

Torcello scavata. Patrimonio condiviso

Izkopan Torcello. Skupna dediščina

Torcello excavated. A shared heritage



2 - Lo scavo 2012-2013

A cura di Diego Calaon, Elisabetta Zendri, Guido Biscontin

2 - Izkopavanja 2012-2013

Uredil Diego Calaon, Elisabetta Zendri, Guido Biscontin

2 - The 2012-2013 excavation campaign

Edited by Diego Calaon, Elisabetta Zendri, Guido Biscontin



2007-2013
 Programma di cooperazione
 Italia-Slovenia
 Evropski in italijanski programi
 Slovenija-Italija



Investiamo nel
 vostro futuro!
 Naložba v vašo
 prihodnost!
www.ita-slo.eu

Per favore leggere attentamente il
 regolamento di partecipazione.

Torcello scavata.
Patrimonio condiviso

Izkopan Torcello.
Skupna dediščina

Torcello excavated.
A shared heritage

2

Lo scavo 2012-2013

Izkopavanja 2012-2013

The 2012-2013 excavation campaign



I testi pubblicati in questo volume sono di proprietà della Regione del Veneto. Le immagini appartengono ai rispettivi proprietari. Le immagini dello scavo di Torcello 2012-2013 e dei reperti ad esso connessi sono pubblicate a cura dell'Università Ca' Foscari di Venezia, ai sensi delle Concessioni di Scavo del Ministero per i Beni e le Attività Culturali, note n. 2872, 34-31-07/1254 del 12/03/2012; n. 1605, 34-31-07/1254 del 18/02/2013; n. 1871, 34-31-07/1254 del 06/03/2014. Tutti i diritti sono riservati. I diritti di traduzione, di riproduzione, di memorizzazione elettronica e di adattamento totale o parziale, con qualsiasi mezzo (compresa riproduzione digitale e copie fotografiche) sono riservati in tutti i paesi.

Besedila so lastninska lastnina avtorjev. Slike izkopavanja na Torcello 2012-2013 ter ravnokrajnih najdb je objavila Univerza Ca' Foscari v Benečkah v skladu z dovoljenji za nujno izkopavanje italijanskega ministrstva za kulturno dediščino in dejavnosti, opombe št. 2872, 34-31-07/1254 z dne 12/03/2012; št. 1605, 34-31-07/1254 z dne 18/02/2013; št. 1871, 34-31-07/1254 z dne 06/03/2014. Vse pravice pridržane. Pravice za prevajanje, razmnoževanje, vključno s shranjevanjem ali oddelavo z elektronskimi sredstvi, spreminjanje delov ali delovanje besedil na kakršni koli način (vključno z reprodukcije v digitalnem formatu in s kopiranjem) so pridržane v vseh državah.

All the texts published in this book are Regione del Veneto property. The images are the property of their respective owners. The images of the excavation campaign in Torcello in 2012-2013 and the connected finds are published thanks to the University Ca' Foscari di Venezia, in accordance to the Excavation Concessions of the Ministero per i Beni e le Attività Culturali, note n. 2872, 34-31-07/1254 del 12/03/2012; n. 1605, 34-31-07/1254 del 18/02/2013; n. 1871, 34-31-07/1254 del 06/03/2014. All rights reserved. The rights of translation, reproduction, electronic storage and adaptation in whole or in part by any means (including digital reproduction and photocopies) are reserved in every country.

pubblicazione finanziata nell'ambito del Programma per la Cooperazione Transfrontaliera Italia-Slovenia 2007-2013, dal Fondo europeo di sviluppo regionale e dai fondi nazionali.

Projekat sofinanciran v okviru Programa čezmejnega sodelovanja Slovenija-Italija 2007-2013 iz sredstev Evropskega sklada za regionalni razvoj in nacionalnih sredstev.

This publication is financed by the Cross-border Cooperation Programme Italy-Slovenia 2007-2013, by the European Regional Development Fund and by National funds.

Il contenuto della presente pubblicazione non rappresenta necessariamente le posizioni ufficiali dell'Unione europea. La responsabilità del contenuto della presente pubblicazione appartiene agli autori dei testi.

Vsebina publikacije ni nujno odraz uradnih stališč Evropske unije. Odgovornost za vsebino te publikacije prevzema avtorjem besedil.

The contents of this publication do not necessarily reflect the official position of the European Union. The contents present in this publication are the sole responsibility of the authors of the texts.

La presente pubblicazione è reperibile in formato elettronico all'indirizzo:

Publikacija je na voljo v elektronski obliki na naslednjem naslovu:

This publication is also available in electronic format at:

<http://www.regione.veneto.it/web/cultura/te-per-la-cultura>

5.5 I REPERTI METALLICI DELLO SCAVO DI TORCELLO: DATI ARCHEOLOGICI, INDAGINI ARCHEOMETRICHE E PROPOSTE PER LA CONSERVAZIONE

5.5.1 Dallo scavo al laboratorio, Necessità conservative

Nel corso dello scavo torcello sono stati rinvenuti in totale 420 reperti appartenenti alla categoria dei materiali metallici.

Questa classe di manufatti costituisce una sfida sia dal punto di vista archeologico (studio e interpretazione), che conservativo (preservazione e restauro).

A seguito del lungo periodo di interrimento, infatti, questi reperti subiscono processi di modificazione particolarmente profondi, dovuti all'inerazione con l'ambiente: parte del materiale metallico degrada e contemporaneamente ioni e impurità provenienti dal terreno arricchiscono la composizione del manufatto. Questa serie di fenomeni provoca generalmente la formazione sull'oggetto di uno spesso guscio di prodotti di corrosione che, oltre a rendere difficile l'identificazione autopatica del manufatto rinvenuto, pone dei problemi metodologici nella definizione stessa del profilo dell'oggetto originario.

Inoltre, questi manufatti necessitano di particolari attenzioni conservative già a partire dal momento del loro rinvenimento, oltre che per la loro fragilità, soprattutto

5.5 KOVINSKE NAJDBE IZ IZKOPA PRI TORCELLU: ARHEOLOŠKI PODATKI, ARHEOMETRICNE RAZISKAVE IN PREDLOGI ZA OHRANITEV

5.5.1 Od izkopa v laboratorij: predpogoji za ohranitev

Med izkopavanjem pri Torcelu smo našli na 420 objektov iz kategorije kovinskih materialov.

Ta vrsta predmetov predstavlja pravi izziv bodisi z arheološkega stališča (to je s stališča preučevanja in interpretacije) kot s stališča konserviranja (ohranitve in restavriranja).

Med doljim postankom pod zemljo so ti predmeti doživeli globoke spremembitvene procese zaradi interakcije z okoljem: del kovinskega materiala se je razkrojilo, hkrati pa so vanj prodrli ioni in nečistoča iz telesa in obogatili njegovo sestavino. Zараči teh pojavov na predmetu nastane debela plast korozijskih snovi, ki otežkočajo avtopatično identifikacijo najdenega predmeta in povzročajo metodološke težave v zvezi z opredelitvijo »omejitve« izvirnega predmeta.

Ti predmeti zahtevajo tudi posebno konservativno pozornost od samega trenutka njihove najdbe, ker so izredno krhki in občutljivi na okoljske spremembe, predvsem na nihanje stopnje relativne vlage.

Omerjena pojava korozije in mineralizacije sta namreč kemična procesa, katerih namen je vzpostavitev ravn-

5.5 THE METAL FINDS FROM THE TORCELLO EXCAVATION: ARCHAEOLOGICAL DATA, ARCHAEOMETRIC SURVEYS, AND PRESERVATION PROPOSALS

5.5.1 From the excavation to the laboratory, preservation needs

In Torcello excavation 420 finds belonging to the category of metal artefacts have been unearthed.

This class of artefacts represent a challenge from an archaeological point of view (study and interpretation) and in terms of preservation (storage and restoration).

During the buried period, these finds are subjected to particular and deep modification processes, due to the interaction with the environment: part of the metal material degrades and at the same time ions and impurities present in the soil enrich the chemical composition of the artefact. This series of phenomena generally causes on the object the formation of a thick shell of corrosion products. This layer makes the autopatic identification of the finding difficult and opens methodological issues in the definition of the original profile of the object.

These artefacts require careful preservation since their discovery, especially due to their fragility caused mainly by their sensitivity to environmental changes and fluctuations in relative humidity.

The mineralisation and corrosion phenomena are chemical processes that reach an equilibrium state between the artefact and the environment. Unearthing an object changes this balance due to variations in humidity and to the greater availability of oxygen and might cause new and additional processes of corrosion (often typical of the post-excavation stage).

a causa della loro sensibilità alle variazioni ambientali, in particolare alle oscillazioni di umidità relativa.

I fenomeni di corrosione e mineralizzazione sono infatti processi chimici che proseguono fino al raggiungimento dell'equilibrio tra manufatto e ambiente. A seguito del dissotterramento questi equilibri mutano (in particolare a causa delle variazioni di umidità e la maggiore disponibilità di ossigeno) e si possono verificare nuovi e aggiuntivi processi di corrosione a danno del manufatto, spesso esclusivi della fase post-scavo.

Le concrezioni e i prodotti di alterazione presenti sui reperti possono contribuire al degrado dei reperti metallici, data la loro capacità di scambiare acqua con l'ambiente circostante; ciò può produrre sollecitazioni meccaniche e conseguente formazione di micro-fratture e disgregazioni dei reperti, già resi fragili dai precedenti processi di degrado.

5.5.2 "Il pronto soccorso archeologico"

Data la compresenza sullo scavo Tor12 di archeometri ed archeologi, particolare attenzione è stata data al cosiddetto "Pronto soccorso archeologico" ovvero all'adeguato recupero dei materiali e alla loro accurata messa in sicurezza e protezione immediatamente dopo il ritrovamento.

I reperti metallici rinvenuti sono stati separati dagli altri materiali già sul luogo dello scavo. Durante il periodo dello scavo sono stati conservati avvolti in pellicola plastica forata in contenitori ermetici con gel di silice, suddivisi per unità stratigrafica. Il rivestimento forato garantisce la traspirazione dei materiali proteggendo da danni meccanici dovuti all'insacchettamento e trasporto, mentre il gel di silice permette di evitare dannose variazioni di umidità.

Il confronto tra lo stato di conservazione dei manufatti conservati secondo tale procedura e quello di alcuni

vesija med predmetom in okoljem. Ob izkopu se to ravnovesje poškoduje (predvsem zaradi sprememb stopnje vlage in večje količine kisika), zaradi česar lahko pride do sproženja novih, dodatnih korozijskih procesov, ki lahko v fazi po izkopu poškodujejo predmet.

Tudi concrecije in tvorbe na predmetih, ki so posledica sprememb, lahko prispevajo k razkroju kovinskih izdelkov zaradi njihove močrnosti sprejemanja oz. izpusta vode v okolje; to lahko povzroči mehansko obremenitev in s tem mikrorazpoke in razpad najdb, ki so že krhki zaradi prejšnjih degradacijskih procesov.

5.5.2 »Arheološka prva pomoč«

Zaradi prisotnosti arheometrov in arheologov na najdišču Tor12 smo posebno pozornost namenili t.i. »arheološki prvi pomoči«, to je ustreznemu izkopu materialov in njihovega zavarovanja in zaščiti takoj po najdbi.

