

INDAGINI STRATIGRAFICHE e di SPETTROSCOPIA FT-IR

Padova, 2016



dr. Enrico Fiorin

Finalità delle indagini e campionamento

Da tre statue del giardino di Palazzo Soranzo Cappello sono stati prelevati a bisturi dei campioni per delle indagini microstratigrafiche finalizzate allo studio dei materiali e del loro stato di conservazione. Il primo prelievo è stato effettuato dalla statua di Cesare al fine di caratterizzare la patina grigiastra e verificare la presenza di residui di trattamenti; il secondo prelievo è stato effettuato dalla statua di Ottaviano al fine di caratterizzare la colorazione rossa e determinare se è originale; infine il terzo prelievo è stato effettuato dalla statua di Tiberio al fine di caratterizzare la patina giallastra e verificare la presenza di ossalato di calcio.

Metodologia d'indagine

I campioni prelevati sono stati osservati allo stereomicroscopio e successivamente inglobati in resina poliestere, polimerizzabile a freddo mediante aggiunta di un catalizzatore, per allestire le sezioni lucide. Le sezioni sono state levigate e osservate al microscopio ottico in luce visibile riflessa con obiettivi campo scuro e in luce UV (330-385 nm). Successivamente sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM) in elettroni retrodiffusi (immagini SEM-BSE) e sottoposte a microanalisi elementare SEM-EDS e mappe EDS degli elementi chimici.

La superficie del fronte del campione 3 è stata sottoposta ad analisi di spettroscopia FT-IR ATR. Lo spettro FT-IR è stato acquisito in modalità ATR universale a riflessione singola (cristallo in diamante Ø 1,8mm). Parametri di acquisizione: range spettrale 4000-550 cm^{-1} (medio infrarosso), 64 scansioni, risoluzione 4 cm^{-1} , formato finale in assorbanza.

L'interpretazione dello spettro FT-IR è stata effettuata per comparazione con gli spettri FT-IR di materiali di riferimento.

La relazione riporta per ciascun campione la descrizione del punto di prelievo, la natura del campione, gli obiettivi diagnostici, le indagini eseguite, l'osservazione del campione tal quale, i risultati delle analisi e il commento della stratigrafia, corredate dalla documentazione fotografica. La stratigrafia viene descritta dallo strato più interno a quello più esterno e gli spessori riportati sono espressi in micron ($1\mu\text{m} = 0,001 \text{ mm}$).

Risultati delle indagini

Campione 1

Punto di prelievo: dalla statua di Cesare, sulla piega interna del manto.

Natura del campione e osservazione macroscopica: frammento comprensivo del substrato lapideo e della patina grigiastra.

Obiettivi diagnostici: caratterizzazione della patina grigiastra e verifica della presenza di residui di trattamenti.

Indagini effettuate: analisi stratigrafica mediante microscopia ottica in luce VIS e UV, microanalisi SEM-EDS e mappe EDS.



Fig. 1a Zona di prelievo del campione 1.



Fig. 1b Dettaglio del punto di prelievo del campione 1.

Osservazione del campione tal quale allo stereomicroscopio

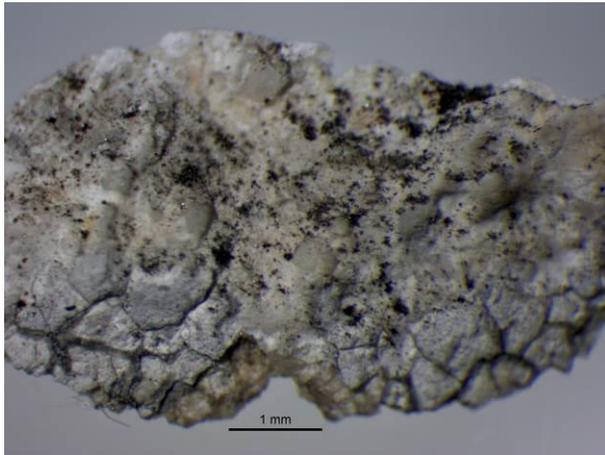


Fig. 2a Fronte del campione 1.

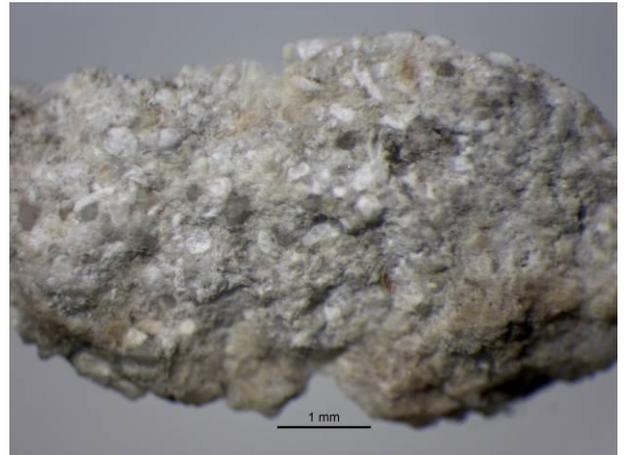


Fig. 2b Retro del campione 1.

Dal fronte del campione 1 si osserva una patina grigiastra discontinua e deposito di particellato carbonioso ambientale.

Osservazione della sezione stratigrafica in microscopia ottica



Fig. 3a Stratigrafia del campione 1 in luce visibile riflessa.

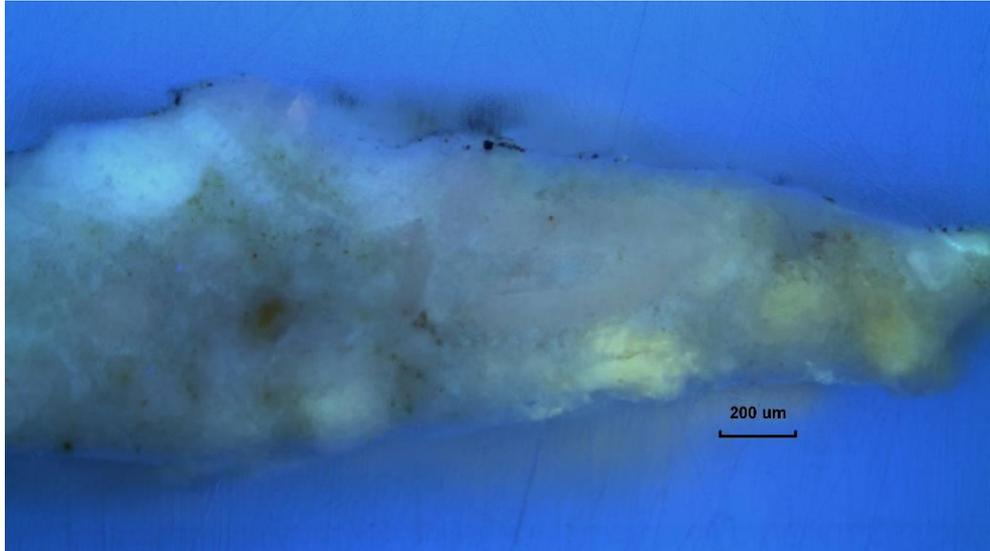


Fig. 3b Stratigrafia del campione 1 in luce UV.

