



# **UN TESORO DAL MARE**

**Il tesoretto di Rimigliano  
dal restauro al museo**

## Il tesoretto di Rimigliano: indagini analitiche preliminari e pulitura

*S. Siano, M. Miccio, P. Pallecchi*

### *Introduzione*

Accanto all'indubbio valore storico, è apparso subito chiaro che il tesoretto di Rimigliano costituiva anche un importante oggetto di indagine scientifica, nonché un notevole problema conservativo. Nel seguito, presentiamo i risultati di uno studio preliminare sugli aspetti riguardanti la corrosione, la caratterizzazione delle leghe d'argento e le considerazioni tecniche che hanno portato alla messa a punto di una speciale tecnica di pulitura a mezzo laser. In questa fase, l'attenzione è stata rivolta soprattutto a quest'ultimo aspetto, anche in considerazione del fatto che uno studio sistematico delle leghe poteva essere affrontato solo a valle della completa classificazione delle monete, ovvero dopo l'intervento conservativo.

Il restauro del tesoretto di Rimigliano costituisce un ulteriore esempio di efficace collaborazione tra gli enti di tutela e quelli di ricerca scientifica, che in anni recenti ha assunto a Firenze una rilevanza notevole. La tecnica di pulitura laser è stata infatti messa a punto dall'Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara" del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IFAC-CNR), che ha anche svolto in gran parte l'indagine analitica. Data l'eccezionalità del trattamento conservativo, unitamente ai tempi ristretti disponibili per il restauro, le operazioni di pulitura sono state condotte in massima parte presso i laboratori dell'IFAC-CNR dai restauratori della Soprintendenza M. Mannini, L. Pierini, e G. Bolognesi, dopo una fase di formazione e trasferimento della nuova tecnica. Questa sinergia, che

consolida una già lunga e fruttuosa collaborazione tra l'Istituto e la Soprintendenza, ha consentito di portare a termine un eccezionale intervento di pulitura. Esso costituisce infatti il primo caso documentato di utilizzo esteso dell'ablazione laser nel restauro di manufatti d'argento.

### *Stato di Conservazione*

Il reperto era inizialmente costituito da un unico ammasso di monete cementate dai prodotti di corrosione e da una concrezione eterogenea a matrice calcarea presente principalmente dal lato di giacitura. I prodotti di corrosione più evidenti, di colore verde e nero, risultavano facilmente associabili ai due metalli base della lega (rame e argento).

Le prime analisi di diffrattometria X hanno messo in evidenza la presenza significativa di cuprite e ossido di argento quali minerali endogeni principali, quarzo e aragonite provenienti dalla giacitura. L'osservazione del blocco allo stereomicroscopio ha evidenziato una ricorrente disposizione a strati dei prodotti di mineralizzazione, anche se difficilmente la cuprite interessava l'intera superficie delle monete, come invece appariva per l'ossido di argento.

Il grado di mineralizzazione delle monete appariva molto variabile, da trascurabile a totale. Mediamente lo spessore del metallo si è ridotto nel corso dei secoli fino ad annullarsi in qualche caso. Un aspetto molto interessante che è stato osservato, è la formazione di strati minerali che riproducevano fedelmente la su-

perficie metallica sottostante, la quale risultava talvolta anche relativamente distante dallo strato minerale, che formava quindi una specie di guscio.

L'analisi SEM di tre stratigrafie di altrettanti frammenti di antoniniani (B, D, G) ha confermato questa fenomenologia (fig. 28 e 29) e ha anche permesso di ottenere ulteriori indicazioni sulla composizione degli strati minerali. Come si può osservare dagli spettri riportati nelle fig. 28 e 29, gli elementi principali sono rame, zolfo, argento, cloro e in un caso anche stagno (fig. 28b) e piombo. (fig. 28d), presenti sotto forma di varietà minerali. In particolare la presenza di zolfo è verosimilmente da associare alla presenza di solfuri.

