



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN
Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali

CICLO XXVIII

COORDINATORE Prof. Baglioni Piero

**Sviluppo di strumentazione XRF a scansione
per applicazioni ai Beni Culturali**

Settore Scientifico Disciplinare FIS/07

Dottorando

Dott. Mazzinghi Anna

Tutore

Prof. Mandò Pier Andrea

Coordinatore

Prof. Baglioni Piero

Anni 2012/2015

*A Giovanna,
che amava l'arte e la scienza*



*Per apprezzare interamente i fenomeni naturali, come li vediamo,
dobbiamo andare al di là della fisica nel senso usuale.*

*Non chiediamo scusa di queste escursioni all'interno di altri campi,
perché la separazione dei campi è semplicemente una convenzione umana
e una cosa che esula dalla natura.*

*La natura non è interessata alle nostre separazioni e molti dei fenomeni interessanti
costituiscono dei legami tra i campi.*

R. Feynman

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1	
La fluorescenza a raggi X classica: principi, strumentazione e applicazioni	5
1.1 Principi fisici ed interazione dei raggi X con la materia	6
1.2 Componenti principali della strumentazione	10
1.3 Lo spettrometro XRF del laboratorio LABEC per analisi puntuali	13
1.4 XRF puntuale: alcune applicazioni	17
1.4.1 Gli affreschi di Beato Angelico: <i>la Madonna delle Ombre e l'Annunciazione</i>	18
1.4.2 Studi di provenienza dei lapislazzuli	25
1.4.3 Valutazione dello stato di conservazione di katane giapponesi	28
Capitolo 2	
Lo sviluppo di nuovo sistema di fluorescenza X	33
2.1 Limiti della strumentazione puntuale: l'importanza di un sistema a scansione	34
2.2 La scansione XRF del LABEC	36

2.3 Il <i>software</i> di movimentazione e acquisizione	39
2.4 L'interfaccia di elaborazione di dati e l'utilizzo del programma	41
2.5 Caratterizzazione dello spettrometro	43
2.5.1 Misure dell'efficienza di rivelazione	43
2.5.2 Valutazione della risoluzione spaziale	45

Capitolo 3

Potenzialità di un sistema XRF a scansione nella diagnostica per i Beni Culturali	49
3.1 Aspetti strumentali: utilizzo dello spettrometro	50
3.1.1 Rappresentatività dell'area di misura	50
3.1.2 Criticità del puntamento	52
3.1.3 Risoluzione spaziale e sensibilità agli elementi leggeri	54
3.1.4 Sovrapposizione di righe degli elementi presenti fra loro e con le righe caratteristiche all'anodo	56
3.2 Aspetto di merito: valutazioni per la diagnostica	60
3.2.1 Analisi dei pigmenti	60
3.2.2 Identificazione dei pentimenti	62
3.2.3 Individuazione e caratterizzazione degli interventi di restauro precedenti	64

Capitolo 4

Tre applicazioni della tecnica XRF a scansione	67
4.1 Un mosaico pompeiano: <i>La battaglia di Issa</i>	68
4.1.1 Inquadramento storico-artistico	68
4.1.2 Campagna diagnostica	69
4.1.3 La composizione delle tessere musive analizzata tramite la XRF a scansione	71

4.2 Un dipinto di Simone Martini:	
il <i>Crocifisso</i> di San Casciano in Val di Pesa	79
4.2.1 Inquadramento storico-artistico	79
4.2.2 Campagna diagnostica	79
4.2.3 Studio delle lamine metalliche	81
4.2.4 Analisi della tecnica pittorica	86
4.2.5 Analisi del cartiglio	90
4.3 Un'opera moderna: la <i>Maternità</i> di Gaetano Previati	93
4.3.1 Inquadramento storico-artistico	93
4.3.2 Campagna diagnostica	95
4.3.3 Risultati e discussione	97
Conclusioni e prospettive	103
Bibliografia	109

Introduzione

Nel campo della conservazione e del restauro dei Beni Culturali, il settore della diagnostica scientifica, in particolare quella non invasiva, è ormai ritenuto fondamentale ai fini di un'approfondita conoscenza dell'opera d'arte.

In questo settore, le analisi in fluorescenza a raggi X (XRF) sono tra le più utilizzate per la caratterizzazione della composizione elementale dei materiali, quali possono essere i pigmenti o composti di degrado. Essa consente l'utilizzo di strumentazione portatile per l'analisi *in situ*, notevole vantaggio nel caso di opere inamovibili.

Il laboratorio LABEC (Laboratorio di tecniche nucleari per l'ambiente e i Beni Culturali) dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare di Firenze è dotato di uno spettrometro XRF, progettato e realizzato dal gruppo di ricerca, dalle notevoli potenzialità se confrontato con altri strumenti commerciali. Ha infatti delle ottime efficienze di rivelazione anche per gli elementi leggeri, consentendo la caratterizzazione di pigmenti, quali il lapislazzuli, non analizzabili con la maggior parte degli strumenti commerciali. Questo spettrometro è stato utilizzato, durante il primo anno di dottorato, nell'ambito di tre progetti di diagnostica: una estesa campagna di analisi su due pitture murali del Beato Angelico (*l'Annunciazione* e la *Madonna delle Ombre*) nel Museo di San Marco; studi di provenienza delle pietre usate per alcuni amuleti egizi in lapislazzuli del Museo archeologico di Firenze; e

infine l'analisi dello stato di conservazione di katane giapponesi in gran parte appartenenti al Museo Stibbert.

Nel primo capitolo di questa tesi verranno brevemente descritti i principali risultati di queste misure, dimostrandone le elevate potenzialità analitiche.

Nonostante le notevoli potenzialità, questo spettrometro presenta tuttavia il principale limite caratteristico di tutte le strumentazioni che effettuano analisi di tipo puntuale: ovvero il problema della rappresentatività del singolo punto di misura, che può diventare particolarmente rilevante nel caso di campioni disomogenei come sono la maggior parte delle opere d'arte.

Da questi presupposti, al laboratorio LABEC è stato progettato e realizzato uno spettrometro XRF di seconda generazione che permetta di ottenere mappe elementali su aree relativamente estese dell'oggetto in analisi, e non più soltanto spettri riferiti a singoli *spot*. Questo è stato possibile abbinando una testa di misura a un sistema di movimentazione che scansiona l'area di interesse; acquisendo gli spettri in funzione della posizione della testa, si creano le mappe elementali della regione analizzata. Nell'ambito del progetto, sviluppato principalmente durante il secondo anno di dottorato, è stato realizzato il *software* di movimentazione ed acquisizione dati. Con l'utilizzo di mappe elementali si aumenta notevolmente la significatività delle misure, che diventano più "affidabili", permettendo di discriminare immediatamente punti di analisi anomali, oppure verificando visivamente dalla mappa in quali zone si ha maggior concentrazione di certi elementi o carenza di altri. Questo nuovo prototipo viene descritto in dettaglio nel secondo capitolo di questa tesi.

Durante l'ultima parte del periodo di dottorato, il prototipo dello spettrometro a scansione da noi realizzato è stato impiegato nelle analisi di diversi casi di studio, molti dei quali presso i Laboratori di Restauro dell'Opificio delle Pietre Dure. Quest'importante opportunità ci ha permesso di verificare le potenzialità di questo tipo di strumentazione per la diagnostica sui Beni Culturali e, naturalmente,

individuare i limiti ancora presenti, in previsione di ulteriori sviluppi. Le opere d'arte che sono state analizzate in quest'ultimo periodo sono state molto numerose; nel terzo capitolo della tesi sono riportati un certo numero di esempi che ben descrivono soprattutto da un punto di vista metodologico le potenzialità di questo nuovo tipo di strumentazione. Nell'ultimo capitolo sono infine descritti in maggior dettaglio, entrando più nel merito delle possibili interpretazioni che se ne sono potute dare, i risultati ottenuti dalle misure XRF a scansione su tre opere d'arte di grande interesse e tipologia completamente diversa: un mosaico romano, un Crocifisso dipinto su tavola del Trecento e una pittura di arte moderna.

Capitolo 1

La fluorescenza a raggi X classica: principi, strumentazione e applicazioni

La fluorescenza a raggi X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) è una delle metodologie di analisi più utilizzate nell'ambito dei Beni Culturali per lo studio dei materiali.

Essa si basa sulla proprietà degli atomi di emettere una radiazione X caratteristica dell'elemento quando opportunamente eccitati (da qui fluorescenza X). Nel caso delle analisi XRF la fluorescenza è indotta da un fascio di radiazione elettromagnetica primaria di energie tipicamente dai keV alle decine di keV, a differenza, ad esempio, di quanto avviene nella tecnica PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), in cui la fluorescenza è indotta da protoni o altri ioni accelerati a energie di qualche MeV.

In generale, le tecniche di fluorescenza X sono multielementali, ovvero permettono di rivelare contemporaneamente la maggior parte degli elementi presenti sul campione (con limiti diversi a seconda della specifica tecnica e strumentazione impiegata). In particolare, una buona strumentazione XRF può permettere di rivelare

tutti gli elementi che abbiano numero atomico $Z \geq 11$ (sodio) [MI11], sia pure con sensibilità limitata per gli Z più bassi. Oltre ad essere una tecnica totalmente non distruttiva, la XRF non necessita di alcuna preparazione del campione e la strumentazione può essere portatile; quindi anche nel caso in cui l'oggetto di studio non sia trasportabile in laboratorio si ha comunque la possibilità di fare l'analisi *in situ*.

Di norma le analisi sono "puntuali", cioè lo spettro che viene acquisito si riferisce ad un'area del campione generalmente molto piccola, dell'ordine del mm^2 , definita dalle dimensioni del fascio incidente sul campione.

1.1 Principi fisici e interazione dei raggi X con la materia

La fluorescenza a raggi X si basa sull'effetto fotoelettrico, ovvero il fenomeno fisico per cui un elettrone viene espulso da un atomo quando è colpito da un fotone, che gli cede tutta la sua energia. L'energia del fotone dovrà essere necessariamente maggiore di quella di legame dell'elettrone perché questo possa essere espulso dall'orbita. Questo elettrone (*fotoelettrone*) acquista un'energia cinetica pari alla differenza tra l'energia del fotone incidente e la sua energia di legame nell'orbita da cui viene espulso, come schematizzato in figura 1.1.

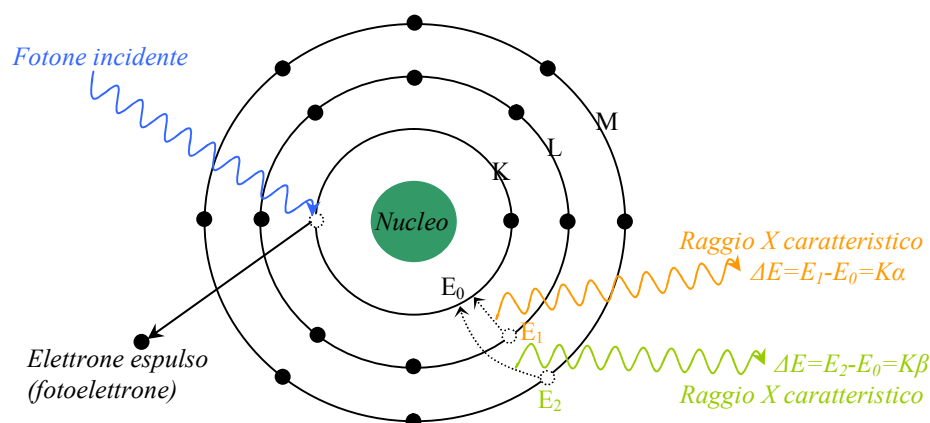


Fig. 1.1 Interazione della radiazione X primaria con l'atomo, secondo l'effetto fotoelettrico, ed emissione di radiazione X caratteristica. Le due transizioni elettroniche indicate a titolo di esempio, che portano all'emissione di $X K\alpha$ e $K\beta$, sono chiaramente alternative l'una all'altra.

La diseccitazione dell'atomo si ha immediatamente con la transizione di un secondo elettrone, di una *shell* più esterna rispetto a quella di provenienza del fotoelettrone, che va a riempire la lacuna formata in seguito alla ionizzazione. L'energia disponibile (differenza di energia di legame che ha nelle due orbite l'elettrone che effettua la transizione) può portare alla creazione ed emissione di un raggio X caratteristico¹.

Se il fotone incidente ha energia inferiore a quella di legame dell'elettrone in un dato orbitale, non si può avere effetto fotoelettrico per quell'orbitale. Per ogni elemento ci saranno perciò una, o più, energie di soglia per i fotoni incidenti al di sotto delle quali non sarà possibile produrre effetto fotoelettrico e la conseguente emissione di X caratteristici relativi a transizioni verso l'orbitale non ionizzabile.

La sezione d'urto dell'assorbimento fotoelettrico è funzione del numero atomico Z dell'assorbitore e dell'energia del fotone incidente E_X secondo l'equazione (1.1):

$$\sigma_a \propto \frac{Z^{4.5}}{E_X^{3.5}} \quad (1.1)$$

Da qui si vede che più è bassa l'energia del fotone incidente, maggiore è la sezione d'urto, questo tenendo sempre presente l'effetto soglia, cioè il fatto che se l'energia del fotone incidente è minore dell'energia di legame dell'elettrone, la sezione d'urto va a zero.

In aggiunta all'effetto fotoelettrico si possono avere altri due tipi di interazione fra fotone incidente e elettroni negli orbitali atomici, che comunque concorrono a quello che poi sarà lo spettro X emesso dal materiale colpito dal fascio di fotoni primari. Questi sono lo *scattering* Compton e lo *scattering* Rayleigh.

Lo *scattering* Compton, detto anche *scattering anelastico* o *incoerente*, consiste nell'interazione di un fotone con un elettrone atomico che si possa considerare

¹ In alternativa, si può avere un altro processo, detto *effetto Auger*. L'energia disponibile dalla transizione elettronica viene ceduta a un altro elettrone dell'orbitale di partenza o di un orbitale ancora più esterno (*elettrone Auger*) che viene scalzato dalla sua *shell*. Tale effetto è più probabile per elementi leggeri.

libero, in pratica tale che la sua energia di legame sia molto minore di quella del fotone incidente, in modo da poter considerare l'interazione con il solo elettrone e non con l'intero atomo. L'elettrone viene espulso dall'atomo e il fotone diffuso, avendogli ceduto parte della sua energia (diffusione anelastica), avrà energia minore di quella iniziale; questo fotone potrà poi interagire a sua volta tramite ulteriori diffusioni, o essere assorbito per effetto fotoelettrico. Lo *scattering* Compton è tanto più probabile quanto maggiore è l'energia del fotone incidente. Nei casi in cui il fotone incidente ha un'energia confrontabile con quella di legame degli elettroni la sezione d'urto di assorbimento fotoelettrico è notevolmente superiore a quella dello *scattering* Compton, pertanto quest'ultimo tipo di interazione è di importanza molto minore. L'importanza relativa dell'effetto fotoelettrico e di quello Compton dipende anche dallo Z del materiale. Alle energie dei raggi X solitamente utilizzate nelle misure XRF (inferiori a 50 keV) l'effetto fotoelettrico è preponderante per tutti gli Z, in particolare per quelli medio-bassi.

Lo *scattering* Rayleigh, o *scattering elastico* o *coerente*, è un processo in cui un fotone interagisce con un atomo nel suo complesso. In questi processi l'atomo di fatto non varia la propria quantità di moto né la propria energia, né viene ionizzato o eccitato in alcun modo. Il fotone incidente viene diffuso con la stessa frequenza e quindi con la stessa energia. Alle energie normalmente usate per le misure XRF, la probabilità di *scattering* Rayleigh è molto maggiore (o al più confrontabile, per gli Z molto bassi) rispetto a quella di *scattering* Compton; al crescere dell'energia la sezione di *scattering* Rayleigh diminuisce rapidamente diventando confrontabile con quella Compton per Z medio-alti, e del tutto trascurabile per gli Z bassi.

Se, in seguito alla ionizzazione di un orbitale interno dove l'energia di legame degli elettroni è E_i , un elettrone più esterno va a riempire la lacuna lasciata dal fotoelettrone, partendo da un livello di energia E_2 , e se il risultato della transizione elettronica è l'emissione di un raggio X anziché l'emissione di un elettrone Auger, l'energia E_x del fotone X emesso sarà pari a:

$$E_x = E_2 - E_1 \quad (1.2)$$

Negli spettri X le transizioni si manifestano quindi attraverso una serie di righe, che vengono indicate con le lettere K, L, M... per indicare la *shell* in cui è avvenuta la ionizzazione, e con un pedice alfanumerico $\alpha_{1,2}$, $\beta_{1,2}$... per indicare la *shell* da cui proviene l'elettrone che va a riempire la lacuna, secondo convenzioni consolidate (la più usata è la notazione di Siegbahn, vedi fig. 1.2).

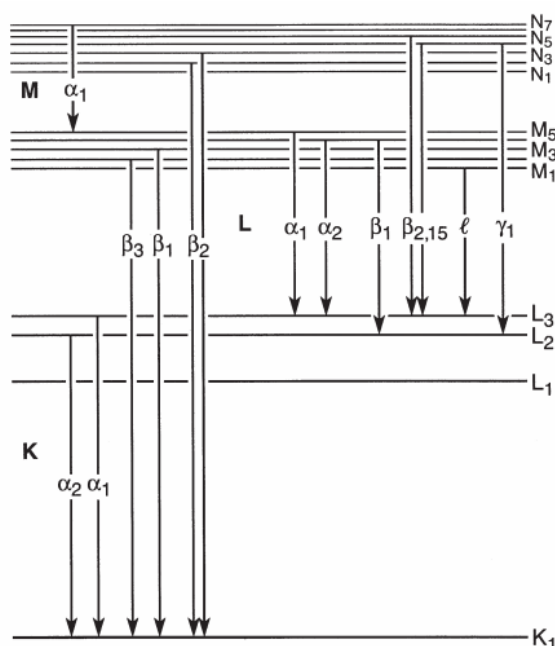


Fig. 1.2 Schema delle transizioni possibili che portano a emissione di X delle serie K e L, e loro nomenclatura secondo la notazione di Siegbahn.

In conclusione, ogni elemento della tavola periodica ha delle righe X di energia caratteristica (è caratteristica anche l'intensità relativa tra di esse), e, rivelando lo spettro X, è possibile determinare la composizione elementare dell'oggetto di analisi.

1.2 Componenti principali della strumentazione

La strumentazione utilizzata per le analisi XRF consiste in una sorgente di raggi X “primari” (normalmente un *tubo di Coolidge*) e un sistema di rivelazione (con l’elettronica associata) degli X “secondari”, cioè quelli emessi dal campione in seguito all’eccitazione indotta dalla radiazione primaria. Gli elementi presenti nel campione sono identificati dalle energie delle righe caratteristiche presenti nello spettro degli X secondari; si tratta quindi di una tecnica di spettrometria a dispersione di energia (ED-XRF, *Energy Dispersive-XRF*)².

Relativamente alla sorgente ionizzante, i moderni tubi a raggi X per XRF sono di fatto simili a quelli che vennero progettati da Coolidge già nel 1913 [CO13]. Sono costituiti da un involucro di vetro sotto vuoto, opportunamente schermato, all’interno del quale sono collocati due elettrodi: un filamento, generalmente di tungsteno, che funge da catodo, ed un anodo metallico. Il filamento viene attraversato e scaldato da una corrente elettrica ed emette elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni sono accelerati verso l’anodo da una differenza di potenziale, tipicamente compresa tra 10 e 50 kV, sono focalizzati sempre grazie a campi elettrici opportuni, interagendo quindi con il materiale dell’anodo (idealmente in un “punto”), dando luogo a emissione di fotoni X da quel punto dell’anodo³. I fotoni X sono emessi in tutte le direzioni dal punto di interazione del fascio di

² È possibile misurare anche le lunghezze d’onda degli X; in tal caso si parla di spettrometria a dispersione di lunghezza d’onda (WD-XRF *Wavelength Dispersive-XRF*). Tuttavia la strumentazione XRF più comune, come quella utilizzata per questo lavoro, nello studio dei materiali per i Beni Culturali è di tipo ED-XRF.

³ Esistono tubi a raggi X detti “*microfocus*” in cui il fascio di elettroni viene focalizzato sull’anodo, in modo tale da avere l’emissione di raggi X da una zona di dimensioni molto ridotte rispetto ad un tubo non microfocus. Avere emissione X praticamente soltanto da un “punto” dell’anodo permette di definire con maggior precisione le dimensioni e la posizione del fascio X primario che inciderà sul campione, determinate da un collimatore che è posto dopo la finestra di uscita del tubo.

elettroni sull'anodo, ma escono dal tubo solo nel cono delimitato da una piccola finestra di uscita sottile, generalmente di berillio di spessore dai 50 ai 200 μm^4 .

Lo spettro che viene emesso dal tubo a raggi X è dovuto essenzialmente al contributo di due diversi fenomeni fisici: la diseccitazione degli atomi dell'anodo e il frenamento degli elettroni, che danno origine, l'uno, allo spettro caratteristico del materiale di cui è composto l'anodo, e l'altro a uno spettro continuo [GR02]. In particolare lo spettro continuo è prodotto a causa delle perdite di energia degli elettroni che attraversano il campo coulombiano degli atomi. Ciò determina l'emissione della radiazione di *Bremsstrahlung*, con uno spettro continuo che va da zero all'energia degli elettroni incidenti, a sua volta determinata dalla tensione applicata tra anodo e catodo.

L'intensità dello spettro della radiazione emessa dal tubo è ovviamente direttamente proporzionale alla corrente del fascio di elettroni incidente sull'anodo. La componente continua e le righe caratteristiche dell'anodo costituiscono la cosiddetta radiazione X "primaria", sorgente di eccitazione della fluorescenza X "secondaria", caratteristica nel campione da analizzare. La sorgente X primaria è collimata in uscita, dopo la finestra di berillio, per definire la direzione e le dimensioni del fascio. Si tratta, in questo caso, di allineare almeno tre "punti": il punto di emissione di raggi X sull'anodo (di dimensioni variabili, vedi nota 3), il foro del collimatore ed il punto sul campione, che a sua volta deve stare sulla linea di mira del rivelatore, generalmente con una geometria a 45° tra la direzione del fascio primario e la linea di mira del rivelatore.

Una volta eccitati dal fascio primario gli elementi del campione da analizzare, occorre rivelare e "riconoscere" i raggi X caratteristici emessi in seguito alla diseccitazione. I raggi X che raggiungono il rivelatore vi interagiscono e l'ampiezza dei segnali prodotti dal rivelatore viene visualizzata in uno spettro, cioè un

⁴ Si sceglie il berillio perché è l'elemento metallico, pertanto lavorabile in fogli, a più basso Z, il che è un vantaggio perché assorbe il meno possibile i raggi X di bassa energia.

istogramma che mostra la distribuzione delle ampiezze dei segnali (proporzionali alle energie degli X incidenti).

I rivelatori usati per le analisi ED-XRF sono rivelatori a semiconduttore, tipicamente silicio o - molto meno frequentemente - germanio. Questo tipo di rivelatori ha la capacità di analizzare simultaneamente tutto il *range* di energie dei fotoni incidenti, permettendo di ridurre notevolmente i tempi di misura rispetto a quanto avviene nei sistemi di rivelazione a dispersione di lunghezza d'onda.

Questi rivelatori X sono essenzialmente dei diodi contropolarizzati, in cui si genera quindi un "volume attivo" privo di cariche libere, che costituisce appunto la zona sensibile del rivelatore. Si sfrutta il processo di fotoionizzazione: alle energie X in gioco nel nostro caso, nella quasi totalità dei casi l'interazione del fotone nel volume attivo del rivelatore avviene per effetto fotoelettrico, dando luogo quindi alla produzione di fotoelettroni e di raggi X caratteristici del materiale del rivelatore; questi ultimi in cascata interagiscono ancora per effetto fotoelettrico producendo l'emissione di altri fotoelettroni. I fotoelettroni interagiscono a loro volta nel rivelatore fino a fermarsi, producendo una serie di ionizzazioni degli orbitali esterni nel materiale del rivelatore, con creazione di una certa quantità di coppie elettrone-lacuna. Il numero totale di coppie è proporzionale all'energia rilasciata inizialmente dal fotone incidente. Queste cariche, raccolte dallo stesso campo elettrico che determina il volume attivo nel rivelatore, producono un impulso di carica che a sua volta, sulla capacità del rivelatore, determina un impulso di tensione. Se l'intera energia del fotone viene rilasciata all'interno del rivelatore, il segnale prodotto avrà un'ampiezza proporzionale all'energia del fotone, e quindi lo spettro delle ampiezze dei segnali creati – opportunamente calibrato – sarà proprio lo spettro delle energie dei fotoni incidenti⁵. Per minimizzare il rumore dovuto alla corrente inversa nel

⁵ Se l'interazione del fotone primario avviene molto vicino alla superficie del rivelatore, c'è una probabilità finita che il fotone X del materiale del rivelatore, generato a seguito dell'interazione per effetto fotoelettrico (nel caso di rivelatori al silicio, $E_{X_{\text{riv}}} = 1740 \text{ eV}$), fuoriesca dal rivelatore stesso prima di aver a sua volta interagito tramite un altro effetto fotoelettrico. In questo caso un'energia $E_{X_{\text{riv}}}$ verrà "persa", e l'energia totale ceduta a

diodo-rivelatore (corrente che cresce fortemente con la temperatura, essendo in definitiva legata alle fluttuazioni termiche degli elettroni in banda di valenza) è necessario mantenere il rivelatore a temperature criogeniche. Il rivelatore deve quindi essere collocato in un criostato in vuoto; la finestra per permettere ai raggi X di entrare è generalmente di berillio, dello spessore minore possibile (i più sottili sono di circa $8\ \mu\text{m}$).

1.3 Lo spettrometro XRF del laboratorio LABEC per analisi puntuali

Per le analisi effettuate durante il mio primo periodo di dottorato si è utilizzato lo spettrometro portatile [MI11] progettato e realizzato al LABEC (*Laboratorio di Tecniche Nucleari per l'Ambiente e i Beni Culturali*) della sezione di Firenze dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare. Lo strumento, pensato per essere trasportabile e adattabile alle analisi di varie tipologie di opere d'arte (dagli affreschi, ai dipinti, alle sculture), ha il suo punto di forza nell'ottima sensibilità per gli elementi a Z basso rispetto agli strumenti che si trovano normalmente in commercio.

