

Misure diagnostiche su Angelo Astorri

Cimitero Monumentale di Staglieno, Genova

Relazione scientifica

Progetto DIREM-HS

Assegnista di ricerca

Giulia Monari

Responsabile scientifico Progetto

Paola Letardi

Unità MOLAB-E-RIHS.it XRD-XRF

Giulia Privitera, Claudia Caliri, Francesco Paolo Romano

Settembre 2023

INTRODUZIONE e FINALITÀ DELLE INDAGINI DIAGNOSTICHE

L'attività si è svolta, nel primo semestre del 2022, nell'ambito del progetto DIREM-HS – Innovation in the Diagnostic, REstoration and Maintenance workflow for outdoor bronze artworks conservation, per l'accesso a strumentazioni portatili del laboratorio mobile MOLAB di E-RIHS.it. Le indagini con tecniche non distruttive (NDT) hanno riguardato una statua in bronzo (Angelo Astorri) conservata presso il Centro Restauro Lapideo del Cimitero Monumentale di Staglieno di Genova, già oggetto di alcune indagini diagnostiche nel 2017. L'attività diagnostica è stata indirizzata alla caratterizzazione in situ dello strato superficiale, con una particolare attenzione all'identificazione della nantokite tra i prodotti di corrosione, in quanto tale presenza è stata riconosciuta come principale segnale del possibile innescarsi di corrosione ciclica (cancro del bronzo o bronze disease). In tale ottica, è stato ottenuto l'accesso alla strumentazione XRD-XRF portatile nell'ambito del bando 2021 di E-RIHS.it.

Le analisi XRD-XRF sono state affiancate da indagini con altre tecniche portatili in uso presso CNR- IAS, U.O di Genova, secondo un protocollo operativo messo a punto e sperimentato su altri manufatti in bronzo nell'ambito dell'assegno di ricerca "DIREM-CH - Innovazione nel processo di diagnostica, restauro e manutenzione di manufatti metallici di epoca moderna e contemporanea" (11/2019 – 10/2021), per meglio valutare e ottimizzare il protocollo diagnostico stesso.

OBIETTIVI DELLA SPERIMENTAZIONE

In primo luogo, alla luce dei risultati ottenuti con misure XRD con strumentazione di laboratorio su coupon [1, 2], l'obiettivo della sperimentazione è stato verificare fattibilità e risultati di misure XRD tramite la strumentazione portatile sviluppata dall'Unità MOLAB di E-RIHS.it, ancora poco utilizzata nell'ambito dei bronzi all'aperto, con una particolare attenzione alla metodologia di campionamento delle aree da misurare e il confronto con i dati ottenuti con strumentazione da laboratorio. Più nello specifico dell'Angelo Astorri, si voleva identificare la composizione dei prodotti di corrosione, con una particolare attenzione all'individuazione della nantokite, e ottenere eventuali informazioni sulla composizione della lega.

Attraverso l'utilizzo della metodologia di selezione e identificazione delle aree da sottoporre a caratterizzazione non distruttiva multi analitica, secondo una modalità già impiegata su altri manufatti in bronzo, si è inteso procedere anche a una migliore valutazione del range di variabilità delle proprietà chimico-fisiche di superficie di questa categoria di manufatti. Tale informazione è funzionale a indirizzare verso una migliore trasferibilità al settore del restauro la ricerca scientifica nel settore dei trattamenti conservativi (pulitura, inibitori di corrosione, protettivi), che richiede strumenti più oggettivi per valutare il grado di similitudine con le superfici dei coupon necessari per le sperimentazioni e l'ottimizzazione dei trattamenti innovativi e il confronto con quelli, non completamente soddisfacenti, in uso.

MATERIALI e METODI

Angelo Astorri

Il bronzo oggetto di indagine raffigura un angelo di medie dimensioni ed è firmato dall'artista Enrico Astorri; non è presente l'anno di realizzazione, ma l'artista ha operato a cavallo tra '800 e '900. Non se ne conosce la collocazione originaria, essendo stato ritrovato nei magazzini del Cimitero Monumentale di Staglieno. I fori ben visibili fanno pensare ad un'opera non autoportante ma appoggiata ad un elemento verticale (ad oggi mancante) passante attraverso la spalla sinistra.

Il braccio destro che si protrae verso l'esterno risulta attualmente staccato ma viene conservato nel Centro Restauro Lapideo accanto alla statua. L'Angelo Astorri (AA) si presenta in un buono stato di conservazione ma, pur non conoscendo l'originario luogo di esposizione, sono evidenti le tipiche alterazioni causate dall'esposizione in ambiente esterno.



Figura 1 – L'Angelo Astorri, conservato presso il Centro Restauro Lapideo di Staglieno, oggetto dell'indagine.

Impostazione metodologica

L'Angelo Astorri era stato già oggetto di alcune indagini diagnostiche nel 2017, principalmente indirizzate al confronto di diversi setup sperimentali per le misure elettrochimiche. In questo studio sono state in primo luogo riesaminate le aree di indagine utilizzate a suo tempo, per assicurare un confronto con i dati precedenti, per poi individuare una serie di possibili aree di misura che tenessero conto dei vincoli sperimentali della strumentazione XRD-XRF portatile, messa a disposizione dal MOLAB, garantendo un campionamento significativo delle diverse tipologie di superfici presenti sull'Angelo Astorri. I vincoli sperimentali della strumentazione hanno richiesto di focalizzare l'attenzione su superfici sostanzialmente verticali e a una quota da terra attorno a un'ottantina di cm.

Le aree di indagine sono state selezionate cercando di campionare zone con la patina più scura e con la patina più verde, sia compatta che potenzialmente soggetta a pitting.

Oltre alla tecnica XRD-XRF, volta a identificare le fasi mineralogiche presenti in superficie, sono state utilizzate diverse tecniche portatili non distruttive, principalmente per una caratterizzazione di tipo estetico/morfologico, già impiegate su altri bronzi dello stesso periodo storico, per una mappatura estesa in modo da permettere una valutazione statistica dei risultati ottenuti.

Analogamente a quanto sperimentato nelle campagne diagnostiche più recenti, anche in questo caso sono state realizzate maschere riposizionabili per identificare in modo ripetibile le diverse aree di indagine [3, 4, 5].

Mappatura delle aree di indagine

L'indagine in oggetto si è concentrata su quattro tipologie di finitura superficiale individuabili sull'opera:

1. Patina omogenea
2. Patina disomogenea verdastra “a macchia”
3. Patina in zone di “zebratura”
4. Patine con presenza del fenomeno di corrosione localizzata (pitting)

La scelta delle aree di indagine ha poi dovuto tenere conto dell'ingombro strumentale delle diverse tecniche utilizzate, e delle specifiche esigenze sperimentali di ciascuna misura NDT impiegata. Sono state poi individuate due aree per la caratterizzazione della lega (una sul corpo e una sul braccio staccato). Sono infine state riprese le 4 aree MV, FS, BV e BN definite nel corso della precedente campagna di misure del 2017. L'insieme delle aree di indagine prese in considerazione sono descritte in Tabella 1 e riassunte in figura 2.

