Pasquino Pallecchi, Caterina Lupi

Osservazioni sulle decorazioni di colore nero su due frammenti di avorio e sui frammenti di doratura recuperati insieme all'avorio

Tra i numerosi reperti recuperati negli scavi del tumulo di Montefortini di Comeana vi sono alcuni frammenti di avorio con residui della decorazione cromatica ottenuta per riempimento delle incisioni con materiale di colore nero e numerosi frammenti di metallo a base di ferro o rame completamente mineralizzati su cui insistono evidenti frammenti di foglia d'oro; insieme a questi materiali vi sono anche tracce di lamina di argento e numerosi frammenti di lamine d'oro verosimilmente utilizzate per le dorature (*fig. 1)*. L'importanza di ottenere informazioni sulla natura e l'utilizzo di questi materiali ha reso opportuno sottoporli ad appropriate indagini analitiche: si tratta di analisi non distruttive ottenute direttamente sui diversi frammenti accuratamente selezionati da un'osservazione preliminare allo stereomicroscopio. I reperti scelti comprendono due frammenti di avorio che conservano ancora i riempimenti originali delle incisioni, tre frammenti decorati con l'applicazione di una sottile lamina metallica dorata e alcuni frammenti di foglia d'oro. È stata esaminata anche una lastrina di avorio che presenta una lamina d'oro ancorata alla superficie con l'obiettivo di ottenere indicazioni circa la possibilità che si tratti di residuo della doratura dell'avorio. La selezione dei campioni da analizzare è ottenuta attraverso indagini preliminari allo stereomicroscopio di un numero più elevato di reperti in modo che i campioni analizzati rappresentino l'insieme di quelli appartenenti ai rispettivi gruppi di materiali.

1. I reperti analizzati e le metodiche analitiche

Le modeste dimensioni dei due frammenti di avorio con le decorazioni nere hanno reso possibile il loro inserimento direttamente nella camera del SEM e quindi analizzare in diversi punti il colore nero e l'avorio senza necessità di prelievi di campioni anche in considerazione dell'esigua quantità di colore ad oggi ancora presente nelle incisioni. Più difficile è stata la selezione dei campioni di doratura: questi consistono in stratigrafie complesse sulla superficie delle quali troviamo la foglia d'oro, talvolta coperta dai prodotti di corrosione del metallo. Le indagini allo stereomicroscopio hanno permesso di osservare come i campioni con la foglia d'oro si suddividano in due gruppi principali distinguibili dalla diversa natura del materiale su cui insiste la doratura: un gruppo costituito da ossidi di ferro e l'altro da prodotti di corrosione del rame. I frammenti di lamina d'oro sono stati scelti tra quelli di medie dimensioni caratterizzate da una superficie lucida e una bruna in modo da evidenziarne le eventuali differenze (*tab.* 1).
Le analisi volte a identificare la natura del materiale utilizzato per le decorazioni nere così come le lamine d'oro sono state eseguite su frammenti inseriti direttamente nello strumento senza effettuare alcun prelievo. Dai restanti reperti sono stati scelti campioni massivi di pochi millimetri.
Le caratteristiche morfologiche e stratigrafiche sono state osservate con uno stereomicroscopio Nikon SMZ800 e un microscopio elettronico a scansione (SEM) modello FEI Quanta 200, mentre la composizione chimica elementale dei diversi materiali è stata determinata con uno spettrometro a dispersione di energia EDAX mod DX4, opportunamente collegato al SEM.

2. Risultati delle analisi

2.1 *Campioni di avorio con decorazioni nere*

Il materiale nero utilizzato come riempimento delle incisioni dei due campioni di avorio (*tab.* 1; cat. nn. 65-66) si presenta uniforme e caratterizzato dalla presenza di microgranuli scarsamente coesi, spesso la superficie è interessata da tracce di depositi terrosi riconducibili al terreno di giacitura non ancora completamente rimosso (*figg.* 2-3). La caratterizzazione composizionale di questo materiale ha visto come componente principale il carbonio (*fig.* 4) insieme a modeste concentrazioni di fosforo (P) e calcio (Ca). Di questi componenti il Ca e il P sono attribuibili all'avorio che costituisce il substrato del livello nero come è stato possibile osservare dall'analisi composizionale della superficie dell'avorio determinata nello stesso frammento.

