



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN
Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali

CICLO XXVII

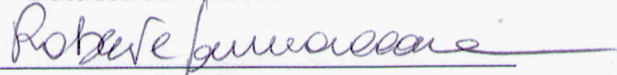
COORDINATORE Prof. Piero Baglioni

Tecniche di Imaging Innovative per la Messa a Punto di un Protocollo Integrato
per la Caratterizzazione dei Pigmenti Utilizzati nell'Antichità

Settore Scientifico Disciplinare FIS/07

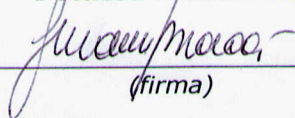
Dottorando

Dott.ssa Iannaccone Roberta


(firma)

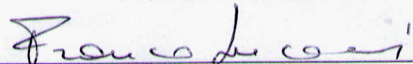
Tutore

Dott.ssa Bracci Susanna


(firma)

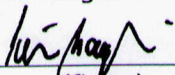
Co-Tutore

Prof. Lucarelli Franco


(firma)

Coordinatore

Prof. Baglioni Piero


(firma)

Anni 2012/2014

"Il colore è il tocco dell'occhio, la musica dei sordi, un grido nel buio."

O. Pamuk

Sommario

Introduzione.....	6
Utilizzo dei pigmenti: cenni storici	10
Pigmenti blu	10
Azzurrite	11
Lapislazzuli	11
Smaltino	11
Blu Maya.....	12
Blu di cobalto	12
Blu ceruleo	12
Han blue	13
Blu egizio	13
Indaco.....	14
Pigmenti rossi.....	15
Ocra rossa.....	15
Ematite	15
Rosso di Ercolano	15
Minio.....	16
Lacca di garanza.....	16
Rosso di Cadmio	16
Cinabro.....	16
Pigmenti Gialli	17
Ocra gialla	17
Orpimento	17
Litargirio	18
Massicot	18
Giallo di Cromo	18
Pigmenti bruni.....	18
Terra di Siena.....	18

Terra d'ombra	19
Ocra scura	19
Pigmenti arancio	19
Realgar	19
Arancio di cadmio.....	19
Pigmenti viola	19
Viola di manganese.....	19
Han purple.....	20
Pigmenti verdi.....	20
Terra verde.....	20
Malachite.....	20
Verderame.....	21
Pigmenti bianchi	21
Bianco di calce	21
Biacca.....	21
Pigmenti neri.....	22
Nero di manganese.....	22
Strumentazione	22
Macchina fotografica	22
Sony Cybershot DSC F828.....	30
Canon EOS 400D.....	30
Canon EOS 450D.....	32
Canon EOS 7D.....	33
Nikon D70.....	34
Filtri.....	35
Filtri a gelatina	35
Filtri in vetro	37
Sorgenti di radiazione	39
Spettrometro a fibre ottiche nel range UV-VIS-NIR	42

Spettrofotometro Zeiss MCS601 e MCS611 NIR 2,2 WR	43
Spettrofotometro Ocean Optics HR2000	43
Spettroscopio XRF portatile.....	44
Tracer III SD - Bruker.....	44
Tecniche	45
Fotografia multispettrale (<i>imaging</i>)	45
Fotografia in ultravioletto riflesso (UVr).....	46
Fotografia in fluorescenza ultravioletta (UV).....	49
Ultravioletto falso colore (UVFC).....	53
Fotografia nel vicino infrarosso (IR).....	54
Infrarosso falso-colore (IRFC).....	55
Luminescenza indotta da luce visibile (VIL).....	56
Preparazione e studio dei campioni.....	60
Caratterizzazione delle fotocamere e delle sorgenti per la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile (VIL)	65
Caratterizzazione delle mescole di blu egizio	70
Messa a punto del protocollo per l'acquisizione fotografica	81
Casi studio	90
Monocromi su marmo - analisi non invasive per la caratterizzazione dei pigmenti.....	90
Introduzione	90
Tecniche di fotografia multispettrale	91
Microscopia digitale portatile (MD)	92
Analisi elementare tramite fluorescenza a raggi X (XRF).....	92
Spettroscopia in riflettanza nel visibile mediante l'uso di fibre ottiche (VIS-FORS).....	93
Risultati delle indagini	93
Conclusioni	144
Sarcofago tardo romano - Catacombe di Marco, Marcelliano e Damaso	146
Introduzione	146
Tecniche di fotografia multispettrale	147
Microscopia digitale portatile (MD)	148

Analisi elementare tramite fluorescenza a raggi X (XRF).....	148
Spettroscopia in riflettanza nel visibile mediante l'uso di fibre ottiche (VIS -FORS).....	148
Risultati delle indagini	149
Conclusioni	156
Intonaci dipinti della collezione Gorga - Museo Nazionale Romano di Palazzo Altemps	158
Introduzione	158
Tecniche di fotografia multispettrale	159
Prima serie di intonaci.....	159
Seconda serie	171
Conclusioni	178
Oggetti di provenienza chiusina del Museo Archeologico e d'Arte della Maremma.....	179
Introduzione	179
Tecniche di fotografia multispettrale	180
Urna con coperchio	181
Urnetta.....	184
Conclusioni	186
Statue dell'Augusteum di Roselle	187
Introduzione	187
Tecniche di fotografia multispettrale	188
Microscopia digitale portatile (MD)	189
Analisi elementare tramite fluorescenza a raggi X (XRF).....	189
Spettroscopia in riflettanza nel visibile mediante l'uso di fibre ottiche (VIS - FORS).....	189
Risultati delle indagini	190
Conclusioni	212
Conclusioni sul protocollo e sul suo utilizzo.....	214
Ringraziamenti	218
Bibliografia.....	219

Introduzione

Il lavoro di ricerca svolto in questi tre anni di dottorato si è concentrato sulla messa a punto di un protocollo che potesse essere applicato per la caratterizzazione delle tracce di colore su manufatti antichi senza la necessità, o comunque limitando al minimo, il prelievo di campioni per le analisi invasive.

Gli studi sono stati focalizzati soprattutto sulle tecniche di fotografia multispettrale. Queste tecniche comprendono l'acquisizione e l'analisi di immagini che sono il risultato dell'interazione della materia con le diverse lunghezze d'onda. Le tecniche di fotografia multispettrale sono ampiamente diffuse e sono tra le prime tecniche utilizzate per la caratterizzazione delle opere d'arte, in particolar modo per i dipinti. Tra le tecniche di diagnostica sono tra le più immediate ma, come tutte le tecniche, se applicate in maniera non corretta possono portare a conclusioni sbagliate.

Le tecniche di fotografia multispettrale negli ultimi anni hanno subito una specie di esclusione dalla routine di analisi per lo studio di opere d'arte, mentre in realtà sono uno strumento molto utile per avere indicazioni sulle possibili differenze presenti sulla superficie dell'oggetto. Il motivo di questa esclusione è dovuta soprattutto alle molte variabili presenti nei parametri di acquisizione ed elaborazione che rendono la tecnica poco confrontabile da operatore ad operatore e i risultati soggettivi.

Inoltre, l'avvento delle moderne fotocamere ha fatto emergere la necessità di rivedere le metodologie di acquisizione delle immagini e con essa la necessità di un protocollo per unificare e rendere possibile il confronto tra i risultati ottenuti da operatori diversi.

Grazie agli sviluppi delle tecnologie applicate alla costruzione dei sensori, si assiste a un uso sempre più ampio delle fotocamere digitali comunemente presenti sul mercato per la caratterizzazione e lo studio di oggetti d'arte. Le ampie possibilità offerte dalle fotocamere sono dovute alla loro facilità di utilizzo, l'economicità della strumentazione, la leggerezza e maneggevolezza che le rende accessibili anche a strutture, quali piccoli musei e laboratori.

Di contro le fotocamere, progettate per scopi diversi, sono soggette ad aberrazioni del segnale dovuto al sistema di elaborazione delle immagini presente al loro interno e offrono una capacità di acquisizione inferiore alla strumentazione più specialistica. Occorre quindi tener conto di tutti i fattori, positivi e negativi, nella scelta della strumentazione più adatta.

La possibilità di integrare le indagini fotografiche con metodi puntuali come la spettroscopia in riflettanza a fibre ottiche e la fluorescenza a raggi X permette di ottenere una serie di informazioni, in molti casi più che sufficienti, per avere una buona diagnostica dei pigmenti utilizzati, senza la necessità di prelevare campioni da analizzare con tecniche invasive.

Infatti, la tipologia di manufatti analizzati permette raramente il prelievo di un campione anche se di dimensioni microscopiche. Come ampiamente descritto nei casi studio, alcuni oggetti, per la loro unicità, ma anche per la quantità di pigmento ancora presente sulla superficie non permettono il prelievo di materiale.

In questi casi l'applicazione del protocollo messo a punto, insieme alla comparazione dei risultati tra le varie tecniche, ha permesso una diagnostica in grado di fornire risposte ai quesiti sollevati dagli archeologi.

In generale è di fondamentale importanza cercare di evitare o ridurre i prelievi su opere d'arte, ma in particolare su oggetti dove ciò che si vuole studiare è presente in tracce esigue, come appunto la colorazione su statue antiche.

Naturalmente questo tipo di indagini non invasive non può essere esaustivo delle domande sollevate riguardo lo studio dei pigmenti e delle tecniche usate nell'antichità per decorare le statue, tecniche delle quali poco è noto, ma può essere fortemente di supporto nello studio e nell'eventuale scelta, nei casi in cui non è possibile altrimenti, dei punti di prelievo con una valutazione più accurata e mirata, limitandone in questo modo il numero.

Negli ultimi decenni è sempre più ampia la discussione sui colori nella scultura antica e nel tempo è diventato un tema di ricerca comune per studiosi sia nel settore archeologico sia analitico. Questa nuova branca è cresciuta in pochi anni grazie anche a mostre internazionali, come quella che in Italia ha preso il titolo "*I colori del Bianco*", e alcuni restauri sia in Italia sia all'estero (Verri, Opper, & Deviese, 2010).

Lo studio della policromia su pietra ha prodotto vari effetti, tra i quali anche una certa reticenza di alcuni studiosi del settore nell'accettare l'evidenza di sculture e architetture dai colori vivi e splendenti.

Questa nuova chiave di lettura del mondo antico ha costretto anche a ripensare con maggior cautela ai protocolli di scavo o di restauro per non perdere elementi preziosi di comprensione della policromia e a integrare le metodologie con l'introduzione di procedure standard analitiche per gli esami di routine, in modo tale da produrre risultati comparabili tra loro.

La questione della scarsità di tracce delle colorazioni sulle statue antiche, ma anche decori architettonici e piccoli manufatti in marmo, è dovuta in parte all'usura del tempo e al degrado legato alla storia conservativa. Infatti, molte opere antiche sono state sepolte nel terreno per secoli prima del ritrovamento. Un altro motivo è la convinzione legata in parte a una sbagliata interpretazione della scultura antica da parte degli artisti moderni che ha condizionato le scelte di conservazione successive.

Gli scultori moderni, rinascimentali in particolare, hanno sempre guardato all'arte antica come fonte d'ispirazione per le proprie opere, ma dalla mancata conoscenza della policromia antica deriva la nascita del fenomeno del tutto nuovo della scultura priva di colore.

Nei primi dell'Ottocento conoscitori di arte, architetti e archeologi erano propensi a pensare che la scultura antica potesse essere colorata, al contrario di quanto avveniva nel periodo rinascimentale, grazie anche alle recenti scoperte avvenute negli scavi in Italia meridionale e in Grecia.

Nonostante le evidenze, molti studiosi preferivano rimanere legati all'idea di una colorazione soltanto parziale delle sculture.

Fu elaborata la tesi della bicromia rosso-blu, mentre secondo altri la bicromia era da intendersi in bianco e oro (Brinkmann, 2004).

La tesi della bicromia affonda le radici nelle caratteristiche fisiche dei pigmenti utilizzati per ottenere queste colorazioni, infatti, sia i pigmenti rossi (cinabro, ocre rossa, lacca rossa) che quelli blu (blu egizio e

azzurrite) sono relativamente stabili nel tempo e quindi facilmente osservabili sugli oggetti appena rinvenuti da uno scavo.

Per decenni fino allo scoppio della Seconda Guerra Mondiale, si continuò a descrivere e documentare un gran numero di osservazioni sulle sculture policrome, con ricostruzioni filologiche della policromia basate però sempre su una interpretazione filtrata attraverso il pensiero moderno.

Per arrivare ad un approccio scientifico, e non solo filologico, di indagine su queste tracce di colore bisognerà aspettare i primi del novecento con Lermann (Lermann, 1907); questi studi però rimarranno sempre isolati.

Le indagini scientifiche applicate allo studio della policromia prendono le mosse dal lavoro dei restauratori. Le prime indagini effettuate ai primi del novecento al Metropolitan Museum di New York prevedevano l'uso della fluorescenza ultravioletta come anche le indagini, all'epoca su supporto a pellicola, della Staatliche Gemäldesammlungen di Monaco. I risultati apparvero subito importanti per una caratterizzazione dei marmi, ma i tempi di ripresa per ogni singola immagine in fluorescenza ultravioletta rendevano questa tecnica irrealizzabile per un'indagine su un numero elevato di pezzi.

Le evidenze archeologiche e le fonti letterarie indicavano che gli artisti greci nel periodo classico (V-IV sec. a.C.) facessero uso di solo quattro colori. Plinio, parlando del pittore greco Apelle, menziona la sua tavolozza di colori indicando l'uso di terre e argille tra le quali: il bianco di Milo, l'ocra rossa e gialla (*sinopia* e *silaticum*) e il nero di carbone (*atramentum*).

Le evidenze di questa quadricromia sembrerebbero trovare conferma nelle copie romane, come la famosa Battaglia di Issa, un mosaico risalente al IV sec. d.C. e conservato presso il Museo Archeologico Nazionale di Napoli.

In realtà, gli artisti greci disponevano di una tavolozza molto più ampia e che comprendeva colori come il blu e il verde. Infatti, in aggiunta alla tavolozza ereditata dagli egizi, introdussero nuovi pigmenti sia naturali sia artificiali. Al periodo greco è attribuibile, con un certo margine di sicurezza, l'introduzione di pigmenti quali: il bruno seppia, l'oro e la crisocollo.

Nel mondo antico la presenza di colori vivi era un fatto naturale. Se guardiamo a culture quali, ad esempio, quella egiziana possiamo capire l'entità e l'importanza di sculture e architetture colorate. Da queste culture i Greci presero a prestito elementi sia tecnici sia mezzi stilistici.

Per i Greci la forma tridimensionale data alla scultura era solo il primo passo verso la completezza dell'opera che avveniva attraverso il colore. Lo scopo era fondamentalmente di rendere vivi all'occhio dello spettatore i fregi e le sculture.

Nelle sculture il colore aveva anche la funzione di differenziare i vari capi d'abbigliamento, tutti scolpiti in marmo, ma che grazie al colore potevano essere associati a vari materiali.

La scultura arcaica era decorata principalmente a ricchi motivi geometrici e l'artista durante la lavorazione fissava alcuni punti a bulino, dopodiché la decorazione avveniva a mano libera all'interno di questi punti fissi.

Se le sculture erano inserite in un'architettura, lo sfondo era solitamente dipinto di un colore a tinta unita che cambiava a seconda dell'epoca, ad esempio, in età tardo-antica lo sfondo tende a passare dal rosso al blu.

Differente è la scultura dove il colore non cambia in relazione all'epoca ma ha un carattere ben definito per ogni tipo di rappresentazione.

La pelle ad esempio cambiava a seconda del personaggio rappresentato che fosse uomo o donna, divinità o umano; lo stesso vale per gli occhi.

Al giorno d'oggi siamo abituati agli sguardi vacui delle statue in marmo, ma nell'antichità l'iride era ben delineata e ancora oggi appare in alcune sculture il segno del compasso utilizzato per delimitarne i contorni.

Dalle indagini effettuate dagli archeologi sappiamo che l'iride era sempre dipinta in due strati di colore con una tonalità finale rosso-bruna. Un esempio di come doveva apparire, possiamo ricavarlo dall'osservazione dei bulbi oculari ancora presenti su alcune statue in bronzo della stessa epoca.

Nei capelli sono frequenti i resti di colore rosso e anche in questo caso talvolta è stato possibile osservare parti ben conservate in cui era evidente la sovrapposizione di due colori: rosso e marrone.

Quando però una figura doveva emergere rispetto alle altre, il colore della chioma veniva cambiato.

Anche gli animali avevano un loro modo di essere rappresentati, per lo più con colori accesi come il blu, il verde o il rosso.

Più articolata era la restituzione delle piume di uccelli e mostri alati. La decorazione delle penne è realizzata sempre secondo uno schema ritmico: la superficie delle penne può essere caratterizzata da due o quattro colori alternati (blu e rosso), mentre le costole delle penne sono sempre a contrasto, ovvero, presentano la colorazione della penna adiacente. Esempi di questo schema nelle colorazioni si ritrovano sin dall'arte egizia.

Il codice del colore nell'arte romana è un tema ancora inesplorato per molti versi. L'intenzione degli artisti romani era di dare all'immagine un tono classico e monumentale, con l'utilizzo di sfondi scuri in continuità con la preesistente tradizione degli sfondi blu ma anche neri.

Almeno per l'età tardo-repubblicana e imperiale questo tipo di sfondi vuole fornire all'osservatore un senso di autorevolezza con il richiamo alla tradizione classica.

Se passiamo all'età imperiale, tracce di malachite sono state identificate in varie opere fino all'età tardo-antica e paleocristiana. In quest'epoca inizia a comparire l'uso dei fondi d'oro. (Liverani, 2014)

Per quanto riguarda le vesti, bisogna ricordare che la società romana era strutturata in maniera rigida e gerarchica e il colore costituisce un elemento chiave per chiarire e sottolineare lo *status* delle persone nelle rappresentazioni artistiche. Dobbiamo quindi supporre che le statue dei togati fossero normalmente dotate di complementi cromatici che ne denotavano l'importanza.

Negli ultimi anni la riscoperta del colore nelle statue e nelle sculture dipinte sta portando alla luce una serie di interrogativi che possono trovare risposta attraverso la stretta collaborazione tra archeologi e scienziati.

Nell'ottica di questa collaborazione si articola il lavoro di ricerca presentato successivamente nei casi studio riportati nel capitolo relativo alla discussione dei risultati analitici.

Utilizzo dei pigmenti: cenni storici

In questo capitolo sono brevemente riassunte le caratteristiche e le notizie storiche di alcuni dei pigmenti maggiormente usati in epoca antica. Un problema dell'identificazione dei pigmenti nelle fonti antiche consiste nella diversa terminologia utilizzata per i pigmenti a seconda dello scrittore e dell'epoca. Questo problema derivante dai termini è ancora studiato da storici e archeologi per cercare di associare a ciascun pigmento nelle diverse epoche il proprio nome corrispondente.

L'analisi delle sculture antiche ha dimostrato che ogni spazio visibile di una figura poteva essere colorato e la colorazione oggi presente dipende esclusivamente dallo stato di conservazione. In particolare i pigmenti come le ocre gialle e le terre brune si degradano rapidamente e il più delle volte è difficile trovarne tracce sul marmo. Se lo stato di conservazione non è buono vi si trovano solo tracce di rosso ed eventualmente blu e verde. Questi due ultimi colori raramente sono applicati ad elementi di grandi dimensioni, mentre solitamente si applicavano su superfici piccole. Per gli sfondi e le ampie aree si usavano colori come il giallo, il rosso e il marrone.

La tavolozza dei pittori dell'epoca era comunque integrata con un elemento aggiuntivo essenziale: l'ornato. Elementi decorativi, armi e elmi potevano essere dorati o argentati con applicazioni a foglia.

Inoltre i pittori antichi cercavano di rendere l'aspetto il più naturale possibile con sfumature ed effetti cangianti e il colore veniva adoperato per modellare le forme.

Di seguito sono riportati dei brevi cenni storici e le caratteristiche dei pigmenti che sono stati scelti per creare i provini usati in laboratorio, riferendosi per quanto possibile agli studi condotti in passato (Kakoulli 2002, Brinkmann 2004) e alla bibliografia di riferimento sui pigmenti (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004).

Alcuni dei pigmenti scelti sono moderni, di sintesi, perché potrebbero essere presenti sugli oggetti indagati nel caso in cui siano stati sottoposti a restauri in passato.

In aggiunta ai pigmenti moderni, sono stati inseriti alcuni pigmenti di varia origine geografica e temporale, come ad esempio il blu Maya, per testare la capacità di risposta alla tecnica della luminescenza indotta da luce visibile. Nel caso del blu egizio sono state testate anche due differenti granulometrie.

Pigmenti blu

Per molto tempo il pigmento maggiormente utilizzato come blu è stato il blu egizio che in epoca antica veniva chiamato *vestorianum* o *puteolanum caeruleum*. Esistevano anche qualità meno raffinate e pregevoli, che avevano denominazioni diverse (*lomentum*, *tritum*). Lo si trova in Egitto a partire dalla IV dinastia, poi nella civiltà cretese, babilonese, assira, in Grecia e in età romana fino almeno al tempo di Costantino.

Un altro pigmento azzurro utilizzato era ottenuto dalla macinazione del lapislazzuli (*saphirus*), ed è questo probabilmente lo scitico menzionato da Plinio (*Naturalis Historia*). Oltremare era probabilmente anche l'azzurro d'Armenia (*armenium*), menzionato fra i *colores floridi*. Ma tutti questi colori costosi erano sempre imitati e falsificati mediante sabbia di Spagna polverizzata e creta bianca di Selinunte tinte con

glastum o *vitrum* (guano). I Romani erano a conoscenza anche dell'indaco, ma l'usarono limitatamente a causa del suo costo.

Azzurrite

Formula chimica: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

L'azzurrite è uno dei minerali maggiormente usati nella storia dei pigmenti. Chiamato da Plinio *Lapis Armenum*, dal luogo di provenienza l'Armenia, nelle fonti antiche viene anche chiamato *Kuanos* e *Caeruleum*. Da sempre considerato il sostituto economico del Lapislazzuli, questo pigmento macinato grossolanamente ha un colore simile.

Dal punto di vista chimico è un carbonato basico di rame ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), instabile, tende a trasformarsi in tenorite (CuO), sia a contatto con la calce sia per riscaldamento. L'azzurrite è molto suscettibile all'umidità e alla presenza di sali solubili quali cloruri e solfuri (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Scott, 2002; Delamare, 2007; Gettens & West Fitzhugh, 1993; Bevilacqua, Borgioli, & Adrover Gracia, 2010; Gettens & West Fitzhugh, 1966; Goldsmith & Ross, 1968; Guineau, 1984).

Lapislazzuli

Formula chimica: $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaS}$

Considerato da sempre un pigmento prezioso, il suo valore era pari solo all'oro. Con il termine lapislazzuli non si identifica un minerale unico ma una miscela di minerali di cui il più importante è la Lazurite, un sodio-alluminosilicato. Oltre a questo minerale possono essere presenti impurezze di Sodalite e Häüynite, altri due sodio-alluminosilicati, Calcite e Pirite.

Nonostante il pigmento fosse conosciuto anche in epoca egizia è sempre stato preferito il blu egizio come pigmento, mentre il Lapislazzuli veniva usato come pietra ornamentale (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Delamare, 2007; Plesters, 1993; Bevilacqua, Borgioli, & Adrover Gracia, 2010; Plester, 1996).

Smaltino

Formula chimica: $\text{SiO}_2(\text{amorfo}) \cdot \text{Co}_x$

Lo Smaltino non è un minerale ma più propriamente un pigmento ottenuto dalla macinazione di un vetro potassico o sodico contenente una piccola quantità di ossido di cobalto.

Anche se la sua apparizione è attestata solo nel Medioevo, sembra che i persiani fossero già a conoscenza della tecnologia per produrlo.

I termini "smalto" e "smaltino" furono usati anche da Vitruvio per indicare alcuni pigmenti vetrosi composti di sabbia, rame e nitrato di potassio, mentre Plinio impiega la parola *Saphirus* per questo tipo di pigmenti.

La formula generale dello smaltino è indicata come $\text{SiO}_2(\text{amorfo}) \cdot \text{Co}_x$. Il colore blu è dato dalla presenza di ossido di cobalto e la matrice silicea gli conferisce l'aspetto traslucido (Bevilacqua, Borgioli, & Adrover Gracia, 2010; Delamare, 2007; Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Muhlethaler & Thissen, 1993).

Blu Maya

Formula chimica: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ su $(\text{Mg}, \text{Al})_4 \text{Si}_8(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Come il blu egizio anche il blu Maya è un pigmento di sintesi, ampiamente utilizzato nell'America centrale e soprattutto dalla popolazione Maya da cui prende il nome.

Si tratta di una miscela di un pigmento organico, l'indaco, ottenuto dall'*Indigofera suffruticosa*, fissato su una matrice argillosa inerte come la Palygorskite. Questa miscela è cotta in modo che l'acqua strutturale della Palygorskite sia sostituita dalle molecole di indaco (Leona, Casadio, Bacci, Piccolo, 2004).

Può essere considerato un precursore dei moderni composti ottenuti per inclusione.

I legami specifici che si formano tra la molecola ospite e la matrice ospitante conferiscono al pigmento un'eccellente stabilità chimica nei confronti di attacchi acidi e basici (Giustetto, Seenivasan, Bordiga, 2010).

Questo pigmento è stato introdotto nella lista dei pigmenti sotto studio solamente per lo studio della luminescenza indotta da luce visibile. Non è utilizzato in manufatti antichi di origine greco-romana (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Delamare, 2007; Bevilacqua, Borgioli, & Adrover Gracia, 2010).

Blu di cobalto

Formula chimica: $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Si tratta di un pigmento di sintesi originario della fine del XVIII sec. Creato dal chimico Louis-Jacques Thénard, è composto da sali di cobalto mescolato con allumina. Il composto ottenuto ha un colore blu intenso paragonabile al lapislazzuli ed è molto stabile ed inerte (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Delamare, 2007; Bevilacqua, Borgioli; Adrover Gracia, 2010; Roy, 2007).

Blu ceruleo

Formula chimica: $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2 + \text{CoSn}(\text{OH})_6$

Questo pigmento fu sintetizzato nella metà dell'ottocento ed è una miscela di ossido di cobalto e ossido di stagno, più stannato di cobalto, quest'ultimo ricavato dalla precipitazione di cloruro di cobalto con stannato di potassio e successiva miscelazione con silice e solfato di calcio.

Ha un ottimo potere coprente e non si altera in acidi e alcali (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Delamare, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Church, 1915).

Han blue

Formula chimica: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Considerato un isomorfo del blu egizio, l'Han blue contiene il bario in sostituzione del calcio. Creato in Cina durante la dinastia Han (208 a.C. - 220 d.C.), da cui prende il nome, è stato ampiamente usato per le decorazioni di ceramica, metalli e pitture murarie (Wiedermann & Berke, 1999).

Il corrispettivo in natura di questo composto è il minerale *Effenbergerite*, che si trova solo in alcune cave in Sudafrica (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Delamare, 2007).

Blu egizio

Formula chimica: $\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$

Il blu egizio è uno dei primi pigmenti sintetici creati dall'uomo. Si tratta di un tetrasilicato calcico di rame ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) corrispondente al minerale naturale *Cuprorivaite*, molto raro. È strettamente legato alla cosiddetta fritta verde $[(\text{Ca,Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9]$ per la quale i materiali di partenza sono gli stessi, ma con diversa temperatura raggiunta nella cottura (Camagna Pagès, Colinart, 2003).

Questo pigmento è usato in maniera estesa dalla 4^o dinastia dei faraoni (c. 2500 a.C.) fino al periodo Romano (800 d.C.). Alcune evidenze si trovano anche nel tardo periodo romano fino ai primi secoli del medioevo, soprattutto nell'area della civiltà bizantina, dove è ancora documentato per un breve periodo (Ullrich, 1987; Bianchetti, Talarico, Vigliano, Ali, 2000).

