Caratterizzazione di manufatti in ferro di epoca fenicio-punica mediante spettroscopia Raman

A. Vietti, N. Donato, E. Angelini, S. Grassini

I manufatti archeologici metallici vanno incontro a naturale corrosione, sia durante l'interramento che dopo l'estrazione dallo scavo. Quando si studiano i meccanismi di corrosione, bisogna tener conto che sia la composizione iniziale del manufatto sia le condizioni di interramento hanno un ruolo fondamentale nella velocità e nel tipo di degrado del materiale. L'identificazione dei prodotti di corrosione, tendenzialmente ossidi ed idrossidi di ferro, permette di ipotizzare i meccanismi di degrado a cui è stato sottoposto il manufatto durante l'interramento in modo da pianificare trattamenti di consolidamento e di protezione. Nel presente studio, alcuni chiodi di età fenicio-punica provenienti dallo scavo archeologico di Tharros (Sardegna) sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman al fine di caratterizzare i prodotti di corrosione del ferro.

PAROLE CHIAVE: PRODOTTI DI CORROSIONE, FERRO ARCHEOLOGICO, SPETTROSCOPIA RAMAN

INTRODUZIONE

I manufatti archeologici metallici vanno incontro a naturale corrosione, sia durante l'interramento che dopo l'estrazione dallo scavo. Lo studio dei prodotti di corrosione e dei meccanismi che hanno portato al degrado del manufatto sono fondamentali per lo sviluppo di metodologie ad hoc per la conservazione preventiva del manufatto stesso e per la predisposizione di eventuali sistemi di monitoraggio delle condizioni microclimatiche ed atmosferiche a cui sarà esposto [1]–[3]. Quando un oggetto in ferro rimane interrato per lungo tempo, inizia a formarsi in primis la "ruggine verde" (una serie di composti di Fe^{2+} e Fe^{3+}); in base alle condizioni di interramento, si formano successivamente diverse fasi mineralogiche: magnetite (Fe_3O_4), maghemite (γ -Fe_2O_3), lepidocrocite (γ-FeOOH), akaganèite ($FeO_{0.883}(OH)_{1.167}Cl_{0.16}$), goethite ($\alpha$-FeOOH) ed ematite ($\alpha$-$Fe_2O_{3)}$ [4]-[5]. Il processo di degrado è complesso e giocano in esso un ruolo fondamentale diversi parametri come il tipo di suolo e la permeabilità all'ossigeno, il pH, fattori idrologici e geologici, la composizione chimica, la presenza di determinati composti organici e di micro-organismi, la quantità di acqua e la temperatura [6]. Tutti questi fattori influiscono sul meccanismo di corrosione e sulla formazione dei diversi prodotti di corrosione, determinando a seconda dei casi la formazione prevalente delle fasi più stabili o delle fasi maggiormente attive nei

Amina Vietti
Politecnico di Torino,
Dipartimento di Elettronica e Telecomunicazioni

Nicola Donato
Università di Messina, Dipartimento di Ingegneria

Emma Angelini, Sabrina Grassini
Politecnico di Torino,
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

confronti del procedere dei fenomeni di degrado, influendo conseguentemente sullo stato di conservazione dei manufatti.

