

## DEGRADAZIONE DEL MARMO PER EFFETTO DI VARIAZIONI DI TEMPERATURA

MARCO FRANZINI, CORRADO GRATZIU, MARCELLO SPAMPINATO

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

RIASSUNTO. — Vengono riportati i valori dei coefficienti di imbibizione d'acqua in funzione del tempo (C.I.(t)), misurati su campioni originali e dopo riscaldamento a 100° C di 26 varietà di marmo Apuano. Per alcuni campioni si danno anche i valori del modulo di elasticità normale, prima e dopo trattamento termico, ed i C.I. a saturazione dopo trattamento a 500° C. I valori misurati del C.I.(t) vengono interpretati come conseguenti all'esistenza, nel marmo, di due porosità, una « aperta » intergranulare ed una « semichiusa » intra e/o intergranulare che si riempiono di acqua secondo leggi diverse. Sono stati calcolati i valori dei parametri relativi alle due porosità. Il confronto fra i dati prima e dopo trattamento termico mette in evidenza che variazioni di temperatura determinano un aumento della porosità intergranulare e cioè il distacco dei granuli di calcite senza che questi si rompano. L'interpretazione data è coerente con gli altri dati raccolti e consente di interpretare anche misure di dilatazione termica dei marmi riportate in letteratura.

ABSTRACT. — Water absorption coefficients as a function of time (C.I.(t)) have been measured on specimens of 26 different Apuan marble varieties. Measures have been carried out on untreated specimens as well as on specimens subjected to 20 heat treatment in the range of temperatures from about 20° C to 100° C. For some specimens data are given concerning mechanical properties (modulus of elasticity) and water absorption after heat treatments to 500° C.

The observed C.I.(t) values are explained as due to the presence, in the tested marble specimens, of two kinds of porosity: an « open » intergranular one and a « half-closed » intergranular one. The two porosities fill up according to two different laws. The filling up of the intergranular porosity is proportional to the square root of time while that of the intragranular one follows an exponential law. As result of heat treatments it is observed: an increase of the intergranular porosity coupled with a decrease of the filling up time; an invariance of the intragranular porosity and of its filling up exponential coefficient. The marble degradation caused by heat treatments is explained as due to the detaching of calcite crystals one from another

without their breaking along cleavage planes; microscopic examination of thin sections with polished surfaces confirms the given explanation. The name « marmo cotto » is utilized to describe marble samples showing the described degradation.

The « marmo cotto » degradation is the main reason of the decay of the marble monuments ad it is operating since the installation of the marble facing or sculptured ornaments.

### I. Premessa

Nell'ambito di un programma di ricerche mineralogico-petrografiche, in corso presso questo Dipartimento e finalizzato alla conservazione dei Monumenti, si è approfondito lo studio dei meccanismi di degradazione fisica dei marmi con particolare riguardo agli effetti delle variazioni di temperatura e subordinatamente delle deformazioni meccaniche.

Per indicare marmi che abbiano perso parte della loro coesione iniziale si utilizzerà nel seguito la dizione « marmo cotto » ripresa da una terminologia caratteristica dei lavoratori del marmo nelle Alpi Apuane e coerente con la principale causa individuata come responsabile del degrado fisico dei marmi. La perdita di coesione di un marmo per « cottura » può al limite arrivare, e se ne osservano numerosi esempi in natura o su manufatti, sino alla trasformazione della roccia in una massa pulverulenta costituita di cristalli di calcite isolati.

La ricerca è stata suggerita dalla constatazione dell'identità di aspetto fra porzioni marmoree di monumenti degradate sino a ridursi in polvere ed il cappellaccio dei giacimenti marmiferi apuani e del M.te Pisano in adeguate situazioni geomorfologiche.

In questa nota si riportano soltanto dati raccolti su marmi delle Alpi Apuane. I risultati conseguiti permettono di ricostruire i meccanismi che presiedono al degrado fisico dei marmi, di chiarire il significato di anomali comportamenti osservati in misure di dilatazione termica dei marmi riportate nella letteratura, portano un contributo a chiarire i tempi e i modi del degrado dei monumenti in marmo.

Nella tabella n. 1 si danno le principali caratteristiche utili ai fini della presente discussione, rimandando al citato volume per ogni altra informazione. Le tessiture sono state schematicamente indicate con le sigle *P* per pavimentosa, *X* per xenoblastica, *PX* per intermedia.

### 3. Dati sperimentali

#### 3.1. Misure dei coefficienti di imbibizione d'acqua (C.I.)

TABELLA 1  
Dati dei 26 campioni di marmo delle Alpi Apuane estratti da  
« I Marmi Apuani », ERTAG, Firenze 1980

Campioni	Giacimento	Varietà	Grana ( $\mu\text{m}$ )		Tessitura	DoI.%	C.I.%
			max	med			
A1	Arni	Bardiglio	387	199	P	0.0	0.16
A5	Arni	Bianco	404	120	PX	2.0	0.15
AC3	M.Altissimo	Bianco	785	179	X	1.0	0.11
AC5	M.Altissimo	Breccia	422	99	PX	22.0	0.19
AR4	Arnetola	Breccia	515	44	X	1.0	0.11
B1	Buana	Bianco	263	132	PX	0.0	0.16
C1	Carrara	Arabescato	490	274	P	2.5	0.18
C2	Carrara	Breccia	782	365	P	7.5	0.13
C3	Carrara	Venato	657	215	P	0.0	0.12
C4	Carrara	Bardiglio	458	162	P	2.0	0.12
C5	Carrara	Bianco	681	211	PX	0.0	0.10
C6	Carrara	Bianco	555	198	P	0.0	0.16
C8	Carrara	Breccia	575	244	P	0.0	0.13
C9	Carrara	Bianco	589	283	X	0.0	0.12
C10	Carrara	Bianco	621	213	X	0.0	0.11
C12	Carrara	Venato	807	385	P	0.0	0.22
C16	Carrara	Arabescato	616	182	P	5.6	0.15
CS1	M.Costa	Bianco	560	279	PX	0.0	0.12
E1	Equi Terme	Venato	374	73	PX	3.0	0.18
G02	Gorfigliano	Arabescato	924	73	X	2.0	0.14
G03	Gorfigliano	Bianco	130	73	X	0.0	0.13
G04	Gorfigliano	Bardiglio	138	58	PX	0.0	0.18
M5	Massa	Bianco	280	106	P	0.0	0.20
MC1	Madelle	Venato	572	309	X	0.0	0.11
DD1	Orto di Donna	Venato	422	87	PX	2.0	0.16
TB1	Trambiserra	Bianco	439	285	X	0.0	0.10

