

PROGETTO DI RESTAURO
DEL COMPLESSO MONUMENTALE
DELLA FONTANA DEL NETTUNO

**Indagini analitiche
per la caratterizzazione
dello stato di conservazione
degli elementi bronzei
della fontana del Nettuno**

Relazione a cura di:

Prof. Rocco Mazzeo

in collaborazione con:

Giorgia Sciutto

Emilio Catelli

Yangbin Sun

Silvia Prati

Bologna, 31/10/2016



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"

INDICE

1. Introduzione e scopo della ricerca
2. Spettroscopia di Fluorescenza a raggi X
 - a. Modalità puntuale
 - i. Selezione dei punti d'analisi (immagini)
 - ii. Risultati analitici
 - b. Modalità mapping
 - i. Selezione aree
 - ii. Risultati analitici
3. Spettroscopia FTIR
 - a. Analisi di polveri [pasticca KBr (spettroscopia) e cella di diamante (microscopia FTIR)]
 - b. Macro mapping
4. Considerazioni conclusive

1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA RICERCA

Le indagini diagnostiche condotte dal laboratorio M2ADL sono state finalizzate alla caratterizzazione chimica elementare delle leghe metalliche, degli antichi tasselli di riparazione, delle patine di alterazione e deposito nonché delle patine organiche riferite ai trattamenti protettivi applicati sulle superfici bronzee in occasione dei restauri del 1989.

A tale scopo, sono state utilizzate tecniche analitiche avanzate di tipo sia non-distruttivo (*Spettroscopia di Fluorescenza a raggi X portatile in modalità puntuale e mapping e spettroscopia FTIR in modalità mapping*) che micro-distruttivo (spettroscopia FTIR e microscopia FTIR) su micro prelievi di patina.

2. SPETTROSCOPIA DI FLUORESCENZA A RAGGI X

- a. Modalità puntuale** Analisi puntuali di fluorescenza a raggi X sono state eseguite sui diversi elementi bronzei della fontana per un confronto dal punto di vista composizionale sulla base della composizione chimica elementare della lega.
- i. Selezione dei punti d'analisi Per ogni area sottoposte ad indagine si è proceduto con la rimozione della patina superficiale al fine di mettere in luce la matrice bronzea ed escludere dall'analisi il contributo dovuto alla presenza di prodotti di corrosione. Per confronto, sono state parallelamente sottoposte ad analisi XRF anche aree adiacenti a quelle spatinata per valutare il contributo da esse indotto sulle analisi elementari delle leghe. Sono stati analizzati un totale di 29 aree così come riportato in tabella 1.
- ii. Risultati analitici I risultati dell'analisi elementare effettuata sulle diverse superfici bronzee dopo spatinatura delle aree di analisi hanno permesso un confronto degli elementi chimici principali costituenti le leghe dei diversi elementi bronzei. È importante sottolineare che la tipologia di indagine utilizzata non permette di effettuare una precisa stima quantitativa dei diversi elementi chimici costituenti le leghe. Ciò nonostante è stato possibile valutare la composizione elementare dei diversi elementi bronzei attraverso un confronto dei dati XRF basato sui rapporti semi-quantitativi dei principali elementi chimici riscontrati su ciascuno di essi. Tutti i risultati relativi a ciascun punto di analisi sono riportati in tabella 1.

Nel dettaglio, le intensità relative dei segnali ascrivibili a Rame (Cu), Piombo (Pb) e Stagno (Sn) sono state confrontate e visualizzate tramite grafico a due variabili (Figura 1).

La dispersione sul piano cartesiano dei diversi punti di analisi ha permesso di sottolineare differenze e similitudini fra le composizioni di lega delle diverse aree investigate.

Si può infatti notare come la composizione dell'area relativa a uno dei 4 venti (area 16) si discosti da quella degli altri elementi bronzei della Fontana sia per quanto attiene il rapporto Cu/Sn che per quello Cu/Pb.

Tutti gli altri elementi decorativi presentano invece un valore di Cu/Sn piuttosto simile (fatta eccezione per le sirene (area 22 e 24) mentre lo standard sembra meglio differenziarsi grazie ad un diverso valore del rapporto Cu/Pb.

Le evidenze sperimentali sino ad ora descritte non consentono di evidenziare con assoluta certezza differenze composizionali tra i diversi elementi bronzei della Fontana e ciò in massima parte è dovuto al possibile ruolo giocato da arricchimenti di Stagno che possono verificarsi in superficie di leghe bronzee dopo raffreddamento o alla presenza di prodotti di corrosione dello stagno che, nonostante la spatinatura preventiva all'analisi XRF, potrebbero essere presenti in superficie alterando in eccesso i valori di stagno rilevati in XRF[1].

Per quanto attiene le aree sottoposte ad analisi XRF prima della loro spatinatura l'unico dato, che peraltro era del tutto prevedibile, è rappresentato dal fatto che i relativi spettri XRF presentano arricchimenti in Rame evidentemente associati alla presenza dei relativi prodotti di corrosione. A ciò va aggiunto l'aver rilevato valori di concentrazione costanti di Cloro che, come si vedrà nella parte relativa all'analisi molecolare in FTIR delle patine, risultano associati alla presenza di idrossi cloruri di rame.