Numerosi manufatti metallici sono stati recuperati dallo scavo archeologico di Tharros, città ubicata nella parte meridionale della penisola del Sinis sulla costa occidentale della Sardegna. Tharros venne fondata dai Fenici nel VIII secolo a.C. su di un insediamento nuragico preesistente. La città venne successivamente dominata dai Cartaginesi, diventando una delle più grandi città puniche del Mediterraneo fino alla conquista romana, attorno al III secolo a.C. [7]. Trovandosi in una posizione strategica, la Sardegna è stata un crocevia importante per il commercio, anche grazie alle numerose risorse minerarie del territorio [8]. Di conseguenza, Tharros divenne una città economicamente potente, nel mezzo della rotta commerciale tra Marsiglia e la Penisola Iberica. Nel 1071 d.C. la città venne completamente abbandonata dopo un lento e progressivo spopolamento dovuto sia alla crisi dell'Impero che alle numerose incursioni Saracene. Nel corso degli anni sono state effettuate diverse campagne di scavo che hanno restituito la complessa stratigrafia dell'area archeologica. Sono tuttora presenti i resti di numerosi edifici ascrivibili alle diverse fasi costruttive della città, nonché numerose necropoli costituite da centinaia di tombe a camera e a fossa corredate sia da oggetti preziosi come gioielli, ceramiche di importazione ed armi metalliche, sia da oggetti di uso comune come chiodi e monete [9]. Molti di questi oggetti fanno oggi parte di importanti collezioni museali, ed il loro studio e la loro conservazione sono di fondamentale importanza storica.

MATERIALI E METODI

Tra i numerosi manufatti metallici provenienti dallo scavo archeologico, per la caratterizzazione mediante spettroscopia Raman sono stati selezionati tre chiodi in ferro di epoca fenicio-punica. I chiodi sono stati innanzitutto puliti meccanicamente mediante microsabbiatura, per eliminare le incrostazioni di terreno. Successivamente sono stati inglobati in resina epossidica; mediante l'utilizzo di lama diamantata sono stati tagliati longitudinalmente. Una prima osservazione è stata effettuata utilizzando una microcamera IDS UI-1460SE, ottenendo così delle immagini ad alta risoluzione della sezione dei chiodi. In questo modo sono stati selezionati i punti di misura, analizzando in primis il cuore del manufatto e spostandosi successivamente verso l'esterno. In questo modo è stato possibile definire una stratigrafia dei prodotti di corrosione (Fig.1).

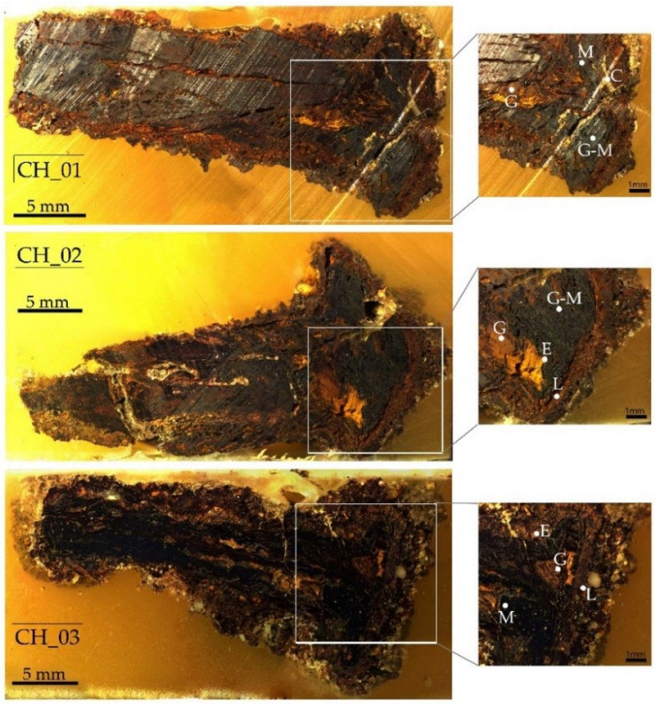

Fig.1 - I tre chiodi in ferro analizzati, indicati con CH_01, CH_02, CH_03; dettaglio delle zone di analisi. M=Magnetite, G-M= miscela goethite-magnetite, G=Goethite, E=Ematite, L=Lepidocrocite, C=carbonati / The three iron nails, indicated as CH_01, CH_02, CH_03; details of the analysed areas. M = Magnetite, G-M = Goethite-Magnetite mixture, G = Goethite, E = Haematite, L= Lepidocrocite, C = Carbonates.

