

STUDIO DEI PROCESSI DI CORROSIONE DI VETRI ROMANI E BIZANTINE DALLA TUNISIA SETTENTRIONALE

Paola Fermo*, Martina Andreoli**, Davide Atzei***, Donatella Barca****, Valeria Comite*****
Fantauzzi*****, Mauro La Russa*****, Antonella Rossi*****

* Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Via Golgi 19, 20133, Milano,

paola.fermo@unimi.it

** Dipartimento di Lettere e Filosofia, Via Tommaso Gar 14, Trento,

martina.andreoli@unitn.it,

***Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, S.S. 554 bivio per Sestu, Monserrato (Cagliari), datzei@unica.it

****Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra (DiBEST), Università della Calabria, Via Pietro Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (Cs), Italy; donatella.barca@unicat.it

*****Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Via Golgi 19, 20133, Milano,

valeria.comite@gmail.com

***** Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, S.S. 554 bivio per Sestu, Monserrato (Cagliari), fantauzzi@unica.it

***** Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, S.S. 554 bivio per Sestu, Monserrato (Cagliari), rossi@unica.it

*****Dipartimento di Biologia, Ecologia e Scienze della Terra (DiBEST), Università della Calabria, Via Pietro Bucci, 87036 Arcavacata di Rende (Cs), Italy; mauro.larussa@unicat.it

Abstract

Nel presente lavoro sono stati studiati alcuni frammenti di vetri romani e bizantini, scelti fra quelli raccolti durante le campagne di scavo intorno all'antica città di Thugga, nella Tunisia settentrionale, al fine di acquisire informazioni sui processi di corrosione e degrado osservabili sulle superfici dei campioni stessi. Lo studio della morfologia e della composizione chimica degli strati iridescenti e della corrosione superficiale è stato condotto mediante SEM-EDX (microscopia elettronica a scansione accoppiata ad analisi a raggi X a dispersione di energia), XPS (spettroscopia fotoelettrica a raggi X) e ablazione laser ICP-MS (plasma accoppiato induttivamente - spettrometria di massa).

Introduzione

L'indagine in oggetto si è concentrata su alcuni frammenti di vetri tra quelli rinvenuti in una zona intorno alla antica città di Thugga situata nel nord della Tunisia e particolarmente fiorente durante i periodi romani e bizantini [1]. L'epoca tardo-romana-bizantina non è caratterizzata da forme piuttosto semplici e multifunzionali, come bicchieri, calici e piatti con caratteristiche simili a quelle diffuse in tutto il mondo mediterraneo. Anche la composizione del vetro sembra cambiare tra il IV e il V secolo, trasformandosi in una colorazione, tipica dei bicchieri, giallo-verde o verde-oliva anziché la tipica colorazione blu-verde caratteristica delle epoche precedenti. Questa nuova colorazione del vetro varia ancora drasticamente nel VII secolo, quando il vetro azzurro-turchese diventa il più diffuso. Una caratterizzazione chimica completa di questi oggetti è stata condotta in un precedente lavoro [2] volto a studiare la tecnologia di produzione, compresa l'identificazione dei cromofori, ovvero degli elementi chimici responsabili delle diverse tonalità. In particolare la tonalità del colore è risultata essere legata allo stato di ossidazione degli elementi (per esempio ferro per i verdi, i gialli e gli azzurri e cobalto o rame per il blu). Nel presente lavoro abbiamo studiato i processi di degrado e corrosione che interessano alcuni di questi frammenti. Vale la pena sottolineare che per accertare la composizione chimica delle superfici dei frammenti le analisi sono state effettuate mediante tecniche non distruttive quali l'XPS (spettroscopia fotoelettronica a raggi X), il SEM-EDX (microscopia elettronica a scansione accoppiata ad analisi a raggi X a dispersione di energia) e analisi elementare mediante ablazione laser ICP-MS (plasma accoppiato induttivamente - spettrometria di massa).

