

# Il restauro della "Lupa Capitolina": analisi del bronzo e delle patine di corrosione tramite microscopio ottico ed elettronico a scansione

N. Ammannati, E. Martellucci, C. Parisi Presicce, A. M. Carruba

*Nell'ambito del restauro della statua bronzea denominata "Lupa Capitolina" il Centro Ricerche Europa Metalli è stato incaricato di esaminare una bava di fusione prelevata dal fianco sinistro della statua e di analizzare alcuni trucioli di metallo prodotti durante le operazioni di fissaggio della statua al supporto lapideo. Le analisi chimiche e metallografiche avevano lo scopo di acquisire informazioni sia riguardo la composizione della lega impiegata sia riguardo gli aspetti corrosionistici (composizione delle patine ed estensione del fenomeno corrosivo) per indirizzare l'intervento di restauro. Il bronzo costituente la statua è risultato essere un bronzo ternario costituito da rame, stagno e piombo. Il frammento metallico (bava) è stato osservato al microscopio ottico ed al microscopio elettronico a scansione ed è risultato circondato completamente da prodotti di corrosione costituiti da cloruri/ossidi di rame, ossidi di stagno, ossidi di ferro, ossidi di piombo, alluminio-silicati e silicati di calcio. Questi prodotti di corrosione si estendono fin dentro il "cuore" della bava costituendo una ragnatela che circonda i grani di solidificazione del metallo. Non si sono evidenziate differenze composizionali sostanziali tra il metallo prelevato dalle quattro zampe della lupa, soprattutto per quanto riguarda le impurezze solubili. E' ragionevole dunque supporre che la statua sia stata fusa in un pezzo unico presumibilmente sfruttando come canali di adduzione del metallo fuso le zampe stesse.*

Parole chiave: archeometallurgia, bronzo, corrosione

## INTRODUZIONE STORICA

L'immagine della lupa che allatta i gemelli (cfr. fig. 1) può essere considerata oggi la più nota e riprodotta della storia antica. Si può ipotizzare che la sopravvivenza del bronzo capitolino, che forse è l'unica o una delle pochissime sculture antiche che, non proveniente da scavo e rimasta sempre in vista, ha attraversato indenne i secoli e le vicende di Roma, vada messa in relazione con la notizia dell'abbandono dell'antro sacro ai piedi del Palatino (la grotta del Luparcale) per iniziativa di papa Gelasio I nel 494 d.C. a cui le fonti attribuiscono il riconoscimento dell'ordine dei canonici lateranensi, possibili depositari dell'opera antica. Il trasferimento della lupa bronzea dal Laterano in Campidoglio fu eseguito nel 1471 sotto il pontificato di papa Sisto IV. Dal momento della sua musealizzazione la Lupa Capitolina con i gemelli si trasforma nel simbolo della città e, copiata e riprodotta in ogni forma e su ogni tipo di materiale, diventa per Roma l'emblema della sua stessa storia.

Il risultato più appariscente dell'opera di restauro è senza dubbio il recupero del gradevole colore originario del bronzo, il cui aspetto estetico era stato alterato negli anni con la sovrapposizione artificiale di oli e di cere.



Fig. 1 Lupa Capitolina.

Fig. 1 The Capitoline She-wolf.

Il dato più rilevante che è emerso attraverso l'endoscopia riguarda il procedimento di costruzione dell'opera. Si tratta di una fusione definita a cera persa con il metodo diretto, che consiste nella preparazione di un modello grossolano in argilla refrattaria, su cui vengono spalmate le cere, successivamente ritoccate e rifinite a cesello per perfezionare il modello. L'argilla del modello, tuttora conservato all'interno della Lupa per una quantità pari al 40% circa, proviene con ogni probabilità dalla valle del Tevere, nell'area compresa tra Roma e Orvieto come risulta dalla compatibilità delle

Niccolò Ammannati, Elena Martellucci,  
Centro Ricerche Europa Metalli SpA, Fornaci di Barga, Lucca  
Claudio Parisi Presicce,  
Responsabile restauro della "Lupa Capitolina" per i Musei Capitolini, Roma  
Anna Maria Carruba,  
Trasmissione al Futuro, piazza Marucchi 5, Roma

Memoria presentata al 28° Convegno Nazionale AIM  
Milano, 8-10 novembre 2000

Memorie

1/2001

sue caratteristiche mineralogiche. Un altro dato emerso nel corso delle indagini riguarda il piombo di cui è composta la lega ternaria con cui è fusa l'opera, che proviene dalle miniere di Calabona in Sardegna.

Il quadro storico che si delinea da questi primi risultati induce a confermare l'ipotesi, finora più accreditata, che attribuiva la realizzazione della Lupa all'artista etrusco Vulca o alla sua scuola, attiva a Roma fino almeno dall'epoca dei Tarquini, sulla base del suggestivo confronto stilistico con le statue acroteriali del Tempio del Portonaccio a Veio. L'attento decorativismo del pelame della lupa, trattato come un disegno geometrico che ripete all'infinito lo schema di base, non ha confronti noti e fa sì che l'opera sia un unicum.

Novità sono emerse anche dallo studio dei gemelli, che sono costituiti da parti della figura fuse separatamente e successivamente saldate, secondo una tecnica che ricorda da vicino la fusione delle armature metalliche dell'officina ferrarese e che pertanto potrebbe suggerire una attribuzione ad artisti diversi dal Pollaiuolo, cui tradizionalmente sono stati assegnati.

#### INTERVENTO DI RESTAURO

Il restauro della statua bronzea della Lupa Capitolina è consistito nelle principali fasi della pulitura delle superfici e della sistemazione dell'assetto statico sulla sua base.

Le indagini condotte per la definizione dello stato di degrado prodotto dall'ambiente e dal tempo sul materiale costitutivo dell'opera, per sua natura instabile, hanno evidenziato una particolare condizione, diversa da quella comunemente riscontrata sui bronzi archeologici, rimasti a lungo interrati o esposti all'aperto.

