

# CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI POSITIVI FOTOGRAFICI DEL PERIODO 1890-1910: DEGRADO E CONSERVAZIONE

**Barbara Cattaneo<sup>\*</sup>, David Chelazzi<sup>\*\*</sup>, Rodorico Giorgi<sup>\*\*\*</sup>, Tiziana Serena<sup>\*\*\*\*</sup>, Curzio Merlo<sup>\*\*\*\*\*</sup>, Piero Baglioni<sup>\*\*\*\*\*</sup>**

<sup>\*</sup> Restauratore della carta, Biblioteca nazionale centrale di Firenze - laboratorio di restauro, piazza Sant'Ambrogio, 2, 50121 Firenze. Tel: +39 05524919401 int 405. E-mail: barbara.cattaneo@beniculturali.it.

<sup>\*\*</sup> Studente post-doc, Dipartimento di Chimica e C.S.G.I, Università di Firenze, via della Lastruccia 3- Sesto fiorentino 50019, Firenze. Tel: +39 0554573049. E-mail: chelazzi@csgi.unifi.it.

<sup>\*\*\*</sup> Ricercatore, Dipartimento di Chimica e C.S.G.I, Università di Firenze, via della Lastruccia 3- Sesto fiorentino 50019, Firenze. Tel: +39 0554573050. E-mail: giorgi@csgi.unifi.it.

<sup>\*\*\*\*</sup> Professore associato, Dipartimento di Storia delle Arti e dello Spettacolo, Università degli Studi di Firenze, Via della Pergola, 48 I- 50121 Firenze. Tel: +39 0552631314. E-mail: tiziana.serena@unifi.it.

<sup>\*\*\*\*\*</sup> Direttore del Laboratorio di Chimica alla scuola professionale CFP di Cremona, via Cesari, 7 26100 – Cremona, Tel: +39 0372403414. E-mail: lab.chimica@cfpremona.it.

<sup>\*\*\*\*\*</sup> Professore ordinario di chimica-fisica, Dipartimento di Chimica e C.S.G.I, Università di Firenze, via della Lastruccia 3- Sesto fiorentino 50019, Firenze. Tel: +39 0554573033. E-mail: baglioni@csgi.unifi.it.

## Abstract

La maggior parte dei materiali fotografici viene oggi caratterizzata tramite l'analisi visiva e la microscopia ottica, utilizzando dei *decision trees* per identificare e classificare le tecniche ed i materiali utilizzati. Tuttavia, nel caso di materiali particolarmente degradati, queste procedure possono portare a errori e ambiguità; si rende quindi necessaria un'indagine qualitativa e quantitativa più approfondita utilizzando tecniche diagnostiche appropriate. Queste, unite ad uno studio della letteratura storica, permettono di identificare la presenza di materiali specifici, di risalire alle tecniche fotografiche, e di caratterizzare lo stato di degrado dei positivi fotografici. In questo contributo sono stati presi in esame due gruppi di fotografie, realizzate con tecniche diverse e risalenti al periodo 1890-1910. Le foto provengono da un'unica collezione, e sono state quindi conservate nelle medesime condizioni ambientali. Il loro degrado differenziato è quindi dovuto all'impiego delle diverse tecniche di realizzazione. I positivi sono stati studiati mediante tecniche non invasive (FTIR in microriflettanza e ATR, XRF) e micro-invasive (SEM-EDS), e, sulla base delle analisi, sono state formulate alcune ipotesi sul livello del loro degrado.

## Introduzione

La produzione fotografica italiana ed europea, nel periodo antecedente la prima guerra mondiale, è caratterizzata da un'eterogeneità di tecniche e di prodotti tecniche e nei prodotti utilizzati [1-10]. Il primo passo verso la conservazione del materiale fotografico risiede perciò nella caratterizzazione di tali tecniche e prodotti, e nella

valutazione del livello effettivo di degrado delle opere. Solitamente, le analisi sono svolte tramite la mera osservazione visiva, al microscopio e non, basandosi sull'esperienza individuale e su strumenti quali la *flow chart* di James Reilly [11] e vari *decision trees* proposti da biblioteche e musei. Questi strumenti sono indubbiamente validi nella maggior parte dei casi, tuttavia l'interpretazione di *decision trees* e *flow chart* può risultare ambigua a causa di particolari condizioni di degrado delle superfici dei positivi, o dell'adozione da parte dell'artista di tecniche di viraggio o finitura estetica (ad esempio, tintura delle carte con aniline instabili alla luce [12]). In alcuni casi fortuiti, il tipo di carta utilizzata, e quindi la tecnica fotografica impiegata, è dichiarata sui cartoncini di montaggio, definiti "supporto secondario" (la carta a contatto con lo strato di legante o di emulsione viene definita "supporto primario").