Najdene kovinske predmete smo že na kraju izkopa ločili od ostalih materialov in posamično zavili v luknjčasto plastično folijo. Tako pripravljene kosti, razdeljene po stratigrafskih enotah, smo za celotno trajanje izkopov hranili v neprodušnih posodah skupaj z majhno količino silicijevega gela. Luknjčasta prevleka zagotavlja transpiracijo materialov in hkrati preprečuje mehanske poškodbe zaradi drsanja med pakiranjem v vrečke in transportom, silicijev gel pa preprečuje nevarno nihanje stopnje vlage med sušenjem kosov.

Na osnovi kakovostne primerjave med stanjem ohranitve predmetov, hranjenih v skladu s tem postopkom, in nekaterih najdb, ki so bile po naključju izključene iz tega posega, bi lahko sklepali, da je bila izbira pravilna. Ta oblika zavarovanja predmeta lahko predstavlja bistven problem v celotnem študijskem in ohranitvenem procesu: samo zelo majhen del najdb bo namreč obdelan, restavriran in razstavljen v muzeju, a kljub temu

For the more, the concretions and the alteration products found on the metallic artifacts can contribute to their degradation because of their capacity to exchange water with the surrounding environment; this may produce mechanical stress and consequent formation of micro fractures on the finds, fragile from previous degradation processes.

5.5.2 'Archaeological First aid'

Particular focus was placed on the 'Archaeological First Aid' thanks to archaeometrists and archaeologists present on the Tor12 site, where the suitable recovery of artifacts immediately after their discovery has been considered.

The metal objects recovered were separated from other materials on the excavation site, then wrapped up one by one in perforated plastic film, divided by stratigraphic unit and preserved in airtight containers with silica gel for the entire excavation period. The perforated cover ensures the breathability of the material avoiding mechanical damages due to transportation; and the silica gel avoids damaging moisture fluctuations during the necessary drying process of the finds.

The qualitative comparison between the state of preservation of the artefacts stored according to this procedure and some finds conserved in different ways shows the correctness of the operative choices used. In fact this 'safety measures' may be a crucial point in the whole study and preservation processes. Only a minimum part of the objects will be treated, restored and exposed in a museum, but every single artefact, must be able to 'survive' from the moment of its discovery until the moment of post-excavation analysis.

reperiti fortuitamente esclusi da quest'ultima sembrerebbe avvalorare la correttezza delle scelte operative attuate. Questa sorta di "messa in sicurezza" può rappresentare un nodo cruciale in tutto il processo di studio e conservazione: solo una minima parte dei reperti infatti verrà trattata, restaurata, esposta in un museo, ma ogni singolo pezzo – per poter essere esaminato, catalogato (ed eventualmente entrare a far parte "dell'élite di reperti" di cui sopra) – deve poter "sopravvivere" dal momento del rinvenimento fino a quello dell'analisi post-scavo.

5.5.3 I materiali rinvenuti

Nella fase post-scavo, una veloce ricognizione dei materiali ha messo in luce l'alta frammentarietà dei reperti e l'assenza di manufatti di particolare pregio.

Questa condizione è probabilmente dovuta sia alla permanenza dei pezzi in un ambiente favorevole alla corrosione (alta umidità e alta concentrazione di sali) sia al verificarsi di quella "selezione negativa" già chiamata in causa da S. Tabaczynski per spiegare le caratteristiche dei materiali metallici rinvenuti negli scavi torcellani del 1961-62.

Secondo il Tabaczynski, poiché gli oggetti metallici avevano un alto valore, essi venivano generalmente riutilizzati fino a che era possibile; pertanto venivano gettati solo quando troppo usurati o danneggiati per essere riparati e non era economica neppure la loro rifusione. Per questa ragione, nelle stratigrafie con scoria simile a quelle del nostro scavo – ovvero formatesi a seguito di processi di sedimentazioni lunghi, non provocati da eventi esterni improvvisi (catastrofi naturali, vicende belliche, ecc.) o intenzionali (sepulture) – non vengono rinvenuti quasi mai oggetti integri e di pregio, ma prevalentemente porzioni di manufatti, frammenti da cui a volte non si può risalire all'oggetto originario (TABACZYNSKI 1977).

moza vsak posamezen kos mora »preživeti« od trenu ka najdbe do analize po izkopu, da ga bodo izvedenci lahko pregledali, katalogirali in možda vključili v elišno kategorijo muzejskih eksponatov.

5.5.3 Najdeni materiali

V tazi po izkopu se je na osnovi bežnega pregleda materialov izkazalo, da so najdbe zelo fragmentarne in da med njimi ni posebno dragocenih izdelkov.

Razloge za to gre verjetno iskati v dolgotrajnem postanku predmetov v okolju, ki spodbuja korozijo (visoka stopnja vlage in visoka koncentracija soli) in v tako imenovani »negativni selekciji«, s katero je S. Tabaczynski razlagal značilnosti kovinskih predmetov, najdenih med izkopi pri Torcellu v letih 1961-62.

Ker so bili kovinski predmeti dragoceni, so jih ponavadi ponovno uporabljali, dokler je bilo le mogoče. Odvrgli so jih le, ko so bili premočno obrabljeni in tako poškodovani, da jih ni bilo več mogoče popraviti in da se tudi prealitev ni več splačala. Zato v stratigrafijah s podobno zgodovino kot naš izkop pri Torcellu – to je v najdobiščih, ki so se oblikovale na osnovi dolgih procesov usedanja, ki jih niso povzročili nenadni zunanji dogodki (naravne katastrofe, vojne itd.) ali namerni posegi (pokopavanje trupel) – skoraj nikoli ni najti celih dragocenih izdelkov, temveč predvsem čelov izdelkov, fragmentov, na osnovi katerih včasih sploh ne moremo prepoznati izvirnega izdelka. (TABACZYNSKI 1977).

Prvo metodološko orodje za proučevanje izdelkov je bila katalogacija na osnovi avtoptičnega opazovanja. Vsako najdbo (ali skupino najdb) smo fotografirali in katalogirali; pri tem smo navedli:

- 1) arheološke podatke: stratigrafsko enoto, tiji predmet pripada, in datum najdbe;

5.5.3 The discovered materials

During the post excavation phase, a quick survey of the materials showed a strong fragmentation of the finds and the absence of artefacts of particular value.

This condition is probably due both to the permanence of the pieces in a corrosive environment (high moisture and high saline concentration) during the burial and to the 'negative selection' called into question by S. Tabaczynski to explain the characteristics of metal materials found in the Torcello excavation of 1961-62. Since metal objects have a high value, they were generally re-used until it was no longer possible; thus, they were just thrown away when they were too worn or damaged to be repaired and their re-melting was not convenient in economic terms. For this reason, the objects found in stratigraphic surveys with a similar history to our dig, i.e., formed as a result of long sedimentation processes, not caused by sudden external events (natural catastrophes, wars, etc.) or intentional events (burials), were almost never entirely intact or valuable, but rather portions of artefacts and fragments that sometimes could not even be traced back to their original object (TABACZYNSKI 1977).

Our first instrument for studying the artefacts was the creation of a catalogue based on first observation by naked eyes. Each find (or group of similar finds) was photographed and classified indicating:

- 1) The archaeological information: the stratigraphic unit of belonging and the date of discovery;
- 2) a description of the piece: the hypothetical identification of the object and the material of which it was made, a brief description, and its size;

Il primo strumento di studio dei manufatti è stato la redazione di una catalogazione sulla base dell'osservazione autonoma. Ogni reperto (o gruppo di reperti omogenei), è stato fotografato e catalogato indicando per ciascuno:

- 1) l'informazione archeologica: l'unità stratigrafica di appartenenza e la data di ritrovamento;
- 2) una descrizione del pezzo: l'ipotesi di identificazione dell'oggetto e del materiale che lo costituisce, una breve descrizione e la sua caratterizzazione chimica;
- 3) gli aspetti conservativi: una prima valutazione dello stato di conservazione e l'indicazione preliminare sull'opportunità o meno di effettuare delle radiografie o procedere alla pulitura.

Sulla base di questa catalogazione è stato possibile trarre le prime considerazioni (Fig. 1 e 2).

I dati illustrati in Fig. 1 indicano, per tutte le aree di scavo, una netta prevalenza dei materiali ferrosi (il 65,1% del totale dei reperti catalogati) rispetto a reperti in lega di rame e piombo (rispettivamente il 3,1% e il 2,1%); l'alta percentuale (29,7%) di reperti metallici catalogati sotto la dicitura "altro" è dovuta alla significativa presenza di scorie e materiali non identificati, per i quali è necessaria un'analisi chimica per definire l'esatta composizione.

Per quanto riguarda la tipologia di oggetti rinvenuti (Fig. 2), si registra una sostanziale prevalenza di manufatti connessi agli usi edili: (41,9%), per la maggior parte chiodi. I ritrovamenti di utensili e oggetti d'uso non sono stati numerosi (7,3% del totale); si tratta per la maggior parte di pesi per la pesca e utensili da taglio, oltre a tre monete, due sigilli in piombo e due chiavi.

Nelle tabelle in Fig. 3 e 4 è riportata la distribuzione delle tipologie di materiali e delle macrocategorie di manufatti in relazione alle Aree di scavo e ai Periodi (inci-

2) opis kosa: domnevno identifikacijo predmeta in materiala, iz katerega je sestavljen, kratek opis in dimenzije;

3) podatki v zvezi z ohranitvijo: osnovno oceno starja ohranitve in osnovna navečba o možnosti radiografske analize ali čiščenja.

Na osnovi tega kataloga smo oblikovali prve zadljučke (Fig. 1). Zbrani podatki dokazujejo, da na območju vseh izkopavanj železni predmeti (65,1% vseh katalogiranih najdb) prevladujejo nad bakrovimi in svinčnimi litinami (3,1% in 2,1%); velik del predmetov (29,7%) je katalogiran poč ozrako »drugi materiali« zaradi visoke prisotnosti žindre in neidentificiranih materialov, pri katerih lahko spoznamo točno sestavo le preko kemijske analize.

Kar zadeva vrsto najdenih predmetov, prevladujejo izdelki, vezani na gradbeništvo (41,9%), predvsem žebelji. Najdb orodja in uporabnih predmetov ni bilo veliko (7,3% skupnih najdb); večinska gre za ribiške uteži ali rezalne pripomočke poleg treh kovancev, dveh svinčnih pečatov in dveh ključev.

V sliki 3 in 4 je prikazana razdelitev vrst materialov in makrokategorij izdelkov na osnovi območij izkopavanja in obdobji (ta so navedena samo za območje 1000). Pri ocenjevanju podatkov je treba upoštevati znaten padec na preučevanem območju od obdobja 7.

Opazna je odsotnost izdelkov iz bakrenih zlitin v globljih plasteh. Ta podatek ni vezan toliko na odsotnost tega materiala v najstarejših stratigrafskih fazah, kolikor na dejstvo, da so iz bakrenih zlitin izdelovali majhne predmete, ki se torč; ključa kakovosti zlitin zanka povsem razkrojijo.