E' noto che la superficie sia il luogo delle manifestazioni di interazione tra ambiente e materia: la maggior parte delle trasformazioni avutesi nel tempo sono rappresentate sulla patina e, attraverso di essa, raggiungono l'interno della materia. La patina, principale testimone dell'invecchiamento del metallo la cui intangibilità è giustamente decretata da ogni teoria del restauro, rappresenta, insieme alla forma, l'immagine dell'opera. E' proprio attraverso la salvaguardia della patina che il restauratore consente la trasmissione dei dati storici che vi sono rappresentati.

I risultati delle analisi FTIR, eseguite per l'individuazione dei prodotti organici, di microanalisi E.D.S. e di diffrattometria X, per la caratterizzazione delle diverse patine di corrosione, hanno fornito una serie di indicazioni relative la storia conservativa della Lupa, mentre l'analisi chimica del metallo ha fornito indicazioni circa la lega ed ha permesso di avanzare ipotesi sulla tecnica di fusione. Gli spessori di cere ed olio di lino applicati in diverse epoche per salvaguardare la superficie bronzea, prevalgono rispetto all'esiguo strato di ossido di rame formatosi naturalmente per effetto dell'esposizione del metallo all'atmosfera. Di qui la scarsità di processi corrosivi in atto, almeno sulla superficie esterna: risultano quindi evidenti le cure costantemente riservate alla scultura per impedire l'insorgere di fenomeni corrosivi. Ulteriore conferma viene dalla presenza, riscontrata dalle analisi, di ossalati, residui di trattamenti protettivi o decapanti (acido ossalico) usati in passato per proteggere la sottile patina bruna oppure per eliminare chimicamente e radicalmente una disomogenea stratificazione di patine ritenute pericolose o antiestetiche. Non si trattava infatti del "bitumen" pliniano, né di patinature intenzionali, come quelle scure rinascimentali, né di alcun procedimento tecnico conosciuto, usato nella bronzistica antica, ma di cere brillanti e trasparenti applicate con la consapevolezza di non compiere alcuna manomissione sulla patina bensì per migliorarne le qualità estetiche e prevenire l'ossidazione. Tali cere però appaiono oggi ossidate, annerite ed opache: na-

scondono l'aspetto caratteristico dell'opera e danneggiano il suo valore documentale: non costituisce pertanto una trasgressione all'istanza del rispetto della storicità dell'opera l'eliminazione dalla superficie di alterazioni che non appartengono alla materia intrinseca.

Sono state eseguite varie prove di pulitura in diverse zone con lo scopo di esplorare la sequenza stratigrafica dei depositi cerosi, la loro adesione al supporto metallico e la penetrazione ed estensione di eventuali fenomeni corrosivi. Ogni tassello è stato eseguito asportando meccanicamente, col bisturi, la crosta nera depositata sulla superficie, sciogliendo con tamponcini imbevuti di trielina i residui di sostanze organiche e infine perfezionando la pulitura con spazzolini di setola montati su microtrapano dentistico, per la completa rimozione delle porosità della superficie. Su tutto il corpo della lupa e dei gemelli si sono riconosciuti uno strato superficiale, frammentario, lucido, che si distaccava sotto forma di scaglie, ed uno strato più profondo, grigio - giallo, opaco e pastoso, più spesso del precedente. Questo era ben distinto dallo strato ancora sottostante costituito da una patina di cuprite (ossido di rame) rosso bruna, lucente. Soltanto sulla parte inferiore delle zampe e sul muso si è ravvisato uno strato intermedio costituito da un pigmento verde, facilmente eliminabile con un solvente quale acetone.

La stessa metodologia è stata dunque applicata a tutta la superficie in quanto permetteva un continuo controllo della situazione ed una successiva gradualità dell'intervento.

La rimozione del vecchio strato protettivo e il conseguente rapporto tra alcune sacche di cloruri presenti nella patina e l'atmosfera, ha provocato, in alcuni casi, l'immediato insorgere di corrosione localizzata, fortunatamente di scarsa entità, spesso stabilizzatasi spontaneamente in breve tempo.

Il successo delle operazioni di pulitura è stato dunque nel recupero di una superficie originaria ricca più di segni lasciati dalla mano dell'artista che di danni provocati dalla corrosione. Una patina stabile e compatta, esteticamente pregevole, che facilita ed esalta la finezza del modellato, soprattutto a livello del pelame.

Il trattamento di inibizione della corrosione, per rendere stabili ovvero per convertire i prodotti di corrosione instabili, è stato eseguito con un'applicazione di benzotriazolo, diluito al 5% in alcool puro. Il limite che spesso si incontra in questa fase del restauro consiste nella difficoltà dell'inibitore a penetrare al di sotto dello strato di prodotti mineralizzati che costituisce la patina protettiva del metallo, ove spesso si collocano forme di corrosione particolarmente attive.

L'ultima fase del trattamento è consistita nella protezione finale delle superfici, con l'applicazione di una resina acrilica a bassa concentrazione (Paraloid B72 al 3%). Lo scopo è stato quello di formare uno strato continuo d'isolamento migliorando le caratteristiche di coesione della patina del bronzo nelle parti più porose, in modo da renderla impermeabile agli agenti chimici dell'inquinamento atmosferico e all'umidità.

#### INDAGINE STRUTTURALE ED ANALITICA

##### Premessa

La Scienza dei Materiali offre numerose tecniche di indagini che possono essere utilmente applicate non soltanto nell'ambito della caratterizzazione e studio di leghe e prodotti destinati all'industria e nella messa a punto di materiali innovativi ma anche nel campo del restauro delle opere d'arte. E' evidente infatti che un corretto intervento di conservazione dell'opera d'arte presuppone una conoscenza generale del suo stato di conservazione e delle alterazioni causate dallo scorrere del tempo e dalle condizioni atmosferiche ed ambientali in cui si è trovata l'opera stessa. Per le sculture metalliche le tecniche comunemente usate sono la micro-