I dati riportati in Figura 1 sono da considerare come una utile indicazione per eventuali future analisi quantitative da effettuarsi in maniera micro-distruttiva su campioni di lega prelevati dai diversi elementi bronzei della Fontana.

1 Tale osservazione ci è stata confermata dai risultati delle analisi che i colleghi dell'ISCR hanno effettuato in Microscopia Elettronica a Scansione su sezioni stratigrafiche di patine di alterazione (riferimento: presentazione dr. G. Guida in occasione della Tavola rotonda "Diagnosticare il degrado" organizzata presso il Dipartimento di Chimica G. Ciamician il 24 Ottobre 2016). In tali sezioni, infatti, è stata rilevata a diretto contatto con la lega una elevata concentrazione di Stagno probabilmente ascrivibile alla presenza di prodotti di corrosione quali la Cassiterite (SnO₂).

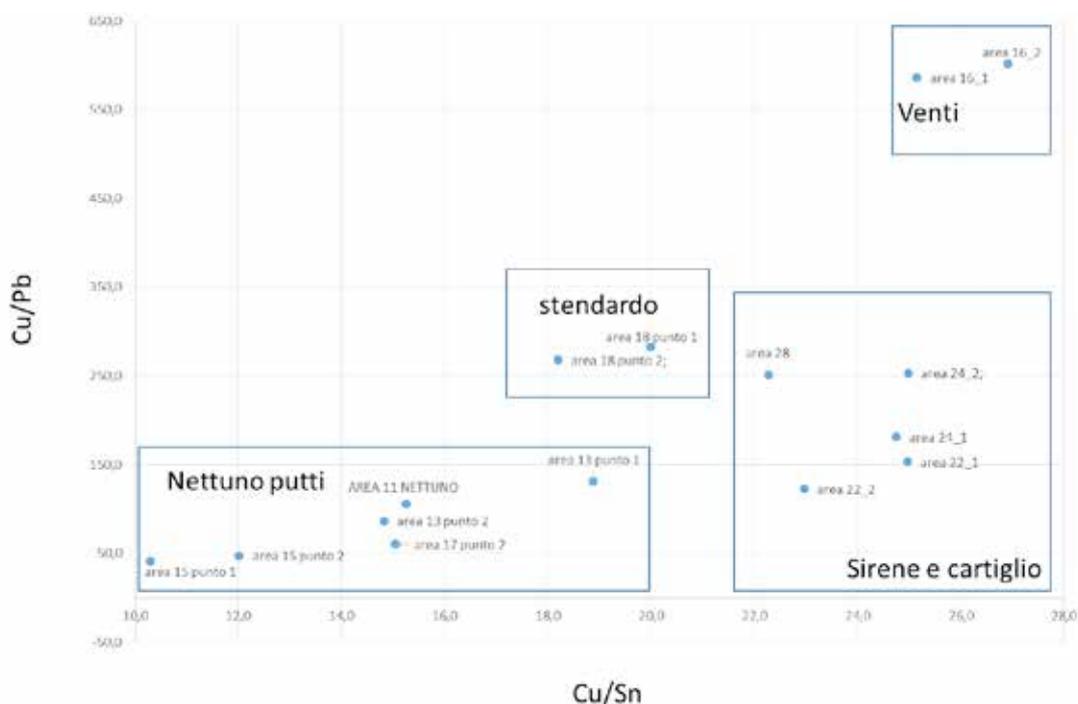


Figura 1: Analisi XRF puntuale su aree spatinate dei bronzi della Fontana del Nettuno

