

S TUDY OF ALTERATION AND DEGRADATION PRODUCTS OF A ROMAN MARBLE SARCOPHAGUS LOCATED IN THE MEDIEVAL CLOISTER OF THE OLD ST COSIMATO'S CONVENT, NOW THE NEW "REGINA MARGHERITA HOSPITAL" (ROME)

Gino Mirocle Crisci, Mauro Francesco La Russa*, Marco Malagodi

Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria

Francesca Mariani

Restauratrice

Paolo Mazzoleni, Antonino Pezzino

Dipartimento di Scienze Geologiche, Università di Catania

Silvestro Antonio Ruffolo

Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria

Keywords: black crust, oxalate, marble, FT-IR

1. Introduction

The identification of the degradation products in archaeological artefacts and objects from cultural heritage is extremely helpful to the restoration or preservation process. Without diagnostic analysis, conservators would not be able to decide on the most appropriate procedure to be carried out and may even cause irreversible damage to the artwork [1].

The aim of this work is to carry out diagnostic analysis on a Roman sarcophagus, located in the cloister of the old St. Cosimato's Convent in Rome, now the Regina Margherita Hospital (Rome). The small sized Roman sarcophagus was made from a single marble piece with a trapezoidal vertical section and has the following measurements: length 124 cm, width 37 cm and depth 55 cm. The external side of the sarcophagus is adorned with *strigile* flutes and has a central *clipeo*, which before restoration, seemed to have no decorations. The sarcophagus has a hole in the centre which suggests past use as a wash-basin. Inside the sarcophagus, a low pillow is visible on the right side. The marble appears fine grained and covered by a thick pink coloured patina (Figure 1).

* Corresponding author: e-mail mlarussa@unical.it

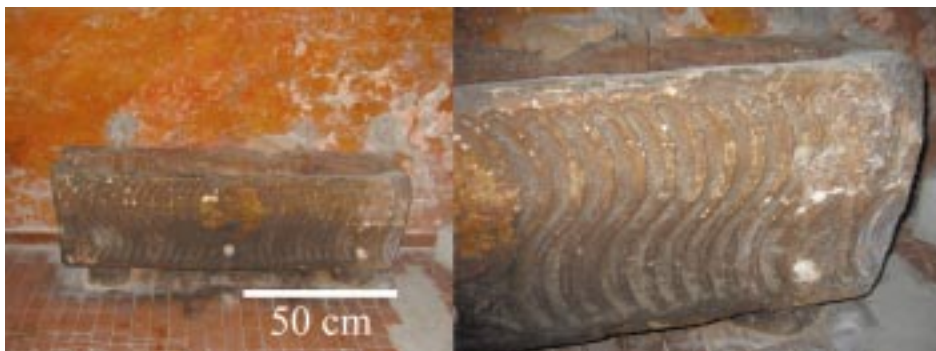


Figure 1. The Roman sarcophagus located in the cloister of St. Cosimato's Convent.

2. Experimental section

In order to analyze the composition and the structure of the alteration and degradation products of the marble employed in the Roman sarcophagus, different and complementary analytical techniques were carried out.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was performed for a mineralogical characterization of the samples by means of comparison to a data base [2]. The equipment used was a NICOLET 380 with a Smart Orbit accessory used in the following arrangement: a K-Br beam-splitter, a HP-DTGS-KBr detector and an Ever-Glow lamp used as source. In this configuration, the resolution was 4 cm^{-1} . The great advantage of this spectroscopic technique is its high sensitivity which allows the detection of many components, even at very low amounts.

Optical microscopy of stratigraphic ultra-thin sections, less than $30\mu\text{m}$ thick was performed using a Zeiss Axiolab with illuminator in reflected visible light, in order to study the superficial layer of the sample specimen.

The qualitative distribution maps of product degradation were obtained by using a micro-Fourier transform infrared spectrometer ($\mu\text{FT-IR}$) Spotlight 200 (Perkin Elmer) microscope, equipped with an MCT detector and operating in μATR mode with a spot of $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$. The spectra was recorded at 4 cm^{-1} resolution.

Scanning electron microscope (SEM) analysis was carried out to obtain morphological and chemical data. The apparatus was an ESEM QUANTA 200 by Fei/Philips coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). EDS microanalysis was performed in order to obtain information on the elemental compositions of the samples. All

Table 1. Macroscopic Analysis.

Principal alteration causes	Alteration areas	Visible alteration effect
Humidity capillaries climbing up from the floor across the supports of the sarcophagus and along the wall behind it	Lower sides of sarcophagus	Differential materials degradation along preferential lines, colour and plaster pulverization of the walls and consequent coloured layer depository on the sarcophagus
Anthropical damages	All of the inside surface	Small portions of detachment materials due to decohesion gaps, different stains (nicotine, fat...)
Previous restorations, maintenance using mortars and different protective products	Along the lower side and close to the supports	Mechanical stress, soluble salt migration from the cement/mortars, alteration layers

the SEM-EDS analyses were carried out under low vacuum conditions (10^{-5} mbar pressure) where samples did not show charging effects, hence the samples were coated with a thin, highly conductive film (graphite).