scopia ottica e la microscopia elettronica a scansione con i sistemi di microanalisi ad essa correlati cioè lo spettrometro ED.S. (Energy Dispersive Spectrometer), e lo spettrometro W.D.S. (Wavelength Dispersive Spectrometer). Nel caso della statua della "Lupa Capitolina" sono state effettuate, su un piccolo frammento metallico (bava di fusione) messo a disposizione dai restauratori, indagini microanalitiche al fine di individuare la composizione delle patine di corrosione (necessaria per l'individuazione del meccanismo di corrosione in atto e di conseguenza per l'individuazione delle contromisure da effettuare) e della lega metallica (con particolare riferimento alle impurezze che possono dare informazioni sia circa il luogo di approvvigionamento dei metalli sia sulle metodiche seguite nella fusione del bronzo). Per lo svolgimento di tali analisi sono stati impiegati lo spettrometro E.D.S. e lo spettrometro W.D.S. in quanto le peculiarità degli stessi permettono di ottenere informazioni complementari. Infatti lo spettrometro E.D.S. permette di effettuare analisi simultanee di più elementi con elevata efficienza (bassa corrente di fascio e quindi senza danneggiamento termico del campione), non richiede particolari condizioni geometriche di posizionamento del campione ma presenta dei limiti essenzialmente per quanto riguarda la sensibilità analitica (> dello 0,2 %), la risoluzione spettrale ed il numero atomico dell'elemento da esaminare ( $Z > 10$ ).

Lo spettrometro W.D.S. per contro effettua l'analisi sequenziale degli elementi, richiede una notevole intensità del fascio elettronico e condizioni geometriche di posizionamento ben precise, per soddisfare le quali è necessario talvolta inglobare il campione in resina e lucidare la superficie.

D'altro canto l'analisi W.D.S. è caratterizzata da una maggiore sensibilità analitica (si possono rilevare concentrazioni pari a 100-200 ppm), dalla possibilità di analizzare elementi a basso numero atomico ( $Z > 3$ ) e presenta una elevata risoluzione spettrale.

#### Descrizione dei campioni

Il materiale da sottoporre ad analisi era costituito da:

- a) Un frammento di bava di fusione del bronzo ritrovato all'interno della statua, nel fianco sinistro, del peso di 0,85 grammi.
- b) N° 7 campioni di truciolo, ricavati mediante una opportuna fresa rotante durante le operazioni necessarie per il fissaggio della statua al supporto e precisamente:
  - 1) campione di truciolo denominato 1, del peso di 0,117 grammi e prelevato dalla zampa posteriore sinistra.
  - 2) campione di truciolo denominato 2, del peso di 0,075 grammi e prelevato dalla zampa posteriore sinistra;
  - 3) campione di truciolo denominato 3, del peso di 0,12 grammi e prelevato dalla zampa posteriore destra;
  - 4) campione di truciolo denominato 4, del peso di 0,089 grammi e prelevato dalla zampa posteriore destra;
  - 5) campione di truciolo denominato 5, del peso di 0,197 grammi e prelevato dalla zampa anteriore destra;
  - 6) campione di truciolo denominato 10, del peso di 0,26 grammi e prelevato dalla zampa anteriore destra;
  - 7) campione di truciolo denominato 7, del peso di 0,4 grammi e prelevato dalla zampa anteriore sinistra.

Il campione di bava è stato osservato tal quale allo stereo microscopio WILD (Herrburg) per l'individuazione cromatica dei prodotti di corrosione che sono stati successivamente caratterizzati dal punto di vista microanalitico e morfologico con lo spettrometro E.D.S. collegato con il microscopio elettronico a scansione (Cambridge StereoScan 360). Successivamente lo stesso campione è stato inglobato in resina conduttrice a caldo e, dopo il ciclo standard di levigatura e lucidatura per campioni di bronzo, è stato osservato sia al microscopio ottico metallografico (Reichert MEF4) sia a quello elettronico a scansione con gli spettrometri W.D.S. (Microspec WDX-3PC) e E.D.S. (Link eXL) ad esso con-

nessi. In questo modo è stato possibile eseguire un'analisi stratigrafica del campione metallico.

I campioni di truciolo sono stati utilizzati per l'analisi chimica massiva della lega che è stata eseguita tramite lo spettrofotometro ad assorbimento atomico in fiamma (Flame AAS mod. 5100 Perkin Elmer) per gli elementi Ag, Ni, Fe e Zn e tramite il fornello di grafite in associazione con lo spettrofotometro ad assorbimento atomico (Furnace AAS mod 5100 Perkin Elmer) per gli elementi Sb e As. L'elemento piombo è stato analizzato utilizzando il metodo elettrochimico standard con una cella BICASA BE 47. Infine per l'elemento stagno è stato utilizzato il metodo ponderale (precipitazione di biossido di stagno e successiva essiccazione e pesata del precipitato) a causa della limitata quantità di truciolo disponibile.

#### Risultati

##### Esame allo stereo microscopio

Nelle figure 2 e 3 è riportata la morfologia del frammento di bava oggetto della presente analisi (lato A e lato B): si può agevolmente vedere che si tratta di un pezzo di metallo, di ridotte dimensioni, probabilmente distaccatosi dopo la fusione e ricoperto in maniera discontinua da prodotti di corrosione di colore grigio scuro e verde - azzurro.

Sono presenti anche macchie rossastre generalmente riconducibili a ruggine.



Fig. 2 - Morfologia del frammento di bava rinvenuto nel fianco sinistro della statua "La Lupa Capitolina" (Lato A). x 5

Fig. 2 - Morphology of the fragment of burr taken from the left side of the statue" (side A). x 5



Fig. 3 - Come sopra, Lato B. x 5

Fig. 3 - As above, Side B. x 5

*Esame dei prodotti di corrosione sulla superficie del frammento*

La fig. 4 è una micrografia ottica relativa al lato A (cfr. fig. 2) che mostra 6 differenti zone (contrassegnate con le lettere A, B, C, D, E ed F) su cui sono state eseguite le osservazioni al S.E.M. e la microanalisi E.D.S..

