

Roma, 5/07/2019

## Report SAL3-WP5-Task 5.2 – ADAMO-DTC Lazio

### Studio dei processi di degrado di manufatti antichi in rame dorato

WP5-Task 5.2 *“Sviluppo e validazione di materiali e metodi per la conservazione di bronzi antichi”*

L. Tortora (RM3), G.M. Ingo, G. Di Carlo (CNR)

#### Introduzione

Nell'ambito del Task 5.2 del progetto ADAMO, il Laboratorio Analisi Superfici, INFN Roma TRE, in concomitanza con la sezione del CNR, ha investigato con un approccio multitecnica i fenomeni di degrado dei bronzi antichi, in modo da definire successivamente un adeguato materiale per la sua protezione.

Il caso di studio dato da una fibbia di rame dorato ritrovate nel fiume Tevere a Roma e datata al 16°-17° secolo (Figura 1a) ha costituito 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 e nonché allo studio del cancro del bronzo con tecniche innovative.

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. Questo processo comporta intrinsecamente le cause del tipico processo di corrosione di questi manufatti: l'evaporazione del mercurio produce infatti la formazione di nanocanali 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. 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, causa del cosiddetto "cancro del bronzo".

#### Materiali e tecniche di indagine utilizzate

La fibbia in analisi ha subito un intervento di pulizia preliminare in acqua distillata ed etanolo per rimuovere impurità organiche macroscopiche e assicurare la disidratazione del manufatto metallico.

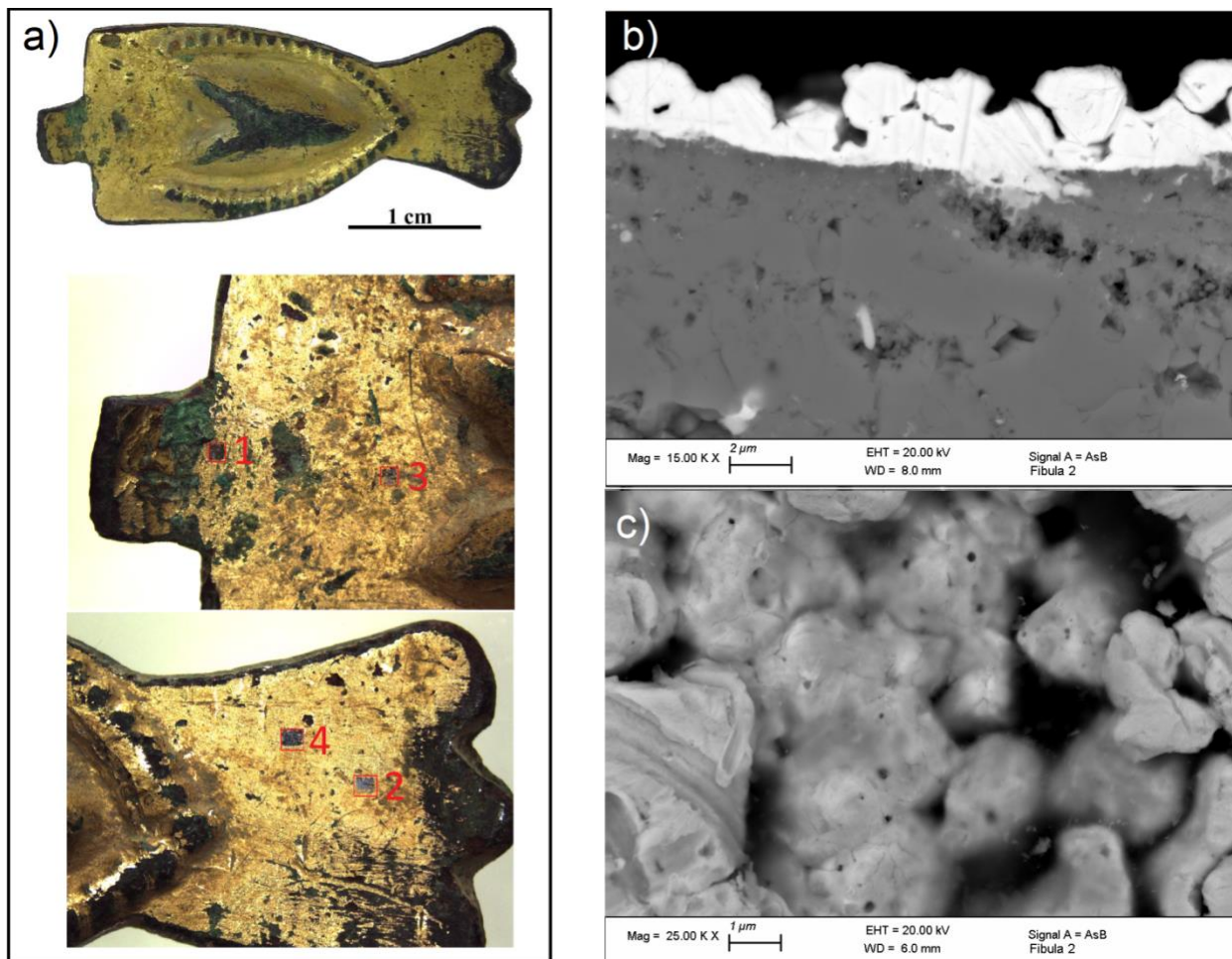
La fibbia è stata quindi campionata prendendo piccoli frammenti rappresentativi sia dei prodotti di corrosione stratificati (patina) che del substrato metallico sottostante.

