcite omeoblastici di forma allungata ed orientati, con dimensioni medie di 10-15 μm . Presenza di vene parallele costituite di cristalli di calcite di dimensioni circa 100 μm .

DBI - Colore bianco con rare venature di colore giallo chiaro. Tessitura pavimentosa. Cristalli di calcite omeoblastici di dimensioni medie 40 μm . Due serie di vene intersecantesi con calcite di dimensioni medie 150 μm .

2.2. Marmo di Campiglia Marittima

I campioni sono stati raccolti in località Botro ai Marmi, in assenza di coltivazioni attive.

1CM - Colore grigio con venature e macchie grigio scure. Tessitura xenoblastica con cristalli omeoblastici di dimensioni medie 300 μm . Frequenti inclusioni di minerali opachi.

4CM - Aspetto omogeneo con colore sfumato da grigio chiaro a giallo. Tessitura intermedia tra pavimentosa e xenoblastica. Cristalli di calcite omeoblastici di dimensioni medie 800 μm , con frequenti inclusioni di minerali opachi.

5CM - Colore variabile da rosa a grigio con macchie grigio scure. Tessitura e dimensioni come in 4CM.

6CM - Breccia di colore grigio scuro con sfumature rosse e venature bianche. Tessitura pavimentosa. Cristalli di calcite omeoblastici con dimensioni medie 200 μm con frequenti inclusioni di minerali opachi. Vene di calcite a tessitura xenoblastica con cristalli di dimensioni medie 600 μm .

12CM - Colore bianco con venature rosate. Tessitura pavimentosa. Cristalli omeoblastici di dimensioni medie 500 μm con fre-

TABELLA 1

Coefficienti di imbibizione d'acqua a saturazione su campioni originari (A) e dopo venti trattamenti termici (B)

	C4	C5	C8	MC1	C9	C10	C3
A	0.15	0.45	0.47	0.64	0.66	0.66	0.68
B	1.55	1.38	1.40	1.32	1.50	1.39	1.43
	AC3	C6	AR4	CS1	A5	A1	TB1
A	0.69	0.73	0.74	0.74	0.76	0.77	0.79
B	1.41	1.70	2.00	1.61	1.58	1.66	1.33
	C16	G03	E1	OD1	B1	G04	G02
A	0.91	1.01	1.33	1.33	1.34	1.36	1.41
B	1.87	1.66	2.15	2.65	1.93	2.20	2.40
	C1	C12	M5	C2	AC5	1CM	5CM
A	1.47	1.59	1.65	1.67	2.36	1.69	2.21
B	2.15	2.62	3.17	2.65	3.30	2.95	3.45
	4CM	12CM	6CM	Bbr	Abr	Cgr	Dbi
A	2.25	2.64	12.71	1.08	1.12	1.34	1.68
B	3.18	3.97	14.24	2.68	2.68	2.74	2.94

quenti inclusioni di minerali opachi. Sono presenti zone a grana fine con cristalli di calcite di dimensioni variabili da 10 a 100 μm .

2.3. Risultati

La tabella n. 1 riporta i valori del coefficiente di imbibizione di acqua a saturazione misurato sul campione originario (riga A) e dopo venti cicli termici fra temperatura ambiente e 100° C (riga B). Per riferimento sono riportati gli analoghi valori misurati su campioni di marmo apuano (M. FRANZINI e al., 1983).

3. Degradazione a marmo cotto

Ai fini della discussione che segue, il marmo può essere pensato come un aggregato di granuli monocristallini di calcite, di forma più o meno complessa a seconda del tipo di tessitura, strettamente connessi tra loro.

I granuli di calcite sono fortemente anisotropi sia nei riguardi dei coefficienti di dilatazione termica lineare sia nei moduli di elasticità. Variazioni di temperatura o di pressione idrostatica inducono modificazioni relative della forma di un granulo nello stesso verso. Sulla base di dati di letteratura (S.P. CLARK Jr., 1966) si calcola che una sfera di calcite, per un aumento di temperatura di 100° C, a partire da temperatura ambiente, si trasforma (aumentando di volume) in un ellissoide di rivoluzione, allungato secondo l'asse c , con un rapporto fra i semiassi uguali a quello dell'ellissoide che si otterrebbe deformando (diminuendone il volume) la sfera di calcite sotto una pressione idrostatica di circa 3 Kbar.

