

# Analisi, restauro e conservazione in atmosfera inerte di reperti fossili piritizzati: il coccodrillo (*Crocodylus* cfr. *vicetinus*) di Cornedo Vicentino (Eocene medio)

Ruggero D'Anastasio

Luigi Capasso

Università degli Studi "G. d'Annunzio", Museo universitario, Piazza Trento e Trieste, 1. I-66100 Chieti. E-mail: r.danastasio@unich.it

Bernardetta Pallozzi

Museo Civico D. Dal Lago, Palazzo Festari, Corso Italia, 63. I-36078 Valdagno (VI). E-mail: museo@comune.valdagno.vi.it

## RIASSUNTO

Gli Autori presentano il lavoro di analisi, restauro e conservazione in atmosfera inerte dei resti fossili di un esemplare giovanile di *Crocodylus* cfr. *vicetinus* (Eocene medio, Cornedo Vicentino, Vicenza). Il reperto mostrava polveri superficiali giallo-ocra e segni di disgregazione.

Il restauro e la conservazione sono stati preceduti da indagini macroscopiche, microscopiche, radiografiche e microanalitiche. Esse hanno permesso di definire la composizione e lo stato di conservazione del fossile e della matrice, nonché di individuare la presenza di pirite al suo interno.

La rimozione della pirite in superficie è stata realizzata mediante etanol-ammina tioglicolata. Si è quindi proceduto al consolidamento del reperto ed alla sua collocazione all'interno di una teca in vetro a tenuta stagna ed atmosfera controllata, caratterizzata da ridotta umidità relativa e bassa pressione parziale di ossigeno in modo da impedire o ridurre ulteriori reazioni di ossidazione della pirite.

Parole chiave:

piritizzazione, etanol-ammina tioglicolata, *Crocodylus*, Eocene medio.

## ABSTRACT

*Analysis, restauration and conservation in inert atmosphere pyritised fossils: the crocodile (Crocodylus cfr. vicetinus) of Cornedo Vicentino (middle Eocene).*

*The Authors shows the results of the analyses, restauration and conservation in inert atmosphere of a juvenile Crocodylus cfr. vicetinus (middle Eocene, Cornedo Vicentino, Vicenza). The fossil presented yellow powder on its surface and signs of degradation. Before to proceed with the restauration and preservation of the fossil, the Authors made macroscopic, microscopic, radiological and micro-analytical analyses just to define its mineral composition and state of preservation, and to check the presence of pyrite. Ethanolamine thioglycollate was utilized for the neutralisation and removal of oxidised pyrite.*

*The final step consisted in the strengthening of the fossil sample and its deposition inside a watertight glass case with inert atmosphere characterized by low oxygen pressure and relative humidity, in order to prevent or reduce pyrite oxidation.*

Key words:

pyritization, ethanolamine thioglycollate, *Crocodylus*, middle Eocene.

## INTRODUZIONE

Il sistema di conservazione in atmosfera controllata di reperti museali è ormai una metodologia comunemente impiegata in museologia. Essa risulta particolarmente efficace per i resti organici (quali, ad esempio, mummie, papiri, libri), ma trova applicazione anche nella conservazione dei fossili. È questo il caso del

coccodrillo fossile rinvenuto nei sedimenti eocenici nei dintorni di Valdagno, più precisamente nei pressi di Cornedo Vicentino. Si tratta di un raro fossile di un esemplare giovanile di *Crocodylus* cfr. *vicetinus* (Squinabol, 1901-1902).

Il reperto è stato sottoposto ad un intervento di restauro e conservazione resosi necessario per la presenza di formazioni polverulente di colore giallo-ocra

comparse sulla matrice e sui resti del fossile, interpretati come possibile esito dell'accrescimento di formazioni cristalline di pirite.

La cosiddetta "pyrite diseases", che causa il deterioramento di resti fossili piritizzati, consiste in reazioni di ossidazione della pirite in ambiente umido con conseguente formazione di voluminosi cristalli. Howie (1974; 1977a, 1977b, 1979a, 1979b, 1992) ha dimostrato che il deterioramento dei fossili piritizzati si verifica in conseguenza di una loro esposizione in ambienti caratterizzati da elevata umidità relativa, generalmente superiore al 60%. Nel corso degli anni sono stati proposti vari metodi di trattamento e conservazione dei fossili piritizzati, prevalentemente basati sull'uso di ammoniaca e etanol-ammina tioglicolata per la rimozione dei prodotti di reazione dell'ossidazione della pirite, e la realizzazione di ambienti microclimatici a basso contenuto di ossigeno ed acqua (Shelton, 1994; Newman, 1998; Irving, 2001; Carrió, 2002; Doyle, 2003; Fellowes et al., 2003).