Risultati

I frammenti di vetro romani e bizantini raccolti durante le campagne di scavo intorno all'antica città di Thugga nel nord della Tunisia [1] sono stati caratterizzati mediante numerose tecniche analitiche [2]. Si è scoperto che gli elementi chimici responsabili delle diverse tonalità erano generalmente Fe per le tonalità Verdi, gialle e

azzurre, Cu e Co per quelle blu, Mn (usato come agente decolorante) per i campioni trasparenti. Per quanto riguarda le materie prime utilizzate per la produzione di vetro, è stata ipotizzata una provenienza locale della sabbia impiegata per la produzione dell’impasto vetroso. I vetri romani e bizantini mostrano generalmente un buon livello di tecnologia, in particolare in termini di controllo del colore. Gli ioni metallici dei metallici di transizione, come il ferro (Fe^{3+} / Fe^{2+}), il cobalto (Co^{2+}) e il rame (Cu^{2+} / Cu^{+}), agiscono come coloranti nel processo di produzione del vetro [2]. Un aspetto molto interessante per l’analisi del vetro archeologico è rappresentato dallo studio dei processi di degrado e corrosione [3, 4, 5, 6]. L’alterazione della superficie è dovuta a condizioni di sepoltura e dipende da diversi parametri quali la temperatura, il pH, la composizione del vetro e l’inquinamento. In particolare, le composizioni del suolo e delle acque sotterranee, se gli oggetti sono stati sepolti, svolgono un ruolo importante nei fenomeni di degrado. Nella figura 1 sono mostrati alcuni esempi di degrado presenti sulle superfici. Il processo di corrosione potrebbe essere generalmente dovuto alla perdita di ioni di alcali e alcalino-terrosi, processo che causa la distruzione del vetro e la formazione dell’ iridescenza [3].

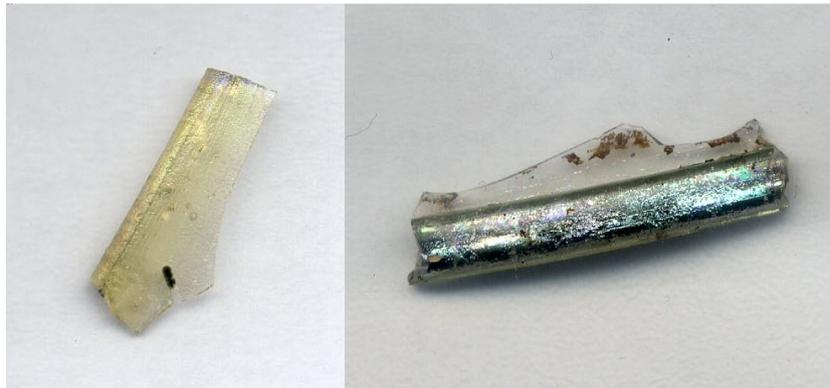


Figure 1. campioni GLR011 (a sinistra) e GLU034 (a destra) con i tipici strati di degrado.

Lo studio della morfologia e della composizione chimica degli strati iridescenti e corrosivi è stato eseguito attraverso SEM-EDX, XPS e ICP-MS con ablazione laser. Preliminarmente sono state effettuate analisi SEM-EDX (eseguite mediante un microscopio Itachi modello TM1000) per confrontare le aree colpite dal degrado e con quelle ancora intatte. Questo ha permesso di differenziare i vari tipi di alterazione: in alcuni casi (campioni GLB002) nelle aree alterate sono state riscontrate incrostazioni (vedi figura 2) mentre le tipiche lamelle (Figura 3) sono state osservate sulle superfici iridescenti (campione GLU034). Le incrostazioni sono risultate essere costituite in generale da sali di metalli alcalini e alcalino-terrosi (soprattutto carbonato di calcio).