Zanimiva pa je najdba edinih dveh predmetov, opredeljenih kot »rezilo«, v mestih plasteh, ki smo jih interpretirali kot obrtniško področje (obdobje 7), in prisotnost enega od redkih orodij v izkopanih enotah ob utrditvi brega

3) the conservation aspects: an initial assessment of the preservation state and a preliminary indication of the possibility of carrying out radiographies or cleaning procedures.

On the basis of the first classification, it was possible to draw the first considerations (Fig. 1 and 2).

The data illustrated in Fig. 1 indicated a clear prevalence of ferrous materials for all the excavation areas (65.1% of the total of catalogued specimens) compared to artefacts in copper and lead alloys (3.1% and 2.1% respectively); the high percentage (29.7%) of metal finds catalogued under the title 'other' is due to the significant presence of waste and unidentified materials whose exact composition requires chemical analyses to be defined. Regarding the type of recovered objects, several artefacts were connected to building use (41.9%), mostly nails. The utensil and hard tools found were not numerous (7.3% of the total), and the majority of them were weights for fishing and cutting tools, as well as three coins, two lead seals and two keys.

Tables in Fig. 3 and 4 illustrate the typological distribution of the materials and the macro categories of artefacts in relation to the Excavation Areas and Periods (only indicated for Area 1000). The sharp decrease of the area surveyed starting from Period 7 should also be considered during evaluation the data.

It is firstly noted the absence of copper alloy in the stratigraphic layers. This absence could not be due to a lack of this material in the older phases of the stratigraphy, but because of the copper alloy was used to make small objects and was therefore susceptible to complete degradation despite the nobility of the material.

An interesting aspect is the discovery of the only two finds identified as 'blades' in the layers interpreted as a handcrafted area (Period 7), as well as the presence of a tool (a rare event) in the Stratigraphic Units (US) relative to structural works in the banks (Period 8). In the stratigraphy of Period 7, lots of waste was found

cati solo per l'Area 1000). Nella valutazione dei dati è necessario tener conto della netta diminuzione dell'area indagata a partire dal Periodo 7.

Si osserva innanzitutto l'assenza di manufatti in lega di rame nelle unità stratigrafiche più basse. Questo dato potrebbe essere correlato non tanto ad un'assenza di tale materiale nelle fasi più antiche della stratigrafia, bensì con il fatto che in lega in rame fossero realizzati oggetti di piccola massa, dunque suscettibili di completo degrado nonostante la nobiltà della lega.

Un aspetto interessante riguarda il ritrovamento degli unici due reperti identificabili come "lame" negli strati interpretati come area artigianale (Periodo 7), così come la presenza di uno dei rari utensili nelle US di sistemazione di sporda (Periodo 8). Nella stratigrafia del Periodo 7 inoltre sono state rinvenute numerose scorie (almeno in parte legate a processi di lavorazione), assenti invece nelle fasi immediatamente precedenti e successive. Queste osservazioni sembrerebbero ben accordarsi con l'ipotesi di una destinazione industriale/produttiva delle relative unità stratigrafiche.

5.5.4 Dalla diagnostica al restauro (e ritorno)

Le indagini archeometriche operate sui metalli archeologici di Torcello in questa fase preliminare del lavoro hanno avuto i seguenti obiettivi: fornire all'equipe archeologica un supporto all'interpretazione dei reperti; ricavare informazioni circa lo stato di conservazione dei manufatti allo scopo di indirizzare l'intervento conservativo; testare l'efficacia di alcune procedure d'intervento per valutare la proposta di estenderla ad altri reperti metallici.

Durante la fase diagnostica si è ricorso a diverse tecniche analitiche, tra le quali la microscopia ottica, la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e

(občobje 8). V stratigrafiji 7. obdobja smo našli na razne kose žilindre (ki so vsaj delno vezani na obdelovalne postopke), ki jih nismo našli ne v prejšnjih ne v sledečih fazah. Na osnovi teh ugotovitev lahko sklepamo, da so bile te stratigrafske enote namenjene industrijsko proizvodnim dejavnostim.

5.5.4 Od diagnoze do restavriranja (in obratno)

Arheometrične raziskave na arheoloških kovinah iz Torcello so v začetni fazi našega čela imele s čedeč cilje: nuditi arheološki ekipi pomoč pri interpretaciji najdb; pridobiti informacije o stanju ohranitve izdelkov za učinkovitejše konservativne posege; preveriti učinkovitost nekaterih konservativnih postopkov in možnost njihove uporabe tudi pri drugih kovinskih najdbah.

V diagnostični fazi smo se poslužili različnih analitskih tehnik, od optične mikroskopije do FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopije, atenuirane totalne reflektance (ATR), rentgenske fluorescenčne spektroskopije (XRF). Nekatero predmete, ki so bili popolnoma prekriti s konkrecijami, smo analizirali z rentgenskimi žarki, ki predstavljajo enega od najpogostejših orodij pri preiskovanju arheoloških kovin. Ta tehnika nam razočeno obliko predmetov pod plastjo korozijskih produktov in usečlin, pokaže nam mejo preživle površine in prikaže morebitne podrobnosti obdelave in razlike pri uporabljenih kovinah. Radiografija nam nudi podatke o stanju ohranitve kovinskega izdelka, pokaže nam odnos med ohranjeno kovino in korozijsko plastjo in nam pomaga pri najzahtevnejših čistilnih posegih.

V našem primeru je delež predmetov, ki jih zaradi čebele plasti korozijskih proizvodov ni mogoče identificirati in ki bi jih bilo mogoče analizirati z rentgenskimi žarki približno 20% skupnih najdb.

Do sedaj so z rentgenskimi žarki analizirali i ceset pred-

(at least in the part linked to working processes), which was absent in the phases immediately before and after. These observations would agree with the hypothesis of an industrial/productive use of the relative stratigraphic unit.

5.5.4 From diagnosis to restoration (and back)

The archaeometric surveys carried out on the archaeological metals of Torcello in this preliminary phases of the work had the following objectives: providing the archaeological team with support to interpret the findings; obtaining information about the conservation state of the artefacts with the aim of directing the preservation work, testing the effectiveness of specific operative procedures to assess the proposal of extending them to other metal finds.

Several analytical techniques were used during the diagnostic phase, including optical microscopy (OM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and in Attenuated Total Reflectance (ATR), and X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF). Some finds completely covered with concretions were subjected to X-rays, one of the most used tools in the investigation of archaeological metals. This technique is able to detect the shape of an object under its corrosive layer and deposition and to identify the edge of the surviving surface showing details of its manufacture and different metals used. Furthermore, X-rays can give indications about the degree of preservation of metal artefacts by calculating the ratio between the surviving metal and the corrosion layer, thus guiding the more delicate cleaning operations.

In our case, about 20% of the pieces could not be identified due to their shell of alteration products and might

in Riflettanza Totale Attenuata (ATR), la Spettroscopia di Fluorescenza X (XRF).

Alcuni reperti completamente ricoperti da concrezioni sono stati sottoposti a radiografia ai raggi X, uno degli strumenti più utilizzati nel campo dell'indagine dei metalli archeologici. Questa tecnica è in grado di rivelare la forma degli oggetti al di sotto del loro involucro di prodotti di corrosione e deposizione, di individuare il limite della superficie superstite, evidenziando eventuali dettagli di lavorazione e differenze di metalli impiegati. La radiografia inoltre dà indicazioni circa il grado di conservazione del manufatto metallico nel rivelare il rapporto tra metallo superstite e i layer di corrosione guidando così gli interventi di pulitura più delicati.

Nel nostro caso, i pezzi non identificabili per via dello spesso guscio di prodotti di alterazione e che potrebbero essere utilmente sottoposti a radiografia sono circa un 20% del totale.

Al momento dieci reperti sono stati sottoposti a indagine radiografica. In base alle immagini ottenute è stato possibile individuare due chiodi di grandi dimensioni e in discreto stato di conservazione (Fig. 5). Per gli altri pezzi invece la radiografia mostra che, al di sotto dello strato di alterazione, il materiale metallico ha subito più estesi fenomeni di corrosione; per sette di questi reperti è però possibile identificare almeno in parte il profilo originario (si tratta di cinque frammenti longitudinali e di due ganci/anelli), mentre in un caso il metallo sembra essere completamente perduto e con esso la forma dell'oggetto.

Analisi autoptica e osservazione con microscopio a contatto

La totalità dei manufatti è stata sottoposta all'esame autoptico allo scopo di verificare il generale stato di

metov. Na osnovi tako pridobljenih počob smo prepoznali dva velika in precej dobro ohranjena žebčja (Sl. 5). Pri črugiñ predmetih pa radiografija čokazuje, da je kovinski material pod konkrezijsko plastjo urpe obsežno korozijo. V primeru sečmiñ predmetov je vsekakor možno vsaj delno ičentiřicirati izviriñ profil (gre za čva vzdolžna fragmenta in dva kavlja obroča), v enem primeru pa je kovina navidezna popoñoma razpadla, zara di česar se je izgubi a tudi oblika predmeta.

Avtoptična analiza in pregled s kontaktnim mikroskopom

Vse predmete smo analizirali z avtoptično metodo, da bi preverili splošno stanje kosov. S kontaktnim mikroskopom (Dino Lite) smo pregledali tiste izcelke, na katerih so bili vidna posebna znamenja degradacije, in kose, ki smo jih kasneje restavrirali.

Železni predmeti so na splošno kraki. Nekateri predmeti kažejo znamenja odkrušenja in prelomov, kar priča o napredovanju korozijskih procesov. Velik del železnih materialov prekrivajo debele concrecije (sestavljene iz korozijskih proizvodov, prsti in tujih materialov), ki na osnov čebeline otežkočijo ali onemogočijo interpretacijo predmeta. Pod temi concrecijami je včasih vidna druga spremenjena plast, ki je gostejša in temnejše barve ter predstavlja oznako »marker layer« izvorne površine predmeta. V redkih primerih (npr. pri najdbi št. 1005/10) se ta trdna plast loči in odkrije kovinsko površino, na kateri so pogosto vidne oranžne in rjave concrecije kristalnega videza (Sl. 6). Pri nekaterih malih predmetih pa smo opazili, da je izvorna kovina povsem razpadla, zato ima korozijska plast obliko votle lupine (Sl. 7).

Na svinčenih predmetih pa ni videti concrecij. Edine vidne spremembe so tanke skorje belkastega ali rjavega materiala, ki se včasih kručijo. Pri nekaterih predmetih

be useful subjected them to X-ray analyses. At the time, 10 finds were examined by X-ray. Based on the images obtained, it was possible to identify two large nails in fairly good condition (Fig. 5). However, for the other pieces, the X ray images show, underneath the alteration layer, that the metallic material suffered extensive corrosion; for seven of these pieces it was however possible to identify at least part of their original profile (they were five longitudinal fragments and two hooks/rings), while in one case both the metal of the object seemed to be completely corroded and the shape is unrecognisable.

Autoptic analysis and observation with contact microscope

All of the artefacts underwent an autoptic exam in order to verify their general state of conservation. The observation under contact microscope (Dino Lite) was carried out on the finds that showed forms of particular degradation as well as on the pieces that subsequently underwent restoration.