3. Sampling and macroscopic analysis

The sampling was conducted after a macroscopic analysis of the sarcophagus. The main alteration forms found are shown in Table 1.

The sampling on the sarcophagus is made up of six samples, taken from the degraded areas (Table 2).

4. Results and discussion

The spectroscopic study was aimed at essentially characterizing the main components of the patinas present on the marble.

Table 2. List of specimen and sampling point.

Samples	Sampling points
Sar 1	central <i>clipeo</i> , right side
Sar 2	sixth <i>strigile</i> , at right-high side of <i>clipeo</i>
Sar 3	lower right side without concretions
Sar 4	higher left side
Sar 5a	inside left area
Sar 5b	inside left area

In all the analysed samples, the stretching vibrations of calcium carbonate (CaCO_3) peaked at 1409, 705 and 611 cm^{-1} and identified since the substrate was just marble.

The IR spectra showed the presence of typical vibration bands of calcium sulphate hydrate, commonly called gypsum ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), centred at 1109, 669 and 596 cm^{-1} as well as the stretching and deformation vibrations of the O-H bond of water at 3525, 3492, 3401 cm^{-1} and at 1692 and 1627 cm^{-1} , respectively (Figure 2). In all the analysed samples, representative band of silicates were present at 1032 and 1006 cm^{-1} . Gypsum originates from the transformation of calcite in the presence of sulphur oxides, while silicate was subsequently embedded in the crust due to the deposition of wind-born particles [3].

Most notably, the prominent bands of calcium oxalate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) at 1324 and 780 cm^{-1} were present [4] (Figure 2). The band presence at 1324 cm^{-1} is typical of wewhellite, representing stretching C = O [5]. As gypsum is also present, the calcium oxalate band around 1640–1620 cm^{-1} cannot be clearly established [6].

The presence of organic matter was highlighted by the weak bands at 2950 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} and 2855 cm^{-1} attributed to the stretching of CH_3 and CH_2 groups. The weak absorbance peak at 729 cm^{-1} may be assigned to the rocking of the CH_2 group $(-\text{CH}_2)_n$

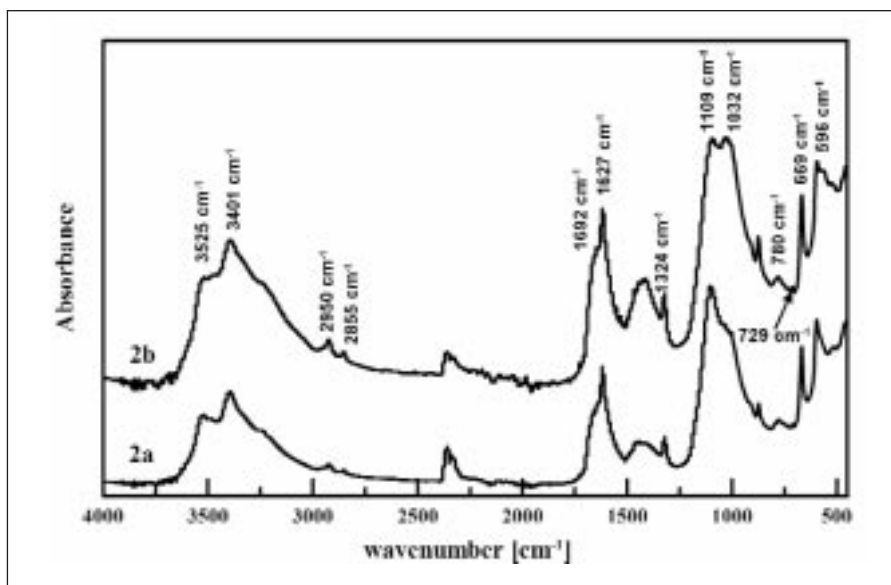


Figure 2. FT-IR spectra of samples Sar 1 (2a) and Sar 4 (2b).

with $n \geq 4$) (Figure 2). Furthermore, there is no evidence of the presence of carbonyl groups (in the range of $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), so it can be presumed that an aliphatic hydrocarbon compound, such as paraffin [7], was used as a protective treatment.

From these results, it can be presumed that an organic compound should not be used for protection treatment. In fact, the areas where the organic compounds were found showed a chromatic alteration that could be related to the degradation process of the organic matter used in previous restorations.

Ultra thin sections of samples containing patinas were studied by stratigraphic optical microscopy investigation. The analysis was aimed at investigating the superficial layer coating the stone substrate.

From optical observations, we found that the samples from the sarcophagus were characterized by a substrate of marble.

Bibliographical studies [8] have shown that in the Roman era sarcophagi used to be made from Turkish marble.

The marble is constituted from polygonal granoblastic lineated fabric formed by calcite crystals with amoeboid shape (Figure 3a). Patinas were present on the specimens sampled from the sarcophagus. The observation of the patina–stone contact shows that in many cases it is sharp, while in other cases there is a gap, fissure or discontinuity between them (Figure 3b).