#### *Analisi delle leghe*

L'analisi delle leghe utilizzate per coniare le diverse monete è di importanza fondamentale per una completa lettura del reperto, soprattutto dal punto di vista della relazione tra i valori monetali e il contenuto d'argento sotto i vari imperi che si sono succeduti nel trentennio d'attribuzione del tesoretto. Onde minimizzare il numero di campionamenti e la quantità di metallo prelevato, si è preferito posticipare lo studio sistematico a valle delle operazioni di pulitura. Nel seguito riportiamo quindi, in via preliminare, alcune peculiarità delle leghe dei tre frammenti di antoniniani di cui sopra (B, D, G) e le corrispondenti analisi semiquantitative ottenute tramite SEM-EDX, unitamente alle analisi superficiali di due monete classificate (Gallieno, nrr. 4 e 15).

Nel caso delle tre sezioni, si tratta di leghe con tenore d'argento relativamente basso. In tutti i casi si ha una miscela di cristalli primari a e di una componente b satura d'argento, tipica del sistema binario eutettico Ag-Cu. Questa seconda fase, facilmente individuabile in elettroni retrodiffusi grazie ad un peso atomico

medio relativamente alto e forme molto irregolari (fig. 30a-b), consente anche di osservare l'effetto di deformazione plastica prodotta dal conio (fig. 30a), solitamente individuabile attraverso l'osservazione di bande di scorrimento.

La tabella riassume le percentuali in peso degli elementi corrispondenti alle due fasi e quelle medie, ottenute queste ultime campionando su aree di alcuni millimetri quadri. Degna di nota è una significativa presenza di stagno e piombo. Il primo, in soluzione solida nella lega primaria, il secondo, essenzialmente concentrato nella fase b e, solo raramente e in minima quantità, presente come microsferule isolate all'interno di cristalli a. I dati semiquantitativi in tabella sembrano suggerire un utilizzo intenzionale di questi due metalli.

La composizione superficiale delle monete nn. 4 e 15 di Gallieno è risultata invece ricca d'argento (fino al 91%) e priva di stagno e piombo. L'enorme variabilità del tenore d'argento, messa in luce da queste prime analisi, è in accordo con quanto riportato nelle de-

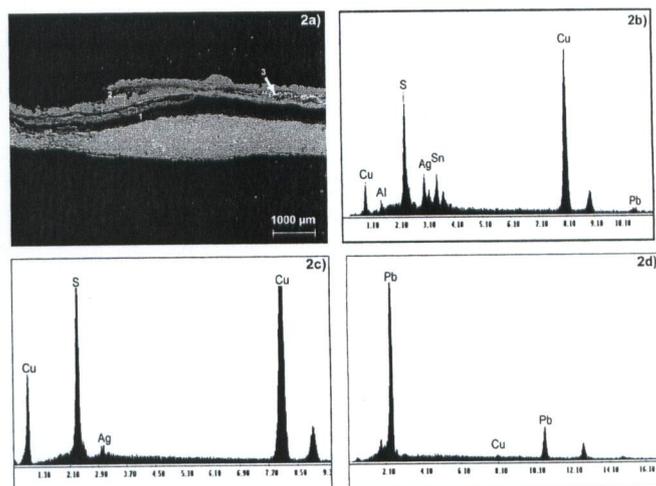


Figura 28

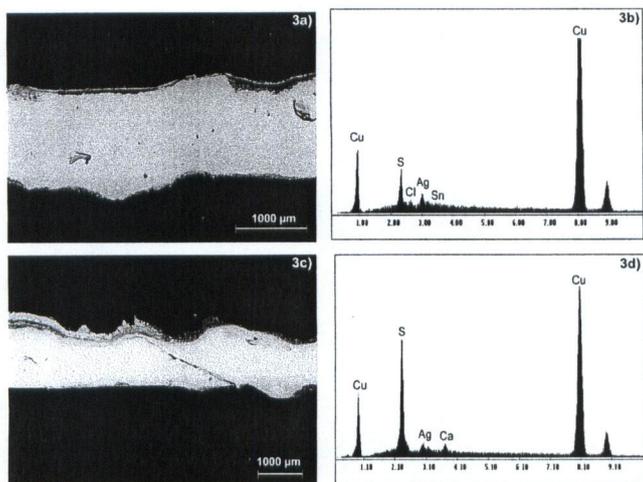


Figura 29

scrizione archeologica (cfr. *supra*) e giustifica certamente un approfondimento analitico che sarà condotto principalmente mediante SEM-WDX per minimizzare la quantità di materiale prelevato.