Tabella 1 – *descrizione delle 13 aree indagate per la caratterizzazione delle patine di alterazione e della lega originaria.*

Area	Posizione	Finitura superficiale
AA1	Sotto spalla dx	Patina omogenea rossastra
AA2	Veste dx	Patina disomogenea (zebrature)
AA5	Dorso mano sx	Patina disomogenea (zebrature)
MV	Dorso mano sx	Patina disomogenea verdastra
AA6	Guancia dx	Patina disomogenea “a macchia”
FS	Guancia sx	Patina disomogenea “a macchia”
AA7	Polso sx	Patina omogenea bruna
AA10V	Braccio staccato dx	Patina omogenea con pitting

BV	Braccio staccato dx	Patina omogenea verde
AA10N	Braccio staccato dx	Patina omogenea nerastra
BN	Braccio staccato dx	Patina omogenea nerastra
AL1	Bordo Braccio staccato dx	Lega
AL2	Bordo attaccatura braccio dx	Lega

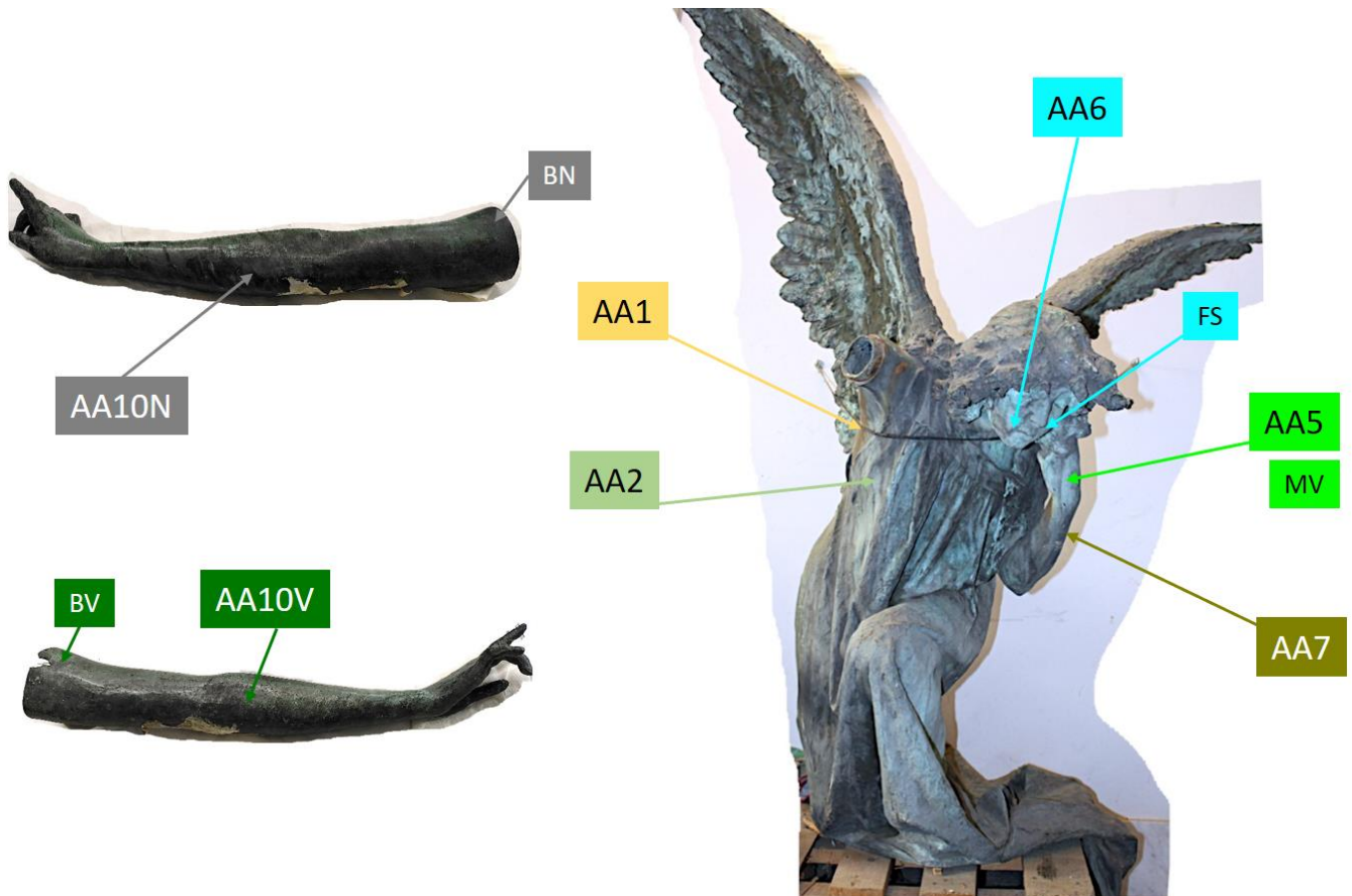
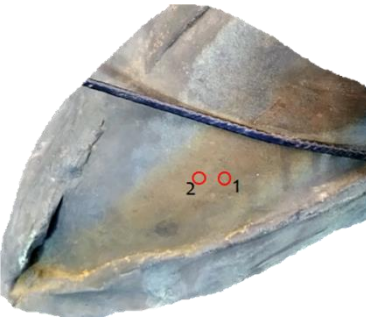




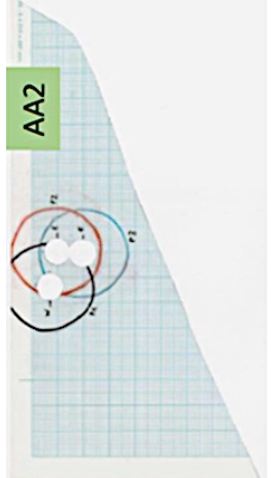


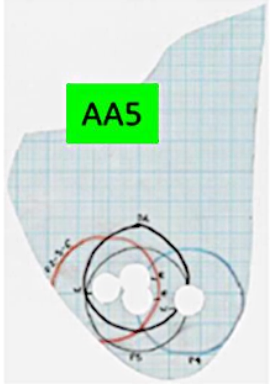


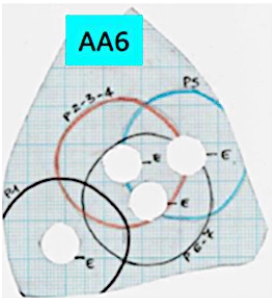


Figura 2 – Mappatura delle aree selezionate per la caratterizzazione delle patine. Ciascuna area è identificata con un colore differente.

Sia per confrontare le misure di diverse strumentazioni, sia per seguire le proprietà in funzione del tempo, è necessario definire le zone di misura con precisione e dotarsi di strumenti di riposizionamento. A questo scopo, per ognuna delle sette aree selezionate, a partire dai punti dove è stato possibile fare misure XRD-XRF, è stata realizzata una mascherina di carta millimetrata con riferimenti nell'area che ne permetta il riposizionamento con precisione. In ogni mascherina sono state definite da 2 a 5 zone di misura, realizzando fori di diametro 1cm, considerando la dimensione dell'area di misura maggiore tra gli strumenti utilizzati, ovvero quello del colorimetro Minolta D2600. Attorno a ciascun foro è stata marcata, con diversi colori, la dimensione della ghiera del colorimetro ed è stato indicato l'orientamento N-S-W-E definito seguendo la griglia della carta millimetrata per facilitare il riposizionamento (Figura 3).