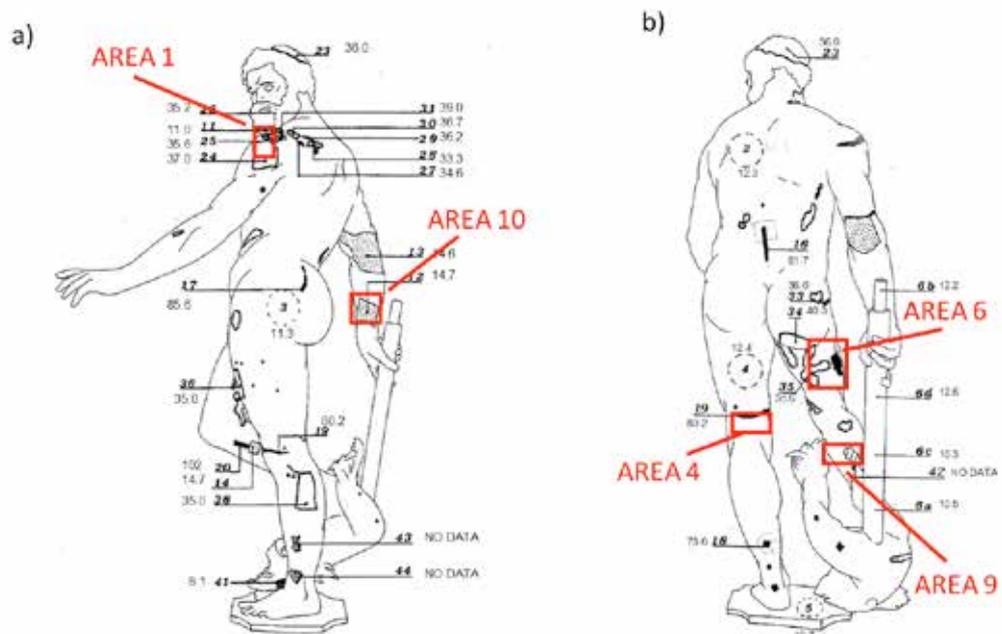
b. Modalità mapping

i. Selezione aree

2. G. Guida, M. Marabelli, R. Mazzeo, G. Morigi, : "Chemical and physical examination of the bronze sculptures of the Fountain of Neptune in relation to the restoration, the identification of the construction technique and previous restoration works", *Science and Technology for Cultural Heritage*, 1994; n. 3, 75 - 88.

Figura 2: Statua del Nettuno: a) lato sinistro e b) retro. In nero e grigio le aree costituite da tasselli di riparazione documentati durante il restauro del 1989 con tecnica IACS. In rosso, le aree analizzate con spettroscopia di fluorescenza a raggi-X in modalità mapping

Oltre alle più tradizionali analisi puntuali è stato possibile effettuare analisi su aree di più grandi dimensioni grazie alla modalità di mapping. Tale modalità permette, una volta selezionata l'area di interesse, di effettuare multiple analisi puntuali al fine di caratterizzare la distribuzione di un determinato elemento tramite ricostruzione di una mappa chimica dove l'intensità di un determinato picco di fluorescenza, caratteristico per uno specifico elemento, viene codificata con una scala cromatica. Le aree ritenute di maggiore interesse sono state identificate grazie al dettagliato lavoro di documentazione prodotto durante il restauro del 1989 relativamente alla localizzazione dei diversi tasselli di riparazione della superficie bronza del Nettuno^[2]. Tutte le aree sottoposte ad indagini di mapping XRF sono riportate in figura 2.



ii. Risultati analitici

Fra le aree sottomesse ad indagini sono state selezionate aree originali adiacenti a tasselli di riparazione (Tavola 1) al fine di caratterizzarne la composizione, confermando e completando i dati preliminari ottenuti tramite IACS nella precedente campagna di restauro del 1989 (Figura 2).

In termini generali è stato possibile caratterizzare chimicamente la presenza di tasselli che sono risultati essere costituiti di ottone nelle aree 1 e 6 (Tavola 1), in accordo con le misure IACS effettuate nelle medesime aree nel 1989. D'altro canto l'analisi elementare ha permesso di meglio descrivere la composizione dei due tasselli. In particolare, è stato possibile rintracciare la presenza di cromo (Cr) nel tassello di riparazione dell'area 6, differenziandolo così dal tassello dell'area 1 che, seppur anch'esso in ottone, non presenta tale elemento.

Per quanto riguarda l'area 9 le mappe elementari hanno permesso di caratterizzarlo come un tassello di bronzo. Di interesse è comunque notare che un maggiore contenuto in rame nell'area del tassello potrebbe essere ascrivibile all'arricchimento dovuto alla presenza della patina verde superficiale. Al fine di valutare al meglio differenze ascrivibili al metallo originale

rispetto a quello del tassello, sono ad oggi in corso analisi del dato con approccio multivariato al fine di estrarre tutta l'informazione contenuta nell'elevato numero di spettri registrati in fase di acquisizione della mappa.

I risultati ottenuti sull'area 4 hanno ulteriormente dimostrato l'utilità della tecnica di mappatura XRF al fine di fornire informazioni anche sui prodotti di alterazione e deposito, unitamente alla loro distribuzione. In particolare, è stato possibile rintracciare in alcuni punti che appaiono biancastri in luce visibile un arricchimento di Sn a cui corrisponde una contemporanea presenza di calcio associabile a carbonato di calcio. Rappresentando tali punti micro porosità superficiali della lega è plausibile supporre che l'acqua di ristagno della fontana sia la causa di precipitazioni di carbonato di calcio e che l'ambiente acquoso abbia favorito, negli stessi punti, la formazione di prodotti di corrosione dello stagno (probabilmente cassiterite).

Tale morfologia del degrado è stata anche rintracciata anche all'interno dell'area 10 (in cui il tassello di riparazione risulta essere costituito da una lega di bronzo, come già documentato). Infatti, anche in questo caso, è stato possibile localizzare un arricchimento in Sn in zone all'apparenza più biancastre.

Tale evidenze potrebbero essere riferite alla presenza superficiale di prodotti di corrosione dello stagno (quali ad esempio cassiterite). Inoltre, la presenza di calcio è chiaramente rintracciabile in alcune asperità della superficie metallica, evidenziando l'effettiva esposizione anche del bronzo del Nettuno all'acqua e aerosol derivante dalle acque della fontana ricche in carbonato di calcio. A conferma di questo, è doveroso anche citare l'identificazione di idrossi cloruri di rame tramite spettroscopia FTIR anche in tutto il corpo bronzeo del Nettuno, la cui formazione è imputabile ai trattamenti delle acque della fontana.