## 2. I campioni studiati

Sono stati utilizzati per questa ricerca 26 dei 53 campioni di marmo delle Alpi Apuane studiati nell'ambito del Progetto Marmi della Regione Toscana. I dati giaciturali, chimici, mineralogici, petrografici sono riportati nel volume « I marmi apuani » (Firenze, 1980).

Di ogni campione è stato preparato un parallelepipedo di circa  $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$  di base e 7 cm di altezza. Il campione viene posto, appoggiato sulla base minore, in un recipiente chiudibile contenente acqua distillata nella quale il campione risulta immerso per 5 mm. Ad intervalli di tempo prefissati il campione

viene levato dal recipiente, asciugato superficialmente con carta da filtro umida, pesato, rimesso nel recipiente sempre nella stessa orientazione. L'operazione viene ripetuta sino a raggiungere peso costante. Gli aumenti di peso, registrati in tempi successivi, sono riportati nella tabella n. 2, espressi come per mille del peso iniziale del campione. Le determinazioni del C.I. in funzione del tempo sono state effettuate su campioni sottoposti a tre diversi trattamenti:

- 1) il campione originale viene essiccato sotto vuoto sino a peso costante;
- 2) il campione viene essiccato in stufa a 110° C per 48 ore, raffreddato in essiccatore, pesato;
- 3) il campione viene alternativamente immerso per 10 minuti in acqua distillata ad ebollizione e per 10 minuti in acqua distillata a temperatura ambiente. Dopo 20 di tali cicli termici il campione viene essiccato sotto vuoto sino a peso costante.

### 3.2. Misure di essiccamento sotto vuoto

Su nove campioni, portati a saturazione d'acqua dopo i trattamenti 1) e 3) del paragrafo 3.1., si è misurata la perdita d'acqua sotto vuoto in funzione del tempo. I risultati sono riportati nella tabella n. 3 espressi come perdite percentuali in peso del totale di acqua di imbibizione.

### 3.3. Comportamento dopo cottura a 500° C

Su 11 campioni, non sottoposti a precedenti prove, è stato ripetuto periodicamente il seguente trattamento:

- riscaldamento in muffola, partendo da temperatura ambiente, a 500° C per 3 ore;
- determinazione, a freddo, del C.I.;
- congelamento del campione saturo a -4° C;
- scongelamento a temperatura ambiente.

I cicli suddetti sono stati ripetuti sino a che il campione si riduceva in polvere per pressione delle dita o sino ad un massimo di 12 volte. La polvere ottenuta, esaminata al microscopio binoculare è sempre risultata costituita di granuli di calcite di forma irregolare, senza rotture su piani di sfaldatura,

di dimensioni corrispondenti a quelle misurate in sezione sottile. La tabella n. 4 riporta i C.I. misurati a saturazione al termine di ogni ciclo.

### 3.4. Modulo di elasticità lineare

Su sei campioni è stato misurato il valore della flessione su lastrine di  $33 \times 3 \times 1$  cm<sup>3</sup>, tagliate con sega a disco diamantato, appoggiate su due supporti distanti 32,1 cm, caricate al centro con 1,250 kg o con 2,560 kg. Le misure sono state eseguite sul campione originario e dopo riscaldamento in stufa a 100° C per tre ore. Su alcuni campioni, dopo sollevamento del peso, si osserva una flessione residua che non viene recuperata elasticamente. Nella tabella n. 5 sono riportati i valori del modulo di elasticità (*E*) medio calcolato dalle due misure eseguite a carico differente ed il valore della flessione residua (espressa in centesimi di mm) osservato con il peso maggiore.

### 3.5. Caratteristiche tessiturali in sezione sottile

Di numerosi campioni, originari e sottoposti a trattamenti termici, sono state preparate sezioni sottili a superfici lucide (A. BERTAGNINI e al., 1983) utilizzando normali tecniche di incollaggio a caldo (balsamo del Canada) oppure a freddo (resine epossidiche) per non produrre alterazioni termiche nel campione.

L'esame delle sezioni sottili al microscopio da mineralogia ed al T.U. ha messo in evidenza i seguenti aspetti:

— sono presenti geminazioni e superfici di slittamento secondo i piani {02 $\bar{2}$ 1}. Le tracce di piani di sfaldatura sono praticamente assenti;

— nei tre campioni C4, C5, AC3, attraverso misure dell'orientazione degli assi ottici della calcite, non si osservano evidenti fenomeni di isorientazione dei granuli. Nel seguito quindi, anche se non provato, i campioni saranno trattati come isotropi;

— la frequenza delle superfici di slittamento e delle lamine di geminazione e le dimensioni di quest'ultime sono uguali in campioni originari o sottoposti ad una cottura a 500° C ed in sezioni sottili preparate a freddo o a caldo;