I componenti essenziali della testa di misura (fig. 1.3) di questo spettrometro sono il rivelatore e due tubi a raggi X. Il sistema dispone di due puntatori laser, collocati solidalmente con la testa di misura e allineati in modo tale che l'intersezione dei due

fotoelettroni nel rivelatore sarà inferiore a quella del fotone primario. Quindi, l'impulso di carica creato sarà minore, corrispondendo all'energia del fotone primario meno E_{Xiv} . Nello spettro rivelato saranno presenti perciò picchi (detti "*escape peaks*") a energie inferiori a quelle dei picchi di piena energia. L'intensità relativa dei picchi di *escape* rispetto a quelli di piena energia dipende dall'energia del fotone primario, in quanto ne dipende la profondità media di interazione nel volume attivo del rivelatore: maggiore l'energia del fotone primario, maggiore la profondità media di interazione, minore quindi la probabilità di *escape*. In ogni caso, anche per i fotoni di energia bassa, la probabilità relativa che si abbia un *escape* rispetto a una cessione piena di energia nel rivelatore è al massimo dell'ordine del per cento. In definitiva, il disturbo nello spettro prodotto dai picchi di *escape* è limitato a quelli dovuti agli elementi maggioritari, e solo se producono raggi X di energia medio-bassa.

fasci laser coincida con l'incrocio degli assi del fascio X primario e della linea di mira del rivelatore, da far coincidere con il punto di misura. Una piccola telecamera, anch'essa solidale con la testa di misura, serve per controllare continuamente, dalla postazione di controllo, il corretto puntamento dell'area di misura pur rimanendo alla distanza di sicurezza imposta dalle norme di radioprotezione. Per i tubi, alloggiati in un contenitore di ottone per esser schermati, sono state montate due ventole ciascuno perché vengano raffreddati durante il funzionamento.

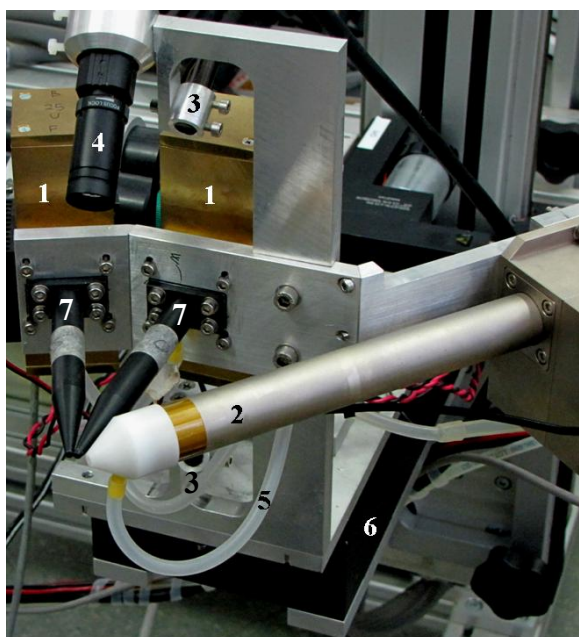


Fig. 1.3 Testa di misura dello spettrometro XRF. 1) contenitori dei tubi a raggi X, di spessore sufficiente a fungere da schermo verso l'esterno salvo che per la finestra di uscita (non visibile in figura); 2) rivelatore X; 3) sistema di puntamento laser; 4) telecamera; 5) sistema di flussaggio dell'elio; 6) sistema di movimentazione; 7) "coni" che contengono i collimatori di definizione del fascio primario e che permettono di mantenere un'atmosfera pressoché satura di elio tra la finestra di uscita del tubo e il campione.

Una caratteristica particolare della testa di misura - come detto - è che alloggia due tubi a raggi X⁶ con anodi diversi. A seconda dell'oggetto di studio si monta sulla testa la coppia di tubi più adatta per ottimizzare l'efficienza di rivelazione per gli elementi di interesse. L'efficienza può essere inoltre variata giocando con l'intensità e

⁶ Per definire le dimensioni del fascio sul campione, il fascio emesso dai tubi viene collimato inserendo all'interno dei "coni" (fig. 1.3) dei collimatori intercambiabili del diametro di 0,5, 1 e 1,5 mm.

l'energia massima della *Bremsstrahlung*, cambiando cioè la corrente e il voltaggio (che ha un effetto anche sull'intensità delle linee caratteristiche dell'anodo).

Oltre a dare la possibilità di ottimizzare l'efficienza complessiva, avere due tubi ad angoli diversi permette anche di riconoscere eventuali picchi di diffrazione dovuti a campioni con struttura cristallina o micro-cristallina, comuni anche nel campo dei Beni Culturali.

Il rivelatore collocato sulla testa di misura è un *Silicon Drift Detector* (SDD)⁷ della Ketek GmbH con area attiva di 10 mm², spessore di 450 µm, risoluzione energetica nominale di 139 eV a 5,9 keV, finestra di berillio di ingresso di 8 µm di spessore.

Per riuscire a rivelare raggi X di bassa energia, la strumentazione è dotata di un sistema di flussaggio di elio tramite dei condotti in materiale plastico. L'elio viene flussato sia davanti all'ingresso del rivelatore (cono bianco in fig. 1.3), per ridurre al minimo l'assorbimento dei raggi X di bassa energia emessi dal campione, sia davanti alla finestra di uscita dei due tubi (coni neri in fig. 1.3), per permettere alla componente di bassa energia dello spettro X emesso dal tubo di raggiungere il campione. Così facendo si ottimizza quindi, oltre alla rivelazione dei raggi X a bassa energia, anche la loro produzione. Infatti, la sezione d'urto di produzione X è tanto maggiore quanto più la radiazione primaria ha energia "vicina" (restando ovviamente maggiore) a quella di ionizzazione. Per questo, per produrre raggi X caratteristici di elementi leggeri, è importante irraggiare il campione con un fascio primario la cui componente di bassa energia sia la più intensa possibile.

La testa di misura è collocata su un supporto dotato di un sistema di precisione per la traslazione lungo le tre dimensioni per consentire movimenti piuttosto ampi, dell'ordine delle decine di centimetri. Un primo dispositivo di movimentazione, fissato sotto la testa di misura, permette di avvicinarla e allontanarla dal campione, con un'escursione massima di 10 cm ed una risoluzione nominale di 1 µm (la

⁷ Questo è il tipo di rivelatore oggi più frequentemente usato per le misure di spettrometria X.

riproducibilità è un po' peggiore, dell'ordine di qualche micron, comunque ampiamente sufficiente). Questo dispositivo è fissato a un sistema meccanico di altre due movimentazioni, che permette traslazioni su distanze maggiori, nel piano parallelo alla superficie del campione, con un'escursione di 50 cm in orizzontale e 190 cm in verticale. Questa ampia escursione è particolarmente utile, ovviamente, per l'analisi di opere di grandi dimensioni, in particolare le pitture murali. Tutti e tre i movimenti di traslazione vengono controllati in remoto.

Per ottemperare alle norme di radioprotezione, è stato messo a punto un sistema di sicurezza che si basa su una coppia di barre (visibili in fig. 1.4) provviste rispettivamente di diodi emettitori e di fotocellule, che coprono la zona di accesso al punto di misura. Qualora ci si avvicini alla zona di irraggiamento, entrando in quest'area coperta dalle barre, si interrompe l'alimentazione dei tubi X. La zona di misura è comunque sempre delimitata da barriere fisiche che impediscono l'accesso alle persone non addette allo strumento. Per segnalare l'accensione dei tubi, inoltre, sopra il sistema di movimentazione, sono collocate delle spie luminose: la spia rossa accesa indica che lo strumento è in funzione, mentre la spia verde indica che lo strumento è pronto a funzionare ma i tubi non sono alimentati. In evidenza sulla struttura meccanica sono presenti infine due pulsanti di emergenza che tolgono l'alimentazione ai tubi.

La strumentazione viene comandata in remoto attraverso dei dispositivi montati su un *rack*. Questo può essere collocato a una distanza massima data dalla lunghezza dei cavi (sei metri) che collegano il *rack* di controllo, visibile in figura 1.4, alla testa di misura. Da qui si possono impostare tensione e corrente dei tubi a raggi X, i movimenti fini lungo la normale al campione (avvicinamento - allontanamento, e quindi corretto puntamento) e i movimenti maggiori del sistema di movimentazione sul piano parallelo all'opera, e si può infine monitorare visivamente con continuità l'area di misura con la telecamera. Sul *rack* di controllo trova posto anche la bombola

di elio, di cui è possibile mantenere costante il flusso erogato al valore desiderato, tramite un flussimetro controllato da un apposito *software*.



Fig. 1.4 Immagini della strumentazione: a sinistra è visibile il sistema di controllo, a destra si vede il sistema di movimentazione (2 e 3) con la testa di misura (1).

1.4 XRF puntuale: alcune applicazioni

In questo paragrafo verranno presentate molto brevemente alcune applicazioni della XRF inerenti al campo dei Beni Culturali, effettuate nel primo periodo del mio dottorato con la strumentazione sopra descritta, durante l'allestimento del sistema a scansione con cui successivamente sono state svolte numerose altre applicazioni (descritte nei capitoli successivi e che costituiscono una parte innovativa del mio lavoro di tesi, sia dal punto di vista strumentale che metodologico). Anche se effettuate con la strumentazione meno "evoluta" dal punto di vista del metodo di acquisizione dati - comunque sempre di punta per quanto riguarda le prestazioni analitiche - alcune delle misure col sistema di acquisizione puntuale hanno portato a risultati interessanti nel merito dei problemi di tipo archeometrico; perciò ritengo opportuno darne qui i risultati principali, del resto pubblicati o in corso di pubblicazione anche su riviste [MA14,MA16,RE13,CA13]. In particolare gli esempi

riportati riguardano tre tipologie di materiali molto diverse tra loro: dipinti murali (la *Madonna delle Ombre* e *l'Annunciazione* di Beato Angelico), lapislazzuli (amuleti egizi del Museo Archeologico di Firenze) e acciai (katane giapponesi del Museo Stibbert di Firenze).

1.4.1 Gli affreschi di Beato Angelico: la *Madonna delle Ombre* e *l'Annunciazione*

Scopo di questo lavoro è stato quello di determinare i principali pigmenti e la tecnica pittorica utilizzati dal Beato Angelico su due importanti dipinti murali del ciclo pittorico di San Marco (1438-1445) a Firenze: la *Madonna delle Ombre* e *l'Annunciazione* (fig. 1.5) [MO95].

Il Beato Angelico è particolarmente famoso per l'eccellente tecnica pittorica del "buon fresco", applicata anche ai dipinti murali di questo ciclo, tra i quali quello forse più famoso è proprio *l'Annunciazione*. La *Madonna delle Ombre*⁸, invece, fu eseguita con una tecnica inusuale per l'artista: infatti si tratta di un dipinto murale con numerose parti realizzate interamente a tempera, quindi a secco. È facile comprendere come il confronto tra questi due dipinti sia quindi di grande interesse dal punto di vista storico-artistico.

In queste due tecniche pittoriche, a fresco e a secco, vengono impiegati, generalmente, pigmenti diversi. Alcuni pigmenti, come la biacca, il cinabro o l'azzurrite, si applicano, infatti, solo a secco poiché si alterano cambiando colorazione se applicati a fresco sull'intonaco ancora umido. Pigmenti come le terre invece, possono essere tranquillamente impiegati a fresco. Pigmenti così diversi,

⁸ La caratteristica principale che distingue lo stile del Beato Angelico è l'uso della luce, delle ombre e dei colori per creare la volumetria delle figure e delle forme. La *Madonna delle Ombre*, ad esempio, prende il suo nome dagli effetti d'ombra creati dalle colonne sulla parete, come se venissero veramente proiettati dalla luce della finestra, realmente esistente, sui capitelli dipinti.

ovvero con elementi caratteristici differenti, possono essere facilmente distinti con l'analisi XRF ottenendo quindi informazioni sulla tecnica pittorica.



Fig. 1.5 L'Annunciazione e la Madonna delle Ombre del Beato Angelico.

La campagna di misura si è svolta in un arco di tempo di circa tre mesi, durante i quali sono stati acquisiti spettri, di 120 secondi ciascuno, da 370 punti della *Madonna delle Ombre* e 120 dell'*Annunciazione*. Sono stati utilizzati un tubo a raggi X da 50 kV di tensione massima (con l'anodo di molibdeno), e uno da 30 kV di tensione massima (con l'anodo di tungsteno). Il primo è stato scelto per permettere la rivelazione delle righe K di elementi come lo stagno (25,3 keV), altrimenti impossibile con un tubo a tensione più bassa. Poiché nei dati riportati da Dini [DI96] e Morachiello [MO95] si ipotizzava l'uso di giallolino (pigmento a base di piombo e stagno), si è optato per l'impiego di questo tubo per poter rivelare lo stagno anche quando presente in piccole quantità (l'interferenza con le K del Ca rende in questo caso praticamente impossibile la rivelazione delle L dello Sn) o comunque se presente in materiali coperti da altri strati superficiali (le righe L sarebbero assorbite). Per il tubo con anodo di tungsteno⁹, la tensione di anodo utilizzata è stata

⁹ È stato scelto l'anodo di tungsteno piuttosto che quello di titanio poiché quest'ultimo avrebbe eccitato con alta efficienza il calcio, abbondantemente presente in un affresco, creando un fondo ad energie più basse e peggiorando quindi la rivelabilità degli elementi leggeri.

di 25 kV e la corrente anodica di 0,5 mA; mentre per il tubo con anodo di molibdeno, la tensione di anodo utilizzata è stata di 38,5 kV¹⁰ e la corrente anodica di 0,3 mA.

La mole dei dati acquisiti è stata ingente; si accenna qui solo ad alcuni tra i risultati ottenuti, uno riguardante la pittura a fresco e uno a secco.

Per quanto riguarda la *pittura a fresco*, la tavolozza pittorica dell'Angelico non è risultata particolarmente varia: abbiamo constatato che usava preferibilmente pigmenti "poveri", per lo più terre di varie colorazioni, gialle, rosse, marroni, verdi e quasi nere. Le terre sono pigmenti a base di ferro, per lo più silicati, e le varie tonalità sono dovute alla presenza di ulteriori composti diversi. Ad esempio, la terra d'ombra deve la sua tonalità scura alla presenza di pirolusite (ossido di manganese), mentre le terre verdi devono la loro colorazione alla glauconite (fillosilicato di ferro e potassio) e alla celadonite (fillosilicato di potassio, ferro in entrambi gli stati di ossidazione, alluminio e idrossidi). Pertanto, l'unico modo per discriminare tipi diversi di terre (che pure rimane un "compito" arduo per questa tecnica di analisi) è lo studio degli elementi secondari, come potassio, silicio, magnesio, alluminio ma anche zinco e titanio [AA86, GE66, EL06]. L'elevata sensibilità del nostro strumento per gli elementi a Z basso, quali appunto potassio, silicio, magnesio e alluminio, è stata fondamentale per questo tipo di analisi.

Vediamo in dettaglio lo studio delle terre che compongono le ali dell'angelo dell'*Annunciazione*, in cui è stato possibile non solo discriminare tra i diversi tipi di pigmento, ma anche determinarne delle mescolanze. Negli esempi riportati, riguardanti terre di colore diverso (verde, giallo, rosso e bianco "sporco"¹¹) (fig. 1.6), vengono confrontati i conteggi di ferro rispetto a quelli del potassio (fig. 1.7) e di

¹⁰ Questo valore è stato scelto in seguito ad una serie di prove su standard di stagno, poiché permette di avere uno spettro primario a un'energia sufficiente ad eccitare anche le righe K dello stagno, pur mantenendo un fondo accettabile a basse energie, per rivelare gli elementi leggeri.

¹¹ In realtà, quello che classifichiamo come "bianco sporco" è da riferirsi a un pigmento composto principalmente da un bianco (presumibilmente bianco di San Giovanni, carbonato di calcio, e pertanto non distinguibile dall'intonaco) con solo una piccola mescolanza con una terra.

ferro rispetto a quelli dello zinco (fig. 1.8) tra punti di colorazione diversa e dell'intonaco non dipinto, utilizzato come riferimento.

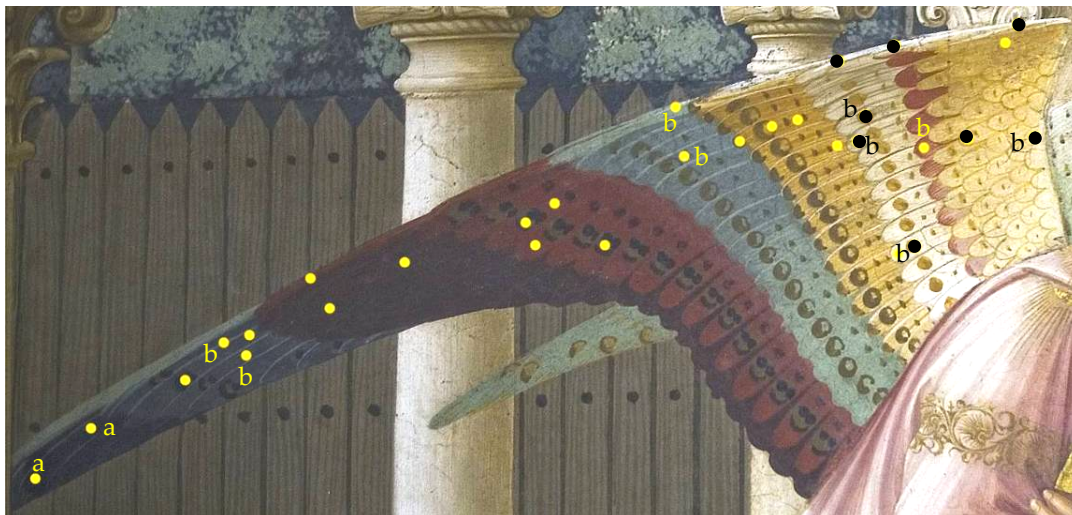


Fig. 1.6 Punti di misura dell'angelo dell'Annunciazione; le lettere a indicano le campiture verdi non realizzate con terra verde, mentre le lettere b indicano le campiture mescolate con terra gialla (vedi testo).

Nel primo caso la terra verde si distingue nettamente dalle altre per i maggiori conteggi di potassio, mentre nel secondo la gialla si distingue per la presenza di zinco. Due campiture verdi, però, indicate con la lettera *a* in figura 1.6 e con le frecce in figura 1.7, risultano avere una composizione diversa, ovvero non sono realizzate con una terra verde ma probabilmente con una mescolanza di altre terre.

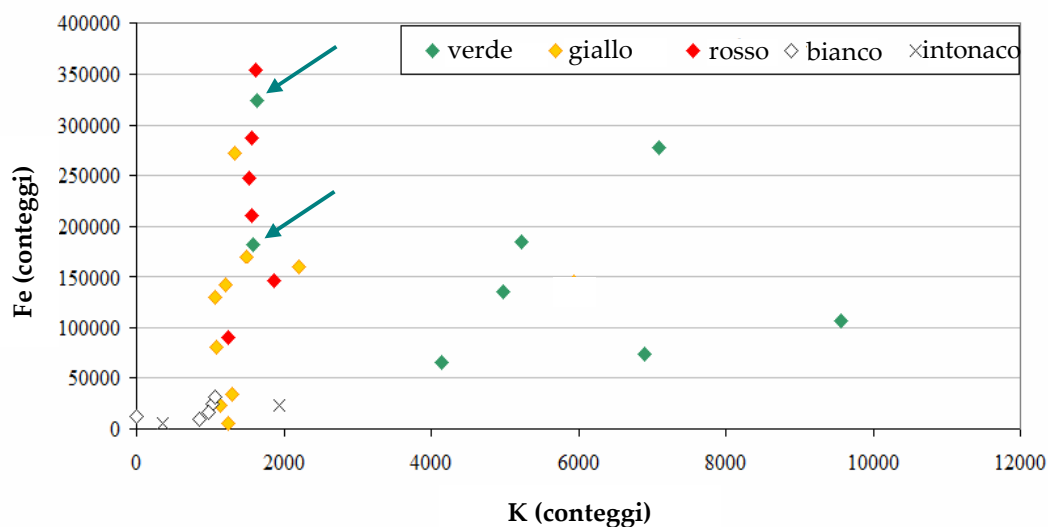


Fig. 1.7 confronto dei conteggi di ferro e potassio nelle ali dell'angelo dell'Annunciazione. La dispersione nei conteggi del potassio è dovuta alla variabilità dei contenuti di celadonite e glauconite.

Anche dal grafico in figura 1.8 è possibile distinguere le mescolanze tra i pigmenti: è chiaro che solo la terra gialla contiene zinco, sia pure in modesta quantità, ma alcune terre di altri colori, indicate con la lettera *b* in figura 1.6, sono state mescolate con questa, come si può vedere dai conteggi non nulli degli X dello zinco.

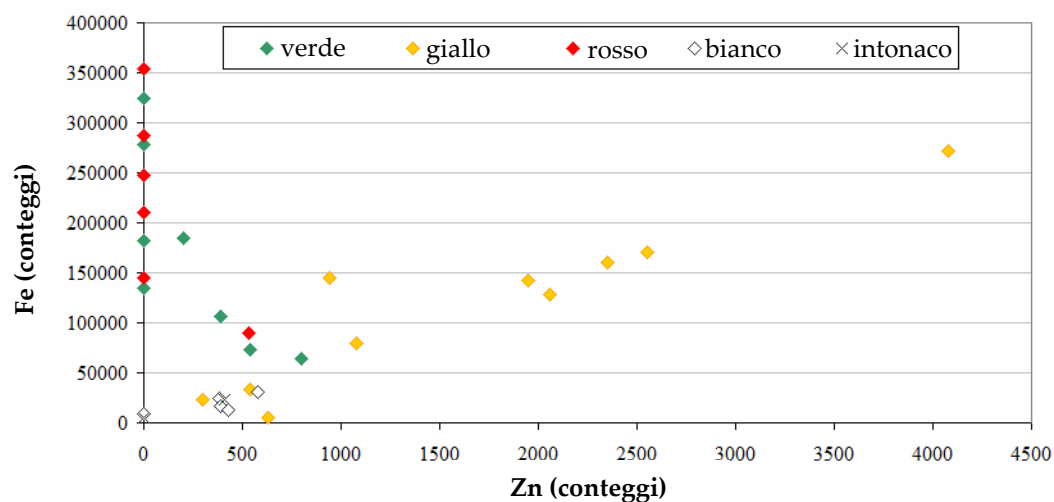


Fig. 1.8 confronto dei conteggi di ferro e zinco nelle ali dell'angelo dell'Annunciazione.

Per quanto riguarda invece la *pittura a secco*, come detto in precedenza, è stata analizzata la *Madonna delle Ombre*, realizzata principalmente con questa tecnica. Sono stati rivelati infatti elementi come il mercurio, il piombo, lo stagno e il rame,

associabili a cinabro, biacca, giallolino e azzurrite/malachite, tutti pigmenti impiegabili solo con la tecnica a secco. In figura 1.9 si mostrano gli spettri X relativi a due pigmenti bianchi, uno dell'Annunciazione e uno della Madonna delle Ombre; la differenza che salta agli occhi è nella presenza o assenza del piombo. Il pigmento dell'Annunciazione è presumibilmente un bianco di San Giovanni, carbonato di calcio, visto che si rivelano solo gli elementi caratteristici dell'intonaco; l'altro mostra invece picchi molto alti degli X del piombo, ma anche, in misura molto minore ma certamente ben evidenti, quelli relativi agli X dello stagno, suggerendo la mescolanza della biacca con piccole quantità di giallolino.

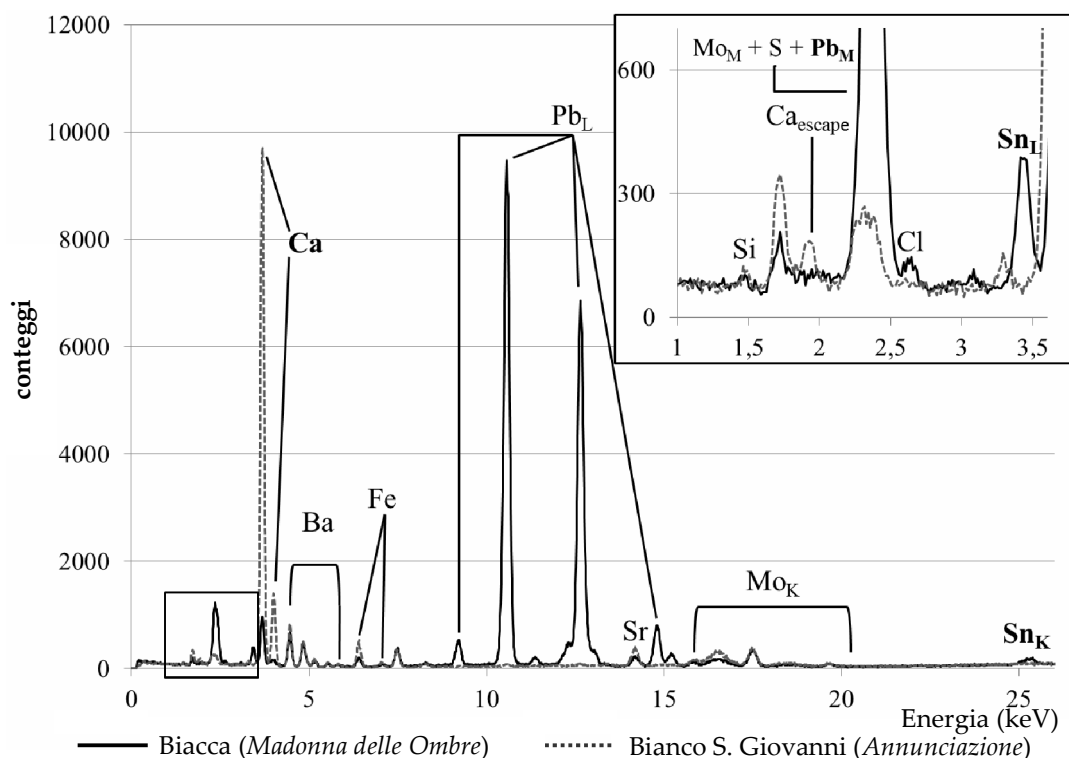


Fig. 1.9 confronto tra due spettri, uno dell'Annunciazione e uno della Madonna delle Ombre.

