

## PATINE AD OSSALATO DI CALCIO SU MONUMENTI MARMOREI

MARCO FRANZINI, CORRADO GRATZIU

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

ELISABETH WICKS

Smithsonian Institution, Washington - Borsa di studio 1980-81

**RIASSUNTO.** — Sin dai primi dell'800 è nota la presenza di ossalati di calcio su superfici marmoree scolpite o di paramento. Studiati da LIEBIG nel 1853 furono attribuiti all'opera di licheni e considerati perciò un prodotto naturale. Solo negli ultimi anni alcuni studiosi hanno prospettato l'ipotesi che essi derivino da prodotti artificiali utilizzati nel passato a scopo estetico e/o protettivo. Gli autori hanno eseguito estese campionature, su monumenti di varie città italiane, di patine ad ossalato di calcio che tipicamente risultano di colore giallo bruno e di elevata durezza. Per confronto sono state studiate superfici di rocce carbonatiche attaccate da licheni, in cave antiche e su monumenti. Lo studio delle caratteristiche macroscopiche e microscopiche (in sezione sottile) delle pellicole di ossalato ritrovate sui monumenti porta ad escludere che la maggioranza di esse abbia un'origine naturale (da licheni). È assai verosimile invece che derivino dall'alterazione di materiali organici utilizzati per rifinire, intonare e/o proteggere le superfici lapidee dei monumenti.

A conferma di questa ipotesi gli autori hanno prodotto in laboratorio pellicole di ossalato di calcio, analoghe a quelle presenti sui monumenti, a partire da sostanze naturali di uso noto nel passato. Inoltre, ossalati di calcio sono stati ritrovati con estrema frequenza dagli autori in numerose tempere murali di varia età. Per questo è da ritenere che il processo di trasformazione di materiali organici (usati largamente nel passato nelle tecniche artistiche) in acido ossalico, sia di larga diffusione.

**ABSTRACT.** — As early the beginning of the 19th century, the presence of calcium oxalates has been noted on surfaces of sculpted marble and of marble revetment. Studied by LIEBIG in 1853, they were attributed to the action of lichens and were therefore considered a natural product. Only in recent years have a number of scientists proposed the hypothesis that the oxalate films might have originated from man-made substances used as aesthetic and/or protective coatings. The authors have taken numerous samples of calcium oxalate films, that are typically brownish-yellow in color and of extreme hardness, from monuments in

a number of Italian towns. For purposes of comparison, the surfaces of carbonate rocks attacked by lichens, both from old quarries and from monuments, have also been studied. Observation of the macro- and microscopic characteristics of the oxalate films sampled, and comparison with rock surfaces attacked by lichens excludes the possibility that the majority of the oxalate films found on monuments are natural in origin. It is quite probable, instead, that the oxalate films are produced by the alteration of organic materials used to varnish, to tone, and/or to protect the surface of the stone.

In confirmation of this hypothesis laboratory experiments have produced calcium oxalate films analogous to those found on monuments from natural materials known to have been used for such purposes in the past. Furthermore, the presence of calcium oxalates has been found by the authors to occur with great frequency in numerous tempera mural paintings dating from various periods. Thus, the process of transformation of organic materials used in the past (as painting media, protective films, etc.) into oxalic acid would seem to be widespread.

### 1. Premessa

In numerose località, sulle superfici lapidee costituenti paramenti ornamentali o elementi scultorei di monumenti, si osservano patine di colore assai vario, ma tendenzialmente da gialle a bruno scure, talora molto estese, ma per lo più distribuite in plaghe discontinue.

Interpretate genericamente come chiazza-ture di sporco od al massimo nobilitate dal termine « patina del tempo », esse hanno la singolarità di essere costituite da ossalato di calcio, composto chimico assai comune come prodotto del metabolismo di piante ed

animali, ma per il resto assai scarso in natura.

Solo in qualche sedimento (del resto ricco in resti vegetali) esso è stato ritrovato in scarsa quantità (PECORA W.T. & KERR J.H., 1954; LEAVENS P.B., 1968; MARLOWE J.I., 1970).

La prima interpretazione della loro natura si deve a J. LIEBIG (1853) che, richiesto di analizzare una patina giallastra presente su di un campione di marmo proveniente dal Partenone e di aspetto simile ad una vernice, ne determinava la composizione come ossalato di calcio monoidrato cui dava nome Thierschite. Il grande chimico escludeva che potesse trattarsi di una vernice ed interpretava il deposito di ossalato di calcio sulla superficie marmorea come dovuto all'azione prolungata dei licheni durante i secoli.

Tale interpretazione ha trovato largo credito presso i numerosi autori (CIPRIANI C. & FRANCHI L., 1958; ALUNNO ROSSETTI V. & TABASSO LAURENZI M., 1973) che fino ad oggi si sono occupati delle pellicole di ossalato, i cui ritrovamenti su elementi scultorei ed edifici monumentali si sono moltiplicati in questi ultimi anni con l'estendersi dei lavori di restauro.

Una differente interpretazione è stata proposta da altri ricercatori (KNOLL H., 1968) che, messi sull'avviso dall'aspetto troppo simile ad una vernice presentato comunemente da tali patine, hanno formulato l'ipotesi che l'ossalato di calcio derivi da trasformazioni profonde di prodotti artificiali applicati in epoche passate come trattamenti estetici e/o protettivi.

## 2. Area di campionamento e metodologie di studio

La zona da cui ha preso inizio la ricerca è stata la facciata interna del portico della chiesa di S. Martino di Lucca dove erano in corso lavori di restauro.

Potendo quindi usufruire di un'estesa ponteggiatura, sono state eseguite osservazioni e campionature accurate su di un'area relativamente vasta e comprendente litotipi differenti.

La ricerca delle patine di ossalato si è quindi estesa alla città di Pisa ed alle località prossime (Vico Pisano - Rigoli - Nodica - Livorno - Pistoia etc.) ed in seguito a mo-

numenti di varie città italiane.

Complessivamente sono stati esaminati circa 60 monumenti per un totale di circa 150 campioni.

Per confronto sono stati raccolti, nella formazione del marmo di S. Giuliano, affiorante nei Monti Pisani, campioni di roccia con evidente attacco da licheni, scegliendo tipi in cui l'attività vegetale era in atto ed altri in cui era cessata e sui quali si era avuto un certo dilavamento.