3. SPETTROSCOPIA FTIR

La spettroscopia infrarossa (FTIR) rappresenta un importante e consolidato metodo di indagine ai fini dell'identificazione molecolare di composti organici e inorganici.

Nel caso specifico delle indagini della fontana del Nettuno, l'indagine è stata rivolta alla caratterizzazione delle polveri prelevate della superfici bronzee al fine di caratterizzare in modo complessivo lo stato di conservazione delle superficie, andando a descrivere i prodotti di degrado e deposizione, unitamente alla verifica della presenza e distribuzione dei protettivi applicati sul bronzo in occasione della precedente campagna di restauro risalente al 1989.

a. Analisi di polveri [pasticca KBr (spettroscopia) e cella di diamante (microscopia FTIR)]

Patine di corrosione e deposito

Al fine della caratterizzazione delle patine di alterazione, 29 micro-prelievi sono stati effettuati su diverse zone delle superfici bronzee differenziate per tipologia di esposizione (dilavata, parzialmente protetta, protetta).

In particolare, sono state selezionate 12 aree del Nettuno, 4 dei putti, 4 dei venti, 4 degli stemmi e 5 delle sirene. In tabella 2 è riportato l'elenco delle diverse aree di prelievo e per ciascuna di esse l'indicazione dei diversi componenti identificati sia per quanto attiene i composti di corrosione che i composti organici riferiti ai trattamenti di protezione effettuati nel corso del restauro del 1989.

Le polveri sono state sottoposte ad analisi di spettroscopia FTIR in trasmissione tramite pasticca di KBr (campione dell'ordine di pochi milligrammi) o tramite microscopia FTIR con il metodo della cella di compressione di diamante effettuata su singole particelle isolate all'interno di ogni singola polvere.

I risultati analitici mostrano una diffusa presenza di solfati idrati di rame che non erano stati rilevati nel corso delle indagini effettuate in occasione del restauro del 1989. Infatti, in queste ultime era stata rilevata la costante presenza di idrossi solfati di rame quali la brochantite $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6]$. Tale prodotto rappresenta il naturale deterioramento di leghe bronzee esposte ad atmosfere urbane industrializzate.

L'aver riscontrato una così diffusa presenza di solfati di rame idrati e non cristallini quali la brochantite indica la presenza di un processo corrosivo ancora in atto con formazione di composti solubili, e quindi dannosi per la salvaguardia delle leghe bronzee.

A sottolineare la pericolosità di tali patine di corrosione giova riportare che anche i colleghi dell'ISCR hanno riscontrato valori di velocità di corrosione (con tecnica di resistenza di polarizzazione effettuata dal dr. Giorgio D'Ercoli³) da medio alti ad alti.

3 Presentazione orale del dr. Giorgio D'Ercoli in occasione della Tavola rotonda "Diagnosticare il degrado" organizzata presso il Dipartimento di Chimica G. Ciamician il 24 Ottobre 2016).

Unitamente alle patine di solfati di rame idrati è stato inoltre possibile riscontrare la presenza di idrossi cloruro di rame atacamite $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$.

4 R. Mazzeo, "Patine su manufatti metallici" in: (a cura di) P. Tiano, C. Pardini, Le patine: genesi significato e conservazione, 2005, 29-43, Firenze: Nardini Editore

La presenza di composti idrati del cloro su bronzi facenti parte di una fontana esposta in ambiente urbano non sorprende ed infatti erano già stati riscontrati nel corso delle indagini del 1989.

Tali prodotti di corrosione, responsabili del cosiddetto cancro del bronzo⁴, sono da ricondurre all'interazione fra il bronzo e le acque della fontana che si sa essere state trattate con composti a base di cloro⁵. Come si evince dai dati riportati in tabella 2, la presenza di idrossi cloruri di rame è maggiormente localizzata negli elementi bronzee della parte bassa del monumento, dove cioè si verifica una maggiore esposizione degli elementi bronzee alle acque ricche in cloro. Unitamente alla presenza di patine di corrosione ricche in idrossi cloruri di rame, questi elementi bronzee sono naturalmente ricoperti da una sottile patina di deposizione costituita

5 Vedi relazione della dr.ssa Sandra Cristino del Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali (BiGeA)

da carbonato di calcio. Sul ruolo giocato da quest'ultima relazioneranno i colleghi dell'ISCR che da diversi anni hanno in corso una ricerca in merito.

Patine di natura organica

E' noto che nel corso del restauro del 1989 su tutti gli elementi bronzei della Fontana era stato applicato un sistema protettivo a doppio strato costituito da una resina acrilica (Incralac contenente come inibitore di corrosione Benzotriazolo) al disopra della quale era stato steso uno strato sacrificale di cera microcristallina.

