

M. FRANZINI (\*), M. LEZZERINI (\*)

## LE PIETRE DELL'EDILIZIA MEDIEVALE PISANA E LUCCHESE (TOSCANA OCCIDENTALE). 2 - I CALCARI SELCIFERI DEL MONTE PISANO

**Riassunto** - Le buone caratteristiche fisico-tecniche, le facili condizioni di estrazione e la relativa vicinanza degli affioramenti di calcari selciferi alla città di Pisa hanno consentito l'utilizzazione di questo litotipo per la costruzione della cinta muraria medioevale (XII secolo). Rispetto al più pregiato marmo di S. Giuliano, che si presenta massiccio in affioramento, i calcari selciferi del Monte Pisano, stratificati in banchi di spessore variabile ma per lo più modesto (20/40 cm), permettono di produrre conci semilavorati direttamente all'atto del prelievo.

In questa nota sono descritte le caratteristiche chimiche, mineralogiche e fisico-meccaniche dei calcari selciferi desunte dallo studio di 60 campioni prelevati nelle cave, attualmente non più attive, dalle quali è stato estratto il materiale impiegato a Pisa in epoca medioevale.

**Parole chiave** - Calcare selcifero, materiale da costruzione, mura medioevali, Toscana.

**Abstract** - *The stones of medieval buildings in Pisa and Lucca provinces (western Tuscany). 2 - The selciferous limestone Formation of the Monte Pisano.* Selciferous limestone is the chief material used to build the medieval walls of the Pisa's city (XII century). The source quarries are located near San Giuliano Terme, locality about five kilometers from Pisa.

A description of the selciferous limestone and of its use in Pisa during the medieval age is given. Chemical, mineralogical and some physical-mechanical properties of 60 samples, from five quarries that in the past provided this building material, are reported.

**Key words** - Selciferous limestones, building material, medieval walls, Tuscany.

### INTRODUZIONE

Nell'ambito delle ricerche finalizzate allo studio delle proprietà, caratteristiche e provenienze delle pietre utilizzate nell'edilizia medioevale pisana sono riportati in questo lavoro i dati raccolti sulla formazione dei calcari selciferi del Monte Pisano, appartenenti alla copertura calcareo-silicea dell'unità metamorfica di Santa Maria del Giudice (Rau & Tongiorgi, 1974). Questo litotipo dalle buone caratteristiche tecniche ma di scarso valore estetico è stato utilizzato, a metà del XII secolo, per costruire la cinta muraria difensiva della città (1157-1161) sia come paramento nelle porzioni più basse sia come materiale di riempimento

dell'intercapedine fra le due cortine di bozze. In seguito il calcare selcifero è stato impiegato come informe per murature in pietra: un esempio rilevante è dato dall'Acquedotto medico (1596-1602) nel quale i calcari selciferi sono accompagnati da marmo di S. Giuliano, quarziti del Verrucano, mattoni e Macigno. Questo impiego dei calcari selciferi come materiale di riempimento in strutture murarie edificate con la tecnica della muratura a sacco è relativamente frequente. In tempi recenti infine i calcari selciferi sono stati estratti per la produzione di calce idrauliche e cementi. Attualmente non esistono cave attive. Le caratteristiche, le provenienze e gli impieghi di questo materiale da costruzione sono soltanto parzialmente descritti in letteratura (Franceschi, 1991; Franzini, 1993; Tolaini, 1979).

Scopo di questa nota è fornire una descrizione dei calcari selciferi del Monte Pisano sotto il profilo delle loro caratteristiche chimiche, mineralogiche, fisico-meccaniche e dei loro impieghi in epoca medioevale. Pertanto sono stati integrati e elaborati i dati chimici e mineralogici raccolti nella tesi di laurea di De Fraia (1995), completandoli con determinazioni fisico-meccaniche.

### GEOLOGIA E AFFIORAMENTI

La formazione dei calcari selciferi del Monte Pisano, indicata da Giannini e Nardi (1965) con il termine di «Calcari grigi con selce (cs)», affiora, quasi ininterrottamente, dalle cave a Sud di S. Giuliano Terme, piccolo paese a circa 5 km a NE della città di Pisa, attraverso Caldaccoli, fino al Monte Morighion di Penna, Monte delle Croci e Monte Orma, terminando al margine della pianura di Lucca, presso Meati. Lo spessore massimo della formazione è di circa 200 m nei dintorni di S. Giuliano Terme mentre si riduce notevolmente, per fenomeni di eteropia di facies con le sovrastanti Marne a Posidonomya, procedendo verso Nord. Gli strati sono di colore grigio, grigio-blauastro e talvolta nocciola, il loro spessore medio è di circa 20-30 centimetri, con abbondanti liste e noduli di selce, e sono separati gli uni dagli altri da sottili livelli argillosi o marnosi (Giannini e Nardi, 1965). Rau & Tongiorgi (1974) danno una descrizione piuttosto dettagliata di vari affioramenti di calcare selciferi.