La coesione fra granuli di calcite in un marmo è superiore alla coesione della calcite sui suoi piani di sfaldatura, ma la riduzione in polvere, per cottura, di un marmo avviene per disgiunzione dei granuli secondo le superfici di contatto e non per rottura dei granuli sui piani di sfaldatura (FRANZINI e al., 1983).

Nei marmi esistono due tipi di porosità riempibili da acqua per imbibizione: una porosità « aperta », quantitativamente preponderante e che l'acqua può riempire abbastanza velocemente, costituita da un reticolato continuo di fratture fra granuli; una porosità « semichiusa », quantitativamente

subordinata e che l'acqua può riempire soltanto molto lentamente, costituita da fratture intra- e/o intergranulari, comunicanti da un lato con la porosità aperta. Nel processo di cottura la porosità aperta aumenta mentre quella semichiusa resta sostanzialmente inalterata.

4. Il marmo cotto in natura

In natura si hanno due condizioni sostanzialmente diverse in grado di originare marmi più o meno cotti.

4.1. Cottura per azioni meccaniche

Dalla tabella n. 1 risulta che i coefficienti di imbibizione misurati su campioni originari (C.I.A) sono minori di quelli misurati dopo cottura (C.I.B). Ponendo in diagramma (fig. 1) il rapporto fra i valori del C.I. dopo e prima della cottura in funzione del valore originario si osserva un andamento che è interpretabile assumendo che il C.I., dopo cottura, aumenti di una quantità costante.

Si ha cioè:

$$C.I.B = C.I.A + K$$

e quindi:

$$C.I.B/C.I.A = 1 + K/C.I.A$$

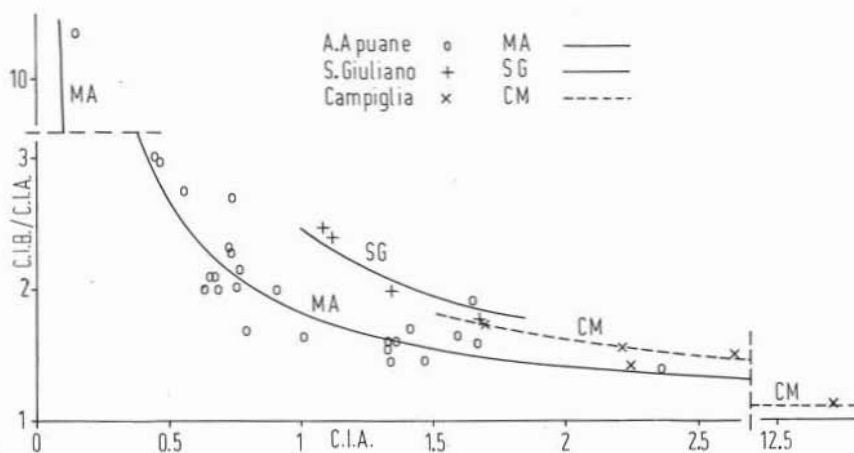


Fig. 1. — In ordinate è dato il rapporto fra i valori del coefficiente di imbibizione d'acqua dopo e prima dei trattamenti termici. In ascisse il valore del coefficiente di imbibizione d'acqua dei campioni originari.

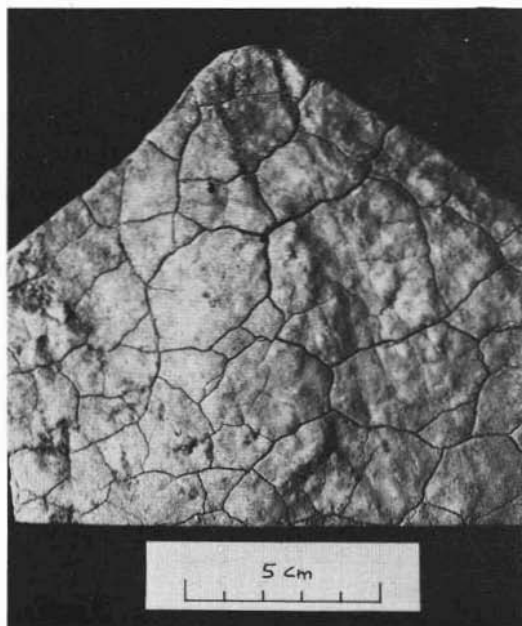


Fig. 2a. — Crosta indurita con fratturazione a « guscio di tartaruga » su blocco naturale di marmo cotto di S. Giuliano.

