

## METODOLOGIE ANALITICHE PER LO STUDIO DEI MARMI DI CARRARA

**Marilena Ricci\***, **Gabriella Losito<sup>o</sup>**, **Emma Cantisani\***, **Ilaria D'Urso\***,  
**Carlo Alberto Garzonio\***

\* *DIRES (Dipartimento di Restauro e Conservazione dei Beni Architettonici – LAM laboratorio materiali lapidei) dell'Università di Firenze*

<sup>o</sup> *Laboratorio di Geofisica Applicata di Ingegneria Civile dell'Università di Firenze*

Nell'ambito delle ricerche multidisciplinari condotte presso il Dipartimento di Restauro e Conservazione dei Beni Architettonici, LAM (Laboratorio Materiali Lapidari) sui materiali lapidei utilizzati nell'architettura, sono stati analizzati i marmi bianchi e venati provenienti da diverse cave del bacino marmifero apuano. In particolare si sono misurate le proprietà ottiche tramite la tecnica di Multiple Scattering e, in collaborazione con il Laboratorio di geofisica Applicata di Ingegneria civile dell'Università di Firenze, è stato effettuato uno studio sperimentale sulle variazioni della porosità efficace di campioni di marmo di Carrara bianco venato, a condizioni fisiche controllate. Tali prove sono finalizzate ad individuare metodologie di indagine innovative per la determinazione di proprietà fisiche che possono veicolare processi di decadimento meccanico dei materiali apuani. In particolare questa fase della ricerca è stata svolta nel programma della unità operativa di Firenze, DIRES, del progetto del MIUR "Le risorse lapidee dall'antichità ad oggi in area mediterranea: identità culturali e tecnologie. Sperimentazioni integrate per la conoscenza, restauro e valorizzazione".

### **1. misura dell'anisotropia ottica nei marmi bianchi apuani**

Una tecnica ottica, Multiple Light Scattering, non distruttiva è stata utilizzata per la caratterizzazione dei marmi bianchi provenienti dal bacino marmifero apuano. Per tale tecnica si utilizza una sorgente laser che viene inviata sul campione, che ha la proprietà di non essere trasparente, ma opaco. In questo caso quando un fascio luminoso illumina la superficie di un mezzo opaco, una quantità di luce non trascurabile si diffonde formando un alone. Per materiali isotropi e omogenei questo alone è circolare e la sua dimensione dipende dallo spessore del campione e dalle proprietà di scattering e di assorbimento del mezzo. Per mezzi anisotropi e non omogenei, invece, come il marmo bianco, l'alone non è regolare. Tale tecnica è quindi molto potente per analizzare le proprietà di bulk di grandi campioni, poiché si possono sondare profondità del campione fino a 10-100 volte il libero cammino medio della luce; inoltre è possibile identificare gli assi ottici, le direzioni di diffusione della luce preferenziali e conseguentemente le proprietà elastiche dei campioni in esame. (Sapienza)

Ogni campione di marmo è stato precedentemente orientato in cava secondo le tre principali direzioni strutturali e per ciascuna di queste sono state ottenute sezioni sottili ed ultrasottili per l'applicazione di tecniche di analisi d'immagine che consentono la valutazione di una serie di parametri dimensionali quali la granulometria media, la distribuzione granulometrica, l'orientazione di forma dei cristalli, il grado di convoluzione dei contatti. In seguito le contropaccie delle sezioni sottili, di spessore 10 mm, sono state analizzate tramite la tecnica di Multiple Scattering per misurare l'orientazione dell'asse ottico e il valore di anisotropia legata all'ellitticità dell'alone. Quest'ultima proprietà è fortemente legata alla microstruttura del campione, che a sua volta dipende dalle differenti fasi tettonico-metamorfiche che hanno interessato il complesso apuano.

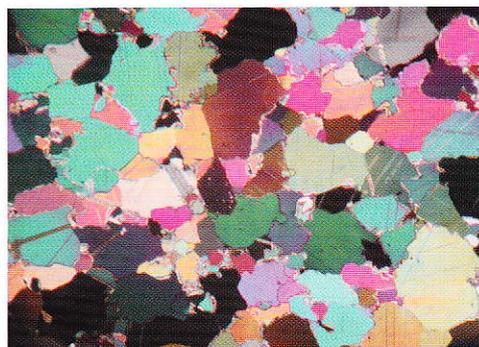
### caratterizzazione microstrutturale dei marmi

È stato realizzato uno studio petrografico, microstrutturale e fisico dei marmi bianchi apuani provenienti dal bacino di Arni e Fantiscritti del complesso apuano. Lo studio di questo tipo di materiale riveste una notevole importanza alla luce della "soggettività" con cui tale nome viene assegnato a marmi notoriamente provenienti da bacini diversi e che a parità di caratteristiche estetiche (colore) rivelano caratteristiche intrinseche notevolmente diverse (parametri microstrutturali e fisici).