The iron artefacts appeared generally fragile and some pieces showed signs of chipping and crushing, indicators of corrosive processes underway. The majority of the ferrous materials are covered by thick concretions (composed of corrosion products, soil, and foreign materials), which, in different cases, completely prevented the reading of the object. Under these concretions, a second layer was sometimes identified, more dense and darker in colour, which seems to constitute the 'marker layer' of the original surface of the object. In rare cases, such as the find 1005/10, this compact layer is detached and leaves the metal surface uncovered, often characterised by the presence of orange and brown coloured concretions with a crystalline appearance (Fig. 6). For some small finds, it was possible to observe that the original metal had been totally lost and the cor-

conservazione dei pezzi. L'osservazione al microscopio a contatto (Dino Lite) è stata effettuata sui reperti che evidenziavano forme di degrado particolari nonché sui pezzi successivamente sottoposti a intervento di restauro.

I manufatti in ferro appaiono generalmente fragili e alcuni pezzi mostrano segni di scagliature e frantumazioni, spie di processi corrosivi in atto. La maggior parte dei materiali ferrosi è ricoperta da spesse concrezioni (composte da prodotti di corrosione, terreno e materiali estranei) che, a seconda dello spessore, compromettono fino a impedire del tutto la lettura del reperto. Al di sotto di tali concrezioni è a volte individuabile un secondo strato di alterazione, più denso e di colore scuro, che sembra costituire il 'marker layer' della superficie originaria dell'oggetto. In vari casi, come quello del reperto 1005/10, questo strato compatto si distacca lasciando scoperta la superficie metallica, spesso caratterizzata dalla presenza di concrezioni di colore arancio e bruno e dall'aspetto cristallino (Fig. 6). Per alcuni reperti di piccole dimensioni è stato possibile osservare invece che il metallo originario è andato totalmente perduto e lo strato di corrosione si presenta come un guscio cavo (Fig. 7).

Gli oggetti in piombo non presentano invece concrezioni e le alterazioni consistono generalmente in sottili incrostazioni di materiale biancastro o bruno soggette talvolta a spolveramento. Per alcuni reperti tuttavia, ad esempio nel caso della tessera b' b', l'osservazione con microscopio a contatto ha evidenziato la presenza di sottili screpolature superficiali che potrebbero, per quanto riguarda la successiva conservazione del reperto, portare alla compromissione della superficie originale (Fig. 8). I reperti in lega di rame presentano situazioni diversificate, caratterizzate dalla presenza di patine o incrostazioni di prodotti di alterazione di colore verde/azzurro. Tali patine generalmente potrebbero essere a base di car-

(npr. pri ploščici 5155) je mikroskopska analiza pokazala na tanke površinske razpoke, ki bodo v bodoče lahko ogrozile izvorno površino (Sl. 8).

Stanje najdb iz bakrenih zlitin je različno, na njih so prisotne patine ali zelenomočre skorje proizvodov, ki so posledica spremembe mineralov. Te patine bi bile na splošno lahko sestavljene iz stabilnih bazičnih bakrenih karbonatov, a zaradi izpostavitve morskemu okolju je mogoča kontaminacija s kloridi. To je primer kovanca št. 1004/20: svetlozelena barva konkracij ter morfologija in pitting korozije so znamenja »raka bronze« (Sl. 9).

Rentgenska fluorescenčna spektrometrija (XRF)

Nekatere izdelke smo analizirali s pomočjo rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF), da bi opredelili sestavine zlitine in ugotovili morebitno prisotnost oretstavevalcev.

Analizirani izdelki so: kovanec Kraljevine Italije po 5 centov iz leta 1941 (rep. 1004/20), nečitljiv kovanec (rep. 5118/1), beneški sold vrednosti 12 denarjev (bagattini) iz leta 1631 (rep. 6000), mali moderen pečat (rep. 1005/5), zibiška utež za mrežo (rep. 5127/1), komaj čitljiv okrogel pečat ali ploščica (rep. 5155/1), domnevno sergarno rezilo (rep. 1150/4).

V sliki 6 so navedeni rezultati spektrometrije XRF (Philips MiniPal). Treba je poudariti, da je pri tej tehniki analiza delno količinskega značaja, zato so odstotne vrednosti samo orientacijske narave.

Analiza na predmetu 1004 je dožejala, da je kovanec iz zlitine bakra in aluminija, imenovane Bronzita, ki je bila v rabi v štiridesetih letih in še kasneje za izdelavo kovanecov. Kovanec št. 5118 pa je izdelan iz bakrene zlitine z nizkim odstotkom kositra. Ti podatki potrjujejo domnevo (ki temelji na premeru, teži in splošnem videzu), da bi lahko šlo za kovanec za 10 centov (»Čebela«) kralja Vik-

rosion layer was a hollow shell (Fig. 7).

The lead objects without concretions and alterations generally presented thin deposits of whitish or brown material sometimes subject to producing dust. However, some finds under contact microscope observation, for example in the case of tile 5155, revealed small superficial cracks that could damage the original surface during the subsequent preservation of the object (Fig. 8).

The copper alloy objects presented various situations, characterised by patinas or incrustations of alteration products of green/blue colour. These patinas generally have a base of stable copper carbonate; however, because of exposure to the marine environment, contamination from chlorides is also likely to have occurred. This is the case for coin 1004/20 where the light green colour of its concretions and corrosion pitting pointed to the called 'bronze cancer' (Fig. 9).

X Ray Fluorescence Spectroscopy

Some artefacts were submitted to X Ray Fluorescence Spectroscopy to identify the main elements constituting the alloy and to evaluate the presence of contamination.

The analysed pieces were: a 5 cents coin of the Kingdom of Italy from 1941 (find 1004/20), an illegible coin (find 5118/1), a Venetian '12 bagattini' coin from 1631 (find 6000), a small modern seal (find 1005/5), a weight for fishing nets (find 5127/1), a seal or circular tile difficult to read (find 5155/1), and presumably a scraper blade (find 1150/4).

Fig. 10 reports the XRF results obtained (Philips MiniPal). It should be noted that the method used a

bonati basici di zame stabili, tuttavia, data l'esposizione all'ambiente marino, è possibile una contaminazione da cloruri. È il caso della moneta 1004/20: il colore verde cianuro delle concrezioni e la morfologia a pitting della corrosione ha suggerito l'identificazione del cosiddetto "cancro del bronzo" (fig. 9).

Spettroscopia di Fluorescenza X (XRF)

Alcuni manufatti sono stati sottoposti ad indagini spettroscopiche in Fluorescenza X (XRF) per identificare gli elementi principali costituenti la lega e per valutare l'eventuale presenza di contaminanti.

I reperti analizzati sono stati: una moneta del Regno d'Italia da 5 centesimi del 1941 (rep. 1004/20), una moneta leggibile (rep. 5118/1), un soldo veneziano da 12 bagattini del 1631 (rep. 6000), un piccolo sigillo moderno (rep. 1005/5), un peso da rete (rep. 5127/1), un sigillo o tessera circolare poco leggibile (rep. 5155/1), una presunta lama di rasciutto (rep. 1150/4).

In Fig. 10 sono riportati i risultati XRF ottenuti (Philips MiniPal). Va sottolineato che, nella modalità utilizzata, l'analisi è semiquantitativa, dunque i valori percentuali sono solo indicativi.

Il sito dell'analisi sul reperto 1004 indica che la moneta è stata coniata in una lega rame alluminio, chiamata Bronzital e impiegata negli anni Quaranta e successivamente per la produzione di monete.

La moneta 5118 risulta invece costituita di una lega di rame con una piccola percentuale di stagno. Ciò avvalorava l'ipotesi (basata su diametro, peso e aspetto generale) che possa trattarsi di una moneta da 10 centesimi "Ape" di Vittorio Emanuele III. Queste monete infatti erano coniate in Cu 950/1000, Sn 40/1000, Zn 10/1000.

L'analisi del reperto 6000 indica la presenza di una bassa percentuale di argento nella lega di rame. Il dato è in

torja Emanuela III. Te kovance so namreč izdelovali iz: Cu 950/1000, Sn 40/1000, Zn 10/1000.

Iz analize predmeta 6000 pa izhaja prisotnost nizkega odstotka srebra v bakreni zlitini. Podatek je skladen z bibliografskimi podatki (PAPADOPOULI 1919; Corpus Nummorum Italicorum 1917) o kovanju berčškega sol da vrednosti 12 denarjev (bagattini) za časa doža Nicolòja Contarinija.

Pri nobenem kovancu nismo našli na sloči posebnih razkrojnih procesov (treba je vsekakor upoštevati, da analiza XRF, izvedena neposredno na predmetih, ne nudi verodostojnih rezultatov glede prisotnosti klor). Kovanec št. 1004 je bolj ohranjen od kovanca št. 5118, kar gre prisostiti njegovi zlitini: aluminij s primesjo bakra je namreč odpornejši na korozijo.

Za predmete št. 1005, 5127 e 5155, je analiza potrdila, da so sestavljeni iz svinca. Prisotnost kalcija potrjuje hipotezo o prisotnosti svinčevega karbonata na površini izdelkov. Prisotnost silicija, drugih sekundarnih elementov in kalcijevih delov gre verjetno pripisati sledem iz terena (glej XRF analizo primerkov usedlin). Žvepla ni, zaradi česar lahko sklepamo, da je prisotnost svinčevih sulfidov neznatna.

Predmet št. 1150 je izdelan iz železnega materiala. Sklop sekundarnih elementov potrjuje, da je debela plast korozijskih produktov sestavljena iz prsti, oksidov in železovih hidroksidov. Posebnost predstavlja visok izmerjeni odstotek kalcija, ki ga gre verjetno pripisati obilni karbonatni skorji.

Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

Za opredelitev značaja navidezno stabilnih patin na izdelkih iz bakrene litine smo se osredotočili na najdbo št. 6000/sez. Gre za berčški sold vrednosti 12 cenar-

semi-quantitative analysis, therefore the percentage values are only indicative.

The result of the analysis on find 1004 indicates that the coin was mined with the copper aluminium alloy called Bronzital and used in the Forties, and subsequently for the production of coins.

Coin 5118 was made up of a copper alloy containing a small percentage of tin. This supports the hypothesis (based on diameter, weight, and general appearance) that it may be a 10 cent 'Ape' coin of Victor Emmanuel III. In fact, these coins were minted in Cu 950/1000, Sn 40/1000, and Zn 10/1000.

The analysis of find 6000 indicated the presence of a low percentage of silver in the copper alloy. This data is in agreement with that found in literature (PAPADOPOULI 1919; Corpus Nummorum Italicorum 1917) about the minting in silver copper of the Venetian '12 bagattini' coin under Doge Nicolò Contarini.

None of the coins shows any elements indicating particular degradation processes (it should be considered that XRF does not give reliable results about the presence of chlorine, when carried out directly on the find and under these instrumental conditions). The better preservation condition of coin 1004 compared to 5118 seems to be due to the alloy of which it is composed, considering that the addition of aluminium to copper improves resistance to corrosion.

The analysis confirmed that artefacts 1005, 5127, and 5155 are made from lead. The presence of silicon, secondary elements and calcium may be reasonably attributable to traces of soil (see XRF spectra carried out on sediment samples). The absence of sulphur seems to indicate that the presence of lead sulphides is not particularly significant.