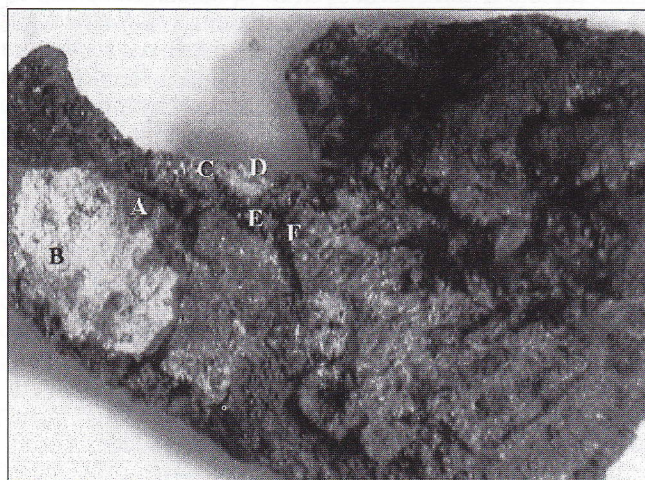


Fig. 4 - Macrografia di una zona del lato A della bava di fusione prelevata dal fianco sinistro della scultura "La Lupa Capitolina". x 8

Fig. 4 - Macro - graph of an area of the side A of the burr taken from the left side of the sculpture "The Capitoline She-wolf". x 8

La microanalisi chimica della zona A di fig. 4, effettuata tramite lo spettrometro E.D.S., ha rilevato un forte incremento della concentrazione dello stagno e del piombo, come già osservato in passato su superfici di bronzo antiche, a causa della formazione di biossido di stagno (talvolta amorfo o sotto forma di Cassiterite) e da biossido di piombo (in genere amorfo).

Per quanto riguarda la zona B di figura 4 l'esame S.E.M. e la microanalisi E.D.S. hanno rilevato precipitati di forma pressoché sferica e compatti, costituiti essenzialmente da stagno (probabilmente Cassiterite) con basse concentrazioni di piombo, silicio, rame e tracce di alluminio e ferro e strati di ossidazione con aspetto polverulento, caratterizzati dalla presenza di concentrazioni paragonabili di piombo, stagno e rame e, in misura minore di silicio, alluminio e ferro.

Nella figura 5 è riportata la micrografia S.E.M. relativa alla zona C di fig. 4: sono evidenti delle formazioni cristalline con morfologia a "placchetta", parallele fra loro, che si elevano dalla superficie del metallo senza seguire una direzione preferenziale.

Un ulteriore esame di questa zona mostra la presenza di diverse formazioni di prodotti di corrosione (cfr. fig. 6) che sono state così di seguito denominate:

C2) Prodotti di corrosione a forma di placchette disposte parallelamente l'una rispetto all'altra che generalmente mostrano all'osservatore il loro spigolo. Le particelle di questo tipo risultano costituite essenzialmente da cloro e rame (probabilmente cloruro di rame cristallino) con tracce di silicio e ferro.

C3) Prodotti di corrosione agglomerati sulla superficie della placchetta di cloruro di rame (C4) in formazioni pseudo-circolari. L'analisi chimica E.D.S. indica la presenza di piombo (presumibilmente sotto forma di ossidi di piombo), unitamente a cloro e rame che derivano dalla placchetta circostante, poiché, essendo molto ridotte le dimensioni dei particolari in esame, l'area interessata dalla microanalisi è più grande delle dimensioni dei particolari stessi ed interessa quindi anche le zone ad essi circostanti.



Fig. 5 - Micrografia S.E.M. della zona C di fig. 4. (Detector B.S.E.D.). x 8

Fig. 5 - Micro-graph of area C of fig. 4. (B.S.E.D. detector) x 8

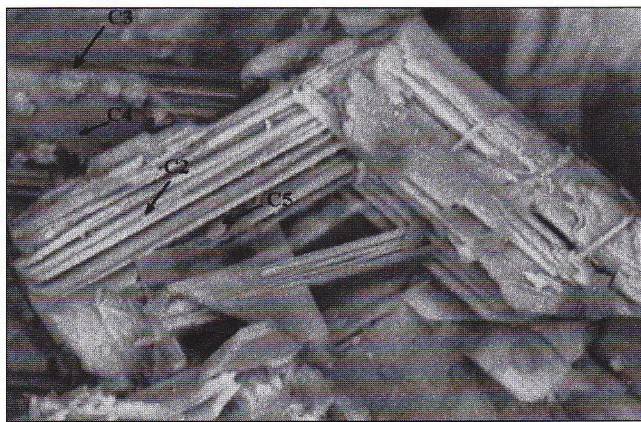


Fig. 6 - Micrografia S.E.M. che mostra la zona C a maggiori ingrandimenti (detector B.S.E.D.) x 700

Fig. 6 - S.E.M. micrograph of an enlargement of area C (detector B.S.E.D.) x 700

C4) Faccia piana di una placchetta disposta ortogonalmente rispetto all'orientazione di quelle di cui al punto C2. Anche in questo caso la composizione chimica mostra esclusivamente la presenza di cloro e rame, a conferma della presenza di cloruri di rame in questa zona.

C5) Particelle di forma circolare, compatte, caratterizzate dalla presenza prevalente di calcio, silicio e alluminio (probabilmente allumino-silicato di calcio).

Nella figura 7 è riportata la morfologia della zona contrassegnata con la lettera D in fig. 4: i prodotti di ossidazione che sono documentati in questa figura hanno un aspetto polverulento e comunque sono caratterizzati da un basso grado di cristallinità. Questo fatto è confermato anche dall'analisi chimica E.D.S. in cui si rileva essenzialmente la presenza di silicio, alluminio, ferro, calcio potassio e magnesio (probabilmente residui o delle terre di fusione o di polvere atmosferica) unitamente al cloro e al rame che costituiscono il substrato di tale zona; ciò anche in considerazione del fatto che la zona D è molto vicina ai depositi di cloruro di rame che caratterizzano la zona corrosa denominata C.

La fig. 8 mostra l'ingrandimento del particolare E di fig. 4: si può facilmente individuare una zona caratterizzata da prodotti di corrosione di aspetto polverulento la cui composizione chimica ha rilevato essenzialmente la presenza di calcio, silicio, alluminio, potassio e ferro che sono presumibilmente derivati dalle terre di fonderia con cui la bava è venuta a contatto oppure da polvere atmosferica agglomerata in questa zona a causa dell'umidità.