### La pulitura

Il tesoretto è stato inizialmente sottoposto a una serie di bagni in acqua distillata per minimizzare il contenuto di sali solubili. L'operazione è stata ripetuta fino al raggiungimento del valore di conducibilità di fondo dell'acqua distillata (attorno a 8-10  $\mu\text{S}$ ).

Come meglio dettagliato in altri contributi (cfr. *supra*), allo scopo di trovare un equilibrato compromesso tra l'esigenza di studio e la volontà di conservare la disposizione delle monete e quindi la struttura del tesoretto, ha portato alla scelta di smontare circa 360 monete (il 10%) che sono state alleggerite dalle stratificazioni allo scopo di recuperare una parziale leggibilità utile alla classificazione.

Questa prima pulitura parziale, come pure le prime

operazioni di finitura effettuate su alcune decine di monete, sono state effettuate meccanicamente mediante bisturi e ablatore ad ultrasuoni. La fase di finitura è apparsa subito, oltre che molto laboriosa, anche rischiosa per l'integrità della superficie. In fig. 31 è riportata una sequenza di immagini SEM relative ad una prova di pulitura effettuata con l'ablatore ad ultrasuoni in condizioni di massimo controllo, orientando la zona piana della punta parallelamente alla superficie della moneta. Come si può osservare, nonostante gli accorgimenti operativi, la naturale tessitura della superficie risulta alterata, non solo nelle zone dove sono presenti rilievi particolarmente fini, ma anche nelle parti piane, dove facilmente si producono microincrudimenti che possono risultare in eccessivi effetti di brunitura. Questa oggettiva difficoltà di controllo è stata la principale ragione che ha condotto alla sperimentazione dell'ablazione laser, già utilizzata con successo su importanti manufatti dorati. L'ablazione laser è basata sul riscaldamento impulsivo