— sezioni di uno stesso campione di mar-

TABELLA 2  
Coefficients d'imbibizione d'acqua in funzione del tempo (in peso %)

t	TB1		A1		A5		C6		G03		B1		E1	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
2'	0.07	0.21	0.07	0.30	0.05	0.23	0.10	0.36	0.09	0.20	0.14	0.27	0.14	0.38
6'	0.09	0.30	0.09	0.47	0.09	0.31	0.14	0.48	0.10	0.36	0.20	0.46	0.21	0.59
14'	0.10	0.38	0.12	0.60	0.10	0.41	0.15	0.61	0.16	0.42	0.34	0.63	0.27	0.75
30'	0.13	0.45	0.16	0.69	0.11	0.51	0.18	0.79	0.20	0.51	0.44	0.79	0.36	0.95
1h	0.16	0.56	0.20	0.84	0.16	0.63	0.23	0.92	0.26	0.64	0.52	0.96	0.43	1.23
2h	0.22	0.68	0.29	1.04	0.26	0.77	0.32	1.22	0.32	0.82	0.66	1.22	0.55	1.54
4h	0.28	0.82	0.38	1.27	0.32	0.99	0.39	1.41	0.40	1.08	0.82	1.55	0.64	1.73
8h	0.36	0.99	0.48	1.38	0.39	1.29	0.48	1.45	0.47	1.24	1.01	1.67	0.84	1.84
24h	0.45	1.17	0.60	1.51	0.51	1.46	0.59	1.53	0.69	1.51	1.12	1.81	1.00	1.85
2g	0.69	1.20	0.64	1.56	0.59	1.48	0.67	1.57	0.79	1.54	1.20	1.81	1.09	1.95
4g	0.77	1.25	0.71	1.61	0.69	1.48	0.71	1.57	0.96	1.61	1.25	1.84	1.19	1.96
8g	0.77	1.31	0.73	1.64	0.76	1.53	0.73	1.63	0.98	1.66	1.32	1.92	1.30	2.03
16g	0.79	1.33	0.77	1.66	0.76	1.58	0.73	1.70	1.01	1.66	1.34	1.93	1.33	2.15

t	G04		OD1		G02		C1		M5		C12		C2	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
2'	0.13	0.37	0.12	0.25	0.17	0.45	0.21	0.45	0.36	0.68	0.26	0.53	0.63	0.41
6'	0.17	0.46	0.19	0.43	0.21	0.73	0.30	0.66	0.46	1.03	0.37	0.80	0.72	0.60
14'	0.21	0.66	0.26	0.56	0.28	0.90	0.40	0.83	0.57	1.42	0.49	1.10	0.86	0.76
30'	0.22	0.81	0.35	0.74	0.38	1.12	0.51	1.08	0.68	1.94	0.63	1.52	0.99	1.23
1h	0.35	1.01	0.42	0.95	0.45	1.46	0.66	1.37	0.88	2.62	0.79	1.98	1.05	1.33
2h	0.50	1.16	0.51	1.20	0.52	1.78	0.91	1.65	1.10	2.81	0.99	2.06	1.18	1.54
4h	0.67	1.54	0.70	1.53	0.68	2.07	1.09	1.74	1.37	2.81	1.16	2.11	1.24	1.99
8h	0.82	1.78	0.89	1.66	0.86	2.23	1.19	1.78	1.45	2.87	1.28	2.16	1.34	2.12
24h	1.06	1.94	1.08	1.83	1.16	2.28	1.25	1.88	1.50	2.90	1.33	2.21	1.40	2.25
2g	1.17	1.96	1.22	1.88	1.24	2.31	1.29	1.90	1.55	2.94	1.36	2.27	1.50	2.43
4g	1.25	2.02	1.22	1.92	1.26	2.38	1.38	1.94	1.58	3.05	1.37	2.36	1.53	2.51
8g	1.28	2.02	1.27	1.98	1.38	2.40	1.41	2.06	1.60	3.11	1.51	2.48	1.60	2.62
16g	1.36	2.20	1.33	2.05	1.41	2.40	1.47	2.15	1.65	3.12	1.59	2.62	1.69	2.65

(continua)

mo incollate a temperatura ambiente e a caldo (circa 120° C) differiscono nell'aspetto dei giunti fra i granuli di calcite che appaiono, a nicols paralleli, sottili e poco evidenti in sezioni preparate a freddo e più marcati in sezioni preparate a caldo. L'effetto diventa molto vistoso in sezioni di campioni riscaldati una volta a 500° C. Per l'osservazione di questo fenomeno sono indispensabili sezioni sottili a superfici lucide e di spessore rigorosamente controllato.

#### 4. Discussione dei dati

##### 4.1. Attendibilità dei dati

È estremamente difficile dare un valore di attendibilità dei dati raccolti soprattutto per-

chè i campioni utilizzati per le prove di imbibizione e meccaniche dei marmi delle varietà brecciate e venate sono piccoli rispetto alle disomogeneità proprie di queste qualità ma abbastanza grandi da non essere omogenei e rappresentativi.

La riproducibilità dei dati è invece buona ( $\pm 0,03$  per i valori di C.I. e  $\pm 0,4$  centesimi di mm per i valori di flessione) e sono quindi pienamente giustificati i confronti fra dati raccolti su uno stesso campione prima e dopo i trattamenti descritti.

##### 4.2. Coefficienti di imbibizione

La figura n. 1 mostra andamenti tipici del C.I. in funzione del tempo per alcuni campioni. Appare evidente una discontinuità nel-

TABELLA 2  
Coefficients d'imbibizione d'acqua in funzione del tempo (in peso ‰)

(segue)

t	C4			C5			C16			AC5			C8	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	3
2'	0.02	0.05	0.31	0.05	0.25	0.44	0.19	0.27	0.38	0.13	0.19	0.33	0.05	0.18
6'	0.02	0.07	0.46	0.09	0.32	0.55	0.20	0.37	0.53	0.21	0.30	0.59	0.05	0.34
14'	0.02	0.13	0.57	0.11	0.37	0.65	0.25	0.46	0.73	0.35	0.42	0.74	0.05	0.43
30'	0.03	0.13	0.73	0.13	0.43	0.80	0.33	0.57	0.91	0.46	0.54	0.89	0.05	0.48
1h	0.03	0.19	0.97	0.16	0.54	0.97	0.41	0.71	1.26	0.68	0.68	1.06	0.07	0.61
2h	0.04	0.25	1.24	0.19	0.63	1.10	0.47	0.87	1.53	0.77	0.86	1.39	0.09	0.72
4h	0.05	0.34	1.35	0.24	0.70	1.10	0.66	1.03	1.59	0.94	1.05	2.04	0.15	0.84
8h	0.09	0.45	1.39	0.28	0.75	1.12	0.72	1.07	1.61	1.20	1.39	2.51	0.22	1.01
24h	0.11	0.62	1.46	0.34	0.77	1.17	0.79	1.12	1.69	1.85	1.91	2.91	0.35	1.18
2g	0.11	0.63	1.46	0.38	0.79	1.19	0.81	1.15	1.71	2.19	2.51	2.98	0.45	1.22
4g	0.13	0.65	1.48	0.45	0.81	1.25	0.88	1.18	1.75	2.37	2.63	3.10	0.47	1.23
8g	0.13	0.68	1.48	0.45	0.82	1.29	0.90	1.21	1.81	2.37	2.68	3.20	0.47	1.33
16g	0.15	0.70	1.55	0.45	0.97	1.38	0.91	1.22	1.87	2.36	2.79	3.30	0.46	1.40