La figura 9 è relativa al particolare F di fig. 4 ed è caratte-

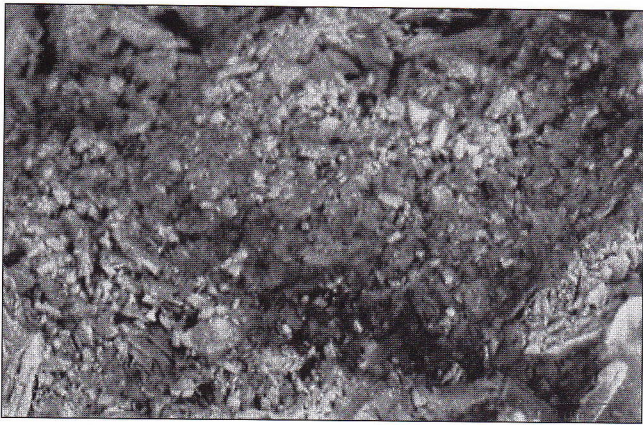


Fig. 7 - Micrografia S.E.M. della zona indicata con la lettera D in fig. 4. x 350

Fig. 7 - S.E.M. micro-graph of area D of fig. 4. x 350

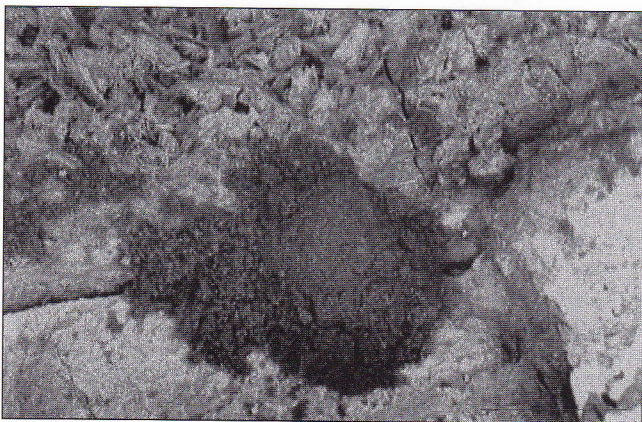


Fig. 8 - Micrografia S.E.M. della zona contrassegnata con la lettera E in fig. 4. x 100

Fig. 8 - S.E.M. micrograph of area E of fig. 4. x 100

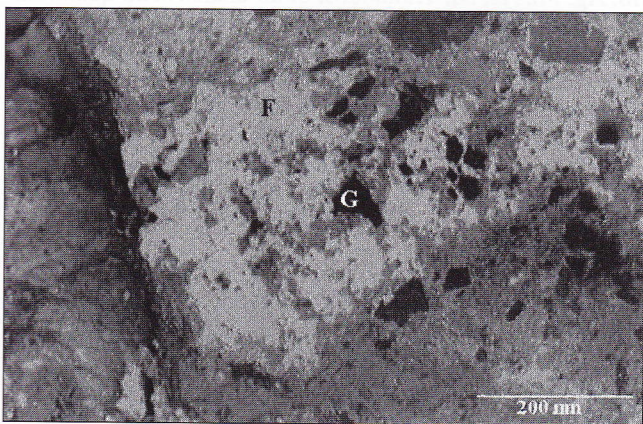


Fig. 9 - Micrografia S.E.M. della zona F di fig. 4 (detector BSED). Record x 100

Fig. 9 - S.E.M. micro-graph of area F of fig. 4 (B.S.E.D. detector). x 100

rizzata dalla presenza di zone di colore bianco brillante (indicate con la lettera F) accompagnate da precipitati di colore nero (indicati con la lettera G). L'analisi E.D.S. relativa alla zona bianco brillante è caratterizzata dalla presenza esclusiva di piombo mentre l'analisi chimica E.D.S. della zona contrassegnata dalla lettera G ha rilevato la presenza di silicio con tracce di rame e zolfo.

La faccia B della bava in esame è documentata in fig. 10;

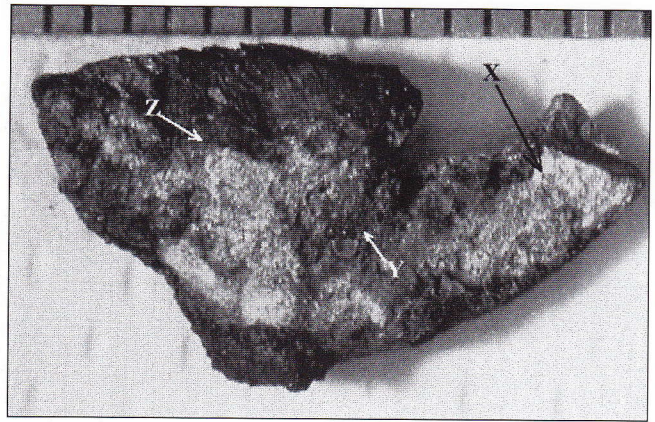


Fig. 10 - Macrografia della faccia B della bava con indicazione delle zone osservate al S.E.M. x 5

Fig. 10 - Macrograph of side B of the burr. The areas observed with the scanning electron microscope may be seen. x 5

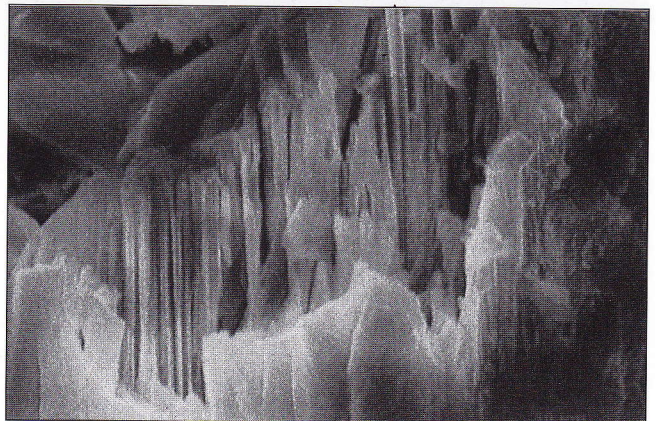


Fig. 11 - Micrografia S.E.M. ad elevati ingrandimenti della zona indicata con la lettera X. x 1750

Fig. 11 - High magnification S.E.M. micro-graph of the X area. x 1750

dall'esame della morfologia superficiale sono state individuate tre zone distinte giudicate interessanti per la caratterizzazione del frammento e denominate rispettivamente Z, X e Y.