Artefact 1150 is made from ferrous material. The pattern of secondary elements confirms that dirt, oxides,

accordo con quanto reperito in bibliografia (PAPADO-POLI 1919; Corpus Nummorum Italicorum 1917) circa il conio in mistura rame-argento del soldo veneziano da 12 bagattini sotto il Doge Nicolò Contarini.

Per nessuna delle monete sono stati rivelati elementi che indichino particolari processi di degrado (bisogna però tener conto che l'XRF eseguito direttamente sul reperto e con queste condizioni strumentali non dà risultati attendibili circa la presenza di cloro). Il migliore stato di conservazione della moneta 1004 rispetto alla 5118 sembra dovuto alla lega di cui è composta, considerato che l'alluminio addizionato al rame ne migliora la resistenza alla corrosione.

Per quanto riguarda i manufatti 1005, 5127 e 5155, l'analisi conferma che si tratta di oggetti in piombo. La rilevazione di piombo avvalorava l'ipotesi della presenza di carbonati di piombo sulla superficie dei manufatti. La presenza di silicio, di altri elementi secondari e di parte del calcio, possono essere ragionevolmente attribuibili a tracce di terreno (cfr. spettri XRF eseguiti sui campioni di sedimenti). L'assenza di zolfo pare indicare invece che la presenza di solfuri di piombo non sia particolarmente significativa.

Il manufatto 1150 risulta costituito di materiale ferroso. Il pattern di elementi secondari conferma che lo spesso guscio di prodotti di corrosione che circonda l'oggetto è formato da terriccio, ossidi e idrossidi di ferro. Un'anomalia sembra essere l'alta percentuale di calcio rilevata, probabilmente dovuta a cospicue incrostazioni carbonatiche.

Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR)

In relazione alla necessità di accertare la natura delle patine apparentemente stabili osservate sui manufatti in lega di rame, particolare attenzione è stata riserva-

ta. Il reperto 1004 (Fig. 11) è un soldo veneziano in lega di rame e argento (6000/sez) coniato durante il regno di Doge Nicolò Contarini (1631-1632). Il conio è in buona conservazione. Il reperto è stato rinvenuto tra i mattoni di un muro che bordava la sezione 6000, il che ha permesso una migliore conservazione del pezzo rispetto agli altri reperti trovati nel terreno. Dopo la pulizia, il reperto è apparso ricoperto da una patina grigiastra, da cui si staccavano frammenti di malachite verde scuro (Fig. 11) e zone di alterazione color rosso-rossiccio.

Le patine grigie (A), le incrostazioni verdi (B) e i prodotti di alterazione rosso-rossicci (C) sono stati analizzati con FTIR (in KBr) per identificare i prodotti di degradazione.

Lo spettro del campione A (Fig. 12) mostra segni caratteristici di silicati (il picco intenso a 1028 cm^{-1}), carbonati (picchi a 1448 cm^{-1} e 876 cm^{-1}). Lo spettro corrisponde a illite (un minerale argilloso) e calcite. Sulla base di questi risultati e in confronto con gli spettri registrati su campioni di sedimenti dell'area 1000, il campione A risulta essere composto da residui di terreno scavato.

Lo spettro del campione B (Fig. 13) è simile, ma con una diversa intensità dei picchi. In entrambi i profili si notano segni caratteristici di silicati e carbonati, ma con una diversa intensità. In particolare, il picco a 1028 cm^{-1} è molto più intenso e si notano anche picchi a 3445 cm^{-1} e 3335 cm^{-1} , caratteristici di idrossidi, in particolare di idrossido di rame. Inoltre, si notano picchi a 610 cm^{-1} , che possono essere attribuiti a Cu-O . I due picchi a 1028 cm^{-1} e 850 cm^{-1} sono caratteristici di carbonati, in particolare di idrossido di rame. Inoltre, si notano picchi a 1028 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , che possono essere attribuiti a carbonati, in particolare di idrossido di rame.

and hydroxides of iron formed the thick shell of corrosion products that surrounds the object. The high percentage of calcium seems to be an anomaly, probably due to substantial carbonate deposits.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Special attention was reserved to find 6000/sez in order to establish the nature of the stable patinas observed on the copper alloy artefacts. As previously mentioned, this is a Venetian '12 bagattini' coin, made from silver-copper alloy, minted in 1631 during the brief period of Doge Nicolò Contarini. Upon autoscopic exam, the find appeared to be in fairly good condition, intact and both the inscriptions and the figuration readable. The coin was found amongst the bricks of the wall that bordered the 6000 section, which seems to have ensured a better preservation of the piece compared to the artefacts found in the soil. Once free from the superficial dirt deposits, the coin appeared to be coated with a thin greyish patina, from which dark green globular incrustations similar to malachite flaked off (Fig. 11) as well as reddish coloured alteration zones.

Samples of the grey patina (sample A), the green incrustations (B) and the reddish products (C) were analyzed by using FTIR (in KBr pellet) in order to identify the degradation products.

The spectrum relative to sample A (Fig. 12) shows the characteristic signs of silicates (the intense peak at 1028 cm^{-1}), the broad band at 472 cm^{-1} and carbonates (peaks at 1448 cm^{-1} and 876 cm^{-1}). The spectrum shows correspondences with illite (a clayey mineral) and calcite spectra. Based on these results and in comparison with the recorded spectra of sediment samples from area 1000, the sample A turned out to be composed of excavated soil residues.

ta al reperto 6000/sez. Si tratta, come già riportato, di un soldo veneziano da 12 bagattini, in lega rame-argento, coniato nel 1631 durante il breve dogado di Nicolò Conarini. All'esame autoscopico il reperto è apparso in ottimo stato di conservazione, appariva integro e in gran parte leggibile, sia per quanto riguardava la legenda che la figurazione. La moneta era stata rinvenuta tra i mattoni del muro che delimitava la sezione del saggio 6000, circostanza che sembra aver garantito una migliore conservazione del pezzo, rispetto ai manufatti rinvenuti nel terreno. Liberata dai depositi di sporco superficiale, la moneta appariva ricoperta da scaglia di una sottile patina grigiastro dalla quale affioravano incrostazioni di colore verde scuro e forma globulare (simili a malachite) (Figura 11) o tre a zone di alterazione di colore rossiccio. Campioni della patina grigia (campione A), delle incrostazioni verdi (2) e dei prodotti rossastri (C), sono stati analizzati con FTIR (in pastiglia di KBr) allo scopo di identificare i prodotti di degrado presenti.

Lo spettro relativo al campione A (Fig. 12) presenta i segnali caratteristici dei silicati (il picco intenso a 1028 cm^{-1} e la banda attorno a 472 cm^{-1}), dei carbonati (picchi a 1448 cm^{-1} e 876 cm^{-1}). Lo spettro mostra un'ottima corrispondenza con quello dell'illite (un minerale argilloso) e della calcite. In base a questi risultati e dal confronto con gli spettri registrati sui campioni di scavo dell'area 1000, il materiale risulta composto da residui del terreno di scavo.

Gli spettri dei campioni B e C (Fig. 13) sono simili ma con intensità dei picchi diverse. In entrambi i profili spettrali si riscontrano i segnali relativi a silicati e carbonati, tuttavia per il campione B tali picchi sono nettamente più marcati indicando una presenza più significativa in particolare del carbonato. Gli spettri sono inoltre caratterizzati da una coppia di picchi a 3745 cm^{-1} e 3335

Čeprav ni mogoče zgotovo opredeliti sestavine vzorcev B in C, so v njih verjetno prisotne kloridne spojine, pa čeprav v majhni meri, ki lahko ogrozijo ohranitev izdelka.

5.5.4.2 Diagnostični zaključki in napotki za restavriranje

Opravljene raziskave so prispevale k opredelitvi stanja ohranitve izdelkov in lahko pripomorejo k izbiri nadaljnjih posegov. Treba je odstraniti debelo skorje prsti in železovih hidroksidov, ki prekrivajo železne izdelke, ki bi tako postali čitljiv, stabilizirati pa bi se tudi korozijski produkti na stičišču med kovino in alteracijskimi produkti. Na bromastih delih se zdi priporočljivo delno odstraniti in stabilizirati modrozeleno tvorbo; te se sicer ob avtomatičnem pregledu zdijo v glavnem stabilne, vendar analiza ne izključuje prisotnost kloridov. V primeru svinčenih izdelkov je treba preveriti možnost čiščenja karbonatnih patin in pri tem paziti na krhkost površine.

5.5.5 Testiranje restavriranja

Izbrali smo sklop osmih najčb (Sl. 14) štiri izmed katerih iz železa in štiri iz bakrene zlitine, ki so bili predmet posegov za restavriranje in ohranjanje. Ob koncu obdelave smo na sedmih izmed osmih izdelkov izvedli test obremenitve, da bi preverili in med seboj primerjali učinkovitost različnih posegov.

5.5.5.1 Ohranitveni ukrepi

Pri restavriranju izdelkov smo se oprli na vodi in na nekatere postopke, ki so v splošni rabi na področju konserviranja arheoloških kovin (MARAZELLI 1995). Izpira postopka, ki naj bi ga bi deležen vsak izdelek, je

The spectra of samples B and C (Fig. 13) are similar but with different peak intensities. In both the spectral profiles, absorptions relative to silicates and carbonates were found; and these absorptions peaks were higher in sample B, indicating a probably higher presence of carbonates. The spectra are also characterised by the typical absorptions of hydroxides couple 3445 cm^{-1} and 3335 cm^{-1} and by a well defined signal around 610 cm^{-1} due to the Cu-O bond. These two characteristics, along with the jagged profile between 1000 cm^{-1} and 850 cm^{-1} , are characteristics of the copper hydroxychlorides spectra such as Atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) and Paratacamite.

The components of samples B and C cannot be identified with certainty but the limited presence of chlorinated compounds, which are potentially damaging for the find, is probably.

5.5.4.2 Diagnostic conclusions and guidelines for restoration

The investigations have supplied useful indications about the conservation state of the artefacts and can guide the subsequent work phases. It is necessary to remove the thick incrustations of soil and iron hydroxides that coat the ferrous materials in order to reduce the corrosion processes, that occur in the interface between metal and a teration products, and give back legibility to the artefact. The analyses have not totally excluded the presence of chlorides, therefore reducing and stabilising the blue/green incrustations, although stable by autoptic examination, is required. Regarding the lead finds, cleaning of the carbonate patinas should be tested with careful attention with particular attention to the surface fragility.

cm⁻¹, tipici degli idrossidi, e da un segnale ben definito attorno a 610 cm⁻¹, attribuito al legame Cu-O. Queste due caratteristiche, insieme al profilo frastagliato tra 1000 cm⁻¹ e 850 cm⁻¹, sono caratteristici degli spettri degli idrossidocloruri di rame quali l'Atacamite (Cu₂(OH)₂Cl) e la Paratacamite.

Nonostante dunque non sia possibile identificare con certezza i componenti dei campioni B e C, sembra probabile la presenza, seppur limitata, di composti clorurati, potenzialmente dannosi per il reperto.