Sono state impiegate diverse tecniche per la descrizione completa dei fenomeni di corrosione. Una parte delle analisi è stata effettuata sulla superficie dell'oggetto mentre le restanti sono state condotte sui campioni prelevati. In particolare, le analisi di microscopia ottica e metallografica, nonché SEM-EDS, sono state condotte sulle sezioni per rivelare la struttura, la composizione e lo stato di conservazione di tutte le parti del manufatto dopo la corrosione (patina esterna, doratura, strato di corrosione interna, core metallico). La spettrometria di massa a ioni secondari (ToF-SIMS) è stata impiegata direttamente sulla superficie del manufatto per caratterizzare in maniera precisa la chimica dei processi intervenuti e assegnare le evidenze elementali ottenute al SEM-EDS a specifiche classi di composti, in particolare in riferimento agli strati più superficiali. L'alta sensibilità e risoluzione spaziale (sia orizzontale che in profondità) del ToF-SIMS hanno consentito di ottenere informazioni stratigrafiche, accurate e spazialmente localizzate. In Figura 1a sono indicati i 4 punti analizzati. Sono riportati nel dettaglio i depth profiles e i render tridimensionali per tutte le principali specie chimiche rivelate relativamente al punto 2. Il volume analizzato è di  $100 \times 100 \times 8 \mu\text{m}^3$ . La profondità rispetto alla superficie raggiunta dallo sputtering beam del ToF-SIMS è stata misurata per mezzo di un profilometro a stilo.