In tagli di cava si sono campionate patine giallastre, di origine indubitatamente naturale, di aspetto assai simile a quelle presenti sui monumenti.

Lo studio dei campioni raccolti è stato eseguito per via microscopica in sezione sottile e per diffrattometria di polveri a raggi X.

L'elenco delle località e monumenti sui quali è stata osservata la presenza di ossalato di calcio è disponibile richiedendola agli Autori.

## 3. Osservazioni macroscopiche

### 3.1. PATINE DI OSSALATO DI Ca SU MONUMENTI

#### 3.1.1. Giacitura

Le pellicole di ossalato di calcio sono estremamente diffuse sulla maggioranza dei monumenti ed elementi scultorei dell'antichità.

Possono risultare estese omogeneamente per vaste superfici, oppure presentarsi in chiazze e plaghe residue. Nel primo caso, più raro, la loro presenza risulta assai evidente (Colonna Traiana, Colonna Antonina, Arco di Costantino etc.), ma assai più spesso quel poco che ne rimane non salta facilmente all'occhio, specie se le superfici hanno depositi di sporco.

Va notato, in ogni caso, che anche nelle opere monumentali in cui sembrano non presenti o quasi del tutto scomparse esse si rinvengono con maggior facilità nelle parti basse e prossime al suolo.

Preferenzialmente esse si trovano distribuite sulle superfici litoidi di natura carbonatica, ed anzi è ben raro che manchino su questi litotipi, purchè messi in opera prima del 1850 circa, ma le numerose campionature eseguite in svariate località, hanno mostrato come esse possano ritrovarsi su rocce di vario

tipo come serpentino, macigno, quarziti, e addirittura su materiali non litoidi come maioliche, stucchi ed intonaci.

Come localizzazione generale va messo in evidenza il fatto che mentre esse sono quasi costantemente presenti sulle superfici esterne dei monumenti, solo assai raramente si rinvenivano nel loro interno (Pieve Vecchia di S. Maria del Giudice del XII-XIII sec. e chiesa di S. Michele degli Scalzi di Pisa del X sec.).

Nella maggior parte dei casi le pellicole di ossalato sembrano coprire superfici originarie del monumento, ma non è raro il caso che si ritrovino al di sopra di evidenti superfici di rottura, o di superfici con morfologia di dissoluzione o di superfici di elementi sostituiti.

### 3.1.2. *Caratteristiche macroscopiche*

Le patine di ossalato di calcio si presentano come pellicole con caratteristiche assai variabili per quanto riguarda l'aspetto di superficie, lo spessore e soprattutto il colore. Quest'ultimo può essere giallo dorato, giallo rossiccio, rosso aranciato, marrone giallastro, marrone scuro, oppure in vari toni del grigio fino al nero.

Lo spessore, misurato in sezione sottile, appare omogeneamente costante per ogni singola patina e varia in media fra 30 e 60 microns; meno frequentemente (Colonna Traiana) si hanno spessori considerevoli intorno a 300 microns.

L'aspetto cromatico non sembra essere, almeno allo stadio attuale delle nostre ricerche, un elemento atto a differenziare ed al limite classificare, i depositi di ossalato, mentre il loro spessore appare risultare più qualificante.

Le patine di maggiore spessore (mediamente intorno a 60 microns) che si presentano per lo più con superfici lisce (fig. 1-1) e talora caratteristicamente lucenti, hanno quasi costantemente durezza elevata e tendenza a far corpo col substrato.

In certi tipi, di spessore ancora più considerevole (300 microns), è caratteristica la superficie esterna, che appare granulosa e cordonata (fig. 1-2).

Comune nelle patine a medio spessore (60 microns) (fig. 1-3), è un'alterazione che si presenta come una caratura caratterizzata da minute cavità rotondegianti che interes-

sano per una certa profondità anche il substrato. Questo particolare aspetto si riscontra quasi esclusivamente in zone riparate (sottosquadri, portali, portici) non sottoposte a pioggia battente od a ruscellamento di acque.

Dovunque le patine siano discontinue, esse risultano rilevate rispetto al sottostante litotipo che appare eroso per cause diverse in singoli monumenti (marmo cotto, dissoluzione, inquinamento atmosferico, erosione eolica etc.).

### 3.1.3. *Le patine di ossalato nella facciata sottoportico della chiesa di S. Martino (Lucca)*

Le patine di ossalato sulla facciata sottoportico di S. Martino, ormai asportate con le operazioni di restauro, mostravano una diffusione ampia ma disomogenea, con larghe plaghe in cui la superficie lapidea era ormai privata di ossalati, alternate con altre in cui le patine apparivano predominanti. In particolare, sul paramento si sono osservate soltanto tracce trascurabili di ossalati, mentre questi erano abbondanti sui bassorilievi e moduli decorativi.

Mediamente di spessore intorno a 60 microns, le pellicole di ossalato risultavano quasi costantemente di colore giallo brunastro e apparivano frequentemente cariate. L'analisi accurata dei depositi di ossalato nella facciata sottoportico di S. Martino, oltre alle caratteristiche generali delle patine, descritte nel paragrafo precedente, ha messo in evidenza alcune particolarità:

1) sulle superfici di serpentino è presente un deposito di ossalato di aspetto trasparente che porta il colore della pietra fin quasi al nero; solo di rado si rileva la presenza di patine di ossalato di colore bruno, ma sempre a contatto con litotipi di natura diversa da cui sembrano debordare;

2) nella parte bassa della lunetta del portico destro sono presenti le tracce di una decorazione geometrica, di cui attualmente rimangono dei rombi sottolineati da depositi di ossalato di calcio di colore bruno alternati a triangoli, opposti ai vertici, che mostrano segni di colorazione blu;

3) nel bassorilievo della storia della vita di S. Martino, rappresentante la messa miracolosa del santo, sono presenti due figure che sorreggono nella mano destra un libro sul



Fig. 1. — (1) Patina ad ossalato di calcio su « marmo di S. Giuliano ». Unitamente alla consistenza cornea è caratteristico l'aspetto liscio e lucente della superficie. Macrofotografia 8 x. Lucca - Chiesa di S. Giovanni, XII sec. (2) Patina ad ossalato di calcio a superficie granulosa. I solchi sub-paralleli sottolineano la lavorazione del marmo sottostante. Macrofotografia 8 x. Roma - Colonna Antonia (176 d.C.). (3) Cariatura delle patine ad ossalato di calcio nelle zone in cui prevale l'alterazione da condensa. Pilastro in « marmo di S. Giuliano ». Macrofotografia 1 x. Lucca - Chiesa di S. Giovanni. (4) Nel frontespizio del libro la patina bruna ad ossalato di calcio, marca la zona di probabile doratura del riquadro ai bordi e dell'ovale al centro. Lucca - Duomo di S. Martino (XIII sec.).

cui frontespizio le patine costituiscono un riquadro regolare ai bordi, ed una figura ovale al centro (fig. 1-4).