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, 56126 Pisa.

fero presenti nei dintorni di S. Giuliano Terme. Secondo questi Autori nelle cave a SE di S. Giuliano Terme, dove affiora la base della formazione, i calcari selciferi si presentano ben stratificati, con strati di colore grigio chiaro o nocciola, per la presenza di abbondante sostanza argillosa; la selce è prevalentemente concentrata in noduli, irregolarmente allungati, di colore bianco e, solo raramente, si osservano liste continue. Al di sopra di questa facies la formazione assume il suo aspetto caratteristico con stratificazione meno fitta, i calcari appaiono di colore grigio scuro e le selci, in liste di forma più regolare, diventano più abbondanti. Negli affioramenti a NW di S. Giuliano Terme aumenta lo spessore medio degli strati (1-2 m), il colore della roccia è prevalentemente grigio scuro, la selce è presente sia in noduli sia in liste regolari mentre la sostanza argillosa si concentra in livelli (Rau & Tongiorgi, 1974).

#### CAMPIONATURA

I campioni di calcare selcifero studiati o descritti in letteratura provengono da cave, attualmente non più attive, situate in prossimità di S. Giuliano Terme (Fig. 1). Sulla base di un confronto delle caratteristiche macroscopiche (colore, spessore dei conci e potenza degli strati, frequenza di liste e noduli di selce) del materiale in opera e di quello presente in cava, sono state individuate due varietà: calcare grigio (CG) e calcare nocciola (CN). CG e CN indicano pertanto

strati calcarei a liste di selce, differenti per colore, e dei quali è stata campionata la sola parte calcarea. Tenuto conto inoltre delle cubature estratte da ciascuna cava sono stati prelevati nel complesso 60 campioni così suddivisi: 35 campioni provengono dalla base (cave C1 e C2), 10 dal centro (cave C3 e C4) e 9 dal tetto (cava C5) della formazione. Nella cava C1 sono stati inoltre prelevati, per confronto, 4 campioni di interstrati marnosi (IM) e due liste di selce della varietà di calcare grigio (SE). In Tabella 1 è riportato, per ogni cava esaminata, il numero dei campioni prelevati di ciascuna delle 4 varietà distinte in campagna.

#### METODOLOGIE

I componenti chimici maggiori ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ed alcuni elementi in traccia (Zr, Sr e Rb) sono stati determinati in fluorescenza a raggi-X (Franzini *et al.*, 1975; Leoni e Saitta, 1976); i componenti volatili ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e sostanza organica) sono stati globalmente determinati come perdita alla calcinazione (L.O.I.) a  $950^\circ\text{C}$ , su polveri in precedenza essiccate a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . La composizione mineralogica qualitativa dei campioni è stata esaminata in diffrattometria di polveri a raggi-X e mediante osservazioni al microscopio ottico sia di sezioni sottili lucidate (Bertagnini *et al.*, 1983) sia del residuo insolubile, ottenuto per attacco del campione totale con acido cloridrico (0.5 N).