## Risultati

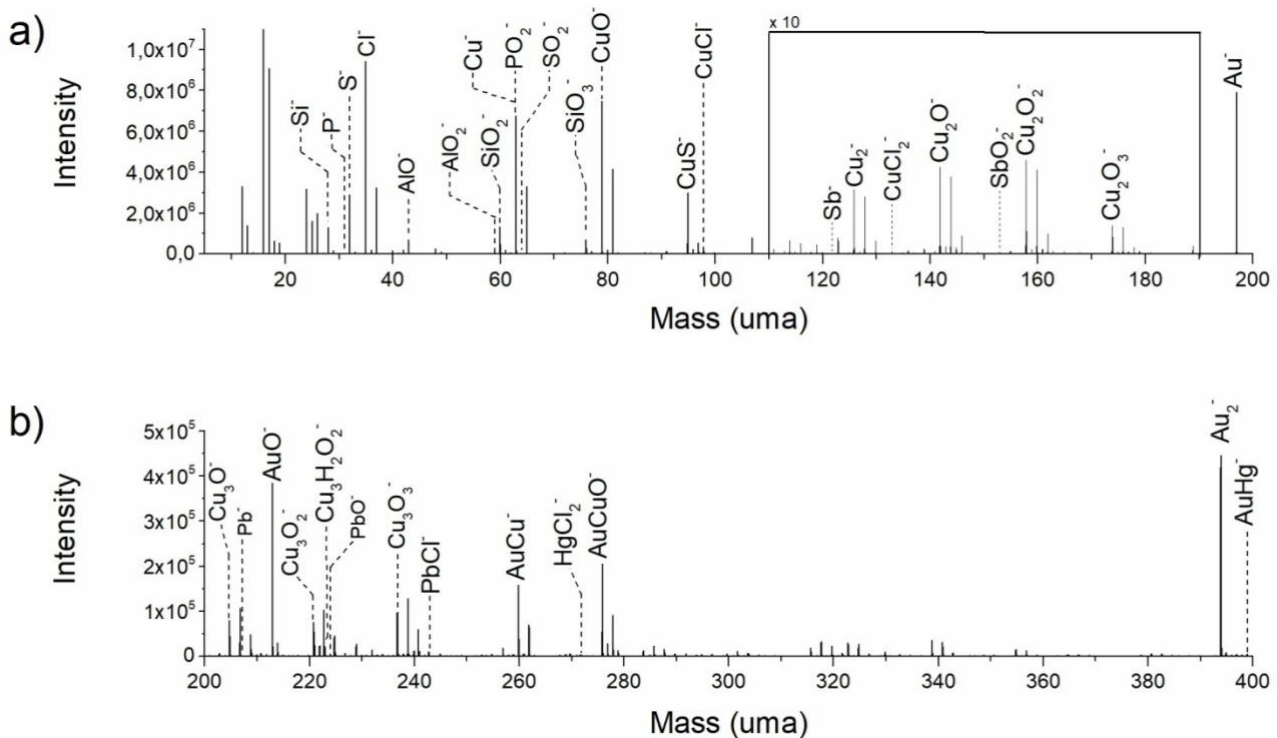
Le sezioni stratigrafiche analizzate al SEM-EDS hanno mostrato la presenza di un ampio strato di corrosione del substrato al di sotto della doratura. Nello strato di corrosione si distinguono i bordi dei grani, evidenziando così la natura cristallina di questo strato prodotto della reazione-ricristallizzazione del substrato di rame più interno. Le Figure 1b-c consentono di individuare lo spessore dello strato di oro (variabile tra i 2-4  $\mu\text{m}$ ) e di riconoscere la presenza dei nanocanali di evaporazione del mercurio ( $\varnothing \sim 20 \text{ nm}$ ). L'analisi elementale ha confermato la presenza di mercurio in corrispondenza dello strato di oro, della massiccia presenza di ossidi di rame nello strato di corrosione, di piombo in corrispondenza delle segregazioni bianche disperse sia nella matrice che nello strato di corrosione.





**Figura 1.** (a) Visione d'insieme della fibbia e delle quattro aree analizzate; (b) immagine FE-SEM a elettroni retrodiffusi della sezione di un campione estratto dalla fibbia; (c) immagine FE-SEM a elettroni secondari dei grani di oro che costituiscono lo strato dorato.





**Figura 2.** Spettro ToF-SIMS del volume analizzato a polarità negativa: (a) range di massa da  $m/z$  5 a  $m/z$  150; (b) range di massa da  $m/z$  150 a  $m/z$  300.