Come si può vedere dallo spettro, la presenza del piombo comporta un forte assorbimento degli X del calcio, date le loro energie relativamente basse. Insieme al calcio, si trova sempre anche lo stronzio (suo elemento vicariante) che però ha energie X caratteristiche molto maggiori (14,17 keV contro i 3,69 keV del calcio). Questo comporta un assorbimento dei raggi X dei due elementi molto diverso (quelli

del calcio sono assorbiti molto di più di quelli dello stronzio). Considerando che, mediamente, i pigmenti per pittura a fresco hanno elementi caratteristici a Z medio basso, mentre quelli per pittura a secco hanno elementi a Z medio alto, questo comporta un diverso assorbimento degli X del calcio tra le due tecniche. Di conseguenza, il rapporto Ca/Sr può essere un ulteriore indice della tecnica pittorica e se si mettono in grafico i rapporti X_{Ca}/X_{Sr} relativi a tutti i punti di misura, questi si raggruppano abbastanza nettamente. Per confronto, in fig. 1.10, sono stati aggiunti anche i punti di misura di un altro affresco di Beato Angelico, la *Crocifissione* della Sala Capitolare, oggetto di studio del mio lavoro di tesi magistrale [MA12].

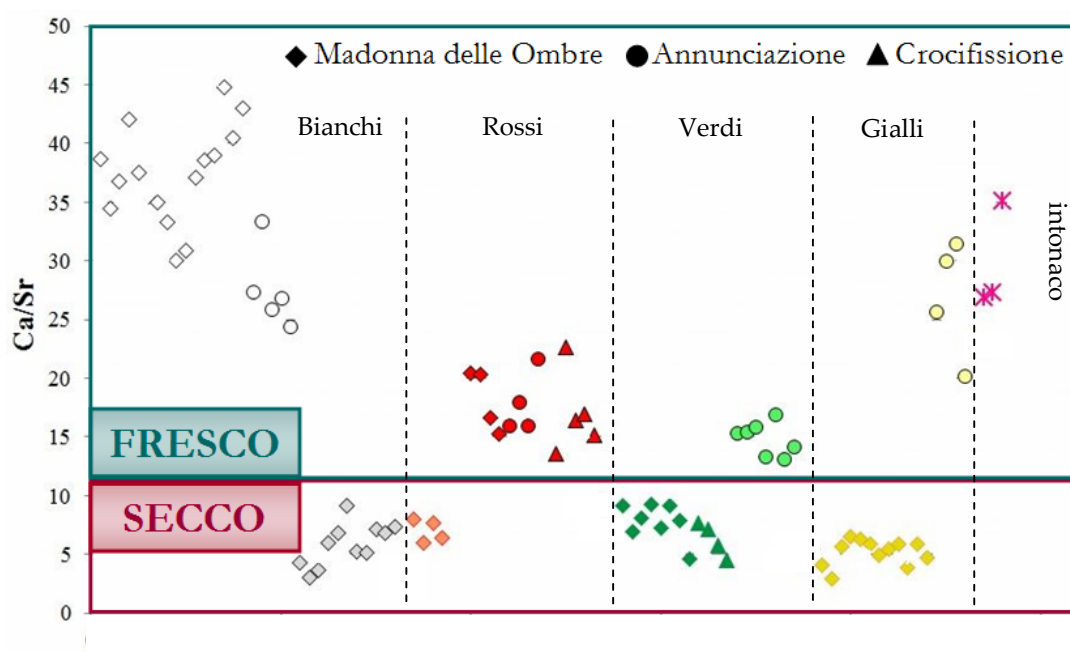


Fig. 1.10 rapporto Ca/Sr di tre dipinti di Beato Angelico. I pigmenti analizzati sono: bianchi (bianco di San Giovanni e biacca), rossi (cinabro e terre rosse), verdi (malachite e terre verdi), gialli (giallolino e terre gialle). Gli asterischi sono punti di intonaco.

In conclusione, senza necessità di effettuare prelievi, sono stati identificati in maniera chiara i diversi pigmenti e la tecnica impiegata: per le aree dipinte a secco ritroviamo l'uso di biacca, cinabro, azzurrite, verdi a base di rame, giallolino; mentre per quelle dipinte a fresco bianco di San Giovanni, vari tipi di terre (rosse, verdi, gialle e brune) e neri organici (probabilmente nero di vite). Per ulteriori dettagli sulle

analisi riportate in questo paragrafo si può consultare il lavoro di tesi di Chiara Ruberto [RU13].

1.4.2 Studi di provenienza dei lapislazzuli

Grazie ad una collaborazione con il Museo Egizio di Firenze, è stato possibile studiare l'applicabilità, tramite analisi XRF, di criteri basati su *marker* elementali suggeriti in letteratura, per determinare la provenienza dei lapislazzuli su reperti archeologici egiziani e babilonesi¹².

Già in antichità, specialmente nell'Antico Egitto, l'uso del lapislazzuli come pietra semi-preziosa ebbe una grandissima diffusione, legata soprattutto al forte valore simbolico che gli veniva attribuito. Poiché non vi sono siti di estrazione nelle vicinanze, anche per l'approvvigionamento di lapislazzuli si sviluppò una rete commerciale tra le civiltà mesopotamiche e l'Antico Egitto. Tuttavia permangono ad oggi dubbi sulla fonte principale di approvvigionamento; per questo sono stati condotti negli anni numerosi studi di provenienza. Il laboratorio LABEC aveva già condotto studi di questo tipo, ma sfruttando le tecniche IBA [RE11]. Le analisi con la XRF qui brevemente riportate possono essere considerate studi di fattibilità per questa tecnica, che da una parte permette analisi *in-situ*, di notevole vantaggio per oggetti che provengono da un museo, ma dall'altra, rispetto soprattutto alle analisi di μ -PIXE a scansione, risulta svantaggiata da alcuni punti di vista. Infatti ci sono una serie di fattori che possono giocare a sfavore della XRF, in particolare nel caso di materiali alquanto disomogenei come sono appunto i lapislazzuli: ad esempio la maggior penetrazione della radiazione primaria e la difficoltà ad analizzare aree molto piccole, con conseguente rischio di "mescolare" informazioni relative a fasi mineralogiche diverse nei campioni analizzati. Inoltre l'analisi quantitativa XRF è oggettivamente più difficile, in particolare nel caso di materiali, quali i lapislazzuli, in cui prevalgono minerali composti da elementi a basso Z per i quali la XRF è meno

¹² Questi dati sono stati confrontati con l'analisi μ -PIXE sugli stessi campioni.

sensibile. Tuttavia, si è pensato che anche con la XRF si potessero ottenere informazioni utili, utilizzando il nostro spettrometro che presenta prestazioni notevolmente superiori rispetto alla strumentazione commerciale.

Per questo lavoro, come “standard di riferimento”, sono stati analizzati campioni minerali di provenienza nota dalle catene montuose del Pamir (Tajikistan) (due campioni), dall'Afghanistan (due) e dalla Siberia (uno). Dato l'esiguo numero dei campioni analizzati, è ovvio che i risultati possono fornire solo delle indicazioni preliminari e per avere un quadro esaustivo occorrerà in futuro disporre di un numero di campioni statisticamente più significativo.

Come campioni incogniti sono stati analizzati degli antichi amuleti egizi provenienti dalla collezione del Museo Archeologico di Firenze. Nell'Antico Egitto l'uso di piccoli amuleti era molto diffuso: dato il grande valore sacro, questi oggetti spesso erano fabbricati con pietre semipreziose come la cornalina, il turchese e il lapislazzuli e venivano indossati come pendenti. Grande rilevanza avevano anche gli amuleti destinati agli arredi funerari che avevano lo scopo di garantire le funzioni vitali al defunto nell'aldilà.

Gli amuleti analizzati sono in parte dei pendenti e in parte delle statuine (o parti di esse) e rappresentano delle divinità protettrici o i simboli ad esse associate. Gli oggetti analizzati sono in tutto dieci: nove amuleti provenienti dall'Egitto e un sigillo babilonese proveniente da Baghdad (Iran).

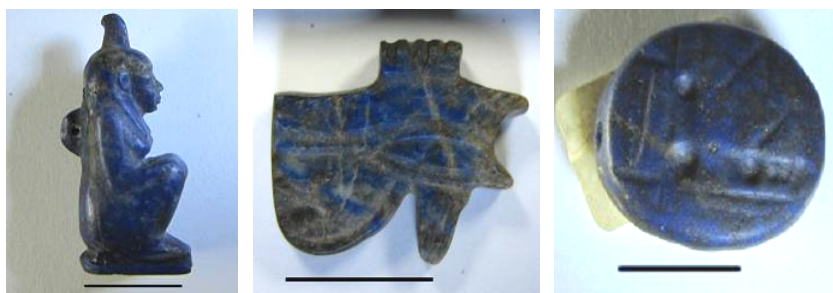


Fig. 1.11 Foto di tre dei dieci amuleti analizzati, da destra verso sinistra: Dea Maat MAF_179, lato; Occhio Udjat destro MAF_1644; Sigillo babilonese MAF_93743. La linea nera indica 1 cm.

Le misure sono state condotte con l'impiego del tubo con anodo di molibdeno a tensione 30 kV e 50 kV e corrente 0,5 mA e del tubo con anodo di titanio a tensione 30 kV e corrente 0,5 mA.

Grazie alle analisi sui campioni di riferimento, sia pure coi limiti di significatività detti sopra, sono stati individuati, tra i *markers* suggeriti in letteratura, quelli utilizzabili con la nostra tecnica. Dopo questo lavoro preliminare si è provato ad applicare i criteri trovati per avere informazioni sulla zona di estrazione del lapislazzuli utilizzati per i reperti archeologici incogniti. Gli elementi che possono fungere da *marker*, individuati in letteratura, e che avevamo visto essere rivelabili anche con la XRF, sono per le Lazuriti: As, Sr, Zr e Ba; e per le Diopsidi: Ti, V, Cr, Mn e Fe. È emerso inoltre che anche un altro elemento, il rubidio, finora non preso in considerazione, potrebbe fornire utili indicazioni. Studi successivi, da effettuarsi anche con altre tecniche, avranno il compito di convalidare queste prime indicazioni.

In ogni caso, il risultato più rilevante di questo lavoro resta il fatto di aver mostrato che anche una tecnica molto meno "complessa" della PIXE, e con strumentazione portatile, come la XRF, è in grado di fornire dati utili senza necessità di prelievi e senza dover ricorrere a *facility* importanti come acceleratori di particelle. Nel merito, in particolare, sia i dati ottenuti sulle Piriti con la μ -PIXE che sulle Lazuriti e Diopsidi con la XRF, danno chiare indicazioni per i Lapislazzuli di origine afgana, che anche storicamente è l'ipotesi più plausibile. Restano forti incertezze per il reperto babilonese (Sigillo babilonese), che non sembra perfettamente compatibile con nessuna delle provenienze considerate.

Nel complesso, per rendere più stringenti i criteri emersi (o confermati) nel corso di questo lavoro, occorrerà lavorare nella direzione di un forte aumento della casistica delle analisi di campioni di provenienza nota. Inoltre, dal punto di vista strumentale e analitico, si è resa evidente la necessità di migliorare la qualità delle misure XRF, in particolare la possibilità di realizzare mappe di distribuzione elementare anche in XRF e non soltanto con la PIXE. Lo sviluppo di tale tipo di strumentazione è oggetto del progetto di dottorato e verrà discusso e descritto nei capitoli successivi. Per

ulteriori dettagli sulle analisi riportate in questo paragrafo si può consultare il lavoro di tesi di Anna Impallaria [IM13].

1.4.3 Valutazione dello stato di conservazione di katane giapponesi

Scopo di questo studio era la messa a punto di una metodica semplice e oggettiva per la discriminazione di antiche spade giapponesi correttamente conservate da esemplari, il cui valore artistico e commerciale risulta di gran lunga inferiore, riportati artificialmente, attraverso bagni acidi, in condizioni solo apparentemente originali.

Dopo numerosi e complessi processi di forgiatura, la spada viene tradizionalmente lucidata con pietre di sei granature di dimensione decrescente attraverso un processo che può durare più settimane e che la rende estremamente affilata. Da un punto di vista compositivo, l'elemento principale di queste pietre è il silicio, che può superare il 40% in peso, come riportato in letteratura e confermato da analisi SEM-EDX, fatte al laboratorio CNR di Sesto Fiorentino, su campioni di queste pietre.

Questa procedura viene ripetuta anche durante la "vita" della spada quando è necessario rinnovare l'affilatura della lama per riportarla in condizioni ottimali. Se la lama è molto consumata, o è stata sottoposta a temperature elevate, la sua regione martensitica¹³ può essere danneggiata o compromessa, facendo perdere alla spada le sue caratteristiche funzionali. Una zona martensitica danneggiata però, se trattata con un bagno acido, può essere riportata a un aspetto indistinguibile da quello di una correttamente conservata non danneggiata; tuttavia, in questo caso, la lama non ha più le sue caratteristiche di durezza. La distinzione tra spade lucidate a pietra e

¹³ La martensite è una forma metastabile dell'acciaio, sovrassatura di carbonio, che presenta altissima durezza e resistenza meccanica. Questa fase costituisce la parte tagliente della spada giapponese, caratterizzata appunto da elevata durezza e resistenza. "L'anima" centrale della spada invece è costituita dalla fase austenitica dell'acciaio, più elastica, migliorandone così le proprietà meccaniche complessive.

quelle rinnovate con bagno acido può essere difficile anche per gli esperti, per cui un metodo analitico che aiuti in tale discriminazione risulta di grande utilità.

L'idea dietro a questo studio è quella di usare la presenza di silicio sulla superficie della spada come *marker* del tradizionale processo di manutenzione delle spade. L'ipotesi è che la lucidatura tradizionale lasci una quantità pur minima di polvere di pietra sulla spada, cosa che invece non avviene nel caso di una spada trattata con il bagno acido. Come detto sopra, il nostro spettrometro XRF ha una buona efficienza per la rivelazione degli elementi leggeri come il silicio, anche quando presente in quantità molto piccole, come residuo di lavorazione.

Sono state analizzate tredici antiche spade giapponesi (1500-1800) provenienti dal Museo Stibbert di Firenze e da una collezione privata. Tutte queste spade sono state lucidate con il metodo tradizionale, o in Giappone prima dell'acquisto o nel museo da un lucidatore professionista, e sono tutte certificate come "autentiche", con l'unica eccezione di uno dei pezzi della collezione privata, che si sa essere stato trattato con acido.

Per queste misure sono stati usati i tubi con anodo di molibdeno, titanio e tungsteno¹⁴. Il tubo con anodo di molibdeno (grazie alla presenza delle righe L a circa 2.3 keV nello spettro della radiazione primaria) assicura la migliore sensibilità nella regione di energia di elementi con Z inferiore a quello dello zolfo, in cui si trova il silicio, con la $K\alpha$ a 1.7 keV. Sono stati utilizzati anche i tubi di titanio ($K\alpha$ a 4.5 keV) e di tungsteno ($L\alpha$ a 8.4 keV, $L\beta$ a 9.6 keV) per avere un'analisi complessiva del materiale analizzato con sensibilità ottimizzata su tutto il *range* degli elementi di interesse. Le misure per la rivelazione del silicio sono state fatte con corrente anodica di 0.5 mA (la massima corrente disponibile) e tensione dell'anodo di 9 kV, valore di tensione in cui abbiamo verificato che ottenevamo miglior rapporto picco/fondo per la riga del silicio, e un tempo di misura di 240 s per ciascuno spettro. In totale sono stati analizzati 60 punti nelle spade.

¹⁴ Ci sono state due serie di misure diverse: in entrambe è stato usato il tubo con anodo di molibdeno (fondamentale per la rivelazione del silicio, come spiegato nel testo) cambiando invece l'altro tubo, una volta con anodo di tungsteno, una volta di titanio.



Fig. 1.12 una spada del Museo Stibbert durante l'analisi XRF con lo spettrometro del LABEC.

Nella spada trattata con acido, non abbiamo rivelato il picco in corrispondenza all'energia degli X del silicio in nessuno dei punti analizzati (fig. 1.13 e 1.14): i conteggi sono sistematicamente inferiori al MDL nelle nostre condizioni di misura (pari a circa 25 conteggi)¹⁵.

D'altro canto, in tutte le spade lucidate a pietra, sia recentemente che nel passato, il silicio è stato invece sempre rivelato, come si può vedere in uno spettro tipico riportato nella figura 1.13.

¹⁵ Si assume $MDL = 3\sqrt{N_{fondo}}$, con N_{fondo} conteggio totale su un numero di canali pari a una larghezza a metà altezza di un picco a quell'energia.

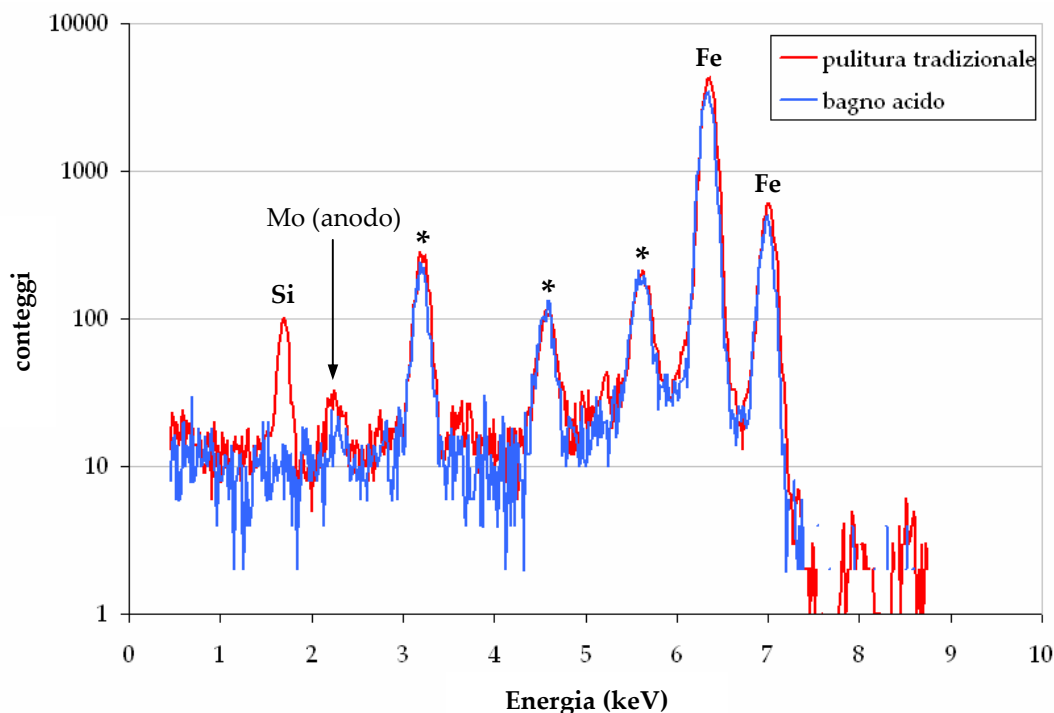


Fig. 1.13 Spettri XRF registrati su una delle spade lucidate con il metodo tradizionale (in rosso) e sulla spada trattata con bagno acido (blu). I picchi indicati con * sono dovuti a diffrazione.

Il picco del Si (1.740 keV) è chiaramente visibile nello spettro ottenuto dalla spada trattata tradizionalmente, mentre non è rivelabile nello spettro relativo alla spada trattata con acido. Il confronto con gli spettri ottenuti da uno standard sottile di $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ di SiO appoggiato a un campione spesso di acciaio, configurazione che simula una spada lucidata con il metodo tradizionale, ha permesso una stima approssimativa delle densità di silicio rivelate. Nei campioni studiati, le concentrazioni di silicio stimate variano da pochi decimi di $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ad alcuni $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; tuttavia, la contaminazione presumibilmente non consiste in uno strato omogeneo di silicio sulla lama in acciaio, ma in grani di polvere di pietra.

Le aree dei picchi di silicio di tutti i punti analizzati sono mostrate in figura 1.14; sono riportati i dati delle spade lucidate con il metodo tradizionale, mentre quelli relativi ai sei punti della katana trattata con acido non sono rappresentati perché non misurabili.

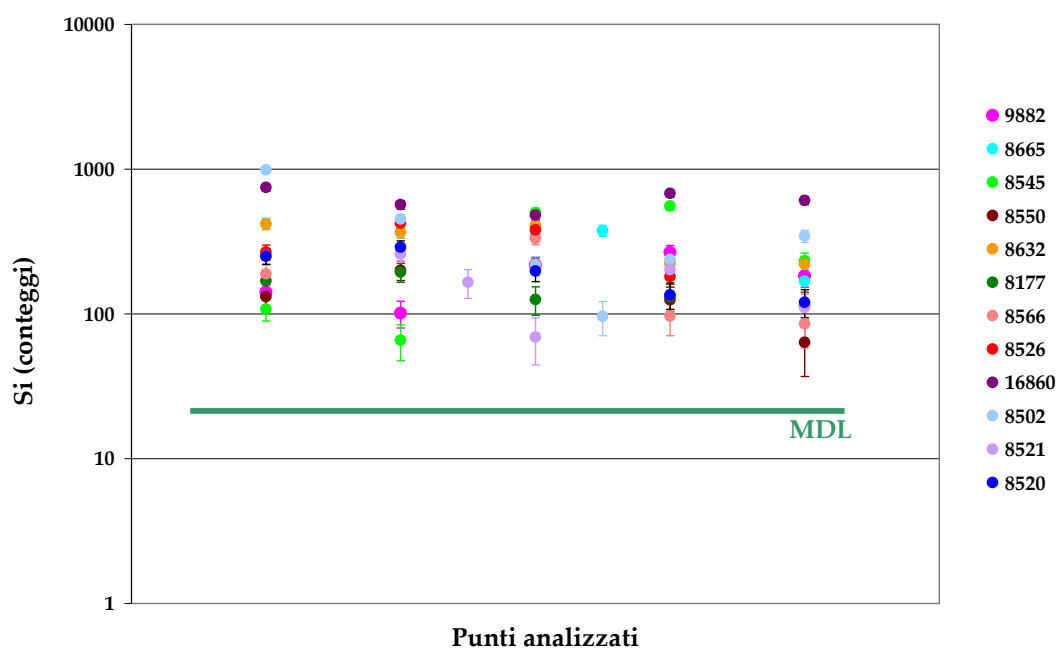


Fig. 1.14 Conteggi degli X del Si ottenuti dalle spade lucidate secondo il metodo tradizionale a varie distanze dalla punta, lungo la lama.

In conclusione, la rivelazione di tracce di silicio mediante analisi XRF sembra fornire un buon criterio per identificare le lame mantenute con la lucidatura tradizionale. Utilizzando questo semplice metodo, dovrebbe essere possibile riconoscere una lama correttamente conservata da una spada che appare in buone condizioni ma in realtà ha la fase martensitica danneggiata e che ha quindi perso il suo valore commerciale (una spada danneggiata può valere poche migliaia di euro a fronte di varie decine di migliaia di una ben conservata). È importante ricordare che tale risultato può essere raggiunto solo utilizzando uno strumento ottimizzato per la rivelazione degli elementi leggeri, come quello sviluppato nel nostro laboratorio. Naturalmente è auspicabile ripetere le misure su altre spade trattate per confermare il risultato su un campione statisticamente più significativo di esemplari, che purtroppo non sono facilmente reperibili.

Capitolo 2

Lo sviluppo di un nuovo sistema di fluorescenza X

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, le analisi in fluorescenza X sono di grande utilità per l'analisi dei materiali nel campo dei Beni Culturali. Abbiamo visto come lo spettrometro XRF ad alta efficienza per gli elementi a Z basso del LABEC abbia permesso l'analisi e lo studio laddove non sarebbe stato possibile con la maggior parte degli strumenti commerciali, confermando l'utilità di questa tecnica diagnostica ma anche sottolineando l'importanza di una attenta progettazione dello strumento.

Tuttavia, era nostra intenzione apportare ulteriori miglioramenti all'attrezzatura del laboratorio in modo da renderla ancora più funzionale ed efficiente in questo ambito di applicazione. In particolare si volevano superare i limiti intrinseci di un'analisi XRF di tipo convenzionale, che sono poi in generale comuni a ogni analisi di tipo puntuale.

Partendo da questi presupposti, è stato progettato e realizzato uno spettrometro XRF di seconda generazione che permette di ottenere mappe elementali di un'area, e non più soltanto spettri riferiti a singoli *spot*, dell'oggetto in analisi. Questo tipo di strumentazione, che verrà descritta nel dettaglio in questo capitolo, presenta i vantaggi delle analisi ad immagine, quali la riflettografia infrarossa, la fluorescenza ultravioletta o la radiografia, insieme alle prerogative della tecnica di analisi XRF.

2.1 Limiti della strumentazione puntuale: l'importanza di un sistema a scansione

Nel primo capitolo di questa tesi è stato descritto come la tecnica XRF fornisca informazioni che vanno dalla composizione elementale dei pigmenti all'analisi della tecnica pittorica, da studi di provenienza a valutazioni dello stato di conservazione. Tuttavia queste presentano dei limiti soprattutto per quanto riguarda la rappresentatività del punto di misura, che di fatto fornisce informazioni che, da un lato, si riferiscono ad una superficie relativamente piccola, la cui area è determinata dalla dimensione del fascio e, d'altro canto, sono comunque una media della composizione elementale dei punti che ne fanno parte. In linea di principio, infatti, sarebbe sufficiente un solo punto di misura per determinare la composizione di un materiale; in realtà, però, pochi campioni nel settore dei Beni Culturali possono essere considerati omogenei, obbligando pertanto ad analizzare più punti di misura dello stesso campione¹. Anche realizzando misure su molti punti, però, a parte il problema di incrementare il tempo di misura ed elaborazione dei dati, rimangono spesso delle ambiguità legate ai singoli punti, per via del fatto che è possibile che uno o più dei punti analizzati siano "anomali", in qualche modo estranei al materiale principale che interessa (ad es. un minuscolo ritocco, o una piccola zona

¹ Queste osservazioni, naturalmente, sono applicabili a tutte le analisi puntuali, come ad esempio la PIXE.

“contaminata” da sporcizia superficiale), il che può alterare l’interpretazione complessiva dei risultati.

Per superare quindi le limitazioni poste dall’analisi XRF puntuale, sono stati sviluppati nel nostro gruppo dei sistemi XRF a scansione dai quali si ottengono mappe composizionali, ovvero la distribuzione degli elementi all’interno di un’area relativamente ampia (dell’ordine dei cm², o anche fino a un centinaio di cm²). Ciò è possibile associando l’energia dei raggi X rivelati alla posizione del fascio (coordinate X-Y all’interno dell’area) all’istante della rivelazione, come verrà visto in dettaglio nel par. 2.2.