Mappe EDS

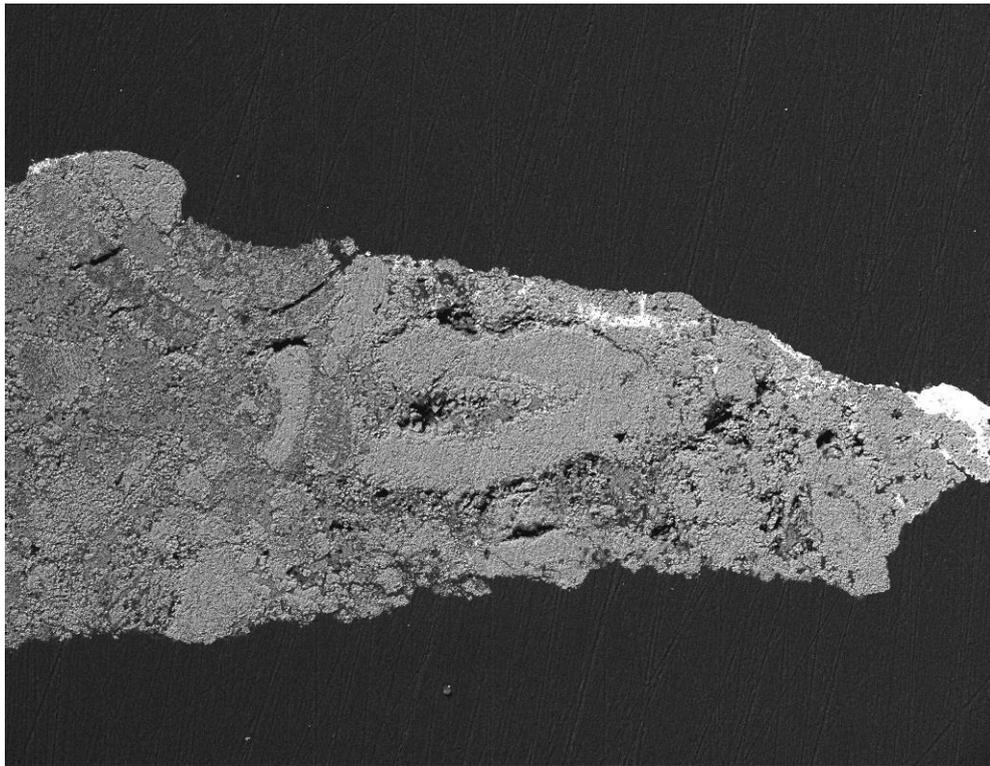


Fig. 4a Immagine SEM-BSE della stratigrafia del campione 1, sottoposta a mappe EDS.

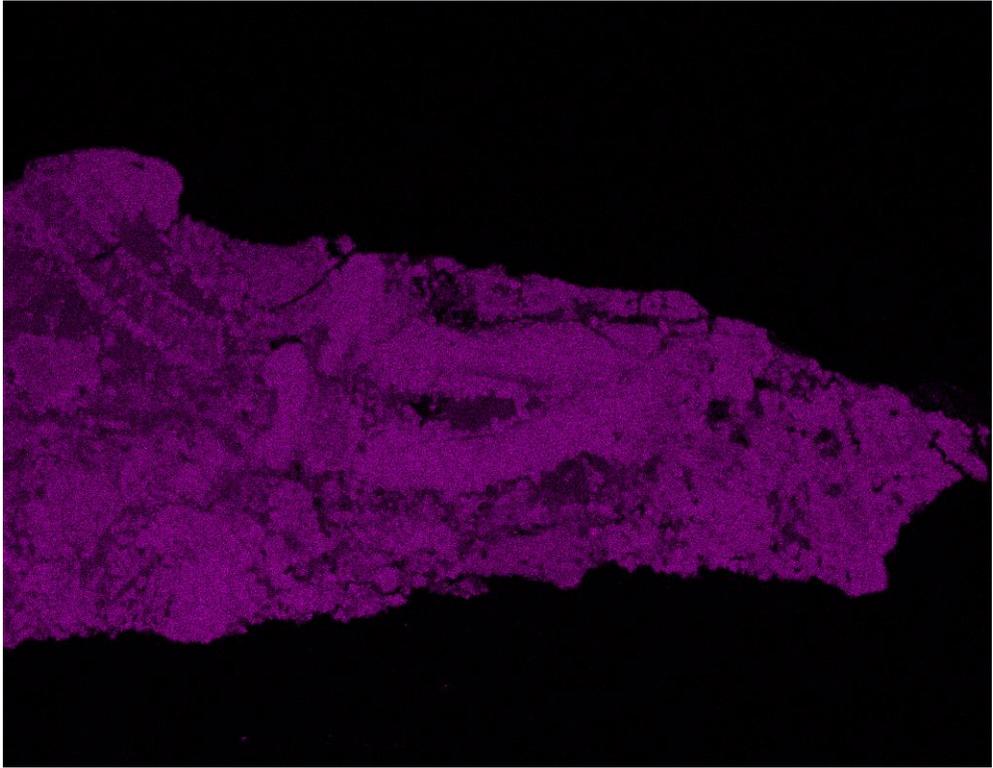


Fig. 4b Mappa EDS del calcio.