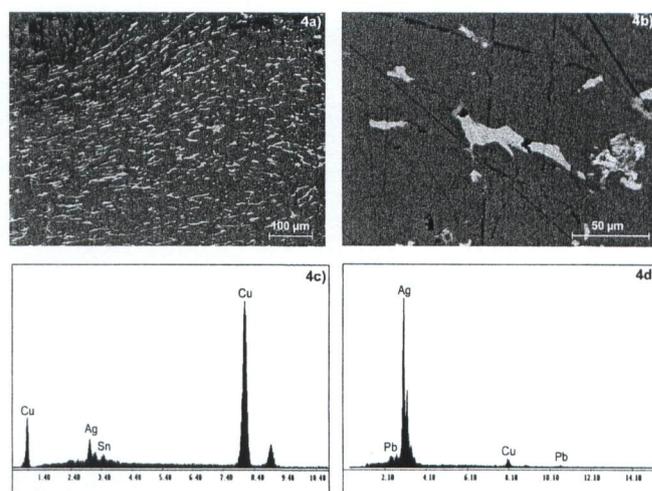


Figura 30

dell'incrostazione, che da origine ad una rimozione veloce innescata in tempi ben più rapidi di quelli necessari alla propagazione di effetti termici al substrato. Per facilitare il meccanismo di rimozione e contenere gli innalzamenti di temperatura, si usa solitamente bagnare la superficie durante l'irraggiamento. Nel caso dell'argento archeologico però, soprattutto in presenza di incrostazioni relativamente spesse tenaci, permangono comunque problemi legati alla scarsa stabilità termica dei prodotti di corrosione. Nel caso in oggetto, tali problemi sussistono anche per i minerali di rame. A ciò si aggiunge il rischio di microfusioni superficiali, che diventa alto nel caso si utilizzino impulsi laser di durata molto breve (5-10 ns). L'osservazione di effetti collaterali a carico dei minerali o della superficie metallica ha bruscamente ridotto la sperimentazione della pulitura laser di metalli archeologici. Di fatto, non esistono ad oggi esempi documentati di un utilizzo esteso su manufatti d'argento. Solo recentemente gli approfondimenti scientifici

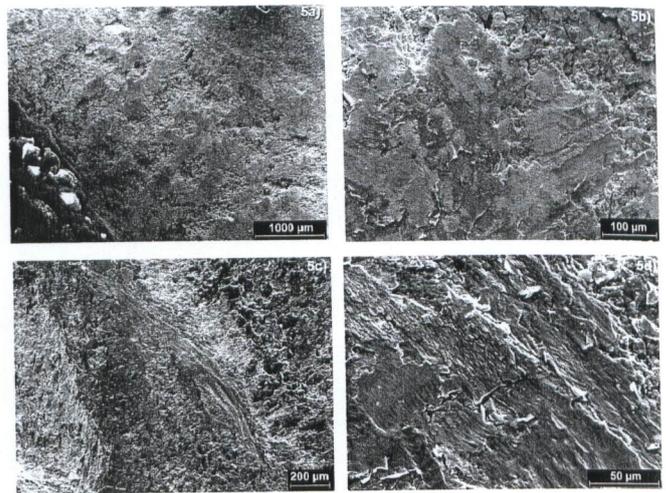


Figura 31

condotti presso l'IFAC-CNR hanno aperto in questo settore una reale prospettiva applicativa. Questo know-how è stato sfruttato con successo nel restauro del tesoretto di Rimigliano, attraverso un trasfe-



Figura 32

rimento di competenze avvenuto in tempi eccezionalmente rapidi.

Lo studio di ottimizzazione del processo di pulitura, ha permesso di selezionare i sistemi laser e le condizioni sperimentali in grado di rendere trascurabili gli effetti collaterali da surriscaldamento dell'incrostazione o del metallo esposto. Il trattamento di pulitura è stato condotto in acqua mediante due laser Nd:YAG con durate d'impulso di 20  $\mu$ s e 70 ns. Entrambe i sistemi consentono di evitare microfusioni superficiali entro larghi margini operativi, mentre per i fenomeni di ossidoriduzione a carico dei prodotti di corrosione, che possono rallentare la rimozione o produrre in qualche caso effetti di microdeposizione, la durata d'impulso di 70 ns è apparsa più conveniente. L'irraggiamento in ambiente liquido (fig. 32a), oltre a dare un contributo significativo al contenimento degli effetti da surriscaldamento, produce anche un aumento di efficacia del trattamento dovuto a un

meccanismo ablativo sostanzialmente diverso da quello che si sviluppa in aria. Infatti, in condizioni di immersione il contributo fotomeccanico dovuto all'elevata impedenza acustica dell'acqua e all'induzione di cicli di cavitazione, porta a una rimozione delle stratificazioni per microframmentazione più che per fenomeni di vaporizzazione.

In termini molto descrittivi, l'irraggiamento dell'incrostazione produce una vaporizzazione esplosiva dell'acqua nelle immediate vicinanze, che esercita sull'incrostazione una prima significativa sollecitazione meccanica. La forte accelerazione impressa all'acqua porta successivamente alla formazione di una bolla di cavitazione che si espande fino a un raggio massimo dell'ordine di qualche millimetro, poi collassa sull'incrostazione esercitando una seconda sollecitazione meccanica molto localizzata (colpo d'ariete). I particolari condizioni, il ciclo di cavitazione si può ripetere. L'instaurarsi di un regime ablativo marcatamente fo-