È intuitivo capire le potenzialità delle misure a scansione: le informazioni ricavabili con le mappe elementali sono decisamente più “affidabili” rispetto alle misure tradizionali, nel senso detto sopra - cioè perché evitano il rischio di conclusioni erronee basate su punti anomali. Non solo vengono superati i problemi di rappresentatività delle analisi puntuali, ma si ottengono informazioni riguardanti la natura del materiale e anche, ad esempio, la tecnica pittorica. A questo proposito si rimanda alle applicazioni che abbiamo effettuato col nuovo strumento (cap. 3 e 4).

Nel nostro laboratorio, questo tipo di approccio è già adottato da anni al canale esterno del microfascio ionico dell’acceleratore, per le analisi PIXE e in generale per la *Ion Beam Analysis*: le misure vengono fatte mediante deflessione magnetica del fascio di protoni di fronte al bersaglio realizzando una scansione dell’area di interesse [GI07, GI15]. Inoltre in una tesi di dottorato del 2011 [BO11], erano stati fatti dei test di fattibilità per una scansione XRF, senza però realizzare un vero e proprio scanner, e soprattutto un *software*, dedicato a questo tipo di analisi.

Nell’ambito del mio progetto di dottorato è stato sviluppato lo spettrometro XRF a scansione con un programma in grado di movimentare la testa di misura, acquisire i dati ed elaborarli per ottenere le immagini delle mappe. Nel paragrafo successivo questo verrà descritto in dettaglio.

2.2 La scansione XRF del LABEC

Lo strumento, mostrato in fig. 2.1, è costituito da una testa di misura (il cui dettaglio è visibile in fig. 2.2) i cui componenti principali sono, come in tutti gli spettrometri XRF, un tubo a raggi X e un rivelatore SDD (Amptek© XR100, area attiva $25 \text{ mm}^2 \times 450 \text{ }\mu\text{m}$ di spessore).

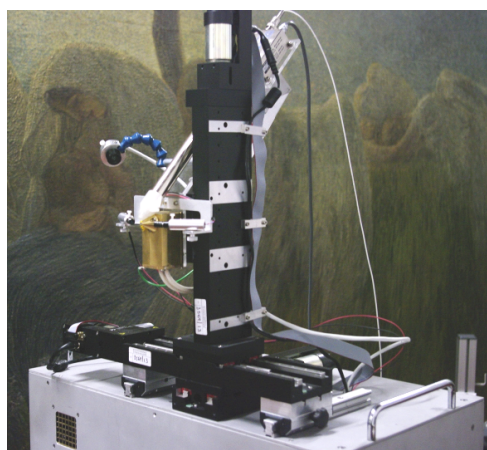


Fig. 2.1 Lo spettrometro XRF a scansione del LABEC.

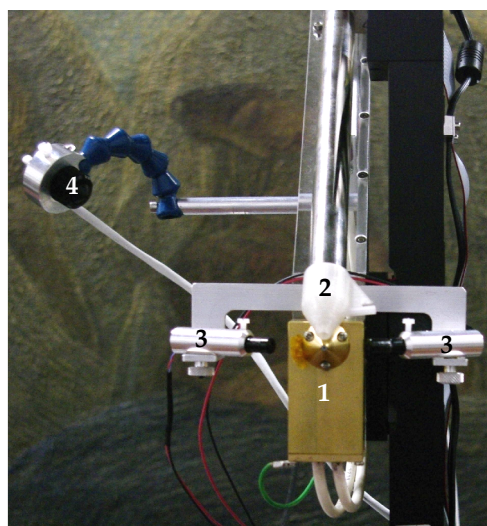


Fig. 2.2 Dettaglio della testa di misura dello spettrometro XRF a scansione, vista frontale (dalla parte del campione); 1) tubo a raggi X, 2) rivelatore, 3) puntatori laser, 4) telecamera.

Il tubo a raggi X è prodotto dalla Moxtek© (tensione massima 40 kV, corrente anodica massima 0,1 mA, anodo in cromo e configurazione *side-window*). È stato scelto questo tubo poiché è più piccolo e leggero rispetto a quelli della Oxford, utilizzati nello spettrometro non a scansione (Cap. 1.3), fornendo una serie di vantaggi. Dovendo infatti muoversi continuamente, la leggerezza del tubo è un parametro importante da considerare per poter usare sistemi di movimentazione meno costosi e a loro volta meno ingombranti. Soprattutto, l'ingombro ridotto del tubo permette inoltre di avvicinarsi notevolmente al campione, consentendo quindi di ridurre l'assorbimento della componente di più bassa energia dello spettro degli X primari, nel percorso dalla finestra di berillio di uscita dal tubo al campione. Ciò aumenta la sensibilità per la rivelazione degli elementi leggeri che (vedi Cap. 1.3), a causa dell'andamento fortemente crescente della sezione d'urto dell'effetto fotoelettrico al diminuire dell'energia dei fotoni incidenti, hanno maggior probabilità di essere ionizzati se lo spettro della radiazione primaria ha una maggiore componente di bassa energia.

Di fronte alla finestra di uscita del tubo a raggi X si trovano due collimatori: il primo è in piombo, e con apertura di 3 mm, il secondo è in cromo (stesso materiale dell'anodo) la cui apertura viene scelta a seconda delle esigenze, partendo da 1 fino a 0,3 mm. Il tubo è schermato da un alloggio (realizzato in ottone) sia per motivi di radioprotezione sia per impedire che gli X di più alta energia nello spettro primario siano trasmessi direttamente verso il rivelatore.

Il tubo è posizionato in modo tale che la direzione del fascio X primario sia perpendicolare alla superficie da analizzare, mentre il rivelatore è collocato a 45° rispetto ad esso (come visibile in fig. 2.1).

Il volume delimitato dal "cappuccio" (fig. 2.2) davanti al rivelatore può essere saturato di elio (collegandolo a una bombola con un tubicino flessibile) in modo da aumentare l'efficienza di rivelazione degli X di più bassa energia. Dato che con questo tubo si è riusciti ad avvicinare di molto la finestra di uscita del tubo al campione, rispetto al set-up del precedente spettrometro non a scansione, non si è

ritenuto necessario realizzare un sistema di flussaggio di elio anche tra finestra di uscita del tubo e campione, perché avrebbe complicato la realizzazione della testa senza produrre ulteriori significativi vantaggi.

Sulla testa di misura è inoltre collocata una telecamera Ethernet dotata di un sensore molto compatto (lente + sensore hanno 2 cm di diametro esterno e 4 cm lunghezza totale). Inoltre due laser miniaturizzati sono montati a 45° rispetto al fascio di raggi X come sistema di puntamento, controllato in remoto con la fotocamera.

La testa di misura è montata a sua volta su una struttura di movimentazione lineare di precisione a tre assi (PI/M-404.8PD Physik Instrumente©), consentendo un posizionamento preciso e altamente riproducibile. Ogni asse è azionato da un *controller* DC (MercuryTM/C-862) che comunica con un computer attraverso la connessione seriale USB.

I movimenti motorizzati a loro volta, con la testa di misura, sono fissati su un contenitore che alloggia tutti gli alimentatori e il digitalizzatore dei segnali del rivelatore. Il segnale del rivelatore, proveniente direttamente dal preamplificatore, viene inviato ad un digitalizzatore (CAEN DT5780), che comunica con il computer tramite fibra ottica. È possibile controllare in remoto tutto ciò che è necessario per la misura: la movimentazione della testa, l'acquisizione dei segnali, la tensione e la corrente del tubo a raggi X, e la telecamera.

Questo nuovo sistema è molto più leggero e compatto del precedente, caratteristica che lo rende ideale per analisi *in-situ*. L'intero strumento è portatile (ingombro complessivo 70 x 70 x 40 cm³, più un computer portatile per l'acquisizione/controllo) e può essere facilmente trasportato anche da una sola persona.

Come per il sistema descritto nel Cap. 1, anche in questo caso è stato realizzato un sistema di controllo e *interlock* per il rispetto delle norme di radioprotezione. In realtà, poiché come abbiamo già detto il tubo a raggi X è schermato da un alloggio in ottone, a 2 m di distanza (distanza minima tra lo strumento e l'operatore in

condizioni di lavoro) è stato constatato che nelle condizioni di uso più severe la dose equivalente è inferiore a $10 \mu\text{Sv}/\text{y}^2$ e quindi non significativa. Questo naturalmente è di notevole importanza per l'applicabilità effettiva dello strumento, considerato il fatto che viene portato all'interno dei musei o in altri laboratori accessibili anche a persone non radioprotette, dove è difficile interdire completamente l'ingresso durante le misure. Per limitare comunque l'accesso all'area vicina allo strumento, su quattro colonnine è stato installato un sistema a fotocellule nell'infrarosso che toglie l'alimentazione del tubo a raggi X quando il fascio IR viene intercettato da un'eventuale persona che si avvicini. Queste colonnine sono indipendenti e leggere, quindi facili da spostare e adattare per limitare l'area di accesso. Inoltre abbiamo un pulsante di spengimento di emergenza vicino alla postazione dell'operatore e una luce rossa ben in evidenza per segnalare quando il tubo a raggi X è acceso.

2.3 Il software di movimentazione e acquisizione

La parte del progetto più complessa è stata la realizzazione di un *software* specificamente progettato per controllare il movimento dei tre motori lineari, l'acquisizione dei dati, l'elaborazione e la visualizzazione delle mappe. Questa parte del progetto è stata seguita da me continuamente, ma essenzialmente in qualità di *end-user*, ovvero interagendo con chi realizzava il sistema con continui *feedback*, suggerendo quello che reputavo necessario e utile implementare ai fini delle analisi. La realizzazione effettiva è merito di altre persone del gruppo LABEC, in particolare di due dottorande in fisica, Lara Palla e Caroline Czelusniak, che colgo qui l'occasione per ringraziare vivamente.

Le mappe elementali sono ottenute mediante scansione *raster* sul piano XY parallelo all'oggetto in analisi: la testa di misura si muove a velocità costante

² Escluso, ovviamente, che nel piccolissimo angolo solido in cui si propaga il fascio degli X primari che attraversano il foro del collimatore, davanti alla finestra di uscita del tubo.

(selezionata dall'operatore) per una certa distanza lungo la direzione orizzontale ("raster XY") o verticale ("raster YX"), spostando la posizione della testa, alla fine della distanza predefinita, di uno *step* lungo la verticale nel *raster* XY (o orizzontale in quello YX) e riprendendo poi il movimento lineare a velocità costante in verso opposto. Il sistema è stato progettato specificamente per acquisire dati spettrali mentre la testa di misura è in movimento continuo³. Ad esempio nella scansione a raster XY, mentre la testa si muove in direzione X, viene associato uno spettro ad ogni intervallo di valori X (*step* X, impostabile dal *software*), che insieme allo *step* Y definisce la dimensione del *pixel*. Alla fine dell'acquisizione, la mappa degli X rivelati in un determinato intervallo di energia viene ricostruita convertendo il numero dei conteggi per *pixel* all'interno di quell'intervallo in una scala di colori RGB⁴ o di grigi. In questo modo, ad esclusione di quando il motore arriva al punto finale della traslazione e quindi è fermo per un piccolo intervallo di tempo, l'acquisizione registra l'energia dei raggi X rivelati e la posizione della testa di misura in modo continuo⁵.

La dimensione massima di queste mappe è naturalmente limitata dalla corsa dei motori (200 mm in entrambe le direzioni X e Y). La durata dell'acquisizione di una mappa di una data dimensione dipende ovviamente dalla velocità di scansione lungo la direzione continua di movimento, e dallo *step* definito per gli spostamenti nella direzione perpendicolare. La velocità di scansione determina anche la statistica

³ La posizione è calcolata moltiplicando il tempo trascorso e la velocità di scansione, e non letta dall'*encoder* dei motori.

⁴ Ad esempio, il colore nero corrisponde ad un *pixel* in cui non sono stati registrati conteggi, il rosso invece corrisponde al numero massimo di conteggi per *pixel* rivelato all'interno dell'intera area scandita, e così via per conteggi intermedi.

⁵ Questa modalità di acquisizione "in continua" è vantaggiosa rispetto alla più tradizionale costruzione di mappe "*step-by-step*", nella quale l'acquisizione avviene soltanto nelle fasi in cui il sistema è fermo in una posizione ed è inibita nelle fasi di spostamento: si evita infatti il tempo morto durante lo spostamento tra una posizione e la successiva.

complessiva dei conteggi raccolti⁶ in una scansione completa, mentre il valore dello *step* influisce anche sulla risoluzione spaziale (vedi oltre, par. 2.5.2)

Quello che è importante e utile è che dal complesso dei dati raccolti nella scansione si può estrarre la mappa di conteggi relativa a un qualunque intervallo dello spettro, selezionabile dall'operatore in corrispondenza dell'energia caratteristica degli X di un dato elemento: in questo modo si ottiene la mappa di distribuzione dell'elemento corrispondente. È possibile anche effettuare una scelta "complementare", selezionando delle sottoaree della intera regione scandita e visualizzando lo spettro relativo a quella sola sottoarea (al limite anche un singolo *pixel*): così facendo si può scegliere "a posteriori" una particolare regione di interesse su cui effettuare poi, dal corrispondente spettro, l'analisi di composizione complessiva.

2.4 L'interfaccia di elaborazione di dati e l'utilizzo del programma

Il *software* progettato e realizzato gestisce sia la movimentazione e l'impostazione per la scansione che l'elaborazione dei dati acquisiti. In questo paragrafo si riportano i comandi che si possono impostare.

Come si può vedere in figura 2.3a, il programma mostra l'interfaccia grafica di controllo della movimentazione dei motori, tramite la quale la loro posizione può essere spostata verso l'alto, il basso, destra o sinistra, oppure possono essere impostate delle coordinate assolute dove portare la testa di misura per l'inizio della scansione. Una volta scelte le coordinate che definiscono l'area della scansione (controllando l'area e il puntamento tramite la telecamera) queste vengono impostate nella seconda finestra (2.3b). Oltre a questo si sceglie lo *step*, lungo X e

⁶ È ovvio che la statistica dipende però anche dai parametri di uso del tubo X (anodo, corrente e voltaggio) e dalla composizione e dallo spessore del materiale analizzato.

lungo Y, e la velocità di scansione, e poi si imposta la modalità di scansione, se XY o YX. A questo punto la scansione parte, e il computer inizia ad acquisire i dati. Durante l'acquisizione è possibile visualizzare *on-line* lo spettro parziale accumulato fino a quel momento.

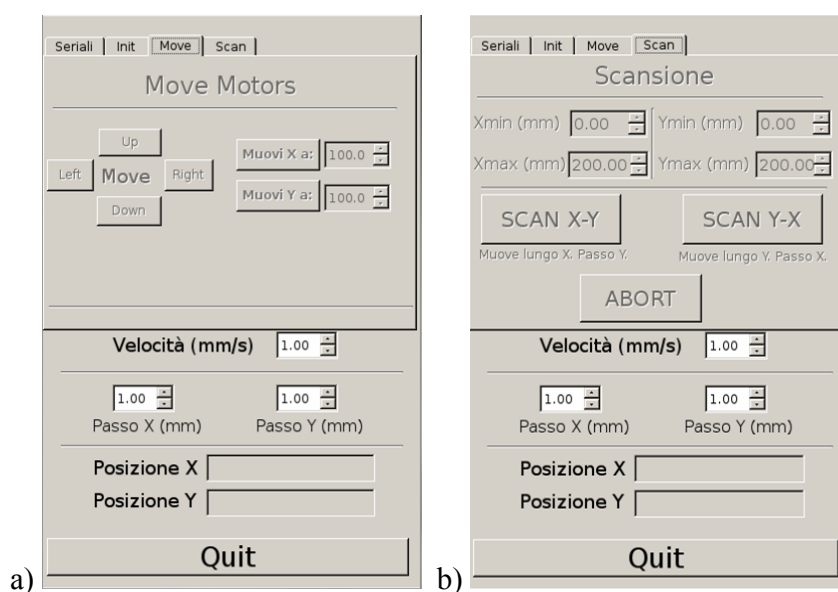


Fig. 2.3 Schermate del programma riguardanti il controllo a) della posizione dei motori e del loro movimento durante la fase preliminare alla scansione; b) delle impostazioni della scansione.

Una volta acquisiti i dati, le mappe possono essere visualizzate dal programma. Sullo spettro X relativo all'intera area si può scegliere un *range* in energie di interesse (ovvero il picco dei raggi X emessi da un elemento, o più elementi, nel caso che emettano X di energie molto vicine e non risolvibili) e quindi visualizzare la mappa relativa. Come già accennato in precedenza, è possibile scegliere se visualizzare la mappa con una scala di colori o di grigi.

In caso vengano individuati punti di particolare interesse all'interno dell'area scandita, è possibile richiedere al programma di collocare la testa di misura nelle coordinate di interesse semplicemente selezionando il punto sulla mappa. In questo modo si può ripetere la misura in modo "tradizionale" come una misura puntuale per il tempo desiderato acquisendo quindi una statistica maggiore relativa a quella

zona. Dalla mappa è possibile selezionare anche una sottoarea, o un punto, di interesse e visualizzare lo spettro relativo a quella sola sottoarea.

2.5 Caratterizzazione dello spettrometro

Una volta realizzato il nuovo spettrometro XRF, è stata naturalmente necessaria una caratterizzazione strumentale che ne determinasse le proprietà, confrontandole con quelle della versione precedente.

Inoltre sono stati fatti dei test di valutazione della risoluzione spaziale dello spettrometro a scansione al variare della velocità e del passo.

2.5.1 Misure dell'efficienza di rivelazione

Per misurare le efficienze di rivelazione del nuovo spettrometro e confrontarle con quelle della versione puntuale precedente, sono stati utilizzati degli standard sottili della ditta Micromatter® di diversi elementi. Le misure sono state effettuate per ciascuno degli spettrometri nelle rispettive normali condizioni operative, per confrontare l'effettiva efficienza di misura "sul campo".

Per lo strumento puntuale sono stati usati i tubi a raggi X con anodo di molibdeno e di tungsteno e le misure sono state fatte con tensione di 30 kV, corrente anodica di 300 μ A, collimatore da 1 mm (a circa 8 cm dal punto di emissione X sull'anodo) e flusso di elio di 1 l/s davanti ai tubi e al rivelatore. Per lo spettrometro a scansione (dotato come detto di un tubo a raggi X con anodo di cromo) le misure sono state fatte con tensione di 30 kV, corrente anodica di 100 μ A (la massima per questo tipo di tubi), collimatore da 0,8 mm (a circa 2 cm dal punto di emissione X sull'anodo) e flusso di elio di 1 l/s solo davanti al rivelatore (vedi par. 2.2).

La differenza tra le curve di efficienza ottenute deriva, oltre che ovviamente dai diversi anodi che generano spettri primari differenti, dalla diversa distanza a cui

sono messi i tubi rispetto al campione nei due spettrometri. Nello spettrometro puntuale, infatti, la distanza tra la finestra di uscita di berillio e il campione è di circa 8 cm, mentre nello spettrometro a scansione questa distanza è ridotta a circa 2 cm. Oltre a questo è diverso anche il rivelatore, che nello strumento a scansione ha un'area attiva più ampia, ed essendo circa alla stessa distanza dal campione, copre un angolo solido maggiore rispetto al puntuale.

Come bersagli sono stati utilizzati degli standard sottili di vari elementi a concentrazione areale nota, misurando le rese in conteggi degli X prodotti per fluorescenza normalizzati al prodotto della corrente anodica per il tempo di misura e alla concentrazione areale dichiarata dal produttore degli standard. Le efficienze sono dunque espresse in conteggi/(Coulomb· $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). La figura 2.4 mostra l'andamento delle efficienze misurate per la rivelazione delle righe K dei diversi elementi, in funzione dell'energia dei raggi X, per i tre tubi.

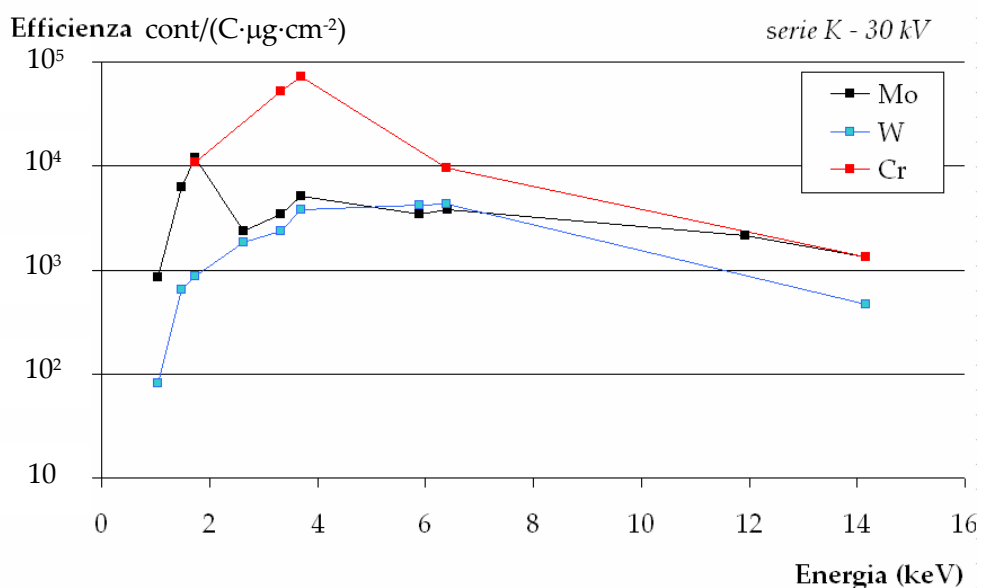


Fig. 2.4 Efficienze di rivelazione coi tre tubi a raggi X.

La curva di efficienza dello spettrometro a scansione risulta più alta, a energie maggiori degli X del silicio (1,74 keV), rispetto a quella dello spettrometro puntuale, ciò nonostante le caratteristiche del tubo (corrente massima e finestra di berillio principalmente) siano di per se meno vantaggiose. Questa maggiore efficienza è

dovuta, oltre ai diversi anodi, all'angolo solido maggiore coperto dal rivelatore e soprattutto al fatto che il tubo, data la sua geometria, si è potuto notevolmente avvicinare rispetto alla versione precedente, aumentando molto l'angolo solido degli X primari dai quali il campione è irraggiato.

2.5.2. Valutazione della risoluzione spaziale

Al fine di valutare la risoluzione spaziale dello spettrometro a scansione, sono stati realizzati dei campioni su vetronite su cui sono tracciate delle strisce in rame di larghezza nota. Come si può vedere in figura 2.5, ci sono quattro serie di strisce (ripetute due volte, in verticale e in orizzontale) di larghezza diversa: 0,5 mm, 0,8 mm, 1 mm, 1,5 mm. La distanza tra le strisce, all'interno della stessa serie, è pari alla larghezza delle strisce stesse.

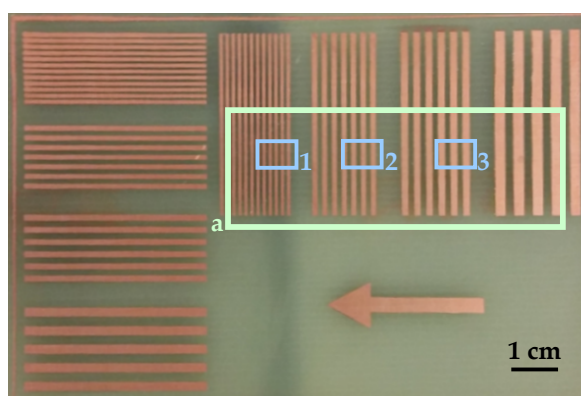


Fig. 2.5 Provino in vetronite per le misure di risoluzione spaziale.
Nei riquadri sono indicate le aree di scansione (vedi testo).

Per la valutazione della risoluzione sono state acquisite delle mappe con diversi valori di velocità e passo di scansione (vedi par. 2.3). A titolo di esempio, si riportano i risultati acquisiti in due diverse condizioni di misura. Una prima scansione, indicata con il riquadro verde chiaro e la lettera *a* in figura 2.5, è stata acquisita ad una velocità di 1 mm/s ed un passo di 0,5 mm: la corrispondente mappa del rame è riportata in figura 2.6. Altre scansioni, in aree più piccole, indicate con i riquadri azzurri e i numeri in figura 2.5, sono state acquisite a velocità più bassa, 0,5 mm/s, e

passo più piccolo, 0,1 mm. La mappa del rame relative a queste aree sono riportate in figura 2.7.

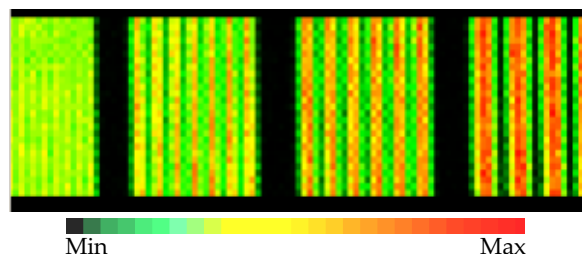


Fig. 2.6 Mappa del rame relativa all'area di scansione *a* della fig. 2.5. Dimensioni 70 x 15 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di "segnale" (conteggi degli X del rame) nella mappa.

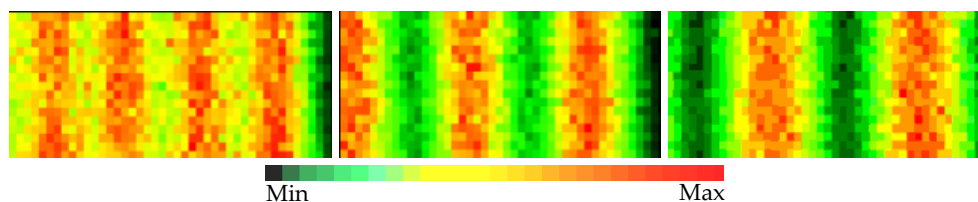


Fig. 2.7 Mappe del rame relative alle aree di scansione, da sinistra verso destra, 1, 2 e 3 della fig. 2.5. Dimensioni 5 x 2 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di "segnale" (conteggi degli X del rame) nella mappa.

