

Workshop

La microscopia elettronica applicata allo studio dei Beni Culturali

Urbino, 6-7 febbraio 2017

Petroarchaeometric characterization of ancient materials by SEM-EDS

Pasquale Acquafredda,^{1,2} Maria C. Caggiani,³
Felice Larocca,⁴ Annarosa Mangone^{2,3}

¹Dipartimento di Scienze della Terra e Geoambientali - Università degli Studi di Bari 'Aldo Moro', 70125 Bari, Italy

²Centro Interdipartimentale "Laboratorio di Ricerca per la Diagnostica dei Beni Culturali", via E. Orabona 4, 70125 Bari, Italy

³Dipartimento di Chimica - Università degli Studi di Bari 'Aldo Moro', 70125 Bari, Italy

⁴Centro Regionale di Speleologia "Enzo dei Medici", via Lucania 3, 87070 Roseto Capo Spulico (CS)

E-mail: pasquale.acquafredda@uniba.it

The characterization of lithic artefacts, mainly obsidians and other kind of rocks used as tool stones (millstones, pestles, axes, pigments and so on) can provide important information on cultural, social and economic relationships between peoples in Mediterranean history and prehistory. For this reason, the study of the distribution of these rocks has provided a well-defined outline of their circulation during the past, in southern Italy and in the Mediterranean basin.

These archaeomaterials may be characterized using partial destructive investigations or absolutely non-destructive techniques. For this purpose the Scanning Electron Microscopy coupled with microanalytical spectrometers is a powerful tool, since 1960s, to characterize simultaneously the morphology and the chemistry of rocks and of minerals, even if very small.

At the Earth and Geoenvironmental Sciences Department of Bari University, over the past three decades, numerous researches about the characterization of obsidian provenance were performed: the provenance of over 390 obsidian artefacts present in 35 Neolithic sites in central and southern Italy was determined (Acquafredda *et al.* 2016). The procedure involves the analysis of the obsidian glass (Acquafredda *et al.* 1999) or of the very small microphenocrysts present in the rocks

(Acquafredda and Paglionico, 2004) using a SEM equipped with ED spectrometers (Si(Li), Ge or Silicon drift). To perform a quantitative chemical analysis of the samples, their surfaces must be sputtered with a thin carbon film. The research revealed that obsidian provenances of 35 Neolithic sites in central and southern Italy (Acquafredda *et al.* 2016) were attributed chiefly to Lipari island (91,3%) and secondarily to Palmarola island (4,9%) and to Monte Arci (3,8%) in Sardinia.

The SEM can also be used with the chamber set in variable pressure: this procedure is particularly useful in the case of archaeomaterials whose surface cannot be sputtered with carbon; in fact, frequently the conductive film can't be easily removed from the surface of the specimen after SEM investigations as in the case of the characterization of precious Neolithic artefacts (Figure 1), whose surface is not as smooth as that of obsidians.

Nowadays many SEM are equipped with the last generation of solid state Silicon Drift Detectors (SSD), that normally have a very thin polymeric SuperAtmosphere Thin Window®; these ED spectrometers give an output signal with much higher count rates, up to about 100,000 cts on the whole spectrum, that guarantee a better sensitivity of light elements, even at a very low probe current of the beam, and very accurate X-ray maps still at high resolution, which proves very useful when studying the inclusions distribution in crystals (Figure 2). Moreover, this peculiarity of the SSD detector allows to study minerals used as pigments also in glassware enamels and pottery of different epochs and provenances, as in the case of lazurite or other sodalite group blue minerals like haiüyne (Figure 2), that easily vaporize under the electron beam. The discovery of enamelled glass objects in Frederick II Melfi castle (South of Italy) and the presence, in the same area, of two rocks that contain haiüyne, Phonolite of Toppo San Paolo and Haiüynophire of Melfi, led to question

the real nature of the blue enamels raw materials. Therefore, a research on haiüyne crystals behaviour with heating started: it was found that the blue chromophore S^{3-} presence in the haiüyne crystals appears increased and that its distribution is different after heating. This phenomenon is probably controlled by sulphur-containing inclusions, such as pyrite, depending on temperature and oxygen-fugacity (Caggiani *et al.* 2014).

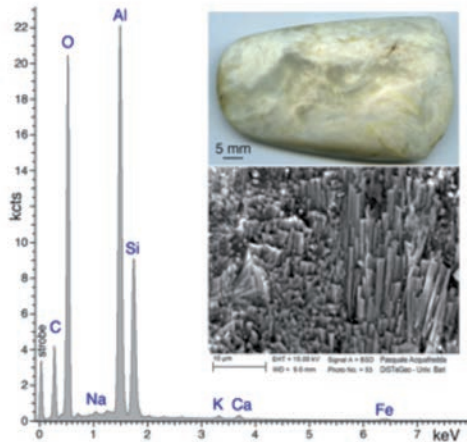


Figure 1. SEM-EDS spectrum of a little Neolithic axe with Al_2SiO_5 composition; the SEM was set in variable pressure (chamber at 10 Pa) to avoid the spattering of the surface of the specimen that would compromise the perfect cleaning of the sample after SEM investigations. In the upper right part of the figure, the macrophotograph of a Neolithic axe (sample SAdE 2) from Sant'Agata di Esaro (CS); in the bottom right part of the figure the SEM BSD image of the axe surface where the elongated prismatic sillimanite crystals whose shape corresponds to only one of the three polymorphs of Al_2SiO_5 are clearly recognizable.

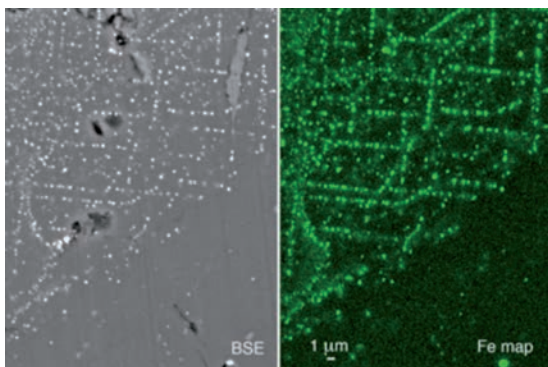


Figure 2. left: back scattered electron SEM image of a haiüyne crystal (lazurite and haiüyne are members of the sodalite group) from Monte Vulture (Melfi, PZ) with very small inclusions ($<1 \mu m$) of pyrite and magnetite aligned along the cleavage planes; right: the relative Fe distribution.

References

- Acquafredda P., Andriani T., Lorenzoni S., Zanettin E. (1999): Chemical characterization of obsidians from different Mediterranean sources by non-destructive SEM-EDS analytical method. *J. Archaeol. Sc.*, 26, 315-325.
- Acquafredda P., Paglionico A. (2004): SEM-EDS microanalyses of microphenocrysts of Mediterranean obsidians: a preliminary approach to source discrimination, in *European Journal of Mineralogy* 16, 419-429.
- Acquafredda P., Larocca F., Muntoni I.M., Pallara M. (2016): SEM and XRF analyses as a tool to discriminate obsidian provenance from archaeological sites of central and southern Italy. *International Obsidian Conference, Lipari, Italy, 1-3 June 2016*, abstract.
- Caggiani M.C., Acquafredda P., Colomban P., Mangone A. (2014): The source of blue colour of archaeological glass and glazes: the Raman spectroscopy/SEM-EDS answers, *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, Issue 11-12, DOI 10.1002/jrs.4492

Analisi delle tecniche esecutive della "Madonna col Bambino e Santi" del Pio Sodalizio dei Piceni in Roma

Sara Barcelli,¹ Daphne De Luca²

¹Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Università di Urbino "Carlo Bo"

²Laboratorio di restauro, Scuola di Conservazione e Restauro, Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Università di Urbino "Carlo Bo"

E-mail: sara.barcelli@uniurb.it

Il manufatto raffigurante la *Madonna col Bambino, i Santi Geronzio e Maria Maddalena e donatori* è attribuito alla bottega del celebre maestro urbinato, Federico Barocci (Figura 1). L'opera, proveniente dalla chiesa di San Francesco di Cagli (PU) e attualmente conservata presso il Pio Sodalizio dei Piceni in Roma, è databile alla fine XVI secolo. La tela versava in un discreto stato di conservazione. Tuttavia, la pellicola pittorica era offuscata da un vistoso ingiallimento della vernice applicata in un precedente intervento di restauro¹ è consistito prevalentemente nella rimozione della vernice non originale alterata e dei numerosi ritocchi alterati e debordanti sulla pittura originale. Il restauro del manufatto ha dato avvio a una nutrita campagna di indagini di natura invasiva e non invasiva, ai fini di caratterizzare la

tecnica esecutiva mediante l'identificazione dei materiali costitutivi e la descrizione del disegno soggiacente e dei processi compositivi. Il dipinto, eseguito su supporto tessile in fibra vegetale ad armatura a spina di pesce, è composto da due teli uniti in verticale con unione a soprappiglio ed è ancorato a una struttura di sostegno non originale costituita da un telaio ligneo rettangolare. La tela è inchiodata al telaio in maniera puntuale, tramite chiodi industriali, posti lungo lo spessore del telaio.

Le analisi scientifiche hanno permesso di studiare il *modus operandi* dell'artista, intimo collaboratore del Barocci, indagando i pigmenti impiegati e le ridipinture presenti sulla pellicola pittorica.