5.5.4.2 Conclusioni diagnostiche e orientamenti per il restauro

Le indagini svolte hanno fornito dunque indicazioni utili alla conoscenza dello stato di conservazione dei manufatti e possono indirizzare le successive fasi di intervento. Appare necessario procedere all'eliminazione delle spesse incrostazioni di terrene e idrossidi di ferro che ricoprono i materiali ferrosi, allo scopo di recuperare la leggibilità e procedere alla stabilizzazione dei processi di corrosione che avvengono all'interfaccia metallo/prodotti di alterazione. Sul bronzi sembra opportuno l'alleggerimento e la stabilizzazione delle incrostazioni blu/verdi poiché, nonostante esse appaiano generalmente stabili all'esame autoptico, le analisi non hanno tuttavia escluso la presenza di cloruri. Per i reperti in piombo andrebbe valutata una pulizia delle patine carbonatiche con particolare attenzione all'irraggiamento della superficie.

5.5.5 Testare il restauro

Un gruppo di otto reperti (Fig. 14), quattro in ferro e quattro in lega di rame, è stato scelto per essere sottoposto a interventi di conservazione e di restauro. Al ter-

temelja na vrsti izdelka in na stopnji degradacijskega procesa, opisana pa je v Sl. 14.

Za čiščenje smo za obe kategoriji izdelkov izbrali kombinacijo mehanskih in kemijskih metod, s katero bi posložno in na nadzorovan način odstranili površinske skorje. Mehansko čiščenje, opravljeno predvsem s kirurškim nožem, se je torej vrstilo s pranjem in impregniranjem z različnimi sredstvi.

Glede na posamezni primer smo izdelke iz bakrene zlitine smo za lažjo odstranitev usedlin oprali v vodni raztopini Seignertove soli s 3% koncentracijo, ali amonijevega tartrata s 1% koncentracijo, ali Tween20 s 2% koncentracijo. Seignertov sol in amonijev tartrat delujeta kot kompleksanta na katione (predvsem na ione Ca²⁺) in mehčata površinske skorje (predvsem karbonatne), Tween20 pa je neionska površinsko aktivna snov, ki odstranjuje prašno patino.

V primeru železnih izdelkov pa smo uporabili 3% raztopino trinazijskega EDTA trisodico kot kelačno sredstvo za skorje in olje za mehčanje rje.

Bronaste izdelke smo stabilizirali z obdelavo z natrijevim seskvikarbonatom (5% raztopina) in benzutriazolom (3% alkoholna raztopina). Natrijev seskvikarbonat prečlva in odstranjuje kloridne produkte, medtem ko benzutriazol (BTA) preprečuje korozijo in ob stiku z bakrom (ki je prisoten v zlitini in patinah) tvori netopne komplekse in preprečuje načelnje reakcije. (WA'KINSON 2010)

Za železo smo se odločili za postopek za stabilizacijo rje (s sredstvom Owatrol Oi) in za zaustavitev postopkov korozije železa s ranično kislino, ki ob stiku s kovinskim substratom tvori netopne komplekse, ki ščitijo pred nadaljnjim delovanjem zunanjih dejavnikov. (WA'KINSON 2010)

Pri zaščitnem posegubronastih predmetih smo s

5.5.5 Testing the restoration

A group of 8 finds (Fig. 14), four iron and four copper alloy, was chosen to be subjected to conservation and restoration processes. At the end of the treatment, seven out of eight finds have been submitted to stress test to verify and compare the effectiveness of the different types of operation.

5.5.5.1 The conservative operation

The restoration of the pieces followed the guidelines and some of the procedures commonly adopted in the field of archaeological metal conservation (MARRAS 1995). The choice of the treatment to be performed on each artefact depended on the type of degradation processes and is described in Fig. 14.

In order to carry out a gradual and controlled removal of surface incrustations, we chose a cleaning procedure for both classes of finds that was a combination of chemical and mechanical methods. Mechanical cleaning, mainly performed with a scalpel, was alternated with washing and soaking with different products.

Depending on each case, the washing baths used to facilitate removal of deposits from the copper alloy artefacts were aqueous solutions made up of potassium sodium tartrate at 3%, ammonium tartrate at 1%, and Tween20 at 2%. Potassium sodium tartrate and ammonium tartrate soften the surface incrustations (especially carbonate incrustation) acting as complexants (especially on Ca²⁺ ions), whereas Tween20 is a non-ionic surfactant effective on the powdery patina.

Trisodium EDTA at 3% as a chelator for dissolving the incrustations, and dissolving oil to soften the rust on ferrous artefacts were used.

nire del trattamento, sette degli otto reperti sono stati sottoposti a un test di stress per verificare e confrontare l'efficacia delle differenti tipologie d'intervento.

5.5.5.1 L'intervento conservativo

Il restauro dei pezzi ha seguito le linee guida e alcuni dei procedimenti comunemente adottati nel campo della conservazione dei metalli archeologici (MARABELLI, 1995). La scelta del trattamento da operare su ciascun manufatto è stata indirizzata dalle tipologie e dalla gravità dei processi di degrado riscontrati ed è descritta nella Fig. 4.

Riguardo alla pulitura, per entrambe le classi di reperti si è scelto di procedere con una combinazione di metodi chimici e meccanici al fine di effettuare una rimozione graduale e controllata delle incrostazioni superficiali. La pulitura meccanica, eseguita prevalentemente a bisturi, è stata dunque alternata a lavaggi e impregnazioni con differenti prodotti.

Per i manufatti in lega di rame, i bagni di lavaggio utilizzati per facilitare l'eliminazione dei depositi sono stati, a seconda dei casi, soluzioni acquose di sali di Seignette al 3%, di tartrato d'ammonio al 1%, di Tween20 al 2%. I Sali di Seignette e il tartrato d'ammonio, grazie al loro potere complessante sui cationi (in particolare sugli ioni Ca^{2+}), agiscono sulle incrostazioni superficiali ammorbidendole (in particolare quelle carbonatiche), mentre il Tween20 è un tensioattivo non ionico efficace sulla patina polverulenta.

Per i manufatti in ferro invece si è utilizzato EDTA tri-sodico al 3% come chelante per le incrostazioni e olio disincretante per ammorbidire la ruggine.

La stabilizzazione dei pezzi in bronzo è avvenuta tramite trattamento con sesquicarbonato di sodio (soluzione al 5%) e benzotriazolo (soluzione alcolica al 3%). Il sesquicarbonato di sodio converte e elimina i prodotti clo-

ropiçhem nanesli sredstvo Incralac (10% raztopina v bellem špiritu). Površino smo nato premazali z namazom Soter 501/OC. Incralac je polimerni proizvod, namenjen konserviranju bronze. Njegovi sestavini sta Paraloid B44 (kopolimer etilmetakrilat/butilakrilat) in Benzotriazol: prvi štiti kovinsko površino pred zunanjim okoljem, drugi pa preprečuje korozijo. (WATKINSON 1995)

Železo pa smo zaščitili s mešanico kristalnih voskov in organskih polimerov, ki ščitijo izdelke pred vlago.

5.5.5.2 Test v klimatski komori

Na koncu restavratorskega postopka smo želeli preveriti učinkovitost opravljenih posegov glede odstranjevanja nevarnih produktov in zaščite pred dodatno korozijo, ki jo povzročajo zunanji okoljski dejavniki.

Restavrirane predmete smo torej 30 dni pustili v klimatski komori pri 95% relativne vlage. Za primerjavo smo isti test opravili na sklopu nerestavriranih predmetov, najdenih na istih stratigrafskih enotah kot tisti, na katerih smo opravili konservativne posege.

Ocenjevanje rezultatov je potekalo na osnovi makroskopskega in mikroskopskega opazovanja predmetov in analize njihove površine s FTIR in ATR.

V primeru predmetov iz bakrenih zlitin vizuelna primerjava pred testom in po njem ni pokazala vidnih sprememb.

Mikroskopska analiza potrjuje mikroskopsko opazovanje, čeprav je opaznih nekaj minimalnih sprememb.

Preučevanje kovanca št. 1004/20, na katerem sta bila vidna pojava cvetenja in alveolizacije zaradi K_2O (t. i. »rak bronze«) je navidezno dokazal, da sta bila čiščenje in stabilizacija učinkovita: kljub visoki stopnji vlage ni bilo vidno nikakršno reaktiviranje teh degradacijskih postopkov.

The stabilisation of the bronze pieces was achieved through treatment with sodium sesquicarbonate (solution at 5%) and benzotriazole (alcohol solution at 3%). The sodium sesquicarbonate converts and removes chlorinated products, while the benzotriazole (BTA) acts as a corrosion inhibitor by forming insoluble complexes with the copper present in the alloy and the patinas, preventing further reactions (WATKINSON 2010).

Owaxol Oil to stabilise rust and tannic acid (which forms insoluble complexes with the metal substrate) to inhibit the iron corrosion processes were chosen as treatments on iron finds with the aim of preserving from further alterations caused by external agents (WATKINSON 2010).

The protective treatment for the bronzes was carried out by Incralac brushing (with 10% white spirit) and by superficial waxing with Soter 501/OC surface wax. Incralac is a polymeric product formulated for the preservation of bronze, composed by Paraloid B44 (copolymer of ethyl methacrylate/butyl acrylate) and Benzotriazole, respectively aim to shield the metal surfaces from the external environment and to inhibit corrosion (MARABELLI, 1995).

On the iron pieces, the protective layer was formed by applying only Soter 201/E3 wax, a mixture of crystalline waxes and organic polymers, to isolate the artefacts from moisture.

5.5.5.2 Testing in the climatic chamber

At the end of the restoration process, the finds were tested to evaluate the efficiency of the treatments in terms of their ability to remove hazardous products and the protection from further corrosion processes caused by the external environment.

rurali mentre il benzotriazolo (BTA) agisce da inibitore di corrosione formando complessi insolubili con il rame (presente in lega e nelle patine) sottraendolo a ulteriori reazioni (WATKINSON 2010).

Per il ferro invece si è scelto un trattamento di stabilizzazione della ruggine con Owatrol Oil e di inibizione dei processi di corrosione del ferro utilizzando acido tannico, che forma con il substrato metallico dei complessi insolubili, preservandolo da ulteriori azioni da parte degli agenti esterni (WATKINSON 2010).

Il trattamento protettivo sui bronzi è stato effettuato mediante stesura a pennello di Inralac (a 10% in white spirit) seguita da una ceratura superficiale con cera Soter 507/OC. L'Inralac è un prodotto polimerico formulato per la conservazione del bronzo i cui componenti, il Paraloid B44 (copolimero etilmetacrilato/butilacrilato) e il Benzotriazolo, mirano rispettivamente a schermare la superficie metallica dall'ambiente esterno e inibire la corrosione (MARABELLI, 1995).

Sui ferri invece lo strato protettivo consiste nella stesura della sola cera Soter 201/FE, una miscela di cere cristalline e polimeri organici, applicata allo scopo di isolare il manufatto dall'umidità.

5.5.5.2 Il test in camera climatica

Alla termine del restauro, si è voluto testare l'efficacia dei trattamenti eseguiti in termini di capacità di eliminazione dei prodotti pericolosi e di protezione da ulteriori processi di corrosione dovuti all'ambiente esterno.