È chiaro che la risoluzione spaziale dipende, in primo luogo, dalle dimensioni del fascio X primario sul bersaglio, quindi dalle dimensioni del foro del collimatore. Tuttavia, come si può vedere, anche le modalità di scansione influiscono sulla risoluzione: nel primo caso (fig. 2.6, area di misura *a*) le strisce sono ben distinguibili solo fino alla larghezza di 0,8 mm, mentre nel secondo (fig. 2.7, aree di misura 1, 2, 3), si riescono a distinguere bene anche le strisce di larghezza 0,5 mm.

Si possono fare alcune considerazioni anche riguardo alle dimensioni di una mappa, alla risoluzione richiesta e al tempo necessario per l'acquisizione: ad esempio, nei due casi riportati, per l'area *a* il tempo di acquisizione è stato di 35 minuti per 70 x 15 mm²; cambiando velocità e passo per avere una maggiore risoluzione, ciascuna delle aree 1, 2, e 3 ha richiesto 3,5 minuti, ma si trattava di aree di soli 5 x 2 mm². Se avessimo voluto la stessa migliore risoluzione delle aree 1, 2, e 3 per l'intera l'area *a*, impostando quindi velocità di 0,5 mm/s e passo di 0,1 mm, avremmo impiegato 350 minuti! È necessario quindi, al momento delle misure su un

caso di studio, tenere presente anche questo aspetto (quando è troppo complesso cambiare il collimatore): nel caso in cui sia necessaria una più alta risoluzione, ad esempio per distinguere un dettaglio di dimensioni minute, si possono cioè fare delle misure dettagliate in quest'area con passo piccolo e velocità bassa, limitandosi però ad una zona ristretta. In linea generale, come è stato fatto nei casi di studio che verranno discussi nei prossimi capitoli, si sceglie quindi di fare delle aree di scansione più vaste a bassa risoluzione spaziale, per poi eventualmente acquisire ad alta risoluzione ma solo in una zona più piccola attorno al dettaglio di interesse.

Capitolo 3

Potenzialità di un sistema XRF a scansione nella diagnostica per i Beni Culturali

Durante l'ultima parte del mio periodo di dottorato, il prototipo dello spettrometro a scansione da noi realizzato è stato impiegato nelle analisi di diversi casi di studio, molti dei quali presso i Laboratori di Restauro dell'Opificio delle Pietre Dure. Quest'importante occasione ci ha permesso di verificare le potenzialità di questo tipo di strumentazione per la diagnostica sui Beni Culturali e, naturalmente, individuarne i limiti attuali.

Sono state analizzate un gran numero di opere d'arte molto diverse tra loro: quattro dipinti su tavola, tre dipinti su tela, un affresco, un mosaico e altre opere minori, spaziando tra periodi storici (età romana, Trecento, Rinascimento, età moderna e contemporanea) e tipologie diverse. Questo ci ha permesso di valutare la

tecnica XRF a scansione sotto molti punti di vista, evidenziandone l'utilità e alcuni limiti dello strumento che si sono presentati e che, in alcuni casi, sono stati superati.

Questo capitolo si focalizzerà sulle qualità dello strumento che sono messe in evidenza dal complesso dei casi analizzati. Nel capitolo successivo descriveremo più in dettaglio tre dei casi di studio su cui abbiamo lavorato.

3.1 Aspetti strumentali: utilizzo dello spettrometro

Il nuovo strumento ha prerogative particolari che gli consentono di superare, almeno in parte, problemi e limiti della tecnica XRF che possono rappresentare dei seri ostacoli a procedere in alcuni tipi di analisi per gli spettrometri tradizionali. Diamo una breve panoramica di quelle che sono le peculiarità di uno spettrometro di questo tipo dal punto di vista strettamente operativo, ovvero quali accorgimenti possono essere presi in considerazione al momento di effettuare le misure a seconda del campione e della problematica specifica.

3.1.1 Rappresentatività dell'area di misura

Come più volte sottolineato, uno dei principali vantaggi dell'utilizzo della scansione (nella XRF, ma in generale anche con altre tecniche) sta nella maggior rappresentatività dell'analisi di un'area rispetto ai punti singoli di una XRF tradizionale. In alcuni casi può non essere facile scegliere il punto di misura migliore per l'analisi composizionale: soprattutto nell'ambito dei Beni Culturali, può succedere che si misuri su un punto "anomalo" che a priori, e talvolta anche a posteriori, non sia riconosciuto come tale. Per meglio spiegare questo concetto, si riporta un esempio emblematico tra i casi di studio analizzati: il dettaglio di una maniglia facente parte dello scrittoio dell'affresco *Sant'Agostino nello Studio* di Botticelli (fig. 3.1).

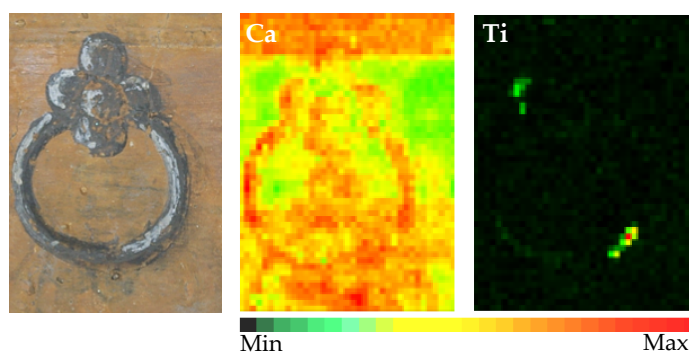


Fig. 3.1 Sant'Agostino nello studio di Botticelli: dettaglio della maniglia del cassetto su cui è stata effettuata una misura a scansione. Anodo in Cr, tensione 20 kV, corrente 100 μ A, passo 1mm, velocità 1mm/s, dimensioni 40 x 50 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

Delle mappe ottenute dall'area di misura si riportano le più interessanti per questo esempio, ovvero quella del calcio e quella del titanio. Nella prima si distingue la forma della maniglia, ma anche quella di un pentimento (una seconda maniglia, più bassa rispetto a quella visibile nell'immagine ottica). Il pentimento, così come la maniglia "definitiva", sono visibili nella mappa del calcio perché realizzati con un pigmento contenente questo elemento (un nero d'ossa o un bianco di San Giovanni, o una mescolanza dei due). È importante notare come solo con un'analisi a scansione sia stato possibile rivelare la natura del pigmento. Infatti il calcio, in un dipinto murale, è presente in abbondanza nell'intonaco sotto forma di carbonato, e ci possono essere delle variazioni sull'intensità del picco degli X del calcio per via di disomogeneità e fenomeni di assorbimento da parte dei pigmenti. Quindi in un'analisi puntuale l'aumento dei conteggi degli X del calcio, che è dovuto all'ulteriore contributo di un pigmento quale il nero d'ossa o il bianco di San Giovanni, non sarebbe stato probabilmente considerato come significativo. Invece la distribuzione mostrata nella mappa del calcio in figura 3.1 segue esattamente la forma del disegno, correlando senza alcun dubbio questo elemento al pigmento delle maniglie.

Nell'area di misura si distinguono chiaramente anche due piccoli ritocchi a base di bianco di titanio. In questo caso è facilmente comprensibile l'importanza di un approccio a scansione rispetto ad uno puntuale, per due diversi motivi: difficilmente,

senza sapere dell'esistenza dei punti ritoccati e quindi "cercarli" nell'analisi puntuale, si sarebbero messi in evidenza; e, allo stesso tempo, se accidentalmente l'analisi puntuale fosse stata fatta proprio su uno di quei punti, la conclusione che la lumeggiatura bianca fosse un ritocco avrebbe potuto essere estesa erroneamente a tutta la campitura.

3.1.2 Criticità del puntamento

Un altro dei vantaggi della scansione sta nel superamento delle difficoltà legate ad un puntamento preciso, una delle fasi particolarmente critiche nell'analisi XRF "classica". Se si pensa ad esempio a un oggetto di piccole dimensioni, o un dettaglio di un'opera, il puntamento è molto complesso poiché è difficile allineare il fascio nel punto esatto di interesse (tra l'altro, in certi casi, lo *spot* del laser può essere più grande del dettaglio che si sta cercando). Con un sistema a scansione, invece, analizzando un'area relativamente vasta rispetto alle dimensioni dei dettagli, è possibile caratterizzarne la composizione del materiale senza necessità di puntarli con precisione.

Si riporta l'esempio dell'analisi di una perlina romana frammentata: le dimensioni minime del campione (circa 1 mm di diametro) lo rendono particolarmente difficile da centrare con un'analisi puntuale, mentre i frammenti risultano immediatamente individuabili nella mappa elementare. In particolare, in questo caso i frammenti di perlina risultano essere caratterizzati dalla presenza del rame, come visibile in figura 3.2.

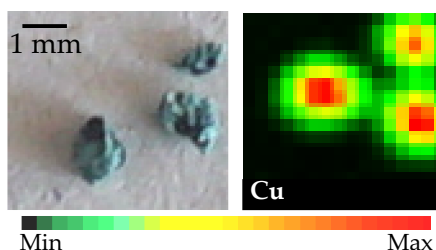


Fig. 3.2 Frammenti di perlina romana, la foto a sinistra non è stata scattata nella configurazione di scansione, ma è riportata solo per dare un'idea delle dimensioni degli oggetti. Anodo in Cr, tensione 20 kV, corrente 100 μ A, passo 250 μ m, velocità 250 μ m/s, dimensioni 3 x 3 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi di X del Cu) nelle mappe elementari.

Una volta effettuata la scansione dell'area, che in ogni caso già di per sé fornisce le informazioni essenziali sulla composizione, via *software* è poi possibile, se lo si ritiene necessario, collocare con precisione la testa di misura esattamente nel punto in cui i conteggi degli X del materiale (in questo caso rame) sono maggiori, per effettuare un'analisi puntuale approfondita con la statistica desiderata (vedi fig. 3.3).

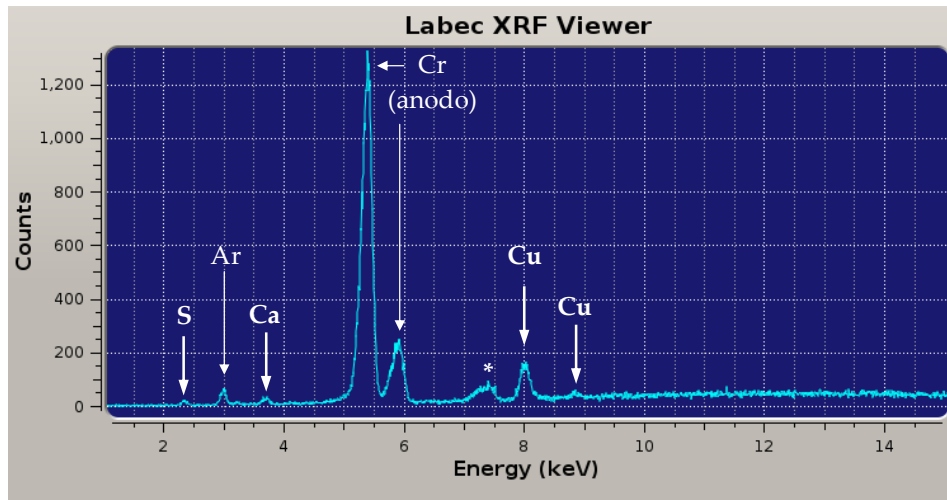


Fig. 3.3 Spettro relativo alla mappa in fig. 3.2.

*Lo spettro puntuale è stato selezionato nella zona di maggiore intensità della mappa stessa. Anodo in Cr, tensione 20 kV, corrente 100 μ A, tempo di acquisizione 120 s, il picco dell'Ar è dovuto all'aria (per questa misura non è stato flussato elio). Il picco indicato con * è dovuto a diffrazione.*

Il puntamento resta comunque un aspetto critico per quanto riguarda la distanza tra la testa di lettura e il punto di misura: non solo è necessario collocare la testa di misura alla corretta distanza, perché il punto di incidenza del fascio primario resti entro l'angolo di vista del rivelatore, ma il movimento della testa deve anche avvenire su un piano parallelo all'area di misura, per mantenere costanti le distanze tubo-*target*-rivelatore durante la movimentazione. Questo talvolta non risulta possibile con l'attuale sistema, a causa del fatto che gli oggetti da analizzare non sono piani: in questi casi si sceglie quindi di scansionare porzioni più piccole dell'area di misura in modo che sia "a fuoco" in tutte le sue parti.

3.1.3 Risoluzione spaziale e sensibilità agli elementi leggeri

Spesso i dettagli nelle opere d'arte sono di dimensioni assai minute, anche sotto il millimetro¹, e talvolta è necessario avere la possibilità di distinguerli per un'analisi completa dell'opera. Per ottenere delle mappe ad "alta" risoluzione, pur mantenendo lo stesso collimatore e quindi lo stesso *spot* di misura sul *target*, in alcuni dei casi studiati sono state fatte delle misure a passo piccolo (250 μm) in cui si possono apprezzare dettagli della figura che altrimenti non si sarebbero potuti distinguere (si confrontino anche i test di valutazione della risoluzione, effettuati su provini e riportati nel Cap. 2.5.2).

Si riporta un esempio relativo all'analisi di due tessere di mosaico romane, in cui misure sullo stesso campione sono state ripetute a passi di scansione diversi. La prima, a più bassa risoluzione, è realizzata con un passo di 1 mm (confrontabile con le dimensioni dello *spot* sul *target*) ottenendo la mappa riportata a sinistra in figura 3.4. Per ottenere una maggiore risoluzione si è utilizzato poi un passo di 250 μm , coi risultati mostrati nella mappa a destra. La differenza in questi due casi è evidente: la scansione a passo piccolo permette una molto migliore risoluzione dei dettagli.

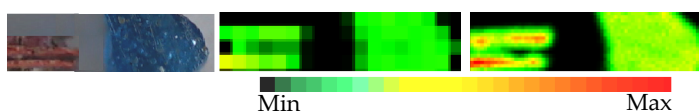


Fig. 3.4 Area di scansione su tessere di mosaico romano.

Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μA , passo 1 mm (destra) e 250 μm (sinistra), velocità 1 mm/s (destra) e 250 $\mu\text{m/s}$ (sinistra), dimensioni 18 x 4 mm², flusso di elio 1 litro/s.

La barra di colore indica l'intensità di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

In questo esempio, si può notare anche quanto sia importante l'uso dell'elio (vedi Cap. 1.3 e 2.2) per la rivelazione degli elementi più leggeri caratterizzanti questi tipi di manufatti. Le tessere musive di materiale vetroso richiedono infatti una buona efficienza di rivelazione degli X del silicio per essere individuate. Nelle mappe mostrate in figura 3.5 si può notare che flussando elio in effetti gli X del silicio sono

¹ A tal proposito ricordiamo che le dimensioni del nostro collimatore sono 0,8 mm.

stati ben rivelati, così come quelli di altri elementi dalle energie caratteristiche inferiori ai 3 keV (alluminio, magnesio e cloro), permettendo la caratterizzazione della composizione dei vetri². Nel capitolo 4 verrà discusso in dettaglio proprio un caso di studio (il mosaico de *La Battaglia di Issa*) in cui è stato possibile discriminare le tessere silicatiche da quelle calcaree grazie all'uso del flusso di elio.

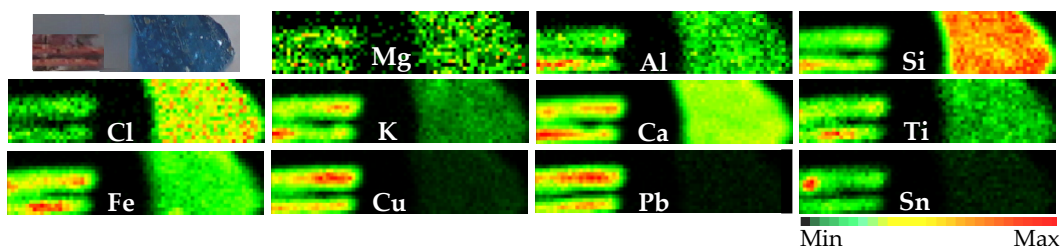


Fig. 3.5 Area di scansione su tessere di mosaico romano.

Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A, passo 250 μ m, velocità 250 μ m/s, dimensioni 18 x 5 mm², flusso di elio 1 litro/s.

La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

Come altro esempio di misure effettuate ad "alta" risoluzione riportiamo poi un particolare di un piccolo dipinto murale staccato proveniente da Pompei, in cui si distinguono tutti i dettagli del volto. Dalla mappa del ferro, che si può associare all'uso di una terra, si distinguono bene i tratti degli occhi, delle labbra e dei capelli, così come l'ombra del collo. Dalle mappe del mercurio e dello zolfo si deduce che il fondo è dipinto con cinabro, ovvero solfuro di mercurio.

Un esempio discusso in maggior dettaglio, in cui è risultata di particolare utilità una buona risoluzione spaziale, è riportato nel capitolo successivo (analisi effettuate sul dipinto *Maternità* di Gaetano Previati).

² Dall'analisi composizionale realizzata attraverso le mappe elementali si possono trarre informazioni riguardo alla fase produttiva di questi vetri. La loro composizione infatti è quella tipica dei vetri romani [WE09, RI09], ovvero soda-calce con l'aggiunta di magnesio e potassio come fondenti (ad esempio cenere). Il colore del vetro può essere dato dall'aggiunta di altri materiali, quali il ferro o il bronzo. Il piombo invece è generalmente usato in qualità di opacizzante.

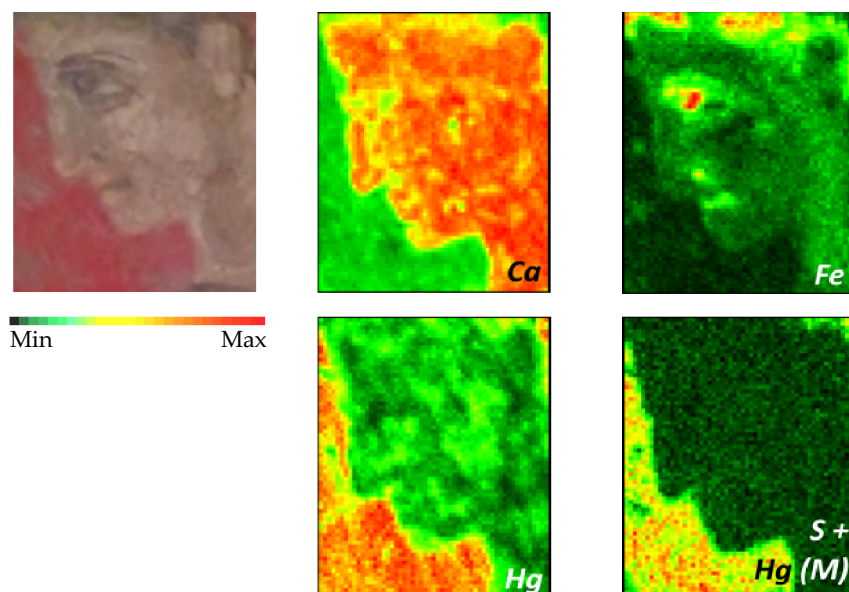


Fig. 3.6 Area di scansione su un dettaglio di un dipinto murale romano.
Anodo in Cr, tensione 30 kV, corrente 100 μ A, passo 250 μ m, velocità 250 μ m/s, dimensioni 36 x 29 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

3.1.4 Sovrapposizione di righe degli elementi presenti fra loro e con le righe caratteristiche all'anodo

Una delle difficoltà principali nell'analisi di uno spettro X consiste nella più o meno completa sovrapposizione tra picchi di energia molto simile ma dovuti all'emissione di elementi diversi. Un esempio di questo problema è la sovrapposizione fra le linee $K\alpha$ dello zolfo (2,31 KeV) e le linee $M\alpha$ del piombo (2,35 KeV), che rende difficile la rivelazione dello zolfo in presenza di piombo³ in quanto nello spettro le due righe si confondono in unico picco relativo ad entrambi gli elementi.

Con la tecnica a scansione, tuttavia, in alcuni casi è possibile distinguere i due diversi contributi. Infatti si può decidere, col programma di elaborazione, di visualizzare due mappe relative a porzioni diverse del picco, ovvero quelle principalmente interessate, rispettivamente, dal contributo dell'uno e dell'altro dei

³ La presenza del piombo è comunque riscontrabile dalla rivelazione delle sue più intense righe L, a circa 10,5 e 12,6 keV; per lo zolfo invece non ci sono altre emissioni X rivelabili.

due elementi. Nel caso in cui le due mappe, quindi le due distribuzioni, si differenzino, si ha la certezza che effettivamente siano presenti entrambi gli elementi e anche come questi siano distribuiti.

Un esempio assai interessante si è riscontrato nel caso del dipinto *Misure e Curve* dell'artista contemporanea Bice Lazzari, circa monocromo bianco. In particolare gli elementi da distinguere, e le cui righe si sovrapponevano parzialmente nello spettro, erano il bario ($L\alpha$ 4,45 KeV) ed il titanio ($K\alpha$ 4,51 KeV). Come si può vedere dall'immagine in fluorescenza indotta da radiazione ultravioletta (fig. 3.7), nel dipinto sono presenti dei ritocchi bianchi indistinguibili a occhio nudo, di colore più scuro nell'immagine UV. Una differente distribuzione di Ba e Ti nell'area indagata, come si vede sempre dalla figura 3.7, ha permesso la distinzione del contributo delle righe del primo (4,45 keV) da quelle del secondo (4,51 keV), grazie alla possibilità di selezionare regioni diverse di uno stesso picco (fig. 3.8). Con le classiche analisi puntuali ciò non sarebbe stato possibile, poiché nell'area di ritocco si rivelano comunque anche i segnali del bario. Con le immagini XRF non solo si può quindi dimostrare la presenza di ritocchi e individuarne la collocazione, ma anche, contestualmente, avere informazioni sull'associazione dei vari elementi che compongono i pigmenti, corrispondenti sia all'originale che al ritocco, e quindi fare ipotesi ragionevoli sulla natura degli stessi. In questo caso, ad esempio, dalle altre mappe ricavate (anch'esse riportate in fig. 3.7) si può ipotizzare che lo strato pittorico sia composto da litopone - pigmento inorganico composto da solfato di bario e solfuro di zinco - eventualmente in mescolanza con bianco di zinco. Per quanto riguarda la ridipintura, invece, la "somiglianza" della mappa del calcio con quella del titanio è probabilmente dovuta solamente a un minore assorbimento delle righe di Ca provenienti dalla preparazione del dipinto in questa zona rispetto a quella con il pigmento originale a base di bario.

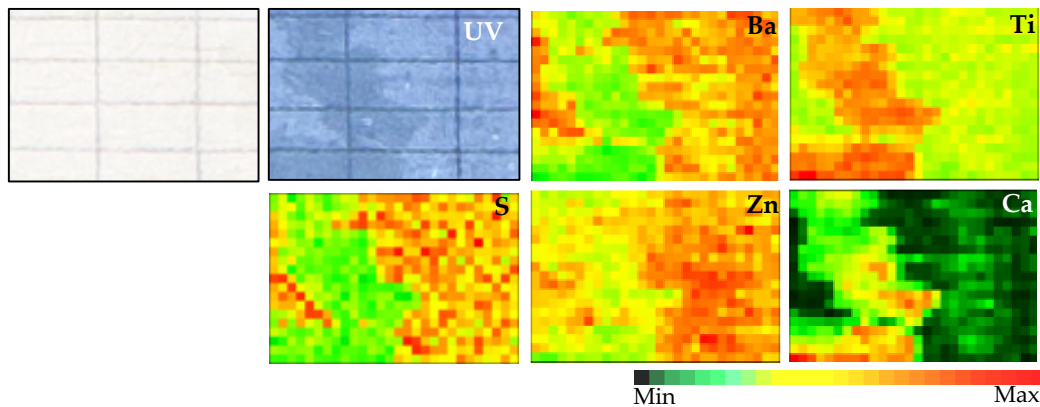


Fig. 3.7 Area di scansione su un dettaglio di Misure e Curvature di Bice Lazzari. Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s, dimensioni 30 x 34 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

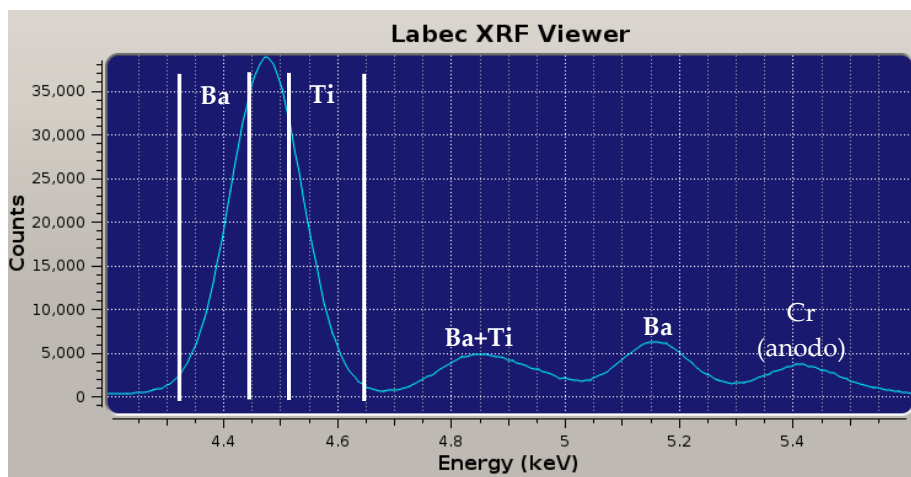


Fig. 3.8 Spettro riguardante l'area di scansione su un dettaglio di Misure e Curvature di Bice Lazzari (fig. 3.7). Le selezioni indicano le porzioni del picco utilizzate per ottenere le mappe del bario e del titanio. Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A.

Un approccio simile si può usare per trattare la sovrapposizione della riga K β del cromo (5,95 KeV) dovuta allo *scattering* della radiazione primaria sul campione, con la K α del manganese (5,90 KeV) presente nel campione⁴.

⁴ A causa dello *scattering* Rayleigh, come già descritto nel capitolo 1, in ogni spettro si rivelano i raggi X del cromo dell'anodo, rendendo pertanto impossibile la rivelazione degli X del manganese (quando presente non in grandi quantità).