Obiettivo del lavoro è stato quello di determinare la natura delle formazioni polverulente e il livello di compenetrazione degli inquinanti nella matrice e nel fossile, ed illustrare le fasi di restauro e realizzazione di un ambiente confinato con microclima per la conservazione del reperto.

## ANALISI

Il reperto consiste in una lastra di argilla contenente i resti fossili di un esemplare giovanile di coccodrillo attribuito alla specie *Crocodylus* cfr. *vicetinus* rinvenuto a Cornedo Vicentino ed attualmente conservato presso il Museo Civico D. Dal Lago di Valdagno. Il fossile risale all'Eocene medio. La lastra, collocata all'interno di una scatola in legno, ha le seguenti dimensioni: 33 cm x 22,5 cm x 4 cm; il peso lordo del reperto è di circa 3 Kg.

Allo scopo di documentare il reale stato di conservazione del reperto sono state effettuate radiografie ed analisi morfologiche e microelementari del fossile e della matrice al microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato di sonda microanalitica. In particolare sono stati eseguiti i prelievi nelle seguenti zone (fig. 1): zone A e B, matrice raschiata in prossimità delle ossa fossilizzate; zona C, frammento di osso fossilizzato; zona D, materiale polverulento prelevato dalle formazioni di forma irregolare e colore giallo presenti in vari punti della superficie ossea del fossile.

La composizione chimica del prelievo C, ossia dell'osso fossilizzato, ha dimostrato la presenza di calcio, fosforo e ossigeno in proporzione stechiometrica tipica dell'idrossiapatite, cioè del minerale che normalmente costituisce l'osso moderno, anche dei rettili. Abbiamo notato altresì la presenza di carbonio. Questi dati indicano senza alcun dubbio una conservazione eccezionale: sono perfettamente preservati sia l'idrossiapatite originale dell'osso, sia una parte del



Fig. 1. Il coccodrillo eocenico di Cornedo

Vicentino (*Crocodylus* cfr. *vicetinus*) con indicata la localizzazione dei prelievi di materiale sottoposto all'analisi al SEM.

contenuto organico dell'osso stesso (sotto forma di carbonio di origine organica). La presenza di ferro era molto bassa all'interno dell'osso fossile, segno che la temuta piritizzazione, non era in uno stato avanzato. Infine, è stata segnalata la presenza di una discreta quantità di zolfo in parte allo stato elementare, in parte legato a qualche altro elemento (ad esempio al ferro, come accade nella pirite) od alla componente organica dell'osso, che abbiamo visto essere ben conservata.

La microanalisi dei prelievi effettuati nei punti A e B, corrispondenti a zone diverse della matrice, ha evidenziato l'elevatissimo tenore di silicio che, combinato con l'ossigeno, ha dimostrato la presenza di quarzi. Inoltre il rilevamento di alluminio ha indicato la presenza di silicati di alluminio, componenti tipici delle argille. Allo stesso modo è stata registrata la presenza di calcio, carbonio ed ossigeno nelle proporzioni stechiometriche tipiche dei carbonati di calcio.

Ha destato interesse l'identificazione di ferro e zolfo in proporzioni stechiometriche compatibili con quelle della pirite. È stata segnalata anche la presenza sostanziosa di titanio che, associata, a quella cospicua dell'ossigeno, ha dimostrato l'esistenza di titanite in quantità maggiori rispetto a quella della pirite.

In conclusione, ci troviamo di fronte ad un'argilla (con componenti silicee e calcaree) impregnata soprattutto di titanite e subordinatamente di un poco di pirite.

L'analisi micromorfologica della matrice ha evidenziato come la sua superficie sia ricoperta da tre tipi di efflorescenze cristalline che compaiono a stretto contatto fra loro: vi sono cristalli aghiformi aggregati in maniera grosso modo raggiata, cristalli tabulari aggregati a rosetta e cristalli colonnari ricurvi aggregati a costituire fasci sinuosi. Ad elevato ingrandimento i suddetti cristalli appaiono disomogenei fra loro, senza un piano generale ed uniforme di aggregazione, ed anche gli aggregati che sembrerebbero più compatti,

in realtà, sono in corso di scompaginamento, attraversati da microfessurazioni.

La microanalisi ha dimostrato che i cristalli tabulari e le formazioni colonnari sono composti fundamentalmente da solfato di calcio naturale (gesso).