I manufatti restaurati sono stati dunque posti per 30 giorni in camera climatica a 95% di umidità relativa. Un set di reperti non restaurati, provenienti dalle stesse unità stratigrafiche di quelli sottoposti a trattamento conservativo, è stato oggetto del medesimo test per ottenere una base di confronto.

Mikroskopski pregled je pokazal, da so se na predmetu pojavile majhne črne pike. Te se pogosto pojavljajo na bronastih izdelkih, obdelanih s seskvikarbonatom. Verjetno gre za neželeno spremembo kuprita (Cu_2O) v tenorit (CuO) zaradi oksidacije. (POLLARD 1980) (Sl. 15) Pri železnih predmetih je bila reakcija kompleksnejša. Na predmetih 1003/13 (žebelj) in 1150/4 (rožilo) na vidno ni bilo korozijskih pojavov, a površina obeh je bila prekrita z gostimi belkastimi vlakni. Mikroskopska analiza je potrdila domnevo, da gre za bujno rast gliv.

Čprav so mikrokristalni voski, ki se uporabljajo v restavracijah, v glavnem odobreni na biooški razkroj, se v prisotnosti visoke stopnje vlage in visoke temperature lahko pripeti, da mikrobiološke agregacije bakterij in gliv (med njimi vrste, ki spadajo v rod *Aspergillus*) lahko presnavljajo in razkrojijo ogljikovodikove verige teh proizvodov. To je bilo dokazano bodisi pri laboratorijskih simulacijah kot v dejanskih primerih arheoloških zbirk. (ZAITSEVA 2005)

Na najdbah št. 1005/2 (ključ) in 1005/1 (obtežilni žebelj) pa so bili vidni obsežni korozijski pojavi. Površino predmetov so prekrivale globulazne tvorbe v obliki mehurčkov zumeno oranžne tekočine ter obloge okrogle oblike; te obloge so male volle lupine različnega premera (do 2-3 mm), njihova barva pa rihla od oranžne do rjave. (Sl. 16)

Ta degradacijski pojav, znan pod imenom weeping, je značilen za arheološke železne predmete in je posledica učinkovanja železovih kloridov. Razne raziskave so dokazale, da tekoče kapljice vsebujejo visoke koncentracije Fe^{2+} in Cl^- , imajo kisel pH in so posledica delikvescenca kloridov $\text{Fe}(\text{I})$ in $\text{Fe}(\text{II})$. Trdne lupine pa nastajajo zaradi precipitacije FeOOH ob stiku med kapljo in zrakom zaradi oksidacije in hidrolize Fe^{2+} , ki je prisoten v samih kapljah. (SELWYN 1999)

Both the restored artefacts and a set of non-restored pieces from the same stratigraphic unit were placed in a climatic chamber at 95% relative humidity for 30 days to create a basis for comparison.

The results were evaluated basing on the macroscopic and microscopic exam of the pieces and the surface analyses of the artefacts by FTIR in ATR.

The visual comparison before and after the test did not show any significant changes in the copper alloy artefacts.

The investigation under microscope confirmed what was observed macroscopically with some minor changes. The examination of find 1004/20 (coin), on which efflorescences and pitting caused by chlorides (the so called 'bronze cancer') were found, confirmed that clearing and stabilisation were effective. Despite the high humidity, there were no discernible signs that these degradation processes have been reactivated.

The microscope images showed small black spots on the finds. This phenomenon has often been found on bronzes subjected to treatment with sesquicarbonate and may be due to the unwanted oxidation reaction of cuprite (Cu_2O) with tenorite (CuO) (POLLARD 1980) (Fig. 15).

The iron finds showed a more complex behaviour.

In the samples 1003/13 (nail) and 1150/4 (blade) no traces of corrosion of both artefacts were present, but dense whitish filaments on the surface were visible. Microscope observation confirmed that the whitish filaments depended on widespread fungal growth.

Although in the restoration field crystalline waxes are generally considered stable to biodeterioration, bacteria and fungi (including species belonging to the *Aspergillus* genus) have proved to be able to metabolize and

La valutazione dei risultati è stata effettuata sulla base dell'esame macroscopico e microscopico dei pezzi e dell'analisi della superficie dei manufatti con FTIR in ATR.

Il confronto visivo prima e dopo il test non sembra evidenziare cambiamenti apprezzabili nei manufatti in lega di rame.

L'indagine al microscopio conferma in linea generale quanto osservato macroscopicamente, sono però riscontrabili alcune minime modificazioni.

L'esame del reperto 1004/20 (moneta), sul quale erano state riscontrate efflorescenze e alveolizzazioni causate da cloruri (il cosiddetto "cancro del bronzo"), sembra confermare che la pulitura e la stabilizzazione siano state efficaci: nonostante l'alto tasso di umidità non sono riscontrabili segni di riattivazione di tali processi di degrado.

Le immagini al microscopio evidenziano la comparsa sul reperto di piccoli spot di colore nero (Fig. 15). Questo fenomeno è stato frequentemente rilevato in bronzi sottoposti a trattamento con sesquicarbonato e pare essere dovuto alla reazione indesiderata di ossidazione della cuprite (Cu_2O) in tenorite (CuO) (POLLARD 1980).

I reperti in ferro hanno mostrato un comportamento più complesso.

I campioni 1003/13 (chiodo) e 1050/4 (lama) non sembrano presentare tracce di fenomeni corrosivi, tuttavia la superficie di entrambi i manufatti era ricoperta da fitti filamenti biancastri. L'osservazione al microscopio ha confermato l'ipotesi che si trattasse di una diffusa crescita fungina. Nonostante nel settore del restauro le cere microcristalline siano generalmente considerate stabili al biodeterioramento, in condizioni di alte umidità e temperature, consorzi microbologici di batteri e funghi (tra cui specie appartenenti al genere *Aspergillus*)

Na površini se pojavljajo tudi mali madeži prašnega materiala živooranžne barve. Morda gre za Akaganéit, železov hidroksid ($\beta\text{-FeCOH}$), ki nastaja v poizkopskih fazah kot posledica korozivnih procesov na železnih predmetih z visoko koncentracijo klorida. (SELWIN 1999)

Pojava te vrste degradacije menda ne gre pripisati neučinkovitemu restavratorskemu posegu (ki je bil za oba predmeta različen), temveč njunemu začetnemu stanju ohranitve, odvisnemu od okolja, kjer sta predmeta ležala. Hipotezo potrjuje dejstvo, da edina črna predmeta iz primerjalnega sklopa, na katerih se je pojavil weeping, izvirata iz enote 1005.

5.5.5.3 Analiza FTIR in ATR na zaščitah

Kemijsko stabilnost zaščitne plasti smo ocenili s to analitično metodo, ki na neinvaziven in nedestruktiven način zaznava infrardeči spekter površine vzorca. Predmet št. 1004 smo analizirali pred in po testu v klimatski komori, da bi preverili morebitne spremembe v kemijski sestavi zaščitne plasti, na kateri pri vizuelni analizi ni bilo videti nobene spremembe.

Spekter (Sl. 17), zabeležen pred obdelavo, se ujema s spektri, opisanimi v bibliografskih virih za sredstvo In-cralac in mikrokristalne voske. (BROSTOFF 2005; DER RICK 1999)

Značilnosti, ki jih je mogoče pripisati akrilnemu polimeru, so: 2955 cm^{-1} (stretching vezi C-H), pri 1722 cm^{-1} (stretching estrove vezi C-O), razpon obeh intervalov 1300 cm^{-1} in 1500 cm^{-1} (bending vezi C-H), razpon intervala od 1100 cm^{-1} in 1300 cm^{-1} (stretching vezi C-O). Za mikrokristalne voske pa sta značilna dva viška vrednosti pri 2920 cm^{-1} in 2850 cm^{-1} (zaradi vibracij pri raztezanju metilnih/metilenskih erov).

Spekter, posnet po testu v klimatski komori, izkazuje nekaj manjših sprememb. Opazna je razširitev razpona

degrade the hydrocarbon chains of these products under high humidity and temperature conditions. This has been demonstrated both in laboratory simulations and in real cases of archaeological collections (ZAITSEVA 2005).

Finds 1005/2 (keys) and 1005/1 ('weighting' nail) were affected by widespread corrosion (Fig. 16). The surfaces of the artefacts were covered by orangey yellow liquid bubble or spherical incrustations (up to 2-3 mm), characterised by colouring ranging from orange to brown. This type of corrosion, called weeping, is characteristic of ferrous materials of archaeological origin and is due to the action of the iron chlorides. According to literature, the liquid drops contain high concentrations of Fe^{2+} and Cl^{-} , have acid pH and are the result of the deliquescence of Fe(II) and Fe(III) chlorides. However, the solid shells are due to iron oxide hydroxide precipitation at the interface between the drop and the air, following the oxidation and hydrolysis of Fe^{2+} present in these drops (SELWIN 1999). The surface has small flecks of a bright orange powdery material. It could be Akaganéite, an iron oxide hydroxide ($\beta\text{-FeCOH}$) that forms after corrosion processes in the post-excavation phases that have a high concentration of chlorides (SELWIN 1999).

This kind of corrosion does not depend on the efficiency of the restoration treatment – which is different for the two artefacts – but depends on their various states of initial conservation due to the environment where they were found. The hypothesis is supported by the fact that the only finds of the comparison set where the weeping iron was verified came from unit 1005.

5.5.5.3 FTIR in ATR analysis on protective layers

The chemical stability of the protective layer was studied by using the analytical technique that recorded the

si sono dimostrati in grado di metabolizzare e degradare le catene idrocarbureche di questi prodotti. Ciò è stato dimostrato sia in simulazioni di laboratorio sia in casi reali di collezioni archeologiche (ZAITSEVA 2005).

I reperti 1005/2 (chiave) e 1005/1 (chiodo "ca peso") sono stati invece interessati da diffusi fenomeni corrosivi (Fig. 16). La superficie dei manufatti era coperta da conformazioni globulari sotto forma sia di bolle di liquido giallo arancio sia di incrostazioni di forma sferica; queste ultime sono piccoli gusci cavi di diametro variabile (fino a 2-3 mm), caratterizzati da colorazioni che vanno dall'arancio al bruno. Questa tipologia di degrado, denominata weeping, è caratteristica dei materiali ferrosi di provenienza archeologica e viene impurata all'azione dei cloruri di ferro. Secondo numerose ricerche, le gocce liquide contengono alti concentrazioni di Fe^{2+} e Cl^{-} , inumido di acido e sono il risultato della deliquescenza di cloruri di $Fe(II)$ e $Fe(III)$. I gusci solidi invece si formano a causa della precipitazione di $FeOOH$ all'interfaccia tra la goccia e l'aria, a seguito dell'ossidazione e idrolisi del Fe^{2+} presente nelle gocce stesse (SELWIN 1999).

La superficie presenta inoltre minute chiazze di materiale polverulento arancione acceso. Potrebbe forse trattarsi di Akaganéite, un idrossido di ferro (β $FeOOH$) che si forma a seguito di processi corrosivi nelle fasi post scavo su ferri che presentano un'alta concentrazione di cloruri (SELWIN 1999).