Con un'analisi XRF a scansione, invece, nel caso in cui questo elemento non sia distribuito omogeneamente nell'area di misura, è possibile mettere in evidenza la distribuzione degli X del manganese. Lo *scattering* Rayleigh è, infatti, in prima approssimazione costante all'interno dell'area di misura (se si assume che lo Z medio del materiale vari moderatamente nell'area di scansione). Quando (e dove) il manganese è presente nel campione, il numero dei conteggi nel picco a 5,9 keV aumenta e pertanto è possibile vedere una differente distribuzione nella mappa del picco a 5,9 keV rispetto a una distribuzione più uniforme che si avrebbe se fosse dovuta soltanto al Rayleigh del cromo. A titolo di esempio, riportiamo il caso di un'analisi che abbiamo effettuato sul dipinto *Cristo in gloria e Santi* di Annibale Carracci, in cui nell'area di analisi di un pannello rosso, la differente distribuzione delle righe $K\alpha$ e $K\beta$ di *scattering* del cromo (fig. 3.9) potrebbe far ipotizzare la presenza di manganese, ad esempio dovuto ad una terra d'ombra nella parte inferiore a sinistra.

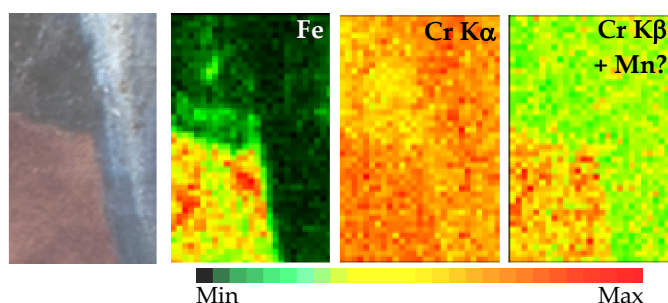


Fig. 3.9 Area di scansione su un dettaglio di *Cristo in gloria e Santi* di Annibale Carracci. Anodo in Cr, tensione 30 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s, dimensioni 30 x 45 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

3.2 Aspetti di merito: valutazioni per la diagnostica

3.2.1 Analisi dei pigmenti

L'impiego di una modalità a scansione è di grande utilità anche per lo studio dei pigmenti utilizzati da un artista, uno degli scopi principali della XRF, perché con l'analisi di un'area si possono studiare allo stesso tempo più campiture giungendo così ad un'analisi della tavolozza pittorica più completa. Una campitura pittorica, infatti, può non essere omogenea - anzi spesso non lo è - complicando pertanto la lettura dei dati relativi a una piccola area del campione, che può come più volte detto non essere rappresentativa dell'insieme. Effettuando una scansione su un'area più vasta è possibile, oltre ad analizzare campiture diverse in un'unica misura, cogliere anomalie e disomogeneità e quindi interpretare più correttamente i dati. Inoltre la facilità di lettura di una mappa, rispetto a uno spettro, consente di associare immediatamente il colore di una campitura alla distribuzione di un elemento.

Si riporta ad esempio il caso de *La Muta* di Raffaello, in cui si riescono a distinguere sette pigmenti diversi in una sola area di misura (fig. 3.10) riguardante il dettaglio della collana e dove è visibile anche una porzione del corpetto e dell'incarnato.

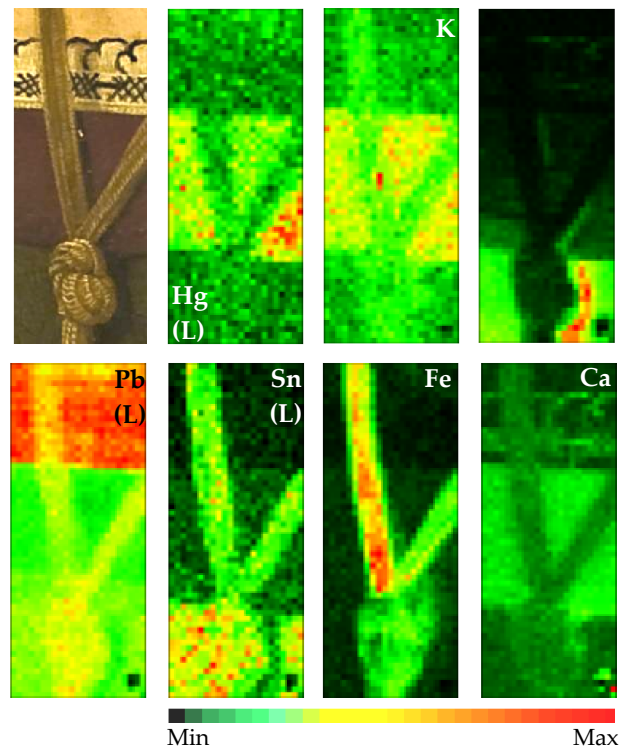


Fig. 3.10 Area di scansione su *La Muta di Raffaello*, dettaglio del nodo della collana. Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s, dimensioni 25 x 60 mm². La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

L'area rosso scuro, ad esempio, è realizzata con un pigmento contenente mercurio, quindi cinabro, e potassio, per il quale si ipotizza una mescolanza con una lacca⁵. Il pigmento verde scuro del corpetto è realizzato invece con un verde a base di rame in mescolanza con modeste quantità di un giallo di piombo e stagno, come si può vedere dalle mappe dei rispettivi elementi. La collana di colore giallo dorato è composta da una mescolanza tra una terra, desumibile dalla mappa del ferro, e di nuovo da giallo di piombo e stagno, come mostrato nelle stesse mappe, mentre nelle zone dell'incarnato è presente principalmente biacca (anch'essa evidenziata dalla mappa del piombo). Il riconoscimento del pigmento nero è di particolare interesse,

⁵ La lacca, in quanto colorante organico (pertanto non rivelabile con la XRF), necessita di una sostanza inerte che faccia da supporto. Generalmente questa sostanza è l'allume di rocca ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), distinguibile in XRF principalmente dagli X del potassio. L'intensità dei picchi degli X di alluminio e zolfo è generalmente troppo bassa in questi casi per poterli evidenziare nello spettro nei tempi di una scansione tipica.

poichè sarebbe stato molto difficile con la configurazione “classica”, ovvero puntuale, dello strumento. Generalmente, infatti, le analisi XRF riescono, seppur con difficoltà, a distinguere il nero d’ossa per la presenza di calcio e fosforo. Tuttavia l’analisi di questi pigmenti si complica molto, risultando quasi impossibile con la XRF tradizionale, in presenza di materiali contenenti gli stessi elementi; per esempio, come nel caso de *La Muta*, una preparazione a gesso (contenente quindi anche calcio). Il sistema a scansione, invece, ha permesso l’identificazione di questo pigmento senza ambiguità: la distribuzione visibile dalla mappa del calcio, che ricalca esattamente il disegno del ricamo del corpetto, indica l’utilizzo di nero d’ossa. Il calcio presente nella preparazione, infatti, viene assorbito in modo omogeneo dallo strato dell’incarnato (e forse anche imprimitura) a base di biacca, e non c’è motivo, pertanto, di ritrovare nella mappa del calcio il disegno del ricamo, se non per l’effettiva presenza di un pigmento contenente calcio, applicato sulla superficie. Probabilmente questo pigmento nero è stato mescolato con uno contenente rame, come si può vedere dalla mappa di quest’ultimo. Questa ipotesi risulta confermata dalle analisi del fondo scuro del dipinto, qui non riportate, che mostrano la stessa associazione di calcio e rame.

3.2.2 Identificazione dei pentimenti

La modalità a scansione ha permesso anche lo studio dei pentimenti dell’artista, tipo di studio che con la tecnica XRF “classica” è assai arduo e complesso. Solo in casi molto particolari infatti è possibile sospettare, ma senza poterne avere la certezza, che nel punto di misura sia presente un pigmento “anomalo” che possa essere ricondotto ad un pentimento (che in ogni caso potrebbe essere difficilmente discriminabile da un ritocco). La possibilità di avere delle analisi elementali ad immagine permette, invece, di riconoscere delle strutture associabili anche a pentimenti.

Oltre al caso descritto nel par. 3.1.1 relativo al *San'Agostino nello Studio* di Botticelli, esempi di identificazione di un pentimento si possono vedere in fig. 3.11 dalle mappe relative ad altre due aree analizzate de *La Muta* di Raffaello. In questa figura si confrontano le mappe XRF con la riflettografia infrarossa (realizzata dall'Istituto Nazionale di Ottica del CNR) e con un'immagine radiografica. Come è ben noto, la riflettografia è una tecnica ad immagine che permette di visualizzare gli strati sottostanti a quello pittorico, dando perciò la possibilità di evidenziare, ad esempio, il disegno preparatorio e/o eventuali pentimenti. I pentimenti dei fiocchi de *La Muta* (fig. 3.11) restano però difficilmente visibili in riflettografia al di sotto della campitura nera del fondo, e sono difficilmente visibili anche in radiografia. In questo caso con le analisi XRF a scansione, invece, si riesce non solo a distinguere la forma dell'intero pentimento, ma anche a discriminarne la natura del pigmento. Naturalmente, l'identificazione di pentimenti è possibile solo quando sono stati dipinti: con una mappa XRF non si può riuscire a riconoscere una forma sottostante che sia stata solamente disegnata.

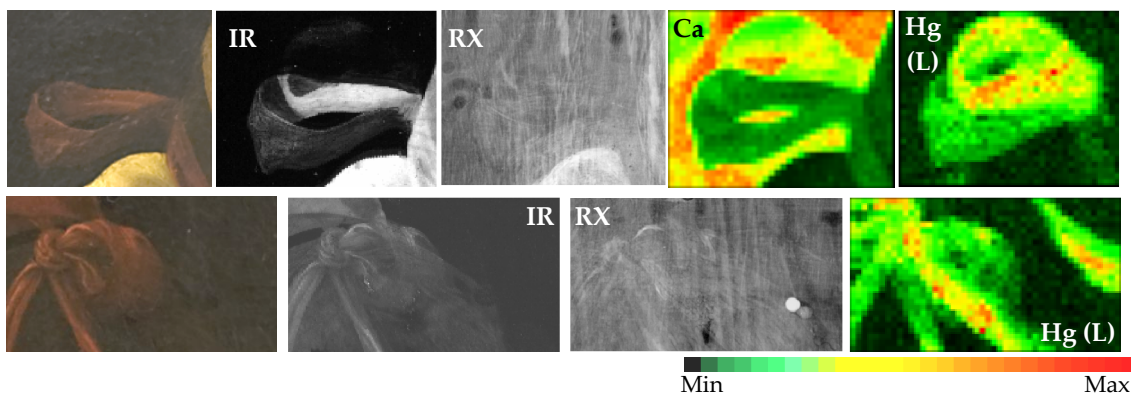


Fig. 3.11 Aree di scansione su *La Muta* di Raffaello.
Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s,
dimensioni 40 x 33 mm² (sopra) e 48 x 30 mm² (sotto). Bande IR a 950 nm.
La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

3.2.3 Individuazione e caratterizzazione degli interventi di restauro precedenti

Nell'analisi di un dipinto, o di qualunque opera d'arte, è fondamentale, oltre alla comprensione della composizione originale dell'opera, l'individuazione dei restauri che essa ha subito, non soltanto per una conoscenza più completa ma anche per poter pianificare con maggior cognizione di causa un eventuale nuovo trattamento conservativo.

Si riportano qui dei casi in cui le analisi XRF a scansione sono state di particolare utilità per questo scopo. Un primo esempio (fig. 3.12) riguarda di nuovo un dettaglio dell'affresco *Sant'Agostino nello Studio* di Botticelli (la fibbia di un libro). Dalle mappe si possono naturalmente individuare i pigmenti utilizzati, ovvero terre come si può dedurre dalle mappe del ferro e del potassio (quest'ultimo contenuto nelle terre verdi). Nell'area verde della fibbia si può vedere però una porzione composta da rame e piombo, associabile ad un piccolo ritocco pittorico con un verde a base di rame e una biacca. Dalla mappa del piombo si nota inoltre che le lumeggiature sono state fatte con una pennellata di biacca. È vero che questo stesso tipo di informazioni si sarebbe potuto ottenere anche tramite analisi puntuali mirate, ma alcune caratteristiche, come quelle delle lumeggiature, si sarebbero perse. Inoltre non è sempre detto che a occhio nudo la zona restaurata sia chiaramente visibile (ad esempio in questo caso non era riconoscibile), e che quindi si possa volutamente decidere di analizzarla con analisi puntuali. Analizzando l'intera area, invece, possono essere colte delle caratteristiche anche dettagliate come quelle sopra descritte.

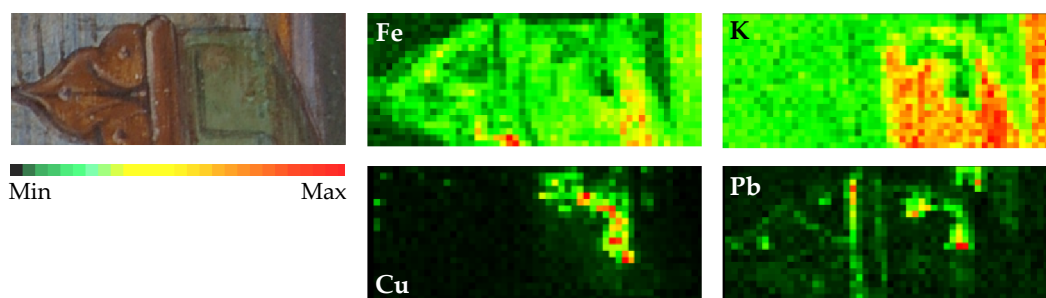


Fig. 3.12 Area di scansione su Sant'Agostino nello studio di Botticelli.
Anodo in Cr, tensione 20 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s, dimensioni 50 x 20 mm².
La barra di colore indica l'intensità di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

Un ultimo esempio relativo a un caso in cui sono stati messi in evidenza dei piccoli restauri (fig. 3.13) riguarda ancora *La Muta* di Raffaello. L'opera infatti era interessata nel supporto ligneo da un importante attacco da insetti xilofagi, i cui fori di sfarfallamento sono stati stuccati anche sulla superficie pittorica. Nell'area mostrata in figura, dalla mappa del calcio e del rame si possono ben distinguere due di queste piccole stuccature, praticamente invisibili nell'immagine ottica [CI15].

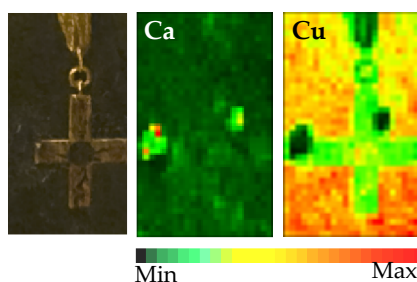


Fig. 3.13 Area di scansione su *La Muta* di Raffaello.
Anodo in Cr, tensione 35 kV, corrente 100 μ A, passo 1 mm, velocità 1 mm/s, dimensioni 26 x 40 mm².
La barra di colore indica l'intensità relativa di segnale (conteggi X) nelle mappe elementali.

Capitolo 4

Tre applicazioni della tecnica XRF a scansione

Nell'ultima parte del triennio di dottorato lo studio ha riguardato le applicazioni del nuovo spettrometro realizzato presso il nostro laboratorio. Nel capitolo precedente sono state illustrate le potenzialità di questo tipo di strumentazione, che la rendono particolarmente versatile e utile nel campo della diagnostica per i Beni Culturali, utilizzando come esempi chiave alcuni aspetti specifici dei risultati ottenuti sulle numerose opere analizzate in questo periodo. In questo capitolo, invece, saranno discussi più estesamente casi di studio molto diversi tra loro, ponendo particolare attenzione ai problemi di diagnostica e conservazione sollevati dai restauratori o dagli storici dell'arte e descrivendo il contributo della XRF a scansione per la loro soluzione. In particolare sono discussi i risultati relativi a tre opere di tipologie e periodi diversi, ovvero: un mosaico pompeiano, una tavola dipinta medioevale e un dipinto su tela moderno.

4.1 Un mosaico pompeiano: *La battaglia di Issa*

4.1.1 Inquadramento storico-artistico

Il famoso mosaico di Alessandro Magno, noto anche come *il Gran Mosaico* (quasi 6 m per circa 3 m) (fig 4.1) fu rinvenuto il 24 ottobre 1831 nella pavimentazione della Casa del Fauno, una delle più lussuose della città di Pompei. Data la minuta dimensione delle tessere (pochi mm di lato) e anche la loro sottigliezza, si pensa che questo non sia mai stato calpestato e che quindi non occupasse l'intera superficie della stanza.



Fig. 4.1 Il mosaico La battaglia di Issa del Museo Archeologico di Napoli.

La “*storia conservativa*” di questo mosaico è accuratamente descritta in un articolo di Luigia Melillo, attuale direttrice del Museo Archeologico di Napoli, dal quale sono tratte le informazioni di seguito riportate [ME12].

Vista l’eccezionalità del ritrovamento, subito la Corte borbonica, gli Accademici, gli archeologi, gli architetti e i mosaicisti dell’epoca si domandarono quale fosse la miglior collocazione del mosaico perchè questo potesse essere mantenuto nel miglior stato di conservazione possibile. Dopo ben dodici anni di dibattito, si optò per lo

stacco del mosaico ed il suo trasferimento a Napoli, sebbene l'impresa fosse estremamente complessa anche per via dello stato conservativo in cui esso versava, oltre che per le sue estese dimensioni: dal momento del ritrovamento infatti, si erano formati estesi rigonfiamenti con distacco di tessere.

Proprio a causa del protrarsi delle discussioni riguardo a un eventuale spostamento, già prima del trasporto il mosaico fu sottoposto a vari interventi conservativi, alcuni dei quali documentati o anche commentati da altri restauratori in varie relazioni dell'epoca. Di interesse risultano gli interventi del mosaicista napoletano Piedimonte, descritti nel verbale di tale Bianchi (un restauratore) a seguito di un'ispezione nel 1843. In particolare Piedimonte eseguiva una pulitura meccanica periodica, riempiendo le lacune via via formatesi con una pasta a base di gesso ed altri additivi, e terminando l'operazione con una stesura, sulla superficie del mosaico, di cera diluita in acquaragia. Quest'operazione, come documentato, portò alla perdita di adesione di molte tessere e alla formazione di una patina porosa sulla superficie dell'opera. Le lacune formatesi, anche in seguito, vennero colmate con calce bianca o con stucchi, o addirittura gesso da presa, che causò ulteriori danni.

4.1.2 Campagna diagnostica

Le analisi XRF a scansione sono rientrate tra le *Pilot Call* del progetto IperionCH.it [IPCH], di cui fa parte il LABEC nell'ambito della rete INFN-CHNet [CHNT]. Le analisi XRF si sono inserite all'interno di una campagna diagnostica con più tecniche di analisi, dalla fluorescenza UV al rilievo 3D; in questo paragrafo verranno descritti solamente i risultati riguardanti le misure realizzate con la nostra strumentazione.

Le misure XRF a scansione sono state svolte sfruttando il giorno di chiusura del Museo, sia per non interferire con le visite che per motivi di radioprotezione. Per poter effettuare le misure è stata necessaria la costruzione di una apposita struttura (visibile in figura 4.2) che permettesse di collocare lo strumento nell'area di interesse all'altezza di circa 3 m.



Fig. 4.2 Fotografie che mostrano il nostro strumento montato sulla struttura realizzata ad hoc per questa campagna.

Con lo scopo di caratterizzare le tessere musive sono state analizzate in totale 9 aree (riportate in figura 4.3), che hanno riguardato in particolare la figura di Alessandro Magno. Nel seguito si riportano in dettaglio i risultati delle misure effettuate sulle aree che hanno fornito le informazioni più significative, seguiti da un riassunto di quanto si è potuto dedurre dal complesso delle misure.

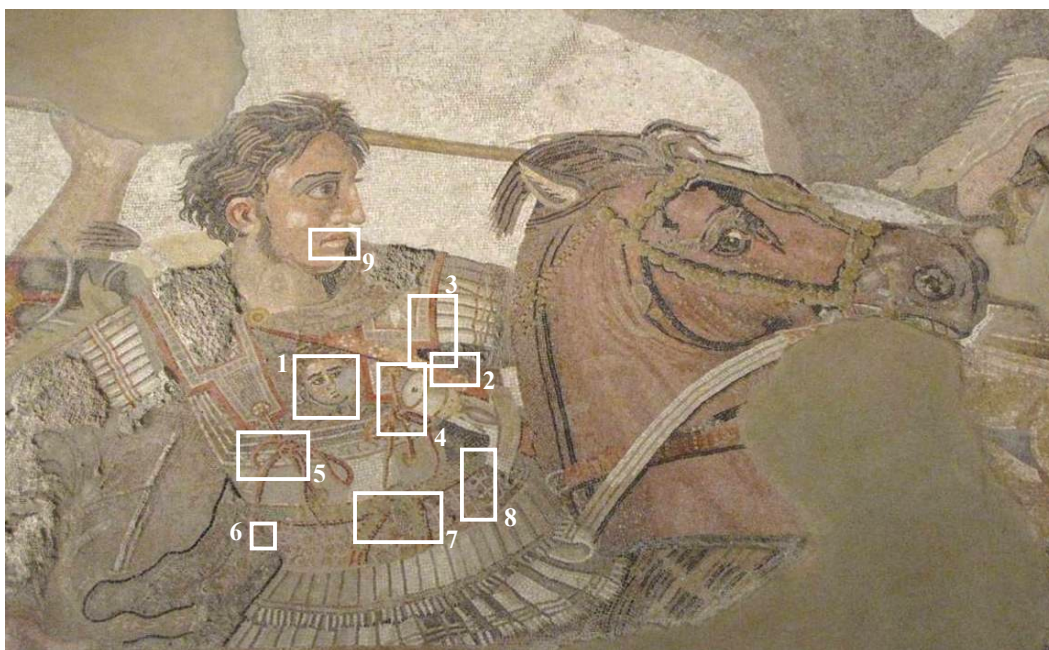


Fig. 4.3 Dettaglio del mosaico La battaglia di Issa del Museo Archeologico di Napoli, nei riquadri bianchi sono indicate le aree di analisi XRF.

Data la natura dell'opera, ovvero un mosaico con presumibile utilizzo di tessere sia lapidee che vetrose, si è ritenuto necessario l'utilizzo del flusso di elio per la rivelazione degli elementi di Z basso. I materiali vetrosi, infatti, sono caratterizzati dalla presenza di silicio, i cui raggi X caratteristici di 1.74 keV sono fortemente assorbiti nel percorso in aria dal campione al rivelatore.

Le aree di misura sono state analizzate nelle condizioni operative riportate in tabella:

<i>Condizioni di misura</i>			
Anodo:	Cr	Collimatore:	0.8 mm
Tensione:	30 kV	Corrente anodica:	100 μ A
Passo:	1 mm	Velocità:	0,5 mm/s
Flusso di elio:	1 lt/s circa		

4.1.3 La composizione delle tessere musive analizzata tramite la XRF a scansione

La XRF a scansione ha permesso di caratterizzare la composizione delle tessere nella maggior parte dei casi, in maniera semplice e veloce.

Un esempio particolarmente dimostrativo di ciò è la discriminazione immediata delle tessere calcaree da quelle a base di silicio (quindi vetrose o lapideo-silicatiche). Praticamente tutte le aree analizzate mostrano infatti una netta complementarità delle mappe di calcio e silicio, come evidente dalla figura 4.4. Nel caso delle tessere caratterizzate dal silicio, dalla sola mappa di questo elemento non si può dedurre se si tratti di vetri o pietre silicatiche; tuttavia alcune osservazioni fanno propendere per la prima ipotesi. Infatti in alcune aree, quali la 7 e la 8 (vedi oltre), gli abbondanti conteggi degli X del silicio sono associati ad altrettanto abbondanti conteggi degli X di piombo e rame, elementi che non possono essere presenti in tali quantità in tessere di natura lapidea.

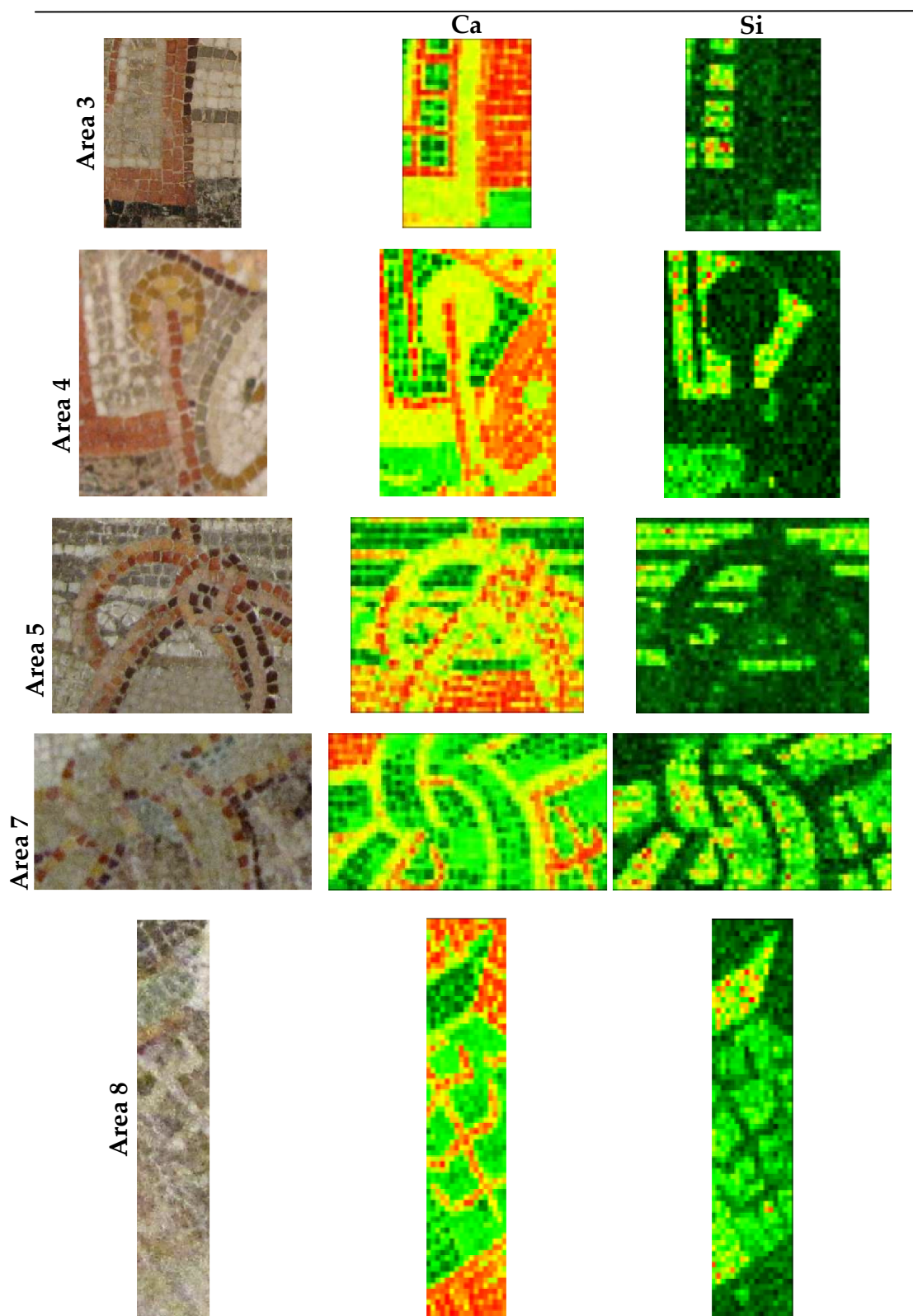


Fig. 4.4 Confronti tra le mappe del calcio e del silicio in cinque delle aree analizzate.

