

SUL RESTAURO ELETTROCHIMICO DI OGGETTI O FRAMMENTI METALLICI DI VALORE ARCHEOLOGICO

È di grande importanza in campo archeologico il poter togliere gli strati di ossidi e di sali, che incrostano oggetti o frammenti di valore, in modo da mettere in luce la superficie originale senza alterarla.

Pertanto, con il presupposto di rispettare, per quanto è possibile, l'oggetto da restaurare, abbiamo eseguito delle ricerche allo scopo di mettere a punto un metodo di pulitura elettrochimica, adatto per oggetti metallici od in lega.

Sono stati esaminati vari frammenti sia greci che etruschi in argento o in bronzo.

Si è riscontrato nella maggior parte dei casi, che le alterazioni (quando siano cospicue e non limitate ad una più o meno profonda patina superficiale), risultano formate da più strati.

Lo strato più vicino all'oggetto è costituito in genere da ossidi e carbonati idrati, derivanti da reazioni fra il metallo (o la lega) e l'acqua e le sostanze umiche del terreno; tale primo strato risulta coperto da altre incrostazioni saline, anch'esse probabilmente dovute a reazioni chimiche ed elettrochimiche e conseguenti precipitazioni, nelle quali sono presenti elementi alcalino terrosi, ferro, silice, ecc., provenienti dal terreno.

Si è dapprima sperimentato il metodo di pulitura elettrolitica in soluzione alcalina, ma si è notato che in tale ambiente la solubilizzazione e la riduzione dei sali costituenti le incrostazioni porta sovente ad uno sgretolamento del frammento, particolarmente quando si tratti di frammenti così fortemente corrosi da essere praticamente costituiti da un insieme di sali con al centro una esilissima lamina del metallo, presentante anch'essa larghe soluzioni di continuità.

È stato preso in considerazione allora un metodo assai più blando. Si tratta di porre il pezzo in esame, come catodo, in acqua

distillata e di effettuare l'elettrolisi della soluzione formatasi in seguito al passaggio in soluzione di una piccola quantità delle incrostazioni saline. L'elettrolisi va interrotta dopo che il sale più solubile ha avuto modo di passare per gran parte in soluzione (aumentandone la conducibilità) e il catione metallico di ridursi e depositarsi al catodo; a questo punto, per facilitare la solubilizzazione di altri sali, si asporta la soluzione, la si sostituisce con nuova acqua distillata e si inizia nuovamente l'elettrolisi.

Occorre procedere in tal modo finchè non siano scomparse tutte le incrostazioni ricoprenti l'oggetto in esame. Tale processo consiste quindi di successive lente solubilizzazioni di sali e riduzione dei cationi allo stato metallico.

Naturalmente con il procedere della solubilizzazione e riduzione degli strati più vicini al metallo, lo strato esterno della incrostazione, prevalentemente calcareo, privato del suo ancoraggio, si stacca e cade.

Così operando allora si unisce l'azione altamente solvente dell'acqua distillata con quella riducente dovuta al potenziale negativo impartito all'oggetto, la bassa velocità del processo garantisce che il passaggio in soluzione e la riduzione catodica dei sali costituenti l'incrostazione avvenga in modo graduale e uniforme. Infatti le soluzioni presentano inizialmente una elevata resistenza che decresce lievemente con l'aumento della concentrazione salina, la densità di corrente risulta sempre assai bassa.

Le soluzioni vengono via via esaminate spettrograficamente onde determinare la composizione del soluto; anche i precipitati, eventualmente presenti nelle soluzioni, vengono sottoposti ad ispezione spettrografica.

Il metodo sopra descritto è stato applicato a:

- un piccolissimo frammento di un vaso greco in argento di proprietà del Museo Nazionale di Atene,
- un frammento ancor più piccolo proveniente dal rivestimento esterno in argento dell'arca in bronzo del duce di Vetulonia,
- una statuetta etrusca in bronzo di proprietà della Sovrintendenza alle antichità dell'Etruria.

Il lavoro è stato così impostato:

1. Esame micrografico dell'oggetto.
2. Esame spettrografico dell'oggetto nel suo insieme ed in particolare delle incrostazioni.

3. Elettrolisi del pezzo in esame posto come catodo in acqua distillata.
4. Esame spettrografico in assorbimento delle varie soluzioni raccolte alla fine di successivi periodi di elettrolisi.
5. Esame micrografico dell'oggetto trattato.