In Figura 2 è riportato uno spettro di massa rappresentativo delle zone analizzate. Si osservano in maniera particolare i segnali dell'oro ( $Au^-$ ), degli ossidi di rame ( $CuO^-$ ,  $Cu_2O^-$ ,  $Cu_2O_2^-$ ,  $Cu_2O_3^-$ ,  $Cu_3O^-$ ,  $Cu_3O_2^-$ ,  $Cu_3O_3^-$ ). Altri segnali intensi sono legati a:  $S^-$ ,  $CuS^-$  e  $Cl^-$ . In misura minore si osservano due gruppi di specie chimiche: quelle legate a elementi chimici costituenti il manufatto ( $Pb^-$ ,  $PbO^-$ ,  $PbCl^-$ ) e quelle legate alla presenza di contaminanti esterni ( $Si^-$ ,  $AlO^-$ ,  $AlO_2^-$ ,  $SiO_2^-$ ,  $SiO_3^-$ ). Con intensità ancora inferiori, sono stati riconosciuti anche:  $PO_2^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $CuCl^-$ ,  $CuCl_2^-$ ,  $SbO_2^-$ ,  $Cu_3H_2O_2^-$ ,  $HgCl_2^-$ ,  $AuHg^-$ . La formazione di ossidi, cloruri e solfuri, nonché di altri composti e minerali, al di sotto dello strato di oro è permessa dalla presenza di numerose fratture e difetti superficiali tra i grani, nonché dalla presenza dei nanocanali indotti dall'evaporazione del mercurio che costituiscono vie di penetrazione delle specie esterne al manufatto (provenienti dal suolo di interrimento e dalle acque circolanti). Degna di particolare attenzione è la presenza del segnale relativo a  $Cu_3H_2O_2^-$ , in quanto la copresenza di questo ione con  $CuCl_2^-$  costituisce un indicatore della formazione di atacamite ( $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ), il principale prodotto di degrado del processo ciclico di corrosione noto come "cancro del bronzo".

La distribuzione spaziale accurata delle specie riconosciute è mostrata dai profili in Figure 3-4 e dai render in Figura 5. Dal confronto delle curve (conteggi vs sputtering time) sono state riconosciute alcune features temporali comuni ( $t_0, t_1, t_2, t_3$ ) che hanno permesso di orientare l'interpretazione dei risultati.

Per quanto riguarda la distribuzione dell'oro, esso è presente in quasi tutto il volume analizzato, mostrando che l'analisi effettuata riguarda solo i primissimi livelli dalla superficie del manufatto. È inoltre possibile notare la presenza di alcuni composti che emergono tra i grani di oro, costituiti per



lo più da atacamite ( $\text{Cu}_3\text{H}_2\text{O}_2^-$ ), solfati ( $\text{SO}_2^-$ ) e cloruro di mercurio ( $\text{HgCl}_2^-$ ). La distribuzione spaziale dei punti che originano i segnali dell'oro (insieme a quelli di  $\text{AuHg}^-$ ,  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{CuO}^-$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CuCl}^-$ ,  $\text{CuS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) delimita un canale centrale (frattura del substrato e della copertura d'oro) che mette ampiamente in connessione l'esterno del manufatto con l'interno.

La forma dei profili relativi agli ossidi di rame è bene in linea con l'evoluzione naturale della patina di cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), che si forma originariamente lungo micro-difetti presenti sulla copertura d'oro. Questo tipo di corrosione ha permesso un buon mantenimento dell'adesione dello strato dorato, al substrato corrosivo, anche se con numerosi piccoli fenomeni locali di cracking dovuti all'emersione di altri prodotti di corrosione del substrato.

Come è possibile osservare dalla sovrapposizione spaziale dei segnali e dal continuo trend di crescita delle intensità di  $\text{Cu}^-$  e  $\text{CuCl}^-$ , il rame e il cloro risultano sempre strettamente legati tra loro in ogni porzione del volume analizzato. La penetrazione del cloro all'interno del manufatto ha potuto sfruttare diverse modalità di accesso: oltre alla presenza dei nanocanali e della frattura centrale, ha giocato un ruolo importante la presenza dello strato di corrosione di cuprite (Lucey, 1972) che agisce come una membrana elettrolitica che trasporta anioni come appunto  $\text{Cl}^-$  o radicali  $\text{O}^-$  all'interno e ioni rameosi all'esterno. In ogni caso la concentrazione di cloruri di rame verso il lume del canale centrale è bene in accordo con l'incremento relativo di volume molare di tali composti rispetto al rame puro (da 3.36 a 3.99 volte).