Descriviamo adesso quanto altro dedotto dall'analisi in dettaglio di tre delle aree scansionate, quelle che hanno fornito informazioni più significative. L'immagine ottica e le mappe di distribuzione dei principali elementi rivelati¹ in ciascuna delle tre aree sono riportate nelle figure 4.5, 4.6, 4.7.

Area 1 – Volto della Medusa

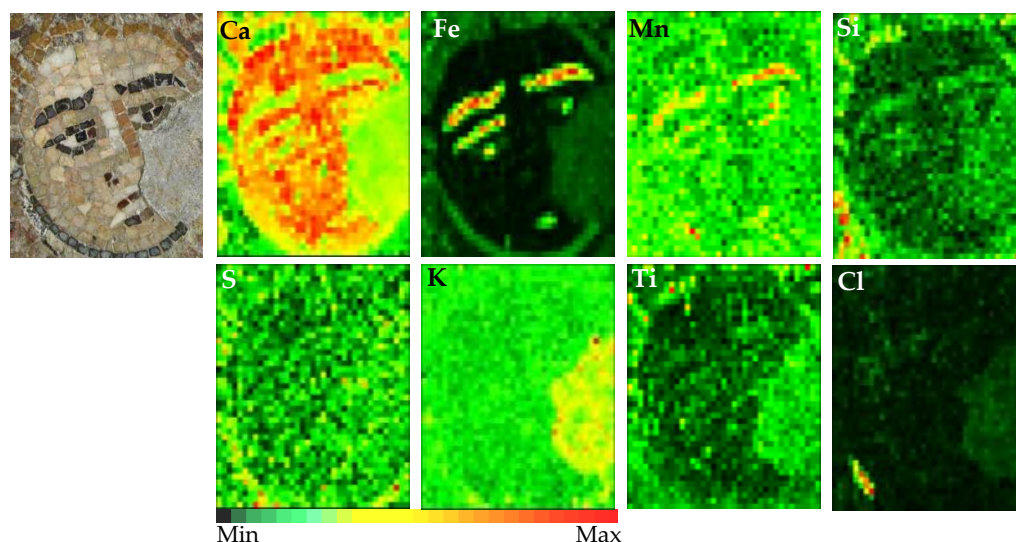


Fig. 4.5 Area 1, dettaglio della parte alta dell'armatura di Alessandro Magno, volto della Medusa; dimensioni 40 x 50 mm².

Oltre all'aver riscontrato che le pietre utilizzate per il volto della Medusa sono per la maggior parte calcaree, è interessante notare che le tessere scure utilizzate per realizzare i dettagli del volto (come gli occhi, la bocca ed il profilo del viso), pur appearing simili tra loro come colorazione, sono realizzate con due pietre diverse. Questo è visibile nella mappa del ferro, dove le sopracciglia e parte degli occhi (riconoscibili anche nella mappa del silicio e del manganese²) presentano una distribuzione correlata a questi dettagli. Invece, nel profilo del viso e nella bocca,

¹ Per completezza e confronto si mostrano nuovamente anche le mappe di calcio e silicio già riportate in figura 4.4.

² La mappa del manganese potrebbe risentire della interferenza con le linee K β del cromo dell'anodo (a tal proposito si veda quanto discusso nel paragrafo 3.1.4). Tuttavia, assumendo ragionevolmente che lo *scattering* Rayleigh delle K β del cromo fornisca un contributo omogeneo nella mappa, l'addensamento in zone precise sembra effettivamente indicativo della presenza di manganese in quelle zone.

l'intensità degli X del ferro risulta decisamente più debole e sono più evidenti quelli del calcio. Anche i capelli della Medusa, di colore arancio/bruno, sono realizzati con una pietra calcarea contenente piccole quantità di ferro e di titanio³.

La mappa dello zolfo evidenzia probabilmente una ristretta zona di degrado sul profilo inferiore del volto, mentre il cloro si concentra in una piccola lacuna in basso a sinistra. Sulla parte destra dell'area indagata è presente anche una lacuna più estesa riempita con un materiale contenente potassio, poco ferro, titanio e cloro.

Area 3 – Manica dell'armatura di Alessandro Magno

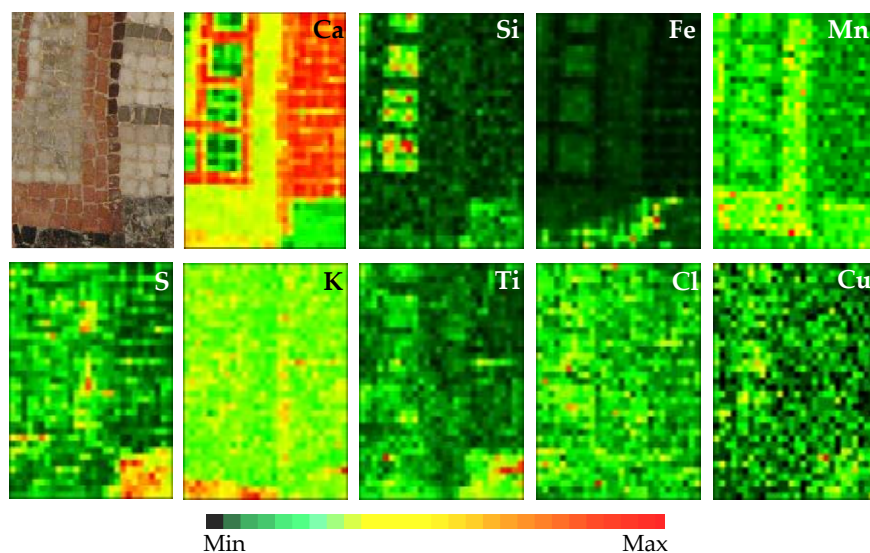


Fig. 4.6 Area 3, dettaglio della manica nella parte alta dell'armatura di Alessandro Magno; dimensioni 30 x 40 mm².

Dall'analisi di quest'area si conferma in maniera evidente l'utilizzo di pietre calcaree per le tessere di colore bianco. Contengono calcio anche quelle di colore rosso mattone, in cui sono presenti anche manganese e ferro. Le tessere di colore scuro risultano composte prevalentemente da calcio (con conteggi X paragonabili a quelli nelle tessere bianche) e potassio.

³ Si ricorda che con un anodo in cromo l'efficienza di eccitazione delle righe X del titanio è particolarmente elevata, per cui anche delle tracce riescono a dare delle distribuzioni elementali nelle mappe, cosa non possibile per altri elementi con questo anodo.

Dalla mappa del silicio si deduce che le tessere di colore grigiastro della decorazione dell'armatura (parte sinistra dell'area) sono realizzate con un vetro o con una pietra silicatica contenenti manganese, titanio, ferro e forse rame.

La distribuzione visibile nella mappa dello zolfo, e forse anche del cloro, è in parte associabile agli interstizi tra le tessere. Nelle aree costituite da tessere non calcaree, si può osservare che anche la distribuzione del calcio "disegna" gli interstizi stessi⁴.

In basso a destra è presente una zona di degrado, probabilmente lacunosa, caratterizzata dalla presenza di zolfo e in misura minore di silicio, titanio, manganese e rame.

I conteggi degli X del ferro sono molto più alti nella parte inferiore della mappa, soprattutto negli interstizi fra le tessere, il che potrebbe far avanzare l'ipotesi che negli interstizi tra le tessere vi siano dei residui di un pigmento (probabilmente un'ocra o un'ematite), steso in fase di restauro e poi caduto dalla superficie delle tessere.

Area 7 –Nodo del busto dell'armatura di Alessandro Magno

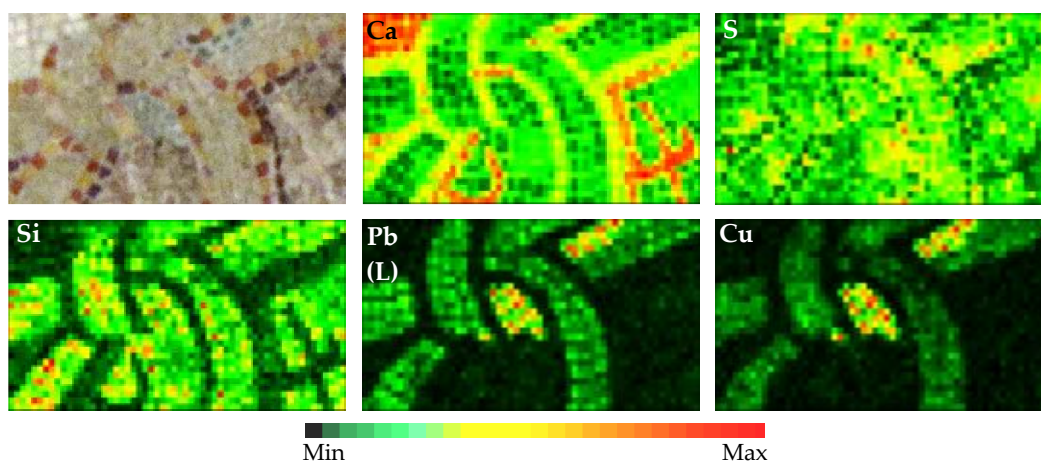


Fig. 4.7 Area 7, dettaglio della parte bassa dell'armatura di Alessandro Magno (nodo del busto); dimensioni 60 x 23 mm².

⁴ Nelle zone contenenti tessere calcaree, naturalmente, questo effetto non si può notare a causa della dimensione del fascio X primario, che fa sì che si rivelino X del calcio della tessera anche quando il fascio primario è centrato negli interstizi.

Anche in questo caso si riconoscono le tessere lapidee realizzate con pietre calcaree di colore bianco, rosso mattone e giallo, ben distinguibili nella mappa del calcio, e tessere vetrose o lapideo-silicatiche, come si può vedere dalla mappa (complementare) del silicio. Per queste ultime, quelle di colore verde e verde chiaro che compongono il nodo (che sono la gran parte) sono sicuramente a matrice vetrosa, in quanto caratterizzate, oltre che da silicio, da conteggi elevati degli X del piombo e del rame, elementi che mostrano fra di loro una correlazione molto forte su tutta l'area. Le altre tessere caratterizzate dalla presenza del silicio (nella parte destra e centrale in basso) potrebbero invece essere composte sia da un vetro che da una pietra silicatica.

Anche in questo caso si rivela la presenza di zolfo e calcio negli interstizi tra le tessere.

Riassunto del complesso dei risultati ottenuti

La tabella che segue riassume la composizione qualitativa delle tessere, dedotta dalla totalità delle analisi XRF effettuate (comprese quelle non discusse in dettaglio finora).

Colore	Materiale	Composizione		Aree
		Elementi principali	Altri elementi	
Bianco	Lapideo Pietra calcareea	Ca	- Zn Cl	aree 3, 7, 8 area 4 area 5
Grigio	Lapideo Pietra calcareea	Ca	-	area 3
	Lapideo Pietra silicatica /Vetro	Si	Ti, Cu, Pb, Fe Pb, Fe Cu, Ti, Fe K, Pb, Fe	area 5 area 7 aree 3, 4 area 8
Giallo/Arancio/Bruno	Lapideo Pietra calcareea	Ca	Ti, Fe Ti, Mn, Fe	area 1 area 4, 9
Rosa/Rosso	Lapideo Pietra calcareea	Ca	Mn, Fe Mn, Zn, Fe	area 3, 9 area 4
Verde	Vetro	Si, Pb, Cu	Zn, Fe Ti, Cl, Fe Ti, Cl, S, Fe	area 4, 8 area 6 area 7
Nero/Scuero	Lapideo Pietra calcareea	Ca, Fe	Si, Mn	area 1
		Ca	Fe K, Fe	area 1 area 3, 9

Oltre a quanto ricavato relativamente alla composizione delle tessere, dalle mappe si possono trarre anche conclusioni riguardo ad altri aspetti dell'opera, incluso il suo stato di conservazione.

Per quanto concerne quest'ultimo aspetto, con le analisi XRF a scansione si può più facilmente e con maggiore affidabilità rivelare la presenza di elementi caratteristici di alcuni fenomeni di degrado. In particolare la presenza dello zolfo può essere indice di fenomeni di solfatazione della malta di allettamento, che trasformano il carbonato di calcio in solfato, sale solubile che, oltre a far perdere adesione alle tessere del mosaico, può portare, in determinate condizioni termo-igrometriche, alla formazione di efflorescenze saline di colore bianco. In effetti, la presenza di zolfo è stata rivelata

in tutte le mappe, nella maggior parte dei casi proprio concentrata negli interstizi tra le tessere e anche il calcio presenta la stessa distribuzione (evidenziabile solo nelle zone con tessere non calcaree, come detto sopra).

Oltre allo zolfo e al calcio si rivela nelle zone interstiziali anche la presenza di altri elementi caratteristici dei sali solubili, come il cloro (aree 3 e 9), tipico in ambiente costiero, ed il titanio, che tuttavia presenta una distribuzione più disomogenea (aree 1 e 8). La presenza di questi elementi potrebbe essere dovuta ai numerosi trattamenti che il mosaico subì dopo il rinvenimento.

4.2 Un dipinto di Simone Martini: il *Crocifisso* di San Casciano in Val di Pesa

4.2.1 Inquadramento storico-artistico

Simone Martini, uno dei maggiori artisti del Trecento italiano, nacque a Siena nel 1284 e morì nel 1344 ad Avignone [VA02]. La sua formazione avvenne nell'orbita della bottega di Duccio di Buoninsegna ed in stretto contatto con le botteghe orafe della città.

Intorno al 1320 si colloca il *Crocifisso* custodito nella chiesa di Santa Maria del Prato di San Casciano in Val di Pesa, oggetto di questo studio. Nell'archivio del Comune di Siena è registrato il pagamento per un Crocifisso, in tempi passati considerato perduto, che ad oggi, invece, alcuni studiosi identificano con quello di San Casciano. È infatti soltanto dal 1916 che l'opera viene attribuita a Simone Martini da De Nicola, sulla base di un confronto con altre due opere di sicura attribuzione, il polittico di San Matteo ed il polittico Orsini [DN16].

4.2.2 Campagna diagnostica

L'interesse di queste misure era volto in particolare all'analisi delle lamine metalliche e della loro tecnica esecutiva, essendo presenti sia decorazioni a foglia d'oro che d'argento e stagno. Oltre a questo è stata studiata anche la tavolozza pittorica dell'artista.

L'opera è stata analizzata presso i laboratori dell'Opificio delle Pietre Dure, presso i quali era in fase di restauro, effettuando la scansione di 25 aree. In figura 4.8 sono indicate le aree di analisi; nei successivi paragrafi 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5 verranno discussi i risultati relativi a quelle di maggior interesse.

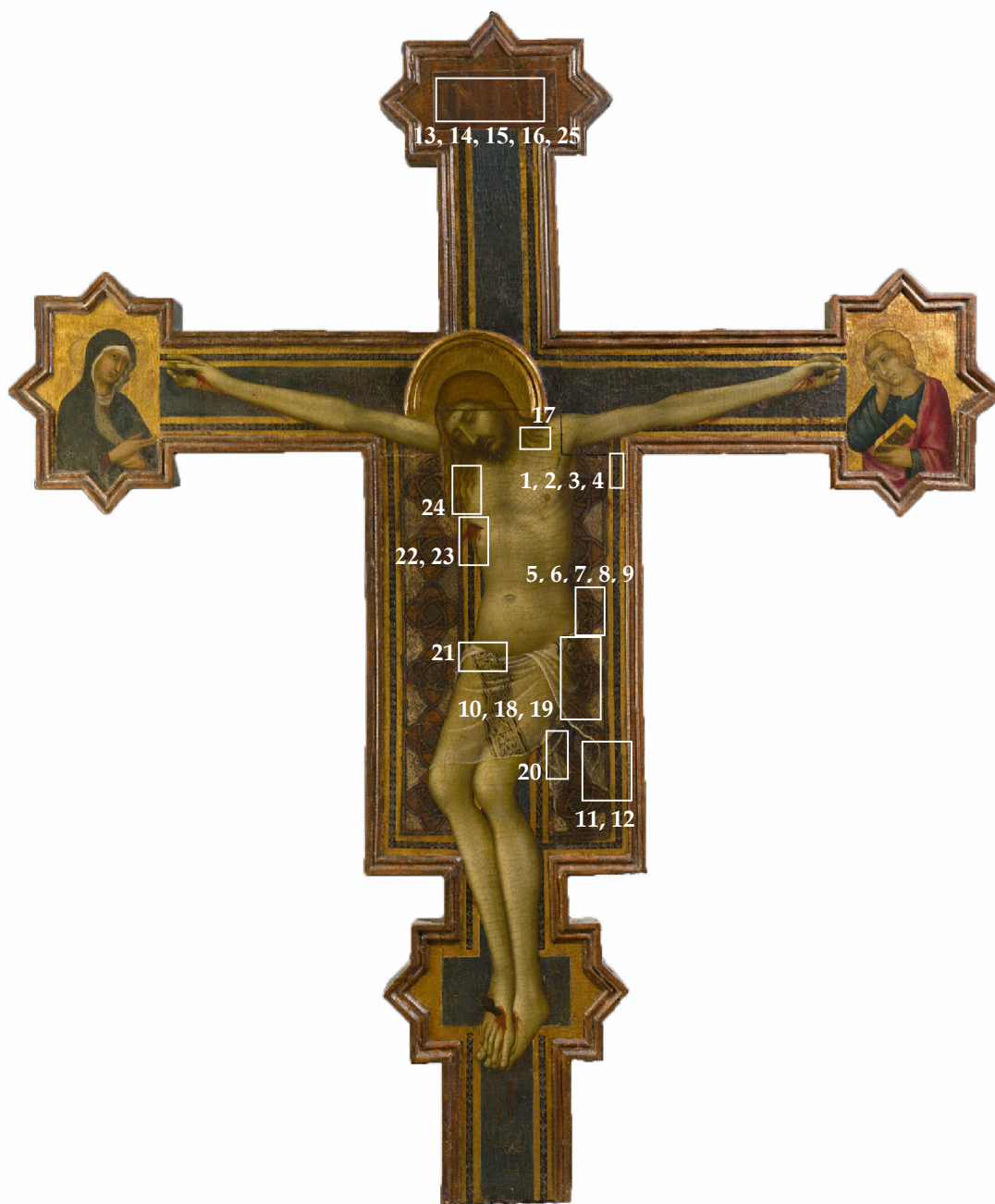


Fig. 4.8 Il Crocifisso di San Casciano in Val di Pesa di Simone Martini. Nei riquadri bianchi sono indicate le aree di analisi XRF; in molti casi sono state analizzate zone adiacenti o parzialmente sovrapposte e i riquadri in figura indicano l'area complessiva coperta dalla scansione.

Le mappe sono state acquisite nelle seguenti condizioni di misura:

Condizioni di misura			
Anodo:	Cr	Collimatore:	0.8 mm
Tensione:	35 kV	Corrente anodica:	100 μ A
Passo:	1 mm	Velocità:	1 mm/s

4.2.3 Studio delle lamine metalliche

La croce è decorata con un elegante e ricco motivo realizzato con lamine metalliche, che abbiamo studiato al fine di comprenderne la tecnica di applicazione. Si trovano decorazioni di tipo diverso, alcune a foglia d'oro, altre a lamina di stagno o argento, dipinte e/o punzonate.

Le lamine di stagno sono presenti in forma di quadrati nella fascia scura che fa da cornice alla decorazione della croce (aree 1-9 in fig. 4.8, meglio visibile, indicata dalla freccia, nella successiva fig. 4.10). L'interrogativo dei restauratori era volto a comprendere se si trattasse di un'unica sottile striscia metallica, poi dipinta lasciando le forme dei quadrati scoperte, oppure se si trattasse di numerose piccole foglie di stagno (il lato misura meno di 1 cm) di questa forma. Dalle nostre mappe si è potuto rispondere molto semplicemente a questo quesito, come mostrato in figura 4.9.

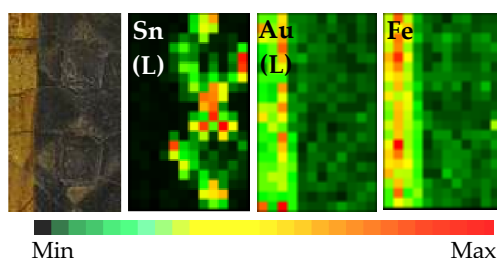


Fig. 4.9 Area 4, dettaglio del decoro a lamina della croce; dimensioni 12 x 20 mm².

Dalle analisi si deduce infatti che i quadrati che fanno parte della decorazione della croce sono composti da stagno e che non si tratta di un'unica lamina dipinta bensì di una serie di singole figure ritagliate. Si riconosce anche il contributo della lamina dorata, così come quello del bolo di preparazione all'oro distinguibile per la distribuzione del ferro. Il fatto che tale elemento non sia presente in corrispondenza dello stagno fa pensare che queste lamine siano applicate a mordente.

Altre decorazioni, che si ritrovano in buona parte della croce, sono invece realizzate con una lamina d'argento dipinta. In figura 4.10 si riporta il dettaglio della porzione analizzata in tre aree di misura distinte.

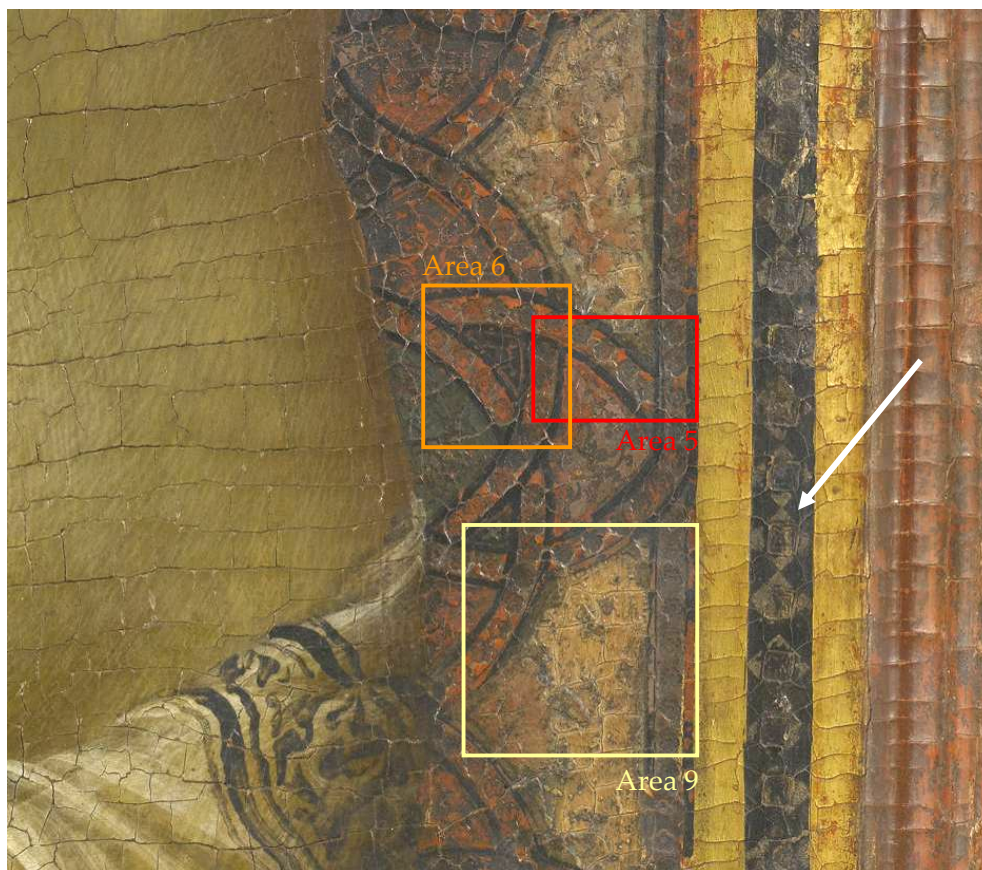


Fig. 4.10 Dettaglio di una zona decorata a lamina metallica della croce.
I riquadri indicano le aree di analisi; la freccia indica la decorazione a lamina di stagno discussa nel testo.

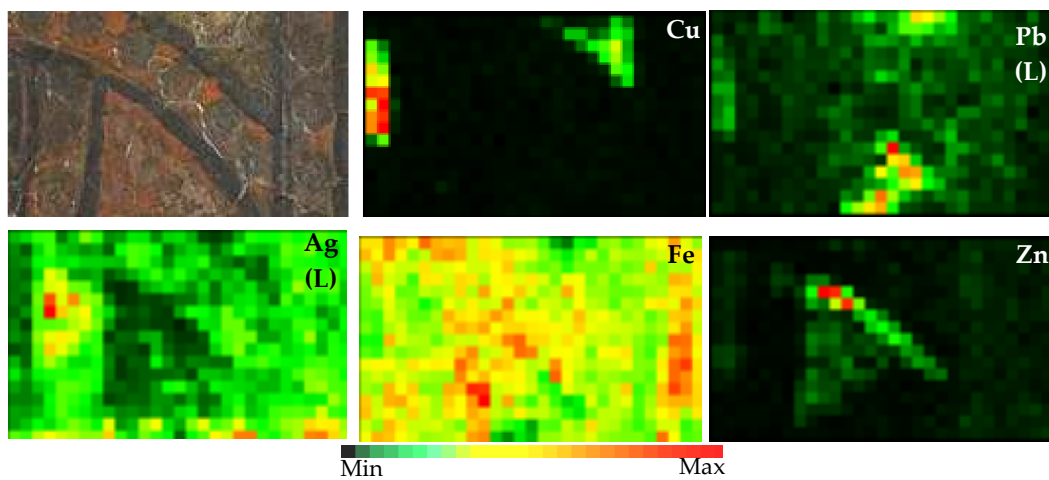


Fig. 4.11 Area 5, dettaglio del decoro a lamina della croce; dimensioni 30 x 20 mm².