E' noto dalla letteratura scientifica che tale strato ha una durata media di efficacia protettiva limitata nel tempo ed in ogni caso non superiore ai 3-4 anni. Al trascorrere di tale periodo si rende necessaria un'opera di manutenzione che generalmente consiste nel riapplicare uno strato di cera; da cui la funzione "sacrificale" ad esso attribuito.

b. Macro mapping

Ciò detto l'obiettivo delle indagini FTIR nelle diverse modalità di analisi è stato quello di verificare quanto del sistema protettivo applicato nel 1989 fosse ancora presente sulle superfici bronzee e quale fosse il suo stato di degrado chimico.

I risultati analitici mostrano che, in particolar modo sulla superficie metallica della statua del Nettuno, è stato ancora possibile riscontrare la contemporanea presenza sia di incralac che di cera microcristallina. Una presenza costante rilevata sia in aree esposte che parzialmente protette dal dilavamento delle piogge.

Una analoga presenza di tracce di cera microcristallina non è stata riscontrata sugli altri elementi bronzei della fontana. Infatti, al di là di una presenza in tracce in due punti relativi al putto Nord Est (area 13) ed al Vento Est (area 21) gli altri elementi della fontana non presentano tracce di cera.

D'altro canto è stato possibile rintracciare in modo piuttosto diffuso su buona parte dei bronzi la presenza della resina acrilica.

Due sono le considerazioni che i suddetti dati suggeriscono:

- Come era lecito aspettarsi le tracce di cera sono state rilevate in particolar modo sulla statua del Nettuno in quanto non soggetta al dilavamento delle acque della fontana. Al contrario, queste ultime hanno meccanicamente rimosso la cera dalle superfici degli elementi bronzei collocati in basso (Naiadi, stendardi, ecc.)
- La resina acrilica a base di incralac risulta molto deteriorata a causa di fenomeni di foto-ossidazione che l'hanno resa più insolubile e ciò avrà una naturale conseguenza all'atto della sua rimozione.

b. Macro mapping

La necessità di non solo caratterizzare la presenza del sistema protettivo doppio strato applicato nel 1989 ma anche di consentirne una sua mappatura chimica sulle superfici bronzee, ha giustificato la scelta di effettuare un ulteriore approfondimento delle indagini.

Ciò è stato possibile grazie alla collaborazione offertaci dall'Università di Anversa che ha messo a disposizione una avanzata strumentazione analitica che consente in maniera del tutto non distruttiva di mappare in spettroscopia FTIR la presenza di materiale sia inorganico che organico su superfici di beni culturali in situ.

6 Legrand S, Alfeld M, Vanmeert F, De Nolf W, Janssens K.; *Macroscopic Fourier transform infrared scanning in reflection mode (MA-rFTIR), a new tool for chemical imaging of cultural heritage artefacts in the mid-infrared range. Analyst. 2014 May 21; 139(10):2489-98*

Ad oggi tale sistema di analisi è stato applicato unicamente su dipinti⁶, quindi, al fine di valutarne l'applicabilità allo studio di superfici bronzee sono state condotte approfondite valutazioni tecniche e strumentali condotte su provini standard di lega bronzea presentanti uno strato di corrosione a base di brochantite e corrosione e stesure di protettivi della stessa natura di quelli applicati nel 1989 sugli elementi bronzei della fontana del Nettuno. Incoraggianti risultati preliminari, condotti in collaborazione con l'Università di Anversa tra luglio e settembre 2016, hanno dimostrato la possibilità di caratterizzare in modo selettivo sia la presenza di brochantite che di cera e incralac, consentendo anche di verificarne l'omogeneità di distribuzione superficiale (figura 3).

Grazie a tali evidenze sperimentali, nelle giornate dal 12 al 15 Ottobre 2016, è stata condotta la mappatura di 2 aree (figura 4, 4a, 4b) precedentemente selezionate sulla base dei risultati preliminari ottenuti tramite spettroscopia FTIR sulle polveri e sulla tipologia che tali aree presentavano (figura 4). L'elaborazione dell'ampia mole di dati è tutt'ora in corso in quanto si rende necessaria l'adozione di un trattamento statistico dei dati. In linea del tutto preventiva si può affermare che i risultati ottenuti sono incoraggianti ed hanno permesso di mappare con estrema chiarezza la contemporanea presenza sia di incralac che di cera microcristallina; quest'ultima, in particolare risulta presente in tracce e distribuita in maniera del tutto disomogenea sulle superfici delle aree sottoposte ad analisi.

Figura 3 sotto:
Esempio di macro mapping FTIR su provini standard di bronzo

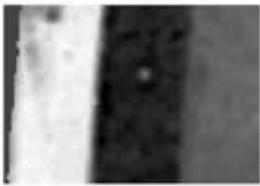
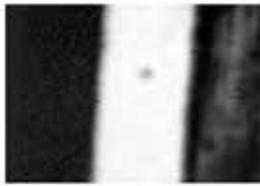
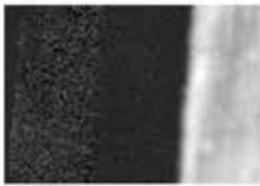
Area selezionata	Bande infrarosse selezionate (scala di intensità delle bande: bianco=max intensità, nero=min intensità)		
	1076 - 1266 cm ⁻¹	1724 - 1787 cm ⁻¹	2915 - 2940 cm ⁻¹
			