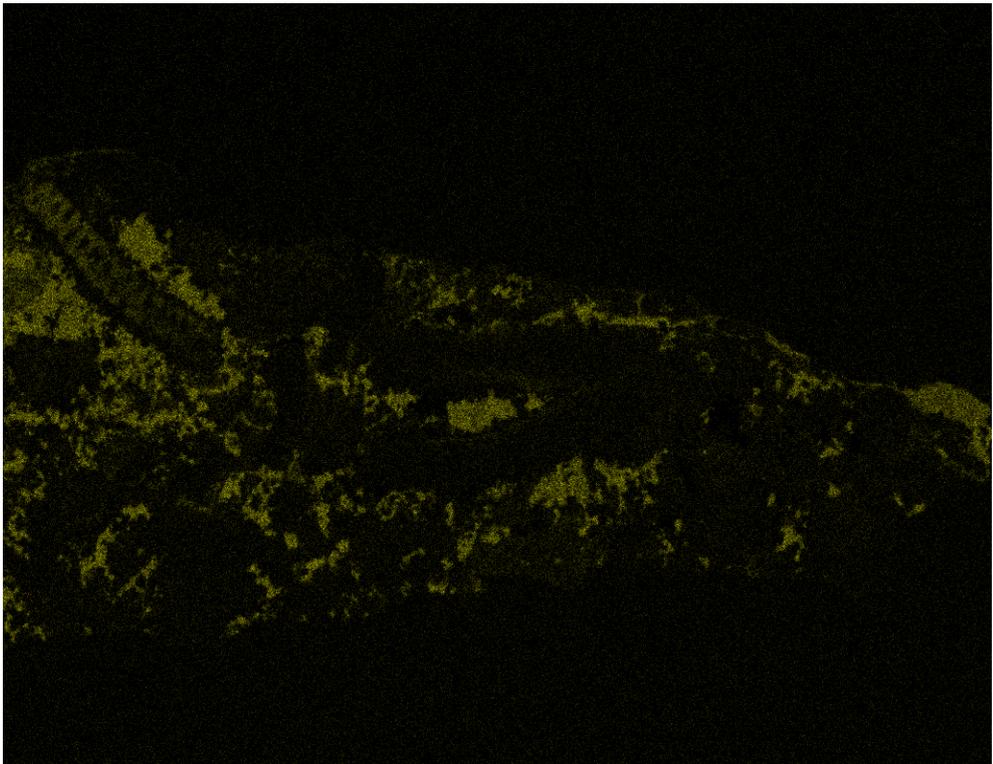


Fig. 4c Mappa EDS dello zolfo.

Risultati delle analisi e commento della stratigrafia

Substrato lapideo composto da carbonato di calcio e impurezze di ossidi di ferro gialli e bruni oltre che da organismi marini fossili (osservabili in luce UV in fig. 3b, nell'immagine SEM in fig. 4a e nelle mappe EDS di calcio e zolfo nelle figg. 4b/c). Le mappe EDS del calcio e dello zolfo mettono in evidenza una presenza abbondante di solfato di calcio dovuto a fenomeni di solfatazione. La fluorescenza UV varia da zona a zona a causa della disomogeneità della pietra; in superficie si osserva un film di pochi micron a fluorescenza UV azzurrognola che apparentemente potrebbe sembrare un protettivo organico, ma in realtà è una patina naturale di carbonato di calcio. Sempre sulla superficie esterna si osservano anche particelle carboniose di deposito dall'ambiente.

Campione 2

Punto di prelievo: dalla statua di Ottaviano, sul calzare destro.

Natura del campione e osservazione macroscopica: frammento comprensivo del substrato lapideo e della colorazione rossa.

Obiettivi diagnostici: caratterizzazione della colorazione rossa e verifica della presenza di pigmentazione originale.

Indagini effettuate: analisi stratigrafica mediante microscopia ottica in luce VIS e UV, microanalisi SEM-EDS.



Fig. 5a Zona di prelievo del campione 2.



Fig. 5b Dettaglio del punto di prelievo del campione 2.

Osservazione del campione tal quale allo stereomicroscopio



Fig. 6a Fronte del campione 2.



Fig. 6b Retro del campione 2.

Dal fronte del campione 2 si osserva uno strato pittorico rosso con sopra uno strato nero e una patina biancastra.

Osservazione della sezione stratigrafica in microscopia ottica ed elettronica

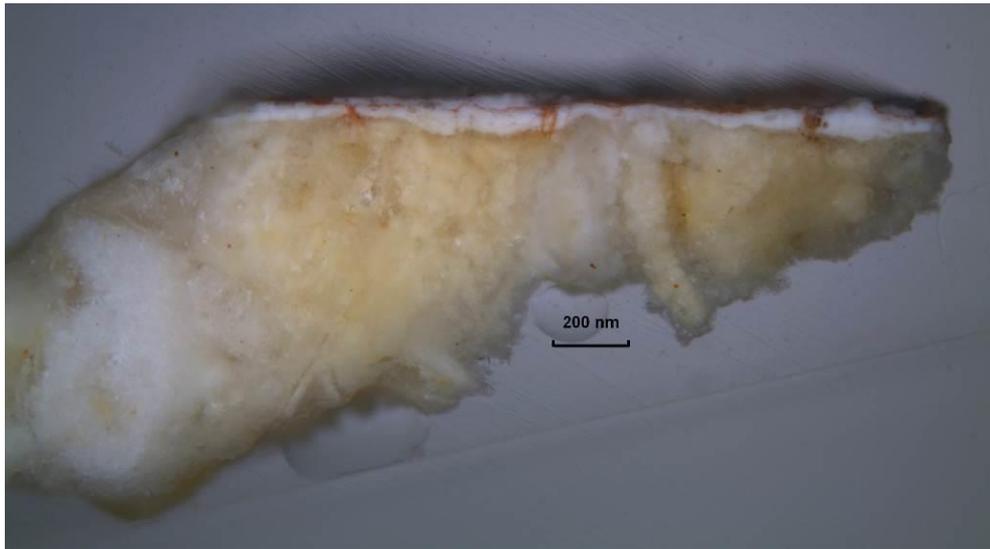


Fig. 7a Stratigrafia del campione 2 in luce visibile riflessa.



Fig. 7b Stratigrafia del campione 2 in luce visibile riflessa, parte destra a maggiori ingrandimenti.