Per quanto riguarda gli studi microstrutturali sono stati applicati metodi di analisi dell'immagine che consentono di ottenere in maniera veloce e semiautomatica informazioni numeriche sulle proprietà di ogni cristallo di calcite all'interno della sezione (area, perimetro, diametro medio, asse maggiore, asse minore, orientazione). I dati così ottenuti possono essere messi in relazione alle proprietà fisiche del materiale, al fine di realizzare anche modelli di durabilità per il materiale in opera. Alcuni di essi sono stati selezionati per le loro differenti proprietà granulometriche e successivamente analizzati tramite la tecnica di multiple scattering. Tra quelli scelti ricordiamo il marmo bianco P e un marmo denominato EM8 proveniente dal bacino di Arni.

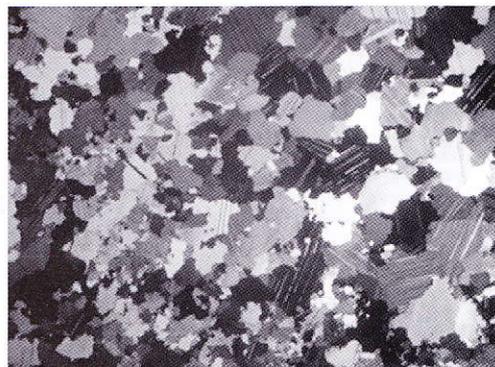
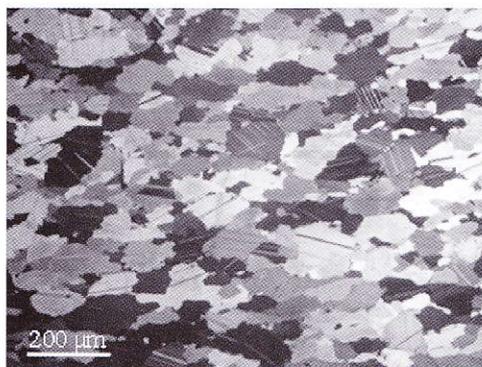
Il marmo esaminato Bianco P è un marmo calcitico quasi puro, con rare impurezze date da cristalli di dolomite evidenti in sezione sottile e con dimensioni medie di  $150\mu$ . Il marmo esaminato presenta una granulometria medio-fine (grana media  $95\mu$ ), con un range granulometrico da  $200$  a  $40\mu$ , i contatti tra i granuli di calcite sono prevalentemente lobati, la microstruttura può essere definita eteroblastica. Non è evidente una spiccata orientazione di forma dei cristalli, ma questo aspetto è profondamente condizionato dalla direzione di taglio del campione.

Immagini al microscopio ottico polarizzatore di una sezione ultrasottile (spessore  $5\mu$ ) di marmo bianco P: (sz) ingrandimenti 6X, (dx) 25 X.



Il marmo denominato EM8 orientato nella direzione xz e xy invece ha una distribuzione granulometrica nel range  $80-450\mu$  per il campione xz (grana media  $180\mu$ ) e tra  $20-250\mu$

Immagini della sezione sottile del campione di marmo EM8: a) direzione xy, b) direzione xz

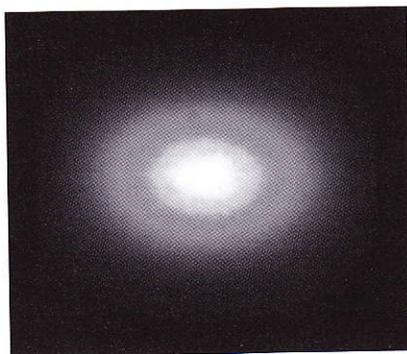
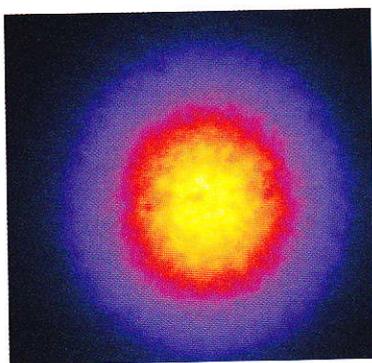


