



MARCELLO COLAPIETRO*, OMBRETTA TARQUINI*

ANALISI DIFFRATTOMETRICHE A RAGGI X DI PATINE

I dati di diffrazione a raggi X di un campione policristallino permettono di determinare la composizione chimica del campione. L'analisi qualitativa effettuata sulle patine è stata effettuata per identificare le fasi cristalline presenti.

Le patine analizzate sono state prelevate in tre punti distinti del cratere scelti dal restauratore e sono state chiamate rispettivamente A, B e C; data la loro eterogeneità, da queste sono stati preparati ed analizzati nove campioni.

Le analisi sono state fatte con il diffrattometro *Excalibur* della Oxford Instruments (*fig. 1*) in dotazione presso il laboratorio di Strutturistica Chimica Diffrattometrica del Dipartimento di Chimica dell'Università la Sapienza di Roma. (Parametri della misura: rivelatore CCD, Risoluzione 0.8 Å ($2\theta_{Max} = 59.01$ gradi), anticatodo Mo, 45 kV, 30 mA).

I dati ottenuti sono stati elaborati e confrontati con il programma *Match!* della CRYSTAL IMPACT utilizzando l'archivio COD (Crystallography Open Database) dell'AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database).¹

INTERPRETAZIONE DEI DATI

La Tabella A riassume i risultati delle analisi XRD. Nei campioni A2, B3, C1 e C4 è stata identificata la *malachite*. In *fig. 2* è riportata la foto del campione C1 montato su fibra di vetro ed in *fig. 3* lo spettro di diffrazione. La *malachite* ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) è un prodotto di corrosione stabile, di colore verde brillante che si trova nella patina più esterna di manufatti di bronzo. Si forma dall'ossidazione del rame da Cu^+ a Cu^{2+} , per esempio dalla trasformazione della Cuprite in *Malachite*, solitamente si forma in manufatti interrati.² Data la difficoltà di ricreare artificialmente questo prodotto di corrosione, la sua presenza può essere utilizzata come valido parametro per distinguere un oggetto falso da uno originale.³

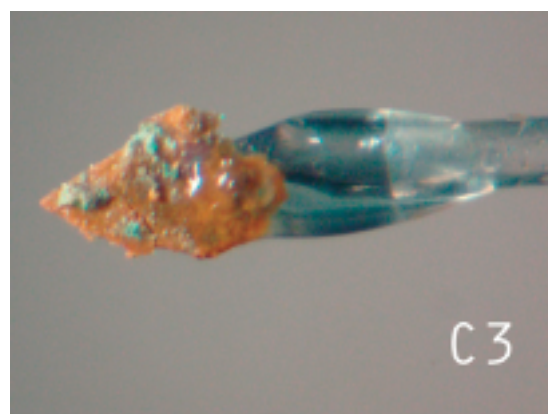
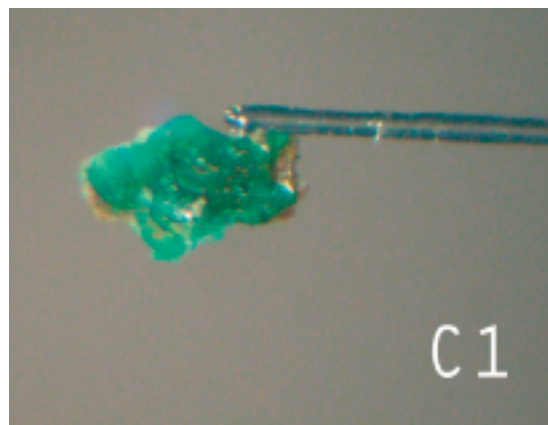
1) Versione 08/07/2010