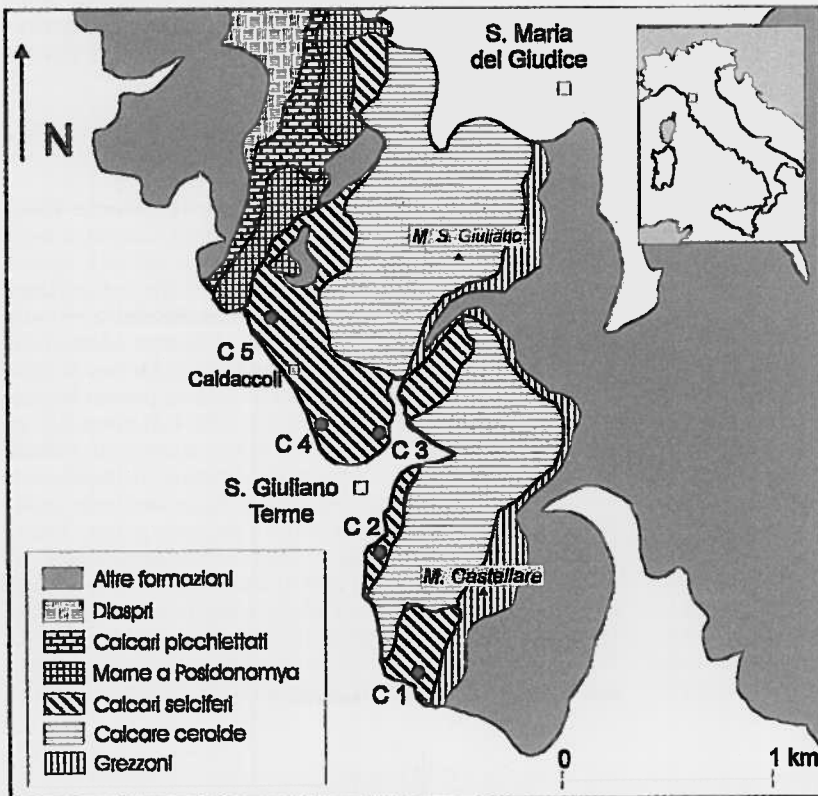


Fig. 1 - Schema geologico semplificato della zona studiata (da Giannini e Nardi, 1965).

Tab. 1 - Cave esaminate e campioni prelevati.

Cava	Località	Varietà	N. campioni
C1	Cava a Sud-Est di S. Giuliano Terme	CG	14
		CN	12
		IM	4
		SE	2
C2	Cava a Sud-Est di S. Giuliano Terme	CG	3
		CN	6
C3	Cava a Nord-Est di S. Giuliano Terme	CG	3
		CN	3
C4	Cava ad Nord-Ovest di S. Giuliano Terme	CG	3
		CN	1
C5	Cava a Nord-Ovest di S. Giuliano Terme	CG	5
		CN	4

La composizione mineralogica quantitativa è stata determinata combinando i dati mineralogici qualitativi con i dati chimici analitici, come proposto da Leoni *et al.* (1989). Per i campioni studiati sono state assunte composizioni chimiche stechiometriche per calcite e albite mentre per l'illite è stata utilizzata la composizione chimica media del minerale, ottenuta in microanalisi mediante un sistema a dispersione di energia EDAX PV 9760/77, collegato ad un microscopio elettronico a scansione Philips XL 30.

Il grado metamorfico è stato stimato attraverso la misura della cristallinità dell'illite ed utilizzando il geotermometro calcite-dolomite (Bicke & Powell, 1977).

La cristallinità dell'illite è stata determinata su campioni orientati della frazione inferiore a 2  $\mu\text{m}$ , misurando la larghezza a metà altezza del riflesso a 10 Å dell'illite (Kübler, 1984; 1990; Kish, 1987). Le misure sono state calibrate rispetto agli standards forniti da Kübler e corrette per lo spessore (Lezzerini *et al.*, 1995). Il contenuto di magnesio nella calcite coesistente con dolomite è stato determinato in diffrattometria a raggi-X, utilizzando come standard interno il riflesso (010) del quarzo (Goldsmith & Graf, 1958).

Le masse volumiche apparenti e le capacità d'assorbimento d'acqua, sono state determinate su provini cubici di circa 3 cm di lato (NORMAL 7/81). Le prove di resistenza meccanica alla compressione ed alla trazione indiretta (prova alla Brasiliana) sono state eseguite su campioni cubici di 5.1 cm di lato (ASTM C170/90).

#### RISULTATI E DISCUSSIONE DEI DATI

##### Caratteristiche chimiche

L'esame delle analisi effettuate non mostra una sostanziale variazione di composizione chimica fra campioni di una stessa varietà prelevati in differenti

posizioni stratigrafiche; si riportano pertanto in Tabella 2 soltanto gli intervalli di variazione, i valori medi e le relative deviazioni standard per l'insieme dei campioni di ogni varietà (i dati relativi ai singoli campioni sono disponibili al sito <http://www.dst.unipi.it>). Nell'ultima colonna della tabella si riporta inoltre l'analisi dell'illite ottenuta come media di 14 determinazioni effettuate in microanalisi, ricalcolata dopo l'aggiunta dell'acqua e avendo espresso il Fe totale come  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

I dati della Tabella 2 mettono in evidenza sistematiche e significative differenze fra le diverse varietà identificate in campagna. Se esaminiamo in sequenza i valori relativi alle varietà CG, CN e IM possiamo notare che i tenori in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  risultano differenti, separati e crescenti, quelli di  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Zr, Rb risultano crescenti, con parziali sovrapposizioni dei campi di variabilità, mentre quelli di CaO e Sr risultano decrescenti. Le selci hanno composizioni chimiche del tutto differenti, con alti tenori di  $\text{SiO}_2$ .