La zona Z è caratterizzata dalla presenza di depositi di corrosione polverulenti, costituiti essenzialmente da Sn (presumibilmente sotto forma di ossidi amorfi) accompagnato da piombo, silicio, rame e ferro. Questa composizione è molto simile a quella già documentata sulla faccia A, in particolare modo a livello della zona individuata con la lettera B.

La zona contrassegnata con la lettera X è mostrata a elevati ingrandimenti in fig. 11: si osservano delle formazioni cristalline allungate. Lo spettro E.D.S. relativo a tali formazioni ha evidenziato un elevato tenore di ferro accompagnato da rame, silicio, piombo, alluminio e cloro. L'elevato tenore di ferro è congruente con la colorazione rossastra riscontrata all'esame visivo in prossimità di questa stessa zona mentre la presenza di cloro è in perfetto accordo con la colorazione verde-azzurro.

La zona contrassegnata con la lettera Y presenta la morfologia riportata nella figura 12: si nota la presenza di prodotti di corrosione ben cristallizzati, con forma approssimativamente cubica e tipica della Cuprite (ossidulo di rame : Cu<sub>2</sub>O). In effetti lo spettro E.D.S. ha rilevato solo rame.

#### Esame in sezione metallografica

Dopo l'esame delle patine di corrosione presenti sulla superficie della bava, quest'ultima è stata inglobata in resina conduttrice Buhler Conductimet e sottoposta al ciclo stan-

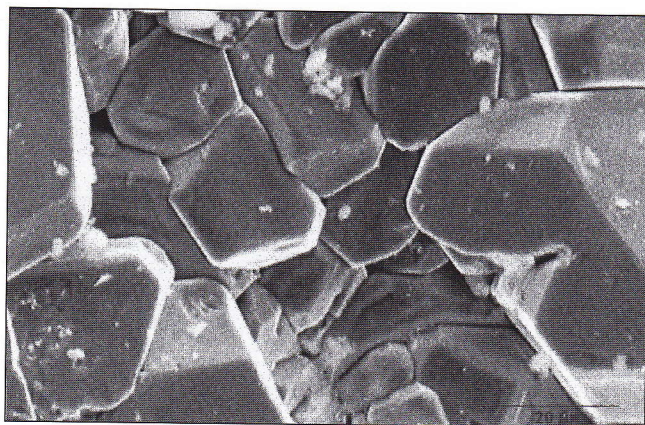


Fig. 12 - Micrografia S.E.M. della zona denominata Y. x 800

Fig. 12 - S.E.M. micro-graph of area Y. x 800

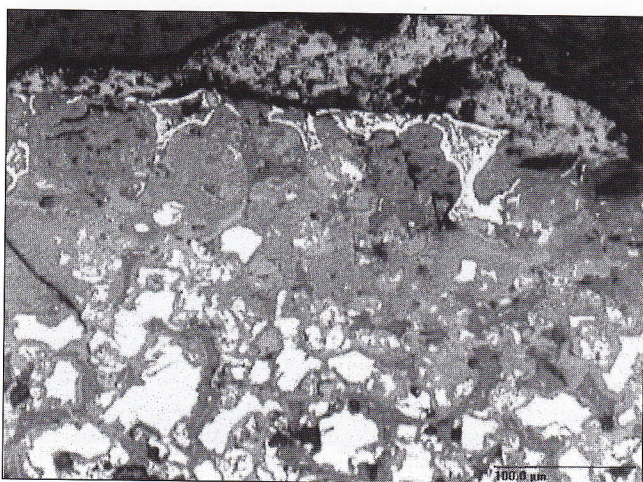


Fig. 13 - Micrografia ottica della zona di transizione fra il film continuo di prodotti di corrosione e la zona metallica del campione di bava. Le parti gialle rappresentano la matrice del bronzo. x 170

Fig. 13 - Optical micro-graph of the transition area between the continuous film of corrosion products and the metallic areas of the sample of burr. The yellow areas are the bronze matrix. x 170

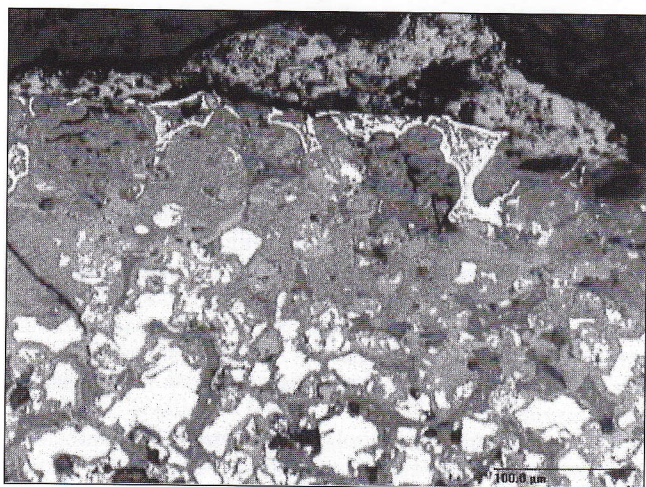


Fig. 14 - Micrografia S.E.M. della sezione longitudinale del campione di bava prelevata dalla statua "La Lupa Capitolina" (Detector B.S.E.D.). x 200

Fig. 14 - S.E.M. micro-graph of the longitudinal section of the sample of burr taken from "The Capitoline She-wolf" sculpture. (B.S.E.D. detector) x 200

dard di pulitura e levigatura in modo da poter investigare il centro del campione in sezione longitudinale rispetto al lato lungo. Il campione risulta circondato da uno spesso strato di prodotti di corrosione di colore grigio chiaro e grigio scuro in modo tale che la parte metallica residua della bava è confinata all'interno dello strato ossidato e rappresenta circa un terzo dell'area totale del campione. Nella figura 13 è mostrata la zona di transizione tra lo strato omogeneo di prodotti di corrosione e la matrice metallica: risulta evidente che i prodotti di corrosione sono presenti, all'esterno del campione, sotto forma di un film continuo che gradatamente si trasforma, penetrando verso l'interno, in una ragnatela. Quest'ultima, presumibilmente intergranulare, attraversa senza soluzione di continuità l'intero spessore del materiale. Nella figura 14 è riportata la micrografia S.E.M. relativa alla zona interna del campione: anche con l'utilizzo di questo microscopio e del detector ad elettroni retrodiffusi (B.S.E.D.) è possibile mettere in evidenza la matrice metallica della lega circondata completamente da una ragnatela continua di prodotti di corrosione.