B=brochantite I=Incralac W=cera microcristallina	<u>Commenti:</u> distribuzione del minerale brochantite	<u>Commenti:</u> distribuzione del protettivo a base acrilica	<u>Commenti:</u> distribuzione del protettivo a base cera



Figura 4:
Strumentazione
mapping FTIR in
azione sull'area 4
(schiena del Nettuno)



Figura 4a: Area 4
(Nettuno schiena) 2 x
4 cm, sottoposta ad
analisi mapping FTIR



Figura 4b: Area 29
(Nettuno coscia sx) 5
x 4 cm, sottoposta ad
analisi mapping FTIR

4. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Il complesso delle indagini chimiche condotte sugli elementi bronzei della fontana del Nettuno oltre a consentire una maggiore caratterizzazione chimica delle leghe e dei tasselli di riparazione ci permette di trarre alcune importanti considerazioni più strettamente connesse alle odierne operazioni di restauro.

Infatti, l'aver riscontrato sulle superfici la presenza di tracce dei protettivi a suo tempo applicati nel corso del restauro del 1989, se da un lato rappresenta un dato confortante, non lo è dal punto di vista del loro stato di degrado che risulta, in particolare per il trattamento acrilico, particolarmente elevato a causa di fenomeni ossidativi che ne hanno inficiato l'originale azione idrorepellente. Tale stato di degrado è confermato dalle difficoltà che i restauratori hanno riscontrato nella loro rimozione che ha reso necessario l'uso di una pulitura chimica.

A tale proposito, grazie al costante e continuo scambio di informazioni intercorso tra il nostro laboratorio ed i restauratori dell'ISCR, è stato anche possibile testare una serie di nuovi gel/ solventi "green", non nocivi per la salute degli operatori che sono in corso di studio presso i nostri laboratori di ricerca nel campo della pulitura di superfici policrome da vecchi trattamenti a base di vernici oleo resinose ed acriliche⁷.

Si tratta in particolare di dimetil carbonato (DMC), gamma valerolattone (GVL) ed etil lattato (EL). Abbiamo notato una certa soddisfazione da parte dei restauratori in merito alla loro efficacia pulente e pertanto la sperimentazione non è stata interrotta ed è ancora in corso.

In particolare i solventi DMC e EL si sono dimostrati più promettenti e sulla base di queste prime evidenze sperimentali sono in programma test di valutazione dei gels sia con DMC che con EL che saranno utilizzati per la pulitura delle superfici bronzee dei putti dove è ancora presente un sensibile strato di resina acrilica incalac applicata nel corso dei restauri del 1989.

Per quanto attiene le patine di corrosione risulta evidente dalle analisi chimiche condotte quanto esse siano risultate attive dal punto di vista corrosivistico. Infatti, non solo risultano essere costituite da prodotti solfati non cristallini ed idrossi cloruri di rame parzialmente solubili ma le velocità di corrosione da esse determinate sono medio alte ed alte.

Si renderà pertanto necessario un trattamento protettivo costituito dal medesimo doppio strato di acrilico e cera microcristallina impiegato nel 1989 al quale, però, dovrà far seguito un programma di manutenzione programmata teso alla verifica periodica della loro efficacia protettiva ed eventualmente alla stesura di nuovi strati sacrificali di cera microcristallina.

Prof. Rocco Mazzeo

7 C. Samori, P. Galletti, L. Giorgini, R. Mazzeo, L. Mazzocchetti, S. Prati, G. Sciutto, F. Volpi, E. Tagliavini, The Green Attitude in Art Conservation: Polyhydroxybutyrate-based Gels for the Cleaning of Oil Paintings, Chemistry Select 2016, 1, 4502

Area di analisi	Descrizione	Cu/Sn	Cu/Pb	Cu/Ni	Cu/Fe	Cu/Zn
area 12 punto1 	NW putto/coscia	28.1	171.1	177.4	92.8	
area 12 punto 2	NW putto/coscia	23.86	127.35	171.85	77.98	
area 13 punto 1 	NE putto/fronte	18.9	131.4	257.7	279.6	
area 13 punto 2	NE putto/fronte	14.8	86.4	222.2	202.0	
area 13 patina	NE putto/fronte/con patina	8.2	34.5	149.8	59.0	
area 15 patina 	SE putto/gamba parte bassa/con patina	5.3	16.5	111.0	53.8	
area 15 punto 1	SE putto/polpaccio	10.3	40.9	180.6	147.7	
area 15 punto 2	SE putto/polpaccio	12.0	47.5	183.1	205.8	
area 16_1 	Vento S	25.1	586.1	471.8	125.7	
area 16_2	Vento S	26.9	601.5	532.7	150.8	