Campione	Descrizione
A1	Materiale nero entro le incisioni in un frammento di avorio. Allo stereomicroscopio il materiale presenta colorazione uniforme, aspetto micro-granulare e scarsa coesione. Sulla superficie tracce di materiali terrosi pertinenti il terreno di giacitura.
A2	Placchetta con materiale nero entro le incisioni con le stesse caratteristiche del campione A1 (fig. 1)
D1	Foglia d'oro sopra un sottile livello compatto di colore grigio scuro su metallo a base di rame quasi completamente mineralizzato.
D2	Foglia d'oro sopra un sottile livello compatto di colore grigio scuro su ferro completamente ossidato.
D3	Foglia d'oro sopra un sottile livello compatto di colore grigio scuro su ferro completamente ossidato.
F1	Frammento di foglia d'oro
F2-Inv. 194488	Foglia d'oro con tracce di decorazione a rilievo con fori perimetrali. Il retro della lamina appare di colore bruno.
F3	Frammento di foglia d'oro con un lato di colore bruno.

Tab. 1 – Elenco dei campioni analizzati.

Fig. 1 – Alcuni frammenti di foglia d'oro recuperati durante lo scavo del tumulo di Montefortini conservati in appositi contenitori (foto archivio SABAP Firenze).

Fig. 2 – Campione A2: microfotografia allo stereomicroscopio del materiale presente nelle incisioni (cat. n. 65).

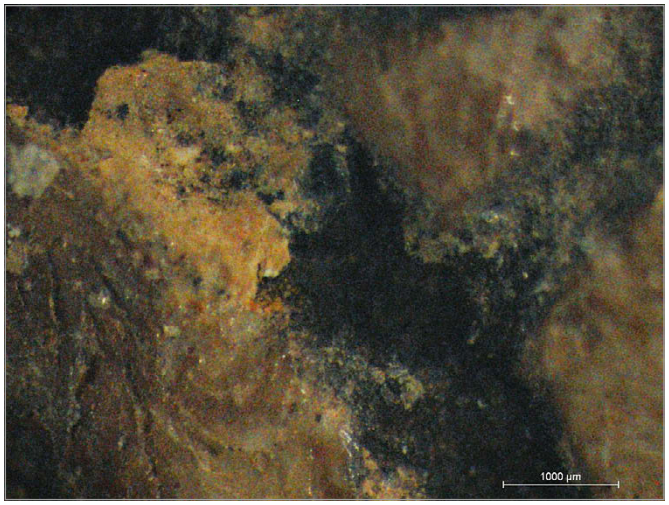

Fig. 3 – Campione A2: particolare del colore nero in parte ancora coperto dal terreno di giacitura.

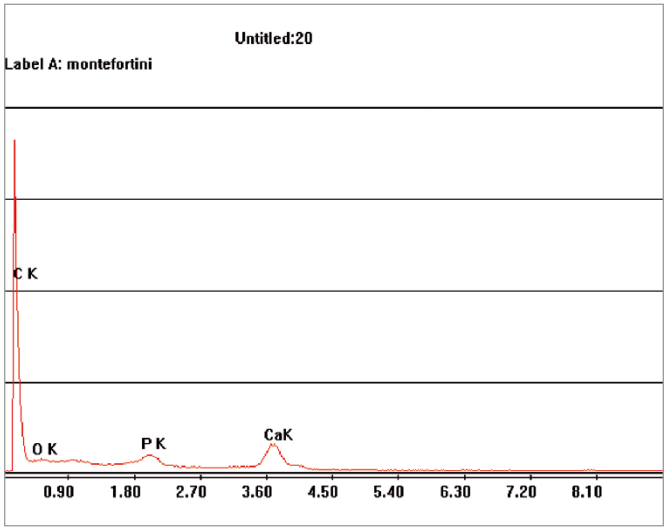

Fig. 4 – Spettro EDX relativo alla composizione chimica del materiale nero presente nelle incisioni del campione A1.