Le frecce nella figura indicano la presenza di prodotti di corrosione ad alto contenuto di cloro (presumibilmente cloruri di rame), individuato con la microanalisi E.D.S..

L'analisi chimica E.D.S. della matrice metallica ha rilevato la presenza prevalente di rame e di stagno, come è da aspettarsi da una lega di bronzo, accompagnata da una piccolissima quantità di ferro che presumibilmente è presente come impurezza nella lega.

La microanalisi chimica E.D.S. relativa alla ragnatela di prodotti di corrosione ha rilevato invece la presenza dell'elemento stagno in concentrazione molto maggiore rispetto a quella tipica della matrice metallica (probabilmente ossidi di stagno), accompagnato da cloro e rame (presumibilmente cloruro di rame) e in piccola quantità anche dall'elemento ferro.

Utilizzando lo spettrometro W.D.S. sono state eseguite alcune analisi esplorative, per focalizzare la successiva analisi chimica per via umida dei trucioli, all'interno della matrice metallica. Ciò allo scopo di individuare la presenza o meno di alcuni elementi chimici significativi, quali ad esempio: Sb, Ag, Pb, As, Ni. Trattandosi di un'analisi semi quantitativa è stato considerato il rapporto peak/background (p/b) calcolato direttamente dallo spettrometro. Quando questo valore è maggiore di 0,2 l'elemento in questione è sicuramente presente anche se in bassa concentrazione ed ovviamente maggiore è il valore del p/b, maggiore è la concentrazione dell'elemento nel punto in cui è stata effettuata l'analisi W.D.S.. Nella tabella 1 sono riportati i valori medi del p/b riscontrati nelle analisi effettuate al centro del grano della matrice metallica.

Elemento	Rapporto p/b
Sb	0
Ag	0,68
Pb	1,20
As	0,63
Ni	0

Tabella 1 - Valori di rapporto p/b ottenuti con la microanalisi chimica W.D.S. eseguita sulla matrice metallica del frammento di bava.

Table 1 - P/B values from the W.D.S. analysis made on the metallic matrix of the burr

Nella ragnatela di ossidazione che circonda la matrice metallica è stato trovato, per l'elemento ossigeno, un rapporto p/b mediamente pari a 45, confermando la natura di strato ossidato di questa zona della sezione.

Tabella 2  
Quadro riassuntivo dei risultati ottenuti con l'analisi chimica per via umida sui campioni di truciolo prelevati dalle zampe della Lupa.

Elemento	Campione 1 + 2 (0,17 g + 0,07 g)	Campione 3 + 4 (0,12 g + 0,09 g)	Campione 5 + 10 (0,2 g + 0,26)	Campione 7 (0,40 g)
	Valori espressi in %			
	Zampa post. sx	Zampa post. dx	Zampa ant. dx	Zampa ant. sx
Ag	0,108	0,113	0,107	0,105
Ni	0,043	0,046	0,040	0,040
Pb	5,03	5,10	4,69	4,80
Sb	0,025	0,025	0,024	0,018
As	0,016	0,015	0,014	0,013
Sn	8,19	9,42	10,77	8,60
Fe	0,029	0,027	0,024	0,032
Zn	0,36	0,35	0,38	0,39
Cu	p.d.	p.d.	p.d.	p.d.

Table 2  
(Summarizing outline of the results obtained by the wet chemical analysis on the samples of chips taken from the paws of "She-Wolf").

*Analisi chimica per via umida.*

Gli elementi chimici presi in considerazione per l'analisi dei trucioli ricavati dalle zampe del monumento sono stati i seguenti:

Ag (determinato con l'ausilio dello spettrometro ad assorbimento atomico in fiamma (A.A.)), Ni (A.A. in fiamma), Pb (determinato con metodo elettrolitico), Sb (A.A. mediante fornetto di grafite), As (A.A. mediante fornetto di grafite), Sn (metodo ponderale), Fe (A.A. in fiamma), Zn (A.A. in fiamma). Il valore della concentrazione massiva del rame è stato dato per differenza.

In tabella 2 sono riportati i valori risultanti dall'analisi chimica.

Dall'esame dei risultati dell'analisi chimica si evidenzia che la concentrazione dei vari elementi è abbastanza costante nei quattro campioni analizzati corrispondenti alle quattro zampe della Lupa. Per quanto riguarda il comportamento dello stagno, che presenta una variazione apprezzabile di concentrazione (2,6 %), questa è dovuta presumibilmente alla tendenza dell'elemento a formare segregazioni basso fondenti che si localizzano nell'ultima zona di solidificazione.