Le indagini non invasive sono state fondamentali per la scelta dei punti di campionamento, effettuati su diverse campiture. Lo studio delle stratigrafie è stato realizzato mediante microscopia ottica in luce riflessa nel campo del visibile e mediante microscopia elettronica a scansione con microanalisi EDS (Field Emission Gun Environmental Electron Scanning Microscope, FEG-ESEM, Quanta 200, FEI, The Netherlands, microsonda a raggi X a dispersione di energia (EDS, EDAX, Mahwah, NJ, USA), voltaggio: 30 kV, *lifetime*: 60 s, pressione della camera: 0,8 Torr).²

In generale è stata rilevata una preparazione di spessore medio e di colore bruno, composta da due o tre strati sovrapposti, internamente più scura che schiarisce verso gli strati pittorici, a base di terra d'ombra, bianco di piombo e carbonato di calcio (Figura 2).

Le campiture sono state realizzate per stesure successive di colore, progressivamente più intenso.

Nelle campiture blu è stata individuata la presenza di due o tre strati pittorici a base di oltremare e bianco di piombo, con tracce di terra rossa, dolomite, lacca e silicati riferibili a vetro, principalmente a smaltino, che caratterizza lo strato steso sulla preparazione in corrispondenza del manto dell'angelo in alto a sinistra (Figura 2). Anche gli incarnati si caratterizzano per la presenza di due o tre strati pittorici; tutti i campioni studiati presentano un sottile strato a base di silicati, riferibili a vetro, steso sulla preparazione. I pigmenti utilizzati sono bianco di piombo, terra rossa, cinabro e lacca. Le campiture rosse sono realizzate con pigmenti a base di piombo (princi-

palmente minio), lacca, cinabro e terra rossa. Le campiture gialle sono molto diverse, una si presenta caratterizzata da bianco di piombo e terra rossa, mentre un'altra da giallino, litargirio e terra rossa. In questo secondo campione, è presente uno strato di smaltino tra gli strati pittorici appena descritti e la preparazione (Figura 3). Le campiture verdi sono state realizzate utilizzando un'ampia gamma di pigmenti: pigmenti a base di piombo, pigmenti a base di rame, giallo di Napoli, giallino, terra rossa, ematite, dolomite e silicati, riferibili anche a smaltino.



Figura 1. Bottega del Barocci (attr.), Madonna col Bambino, i Santi Geronzio e Maria Maddalena e donatori; cm 214 x 324,5, olio su tela, fine XVI sec. Pio Sodalizio dei Piceni, Roma.

Confrontando i risultati ottenuti con l'opera di Federico Barocci, *Il deposito di Croce*, conservato nella cattedrale di Perugia,³ emerge una maggior complessità stratigrafica degli strati pittorici, più numerosi nell'opera conservata a Roma. La tavolozza pittorica risulta sovrapponibile anche se sono presenti delle differenze nella realizzazione delle diverse campiture. Nell'opera oggetto di questo studio non è stata rilevata azzurrite nelle campiture blu; nei verdi sono stati individuati

¹Il restauro è stato eseguito da Daphne De Luca (Responsabile Tecnico), Silvia Fioravanti e Giulia Cappelletti (febbraio 2016-marzo 2017). Direzione dei lavori dott.ssa Lucia Calzona, Soprintendenza Speciale per il Patrimonio Storico Artistico ed Etnoantropologico e per il Polo Museale della città di Roma.

²Per l'utilizzo del microscopio elettronico si ringrazia la dott.ssa Laura Valentini e il prof. Pietro Gobbi dell'Università di Urbino e il Direttore dott.ssa Patrizia Ammazalorso dell'ARPAM Pesaro.

³F. Talarico, G. Sidoti, Caratterizzazione chimica dei materiali pittorici, in F. Abbozzo, M. T. Castellano (a cura di), Federico Barocci, "Il deposito di Croce" alla Cappella di San Bernardino nella Cattedrale di Perugia. Il restauro. Studio e conservazione, Il lavoro editoriale 2010, pp. 79-99

⁴Si veda in proposito D. De Luca, Indagini sull'underdrawing nella bottega del Barocci, in B. Cleri (a cura di), Barocci in bottega, giornata di studi, 26 Urbino ottobre 2012, Editoriale Umbra 2013, pp. 261-280 e D. De Luca, Restauri a San Girolamo, in B. Cleri (a cura di), Raccolte d'Arte, 1, Casa Editrice Guerrino Leardini, Macerata Feltria 2014, pp. 155-159.

anche giallo di Napoli, giallino e smaltino; nei rossi è stato individuato anche minio e negli incarnati anche lacca; mentre nei gialli non si registra l'uso di orpimento.

Così come le opere autografe del Maestro, anche questa tela realizzata da uno dei suoi collaboratori più dotati sembra caratterizzata dalle stesse ricerche coloristiche: si riscontra infatti una complessità delle stesure pittoriche, una raffinatezza delle campiture e una ricerca di effetti di cangiantismo per le vesti delle figure che contraddistingue di norma le opere di Federico, a riprova della volontà di normalizzare la produzione artistica che usciva dalla sua celebre bottega-impresa.⁴

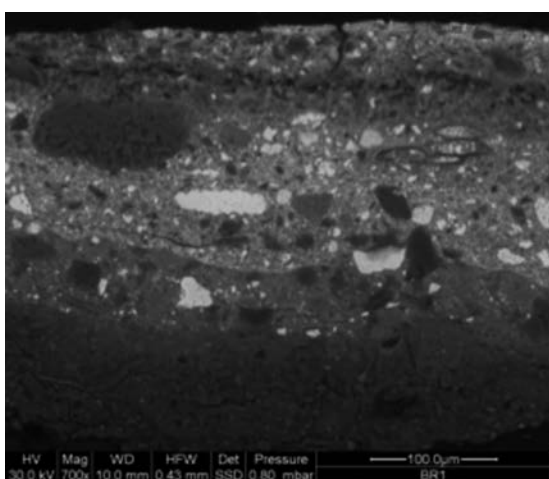


Figura 2. Immagine BSE, manto blu dell'angelo.

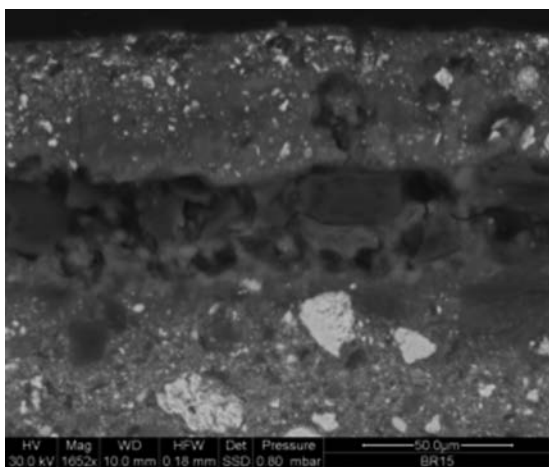


Figura 3. Immagine BSE, veste gialla della fanciulla.

Electron Microscopy and Numismatics

Irene Calliari,¹ Caterina Canovaro,²
Asolati Michele³

¹Department of Industrial Engineering (DII),

²Department of Geosciences

³Department of Cultural Heritage, University of Padova,
Padova, Italy

E-mail: irene.calliari@unipd.it

Coins are widely studied in archaeometry because they provide a lot of information on social, economic and technological history of people and territories which they are related to. In several studies the chemical analysis of number of numismatic materials have been performed with different methods (XRF, ICP, PIXE, NAA). On the contrary only a few of metallographic data are known, so lack of information exists on the technological process (casting, mechanical working, heat treatment) used to produce coins of different composition.

The combination of chemical analysis with metallurgical investigation with OM and SEM on cross sections results in a complete description of the coin and its production steps, from melt alloy to final coin shape. This paper reports a summary of the results on the Cu and Ag base emission of different periods with the aim to develop a protocol of investigation based on microstructural and chemical analysis in order to reinforce the numismatic classification.

The composition of all samples has been determined, at first, by an XRF. The microstructure was investigated on cross-sections by optical microscopy (Leica DM 100) and SEM (Leica Cambridge Stereoscan 440) and the micro-analysis EDS was used for elemental analysis. The cross sections were degreased, polished and etched with FeCl_3 according to the standard metallographic techniques. The EDS line profiles were obtained on cross-sections. The estimation of the limits of the surface non-destructive investigation techniques (XRF, EDS) used in numismatic was evaluated.

Roman coins of the imperial ages

On the basis of the chemical compositions determined on cross sections, the coins can be divided in three main groups: pure Cu coins (with traces of Pb, Sn, Fe), named as group 1, brass or orichalcum coins (with Zn 17-24%, with traces of Pb and Sn), and Cu-Pb-Sn coins (with Sn 0-5%, Pb 8-30%),

All the coins of pure Cu and Cu-Zn have a recrystallized structure; the grains are not oriented and have the size of 10 - 80 μm . These features confirm the cold rolling and annealing processes. In the

Cu-Pb-Sn the Sn content is less than 5%, while Pb is in the range of 8 - 30%.

All the examined coins have dendritic or partially dendritic microstructure, with porosities and elements segregation (typical of cast and not homogenized alpha-bronze alloys), a few delta phase inclusions and Pb globules or elongated islands with orientation on the longitudinal direction are present. In some coins a moderate amount of recrystallized grains and slip lines have been detected. These features suggest that the alloy was solidified without any homogenization treatment and the flans were slightly mechanically worked before the striking process.

12th century Venetian denari

The results demonstrate that under Enrico Dandolo the mint produced debased coins, if compared to those pertaining to his predecessor Orio Malipiero. In addition, it is possible to assert that the silver content of the Venetian coinage at the end of the 12th century was around 25%. Such silver content made the Venetian coins probably the cheapest pieces available in the economic panorama of Italy and it can justify their great success.