Una problematica particolare riguarda l'identificazione dei leganti, entrati in uso per contribuire alla stabilità e alla leggibilità dell'immagine finale. Tra il 1890 e il 1910 erano in uso tre leganti: l'albumina (brevettata da Louis Desiré Blanquart-Evrard, 1850), il collodio (Frederick Scott Archer, 1851) e la gelatina (Richard Leach Maddox, 1871). Dopo la prima guerra mondiale, la produzione di carte all'albumina e al collodio ad annerimento diretto (definite anche 'POP', acronimo di 'printing out papers', in cui l'immagine si rivela attraverso l'azione della luce, quindi con la sola esposizione al sole o alla luce artificiale) fu drasticamente ridotta, a fronte della diffusione delle gelatine bromuro d'argento a sviluppo ('DOP', 'developing out paper', in cui l'immagine latente viene sviluppata in agenti chimici [13]). Le gelatine AgBr su carta baritata dominarono il mercato fino alla seconda guerra mondiale, subito dopo la quale si diffusero le carte politenate ('RC', 'resin coated') e più avanti i materiali cromogeni.

Per caratterizzare propriamente le opere, dunque, si rende necessaria la congiunzione tra un approccio storico-critico ed adeguate indagini chimico-fisiche. Come esempio di questo *modus operandi*, si è proceduto alla caratterizzazione di due serie di ritratti realizzati da due diversi studi europei. Due esemplari provengono dallo Studio R. Paoli di Firenze e tre dall'Atelier E.Von Eggert di Riga. I ritratti sono datati fra il 1890 e il 1910, così come testimoniato dalle note manoscritte e dalle stampigliature presenti sui supporti secondari, e si distinguono per l'estrema eterogeneità delle tecniche utilizzate.

Ogni serie è stata sicuramente conservata nelle medesime condizioni ambientali per decenni, come parte della collezione privata dei proprietari. Questo significa che i termini di invecchiamento naturale così come gli agenti di degrado esterno devono aver influenzato le serie in modo analogo e costante. Le differenze di stato di conservazione dei singoli ritratti, palesi ad una semplice analisi visiva, sono pertanto ascrivibili al tipo di tecnica fotografica usata. I cinque positivi usati come campioni (figura 1) sono stati caratterizzati inizialmente attraverso un'osservazione visiva e sotto ingrandimento con l'aiuto dei *decision trees* [12,14]; quindi sono state eseguite delle analisi qualitative e semi-quantitative. I cinque campioni, di seguito denominati Paoli 1, Paoli 2, Eggert 1, Eggert 2, e Eggert 3 (vedi figura 1) sono stati sottoposti ad analisi visuale e chimica e sono state ricercate le relazioni tra la tecnica fotografica e il livello di degrado. Bisogna inoltre tener presente che ogni fotografia deve essere considerata come un sistema in cui ogni singolo strato costitutivo ha problemi specifici di degrado.

Le cause tipiche e i relativi effetti che causano il degrado dei positivi fotografici sono riportati nella tabella 1, schematizzati in base al tipo di supporto, alla natura del legante e al tipo di tecnica argenticata utilizzata.



**Figura 1.** I cinque ritratti analizzati, (a) Paoli 1, (b) Paoli 2, (c) Eggert 1, (d) Eggert 2, (e) Eggert 3. In Fig. 1b sono evidenziate le aree dove è maggiore la formazione di specchio d'argento.

**Tabella 1:** Principali cause ed effetti del degrado delle fotografie, correlate al diverso tipo di supporto, strato di emulsione e tecnica argentea utilizzati.

Sistema	Cause principali	Effetti principali
Supporto secondario: cartoncino di montaggio	ossidanti, acidità, microorganismi	foxing, ingiallimento, fragilità
Supporto primario: carta	ossidanti, acidità, microorganismi	foxing, ingiallimento, fragilità
Barite	Alta umidità relativa, microorganismi	presenza di macchie, fragilità
Strato di emulsione: albumina	ossidanti, microorganismi	formazione di composti di zolfo, presenza di macchie, ingiallimento, fissurazione
Strato di emulsione: collodio	ossidanti	formazione di composti di zolfo, presenza di macchie, ingiallimento
Strato di emulsione: gelatina	ossidanti, microorganismi,	formazione di composti di zolfo, presenza di macchie, rigonfiamento, ingiallimento
Immagine argentea: tecniche POP	Ossidanti	formazione di solfuri, sbiadimento, decolorazione
Immagine argentea: tecniche DOP	Ossidanti	formazione di solfuri, specchio d'argento