Le analisi di spettroscopia Raman sono state effettuate utilizzando uno spettrometro BWTEK i-Raman Plus dotato di una sorgente laser a diodo con emissione a 785 nm; lo strumento, collegato ad un microscopio ottico Opteka permette di focalizzare, utilizzando una serie di obiettivi, il laser sul campione. In questo studio, è stato utilizzato un obiettivo 20x che consente di focalizzare il laser con uno spot di analisi di circa 90 μm. La potenza del laser è stata modulata per evitare eventuali modifiche dei prodotti di corrosione. Tutti gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo 150 cm^{-1} e 4200 cm^{-1} con una risoluzione di 5 cm^{-1}. Gli spettri sono stati confrontati con quelli disponibili in letteratura al fine di identificare i principali prodotti di corrosione presenti [10]–[12].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le analisi Raman hanno permesso l'identificazione dei diversi ossidi ed idrossidi di ferro, restituendo una stratigrafia di corrosione dei chiodi (Figura 1). In tutti i campioni, non è più presente il ferro metallico, il quale è stato completamente sostituito da prodotti di corrosione ben cristallizzati, rappresentati soprattutto dalla magnetite (Fe_3O_4), più compatta e presente nella parte più interna del chiodo, e dalla goethite (α-FeOOH) più porosa. In alcune aree, andando verso la superficie, è stata identificata la presenza di miscele complesse magnetite-goethite.

È importante sottolineare che la magnetite presenta deboli picchi caratteristici che, talvolta, ne impediscono una corretta identificazione, soprattutto se presente in minima quantità all'interno di una miscela con la goethite. Infatti, in accordo con precedenti studi [13], si evidenzia il problema della sovrapposizione dei picchi: in particolare, si potrebbe avere una sovrapposizione tra il picco caratteristico della magnetite posizionato attorno a 670 cm^{-1} ed un picco caratteristico della goethite posizionato attorno a 685 cm-1 (Fig.2). In questo caso, si identificano entrambi i picchi, presupponendo una sufficiente quantità di magnetite tale da essere correttamente identificata.

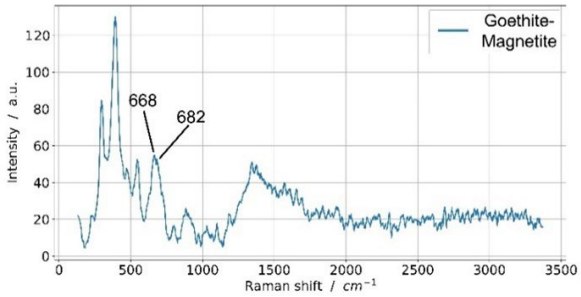

Fig.2 -Spettro Raman della miscela magnetite-goethite identificata sul campione CH_02 / Raman spectrum of the magnetite-goethite mixture identified on the sample CH_02.

Nella matrice di magnetite-goethite sono presenti alcune zone in cui si evidenzia inoltre la presenza di ematite (α-Fe_2O_3). La lepidocrocite (γ-FeOOH), invece, è stata identificata in quella che viene definita da Neff et al. [14] come una zona di transizione, dove si trovano alcuni prodotti di corrosione meno cristallizzati assieme a dei markers provenienti dal suolo, come ad esempio cristalli di quarzo (Figura 3).