The blanks were produced by casting, subsequent mechanical working and a final process of chemical blanching testified by a modified surface that has a thickness in the range 10-80 μm . The SEM-EDS investigation on the cross sections had confirmed that both the types of coins were subjected to an enrichment surface process. The destructive approach, in this research, is resulted indispensable to study the morphology and the composition of the coins and to interpret correctly the EDXRF results.

Diffusione degli elettroni nella materia

Alberto Conventi

Laboratorio Analisi Materiali Antichi, San Polo 2468/B -
30125 Venezia - Italia

E-mail: lama@iuav.it

Utilizzando una simulazione tipo Montecarlo si mostrano le diverse profondità di penetrazione degli elettroni su alcuni materiali in funzione dell'energia del fascio incidente.

La simulazione, sviluppata presso il laboratorio LAMA dell'Università IUAV di Venezia, ripercorre quanto già fatto da altri studiosi e in particolare segue le indicazioni di D. C. Joy in "Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis", 1995.

Una caratteristica del software sviluppato è di

mostrare la traiettoria degli elettroni in una proiezione tridimensionale con colori diversi a seconda dell'energia posseduta dalla particella.

In Figura 1 si riportano i colori e le corrispondenti energie in percentuale rispetto all'energia del fascio incidente.

In ogni immagine di Figura 2 sono riportate l'energia del fascio incidente, la tipologia di materiale, la densità e la scala di riferimento.

Energia degli elettroni in percentuale
sull'energia del fascio incidente:

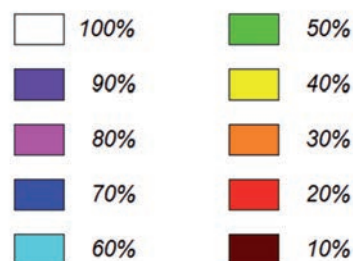


Figura 1.

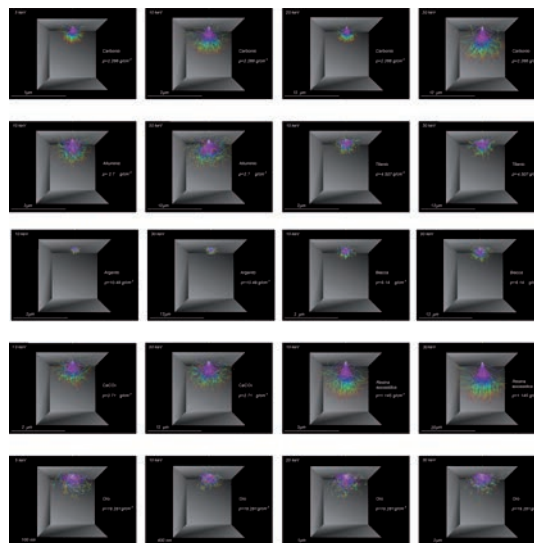


Figura 2.

La diffusione degli elettroni nella materia e l'interpretazione dei dati sperimentali

Alberto Conventi

Laboratorio Analisi Materiali Antichi, Sistema dei Laboratori, Università IUAV di Venezia

E-mail: alberto@iuav.it

Con riferimento ad un software di simulazione del comportamento degli elettroni nella materia sviluppato presso il Laboratorio LAMA di Venezia e presentato ad Urbino durante il precedente workshop sulla microscopia elettronica applicata ai beni culturali (cfr *Microscopie*, marzo 2016), il presente lavoro illustra alcune caratteristiche e modifiche apportate al software al fine di renderlo utilizzabile anche su piattaforma windows.

Alcuni semplici casi di studio dimostrano l'utilità della simulazione nel contribuire alla corretta interpretazione dei dati sperimentali.

Descrizione delle modifiche apportate al software

Il software è stato importato dall'ambiente Linux, in cui era stato sviluppato originalmente, all'ambiente windows. Sono state implementati alcuni menù che permettono all'utilizzatore di cambiare l'energia del fascio, le dimensioni del campione simulato e la sua composizione. È stata ulteriormente sviluppata l'idea, già abbozzata nella precedente versione, di rappresentare il cammino degli elettroni all'interno della materia con colori diversi a seconda dell'energia posseduta dalle particelle (Figura 1).

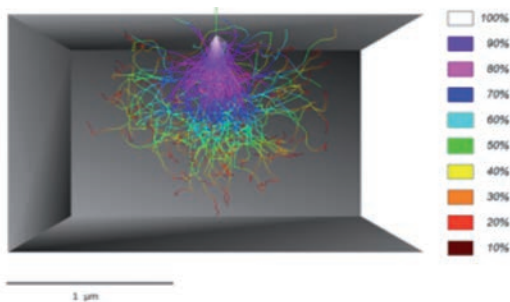


Figura 1. Simulazione di un fascio di elettroni da 10 keV incidente su un campione di quarzo. A destra, l'energia degli elettroni in percentuale rispetto all'energia del fascio incidente.

Applicazione del software di simulazione ai beni culturali

Nel caso dell'analisi di monete molto ossidate in superficie la simulazione conferma che l'analisi SEM fornisce informazioni limitatamente alla

composizione della superficie alterata. In particolare nel caso della antica moneta romana sezionata e mostrata in Figura 2 appaiono ben visibili due strati di alterazione (B e C in Figura 3), spessi rispettivamente qualche centinaio di micrometri (B) e qualche centinaio di nanometri (C).



Figura 2. La freccia indica una moneta di epoca romana in bronzo, sezionata per l'analisi.

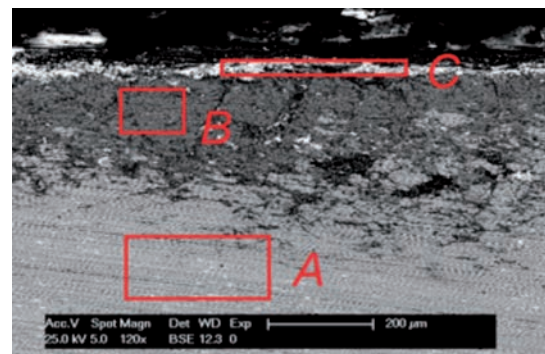


Figura 3. Immagine al SEM in sezione della moneta di Figura 2.

La zona C contiene una alta percentuale di Pb (dal 60% all'90% in peso, a seconda delle zone).

L'applicazione del software al caso di studio (Figura 4) ha dimostrato che l'impiego di un fascio incidente con energia pari a 10 keV sulla superficie della moneta non permette l'analisi composizionale della stessa. Infatti l'energia del fascio non risulta sufficiente per oltrepassare il primo strato di alterazione (C) pari a 200 nm.

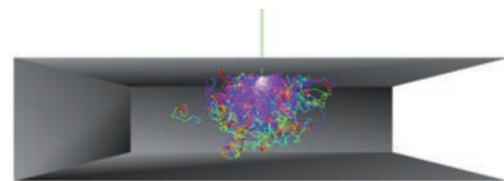


Figura 4. - 10 keV su lamina di piombo dello spessore di 200 nm.

Un altro caso in cui la simulazione ha dimostrato la propria utilità è la caratterizzazione di un vecchio chiodo in rame trovato nella Laguna di Venezia.

Il chiodo, trovato da un restauratore delle procuratorie di San Marco di Venezia, Enrico Pinzan, presenta sulla testa una interessante effigie (Figura 5) e sullo stelo si sono trovate delle striature di una lega di piombo e antimonio (frequente in epoca medioevale) (Figura 6).



Figura 5. Testa di chiodo in rame. Ritrovamento: Laguna di Venezia, Isola di Sant' Erasmo.

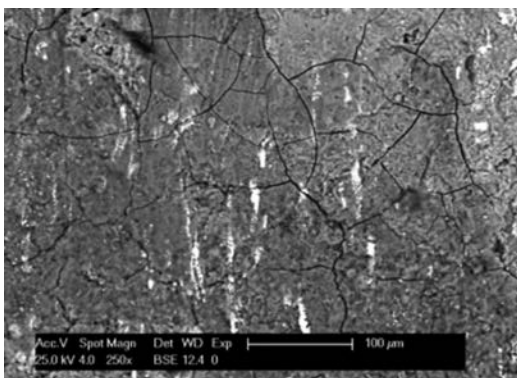


Figura 6. Superficie del gambo del chiodo, le striature chiare risultano essere di piombo e antimonio - 25 keV elettroni retrodiffusi

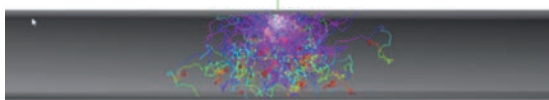


Figura 7. Simulazione di una lamina sottile di 50 nm di piombo, fascio incidente 5 keV.

Facendo incidere il fascio su una di queste striature si è notato che abbassando l'energia da 10 keV a 5 keV il picco L del rame viene minimizzato mentre il picco M del piombo resta ben visibile.

In questo caso, l'utilizzo della simulazione ha reso possibile la stima dello spessore massimo della "strisciata".

Si vede che un fascio di elettroni da 5 keV su una lamina di piombo da 50 nm esce dalla lamina in bassissima percentuale (Figura 7). Questo ci permette di attribuire alla striatura uno spessore non superiore ai 50 nm. L'eventuale presenza di fluorescenza secondaria o indotta da bremsstrahlung contribuirebbe ad abbassare ulteriormente lo spessore stimato.

Probabilmente il chiodo era stato infisso su di una lastra di piombo e i residui trovati in superficie indicano il modo in cui il chiodo era stato utilizzato.