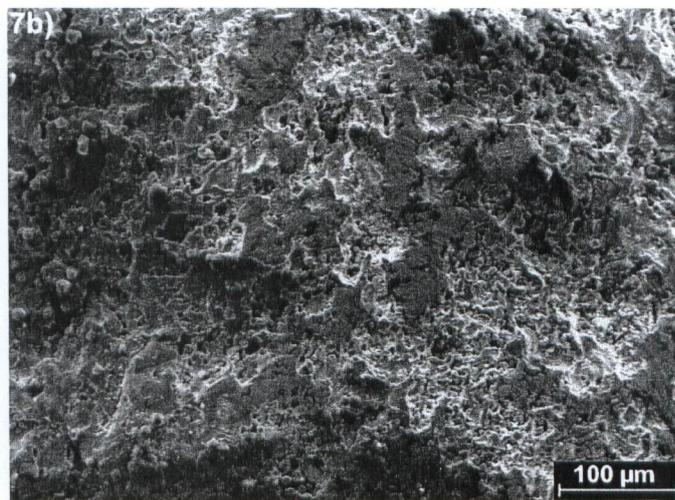
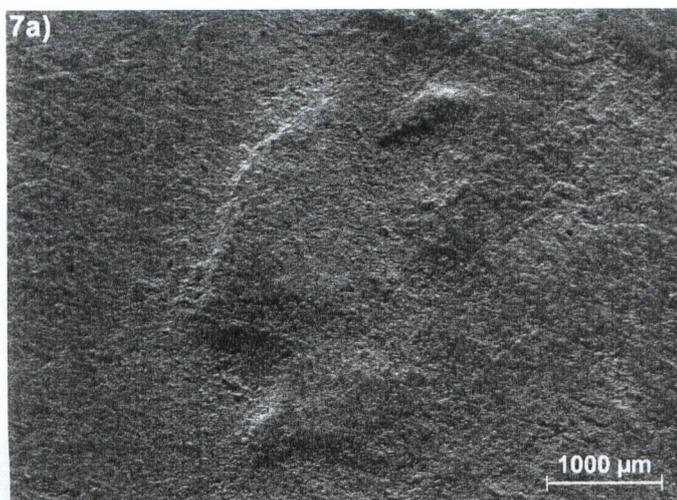


Figura 33

tomeccanico, di cui si ha una chiara percezione acustica, procede fino alla rimozione totale dell'incrostazione. Quando il fascio incide sul metallo esposto, l'elevata riflettività e conducibilità termica fanno sì che la temperatura raggiunta non sia sufficiente a produrre né fenomeni di vaporizzazione esplosiva né cicli di cavitazione, realizzando così una efficace e riproducibile autoterminazione dell'azione distruttiva. La fig. 32a mostra un dettaglio dell'ottimo risultato di pulitura ottenuto mediante ablazione laser in condizioni di immersione. Il totale rispetto della tessitura superficiale è stato anche verificato attraverso analisi SEM (fig. 33a-b).

In molti casi, il trattamento laser è stato preceduto da uno sgrasso meccanico delle stratificazioni mediante

ablazione ad ultrasuoni, facendo attenzione a rimanere lontani dalla superficie, rifinita in tutti i casi attraverso ablazione laser. Foto dettagliate del risultato finale ottenuto sono riportate in altre sezioni del presente catalogo.

Elementi	Frammento D			Frammento G	
	Media	Legg	Fase $\beta$	Media	Legg
Ag	6.9	4.72	88.55	14.05	3.98
Sn	2.49	2.45	-	-	-
Cu	90.61	92.82	6.82	85.95	96.02
Pb	-	-	4.63	-	-
	Frammento $\beta$		Moneta 32	Moneta 10	
	Media	Fase b	Superficie	Superficie	
Ag	8.41	87.7	72.51	90.51	
Sn	2.86	-	-	-	
Cu	88.73	6.45	27.49	9.49	
Pb	-	5.85	-	-	