Area	Spot XRD	maschera	
AA1			
AA2			
AA5			
AA6			

segue

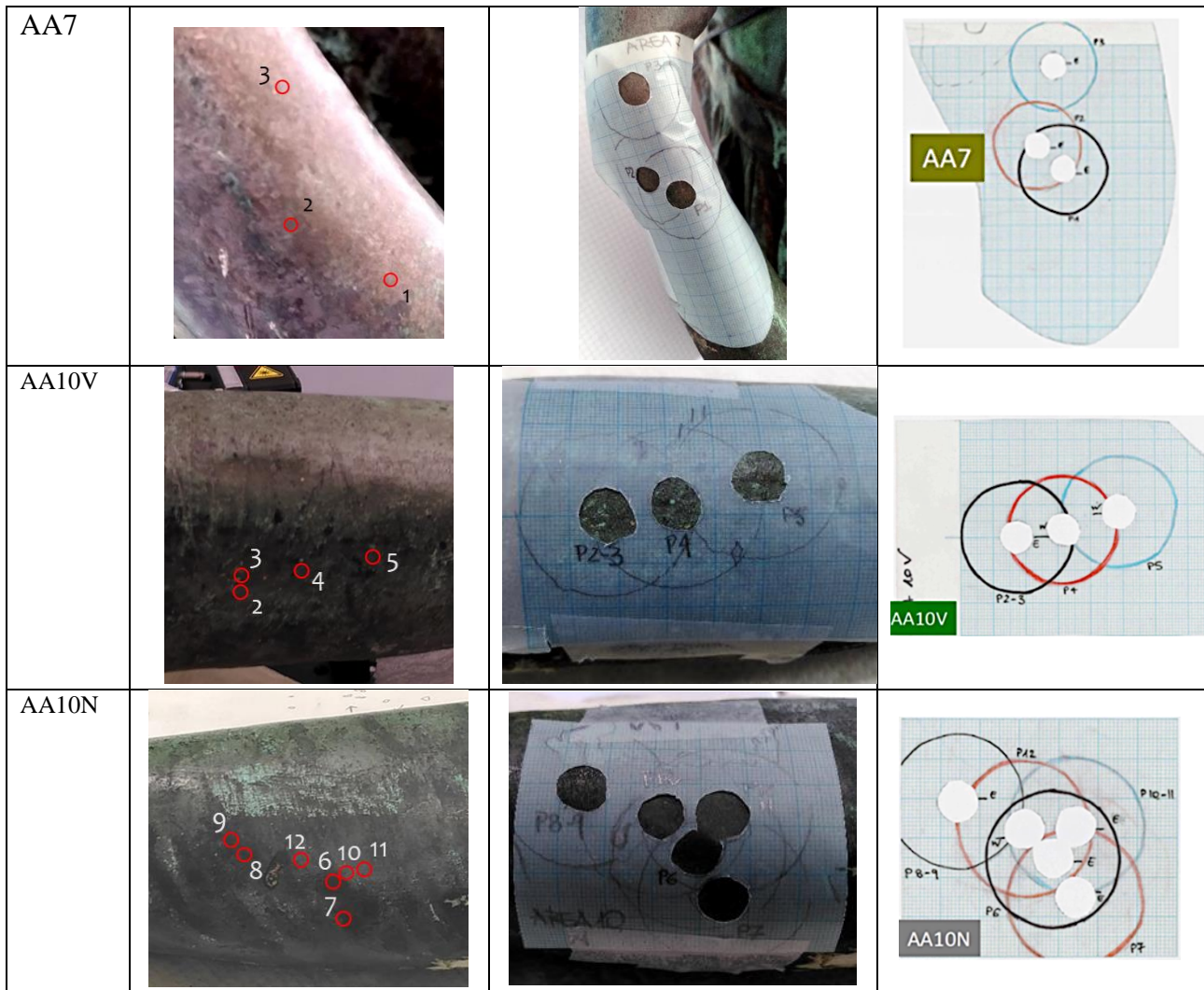


Figura 3 – Maschere di posizionamento per le aree oggetto di misure XRD.

La disposizione delle zone di misura per ciascuna area è stata scelta in funzione degli spot di indagine XRD-XRF. In base al loro distanziamento, in ciascuna zona cadono da un minimo di 1 a un massimo di 3 spot di indagine XRD, come riassunto in Tabella 2:

Tabella 2 – mappatura spot misure XRD su ciascuna area

Area	zona	Spot misura XRD
AA1	a	p1
	b	p2
AA2	a	p1
	b	p2
	c	p3
AA5	a	p1
	b	p2,p3, p6
	c	p4
	d	p5
AA6	a	p1
	b	p2, p3, p4
	c	p5

	d	p6, p7
AA7	a	p1
	b	p2
	c	p3
AA10V	a	p2, p3
	b	p4
	c	p5
AA10N	a	p6
	b	p7
	c	p8, p9
	d	p10, p11
	e	p12
AL1		p1
AL2		p1

Non sono state realizzate mascherine di riposizionamento per quanto riguarda le due aree utilizzate per la caratterizzazione della lega (AL1 e AL2 in Tabella 1).

Tecniche sperimentali

Microscopia digitale portatile

La documentazione della morfologia delle superfici patinate è stata realizzata con un microscopio digitale portatile Dino-Lite AM7915MZTL – Edge. Per ottenere immagini con un ingrandimento costante 25x, le immagini sono state acquisite a contatto utilizzando un tubo distanziatore da 9 cm e la cap traslucida N3C-D, con autocalibrazione del bianco. Tutte le zone di misura in ciascuna area sono state documentate.

Colorimetria

Per l'indagine colorimetrica è stato utilizzato uno spettrofotometro portatile Minolta d2600 a sfera integrata, con maschera di misura \varnothing 8mm e condizioni di misura impostate SCI/SCE, UV 100%, illuminante D65, osservatore 10°, 360-750 nm, acquisizione come media automatica di tre spot. Tutte le zone di misura in ciascuna area sono state misurate tre volte e i dati mediati.

Spessimetria

Le misure di spessore sono state acquisite con lo spessimetro portatile Phynix Surfex PRO FN, con area di misura \varnothing 5 mm e utilizzando la taratura a due punti (0 e 51 μ m). La taratura è stata effettuata su un coupon di bronzo quaternario (GMN) lucidato, utilizzato anche per la misura di spessori di calibrazione 12 μ m, 51 μ m e 95 μ m per controllare linearità e calibrazione nel corso delle misure, e apportare le correzioni necessarie alle misure effettuate. Su tutte le zone patinate sono stati acquisiti tre set di misure e i dati mediati.

Diffrazione e Fluorescenza a Raggi X (XRD/XRF)

Le misure di diffrazione puntuali sono state eseguite utilizzando uno sistema mobile XRD\XRF sviluppato dall'XRAYlab dell'ISPC-CNR di Catania. Il sistema è ottimizzato per operare la diffrazione di campioni policristallini sfruttando la geometria a fasci paralleli, che - rispetto alla diffrazione applicata con sistemi convenzionali - presenta il vantaggio di avere la sorgente X e il campione fissi.

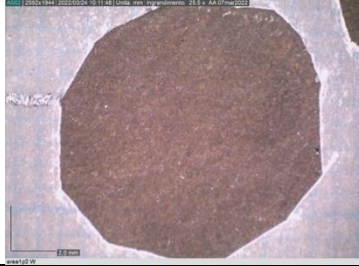
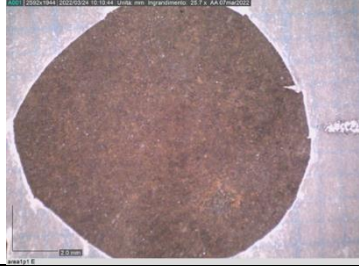
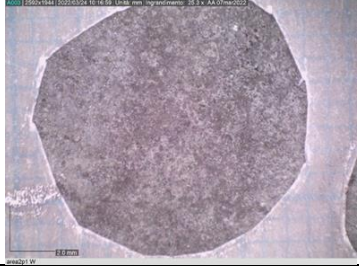
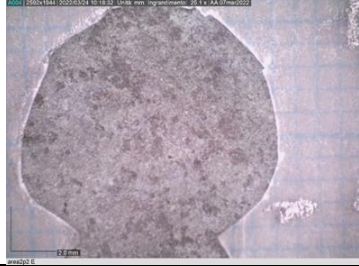
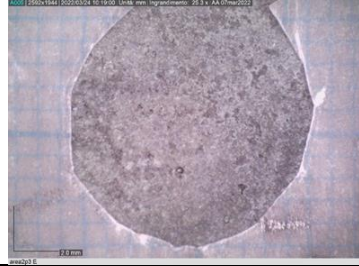
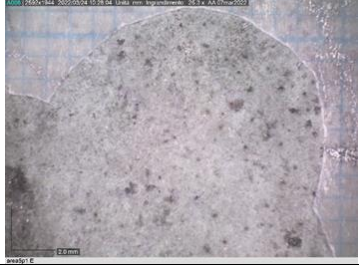
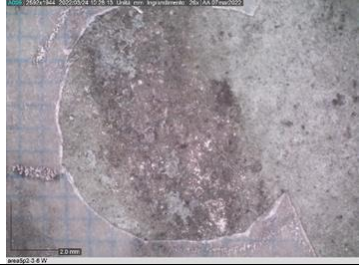
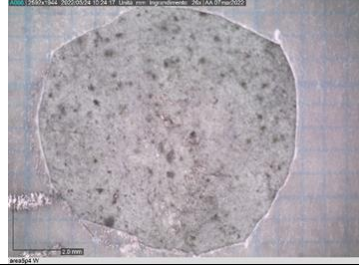