Area di analisi	Descrizione	Cu/Sn	Cu/Pb	Cu/Ni	Cu/Fe	Cu/Zn
area 17 patina 	SE putto/coscia patina	16.9	85.53		58.9	
area 17 punto 2	SE putto/coscia	15.04	60.7	176.06	86.71	
area 17	SE putto/coscia					
area 22 patina 	SO Sirena/clavicola	16.49	57.97	192.44	80.66	204.2
area 22_1	SO Sirena/clavicola	24.97	153.19	198.14	105.3	
area 22_2	SO Sirena/clavicola	22.96	122.51	177.17	168.82	
area 24 punto 1 	NE Sirena/fronte	24.41	279.46	327.01	263.89	197.76
area 24_1	NE Sirena/fronte	24.75	181.25	151.36	216.39	
area 24_2	NE Sirena/fronte	24.98	253.18	167.93	249.43	
area 26 patina 	SE Sirena/dito	21.33	224.45	194.23	115.72	9.21
area 26_1	SE Sirena/dito	40.18	323.60	394.55	389.55	

Area di analisi	Descrizione	Cu/Sn	Cu/Pb	Cu/Ni	Cu/Fe	Cu/Zn
area 28 	Cartiglio	22.28	251.57	323.68	239.38	
area 18 punto 2 	S standardo	18.20	267.93	172.43	163.92	
area 18 punto 1	S standardo	19.99	282.89	213.83	124.88	
Tridente alto bis (*)		21.64	125.45	440.95	49.93	
Tridente alto(*)		21.56	126.71	471.57	50.22	
Tridente basso(*)		21.94	169.23	466.10	44.15	
AREA 11 NETTUNO 						
AREA 11 NETTUNO	Coscia DX (area scura)	15.26	105.72	183.77	119.87	

(*) valori non inseriti in Figura 1 in quanto le analisi XRF sono state effettuate senza previa spatatura

Tabella 1: Punti di analisi XRF

Area di campionamento			Composti identificati						
Area	Foto	Descrizione	Atacamite	Brochantite	Quarzo	Calcite	Cera	Incralac	Altri Componenti
1		Nettuno, deltoide Sx fronte	+						Solfati di rame idrati
2		Nettuno, deltoide Sx dietro							Solfati di rame idrati
3		Nettuno, deltoide Dx dietro						+	Solfati di rame idrati
4		Nettuno, schiena					+	+	
5		Nettuno, spalla Dx	+						Solfati di rame idrati
6		Nettuno, clavicola Dx	+					+	Solfati di rame idrati
7		Nettuno, sopra clavicula Sx					+	+	
8 nero		Nettuno, schiena lato Dx ,tracce di dilavamento						+	Polisaccaride

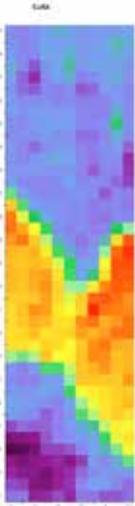
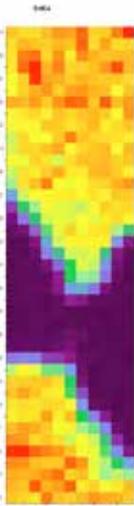
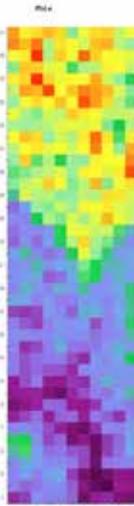
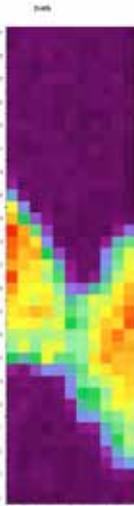
Area di campionamento			Composti identificati						
Area	Foto	Descrizione	Atacamite	Brochantite	Quarzo	Calcite	Cera	Incralac	Altri Componenti
8 bianco		Nettuno, schiena lato Dx ,tracce di dilavamento	+		+	+	+	+	Solfati di rame idrati
9		Nettuno, fronte coscia Dx	+		+		+	+	Solfati di rame idrati
10		Nettuno, polpaccio Dx		+					Solfati di rame idrati
11 scuro*		Nettuno, coscia fronte Dx	+					+	
11 chiaro*		Nettuno, coscia fronte Dx					+	+	Solfati di rame idrati
12*		Putto NW, coscia Dx							Solfati di rame idrati
13*		Putto NE, fronte Dx					+	+	Solfati di rame idrati
14		Mascherone E	+					+	Solfati di rame idrati

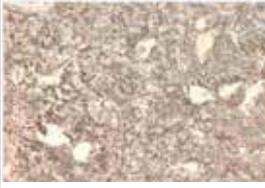
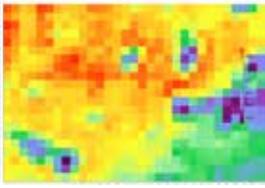
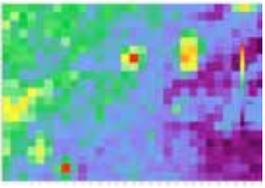
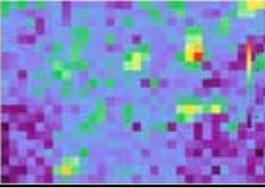
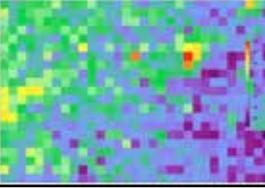
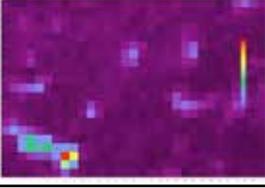
Area di campionamento			Composti identificati						
Area	Foto	Descrizione	Atacamite	Brochantite	Quarzo	Calcite	Cera	Incralac	Altri Componenti
15*		Putto SE, polpaccio Sx	+						Solfati di rame idrati
16*		Vento S	+			+		+	Solfati di rame idrati
17		Putto SO, coscia Sx				+			
18		Stemma S	+		+	+			
19		Stemma N	+					+	
20		Mascherone N	+					+	Solfati di rame idrati
21		Mascherone O	+				+	+	
22		Sirena SO, parte bassa clavicola Dx	+					+	Solfati di rame idrati