There are points in which the patina is absent; it is heterogeneous with different layers. The superficial layers are composed of black crust with different mammelonare structure thicknesses [9]. Oxalate is present in the patinas. In fact, a typical aggregate with microcrystalline texture and radiate fibrous structure is evident. This layer is also characterised by ochreous particles of different dimension and disomogeneous

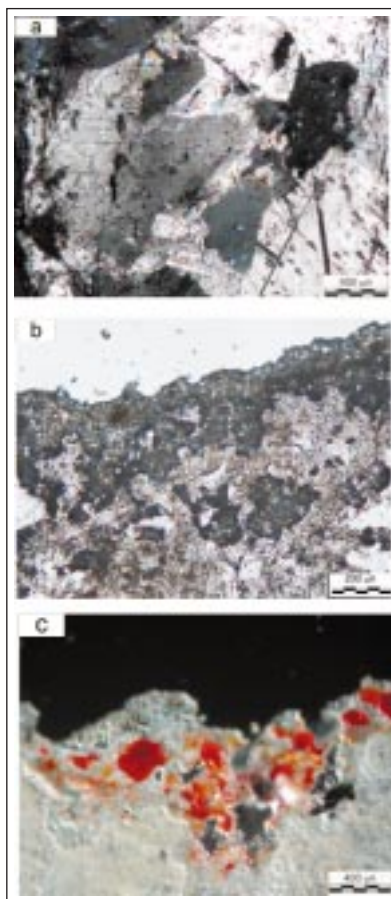


Figure 3. Petrographical features in thin section of: a) Particular of marble substratum; b) layers composed by black crust (Nicols //); c) layer characterised by ochreous particles (observation with illuminator in reflected visible light).

distribution (Figure 3c). These ochreous particles make up the plaster of the cloister of St Cosimato where the sarcophagus is located.

The qualitative distribution maps of calcite, gypsum and whewellite (Figure 4) were obtained by using a μ FT-IR Spotlight 200 (Perkin Elmer) microscope. The maps have a resolution of 620 dots and they are based on the correlation of the recorded spectra with the reference ones of calcite, gypsum and whewellite. The bright areas indicate regions of high correlation (therefore high concentration), while dark areas indicate a low concentration.

They confirm the presence of gypsum and whewellite, as shown in the petrographical analysis, and have also revealed deep penetration of gypsum in the bulk of the sample (c). This process represents the main cause of crumbling of the substrate. As described in literature [10], whewellite is more localized within the sample (d) and often combined with black crust.

This analytical technique has provided useful information for the artefact cleaning process. The hypothesis of removing the entire crust, initially proposed by the team of restores was

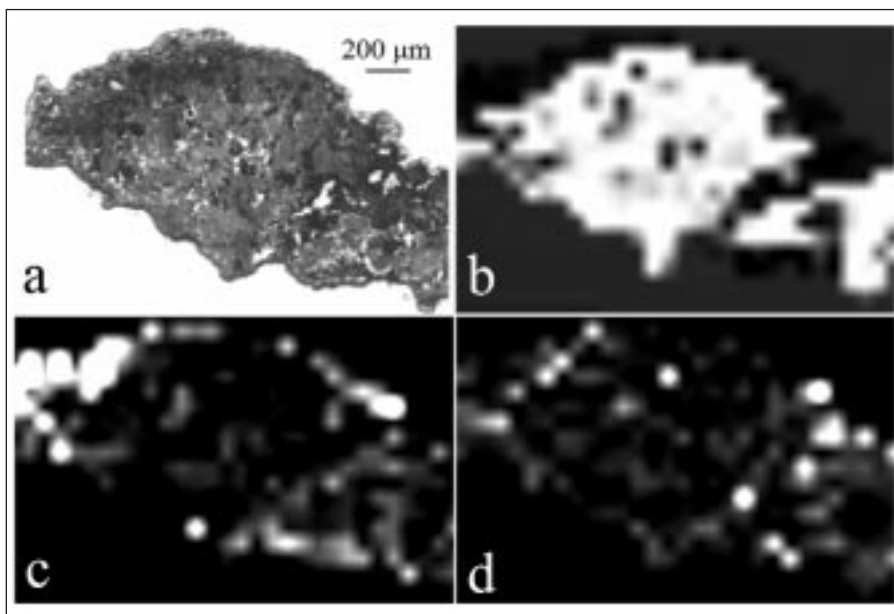


Figure 4. (a) Ultrathin section analysed (b) Distribution maps of calcite, (c) gypsum and (d) whewellite obtained by mFTIR ATR Spectroscopy. Maps are based on the correlation of recorded spectra with reference ones. The bright areas indicate regions of high concentration, while dark areas indicate a low concentration.

rejected. In fact, during restoration, the thin oxalate layer lying below the gypsum crust was preserved.

This patina is considered very useful for the protection [11] of stones, even if it involves only the surface of the sample, because the surface is not altered. The characteristics of absorbance and wetting do not change; the porosity decreases but does not interfere with the passing of liquid water; therefore, resistance towards acid substances is increased.