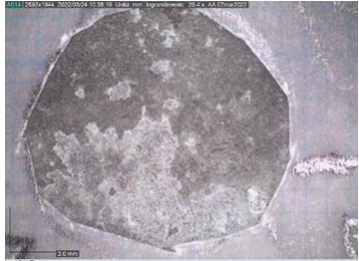
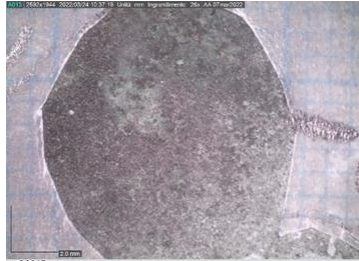
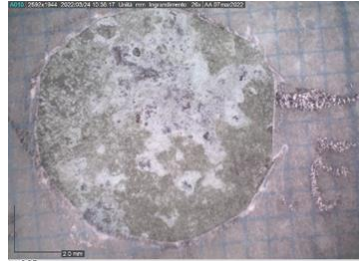
La testa diffrattometrica del sistema è composta da un tubo a raggi X microfoco con un anodo di Cu (tensione massima 50 kV e corrente massima 600 μ A) accoppiato ad un policapillare leggermente focalizzante per ottenere un fascio di dimensioni 186 μ m ad una distanza di fuoco di 9,45 mm. All'estremità dell'ottica è posta una fenditura verticale di 600x1000 μ m e la sorgente di raggi X è orientata di 10 gradi rispetto alla superficie del campione. Durante la misura, il campione viene posizionato a 1,5 cm di distanza fuori fuoco per operare in una geometria Bragg – Brentano parafofocalizzante. La radiazione primaria è filtrata al nichel per sopprimere il segnale Cu-k β . I pattern di diffrazione vengono rilevati senza ricorrere alla convenzionale scansione del sistema di rivelazione impiegando un rivelatore microstrip a conteggio di singoli fotoni (1280 pixel, 50 μ m/pixel) posizionato a 10 cm dalla superficie del campione e orientato a 40 gradi. Il rivelatore copre un intervallo angolare di 20-53 gradi (2θ) che viene raccolto in una singola acquisizione con una risoluzione angolare di 0,2 gradi. In parallelo, un rivelatore SDD (risoluzione energetica di 150 eV a Mn-K α) opera la rivelazione dei segnali di fluorescenza a raggi X emessi dal campione consentendo di combinare l'analisi XRD a quella XRF. Data la complessa geometria tridimensionale dell'oggetto investigato, la testa diffrattometrica è stata montata su un treppiedi per agevolare il raggiungimento dei punti di misura e l'allineamento è stato effettuato impiegando un sistema laser che restituisce la corretta distanza tra la testa di misura e il punto di analisi. Le singole acquisizioni hanno avuto la durata di 10min e la sorgente a raggi X è stata impiegata operando una tensione di 40kV e una corrente di 700 μ A. Le indagini sono state acquisite sui punti specificati in Tabella 2; su AL1 e AL2 sono state acquisite due misure prima e dopo la rimozione della patina con utilizzo di un cutter.

RISULTATI SPERIMENTALI

Microscopia ottica portatile

Le immagini di tutte le zone delle aree analizzate sono riportate in Figura 4. Sulle aree AA1 e AA5 si osservano patine con una tessitura sostanzialmente omogenea. Per quanto riguarda l'area AA1, su entrambe le zone la patina risulta molto uniforme anche se con una colorazione bruno-arancio atipica rispetto alla patina primaria di ossidi di rame che si osserva sul resto delle superfici e in genere sui bronzi esposti all'aperto. Nell'area AA5, le zone AA5a, AA5c e AA5d presentano una patina sostanzialmente compatta e omogenea di tonalità verde chiaro, ma caratterizzata da una distribuzione di micropori scuri; la zona AA5b, dominata dalla zebratura scura, mostra la presenza di microporosità nella patina dalle quali si osserva una parte riflettente attribuibile alla lega. Oltre che nell'area AA5, le striature dovute a colature di acqua piovana (zebrature), caratterizzate dall'alternanza di patine con tonalità più o meno verdi e di tonalità bruna, sono presenti anche nell'area AA2, dove però i tre punti analizzati non presentano la distinzione definita tra patina bruna e verde osservata nell'area AA5: per AA2 l'indagine al microscopio ha messo in risalto piuttosto tonalità differenti di verdi; inoltre in quest'area la distribuzione di porosità appare a grana più grossa e non si osservano punti in cui traspare la lega sottostante. Sul viso, nell'area AA6, l'indagine al microscopio evidenzia una distribuzione "a macchia", caratterizzata da forti irregolarità con pori di diverse dimensioni e spessori più grossolani, in cui si osservano diverse tonalità di verde e si intravede in alcune parti una patina bruna sottostante; nella zona AA6d sono presenti spot di tonalità grigio-verdastra che potrebbero essere ricondotti a fenomeni di corrosione ciclica localizzata con lo sviluppo di micro-pitting. Una situazione analoga è presente anche sul braccio staccato, nelle zone AA10Vb e AA10Vc, mentre nell'area AA10N si osservano patine omogenee di colorazione nerastra, soggette ad irregolarità e graffi che fanno anche qui trasparire la lega sottostante. Infine, nell'area AA7 la microscopia

evidenzia una patina omogenea di tonalità bruna sottile e molto porosa nella quale si possono identificare la lega riflettente sottostante e prodotti di alterazione verdastri.