## Materiali e metodi

Tutte le fotografie sono state osservate sotto microscopio ottico (Reichert-Zetopan Zeiss). La microscopia a scansione elettronica (SEM) e la tecnica EDS (Energy dispersive spectroscopy) sono state effettuate su microcampionamenti prelevati dalle aree delle basse luci, dove si sospettava la presenza di agenti di viraggio. A questo proposito è stato utilizzato il microscopio combinato Stereoscan S360 - Oxford-Cambridge con spettrometro a dispersione di raggi X (EDS) Inca x-sight - Oxford-Cambridge. I microcampionamenti per l'analisi SEM/EDS sono stati prelevati grazie ad un ago da siringa modificato (diametro di 0.6 mm). L'EDS ha permesso l'analisi elementare e una caratterizzazione localizzata dello strato del legante, dunque dell'immagine [15]. L'indagine XRF è stata successivamente eseguita nelle stesse aree dell'EDS, accanto ai microprelievi, per poter comparare le risposte.

Le superfici sono state investigate con uno spettrometro portatile XRF (Fluorescenza a raggi X) EIS Model XRS38 in grado di identificare tutti gli elementi che hanno numero atomico superiore a 12. L'area di indagine superficiale è di 3mm di diametro. Questa tecnica è non invasiva e non distruttiva.

La spettrometria in microriflettanza infrarossa (Micro-FTIR) e la spettrometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR), eseguite con Thermo Nicolet Nexus 870 FT-IR, sono state effettuate per analizzare i composti organici. A tale proposito sono stati utilizzati spettri di riferimento presi dalle librerie IRUG (Infrared and Raman Users Group) [16] e dalla letteratura disponibile [17-22].

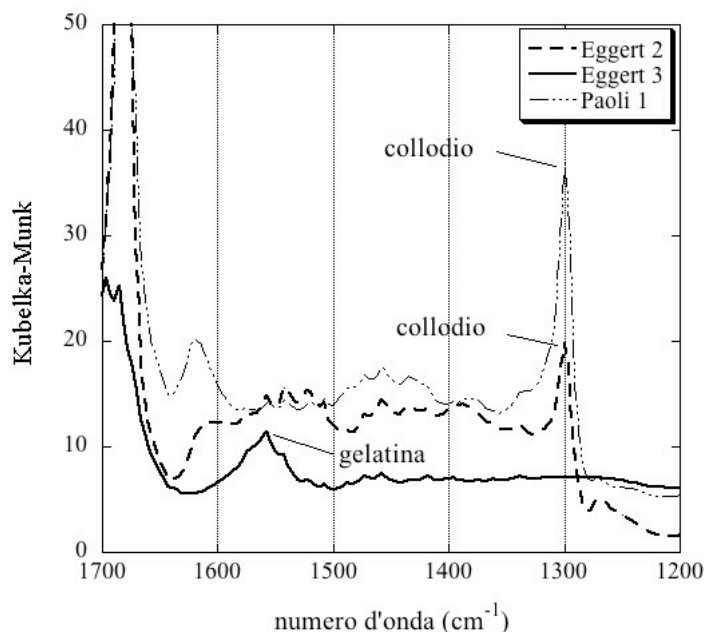
Inoltre, per approfondire la caratterizzazione in IR, in particolare dei leganti albumina e gelatina, sono stati realizzati degli standard versando delle soluzioni pure su vetrino. L'albumina è stata ricavata sia da chiare d'uovo filtrate che da albumina liofilizzata disponibile in commercio.

## Risultati sperimentali

L'analisi elementare dei positivi fotografici è di importanza primaria nella determinazione della composizione materica e, quindi, nella caratterizzazione delle tecniche fotografiche. È stato possibile, in particolare, valutare l'apporto alla caratterizzazione dei materiali fornito dalle due diverse tecniche di indagine coinvolte, XRF e SEM-EDS. L'XRF presenta il vantaggio della non invasività, ma ha fornito informazioni esclusivamente qualitative, mentre con l'EDS è stato possibile ricavare informazioni semi-quantitative sulla composizione materiale delle foto. L'indagine in infrarosso, invece, è stata impiegata per la caratterizzazione dei leganti. Albumina, collodio e gelatina mostrano infatti picchi diagnostici nella regione compresa fra i 1300 e i 1600  $\text{cm}^{-1}$  [17]. In particolare, gelatina e albumina hanno bande a 1580  $\text{cm}^{-1}$ , tipiche delle sostanze proteiche, mentre il collodio ha un picco a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Particolare attenzione è stata poi riservata al confronto tra una caratterizzazione dei positivi basata sulle usuali tecniche di riconoscimento (analisi visiva, *decision trees*) e sull'indagine chimico-fisica.