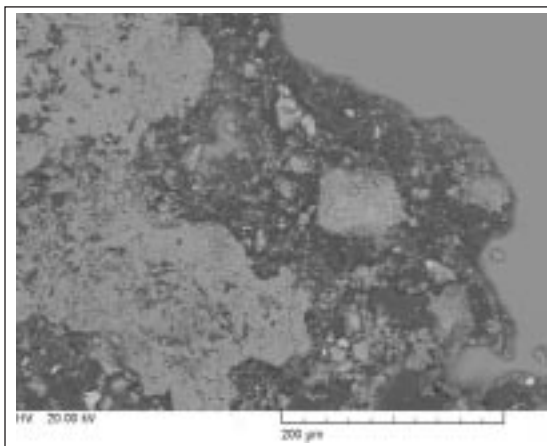


Figure 5. SEM image of superficial altered layer.

Morphological SEM analyses were carried out on the ultra thin section of the sarcophagus and slab samples highlighted the presence of patinas (Figure 5) demonstrated through petrographical analysis.

The micro-chemical analysis, detected by EDS, was carried out on the layer with ochreous particles; the results show the presence of clay with iron oxides.

The high Fe abundance in the samples is probably related to dispersal iron oxide and hydroxide phases which are the major causes of the reddish colour of the layers. The composition of pigments (Table 3) analysed was correlated with elemental microanalysis of literature; a comparison between natural earth [12] and the samples analysed is evident. As previously stated, natural earth was used for the pigmentation of the plaster of the cloister where the sarcophagus is situated.

Table 3. Results from elemental microanalysis (SEM-EDS) of ochreous particles. Results expressed as percentages of total content (%).

Ca	Si	Al	Na	Mg	S	Ti	Fe	P	K	Cl
26,59	37,53	8,96	0,14	10,88	–	1,15	14,74	–	–	–
5,71	7,43	1,20	0,47	9,52	5,39	0,68	69,61	–	–	–
19,62	2,14	0,35	0,21	0,26	14,90	0,26	61,77	0,50	–	–
4,29	9,98	0,61	0,40	0,55	0,84	0,18	81,23	1,70	0,21	–
4,93	19,24	0,86	0,26	0,48	0,66	0,23	71,73	0,94	0,47	0,21

5. Conclusion

This study represents an example of diagnostic analysis for conservation of historical cultural heritage. Results, obtained by using different analytical techniques, have allowed the identification of degradation products as well as the conservational state of marble to be advanced. From our analytical studies we have confirmed some of the initial by the restorers, while others have been rejected. In particular, the combined use of petrographical and μ FT-IR analysis provided useful insights into the polishing and consolidation processes regarding the artefact. This was in contrast to a diagnosis report based on restorer's expertise. When a wrong diagnosis is made, the restoration might not be the most accurate one and could even produce some irreparable artistic problem.

Furthermore, after restoration and because of the high moisture level, the sarcophagus will be placed away from the plastered walls in order to avoid any migration of the ochreous particles, which may lead to chromatic variations of the surface.

Bibliography

- [1] PÉREZ-ALONSO M., CASTRO K., ÁLVAREZ M., MADARIAGA J.M. 2004, *Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of Santa Maria Church (Herme, Asturias, North of Spain)*, *Analytica Chimica Acta*, 524, 379-389.
- [2] GRIFFITH W.P. 1987, *Advances in Raman and Infrared Spectroscopy of mineral*, in *Spectroscopy of inorganic-based Materials*, R.Jh. Clark and R.E. Hester, Wiley, Chichester, 119-186.
- [3] MARAVELAKI-KALAITZAKI P. 2005, *Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin*, *Analytica Chimica Acta*, 532, 187-198.
- [4] RAMPAZZI L., ANDREOTTI A., BONADUCE I., COLOMBINI M.P., COLOMBO C., TONIOLO L. 2004, *Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments*, *Talanta*, 63, 967-977.
- [5] BISCONTIN G., VOLPIN S. 1989, *Indagine sulle patine ad ossalato mediante FTIR*, in *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*, 25-26 October, ed. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano, Milano, 151-163.
- [6] LIUVERAS A., BOULARAND S., ROQUÈ J., COTTE M., GIRALDEZ P., VENDRELLSAZ M. 2008, *Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain)*, *Appl. Phys. A*, 90, 23-33.
- [7] DERRICK M.R., STULIK D., LANDRY J.M. 1999, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific tools for conservation*, The Getty conservation Institute, Los Angeles, 95-96.

- [8] BORGHINI G. 1990, *Marmi Antichi*, ed. Istituto Centrale per il Catalogo e la Documentazione delle Opere d'Arte, Roma.
- [9] VAZQUEZ-CALVO C., ALVAREZ DE BUERGO M., FORT R., VARAS M.J. 2007, *Characterization of patinas by means of microscopic techniques*, *Materials Characterization*, 58, 1119-1132.
- [10] APPOLONIA L., GIAMELLO M., SABATINI G. 1996, *Caratterizzazione stratigrafica delle pellicole ad ossalato di calcio mediante osservazioni in sezione ultrasottile e microdiffrattometria*, in *II International Symposium "The oxalate films in the conservation of works of art"*, 25-27 March (1996), ed. EDITEAM, Bologna, 360-376.
- [11] MATTEINI M., MOLES A., GIOVANNONI S. (1994), *Calcium Oxalates as a Protective Mineral System for Wall Paintings: Methodology and Analyses*, in *Proceedings of 3rd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, 19-24 June 1994, ed. S.B.A.S. Venezia, 155-161.
- [12] GENESTAR C., PONS C. (2005) *The use of natural earths in picture: study and differentiation by thermal analysis*, *Thermochimica Acta*, 413, 185-192.