Le situazioni 2 e 3 risultano interessanti perchè, assai verosimilmente, i depositi di ossalato occupano con estrema precisione le aree di originarie dorature a foglia;

4) all'interno del portico sono presenti

sei leoni, dei quali due di fattura più antica e quattro più recente. Sui primi sono presenti patine spesse e ben aderenti al supporto, sugli altri quattro le patine risultano sottili e di scarsa adesione;

5) in linea generale si sono riscontrate molte situazioni in cui le patine erano certamente più recenti dell'opera monumentale,

in quanto ricoprivano superfici di frattura, di erosione e resti di pitture policrome. Inoltre sul primo pilastro a sinistra all'esterno del portico, è presente un leone datato al 1788 in cui è presente un deposito di ossalato di calcio in patine del tipo a spessore sottile.

### 3.2. PATINE NATURALI IN TAGLI DI CAVA

Si ritrovano in superfici di taglio di cave di rocce carbonatiche e si presentano con aspetto terroso e colore giallo rossiccio.

Sono facilmente confondibili con le patine di ossalato di esile spessore che si ritrovano nei monumenti.

Le numerose analisi eseguite non hanno mai rivelato la presenza di ossalati, ma solamente di prodotti residuali di dilavamento come limonite, quarzo etc.

### 3.3. CAMPIONI CON LICHENI

In opportune condizioni di esposizione le superfici del marmo di S. Giuliano risultano aggredite da licheni che formano chiazze rotondeggianti, di alcuni cm di diametro. Il loro colore è variabile in funzione dello stato di vegetazione del lichene e spesso assume toni vivaci dal giallo all'arancione carico. Alla morte del lichene, la sua presenza resta documentata da plaghe biancastre, pulverulente al tatto, che tendono a svanire per dilavamento.

## 4. Caratteristiche petrografiche

### 4.1. PELLICOLE DI OSSALATO SUI MONUMENTI

All'esame microscopico in sezione sottile, esse si presentano come esilissimi strati di spessore variabile da 30 a 300 microns, di colore da giallo miele fino a bruno e struttura talora omogenea, in particolare nelle patine meno spesse, ma più frequentemente finemente planare. In quest'ultimo caso la sovrapposizione di più straterelli può essere appena osservabile, oppure assai marcata (Colonna Traiana) con vistosi fenomeni di distacco fra unità diverse (fig. 2-1).

Quasi costantemente, almeno nelle pellicole più spesse, è presente una minuta fessurazione ortogonale alla stratificazione ed interpretabile come « craquelet » da ritiro.

A nicols paralleli, nella massa giallastra che costituisce la patina, si notano ai più forti ingrandimenti, minute inclusioni di minerali comunque troppo fini per essere determinabili. Talora si può osservare una isorizzazione di minutissimi elementi cristallini, allungati parallelamente alla stratificazione.

A nicols incrociati, nelle patine più spesse, il deposito di ossalato appare per lo più come un insieme omogeneo con finissima birifrazione d'aggregato, in cui possono comparire minute plaghe più nettamente cristallizzate. Nelle pellicole di minore spessore (30 microns in media) è facile ritrovare una cristallizzazione dell'ossalato più netta, pur mantenendosi sempre nei limiti di una tessitura criptocristallina.

Di particolare interesse ai fini della nostra indagine, risultano le caratteristiche delle superfici litoidi a diretto contatto con le patine. Campioni raccolti in punti (S. Martino a Lucca, chiesa di Nodica, chiesa di S. Nicola a Pisa, Duomo di Como, Colonna Traiana) in cui la pellicola di ossalato appare giacere sulla superficie originaria del manufatto litico, hanno mostrato all'esame microscopico in sezione sottile, un limite perfettamente definito fra substrato e patina (fig. 2-2). Nei litotipi carbonatici a grana relativamente grossa (marmi s.s.) si può inoltre notare che la linea continua che segna la superficie esterna, taglia attraverso i singoli granuli di calcite, in continuità con i quali inizia il deposito di ossalato (fig. 2-1).

In altri casi, e tipicamente quando la patina è al di sopra di evidenti zone di rottura, e quindi non copre la superficie originaria del manufatto, il contatto marmo ossalato appare come una linea irregolare e la pellicola di ossalato s'incunea in buona parte fra i singoli cristalli del marmo (fig. 2-3).

In ogni caso va messo in evidenza che in nessun campione con patine di ossalato da noi studiato in sezione sottile al microscopio polarizzante sono apparsi, sulla superficie litoidi a contatto con l'ossalato, segni di degrado di tipo particolare (licheni), ma solo segni di cottura, alterazione chimica, erosione.