In Tabella 3 sono riportati i coefficienti di correlazione lineare maggiori in valore assoluto di 0.85, per tutte le coppie di elementi; i valori riportati sono stati calcolati su 45 campioni, avendo escluso le due selci. Emergono correlazioni positive tra un primo gruppo di elementi, costituito da L.O.I e CaO e tra un secondo gruppo, composto da  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , Zr e Rb. Il  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  appartiene a quest'ultimo gruppo anche se con una correlazione meno netta di quella riscontrata fra gli altri componenti del gruppo. Lo Sr ha un coefficiente di correlazione + 0.58 con il CaO mentre  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e MnO non mostrano evidenti correlazioni né tra loro né con l'uno o l'altro dei due gruppi individuati.

##### Caratteristiche mineralogiche

L'analisi diffrattometrica qualitativa del campione globale, determinata in diffrattometria a raggi-X, ha messo in evidenza la presenza di calcite come fase

Tab. 2 - Intervalli di variazione, media e deviazione standard dei componenti chimici maggiori (% in peso) e minori (ppm).

Varietà	CG	CN	IM	SE	Illite (% in peso)
N. campioni	19	22	4	2	
L.O.I	38.25 - 42.48 41.43 ± 1.02	34.80 - 40.85 38.26 ± 1.70	24.84 - 30.61 28.13 ± 2.47	5.13 - 7.18 6.16 ± 1.45	4.50
Na <sub>2</sub> O	0.04 - 0.15 0.10 ± 0.03	0.02 - 0.17 0.08 ± 0.04	0.05 - 0.10 0.07 ± 0.02	0.03 - 0.04 0.04 ± 0.01	0.23
MgO	0.45 - 1.19 0.79 ± 0.19	0.74 - 1.61 1.14 ± 0.29	2.52 - 2.99 2.80 ± 0.20	0.30 - 0.39 0.35 ± 0.06	4.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39 - 1.09 0.76 ± 0.17	1.21 - 3.85 2.01 ± 0.75	5.79 - 9.80 7.21 ± 1.78	0.66 - 0.84 0.75 ± 0.16	24.00
SiO <sub>2</sub>	1.78 - 10.32 4.12 ± 1.96	4.73 - 14.08 9.00 ± 2.74	18.54 - 27.65 22.28 ± 3.92	82.23 - 87.03 84.63 ± 3.39	52.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0.01 - 0.08 0.04 ± 0.03	0.01 - 0.08 0.03 ± 0.03	0.08 - 0.10 0.09 ± 0.01	< 0.01 - 0.01 0.01 ± 0.01	—
K <sub>2</sub> O	0.12 - 0.30 0.22 ± 0.05	0.32 - 1.49 0.73 ± 0.34	2.33 - 3.56 2.84 ± 0.53	0.22 - 0.29 0.26 ± 0.05	10.09
CaO	48.55 - 54.00 51.94 ± 1.21	42.66 - 51.17 47.66 ± 2.33	29.19 - 36.91 33.51 ± 3.27	6.42 - 8.77 7.60 ± 1.66	0.81
TiO <sub>2</sub>	0.02 - 0.07 0.04 ± 0.01	0.07 - 0.20 0.11 ± 0.04	0.32 - 0.50 0.39 ± 0.08	0.03 -	0.98
MnO	0.04 - 0.08 0.05 ± 0.01	0.06 0.01	0.03 - 0.04 0.04 ± 0.01	0.01 -	0.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31 - 0.75 0.52 ± 0.14	0.56 - 1.73 0.94 ± 0.29	1.33 - 3.34 2.65 ± 0.91	0.17 - 0.21 0.19 ± 0.03	2.47
Zr	< 1 - 11 3 ± 3	8 - 44 17 ± 9	53 - 96 71 ± 18	11 - 12 12 ± 1	—
Sr	258 - 785 548 ± 131	175 - 621 484 ± 102	253 - 388 296 ± 96	89 - 128 109 ± 28	—
Rb	8 - 19 13 ± 3	16 - 47 27 ± 9	76 - 107 90 ± 13	6 - 8 7 ± 1	—

dominante nelle varietà CG, CN e IM mentre nelle selci è presente come costituente minore, subordinato a quarzo.