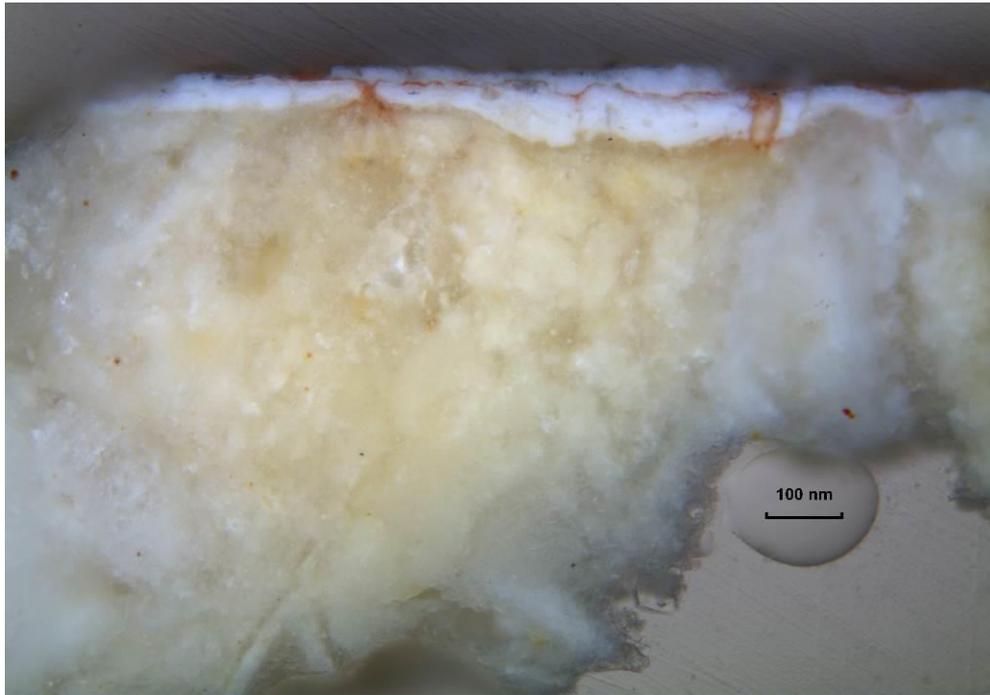


Fig. 7c Stratigrafia del campione 2 in luce visibile riflessa, parte sinistra a maggiori ingrandimenti.

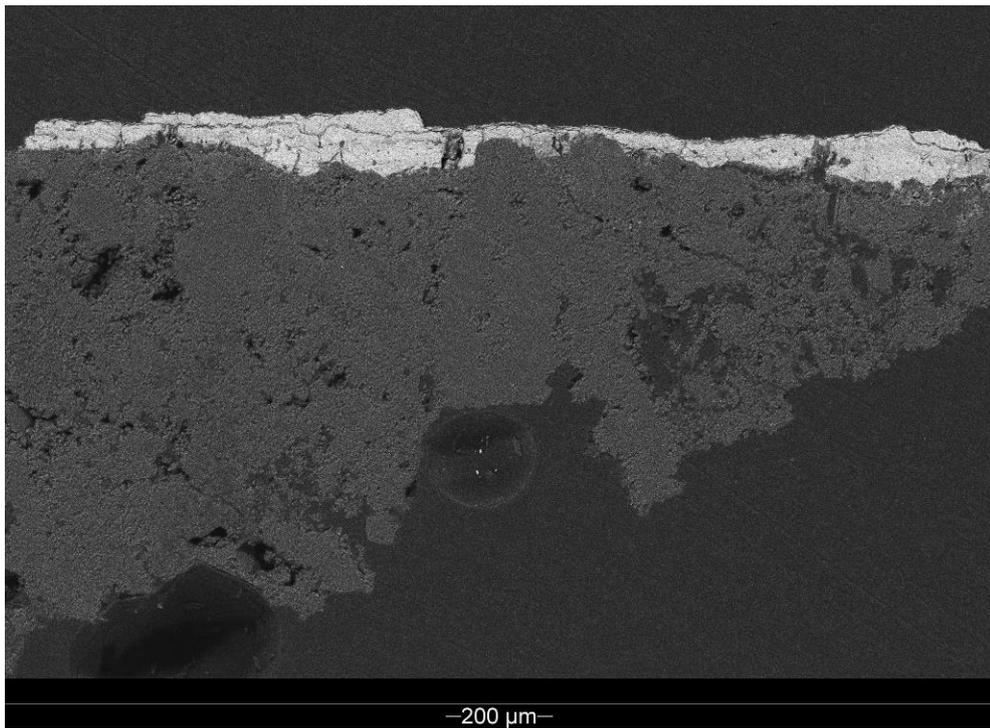


Fig. 8 Immagine SEM-BSE della stratigrafia del campione 2.

Mappe EDS

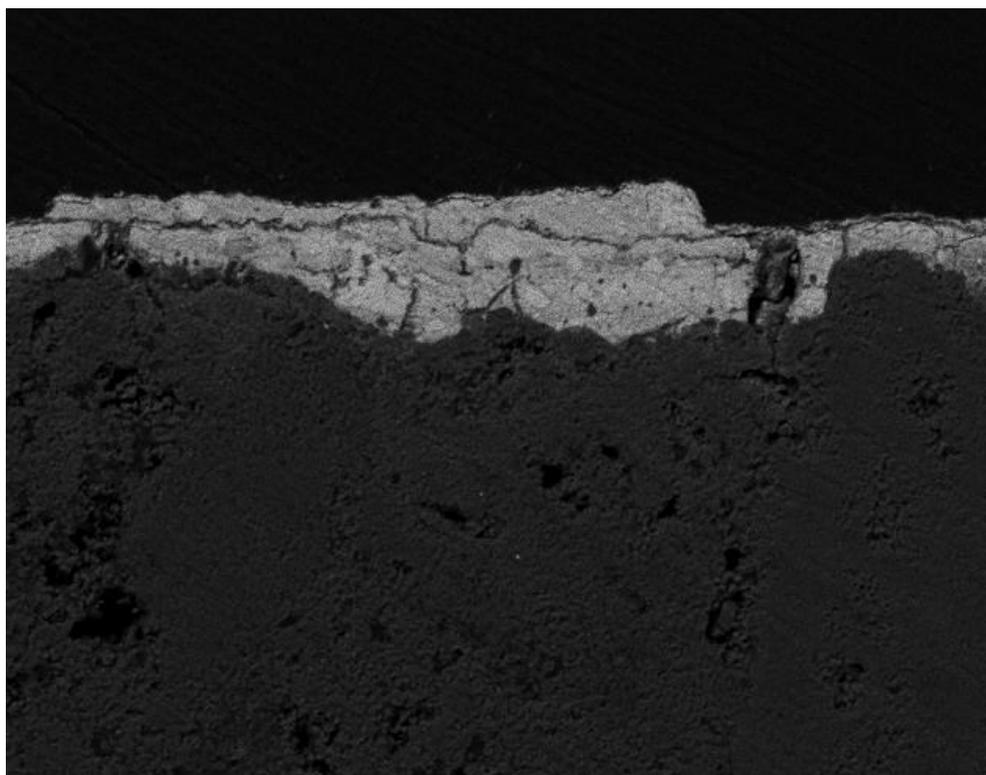


Fig. 9a Immagine SEM-BSE della sezione mappata.