Studio delle forme di alterazione e degrado di un sarcofago marmoreo romano ubicato nel chiostro medievale del vecchio convento di San Cosimato, ora nuovo "Ospedale Regina Margherita " Roma

Parole chiave: crosta nera, ossalato, marmo, FT-IR

1. Introduzione

L'identificazione dei prodotti di degrado presenti sui reperti archeologici e sui manufatti di interesse storico artistico sono di estrema utilità per le fasi inerenti sia il restauro che la loro conservazione

L'indagine diagnostica, infatti, svolge un ruolo fondamentale nel campo della conservazione dei beni culturali, senza quest'ultima i restauratori, in molti casi, non sarebbero in grado di decidere le procedure di conservazione più appropriate da eseguire ed inoltre si potrebbero persino provocare danni irreversibili ad una data opera d'arte [1].

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di effettuare un'analisi diagnostica di un sarcofago romano, ubicato nel chiostro del vecchio convento di San Cosimato a Roma, ora Ospedale Regina Margherita (Roma). Il sarcofago è di piccole dimensioni, ed è ricavato da un unico blocco in marmo di sezione verticale leggermente trapezoidale recante le seguenti dimensioni: lunghezza 124 cm, larghezza 37 cm e profondità 55 cm. Il fronte esterno è ornato con scanalature a strigile e presenta un clipeo centrale in cui, al momento, non si leggono decorazioni incise. L'interno ha un basso cuscino nella parte destra. Il sarcofago presenta un foro centrale che suggerisce un precedente uso come bacile.

Il marmo appare a grana fine e compatta, ricoperta da una spessa patina rosata (Figura 1).

2. Metodologie analitiche

Per eseguire lo studio dei prodotti di alterazione e degrado presenti sul marmo costituente il sarcofago sono state utilizzate differenti ma complementari tecniche analitiche.

Le analisi all'infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) sono state condotte al fine di eseguire una caratterizzazione mineralogica dei campioni mediante il confronto con spettri di riferimento appartenenti ad un database [2]. Lo strumento utilizzato è un FT-IR NICOLET 380 con accessorio Smart Orbit utilizzato nella seguente configurazione: un beam-splitter in K-Br, un detector HP-DTGS-KBr ed una lampada Ever-Glow come sorgente. Con questa configurazione la risoluzione utilizzata è pari a 4 cm^{-1} . Il vantaggio di questa tecnica spettroscopica è la sua elevata sensibilità nel rilevare le componenti presenti in un dato campione nonostante si utilizzino pochissime quantità di materiale.

L'analisi in microscopia ottica è stata condotta su sezioni stratigrafiche ultrasottili, con spessori inferiori a $30\mu\text{m}$, mediante un microscopio Zeiss Axiolab con sorgente di luce riflessa, al fine di studiare gli strati superficiali dei campioni prelevati.

La distribuzione qualitativa dei prodotti di degrado è stata ottenuta mediante un microscopio micro FT-IR ($\mu\text{FT-IR}$) Spotlight 200 (Perkin Elmer), equipaggiato con un detector MCT ed operante in modalità μATR con uno spot di $100 \times 100\mu\text{m}^2$. Gli spettri sono stati registrati con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

Le analisi al microscopio a scansione (SEM) sono state eseguite al fine di ottenere informazioni sia morfologiche che chimiche. Lo strumento utilizzato è un ESEM QUANTA 200 della Fei/Philips accoppiato con uno spettrometro a dispersione di energia (EDS). La microanalisi EDS è stata condotta per ottenere informazioni riguardo alla composizione elementare dei campioni. Tutte le analisi in microscopia elettronica sono state condotte in condizioni di basso vuoto (10^{-5} mbar) e prima dell'analisi i campioni sono stati ricoperti di uno strato sottile di grafite.

Il campionamento è stato eseguito in seguito all'analisi macroscopica effettuata sul sarcofago. Le principali forme di alterazione sono riportate in Tabella 1.

Il campionamento del sarcofago è stato eseguito sulle aree più degradate da cui sono stati prelevati sei campioni (Tabella 2).

3. Risultati e discussioni

L'indagine spettroscopica è stata finalizzata essenzialmente alla caratterizzazione delle principali componenti che costituiscono la patina superficiale presente sul marmo.

In tutti i campioni analizzati sono state identificate le vibrazioni caratteristiche del carbonato di calcio con picchi centrati a 1409 , 705 and 611 cm^{-1} derivanti dal substrato marmoreo.