VASO GRECO IN ARGENTO

Il frammento di vaso greco in argento, osservato al microscopio, mostra in sezione uno straterello metallico dello spessore di 0,8 mm. ricoperto su entrambe le facce da uno strato color bruno scuro rugoso, spugnoso, con rigonfiamenti e avvallamenti, opaco.

Lo spessore di questo strato non è uguale dall'una e dall'altra parte (0,1-0,3 mm. da una parte, 0,4-1,2 dall'altra); evidentemente la parte esterna del vaso ha subito un'alterazione maggiore.

L'analisi spettrografica (Quadro I) del metallo ci ha mostrato trattarsi di una lega con oltre il 95% di argento, avente come costituenti secondari Cu e Pb in concentrazioni inferiori al 2% ciascuno e tracce di Au, Si e Fe. Gli ultimi due elementi sono probabilmente acquisiti dal crogiuolo.

Non ci è stata possibile, stante la piccolezza del campione, un'analisi spettrografica differenziale lungo lo spessore dell'incrostazione. Lo spettro effettuato su un piccolo pezzo di questa ha accertato che Ag e Si ne sono costituenti principali; è stata inoltre riscontrata la presenza di Fe, Mn, Mg, Pb e Ca in concentrazioni inferiori al 2% e tracce di stagno, Cu, K, Na e Al.

L'analisi alla tocca per la ricerca degli anioni nello strato incrostato ha avuto esito positivo per la ricerca dell'ione carbonico e dell'ione cloruro.

Pertanto sembrerebbe che l'incrostazione fosse formata da silicati, cloruri, carbonati e ossidi.

È stata effettuata l'elettrolisi in acqua bidistillata per complessive 72 ore. Ogni 24 ore la soluzione è stata sostituita con nuova acqua bidistillata.

La densità di corrente per le tre soluzioni è stata di:

4 mA	cm ²	per la	1 ^a	soluzione	
1	»	»	»	2 ^a	»
0,2	»	»	»	3 ^a	»

Le spettrografie eseguite sulle tre soluzioni filtrate e sui rispettivi precipitati sono riportate nel quadro I. Si noti come l'argento compaia solamente nella prima soluzione e il relativo precipitato; questa soluzione appare anche colorata in rosso cupo per la presenza di sali colloidali di Fe e Mn.

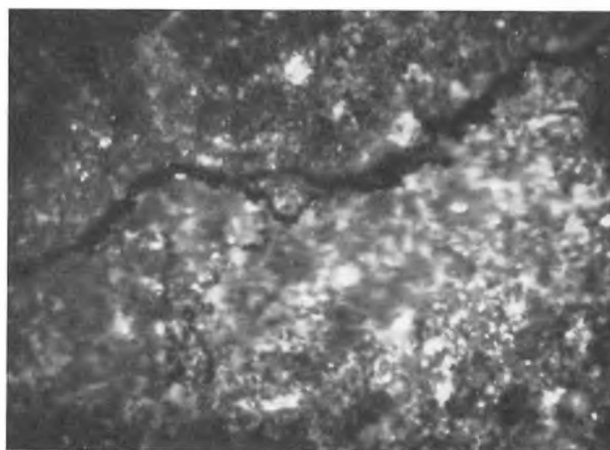
DETERMINAZIONE SPETTROGRAFICA QUALITATIVA
(Quadro I)

	Componenti principali	Costituenti secondari	Elementi in tracce
Lamina argento Incrostazione	Ag Si-Ag	Cu-Pb Fe-Mn-Mg-Pb- Ca	Au-Si-Fe Sn-Cu-K-Na-Al
Prec. 1° soluz. 1 ^a soluz. dopo filtraggio	Fe-Si-Ag Fe-Si	Mn-Pb Ag-Mn	Mg-Al Mg
Precip. 2 ^a soluz. Precip. 3 ^a soluz.	Fe Fe	Si-Mn-Ag Si-Mn-Ag	Mg Mg

Al termine dell'operazione il campione appariva, all'esame microscopico, privo dell'incrostazione, pulito, integro, senza tracce di fessurazioni.

ARCA DEL DUCE DI VETULONIA

Il frammento in argento, proveniente dal rivestimento esterno in argento dell'arca del duce di Vetulonia, mostra all'esame micro-



Macrografia n. 1.

scopico una superficie opaca, granulare con avvallamenti e fratture (macrografia n. 1). Lo spessore è assai esile (0,34 mm.).