Il primo positivo preso in esame è quello denominato "Paoli 1". La fotografia mostra una superficie *matte* graffiata, che non presenta decolorazione, e le aree delle basse luci sono intense, con un aspetto leggermente lucido che potrebbe essere confuso a prima vista con una forma di specchio d'argento. La tonalità profonda grigio-nera suggerisce un viraggio oro o platino, oppure combinato oro/platino. Le fotografie al collodio, infatti, erano spesso trattate con un doppio bagno di viraggio oro/platino per ottenere toni neri profondi [6,11,23]. I viraggi oro e platino, che possono essere descritti dalle equazioni chimiche  $\text{Ag} + \text{AuCl} \rightarrow \text{Au} + \text{AgCl}$  e  $\text{Ag} + \text{KPtCl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{AgCl} + \text{Pt}$ ,

erano ritenuti responsabili dell'arricchimento dei toni dell'immagine (figura 1a), e della sua maggiore stabilità, grazie alla sostituzione del 25 % dell'argento con metalli nobili. In base ai *decision trees*, si è ipotizzato che la foto fosse stata realizzata tramite una tecnica ad annerimento diretto, impiegando cloruro d'argento su una carta baritata, utilizzando collodio come legante. La baritazione consisteva nel trattare la superficie della carta in sede di produzione industriale, con solfato di bario addizionato a gelatina, amido o caseina, a seconda della finitura desiderata (*glossy, matte, semi-matte, ecc*) [5,7].



**Figura 2.** Spettri FTIR in microriflettanza dei campioni Paoli 1, Eggert 2 e 3. Il picco a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , tipico del collodio, è indicato nello spettro di Paoli 1 e in quello di Eggert 2. La banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , tipica di albume e gelatina è indicata sullo spettro di Eggert 3.

La presenza del collodio come legante è stata confermata dalle analisi micro-FTIR and ATR-FTIR (figura 2). In tabella 2 sono riportati i pesi atomici percentuali degli elementi trovati tramite EDS su tutti i campioni esaminati, indicando l'area di provenienza dei singoli campioni.

La foto "Paoli 1" è stata microcampionata in due aree delle basse luci. La prima area campionata, denominata "area della cintura" (vedi tabella 2) mostra in EDS la presenza di bario e zolfo circa nella stessa percentuale. Questo dato conferma la presenza di uno strato di barite ed evidenzia l'assenza di fenomeni di solforazione dell'argento nell'emulsione, che avrebbero portato alla formazione di solfuro d'argento, e quindi alla rilevazione di un eccesso di

**Tabella 2:** Percentuale dei pesi atomici degli elementi trovati tramite indagine EDS sui cinque campioni Paoli 1,2 e Eggert 1,2,3, campionati in aree diverse.

	Paoli 1 area basse luci, “area della cintura”	Paoli 1 area basse luci, “orlo della gonna”	Paoli 2 area basse luci, assenza di specchio d’argento	Paoli 2 area basse luci, specchio d’argento
Elemento	% peso atomico	% peso atomico	% peso atomico	% peso atomico
S	9.8	9.2	2.9	4,5
Cl	—	—	0.8	1.5
Ca	0.5	0.3	0.2	—
Fe	—	—	1.9	—
Ag	2.3	0.9	4.9	5.3
Ba	9.0	8.1	1.9	3.3
Au	tracce	tracce	—	—
Pt	0.5	0.3	—	—

	Eggert 1 area basse luci	Eggert 2 macchia gialla	Eggert 2 area basse luci	Eggert 3
Elemento	% peso atomico	% peso atomico	% peso atomico	% peso atomico
S	7.2	13.1	13.8	6.9
Cl	1.5	—	—	1.0
Ca	0.4	—	—	0.5
Fe	—	—	—	—
Ag	4.6	0.6	1.7	1.3
Ba	4.5	11.5	12.2	—
Al	4.0	—	—	—
Sr	—	0.8	0.6	—