**CONCLUSIONI**

Nell'ambito del restauro della statua "La Lupa Capitolina", il Centro Ricerche Europa Metalli S.p.A. è stato incaricato

di esaminare un frammento di bava di fusione prelevato dal fianco sinistro della statua e di eseguire l'analisi chimica di trucioli raccolti dalle quattro zampe a seguito del fissaggio della statua sul supporto. Dagli esami effettuati è emerso quanto segue:

- I prodotti di corrosione riscontrati sulla superficie esterna della bava sono caratterizzati dalla presenza di cloruri/ossidi di rame, ossidi di stagno, ossidi di ferro, ossidi di piombo e alluminio-silicati e silicati di calcio, derivando questi ultimi probabilmente dalla terra di fonderia o dal pulviscolo atmosferico.
- La struttura metallografica della bava risulta costituita da uno strato esterno continuo di prodotti di corrosione e da una ragnatela degli stessi prodotti di corrosione che circonda senza soluzione di continuità i grani di solidificazione del metallo.
- Il metallo costituente il corpo della statua è un bronzo allo stagno con un tenore di quest'ultimo elemento pari in media a 9,2% e con un tenore di piombo dell'ordine del 5%.
- Non si sono evidenziate differenze composizionali sostanziali tra il metallo prelevato dalle quattro zampe della lupa, soprattutto per quanto riguarda le impurezze solubili. E' ragionevole dunque supporre che la statua sia stata fusa in un pezzo unico presumibilmente sfruttando come canali di adduzione del metallo fuso le zampe stesse, anche se per confermare questa ipotesi sarebbe stato necessario disporre anche di un campione di metallo prelevato dal manto o dalla testa della statua.

**A B S T R A C T**

**THE RESTORATION OF THE CAPITOLINE "SHE-WOLF": ANALYSIS OF THE BRONZE AND OF THE CORROSION PATINA BY OPTICAL AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPES**

It can be said that the transfer of the capitoline bronze sculpture from the holy cave at the foot of Palatino (named The Cave of Luparcale) to Laterano by Pope Gelasio I in 494 a.C, played a vital rule on its survival. Later, in 1471, the sculpture was transferred again from Laterano to Campidoglio by Pope Sisto VI. From the moment it was kept in a museum, it became the symbol of the city of Rome and the emblem of its history.

The most visible result of this restoration is without doubt the recovery of the pleasing original colour of the bronze whose appearance had been disfigured over the years due to the repeated applications of layers of waxes and oils.

The main data from the endoscopy examination concerns the construction technique of the work: it is a lost-wax casting by direct method. From the comparison of mineralogical data it has been established that the clay of the model,

40 % of which is still inside the sculpture, probably came from that area of the Tiber valley which extended between Rome and Orvieto. Another important datum concerns the origin of the lead of the bronze: it came from mines of Calabona in Sardinia.

Until now the most reliable historical hypothesis has been that the Capitoline She-wolf was made by the Etruscan sculpture Vulca or by his school. These results and the stylistic similarity in the acroterial statues of the Temple of Portonaccio in Veio, further confirm this hypothesis.

The main operations of its restoration were an accurate cleaning of the surface and its secure positioning on the base. The organic products were characterised by FTIR analyses while the corrosion patina was examined by E.D.S. and x-rays diffraction analyses, thus obtaining a lot of information about the conditions of preservation. The chemical analysis of the bronze gave information about the composition of the alloy so as to make some hypothesis about the casting technique. Due to the presence of several layers of waxes and oils the surface of the sculpture was protected

against corrosion so no visible signs of corrosion were found. This fact testifies to the constant care of the work. Moreover the presence of oxalates, used in the past to protect the sculpture or to remove some patina considered dangerous or unaesthetic, confirms this care.

The cleaning of the sculpture was made by mechanically removing with a bistoury the black crust deposited on the surface and dissolving the residues of organic substances with little pads soaked in trichloroethylene. Finally the pores of the surface were cleaned with small bristle brushes mounted on a small drill. On the whole body of the she-wolf and of the twins there was a superficial bright and fragmented layer which detached in the form of scales. At a deeper level, there was another layer, thicker than the one mentioned above, which was grey-yellow, dull and soft; this was clearly distinct from an even deeper layer of cuprous oxide which was bright and red-brown.

In order to stabilise the corrosion products or to transform the unstable ones, a treatment of inhibition of corrosion was made using benzotriazole in pure alcohol (5% diluted solution).

The last stage was to use an acrylic low concentrated resin (Paraloid B72, 3%) to protect the surface.

The Europa Metalli Research Centre was asked to make metallographic and chemical analyses in order to obtain information concerning the composition of the alloy, the corrosion patina and the degree of corrosion. The results of these analyses were used to plan the operations of restoration.

The samples available for the analyses were a 0,85 grams fragment of casting-burr taken from the inside of the sculpture (left side) and seven samples of chips taken from the four paws, by a rotating mill, during its positioning on the base. The sample of casting-burr was examined by a stereomicroscope WILD (Herrburg) thus obtaining information about the colours of the patina. Afterwards the same sample

was hot mounted in conductive resin, ground and polished according to the standard cycle for bronze alloy. It was observed both with the optical microscope (Reichert MEF4) and the scanning electron microscope (Cambridge S-360) equipped with the E.D.S. and W.D.S. spectrometers (Link eXL W.D.X.-3PC). Thus the analysis of the various layers of patina was possible. The analysis of the alloy was made on the chips: Ag, Ni, Fe and Zn were analysed by the flame atomic absorption spectrometer (Flame Aas mod. 5100 Perkin Elmer) while Sb and As were analysed by graphite furnace atomic absorption spectrometer (Furnace AAs mod. 5100 Perkin Elmer). The content of lead was determined by the standard electrochemical method with a BICASA BE 47 cell. Finally, because of the small quantity of chips available, tin was determined by the gravimetric method.

The examination of the corrosion patina showed a high concentration of tin (Cassiterite and amorphous SnO<sub>2</sub>), lead (amorphous oxide), silicon, aluminium and iron (derived from the refractory clay). Copper chlorides were also found. The metallic fragment was completely surrounded by corrosion products of copper chlorides/oxides, tin oxides and iron oxides. These compounds reached the "central core" of the casting-burr in the form of a web surrounding the solidification grains of the metal. According to the E.D.S. analysis the bronze of the burr is a ternary alloy of copper, tin and lead. The chemical analysis of the chips from the four paws determined 9,2 weight % of tin and 5 weight % of lead. No notable differences were found in the chemical composition of the four paws especially concerning the percentage of impurities.

Therefore it is reasonable to suppose that the whole sculpture was cast in one piece using the paws as pouring channels. However to confirm this hypothesis it would be necessary to have some samples from the coat or the head of the sculpture.