Area	zona		
AA1	a 	b 	
AA2	a 	b 	c 
AA5	a 	b 	c 
	d 		
AA6	a 	b 	c 

segue

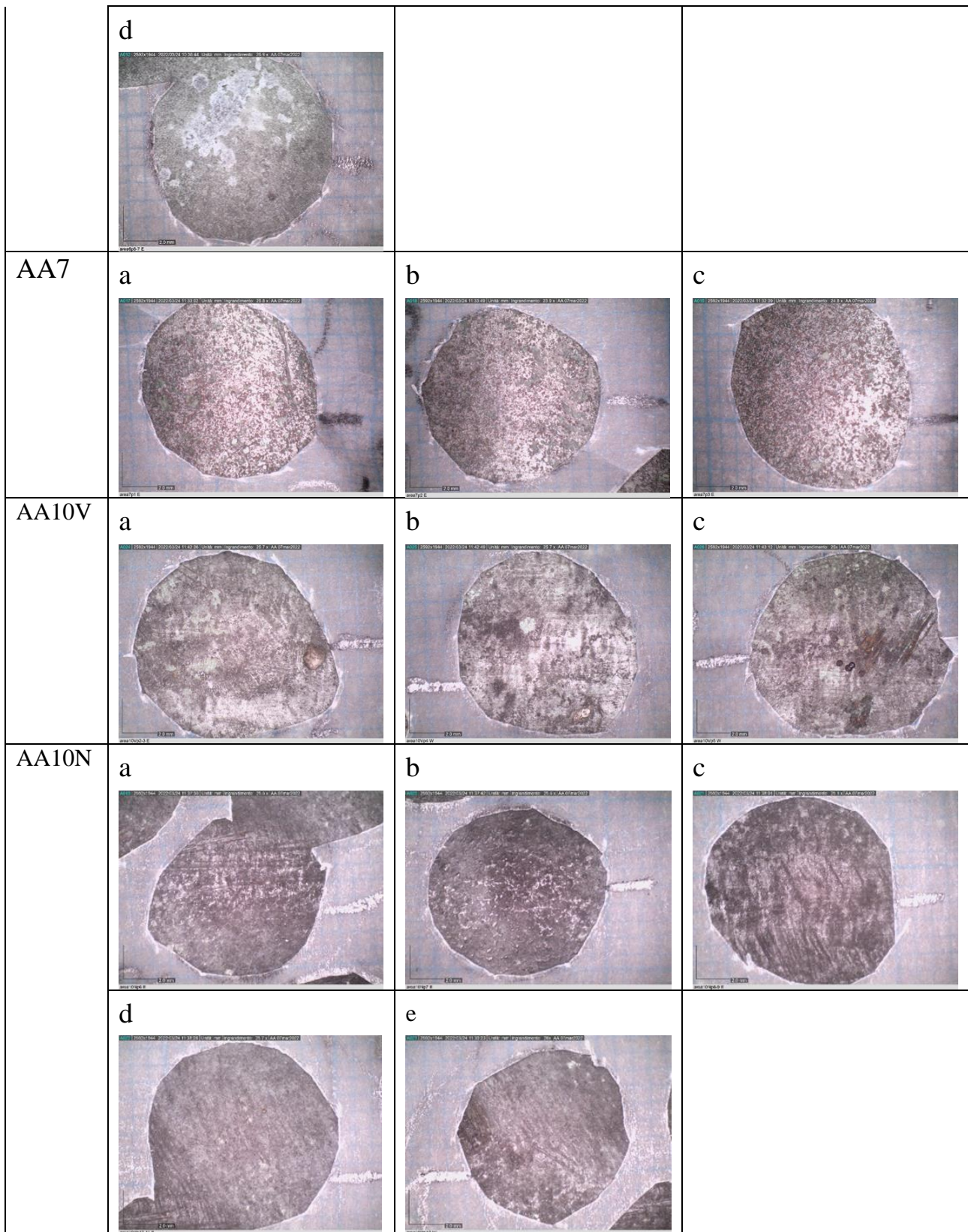


Figura 4 – immagini 25x delle zone analizzate nelle diverse aree.

Colorimetria

Le misure colorimetriche (figura 5) permettono di quantificare la variabilità cromatica osservabile sull'Angelo Astorri: L^* varia tra quasi 31 e poco meno di 64, a^* tra quasi -13 e poco meno di 2, b^* tra poco più di 0 e un po' meno di 10.

A parte l'area AA1, caratterizzata da una tonalità più tendente al giallo ($b^* > 8$), a conferma della "anomalia" cromatica di questa zona rispetto al resto, per tutte le altre aree analizzate il valore di b^* varia circa tra 0 e 7.

Le Aree AA1, AA7 e AA10 sono le più "rossicce" ($a^* > -2$), con AA7 caratterizzato da valori più chiari ($L^* > 41$).

Ad AA5 e AA6 appartengono i punti più chiari in assoluto ($L^* > 50$) e più verdi ($a^* < -6$), con l'esclusione di AA5b (sulla colatura scura), AA6a e AA6b che hanno invece valori più simili a quanto misurato su AA2 e AA10V (con $37 < L^* < 51$ e $-6 < a^* < -2$). Va sottolineato che su AA6 e in parte AA10V molti dei punti sono caratterizzati da una disomogeneità cromatica variamente marcata.

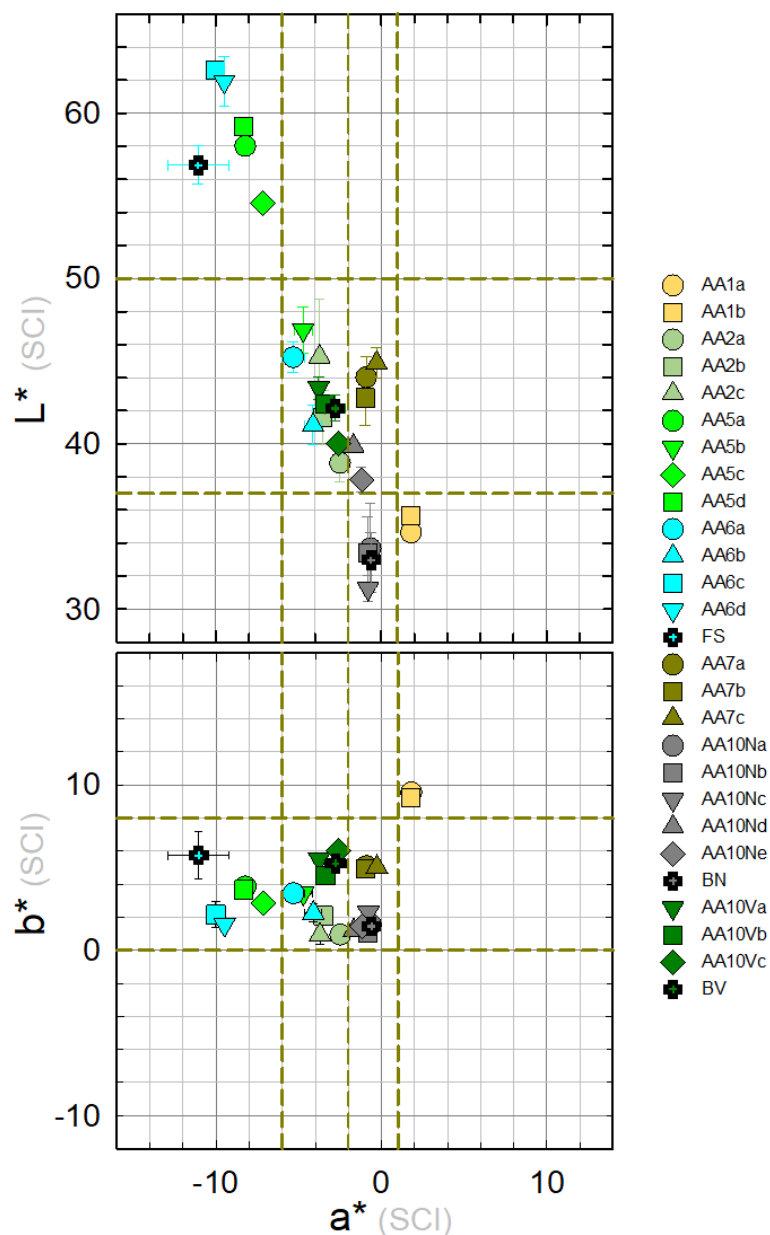


Figura 5 – Valori medi di colore misurati nelle aree selezionate.

Spessimetria

La sintesi delle misure ottenute è riportata in figura 6. Sul viso (AA6 e FS), dove si osserva una distribuzione disomogenea delle patine verdi, si ottengono i valori medi di spessore più alti, tra le aree analizzate, con un range tra 100 e 130 μm . Gli spessori delle patine omogenee scure di AA1 e AA10N e delle patine disomogenee verdi di AA5, MV e AA10V si distribuiscono attorno al valore medio di circa 40 μm , mentre per l'area AA7 si misurano valori attorno ai 60 μm . I risultati su AA2 hanno errori sperimentali molto superiori alla media: su tale area in effetti l'andamento della superficie risulta meno piano e questo rende difficoltoso il corretto posizionamento della sonda di misura; i valori medi ottenuti, tra i 40 μm e i 70 μm , sono pertanto da ritenersi non troppo attendibili. Vale infine la pena di osservare che le misure effettuate sono in accordo con quelle del 2017 (MV, FS, BN, BV), come atteso in base alla localizzazione dell'Angelo all'interno della palazzina del Centro Restauro Lapideo e all'assenza di interventi sull'opera in questo lasso di tempo.