Alcuni studi ipotizzano il suo sviluppo in civiltà antecedenti agli egizi e stanziati in Mesopotamia (Ulrich, 1987). Dall'Egitto e dal vicino oriente questo pigmento sintetico si è diffuso nella civiltà minoica a Creta e nel mondo greco, raggiungendo infine l'Impero Romano.

La ricetta della produzione di questo pigmento fu perduta con la caduta dell'Impero Romano e la sua presenza in epoca medioevale è da ascrivere al "riuso". Le fonti letterarie che citano questo pigmento sono quelle del periodo classico; Vitruvio ne parla nel settimo libro del suo "De Architectura libri decem" (Vitruvio Pollione), indicandolo con il nome di *ceruleo*. In questo caso come in molti altri, i tanti nomi attribuiti durante le varie epoche rendono difficile la sua identificazione (Lazzarini, 1982).

La miscela per ottenere il pigmento è formata da un composto a base di calcio, solitamente una roccia calcarea o comunque del carbonato di calcio, un composto contenente rame, come il minerale malachite o residui provenienti dalla lavorazione del bronzo ed infine la sabbia silicea e la potassa o la soda.

Gli ingredienti sono gli stessi utilizzati per la produzione del vetro e molto probabilmente è stata proprio la produzione del vetro a portare alla scoperta del blu egizio.

Vitruvio osserva questo procedimento durante la visita ad una bottega del vetro a Pozzuoli, vicino Napoli. Nella sua ricetta non viene riportato il carbonato di calcio come ingrediente perché, molto probabilmente le rocce usate nella bottega provenienti dalle rive del Volturno, sono ricche di sabbie calcaree, che già contengono in partenza molto calcare.

Tale errata trascrizione e il mancato utilizzo di una roccia calcarea, o comunque di carbonato di calcio, porta alla formazione del pigmento verde (fritta verde) al posto di quello blu.

Questa è una delle ipotesi per spiegare il rapido declino nell'uso del blu egizio nel periodo dopo l'Impero Romano.

Il pigmento presenta la particolarità di avere una forte emissione nell'infrarosso se irraggiato con la luce visibile, che permette di distinguerlo da altri pigmenti blu.

La procedura per la produzione del blu egizio è andata persa, ma tutti gli studi fino ad ora condotti concordano sul fatto che il pigmento viene ottenuto dalla cottura degli ingredienti a temperature tra gli 850 e i 1000°C. Per temperature superiori a 1050 °C e una prevalenza di atmosfera riducente, il pigmento si decompone. È quindi critica, per una buona qualità del pigmento finale, il controllo delle condizioni di reazione (Jaksch, Seipel, Weiner, El Goresy, 1983; Ullrich, 1987).

A seconda delle proporzioni dei materiali grezzi utilizzati possiamo ottenere oltre al blu egizio altri materiali quali le fasi silicatiche (Quarzo o Tridimite) con un eccesso di sabbia, Wollastonite (silicato di calcio, CaSiO_3) con un eccesso di sabbia e calcare, ossidi di rame quali Tenorite (CuO) e Cuprite (Cu_2O) quando è presente un eccesso di materiale a base di rame ed infine delle fasi vetrose se la sabbia silicea e fondente sono in grandi quantità rispetto agli altri ingredienti.

Non sempre erano usati i minerali a base di rame (malachite, azzurrite, ecc.) come fonte per questo elemento. Alcune volte la fonte di rame proveniva dall'utilizzo di scarti della lavorazione delle leghe metalliche a base di rame o dalle scorie di lavorazione del rame metallico.

Nel caso in cui il pigmento sia ricavato da una lega di stagno e rame (bronzo), possiamo trovare tracce di Cassiterite (SnO_2) o Malayaite (CaSnSiO_5); mentre tracce di arsenico, stagno e piombo sono state ritrovate in alcuni campioni egiziani del 3° millennio a.C. durante il periodo romano. La presenza di questi elementi è riconducibile all'evoluzione della lavorazione della lega (Schiegl, Weiner, El Goresy, 1990).

Il verde egiziano o fritta verde, a differenza del blu egizio non presenta riemissione nel vicino infrarosso. Nel caso della fritta verde, anche se il procedimento di creazione è simile, la struttura è totalmente differente. La fritta presenta una struttura completamente vetrosa, con all'interno grandi quantità di Wollastonite (CaSiO_3) o del suo polimorfo, la Parawollastonite, con inclusioni di rame. Il colore di questo materiale, molto simile al colore del blu egizio, è dovuto alla presenza del rame nel vetro ricco in silice (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Riederer, 1997; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Delamare, 2007).

Indaco

Formula chimica: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

L'indaco è un colorante naturale conosciuto sin dall'antichità ma usato soprattutto come tinta per i tessuti. La molecola che fornisce il colore viene ricavata attraverso un processo di estrazione dalla pianta *indigofera tinctoria* e poi in seguito fissata su una base inorganica per darle corpo.

Si tratta di un pigmento molto resistente, anche se può tendere a scolorire se esposto a un forte irraggiamento solare (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Delamare, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Schweppe, 1997).

Pigmenti rossi

In ogni epoca si ebbero molte gradazioni diverse di questo colore, dal rosso chiaro al bruno. Spesso per altro gli autori discordano nelle denominazioni così da determinare equivoci nell'identificazione delle singole materie: il cinabro è chiamato *minium* da Vitruvio e Plinio, mentre questi e Dioscoride chiamano *cinnabaris indica* le resine ricavate da speciali piante, cioè il sangue di drago. Questi pigmenti appartenevano ai *colores floridi*, così chiamati per il loro costo. Un pigmento più economico era l'ematite che forniva molte gradazioni e si poteva anche ottenere artificialmente esponendo al fuoco l'ocra gialla (*silis* o *ochra usta*). In questo caso il rosso ottenuto dall'arrostimento non era facilmente distinguibile da un ossido di ferro naturale, come ad esempio la rubrica. Di questa terra di ocra rossa nativa si avevano numerose varietà da un rosso intenso, fra cui la migliore quella di Sinope, fino alla terra d'ombra.

Il minio fu scoperto casualmente, secondo Plinio, ed era chiamato *cerussa usta* o *sandraca*, mentre mescolandolo in parti uguali con la *rubrica* si otteneva il *sandyx*, di color cremisi.

Molti erano i rossi di origine organica: vegetali, come il pigmento ricavato dalla radice di garanza, o da animali, come la porpora del murice e il *puniceum* del *coccumilicis*. Queste tinture, che servivano in tutte le industrie, erano in parte utilizzate dai pittori impastate con creta bianca.

Il rosso veniva usato sulla statuaria in maniera estensiva come dimostrano le tracce ancora presenti su molte delle statue di epoca greca e romana.

Ocra rossa

Formula chimica: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot ((\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O})$

La terra contenente ematite, da sempre utilizzata in molte tecniche pittoriche, è stato uno dei primi pigmenti utilizzati dall'uomo.

Il colore delle terre rosse è imputabile essenzialmente alla presenza di sesquiossido di ferro_(III), che identifica il minerale ematite.

L'ocra rossa ha diverse sfumature a seconda della quantità di ematite presente nella miscela che va da un rosso intenso fino ad un colore rosso mattone.

Nella nomenclatura antica sono molti i nomi di questo pigmento: *rubrica*, *miltos*, *rubeum*, *sinopia*, *ematite* (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Helwig, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009).

Ematite

Vedi ocra rossa (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009; Helwig, 2007).

Rosso di Ercolano

Vedi ocra rossa (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009; Helwig, 2007).

Minio

Formula chimica: $PbO \cdot PbO_2$

Inizialmente si usava il minerale, ma già nel I sec. d.C. era nota la ricetta per ottenere il pigmento tramite riscaldamento di altri pigmenti a base di piombo come il litargirio e la biacca. Le migliori proprietà del materiale sintetico fecero sì che molto presto si perdesse l'utilizzo del minerale.

Il minio era preparato partendo dalla biacca, riscaldata fino a circa 430°C con perdita di acqua e anidride carbonica.

Anche in questo caso i nomi dati nell'antichità cambiano da autore ad autore, poteva essere chiamato *cerussa usta*, mentre Plinio il Vecchio contribuisce alla confusione presente sul nome del minio indicando con questo nome il cinabro e il minio come *minium secundarium*.

Molte volte, il minio, era steso in mescola con altri pigmenti come il cinabro o l'ocra rossa. È un pigmento che tende ad annerire a contatto con acidi e tende a scolorire se esposto alla luce (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Feller, 2012).

Lacca di garanza

È un colorante organico estratto dalla radice della pianta *Rubia Tinctorum*. La sostanza colorante estratta contiene una miscela di composti idroantrachinonici tra i quali i principali sono l'alizarina (1,2-diidrossiantrachinone), la porporina (1,2,4-triidrossiantrachinone) e in minima parte la quinizarina (1,4-diidrossiantrachinone).

Come pigmento è usato l'estratto precipitato su un sale inorganico per renderlo insolubile; in antichità veniva usata l'argilla in modo da ottenere un composto con l'alluminio (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Schweppe & Winter, 1997).

Rosso di Cadmio

Formula chimica: $CdS + CdSe$

Si tratta di un pigmento moderno che per le sue caratteristiche ottiche viene usato come sostitutivo del vermiglione sintetico nei ritocchi.

Si tratta di un pigmento ottenuto tramite sintesi in soluzione acida dei sali di cadmio.

Il composto ottenuto è molto resistente e tende a non scolorire anche se esposto al sole. Se però, siamo anche in presenza di acqua e anidride carbonica il composto diventa meno stabile e tende a formare un carbonato di cadmio (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Fiedler & Bayard, 2012).

Cinabro

Formula chimica: HgS

Fin dall'antichità questo pigmento era macinato per essere utilizzato come tale. È ampiamente citato dalle fonti classiche, come Teofrasto e Plinio. Quest'ultimo lo chiama *minium*, mentre con il termine *cinnabaris* veniva identificato un pigmento organico ottenuto da una sostanza vegetale.

Appartiene ai *colores floridi*, cioè quelli più pregiati e costosi perché all'epoca era difficilmente reperibile.

Tutte le fonti antiche riportano il fenomeno dell'annerimento di questo pigmento se esposto all'esterno. Il fenomeno è dovuto alla trasformazione del cinabro cristallino nel suo polimorfo (metacinabro) a causa dell'esposizione alla luce solare, contenete anche porzioni dello spettro ultravioletto responsabile della trasformazione (Cotte, et al., 2006; Kenue & Boon, 2005).

Il cinabro anche se ampiamente usato nell'antichità è un materiale difficile da reperire a causa dei giacimenti con vene poco abbondanti e impure (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Gettens, Feller, & Chase, 2012).

Pigmenti Gialli

La sostanza più usata fin dall'età più antica fu l'ocra (*silis ochra* o *sil*), che ha molte varietà di colore; si adoperavano ocre delle più diverse provenienze, ma di tutte era considerata migliore l'Attica, che secondo Plinio, Polignoto e Mikon adoperarono per primi in pittura, e che era imitata con creta colorata mediante succo di zafferano o decozione di fiori gialli simili. Un altro giallo era dato dall'orpimento (*Auripigmentum*), che si trovava in natura nelle miniere d'oro e d'argento dell'Asia Minore; specie della Siria; un altro ancora da una varietà di *chrysocola*.

Ocra gialla

Formula chimica: $(\text{FeOH}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$

Le ocre sono una classe di pigmenti molto varia. Come descritto in precedenza a proposito dell'ocra rossa, l'ocra gialla è una miscela di ossidi e idrossidi di ferro insieme ad impurezze come le sostanze organiche. Il colore giallo in questo caso è dovuto alla presenza di Goethite associata a minerali argillosi. Il contenuto di questo composto varia in percentuale fornendo così un'ampia gamma di tonalità.

Anticamente il termine ocra era attribuito alle sole terre rosse, mentre comunemente le terre gialle erano chiamate *sil* (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009; Helwig, 2007).

Orpimento

Formula chimica: As_2S_3

L'orpimento è un minerale usato sin dall'antichità. I greci lo chiamavano *Arsenikon* o *Arsenikos*, mentre è Plinio a chiamarlo per la prima volta *Auripigmentum*, per il suo colore simile a quello dell'oro.

L'orpimento è molto usato in epoca egizia nelle decorazioni tombali e nella fabbricazione di oggetti.

Trattandosi di un pigmento altamente tossico, viene attualmente sostituito negli interventi di restauro dal giallo di cadmio.

L'orpimento è scarsamente stabile alla luce e può alterarsi. Questo processo è accelerato dalla presenza di umidità e calore (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; West Fitzhugh, 1997).

Litargirio

Formula chimica: PbO

Il minerale da cui si ricava il pigmento è presente in natura in due forme cristalline il litargirio e il massicot.

Il litargirio si otteneva dalla coppellazione dell'argento per separazione dal piombo. In epoca greco-romana esistevano tre tipi di composti di ossidi di piombo: il *chrysitis* (oro), *argyritis* (argento) e *molybditis* (piombo). La migliore qualità di litargirio proveniva dall'Attica ma poteva essere ottenuto anche per arrostitimento di minerali a base di piombo (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli; Adrover Gracia, 2010).

Massicot

Vedi litargirio (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010).

Giallo di Cromo

Formula chimica: PbCrO₄

Si tratta di un pigmento sintetico moderno che possiede un buon potere coprente ma tende ad ossidarsi e annerirsi se esposto per lungo tempo alla luce. La scoperta del suo corrispondente naturale, la Crocoite, risale al XVIII secolo. Studi del chimico Vauquelin portarono alla scoperta del cromo come responsabile della colorazione del minerale. Da questi studi in seguito furono ricavati i processi per la sintesi del pigmento in maniera industriale.

Il pigmento si ottiene dalla precipitazione in una soluzione neutra di sali di piombo con una soluzione contenete cromato o bicromato (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Kuhn & Curran, 2012).

Pigmenti bruni

Terra di Siena

Formula chimica: FeOH₃ + Al₂O₃SiO₂ • xH₂O + MnO₂

Difficile da distinguere dall'ocra gialla, viene classificata in base al contenuto di Goethite al suo interno (minimo 50%).

Insieme alla Goethite sono presenti anche impurezze, tra le quali la Pirolusite (diossido di manganese) è la più importante. Quest'ultimo minerale è di colore scuro e le percentuali all'interno della terra di Siena ne determinano la tonalità (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Helwig, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009).

Terra d'ombra

Formula chimica: $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (\text{nH}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$

La terra d'ombra è una miscela naturale di ossidi e idrossidi di ferro e ossidi di manganese. La sua colorazione varia molto a seconda delle percentuali dei composti di ferro e manganese al suo interno.

Il colore è principalmente dovuto alla presenza di ossidi di manganese e di ferro (II) finemente dispersi in una matrice argillosa.

Si pensa che il nome attuale derivi dall'Umbria dove si trovano i migliori giacimenti di questa terra, per altri dall'uso che se ne faceva per creare le ombre.

Usata in tutte le epoche storiche, nell'antichità erano sfruttati soprattutto i giacimenti presenti sull'isola di Cipro.

Le terre d'ombra antiche erano composti molto impuri e perciò alcuni autori riportano la necessità di mescolarla al bianco di calce per evitare di avere colori troppo scuri (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Helwig, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009).

Ocra scura

Vedi ocra gialla (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Helwig, 2007; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott & Eggert, 2009).

Pigmenti arancio

Realgar

Formula chimica: $\text{As}_2\text{S}_2 - \text{As}_4\text{S}_4$

Il realgar si trova sempre in associazione con l'orpimento. Usato sin dal XVI sec. a.C., in epoca greco-romana era chiamato *Sandraca*.

Il realgar come l'orpimento è scarsamente stabile se esposto alla luce solare e il suo degrado è accelerato dalla presenza di umidità e calore (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; West Fitzhugh, 1997).

Arancio di cadmio

Vedi rosso di cadmio (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Fiedler & Bayard, 2012).

Pigmenti viola

Viola di manganese

Formula chimica: $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 + \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Questo pigmento di origine inorganica e sintetica, fu brevettato da Leykhuf nel 1868. Si tratta di un pirofosfato manganoso ammonico con un fosfato di manganese che sono ottenuti mediante una lavorazione

complessa: un vaso smaltato di perossido di manganese viene portato a fusione con acido fosforico, facendo bollire il composto violetto con carbonato ammonico. Dopo una prima lavorazione, il composto viene filtrato, lavato e fuso nuovamente (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004).

Han purple

Formula chimica: $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$

Simile al pigmento Han blue, è meno ricco in silice e presenta una struttura cristallina differente. Come il blu si pensa sia stato creato dagli alchimisti taoisti come prodotto secondario del processo inizialmente sviluppato per sintetizzare il vetro a base di bario utilizzato per imitare la giada (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Liu, et al., 2007; Wiedermann & Berke, 1999)

Pigmenti verdi

Molto utilizzata era la varietà verde di *chrysocolla* comprendente la malachite e lo spato verde, che si trovava in Armenia, in Macedonia e a Cipro. Si sfruttavano inoltre argille come l'*appianum* o *creta viridis* e il verde di Verona. L'*aerugo* o *aeruca* verderame, di uso comune, si otteneva sia traendolo dalla cottura dei minerali (*scolexaeris*), sia mettendo pezzi di rame nell'aceto, e aggiungendovi a volte sale e soda.

Terra verde

Formula chimica: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}_{(\text{II})})(\text{Fe}_{(\text{III})}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 + (\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}_{(\text{III})}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Conosciuta fin dall'antichità, questa terra in epoca greco-romana era chiamata *Creta Viridis* o *Theodotion*, mentre Plinio la chiama *Apianum* o *Apianicum* e veniva usata come base per le lacche. Questo pigmento era scarsamente usato tal quale a causa del suo colore spento rispetto ad altri pigmenti verdi come la malachite o la crisocolla. La composizione della terra verde varia a seconda della composizione e della genesi, il suo colore proviene principalmente dai silicati idrati di ferro(II), magnesio e alcali. La colorazione più olivastro è dovuta alla presenza di composti ferromagnesiferi (celadonite), generalmente presenti nelle terre ottenute dall'alterazione di rocce vulcaniche (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Grimsson, 2012; Scott & Eggert, 2009).

Malachite

Formula chimica: $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

L'utilizzo della malachite è testimoniato sin dalla Quarta Dinastia, ma alternato nell'uso alla fritta verde e alle miscele di blu egizio e giallo.

Pigmento resistente all'esposizione a fonti luminose tende a scurire e a trasformarsi in Cuprite se utilizzato nella tecnica a fresco o se mescolato con pigmenti contenenti solfuri. Di quest'ultimo caso però non sono riportati esempi nella letteratura (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Scott, 2002; Gettens & West Fitzhugh, 1993; Goldsmith & Ross, 1968; Guineau, 1984).

Verderame

Formula chimica: $\text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Si tratta di una miscela di sali di rame, prodotti dall'ossidazione del rame metallico attraverso acidi blandi quali il vino inacidito o l'aceto. Oltre a queste sostanze sono riportati anche l'uso di vinacce, urina, miele e latte fermentato.

Confrontando i trattati emergono molti modi di preparare il verderame. La più semplice prevedeva l'esposizione di sottili lame di rame ai vapori provenienti dal vino acido. Il procedimento, successivamente, venne raffinato con un secondo "lavaggio" in aceto.

Teofilo parla di un *viride salsum* che prevedeva l'applicazione di sale e miele e una successiva esposizione ai vapori acetici; in questo modo si formava anche un secondo composto a base di rame, l'atacamite, molto più chiaro.

Questo composto si distingue dal *viride hispanicum* che invece sempre secondo Teofilo si otteneva dalla semplice esposizione del rame ad aceto caldo.

Alcuni studi riportano i risultati ottenuti incrociando le ricette delle fonti con studi condotti attraverso la diffrazione X, per capire se ci sia differenza tra i diversi composti (Scott, Taniguchi, Koseto, 2001; Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, & Adrover Gracia, 2010; Scott, 2002; Kuhn, 1993).

Pigmenti bianchi

Il bianco si otteneva con la calce spenta diluita in acqua, ma a questo prodotto di poco corpo si preferivano le terre di Milo e di Samo, la *creta argentaria*, il *paraetionium*; molto grasso e levigato, era contraffatto a Roma con la creta *cimolia*, la creta *selinusia* e la cerussa o biacca di piombo.

Bianco di calce

Formula chimica: CaCO_3

Il carbonato di calcio data la sua scarsa capacità coprente veniva usato oltre che come pigmento anche come supporto per lacche e coloranti. Questo pigmento può avere molteplici origini: si può ottenere dalla macinazione di gusci di uova o conchiglie, dalla macinazione del marmo o dalla carbonatazione della calce idrata $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Gettens, West Fitzhugh, & Feller, 1993).

Biacca

Formula chimica: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})$

La biacca è un pigmento sintetico il cui analogo in natura è l'Idrocerussite. Rispetto ad altri pigmenti bianchi ha un ottimo potere coprente e un alto indice di rifrazione, inoltre è un pigmento molto stabile e adatto a quasi tutte le tecniche pittoriche. La biacca è costituita principalmente da carbonato basico di piombo.

Troviamo ricette di Teofrasto, Plinio e Vitruvio per ottenere la *cerussa* partendo dal piombo metallico esposto ai fumi dell'aceto. Il processo di corrosione del metallo portava prima alla formazione di acetato di piombo e poi tramite processo di carbonatazione, alla formazione del carbonato basico. Nonostante la biacca sia ritenuta stabile è comunque soggetta ad annerimento in presenza di solfuri con cui interagisce creando un solfuro di piombo dal colore nero: la Galena (PbS) (Eastaugh, Walsh, Chaplin, & Siddall, 2004; Bevilacqua, Borgioli, Adrover Gracia, 2010; Gettens, Kuhn, & Chase, 1993; Bessière Morandat, Lorenzelli, & Lacomte, 1970).

Pigmenti neri

La maggior parte dei pigmenti neri è a base di carbonio, cioè ottenuto dai prodotti della combustione di sostanze diverse quali oli, piante e ossa di animali; i neri hanno quindi nomi diversi (*tryginon*, *elephantinon*), e sono talvolta impastati con gomma o glutine per acquistare corpo. Inoltre la fabbricazione dell'*indicum* (inchiostro di Cina) dava come prodotto sussidiario un nerofumo adoperato in pittura. Infine, sono da menzionare i neri di origine organica, usati nella tintura industriale e che potevano essere adoperati anche in arte. Il nero aveva la funzione di sottolineare ed aumentare la plasticità, come avviene attualmente.

Nero di manganese

Formula chimica: MnO_2

Il nero di manganese è un pigmento inorganico di origine minerale, ricavato dalla pirolusite, che è stato usato come pigmento sin dall'epoca egizia. Il suo uso però è legato più alla fabbricazione del vetro che all'uso come un vero e proprio pigmento. Il nero di manganese è insolubile in acqua ed è anche piuttosto inerte con la maggior parte degli acidi a temperatura ambiente (Eastaugh, Walsh, Chaplin, Siddall, 2004).

Strumentazione

Macchina fotografica

In questo lavoro di tesi sono state testate diverse fotocamere di differenti marche e modelli. Lo scopo di questi test era capire se anche il tipo di macchina, oltre al tipo d'illuminazione e ai filtri, potesse influire in modo vincolante nella restituzione delle immagini.

Le fotocamere attualmente in commercio non sono studiate per usi specifici nel campo delle tecniche di fotografia multispettrale e a fronte della loro semplicità e fruibilità, sono soggette ad aberrazioni del segnale dovuto al sistema di elaborazione delle immagini presente al loro interno e offrono una capacità di acquisizione inferiore agli strumenti dedicati (Lebourgeois, Bégué, Labbé, Mallavan, Prévot, Bruno, 2008).

Molti fattori possono influenzare il segnale, la conversione tra la luminanza dell'oggetto e misurazione dell'immagine digitale non è univocamente correlata. I fattori possono essere intrinseci della fotocamera

(algoritmo di elaborazione dei colori, settaggio dei parametri della fotocamera e range dinamico) oppure dipendenti dai fattori ambientali (geometria degli illuminanti, tipo di superficie, distanza).

Per la comparazione e la scelta sono state tenute in considerazione alcune caratteristiche della fotocamera, quali:

- Tipo di sensore
- Correzione della gamma
- Interpolazione CFA - *colours filter array*(demosaicatura)
- Grandezza del sensore
- Dimensione dei pixel
- Costo

Tipo di sensore

Sulle attuali fotocamere sono comunemente montati due tipi di sensori: CCD (charge – coupled device) e CMOS (complementary metal oxide semiconductor). I due sensori funzionano in maniera simile per quanto riguarda il metodo di cattura della radiazione elettromagnetica ed entrambi usano semiconduttori a ossidi metallici con la stessa sensibilità sia nel campo della radiazione visibile, sia in quella infrarossa (LDP LLC) (Fig. 1).

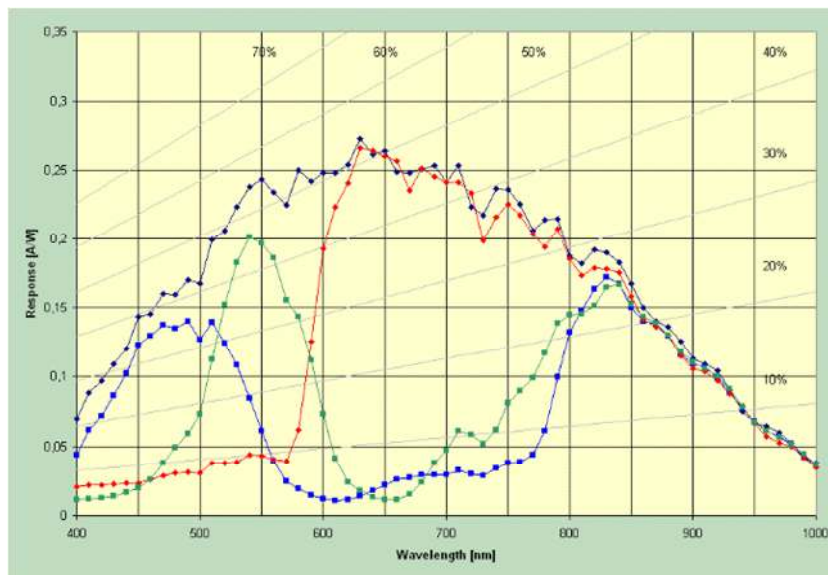


Fig. 1 - curva di risposta tipica di un sensore CCD e di un sensore CMOS. La curva superiore in blu scuro mostra l'efficienza quantica per un sensore non filtrato, le altre tre curve invece la trasmissione della luce, divisa nelle tre bande RGB, attraverso il sensore.

Il sistema per convertire i fotoni in elettroni è ben conosciuto, e quindi verrà tralasciata la trattazione, ma entrambi i sensori sono resi ciechi a determinati colori attraverso filtri esterni che separano la luce che arriva sul buffer di silicio nei tre colori fondamentali: rosso, verde e blu.

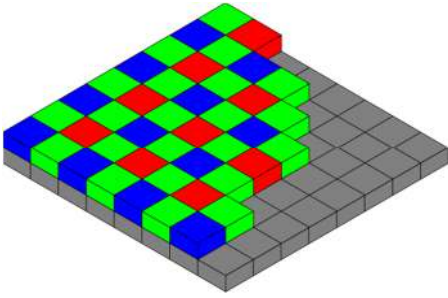


Fig. 2- Filtro Bayern.

secondo un processo d'interpolazione del segnale.

Questo pattern prevede metà dei pixel coperti con il filtro verde e la restante metà coperta con i filtri rossi e blu. La loro distribuzione si fonda sulla densità dei recettori umani nell'occhio e si basa sul fatto che nel nostro occhio la dominante di colore è costituita dal verde.

Il buffer di silicio non vede, però i colori nello stesso modo in cui li percepisce l'occhio umano, infatti, i sensori al silicio sono molto sensibili al vicino infrarosso e sono al contrario scarsamente sensibili nella banda del blu.