Al di sopra delle patine si osserva spesso un ulteriore sottile strato (poche decine di  $\mu\text{m}$ ) trasparente, a bassa birifrazione, che si identifica come gesso (l'analisi a raggi X ha

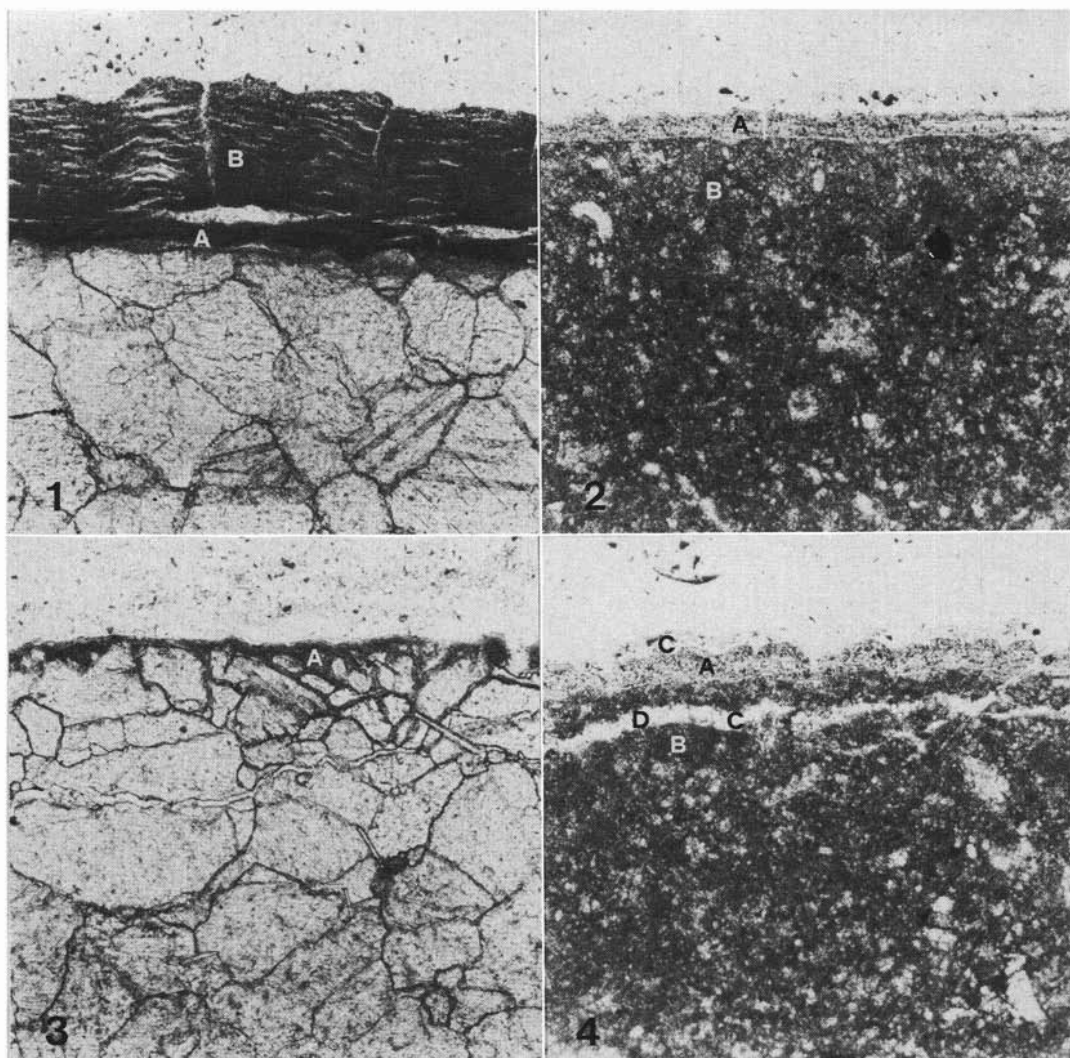


Fig. 2. — (1) Patina ad ossalato di calcio di grosso spessore (circa 300  $\mu\text{m}$ ) su marmo apuano. Ben evidenti i fenomeni di scollamento della patina in due unità A e B (corrispondenti forse a due trattamenti diversi). Da notare la struttura a minutissime laminazioni dell'unità B e le fessure trasversali di « craquelet » che la attraversano senza interessare l'unità A sottostante. Microfotografia a nicols paralleli 100 x. Roma - Colonna Traiana (112-113 d.C.). (2) Patina (A) sottile (40  $\mu\text{m}$ ) di ossalato di calcio su rosso ammonitico (B). La superficie del litotipo a contatto con l'ossalato appare liscia e non interessata da degrado. Microfotografia a nicols paralleli 100 x. Lucca - Duomo di S. Martino (XIII sec.). (3) Patina (A) ad ossalato di calcio su superficie decoesa di marmo. Si nota l'incunearsi dell'ossalato fra le giunture aperte dei cristalli. Microfotografia a nicols paralleli 120 x. Grecia - Campione di marmo pario con whewellite, della collezione del Museo di Mineralogia di Pisa. (4) Scollatura della patina (A) ad ossalato di calcio dal substrato di rosso ammonitico (B) per formazione di gesso (C) al di sotto della stessa. Una pellicola di gesso è presente anche al di sopra della patina. Microfotografia a nicols paralleli 100 x. Lucca - Duomo di S. Martino.

confermato la determinazione ottica).

Su campioni che presentino l'alterazione a cariatura, descritta nel paragrafo 3.1.2., si osserva, in corrispondenza delle lacune nelle

pellicole di ossalato, che il gesso si forma anche lungo la superficie di contatto fra marmo e patina, consumando il marmo e producendo il distacco della patina stessa

(fig. 2-4).

Ad una certa distanza dalla caratura si osserva, in sezione sottile, la sequenza stratigrafica: marmo-patina-gesso; sui bordi della caratura si ha: marmo-gesso-patina-gesso; all'interno della caratura: marmo-gesso.

#### 4.2. DEPOSITI NATURALI DI OSSALATO DI CALCIO

Sono stati raccolti nell'area di affioramento del marmo di S. Giuliano sui Monti Pisani, numerosi campioni caratterizzati dalla presenza di licheni sulle superfici esposte. Per lo più vi si rinveniva un deposito, talora molto spesso ( $\frac{1}{2}$  cm), con ossalato di calcio, ma erano presenti anche plaghe biancastre, assai poco rilevate, risultate composte di calcite.

Al microscopio, in sezioni sottili ortogonali alla superficie litoide attaccata dai licheni, i campioni contenenti ossalato hanno mostrato che il deposito di questo minerale è caratterizzato da una tessitura criptocristallina finissima e particolarmente omogenea, con birifrazione di aggregato in luce polarizzata. Ad esso, quasi costantemente, fa seguito un livello ad alghe verdi con depositi di sostanza organica talora riuniti in una pellicola relativamente continua.

La superficie lapidea sottostante mostra modificazioni ben nette e caratteristiche, fra cui la più evidente è la presenza di strati di calcite neogenica con tessitura per lo più da meso a microcristallina.