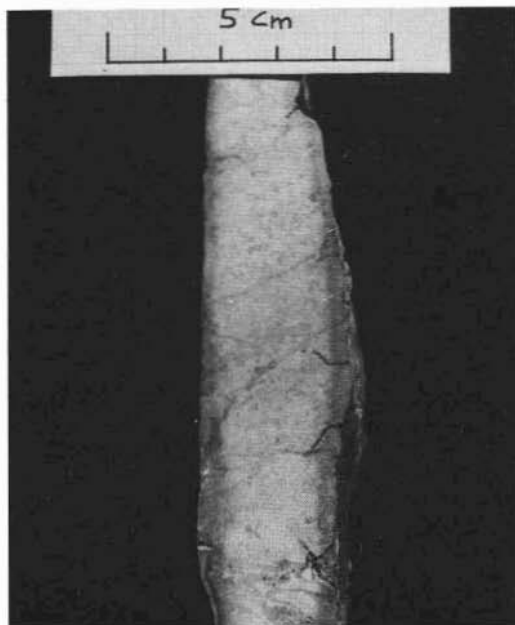


Fig. 2b. — Lo stesso campione visto di taglio su una superficie levigata. È evidente l'esistenza della crosta superficiale.

Nella figura 1 le curve sono tracciate con $K = 0,835$ per i marmi apuani, $K = 1,252$ per i marmi del Campigliese, $K = 1,46$ per i marmi di San Giuliano. I valori di K dati sono medie calcolate sui valori dei singoli campioni che sono compresi nell'intervallo fra 0,54 e 1,52 per i marmi apuani, fra 0,92 e 1,53 per i marmi del Campigliese e fra 1,26 e 1,60 per i marmi di San Giuliano.

Mentre per i marmi di San Giuliano e per quelli di Campiglia Marittima (escluso il campione 6CM che è una breccia) la variazione del C.I. originario è attribuibile ad incipienti fenomeni di cottura per esposizione alle condizioni climatiche ambientali, questa spiegazione non è altrettanto valida per i campioni delle Apuane che provengono da coltivazioni in atto e che quindi devono essere considerati « freschi ».

Escludendo il campione AC5 che è una breccia, i marmi apuani studiati hanno un C.I.A. variabile fra 0,15‰ e 1,67‰. La variazione fra i due estremi (1,52‰) è poco meno del doppio dell'aumento medio del C.I. dovuto a 20 cicli di cottura. Questa variazione del C.I. originario potrebbe cor-

rispondere a qualche differenza intrinseca e propria delle diverse varietà. Non avendo tuttavia trovato alcuna correlazione fra il valore del C.I. originario ed altre variabili (tessitura, dimensione della grana, composizione chimica, presenza di dolomite, ecc.) formuliamo l'ipotesi che valori del C.I. superiori al minimo osservato (0,15‰) siano dovuti a tensioni tettoniche residue che si rilasciano a seguito dell'estrazione del blocco dal monte.

Il rilascio delle tensioni tettoniche residue avrebbe come conseguenza una deformazione anisotropa dei granuli di calcite che tenderebbero quindi a disgiungersi come se la deformazione fosse causata da variazioni di temperatura.

A riprova di questa ipotesi notiamo che i campioni ad alto C.I. originario provengono da cave nelle quali si hanno notevoli difficoltà di coltivazione perché i tagli a filo elicoidale si chiudono, in corso di lavorazione, per dilatazione spontanea della massa marmorea; questo aumento di volume corrisponde in parte alla dilatazione del cristallo di calcite ed in parte al formarsi di fratture intergranulari.