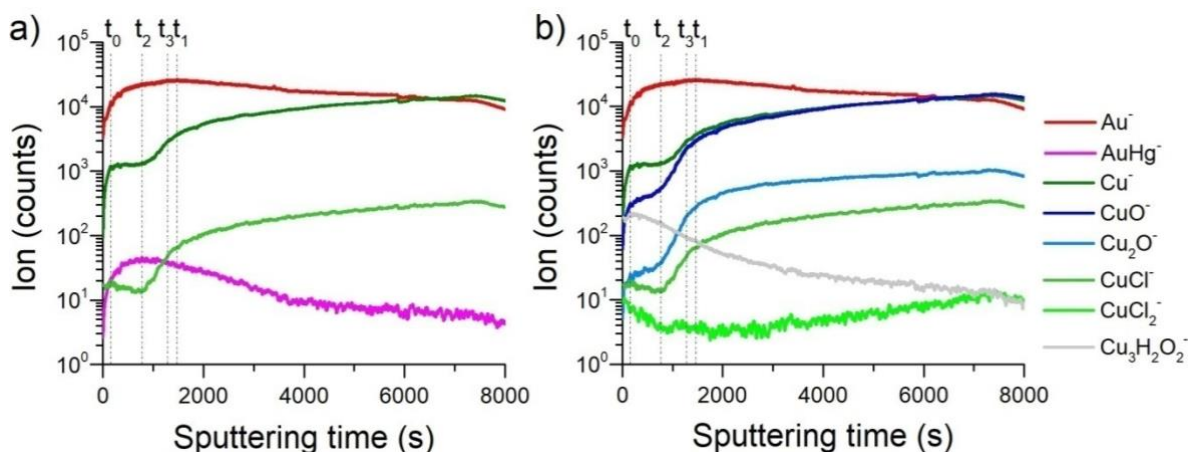
La distribuzione 3D dei segnali di cloruro di mercurio ( $\text{HgCl}_2^-$ ), ossido e cloruro di piombo ( $\text{PbO}^-$  e  $\text{PbCl}^-$ ), ossido di antimonio ( $\text{SbO}_2^-$ ) e solfati ( $\text{SO}_2^-$ ) segue invece i prodotti di solubilità tipici di queste specie. A differenza del mercurio in amalgama con l'oro (che risulta localizzato per lo più nei livelli più superficiali dello strato di oro), il cloruro di mercurio ha una più ampia distribuzione avendo una grande solubilità in acqua (74 g/L a 20°C) e ha potuto muoversi e occupare la regione centrale vuota. La presenza di alcuni addensamenti di segnali di  $\text{PbO}^-$  e  $\text{PbCl}^-$  è da mettersi in relazione con le segregazioni di piombo originariamente presenti nel manufatto. Le dimensioni rilevabili dai 3D render nel volume considerato ( $1 \div 4 \mu\text{m}$ ) sono pienamente comparabili con quelle medie trovate nelle immagini SEM su sezioni di campioni (Figura 1b). La presenza di un numero limitato di punti diffusi che origina segnali rispetto a quello presente negli addensamenti è bene in accordo con la bassa solubilità di questi composti di piombo (0.017 g/L e 10.8 g/L a 20°C, rispettivamente per  $\text{PbO}$  e  $\text{PbCl}_2$ ). Si è potuta riconoscere una certa evidenza del fatto che, durante la formazione della cuprite, le segregazioni di piombo originariamente presenti nel substrato di rame siano state "espulse" verso lo strato di doratura. I segnali di  $\text{SbO}_2^-$  sono originati in corrispondenza dei punti relativi ai soli principali addensamenti dei composti di piombo, essendo l'antimonio una sua impurezza a solubilità nettamente minore (333  $\mu\text{g/L}$  a 20.8°C). Concordemente a questo si può osservare che gli ossidi di antimonio non hanno riempito la frattura centrale, diversamente invece dai composti di piombo che pur in bassa concentrazione vi si sono riversati.