Veramente tipico è poi risultato l'aspetto dell'attacco vegetale, caratterizzato dalla presenza quasi costante, immediatamente al di sotto della superficie litoide con licheni, di cristalli aghiformi e plaghe rotondeggianti assai minute e fitte, spesso collegate fra di loro (fig. 3-1). La sostanza che compone questi elementi e che appare giallo bruno in luce parallela e con debole birifrazione d'aggregato in luce polarizzata, non è stata da noi identificata, ma, per l'identità di aspetto con i prodotti extra-cellulari descritti da M.F. HALE jr. (1974), possiamo supporre che si tratti di sostanze organiche cristallizzate per un buon spessore al di sotto della superficie esposta della roccia.

Nei casi in cui il deposito di ossalato non esisteva più, perchè dilavato, ma erano chiaramente osservabili i segni dell'attacco vege-

tales, l'analisi microscopica ha rivelato la presenza di calcite neomorfa in superficie unitamente ai prodotti tipici dell'attacco vegetale precedentemente descritti.

#### 5. Analisi diffrattometriche a raggi X

Un gran numero di campioni è stato esaminato in diffrattometria di polveri a raggi X. Le analisi sono state eseguite sia direttamente sulle superfici delle patine sottoposte da frammenti del litotipo su cui sono state rinvenute, che su campioni di polveri, ottenuti per raschiatura in posto e preparati secondo le tecniche standard.

Oltre alle due fasi whewellite e weddellite, si riscontra frequentemente la presenza di calcite, gesso, quarzo e sporadicamente di fillosilicati.

La calcite è probabilmente dovuta a contaminazione del campione durante la sua raccolta anche se non se ne può escludere in assoluto la presenza nella patina. Il gesso è da ritenersi, almeno nella maggioranza dei casi, prodotto per solfatazione dell'ossalato, mentre quarzo e fillosilicati, qualora non presenti nel litotipo che supporta la patina, debbono ritenersi di deposito eolico.

È interessante notare che praticamente in tutti i campioni raccolti come patine con ossalati, è stata riscontrata, con l'analisi diffrattometrica a raggi X, la presenza di whewellite e/o weddellite. Questo significa che le patine ad ossalati hanno un aspetto così tipico e peculiare da essere identificabili con buona sicurezza dal loro aspetto macroscopico e giustifica quindi l'aver incluso nella discussione generale, numerosi monumenti per i quali non è stata eseguita alcuna identificazione strumentale della presenza di ossalati.

La tabella dei campioni analizzati è disponibile a chi ne faccia richiesta agli autori.

#### 6. Discussione dei dati

##### 6.1. GENESI DELLE PATINE AD OSSALATI

Acido ossalico ed ossalati, prevalentemente ossalato di calcio, ma anche ossalati ed ossalati acidi di potassio, sono prodotti in natura da piante di diverso tipo. Secondo un'estesa revisione bibliografica di V.R. FRANCESCHI e H.T. HORNER (1980)