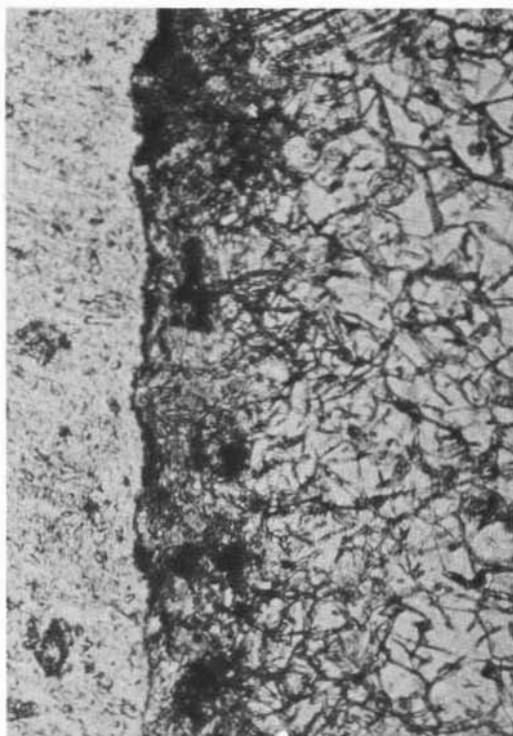


Fig. 3 a. — Sezione sottile a superfici lucide nella crosta del campione di fig. n. 2. Si osserva la ricristallizzazione micritica intergranulare di calcite.

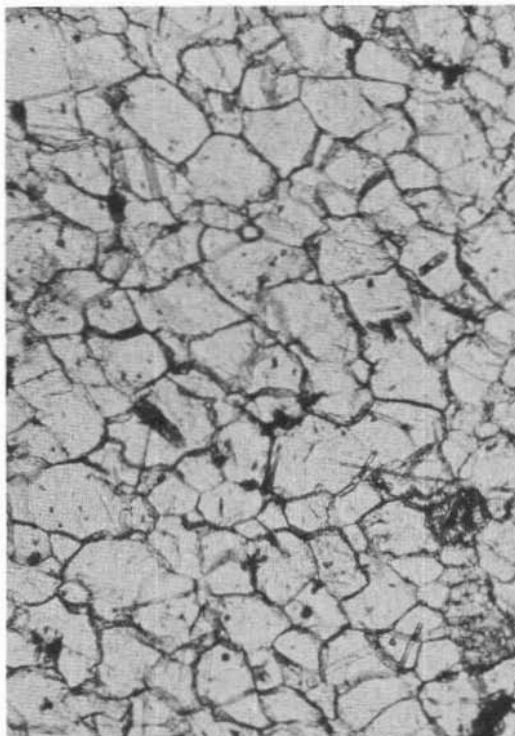


Fig. 3 b. — Sezione sottile a superfici lucide nel corpo del campione di fig. n. 2. Non si osserva ricristallizzazione di calcite.

Come prova sperimentale diretta è stato misurato il C.I. a saturazione su un campione di C4 in forma di parallelepipedo di $2,6 \times 2,7 \times 4,6 \text{ cm}^3$ caricato, con una presa idraulica, con 4 tonnellate, secondo le basi minori. Siamo ben lontani da una pressione di tipo idrostatico, ma il C.I. è passato da un valore originario di $0,15\%$ ad un valore di $0,57\%$ dopo compressione. Questo valore, come d'altronde ci si aspettava, è sempre piccolo rispetto ai valori, misurati sempre sul marmo C4, di $0,7\%$ dopo un ciclo di cottura a 110°C e di $1,55\%$ dopo venti cicli di cottura a 100°C .

4.2. Cottura per variazioni di temperatura

Ovunque affiorano formazioni marmifere in adeguate condizioni geomorfologiche, cioè in condizioni tali che le acque di pioggia e ruscellanti non siano in grado di asportare le porzioni superiori degradate a bassa coe-

sione, si osserva il formarsi di una fascia superficiale di marmo, dello spessore anche sino a circa 50 cm, polverizzabile con la sola pressione delle dita. La polvere che così si ottiene è formata di granuli monocristallini isolati di calcite che non appaiono limitati da superfici di sfaldatura.

Un aspetto molto interessante di questa degradazione si osserva in blocchi e frammenti naturali, delle dimensioni sino a qualche decimetro, di marmo di S. Giuliano (fig. 2).