t	MC1		C9		C10		C3		CS1		AC3		AR4	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
2'	0.03	0.18	0.06	0.29	0.07	0.26	0.06	0.30	0.07	0.32	0.06	0.15	0.08	0.38
6'	0.07	0.34	0.09	0.41	0.10	0.36	0.07	0.40	0.11	0.51	0.07	0.26	0.10	0.57
14'	0.09	0.44	0.11	0.58	0.11	0.44	0.10	0.52	0.12	0.71	0.10	0.35	0.13	0.69
30'	0.10	0.52	0.13	0.70	0.15	0.61	0.13	0.64	0.17	0.86	0.14	0.43	0.13	0.79
1h	0.15	0.66	0.16	0.91	0.19	0.75	0.14	0.82	0.23	1.12	0.18	0.54	0.19	0.97
2h	0.20	1.01	0.25	1.14	0.27	0.99	0.21	1.00	0.35	1.31	0.20	0.75	0.26	1.20
4h	0.28	1.09	0.34	1.23	0.34	1.10	0.29	1.11	0.36	1.35	0.26	1.00	0.33	1.55
8h	0.38	1.13	0.41	1.30	0.40	1.20	0.42	1.18	0.49	1.38	0.33	1.13	0.40	1.78
24h	0.46	1.19	0.50	1.30	0.44	1.20	0.49	1.19	0.55	1.41	0.45	1.27	0.49	1.83
2g	0.55	1.23	0.59	1.33	0.48	1.24	0.54	1.23	0.60	1.46	0.50	1.33	0.54	1.91
4g	0.57	1.25	0.65	1.33	0.49	1.29	0.54	1.29	0.67	1.49	0.61	1.36	0.62	1.95
8g	0.61	1.28	0.65	1.35	0.59	1.33	0.65	1.34	0.73	1.53	0.68	1.39	0.67	1.96
16g	0.64	1.32	0.66	1.50	0.66	1.39	0.68	1.43	0.74	1.61	0.69	1.41	0.74	2.00

la curva del C.I. per interpretare la quale formuliamo l'ipotesi che l'acqua di imbibizione vada a riempire due diversi tipi di spazi vuoti: tra i granuli ed entro i granuli; cioè, schematizzando, una « porosità » aperta ed una chiusa. La porosità « aperta » corrisponde a disgiunzioni fra i granuli di calcite costituenti il marmo che creano un reticolato di spazi intercomunicanti nei quali l'acqua penetra per capillarità. La porosità « chiusa » corrisponde a spazi, entro i granuli e/o fra i granuli, comunicanti da una parte con il reticolato di capillarità fra i granuli.

Detti C e D i contributi al C.I. dati dai due diversi tipi di « porosità » descritti, poniamo:

$$C.I. = C + D \quad (1)$$

La legge di riempimento del primo termine è ben nota ed è del tipo:

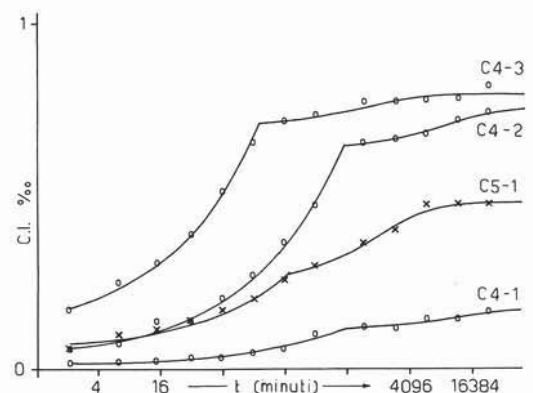


Fig. 1. — Valore del coefficiente di imbibizione (C.I. ‰) in funzione del tempo.

TABELLA 3

Valore percentuale di perdita d'acqua, per essiccamento sotto vuoto, in funzione del tempo su campioni originari (1) e trattati termicamente (2)

t	C12		C2		M5		C1		B1		G03		C6		A5		AC3	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
1h	72	81	77	85	73	78	67	77	52	65	38	51	47	72	31	50	43	61
2h	81	90	84	92	81	89	77	80	64	77	46	62	58	83	40	63	50	72
3h	87	95	87	96	86	94	82	91	69	82	52	69	63	87	44	69	55	79
4h	90	98	89	98	90	98	86	94	73	86	57	75	67	90	48	73	58	84
5h	92	99	90	99	91	99	90	97	78	90	59	79	72	93	52	77	59	87
6h	94	100	91	100	94	100	92	99	80	92	61	81	75	99	55	80	60	89
16h	98		96		99		98	99	91	99	77	81	86	100	71	91	75	98
24h	99		99		100		100	100	97	100	84	98	92		79	96	82	99
48h	100		100						100		89	100	99		95	100	88	100
57h											99		100		96		91	
72h											100				100		98	
87h																	100	
C.I.	1.59	2.62	1.67	2.65	1.65	3.17	1.47	2.15	1.34	1.93	1.01	1.66	0.73	1.70	0.76	1.58	0.69	1.41

$$C(t) = aC \sqrt{t} \quad (2)$$

dove  $C$  è la quantità totale di acqua assorbita per capillarità,  $a$  è una costante uguale all'inverso della radice quadrata del tempo  $T$  necessario a completare l'assorbimento per capillarità, cioè del tempo necessario perchè l'acqua, negli esperimenti effettuati, arrivi alla superficie superiore del campione posto in imbibizione.