Una versione di test del software descritto è scaricabile dal sito www.semsage.it

I materiali e la tecnica pittorica di Giuseppe Alberti alla luce delle indagini scientifiche

Stefano Volpin,¹ Michele Fedrizzi²

¹Soprintendenza per i Beni Culturali, Provincia Autonoma di Trento, via S. Marco, 27, 38122 Trento

²Micro Nano Facility, Centro Materiali e Microsistemi, Fondazione Bruino Kessler, via Sommarive 18, 38123 Trento

E-mail: mfed@fbk.eu

Obiettivo della ricerca è l'integrazione degli studi di carattere storico, documentario e iconografico della produzione dell'artista con quelli più strettamente scientifici focalizzati sulla materia pittorica. Ci si riferisce all'identificazione mediante tecniche non invasive o micro-invasive dei materiali originali impiegati dall'artista: vale a dire i pigmenti negli strati pittorici, le cariche minerali nella preparazione del supporto e la natura dei leganti del colore. Tali informazioni permettono di avere informazioni volte a comprendere le scelte tecnologiche e le modalità operative del pittore nell'eseguire il dipinto, la possibilità di intuire la storia dell'opera rivelando la presenza di materiali non originali nonché elementi utili alla valutazione dello stato di conservazione del manufatto artistico in oggetto. Si presentano qui i risultati delle analisi effettuate al microscopio ottico ed elettronico di micro-fragmenti di materiale pittorico (di dimensioni dell'ordine di 1 mm²), mirate alla caratterizzazione della stratificazione dei vari film sovrapposti.

Il progetto diagnostico

La metodologia scelta ha previsto dapprima

l'esecuzione di indagini elementali mediante la fluorescenza ai raggi X (XRF) con l'ausilio di uno strumento portatile (Thermo Fisher Scientific, Niton XL6t Gold+) che non necessita di prelievi di materiale pittorico. Sulla base delle informazioni acquisite con l'analisi XRF è stato possibile guidare il campionamento riducendo al minimo il numero di prelievi necessari per le successive indagini chimiche e stratigrafiche.

Lo studio delle sezioni stratigrafiche di colore è stato realizzato seguendo una metodologia analitica consolidata¹ e in accordo con la normativa corrente riguardo la diagnostica per i beni culturali.² Le sezioni trasversali lucide così ricavate sono state osservate al microscopio ottico, con sorgenti di luce visibile ed ultravioletta; i componenti sono stati identificati mediante test microchimici, prove istochimiche per l'identificazione dei leganti direttamente sulla sezione. L'analisi elementare è stata effettuata al microscopio elettronico (JEOL JSM 7401) con energia di impatto 25 KeV e microsonda (Bruker XFlash 5030) secondo quanto riportato nel Documento UNI-NORMAL 8/81.

I risultati delle indagini

In Figura 1 si mostra un particolare dell'opera Caino e Abele in cui è indicato il punto sottoposto ad analisi chimico-stratigrafica. In Figura 2 si riporta l'immagine ottenuta al microscopio ottico della sezione stratigrafica del campione prelevato. L'immagine ottenuta al microscopio elettronico della stessa sezione è mostrata in Figura 3. In Figura 4 si riporta una mappa chimica ottenuta tramite spettroscopia X a dispersione di energia.

Conclusioni

In tutte le opere studiate lo strato di preparazione del supporto tessile è composto da una miscela di terre naturali argillose ricche di ossidi di ferro impastate con olio siccativo come legante. In alcune di queste sono state ritrovate piccole quantità di pigmenti a base di piombo utilizzati come essiccanti del medio lipidico. Gli strati pittorici sono ad olio; i pigmenti identificati sono: bianco di piombo, nero carbone vegetale e animale, ocre rosse e gialle, vermiglione, lacche rosse, giallo di Napoli, terre naturali verdi e brune. Di grande interesse è, infine, la natura dei pigmenti blu, quattro diversi nelle opere studiate: l'azzurrite, l'oltremare naturale, lo smaltino e il blu di Prussia.

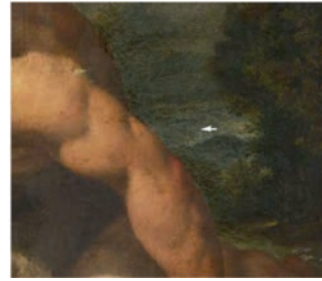


Figura 1. Particolare del Caino e Abele in cui è segnato il punto sottoposto ad analisi chimico-stratigrafica.

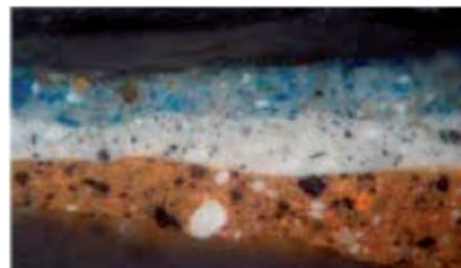


Figura 2. Sezione stratigrafica del campione studiato in cui si vede la spessa preparazione bruna (in basso) coperta da un film pittorico grigio chiaro e dal colore del cielo composto da azzurrite naturale macinata.

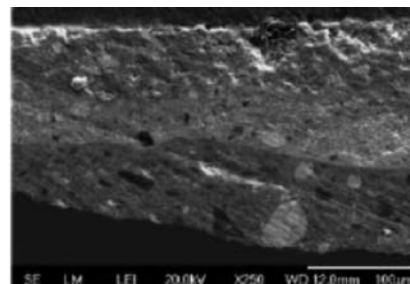


Figura 3. La sezione stratigrafica osservata al microscopio elettronico a scansione (JEOL JSM 7401F).

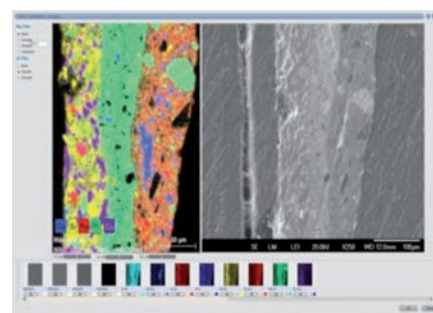


Figura 4. Mappa chimico-elementale della sezione stratigrafica): Ca (blu), Si (giallo), Fe (rosso), Pb (verde), Cu (viola).

¹Plester J., *Cross-sections and chemical analysis of paint samples*, in "Studies in Conservation", 2 (1956), pp.110-157
 Van Asperen De Boer J.R.J., *An introduction to the scientific examination of paintings*, in "Nederlands Kunsthistorisch Jaarboek", 26 (1975).
 Martin E., Sonoda N., Duval A.R., *Contribution a l'etude des preparatons blanches des tableaux Italiens sur bois*, in "Studies in Conservation", 3 (1992), pp.82-92
²Documento UNI-NORMAL 14/83 "Sezioni sottili e lucide di materiali lapidei: tecnica di allestimento", Ed. CNR-ICR, Roma 1983.

Degrado biologico delle mura di Urbino

Roberto Franchi,¹ Eva Lupo,¹ Luigi Gobbi,²
Leonardo Gubellini,³ Luigia Sabatini,⁴
Anna Pianetti,⁴ Francesca Bruscolini⁴

¹Dipartimento di Scienze Pure ed Applicate-Università degli studi di Urbino Carlo Bo-Urbino

²Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU)-Università Politecnica delle Marche-Ancona

³Centro Ricerche Floristiche Marche A.J. Brillii-Cattarini-Provincia di Pesaro e Urbino-Pesaro

⁴Dipartimento di Scienze Biomolecolari-Università degli Studi di Urbino Carlo Bo-Urbino

E-mail: roberto.franchi@uniurb.it;
francesca.bruscolini@uniurb.it

Scopo del presente studio è stato quello di analizzare l'entità della colonizzazione biologica in relazione allo stato di degrado e alle caratteristiche composizionali dei materiali (mattoni e malte) utilizzati nella realizzazione della cinta muraria di epoca rinascimentale della città di Urbino. Sono stati selezionati tre siti in relazione alla diversa esposizione e differente stato di conservazione: 1) Bastione San Polo, situato nella parte sud della città, che si trova in uno stato di conservazione apparente buono; 2) Pian del Monte, esposto a nord, caratterizzato da un notevole dissesto della superficie muraria; 3) Fortezza Albornoz, esposta nord-ovest, che presenta una situazione eterogena con parti ben conservate e altre con evidente degrado.

Studio mineralogico-petrografico

Le indagini sono state condotte con metodologie mineralogico-petrografiche (Diffrattometria a raggi X, petrografia ottica in sezione sottile, microscopia elettronica a scansione con apparato analitico EDAX. Per quanto concerne i laterizi, le analisi mineralogiche condotte in DX hanno evidenziato un'importante variabilità dei tenori dei minerali presenti imputabile alla disomogeneità dei sedimenti dai quali proveniva la materia prima.

La composizione mineralogica è risultata costituita, in ordine di abbondanza relativa, da quarzo, calcite, plagioclasti, feldspati potassici, fillosilicati micacei (muscoviti), e minerali di neoformazione quali: pirosseni diopsidici, gehelenite e sporadicamente ematite; questi ultimi formati durante le fasi di cottura. Nelle zone più superficiali, sotto i licheni, talvolta è risultato presente un ossalato di calcio, identificato come whewellite (Figura 1).