Gli spettri IR mostrano inoltre le tipiche bande vibrazionali del solfato di calcio idrato, ovvero del gesso, centrate a 1109 , 669 and 596 cm^{-1} così come sono evidenti i segnali attribuibili alle vibrazioni delle molecole di acqua centrate rispettivamente a 3525 , 3492 , 3401 cm^{-1} e a 1692 e 1627 cm^{-1} , (Figura 2).

In tutti i campioni sono presenti le bande relative ai silicati, precisamente a 1032 e 1006 cm^{-1} . Il gesso deriva dalla reazione della calcite con l'anidride solforica, mentre i silicati vengono intrappolati all'interno della crosta in seguito alla deposizione di particolato atmosferico [3].

Molto evidente è la banda dell'ossalato di calcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) con picchi centrati a 1324 e 780 cm^{-1} [4] (fig 2). In particolare, la presenza della banda a 1324 cm^{-1} , tipica della wewhellite, rappresenta lo stretching $\text{C} = \text{O}$ [5]. Gli ossalati di calcio, inoltre, presentano bande tra 1640 – 1620 cm^{-1} , ma poiché c'è la concomitante presenza del gesso, le cui bande ricadono nella stessa regione, non si può stabilire una corretta attribuzione [6].

La presenza di materia organica è stata messa in evidenza dalla presenza

delle bande a 2950 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} attribuite allo stretching dei gruppi CH_3 e CH_2 . Il picco di assorbanza a 729 cm^{-1} può essere assegnato al rocking del gruppo CH_2 ($-(\text{CH}_2)_n$ con $n \geq 4$) (Figura 2). Inoltre, poiché non è stata determinata la presenza dei gruppi carbonilici (presenti nel range compreso tra $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), si può presumere che composti idrocarburici alifatici, come ad esempio le paraffine [7], siano stati utilizzati come prodotti protettivi.

Dai risultati ottenuti si può dedurre che, in questo caso, i composti organici determinati non dovrebbero più essere utilizzati per il trattamento protettivo di tale manufatto. Infatti, le aree in cui tali composti sono stati riscontrati mostrano una alterazione cromatica che potrebbe essere connessa al processo di degradazione del protettivo utilizzato in precedenti restauri.

Le sezioni ultra sottili dei campioni ricoperti da patina superficiale sono state studiate mediante microscopia ottica. L'analisi è stata finalizzata soprattutto allo studio delle patine superficiali presenti sul substrato lapideo. Le osservazioni petrografiche, hanno confermato, innanzitutto che i campioni del sarcofago sono costituiti da marmo.

Studi bibliografici [8] hanno dimostrato che in epoca romana i sarcofagi venivano costruiti a partire da marmi di origine turca.

Il marmo è costituito da una tessitura granoblastica poligonale costituita da cristalli di calcite con forme irregolari (Figura 3a). Su tutti i campioni prelevati sono presenti patine superficiali. L'osservazione microscopica eseguita ha messo in evidenza inoltre, che in molti casi il contatto patina substrato è netto mentre in altri casi si osservano tra loro fessure, e discontinuità (Figura 3b). Si osservano, inoltre, porzioni in cui la patina è assente, eterogenea, spesso recante diversi strati. Gli strati superficiali sono costituiti da crosta nera con spessori variabili e struttura mammellonare [9]. All'interno della patina, inoltre è presente anche ossalato. È evidente, infatti, una tipica tessitura con aggregato microcristallina e struttura fibrosa, propria di tale minerale. Questo livello è caratterizzato da particelle ocracee di diversa dimensione e distribuzione disomogenea (Figura 3c). Tali particelle compongono l'intonaco del chiostro di San Cosimato in cui si trova ubicato il sarcofago da cui deriva la colorazione rossastra.

La distribuzione qualitativa della calcite, del gesso e della whewellite (Figura 4) è stata ottenuta usando un microscopio $\mu\text{FT-IR}$.

Le mappe realizzate hanno una risoluzione di 620 punti e si basano sulla correlazione degli spettri ottenuti con quelli di riferimento della calcite, gesso e whewellite. Le aree chiare indicano regioni ad alta correlazione (e quindi ad alta concentrazione), mentre le aree scure indicano una bassa concentrazione. Tali mappe confermano la presenza di gesso e whewellite, come mostrato mediante le analisi petrografiche, e hanno anche rivelato la profondità di penetrazione del gesso nella maggior parte del campione (c). Questo processo rappresenta la principale causa della disgregazione del substrato. Come già riportato in letteratura [10], la whewellite è più localizzata all'interno del campione (d), e spesso si trova combinata con la crosta nera.

Questa tecnica analitica ha fornito informazioni utili riguardo il processo di pulitura del manufatto. L'ipotesi di eliminare l'intera crosta, inizialmente proposta dal restauratore, è stata infatti scartata durante la fase di restauro, preservando il sottile strato di ossalato situata sotto la crosta di gesso. Tale patina è considerata utile ai fini della protezione del substrato lapideo [11]. Infatti gli strati superficiali, in cui è presente, non risentono assolutamente dei processi di degrado. Inoltre, la presenza di tale patina non implica cambiamenti riguardo alle caratteristiche di assorbimento del substrato, determina una diminuzione di porosità ma ciò non interferisce con il passaggio dell'acqua sotto forma liquida per cui ne deriva un aumento di resistenza verso le sostanze di natura acida. Le analisi morfologiche al SEM sono state effettuate su campioni in sezione ultra sottile. Anche queste ultime hanno evidenziato la presenza di patine (Figura 5) confermando le osservazioni eseguite mediante le precedenti tecniche analitiche.