Nel grafico in figura 3 (LDP LLC) sono indicate la curva spettrale di emissione tipica del sole, confrontata con la sensibilità dell'occhio umano e di un sensore al silicio, come può essere un CCD o un CMOS. Come si nota dal grafico, entrambi i dispositivi sono molto sensibili alla radiazione rossa e infrarossa, con un picco intorno ai 1000 nm. Viceversa i sensori sono scarsamente sensibili nella zona dell'ultravioletto e riescono a leggere solo la radiazione molto vicina alla prima zona del visibile (blu-violetto ~ 450 nm) con una bassa efficienza.

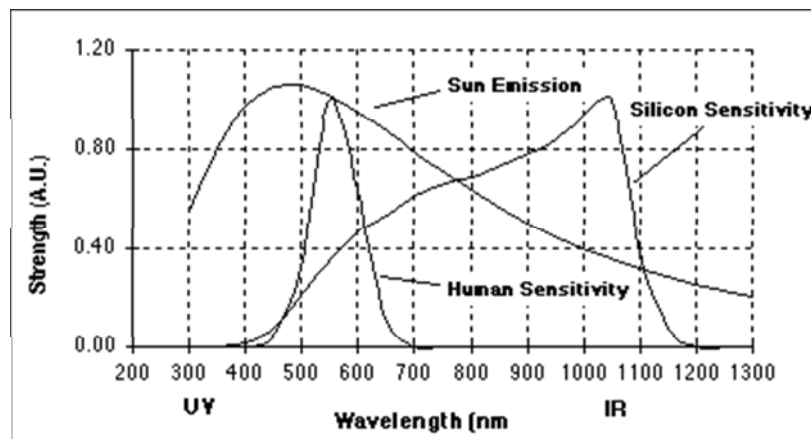


Fig. 3 - particolare della curva di emissione del sole confrontata con la sensibilità di un occhio umano e la sensibilità di un sensore al silicio.

Questo diverso comportamento del buffer di silicio ai due estremi dello spettro visibile, fa sì che in un sensore non filtrato la radiazione infrarossa venga elaborata, dagli algoritmi interni, per la codifica delle immagini, come un maggiore apporto di segnale nella banda del rosso. In realtà anche i fotositi blu e verdi presentano una leggera sensibilità all'infrarosso, ma il trattamento effettuato per renderli sensibili al blu e al verde, in parte, attenua questo problema.

La maggiore differenza tra i due sensori è il modo in cui la radiazione viene catturata. Il CCD è un dispositivo analogico e ogni fotosito è costituito da un fotodiodo che ha la capacità di accumulare una carica elettrica ogni volta che un fotone colpisce la cella. Non ci sono circuiti dedicati per ogni pixel e l'immagine viene processata al di fuori del sensore vero e proprio. Viceversa i sensori CMOS elaborano la risposta in maniera singola per ogni fotosito. Questo permette al sensore CMOS di rispondere meglio a specifiche condizioni di ripresa. (Fig. 4)

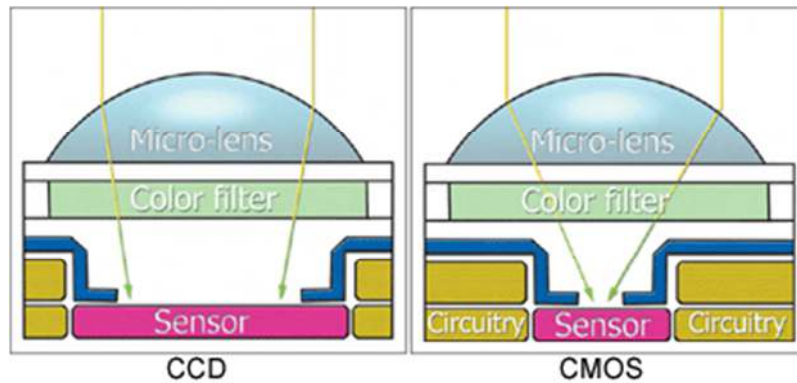


Fig. 4 - Schema di acquisizione di un fotone su singolo fotodiodo con il sensore CCD e CMOS.

Nel sensore CCD il rapporto tra l'area totale di ogni fotosito e l'area sensibile alla radiazione è molto alta e in alcuni casi può arrivare ad un rapporto pari al 95%. Questo permette al sensore CCD di essere particolarmente efficiente nella cattura della luce.

Al contrario questo rapporto in un sensore CMOS è molto inferiore (al massimo del 50%) a causa della presenza dei circuiti direttamente a ridosso di ogni fotosito. In compenso però l'elaborazione su ogni sito permette di introdurre una correzione del rumore direttamente sul segnale in uscita da ogni set di circuiti. Questa caratteristica risulta molto utile quando siamo in presenza di scarsa luminosità o il segnale è molto basso.

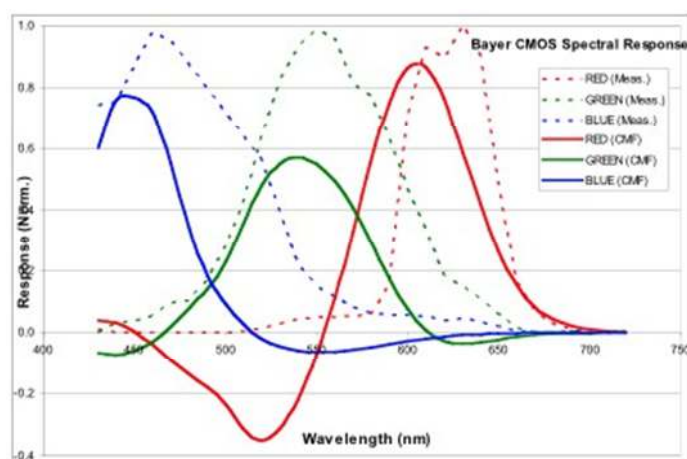


Fig. 5 - comparazione tra la curva di corrispondenza ideale dei tre canali e le stesse curve in un sensore CMOS con Bayer pattern. Le curve reali sono spostate a causa della limitazione dovuta all'interpolazione e più spalmate per gli effetti di *crosstalk*.

Oltre alla capacità intrinseca del sensore, possono incidere sulla cattura del fotone anche le micro-lenti poste sopra ogni fotosito, poste per migliorare l'efficienza di raccolta della luce, l'*optical crosstalk* e l'*electrical crosstalk* (Fig. 5).

L'*optical crosstalk* avviene ogni volta che un fotone, nell'attraversare gli strati di cui è costituito un fotodiodo, è riflesso o diffuso in un pixel adiacente. L'*electrical crosstalk* invece avviene quando il segnale elettrico di un pixel si infila su uno dei pixel adiacenti.

Questi due effetti sul sensore hanno il risultato di abbassare la saturazione del colore nell'immagine finale e di dover intervenire con correzioni in fase di postproduzione (Whalen, 2010).

Correzione della gamma

Come discusso nel paragrafo precedente le fotocamere possono montare due tipi di sensori, in ogni caso però, si tratta di sistemi di rivelazione a conduttività lineare. Ciò significa che se un doppio flusso di fotoni arriva su un dato pixel, un doppio valore di output verrà generato. Nonostante la linearità del sensore, il valore di output generato da un'immagine digitale non corrisponde linearmente ai valori di riflettanza dell'oggetto. Questo perché il software inserito nelle fotocamere per elaborare il segnale e tramutarlo in immagine, è stato disegnato per emulare il comportamento non lineare dell'occhio umano. Questa correzione di gamma impedisce quindi di poter utilizzare l'immagine finale per recuperare valori di riflettanza assoluti e quindi si potranno avere solo valori di riflettanza relativi.

Interpolazione CFA (demosaicatura)

Molte delle fotocamere commerciali usano un singolo sensore con una matrice di filtri per il colore (CFA - colours filter array) che permette la misurazione di un solo colore per pixel. L'interpolazione CFA fornisce tutta la gamma di colori possibili, stimando i valori dei colori mancanti per ogni pixel e dando come risultato finale un'immagine con tutti i colori presenti nella scena. Questo processo è conosciuto come "demosaicatura" ed è generalmente fornito da un algoritmo specifico di ogni casa costruttrice.

L'algoritmo di interpolazione più usato consente la demosaicatura dell'immagine originaria calcolando i dati dei due colori mancanti a partire dal colore e l'intensità dei fotositi adiacenti, aventi lo stesso colore di quello da calcolare. Ad esempio in un fotosito blu si deve calcolare la componente verde e rossa. Per il calcolo della componente mancante verde, il processore d'immagine calcola la media fra i valori di intensità del verde di due o più fotositi adiacenti che hanno registrato il verde: il valore ottenuto sarà la componente verde di quel fotosito. Allo stesso modo farà per la componente rossa.

A questo punto per quel fotosito si hanno a disposizione i dati numerici delle tre componenti RGB, dati che, uniti in una stringa numerica, prendono il nome di pixel e descrivono contemporaneamente cromaticità e luminosità di quel punto dell'immagine.

Grandezza del sensore

La grandezza del sensore generalmente è utile per capire a prima vista la qualità della fotocamera. In generale vale la regola che più grande è il sensore e maggiore è la qualità dell'immagine. Questo perché sensori più grandi hanno un'area di raccolta della radiazione maggiore. Un parametro però da non sottovalutare nel confronto fra fotocamere digitali è anche il numero di anni che intercorsi tra la commercializzazione dei due termini comparati. Infatti, data la velocità con cui si sviluppa la tecnologia dei sensori, alcuni nuovi sensori, anche se più piccoli, hanno performance migliori di altri più vecchi ma relativamente più grandi.

Dimensione dei pixel

La dimensione dei pixel, com'è facile intuire, riguarda la quantità di luce che può essere catturata dal sensore. Più i pixel sono grandi più radiazione viene raccolta e ciò influisce anche sul *range* dinamico, ovvero, la capacità di ottenere più informazioni possibili in una scena contenente aree totalmente scure e aree totalmente luminose. Pixel grandi hanno un miglior rapporto segnale/rumore e un grande *range* dinamico, ma portano anche ad una minore risoluzione ovvero ad un minore dettaglio ad alti ingrandimenti.

Sono stati inoltre considerati anche altri parametri, che solo in parte derivano da fattori interni alla fotocamera, come ad esempio la vignettatura e i parametri di acquisizione come ISO, diaframma e tempo di esposizione.

Con il termine ISO si intende la velocità della pellicola, detta anche sensibilità. In passato con l'utilizzo delle pellicole fotografiche il numero di ISO indicava la sensibilità alla luce della pellicola. Oggi, con l'introduzione delle fotocamere digitali, la dicitura è stata mantenuta ma il numero non indica più la sensibilità quanto il guadagno elettronico del sensore.

Vignettatura

Questa distorsione si riferisce al fenomeno dell'attenuazione della luminosità dell'immagine man mano che ci si allontana dal centro della stessa. Questo tipo di artefatto è dominante nelle fotocamere digitali a causa delle caratteristiche di costruzione dei sensori.

Tra i meccanismi che la provocano alcuni, derivano dalle proprietà ottiche delle lenti dell'obiettivo. Il più importante di questi meccanismi è la diminuzione dell'illuminazione dipendente dalla distanza dall'asse centrale e dalla $\cos^4 \text{law}^1$. Altre forme di vignettatura possono essere dovute all'inclinazione degli illuminanti rispetto all'asse ottico, alla parziale schermatura dovuta al bordo della lente e all'apertura.

Anche se i costruttori di lenti cercano sempre più di minimizzare questo difetto non è ancora possibile eliminarlo del tutto e bisogna tenerne conto nel momento in cui si acquisisce un'immagine, soprattutto nel caso in cui si debba successivamente procedere a mosaicature.

La vignettatura, presente in maniera più o meno preponderante su tutte le immagini, acquista particolarmente peso nelle immagini scattate con i flash.

¹ Legge per cui la diminuzione della luminosità varia con il \cos^4 dell'angolo a cui la luce incide sul sensore.

In questo lavoro di ricerca è stato testato un obiettivo (Canon EFS 18-135 mm IS), con zoom ottico 18-135mm, che, teoricamente, dovrebbe presentare il fenomeno della vignettatura essendo quest'ultimo solitamente più evidente per gli obiettivi a focale variabile.

Per determinare la vignettatura alle diverse lunghezze focali e alle diverse aperture del diaframma sono state effettuate delle acquisizioni di immagini di una superficie piana e uniforme, dove la variazione di luminosità può essere attribuita al solo effetto della vignettatura.

Per testare la disomogeneità di luminosità è stata effettuata una serie di riprese con modalità differenti: I) in luce diffusa con differenti focali, impostando la macchina fotografica in modalità priorità di diaframma (Av); II) mantenendo fisso il tempo di acquisizione e i valori di apertura del diaframma e variando solo la focale, impostando la macchina fotografica in modalità manuale (M).

Le riprese sono state effettuate agli estremi della focale, 18 e 135 mm, e ad un valore intermedio di 52 mm.

In modalità priorità di diaframma sono state testate tre aperture: la massima, che però varia con l'aumentare della focale da $f/3.5$ a $f/5.6$, un valore medio ($f/9$) e una abbastanza piccola ($f/14$).

Le immagini sono state acquisite tutte con una sensibilità di ISO 100.

Cambiando il diaframma ma permettendo alla macchina di adattare i tempi di scatto per mantenere sempre una corretta esposizione, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

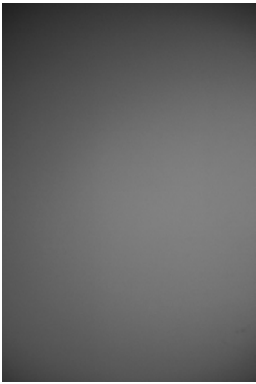
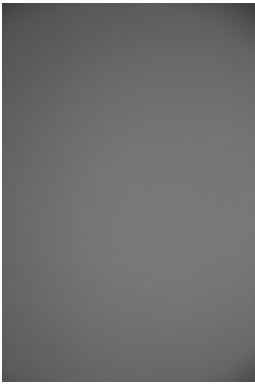
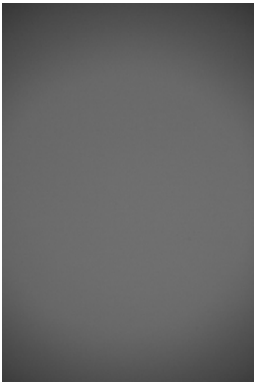
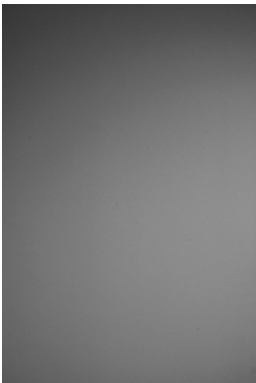
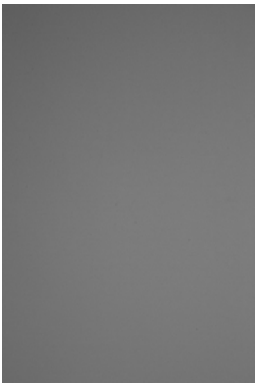
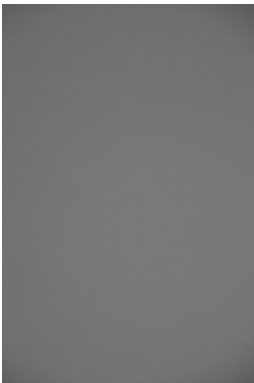
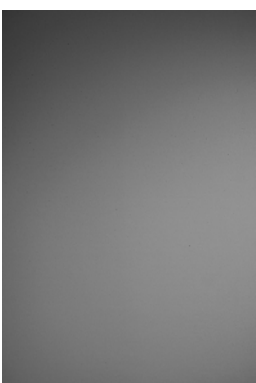
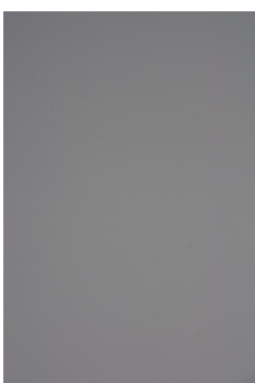

		
f/ 3.5, 1/40s, 18 mm	f/ 5.0, 1/20s, 52 mm	f/ 5.6, 1/15s, 135 mm
		
f/ 9, 1/5s, 18 mm	f/ 9, 1/6s, 52mm	f/ 9, 1/6s, 135 mm
		
f/ 14, 0.50s, 18 mm	f/ 14, 1/3s, 52mm	f/14, 0.50s, 135 mm

Tabella 1 - comparazione della vignettatura della lente Canon EFS 18-135 mm IS.

Come si osserva dalle immagini in Tabella 1, la focale per minimizzare gli effetti di vignettatura è quella intermedia a 52 mm. Bisogna tener conto che con l'utilizzo dei flash la vignettatura viene ulteriormente accentuata.

Viceversa la vignettatura risulta meno accentuata impostando la fotocamera in modalità manuale. Bisogna tener conto, però, che in questo caso intervengono altri fattori collegati all'esposizione della scena.

Se la scena è sovraesposta, cioè il sensore ha raggiunto la saturazione del segnale, tutta la scena apparirà chiara e la vignettatura anche se presente non è visibile a causa dell'eccessiva luminosità. Un ragionamento simile avviene se la scena è sottoesposta.

Parametri di acquisizione

Le fotocamere misurano la radianza ovvero l'energia riflessa dalla scena. La radianza dipende dalla radiazione incidente e dalle proprietà ottiche della scena. La quantità e la qualità, intesa come composizione spettrale della radiazione incidente è in relazione alle sorgenti di luce e alla loro distanza dall'oggetto e dalla fotocamera. La radianza è convertita in DN (digital number) che dipendono dalle impostazioni della fotocamera quali apertura, tempo di esposizione e sensibilità ISO. Per comparare due immagini bisogna tenere conto anche di questi parametri.

Sony Cybershot DSC F828

La prima fotocamera testata è una *entry level* della Sony modello Cybershot DSC F828 dotata di un sensore CCD da 8 Mpixel, di dimensione 3264x2448 pixel con risoluzione effettiva di 3262x2453 pixel. La dimensione del sensore è di circa 8,8x6,6 mm con un'area totale di 58,08 mm².

Il singolo pixel ha un'area di 7,29 μm², con una densità totale di 13,74 MP/cm² e un pixel pitch, ovvero la distanza tra singoli fotodiodi, di 2,7 μm.

L'area del pixel è ricavata secondo la formula: area del pixel = area della superficie del sensore in mm²/megapixel effettivi.

Rispetto alle fotocamere classiche la Sony monta un filtro RGBE che si differenzia dal filtro RGB per l'aggiunta del ciano sul mosaico di filtri montato di fronte al sensore. A differenza del sensore a matrice Bayer, dove su un'area di quattro fotodiodi sono montati due filtri verdi, uno rosso e uno blu, in questo caso sono montati rispettivamente un filtro verde, uno rosso, uno blu e uno di colore simile al ciano (emerald).

Questa fotocamera presenta un obiettivo fisso dotato di zoom ottico da 28 a 200 mm, più uno zoom digitale ma la particolarità risiede nella possibilità di escludere il filtro termico interno alla fotocamera senza intervenire meccanicamente (Verhoeven, 2008).

Canon EOS 400D

La fotocamera della Canon è una semiprofessionale con possibilità di utilizzo di obiettivi di diversa focale (fissa o zoom). È dotata di un sensore CMOS con una matrice Bayer per l'acquisizione delle immagini, nella quale ogni pixel è filtrato e codificato per uno solo dei tre canali (RGB).

Il sensore è di 10,10 Mpixel di dimensione 3893x 2595 pixel con risoluzione effettiva di 3888 x 2592 pixel. La dimensione del sensore è di circa 22,2 x 14,8 mm con un'area totale di 328,56 mm².

Il singolo pixel ha un'area di 32,49 μm² con una densità totale di 3,08 MP/cm² e un pixel pitch di 5,70 μm.

La fotocamera della Canon monta al suo interno una serie di filtri di fronte al sensore per rendere l'immagine nitida e restringere il *range* di radiazione elettromagnetica che raggiunge il sensore al solo spettro visibile. (Fig. 6)

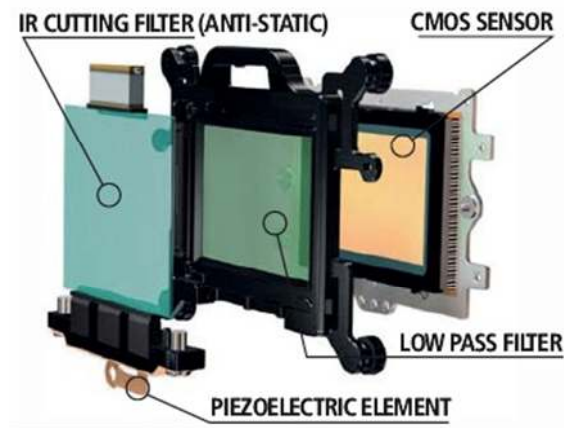


Fig. 6 - particolare dei filtri presenti davanti al sensore in una fotocamera della Canon

Il passa-basso è il filtro detto anche anti-aliasing ed è inserito per eliminare dalle immagini le informazioni ad alte frequenze e ridurre l'effetto moirè che si verifica quando siamo in presenza di *pattern* ripetitivi.

Il secondo filtro è un filtro per eliminare l'infrarosso. In realtà questo filtro inizia a selezionare la radiazione a lunghezze d'onda molto inferiori al limite comunemente definito per il visibile (780 nm). Infatti, dopo la rimozione del filtro infrarosso della fotocamera, sono state svolte analisi comparative acquisendo immagini nel visibile. Tutte le prove hanno prodotto esiti negativi, poiché tutte le immagini mostravano un viraggio verso il rosso nonostante l'uso di un apposito filtro che taglia le radiazioni nel range del vicino infrarosso.

È stato deciso, quindi, di caratterizzare in laboratorio il filtro rimosso dalla fotocamera attraverso uno spettrometro in trasmittanza. Dalle analisi effettuate in laboratorio è emerso che il filtro posto davanti al sensore in realtà inizia a filtrare il 50% della radiazione da circa 620 nm, come si osserva dallo spettro in figura 7.

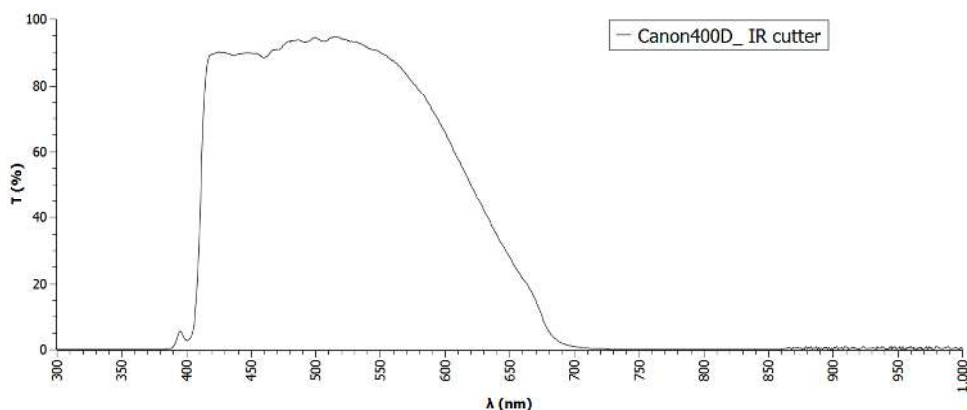


Fig. 7 - spettro in trasmittanza del filtro interno alla Canon EOS 400D.

Dalle schede tecniche della fotocamera e dal grafico che riporta l'efficienza quantica² di ciascun colorante usato per i fotodiodi, si nota come la curva per il rosso abbia un'efficienza quantica molto alta nella zona vicina al limite dell'infrarosso. Alta efficienza quantica significa una buona trasmissione della radiazione infrarossa che viene letta dal sensore come un aumento di luminosità. Una piccola parte della radiazione infrarossa viene anche trasmessa dai fotodiodi blu e verdi a causa dei coloranti usati per schermare i fotodiodi. La percentuale di trasmissione per questi coloranti, però, è trascurabile rispetto alla trasmissione del colorante rosso.

A causa di questa alta trasmissione della radiazione infrarossa sul sensore, la fotocamera è stata dotata di filtro interno taglia basso, detto anche filtro taglia infrarosso. Nel caso della Canon il filtro è stato progettato per risolvere al meglio la trasmissione dell'infrarosso sul sensore al silicio della fotocamera, tenendo conto della risposta dei coloranti dei fotodiodi.

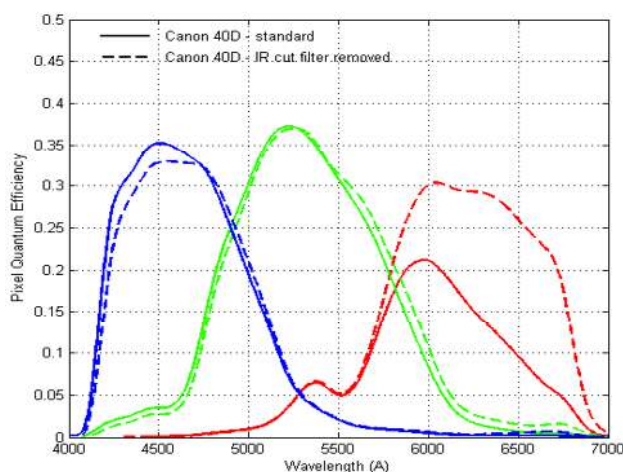


Fig. 8 - efficienza quantica del sensore montato sulla Canon EOS 400D, con e senza filtro interno (La Lettre du Club ECLIPSE n.48).

La rimozione di questo filtro ha permesso di ampliare la sensibilità della fotocamera ai due estremi dello spettro. La fotocamera così modificata può acquisire in un range che va da 360 nm a 1200 nm circa. Questo valore però risulta puramente nominale soprattutto nella zona che riguarda lo spettro del vicino infrarosso. Infatti in realtà il sensore mantiene un buon rapporto segnale/rumore fino a 1000 nm circa. Dopo il segnale è debole e molto disturbato e non permette una buona lettura dell'immagine acquisita.

Canon EOS 450D

La Canon EOS 450D è il modello successivo alla Canon EOS 400D. La differenza più importante tra le due fotocamere è l'introduzione del Live View ovvero la possibilità di leggere l'immagine che stiamo acquisendo direttamente come appare sul sensore.

²È possibile consultare le schede tecniche sul sito specializzato www.maxmax.com

Le fotocamere dotate di Live View quindi hanno la possibilità di mettere a fuoco l'immagine direttamente dallo schermo LCD, che è la migliore soluzione quando siamo in presenza di filtri che bloccano la radiazione visibile come i filtri passabanda UV o IR.

Infatti, in questo caso, è possibile mettere a fuoco manualmente l'immagine perché lo schermo LCD restituisce ciò che vede il sensore anche se il mirino ottico appare completamente nero.

La fotocamera Canon EOS 450D è stata testata solo per le acquisizioni di immagini in fluorescenza ultravioletta, quindi con ancora il filtro IR interno al suo posto.

La fotocamera monta un sensore CMOS APS-C da 12,2 Mpixel con dimensione 22,2x14,8 mm. La risoluzione massima raggiungibile è di 4272x2848 pixel.

Il sensore ha una superficie totale di 328,60 mm², con una dimensione del singolo pixel pari a 26,94 μm², una densità di 3,71 MP/cm² e pixel pitch di 5,19 μm.

La EOS 450D come la fotocamera precedente (EOS 400D) monta un sensore in cui il colorante dei fotodiodi rossi è particolarmente sensibile, con un'alta efficienza quantica nel range tra 600nm e 850 nm. Questa alta efficienza quantica come già precedentemente discusso, può accentuare la banda del rosso quando siamo in presenza di forte radiazione infrarossa.