Al termine  $D$  è stata assegnata inizialmente una legge di riempimento analoga a quella del termine  $C$  ma con un diverso tempo totale di riempimento (vedi appendice); i dati sperimentali non trovano tuttavia un accordo sufficientemente buono con questa assunzione. Si è quindi formulata l'ipotesi che la velocità di riempimento del termine  $D$  sia proporzionale alla parte di  $D$  non ancora riempita. Si è posto cioè:

$$D(t) = D (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

Combinando le (1), (2), (3) (vedi appendice) si ottiene:

$$C.I.(t) = (A) + \sqrt{t} (C + 2ktD/3) / \sqrt{T} \quad \text{per } t \leq T \quad (4)$$

$$C.I.(t) = (A) + C + D (1 - e^{-k(t-T)} (1 - 2kT/3)) \quad \text{per } t \geq T \quad (5)$$

Il termine fra parentesi ( $A$ ) è stato aggiunto alle (4) e (5) per tenere conto del fatto che in fase di raccolta dei dati speri-

mentali il campione è stato inizialmente immerso in acqua per 5 mm. Le relazioni (4) e (5) sono sufficientemente approssimate purchè il prodotto  $kT$  sia piccolo ( $< 0,3$ ).

La tabella n. 6 riporta per i diversi campioni i valori delle costanti  $C$ ,  $D$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $A$ ,  $C.I.$  a saturazione misurato. Nell'ultima riga è data la differenza media ( $\Delta$ ) fra i valori misurati di C.I. per i diversi tempi e quelli calcolati. I dati per i campioni C10 e TB1 (colonna 1) mancano perchè il prodotto  $kT$  è troppo alto per le approssimazioni usate nel derivare le (4) e (5).

Nonostante resti un margine di dubbio sulla scelta del modello utilizzato per interpretare i dati sperimentali, il confronto, nella tabella n. 6, fra i parametri calcolati per uno stesso campione, prima e dopo trattamento termico, mette in evidenza che la cottura:

- fa aumentare sostanzialmente il valore di  $C$ ;
- fa diminuire sostanzialmente il valore di  $T$ ;
- modifica poco (in aumento salvo rare eccezioni) il valore di  $D$  e di  $k$ .

Le variazioni del campione a seguito della cottura comportano quindi un sostanziale aumento della porosità intergranulare e cioè il progressivo distacco dei granuli di calcite secondo le superfici di giunzione dei granuli stessi. Il fenomeno è tanto più sensibile quanto minore era il C.I. originario del campione.



TABELLA 4

Coefficienti di imbibizione d'acqua a saturazione dopo cicli di cottura a 500° C

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C4	9.09	10.10	13.61	14.41	15.35	15.48	15.76	16.03	n.d.	16.30	—	
C5	8.64	9.70	10.10	10.49	10.46	10.95	10.56	10.33	10.87	10.17	—	
C3	n.d.	8.54	8.74	9.07	9.16	9.24	9.63	9.61	9.53	9.38	—	
AC3	6.50	8.94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13.44	13.60	14.21	13.91	14.29	14.89
TB1	n.d.	n.d.	n.d.	7.24	7.47	7.80	8.03	8.20	8.67	8.84	9.22	9.07
C16	n.d.	9.98	n.d.	10.58	10.59	—						
G03	6.52	9.06	n.d.	n.d.	12.99	13.61	13.86	14.04	14.08	14.76	14.61	15.10
001	n.d.	11.03	12.96	15.67	15.42	17.11	—					
C12	10.14	12.03	—									
M5	10.95	16.20	—									
C2	9.01	—										
AC5	n.d.	7.63	n.d.	9.49	10.09	10.67	11.56	12.31	13.30	13.33		

Non si hanno invece sostanziali modifiche della porosità intergranulare in accordo d'altrove con i risultati dell'esame delle sezioni sottili.

Una conferma alle variazioni della velocità di imbibizione a seguito della cottura appare dalla tabella n. 3 che mostra come i campioni cotti perdano più rapidamente l'acqua di imbibizione per essiccamento sotto vuoto che non i campioni originari.

Per quanto riguarda il valore massimo che il C.I. può assumere in un marmo apuano, risulta che questo (con la possibile eccezione per i campioni che hanno resistito oltre i 12 cicli di cottura a 500° C) non supera il 17‰ circa, corrispondente ad una porosità apparente di circa il 4,6%. Si osserva inoltre, dal confronto fra le tabelle 1 e 4, che il C.I. massimo sembra dipendere prevalentemente dalla grana (intorno al 10‰ per dimensioni della grana di circa 0,3 mm ed intorno al 16‰ per dimensioni della grana intorno a 0,1 mm) e meno dal tipo di tessitura.

Il confronto fra i valori del C.I. a 16 giorni (tabella n. 2) e quelli della tabella n. 1 mette in evidenza che le tecniche standard (essiccamento del campione in stufa a 110° C ed immersione per 48 ore in acqua) non sono adeguate alla misura di questo parametro nei marmi. È sufficiente osservare che dalle nostre misure risultano, per i campioni originari, valori compresi nell'intervallo da 0,15‰ a 2,36‰, mentre quelli della tabella n. 1 sono compresi tra 1‰ e 2,2‰. Questi ultimi valori si avvicinano, restando sempre più piccoli, a quelli misurati dopo 20 cicli termici (pro-

va 3) che risultano compresi fra 1,32‰ e 3,3‰.