2) ROBBIOLO - BLEGINO - FIAUD 1998

3) SCOTT 2002



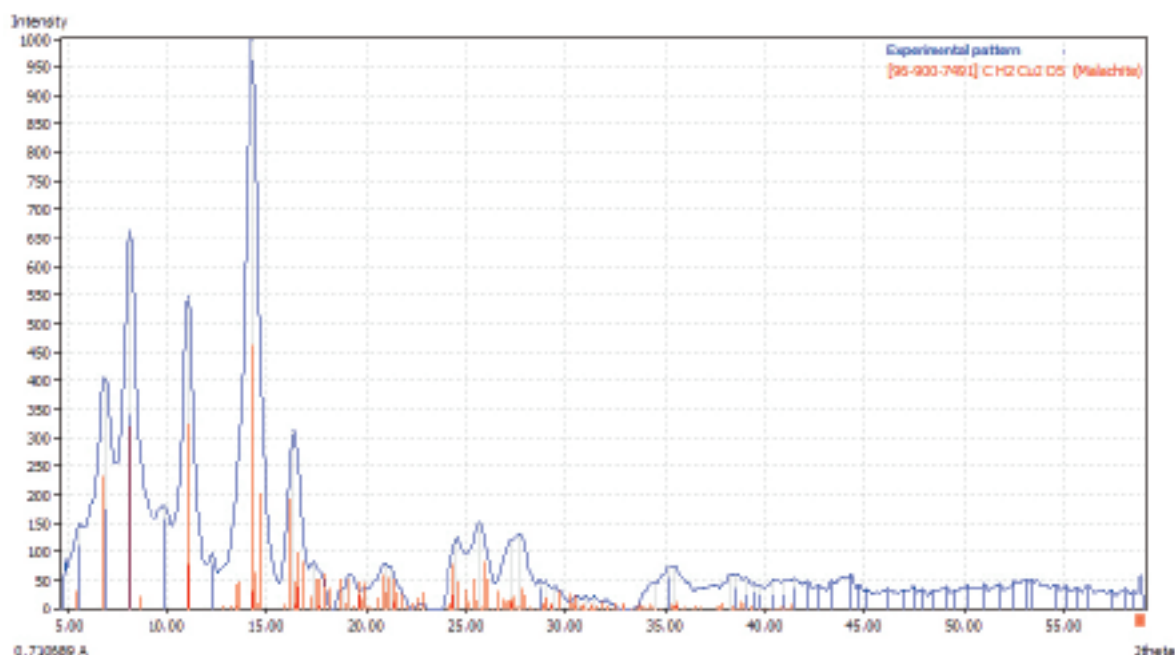
1. DIFFRATTOMETRO A RAGGI X A GEOMETRIA KAPPA



2. CAMPIONI C1 E C3 MONTATI SU FIBRE DI VETRO, FOTO MICROSCOPIO DRESSER 40X

| Campione | Aspetto | Fasi cristalline | Formula chimica | N. riferimento database COD |
|----------|-------------------------|-------------------------------------|---|---|
| A1 | beige, polverulento | amorfo | --- | --- |
| A2 | verde, solido | malachite | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 96-500-0044 |
| B1 | marrone, solido | goethite | FeHO_2 | 96-900-2159 |
| B2 | grigio/marrone, fragile | mushistonite atacamite | $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ $\text{Cu}_2\text{ClO}_3\text{H}_3$ | 96-900-9751 96-900-7719 |
| B3 | verde, solido | malachite | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 96-900-7491 |
| C1 | verde, solido | malachite | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 96-500-0044 |
| C2 | grigio/marrone, fragile | cassiterite mushistonite | SnO_2 $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ | 96-500-0225 96-901-2127 |
| C3 | marrone, solido | magnetite mushistonite quartz | Fe_3O_4 $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ SiO_2 | 96-900-5814 96-901-2127 96-900-9667 |
| C4 | grigio/verde, solido | cassiterite malachite | SnO_2 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 96-900-9083 96-500-0044 |