Gli altri componenti identificati sono quarzo, albite, K-feldspato, illite, clorite e, solo in alcuni campioni, dolomite. Nel residuo insolubile di alcuni campioni delle varietà CG e CN sono stati riconosciuti otticamente, oltre a questi minerali, rari granuli di tormalina.

Sulla base delle fasi mineralogiche identificate e tenendo presente le correlazioni riscontrate fra i diversi elementi chimici, si è proceduto al calcolo della composizione mineralogica normativa di ciascun campione con le seguenti ipotesi:

a) il K<sub>2</sub>O è interamente contenuto in una illite di

composizione pari a quella riportata nell'ultima colonna di Tabella 2;

b) il CaO residuo e lo Sr sono interamente contenuti nella calcite;

c) il MgO residuo è contenuto in parte nella calcite, secondo un coefficiente di proporzionalità  $k$  con lo Sr, ed in parte in una Mg-clorite. Il tenore di clorite è proporzionale al contenuto di illite, secondo un coefficiente  $k_1$ ;

d) Na<sub>2</sub>O è interamente contenuto nell'albite;

e) la silice residua è interamente contenuta nel quarzo;

f) Zr e Rb sono interamente contenuti nell'illite e/o nella clorite con tenori rispettivamente di 247 e 344 ppm.

Tab. 3 - Coefficienti di correlazione lineare di valore assoluto maggiore di 0.85.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zr	Rb
L.O.I	-.895	-.975	-.983	-.971	.997	-.979	-	-.973	-.976
MgO		.927	-	.952	-.923	.928	.868	.905	.944
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			.935	.994	-.981	.998	-	.991	.992
SiO <sub>2</sub>				.928	-.976	.939	-	.936	.932
K <sub>2</sub> O					-.981	.991	.854	.985	.995
CaO						-.984	-.885	-.976	-.983
TiO <sub>2</sub>							-	.991	.992
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								-	.868
Zr									.996

Il migliore accordo tra i tenori osservati e calcolati di L.O.I, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr e Rb si ottiene per valori di  $k = 0.0011$  e di  $k_1 = 0.1$ . Il procedimento di calcolo utilizzato giustifica oltre il 96% della composizione dei campioni; il residuo non superiore al 3.4% risulta costituito prevalentemente di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella varietà CG e di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> nelle varietà CN e IM.

La differenza tra valori osservati e calcolati, mediata su 45 campioni ed espressa come valore assoluto percentuale dell'osservato, è di 0.39% per L.O.I, di 7.3% per MgO, di 7.1% per Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, di 2.3 ppm per Zr e di 3.2 ppm per Rb. I tenori in TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sono invece mal giustificati dalle composizioni mineralogiche calcolate, ad indicare la presenza di ossidi e

idrossidi di ferro e, probabilmente, di un tenore di TiO<sub>2</sub> non trascurabile nella clorite.

I tenori di Mg nella calcite, espressi in moli, risultano, in media su tutti i campioni, pari a 1.25%, in buon accordo con le determinazioni diffrattometriche a raggi-X; per le varietà CG, CN, IM si hanno rispettivamente i seguenti valori medi: 1.29%, 1.24%, 1.09%.

#### *Le componenti delle rocce studiate*

Le rocce studiate possono dunque essere descritte come un'associazione di calcite, a tenori variabili di Sr e Mg, di illite, clorite, albite, quarzo, ossidi e idrossidi di ferro.

Tab. 4 - Composizione mineralogica calcolata (% in peso).

Varietà	CG	CN	IM	CG + CN + IM
N. campioni	19	22	4	45
Illite	1.19 - 2.97 2.17	3.17 - 14.77 7.25	23.09 - 35.28 28.15	1.19 - 35.28 6.96
Clorite	0.12 - 0.30 0.22	0.32 - 1.48 0.73	2.31 - 3.53 2.82	0.12 - 3.53 0.70
Calcite	86.66 - 96.41 92.71	75.97 - 91.33 85.00	51.62 - 65.58 59.44	51.62 - 96.41 85.98
Magnesite	0.57 - 1.74 1.21	0.39 - 1.38 1.07	0.56 - 0.86 0.65	0.39 - 1.74 1.09
Quarzo	0 - 6.19 0.71	1.60 - 7.98 4.53	5.38 - 7.49 6.25	0 - 7.98 3.07
Albite	0.30 - 1.23 0.79	0.01 - 1.37 0.51	0 - 0.15 0.05	0 - 1.37 0.58
Resto	0.63 - 2.93 2.19	0.09 - 2.14 0.92	1.34 - 3.40 2.65	0.09 - 3.40 1.61

La Tabella 4 riporta le composizioni mineralogiche calcolate (intervallo di variazione e valore medio) per le varietà CG, CN e IM. Nell'ultima colonna sono riportati i valori relativi all'insieme dei 45 campioni studiati.