#### 4.3. Prove meccaniche

Le prove meccaniche mettono in evidenza una netta diminuzione del M.E. a seguito di un singolo riscaldamento del campione a 100° C. Nella tabella n. 7 sono confrontati il rapporto fra i M.E. prima e dopo riscaldamento, il tipo di tessitura, le dimensioni della grana, il numero di cicli a 500° C necessari alla perdita totale di coesione del campione. Bassi valori del rapporto M.E. ed elevato numero di cicli di cottura a 500° C corrispondono a tessiture xenoblastiche e piccole dimensioni medie della grana. Passando a maggiori dimensioni medie della grana e/o a tessiture intermedie e pavimentose, diminuisce la resistenza di un marmo al degrado per variazioni termiche. La tabella n. 4 conferma questa osservazione: le varietà a

TABELLA 5

CAMPIONI	MODULO DI ELASTICITA'		FLESSIONE RESIDUA	
	ORIGINARIO	100° C	ORIGINARIO	100° C
C5	591	212	—	9.5
AC3	703	559	—	1.0
TB1	645	530	—	2.7
C16	475	112	1.0	13.3
C12	370	87	0.6	20.7
AC5	717	390	—	5.0

TABELLA 6

	C4			C5			C16			AC5			C8	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	3
C	0.09	0.57	1.14	0.19	0.49	0.77	0.58	0.82	1.37	0.62	0.62	0.64	0.05	0.79
D	0.05	0.10	0.16	0.20	0.11	0.28	0.21	0.18	0.28	1.72	2.00	2.13	0.38	0.37
K X10 <sup>-4</sup>	0.73	0.98	6.52	4.10	5.21	1.13	3.21	3.90	2.40	8.39	7.35	27.1	9.28	1.95
T	890	886	142	276	159	86	295	176	102	63	58	75	239	340
A	0.01	0.03	0.21	0.06	0.22	0.34	0.12	0.21	0.19	0.03	0.09	0.35	0.04	0.22
C.I.	0.15	0.70	1.55	0.45	0.97	1.38	0.91	1.22	1.87	2.36	2.79	3.30	0.46	1.40
Δ X100	-	0.69	1.91	0.79	1.07	1.05	1.53	1.31	1.97	1.02	4.64	9.10	0.58	3.67

	MC1		C9		C10		C3		CS1		AC3		AR4	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
C	0.38	0.99	0.31	1.03	-	-	0.44	0.91	0.42	1.15	0.31	0.96	0.39	1.40
D	0.22	0.21	0.31	0.10	-	-	0.25	0.31	0.27	0.25	0.33	0.32	0.30	0.23
K X10 <sup>-4</sup>	2.78	3.87	5.32	7.06	-	-	1.01	1.10	2.34	1.66	2.19	6.28	1.31	3.49
T	592	155	301	139	-	-	650	156	370	88	636	289	602	324
A	0.02	0.10	0.04	0.21	-	-	0.03	0.23	0.05	0.20	0.06	0.11	0.06	0.35
C.I.	0.64	1.32	0.66	1.50	0.66	1.39	0.68	1.43	0.74	1.61	0.69	1.41	0.74	2.00
Δ X100	1.02	2.53	0.63	1.93	-	-	1.08	1.81	1.20	2.28	1.14	1.52	1.06	2.06

	TB1		A1		A5		C6		G03		B1		E1	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
C	-	0.91	0.51	1.04	0.37	1.03	0.43	1.17	0.46	0.93	0.86	1.31	0.77	1.51
D	-	0.20	0.21	0.30	0.36	0.31	0.22	0.25	0.46	0.52	0.34	0.36	0.42	0.36
K X10 <sup>-4</sup>	-	1.37	1.93	4.41	2.55	8.00	3.85	2.07	3.01	7.76	3.06	8.64	1.86	1.30
T	-	613	645	265	551	408	579	177	694	287	342	196	582	161
A	-	0.23	0.05	0.31	0.04	0.20	0.09	0.27	0.09	0.19	0.13	0.22	0.15	0.28
C.I.	0.79	1.33	0.77	1.66	0.76	1.58	0.73	1.70	1.01	1.66	1.34	1.93	1.33	2.15
Δ X100	-	2.36	0.91	2.86	1.32	2.57	1.07	2.14	2.14	2.74	2.75	3.95	2.00	3.39

	G04		OD1		G02		C1		M5		C12		C2	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
C	0.65	1.53	0.94	1.44	0.97	1.73	1.00	1.42	1.15	2.54	1.05	1.87	0.66	1.65
D	0.59	0.39	0.26	0.36	0.30	0.30	0.33	0.40	0.19	0.32	0.42	0.54	0.39	0.64
K X10 <sup>-4</sup>	5.62	0.86	2.07	3.11	1.33	6.38	2.93	1.19	2.24	2.25	0.59	1.15	2.47	3.68
T	324	360	680	272	873	167	196	129	2 61	69	266	66	141	190
A	0.07	0.31	0.12	0.21	0.16	0.40	0.12	0.34	0.29	0.27	0.24	0.23	0.61	0.34
C.I.	1.36	2.20	1.33	2.05	1.41	2.40	1.47	2.15	1.65	3.12	1.59	2.62	1.69	2.65
Δ X100	2.08	4.81	2.48	3.73	2.03	3.92	1.66	3.27	1.66	1.19	3.27	2.07	3.74	5.72

tessitura xenoblastica resistono ad oltre 12 cicli di cottura a 500° C, quelle a tessitura intermedia da 6 a 10 cicli, quelli a tessitura pavimentosa da 1 a 10 cicli.

#### 4.4. Dilatazione termica dei marmi

ROSENHOLTZ e SMITH (1949, 1950) hanno misurato i coefficienti di dilatazione termica lineare dei marmi di Yule e di Crestmore, nell'intervallo di temperatura fra 20° C e 700° C. I dati di questi Autori sono ripor-

tati nella figura n. 2 ricalcolati come aumento percentuale di volume in funzione della temperatura. Gli Autori trovano che nel 1° ciclo di riscaldamento il marmo si dilata più rapidamente della calcite e che, dopo il primo ciclo, si ha una dilatazione residua; interpretano questo comportamento come dovuto all'esistenza di tensioni residue nel marmo che si rilasciano durante il riscaldamento. Oltre i valori delle dilatazioni residue non vengono riportate misure intermedie nella fase di raffreddamento del campione. Le linee tratteg-