Gli ioni  $\text{SO}_2^-$  sono invece concentrati negli strati più esterni del volume analizzato. Considerando il trattamento di pulizia della fibbia analizzata, i valori tipici di solubilità dei solfati di rame e il basso quantitativo trovato per lo più nei primi livelli superficiali, la distribuzione osservata è probabilmente relativa a quella di una ricristallizzazione secondaria dei solfati formati all'interno del manufatto. Al contrario, la curva relativa agli ioni  $\text{CuS}^-$  indica la presenza di una concentrazione crescente di solfuri al di sotto della superficie dorata insieme agli ossidi e cloruri di rame. Tale presenza di solfuri può essere giustificata dall'azione di batteri solfo-riduttori (Pope, 1968; Schweitzer, 1994; Bastidas,

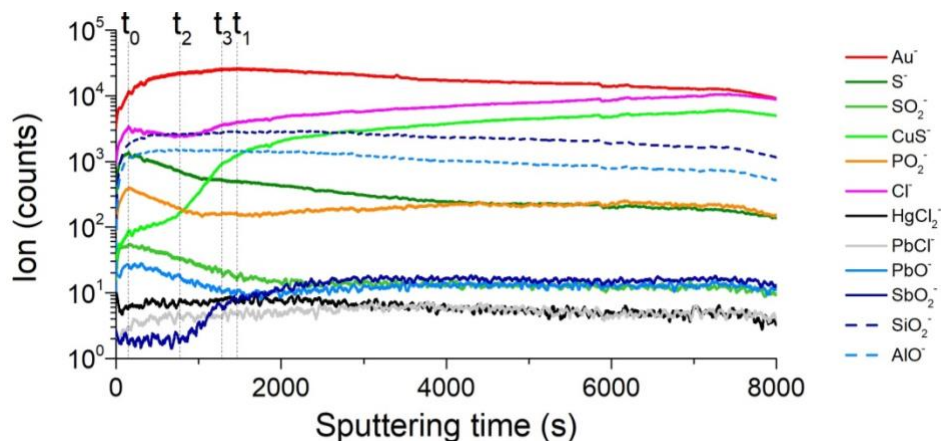


2008) che proliferano in condizioni anaerobiche, simili a quelle presenti in condizioni di seppellimento sul fondo del fiume Tevere.

La forte coerenza spaziale delle distribuzioni di  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  e  $\text{AlO}^-$  e la loro corrispondenza con la frattura mostra come questa si sia riempita di materiale organico/biologico e di minerali argillosi (silico-aluminati) durante il periodo di seppellimento.