Studio della colonizzazione biologica

È stata indagata la presenza di licheni, il cui studio è stato approfondito mediante Microscopia

Elettronica a Scansione (SEM), di muschi e piante vascolari. Per i muschi e le piante è stato valutato il grado di copertura seguendo il metodo di Braun-Blanquet (1964) e l'Indice di Pericolosità (I.P.) secondo Signorini (1996). Sono considerate specie molto pericolose quelle con un I.P. tra 7 e 10. La crescita lichenica interessava quasi tutta la superficie muraria. Sono state identificate tre specie di licheni crostosi e calcicoli: *Caloplaca aurantia* (Figura 2), *Lecanora albescens* e *Verrucaria nigrescens*. Tali specie non sono considerate particolarmente pericolose; cionondimeno la loro presenza diffusa può essere causa di un progressivo degrado in corrispondenza dell'interfaccia mattono-lichene, come evidenziato dalla microscopia elettronica (Figura 3).

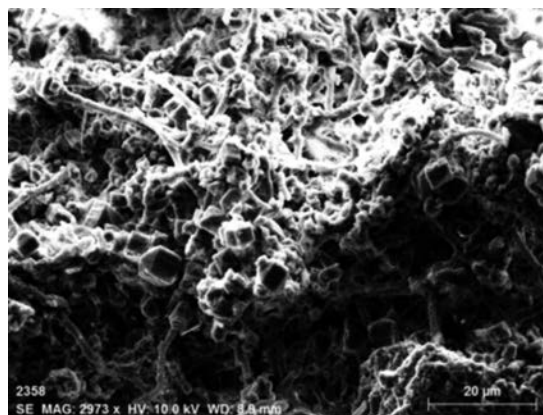


Figura 1. SEM. Cristalli di Whewellite.

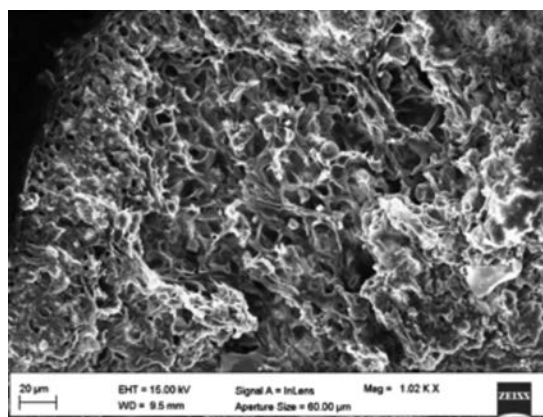


Figura 2. SEM. Sezione di *Caloplaca aurantia*.

La colonizzazione delle superfici murarie da parte delle specie vegetali si presentava con un grado di copertura disomogeneo. Le opere di parziale ristrutturazione, con conseguente diserbo e

di stilatura con malta cementizia, potrebbero essere alla base della ridotta colonizzazione riscontrata nella maggior parte dei siti relativi al Bastione San Polo e in alcune parti della Fortezza Alborno. In generale si è evidenziata una prevalenza di piante erbacee annuali, bienni o perenni con I.P. medio basso. Importante era la presenza nella parte alta della mura in alcuni tratti della Fortezza Alborno di specie arboree (*Quercus pubescens*, *Taxus baccata*, *Pinus nigra*) con un I.P. di 9. Le loro radici, insediandosi tra i mattoni, hanno causato, in alcuni punti, un vero dissesto della struttura. Tuttavia, anche le specie poco o mediamente pericolose possono risultare dannose se presenti in popolamenti. Infatti, la presenza di numerosi apparati radicali con la loro azione chimica e meccanica sulle malte contribuisce nel tempo al deterioramento della struttura.

In conclusione, il rilievo floristico delle superfici murarie costituisce un valido strumento utilizzabile per stabilire l'opportunità o meno di interventi al fine di eliminare la crescita biologica e di scegliere le procedure più adatte per impedirne o ritardarne la ricrescita.

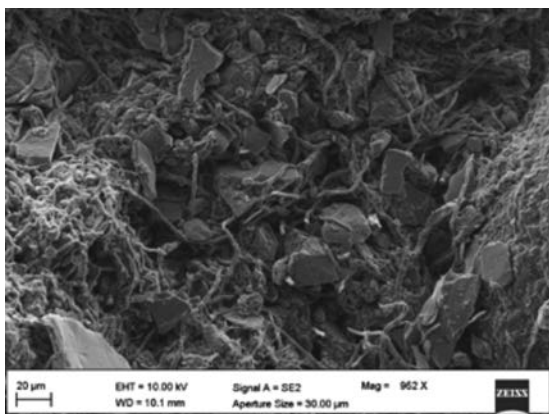


Figura 3. Effetto di disgregazione causato dalle ife di *Lecanora albescens*.

Bibliografia

- Braun-Blanquet J. Pflanzensozologie. Grundzüge der Vegetationskunde. Springer, Wien and New York, 1964
- Signorini M.A. L'indice di pericolosità: un contributo del botanico al controllo della vegetazione infestante nelle aree monumentali. *Inf Bot Ital*, 1996;28:7-14

Caratterizzazione metallurgica di manufatti artistici in ghisa per arredo urbano tra ottocento e novecento

L. Calzolari,¹ C. Soffritti,² R. Bassi,³ G.L. Garagnani^{2,4}

¹Dipartimento di Studi Umanistici, Università di Ferrara, Via Paradiso 12, 44121 Ferrara, Italia

²Dipartimento di Ingegneria, Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italia

³Fondazione Neri - Museo Italiano della Ghisa, Ss. Emilia 1671, 47020 Longiano (FC), Italia

⁴Centro di Studi sulla Corrosione e Metallurgia "A. Daccò", Università di Ferrara, Via Saragat 1, 44122 Ferrara, Italia

E-mail: chiara.soffritti@unife.it

L'arredo urbano in ghisa costituisce un bene culturale spesso trascurato, a causa del prevalere di aspetti puramente funzionali rispetto alla necessità di salvaguardia dei beni storici.¹ A tale riguardo, spesso non si coglie la preziosità della testimonianza offerta dai getti in ghisa artistici che popolano le vie e le piazze cittadine. Tali oggetti testimoniano i progressi siderurgici, che hanno portato la ghisa a prevaricare sul ferro battuto tradizionalmente utilizzato in ambito decorativo, grazie alla possibilità di ottenere dei getti in serie che riproducessero minuziosi dettagli ornamentali. I complementi per arredo urbano sono, inoltre, una testimonianza artistica del gusto che muta con le epoche e della manualità dei modellatori che, come abili scultori, realizzavano il modello che avrebbe poi dato origine al getto.^{2,3}

Nel presente studio, particolare attenzione è stata rivolta agli aspetti storico-artistici legati alla produzione della ghisa, che vedono quest'ultimo materiale da un lato considerato di scarso pregio e dall'altro esaltato per la sua democratizzazione dell'arte.⁴

L'attività sperimentale, condotta in collaborazione con la Fondazione Neri – Museo Italiano della Ghisa, ha permesso di identificare le principali caratteristiche metallurgiche di elementi di arredo urbano in ghisa e di individuare specifiche correlazioni temporali e/o geografiche. In particolare, sono stati indagati ventiquattro campioni, risalenti al periodo che va dalla seconda metà dell'Ottocento fino ai tempi recenti e provenienti da fonderie site principalmente in Italia, Francia ed Inghilterra (Figura 1A). I parametri microstrutturali, valutati mediante microscopia ottica ed elettronica a scansione (SEM+EDS) (Figura 1 B-D) sono stati i seguenti: frazione volumetrica di steadite ($V_{f_{steadite}}$), frazione volumetrica dei solfuri ($V_{f_{solfuri}}$), frazione volumetrica, dimensione media dell'asse maggiore e fattore di forma della grafite

(Vf_{grafite} , MA_{max} e SF, rispettivamente).

I risultati ottenuti hanno evidenziato come la Vf_{steadite} , la Vf_{solfuri} e la MA_{max} variano maggiormente nel periodo preso in esame; al contrario, la Vf_{grafite} e SF non sembrano aver risentito delle evoluzioni tecnologiche introdotte in campo siderurgico negli ultimi centocinquanta anni.

Con riferimento alla fonderia di provenienza, nella seconda metà dell'Ottocento e nei primi anni del Novecento si osserva una tendenza alla ispirazione dell'architettura italiana della ghisa al modello inglese e francese; tale tendenza sembra venire meno con l'affermarsi di una produzione italiana originale.

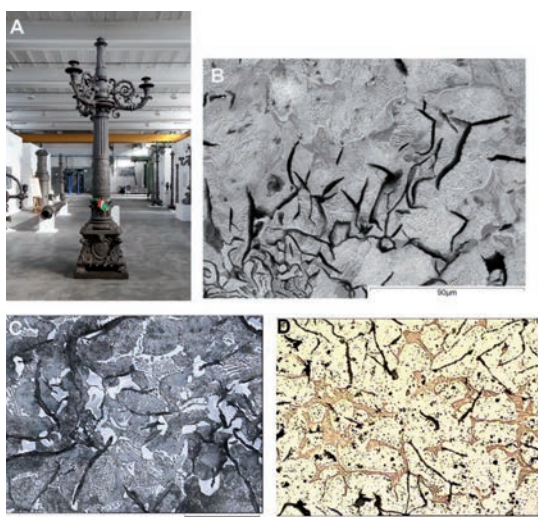


Figura 1. Lampione per illuminazione proveniente dalla città di Bologna (1896 ca.): (A) immagine fotografica dell'elemento di arredo attualmente collocato presso il Museo Italiano della Ghisa, Longiano (FC), Italia; (B) microstruttura osservata attraverso microscopio elettronico a scansione (SEM+EDS); (C) microstruttura osservata mediante microscopio ottico (MO) dopo attacco metallografico con reattivo Nital 4; (D) microstruttura osservata mediante microscopio ottico (MO) dopo attacco metallografico con reagente Murakami.