Questi sono caratterizzati da una sottile (pochi mm) crosta esterna dura e fratturata poligonalmente con l'aspetto tipico del ritiro in materiali omogenei. Al di sotto della crosta, e per l'intero volume del blocco, il marmo è profondamente degradato, del tutto privo di coesione (spesso cade spontaneamente in polvere) od al massimo polverizzabile per la pressione delle dita.

Sezioni sottili a superfici lucide (figg. 3 a e 3 b) hanno messo in evidenza:

- il fenomeno descritto si osserva in varietà di marmo di S. Giuliano ad alto contenuto in dolomite (> 20 %);
- le dimensioni medie dei cristalli di calcite sono intorno ai 50 μm con tessitura prevalentemente pavimentosa. I cristalli di dolomite, romboedrici, hanno dimensioni medie di 450 μm ;
- i contorni fra i singoli cristalli di calcite appaiono fortemente rilevati a nicols paralleli mettendo in evidenza il loro distacco;
- nella zona della crosta superficiale si osserva una ricristallizzazione di calcite micritica fra i singoli cristalli che costituiscono il marmo originale.

Una interpretazione possibile è che migrazioni di acqua, generate da cambiamenti di umidità ambientale relativa, sino a condensa di acqua, dall'esterno all'interno del marmo e viceversa, abbiano portato ad una ricristallizzazione superficiale, negli spazi intergranulari, della calcite disciolta a maggior profondità. Il procedere della degradazione a marmo cotto verso l'interno del blocco ne ha provocato una dilatazione con conseguente fratturazione della crosta superficiale che ha così assunto l'aspetto a « guscio di tartaruga ».

5. Il marmo cotto nei monumenti

Anche nel marmo messo in opera nei monumenti si riconoscono due diverse condizioni di degrado a « marmo cotto ». Notiamo subito che il fenomeno è osservabile solo laddove l'acqua piovana battente o ruscellante non abbia progressivamente asportato il marmo degradato dando origine a degradi riconducibili prevalentemente a processi di dissoluzione chimica.

5.1. Cottura per la presenza di sali solubili

Sali fortemente solubili, in condizioni di umidità ambientale variabile, possono sciogliersi e cristallizzare ripetutamente. In soluzione possono penetrare nel marmo e, cristal-

izzando, generare tensioni localizzate al suo interno. La migrazione in soluzione e la cristallizzazione possono in pratica avvenire soltanto nella porosità aperta intergranulare che è quantitativamente prevalente e nella quale l'acqua si muove più velocemente (FRANZINI e al., 1983).

Il ripetersi periodico di questo fenomeno produce la disgiunzione dei granuli di calcite, senza che essi si rompano, e si avrà quindi un tipico marmo cotto che potrà giungere sino alla polverizzazione spontanea.

I sali solubili possono essere portati sul marmo dall'esterno (schizzi d'acqua con un contenuto salino) o dall'interno (ad es. risalita di acqua per capillarità da fondazioni) ma il risultato finale è sostanzialmente lo stesso.

Come responsabili di questo processo, nei casi da noi esaminati, abbiamo riconosciuto il cloruro di sodio (paramento in marmo statuario di Carrara ad alto C.I. originario intorno alle acquasantiere nella chiesa della Certosa di Calci) e nitrati (situazione frequente nei paramenti marmorei in chiese che abbiano sepolture nei pavimenti).

Su monumenti in marmo si rinvennero frequentemente croste scure formate in prevalenza di gesso depositato dal particolato atmosferico o formatosi in posto a seguito di inquinamenti atmosferici da SO_2 . Non crediamo che il gesso, per la sua bassa solubilità, possa contribuire alla degradazione a marmo cotto secondo i meccanismi prima discussi.

5.2. Cottura per variazioni termiche

Il fenomeno e le cause sono del tutto analoghe a quelle descritte al paragrafo 4.2. Come esempio di evidente analogia si confronti la fig. 4, relativa ad un particolare dei bassorilievi della facciata sottoportico di S. Martino a Lucca, realizzati in marmo di S. Giuliano, non esposti al sole diretto, con la fig. 2.

È importante osservare però che, su manufatti, la degradazione, a parità di qualità del marmo, si manifesta più intensa per esposizioni al sole che non all'ombra, su parti ornate che non su parametri lisci, su ornati lavorati a scalpello che non su quelli lavorati a trapano.