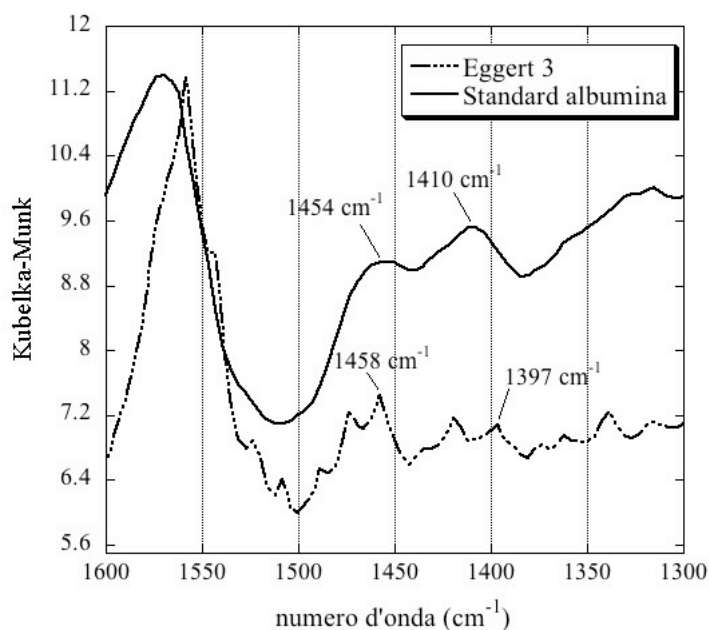
zolfo rispetto al bario. Si è evidenziata inoltre la presenza di platino. Il secondo microcampionamento è stato prelevato in corrispondenza dell'area denominata "orlo della gonna". L'analisi in EDS mostra anche in questo caso percentuali simili di zolfo e bario. L'analisi in XRF effettuata su entrambe le aree rivela, oltre al bario, allo zolfo e all'argento, la presenza di iodio, manganese, ferro, calcio, cloro e stronzio, ma non oro o platino. Per quanto riguarda il cloro, si può ipotizzare che esso sia dovuto a tracce di alogenuro di argento non ridotto e non rimosso durante il lavaggio. È noto infatti dalla letteratura che le emulsioni ad annerimento diretto venivano realizzate con cloruro o cloro-bromuro d'argento, mentre le emulsioni a sviluppo, usate con maggiore facilità sotto gli ingranditori, venivano realizzate con bromuro, cloro-bromo o bromo-cloro-ioduro d'argento [24]. Manganese e ferro sono stati rilevati anche sul cartone del supporto secondario. Questo potrebbe sottolineare come con la tecnica XRF si riesca a penetrare molto più a fondo negli strati che compongono la fotografia, rispetto all'EDS. Lo stronzio, il manganese e il ferro, tuttavia, sono elementi tipici della tecnologia della fotografia in bianco e nero a base di alogenuri di argento in uso nel XX secolo e quindi potrebbero essere presenti anche nello strato dell'emulsione.

I risultati in EDS e XRF hanno evidenziato l'importanza del microcampionamento. In particolare, è esemplificativo il caso del platino: nonostante, infatti, il bagno di viraggio sia stato probabilmente eseguito in maniera omogenea, esso ha lasciato tracce distribuite disomogeneamente sulla superficie dell'immagine.

La foto "Paoli 2" mostra un fenomeno caratteristico, denominato specchio d'argento, che consiste nella presenza di uno strato superficiale di solfuro d'argento [25]. La presenza di questo fenomeno e di toni grigi su sfondo uniforme di tonalità seppia, favoriscono l'identificazione dell'immagine, tramite *decision trees*, come gelatina al bromuro d'argento a sviluppo (DOP) su carta baritata *matte*, virata seppia (la gelatina al cloruro d'argento ha una bassa fotosensibilità, quindi adatta per le applicazioni POP, mentre quella al bromuro d'argento ha fotosensibilità maggiore, risultando quindi più adatta per la tecnologia delle tecniche DOP). Il viraggio seppia si eseguiva con soluzioni di fissaggio (tiosolfato di sodio) già utilizzate, dunque esauste, quindi questo trattamento è considerato un probabile agente di degrado dell'immagine. Le analisi tramite Micro-FTIR and ATR-FTIR hanno evidenziato le bande tipiche della gelatina, confermando l'identificazione del legante tramite *decision trees*. Anche Paoli 2 è stata microcampionata, per l'analisi in EDS, in due punti in corrispondenza di aree delle basse luci, in presenza o meno di specchio d'argento. In entrambi i casi l'indagine in EDS ha mostrato un eccesso di zolfo rispetto al bario. Questo dato è compatibile con il degrado da solfurazione della foto e con la presenza di solfuro d'argento in superficie, formatosi per l'interazione di ioni argento con composti di zolfo presenti nell'ambiente ( $H_2S$ ). L'EDS mostra anche la presenza di cloro, imputabile alla presenza di residui di sali argentici ( $AgCl$ ) non ridotti e non eliminati dal processo di sviluppo. Questo suggerisce l'utilizzo di una carta sensibilizzata al cloro-bromuro d'argento. L'indagine XRF, eseguita in punti vicini ai campionamenti, conferma la presenza di cloro. L'analisi EDS, inoltre, evidenzia un'alta quantità di argento nell'emulsione, confermando che la foto è stata ottenuta con una tecnica a sviluppo. Con questa tecnica, infatti, si ottiene, nell'emulsione, argento in forma filamentosa, mentre con la tecnica ad annerimento diretto si ottiene argento a particelle separate, quindi in quantità minore [11]. È noto, inoltre, come lo specchio d'argento si manifesti più spesso nei positivi alla gelatina al bromuro d'argento a sviluppo. Reilly suggerisce che questo sia dovuto al diverso meccanismo di formazione dell'immagine e al differente grado di mobilità degli ioni nella gelatina rispetto al collodio [11]. Affinché lo specchio si possa formare, infatti, è necessario che gli ioni argento, formati dall'ossidazione dell'argento metallico che forma l'immagine a sviluppo, migrino verso lo strato più superficiale dell'emulsione, arrivando a contatto con composti di zolfo presenti nell'atmosfera, con i quali