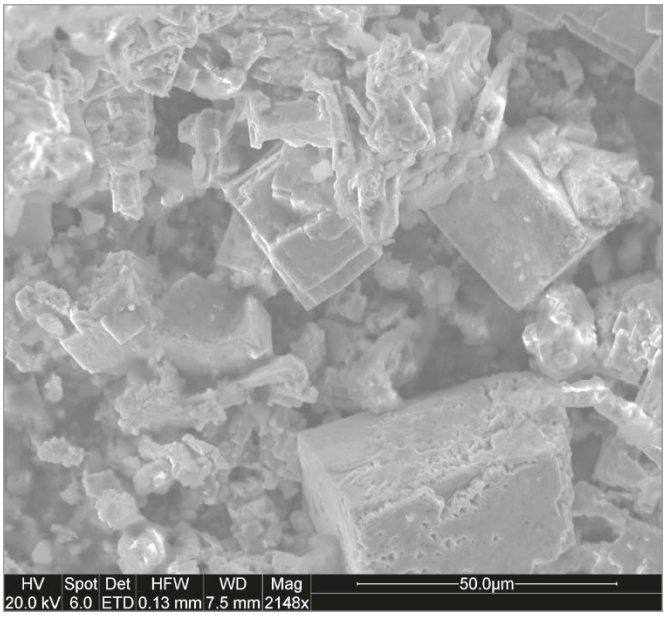

Fig. 5 – Campione D3: microfotografia delle cristallizzazioni di cloruro di argento.

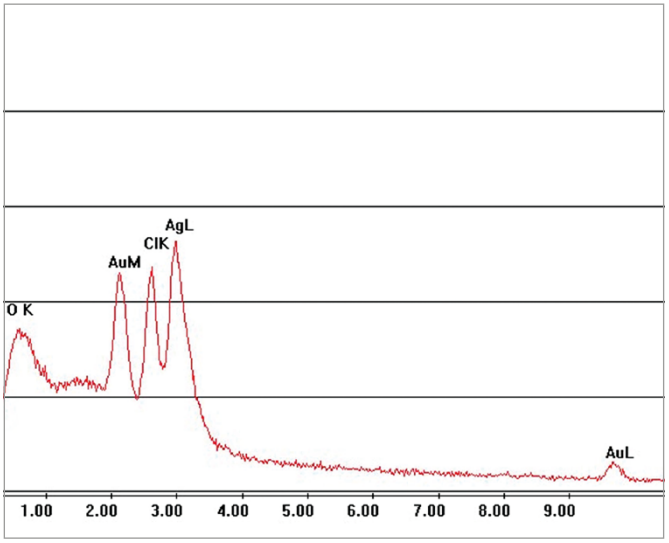

Fig. 6 – Campione D3: spettro EDX relativo alla composizione chimica della superficie della lamina di argento.

La presenza del carbonio, quale componente chimico principale del materiale nero presente nelle incisioni delle placchette di avorio, non è sufficiente a precisare la natura del materiale utilizzato ma permette di ricondurre questo colore nero a un composto di natura organica.

2.2 *Campioni con foglia d'oro (campioni D1, D2 e D3)*

Nei tre campioni esaminati l'osservazione allo stereomicroscopio ha messo in evidenza una successione di tre strati distinti: quello della foglia d'oro, lo strato su cui questa

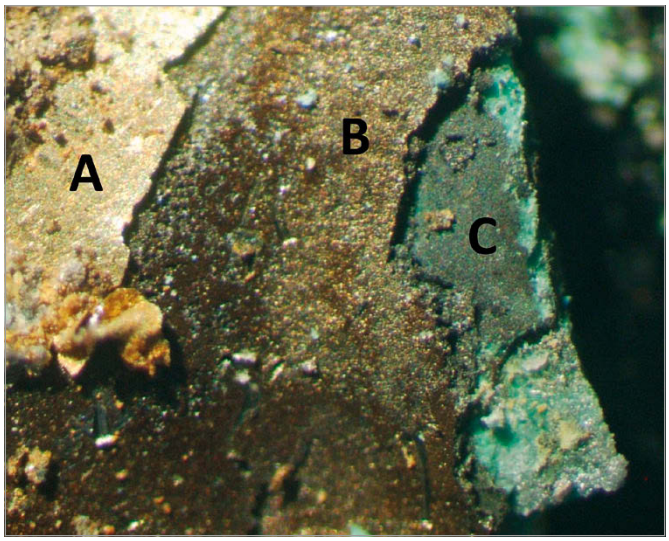

Fig. 7 – Campione D1: microfotografia allo stereomicroscopio della stratigrafia che interessa il campione. In alto la foglia d'oro (A), lo strato di argento (B) e i prodotti del degrado di un substrato a base di rame (C).