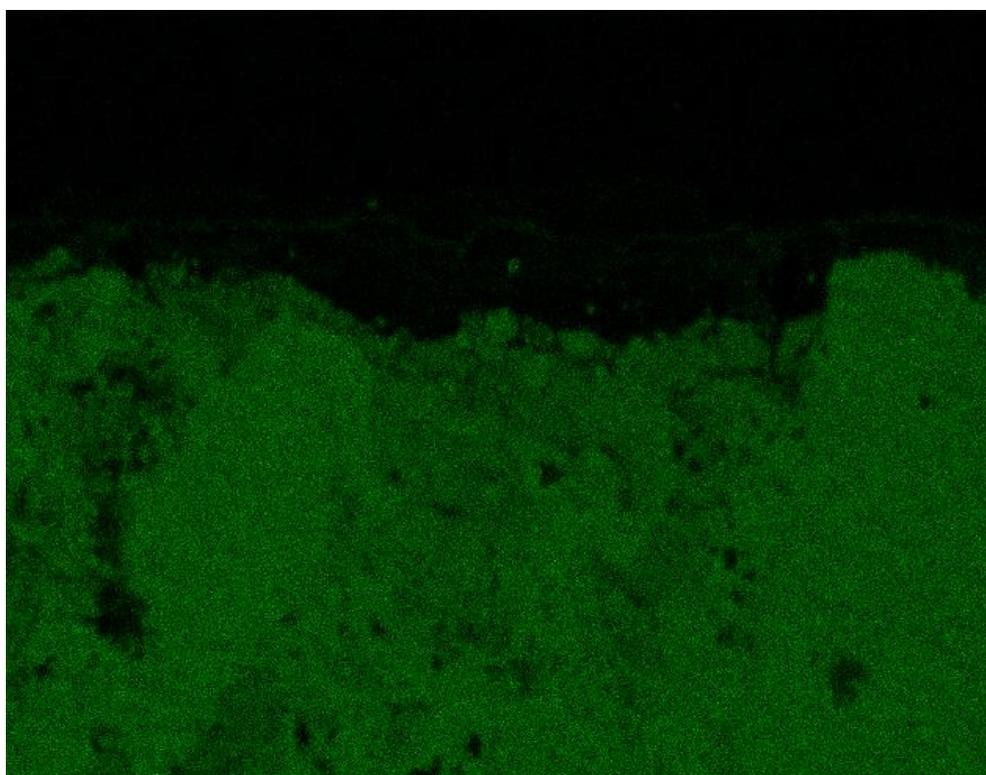


Fig. 9b Mappa EDS del calcio. Il calcio è presente nel substato lapideo e nel livello della stesura rossa non originale.



Fig. 9c Mappa EDS del piombo.

Risultati delle analisi e commento della stratigrafia

- 1 – substrato lapideo a base di carbonato di calcio contenente solfato di calcio originatosi da fenomeni di solfatazione.
- 2 – stesura a base di bianco di piombo (spessore medio ~ 50 μm).
- 3 – stesura rossa di pochi micron di spessore, ricca di calcio (vedi mappa EDS del calcio in fig. 9b), con tracce di particelle nere in superficie. Non sono presenti elementi riconducibili a pigmenti rossi inorganici quali il ferro, il piombo e il mercurio che identificano rispettivamente l'ocra rossa, il minio e il vermiglione. E' molto probabile che questa stesura sia composta da un colorante organico rosso supportato su carbonato di calcio, quindi sotto forma di lacca rossa. Nell'immagine SEM-BSE in fig. 9a tale stesura appare nera (bassa radio-opacità) e questo è tipico dei materiali organici. Tale stesura non è originale poiché entra all'interno dei vari cretti della stesura bianca sottostante.
- 4 – ulteriore strato discontinuo a base di bianco di piombo (spessore medio ~ 30 μm) con poche particelle nere isolate in superficie.

Campione 3

Punto di prelievo: dalla statua di Tiberio, parte interna tra le gambe.

Natura del campione e osservazione macroscopica: frammento comprensivo del substrato lapideo e della patina giallastra.

Obiettivi diagnostici: caratterizzazione della patina grigiastra e verifica della presenza di ossalato di calcio.

Indagini effettuate: analisi stratigrafica mediante microscopia ottica in luce VIS e UV, microanalisi SEM-EDS, analisi di spettroscopia FT-IR ATR sulla superficie del fronte del campione tal quale.



Fig. 10a Zona di prelievo del campione 3.



Fig. 10b Dettaglio del punto di prelievo del campione 3.

Osservazione del campione tal quale allo stereo microscopio

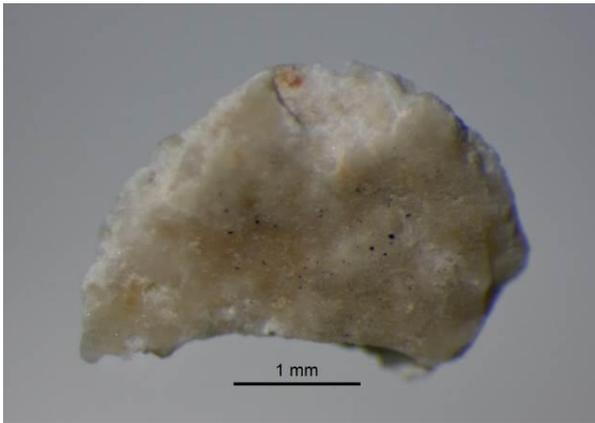


Fig. 11a Fronte del campione 3.



Fig. 11b Retro del campione 3.

Dal fronte del campione 3 si osserva una patina grigiastra con chiazze giallo-brune e tracce di particellato carbonioso ambientale.