Complessivamente le rocce esaminate risultano dunque descrivibili come somma, in proporzioni variabili, di una componente carbonatica di precipitazione marina e di una componente terrigena a composizione prevalentemente illitica, con minori tenori di quarzo, ossidi e idrossidi di ferro. A queste componenti principali si associano una sedimentazione marina silicea e minerali diagenetici di neoformazione. La componente silicea marina non è quantificabile dai dati misurati, considerato che i campioni analizzati rappresentano la frazione carbonatica di ogni livello campionato, avendo escluso le selci. Fra i minerali neogenici deve essere considerata l'albite e forse parte della clorite.

### Grado metamorfico

I dati relativi alla cristallinità dell'illite, determinati su 24 campioni, sono compresi fra 0.19 e 0.29 ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ), con un valore medio di  $0.24 \pm 0.03$  ( $^{\circ}\Delta 2\theta$ ). Questo valore, analogo a quello determinato da Carosi *et al.* (1992) su tre campioni prelevati dalla stessa formazione, indica condizioni metamorfiche prossime al limite anchizona/epizona (Kübler 1984, 1990).

I contenuti di  $MgCO_3$ , della calcite, misurati su 4 campioni che presentavano tracce di dolomite all'analisi diffrattometrica a raggi-X, sono compresi tra 1.2 e 2.2 mol%. Gli scarsi contenuti di dolomite nei campioni analizzati non garantiscono il raggiunto equilibrio fra dolomite e calcite. I valori misurati rientrano comunque nell'intervallo (1.2 - 2.6 mol%) osservato da Carosi *et al.* (1992) nel Calcare ceroide dell'Unità di S. Maria del Giudice, formazione in continuità stratigrafica con i calcari selciferi in esame (Rau & Tongiorgi, 1974).

Carosi *et al.* (1992) sulla base dei contenuti massimi di  $MgCO_3$  misurati nel Calcare ceroide, hanno stimato una temperatura di metamorfismo di circa  $380 \pm 30^{\circ}C$ .

### Caratteristiche fisiche e meccaniche

In Tabella 5 sono riportati i valori delle masse volumiche apparenti e delle capacità di assorbimento d'acqua.

Tab. 5 - Masse volumiche ( $\gamma_b$ ) e capacità d'assorbimento (C.I.).

Varietà	CG	CN	IM	SE
N. campioni	25	26	4	2
$\gamma_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.69-2.72 2.71 $\pm$ 0.01	2.68-2.72 2.70 $\pm$ 0.01	2.69-2.73 2.71 $\pm$ 0.02	2.66 2.66 $\pm$ 0.01
C.I. <sub>p</sub> (% in peso)	0.01-0.80 0.15 $\pm$ 0.16	0.03-1.23 0.44 $\pm$ 0.38	0.17-1.68 1.09 $\pm$ 0.68	0.04-0.08 0.06 $\pm$ 0.03

qua determinati su 25 campioni della varietà CG, su 26 campioni della varietà CN, su 4 campioni della varietà IM e su 2 campioni di selce. I campioni delle varietà CG, CN, IM hanno valori medi di massa volumica apparente intorno a 2.71 g/cm<sup>3</sup>, con variazioni fra i singoli campioni da 2.68 a 2.73 g/cm<sup>3</sup>; le selci hanno un valore medio pari a 2.66 g/cm<sup>3</sup>.

I valori della capacità di imbibizione variano da 0.01% a 1.68% in peso, con notevoli sovrapposizioni dei campi di variabilità relativi ai diversi litotipi. I valori medi determinati per ciascuna varietà risultano pari a 0.15% per CG, a 0.44% per CN, a 1.09% per IM, con un valore minimo di 0.06% per le selci.