### caratterizzazione della anisotropia ottica con Multiple Scattering

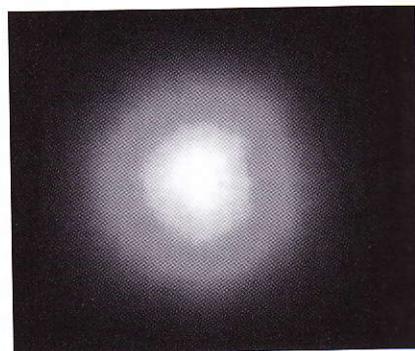
Con l'apparato sperimentale descritto nella reference (Ricci) si sono effettuate misure di multiple scattering su diversi campioni di spessore di  $10\text{mm}$ , opportunamente tagliati lungo gli assi della cava. Le immagini in trasmissione registrate mostrano che la diffusione della luce è anisotropa come è possibile osservare in figura 3 per il marmo bianco

P e in figura 4 per il marmo EM8. I valori dell'anisotropia, ottenuta come rapporto  $\left(\frac{\Delta x}{\Delta y}\right)$  risulta, nel caso del bianco P di 1.1, mentre il campione EM8 mostra un interessante comportamento a seconda dell'orientazione della superficie rispetto alla struttura interna del marmo, più precisamente è di 1.5 per la direzione xy e 1.03 (a=1 per campioni isotropi) per la direzione xz. Dall'analisi di differenti campioni, comparando i dati di anisotropia con la struttura del marmo ottenuta con la metodologia petrografica, è risultato che i marmi provenienti dal bacino di Arni, caratterizzati da una prevalenza di microstrutture xenoblastiche (forte convoluzione tra i bordi dei cristalli, spiccata orientazione di forma) mostrano valori molto alti di anisotropia, pari a 1.5, mentre per i campioni con microstruttura granoblastica (es. Fantiscritti), privi di orientazione di forma, il valore di anisotropia registrato è pari a 1.05-1.1.

Immagine dell'anisotropia ottica del marmo bianco P



(a)



(b)

Immagine del campione di marmor EM8 con superficie orientate nel piano xy(a) e xz(b) della struttura del marmo

Ulteriori studi sono stati effettuati in collaborazione con l'Università di Basilea per definire l'orientazione degli assi cristallografici dei campioni EM8xy, EM8xz e bianco P. Le misure sono state effettuate con il diffrattometro texture goniometer che ci permette di determinare la distribuzione degli assi c (asse ottico) e a dei singoli cristalli. Il campione bianco P presenta l'orientazione dell'asse c massima al centro, mentre l'asse a è debolmente orientato nella direzione E-O. Il campione EM8xy ha l'asse c orientato lungo la direzione E-O, mentre il campione EM8xz ha l'asse c debolmente orientato verso il centro. Tali risultati sono in correlazione con l'orientazione dell'asse ottico misurato tramite il Multiple scattering.

Distribuzione assi cristallografici a e c del campione EM8xy in figura polare



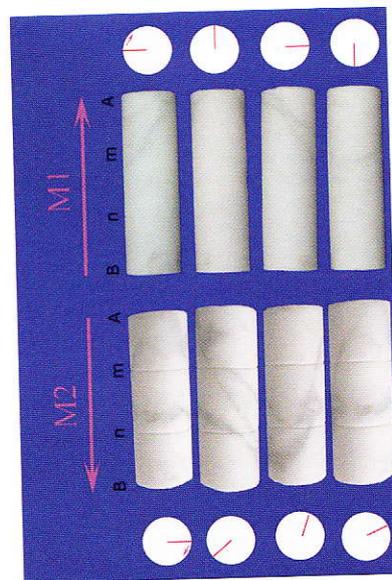
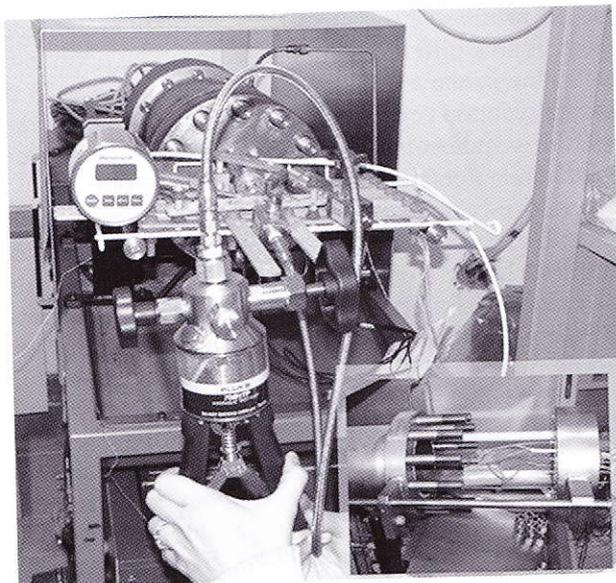
## 2. misura delle variazioni di porosità di materiali lapidei in condizioni di stress