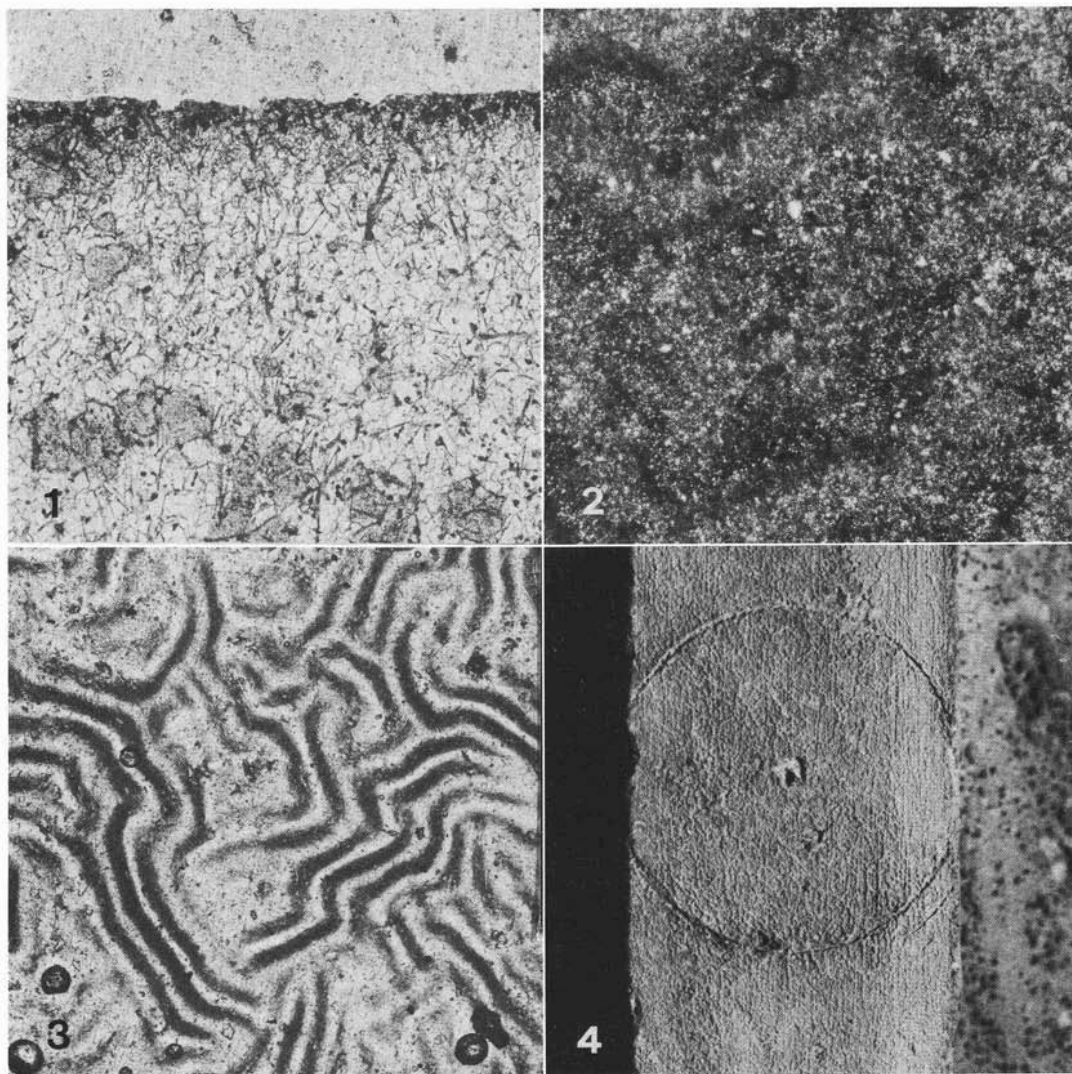


Fig. 3. — (1) Aspetto caratteristico di superficie litoide (« marmo di S. Giuliano ») attaccata da licheni. Oltre a sparite neogenica (A) in superficie e cemento micritico intergranulare anch'esso di neoformazione, è assai tipica la presenza di elementi aghiformi e globulari, forse prodotti extracellulari delle forme vegetali. Microfotografia a nicols paralleli 100 x. (2) Ossalato di calcio (whewellite) ottenuto per trasformazione naturale da un preparato di chiaro d'uovo e CaO. A nicols incrociati si nota una massa criptocristallina con birifrazione d'aggregato. Microfotografia a nicols incrociati 150 x. (3) Stesso campione della foto precedente. A nicols paralleli e con diaframma di campo relativamente chiuso, si evidenzia una cordonatura da contrazione nella massa ialina. Microfotografia a nicols paralleli 75 x. (4) Segni della preparazione alla lavorazione di scanalatura nelle colonne del Tempio di Vespasiano. La pellicola ad ossalato sembra aver preservato perfettamente la sottostante superficie marmorea. Macrofotografia 1 x. Roma - Tempio di Vespasiano.

la presenza di ossalato di calcio è dimostrata nei licheni e nelle piante superiori. Fra queste ultime, come produttrici di sensibili quantità di ossalato di calcio, si devono ricordare le specie del genere *Rumex*, ben noto sin dall'antichità greca e romana,

e le specie del genere *Oxalis*.

Una prima ipotesi atta a spiegare la genesi delle patine, è che queste derivino da trattamenti eseguiti sulle superfici lapidee con olii aventi in infusione piante ricche in ossalati. Una tale ipotesi troverebbe confer-



ma nelle numerose ricette antiche in cui si consiglia l'uso di olii di vario tipo in cui siano state bollite piante, per ridare colore, in particolare a litotipi colorati.

Una spiegazione di questo tipo non sembra accettabile per spiegare la formazione delle patine, oggetto di questa discussione, sia per le dimensioni quantitative del problema, sia perchè, nell'analisi microscopica in sezione sottile di pellicole di ossalato proveniente da monumenti, non abbiamo mai osservato cristalli di ossalato di calcio con le morfologie tipiche che questi sali hanno nelle piante, sia perchè non si giustificherebbe l'eccezionale aderenza riscontrata fra substrato e patina ad ossalati.

La possibilità che le patine ad ossalati siano generate da un diffuso attacco da licheni deve essere esclusa per i seguenti motivi:

— differenza di caratteristiche fra i depositi di ossalati prodotti da licheni e patine ad ossalati sui monumenti. In particolare in natura i depositi di ossalati di calcio si rinvencono fra licheni e substrato litoide (anche ove questo non sia di natura carbonatica) soltanto finchè il lichene è vivo ad indicare che la crosta di ossalato di calcio non ha aderenza con il substrato e viene rapidamente asportata alla morte della pianta che l'ha generata;

— la superficie del litotipo al di sotto della patina ad ossalati è spesso perfettamente conservata, liscia, compatta e senza alcun segno del tipico degrado che in maniera così caratteristica contraddistingue la superficie della roccia aggredita <sup>(1)</sup>. Un deposito più omogeneo di ossalati e con minore alterazione del substrato, potrebbe essere dovuto all'azione di alghe, ma V.R. FRANCESCHI e H.T. HORNER (1980) non citano formazione di ossalati da parte di alghe blu o azzurre che così frequentemente si ritrovano a coprire superfici di monumenti, specialmente in condizioni di alta umidità e quindi, alle nostre latitudini, prevalentemente nella stagione invernale. Nella stagione asciutta le alghe sono in stato di vita latente

e lasciano una copertura di colore da grigio scuro a quasi nero, particolarmente evidente sui marmi bianchi.

D'altra parte, numerose campionature nelle due condizioni di vita citate, non hanno mai portato, attraverso l'analisi a raggi X, al ritrovamento di ossalati.

In conclusione, anche tenendo conto dell'aspetto peculiare delle patine, macroscopicamente così simili a vernici, prende consistenza l'ipotesi che esse si formino per degradazione ad acido ossalico di sostanza organica distribuita sulle superfici per protezione e/o effetto estetico. Tale processo può essere spontaneo o favorito da forme di vita inferiore (alghe, batteri, funghi) o catalizzato da enzimi presenti nella materia organica stessa (F. MARIONI, comunicazione personale). L'acido ossalico darebbe in questo caso ossalato di calcio per reazione o col substrato (quando si tratti di litotipi calcarei) o con materiali aggiunti alla sostanza organica, sia volutamente all'atto della preparazione (per es. calce o carbonato di calcio in polvere) sia per apporto atmosferico della frazione di carbonato di calcio, comunemente presente, nelle polveri atmosferiche.

Per verificare l'esattezza di tale ipotesi, sostenuta recentemente da F. MATTEINI (1983) per spiegare la presenza di ossalato di calcio ritrovato sulla Primavera del Botticelli durante lavori di restauro, si è cercato di riprodurre patine ad ossalato a partire da miscugli di composti di calcio con materiale organico. Per quest'ultimo si è scelto il chiaro d'uovo, il cui uso, in particolare nella tecnica pittorica, risale ai tempi più antichi, ma che viene anche specificamente citato da C. CENNINI (XIV sec.) nel suo « Libro dell'arte » (pubblicato da Neri Pozza editore nel 1971) come materiale atto ad « invernicare » pitture, sculture in legno ed in pietra.

Miscugli in varie proporzioni di chiaro d'uovo con idrato di calcio o con ossido di calcio sono stati stesi su vetrini porta oggetti e lasciati essiccare all'aperto nelle condizioni ambientali estive della città di Pisa.