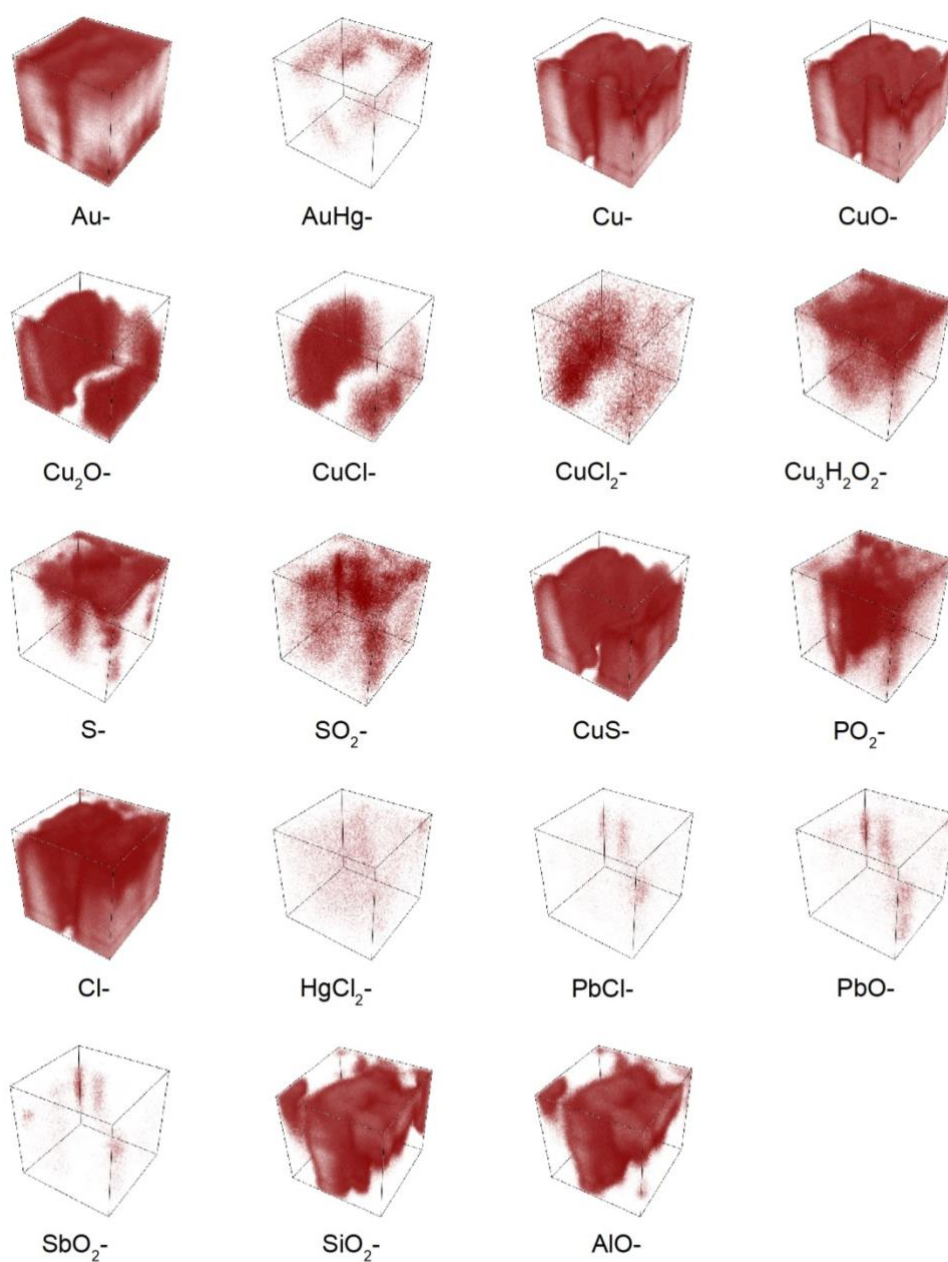


**Figura 3.** Depth profile delle principali specie chimiche individuate.



**Figura 4.** Depth profile delle specie chimiche minori.





**Figura 5.** Render tridimensionali delle specie chimiche individuate nel volume analizzato.

**Sviluppi futuri su materiali e metodi per la protezione di bronzi**



Istituto Nazionale  
di Fisica Nucleare  
C.F. 84001850589

Laboratorio Analisi Superfici Sez. di Roma Tre  
via della Vasca Navale, 84 - 00146 Roma  
Tel. 06 57337261 - Fax 06 57337059

La descrizione avanzata dello stato conservativo del manufatto costituisce una importante base informativa di riferimento per operazioni di restauro e conservazione da intraprendersi sull'oggetto analizzato e su futuri oggetti della stessa classe.

I risultati ottenuti sono in corso di sottomissione, con titolo provvisorio "Exploring in depth degradation phenomena of ancient gilded objects" per pubblicazione sulla rivista scientifica "Frontiers in Chemistry-Nanoscience" *Frontiers Media* all'interno dello special issue "Nanoscience and Nanomaterials for the Knowledge and Conservation of Cultural Heritage".

Attualmente sono in corso di studio presso il CNR alcuni rivestimenti in chitosano che sembrerebbero essere in grado di ritardare i fenomeni di degrado sui bronzi.

I risultati preliminari verranno presentati nel prossimo report.

*Luca Tortora Ph.D.  
Dipartimento di Scienze  
Università Roma Tre  
Via della Vasca Navale 84  
00146 Roma  
tel. lab Secondary Ion Mass Spectrometry +39 06 57337385  
tel. ufficio +39 06 57337261*

*Responsabile del Laboratorio Analisi Superfici INFN Roma Tre  
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN)  
Sec. Roma Tre  
Via della Vasca Navale 84  
00146 Rome*