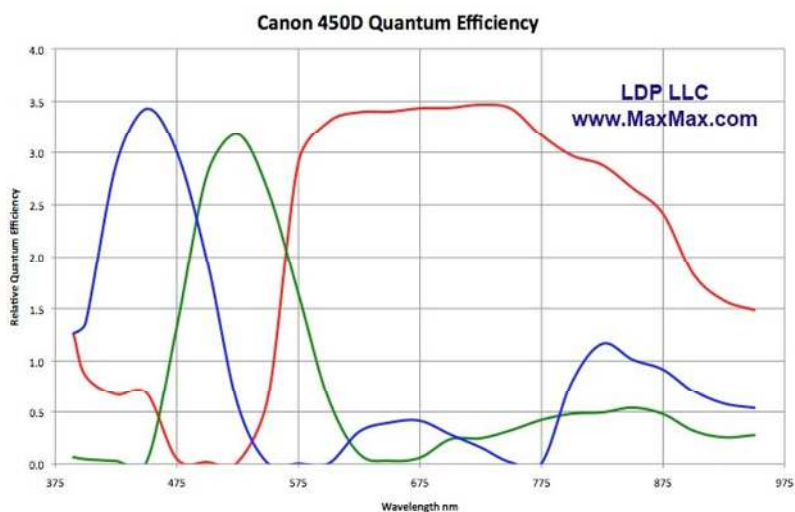


Fig. 9 - efficienza quantica di ciascuna serie di fotodiodi.

Canon EOS 7D

La fotocamera Canon EOS 7D si colloca in una fascia di utilizzo medio alta. A differenza delle altre camere della stessa fascia di utilizzo, monta un sensore APS-C e non un full frame, il che ha reso possibile testarla e compararla con le altre fotocamere per la ripresa in fluorescenza ultravioletta.

La Canon EOS 7D monta anch'essa, come tutte le fotocamere della stessa casa produttrice, un sensore CMOS ma, in questo caso, da 18 Mpixel, con risoluzione massima di 5184x3456 pixel.

Il sensore mantiene, come le due fotocamere in precedenza introdotte, una dimensione contenuta pari a 22,3x14,9 mm con un'area di 332,27 mm².

Mantenere la stessa dimensione del sensore ma aumentarne i pixel contenuti all'interno significa diminuire drasticamente la distanza tra pixel, infatti il pixel pitch, ovvero la distanza tra i pixel, è molto diminuito rispetto alla Canon EOS 400 D e alla EOS 450D ed è pari a 4,29 μm .

L'area di ogni singolo fotosito è di 18,40 μm^2 , con una densità di 5,43 MP/cm².

Questa fotocamera non è stata modificata ma è stata testata per le immagini in fluorescenza ultravioletta, come la Canon EOS 450D.

Nikon D70

Questa fotocamera è stata scelta per i test iniziali perché già modificata per le immagini in infrarosso.

Può essere paragonata per prestazioni e livello qualitativo alla Canon EOS 400D, però a differenza di quest'ultima monta un sensore CCD da 6,10 Mpixel.

Il sensore della Nikon è anche leggermente più grande di quello montato sulla Canon, con dimensioni di 23,7x15,6 mm e area totale di 369,72 mm².

L'area di ciascun fotodiodo è di 60,53 μm^2 , con una densità di 1,65 MP/cm². Il valore di densità è molto basso rispetto alle fotocamere della Canon a fronte però di una maggiore grandezza del pixel. La grandezza del singolo fotosito influenza di conseguenza anche la distanza tra fotositi (pixel pitch) che nella Nikon è di 7,78 μm .

Questa fotocamera è stata testata per un possibile utilizzo nelle tecniche di imaging ma successivamente è stata tralasciata per motivi di compatibilità della strumentazione, come ad esempio il set di lenti o i controller dei flash, preferendo concentrarsi su una sola casa produttrice.

Ricapitolando brevemente le caratteristiche delle varie fotocamere:

Modello	Tipo di sensore	Risoluzione (Mpixel/pixel)	Area totale sensore (mm ²)	Dimensione sensore (mm)	Area singolo pixel (μm^2)	Densità dei pixel (MP/cm ²)	Pixel pitch (μm)
<i>Canon EOS 400D</i>	CMOS	10,10 (3893x2595)	328,56	22,2x14,8	32,49	3,08	5,70
<i>Canon EOS 450D</i>	CMOS	12,20 (4272x2848)	328,60	22,2x14,8	26,94	3,71	5,19
<i>Canon EOS 7D</i>	CMOS	18 (5184x3456)	332,27	22,3x14,9	18,40	5,43	4,29
<i>Sony Cybershot DSC F828</i>	CCD	8 (3264x2448)	58,08	8,8x6,6	7,29	13,74	2,70
<i>Nikon D70</i>	CCD	6,10 (3008x2000)	369,72	23,7x15,6	60,53	1,65	7,78

Filtri

Al fine di ottenere le migliori prestazioni dal sensore della macchina fotografica sono stati testati differenti filtri sia per range di utilizzo sia per il tipo di materiale impiegato per la fabbricazione.

I filtri analizzati in questo lavoro di tesi comprendono tutte le lunghezze d'onda adoperate nelle tecniche di *imaging* sperimentate: dalla fotografia in ultravioletto riflesso fino alla fotografia nel vicino infrarosso.

La sperimentazione, per quanto riguarda i filtri, è stata orientata su una strumentazione che fosse facilmente reperibile in commercio e accessibile dal punto di vista economico. Sono state sperimentate due tipologie di filtri: a gelatina e di vetro con montatura a vite.

Il termine “filtri a gelatina”, nella nomenclatura tecnica, comprende sia i filtri in vetro sia quelli in materiale plastico, però, comunemente solo i secondi vengono indicati come filtri a gelatina.

Filtri a gelatina

I più comuni e anche quelli usati da più tempo, sono i filtri in materiale plastico prodotti dalla Kodak (serie Wratten).

I filtri della serie Wratten sono caratterizzati da coloranti organici sciolti in gelatina. La soluzione così ottenuta si fa polimerizzare su un cristallo trattato o in acqua. Il filtro così ottenuto viene rivestito con una lacca trasparente protettiva in modo da rendere più resistente la superficie, altrimenti molto delicata. I filtri in gelatina hanno il pregio di essere molto sottili: hanno, infatti, uno spessore di 0,01 mm. Di contro però accorciano leggermente la lunghezza focale a causa dell'indice di rifrazione maggiore rispetto all'aria e tendono a produrre bagliori più o meno visibili dovuti alla superficie riflettente. Infine, anche se di buona qualità questi filtri inducono alcune distorsioni dovute a leggeri errori di parallasse e mostrano tendenza a scolorire con il tempo (Aldrovandi & Picollo, 2007).

Della serie Wratten della Kodak sono stati analizzati i filtri 2E e 2A per la fluorescenza ultravioletta e il filtro 87 per l'infrarosso.

Gli spettri in trasmittanza dei due filtri utilizzati per la fluorescenza ultravioletta sono riportati di seguito (Fig. 10) e, come si nota dai grafici entrambi mostrano un'ottima efficienza nel filtraggio della radiazione parassita blu e dell'ultravioletto, ma sono totalmente trasparenti alla radiazione infrarossa. Questa caratteristica può creare problemi quando siamo in presenza delle tradizionali lampade di Wood senza nessun tipo di filtraggio, in quanto il mercurio delle lampade emette anche nello spettro dell'infrarosso. Solitamente però il filtro integrato della fotocamera elimina questo problema bloccando la radiazione infrarossa prima che questa raggiunga il sensore.

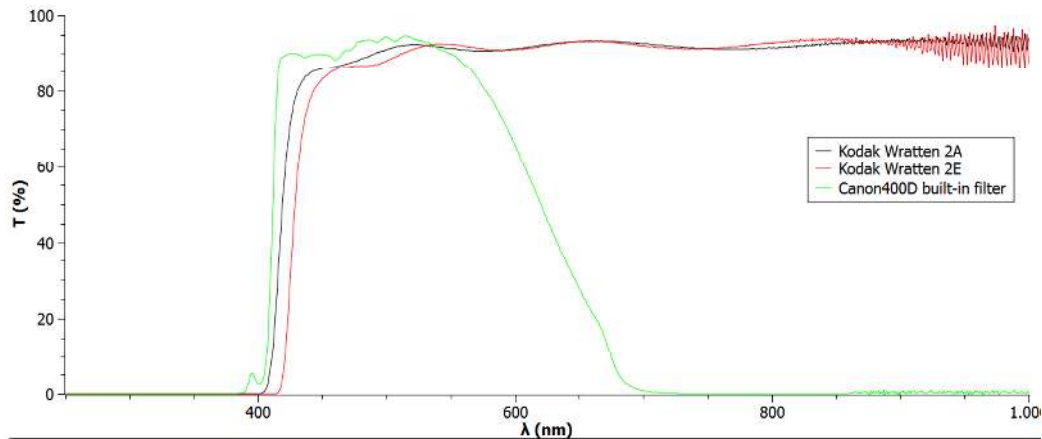


Fig. 10 – spettri in trasmittanza dei filtri 2E e 2A messi a confronto con lo spettro del filtro montato sulla fotocamera.

Come abbiamo ampiamente discusso nel paragrafo riguardante la macchina fotografica, la rimozione del filtro interno ha portato ad un'estensione della sensibilità spettrale del sensore fino a circa 1000 nm. Nel nostro caso quindi questi due filtri usati da soli e senza una sorgente filtrata possono dar luogo ad una componente rossastra nell'immagine in fluorescenza dovuta alla presenza di una piccola coda nell'infrarosso.

Per quanto riguarda il filtro per le foto in infrarosso è stato testato, sempre della serie Kodak Wratten, il numero 87.

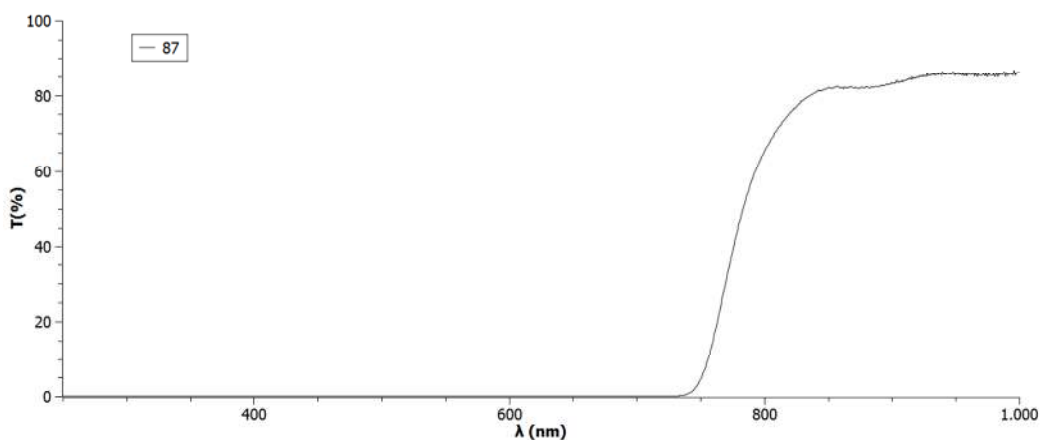


Fig. 11 – Spettro in trasmittanza del Kodak Wratten 87

Come si osserva confrontando il grafico ottenuto attraverso le misurazioni in laboratorio (Fig. 11) e quello fornito dalla casa madre (Fig. 12) il filtro 87 permette alla radiazione infrarossa di passare completamente con una trasmittanza del 50% intorno ad 800 nm. Differentemente il filtro Wratten 87C ha una trasmittanza superiore al 50% solo da valori superiori a 850 nm. Questa caratteristica lo rende ottimo per fotografie in infrarosso, in quanto è certo che lasci passare solo la componente puramente infrarossa della radiazione, però ne diminuisce l'intensità costringendo ad esposizioni più lunghe e ad un aumento del rapporto segnale/rumore sul sensore.

In questo lavoro è stato scelto di utilizzare il filtro n. 87 per due motivi: I) il passaggio di una piccola quantità di radiazione visibile aiuta a diminuire il rapporto segnale/rumore sul sensore, II) il filtro n.87 era già in dotazione nella strumentazione presente nella struttura di ricerca dove ho svolto i miei test.

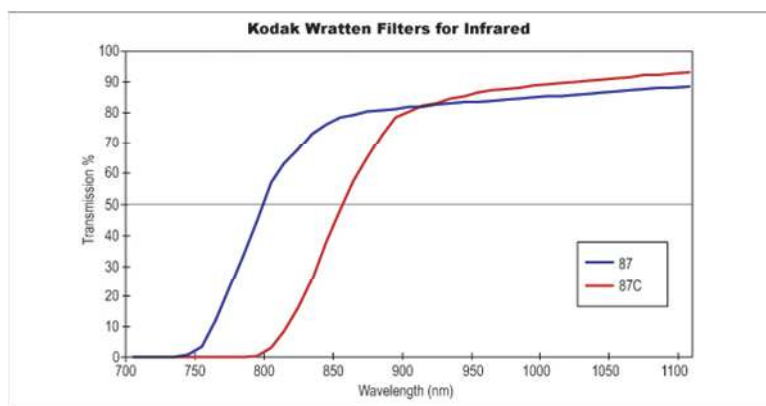


Fig. 12 - spettri di trasmittanza dei filtri della serie 87 forniti dalla casa madre (Kodak).

I filtri in gelatina hanno quindi il vantaggio di essere leggeri e molto precisi, con un alto coefficiente angolare nel tratto della curva ad andamento rettilineo, che permette una trasmittanza efficace (dall'1% di trasmittanza al 90%) nell'intervallo di una decina di nanometri. I filtri della Kodak sono anche relativamente economici.

Gli svantaggi sono legati al loro spessore sottile che li rende fragili, con tendenza a rigarsi facilmente in superficie e alla necessità di un supporto rigido in cui essere collocati per evitare distorsioni e rilassamento del foglio.

Inoltre sono sensibili ai cambiamenti di temperatura e umidità. Uno degli svantaggi maggiori è che da qualche anno sono fuori produzione e quindi sempre meno reperibili.

Filtri in vetro

I filtri in vetro sono quelli attualmente più utilizzati. Per ovviare al problema della riflessione e dei bagliori sono stati rivestiti con lo stesso procedimento delle ottiche fotografiche e possiedono un alto grado di stabilità. Di contro rispetto ai filtri di gelatina hanno una varietà minore, dovuta alla limitata tipologia di sostanze utilizzate nella produzione del vetro.

Per questo lavoro di tesi sono stati analizzati tre differenti filtri della Schneider Optics della serie B+W, reperibili facilmente in commercio:

- 403 UV Passband
- 486 Digital UV/IR Blocking
- Infrared Filter 093

Il B+W 403 UV passband è un filtro che permette il passaggio della radiazione UVA, bloccando la radiazione visibile. Il filtro permette il passaggio di una piccola quantità di radiazione nella zona rossa e nel vicino infrarosso con un picco intorno ai 750 nm e una spalla a 800nm (Fig. 13). Questo andamento può rivelarsi un problema quando il filtro viene utilizzato a monte per filtrare la sorgente di emissione della radiazione, quale ad esempio un flash, con l'utilizzo in contemporanea di una macchina senza il filtro interno per la rimozione dell'infrarosso.

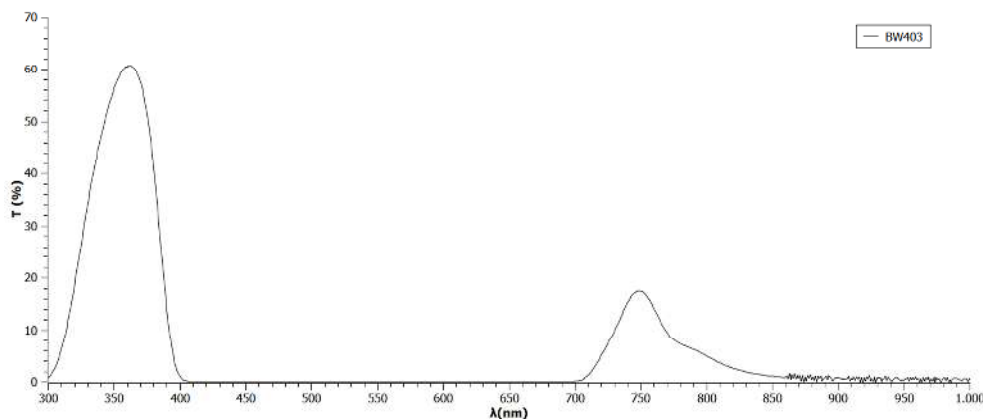


Fig. 13 - spettro in trasmittanza del filtro B+W 403

In realtà per quanto riguarda la tecnica dell'ultravioletto riflesso, la presenza di una piccola quantità di infrarosso, porta ad una maggiore luminosità dell'immagine, in quanto il sensore della fotocamera ha, sui diodi dedicati, una maggiore sensibilità alle lunghezze d'onda corrispondenti al colore rosso.

Il filtro digital 486 UV/IR blocking ha una buona prestazione per quanto riguarda il filtraggio della radiazione ultravioletta e rispetto al filtro interno montato sulla fotocamera permette il passaggio di più dell'80% della radiazione fino a 700 nm (Fig. 14). Teoricamente questo filtro potrebbe sostituire il filtro in gelatina usato per la fluorescenza ultravioletta 2E e nello stesso tempo agire da filtro passabasso per l'infrarosso. In realtà, per le fotocamere dove il filtro interno è stato rimosso, l'altra trasmittanza fino a 700nm e una piccola coda oltre questo valore, provocano, nell'immagine finale, un viraggio del colore verso il rosso. Questo fenomeno diventa particolarmente visibile quando vengono scattate immagini in fluorescenza UV di sostanze che riflettono l'infrarosso o semplicemente fotografando una piastrina di un fluoropolimero con alta riflettanza diffusa dall'ultravioletto fino all'infrarosso: lo Spectralon[®]. Questo materiale commercializzato dalla Labsphere Inc. può essere usato come un buon indicatore della qualità del segnale e della sua intensità. Inoltre se le immagini in luce visibile sono acquisite in presenza di una forte sorgente di radiazione infrarossa, come ad esempio la luce solare, queste tendono ad avere un aspetto rosato.

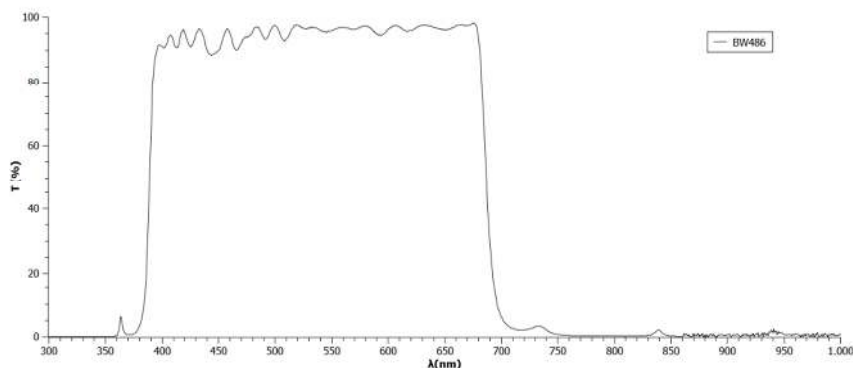


Fig. 14 - Spettro in trasmittanza del filtro B+W digital 486 UV/IR blocking

Confrontando questo filtro con quello estratto dalla macchina fotografica si osserva subito la differenza che intercorre tra i due filtri. Il filtro interno della macchina fotografica ha una discesa più graduale

nell'assorbimento della radiazione, la trasmittanza al 50% si ha intorno a 620 nm, mentre il filtro B+W ha una discesa con una pendenza maggiore, ma l'assorbimento avviene a lunghezze d'onda superiori. (Fig. 15)

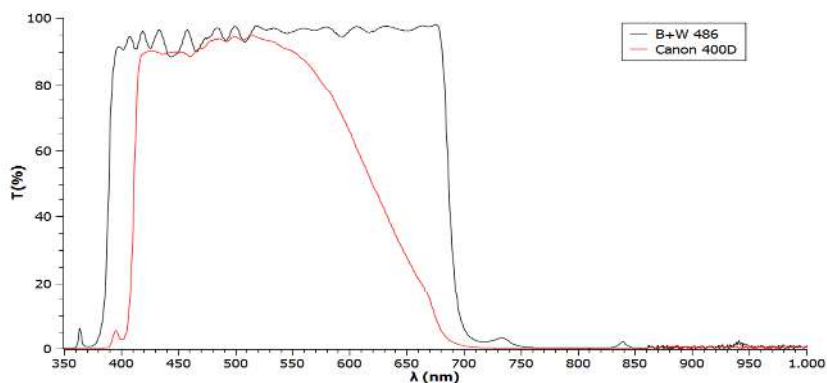


Fig. 15 - Confronto dei due spettri in trasmittanza del filtro B+W 486 in nero e del filtro interno della Canon EOS 400D in rosso

A causa di questa differenza di assorbimento della radiazione si pone il problema di come riprodurre l'andamento del filtro interno alla camera senza pregiudicare la quantità di luce che raggiunge il sensore.

I problemi maggiori si incontrano nel momento dell'acquisizione delle immagini in fluorescenza ultravioletta. La fluorescenza ultravioletta è un fenomeno di emissione istantanea ma debole, di conseguenza anche il segnale che registra il sensore è molto debole. Nelle riprese in fluorescenza ultravioletta solitamente le sorgenti vengono tenute molto vicine all'oggetto o, nel caso si possano regolare vengono settate alla massima potenza. Nel caso in cui queste sorgenti non siano opportunamente ben filtrate sull'immagine appariranno dei riflessi violacei, in quanto anche una minima di radiazione infrarossa residua può risultare dominante rispetto al fenomeno della fluorescenza.

Le soluzioni possibili nelle riprese in fluorescenza ultravioletta, nel caso di sorgenti con una piccola emissione nell'infrarosso, possono quindi essere due: usare un secondo accoppiato al primo, oppure se si ha a disposizione una seconda macchina fotografica non modificata, utilizzare questa per le riprese in fluorescenza.

Sorgenti di radiazione

Per quanto riguarda le sorgenti di radiazioni sono state testate differenti sorgenti; una trattazione a parte verrà fatta per i flash che hanno un diverso comportamento dal punto di vista dell'emissione della radiazione.

Per quanto riguarda le sorgenti tradizionali sono state testate due tipologie di lampade per l'emissione di radiazione ultravioletta, due per la radiazione visibile e una per la radiazione infrarossa.

I test nell'ultravioletto sono stati effettuati con i seguenti tipi di lampade:

- Tubi di Wood
- Tubi BLB (black-light bulb) filtrati (Casini, Lotti, Piccolo, Stefani, & Aldrovandi, 2002).

I tubi di Wood sono le sorgenti di ultravioletto usate maggiormente in passato tutt'ora comunemente presenti in molti laboratori di restauro e musei.

Brevemente ricordiamo che i tubi di Wood sono tubi, contenenti vapori di mercurio costituiti da vetro rivestito da ossido di nichel (vetro di Wood) che permette il passaggio della radiazione da 300 a 400 nm circa, più una debole emissione oltre gli 740 nm. Il rivestimento è indispensabile per filtrare le emissioni del mercurio a 184 e 253 nm, dannose per la salute.

La radiazione di queste lampade è centrata intorno ai 365 nm con una distribuzione più o meno allargata a seconda dell'età di produzione della lampada e una spalla a 400 nm (Fig. 16).

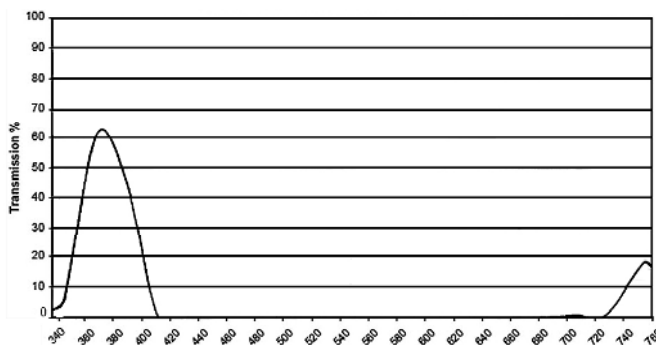


Fig. 16 - spettro di emissione di una tipica lampada di Wood.

Le attuali tecnologie impiegate per la costruzione delle lampade BLB (black-light bulb) con l'impiego di fosfori a base di fluoro-borato di stronzio dopato con europio, o altri tipi di fosfori a seconda della casa produttrice, hanno reso sempre più stretta la distribuzione intorno a questo valore eliminando anche la coda nel vicino infrarosso.

Le sorgenti usate nella realizzazione delle lampade messe a punto dall'IFAC-CNR e testate per questo lavoro di ricerca sono tubi fluorescenti al mercurio a bassa pressione, modello Philips PLS-9. Durante la progettazione delle lampade è stata notata una piccola coda nell'infrarosso che rendeva necessario il filtraggio della radiazione inviata all'oggetto in esame. Per questo motivo davanti ai tubi è stato inserito un filtro DUG 11 della Schott, che lascia passare la sola radiazione ultravioletta filtrando l'emissione nell'infrarosso.

Come tutte le lampade progettate per l'acquisizione di immagini in ultravioletto riflesso o in fluorescenza ultravioletta, la registrazione dell'immagine necessita di lunghi tempi di esposizione diminuendo inevitabilmente il rapporto segnale/rumore sul sensore. L'aumento del rumore sul sensore comporta la comparsa di pixel indesiderati che variano casualmente di luminosità o delle informazioni colore all'interno dell'immagine.

Per quanto riguarda le sorgenti di radiazione infrarossa, sono state testate le lampade alogene a filamento di tungsteno da 300W. Queste lampade, fino a pochi anni fa ampiamente usate negli studi fotografici, sono costituite da un bulbo con filamento di tungsteno che fornisce un'intensa emissione nello spettro dell'infrarosso. Questo le rende ideali per le riprese fotografiche nel vicino infrarosso, limitando i tempi di esposizione.

Di contro le lampade alogene presentano una forte emissione di calore dovuta al riscaldamento del filamento di tungsteno e non possono essere tenute a lungo puntate sull'oggetto, in quanto le superfici irraggiate tendono a riscaldarsi e di conseguenza possono subire dei danni.

A causa di questi problemi legati alle alte temperature raggiunte dalle lampade non è possibile filtrare la radiazione in uscita con i filtri a disposizione sul mercato, di conseguenza l'emissione della radiazione copre sia lo spettro del visibile sia lo spettro del vicino infrarosso.

Le lampade alogene possono essere utilizzate anche nelle riprese in luce visibile, bisogna però necessariamente effettuare il bilanciamento del bianco, in quanto le immagini non bilanciate tendono ad avere una forte dominante arancione. Queste lampade infatti, hanno una temperatura colore intorno a 2700 K detta "luce calda". Al contrario non possono essere usate per tecniche fotografiche quali ad esempio la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile, ovvero la riemissione nell'infrarosso di alcuni materiali irraggiati con luce visibile, perché emettono un'alta percentuale di radiazione parassita nell'infrarosso. Queste emissioni, come discusso in precedenza, possono essere difficilmente filtrate a causa delle alte temperature raggiunte in prossimità del filamento.

Per avere una temperatura colore più neutra e per analizzare il comportamento dei vari pigmenti in relazione al fenomeno della luminescenza indotta da luce visibile, sono state testate due sorgenti di luce che emettono nel *range* del visibile.

Le prime lampade testate sono lampade alogene a mercurio a bassa pressione Radium modello NL Spectralux Plus T8 58W/840. Queste lampade hanno una bassa emissione nel rosso e infrarosso secondo quanto riportato dalla casa costruttrice. L'emissione delle lampade è stata anche misurata a diversi intervalli di tempo acquisendo gli spettri di emissione per controllare quanto dichiarato nella scheda tecnica.

Le lampade alogene hanno dimostrato una buona stabilità e le loro dimensioni (150 cm) permettono di illuminare ampie porzioni di superficie. Di contro le dimensioni le rendono poco maneggevoli e non adatte nel caso di molte indagini in situ. Inoltre i tempi di ripresa sono piuttosto lunghi con un valore medio di 1/20 di secondo. Nel caso di utilizzo per riprese con la tecnica della luminescenza indotta, anche se minima non è da sottovalutare la coda di emissione nell'infrarosso (Verri, 2009).