Nel Laboratorio di geofisica Applicata di Ingegneria civile dell'Università di Firenze viene studiato sperimentalmente il comportamento elettrico di campioni di marmo di varia provenienza al fine di studiarne la porosità, sia totale che efficace: è noto, infatti, che essa viene modificata in relazione alla storia termica, barica, igrometrica e chimico-ambientale del materiale analizzato. La strumentazione utilizzata permette di simulare le citate condizioni fisico-chimiche sia in senso stazionario che evolutivo permettendo di testare il comportamento dei marmi in particolari condizioni di stress ambientale. In particolare, il materiale selezionato e preventivamente de-idratato è sottoposto a condi-

zioni termiche standard, pressione idrostatica di circa 6 MPa e umidificazione graduale e controllata nel tempo con fluido interno selezionato (acqua pura o, eventualmente, inquinata) che può essere, successivamente, compresso (3 MPa).

Apparato strumentale.

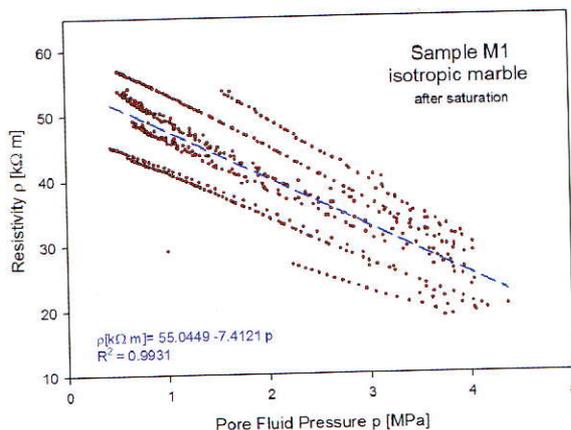
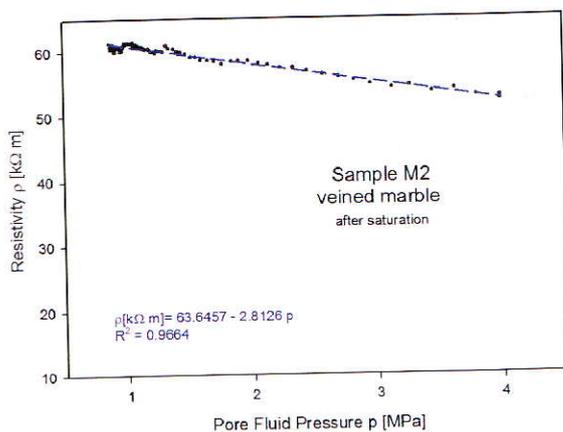
Marmo venato (Cava Gioia).



La valutazione dell'alterazione del reticolato dei pori avviene indirettamente monitorando la resistività del materiale e misurando, alla fine del processo idro-termo-barico, la quantità di fluido trattenuta dal materiale. I cicli di simulazione sono ripetuti per verificare le modifiche fisiche del materiale prodotte dalla iterazione in prototipo in grado di operare con le seguenti condizioni fisiche: pressione idrostatica fino a 40 MPa, pressione del fluido interno fino a 39 MPa, temperatura fino a 300°C. Tale strumentazione, è stata recentemente modificata sostituendo il sistema per il condizionamento dei fluidi interni, al fine di soddisfare le necessità di micro-idratazione dei campioni di marmo e quindi di simulare le alterazioni petrofisiche dovute a condizioni ambientali non estreme. L'attuale circuito di idratazione del campione e pressurizzazione del fluido interno consiste essenzialmente in una pompa per alta pressione ad azionamento manuale, in grado di iniettare micro-quantità di fluido (0.02 g) integrata da un manometro digitale dotato di output analogico per il monitoraggio del processo.