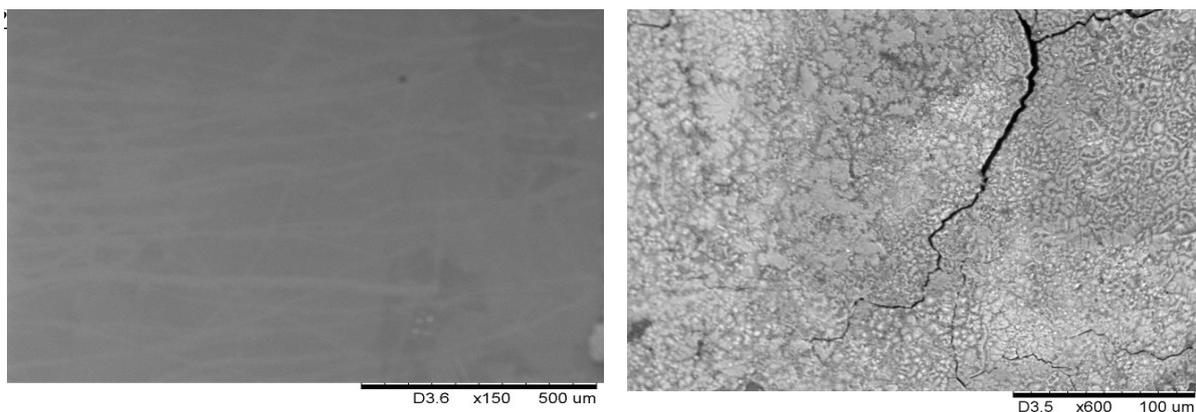


Figure 2. Confronto tra I risultati SEM ottenuti su un’area non alterata (a sinistra) e degradata (a destra) per il campione GLB002.

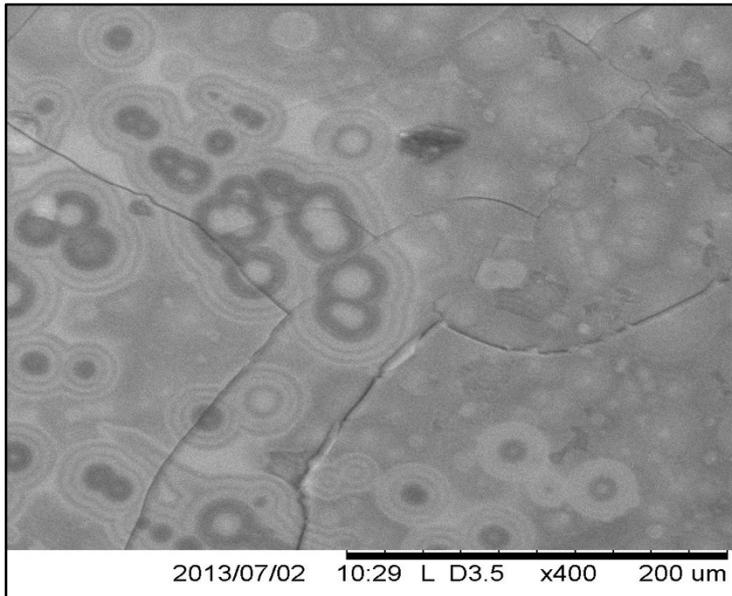


Figure 3. Immagine SEM di una tipica struttura lamellare (campione GLU034).

I risultati delle analisi XPS eseguite su piccole aree, ottenuti utilizzando una sorgente monocromatica AlK α (300 μ m) ed uno spettrometro Thetaprobe (Thermo Fisher), hanno fornito informazioni non solo sulla composizione elementare, uniforme in tutti i casi, ma anche sulle concentrazioni atomiche nelle differenti zone. Le superfici delle aree iridescenti risultarono fortemente idratate e ed impoverite in alcali, a conferma di quanto osservato anche mediante SEM-EDS. Il confronto dei rapporti Ca / Si e Na / Si ottenuti su zone degradate e inalterate dello stesso campione ha dimostrato una dissoluzione preferenziale di ioni di calcio e di sodio che potrebbero essere sostituiti da ioni idrogeno (dando origine alla formazione di un gel).