Lo studio micromorfologico dei prelievi dalle zone A e B ha inoltre evidenziato la presenza di rari cristalli cubici distribuiti sulla superficie della matrice in forma non aggregata e frammati ai cristalli tabulari e colonnari (fig. 2). Il loro elevato tenore di ferro e l'elevatissimo numero di atomi di zolfo, hanno dimostrato inequivocabilmente trattarsi di pirite.

Le microanalisi del materiale polverulento di colore giallo prelevato dal punto D e costituito prevalentemente da cristalli cubici, hanno rilevato la costante presenza di zolfo e ferro con un rapporto stechiometrico caratteristico della pirite, nonché la presenza di elementi quali silicio, zolfo, calcio e magnesio presenti nelle componenti silicee e calcaree della matrice argillosa (fig. 3). L'esame dettagliato di tutta la superficie della matrice non ha consentito di rilevare alcun microorganismo attualmente vivente.

L'esame radiografico (fig. 4) ha evidenziato la presenza all'interno del fossile di aggregati fortemente radio-opachi, simili a quelli che generalmente si osservano in radiografie di resti fossili nei quali l'osso è sostituito da formazioni cristalline di pirite. Nel nostro campione si nota una distribuzione irregolare delle aree radio-opache. Un nucleo di forma irregolarmente circolare, a contorni netti, è presente in corrispondenza della regione superiore del tronco. Da esso si dipartono a raggiera microfrazture che potrebbero essere state causate dalla pressione esercitata dall'accrescimento in volume dei cristalli di pirite. Altre aree radio-opache sono distribuite nella regione cefalica, in corrispondenza del neurocranio, e nella mandibola a livello della regione articolare e dell'arcata dentaria. In questo caso le aree radio-opache hanno forma irregolare e contorni sfumati, con zone di differente radio-trasparenza. Inoltre dalle suddette aree non si irradia-

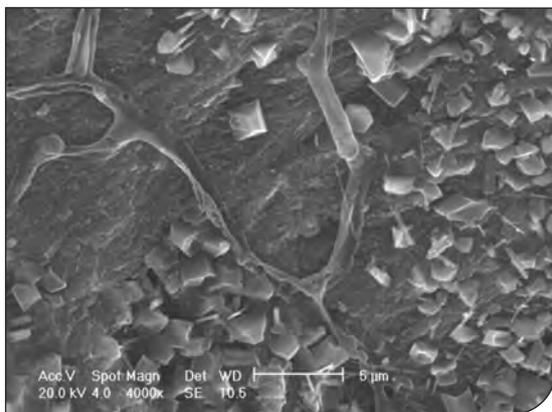


Fig. 2. Cristalli cubici di pirite distribuiti sulla matrice.

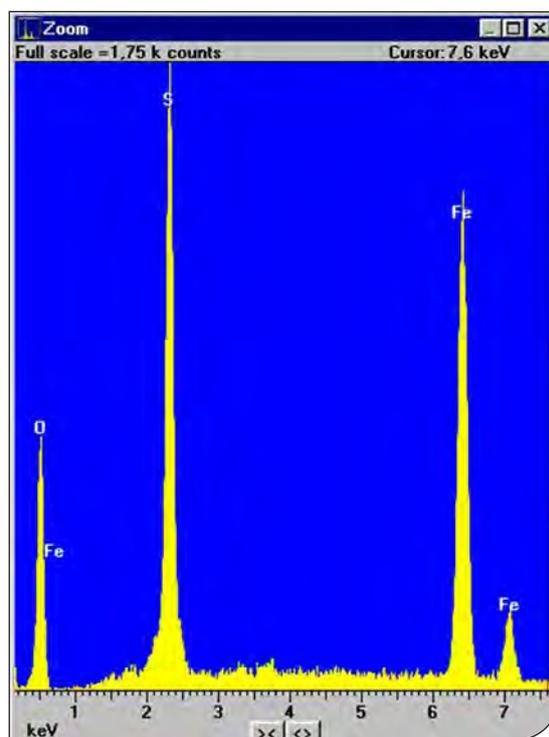


Fig. 3. Microanalisi dei cristalli cubici di pirite.

no linee di frattura a raggiera ma sono, esse stesse, attraversate da fratture. Le differenze morfologiche e radiologiche riscontrate tra queste formazioni ed il nodulo radio-opaco di forma circolare al centro del tronco lasciano supporre una loro diversa natura e struttura chimica. La sonda microanalitica del SEM non permette di effettuare un'analisi chimica delle formazioni radio-opache interne al fossile. L'esame radiografico ha inoltre evidenziato la presenza di profonde fratture della matrice minerale, che attraversano anche il fossile, e la presenza di altre probabili strutture ossee ancora inglobate nella matrice, davanti al muso del coccodrillo.