Bibliografia

1. Robertson G., Robertson J. Cast iron decoration: A world survey. Thames and Hudson, Londra, 1994.
2. Bassi R. et al. (a cura di). L'Impredicabile leggerezza della Materia. L'arte della ghisa tra Ottocento e Novecento. Mottola, Barbieri Selvaggi Editori, Manduria, 2011.
3. Ferrara M. Il paradigma del ferro, in Materiali e

innovazioni nel Design: Meccanismi di innovazione. Gangemi, Roma, 2004.

4. Dobraszcyk P. Iron, Ornament and Architecture in Victorian Britain. Myth and Modernity, Excess and Enchantment. Ashgate, Farnham, 2014.

SEM on metal archaeological findings: case studies

Paolo Piccardo,^{1,2} Giorgia Ghiara,¹ Valeria Bongiorno,¹ Justine Vernet,¹ Roberto Spotorno¹

¹DCCI, Università degli Studi di Genova, via

Dodecaneso 31, 16146, Genoa, Italy

²ICMATE-CNR, Via De Marini 1, 16100, Genoa

E-mail: paolo.piccardo@gmail.com

Ancient metallurgy is fascinating and offering a very interesting insight on the material culture of our ancestors. Metal objects represent a quite unique opportunity to gather information not only about materials selection and usage but also on technical skills and practical advances in the field of metals working. This because the microstructural features are directly related to the metal composition and the thermomechanical history (i.e. the manufacturing process and the usage) while the corrosion (i.e. alteration patina) is also linked to the environment (e.g. soil, water) of permanence during the abandoning period. In other words, the metal artifact behaves as a solid state memory where the suffered events are recorded. The tool to recall and read such information is the metallography, a discipline started at the end of the XIX century. with the introduction of both metallographic microscope and suitable polishing procedures. A well prepared surface (i.e. mirror like polished with the support of calibrated diamond pastes) showing the cross section or the surface of micro-specimens (e.g. a few square millimeters fragment sampled from the original object) allows the investigation through optical and scanning electron microscopes which are the main tools of the metallographer. Moreover, SEM are also suitable for not prepared surface observations and chemical analysis. The latter is possible when such devices are equipped with Energy or Wave Dispersive X-ray spectroscopes (i.e. EDS and WDS) and offers the opportunity to identify the composition of the alloy, its phases and inclusions, and of the corroded layers.

The questions that might be faced by using metallography are: nature of the alloy and its relationship with the manufacturing procedure and the usage; nature of the minor elements and the inclu-

sions offering information on the ores; technical solution (e.g. casting and crafting processes); finishing processes (e.g. gilding, silvering, whitening procedures); environment-object interaction (e.g. corrosion process) and patina formation. To maximize the information one can gather from the metallography it is important to face some issues related to the representativeness of the sample toward the whole object and to the possibility to cut a fragment for further preparation. The correlation of microstructural and compositional details with corrosion features and macroscopic aspects leads to the formulation of consistent hypothesis which can be verified throughout experimental archaeology (e.g. objects manufacturing following the same process suggested by the results) and can be used by the restaurateurs during the conservation process.

Three case studies are hereafter presented as an example of the huge potential offered by the application of metallography to the characterization of archaeological metal findings.

Alteration patina

Figure 1 reports a quite classical aspect of the corrosion process suffered by a bronze thin plate belonging to an ancient shield form the III century B.C. where the bottom of the picture corresponds to the external edge where the patina is more tough and homogeneous while the top of the picture shows the intergranular penetration of the corrosion into the metal matrix. This picture taken by SEM using backscattered electrons highlight the changes in composition in the dense patina (i.e. a changing Cu/Sn ratio mainly with lighter zones richer in Sn) well distinguished from the metal matrix which is more homogeneous (i.e. well annealed solid solution). The corroded compounds are darker than the metal matrix due to the presence of light elements like oxygen and carbon. Whenever the Cu/Sn ratio is more favorable to the Sn the grey shade is getting lighter. The intergranular corrosion also highlights the microstructural features showing grain and mechanical twins boundaries. Figure 2 is taken for a bronze sheet belonging to a Celtic trumpet dated approximately in the same period showing a completely different microscopic aspect. The metal matrix is still visible and homogeneous but the corrosion penetration is not following the grain boundaries. This typology of corrosion was recently defined as “tentacle like” and correlated to a microbiological induced alteration typical of objects abandoned in anaerobic environment (e.g. river bed, pit bottom).

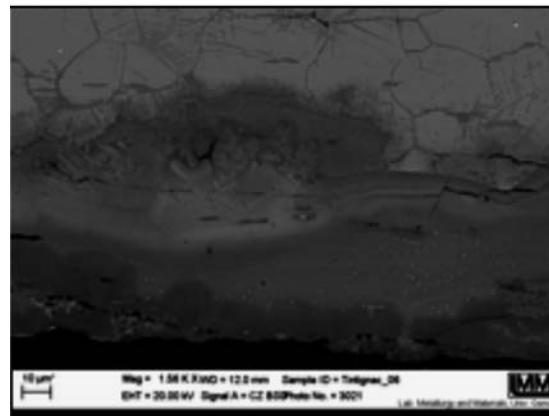


Figure 1.

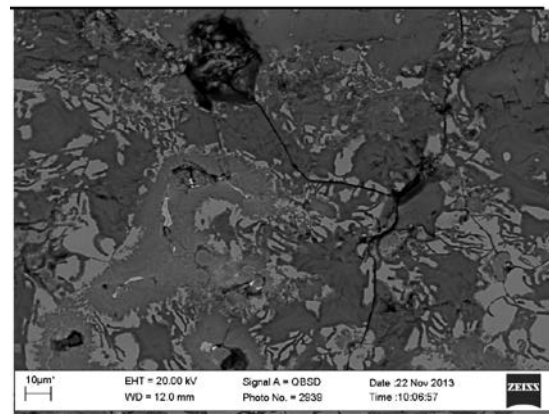


Figure 2.

Ghost microstructures in carbon steels

As previously observed in Figure 1, the corrosion process is usually etching the grain boundaries and then the bulk of the metal matrix. The alteration is highly sensitive to the chemical nuances that might be found in the alloy and to the presence of phases. Figure 3 reports a classical example a carbon steel composed by a ferritic-perlitic matrix. The sample comes from a Celtic blade and the grains shape suggests a thermal treatment at high temperature (i.e. at a T where the austenite is stable like 850°C) followed by a cooling process in air (i.e. normalizing thermal treatment). To have sound metal from iron and steel made objects is by the way a rare opportunity due to the quite high reactivity of iron base alloys to the oxygen rich environments. However, a chance to read the microstructural features is still possible in the corroded samples due to the higher chemical resistance of the cementite (i.e. iron carbide) composing together with alpha ferrite the perlitic eutectoid.

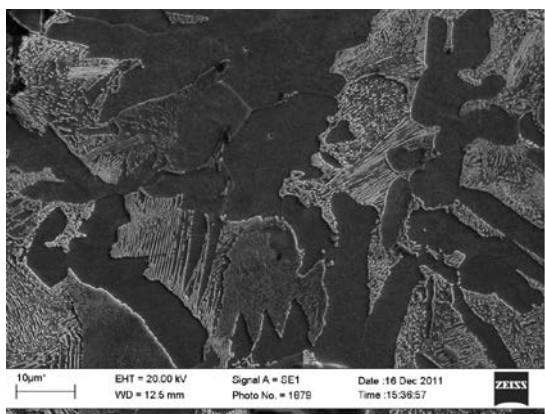


Figure 3.

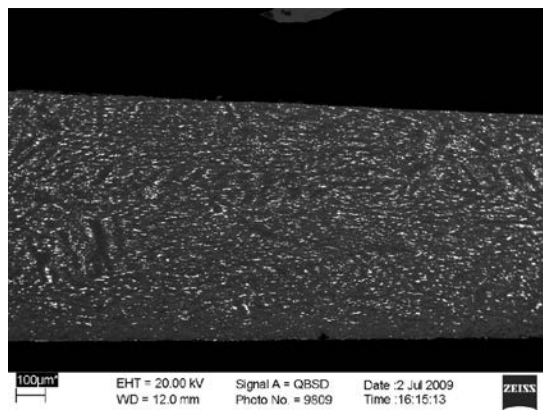


Figure 5.

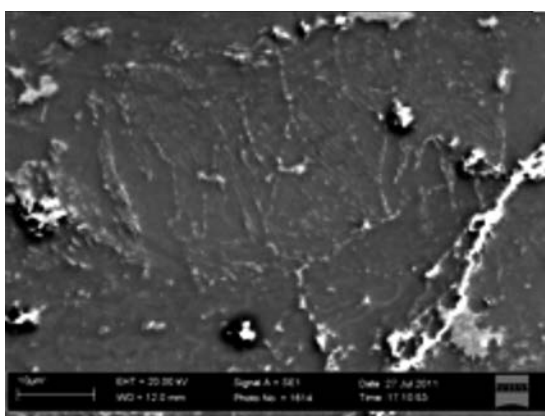


Figure 4.

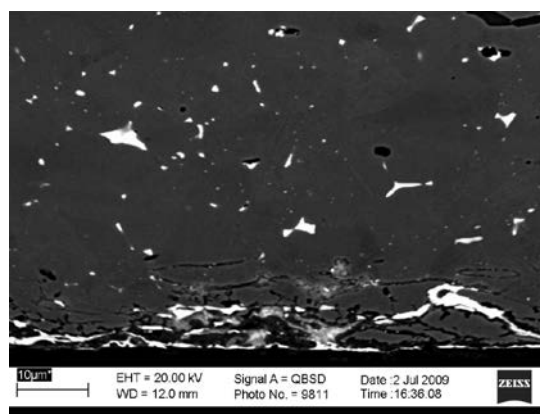


Figure 6.