Utilizzando l'ablazione laser ICP-MS è stato determinato un gran numero di elementi in tracce ed elementi appartenenti al gruppo delle terre rare (RE) tutti presenti in bassa concentrazione (nel range 10 ppb - 100 ppm), consentendo la completa caratterizzazione chimica dei frammenti di vetro e degli strati di corrosione. Le analisi LA-ICP-MS sono state condotte utilizzando uno spettrometro Elan DRCe (Perkin Elmer) accoppiato con un microprobe laser Nd-YAG a stato solido New Wave UP213, operante a lunghezza d'onda di 213 nm. L'analisi spot ha un diametro di 80 μ m e una profondità di 100 μ m. I dati sono stati elaborati utilizzando il software GLITTER e la calibrazione eseguita con lo standard SRM612 (50 ppm) da parte di NIST. (Barca et al., 2012; 2016). Questa tecnica risulta essere molto promettente per lo studio del processo di degrado in quanto consente di studiare campioni molto eterogenei per i quali uno studio mediante tecniche convenzionali, come l'analisi elementare con emissione ottica, non fornirebbe informazioni utili in quanto i risultati sarebbero mediati su aree più grandi.

Conclusioni

L'approccio multi-analitico si è rivelato molto utile per identificare i diversi processi di degrado che potrebbero avvenire sulla superficie dei vetri antichi a seconda dell'ambiente in cui sono stati rinvenuti e si sono conservati. In particolare è stata messa in evidenza la presenza in superficie di un gel idrato con un impoverimento in metallici alcalini. Questi risultati potrebbero inoltre fornire utili informazioni per la definizione di un possibile protocollo di intervento per la conservazione dei vetri antichi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] De Vos, M., 2000. *Rus Africum. Terra acqua olio nell'Africa settentrionale. Scavo e ricognizione nei dintorni di Dougga* (Alto Tell tunisino). Trento.
- [2] Fermo, P., Andreoli, M., Bonizzoni, L., Fantauzzi, M., Giubertoni, G., Ludwig, N., Rossi, A. *Characterisation of Roman and Byzantine glasses from the surroundings of Thugga (Tunisia): Raw materials and colours* (2016) *Microchemical Journal*, 129, pp. 5-15.
- [3] Barbera, G., Barone, G., Crupi, V., Longo, F., Majolino, D., Mazzoleni, P., Venuti, V. (2012). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(12-13), 1554–1561.
- [4] Huisman, D. J., Pols, S., Joosten, I., van Os, B. J. H., & Smit, a. (2008). *Journal of Archaeological Science*, 35(2), 398–411.
- [5] Maria-Teresa Doménech-Carbo'; Antonio Doménech-Carbo', Laura Osete-Cortina, and Maria-Carmen Saurí-Peris, *A Study on Corrosion Processes of Archaeological Glasses from the Valencian Region (Spain) and its Consolidation Treatment*, *Microchim Acta* 154, 123–142 (2006)
- [6] N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Röhmich, M. Castillejo *Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 1155 – 1162
- [7] D. Barca, M. Abate, G.M. Crisci, D. De Presbiteris, *Post-Medieval glass from the castle of Cosenza, Italy: chemical characterization by LA-ICP-MS and SEM-EDS*, *Per. Min.* (ISSN: 0369-8963) 78 (2) (2009) 49–64.
- [8] D. Barca, E. Basso, D. Bersani, G. Galli, C. Invernizzi, M. F. La Russa, P. P. Lottici, M. Malagodi, S. A. Ruffolo. *Vitreous tesserae from the calidarium mosaics of the Villa dei Quintili, Rome. Chemical composition and production technology*. *Microchemical Journal* (2016), vol. 124, p. 726-735, ISSN: 0026-265X, doi: 10.1016/j.microc.2015.10.037.