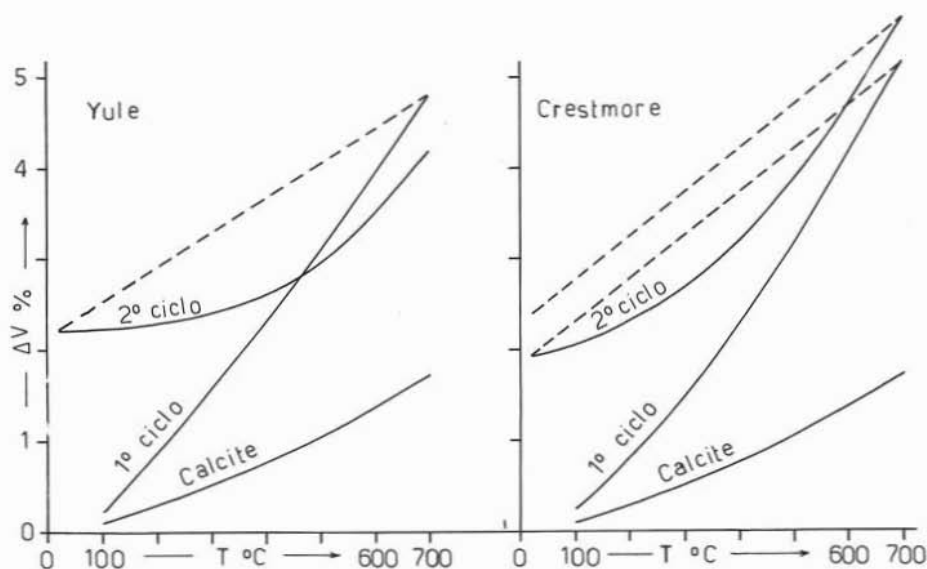


Fig. 2. — Dilatazione termica espressa come aumento di volume per cento. Dati calcolati da dati originali di J.L. ROSENHOLTZ & SIMMONS (1949, 1950).

giate in fig. n. 2 raccordano il valore misurato a  $700^{\circ}\text{C}$  con il valore di dilatazione residua e mostrano una contrazione media in raffreddamento comparabile con quella della calcite.

L'eccesso di dilatazione riscontrato nel primo ciclo è sensibilmente uguale alla dilatazione residua e crediamo possa essere interpretato come volume complessivo dell'insieme di fratture di disgiunzione fra i singoli granuli (componente C del paragrafo 4.2.) che non si recupera durante la fase di raffreddamento. Le dilatazioni residue osservate dagli Autori citati corrispondono ad aumenti del C.I. del 0,82 % dopo il primo ciclo per il marmo di Yule e del 0,72 % e 0,89 % rispettivamente dopo il primo ed il secondo ciclo per il marmo di Crestmore. Questi valori sono comparabili a quelli riscontrati per il marmo delle A. Apuane dopo i trattamenti a  $500^{\circ}\text{C}$ .

Una ulteriore conferma a questa interpretazione viene dal comportamento nel secondo ciclo sia per il marmo di Yule sia per quello di Crestmore: inizialmente la dilatazione di volume è inferiore a quella della calcite perchè si ha un parziale recupero del volume di fratture formatesi nel primo ciclo. Comportamenti del tutto analoghi a quelli ora descritti per il marmo sono stati osservati

su rocce varie da H.W. COOPER e G. SIMMONS (1977) e interpretati come dovuti al formarsi di fratture.

## 5. Conclusioni

È noto che la disgregazione del marmo a seguito di variazioni di temperatura dipende dall'anisotropia di dilatazione termica della calcite. I dati raccolti permettono di concludere che la deformazione anisotropa della calcite agisce provocando la disgiunzione dei granuli sulle loro superfici di contatto e non la rottura dei granuli sulle superfici di sfaldatura.

TABELLA 7

CAMPIONI	C5	AC3	TB1	C16	C12	AC5
RAPPORTO M.E.	2.78	1.25	1.21	4.24	4.25	1.83
TESSITURA	PX	X	X	P	P	PX
DIMENSIONI MED. GRANA	211	179	285	182	385	99
CICLI DI COTTURA $500^{\circ}\text{C}$	11	>12	>12	6	3	>10

La coesione fra i granuli di calcite in un marmo è superiore alla coesione propria della calcite sui suoi piani di sfaldatura come è

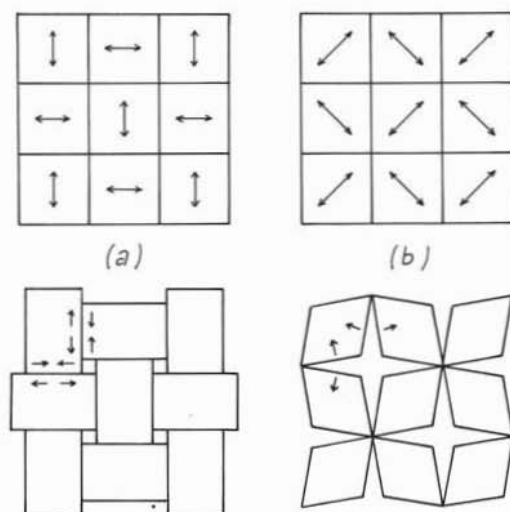


Fig. 3. — Esempi schematici bidimensionali dell'effetto di dilatazione termica anisotropa in aggregati con diversi schemi di orientazione.

facile dimostrare osservando che la superficie di rottura ottenuta spezzando una lastra di marmo « sano » (con basso valore del C.I.) è costituita quasi esclusivamente di superfici di sfaldatura di granuli di calcite. Tuttavia i granuli di calcite, per cottura di un marmo, si separano lungo superfici che non sono quelle di minor coesione.

Non siamo in grado di fornire un modello accurato di questo comportamento anche perchè mancano alcune conoscenze di base quali, ad es., la descrizione dei rapporti di orientazione fra granuli in contatto. Non si può escludere infatti l'esistenza di fenomeni di ordinamento a breve distanza (per quanto qui interessa, fra granuli in contatto) anche in marmi che risultino complessivamente avere una distribuzione dei granuli del tutto disordinata.