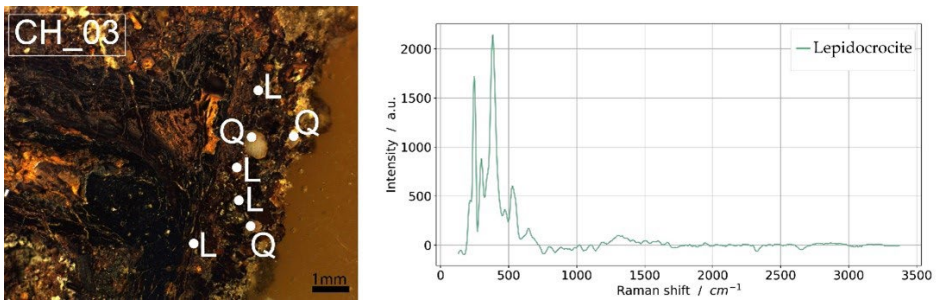

Fig.3 - Campione CH_03 in cui si evidenzia la zona di transizione con la lepidocrocite (L) ed i cristalli di quarzo (Q); a fianco, lo spettro puntuale (spot: 90 μm) caratteristico della lepidocrocite / Sample CH_03, transition zone with lepidocrocite (L) and quartz crystals (Q); on the right, the characteristic spectrum (spot: 90 μm) of lepidocrocite.

Sono state identificate delle zone biancastre in corrispondenza di alcune fratture all'interno della struttura dei chiodi. Si tratta probabilmente di carbonati misti precipitati all'interno delle fessure. L'analisi Raman però non permette di discriminare tra la calcite ($CaCO_3$) e la siderite ($FeCO_3$), che presentano entrambe un picco caratteristico tra 1084cm^{-1} e 1088cm^{-1}. La presenza di calcite è stata quindi confermata dall'analisi XRD del suolo (Tab.1). Per quanto riguarda la composizione del terreno e la sua correlazione con i prodotti di corrosione, in accordo con quanto riportato da Angelini et al. [6], le caratteristiche del suolo di Tharros sono quelle tipiche di un terreno costiero, ricco in calcite, quarzo ed elementi come lo zolfo ed il cloro (Tab.1) particolarmente aggressivi.

Tab.1 - Caratteristiche del suolo di Tharros da Angelini et al. / Tharros soil composition, from Angelini et al..

pH (H_2O)	wt% $CaCO_3$	wt% C_{CaCO3}	wt% $C_{organico}$	Ioni metallici	wt% P_{totale}	wt% Si_{totale}	Tessitura	Analisi XRD
8.7	31.7	3.8	4.5	Ca,Fe,Mg,Pb	3.2	2.65	Sabbioso limoso	Calcite, quarzo, halite, görgeyite

Bisogna tenere in conto che la composizione del suolo potrebbe aver subito dei cambiamenti durante l'interramento del manufatto, accelerando o decelerando il degrado. Vista però l'influenza che può avere la composizione del suolo sul processo di corrosione, non si esclude del tutto la presenza di akaganèite, una fase contenente cloro, che è stata plausibilmente identificata assieme alla goethite; il fatto che si trovi in una miscela complessa rende più difficile l'identificazione.

CONCLUSIONI

I campioni analizzati si presentano quasi del tutto mineralizzati. Non è più presente l'iniziale cuore metallico, completamente sostituito dai prodotti di corrosione. Questo è ascrivibile al lungo periodo di interramento, che ha permesso la completa mineralizzazione degli ossidi ed idrossidi di ferro. Questo permette una buona discriminazione delle fasi mineralogiche, cosa che risulta più difficile nella zona di transizione dove le fasi sono meno cristallizzate.

In questo studio, la spettroscopia Raman si rivela essere una tecnica analitica versatile per quanto riguarda lo studio preliminare dei prodotti di corrosione, permettendo rapidità di analisi e facile applicazione anche a numerosi campioni. Questa tecnica non necessita di alcuna preparazione del campione e, potenzialmente, può essere utilizzata anche per analisi in situ effettuabili sullo scavo che possono quindi essere di aiuto agli archeologi per custodire correttamente i manufatti subito dopo l'estrazione.

Attualmente lo studio è ancora in corso e si stanno analizzando altri manufatti in ferro (chiodi, asce, ecc...) provenienti dallo scavo di Tharros. Tuttavia, in fase preliminare, si è suggerito agli archeologi di conservare i gli oggetti evitando il più possibile il contatto diretto con l'aria umida al fine di evitare ulteriori modificazioni della natura dei manufatti. Si suggerisce inoltre, se possibile, di conservare alcuni manufatti in atmosfera controllata, per esempio sotto azoto, per preservare almeno una parte di essi nelle condizioni di ritrovamento.