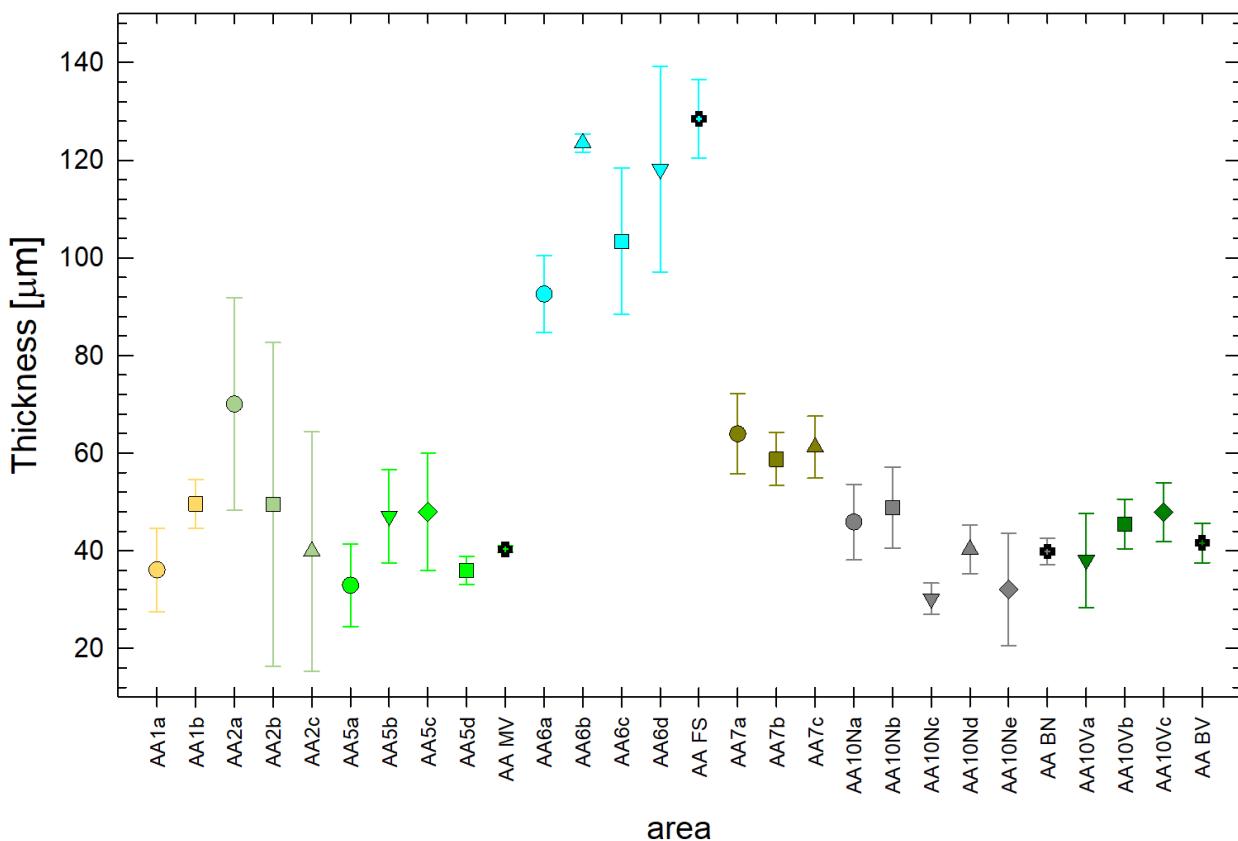


Figura 6 – Valori medi di spessore misurati nelle aree selezionate.

Diffrazione e Fluorescenza a Raggi X (XRD\XRF)

Per quanto riguarda l'analisi della lega (limitata a soli due punti), gli elementi rilevati dalle misure XRF suggeriscono una lega quaternaria (Figura 7, b), con presenza anche di Fe e Mn; le misure XRD hanno rivelato la presenza di uno strato di prodotti sostanzialmente dominati dalla cuprite, in larga misura rimosso con la spatinatura operata (Figura 7, c), evidenziando la presenza delle inclusioni di piombo; dopo la spatinatura, oltre alla sensibile diminuzione dei picchi relativi ai prodotti di corrosione, si può anche osservare un segnale maggiore della lega in generale, con una posizione dei picchi principali un po' sopra i 42 e 49 gradi.

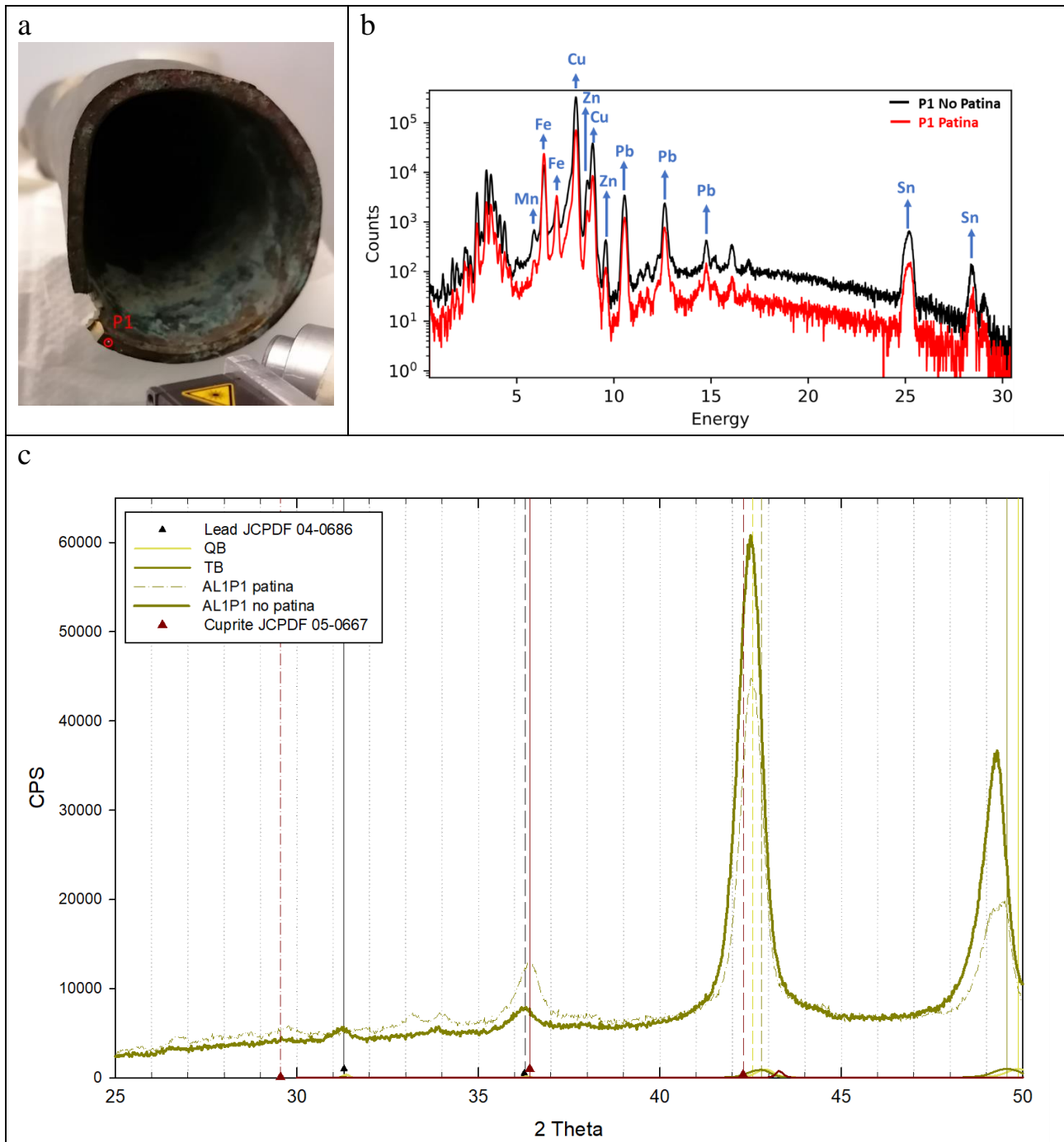


Figura 7 – Analisi lega su AL1p1. a) punto di analisi; b) XRF prima e dopo spatinatura; c) XRD prima e dopo spatinatura [oltre alle posizioni di piombo e cuprite, sono riportati i picchi principali misurati su un bronzo ternario Cu90Sn8Pb2 (TB) e uno quaternario Cu85Zn5Sn5Pb5 (QB)].

