

Caratterizzazione di bronzi antichi

Luca Tortora (UniRoma3, INFN), Gabriella Di Carlo (CNR-IMN), Gabriel Ingo (CNR-IMN)

La tecnica della doratura ad amalgama è stata largamente impiegata nel mondo antico fino ai secoli passati più recenti come principale metodo di applicazione di uno strato dorato sulla superficie di oggetti realizzati in metalli differenti, meno nobili, in particolare le leghe di rame. Il metodo consiste nell'applicare l'amalgama sulla superficie dell'oggetto da analizzare e riscaldare questo tra 250-350 °C per evaporare il mercurio.[2,3,4,5] Questo processo comporta intrinsecamente le cause del tipico processo di corrosione di questi manufatti: l'evaporazione del mercurio produce infatti la formazione di nano-canali nello strato di oro (metallo nobile) che consentono la migrazione all'interno del manufatto (a contatto con il metallo non nobile) di specie corrosive ambientali e l'attivarsi di aree galvaniche con conseguenti fenomeni complessi di corrosione, come la venuta in superficie di elementi presenti all'interno del substrato, di prodotti di alterazione con volume molare maggiore di quello dei metalli originari, la formazione di noduli cristallini e, nei casi più severi, di patine stratificate e dal profilo deformato rispetto alla superficie originaria.[6] Il principale fenomeno da monitorare è tuttavia il cosiddetto "cancro del bronzo", una corrosione ciclica distruttiva attivata dall'idrolisi e ossidazione di un prodotto di alterazione primario del rame, il cloruro rameoso (nantokite, CuCl). I principali prodotti che testimoniano il cancro del bronzo sono i polimorfi del gruppo dell'atacamite ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), i quali possono per altro dar luogo a fenomeni di rottura e frammentazione della doratura conseguenti alla cristallizzazione di questi composti dal volume molare molto maggiore rispetto a quello del rame nella



lega non alterata. Il caso di studio dato dalle due fibbie di rame dorato ritrovate nel fiume Tevere a Roma e datate al 16°-17° secolo è una importante occasione per approfondire la conoscenza dei fenomeni di corrosione di questa particolare classe di manufatti e contribuire all'ottimizzazione delle procedure di restauro da attivare. È

importante sottolineare come solo pochi lavori negli ultimi anni si sono concentrati sul degrado di questo tipo di manufatti [7-11] e sullo studio del cancro del bronzo con tecniche innovative.[1,12-14]

Verranno impiegate diverse tecniche per la descrizione completa dei fenomeni di corrosione. In particolare, dopo il campionamento di piccole porzioni, l'analisi di microscopia ottica e metallografica,

nonché SEM-EDS, sulle sezioni potrà rivelare la composizione e lo stato di conservazione dopo la corrosione di tutti le parti strutturali del manufatto (patina esterna, doratura, strato di corrosione interna, core metallico), confermare tramite eventuale presenza di mercurio residuale la tecnica impiegata, stabilire lo spessore dello strato di oro depositato, verificare la presenza di un substrato intatto (metallo o lega inalterata) e le sue caratteristiche (composizione chimica, eventuali segregazioni di componenti poco o non del tutto miscibili, impurezze). Le tecniche XPS e XRD verranno impiegate per assegnare le evidenze elementali a specifiche classi di composti e caratterizzare in maniera precisa la chimica dei processi intervenuti, soprattutto sulla superficie del manufatto. Similmente, si proverà ad applicare l'analisi ToF-SIMS per cercare di dare informazioni precise sulla composizione chimica puntuale sfruttando l'alta sensibilità della tecnica e l'alta risoluzione spaziale (sia orizzontale che in profondità). Di particolare interesse sarà individuare o escludere la presenza di specie chimiche clorurate come nantokite e atacamite e la loro distribuzione negli strati di corrosione, per i motivi sopra esposti. Nel caso specifico della tecnica ToF-SIMS sarà anche possibile studiare nel dettaglio gli eventuali percorsi di penetrazione degli agenti corrosivi ambientali (provenienti dal suolo di interrimento e dalle acque circolanti).

Bibliografia

- [1] Ingo G.M., Guida G., Angelini E., Di Carlo G., Mezzi A., Padeletti G., Ancient mercury-based plating methods: combined use of surface analytical techniques for the study of manufacturing process and degradation phenomena, *Acc Chem Res* 46(2013) 2365–2375.
- [2] Anheuser K., The Practice and Characterization of Historic Fire Gilding Techniques, *JOM* 49(1997) 58–62.
- [3] Anheuser K., Cold and Hot Mercury Gilding of Metalwork in Antiquity, *Bull Met Mus* 26(1996) 48–52.
- [4] Anheuser K., Amalgam Tinning of Chinese Bronze Antiquities, *Archaeometry* 42(2000) 189–200.
- [5] Oddy W.A., Gilding: An Outline of the Technological History of the Plating of Gold on to Silver or Copper in the Old World, *Endeavour* 15(1990) 29–33.
- [6] Scott D.A., Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities, *Studies in Conservation* 30(1985) 49-57.

- [7] Ynsa M.D., Cham'On J., Guti'Errez P.C., Gomez-Morilla I., Enguita O., Pardo A.I., Arroyo M., Barrio J., Ferretti M., Climent-Font A., Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with SEM images, *Appl Phys A* 92(2008) 235–241
- [8] Figueiredo E., Silva R.J.C., Araújo M.F., Senna-Martinez J.C., Identification of ancient gilding technology and Late Bronze Age metallurgy by EDXRF, Micro-EDXRF, SEM-EDS and metallographic techniques, *Microchim Acta* 168(2010) 283–291.
- [9] Corregidor V., Alves L.C., Barradas N.P., Reis M.A., Marques M.T., Ribeiro J.A., Characterization of mercury gilding art objects by external proton beam, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 269(2011) 3049–3053.
- [10] Guerra M.F., Tissot I., The role of nuclear microprobes in the study of technology, provenance and corrosion of cultural heritage: the case of gold and silver items, *Nucl Instrum Meth Phys Res B* 306(2013) 227–231.
- [11] Lopes F., Melquiades F.L., Appoloni C.R., Cesareo R., Rizzutto M., Silva T.F., Thickness determination of gold layer on pre-Columbian objects and a gilding frame, combining pXRF and PLS regression, *X-Ray Spectrom* 45(2016) 344–351.
- [12] Scott D.A., Dodd L.S., Examination, conservation and analysis of a gilded Egyptian bronze Osiris, *J Cult Heritage* 3 (2002) 333–345.
- [13] Salomon J., Dran J.-C., Guillou T., Moignard B., Pichon L., Walter P., Mathis F., Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination, *Appl Phys A* 92(2008) 43–50.
- [14] Leea H. , Chob N. , Leec J., Study on surface properties of gilt-bronze artifacts, after Nd:YAG laser cleaning, *Appl Surf Sci* 284(2013) 235–241.