Figure 4 shows an example of it where, using a simple trick as inverting from positive to negative the SEM-BSE image, the tiny white lines correspond to the cementite in a ferritic matrix. The image thus represents what remains of the original microstructure which is then defined as “ghost microstructure”.

Copper-Silver alloys with surface whitening

A fragment of roman coin dated I century AD nominally identified as made of a silver-copper alloy is presented in Figure 5. The chemical composition have confirmed the presence of silver but as a minor alloying element of a quaternary copper base alloy with Sn, Pb as other elements. Figure 6 shows the reason of the silvery aspect of the coin: the inverse segregation occurring to Pb rich phases during the first solidification. Lead is a natural “solvent” for silver and tin and the visible lack of lead rich phases (white in the figures) from the external edge clearly suggests that during the solidification lead moves to the surface together with the other alloying elements.

The coin is then mechanically worked, annealed (as indicated by the recrystallized grains visible in Figure 6) and chemically whitened by selective Pb and Sn dissolution (e.g. with vinegar) in order to leave the silver on the surface. The final minting process consolidate the silver rich layer.

References

- Ghiara G. et al. Microstructural Features in Corroded Celtic Iron Age Sword Blades. JOM 2014;66(5):793-801
- Piccardo P. et al. Investigation on a “tentacle-like” corrosion feature on Bronze Age tin-bronze objects. Applied Physics A 2013;113(4):1039-47
- Maniquet C. et al. Le carnyx et le casque-oiseau celtiques de Tintignac (Naves-Corrèze). Description et étude technologique. Aquitania 2011 ;27 :63-150
- Pinasco M.R. et al. Metallographic approach to the investigation of metallic archaeological objects. Annali di chimica 2007;97(7):553-74

Analisi archeometriche mediante SEM e microanalisi su manufatti in pietra ollare

Patrizia Santi

Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Università degli Studi di Urbino Carlo Bo

E-mail: patrizia.santi@uniurb.it

Il termine pietra ollare indica diversi tipi di rocce Alpine di colore dal grigio al verde (11 litologie riconosciute da Mannoni et al., 1987) formatesi per metamorfismo regionale (facies degli Scisti Verdi) di rocce basiche e ultrabasiche. Al fine di semplificare possiamo distinguere: un litotipo particolarmente “tenero” di colore grigio (i.e. “soapstones”), contenente talco ed un litotipo relativamente più “duro” di colore verde (e.g. cloritoscisti, serpentinoscisti, scisti ad anfibolo). Dal punto di vista archeologico e della cultura materiale, il termine pietra ollare deriva dal suo impiego nella produzione di olle, recipienti utilizzati per la cottura del cibo, ma anche per stampi, crogioli, stufe, ecc. Le aree alpine in cui la pietra ollare affiora più estesamente sono Valle d’Aosta, Val di Lanzo, Valli del Ticino e del Toce, Valtellina, Val Chiavenna e Val Malenco. L’utilizzo della pietra ollare inizia più di 2000 anni fa, ma è a partire dalla tarda età romana e Alto Medioevo, con l’introduzione della lavorazione al tornio idraulico (IV secolo) che la produzione e standardizzazione dei manufatti raggiunge una vasta espansione anche verso le regioni a sud del fiume Po. Le principali caratteristiche che hanno determinato il vasto uso di questa litologia sono l’elevata refrattarietà e buona stabilità termica accompagnate da lento accumulo e lenta restituzione dell’energia calorica; una bassa porosità anche in presenza di una tessitura scistosa e soprattutto una buona lavorabilità (rocce molto tenere per la presenza di talco). Questo contributo è focalizzato su frammenti di contenitori provenienti da siti archeologici dell’Emilia Romagna (Sant’Agata Bolognese, Nonantola e Comacchio) che presentano caratteristiche macroscopiche e microscopiche molto diverse rispetto a frammenti di pietra ollare “classici” utilizzati sul fuoco di tipo domestico. Solo attraverso un attento studio al microscopio ottico a luce polarizzata accoppiato alla microscopia elettronica SEM+BSE e analisi EDS è stato possibile stabilire che dal punto di vista mineralogico si tratta di rocce sottoposte a decomposizione termica con evidenti forme di “breakdown” di strutture cristalline originarie (Mini, 2014). Come confronto possiamo considerare che i manufatti in pietra ollare normalmente usati per la cottura del cibo, potevano subire un riscaldamento fino a tempera-

ture di circa 540°C non sufficienti ad innescare reazioni di dissociazione nei minerali se non a 520°C con la decomposizione della magnesite in periclasio. È stato comunque possibile individuare almeno due tipologie di materiali (i) rocce a talco e clorite riconducibili a talcoscisti a magnesite e cloritoscisti e (ii) rocce a pirosseno e olivina (non identificabili negli schemi classificativi di Mannoni et al., 1987). Grazie al confronto con dati relativi al comportamento termico (TGA+TDA) eseguiti su campioni di pietra ollare da affioramenti alpini (Antonelli et al., 2006) è stato possibile stabilire che le rocce talcose non dovrebbero avere superato la temperatura di 800°C poiché presentano forme deidratate della clorite (T compresa tra 590-630°C) e talco non trasformato (T<800°C); mentre le rocce a pirosseno e olivina potrebbero avere superato la soglia di 800°C dal momento che sono caratterizzate dalla deidratazione del talco (T>800°C) e dalla presenza di protoenstatite (trasformazione del talco tra 700-1000°C). Si tratterebbe molto verosimilmente di frammenti provenienti da crogioli in pietra ollare utilizzati per la fusione del vetro, la composizione chimica di roccia totale dei manufatti evidenzia delle anomalie come la presenza di Pb, Sb, Cu, Sr e Rb che potrebbero proprio testimoniare probabili processi di contaminazione tra la roccia/pareti del contenitore e il materiale all’interno del crogiolo portato alla fusione. Focalizzando l’attenzione su frammenti con le stesse caratteristiche macroscopiche ma con tracce (mm) di vetro nella parte interna del crogiolo, è stato possibile distinguere uno strato di interfaccia tra la roccia alterata (parete del crogiolo) e lo strato di vetro residuo. In questo sottile spessore (fino a 1 µm) si evidenzia una struttura a “palisade” formata da microliti di clinopirosseno e di olivina che in alcuni casi mostrano una forma a “coda di rondine” riconducibile a processi di rapida cristallizzazione. Nell’interfaccia i microliti presenti sono circondati da una fase amorfa arricchita in MgO e FeO che renderebbero conto della fusione incipiente della parete del crogiolo e di una sua successiva ricristallizzazione. Infine, sono stati evidenziati fenomeni di scambio chimico tra crogiolo e vetro attraverso l’acquisizione di spettri EDS ogni 300 µm lungo un transetto di 8.5 mm.

Bibliografia

Antonelli Fet al. Petrographic features and thermal behaviour of the historically known ‘pietra ollare’ from the Italian Central Alps (Valchiavenna and Valmalenco), in M.

Maggetti, B. Messiga, *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Society, London, pp. 229-239, 2006

Mannoni T. et al. *Giacimenti e cave di pietra ollare nelle Alpi, La pietra ollare dalla preistoria all'età moderna. Atti del Convegno (Como, 16-17 ottobre 1982)*. New Press, Como, pp. 7-45, 1987

Mini F.M. *Caratterizzazione petro-fisica dei principali litotipi di pietra ollare alpina utilizzati in epoca antica e moderna*. Università degli Studi di Urbino Carlo Bo, PhD Thesis, pp. 115, 2014

Accuracy improvement by means of porosity assessment and standards optimization in SEM-EDS elemental analyses on archaeological and historical pottery and porcelain

F. Turco,¹P. Davit,^{1,2} R. Cossio,^{2,3} A. Agostin,^{1,2} L. Operti^{1,2}

¹*Department of Chemistry, Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125, Torino, Italy*

²*NIS Centre, Via Pietro Giuria 7, 10125, Torino, Italy*

³*Department of Earth Science, Università di Torino, Via Valperga Caluso 35, 10125, Torino, Italy*

E-mail: francesca.turco@unito.it

SEM-EDS analyses of pellets produced with powdery clay and ceramic standards and fired at increasing temperatures showed a systematic overestimation of the abundance of heavier detected elements (K, Ca, Ti and Fe) using the conventional procedure of calibration with massive mineral certified materials followed by normalization of the detected values. Errors were particularly noticeable for samples fired in the typical range of temperatures of archaeological and historical pottery (600-900 °C) and for unfired samples, and were attributed to material porosity. An extremely simple method based on the SEM-BSE image analysis is proposed for the semi-quantitative evaluation of porosity. A remarkable increase of accuracy was evidenced when the calibration is performed using a standard with porosity comparable to the samples, with regard to the pottery temperature range.