formano particelle di solfuro d'argento. La formazione dello specchio



**Figura 3.** Spettri FTIR in microriflettanza di uno standard di albumina e del campione Eggert 3, nell'intervallo spettrale compreso tra 1300 and 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Sono indicate le due bande a circa 1400 e a 1450  $\text{cm}^{-1}$ : la gelatina mostra un assorbimento più intenso attorno a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , mentre l'albumina intorno a 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

può essere anche stata favorita dal viraggio seppia, che veniva eseguito con soluzioni di tiosolfato di sodio. Il tiosolfato, infatti, può degradarsi nel tempo rilasciando zolfo reattivo che può attaccare l'argento dell'immagine nell'emulsione. Il tiosolfato è comunque impiegato per il fissaggio sia dei positivi POP, sia DOP, e può rimanere in tracce se non adeguatamente rimosso tramite i lavaggi finali.

Il campione "Eggert 1" è stato riconosciuto al microscopio come gelatina al cloruro d'argento su carta baritata *matte* (POP). La fotografia sembra in buono stato di conservazione, e presenta toni morbidi di colore bruno-rosso. Ci sono alcuni ritocchi all'acquarello che risultano leggermente più scuri rispetto al resto dell'immagine. Questo potrebbe significare che l'immagine ha subito una decolorazione, a meno che i ritocchi siano stati eseguiti in un tempo non coevo alla realizzazione dei ritratti e in una sede non professionale. L'osservazione al microscopio evidenzia la presenza di barite e di uno strato di legante spesso, suggerendo l'impiego di gelatina piuttosto che di altri leganti. La presenza di gelatina è stata confermata dall'indagine FTIR in micro riflettanza e in ATR. La foto "Eggert 1" è stata campionata in una zona di basse luci per l'indagine EDS. L'analisi ha rilevato una quantità di zolfo uguale alla somma di bario e alluminio: questo dato conferma la presenza di barite e suggerisce l'impiego dell'allume, utilizzato come indurente della gelatina. La presenza dell'allume potrebbe anche giustificare il buono stato di conservazione della foto: un trattamento d'indurimento ben riuscito probabilmente riduce la mobilità degli ioni argento all'interno del legante e previene la formazione di specchio o la decolorazione dell'immagine.

La fotografia "Eggert 2" è stata caratterizzata al microscopio come positivo al collodio al cloruro d'argento su carta *glossy* POP. La natura del legante è stata verificata con l'indagine FTIR in micro riflettanza e ATR (figura 2). La fotografia mostra graffi superficiali, non ci sono perdite significative dell'immagine o decolorazioni, i toni risultano

ben contrastati, tuttavia si riscontra un tenue alone giallo verdastro. Si potrebbe ipotizzare che l'alone sia causato da composti solforati, dovuti alla presenza di residui di tiosolfato di sodio (usato per il fissaggio dell'immagine e rimosso immediatamente dopo tramite un lavaggio [11]). La formazione di composti solforati durante l'invecchiamento provoca, infatti, effetti diversi sul collodio rispetto alla decolorazione o allo specchio d'argento riscontrabile sulla gelatina (vedi tabella 1). Per verificare il livello effettivo di degrado è stato quindi opportuno ricorrere all'analisi elementare. Eggert 2 è stato microcampionato in un'area delle basse luci. L'indagine in EDS ha rilevato percentuali simili di zolfo e bario, confermando la presenza di barite. L'assenza di un eccesso di zolfo porta alla conclusione che la formazione di composti di zolfo sia ancora ad uno stadio iniziale, evidentemente comunque sufficiente a conferire delle alterazioni estetiche al positivo.

Sia l'indagine in EDS che quella in XRF hanno evidenziato la presenza di stronzio, utilizzato come additivo del solfato di bario in quanto più economico e con proprietà ottiche simili [5,7].