Il secondo tipo di sorgente analizzato è una lampada a LED modello Jolight JO434 020 PW cold white.

I LED, grazie alle caratteristiche costruttive, forniscono un'emissione controllata con bande strette e con

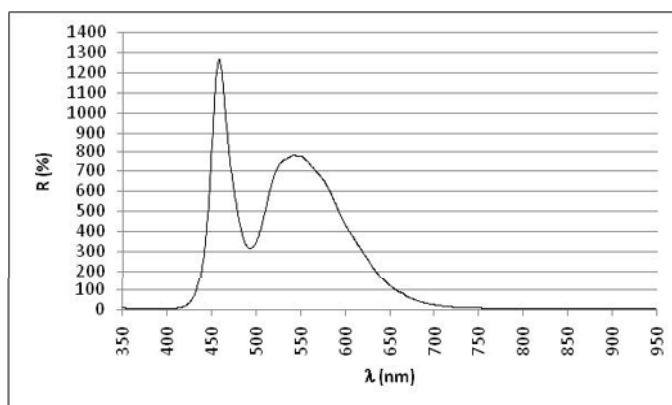


Fig. 17 - spettro di emissione dei LED Jolight JO434 020 PW cold white.

un buon valore di CRI (indice di resa cromatica) pari a 80%. Questa ultima proprietà è utile principalmente quando vogliamo acquisire immagini in luce visibile con una resa del colore fedele in mancanza di un *colorchecker*, sia per documentazione sia per l'elaborazione di tecniche quali l'ultravioletto falso colore e l'infrarosso falso colore.

I LED utilizzati nei test sono del tipo a luce fredda con temperatura colore di 6000 K.

Inoltre i LED hanno dimensioni ridotte ma un'efficienza luminosa maggiore rispetto ai tubi alogeni tali da permettere un'ulteriore diminuzione dei tempi di scatto. Questa caratteristica non è da sottovalutare nelle indagini in situ dove sono previste acquisizioni su ponteggi o in luoghi particolarmente angusti. Di contro però, nonostante offrano un angolo di illuminazione di 120°, i LED illuminano porzioni di superficie più piccole, perché a parità di distanza dall'oggetto lo spot,

ovvero l'area illuminata in maniera uniforme dalla sorgente, dei LED è più piccolo rispetto allo spot di una sorgente a tubi fluorescenti (Verri, 2009).

L'ultimo tipo di sorgente testata sono i flash modello Qflash T5dR della Quantum Instruments. Sono flash di livello professionale costituiti da un corpo flash vero e proprio, con una serie di accessori con varie funzionalità, tra le quali un controller radio.

Il modello testato ha un numero guida a ISO 100 di 50 m, dove per numero guida si intende la potenza del flash, ed è dotato di un bulbo QF30 con spettro di emissione dall'ultravioletto al vicino infrarosso con energia pari a 150W/s . Inoltre per aumentare la capacità di riflessione in tutte le lunghezze d'onda, è stato dotato di un riflettore UV/IR che ha anche la possibilità di montare i filtri da 67 mm attraverso una ghiera posta al centro del deflettore.

Questi flash sono molto adattabili a tutte le situazioni in quanto sono equipaggiati con una batteria Turbo 3 che ne permette l'utilizzo anche per lunghi periodi e per molti scatti senza necessità di ricarica. Inoltre grazie al controllo wireless i flash non necessitano di essere collegati alla fotocamera con un cavo, fornendo molta più libertà di movimento e di orientazione delle luci.

Il principale vantaggio nell'uso dei flash è la possibilità di acquisire immagini con tempi di scatto molto brevi (da 1/200 s a 1/250 s in base al modello della fotocamera), senza dover fissare la macchina fotografica su un cavalletto. L'ottimo rapporto segnale/rumore che così si ottiene offre anche la possibilità di ritagliare aree dell'immagine senza diminuire la qualità dell'ingrandimento stesso.

I tempi di acquisizione brevi permettono anche di scattare immagini in condizioni non del tutto ideali, ad esempio le immagini in fluorescenza ultravioletta possono essere acquisite anche in assenza di buio completo.

Tutte queste caratteristiche risultano indispensabili quando, ad esempio, siamo in presenza di oggetti musealizzati o in strutture in cui non è possibile ottenere le condizioni ideali di ripresa (Verri & Saunders, 2014).

Spettrometro a fibre ottiche nel range UV-VIS-NIR

La spettroscopia in riflettanza misura la composizione spettrale della radiazione speculare e/o riflessa diffusamente dalla superficie dell'oggetto, cui si aggiunge la riflessione di volume.

L'effetto dell'assorbimento selettivo di una radiazione nell'intervallo spettrale considerato per la regione UV – VIS (ultravioletto e visibile), è determinato da transizioni elettroniche.

Con la strumentazione portatile a fibre ottiche è possibile indagare direttamente la superficie allo stato solido misurando il rapporto tra l'intensità della radiazione riflessa dalla superficie analizzata e di quella diffusa da una superficie bianca di riferimento. Se ne ricava uno spettro, nella zona di lunghezze d'onda nel *range* del vicino ultravioletto e visibile, che fornisce informazioni circa la natura dei materiali indagati.

In questo lavoro di ricerca sono stati utilizzati due strumenti diversi.

Per la caratterizzazione dei provini in laboratorio è stato usato uno spettrofotometro con sorgente, rivelatore e reticolo di diffrazione tutti raccolti all'interno di un unico chassis. Mentre per le misure in situ è stato utilizzato uno spettrometro con un range meno esteso ma molto più maneggevole e adattabile.

Spettrofotometro Zeiss MCS601 e MCS611 NIR 2,2 WR

Lo strumento è costituito da due spettroanalizzatori Zeiss modelli MCS601 e MCS611 NIR 2,2 WR, che coprono un intervallo spettrale compreso fra 190 nm e 2200 nm.

Questi spettroanalizzatori permettono di ottenere spettri di riflettanza nell'intervallo di lunghezze d'onda dall'UV al NIR con un passo di campionamento di 0,8 nm/pixel nell'intervallo di lunghezza d'onda da 190-1015 nm (modello MCS601 UV -Vis con rivelatore lineare di 1024 fotodiodi di silicio) e di circa 6 nm/pixel nell'intervallo 910-2200 nm (MCS611 NIR 2,2 WR con rivelatore lineare di 256 fotodiodi InGaAs).

La sorgente montata è una lampada al tungsteno -alogeno da 20W con temperatura colore di 3000 K e intervallo di emissione 320 - 2700 nm (modello CLH500).

L'invio della radiazione all'oggetto in esame e la raccolta del segnale retro diffuso sono ottenuti tramite fasci di fibre ottiche in quarzo.

Anche se questo modello è trasportabile, presenta comunque un ingombro che lo rende meno maneggevole rispetto ad altri spettrometri in commercio.

Spettrofotometro Ocean Optics HR2000

Il secondo strumento utilizzato soprattutto nei casi studio, presenta una conformazione leggermente diversa. Infatti sorgente e spettroanalizzatore sono collocati in due alloggiamenti separati, di piccole dimensioni (sorgente 62x60x150 mm e spettroanalizzatore 148,6x104,8x45,1 mm), che rendono facile muovere la strumentazione durante la misura.

Lo spettrometro utilizzato per le misure in situ è un Ocean Optics modello HR2000. Lo strumento fornisce misure con una risoluzione ottica di 0,065 nm (FWHM - Full Width at Half Maximum) e copre un range da 200 a 1100 nm; anche se risoluzione e range possono variare in base al reticolo di diffrazione e alla fessura d'ingresso. Lo strumento monta un sensore CCD Sony ILX511 con risoluzione di 2048 pixel, che converte il segnale da analogico a digitale, e un rapporto segnale rumore a pieno segnale di 250:1. Lo spettrometro può essere portato in situ in quanto tutti i componenti sono bloccati e non c'è il rischio di disallineamento degli specchi interni. Lo strumento è connesso con il computer attraverso una porta USB.

Le analisi sono state effettuate con una sorgente alogeno al tungsteno ottimizzata per un range da 360 a 2000 nm, una temperatura colore di 2960 K e dotata di un interruttore e un attenuatore per modulare l'intensità della sorgente.

La radiazione emessa dalla sorgente raggiunge il campione attraverso le fibre ottiche, la risposta della superficie viene raccolta e inviata allo spettroanalizzatore.

La calibrazione del bianco in entrambi i casi è effettuata, prima di iniziare le analisi, attraverso la misurazione della riflettanza di un Labsphere Spectralon® 99% come standard di riflettanza diffusa.

Gli spettri sono stati analizzati tramite il programma ASPEC PLUS 1.80 fornito dalla casa produttrice dello spettrometro Zeiss.

Spettroscopia XRF portatile

La tecnica si basa sulla registrazione della fluorescenza caratteristica emessa da ciascuna specie atomica all'interno del materiale indagato a seguito di irraggiamento con raggi X. Essa è in grado di fornire informazioni composizionali di tipo elementale.

Non si può considerare una tecnica esclusivamente di superficie a causa dell'alta penetrazione dei raggi X, per cui l'emissione degli X caratteristici avverrà da tutto il volume irraggiato.

Tracer III SD - Bruker

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di dottorato è uno spettrofotometro portatile ED - XRF della Bruker modello Tracer III SD, con detector al silicio. Può essere facilmente usato in situ poiché funziona con una propria batteria senza necessità di collegamento alla corrente elettrica.

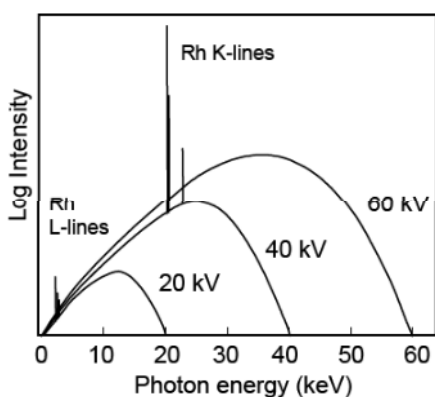


Fig. 18 - spettro di emissione a tre differenti voltaggi di un tubo a raggi X con target al Rodio

Gli elettroni accelerati ad alta velocità bombardano un target di Rodio (Rh) puro con voltaggi che possono variare da 15 KV ad un massimo di 45 KV, con correnti da 12 a 60 μ A. Il target viene ionizzato dagli elettroni emettendo raggi x caratteristici e una radiazione di Bremsstrahlung.

Il fascio di raggi X emesso dal target viene collimato attraverso una serie di aperture che variano da 12 μ m ad alcuni mm in modo che la dimensione finale dello spot dello strumento sia di 3x4 mm.

Una volta raggiunto il campione i raggi X interagiscono con gli elettroni degli elementi presenti nella materia. Questi elementi a loro volta emettono raggi X caratteristici che sono raccolti e "contati" mediante un detector al silicio SDD, con finestra al berillio di 13 μ m, che converte la radiazione in formato analogico

proporzionale, con una risoluzione di 145 eV e 2048 canali. A sua volta questo segnale analogico viene convertito in segnale digitale attraverso un sistema di elaborazione dell'impulso che permette la lettura dello spettro e l'elaborazione su un computer.

Il numero di conteggi ottimale per questo tipo di sensore è di circa 150.000 cps.

Nell'interazione dei raggi X primari con la matrice del nostro campione e nella conversione di quelli secondari nel sensore, possono avvenire una serie di fenomeni che danno un contributo più o meno significativo allo spettro finale.

I principali contributi che influenzano lo spettro sono:

- l'interazione nel detector,
- i raggi X provenienti dal sistema di analisi,
- l'interazione con il campione.

Nelle interazioni del detector possono essere raggruppati tutti quei fenomeni come i picchi somma, gli *escape peaks*, lo *scattering* Compton e l'eterogeneità, ovvero la sovrapposizione di due picchi a causa della composizione del campione.

I contributi allo spettro dei raggi X provenienti dal sistema di analisi possono dividersi in: picchi dei raggi X caratteristici del target, *scattering* di Rayleigh nel detector, picchi dovuti al materiale dell'involucro del detector (tracce di ferro e nichel), picchi dovuti alla finestra (tracce di calcio), picchi dovuti ai collimatori e alla struttura dello strumento (segnali dell'alluminio) e, se stiamo analizzando uno strato sottile, i contributi dovuti agli strati sottostanti.

I fenomeni originati dal campione invece possono essere lo *scattering* di Rayleigh (collisioni elastiche senza perdita di energia), lo *scattering* Compton (collisioni anelastiche con perdita parziale di energia), effetto matrice (che causa un assorbimento o eccitazione secondaria degli atomi ed è legato agli effetti di densità) e lo *scattering* di Bragg (interferenze dei raggi X con il reticolo cristallino del campione).

Per ovviare a questi problemi o cercare di minimizzarne gli effetti, il Tracer permette di modificare il voltaggio e la corrente dell'anodo e prevede l'utilizzo di specifici filtri per selezionare solo determinate righe di energie o eliminare i fenomeni descritti.

Questo tipo di selezione è molto utile quando si vuole indagare un particolare elemento o una categoria di elementi, ma nell'analisi di un campione incognito e nell'interpretazione del relativo spettro, bisogna tenere presente tutte queste possibili interferenze.

Tecniche

Fotografia multispettrale (*imaging*)

Le tecniche fotografiche multispettrali, o *imaging*, sono un grande aiuto per una prima identificazione dei materiali, particolarmente per la caratterizzazione di pigmenti, e per avere una prima distribuzione spaziale di determinati composti. La fotografia multispettrale in realtà racchiude una serie di tecniche che si basano tutte sull'uso della macchina fotografica come analizzatore, e che, a seconda della zona di spettro elettromagnetico indagato, forniscono risultati diversi. L'avvento delle fotocamere digitali ha portato ad un ulteriore sviluppo della tecnica con un incremento delle possibilità di indagine dato soprattutto dalla versatilità del sensore al silicio rispetto alla pellicola. Tuttavia nonostante i progressi nel campo della strumentazione, si incontrano ancora grandi problemi nel momento in cui si debba confrontare risultati ottenuti da due diversi operatori con due diverse strumentazioni. Mentre per qualsiasi altro strumento, al giorno d'oggi, si è arrivati ad una certa standardizzazione della procedura, le tecniche fotografiche

multispettrali prevedono ancora una certa autonomia dell'operatore. Se questa discrezionalità di intervento da una parte può risultare positiva per un migliore risultato finale, dall'altro può portare a risultati difficilmente confrontabili con quelli ottenuti da altri operatori. Inoltre le immagini ottenute dalla fotocamera digitale necessitano di un intervento in post-produzione, che se condotto in maniera sbagliata, può totalmente cambiare l'esito finale e, di conseguenza falsare la lettura dei risultati.

Al momento una standardizzazione della procedura è stata realizzata in collaborazione con il British Museum nell'ambito del progetto europeo Charisma (Dyer, Verri, & Cupitt, 2013).

La collaborazione con C. Higgith e J. Dyer presso i laboratori del Museo è stata importante per integrare le conoscenze utili per il progetto di ricerca.

Sono state testate e comparate tutte le tecniche di imaging, ma in particolare l'attività è stata focalizzata su tre punti: I) la comparazione tra le diverse strumentazioni e le metodologie per la messa a punto di un protocollo per la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile (VIL); II) l'utilizzo di un metodo che permetta il confronto tra vari utenti per la caratterizzazione dei pigmenti tramite fluorescenza ultravioletta; III) prove su oggetti reali presenti presso il museo con tecniche quali ultravioletto riflesso, fluorescenza ultravioletta, infrarosso fotografico, luminescenza indotta da luce visibile.

Per quanto riguarda il secondo punto della collaborazione, sono stati testati una serie di riferimenti con determinate lunghezze d'onda di riemissione nel visibile, allo scopo di poter creare una serie di standard per la calibrazione del colore e dell'intensità della fluorescenza, così da ottenere un riferimento per calibrare le immagini ottenute con sorgenti nell'ultravioletto. Gli standard utilizzati per le prove, in dotazione al Museo, sono una serie di Spectralon®, creati appositamente con delle sostanze inorganiche fluorescenti, per avere una fluorescenza stabile e riproducibile nel lungo periodo.

Come test per le analisi sono state fotografate quattro tavolette con stesure di lacca rossa e lacca gialla mescolata al pigmento bianco di piombo, messe a disposizione dalla National Gallery di Londra. Di queste quattro, due erano state sottoposte preventivamente ad invecchiamento.

Gli standard sono stati testati anche per l'acquisizione della fluorescenza ultravioletta di una lacca su un frammento di un antico decoro di una veste, risalente ad epoca romana.

I risultati hanno dimostrato che gli standard hanno un'emissione di fluorescenza troppo intensa rispetto ai campioni reali analizzati. Questa fluorescenza risulta così intensa che in alcuni casi arriva a coprire la fluorescenza emessa dal campione.

Fotografia in ultravioletto riflesso (UVr)

Questa tecnica si basa sulla diversa risposta spettrale dei pigmenti all'irraggiamento con la radiazione ultravioletta. Nel caso della tecnica della fotografia in ultravioletto riflesso, la radiazione raccolta dal sensore è la componente ultravioletta riflessa dal campione. Le lampade usate a questo scopo sono realizzate con tubi di Wood che emettono a lunghezze d'onda centrate intorno ai 365 nm ma con una componente parassita a circa 400 nm, dovuta al rivestimento interno in mercurio del tubo e una piccola emissione anche nel vicino

infrarosso. Anche la fluorescenza dei materiali può interferire sul sensore. Per queste ragioni davanti all'obiettivo viene inserito un filtro passabasso che permette il passaggio della sola radiazione ultravioletta.

Con questa tecnica è possibile osservare al meglio quei pigmenti che hanno un forte assorbimento nell'ultravioletto anche se presenti in piccole quantità, come le terre. Inoltre nel caso dell'ultravioletto riflesso non c'è interferenza delle vernici e dei protettivi eventualmente stesi sulla superficie (Matteini & Moles, 2003).

Ci sono delle limitazioni intrinseche alla tecnica dovute alle caratteristiche di due parti della strumentazione in particolare: le lenti dell'obiettivo e il sensore.

Per quanto riguarda il sensore abbiamo discusso nel capitolo precedente la minore sensibilità delle matrici di silicio rispetto alla radiazione ultravioletta. Questo rende meno sensibile la matrice ai fotoni di energia nel range dell'ultravioletto, che si traduce in una minore luminosità dell'immagine finale e in un maggiore rapporto segnale/rumore.

Gli obiettivi comunemente in commercio sono costituiti da elementi in vetro e tutti più o meno presentano la lente più esterna trattata con strati sottilissimi di protettivo chiamato "coating". Il coating, o multicoating per gli obiettivi più moderni, ha la funzione principalmente di ridurre sulla lente i riflessi che possono inficiare la nitidezza dell'immagine. Infatti quando la luce entra in un obiettivo, una piccola percentuale è riflessa esternamente. Proprio questa luce riflessa, se non è gestita in maniera efficace, può provocare delle distorsioni nelle immagini registrate. Il multicoating posto sulla lente più esterna tende ad assorbire, o comunque ad attenuare, i raggi ultravioletti che causano una riduzione della nitidezza dell'immagine dando il tipico "effetto nebbia". Inoltre, essendo le lenti presenti nell'obiettivo comunemente costruite in vetro, materiale poco permeabile alla radiazione ultravioletta, esse producono un'ulteriore riduzione dell'ultravioletto che raggiunge il sensore.

Tenendo conto di queste limitazioni per acquisire le immagini in ultravioletto riflesso va posto davanti all'obiettivo un filtro della Schneider Optics B+W 403 UV passband, che permette il solo passaggio della radiazione ultravioletta; sulla scena da riprendere devono essere presenti un riferimento bianco (Spectralon®) e un colorchecker. Nel caso di acquisizione in situ delle immagini, dove non sia possibile posizionare i due riferimenti all'interno dell'area ripresa dalla fotocamera, è possibile acquisire una prima immagine con i riferimenti all'inizio della campagna di riprese, cercando di mantenere il più possibile costanti le condizioni di ripresa anche per le riprese effettuate sull'oggetto.

Le immagini non elaborate si possono presentare come in figura 19, in cui la tonalità dell'immagine può cambiare a seconda dei valori di bilanciamento del bianco impostati sulla macchina fotografica.

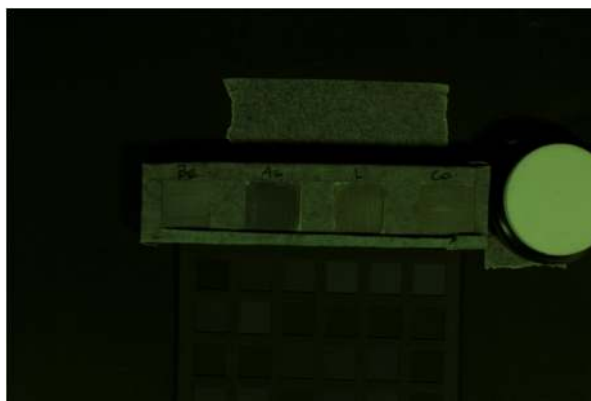


Fig. 19 - immagine in ultravioletto riflesso senza bilanciamento del bianco di campioni di pigmenti (Blu egizio, Azzurrite, Lapislazzuli e Blu di Cobalto).

Ai fini dell'elaborazione dell'immagine il bilanciamento preimpostato sulla fotocamera non crea problemi, in quanto, in postproduzione è possibile modificarlo con software dedicati fino ad ottenere un valore corretto..

Il bilanciamento del bianco dell'immagine viene effettuato usando come riferimento solo il bianco dello Spectralon[®]. Infatti, il colorchecker essendo fatto generalmente di carta, ha una sua propria interazione con la radiazione ultravioletta che ne pregiudica il risultato. È comunque indispensabile posizionare lo Spectralon[®] all'interno dell'immagine per avere una indicazione della corretta illuminazione della scena.

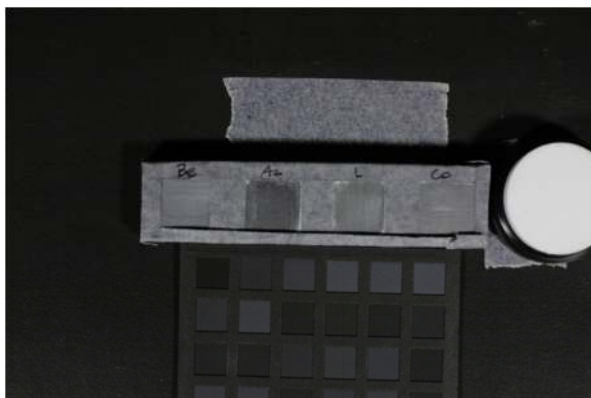


Fig. 20 - immagine in ultravioletto riflesso con bilanciamento e correzione dell'esposizione.

Come si osserva nell'immagine in figura 20, nel caso dell'ultravioletto riflesso non è possibile basarsi sul colorchecker per valutare la corretta esposizione della scena, in quanto i primi quattro riquadri della prima fila, che rappresentano la scala in toni di grigio, appaiono tutti uguali.

L'immagine risultante viene restituita in toni di grigio, eliminando la componente del colore che è un artefatto creato dalla macchina fotografica.

Sul sensore, durante le riprese, dovrebbe arrivare la sola radiazione ultravioletta. In realtà il filtro in vetro da noi utilizzato, trasmette anche una piccola componente nell'infrarosso, più o meno evidente a seconda del tipo di sorgente. Ai fini del risultato finale, questa piccola percentuale di infrarosso non crea problemi, al contrario è stato notato che "aiuta" il sensore aumentando il rapporto segnale/rumore con un conseguente miglioramento della nitidezza generale.

La fotocamera utilizzata per l'ultravioletto riflesso è la Canon EOS 400D, cui è stato rimosso il filtro interno infrarosso in modo che il sensore possa ricevere la radiazione dall'ultravioletto fino al vicino infrarosso. Nell'utilizzo di questa fotocamera accoppiata ad un filtro "nero" come quello per l'ultravioletto riflesso, si riscontrano però dei problemi di messa a fuoco. Infatti in questo modello di macchina fotografica la messa a fuoco avviene attraverso il mirino ottico, che, in presenza del filtro risulta totalmente inutilizzabile in quanto completamente oscurato.

Nelle fotocamere dotate di funzione Live View, invece, ciò che vediamo sullo schermo LCD è l'immagine che si forma sul sensore. Questo rende possibile effettuare manualmente la messa a fuoco direttamente sull'immagine percepita dal sensore.

Se come nel caso della Canon EOS 400D, non è disponibile questa opzione di visualizzazione, la migliore soluzione risulta diminuire l'apertura del diaframma in modo da avere una maggiore profondità di campo, riducendo il rischio di ottenere immagini sfuocate.

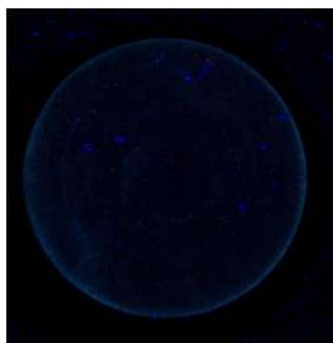
Fotografia in fluorescenza ultravioletta (UV)

Questa tecnica si basa sul fenomeno fisico della fluorescenza, ovvero la riemissione della radiazione incidente a lunghezze d'onda maggiori di quella inviata. In questo caso la radiazione ultravioletta viene assorbita dai materiali presenti sulla superficie e riemessa a lunghezza d'onda maggiore, normalmente nella regione del visibile.

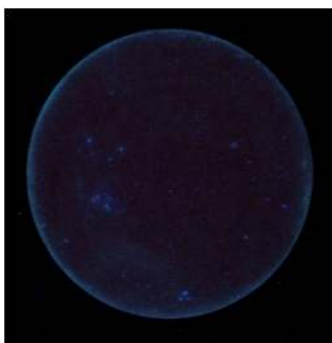
L'osservazione della fluorescenza ultravioletta può differenziare e/o evidenziare materiali che non risultano altrimenti visibili, a causa della loro trasparenza e/o scarsa colorazione, permettendone talvolta l'identificazione ma soprattutto localizzandone la distribuzione sulla superficie. Il fenomeno riguarda soprattutto i materiali organici invecchiati, in cui sono già avvenute le interazioni chimiche tra i materiali o la formazione dei composti molecolari stabili, come ad esempio vernici a base di resine naturali, olii, o altre sostanze di origine organica. La tecnica è ottima per l'individuazione dei trattamenti di consolidamento della pietra con materiali organici. Questa tecnica è usata anche per differenziare alcuni pigmenti attraverso i colori caratteristici della loro fluorescenza o per individuare eventuali ritocchi o restauri effettuati con materiali diversi da quelli originari (Matteini & Moles, 2003; Aldrovandi & Picollo, 2007; Verri, Comelli, Cather, Saunders, Pique, 2008).

La fluorescenza ultravioletta è la tecnica più complessa per quanto riguarda la restituzione fedele dell'immagine acquisita. I risultati ottenuti con questa tecnica dipendono da molti fattori tra cui la sorgente, il tipo di macchina fotografica, il metodo usato dall'operatore.

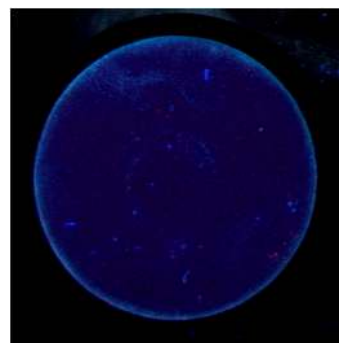
Per quanto riguarda il tipo di sensore a titolo esplicativo presentiamo tre immagini acquisite con i flash, così come appaiono nel file RAW, acquisite con la stessa sorgente, stesso filtro e stessa sensibilità ISO, ma con tre fotocamere diverse:



Canon EOS 7D, flash Quantum,
filtro B+W 486 UV/IR cutter
f/ 5.6 1/250s @ISO 400



Canon EOS 400D, flash Quantum
filtro B+W 486 UV/IR cutter
f/5.6 1/200s @ISO 400



Canon EOS 450D, flash Quantum
filtro B+W 486 UV/IR cutter
f/ 5.6, 1/200s @ISO 400

Fig. 21 - comparazione fra i diversi sensori Canon.