I valori della capacità di imbibizione hanno correlazione positiva (0.64) con il contenuto percentuale calcolato di illite e sono esprimibili con l'equazione:

$$C.I._p = 0.044 * \text{illite} + 0.081$$

Nella Tabella 6 sono riportati i valori della resistenza meccanica alla compressione e alla trazione indiretta (prova alla Brasiliana), misurati su 10 campioni (varietà CG e CN), prelevati nella cava C1. I dati raccolti indicano che la resistenza meccanica dei calcari selciferi varia da 165 N/mm<sup>2</sup> per la varietà CG a circa 150 N/mm<sup>2</sup> per la varietà CN.

Le resistenze meccaniche alla trazione indiretta ri-

Tab. 6 - Resistenze meccaniche alla compressione ( $\sigma_c$ ) ed alla trazione indiretta ( $\sigma_u$ ).

Varietà	CG	CN
N. campioni	6	4
$\sigma_c$ (N/mm <sup>2</sup> )	88.7-192.6 164.9 $\pm$ 39.7	122.8-159.6 148.4 $\pm$ 17.2
$\sigma_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	6.9-18.8 15.3 $\pm$ 4.4	13.3-15.1 14.5 $\pm$ 0.8

sultano, infine, di un ordine di grandezza inferiori alle corrispondenti resistenze meccaniche alla compressione.

## IL CALCARE SELCIFERO NELL'EDILIZIA PISANA

L'impiego di calcare selcifero, nell'edilizia medievale pisana, è limitato quasi esclusivamente alle mura difensive della città. Queste presentano una tipica struttura di muratura a sacco, realizzata con due paramenti in bozze più o meno squadrate ed un riempimento a malta di calce con inerte informe.

Secondo Tolaini (1979) le mura sono state costruite in più fasi sia in pianta che in alzato. Nel periodo compreso fra il 1157 ed il 1161 sarebbe stata realizzata, su quasi l'intero perimetro, la parte bassa delle mura per un'altezza di circa 6 metri. In questa porzione i paramenti sono realizzati in bozze semilavate di calcare selcifero, di spessore variabile da 15 a 35 cm, con presenza di rarissime bozze di marmo di S. Giuliano. Le varietà impiegate corrispondono sia ai calcari grigi (varietà CG) che a quelli nocciola (varietà CN); le liste e noduli di selce sono sempre scarsi. Lo stato di conservazione del materiale è buono. Si osservano soltanto dissoluzioni da acqua piovana, depositi travertinosi superficiali da percolazione di acque, depositi polverulenti scuri, rare macchie rosse da alterazione di pirite.

Il volume complessivo di calcare selcifero impiegato nella costruzione delle mura medievali pisane si stima intorno ai 15.000 metri cubi. La cava di provenienza non è definibile con assoluta certezza a causa della sostanziale uniformità di caratteri fra gli affioramenti ad ovest ed a sud-est del paese di S. Giuliano Terme. Franzini (1993) ha formulato l'ipotesi che il materiale impiegato nella costruzione delle mura sia stato estratto da un affioramento, oggi non più esistente, corrispondente alla grande cava di marmo a sud-est di S. Giuliano Terme. Il calcare selcifero sarebbe quindi una specie di sottoprodotto resosi disponibile a seguito dei lavori necessari per attivare l'estrazione del marmo e questo, unito allo scarso valore estetico del materiale, ne spiegherebbe l'uso limitato ad una sola struttura e per un periodo molto limitato.

Una descrizione di tutti i litotipi e della loro distribuzione nelle mura medioevali di Pisa è data in Franceschi (1991).

Il calcare selcifero compare inoltre (Franzini, 1993), come elemento sporadico, in alcune murature irregolari di materiali misti quali l'abside di S. Cristina (associato a Panchina e mattoni) e la parte bassa del muro Sud di S. Paolo a Ripa d'Arno (associato a quarziti, brecce, scisti viola, Panchina). Infine sporadici elementi di calcare selcifero sono stati osservati in carote della muratura della Torre di Pisa.

## CONCLUSIONI

I calcari selciferi del Monte Pisano, appartenenti alla copertura calcareo silicea dell'unità metamorfica di Santa Maria del Giudice, sono stati impiegati nell'edilizia medioevale pisana per un limitato periodo nella seconda metà del XII secolo e, quasi esclusivamente, nelle mura difensive della città. Il materia-

le impiegato proviene con buona probabilità da un affioramento situato a SE del paese di S. Giuliano Terme.