Per quanto riguarda le misure XRD sulle patine, rispetto alle aree inizialmente identificate e sulle quali sono state acquisite misure XRD, sono emersi alcuni problemi sperimentali: la tridimensionalità dell'oggetto e la presenza di «sottosquadri» causano alcuni limiti nella possibilità di posizionare la strumentazione e acquisire spettri utilizzabili: ad esempio, nell'area AA2 il range angolare compreso tra 20-25/30 gradi non viene rivelato poiché una parte del rivelatore è oscurata dalla presenza stessa della statua, mentre su AA5 [p1, p2, p3 e p5], AA6 e AA7 la geometria delle superfici ha comportato

una degradazione della risoluzione angolare tale da rendere le misure nei punti inutilizzabili. Alla fine, è stato possibile acquisire e analizzare diffrattogrammi solo per le aree AA2, AA5 [p4,p6] sull'Angelo, e AA10V, AA10N sul braccio staccato (Tabella 3).

Nell'area AA2, a parte il segnale intenso della cuprite (con un possibile segnale della cassiterite su p2), lo spettro è decisamente dominato dal segnale della brochantite; In prima battuta non si evidenziano differenze significative tra la misura nella zona più nera (p1) rispetto alle due misure in area verde. Il segnale dei cloruri e della lega non risultano particolarmente intensi.

Nell'area AA5 (per i due spettri, su p4 e p6, ritenuti accettabili) il segnale della cuprite è ben presente, ma lo spettro è dominato dal segnale della brochantite; possono inoltre essere identificati con un buon grado di confidenza anche i picchi della cassiterite e degli idrossicloruri (atacamite, clinoatacamite). Non risulta invece particolarmente significativo il segnale della lega.

Sul lato più verde del braccio staccato (area AA10V), i picchi della cuprite sono i più intensi. Inoltre, come ossidi, sono chiaramente identificabili i picchi della cassiterite e sembra plausibile la presenza di quarzo; alcuni piccoli picchi potrebbero rimandare alla presenza della mushistonite (un idrossido di rame e stagno, identificato anche sul monumento di Quarto dall'ICR). Anche il segnale della brochantite può essere individuato distintamente, mentre - per quanto riguarda i cloruri - sembra plausibile l'identificazione della nantokite e degli idrossicloruri nelle due forme atacamite e clinoatacamite. In questo caso sono anche in genere ben visibili i picchi attribuibili alla lega.

Anche sul lato più scuro del braccio (AA10N) i picchi della cuprite sono i più intensi, e non si esclude la presenza di altri ossidi (cassiterite, tenorite, mushistonite), la cui identificazione non risulta netta. La brochantite invece può essere identificata chiaramente, mentre - per quanto riguarda i cloruri - la forma identificabile con maggior confidenza sembrerebbe essere la clinoatacamite; la nantokite non sembra particolarmente identificabile, a parte il punto p9. Il segnale della lega, in questo caso, è in genere ben visibile, a parte il punto p10 (e con bassa intensità al punto p8). In figura 7 è riportato, a titolo di esempio, il diffrattogramma relativo alla misura su AA10Vp2.

Tabella 3 – sintesi risultati misure XRD - fasi identificate

		Ossidi				Solfati			Cloruri			altro			alloy	
		Cuprite Cu ₂ O	Tenorite CuO	Cassiterite Sn ₂ O	Mushistonite (Cu, Zn, Fe ²⁺)(OH) ₂	Quarzo SiO ₂	Brochantite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₂	Antlerite Cu ₂ (SO ₄)(OH) ₄	Anglesite PbSO ₄	Clinoatacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃	Atacamite Cu ₂ Cl(OH) ₃	Nantokite CuCl	Hydrocerussite Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Moolooite Cu ₂ (CO ₃) · nH ₂ O		Gerhardtite Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃
AA2	p1	#####	?		?		##			xx	xx	?			?	-
	p2	#####	?	?	?		###			xx	xx	?			?	-
	p3	#	?		?		x			xx	xx	?			?	-
AA5	p4	##		x			###	?		xx	xx	?	?	?	?	-
	p6	####	?	xx			####		x	xx	xx	?	?	?	?	-
AA10V	p2	###	?	xx	?	xx	#			xx	xx	x		?		x
	p3	###	?	xx	?	xx	x			xx	xx	x		?		x
	p4	####	?	xx	?	xx	#			xx	xx	x		?		x
	p5	##	?	xx	?	xx	x			xx	xx	x		?		x
AA10N	p6	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x
	p7	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x
	p8	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x
	p9	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx	?	?	?	?	x
	p10	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x
	p11	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x
	p12	#####	?	xx	?	xx	##	?	x	xx	xx		?	?	?	x

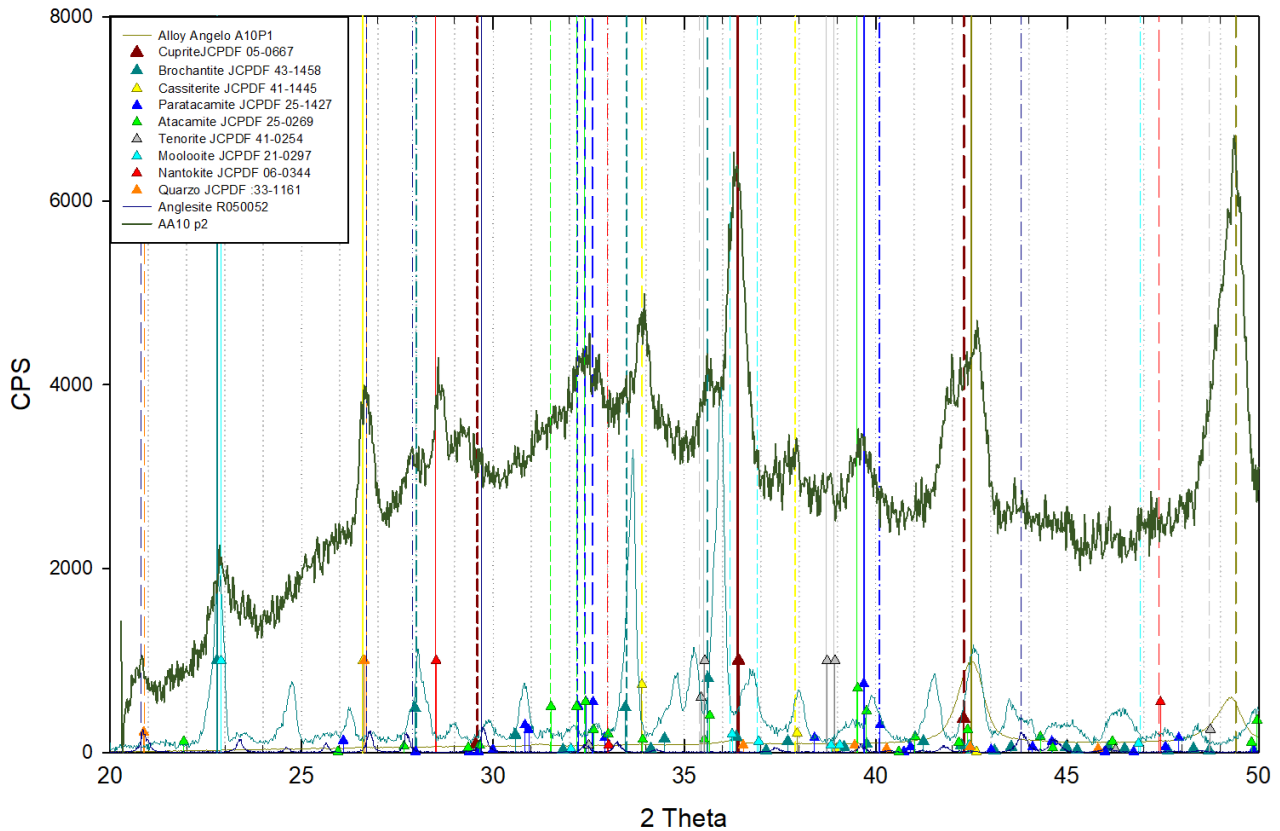


Figura 7 – Diffrattogramma su AA10V p2 – identificazione delle fasi.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Lo specifico contesto sperimentale si è confermato molto utile per valutare potenzialità e limiti (attuali) delle misure XRD direttamente sulle superfici di un bronzo che ha sviluppato la tipica patina da corrosione atmosferica.