Come si osserva dalle immagini in figura 21 quella al centro presenta un colore tendente al rosso. Si tratta dell'immagine dello Spectralon[®] acquisita con la fotocamera a cui è stato rimosso il filtro interno. Nonostante la presenza di un filtro per selezionare le lunghezze d'onda lo Spectralon[®] presenta una dominante rossa dovuta alla diversa efficienza del filtro interno rispetto al B+W 486, come precedentemente discusso nel capitolo riguardante i filtri. Questo comporta che una piccola parte della radiazione infrarossa raggiunga comunque il sensore. L'elettronica legata alla codifica dell'immagine all'interno della fotocamera, elabora questa radiazione come una componente rossa nell'immagine finale.

Una piccola dominante rossa è presente ancora nell'immagine dello Spectralon[®] acquisita con la Canon EOS 450D, mentre scompare del tutto se utilizziamo la fotocamera EOS 7D. In questo caso la differenza tra le varie riprese dipende, quindi, solamente dal tipo di elaborazione del segnale che la fotocamera utilizza, lasciando immutate le stesse condizioni di acquisizione.

L'unica differenza nelle acquisizioni presentate in figura 21 è il tempo di scatto o tempo di esposizione. Questo parametro è diverso, perché dettato dalla velocità di sincronizzazione del flash, che varia a seconda della fotocamera utilizzata. Tale valore di sincronizzazione viene fornito dalla casa madre all'interno del libretto di istruzioni della macchina fotografica ed è il valore corretto da impostare come tempo di esposizione quando si utilizzano i flash.

Nel caso della Canon EOS 7D, ad esempio, il tempo di sincronizzazione del flash è di 1/250 s; impostando un tempo di scatto minore l'immagine appare sottoesposta, mentre per tempi di scatto maggiori c'è il rischio di veder apparire sull'immagine una striscia nera, causata dalla diversa velocità a cui scorrono le lamelle dell'otturatore rispetto alla velocità dell'impulso luminoso.

L'otturatore è un dispositivo meccanico posto davanti al sensore e parallelo al piano focale, formato da una serie di lamelle metalliche che scorrono creando una fessura attraverso la quale passa la luce. Quando si fa partire lo scatto, la prima lamella scopre parte del sensore seguita dalla seconda che copre nuovamente la

parte e questo movimento avviene in successione anche per le altre lamelle del dispositivo. Il ritardo con cui la seconda lamella segue la prima è definito tempo di esposizione. Se la seconda lamella copre il sensore prima della fine dell'impulso luminoso del flash, la sua sagoma verrà registrata sul sensore, appunto come una striscia nera.

Per quanto riguarda il fenomeno dello Spectralon[®] "rosa" si osserva soprattutto nelle immagini acquisite con i flash. Infatti, come discusso in precedenza i flash permettono di scattare a velocità elevate e per far ciò devono fornire una quantità di energia enorme in tempi dell'ordine di frazioni di secondo. L'emissione del flash filtrata con il B+W 403 passband permette una intensa emissione di radiazione ultravioletta ma, in proporzione anche una intensa, seppur minore rispetto all'ultravioletto, emissione nell'infrarosso.

Come i flash anche le lampade di Wood, se non filtrate, presentano un'emissione nel vicino infrarosso. In questo caso però è difficile valutare la quantità di radiazione infrarossa che raggiunge il sensore, in quanto, la radiazione parassita, emessa dai tubi nella prima zona del visibile e con intensità non trascurabile, satura i fotodiodi, coprendo una parte dei segnali provenienti dalle altre lunghezze d'onda.

Nella figura sottostante sono riportati i canali RGB (Red, Green, Blue) dell'immagine acquisita con le lampade di Wood non filtrate, durante le prove effettuate in laboratorio.

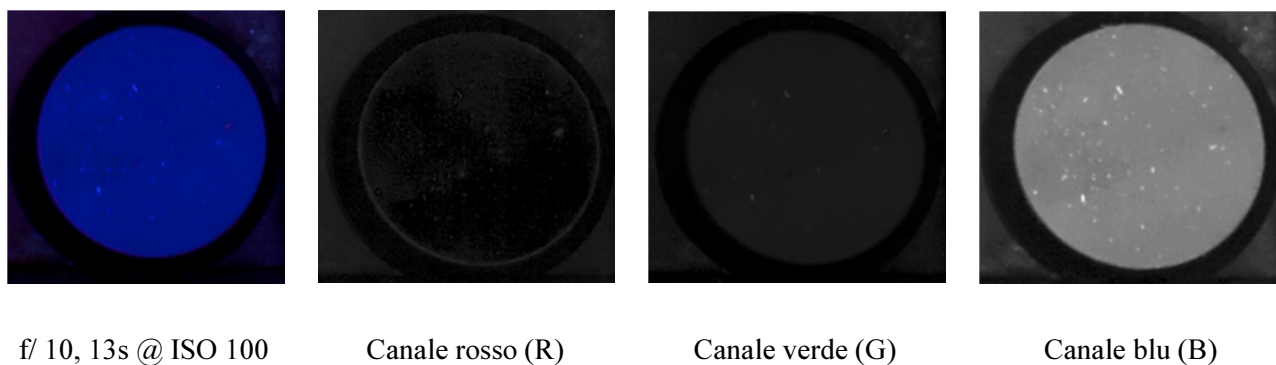


Fig. 22 - immagine acquisita in fluorescenza ultravioletta e i tre corrispettivi canali RGB.

Come si osserva dalla figura 22 il canale blu è quello più luminoso, il che significa che la maggior parte dei fotoni ha colpito il sensore nell'intervallo di sensibilità del fotodiode blu.

Il risultato ottenuto separando i canali RGB, potrebbe suggerire un utilizzo delle lampade di Wood come sorgenti per la fluorescenza ultravioletta, in quanto emettono poco nella zona del rosso. In realtà l'alta emissione nel blu non è dovuta solo alla radiazione riemessa dal materiale ma anche alla radiazione parassita, difficilmente eliminabile. Infatti, la radiazione infrarossa può essere bloccata con un filtro, la radiazione blu facendo parte dello spettro visibile non può essere filtrata se non pregiudicando l'analisi stessa.



Fig. 23 - esempio di fluorescenza parassita rossa in una lastra di marmo.

Inoltre quando le riprese sono svolte su supporti di marmo, si può osservare una emissione di fluorescenza dovuta a piccole impurezze presenti nella calcite, soprattutto nella banda dell'infrarosso. Tale fluorescenza amplifica la componente rossa che appare sull'immagine finale.

Come si osserva nell'esempio riportato in figura 23, l'immagine senza il bilanciamento del bianco ha una forte dominante rossa, in questo caso dovuta anche in parte al supporto di marmo (calcite).

Bisogna anche tener conto che utilizzando delle normali lampade di Wood o le lampade filtrate, i tempi di scatto sono notevolmente allungati. Infatti, per una ripresa della fluorescenza solitamente si utilizzano tempi di scatto dell'ordine di 30 secondi.

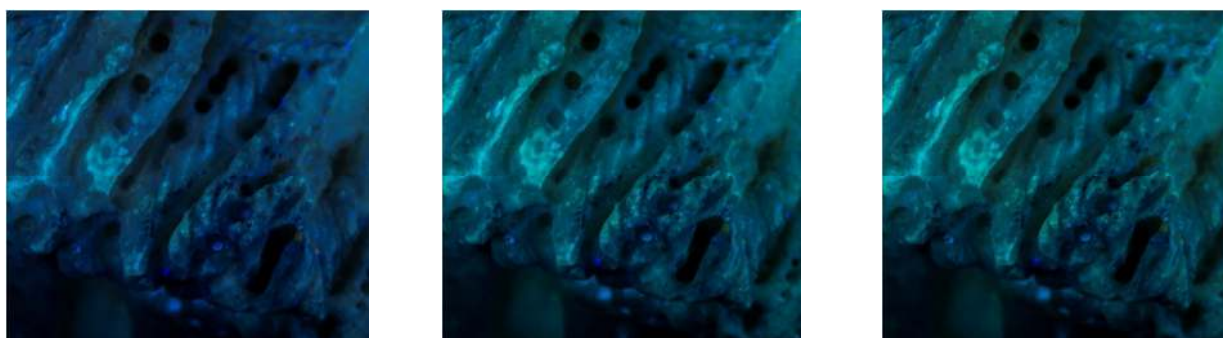
Questa lunga esposizione comporta l'utilizzo inevitabile del treppiedi per tenere la macchina ferma e in posizione. L'uso del treppiedi a sua volta comporta una limitazione delle posizioni possibili, in quanto l'intera strumentazione deve essere stabile durante tutto il periodo di acquisizione dell'immagine e ciò non è sempre possibile quando si effettuano analisi *in situ*. Tempi lunghi di acquisizione comportano anche una maggiore cura nell'allestimento della scena che non dovrà presentare nessuna fonte di radiazione parassita che possa sovrapporsi all'emissione del materiale sull'oggetto studiato. Il controllo della radiazione parassita non sempre è possibile in maniera efficace, infatti, soprattutto in contesti museali, spesso sono presenti nelle sale ampie finestre, che devono essere necessariamente oscurate; nel caso sia impossibile occorre procedere alle riprese in notturna, non sempre possibili. Inoltre se le riprese devono essere eseguite su statue o parti architettoniche all'interno di un'area archeologica il problema della luce ambiente è ancora maggiore.

L'utilizzo dei flash, accorciando drasticamente i tempi di ripresa, riduce notevolmente questo problema. In questo modo anche la presenza di radiazione parassita non compromette il risultato delle riprese, in quanto solitamente questo tipo di radiazione ha una intensità debole se paragonata all'impulso del flash e di conseguenza nel breve tempo di esposizione, pochissimi fotoni "indesiderati" raggiungeranno il sensore.

Un altro problema presente nell'elaborazione delle immagini in fluorescenza ultravioletta è il bilanciamento del bianco. La temperatura colore viene normalmente tarata su un valore di 6500 K, che corrisponde alla temperatura colore dichiarata dalle ditte produttrici dei tubi di tipo BLB. Dagli esperimenti effettuati si osserva, però, che impostando questo valore di temperatura colore e modificando anche la tinta, l'immagine tende ad avere una colorazione leggermente falsata. Sono stati quindi fatti esperimenti impostando una temperatura colore più bassa pari a 5600 K, nel caso in cui a variare non sia solo la temperatura colore ma anche la tinta (Verri, Comelli, Cather, Saunders, & Pique, 2008).

Molto importante, ai fini del corretto bilanciamento, risulta la tinta che può variare a seconda delle condizioni di luminosità, di impostazioni della fotocamera, della radiazione parassita e da altri fattori, come l'elettronica di ciascuna fotocamera, per cui è importante che all'inizio della sessione di acquisizione delle immagini in fluorescenza ultravioletta si effettui uno scatto dello Spectralon® su cui bilanciare la quantità di magenta/verde dell'immagine finale.

Di seguito sono riportati tre esempi di bilanciamento del bianco, effettuati su un'immagine acquisita durante la campagna di analisi di uno dei casi studio presentati in questo lavoro di ricerca. I tre esempi mostrano un particolare di una statua in marmo bilanciata in tre modi diversi.



6500 K, non bilanciamento tinta

5600 K, bilanciamento tinta

6500 K, bilanciamento tinta

Fig. 24 - confronto per il bilanciamento del bianco su una statua di marmo.

In figura 24, si osserva come l'immagine bilanciata con la temperatura colore di 6500 K senza il bilanciamento della tinta tenda ad avere una forte dominante azzurra, mentre l'immagine in cui, lasciando inalterata la temperatura, è stata bilanciata anche la tinta tende ad una dominante più gialla. I vari esperimenti condotti hanno quindi indirizzato la scelta sul bilanciamento su una temperatura colore di 5600 K bilanciando la tinta magenta/verde sullo Spectralon®.

Ultravioletto falso colore (UVFC)

Questa tecnica fotografica si basa sull'acquisizione di immagini che includono riprese nel visibile e nell'ultravioletto riflesso. La sovrapposizione di alcuni canali dell'immagine nel visibile all'immagine nell'ultravioletto riflesso restituisce un'immagine con colori falsati rispetto a quelli reali. L'utilità di questa tecnica è data dal fatto che l'immagine risultante contiene informazioni che provengono dalla regione ultravioletta e dalla componente visibile. In questo modo stesure pittoriche, anche cromaticamente simili, possono essere differenziate nell'immagine in "falso colore". Ciò è importante soprattutto per la differenziazione di pigmenti chimicamente diversi aventi però colore simile o nel caso in cui siano ancora presenti sostanze organiche che possono essere differenziate grazie alla diversa risposta nell'ultravioletto. Le immagini digitali in falso colore sono ottenute sovrapponendo le componenti G (Green) e R (Red) dell'immagine a colori (RGB) a quella ultravioletta (UVr). La sovrapposizione avviene a posteriori tramite un programma di elaborazione delle immagini (Matteini & Moles, 2003; Moon, Schilling, Thirkettle, 1992).

Se le immagini sono bilanciate correttamente al momento della sovrapposizione e fusione delle stesse non c'è nessuna necessità di intervenire sul bilanciamento del colore. L'immagine così ottenuta va sempre sistemata dal punto di vista dei livelli luminosi, in quanto la fusione tende ad allargare gli estremi dell'istogramma di luminosità dei livelli abbassando la luminosità totale dell'immagine.



Fig. 25 -immagine in ultravioletto falso colore dopo l'elaborazione finale.

Fotografia nel vicino infrarosso (IR)

Tecnica molto importante per l'esame delle superfici dipinte, ed in particolare dei dipinti antichi su tavola e su tela. Si basa sul fenomeno della diffusione della luce (scattering) delle particelle, la quale diminuisce aumentando la lunghezza d'onda della radiazione incidente sulla superficie. Grazie a questo fenomeno la tecnica consente di registrare immagini ottenute dalla riflessione nell'infrarosso degli strati sottostanti le vernici, le velature e lo stesso film pittorico. Ciò è dovuto alla trasparenza, più o meno grande, dello strato pittorico alla radiazione nel vicino infrarosso (NIR). Il campo di lunghezze d'onda impiegato è compreso tra 720 e 1000 nm circa. Le immagini così acquisite hanno l'aspetto di fotografie in bianco e nero.

La tecnica risulta utile per conoscere il mezzo grafico impiegato per il disegno. Questo tipo di indagine consente di ottenere informazioni anche su pentimenti e su stesure pittoriche presenti sotto eventuali ridipinture o rifacimenti (Aldrovandi & Picollo, 2007; Matteini & Moles, 2003).

Nel campo delle sculture su marmo risulta utile per distinguere alcuni tipi di pigmenti presenti sulla superficie e per indagare la presenza di pigmenti che assorbono la radiazione infrarossa, come ad esempio il nero carbone.

La modifica effettuata alla fotocamera, in aggiunta all'utilizzo dei flash, permette di acquisire immagini con una buona risoluzione e in tempi brevi. Lo stesso vale per le acquisizioni con le lampade fotografiche in cui si allunga solo il tempo di acquisizione con valori intorno a 1/30s. I tempi di acquisizione relativamente brevi anche senza l'utilizzo dei flash sono dovuti alla potenza di questo particolare tipo di lampada, che monta bulbi a filamento di tungsteno con una potenza di 300 W l'uno. I filamenti di tungsteno per le loro caratteristiche intrinseche, come già discusso nel capitolo sulle sorgenti, hanno un'importante componente dello spettro di emissione nell'infrarosso.

Inoltre la rimozione del filtro sulla fotocamera e la forte reattività del sensore alla banda del rosso e del vicino infrarosso, permette di acquisire immagini con basso rapporto segnale/rumore.

In questo caso l'immagine non bilanciata, così come ottenuta dalla fotocamera dopo lo scatto, appare con tonalità tendenti al rosso.



Fig. 26 - immagine in infrarosso non bilanciata.

Il bilanciamento del bianco, sempre effettuato sullo Spectralon[®], fornisce un'immagine che verrà successivamente trasformata in toni di grigio, così come avviene per le immagini in ultravioletto riflesso. Il bilanciamento in questo caso potrebbe anche essere fatto sul bianco di riferimento del colorchecker, poiché la carta bianca non interagisce con la radiazione infrarossa. In realtà è stato scelto di bilanciare il colore sempre sullo Spectralon[®] perché garantito dalla casa produttrice come riflettente al 99% in tutte le lunghezze d'onda testate in questo lavoro di ricerca.

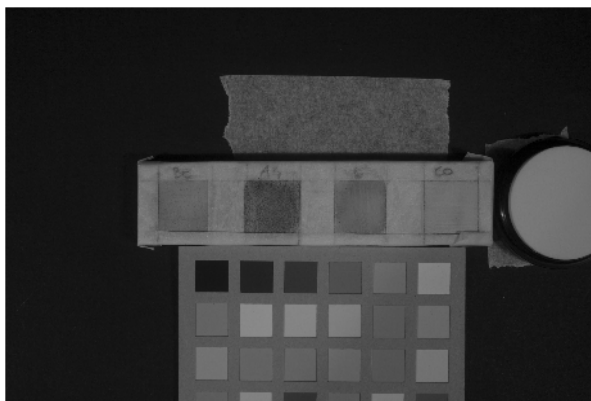


Fig. 27 - immagine in infrarosso, bilanciata.

Anche nel caso del filtro per l'infrarosso abbiamo il problema della cecità del mirino ottico e il diverso piano di messa a fuoco che può essere in parte risolto restringendo l'apertura del diaframma a valori intorno a f/9. È stato scelto questo numero di diaframma in quanto la maggior parte delle lenti in commercio ha la resa migliore in termini di messa a fuoco e nitidezza dell'immagine intorno a questo valore.

Infrarosso falso-colore (IRFC)

Questa tecnica fotografica si basa sull'acquisizione di immagini che includono riprese nel visibile e nel vicino infrarosso. La sovrapposizione di alcune componenti dell'immagine nel visibile all'immagine nel vicino infrarosso restituisce un'immagine con colori non corrispondenti a quelli reali, che per questo viene definita in "falso colore" (Matteini, Moles, & Tiano, 1980; Moles, Matteini, & Tiano, 1982). L'importanza

di questa tecnica è data dal fatto che l'immagine risultante contiene informazioni che provengono dalla regione infrarossa e dalla componente visibile. In questo modo stesure pittoriche, anche cromaticamente simili, possono essere diversificate nell'immagine in "falso colore". Ciò è importante soprattutto per la differenziazione di pigmenti chimicamente diversi aventi però colore simile, come molto spesso avviene nei ritocchi e nelle ridipinture. Le immagini digitali in falso colore sono ottenute sovrapponendo le componenti B (Blue) e G (Green) dell'immagine a colori (RGB) a quella infrarossa (IR). La sovrapposizione avviene a posteriori tramite un programma di elaborazione delle immagini (Aldrovandi & Picollo, 2007).

In questo caso, come in presenza dell'elaborazione per l'ultravioletto falso colore, il giusto bilanciamento delle immagini in luce visibile e in infrarosso favorisce una corretta elaborazione dell'immagine in infrarosso falso colore, senza la necessità di intervenire sull'elaborazione.

Il bilanciamento dell'immagine avviene, anche in questo caso, sullo Spectralon® che alla fine dell'elaborazione deve apparire di colore bianco, dando un' indicazione della dominante di colore da ridurre.



Fig. 28 - immagine in infrarosso falso colore.

Ovviamente non sempre è possibile inserire in ogni immagine lo Spectralon® per effettuare questa operazione di bilanciamento in sede di elaborazione, però in questo caso come nelle tecniche precedentemente descritte è utile scattare due immagini di riferimento all'inizio della campagna di ripresa, in luce visibile e in infrarosso, in modo da derivare i parametri che verranno utilizzati in seguito per l'elaborazione delle immagini.

Le immagini per realizzare il falso colore, devono essere totalmente sovrapponibili. Per questo motivo è buona norma acquisire in sequenza le due immagini.

Luminescenza indotta da luce visibile (VIL)

Una discussione separata deve essere affrontata per questa nuova tecnica d'indagine che si affianca alle tecniche di fotografia multispettrale fino a questo punto discusse.

I primi studi sul fenomeno della fluorescenza infrarossa applicata ai pigmenti si devono a Bridgman e Lou (Bridgman & Lou, 1963), anche se l'applicazione della luminescenza infrarossa indotta da luce visibile per lo studio della policromia antica è una tecnica relativamente nuova e si deve invece agli studi condotti da Verri (Verri, 2009).

La tecnica applicata in questo lavoro di tesi prende spunto da questi lavori e dai successivi (Verri, 2009; Verri, Saunders, Ambers, & Sweek, 2010) per indagare le possibilità offerte dal fenomeno.

Come per la fluorescenza ultravioletta anche questa tecnica si basa sull'assorbimento di radiazione e riemissione a lunghezze d'onda maggiori. In questo caso sulla superficie viene inviata una radiazione che comprende tutto lo spettro del visibile registrando la luminescenza emessa a lunghezze d'onda maggiori, nella zona del vicino infrarosso. Solo alcuni pigmenti, tra cui il blu egizio è il più conosciuto, presentano questo fenomeno di riemissione. Di conseguenza l'osservazione della luminescenza permette di identificare e differenziare pigmenti blu simili tra loro dal punto di vista cromatico e di ottenere un'informazione spaziale sulla presenza del blu egizio.

La luminescenza è un fenomeno molto intenso ed è possibile osservarlo anche in presenza di piccole quantità di pigmento sulla superficie dell'opera.

Blu egizio

La maggior parte delle indagini per la caratterizzazione della luminescenza sono state effettuate sul pigmento blu egizio che presenta la peculiare caratteristica di una emissione nell'infrarosso che lo rende immediatamente riconoscibile.

Come accennato, questo pigmento presenta la particolarità di avere una forte emissione nell'infrarosso se irraggiato con la luce visibile, che permette di distinguerlo da altri pigmenti blu.

La remissione nell'infrarosso è stata osservata anche per pigmenti come l'Indaco e il Lapislazzuli (o meglio il suo componente la Lazulite). L'indaco ha una riammissione intorno a 750 nm circa mentre la Lazulite intorno agli 850 nm circa. L'emissione di questi pigmenti però non è comparabile con l'intensità dell'emissione del blu egizio (Ajò, Chiari, De Zuane, Favaro, & Bertolin, 1996).

Il blu egizio ha una struttura a lamine, costituita da silicati anidri disposti ad anello in ogni singolo piano, con simmetria tipica dei composti al silicio. Gli atomi di ossigeno presenti negli angoli di ciascun tetraedro sono collegati a un atomo di rame con coordinazione planare. Un atomo di ossigeno di ogni tetraedro è in condivisione con un'altra unità.

Il blu egizio grazie alle sue caratteristiche strutturali può essere eccitato dalla luce visibile con un'emissione a 950 nm, con una FWHM (Full Width at Half Maximum - Larghezza della campana a mezza altezza) di 120 nm. L'emissione è dovuta all'unica unità foto-attiva presente all'interno del pigmento: lo ione Cu^{+2} . Lo ione libero con 2D come stato fondamentale, nel campo ottaedrico assume due simmetrie che a loro volta portano ad un'ulteriore divisione. Senza addentrarci nella trattazione degli stati elettronici, i possibili livelli energetici dello ione sono rappresentati in figura 29.

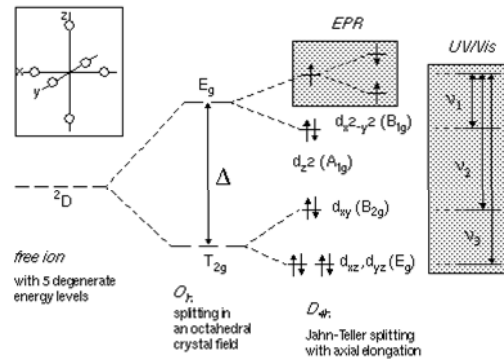
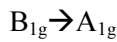
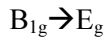
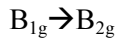
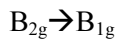


Fig. 29 - schema dei livelli energetici per lo ione Cu^{2+} .

In accordo con Pozza et al. (Pozza, Ajò, Chiari, De Zuane, & Favaro, 2000) lo spettro di assorbimento ed emissione del pigmento mostra tre differenti transizioni dallo stato fondamentale. Per quanto riguarda le transizioni di assorbimento abbiamo:



Mentre lo spettro di emissione è legato alla transizione elettronica a bassa energia:



Il verde egiziano o fritta verde (Parawollastonite), a differenza del blu egizio non presenta riemissione nel vicino infrarosso. Nel caso della fritta verde, anche se il procedimento di creazione è simile, la struttura risulta totalmente differente.

Per testare le caratteristiche di luminescenza e il variare di tali proprietà se il pigmento si presenta puro o in miscela o macinato diversamente, sono state eseguite una serie di prove, illustrate in dettaglio nel capitolo riguardante i risultati.

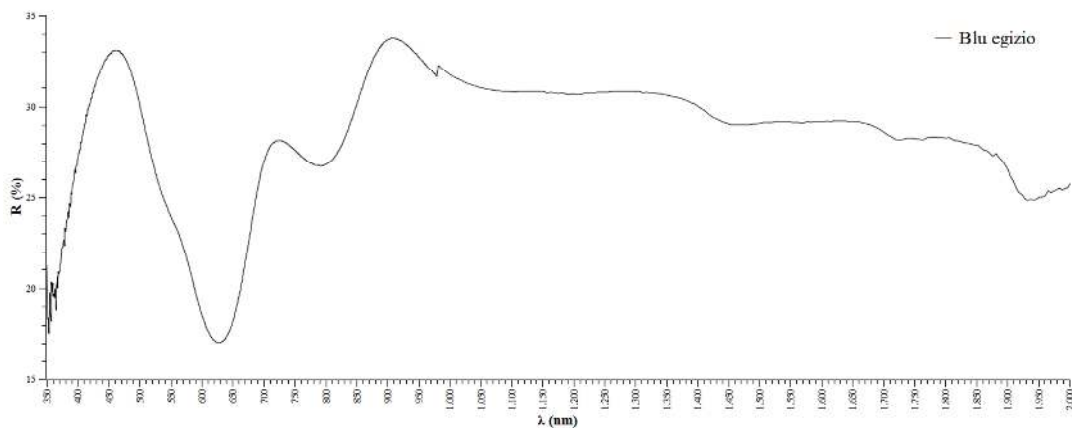


Fig. 30 - spettro in riflettanza del pigmento blu egizio.

Dal punto di vista spettroscopico il blu egizio mostra una banda di assorbimento da 560 a 628 nm e una banda minore centrata intorno a 790 nm. Queste bande sono dovute alle transizioni dello ione rame (II) nello stato fondamentale B_{1g} .

Il colore blu intenso è dovuto principalmente all'assorbimento nella banda da 560 a 628 nm, che può essere assegnata alle transizioni $B_{1g} \leftarrow B_{2g}$ e $B_{1g} \leftarrow A_g$ e può essere associato alla presenza dello ione rame (II) sia in soluzione che allo stato solido, in coordinazione ottaedrica distorta (tetraedro allungato). (Mirti, et al., 1995)

Han blue e Han Purple

L'Han blue e l'Han purple hanno una struttura diversa rispetto al blu egizio, con il bario sostitutivo del calcio. Apparentemente il minerale Han blue, il cui corrispettivo in natura è Effenbergerite, è un isostrutturale del blu egizio e la distanza tra l'atomo di rame e l'ossigeno è la stessa nei due composti (Pozza, Ajò, Chiari, De Zuane, & Favaro, 2000).

Differente è l'Han purple, dove il numero e la disposizione degli atomi di silicio sono diversi rispetto ai due composti blu. L'Han purple è caratterizzato da gruppi isolati di quattro atomi di silicio disposti in configurazione tetraedrica a formare un anello. A sua volta gli anelli sono tenuti insieme dall'atomo di rame.