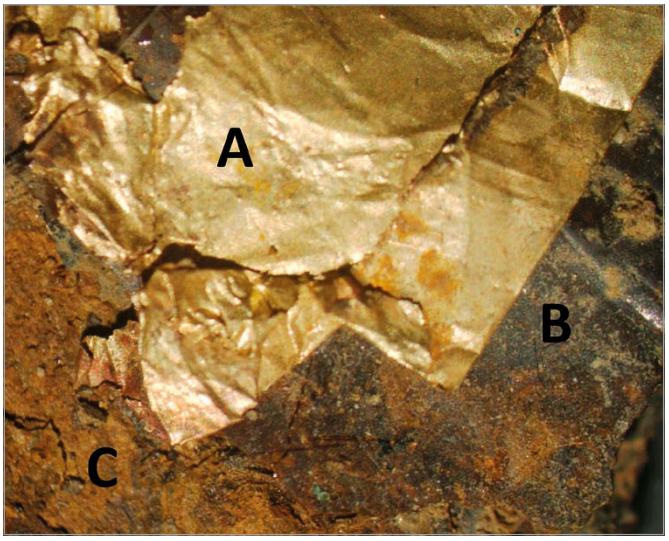

Fig. 9 – Campione A6: microfotografia allo stereomicroscopio della stratigrafia che interessa il campione. In alto la foglia d'oro (A), la lamina di argento (B) e i prodotti del degrado di un substrato a base di ferro (C).

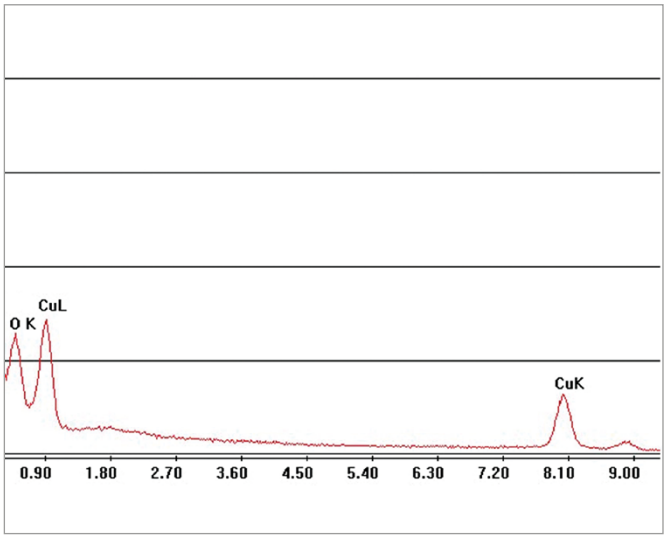

Fig. 8 – Campione A6: spettro EDX relativo alla composizione chimica elementale del substrato indicato con la lettera C nella *fig*. 7.

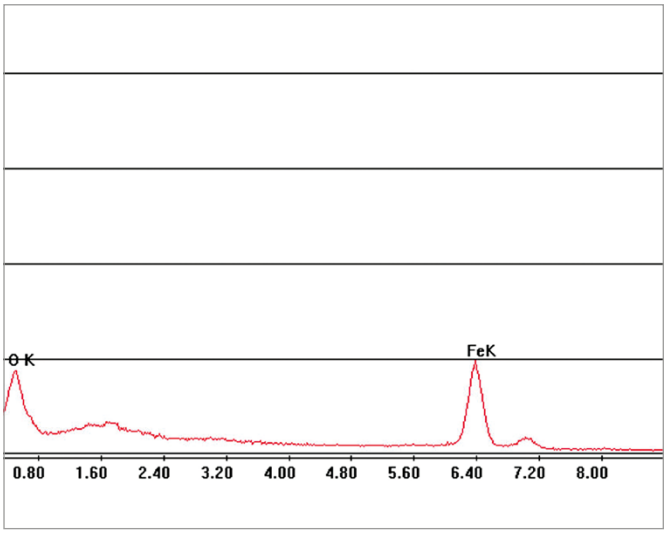

Fig. 10 – Campione A7: spettro EDX relativo alla composizione chimica elementale della superficie su cui poggia la lamina di argento.