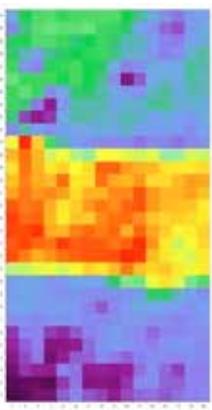
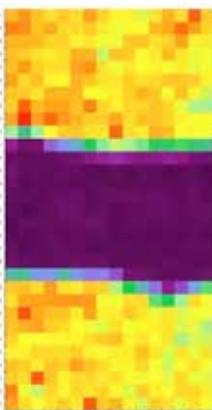
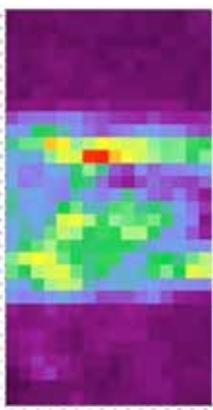
Area di campionamento			Composti identificati						
Area	Foto	Descrizione	Atacamite	Brochantite	Quarzo	Calcite	Cera	Incralac	Altri Componenti
24		NE sirena, fronte lato Dx	+	+		+		+	1. Ossalati di calico 2. Solfati di rame idrati
25		Cartiglio	+			+			nitriti (?)
26		SE sirena, dito mano Sx	+			+			
27		SE sirena, fronte lato Sx	+			+		+	nitriti
28		Cartiglio	+			+			esteri
29		Nettuno (gamba sinistra)						+	Solfati di rame idrati

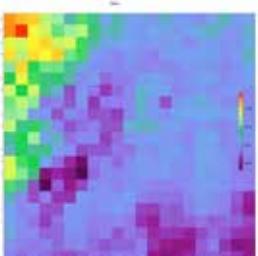
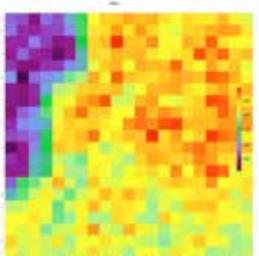
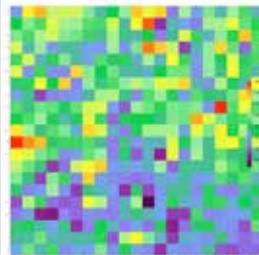
Tabella 2: Punti di prelievo delle patine sottoposte ad analisi FTIR

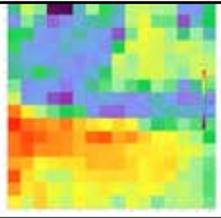
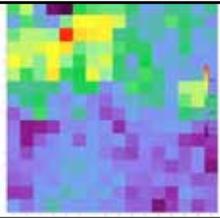
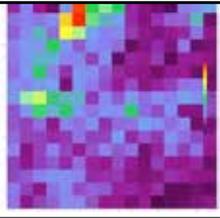
TAVOLA 1

Area selezionata	Descrizione	Immagine visibile dell'area investigata	Distribuzione elemento rame (Cu, K α)	Distribuzione elemento stagno (Sn, K α)	Distribuzione elemento piombo (Pb, L α)	Distribuzione elemento zinco (Zn, K β)
Area 1	Tassello spalla sinistra Nettuno					

Area selezionata	Caratteristiche	Area originale	Distribuzione elemento rame (Cu, K α)	Distribuzione elemento stagno (Sn, K α)
Area 4	Retro del ginocchio sinistro			
		Distribuzione elemento piombo (Pb, L β)	Distribuzione elemento antimonio (Sb, K α)	Distribuzione elemento calcio (Ca, K α)
				

Area selezionata	Caratteristiche	Area originale	Distribuzione elemento rame (Cu, K α)	Distribuzione elemento stagno (Sn, K α)	Distribuzione elemento cromo (Cr, K α)
Area 6	Tassello coscia gamba destra				

Area selezionata	Caratteristiche	Area originale	Distribuzione elemento rame (Cu, K α)	Distribuzione elemento stagno (Sn, K α)
Area 9	Tassello polpaccio gamba destra Nettuno			
		Distribuzione elemento piombo (Pb, L β)		
				

Area selezionata	Caratteristiche	Area originale	Distribuzione elemento rame (Cu, K α)	Distribuzione elemento stagno (Sn, K α)	Distribuzione elemento piombo (Pb, K α)
Area 10	Polso destro				
		Distribuzione elemento calcio (Ca, K α)	Distribuzione elemento cromo (Cr, K α)		
		