La formazione è costituita da bancate calcaree, più o meno pure, con liste e noduli di selce e da intercalazioni argillose o marnose, di modesto spessore. La composizione complessiva dei campioni, privati delle liste di selce, è interpretabile come la somma di una componente carbonatica (in quantità compresa fra il 50% ed il 96%) e di una componente terrigena. La componente carbonatica è costituita da carbonato di Ca (con tenori in Mg intorno a 1.5% in moli); la componente terrigena, uniforme su tutta la formazione, è costituita di illite e clorite; il quarzo è presente in tenori variabili da 0% a 8% ed è prevalentemente di origine terrigena.

Le misure della cristallinità dell'illite indicano che la formazione è stata interessata da un metamorfismo di bassa epizona, con temperature di poco inferiori ai 400°C.

I coefficienti di assorbimento d'acqua (C.I.) sono bassi ed abbastanza variabili anche fra campioni di una stessa varietà. I valori medi (0.15% per la varietà CG, 0.44 per la varietà CN, 1.09% per la varietà IM) dipendono dal tenore complessivo in illite.

La resistenza meccanica alla compressione è dell'ordine dei 150-160 N/mm<sup>2</sup>. La resistenza all'alterazione è ottima.

## RINGRAZIAMENTI

La ricerca è stata finanziata da CNR - Progetto finalizzato Beni Culturali.

## BIBLIOGRAFIA

- A.A. V.V., 1981. Assorbimento d'acqua per immersione totale - Capacità di imbibizione. Documento NORMAL 7/81, ICR-CNR, Roma.
- ASTM C170/90. Compressive strength. American Society For Testing and Materials, USA.
- Bertagnini A., Franzini M., Gratzu C. & Spampinato M., 1983. Sezioni lucide sottili o ultrasottili per lo studio al microscopio ottico delle rocce carbonatiche. *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Ser. A*, 90: 9-13.
- Bicke, M.J. & Powell, R., 1977. Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates. *Contr. Miner. Petrol.*, 59: 281-292.
- Carosi R., Leoni L., Tamponi M., 1992. Temperature di metamorfismo e «cristallinità» dell'illite nell'Unità di S. Maria del Giudice (Monti Pisani, Appennino Settentrionale). *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Ser. A*, 99: 161-173.
- De Fraia, D., 1995. Proprietà del calcare selcifero dei Monti Pisani e suo impiego nell'edilizia medioevale pisana. Università di Pisa, tesi di laurea inedita, 85 pp.
- Franceschi E., 1991. Le pietre dei Monti Pisani ed il loro impiego nell'arte medioevale pisana. Università di Pisa, tesi di laurea inedita, 101 pp.
- Kisch H.J., 1987. Correlation between indicators of very low-grade metamorphism. In: *Low-Temperature Metamorphism*. M. Frey, Ed., Blackie, Glasgow: 227-300.
- Kübler B., 1984. Les indicateurs des transformations physiques et chimiques dans la diagenèse, température et calorimétrie. In: *Thermométrie et barométrie géologiques*, M. Lagache Ed., 2: 486-596.
- Kübler B., 1990. «Cristallinité» de l'illite et mixed-layers: brève

- révision. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 70: 89-93.
- Franzini M., Leoni, L. & Saitta, M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol., 31: 365-378.
- Franzini M., 1993. Le pietre toscane nella edilizia medioevale della città di Pisa. Mem. Soc. geol. ital., 49: 233-244.
- Giannini, E. & Nardi, R., 1965. Geologia della zona nord-occidentale del Monte Pisano e dei Monti d'Oltre Serchio (Prov. di Pisa e Lucca). Boll. Soc. geol. ital., 84: 198-270.
- Goldsmith, J.R. & Graf, D.L., 1958. Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. Amer. Mineral., 43: 85-101.
- Leoni L., Saitta M., 1976. X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol., 32 (2): 497-510.
- Leoni L., Saitta M., Sartori F., 1989. Analisi mineralogica quantitativa di rocce e di sedimenti pelitici mediante combinazione di dati diffrattometrici e dati chimici. Rend. Soc. ital. Mineral. Petrol., 43 (3): 743-756.
- Lezzerini M, Sartori F., Tamponi M., 1995. Effect of amount of material used on sedimentation slides in the control of illite «crystallinity» measurements. Europ. J. Mineral., 7: 819-823.
- Rau, A. & Tongiorgi, M., 1974. Geologia dei Monti Pisani a Sud-Est della Valle del Guappero. Mem. Soc. geol. ital., 13: 227-408.
- Tolaini E., 1979. Forma Pisarum. 380 pp., Ed. Nistri-Lischi, Pisa.

(ms. pres. il 20 luglio 1997; ult. bozze l'11 settembre 1998)