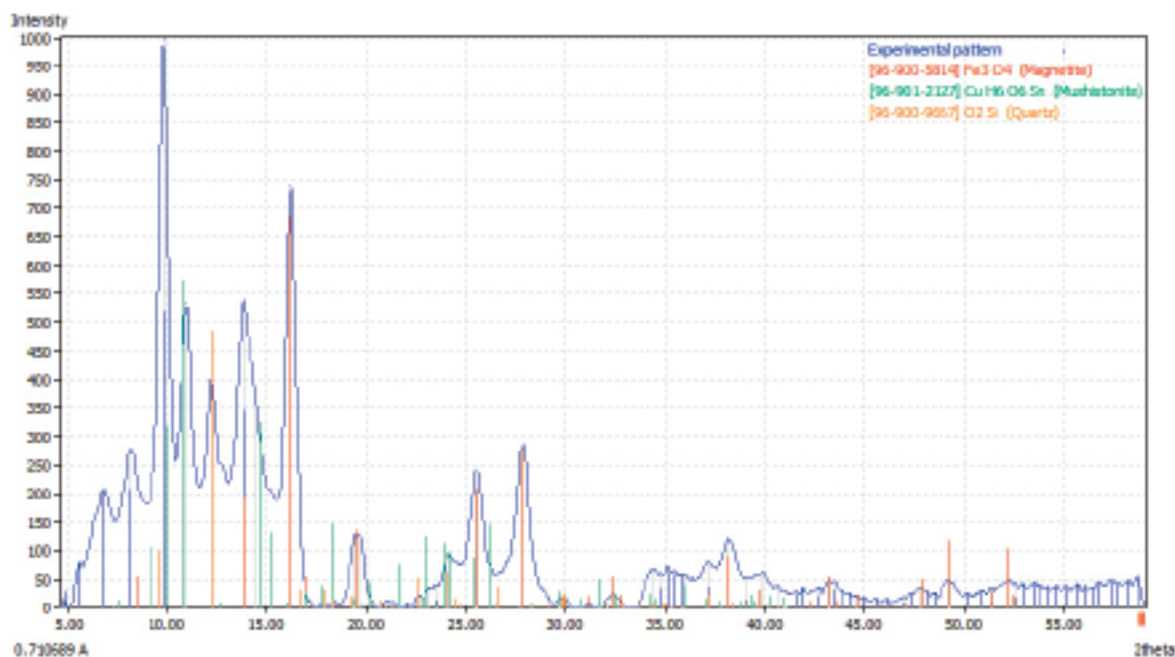
TAB. A - RISULTATI DELLE ANALISI XRD



3. GRAFICO XRD DEL CAMPIONE C1 LA CUI FASE CRISTALLINA INDIVIDUATA È $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

Nei campioni B2, C2, C3 e C4 è stata identificata la presenza di *cassiterite* (SnO_2) e *mushistonite* (CuSn(OH)_6) compatibile con il fenomeno della decuprificazione ed il conseguente arricchimento superficiale di stagno.⁴

Nei campioni B1 e C3 è stata trovata la *goethite* (FeHO_2) e la *magnetite* (Fe_3O_4); questi sono entrambi degli ossidi di ferro probabilmente provenienti dalla terra di scavo, oppure da quella dello stampo con cui è stato realizzato l'oggetto. In *fig.2* è riportata la foto del campione C3 montato su fibra di vetro ed in *fig.4* il suo spettro di diffrazione.



4. GRAFICO XRD DEL CAMPIONE C3 LE CUI FASI CRISTALLINE INDIVIDUATE SONO Fe_3O_4 , CuSn(OH)_6 , SiO_2

4) MABILLE *et al.* 2003; ROBIOLA *et al.* 2008

Il campione A1 presenta uno spettro di diffrazione con picchi convoluti e non risolti, una spiegazione potrebbe essere la presenza di materiale amorfo all'interno dello stesso, ad esempio la cera usata come protettivo superficiale, di conseguenza non è stato possibile interpretarlo.

*Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma
C.N.R. Istituto di Cristallografia, Monterotondo (RM)

m.colapietro@caspur.it
ombretta.tarquini@libero.it