Osservazione della sezione stratigrafica in microscopia ottica ed elettronica

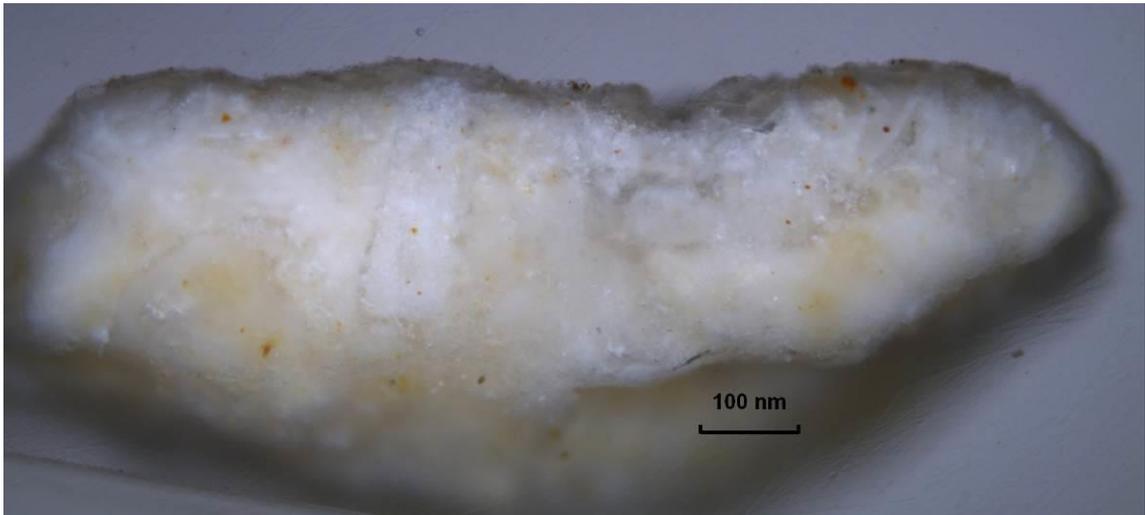


Fig. 12a Stratigrafia del campione 3 in luce visibile riflessa.

Mappe EDS

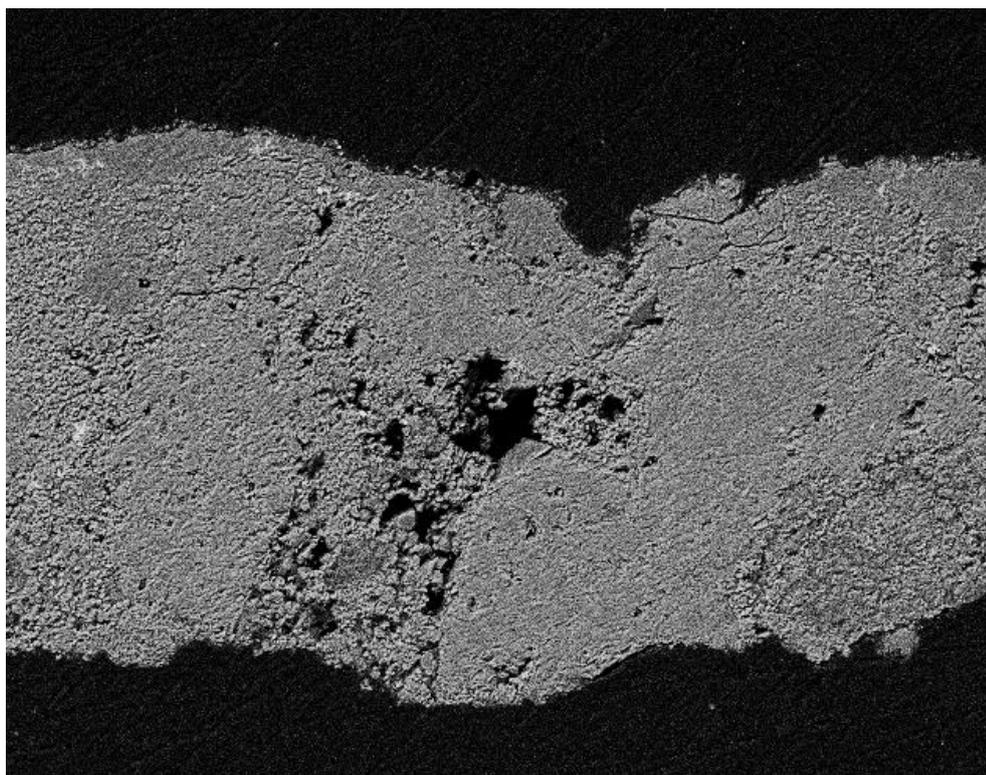


Fig. 13a Immagine SEM-BSE della sezione mappata.

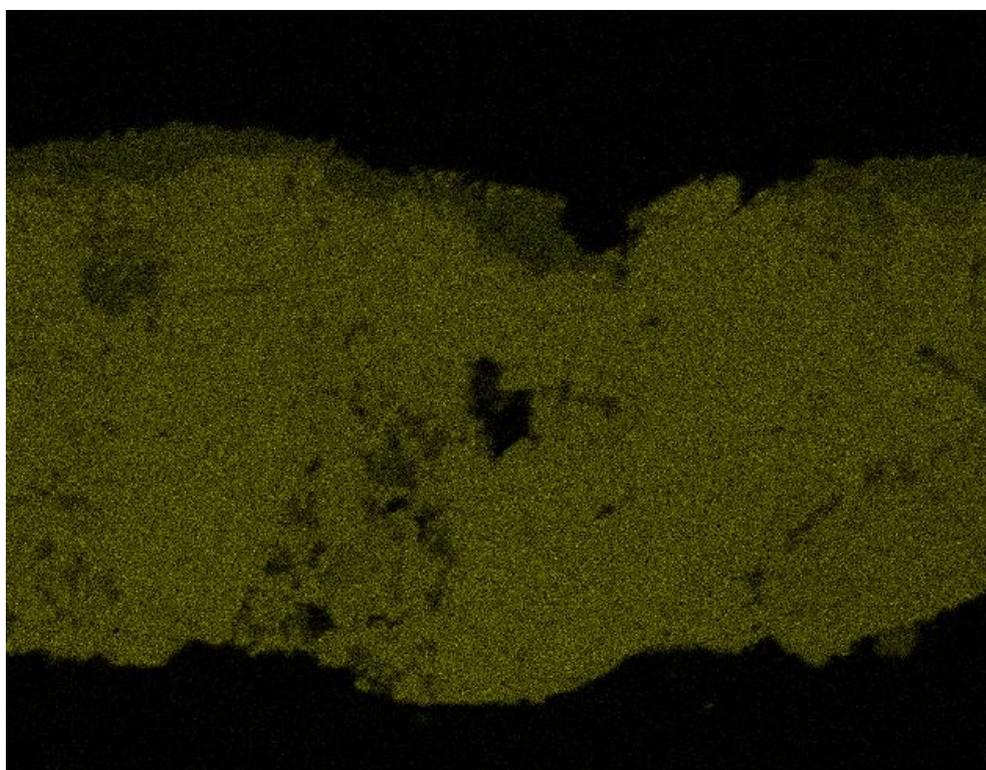


Fig. 13b Mappa EDS del calcio.