In questo primo tentativo di sperimentazione, l'uso del vetrino porta-oggetti come supporto, al posto di un litotipo calcareo, forse più consono a quanto osservato sui monumenti, è stato suggerito dalla possibilità di osservare microscopicamente eventuali tra-

<sup>(1)</sup> Non si escludono, con questo, effetti di degrado ed eventuale presenza di ossalati nei monumenti, dovuti ad azione di licheni. Si afferma soltanto che non sono queste le cause delle patine in discussione.

sformazioni del prodotto di partenza.

Su di una ventina di preparati, lasciati invecchiare per circa un mese, si osserva, in diffrattometria di polveri, la presenza di ossalato di calcio (whewellite), ben evidente in un solo preparato, mentre negli altri si ha un conteggio netto, al limite della significatività statistica (per tempo di misura di 400 sec.), soltanto sul picco a circa 14,9 20 (rad. CuK $\alpha$ ). L'unico preparato che ha dato un risultato completamente positivo era stato preparato aggiungendo ossido di calcio nella proporzione di circa 0,5 % in peso, a chiaro d'uovo naturale.

Ai raggi X si sono osservati soltanto i picchi della whewellite, con intensità che è aumentata nel tempo, raggiungendo dopo circa 3 mesi valori pari a un terzo di quelli ottenuti da un campione di whewellite pura.

Al microscopio polarizzante, il campione appena preparato era caratterizzato dalla presenza di minutissimi sferuliti birifrangenti di CaO immersi in una massa di fondo perfettamente isotropa costituita da chiaro d'uovo. Dopo circa tre settimane si era trasformato in una massa criptocristallina con netta birifrazione d'aggregato (fig. 3-2). A nicols paralleli si notava una lieve cordonatura (forse da contrazione) fortemente accresciutasi col tempo (fig. 3-3).

Gli altri preparati non hanno mostrato, all'analisi microscopica, trasformazioni rilevanti.

Dato il carattere del tutto empirico della sperimentazione, non ci è possibile fornire gli esatti dati di composizione del miscuglio chiaro d'uovo-ossalato di calcio trasformatosi in whewellite e tanto meno spiegare le modalità del processo e del perchè esso abbia operato in maniera incompleta in qualcuno dei preparati e non si sia avuto nella maggioranza di essi. Possiamo supporre che abbiano giocato un ruolo accelerante le differenze di esposizione ambientale e/o sostanze catalizzanti presenti accidentalmente in quel chiaro d'uovo che ha dato un risultato completamente positivo nella sperimentazione.

Resta comunque il fatto che a partire da un miscuglio costituito da una sostanza proteica, come si è già detto di uso assai comune nel passato e da un composto del calcio si è avuta la trasformazione spontanea in ossalato di calcio.

D'altra parte, in accordo col risultato del nostro esperimento, la quasi costante presenza di whewellite e/o wedellite è stata riscontrata con estrema frequenza in analisi eseguite su tempere di varie età. Come è ben noto, nella loro composizione di base rientrano composti del calcio (grassello) e leganti vari a base proteica come uovo, caseina, latte, sangue di bue etc., per cui la presenza di ossalati è facilmente spiegabile col degrado della sostanza organica fino ad acido ossalico.

Come ultimo dato che sembra confermare il risultato della nostra sperimentazione è da citare la neoformazione di wedellite in sedimenti ricchi in sostanza organica, avvenuta secondo C.O. HUTTON e W.H. TAFT (1965) durante un periodo di immagazzinamento di due anni.

## 6.2. DATAZIONE DELLE PATINE

Il problema della datazione delle patine, cioè di stabilire il momento dell'applicazione sulle superfici lapidee dei materiali per degrado dei quali si è avuta formazione di ossalati, può essere affrontato in termini relativi per riferimento all'età dei monumenti sui quali si rinvergono.

In molti casi si osservano, perfettamente conservati sotto le patine, i segni della lavorazione del marmo; l'esame in sezione sottile mostra, in queste situazioni, una completa assenza di degrado nel marmo protetto dall'ossalato, con la superficie di lavorazione che taglia in maniera netta i cristalli di calcite. Questi dati permettono di stabilire con una certa sicurezza che le superfici lapidee sono state « trattate » immediatamente dopo la lavorazione, od al massimo pochi anni dopo.

A conferma di quanto sopra detto citiamo come caso limite le colonne del tempio di Vespasiano, nei Fori Romani (Roma), che conservano nella parte alta, laddove le patine sono presenti, i segni della preparazione geometrica all'intaglio delle scanalature delle colonne stesse (fig. 3-4).

Utilizzando il criterio sopra esposto, le pellicole di ossalato più antiche da noi osservate sarebbero alcune di quelle presenti sulla Colonna Traiana (112-113 d.C.) e sulla Colonna Antonina (176 d.C.) in Roma.

Altre volte esistono elementi sicuri per

attribuire alle patine un'età più recente di quella del monumento su cui si ritrovano, per esempio quando ricoprono superfici di frattura, di erosione, o resti di policromie, come si è potuto constatare su alcuni bassorilievi del sottoportico del Duomo di S. Martino a Lucca.

Nei casi in cui si osservino su elementi lapidei sostituiti in antiche operazioni di restauro, una datazione relativamente sicura può essere ottenuta dalla letteratura esistente al proposito. È così possibile attribuire al 1589 circa, le patine sui materiali sostituiti nella Colonna Antonina ed al 1788 quelle presenti nel leone sul primo pilastro a sinistra del portico di S. Martino a Lucca.

Stabilire un limite recente per le patine è altrettanto difficile quanto precisare quello antico. Nella nostra ricerca non abbiamo mai ritrovato pellicole ad ossalato nè su monumenti, nè su parti sostituite in operazioni di restauro, che siano più recenti del 1870, ma non si esclude che il proseguire delle ricerche porti a dilatare i limiti temporali più antichi e più recenti da noi attribuiti sulla base dei dati raccolti.

### 6.3. DEGRADO DELLE PATINE AD OSSALATI

Dovunque siano presenti pellicole ad ossalati, esse risultano per lo più discontinue e frammentarie, mentre è logico supporre che se realmente rappresentano resti di un trattamento artificiale, in origine ricoprissero omogeneamente le superfici lapidee trattate.

La distribuzione attuale è quindi il risultato di processi che hanno prodotto perdite più o meno estese di una pellicola originariamente continua.