Su schemi bidimensionali estremamente semplicistici è facile mostrare come le forze che si generano, per variazioni di temperatura, a livello della superficie di contatto fra due granuli possano avere orientazione molto diversa rispetto alla superficie stessa. In fig. n. 3 sono rappresentati insiemi di quadrati per i quali la doppia freccia dà la direzione di maggior allungamento per variazione di temperatura. In (a) si generano forze parallele alle superfici di contatto, in (b) perpendicolari.

Prima che avvenga il distacco fra i granuli, si hanno stati di tensione all'interno dei granuli e sulle superfici di giunzione fra i granuli. Gli stati di tensione interna dei granuli di calcite possono essere considerati omogenei, mentre certamente disomogenei sono quelli sulle superfici di giunzione le quali hanno andamenti complessi e possono essere pensate come un insieme di elementi piani a diversa orientazione spaziale. Stati di tensione insufficienti ad attivare piani di sfaldatura interna ai granuli possono provocare, e sperimentalmente provocano, la disgiunzione fra granuli per alcuni degli elementi della superficie di contatto. Parte dello stato di tensione resta comunque assorbito da deformazioni elastiche dei granuli, con un limite superiore indicato dal non manifestarsi di geminazioni meccaniche come conseguenza di un riscaldamento.

Si spiega così il fatto che il primo ciclo termico, qualunque sia l'intervallo di temperatura, è molto più efficiente dei successivi, per uguali intervalli di temperatura, nel modificare le caratteristiche di un marmo ed anche che il processo di degradazione continua ad operare, sempre più attenuato, anche nei cicli successivi.

Resta da definire qual è la variazione minima di temperatura in grado di dare inizio al processo di « cottura ». I dati raccolti non permettono di rispondere a questa domanda anche se l'esperienza di campagna indica che si tratta al massimo di poche decine di gradi.

Durante la degradazione per cottura il marmo aumenta il proprio volume come risulta d'altronde da misure dirette del coefficiente di dilatazione termica dei marmi. Per i marmi apuani l'aumento massimo di volume possibile è valutabile intorno al 4,5 %. Al di sopra di questi valori il marmo perde totalmente coesione e si riduce in una polvere di granuli monocristallini di calcite.

#### APPENDICE

Detta  $C$  e  $D$  le due componenti del C.I., assegnata a  $C$  la legge di riempimento nel tempo data in (a), al tempo  $t_1 < T$ , nell'intervallo di tempo  $dt_1$ , inizia il riempimento di una parte  $dD$ , della componente  $D$ , data in (b).

Per la legge di riempimento nel tempo della componente  $D$  si formulano le due ipotesi date in (c) ed in (d), dove  $T_1$  è il tempo di riempimento di  $D$  e  $k$  è una costante. Si assume che sia  $T_1 > T$ . Al tempo  $t \geq t_1$  le parti riempite di  $dD$ , nelle due ipotesi, sono date in (e) ed in (f).

Integrando la (e) si hanno le (g), (h), (i), (l) con i valori di  $E$  e di  $B$  dati nella (m). La (f) può essere integrata con le approssimazioni date in (o) e (p), dopo averla riscritta come in (n), ottenendo le (4) e (5) del paragrafo 4.2. Le approssimazioni usate rendono sufficientemente attendibili le (4) e (5) purchè  $T$  sia abbastanza piccolo (minore di 1500 minuti).

$$C(t) = C(t/T)^{1/2} \quad (a)$$

$$dD = (D/2(t_1T)^{1/2}) dt_1 \quad (b)$$

$$D(t) = D(t/T_1)^{1/2} \quad (c)$$

$$D(t) = D(1 - e^{-kt}) \quad (d)$$

$$dD(t) = (D(t - t_1)^{1/2} / 2(t_1T_1T)^{1/2}) dt_1 \quad (e)$$

$$dD(t) = (D/2(t_1T)^{1/2}) (1 - e^{-k(t-t_1)}) dt_1 \quad (f)$$

$$t \leq T \quad C.I.(t) = C(t/T)^{1/2} + \pi t D / 4(T_1T)^{1/2} \quad (g)$$

$$t \geq T + T_1 \quad C.I.(t) = C + D \quad (h)$$

$$T \leq t \leq T_1 \quad C.I.(t) = C + (Dt/2(T_1T)^{1/2}) (ET/t - \tan^{-1} E + \pi/2) \quad (i)$$

$$T_1 \leq t \leq T + T_1 \quad C.I.(t) = C + D ((t - T_1)/T)^{1/2} + (Dt/2(T_1T)^{1/2}) (ET/t - \tan^{-1} E - ((t - T_1)/t)B + \tan^{-1} B) \quad (l)$$

$$E = ((t - T)/T)^{1/2} \\ B = (T_1(t - T_1))^{1/2} \quad (m)$$

$$dD(t) = (D/2(Tt_1)^{1/2}) (1 - e^{-k(t-T-t_1)}) dt_1 \quad (n)$$

$$t \leq T \quad e^{-k(t-t_1)} = 1 - k(t - t_1) \quad (o)$$

$$t \geq T \quad e^{-k(T-t_1)} = 1 - k(T - t_1) \quad (p)$$

## BIBLIOGRAFIA

- BERTAGNINI A., FRANZINI M., GRATZIU C., SPAMPINATO M. (1983) - *Sezioni sottili a superfici lucide nello studio delle rocce carbonatiche*. Atti Soc. Toscana Sci. Nat. (in corso di stampa).
- COOPER H.W., SIMMONS G. (1977) - *The effect of cracks on the thermal expansion of rocks*. Earth Plan. Sci. Letters, 36, 404-412.

- I marmi apuani* (1980) - ERTAG, Firenze.
- ROSENHOLTZ J.L., SMITH D.T. (1949) - *Linear thermal expansion of calcite, var. iceland spar, and Yule marble*. Am. Mineral., 34, 846-854.
- ROSENHOLTZ J.L., SMITH D.T. (1950) - *Crestmore sky blue marble, its linear thermal expansion and color*. Am. Mineral., 35, 1049-1054.