Fig. 13c Mappa EDS dello zolfo.

Risultati delle analisi e commento della stratigrafia

1 – substrato lapideo composto da carbonato di calcio, impurezze di ossidi di ferro gialli e bruni e solfato di calcio da solfatazione (vedi mappe EDS di calcio e zolfo in figg. 13b/c).

2 – patina grigiastra a base di solfato di calcio ($\sim 30 \mu\text{m}$) formatasi a causa di fenomeni di solfatazione. La presenza di calcio e zolfo è evidenziata dalle mappe EDS (figg. 13b/c). L'indagine di spettroscopia FT-IR ATR, i cui risultati sono riportati in seguito, è stata effettuata sulla superficie del fronte del campione tal quale ed ha confermato la presenza del solfato di calcio biidrato. Lo spettro FT-IR di fig. 14a mostra le bande del solfato di calcio biidrato ($3526, 3402, 1684, 1619, 1103, 669 \text{ cm}^{-1}$; vedi confronto in fig. 14b) e le bande del carbonato di calcio del substrato ($1401, 873 \text{ e } 712 \text{ cm}^{-1}$; vedi confronto in fig. 14c). Nella patina non è presente l'ossalato di calcio.

Analisi di spettroscopia FT-IR ATR

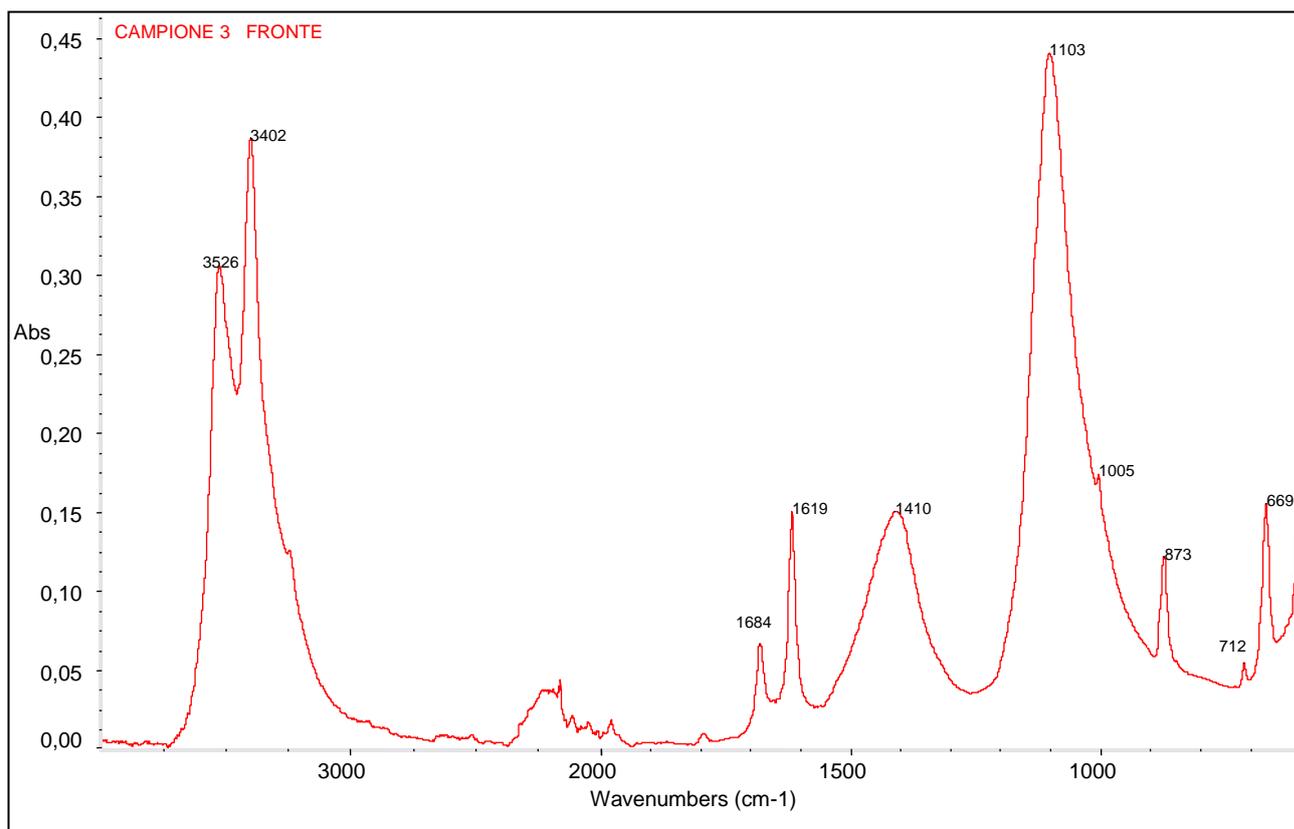


Fig. 14a Spettro FT-IR ATR della superficie del fronte del campione 3.