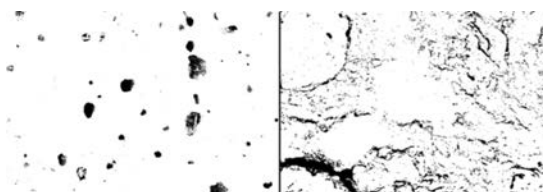
Sample name	Raw material	Preparation procedure	Firing temperature
CL1	Clay standard	Hydraulic press	-
CL2	Clay standard	Hydraulic press	600 C°
CL3	Clay standard	Hydraulic press	900 C°
CL4	Clay standard	Hydraulic press	1200 C°
CL1k	Clay standard	Kneading moistened clay	400 C°
CL2k	Clay standard	Kneading moistened clay	600 C°
CL3k	Clay standard	Kneading moistened clay	900 C°
CL4k	Clay standard	Kneading moistened clay	1200 C°
CE1	Ceramic standard	Hydraulic press	-
CE2	Ceramic standard	Hydraulic press	600 C°
CE3	Ceramic standard	Hydraulic press	900 C°
CE4	Ceramic standard	Hydraulic press	1200 C°

Two commercial Standard/Certified Reference Materials, a clay (CL) and a ceramic (CE) powder, were subjected to different preparation procedures and to firing at diverse temperatures to obtain series of simulated samples of historical pottery (600 and 900 °C) and porcelain (1200 °C).

EDS analyses on these samples gave detected compositions quite different with respect to the certified composition, showing an apparent composition change vs. firing temperature.

Analyses were performed by using two different instruments, an EVO-50 Zeiss and a Cambridge S-360 SEM equipped with an Oxford Instruments INCA Energy 200 EDS spectrometer and a X-Act3 SDD-EDS detector, respectively. All measurements were performed on polished section. All these variations are quite comparable for the two instruments. The good reproducibility indicates that the observed difference should be a matter of accuracy.

Errors are ascribed to the different path in the sample with respect to a non-porous material; a semi-quantitative evaluation of the porosity of these materials was hence carried out to correlate these results with the compositional data obtained by SEM-EDS. BSE images was employed to obtain a binary image, the porosity calculation was carried out by simply dividing the number of black pixels (voids on surface) of this image by the total number of pixels. The results show a general increasing trend up in porosity to 900 °C for all CL, CLk and CE series and then an abrupt decrease at higher temperatures. The porosity was also estimated on historical (a fragment of porcelain, picture below, left) and on archaeological (a ceramic sherd, picture below, right) respectively, demonstrating that the obtained standards are representative for real materials, as far as the porosity is concerned.



Therefore, the ceramic standard samples were used as calibration standards in the analyses of the clay standard samples, in order to check for an accuracy improvement when the calibration is performed using a standard with comparable porosity with respect to the analysed sample. RMS (Root Mean Square) differences between the certified compositions and the values obtained ana-

lyzing samples CL1, CL2, CL3, CL4 and CL4k using massive mineral standards and CE1, CE2, CE3, and CE4 as calibration standards showed an evident tendency of the RMS differences to decrease the more the estimated porosity of the sample and of the calibration standard are similar.

The results clearly showed that the use of a standard characterized by a porosity similar to the porosity of the samples is advisable for the determination of chemical composition of ceramic materials, considerably increasing data accuracy. This observation is particularly essential in the temperature interval (600-900 °C) of the typical firing step of ancient pottery, which usually shows a porosity of even few tens percent in volume. The influence of the porosity is definitely less important in the case of high temperature fired samples, such as porcelain, since porosity is low and its effect is negligible. The proposed method for a semi-quantitative evaluation of ceramic and porcelain materials porosity is extremely simple and rapid and it is suitable for calibration optimization.

The proposed calibration method seems particularly suitable for studies on production technologies or in the SEM-EDS examination of multilayer ceramics, where trends in the composition of each layer (i.e. body, slip, glaze) need to be evaluated. Moreover, it seems seminal in the case of characterization studies.

The full discussion, including analogous considerations about XRF technique, is available in Turco et al. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2017, 12, 54-65.

Topography and nanomechanical properties of cellulose fibers: application to ancient paper

Francesco Valle,¹ Mauro Missori,² Lorenzo Teodonio³

¹Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Bologna

²Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto dei Sistemi Complessi, Roma

³Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario, Roma

E-mail: f.valle@bo.ismnr.cnr.it

Cellulose is the main component of paper since the beginning of its production in the Far East in the first century A.D. and in the Western world in the Middle Ages. The remarkable properties of this material are due to the specific hierarchical structure that this polysaccharide assume within each fiber. The micro-fibrils that are stacked in the

different layers are in fact composed by distinct regions where cellulose polymers are arranged either in crystalline or in amorphous domains. The different and opposite mechanical properties of these regions impart most of the mechanical properties to the fibers and thus to the paper sheets. Paper plays also an important role in cultural heritage due to the large number of precious artefacts, however the many degradation processes that take place within its structure might affect its preservation.¹⁻³

In this frame studying in the less invasive way the morphology and the mechanical properties of cellulose fibers open the way to novel diagnostic tools to monitor the degradation processes of these artefacts.

We have applied two different techniques, atomic force microscopy (AFM) and optical profilometry, to measure over different lengthscales the three dimensional (3D) morphology of paper from the whole sheet to the sub-fiber constituents. Moreover, we have explored³ the possibility to measure the mechanical properties of a single fiber down to the nanometer scale to map it as a function of the aging of the sample.

Profilometric measurements were performed using a Smart-WLI 3D Prime Optical Non-contact Profilometer (GBS-Ilmenau GmbH); images were collected at five different position in each sheet, near each corner and in the center.

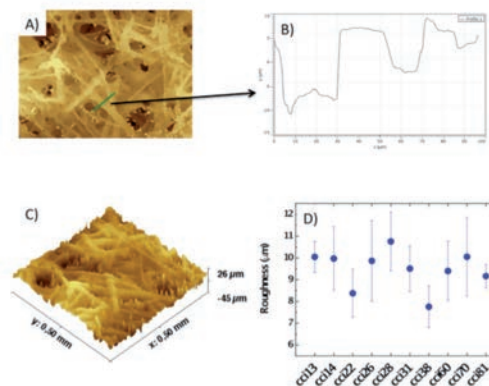


Figure 1. Profilometric image of an ancient paper sheet. A) The top view with the cross section (green line). B) The profile corresponding to the cross section of A. C) A 3D rendering of the image where the z-scale can be appreciated. D) The roughness measured onto different sheets of the *Corpus Cartarum Italicarum*.

AFM experiments were performed as described in ref. 3; briefly a single cellulose fiber was extracted from each sheet and positioned on a OH enriched glass slide that was then placed under

the AFM probe. The microscope used was a Multimode VIII (Bruker, Santa Barbara, CA, US) equipped with a Nanoscope V controller and operated in the Quantitative nanomechanic mode.

Optical profilometry is a powerful technique able to map the morphology of a sample based on the interference of the light passing through an interferometric objective thus providing a 3D topography with a lateral resolution limited by the optical diffraction limit and with a few nanometer resolution in the vertical direction. It is non invasive and can map large areas; in Figure 1 a profilometer image is reported both as a top view and as a 3D rendering. One can appreciate the kind of information available from these data ranging from the single fiber features to the statistical characterization of the whole area such as the roughness. These informations can be related both to the fabrication procedure of the sheets, such as the size and spacing of the strands (*filoni*) and the chainlines (*vergelle*).

AFM was employed to scale down with the lengthscale towards the nanometer range. As already described in a previous work,³ quantitative nanomechanics was performed on single fibers extracted from each sheet in order to measure the Young modulus and the deformation at each point of the AFM image. The measured values were then correlated with the degradation induced by hydrothermal aging on reference paper sheets.

Acknowledgments

The authors wish to thank the SPM@ISMN microscopy facility for the support in the AFM experiments. We are also grateful to Dr. Alessio Nubile for the help in profilometer measurements and the Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario for providing the ancient paper samples and financial support.

References

1. Missori M., et al. *Opt Commun* 2006;263(2):289
2. Violante C., et al. *Phys. Status Solidi B* 2015;252(1):112
3. Mosca Conte A., et al. *Appl Phys Lett* 2014;105:224101
4. Teodonio L., et al. *Micron* 2016;91:75

Recovering the casting process of ancient bronzes with SEM analysis: Metallographic investigations of Bronze Age as-cast bronzes and experimental casting ingots

Justine Vernet, Giorgia Ghiara, C. Risso, Paolo Piccardo, G. Voland

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova

E-mail: vernet.justine@gmail.com

In the Cultural Heritage field, the electron microscopic analysis is a fundamental tool for the investigation of metallic artefacts. In the particular case of as-cast materials, it allows the observation and the elemental characterization of each phases constituting the alloy, permitting also the estimation of its compositional heterogeneity (microsegregation), and the determination of the chemical composition of the inclusions.

The present research aims to explore through practical examples coming from Bronze Age artefacts up to casting experiments how SEM-EDS analysis could provide precious information regarding the casting process of ancient bronzes.

In first instance, a complete metallographic study of several archaeological corpuses of objects from Bronze Age hoards in France and Switzerland has been performed in order to highlight some microstructural features as for instance the composition of the alloy and the different phases (solid solution and second phases). A particular attention has been paid on the inclusions observed in the bronze matrix (copper sulphides and tin oxides) as they constitute an evidence of native mineral used for the alloy. In a second part, experimental castings of tin bronzes have been carried out in order to correlate experimental parameters to final microstructure. Therefore, the impact of mould material on the different phases composition has been investigated through casting of tin bronzes and leaded tin bronzes in different moulds (clay, metal, sand). The influence of recycling on the features of inclusions has also been studied in the particular case of the addition of tin oxides in the copper matrix.

In all experiments, SEM-EDS analysis plays a preponderant role compared to light-optical microscopic (LOM) observation as it gives access to the chemical composition of the different phases, which directly depends on casting experimental conditions. As information regarding the casting process of archaeological artefacts may be sometimes barely accessible, SEM investigations might provide a new reading key of ancient bronze microstructure and ancient manufacturing practices.