Il positivo denominato "Eggert 3" rappresenta uno dei casi in cui, a causa di un avanzato degrado, la caratterizzazione visiva è ambigua. L'aspetto è molto simile a quello di un ritratto all'albumina. Lo strato di legante appare abbastanza fine e vetroso, con piccole fratture che possono essere confuse a prima vista con le fissurazioni tipiche dell'albumina degradata. L'indagine FTIR in microriflettanza e ATR è stata in questo caso risolutiva, rilevando la presenza di gelatina (figure 2 e 3). Albumina e gelatina mostrano assorbimenti simili, ma sono discriminabili per la diversa intensità relativa dei picchi intorno a 1400 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Nel caso della gelatina, infatti, il primo assorbimento è più intenso, mentre per l'albumina avviene il contrario [19]. L'indagine ha quindi permesso di identificare il positivo come una carta alla gelatina al cloruro d'argento, ad annerimento diretto. Una delle possibili cause del degrado della foto risiede nella scarsa qualità del supporto secondario. Il cartoncino, infatti, potrebbe aver rilasciato sostanze ossidanti che sono migrate nel legante, favorendo reazioni di ossido-riduzione dell'argento metallico, con conseguente perdita dell'immagine, che risulta infatti sbiadita. La mancanza di uno strato di barite, che può agire da barriera tra il supporto e il legante, avvalorava questa ipotesi. Le analisi in EDS mostrano una consistente percentuale di zolfo (6.9%), indicativa della presenza di composti solforati all'interno dell'emulsione. Questi potrebbero essere derivati dal degrado del legante stesso, e dalla presenza di residui non rimossi del bagno di fissaggio con tiosolfato.

## Conclusioni

Una conoscenza sempre più approfondita dei materiali impiegati in fotografia può indubbiamente essere un contributo alla storia della fotografia e alle istanze della sua conservazione. L'analisi tramite *decision trees* è spesso sufficiente per l'identificazione dei materiali e delle tecniche impiegate. Vi sono casi in cui il degrado delle superfici rende incerta l'identificazione portando quindi alla necessità di adottare metodi analitici i quali, affiancati allo studio storico-critico, completano il percorso di caratterizzazione delle opere. L'indagine chimico-fisica, inoltre, permette di approfondire le informazioni ottenibili tramite la mera osservazione visiva, ricavando informazioni semi-quantitative sulla composizione materiale dei positivi, e quindi consentendo la formulazione di ipotesi sul loro livello di degrado.

La caratterizzazione dei cinque campioni di fotografie storiche presi in esame nel presente studio è avvenuta attraverso diverse tecniche diagnostiche. L'indagine FTIR si è dimostrata efficace per l'identificazione dei leganti,

risolvendo, in un caso, l'incertezza legata alla limitata applicabilità dei *decision trees* a positivi particolarmente degradati. L'interpretazione degli spettri può essere difficoltosa in caso di sostanze che hanno la stessa natura chimica, come la gelatina e l'albumina, ma le tecniche non invasive in ATR e in microriflettanza hanno permesso di distinguerle. In particolare occorre capire la natura dei leganti per via delle loro diverse sensibilità ai solventi organici e all'acqua, senza dimenticare che alcune tecniche fotografiche possono essere influenzate negativamente dagli ambienti alcalini normalmente prescritti per la conservazione della carta.

L'analisi elementare tramite EDS (microinvasiva) e XRF (non invasiva) fornisce molte informazioni sugli effetti dei trattamenti di viraggio, sulla tecnologia delle fotografie e sul loro stato di conservazione. In particolare è stato esaminato l'elemento zolfo, la sua presenza e il suo ruolo come agente di degrado.

Determinare gli elementi in traccia, i contaminanti ed i prodotti di degrado contribuisce in modo positivo al processo del *decision making* del restauro.

Il periodo storico a cui si è riferito il presente studio è inoltre molto importante, perché tra la fine del XIX e l'inizio del XX secolo si è delineato il progresso delle tecniche fotografiche in tutta la sua complessità e varietà.

Questo contributo ha pertanto aiutato a migliorare la conoscenza di materiali complessi, che solo recentemente sono stati riconosciuti come beni culturali dalle leggi italiane.

## **Ringraziamenti**

Gli autori ringraziano il Prof. Luigi Dei per i suoi utili suggerimenti. Per il contributo finanziario si ringrazia il Consorzio Interuniversitario per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase, CSGI, Firenze.