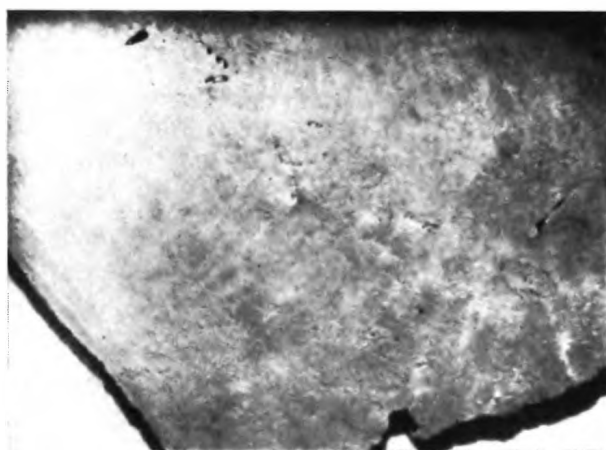
Le spettrografie effettuate sulla lamina metallica hanno rivelato trattarsi di una lega ad alto tenore di Ag (circa 95%) con Si, Mg, Pb, Cu in percentuali inferiori all'1% ciascuno, nonché tracce di Au e Fe.

Anche in questo caso, dato l'esile spessore del frammento, non è stato possibile eseguire spettrografie differenziali lungo lo spessore dell'incrostazione; è stata però nostra cura effettuare determinazioni spettrografiche (Quadro II) sia sulla patina della superficie esterna del frammento, esposta agli agenti esterni, che sulla patina della superficie interna a contatto con la superficie di bronzo dell'arca.

DETERMINAZIONE SPETTROGRAFICA QUALITATIVA
(Quadro II)

	Componenti principali	Costituenti secondari	Elementi in tracce
Lamina argento	Ag	Cu-Si-Pb-Mg	Au-Fe-Al
Patina esterna	Ag-Si-Ca	Mg-Cu-Fe-Pb	Al
Patina a contatto col bronzo	Cu-Ag	Pb-Si-Mg-Ca	Sn-Fe-Al

Sulla patina della superficie esterna si sono trovati Ag, Si, e Ca in altissima percentuale, concentrazioni intorno all'1% di Mg, Cu, Fe e Pb, tracce di Al.



Macrografia n. 2.

Sulla patina della superficie interna a contatto con il bronzo si sono trovati invece Cu e Ag quali componenti principali, mentre Pb, Si, Mg risultano presenti ciascuno in concentrazioni intorno all'1%. Fra gli altri elementi in tracce compare lo Sn, che come il Cu deriverà probabilmente dal bronzo dell'arca.

È stata effettuata l'elettrolisi in acqua bidistillata per complessive 120 ore. Ogni 24 ore la soluzione veniva sostituita con acqua distillata. Dopo 48 ore la superficie metallica cominciava a rivelarsi parzialmente. La densità di corrente massima alla fine delle prime 24 ore era di 25 mA/cm².

Al termine dell'operazione il frammento aveva riacquisito l'aspetto metallico ed appariva privo di incrostazioni (macrografia n. 2).

STATUETTA ETRUSCA IN BRONZO

Visti i buoni risultati ottenuti su frammenti in argento, il metodo di restauro elettrolitico in acqua distillata è stato applicato ad un intero oggetto in bronzo.

La Sovrintendenza alle antichità dell'Etruria, nella persona del ritrovatore Dott. De Agostino, ci ha gentilmente messa a disposizione una statuetta etrusca in bronzo.

Questa statuetta attribuibile al 5° secolo a. C. è stata rinvenuta nel Maggio 1957, nel corso di lavori di recupero di minerale ferriero, in una tomba ad «edicola» della baia di Baratti nella zona archeologica di Populonia.

È alta circa 11 cm. e rappresenta un lanciatore di disco nell'atto di salutare ed è probabilmente l'ornamento di una lampada o di un candelabro.

Tale pezzo, che aveva giaciuto per migliaia di anni nella melma, a causa di una vena di acqua che aveva invaso la tomba, appariva informe, sia per gli strati di sali di rame che per quelli di calcare (Fot. 1 e 2). Erano perfettamente riconoscibili zone di mineralizzazione di malachite e cuprite. Il disco dell'atleta appariva attaccato nelle zone periferiche dal cancro del bronzo.

È stata eseguita un'accurata ricerca spettrografica su due campioni di lega. I due campioni sono stati prelevati con una sottile

punta di trapano, dal pomino, che nella parte inferiore serviva ad incastrare la statuetta nel suo antico sostegno. Per il prelievo del primo campione la punta è stata affondata fino a circa 5 mm., per il secondo fino a 1 mm.

I risultati ottenuti sono mostrati nel quadro III.