Resistività del campione M2.

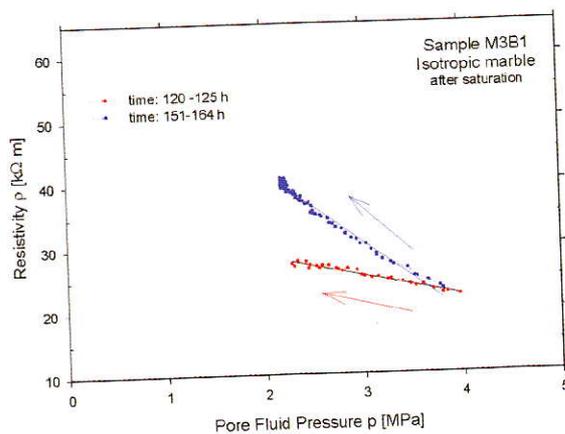
Resistività del campione M1.



In particolare, i campioni selezionati (marmo di Carrara) sono stati sottoposti a pressione idrostatica (fino a 6 MPa) per circa 6 giorni, idratati progressivamente iniettando acqua e sottoposti a pressione del fluido interno (fino a 4 MPa) dopo la loro saturazione (verificata sperimentalmente). In generale la saturazione si è verificata dopo circa 100 h di idratazione. Il monitoraggio del processo è stato realizzato misurando in modo continuo la resistività elettrica del campione a differenti "lunghezze": ciò ha permesso di valutare lo stato di avanzamento dell'idratazione e l'effetto marcato sulla resistività della sua *anisotropia petrofisica* organizzata secondo venature, che non implicavano alterazioni macroscopiche della porosità. I cicli di simulazione sono stati ripetuti per verificare le modifiche fisiche del materiale prodotte dalla iterazione dei processi fisico-chimici.

I risultati delle esperienze relative alla risposta elettrica di 3 campioni, dopo la saturazione, sono gli evidenti effetti prodotti dalla maggiore venatura del campione M2 rispetto a quella del campione M1; ciò è manifestato dalle variazioni cicliche della resistività del 300%, in tutti i cicli di compressione effettuati dopo la saturazione nel campione meno venato (M1). Se ne deduce che il campione quasi isotropo subisce delle variazioni di porosità efficace reversibili. Conferma del fenomeno è stata fornita dal campione M3B1 di aspetto particolarmente omogeneo. Alla fine del processo idro-termo-barico è stata misurata la quantità di fluido trattenuta dal campione, che è risultato coerente con i risultati delle altre indagini.

Resistività del campione M3B1.



R. Sapienza, S. Mujumdar, C. Cheung, A. G. Yodh, *Anisotropic weak localization of light*, in "Phys. Rev. Lett." 2004, 92, 33903; E. Cantisani, F. Fratini, P. Malesani, G. Molli, *Mineralogical and Petrophysical Characterisation of White Apuan Marble*, in "Periodico di Mineralogia", LXXIV, 2, 2005, pp. 117-140; M. Ricci, E. Cantisani, R. Sapienza, C. A. Garzonio, D. De Luca, *Non destructive optical technique for the characterization of white marbles*, in V. Badino e G. Baldassare (edd.), *Le risorse lapidee dall'antichità ad oggi in area mediterranea*, Atti del convegno di Canosa di Puglia (25-27 settembre 2006), Torino 2006, pp. 219-225; A. M. G. Affuso, C. A. Garzonio, *Analysis of the correlation between bending phenomena and physical-mechanical and petrographic parameters of Carrara marble slabs*, in "Proc. ISRM 2003 Technology roadmap for rock mechanics", South Africa Institute of Mining and Metallurgy, 2003; G. Losito, M. Muschietti, A. Trova, *Laboratory electrical responses of rock samples under geothermal temperature-hydrostatic pressure conditions*, in "Geothermics", 20, 3, 1991, pp. 165-178; G. Losito, P. A. Schnegg, C. Lambelet, C. Viti, A. Trova, *Microscopic scale conductivity as explanation of magnetotelluric results from the Alps of the Western Switzerland Geophys*, in "J. Int.", 147, 1991, pp. 602-609; G. Losito, A. Trova, I. D'Urso, *Apparato strumentale per la misura della variazione di porosità nei materiali lapidei in condizioni di stress*, in Atti del XXIV Convegno Naz. GNGTS (Roma, 15-15 nov. 2005), Ext. Abstract, 2005, p. 380-382.