La luminescenza dell'Han blue e Han purple presenta una banda più larga e centrata a 980 nm rispetto al blu egizio. L'Han purple presenta delle leggere differenze nel picco di emissione dovute alla differenza di struttura rispetto all'Han blue.

Lo slittamento verso l'infrarosso dell'emissione di luminescenza dell'Han purple e dell'Han blue sono causati dalle differenze di struttura dovute alla presenza di un atomo di bario, più grande dell'atomo di calcio.

Le differenze tra questi tre pigmenti si riflettono anche nelle immagini ottenute con la tecnica di luminescenza indotta.

Infatti, come si osserva dalla figura 31, a parità di condizioni, il blu egizio è il pigmento che emette maggiormente, mentre fra i tre l'Han purple è quello con l'emissione più bassa.

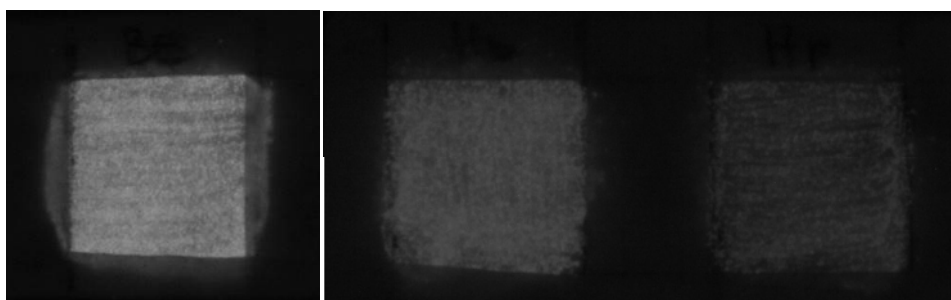


Fig. 31- particolare della luminescenza indotta da luce visibile confrontata nei tre pigmenti blu egizio (BE), Han blue (Hb) e Han purple (Hp).

Questo comportamento concorda con quanto discusso in precedenza, infatti, sia l'intensità sia lo spostamento dell'emissione verso il limite massimo di sensibilità della camera, concorrono al minore segnale raccolto dal sensore.

Preparazione e studio dei campioni

Le proprietà dei vari pigmenti analizzati con le diverse tecniche di fotografia multispettrale sono state indagate attraverso una serie rappresentativa di campioni di pigmenti utilizzati comunemente nell'antichità, includendo inoltre alcuni pigmenti moderni che potrebbero essere presenti come ritocchi e una serie di altri pigmenti per testare le caratteristiche di luminescenza.

Come base per i provini è stato utilizzato del marmo di Carrara tagliato in varie dimensioni.

Sono state create una serie di stesure: una prima serie con diversi pigmenti di varie colorazioni e una seconda serie, invece, riguardanti solo i pigmenti blu, per meglio caratterizzare la diversa risposta dei sensori alla luminescenza indotta da luce visibile. Questi provini sono stati acquisiti con tutte le tecniche fotografiche ed in particolar modo sono state testate le diverse combinazioni di sorgenti e sensori.

La prima serie, invece, è stata caratterizzata attraverso le tecniche di fotografia multispettrale, le tecniche di riflettanza a fibre ottiche e la fluorescenza X. In questo modo è stato possibile creare una propria banca dati di supporto e di confronto con i casi studio riportati in questo lavoro di ricerca.

In Tabella 2 sono elencati i pigmenti utilizzati nella creazione della banca dati:

Arancio	Arancio di cadmio Realgar
Bianco	Biacca
Blu	Blu ceruleo Blu di cobalto Blu egizio (Ball) Blu egizio (Kremer) Blu Maya Han blue Smaltino
Giallo	Orpimento Litargirio Giallo di piombo Ocra gialla Giallo di cromo
Marrone	Terra d'ombra Terra di Siena Ocra gialla scura
Nero	Nero di manganese

Rosso	Cinabro Cinabro (II) Ematite Lacca di garanza Minio Ocra rossa Rosso di cadmio RossoErcolano
Verde	Malachite Verderame Malachite fine Terra verde Terra verde (Kremer)
Viola	Violetto di manganese Han purple

Tabella 2 - pigmenti analizzati.

Come accennato in precedenza, per studiare le caratteristiche di luminescenza del blu egizio e la risposta delle varie fotocamere e sorgenti testate, sono state create delle tavolette di dimensioni 10 cm x 10 cm (Fig. 32) con diversi tipi di blu. Inoltre insieme a queste tavolette sono state create delle miscele binarie contenenti il blu egizio ed un secondo pigmento in rapporti variabili (Edreira, Feliu, Fernandez-Lorenzo, & Martin, 2003).



Fig. 32 - tavolette di marmo 10x10 cm.

Sono state preparate e stese delle miscele a base di blu egizio e ocra gialla, carbonato di calcio ed ematite, con proporzioni note:

Blu egizio + carbonato di calcio	90% - 70% - 50% - 25% - 15% - 10% - 5%
Blu egizio + ematite	90% - 70% - 50% - 25% - 15% - 10% - 5%
Blu egizio + ocra gialla	90% - 70% - 50% - 25% - 15% - 10% - 5%

Le percentuali indicano la quantità del secondo pigmento presente nella miscela. (Fig. 33)

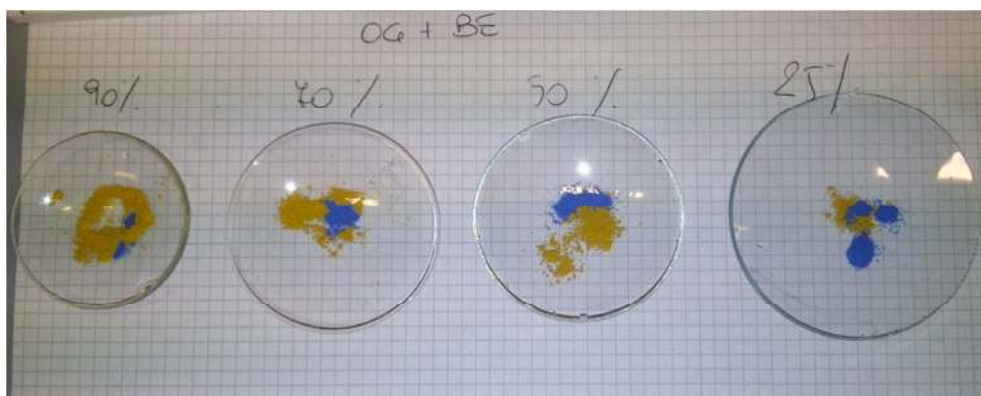


Fig. 33 - preparazione delle miscele a percentuale nota di blu egizio e ocre gialla.

Tutti i pigmenti, sia della prima sia della seconda serie di stesure, sono stati inizialmente analizzati sotto forma di polvere con la diffrattometria a raggi X (XRD) per accertarne la corrispondenza compositiva con quanto dichiarato dal produttore.

In seguito pigmenti puri e miscele sono stati stesi su supporti di marmo bianco (di dimensione 10x2,5 cm e ricavati da un'unica lastra) creando un massimo di cinque campiture per ogni supporto. Il legante utilizzato per la stesura dei pigmenti è la tempera ad uovo già confezionata, venduta dalla ditta Zecchi di Firenze.

Una volta che le stesure si sono asciugate, i supporti di marmo sono stati contornati con del nastro adesivo di carta in modo da isolare ciascun pigmento.

I provini così preparati sono stati fotografati in luce visibile, in ultravioletto riflesso, in fluorescenza ultravioletta, nel vicino infrarosso e con la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile. (Fig. 34)

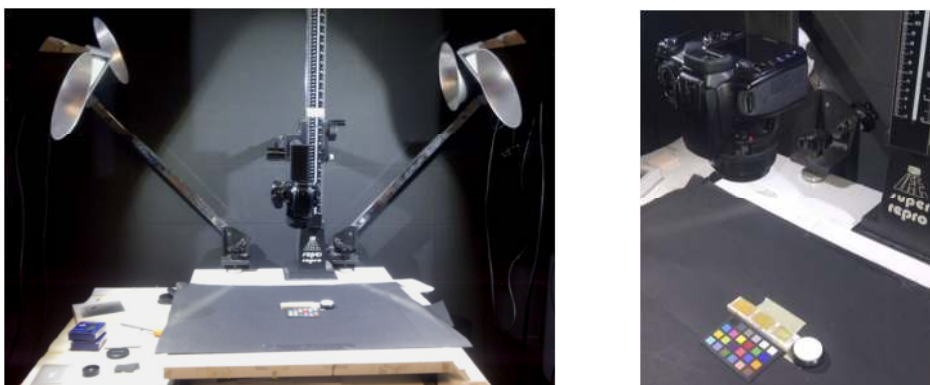


Fig. 34 - assetto di ripresa delle immagini per la fotografia multispettrale.

Inoltre sono stati acquisiti per ogni riquadro gli spettri in riflettanza attraverso la tecnica della spettroscopia in riflettanza a fibre ottiche (FORS) nel UV-VIS-NIR e gli spettri di fluorescenza X (XRF) (Fig. 35).

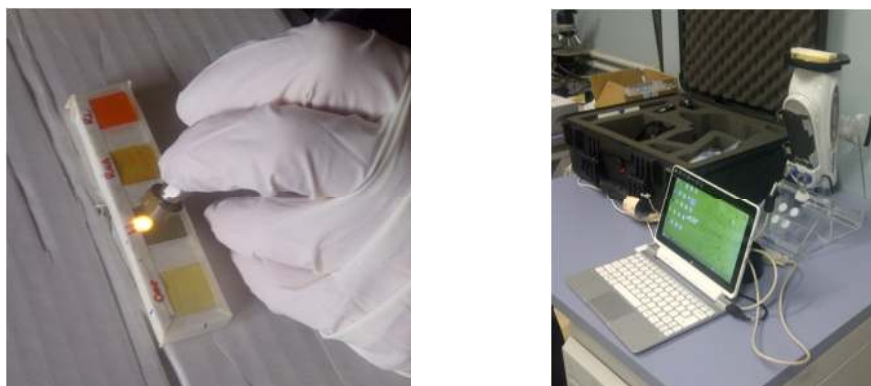


Fig. 35 - caratterizzazione delle stesure pittoriche attraverso tecnica FORS e XRF.

Per caratterizzare l'andamento spettrale dei pigmenti, è stata scelta una strumentazione FORS diversa da quella usata per i casi studio, in modo da avere informazioni spettrali su un range più ampio. I dati ottenuti con le due diverse strumentazioni sono comunque totalmente confrontabili.

Per il lavoro di caratterizzazione in laboratorio è stato scelto lo spettrofotometro della Zeiss e le misurazioni sono state effettuate presso l'istituto di Fisica Applicata Nello Carrara (IFAC- CNR), mentre per le misure *in situ*, sui casi studio, è stato usato lo spettrofotometro della Ocean Optic.

Per ottenere una comparazione la più significativa possibile tra i pigmenti stesi e i pigmenti presenti sulle opere in marmo, è stata creata una serie di stesure, uguale a quella caratterizzata in laboratorio, destinata all'esposizione esterna in modo da poterne testare anche la resistenza agli agenti atmosferici (Fig. 36).



Fig. 36 - campioni di marmo esposti agli agenti atmosferici.

Le condizioni atmosferiche sfavorevoli del periodo immediatamente successivo al momento in cui i provini sono stati lasciati all'esterno, hanno causato una quasi completa dilavatura dei pigmenti sulla superficie, lasciando in alcuni casi il marmo pressoché pulito. Il tempo di esposizione è stato di 96 ore totali, ben al di sotto del tempo previsto inizialmente di due mesi. La decisione di ritirare i provini prima del tempo è stata dettata dalle condizioni in cui si presentavano gli stessi dopo questa esposizione (Fig. 37).



Fig. 37 - provino dopo l'esposizione all'esterno.

La presenza di nastro adesivo, tra un quadrato e l'altro, ha impedito che i pigmenti vicini si mescolassero tra loro a causa del dilavamento. Nell'esempio riportato in figura 37, si osserva come il blu egizio e l'azzurrite siano del tutto scomparsi dalla superficie.

Per quanto riguarda il blu egizio, la totale rimozione del pigmento dalla superficie, può essere verificata tramite la tecnica VIL. Precisamente, le particelle di blu egizio sono visibili solo al di sotto del nastro adesivo e solo poche particelle rimangono sulla superficie (Fig. 38).

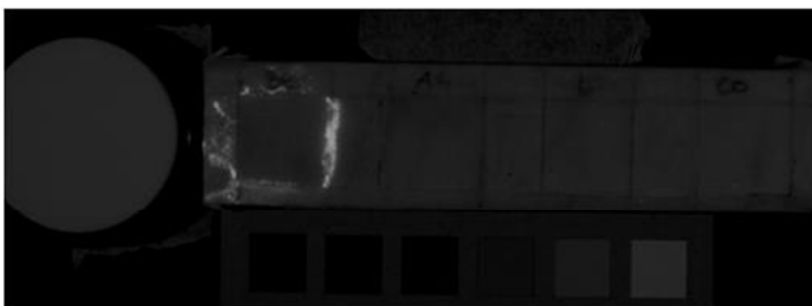


Fig. 38 - immagine in luminescenza indotta da luce visibile

Questa serie di provini è stata creata con l'intento di confrontarla con la stessa serie di provini mantenuta in condizioni di laboratorio e non esposta all'esterno. In realtà il totale dilavamento delle superfici non ha permesso un vero e proprio confronto.

Tale inconveniente però non è stato del tutto negativo. Infatti, grazie a questa prova è possibile aggiungere una ipotesi sulle tecniche esecutive dell'epoca greco romana, potendo escludere l'uso della sola tempera come legante o comunque ipotizzando, almeno per quanto riguarda gli oggetti esposti in ambienti esterni come statue e decorazioni di templi, l'uso di una sostanza protettiva che permetteva di mantenere a lungo il colore.

Una volta ritirati dall'esterno, i provini sono stati comunque analizzati attraverso le tecniche di fotografia multispettrale, FORS e XRF, laddove era presente ancora qualche traccia di pigmento. Inoltre date le dimensioni dei residui, la documentazione è stata effettuata anche tramite l'acquisizione di immagini al microscopio ottico.

I colori più persistenti sulla superficie sono risultate le classi appartenenti alle ocre, soprattutto ocre rosse, rosso Ercolano contenenti ematite e il pigmento ematite stesso (Fig. 39).

Queste osservazioni concordano con quanto comunemente riscontrato nei casi reali. Infatti, i residui di ossidi di ferro rappresentano le tracce di colore più frequentemente identificate nelle statue di epoca greca e romana.

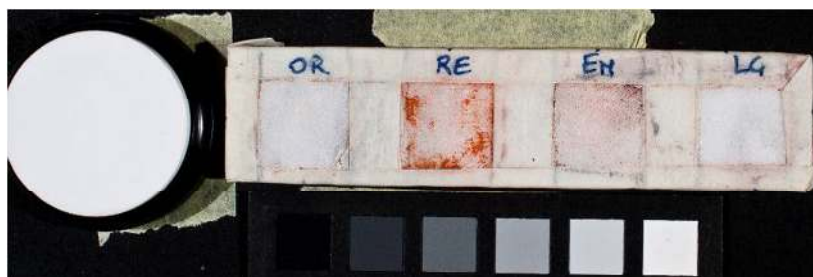


Fig. 39 - tavoletta con la serie ocre rossa, rosso Ercolano, ematite e lacca di garanza

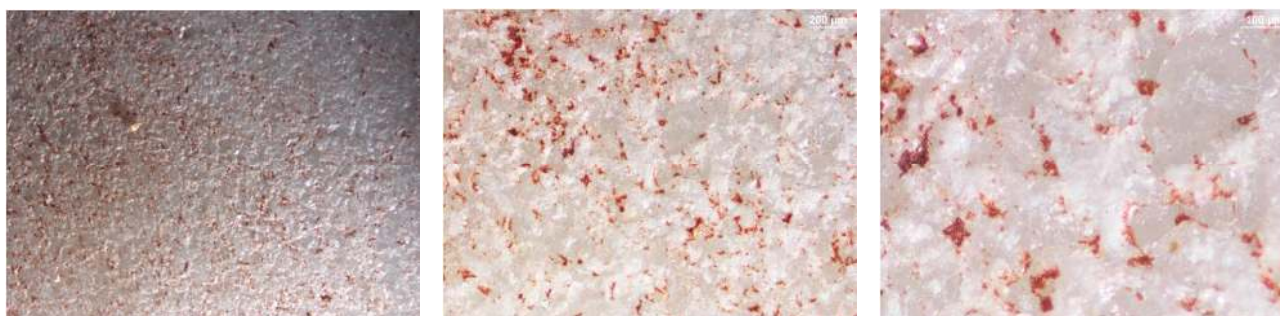


Fig. 40 - particolare al microscopio ottico della stesura di ematite a 1x, 4x e 10x

Di seguito sono riportate alcune caratteristiche ottenute dalle analisi dei pigmenti prima dell'esposizione agli agenti atmosferici, soprattutto per quanto riguarda il fenomeno della luminescenza indotta da luce visibile del blu egizio.

Caratterizzazione delle fotocamere e delle sorgenti per la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile (VIL)

In questo paragrafo sono esposti i risultati delle analisi effettuate per la caratterizzazione delle fotocamere e la scelta della più idonea all'applicazione della tecnica della luminescenza indotta da luce visibile.

La prima fotocamera testata per la tecnica della luminescenza indotta da luce visibile è la Sony Cybershot DSC 282, mentre come sorgenti sono stati usati i tubi alogeni.

Questa fotocamera ha la possibilità di escludere il filtro interno senza intervenire dall'esterno grazie alla funzione *nightshot*.

Il problema immediatamente riscontrato per questa fotocamera è l'impossibilità di attivare la funzione *nightshot* in modalità manuale, infatti la fotocamera permette l'utilizzo di questa opzione solo in modalità automatica. Questa limitazione crea grossi problemi principalmente nel caso in cui si fotografa una zona in cui è presente del blu egizio, che emette una forte luminescenza, su un fondo chiaro quale ad esempio il supporto di marmo.

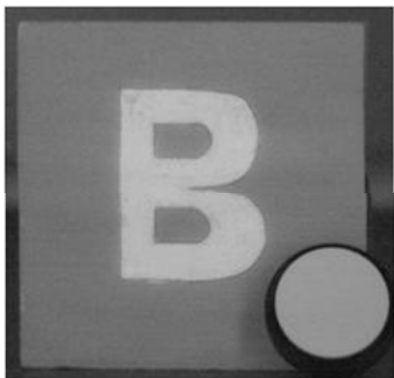


Fig. 42 - luminescenza acquisita con la fotocamera Sony Cybershot DSC 828 (ISO 1600, f/2.8, 1/15s).

Inoltre come si nota, sempre nella figura 42, osservando le zone d'ombra, il rumore di fondo della fotocamera aumenta in maniera vistosa. Questo perché la fotocamera era stata impostata su una sensibilità di ISO 1600 che se da una lato fornisce una velocità di scatto maggiore dall'altra aumenta il rumore che si crea sul sensore.

La situazione migliora con l'utilizzo, come fonte di radiazione elettromagnetica, di una lampada a LED. In questo caso la quantità di luce che arriva sul campione è maggiormente focalizzata. Infatti, rispetto ai tubi che irradiano la stessa potenza su una lunghezza di 1,50 m, i LED hanno il vantaggio di avere un punto di emissione più ristretto.

Nelle immagini acquisite con i LED, per ridurre il rumore di fondo è stata diminuita la sensibilità ISO, con il conseguente allungamento dei tempi di acquisizione e rendendo essenziale l'utilizzo del cavalletto (Fig. 43).

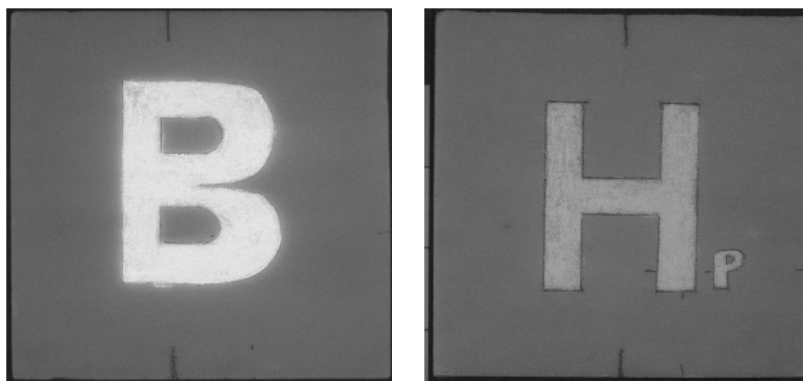


Fig. 43 - luminescenza acquisita con la Sony Cybershot DSC 828 (ISO 200, f/2.2, 1s).

Non potendo intervenire sui parametri di acquisizione dell'immagine, sorge anche il problema della scelta del valore di apertura del diaframma. In automatico, nella maggior parte dei casi, la macchina fotografica inserisce valori di diaframmi piccoli che comportano una bassa profondità di campo. Questo

Infatti, osservando le immagini in figura 41 si nota come la fotocamera adatti in automatico l'esposizione, in maniera che sia lo sfondo bianco del marmo che l'area con il blu egizio siano esposte correttamente. Questo adattamento dell'esposizione porta in realtà, ad una sovraesposizione del marmo di fondo e ad un abbassamento dell'intensità dell'area con il blu egizio.

Tale sottostima può creare problemi nell'identificazione dell'Han purple, che come abbiamo discusso in precedenza, presenta un'intensità del fenomeno della luminescenza di minore energia rispetto agli altri due pigmenti (Fig. 41).

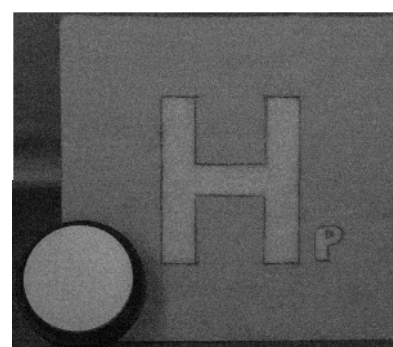


Fig. 41 - luminescenza acquisita con la fotocamera Sony Cybershot DSC 828. (ISO 1600, f/2.8, 1/20s).

diventa un problema rilevante quanto andiamo ad acquisire immagini di oggetti tridimensionali come ad esempio le statue.

Prima di escludere completamente la fotocamera della Sony dalle possibili scelte è stato effettuato un test per capire in che modo il bilanciamento automatico dell'esposizione potesse influire sull'immagine finale.

Sono stati affiancati, per ogni ripresa, tre pigmenti con una differente risposta VIL, in modo da creare una scala di intensità luminosa. Il blu egizio è stato inserito con la funzione di rappresentare il bianco, al centro è stato inserito un pigmento che avesse una risposta con toni di grigio, ma che non presentasse luminescenza, e all'altro estremo è stato inserito per ogni ripresa, un pigmento con intensità di luminescenza diversa. Per ottenere una comparazione che non dipendesse dal modo in cui era stato steso il pigmento, i test sono stati effettuati su delle pasticcine di pigmento semplicemente pressate.

Nell'immagine in figura 44 si osserva come il pigmento centrale, composto da un carbonato di calcio, tenda ad apparire più luminoso nell'immagine sulla destra rispetto a quella di sinistra.

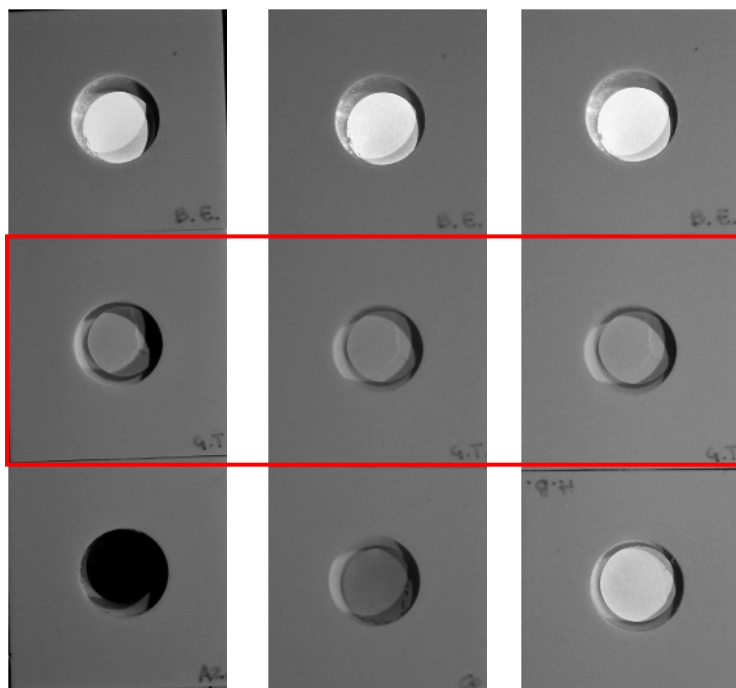


Fig. 44 - confronto fra le pasticche di pigmento

Una considerazione simile vale anche per l'intensità della luminescenza del blu egizio, decisamente più bassa nell'immagine di sinistra, nonostante si tratti, in tutti e tre i casi della stessa pasticca.

Dai test possiamo quindi affermare che, anche se la Sony Cybershot presenta vantaggi come la possibilità di escludere il filtro interno senza intervenire sulla macchina, l'impossibilità di agire sui parametri di ripresa e la correzione automatica dell'intensità, rendono i risultati con essa ottenuti inattendibili ed è stata conseguentemente scartata per l'utilizzo con la tecnica VIL.

I confronti preliminari tra la fotocamera Nikon D70 e la Canon EOS 40D sono stati effettuati durante uno stage presso il British Museum, dove era disponibile una fotocamera Canon già modificata.

Per testare le differenze e i limiti dei diversi sensori sono state messe a confronto le due strumentazioni, mentre le sorgenti sono state messe a disposizione dai laboratori del Museo.

Le prove sono state effettuate inizialmente su provini creati appositamente con stesure di pigmenti blu e successivamente, una volta messo a punto il set-up strumentale, su campioni reali. Per la prima serie di scatti sono stati utilizzati i provini costituiti da quadrati 10x10 cm di marmo bianco con i differenti pigmenti stesi a tempera.

Successivamente sono stati discussi i risultati, le differenze e i vari problemi incontrati nella messa a punto di un set-up valido per qualsiasi tipo di oggetto analizzato, sia esso piano che tridimensionale.

Sono state inoltre discusse le possibili differenze che potrebbero insorgere nell'utilizzo di diverse fonti di illuminazione.

Le prove sono state eseguite su una copia in scala di una scultura assira, dove era stato steso del blu egizio, in seguito rimosso, per creare una situazione simile a ciò che si può trovare nello studio di casi reali.