Quadro III

Campione prelevato alla profondità di:	Costituenti principali	Costituenti secondari	Elementi in tracce
4° - 5° mm.	Cu-Sn	Pb-Bi-Fe	Ag-Si-Zn
1° mm.	Cu-Sn	Pb-Bi-Ca-Fe	Si-Zn-Ag

È stata eseguita l'elettrolisi in acqua distillata con la statuetta come catodo, usando come anodo una lastra di acciaio inossidabile opportunamente disposta.

L'operazione si è protratta per 200 ore e le soluzioni via via formatesi sono state per sei volte sostituite con nuova acqua distillata. Alla fine dell'operazione la statuetta appariva pulita (vedi fotografia n. 3). Erano presenti ancora alcune tracce di patina superficiale, su una piccola quantità della quale è stata effettuata una indagine spettrografica, che ha fornito i seguenti risultati:

Costituenti principali: Si, Cu, Sn, Ca.

» secondari: Pb, Zn, Fe e tracce di Ag.

Non sono state eseguite spettrografie della incrostazione e delle soluzioni elettrolitiche.

* * *

Questo primo studio, che ha carattere preliminare, è stato effettuato presso l'Istituto di chimica fisica dell'Università di Firenze, diretto dal Prof. Giorgio Piccardi, ed è stato finanziato dal Centro per il progresso tecnico ed industriale.

B. BEARZI - S. BORDI - G. TODERI



Fig. 3.



Fig. 2.

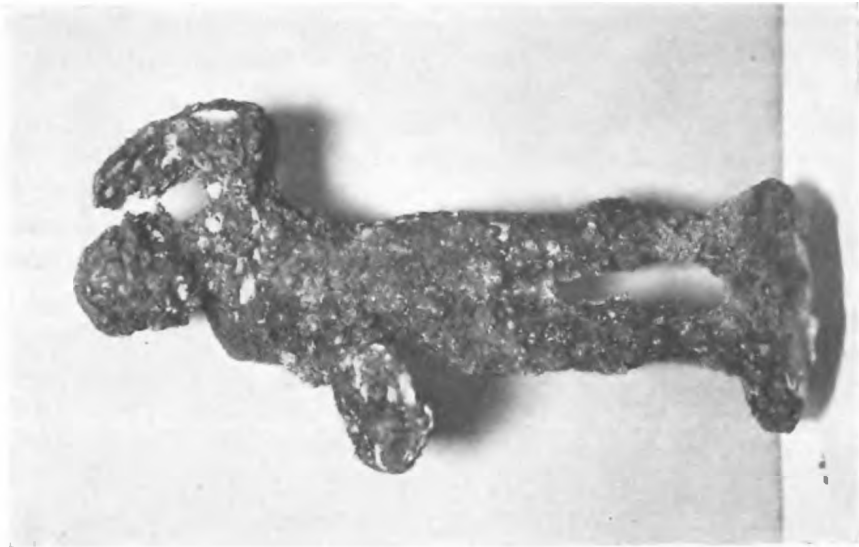


Fig. 1.

BIBLIOGRAFIA

1. - C. PANSERI, M. LEONI: *Di alcuni metodi elettrolitici atti ad eliminare le patine su oggetti metallici di interesse archeologico* in *St. Etr.* XXIII, 1954, p. 231.
2. - R. J. GETTENS: *Mineralizzazione, trattamento elettrolitico ed esame radiografico di oggetti di rame e bronzo*, in *Tech. Studies Field Fine Arts* 1, 118-142 (1933).
3. - E. R. CALEY, C. D. OVIATT: *Analisi di residui ottenuti con un trattamento con HNO₃ di un'antica lega a base di Ag.* in *Anal. Chem.* 27, 1602-4 (1955).
4. - J. R. MARECHAL: *Applicazioni dei metodi spettrografici per lo studio dei metalli antichi.* Congr. groupe adance. method anal. spect. produits mét. 17th Congr. 1954, 347-61.
5. - G. MABROSINO, P. PINDRUS: *Analisi non distruttive di oggetti metallici antichi*, in *Rev. mét.* 50, 136-8 (1953).
6. - G. PICCARDI: *Spettroscopia, archeologia e metallurgia* *Spectrochim.* in *Acta* 5, 73-6 (1952).
7. - E. R. CALEY: *Composizione di oggetti metallici antichi* in *Anal. Chem.* 24, 676-81 (1952).
8. - E. R. CALEY: *Ricerca chimica su due antiche statuette di bronzo trovate in Grecia*, in *Ohio J. Sci.* 51, 6-12 (1951).

B. BEARZI - S. BORDI - G. TODERI