## **BIBLIOGRAFIA**

1. Bettini, U., *“Trattato generale di fotografia. Quarta edizione accuratamente riveduta e corretta dall'autore”*, Raffaello Giusti, Livorno 1897.
2. Borlinetto, L., *“Trattato generale di fotografia”*, Prosperini, Padova, 1868.
3. Gioppi, L., *“Manuale pratico di fotografia alla gelatina bromuro d'argento”*, Sonzogno, Milano, 1897.
4. Jankovich, G., *“Trattato teorico e pratico del nuovo processo per negativi di ritratti e paesaggi alla gelatina-bromuro”*, O. Pettazzi, Milano, 1880.
5. Hasluck, P. N., *“Manuale di fotografia, Prima traduzione italiana con note e aggiunte a cura dell'ing. Giulio Sacco”*, Unione Tipografico-Editrice, Torino, 1905.
6. Namias, G. R., *“Manuale teorico- pratico di Chimica fotografica, Vol. I (Processi fotografici negativi), Vol. II (Processi fotografici positivi)”*, Il Progresso Fotografico, Milano, 1910, 1912.
7. Namias, G. R., *“Enciclopedia fotografica, Manuale pratico completo e ricettario di fotografia, sixth edition”*, Il Progresso Fotografico, Milano, 1919.
8. Namias, G. R., *“Carte e viraggi per la fotografia artistica”*, Il Progresso Fotografico, Milano, 1903.
9. Santoponte, G., *“Manuale pratico di fotografia alla gelatina bromuro d'argento secondo i più recenti perfezionamenti. Quarta edizione riveduta e aumentata e in parte rifatta”*, Raffaello Giusti, Livorno, 1902.
10. Sella, V. G., *“Guide théorique et pratique du photographe, ou Art de dessiner sur verre, papier, métal, etc., au moyen de l'action de la lumière. Traduit de l'italien de V.-J. Sella et annoté par E. de Valicourt”*, Librairie

encyclopédique de Roret, Parigi, 1857.

11. Reilly, J., "*Care and Identification of 19th Century Photographic Prints*", Kodak Press, Rochester, 1986.
12. Reilly, J., "*The Albumen & Salted Paper Book: The history and practice of photographic printing, 1840-1895*", Light Impressions Corporation, Rochester, 1980.
13. Baldwin, G., "*Looking at Photographs, A Guide to Technical Terms*", The J. Paul Getty Museum - British Museum Press, 1991.
14. Berselli, S. and Gasparini L., "*L'archivio fotografico*", Zanichelli, Bologna, 2000.
15. Penichon, S., "*Differences in image tonality produced by different toning protocols for matte collodion photographs*", Journal of American Institute of Conservation 38, 1999 124-143.
16. www.irug.org (accessed 9 December 2006)
17. Christensen, M.C., "*FT-IR Techniques for studying the composition and degradation of Photographic Materials*", www.natmus.dk/cons/lab/foto/ftirfoto.pdf.
18. Mc Cormick-Goodheart, M., "Research on Collodion Glass Plate Negatives: Coating Thickness and FTIR Identification of Varnishes, in Topics in Photographic Preservation", The photographic material group of the American Institute for the Conservation of historic and artistic work 3, 1989 135-150.
19. Perron, J., "The Use of FTIR in the Study of Photographic Materials in Topics in Photographic Preservation", The photographic Material Group of the American Institute for the Conservation of historic and artistic Work 3, 1989 112-119.
20. Residori, L. and Ruggiero, D., "*Spettrofotometria IR applicata all'analisi di pellicole fotografiche piane in celluloidi*", Il mondo degli archivi 3, 2002 55-64.
21. Baker, M., van der Reyden, D. and Ravenel, N., "*FTIR Analysis of Coated Papers*", in "*The Book and Paper Group – annual*", The American Institute for Conservation 8, 1989.
22. Stulik, D., Khanjian, H., Alberto de Tagle, A. and Botelho, A., "*Investigation of Jean-Louis-Marie-Eugene Durieu's toning and varnishing experiments: a non-destructive approach*", in "*The ICOM-CC 13<sup>th</sup> triennial meeting, Rio de Janeiro September 22<sup>nd</sup> -27<sup>th</sup>, 2002*", ICOM Committee for Conservation II, 2002 658-663.
23. Gottlieb, A., "*Chemistry and Conservation of Platinum and Palladium Photographs*", Journal of American Institute of Conservation 34, 1995 11-32.
24. Kaplan, A., "Baryta paper musical chairs, where does each element sit?", in "*The Getty Conservation Institute and Paul Messier Inc., Understanding 20th century photographs: the baryta layer symposium*", Boston 2006.
25. di Pietro, G., "*Silver mirroring on silver gelatin glass negatives*", PhD dissertation, University of Basel 2002.