poggia di aspetto metallico e colore scuro e infine il substrato costituito da prodotti di corrosione del ferro o del rame. I primi due strati sono ugualmente presenti nei tre campioni esaminati. Si tratta di uno strato superficiale caratterizzato dalla presenza di una foglia d'oro parzialmente piegata interessata da microfratture e lacune. La lamina si presenta in parte distaccata dallo strato scuro sottostante ed è coperta da tracce di materiale terroso derivante dalla giacitura talvolta contenenti prodotti di corrosione del ferro. La foglia d'oro presenta spessori variabili da 6 a 8 micron ed è caratterizzata da un contenuto in oro variabile comunque superiore al 92% in peso. Questa copre una superficie di colore scuro, regolare e omogenea. Questo sottile strato (spessore circa 8 micron) presenta una morfologia ondulata talvolta a pieghe che replica l'andamento della lamina d'oro soprastante.

All'osservazione al SEM la superficie dello strato scuro mostra una tessitura microgranulare con modesta durezza e di facile disgregazione ed è caratterizzata da cristallizzazioni a base di Ag e Cl (*fig*. 5) riconducibili ai cloruri di argento formatisi a causa della corrosione elettrochimica che ha interessato i due metalli durante la giacitura nel terreno. Le cristallizzazioni mostrano un *habitus* cubico riconducibile, anche per la colorazione nera, a clorargirite.

Fig. 11 – Campione F2: immagine del retro della foglia d'oro.

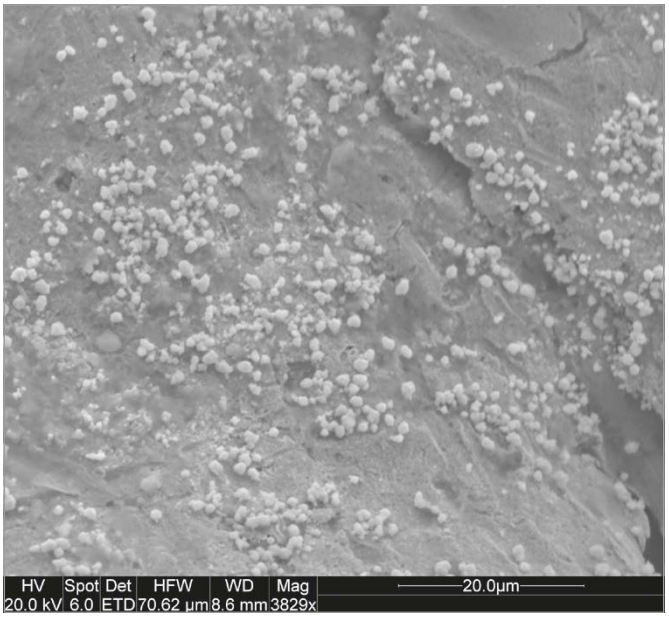

Fig. 12 – Campione F3: microfotografia al SEM della superficie scura con le nanoparticelle di argento metallico.

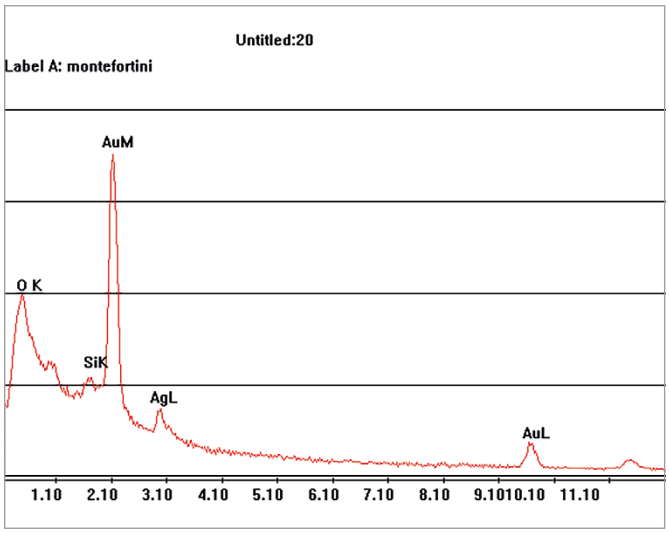

Fig. 13 – Campione F3: spettro EDX degli elementi globulari di argento. La presenza dell'oro nello spettro è da ricondurre alla sottostante lamina.