La microanalisi, eseguita mediante l'EDS, è stata effettuata sugli strati contenenti le particelle ocracee; i risultati hanno mostrato la presenza di minerali argillosi associati ad ossidi di ferro. L'alta abbondanza di ferro nei campioni è probabilmente legata alla dispersione di ossidi ed idrossidi di ferro, che sono le principali cause del colore rossastro che presentano gli strati superficiali dei campioni. La composizione di tali minerali (Tabella 3) è stata comparata con microanalisi elementare presenti in letteratura, da cui risulta evidente una correlazione tra terre naturali, utilizzate come pigmenti [12], ed i campioni analizzati. Come affermato in precedenza, tali terre sono state utilizzate per la pigmentazione degli intonaci del chiostro dove è collocato il sarcofago.

4. Conclusioni

Questo studio rappresenta un esempio di indagine diagnostica finalizzata alla conservazione del patrimonio storico artistico. I risultati ottenuti, utilizzando diverse tecniche analitiche, hanno permesso di identificare i prodotti di degrado, nonché di determinare lo stato di conservazione del marmo. Tale studio ha permesso, inoltre, di confermare alcune proposte di intervento, inizialmente avanzate dal restauratore, mentre altre sono state scartate. In particolare, l'utilizzo combinato di tecniche petrografiche e micro-FT-IR hanno fornito utili indicazioni riguardo le fasi di pulitura e di consolidamento del manufatto. Tali indicazioni sono risultate contrastanti rispetto alla pianificazione di intervento proposta dal restauratore, infatti anziché rimuovere completamente la patina superficiale sono stati preservati gli strati di ossalato di calcio. Inoltre, dopo il restauro, a causa dell'alto livello di umidità, il sarcofago è stato collocato lontano dalle pareti intonacate, al fine di evitare la migrazione delle particelle ocracee, che possono determinare nuovamente alterazioni cromatiche della superficie del sarcofago.

I risultati ottenuti confermano ulteriormente che qualora un'indagine diagnostica non venga eseguita in maniera corretta, il successivo intervento di restauro può compromettere le condizioni di conservazione di una data opera d'arte.

Summary

Optical and SEM-EDS microscopy, FT-IR and μ FT-IR spectroscopy investigations have been applied to the study of alteration and degradation products of a Roman sarcophagus located in the medieval cloister of St Cosimato's Convent, now the new "Regina Margherita Hospital" (Rome) before restoration work.

This scientific analysis was performed in order to compare it with a diagnosis report based on the restorer's expertise. The sarcophagus is small and consists of a single block of fine-grained marble covered by a thick pink patina. The results obtained from this diagnostic investigation, allow us to draw important conclusions about the state of conservation of this archaeological artefact. The main components found in the samples analyzed are: black crust, calcium oxalate, organic matter due to recent conservation treatment, calcite, iron-oxides and coloured earths. In particular, the combined use of petrographical and μ FT-IR analysis provided useful insights into the polishing and consolidation processes of archaeological artefacts.

Riassunto

Per eseguire lo studio dei prodotti di alterazione e degrado presenti su un sarcofago romano ubicato all'interno del chiostro medievale del convento di San Cosimato, oggi nuovo "Ospedale Regina Margherita" (Roma), prima che fossero condotti i lavori di restauro, sono state eseguite indagini microscopiche, sia ottiche (microscopio da mineralogia) che elettroniche (SEM/EDS), analisi spettroscopiche all'infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) e micro-FTIR.

Tale indagine scientifica è stata effettuata al fine di confermare le ipotesi avanzate da parte del restauratore riguardo lo stato di conservazione del sarcofago.

Quest'ultimo è costituito da un unico blocco in marmo a grana fine, coperto da una spessa patina di colore rosa.

I risultati, ottenuti mediante l'indagine diagnostica, hanno permesso di giungere ad importanti conclusioni circa lo stato di degrado di tale manufatto. In particolare, le principali componenti riscontrate all'interno dei campioni analizzati sono state: gesso, ossalato di calcio, materia organica, riconducibile probabilmente a recenti trattamenti protettivi, calcite, ossidi di ferro e terre colorate.

L'uso combinato di tecniche petrografiche e analisi μ FT-IR hanno fornito inoltre utili indicazioni riguardo gli interventi da eseguire sia in merito alla pulitura che al consolidamento del sarcofago.

Résumé

Pour effectuer l'étude des produits de l'altération et de la détérioration présentes sur un sarcophage romain situé à l'intérieur du cloître médiéval du couvent de San Cosimato, aujourd'hui nouveau "Ospedale Regina Margherita" (Rome), avant que ne furent menés les travaux de restauration, des recherches microscopiques, tant optiques (microscope de minéralogie) qu'électroniques (SEM/EDS), des analyses spectroscopiques à l'infrarouge en transformée de Fourier (FT-IR) et micro-FTIR ont été effectuées.