Sulla base degli esami macroscopici, microscopici, microanalitici e radiologici si possono trarre le seguenti conclusioni:

- 1) la matrice in cui è inglobato il coccodrillo è argilla, nella quale sono immersi alcuni cristalli di pirite e limonite, e soprattutto gesso. La presenza di cristalli di gesso all'interno della matrice sembra essere alla base del degrado di quest'ultima: in ambiente umido il gesso si idrata causando fessurazioni nella matrice e fenomeni di polverizzazione;
- 2) l'esame radiografico ha dimostrato la presenza di un aggregato cristallino, probabilmente di pirite, all'interno del fossile di coccodrillo nella regione centrale del tronco;
- 3) le ossa fossili del coccodrillo sono costituite prevalentemente da idrossiapatite (fosfato di calcio) e la presenza di zolfo segnalata dalla microanalisi della

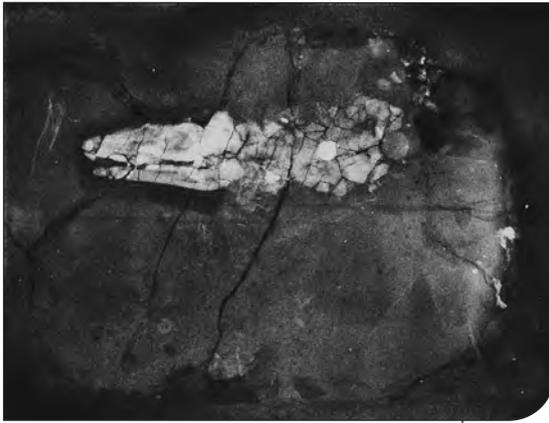


Fig. 4. Lesame radiografico del coccodrillo eocenico di Valdagno.

superficie ossea potrebbe essere legata alla conservazione di fibre di collagene, una solfoproteina componente della matrice ossea;

4) l'osservazione morfologica al SEM della superficie ossea non ha rilevato la presenza di microrganismi inquinanti quali funghi e batteri.

Si può affermare che il danneggiamento delle ossa fossili sia attribuibile solo in parte all'azione dei prodotti di degrado della pirite. L'esame radiologico ha dimostrato la presenza di un solo nucleo cristallino attribuibile a pirite all'interno del fossile, che ha prodotto linee di frattura. Le restanti formazioni di pirite di aspetto polverulento sono presenti in ridotta quantità e concentrate solo in alcuni punti superficiali del fossile.

## RESTAURO E CONSERVAZIONE

La rimozione dei prodotti di reazione della pirite depositatisi sulla superficie del fossile è stata effettuata seguendo le linee guida indicate da Cornish e Doyle del Natural History Museum di Londra (1983; 1984; 1987), adattate al nostro caso. Per quanto riguarda l'eventuale presenza di cristalli all'interno della matrice fossile, è stato solo possibile interrompere o rallentare l'ossidazione della pirite abbassando il tasso di umidità relativa dell'ambiente di conservazione. Lo stoccaggio del fossile in atmosfera inerte priva di ossigeno o, comunque, con una ridotta pressione parziale di questo gas può contribuire alla conservazione del reperto perché rallenta o impedisce tutti i processi ossidativi.

La rimozione della pirite è stata realizzata mediante esposizione del fossile ad una soluzione al 5 % di etanol-ammina tioglicolata in etanolo assoluto. La completa immersione del fossile nella suddetta soluzione avrebbe potuto danneggiare il fossile, per cui si è preferito applicare l'etanol-ammina tioglicolata *in loco* utilizzando cotone idrofilo imbevuto della soluzione. Questa scelta operativa ha inoltre evitato

che il fossile fosse rimosso dal suo contenitore originale in legno ed ha permesso di salvare l'antica etichetta riportante i dati scientifici del reperto. I batuffoli di cotone imbevuti con la soluzione alcolica di etanol-ammina tioglicolata sono stati, quindi, collocati sulla superficie del fossile e ricoperti con un foglio di alluminio in modo da evitare la rapida evaporazione delle sostanze.

Dopo un'ora il cotone è stato rimosso ed il fossile è stato lavato con alcol etilico puro al fine di rimuovere i prodotti di ossidazione residui. L'avvenuta neutralizzazione dei prodotti di reazione dell'ossidazione della pirite è stata testimoniata dal viraggio di colore della soluzione, che assume un colore violetto.

L'impregnazione con ammina tioglicolata, oltre a neutralizzare la pirite, ha consolidato il fossile.