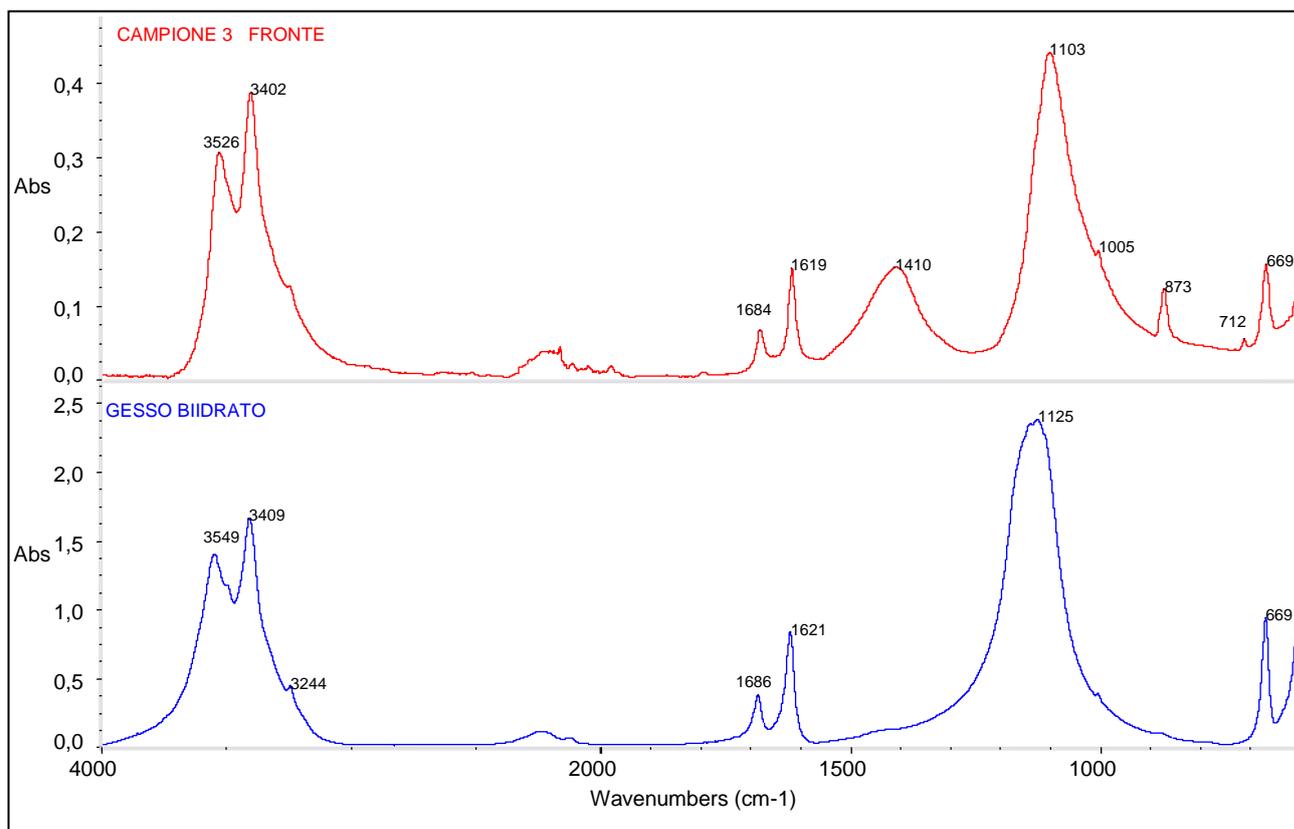


Fig. 14b Confronto tra lo spettro FT-IR ATR della superficie del fronte del campione 3 (linea rossa) e lo

spettro FT-IR del solfato di calcio biidrato (linea blu).

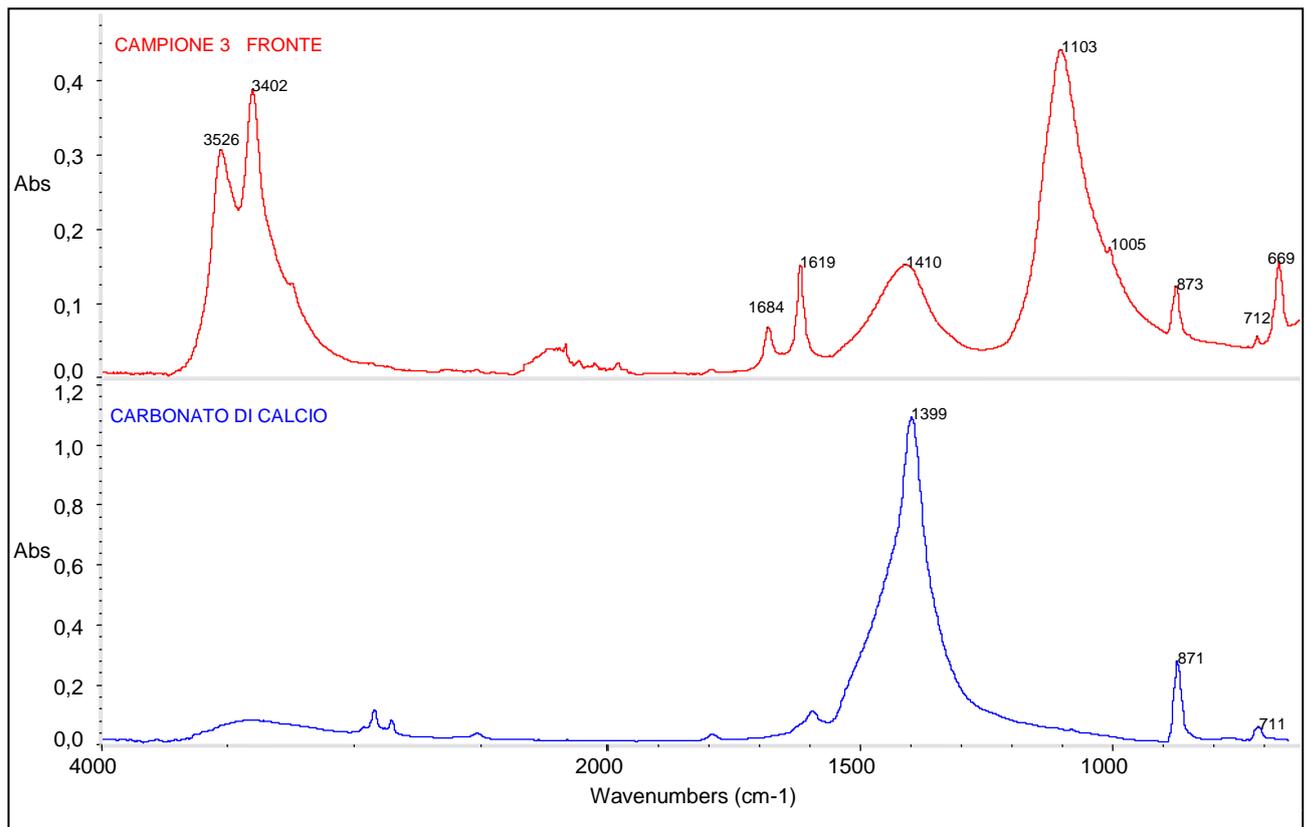


Fig. 14b Confronto tra lo spettro FT-IR ATR della superficie del fronte del campione 3 (linea rossa) e lo spettro FT-IR del carbonato di calcio (linea blu).