Cette recherche scientifique a été réalisée afin de confirmer les hypothèses avancées par le restaurateur quant à l'état de conservation du sarcophage.

Ce dernier est constitué par un seul bloc en marbre à grain fin, couvert par une couche épaisse de couleur rose.

Les résultats, obtenus moyennant la recherche diagnostique, ont permis d'arriver à d'importantes conclusions quant à l'état de détérioration de cet ouvrage. En particulier, les principaux composants relevés à l'intérieur des échantillons analysés ont été: plâtre, oxalate de calcium, matière organique, reductibles probablement à des traitements de protection récents, calcites, oxydes de fer et terres colorées.

L'emploi combiné de techniques pétrographiques et d'analyses mFT-IR ont fourni, en outre, des indications utiles quant aux interventions à effectuer tant au sujet du nettoyage qu'à la consolidation du sarcophage.

Zusammenfassung

Um eine Untersuchung der Veränderungs- und Verfallserscheinungen an einem römischen Sarkophag im mittelalterlichen Kreuzgang des Klosters San Cosimato, heute das neue "Ospedale Regina Margherita" (Rom), durchzuführen zu können, bevor die Restaurierungsarbeiten erfolgen, wurden mikroskopische, optische (Mineralmikroskop) und elektronische (SEM/EDS) Untersuchungen sowie Spektralanalysen im Infrarotbereich mit Fourier-Transformation (FT-IR) und Mikro-FTIR vorgenommen.

Diese wissenschaftliche Untersuchung wurde durchgeführt, um die Hypothesen zu bestätigen, die vom Restaurator zum Erhaltungszustand des Sarkophags vorgebracht wurden.

Dieser besteht aus einem einzigen Block aus feinkörnigem Marmor, der von einer dicken rosafarbenen Patina überzogen ist.

An Hand der Ergebnisse der diagnostischen Untersuchung konnten wichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich des Verfallsgrads dieses Werks gezogen werden. Die wichtigsten Bestandteile, die in den analysierten Proben gefunden wurden, waren im Einzelnen: Gips, Kalziumoxalat, organische Materie, die wahrscheinlich von jüngeren Konservierungsbehandlungen stammt, Kalzit, Eisenoxide und farbige Erden.

Die kombinierte Anwendung von petrografischen Techniken und mFT-IR-Analyse haben außerdem nützliche Hinweise für die zur Reinigung und Konsolidierung des Sarkophags erforderlichen Maßnahmen geliefert.

Resumen

Para efectuar el estudio de los productos de alteración y deterioro presentes en un sarcófago romano ubicado en el interior del claustro medieval del convento de San Cosimato, actualmente nuevo "Hospital Regina Margherita" (Roma), antes de que se llevaran a efecto las obras de restauración, se han efectuado estudios microscópicos, tanto ópticos (microscopio mineralógico) como electrónicos (SEM/EDS), análisis espectroscópicos de infrarrojos en transformada de Fourier (FT-IR) y micro-FTIR.

Dicho estudio científico se ha efectuado a fin de confirmar las hipótesis presentadas por el restaurador en relación con el estado de conservación del sarcófago.

Este último está formado por un único bloque de mármol de textura fina, cubierto por una espesa pátina de color rosa.

Los resultados, obtenidos mediante estudios diagnósticos, han permitido alcanzar importantes conclusiones en relación con el estado de degradación de dicha pieza. En particular, los principales componentes hallados en las muestras analizadas han sido: yeso, oxalato de calcio, materia orgánica, probablemente debida a recientes tratamientos protectores, calcita, óxidos de hierro y tierras de color.

El uso combinado de técnicas petrográficas y análisis MFT-IR han aportado además útiles indicaciones acerca de las actuaciones a realizar tanto en relación con la limpieza como con la consolidación del sarcófago.

Резюме

Для изучения продуктов изменения и деградации, появившихся на римском саркофаге, хранящемся в средневековом дворе монастыря Святого Козимата, сегодня являющемся новой "Большой Королень Маргариты" (Рим), перед началом реставрационных работ были выполнены микроскопические исследования, как оптическим (минералогический микроскоп), так электронным методом (SEM/EDS), ИК-Фурье-спектрометрический анализ (FT-IR) и микро-FTIR спектрометрии. Такое научное исследование было осуществлено с целью подтверждения, поставленных реставратором гипотез относительно состояния сохранности саркофага.

Данный саркофаг состоит из единого блока из мелкозернистого мрамора, покрытого толстым слоем розового цвета.

Полученные путем диагностического исследования результаты привели к важным заключениям о состоянии деградации этого изделия. В частности, среди основных компонентов в проанализированных образцах найдены: гипс, оксалат кальция, органическое вещество, по всей вероятности произведенное недавней профилактической обработкой, кальцит, оксид железа и цветные земли.

Сочетание использования петрографической техники и мFT-IR-анализа дали также полезные указания для предстоящих вмешательств по очистке и по укреплению саркофага.