Al termine delle suddette operazioni il reperto, debitamente asciugato, è stato collocato all'interno di una teca in vetro a tenuta stagna contenente sali igroscopici e sacchetti di fissatore di ossigeno ATCO FTM (Gilberg, 1990; Daniel, 1993; Gilberg & Grattan, 1994; Elert & Maekawa, 2000) al fine creare al suo interno un'atmosfera caratterizzata da una bassa pressione parziale di ossigeno (inferiore allo 0,01%) e da una ridotta umidità relativa (inferiore al 50%).

Questa modalità di conservazione impedisce o riduce eventuali reazioni di ossidazione della pirite residua ed, inoltre, previene la proliferazione di agenti biologici in grado di danneggiare il reperto.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano il Dr Vincenzo Urbani ed il Tecnico Radiologo Marco Da Fermo della Clinica "Villa Serena" di Citta Sant'Angelo (Pescara) per gli esami radiologici.

## BIBLIOGRAFIA

- CARRIÓ V., STEVENSON S., 2002. *Assessment of materials used for anoxic microenvironments*. In: Conservation science 2002: papers from the conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002, London, Archetype Publications, January 2011, pp. 32-38.
- CORNISH L., DOYLE A.M., 1983. Ethanolamine thioglycollate as a chemical agent for the neutralisation and removal of oxidised pyrite. *Geological Curator*, 3(8): 512-513.
- CORNISH L., DOYLE A.M., 1984. Use of ethanolamine thioglycollate in the conservation of pyritised fossils. *Palaeontology*, 27 Part 2: 421-424.
- CORNISH L., 1987. The treatment of decaying pyritiferous fossil material using ethanolamine thioglycollate. *Geological curator*, 4(7): 451-454.
- DANIEL V., 1993. *Nitrogen Fumigation: A Viable Alternative*. ICOM Committee for Conservation. Atti del 19th Triennial Meeting, Washington, pp. 863-867.

- DOYLE A.M., 2003. A large scale microclimate enclosure for pyritic specimens. *Geological curator*, 7(9): 329-335.
- ELEERT K., MAEKAWA S., 2000. Anwendung von Sauerstoffabsorbieren in Museen, Lagerung sauerstoffempfindlicher Materialien, Schädlingsbekämpfung. *Restaurio*, 5: 348-453.
- FELLOWES D., HAGAN P., 2003. Pyrite oxidation: the conservation of historic shipwrecks and geological and palaeontological specimens. *Reviews in conservation*, 4: 26-38.
- GILBERG M., 1990. *Inert atmosphere disinfection of museum objects using Ageless oxygen scavenger*. ICOM Committee for Conservation. Atti del 9th Triennial Meeting, Dresden, pp. 812-816.
- GILBERG M., GRATTAN D., 1994. *Oxygen-free storage using Ageless oxygen absorber*. In: Preventive Conservation. Atti del II Congress Ottawa, pp. 177-180.
- HOWIE F.M.P., 1974. Introduction of thioglycolic acid in preparation of vertebrate fossils. *Curator*, 17: 159-165.
- HOWIE F.M.P., 1977a. Pyrite an conservation. Part 1: historical aspect. *Newsl. Geol. Curators Grp*, 1: 457-465.
- HOWIE F.M.P., 1977b. Pyrite an conservation. Part 2: historical aspect. *Newsl. Geol. Curators Grp*, 1: 497-512.
- HOWIE F.M.P., 1979a. Physical conservation of fossils in existing collections. *Newsl. Geol. Curators Grp*, 2: 269-280.
- HOWIE F.M.P., 1979b. Museum climatology and the conservation of paleontological material. *Spec. Pap. Palaeont.* 22: 103-125.
- HOWIE F.M.P., 1992. *Pyrite and marcasite. The care and conservation of geological material, minerals, rocks, meteorites and lunar finds*. In: Howie F.M.P. (ed.). Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 78-84.
- IRVING J., 2001. Ammonia: a practical guide to the treatment and storage of minerals. *Natural sciences conservation group newsletter*, 17: 18-32.
- NEWMAN A., 1998. Pyrite oxidation and museum collections: a review of theory and conservation treatments. *Geological curator*, 6(10): 363-371.
- SHELTON S. 1994. *Conservation of vertebrate paleontology collections*. In: P. Leiggi, P. May (eds.) Vertebrate paleontological techniques. Vol. 1. Cambridge University Press, New York, pp. 3-33.
- SQUINABOL S., 1901-1902. *Resti di cocodrillo fossile (Crocodilus cfr. vicetinus)*. Atti del reale Ist. Veneto di Scienze, Lettere e Arti, tomo LXI, parte seconda.