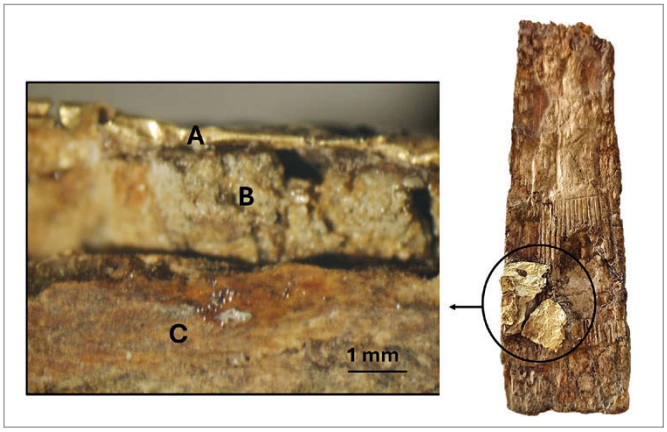

Fig. 14 – Placchetta di avorio con piccoli frammenti di foglia d'oro sulle superfici. Nel particolare è riportata una sezione in cui si osserva l'avorio, lo spessore di terreno di scavo consolidato (B) e la foglia d'oro (A).

L'analisi chimica di questa superficie vede la prevalenza dell'argento (Ag) e del cloro (Cl) insieme all'oro (Au), riconducibile al contatto con la foglia d'oro, come indica lo spettro EDX della *fig*. 6.
l tre campioni si differenziano invece per la natura del materiale su cui si trovano sovrapposte le foglie d'oro e di argento. Infatti nel campione D1 (*fig*. 7) al di sotto delle lamine sono presenti prodotti di corrosione del rame (*fig*. 8) andando a formare una stratigrafia abbastanza evidente dei tre metalli.
Nei campioni D2 e D3 (*fig*. 9) le due lamine coprono materiali con una composizione chimica a base di ferro e ossigeno (*fig*. 10) riconducibili a concrezioni formate da prodotti di ossidazione di questo metallo. Questi non mostrano morfologie particolari e non forniscono informazioni sulla tipologia del manufatto di origine.

2.3 *Le foglie d'oro (campioni F3, F4, F5)*

I campioni di foglia d'oro sono caratterizzati da un contenuto di oro superiore al 92% con quantità minori di argento e rame. Purtroppo la notevole variabilità della composizione anche in punti diversi delle stessa lamina, dovuta alla presenza di materiali estranei al metallo riconducibili all'ambiente di giacitura, non ha permesso la precisa determinazione dei componenti del metallo.
Le lamine esaminate sono rappresentate da sottili frammenti interessati da fessurazioni e lacune, le superfici si presentano pieghettate con il caratteristico colore giallo lucente. Nelle

lamine F1 e F3 la superficie appare omogenea e parzialmente ondulata e non vi sono tracce di decorazione. Al contrario, il campione F2 è caratterizzato dalla presenza di fori a distanza fissa lungo tutto il perimetro e presenta tracce di decorazioni a rilievo. In questo caso la lamina mostra misure finite e risulta ripiegata nei limiti perimetrali (*fig*. 11).
Mentre nel campione F1 la lamina d'oro presenta le stesse caratteristiche cromatiche e composizionali sia sulla faccia principale sia sul retro, nei campioni F2 e F3 una delle facce mostra una colorazione bruna fino a nera caratterizzata, all'osservazione allo stereomicroscopio, dalla presenza di piccole particelle grige di aspetto metallico. Le osservazioni al SEM precisano la morfologia di queste particelle in elementi globulari di dimensioni inferiori a 0,005 mm distribuiti in modo casuale sulla superficie (*fig*. 12). L'analisi chimica puntuale su queste particelle mostra alti tenori di argento riconducibili alla presenza di granuli di argento metallico. Considerando le piccolissime dimensioni delle particelle di argento possiamo ricondurre la presenza dell'oro alla lamina sottostante (*fig*. 13).