L'insorgenza di questa tipologia di degrado non sembrerebbe provocata da una minore efficacia del trattamento di restauro, differente per i due manufatti, ma dal loro diverso stato di conservazione iniziale, dovuto all'ambiente di giacitura. L'ipotesi è avvalorata dal fatto che gli unici reperti del set di confronto su cui si è verificato il weeping provengono dall'unità 1005.

mei 3100 cm^{-1} in 3600 cm^{-1} , kar gre verjetno pripisati vodi, ki jo je zaščitna plast vsrkala. Viden je tudi porast obeh vrhunskih vrednosti na 1576 cm^{-1} in 1543 cm^{-1} , kar je verjetno odvisno od alteracije zaščitne plasti, sestavljene iz voskov. Seveda je treba še pojasniti dolgoročni vpliv teh degradacijskih procesov glede na učinkovitost zaščitnih ukrepov.

5.5.6 Zaključki

Konservativni posegi, ki smo jih izvedli, so na splošno učinkoviti tudi v prisotnosti visoke stopnje vlage v okolju (Sl. 18).

Obdelava bronastih kosov je dosegla pozitivne rezultate: najdbe so spet postale čitljive, korozija pa se je zaustavila. Vsekakor pa je pri pranju z natrijevim seskvikarbonatom treba paziti na koncentracijo snovi in/ali čas nanosa, da bi preprečili morebitni nastanek tenozita.

Na železu smo prav tako dosegli spodbudne rezultate, predvsem ob uroštevaniu drastičnih razmer, v katerih so izdelki prišlo do nas, in krhkosci kovinskih materialov. Vsekakor pa je bilo jasno zazvidno, da v prisotnosti kloridov sami zaščitni in preprečevalni ukrepi ne morejo dolgoročno preprečiti degradacije, in da je torej potreben poseg za odstranitev soli.

Nanos zaščitnih plastí je bil učinkovit, vendar se je pokazala možnost mikrobiološke degradacije teh materialov v primeru visoke stopnje vlage, ki je seveda redka v klimatiziranih muzejskih prostorih, a ni izključena v čepojih in drugih shranjevalnih prostorih.

IR spectrum relative to the surfaces of the sample in a non-destructive and non-invasive way. The analysis were carried out on find 1004 before and after the climatic chamber test, to verify any modifications of chemical nature on the protective layer, which did not show signs of alterations by visual analysis.

The spectrum (Fig. 17) recorded before the treatment agrees with the spectra reported in literature for the Incealac product and the microcrystalline waxes (BROSTOFF 2003; DERRICK 1999).

The signs attributable to the acrylic polymer are at 2955 cm^{-1} (stretching of C-H bonds), at 1722 cm^{-1} (stretching of C=O bonds of the ester), the two bands between 1300 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} (bending of the C-H bonds), and the band between 1100 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} (stretching of the C-O bond). The pair of peaks at 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} is actually characteristic of microcrystalline waxes (due to the vibrations from the stretching of the methyl/methylene groups).

The spectrum related to the sample after the climatic chamber test showed small variations. Firstly, the expansion of the band 3100 cm^{-1} and 3600 cm^{-1} , probably due to the absorption of water by the protective layer, and an intensity increase of the peaks at 1576 cm^{-1} and 1543 cm^{-1} , related to alteration processes of the wax-based protective layer, were observed. The long-term impact of these degradation processes relative to the treatment effectiveness must be clarified.

5.5.6 Conclusions

Generally, the conservative operations carried out seem to be effective, even in conditions of high environmental humidity.

5.5.5.3 Analisi FTIR in ATR sui protettivi

La stabilità chimica dello strato di protettivo è stata valutata mediante questa tecnica analitica che è in grado di registrare lo spettro IR relativo alla superficie di un campione in modo non distruttivo e non invasivo. L'analisi dunque è stata svolta sul reperto 1004 prima e dopo il test in camera climatica per verificare eventuali modificazioni della natura chimica del protettivo, che all'analisi visiva non mostrava segni di alterazione.

Lo spettro (Fig. 17) registrato prima del trattamento si accorda molto bene con gli spettri riportati in bibliografia per il prodotto Inralac e le cere microcristalline (BROSTOFF 2003; DERRICK 1999). I segnali attribuibili al polimero acrilico sono a 2955 cm^{-1} (stretching dei legami C-H), a 1722 cm^{-1} (stretching del legame C=O dell'estere), le due bande tra 1300 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (bending dei legami C-H), la banda tra 1100 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} (stretching del legame C-O). Caratteristica delle cere microcristalline è invece la coppia di picchi a 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (dovuta alle vibrazioni di stretching dei gruppi metilici/metilenici).

Lo spettro registrato dopo il test in camera climatica mostra alcune lievi variazioni. Si osserva innanzitutto l'allargamento della banda tra 3100 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , probabilmente dovuto all'adsorbimento d'acqua da parte del protettivo. Si ravvisa inoltre l'aumento di intensità della coppia di picchi a 1576 cm^{-1} e 1543 cm^{-1} , probabilmente legati a processi di alterazione del protettivo a base di cere. Ovviamente resta da chiarire l'incidenza sul lungo termine di questi processi di degrado in relazione all'efficacia del trattamento.

The treatment of the bronze finds shows positive results: the finds were once again legible and corrosion was stopped. In order to avoid the formation of tenorite during washing procedure with sodium sesquicarbonate, some precautions must be taken with the product concentration and/or application time.

The results obtained with iron pieces also are positive considering the drastic conditions to which they were subjected and the intrinsic vulnerability of these materials. However, a further specific treatment to remove salts is needed in the presence of chlorides because protection and inhibition are insufficient to prevent degradation in the medium long term.

The protective layers applied have shown to be very effective and the possibility of a microbiological degradation of these materials was evidenced under high humidity conditions certainly not common to the museum environments, but they are not excluded in other preservation environments such as the deposits.

5.5.6 Conclusioni

In linea generale, gli interventi conservativi eseguiti sembrano essere efficaci, anche in condizioni di elevata umidità ambientale.

Il trattamento dei bronzi ha dato esiti positivi: i reperti hanno recuperato la loro leggibilità e i fenomeni corrosivi sono stati arrestati. Alcune precauzioni vanno però prestate durante il lavaggio con sesquicarbonato di sodio relativamente alla concentrazione del prodotto e/o al suo tempo di applicazione, allo scopo di evitare l'eventuale formazione di tenorite.

Anche i risultati ottenuti sul ferro appaiono positivi, specialmente in relazione alle condizioni drastiche a cui sono stati sottoposti i pezzi e all'intrinseca vulnerabilità di questa materia. È apparso però evidente che, in presenza di cloruri, gli strati di protezione e inibizione da soli non sono sufficienti a prevenire il degrado sul medio-lungo periodo, ma è necessario uno specifico trattamento di rimozione dei sali.

Gli strati protettivi applicati hanno dimostrato una buona efficacia, tuttavia è stata messa in luce la possibilità di un degrado microbiologico di questi materiali in condizioni di elevate umidità, situazioni certamente non frequenti negli ambienti museali climatizzati, ma non del tutto escluse in altri ambienti di conservazione quali ad esempio i depositi.

Materiale

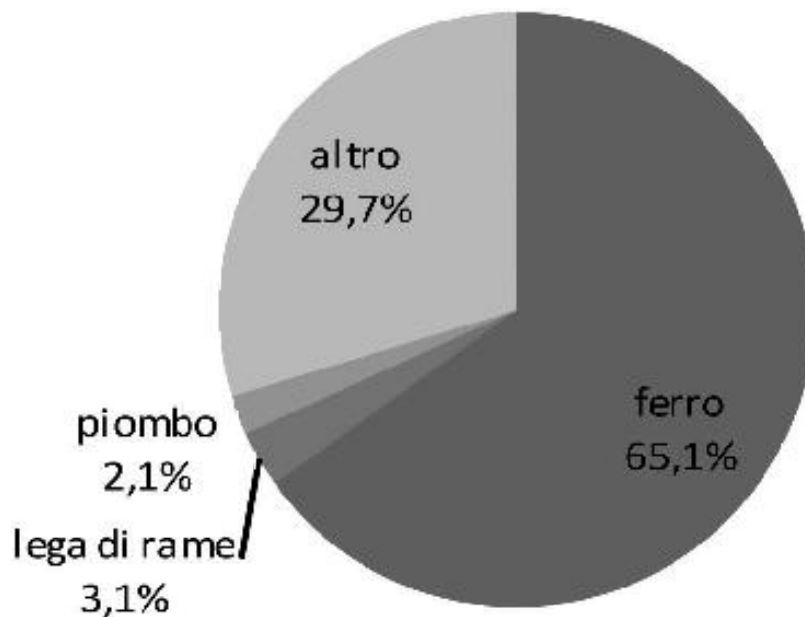


Fig. 1 - Percentuali relative alla classificazione dei reperti in base al materiale (C. Frigatti)

Macrocategorie reperti

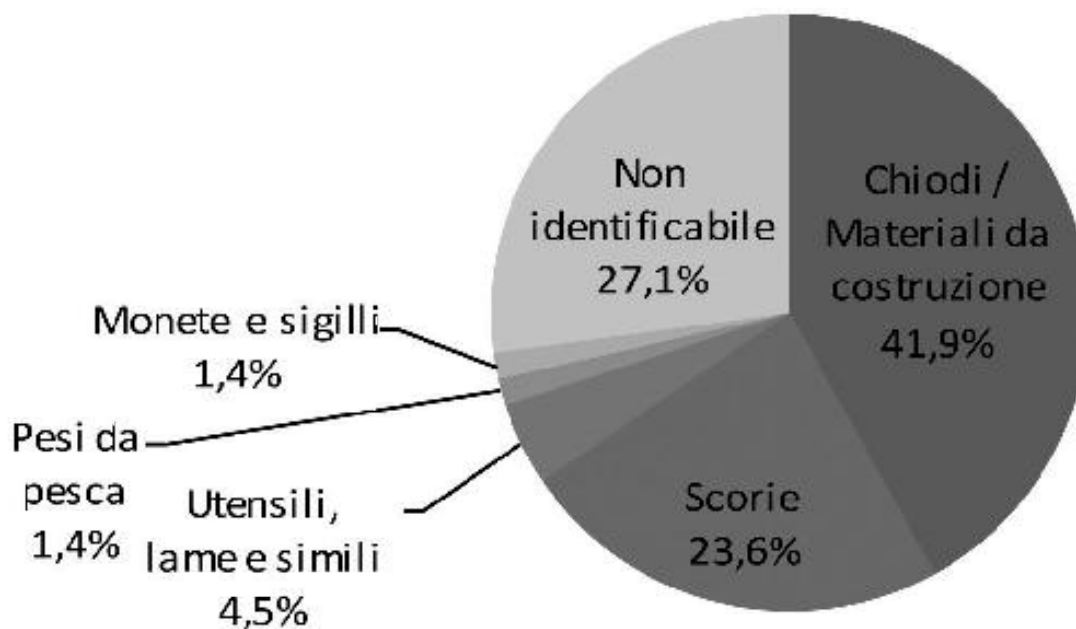


Fig. 2 - Percentuali relative alla classificazione dei reperti in base alle tipologie di manufatto (C. Frigatti)