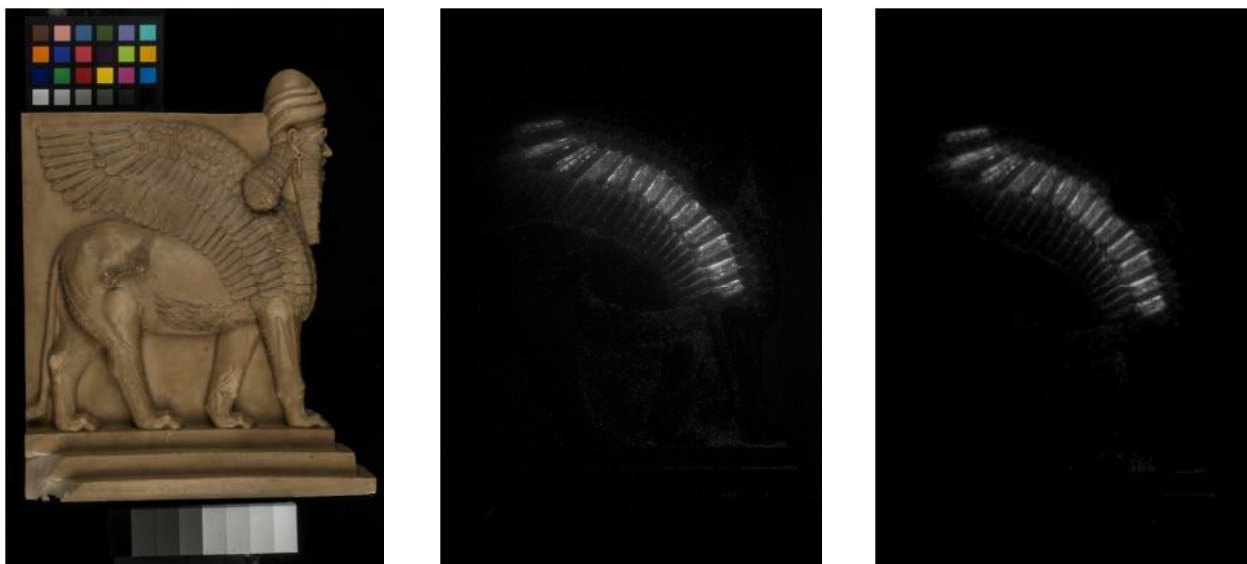


Fig. 45 - immagine in visibile, VIL con fotocamera Nikon 70D, VIL con fotocamera Canon EOS D40.

In questo caso le prestazioni dei sensori montati sulle due macchine sono confrontabili, ciò che contraddistingue le due immagini è la resa del filtro montato sull'obiettivo per selezionare la radiazione infrarossa riemessa dal blu egizio.

Nel caso della Nikon l'obiettivo monta un filtro in gelatina della Kodak, serie Wratten, numero 87. Invece l'immagine acquisita con la Canon è filtrata attraverso un filtro in vetro della Schneider Optics serie B+W Infrared Filter 093.

In questo caso quindi i due sensori sono confrontabili e ad occhio non si apprezzano sostanziali differenze; è stata scelta la Canon EOS 400D in quanto già disponibile nella strumentazione in dotazione all'istituto di ricerca.

Una volta definito un set-up valido per entrambe le macchine questo è stato testato su casi reali con oggetti che presentavano coloriture o residui a base di blu egizio presenti al momento delle prove nei laboratori del museo.

Sono stati oggetto di analisi il frammento di un capitello romano su cui era presente il pigmento, non visibile a occhio nudo perché coperto da una incrostazione, un frammento sempre di epoca romana in cui il pigmento era mescolato con una lacca a creare un colore rosa e un vaso di provenienza iraniana che ad occhio nudo non presentava più nessuna traccia di colore.

In tutti e tre i casi si è ottenuta la mappatura del pigmento, anche quando presente in tracce, tramite le riprese VIL.

Una volta scelta la macchina fotografica da modificare è stata focalizzata l'attenzione sulla scelta del filtro da utilizzare per rimuovere la radiazione riflessa nel visibile e raccogliere solo la radiazione infrarossa.

In laboratorio sono state testate con le stesse sorgenti di luce due tipi di filtri: il primo in gelatina e il secondo in vetro.

I filtro in gelatina è un Wratten 87 della Kodak, che ha una trasmittanza del 50% della radiazione a 800 nm, mentre il filtro in vetro è un B+W Infrared Filter 093 della Schneider Optics che ha una trasmittanza del 50% a 830 nm circa. Questi filtri come già verificato nei test presso il British Museum offrono prestazioni simili.

La differenza tra i due non è tanto nel valore di trasmittanza, quanto nella pendenza della curva. Comparando, infatti, gli spettri di trasmittanza dei due filtri, quello del filtro in vetro ha una pendenza tale che la trasmittanza passa dall'1% all'88% in poco più di 50 nm, mentre nel caso del filtro in gelatina questo valore è di 90 nm.

I due filtri sono stati testati sulle riprese della tavoletta con la stesura di Han blue.

È stato scelto l'Han blue perché in questo modo è stato possibile osservare meglio le eventuali variazioni anche minime della luminescenza. Infatti, se avessimo usato il blu egizio, che è molto più luminescente dell'Han blue sarebbe stato molto difficile rilevare le piccole variazioni dovute ai due filtri con caratteristiche molto simili.

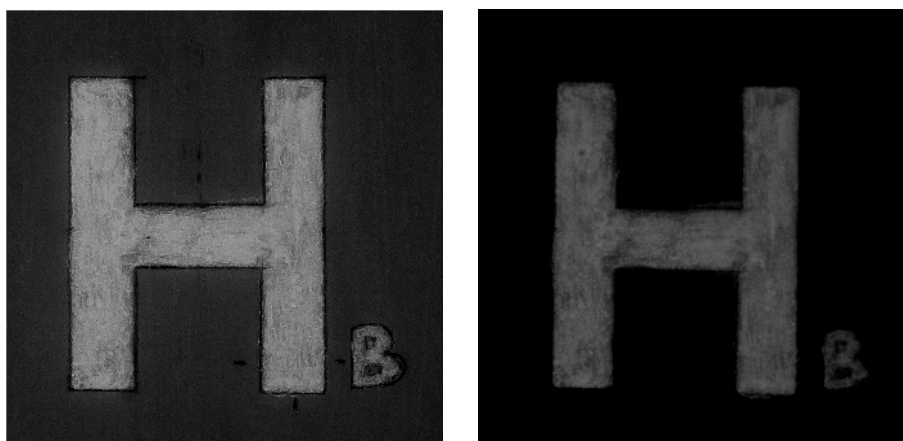


Fig. 46 - confronto tra due filtri per infrarosso, il filtro in gelatina della Kodak a sinistra e il filtro in vetro della Schneider Optics a destra.

Come si osserva dall'immagine in figura 46, il filtro Kodak Wratten 87 a sinistra, ha una maggiore componente di radiazione parassita che risulta come una luminosità maggiore del marmo di fondo, mentre il

filtro della Schneider, a destra, filtra in maniera più accurata riducendo al minimo la radiazione parassita. Di contro però la radiazione parassita nel visibile aiuta nella messa a fuoco sul sensore.

Caratterizzazione delle mescole di blu egizio

Dal punto di vista della caratterizzazione del pigmento in miscela, come già discusso nel capitolo sulla preparazione dei provini, è stata creata una serie di miscele a composizione nota di blu egizio con altri pigmenti.

Sono stati scelti pigmenti comunemente usati durante il periodo greco romano come il bianco di calce, l'ocra gialla e la terra rossa.

Le analisi con la tecnica FORS sono state eseguite con lo spettrometro Zeiss nell'intervallo da 350 a 2200 nm. Di questo intervallo è stato studiato l'andamento spettrale nel range del visibile e del vicino infrarosso da 400 nm a 950 nm, in modo da poterli confrontare con quelli acquisiti con l'Ocean Optic su eventuali miscele presenti sugli oggetti antichi.

Gli spettri XRF sono stati acquisiti con il Tracer III della Bruker ad un voltaggio di 40 KV, una corrente di 12 μ A con la creazione del vuoto (0,03 bar) all'interno della camera dove sono collocati sia il detector sia il microtubo.

I conteggi sono stati misurati in corrispondenza della riga di fluorescenza più intensa dell'elemento preso in esame, con un intervallo di confidenza dell'area sottesa dalla curva a campana di una σ .

Partendo dalla serie con la miscela di carbonato di calcio e blu egizio, si osserva come la luminescenza indotta non sia influenzata dalla presenza del pigmento bianco e come tra una miscela e l'altra non vari molto l'intensità dell'emissione. Una differenza apprezzabile ad occhio nudo si osserva solo nella miscela con il 70% e 90% di carbonato di calcio, dove inizia a diminuire la luminescenza ma solo a causa della bassa concentrazione del pigmento al suo interno.

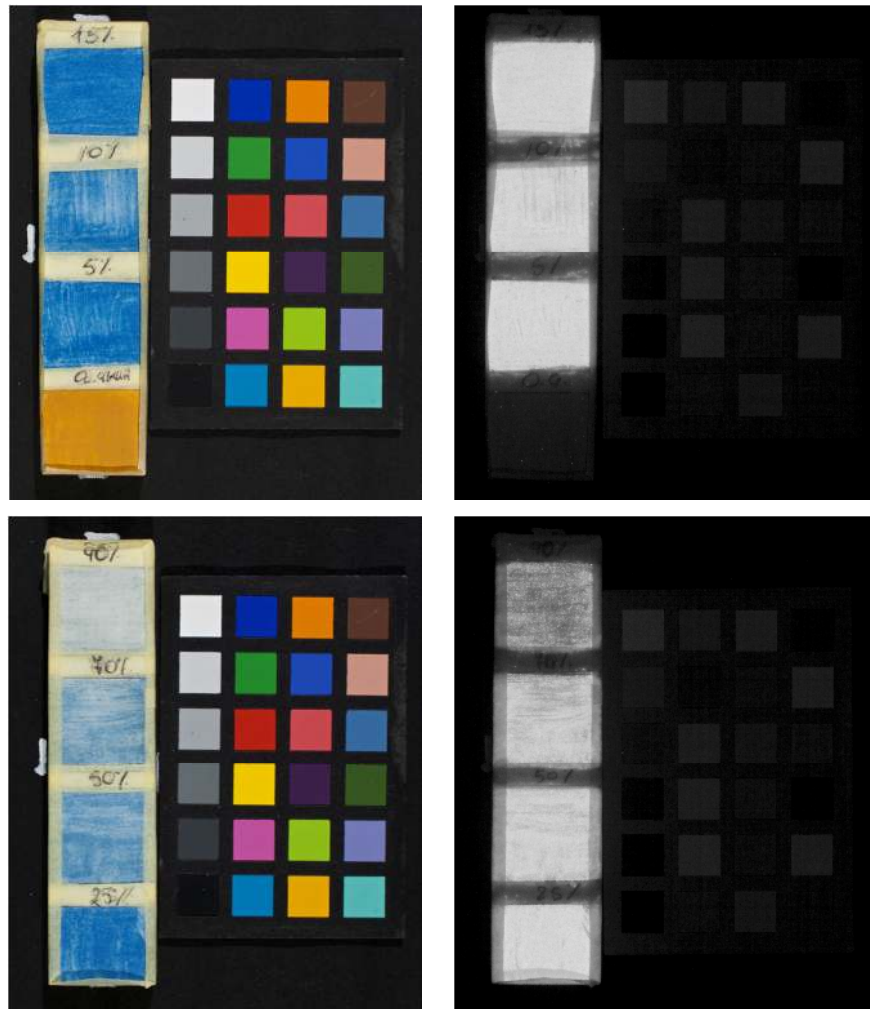


Fig. 47 - immagini in luce visibile e in luminescenza indotta delle miscele di blu egizio e carbonato di calcio.

Per un errore durante la creazione dei provini, il pigmento puro con il carbonato di calcio è stato steso al posto dell'ocra gialla e viceversa. Per evitare contaminazioni è stato deciso di non rimuovere il pigmento e di lasciare invertite le due aree con i pigmenti puri. Per questa ragione nell'immagine in alto a sinistra in figura 47 appare la stesura di ocra gialla.

Per quanto riguarda la caratterizzazione delle miscele, qualche differenza apprezzabile si ottiene nella lettura degli spettri FORS, dove oltre alla crescita della riflettanza, nella miscela al 90% di carbonato di calcio non abbiamo più ben definita la banda di assorbimento da 560 a 628 nm circa dovuta al blu egizio.

È ancora visibile la banda a 628 nm circa, invece l'assorbimento intorno a 560 nm scompare. (Fig. 48)

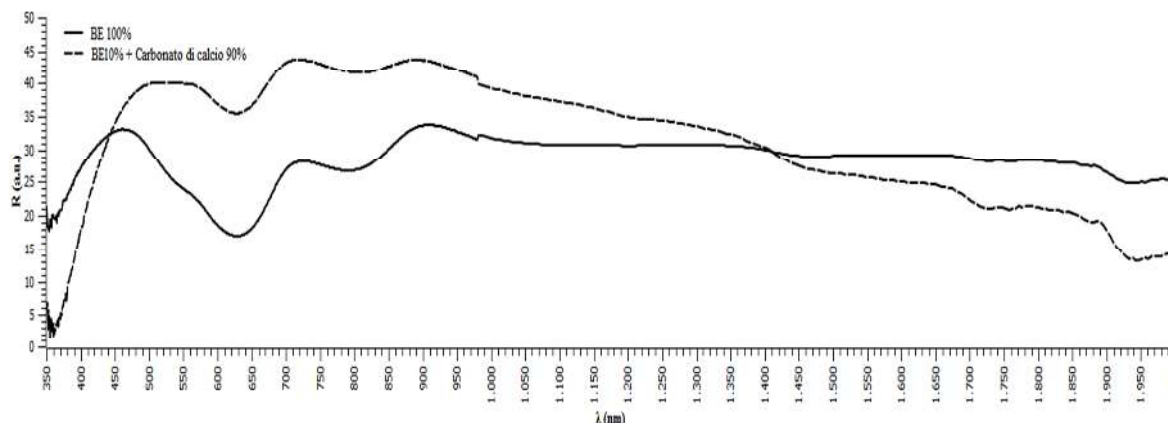


Fig. 48 - confronto tra lo spettro del blu egizio puro, in nero, e la miscela di blu egizio al 10% e carbonato di calcio al 90%, tratteggiato.

Dal punto di vista delle analisi in fluorescenza X, sono stati determinati per ogni miscela i conteggi in corrispondenza della $K\alpha$ del calcio e della $K\alpha$ del rame. I valori di ciascuna lettura sono stati inseriti in un grafico, che come si osserva in figura 49 e in figura 50, non presentano una linearità accettabile.

Nel caso della retta con le letture della $K\alpha$ del calcio, il valore di coefficiente di correlazione (R^2) è di 0,87. Tale valore potrebbe essere dovuto alla presenza del calcio oltre che all'interno del pigmento bianco anche sul supporto e all'interno del pigmento blu.

L'ipotesi del calcio proveniente dal supporto è stata esclusa, in quanto la quantità di calcio presente nel marmo può essere considerata costante in tutte le misure, in quanto le tavolette sono state ricavate tutte da uno stesso pezzo di marmo bianco.

La non linearità della curva è quindi da attribuirsi oltre che a fenomeni quali l'auto-assorbimento e l'effetto matrice, anche alla presenza del calcio all'interno del pigmento blu egizio di cui è un costituente. Infatti, al diminuire della concentrazione di carbonato di calcio nella miscela, diminuiscono il numero di atomi di calcio dovuti al pigmento bianco, ma al contempo aumenta la concentrazione di atomi di calcio contenuti nel pigmento blu.

Per quanto riguarda le misure del picco $K\alpha$ del rame, il coefficiente di correlazione risulta ancora più basso rispetto alla retta ottenuta dalle misure del picco della $K\alpha$ del calcio. Una possibile ipotesi è legata ai fenomeni di effetto matrice all'interno della miscela.

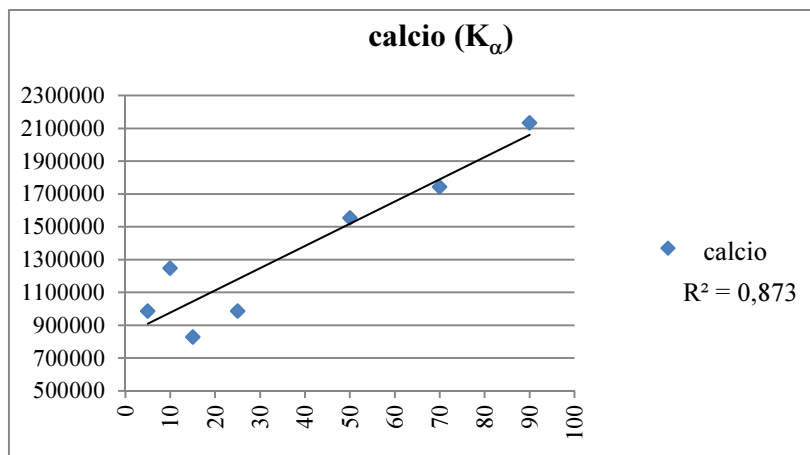


Fig. 49 - grafico delle misure XRF effettuate sulle tavolette di miscela blu egizio e carbonato di calcio, conteggi per l'elemento calcio.

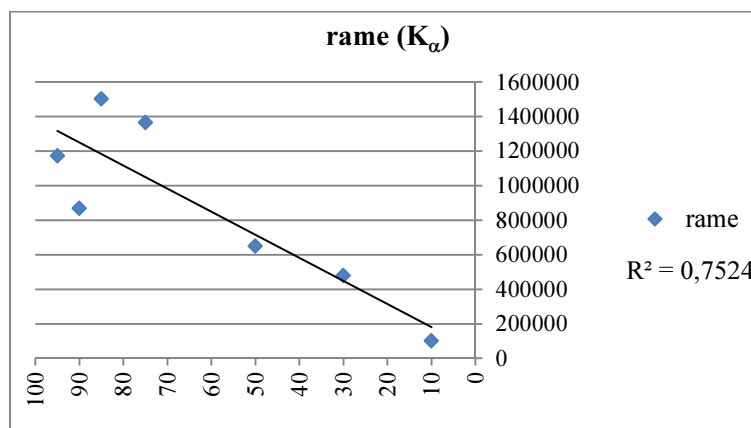


Fig. 50 - grafico delle misure XRF effettuate sulle tavolette di miscela blu egizio e carbonato di calcio, conteggi per l'elemento ferro.

Un diverso comportamento si riscontra nelle miscele di blu egizio ed ematite. Anche in questo caso sono state mantenute le stesse percentuali tra i due pigmenti in miscela del caso precedente.

Come si osserva in figura 51, a differenza delle miscele di blu egizio e carbonato di calcio, in questo caso la luminescenza indotta da luce visibile è attenuata dalla presenza dell'ematite.

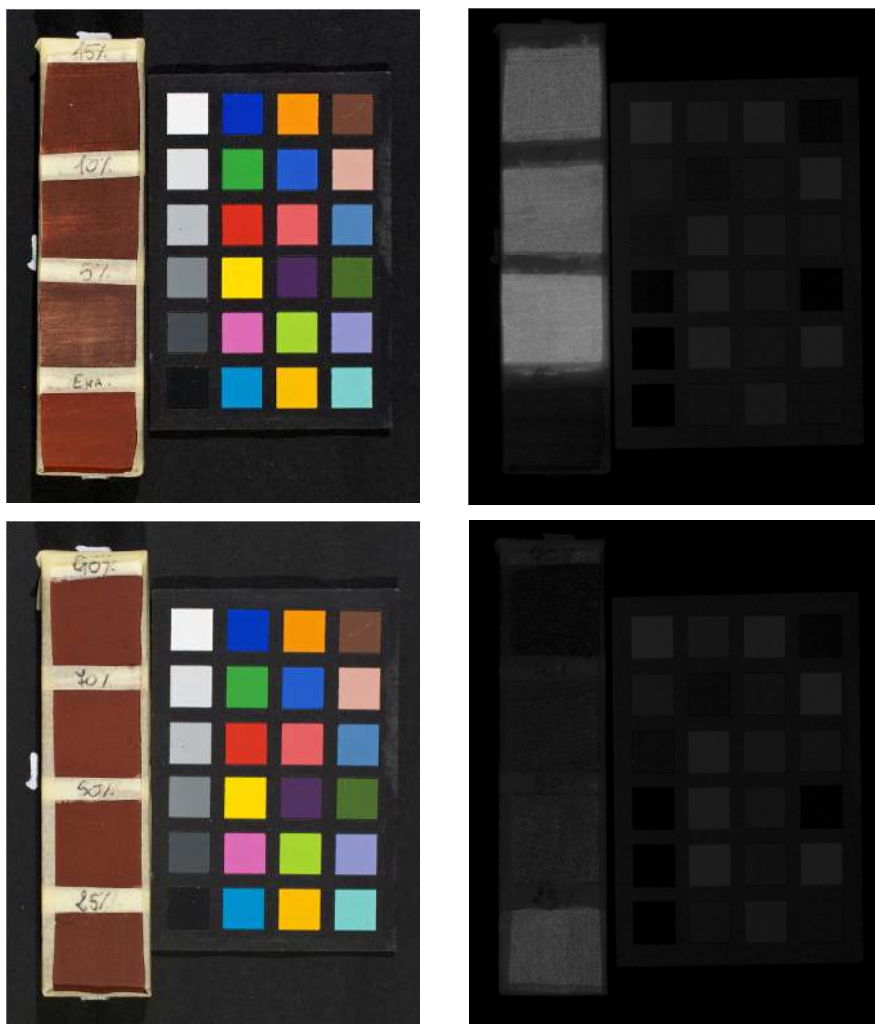


Fig. 51 - immagini in luce visibile e in luminescenza indotta delle miscele di blu egizio ed ematite.

In questo caso la presenza di ematite rende difficile l'identificazione del blu egizio nella miscela, soprattutto per concentrazioni inferiori al 50%.

Questo comportamento si rispecchia anche negli spettri acquisiti in riflettanza (Fig. 52).

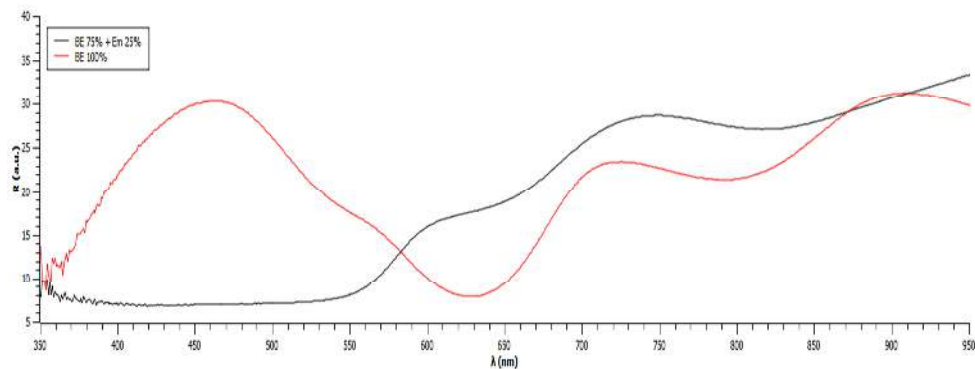


Fig. 52 - confronto tra lo spettro del blu egizio puro, in rosso, e la miscela di blu egizio al 75% ed ematite al 25%, in nero.

Nello spettro acquisito sul riquadro con la miscela di blu egizio 75% con ematite al 25%, le bande di assorbimento del ferro sono molto intense. Nelle miscele con maggiori quantità di blu egizio (85%, 90% e 95%) si osserva un piccolo massimo di riflettanza a 467 nm circa, all'interno della banda di assorbimento dell'ematite tra 400 e 545 nm (Fig. 53).

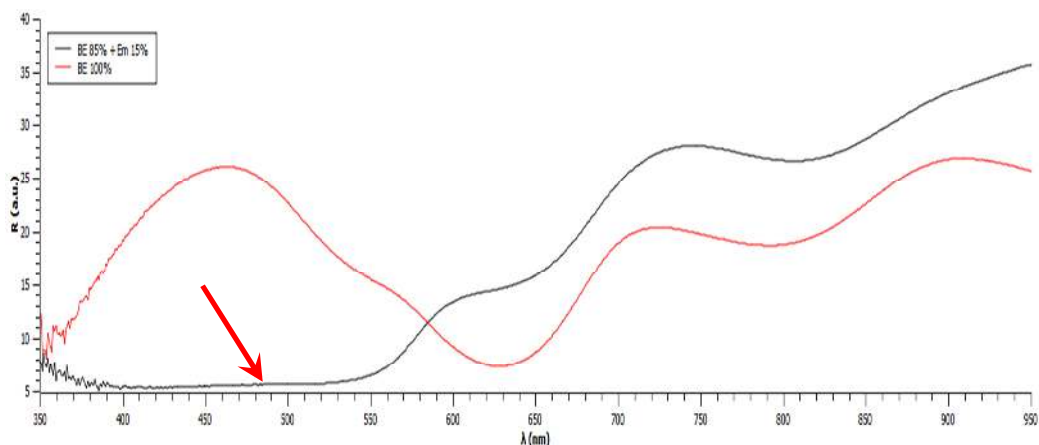


Fig. 53 - confronto tra lo spettro del blu egizio puro, in rosso, e la miscela di blu egizio al 85% ed ematite al 15%, in nero.

Questo massimo di riflettanza, si osserva meglio nello spettro della miscela di blu egizio 95% con ematite al 5% (Fig. 54).

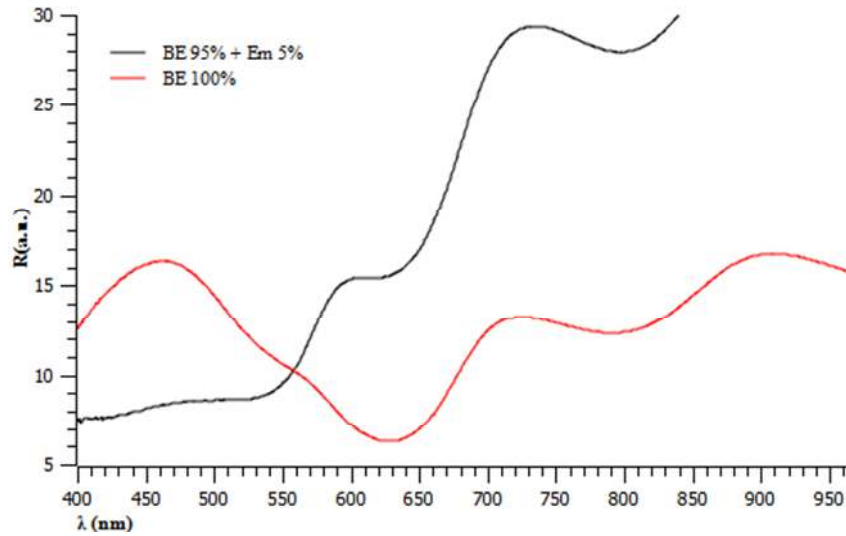


Fig. 54 - confronto tra lo spettro del blu egizio puro, in rosso, e la miscela di blu egizio al 95% ed ematite al 5%, in nero.

Il flesso legato all'assorbimento dell'ossido di ferro a circa 860 nm circa inizia a spostarsi verso i valori del flesso del blu intorno a 825 nm.

In definitiva però il blu egizio difficilmente si riesce a distinguere dai soli spettri FORS perché le bande di assorbimento del ferro legate alla presenza dell'ematite sono molto intense rispetto agli assorbimenti legati allo ione del rame.

Nelle misure in fluorescenza X i conteggi legati al ferro presentano una maggiore linearità con un valore di R^2 abbastanza buono (Fig. 55).

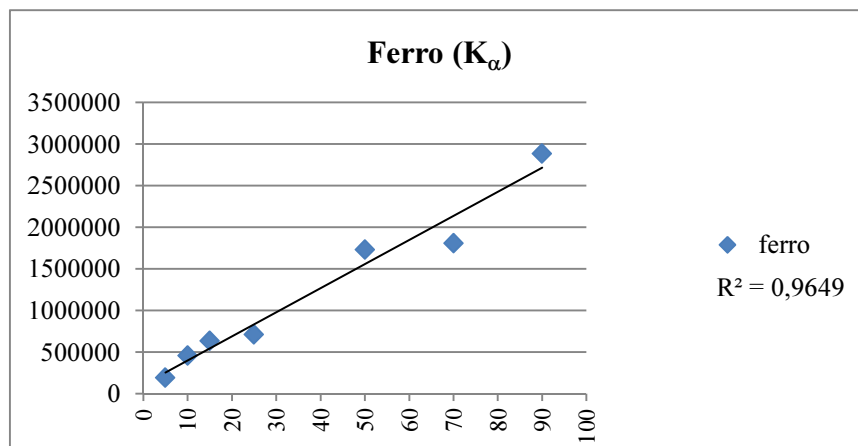


Fig. 55 - grafico delle misure XRF effettuate sulle tavolette con miscela di blu egizio ed ematite, conteggi per l'elemento ferro.