Le misure XRD direttamente sulle superfici patinate, rispetto a quelle su prelievi di polveri, sono soggette alla difficoltà di allineare esattamente il “piano” della superficie di misura con il piano dello strumento che definisce la calibrazione in 2Theta. Tale problematica, già affrontata sui coupon misurati in laboratorio, si è ovviamente presentata anche per le misure in situ sull’Angelo. Per una corretta interpretazione del dato sperimentale è stato adottato un riallineamento (shift) della scala in 2Theta posizionando “correttamente” i picchi di un composto identificabile con “certezza”; il segnale praticamente sempre presente e intenso della cuprite è stato utilizzato in via prioritaria a questo scopo, allineando a $2\theta=36,4$ il suo picco principale, con un occhio alla congruenza generale dei diversi picchi. Nel caso dell’area AA5, dove il segnale di gran lunga dominante è quello della brochantite, si è preferito riallineare la scala 2Theta con il picco della brochantite a 33,5 (in una zona dal fondo più piatto e meglio definito).

Per quello che riguarda lo specifico delle patine dei bronzi esposti all’aperto, si è osservato che la limitazione angolare delle misure al di sopra dei 21° rende poco distinguibili i due isomorfici dell’idrossicloruro di rame (atacamite e clinoatacamite), i cui picchi caratteristici si differenziano nella regione $15-20^\circ$, al di fuori del range disponibile per la misura.

Per quello che riguarda i risultati delle misure XRD sull'Angelo Astorri, si può osservare che cuprite e brochantite sono i prodotti di corrosione largamente dominanti e presenti ovunque; come atteso si individuano anche gli idrossicloruri di rame, senza una grossa possibilità di distinzione tra atacamite e clinoatacamite, per quanto sottolineato sopra.

Si possono osservare alcune differenze tra le diverse zone analizzate:

- al di là dei problemi di misura a basso range nella zona AA2, in tale area non si individua la cassiterite, che viceversa è molto ben identificabile sul braccio (sia AA10V che AA10N), e in qualche misura anche su AA5;
- Sul braccio (sia AA10V che AA10N) è molto ben visibile un picco attorno a 21° (assente su AA5) che risulta molto plausibile assegnare al quarzo (anche se, forse, non sono da escludere contributi da hydrocerussite e anglesite);
- La presenza della nantokite risulta netta su AA10V, più dubbia su AA2 e improbabile su AA10N; situazione più incerta su AA5.

Le misure hanno confermato le grandi potenzialità della strumentazione portatile utilizzata: grazie al ridotto tempo di acquisizione dei diffrattogrammi e alla possibilità di caratterizzare la composizione della patina senza la necessità di rimuoverla, tali misure permettono una mappatura sulle superfici disomogenee dei bronzi all'aperto e il puntuale monitoraggio dell'effetto dei trattamenti conservativi, con la possibilità di seguire l'evoluzione della presenza della nantokite. Da un punto di vista sperimentale, ci sono margini di ulteriori sviluppi sia per migliorare l'acquisizione sulle complesse superfici tridimensionali dei bronzi che per quanto concerne l'analisi dei dati, per valorizzare al meglio le possibilità di questa tecnica a supporto di conservazione e restauro [6].

La conferma dei dati (colore, spessore) misurati sul braccio nel corso delle indagini diagnostiche del 2017 (BN, BV) e nelle attuali (AA10N, AA10V) permette di integrare anche le misure elettrochimiche acquisite in precedenza all'ampia campionatura multi-analitica attuale, effettuata secondo una metodologia già utilizzata su altre statue in bronzo. Questo mette a disposizione un buon set di dati per avviare uno studio di tipo statistico, anche in relazione a misure su altri bronzi esposti all'aperto, fornendo un'utile base di partenza per mettere a punto strumenti più oggettivi per valutare il grado di similitudine con le superfici dei coupon utilizzati per le sperimentazioni di trattamenti conservativi, e indirizzare la ricerca verso una migliore trasferibilità al settore del restauro.

Ringraziamenti

L'attività è stata possibile grazie al MOLAB-CNR di E-RIHS.it, che ha messo a disposizione la strumentazione XRD per il progetto DIREM-HS sottomesso alla call 2021, e al supporto finanziario del GdL CORMAT di CNR-IAS Genova per prolungare l'attività avviata con l'Assegno di Ricerca "DIREM-CH - Innovazione nel processo di diagnostica, restauro e manutenzione di manufatti metallici di epoca moderna e contemporanea" (Cod: RLOF18ASSRIC/76/1).

Si ringrazia la Soprintendenza archeologia belle arti e paesaggio per la città metropolitana di Genova e la provincia di La Spezia per l'assistenza e la collaborazione fornita in seno al progetto, ed in particolare il dott. Stefano Vassallo del Laboratorio di Restauro e Diagnostica per il supporto in fase di avvio della campagna di indagini. Si ringrazia il Comune di Genova - Assessorato alla Salute dei cittadini, Informatica, Servizi civici, Anagrafe – per aver concesso l'accesso all'Angelo Astorri presso il Centro lapideo di Staglieno, per effettuare le misure, e in particolare il geometra Paolo Crovetto per il supporto operativo.

Bibliografia

- [1] G. Monari, Metodi innovativi di inibizione della corrosione da cloruri per opere in lega di rame: valutazione analitica di trattamenti a base di ossalato di sodio e acqua di calce. Dissertation, University of Florence (2019) [DOI: [10.13140/RG.2.2.12741.17120](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12741.17120)].
- [2] G. Monari, M. Galeotti, M. Matteini, B. Salvadori, R. Stifanese, P. Traverso, S. Vettori, P. Letardi, Protective treatments for copper alloy artworks: preliminary studies of sodium oxalate and limewater effectiveness against bronze disease, *Environmental Science and Pollution Research* 30, 27441-27457 (2023) [DOI: [10.1007/s11356-022-24107-0](https://doi.org/10.1007/s11356-022-24107-0)].
- [3] G. Monari, P. Letardi, E. Bruzzo, Misure diagnostiche sulla porta ottocentesca di bronzo patinato in occasione del restauro della Tomba Gnecco, Report Misure progetto DIREM-CH prot. IAS N.0000954 del 10/03/2021 [DOI: [10.5281/zenodo.4507267](https://doi.org/10.5281/zenodo.4507267)].
- [4] P. Letardi, Testing New Coatings for Outdoor Bronze Monuments: A Methodological Overview, *Coatings*, 11(2), 131 (2021) [DOI: [10.3390/coatings11020131](https://doi.org/10.3390/coatings11020131)].
- [5] P. Letardi, Misure Elettrochimiche a supporto del restauro della Vittoria Alata. In “”Necessitano alla Vittoria Alata le cure del restauratore” Studi, indagini e restauro della Vittoria Alata”. Collana OPD “Problemi di conservazione e restauro”, Edifir, Firenze (2021) pp. 269-272 [ISBN 978-88-9280-067-0].
- [6] G. Privitera, C. Caliri, F.P. Romano, C. Miliani, P. Letardi, In-situ XRD measurements on outdoor bronze artwork as a tool to deepen the knowledge on patinas. *Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage (TECHNART2023)*, Lisbon. (2023). [DOI: [10.5281/zenodo.8229143](https://doi.org/10.5281/zenodo.8229143)].