Le possibili cause di degrado sono di tipo meccanico e chimico.

Fra le cause meccaniche, oltre l'asportazione operata dall'uomo, in alcuni casi identificabile all'osservazione diretta e talora riportata nelle relazioni di interventi di restauro, certamente la più efficiente è la « cottura » o decoesione del marmo sotto la patina che ne provoca la caduta in plaghe irregolari, lasciando una superficie marmorea polverulenta ed incavata rispetto a quella delle patine.

Altre cause relativamente comuni di degrado meccanico sono rappresentate dall'erosione eolica e dalla pioggia battente.

Da un punto di vista chimico, l'ossalato di calcio è sostanzialmente aggredibile soltanto da acidi minerali. Fra questi, il più evidente candidato, almeno nelle condizioni ambientali attuali, è l'acido solforico conseguente agli inquinamenti atmosferici da anidride solforosa.

Gli effetti della dissoluzione chimica sono diversi se operanti in zone riparate od esposte a pioggia diretta o ruscillante.

Nel primo caso si osserva un'asportazione della patina secondo una modalità particolare da noi definita « caratura », che potrebbe derivare dalla penetrazione dell'acqua acida di condensa in microfessure della pellicola, formando minuti ammassi lenticolari di gesso che provocano, per aumento di volume, la caduta dell'ossalato sovrastante (paragrafo 4.1).

Nelle zone sottoposte a pioggia diretta o ruscillante, la dissoluzione degli ossalati procede in modo più uniforme con la conseguenza di formare ampie superfici del tutto prive di patine.

## 7. Conclusioni

Le ricerche condotte hanno portato a riscontrare la presenza di ossalati di calcio su opere d'arte di tipo assai vario (paramenti di monumenti, sculture, stemmi, ceramiche, affreschi e tempere murali) ed a definirne in modo più approfondito le caratteristiche su litotipi calcarei.

I dati raccolti ci inducono a ritenere che sui monumenti marmorei le patine ad ossalati conseguano alla trasformazione, per ossidazione, di trattamenti a base di materiali organici naturali applicati all'atto della costruzione e/o in tempi successivi.

Questo meccanismo di formazione di ossalati sarebbe estremamente comune ed interesserebbe le sostanze organiche (in particolare proteiche) usate a scopo estetico e/o protettivo su elementi scultorei e come legante nella tecnica pittorica murale.

I diversi meccanismi di degrado hanno causato nelle patine di ossalato, perdite vistose che si sono verificate in tempi vari, ma che con ogni verosimiglianza sono diventate più accentuate a seguito dell'inquinamento atmosferico da  $SO_2$ .

Come conseguenza di tale fenomeno ed in attesa di più approfonditi studi, si può ipo-

tizzare che:

— l'effetto più dannoso delle piogge e delle condense acide sia l'asportazione della pellicola protettiva di ossalato con conseguente esposizione dei litotipi carbonatici a tutti i possibili fenomeni di degrado fra cui la solfatazione è elemento costante, spesso in maniera vistosa;

— un gran numero di monumenti, in tempi non molto remoti (prima del crearsi delle presenti condizioni di inquinamento ambientale) erano con ogni probabilità interamente coperti da una patina di ossalato che conferiva loro qualità ottiche (sia cromatiche che di riflettività) di superficie profondamente diverse da quelle attuali.

Restano aperti numerosi problemi sui quali prosegue la ricerca che tende a precisare:

— i meccanismi di reazione che portano alla produzione di ossalati con particolare riferimento alla comprensione del perchè si ritrovi una volta solo whewellite, un'altra weddelite, oppure whewellite e weddelite

insieme;

— il o i materiali organici di uso comune nei tempi passati, passibili di subire una naturale trasformazione in acido ossalico;

— il significato dei prodotti secondari associati agli ossalati di calcio nelle patine e per ora non sufficientemente studiati;

— la metodologia di preparazione e di stesura dei prodotti originari;

— l'eventuale presenza di pigmenti colorati aggiunti volutamente ai prodotti che hanno generato le patine;

— i meccanismi di alterazione nel tempo delle patine ad ossalati.

Sono in corso quindi ricerche su due diverse linee: da una parte la produzione in laboratorio di patine, in condizioni controllate, a partire da prodotti diversi, dall'altra l'analisi approfondita delle caratteristiche delle patine su singoli monumenti o opere d'arte.

## BIBLIOGRAFIA

- ALUNNO ROSSETTI V. e TABASSO LAURENZI M. (1973) - *Distribuzione degli ossalati di calcio  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nelle alterazioni delle pietre dei monumenti esposti all'aperto*. In « Problemi di conservazione » a cura di G. URBANI, Bologna, 375-386.
- CENNINI C. (1971) - *Il libro dell'arte*. Editore Neri Pozza, Vicenza, I ed., 162-163.
- CIPRIANI C. e FRANCHI L. (1958) - *Sulla presenza di whewellite fra le croste di alterazione di monumenti romani*. Boll. Serv. Geol. It., 79, 555-564.
- FRANCESCHI V.R. e HORNER H.T. jr. (1980) - *Calcium oxalate crystals in plants*. Bot. Rev., 46, 361-425.
- HUTTON C.O. e TAFT W.H. (1964) - *Weddellite in modern sediments, Florida*. Min. Mag., 34, 256-265.
- KNOLL H. (1968) - In ALUNNO ROSSETTI V. e TABASSO LAURENZI M.
- LEAVENS P.B. (1968) - *New data on whewellite*. Am. Min., 53, 455-463.
- LIEBIG J. (1853) - *Ueber den Thierschit*. Liebigs Ann. Chem., 83, 113-115.
- MARLOWE J.I. (1970) - *Weddellite in bottom sediment from the St. Lawrence and Saguenay rivers*. Jour. Sed. Pet., 40, 499-505.
- HALE M.F. jr. (1974) - *The biology of lichens*. E. Arnold editor, London, pp. 14-15, 124-125.
- MATTEINI M. e MOLES A. (1983) - *Metodo e scienza: operatività e ricerca nel restauro*. Sansoni Editore, Firenze, VII appendice.
- PECORA W.T. e KERR J.H. (1954) - *Whewellite from a septarian limestone concretion in marine shale near Havre, Montana*. Am. Min., 39, 208-214.