BIBLIOGRAFIA

[1] D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, and G. Beranger, "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Characterisation of the corrosion system," Corros. Sci., vol. 47, no. 2, pp. 515–535, Feb. 2005.
[2] S. Grassini, E. Angelini, A. Elsayed, S. Corbellini, L. Lombardo, and M. Parvis, "Cloud infrastructure for museum environmental monitoring," in 2017 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), 2017, pp. 1–6..
[3] L. Lombardo, M. Parvis, M. Vitiello, E. Angelini, and S. Grassini, "A Sensor Network for Particulate Distribution Estimation," in 2018 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications, 2018. [4] M. Morcillo, J.M. Gonzalez-Calbet, J.A. Jimenez, I.Diaz, J.Alcantara, B.Chico, A.Mazario-Fernandez, A. Gomez-Herrero, I. Llorente, D.de la Fuente. "Environmental Conditions for Akaganeite Formation in Marine Atmosphere Mild Steel Corrosion Products and Its Characterization. Corrosion. Vol 71, pp. 872-886, 2015.
[5] R. M. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides. 1996.
[6] E. Angelini, F. Rosalbino, S. Grassini, G. M. Ingo, and T. de Caro, "Simulation of corrosion processes of buried archaeological bronze artefacts," in Corrosion of metallic heritage artefacts, P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, and H. Matthiesen, Eds. Woodhead Publishing, 2007, pp. 203–218.
[7] E. Acquaro, "Gli insediamenti fenici e punici in Italia," Itinerari, 1988.
[8] T. de Caro, "The ancient metallurgy in Sardinia (Italy) through a study of pyrometallurgical materials found in the archaeological sites of Tharros and Montevecchio (West Coast of Sardinia)," J. Cult. Herit., vol. 28, pp. 65–74, 2017.
[9] A. C. Fariselli, "Tipologie tombali e rituali funerari a Tharros , tra Africa e Sardegna," 2008.
[10] L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Réguer, J.Monnier, M.Saheb and P. Dillmann,"Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media"J.Nano Res.,vol.8,pp.147–156, 2009.
[11] R. J. Thibeau, C. W. Brown, and R. H. Heidersbach, "Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron," Appl. Spectrosc., vol. 32, no. 6, pp. 532–535, 1978.
[12] D. Thierry et al., "In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals," J. Electrochem. Soc., vol. 135, no. 2, pp. 305–310, 1988.
[13] D. Neff, S. Reguer, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, and R. Bertholon, "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: An integrated analytical approach to establish corrosion forms," J. Raman Spectrosc., vol. 35, no. 8–9, pp. 739–745, 2004.
[14] D. Neff, E. Vega, P. Dillmann, M. Descostes, L. Bellot-Gurlet, and G. Béranger, "Contribution of iron archaeological artefacts to the estimation of average corrosion rates and the long-term corrosion mechanisms of low-carbon steel buried in soil," in Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction of Long Term Behaviour, Elsevier Inc., 2007, pp. 41–76.

Characterization of phoenician-punic artefacts by means of Raman spectroscopy

Archaeological metal artefacts naturally corrode both during burial time and after the excavation. In the study of corrosion mechanisms, the initial chemical composition and the burial conditions play an important role in the corrosion rate and in the typology of the degradation. The identification of the corrosion products, ferrous oxides and hydroxides, allows the determination of the degradation mechanisms during long-term burial time, in order to plan consolidation treatments and protective strategies. In the present study, several iron nails from the archaeological site of Tharros (Sardinia) were analysed by means of Raman spectroscopy in order to characterize the iron corrosion products.

KEYWORDS: CORROSION PRODUCTS, ARCHAEOLOGICAL IRON, RAMAN SPECTROSCOPY