Su manufatti inoltre è facile osservare come la degradazione a marmo cotto non sia



Fig. 4a. — Particolare dei bassirilievi della facciata sottoportico di S. Martino a Lucca. Si osserva la tipica crosta fratturata dei marmi cotti.



Fig. 4b. — La caduta di parte della crosta superficiale mette in evidenza il sottostante marmo ridotto ad un ammasso pulverulento ed incoerente.

fenomeno attuale ma attivo anche nel passato (secondo l'interpretazione precedentemente fornita, sin dal tempo della messa in opera del marmo). Notizie sicure per gli ultimi cento anni circa si hanno dall'esame di antiche documentazioni fotografiche (si veda ad es. fotografie di fine Ottocento in C. BARACCHINI, A. CALECA, 1973). Prove indiziarie, spesso sicure, sono fornite dai rifacimenti e sostituzioni operate in restauri spesso molto antichi.

6. Conclusioni

La degradazione a marmo cotto si sviluppa con modalità ed anche aspetti macroscopici del tutto uguali in natura e nei manufatti dell'uomo. La riduzione in polvere dei marmi che si osserva talvolta sui monumenti non è avvenimento imputabile alle attuali condi-

zioni di inquinamento ambientale ma un fenomeno lento ed inarrestabile che avviene per cause naturali (variazioni di temperatura giornaliere ed annuali) e che è in atto dal momento stesso nel quale il marmo è stato messo in opera.

Il tipo di esposizione e soprattutto la lavorazione subita possono modificare sostanzialmente la durata di un marmo. In rari casi, facilmente individuabili dall'esame delle condizioni ambientali, il degrado a marmo cotto può essere dovuto alla presenza di sali altamente solubili in acqua e, in tal caso, avviene anche in ambienti chiusi.

Nei monumenti la degradazione a marmo cotto può assumere aspetti catastrofici in senso temporale, può cioè accadere che manufatti che hanno resistito per secoli cadano in polvere in periodi di decine di anni. I marmi sono rocce dotate di caratteristiche meccaniche estremamente elevate (ad es. ca-

rico di rottura a compressione > 1000 Kg/cm²), i valori delle quali diminuiscono in modo graduale per successivi cicli di cottura in intervalli di temperatura tipici delle condizioni ambientali.

Per periodi di tempo molto lunghi questo peggioramento delle caratteristiche meccaniche (che interessa principalmente le porzioni esterne del manufatto) non è rilevante ai fini della conservazione e del mantenersi dell'opera in marmo. Il decadimento vistoso (caduta di pezzi, sfarinamento, ecc.) arriverà in modo subitaneo solo quando si raggiunga e si superi il limite inferiore di resistenza

meccanica che garantisce l'integrità dell'opera.

In condizioni climatiche nelle quali la temperatura oscilla sopra e sotto i 0° C, la presenza di acqua di imbibizione in un marmo potrà essere ulteriore causa di acceleramento del processo ma solo nelle sue fasi finali, cioè quando il marmo è già in avanzato stato di cottura.

In un marmo sano (a basso valore del C.I.) l'effetto del congelamento dell'acqua in esso contenuta è trascurabile (si vedano i dati in « i marmi apuani », Firenze, 1980), mentre può diventare catastrofico in un marmo molto cotto (valori del C.I. superiori al 10‰).

BIBLIOGRAFIA

- BARACCHINI C., CALECA A. (1973) *Il Duomo di Lucca*. Editrice Baroni, Lucca.
- CLARK S.P. Jr. (1966) - *Handbook of physical constants*. New York.
- FRANZINI M., GRATZIU C., SPAMPINATO M. (1983) - *Degradazione del marmo per effetto di variazioni di temperatura*. Soc. It. Mineral. Petrol. (in corso di stampa).
- GIANNINI E. (1955) - *Geologia dei monti di Campiglia Marittima (Livorno)*. Boll. Soc. Geol. It., 74.
- I marmi apuani* (1980). ERTAG, Firenze.
- TONGIORGI M., RAU A. (1974) - *Geologia dei Monti Pisani a sud-est della valle del Guappero*. Mem. Soc. Geol. It., 13, 227-408.