2.4 *Tracce di foglie d'oro sulle placchette di avorio*

Su una placchetta raffigurante un guerriero armato (cat. n. 4) sono conservati frammenti di foglia d'oro: l'osservazione al microscopio ottico mostra come tali frammenti non si trovino a contatto diretto con la foglia d'oro ma siano separati da uno strato di materiale terroso attualmente consolidato da un collante moderno (*fig*. 14). La foglia d'oro non mostra continuità con la superficie dell'avorio e insiste su una superficie degradata caratterizzata dalla perdita delle decorazioni originali.

3. Discussioni dei risultati e conclusioni

Il materiale nero nelle incisioni dei campioni A1 e A2 presenta una composizione non riconducibile al terreno di giacitura o all'avorio; l'osservazione al SEM esclude anche la presenza di consolidanti applicati durante i precedenti restauri. In considerazione di questi risultati si può e ritenere pertanto che si tratti di un materiale applicato intenzionalmente per la decorazione cromatica delle superfici incise. La composizione chimica e la morfologia delle particelle, anche in considerazione delle attuali conoscenze in merito, sembrano ricondurre questi materiali a composti bituminosi utilizzati in passato per rivestimenti o decorazioni di numerosi manufatti (Giavarini, 2008).
Per quanto riguarda i frammenti con la doratura a foglia d'oro, considerato che si ritrovano associati a prodotti di degrado del ferro o del rame, si deve ritenere che essi siano riconducibili alla decorazione di superfici metalliche, nel caso dei campioni analizzati, in ferro o rame (o bronzo)[1]. Decorazioni ottenute mediante applicazione di una foglia d'oro su una lamina di argento sono note nel VII-VI sec.a.C.: ritrovamenti di questo tipo di decorazione provengono dagli scavi delle tombe principesche del Tumulo II a Cortona (Giachi, Pallecchi, 2013)[2] e su un pendente proveniente dalla Necropoli di Monte Cerreto (pendente inv. 5433 dalla tomba degli ori esposto al Museo nazionale di Villa Giulia) (Carraro, Ferro, 2008). Frammenti di una lamina di argento recuperati insieme alle tracce di doratura e alle foglie d'oro nel tumulo di Montefortini sembrano confermare questa interpretazione.
L'analisi delle foglie d'oro mostra che queste venivano ottenute per martellatura da un metallo composto da oro per oltre il 92% con argento e tracce di rame in diversi rapporti composizionali con spessori variabili tra 6 e 10 micron. La presenza di tracce di argento sulle facce brune delle lamine d'oro testimoniano un contatto con l'argento come nel caso dei campioni di doratura prima trattati. Infine i risultati delle analisi ad oggi disponibili non mostrano nessun particolare che possa indicare la doratura delle placchette di avorio: il piccolo frammento di oro presente sulla superficie della placchetta con guerriero non risulta a contatto con l'avorio ma separato da materiale terroso, sembra quindi che il contatto sia solamente accidentale. Questa ipotesi è avvalorata dal fatto che la superficie dell'avorio al di sotto del sottile strato terroso si mostra corrosa con parziale perdita della decorazione.

1. La presenza di materiale completamente degradato permette di osservare solo i prodotti di degrado per cui non possiamo essere precisi nell'indicazione della composizione del metallo.
2. Il riferimento bibliografico riguarda le analisi del reperto contrassegnato con il n. cat. 37 nel volume indicato ma caratteristiche composizionali ancora più corrispondenti ai nostri campioni le ritroviamo nel reperto n. cat. 34 (analisi inedite dello scrivente).

Riferimenti bibliografici

Carraro A, Ferro D. (2008). Binomio archeometria e restauro nello studio delle oreficerie etrusche. In: *Lo Stato dell'Arte.* Atti del VI Congresso Nazionale IGIIC (Spoleto, 2-4 ottobre 2008). Firenze: Nardini, pp. 521-527.

Giachi G., Pallecchi P. (2013). La diagnostica. In: Bruschetti P., Cecchi F., Giulierini P., Pallecchi P. (a cura di), *Cortona. L'alba dei principi etruschi*. Catalogo della mostra (Museo archeologico nazionale di Firenze, 8 ottobre 2013-31 luglio 2014). Tiphys: Cortona: pp. 102-105.

Giavarini C. (2008). Il bitume tra archeologia e scienza. *Rassegna del bitume 60*, pp. 53-56.