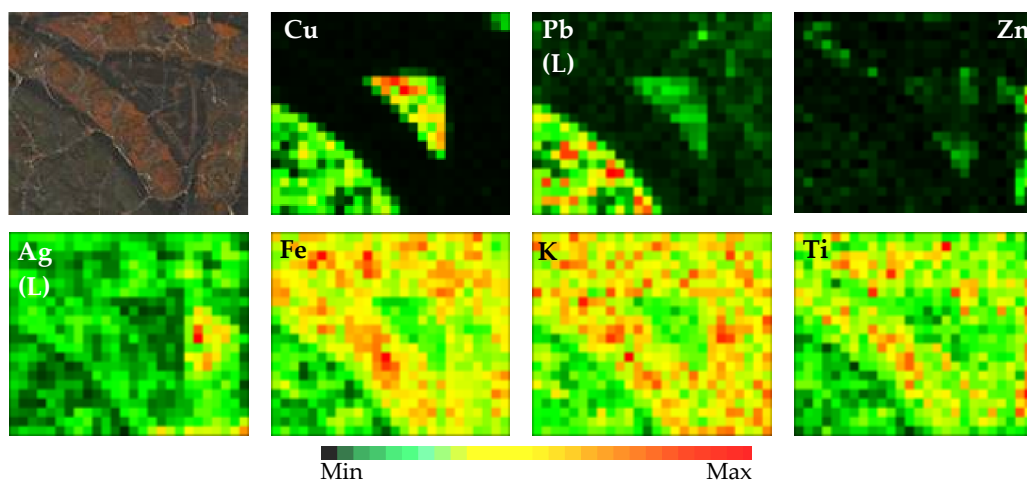


Fig. 4.12 Area 6, dettaglio del decoro a lamina della croce; dimensioni 28 x 25 mm².

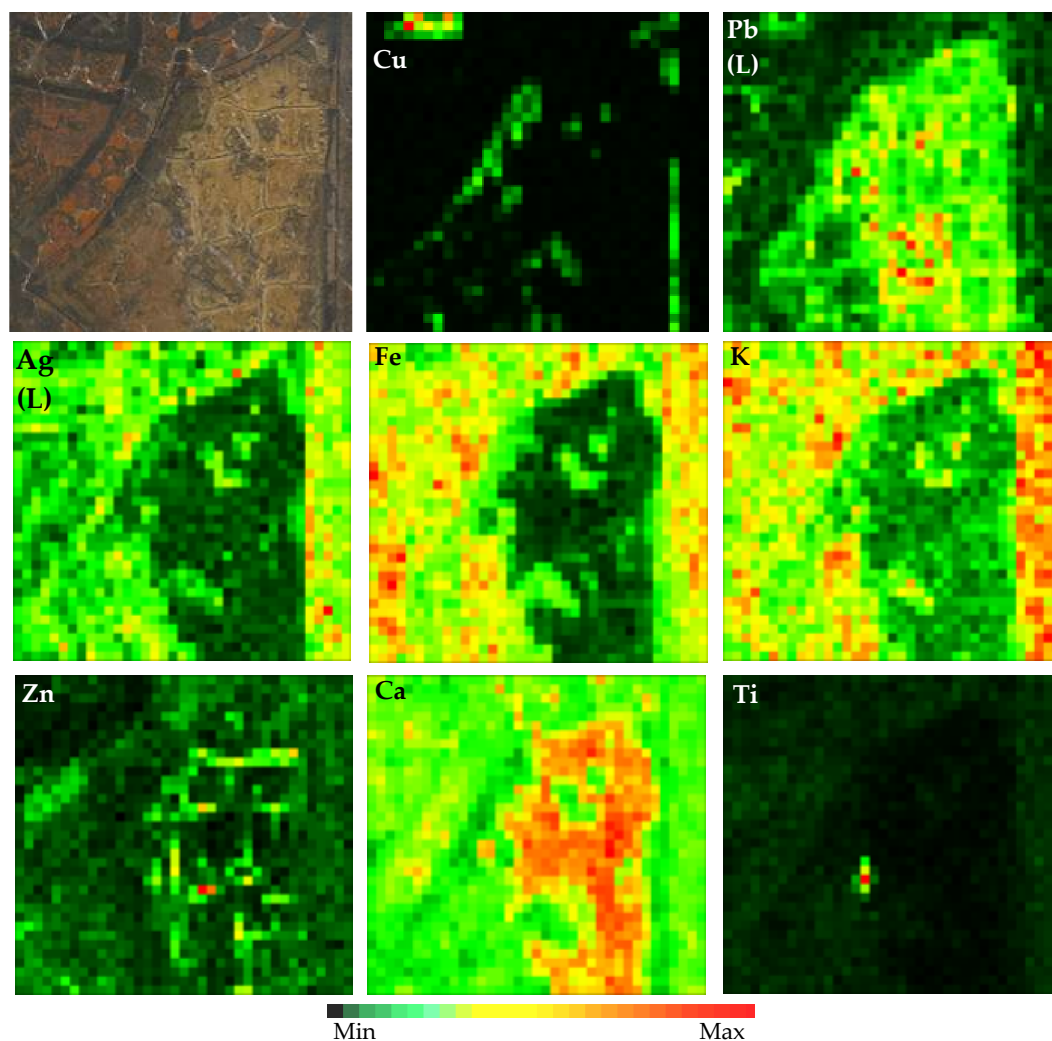


Fig. 4.13 Area 9, dettaglio del decoro a lamina della croce; dimensioni 37 x 40 mm².

La presenza dell'argento in ogni area di analisi conferma la presenza di una lamina di questo metallo, che ad oggi si presenta in buono stato di conservazione sebbene non perfettamente integra, eccezion fatta per la grossa lacuna analizzata nell'area 9 (fig. 4.13). Nelle mappe sono distinguibili anche i contributi del bolo, caratterizzato principalmente dal ferro, in associazione con tracce di titanio⁵.

Per quanto riguarda l'analisi dei pigmenti applicati sulle lamine, nelle porzioni più scure e nel verde si rivela la presenza del rame associata, in maniera particolarmente

⁵ Si ricorda di nuovo a tal proposito che l'efficienza di rivelazione del titanio con un tubo dall'anodo in cromo è particolarmente elevata. I segnali rivelati sono associabili quindi a delle tracce.

evidente nell'area 6 (fig. 4.12), al piombo. Ciò fa ipotizzare che queste campiture, in alcuni casi ad oggi frammentarie, fossero costituite da una mescolanza tra un pigmento a base di rame (un'azzurrite nel caso dei blu e un pigmento verde a base di rame⁶ nei verdi) e biacca. Le porzioni di colorazione rosacea (area 5, fig. 4. 11) invece si distinguono solo con le mappe del piombo; ciò può far ipotizzare che la tonalità sia data da un colorante organico in mescolanza, nuovamente, con una biacca. L'area esterna alla decorazione, adesso tendente prevalentemente al giallo (area 9, fig. 4.13), presenta delle zone ristrette con alti conteggi di X del rame, imputabili probabilmente a residui di un colore verde o azzurro oggi quasi completamente caduto.

L'area 9 interessa in gran parte anche una grossa lacuna nella lamina, come si può ben notare anche visivamente ed è confermato dalla mappa dell'argento. Nelle crettature all'interno della lacuna si ritrovano maggiori quantità di piombo e di zinco, forse imputabili ad una ridipintura, così come il "punto" visibile nella mappa del titanio. Anche in altre mappe si ritrovano delle piccole zone contenenti zinco, che possono essere interpretate come ritocchi localizzati.

⁶ Purtroppo i pigmenti verdi a base di rame risultano indistinguibili con la XRF poiché caratterizzati tutti dallo stesso elemento caratteristico, il rame appunto. Sono perciò indiscriminabili, ad esempio, pigmenti come la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) e il verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$).

4.2.4 Analisi della tecnica pittorica

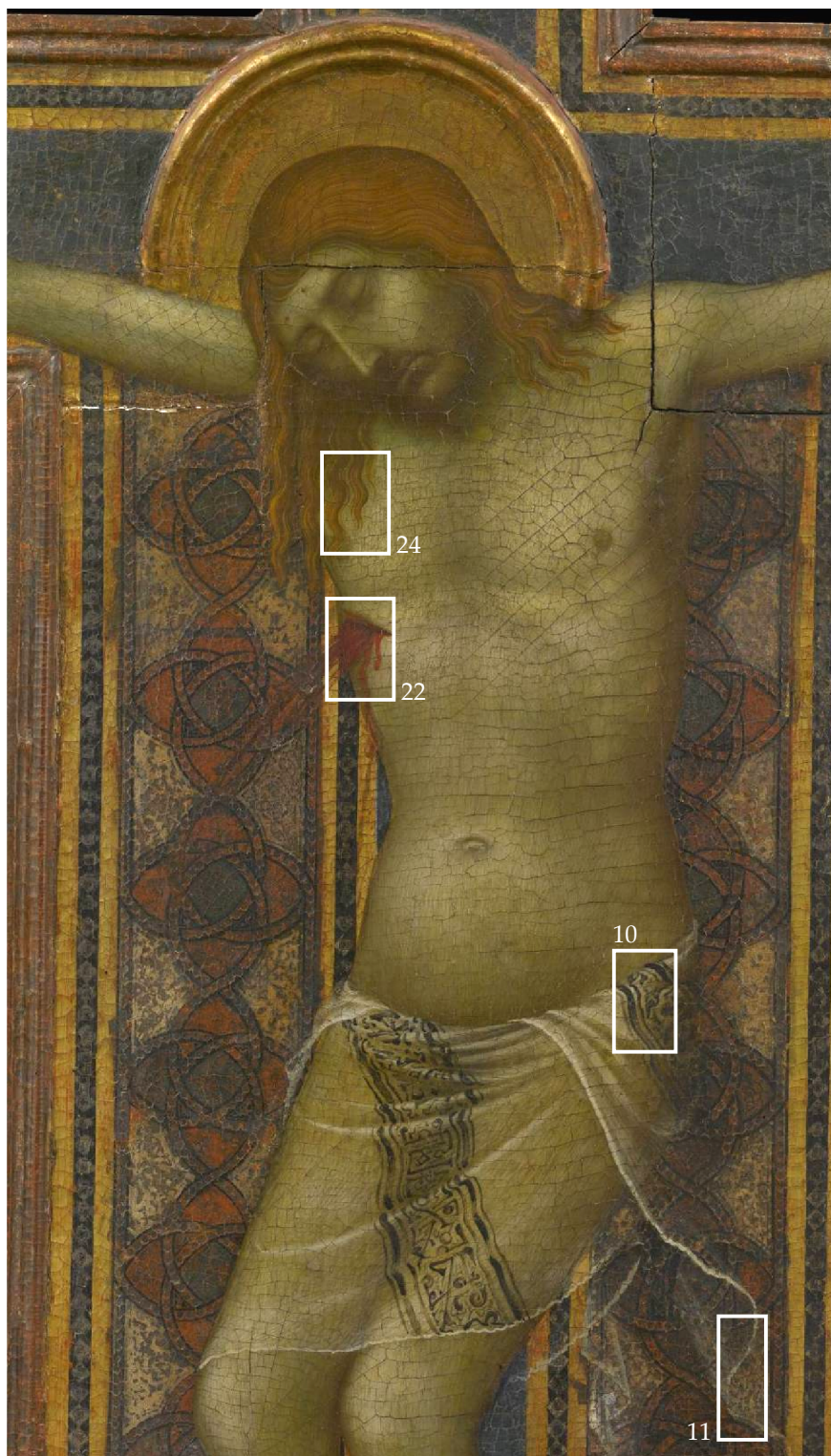


Fig. 4.14 Dettaglio del Cristo. I riquadri indicano le aree di analisi.

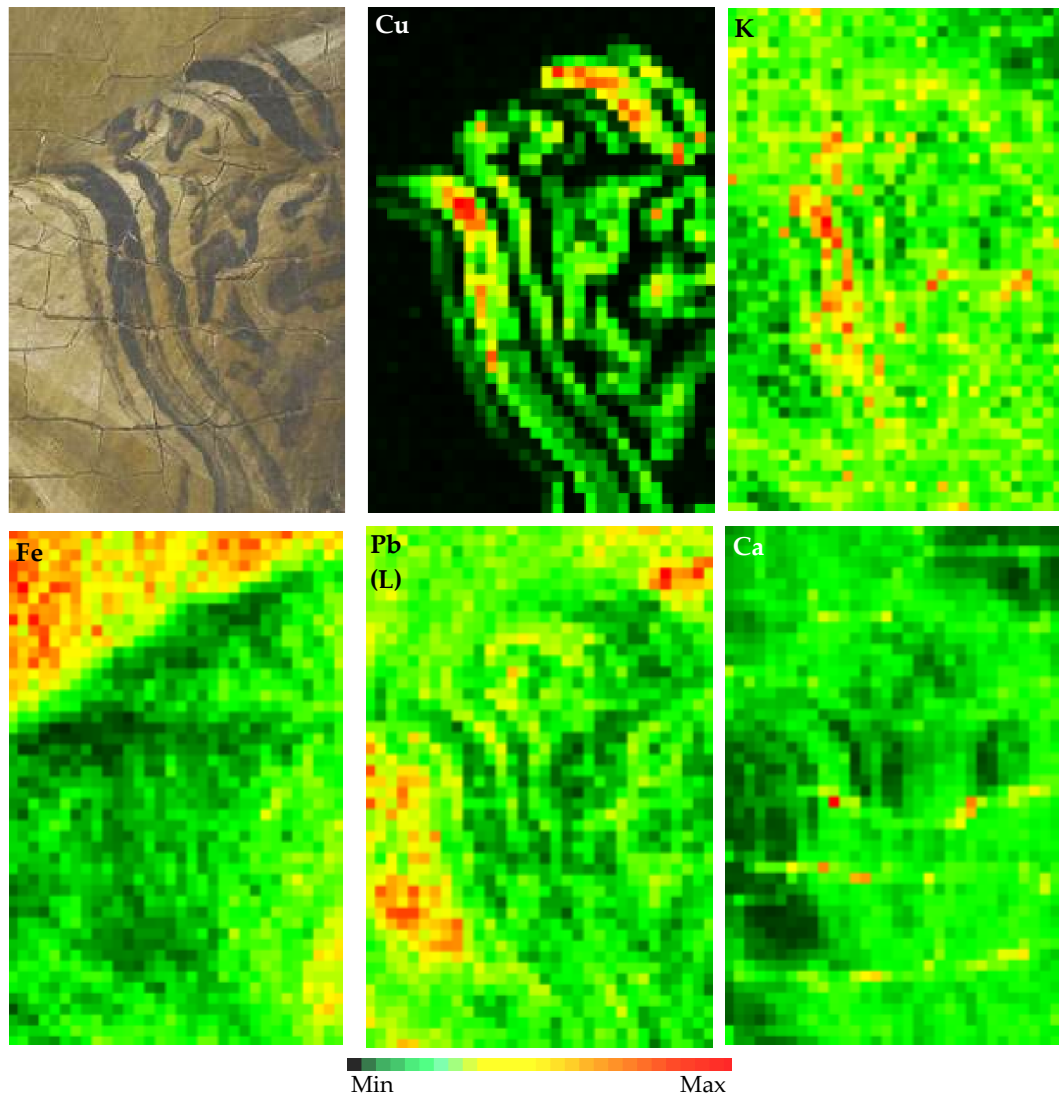


Fig. 4.15 Area 10, dettaglio del perizoma del Cristo; dimensioni 35 x 50 mm².

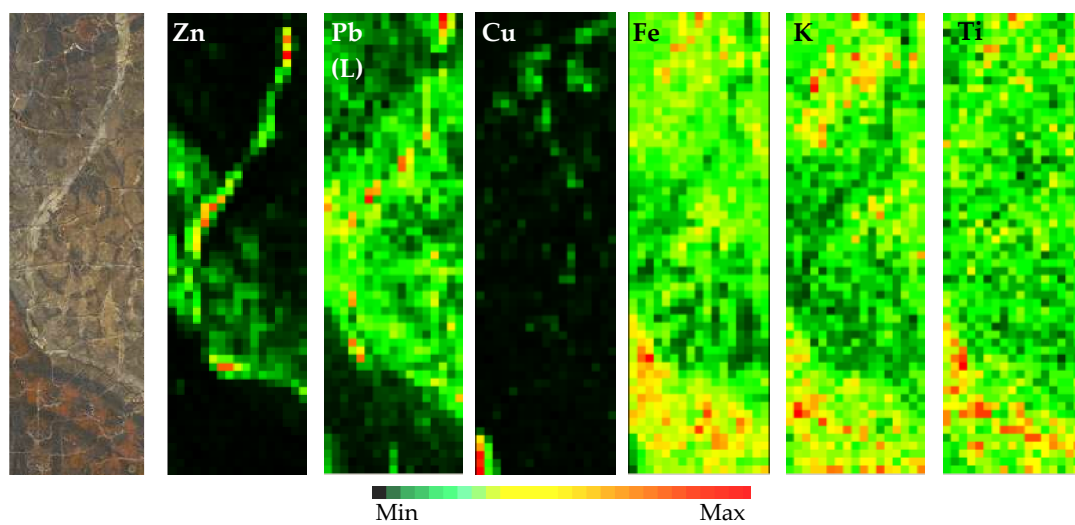


Fig. 4.16 Area 11, dettaglio del perizoma del Cristo; dimensioni 20 x 60 mm².

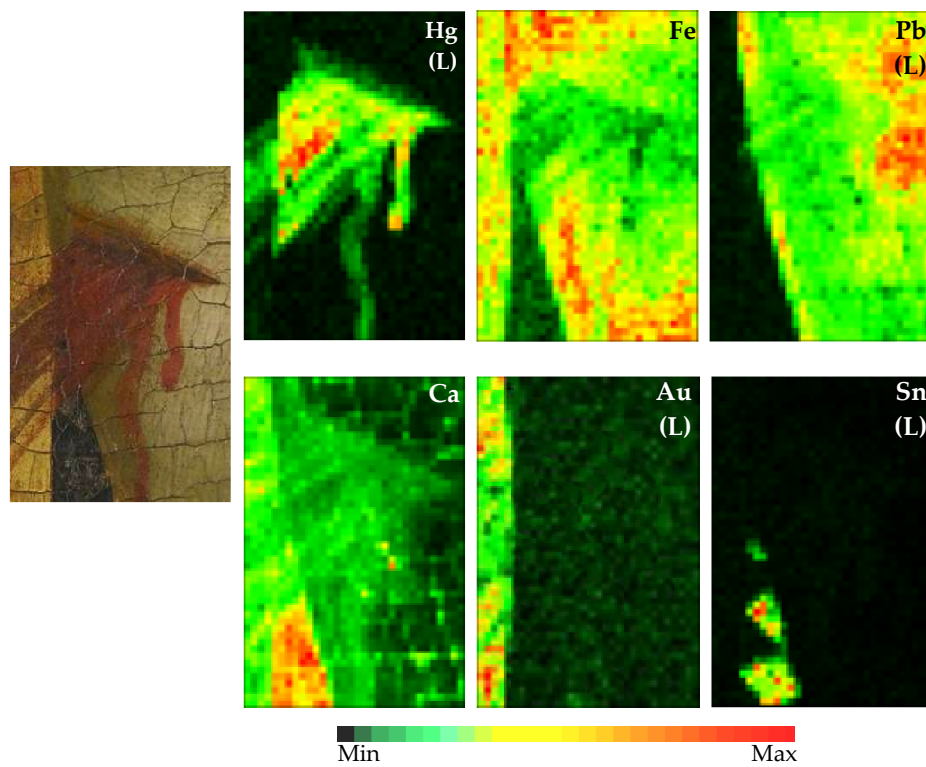


Fig. 4.17 Area 22, dettaglio del costato del Cristo; dimensioni 35 x 50 mm².

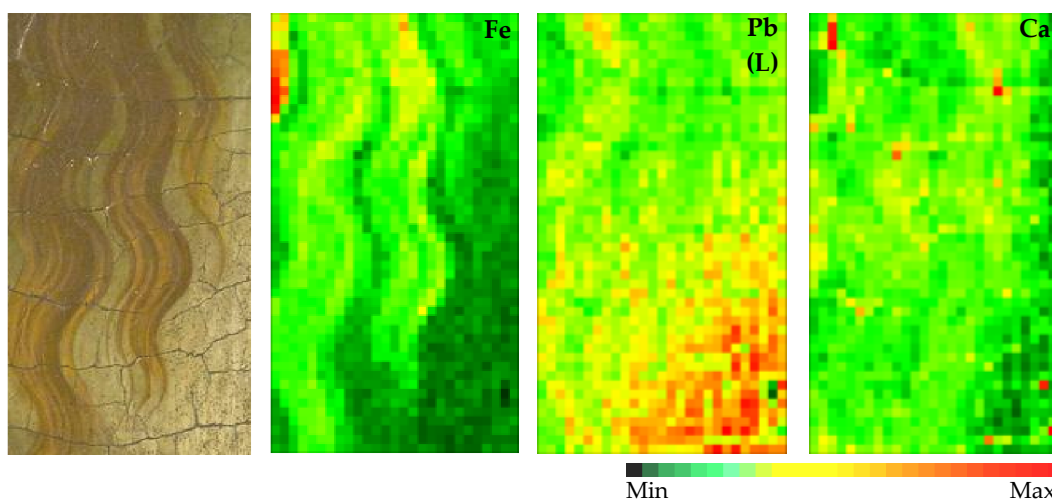


Fig. 4.18 Area 24, dettaglio dei capelli del Cristo; dimensioni 17 x 35 mm².

Dalle aree di analisi 10 e 11 è evidente che la decorazione del perizoma, che di colore appare nera, è realizzata non con un pigmento nero, bensì con una mescolanza di un pigmento a base di rame (si ipotizza azzurrite) e di uno contenente potassio⁷, caratteristico ad esempio dell'allume di rocca utilizzato nelle lacche.

Il perizoma bianco (area 10) è stato realizzato con una biacca, come visibile nella mappa del piombo. Nell'area 11 si vedono coincidere o quasi le distribuzioni dello zinco e del piombo lungo la linea bianca del velo: ciò fa pensare che ci sia un ritocco a base di bianco di zinco sopra alla biacca, presumibilmente originale.

Dalla mappa del ferro dell'area 24 è chiaro che i capelli sono realizzati con una terra. Questo pigmento è stato utilizzato anche per l'incarnato in mescolanza con una biacca, come visibile dalle mappe del ferro e del piombo nelle aree 10 e 22, in cui si osserva che le zone più chiare presentano maggiori conteggi degli X del piombo, e viceversa le scure maggiori conteggi degli X del ferro.

Il pigmento utilizzato per la realizzazione del sangue, visibile nell'area 22, è principalmente cinabro, come si può dedurre dalla mappa del mercurio, nella quale si nota anche una netta discontinuità dove inizia la lamina d'oro (il pigmento aderisce male alla lamina metallica). È ben distinguibile la lamina d'oro, con il

⁷ Tale dato (in tutta onestà, la distribuzione del potassio non è facile da associare al ricamo) è stato soprattutto indicato da altre tecniche di analisi presso i laboratori di restauro OPD.

contributo del bolo caratterizzato dalla presenza del ferro. Inoltre si riconoscono le forme dei quadrati di stagno, che parzialmente sono coperti dal cinabro e che sono stati ritagliati seguendo l'andamento del corpo del Cristo.

Nelle mappe del calcio sono evidenti i cretti della pittura, il che fa associare la rivelazione degli X di questo elemento a una preparazione presumibilmente a gesso. Inoltre si può evidenziare un aumento dei conteggi del calcio in corrispondenza della lamina d'oro, verosimilmente a causa della preparazione a gesso del bolo, e della fascia di decorazione nera (dove ci sono i quadrati di stagno), giustificabile con l'utilizzo di un nero d'ossa.

4.2.5 Analisi del cartiglio

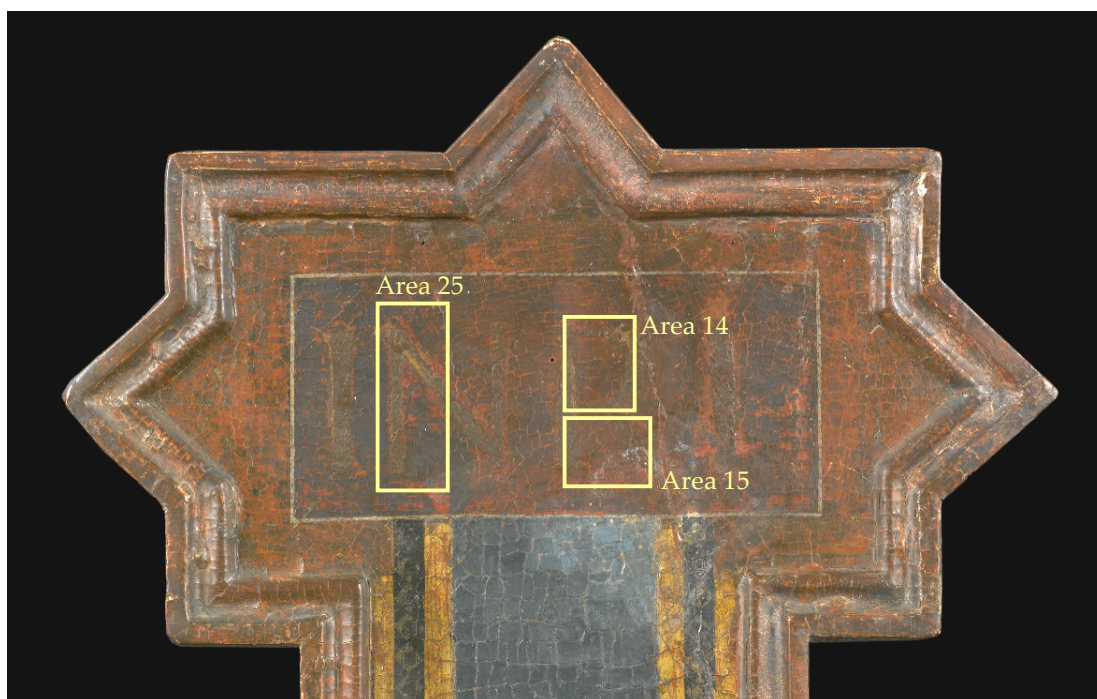


Fig. 4.19 Dettaglio del cartiglio. I riquadri indicano le aree di analisi.

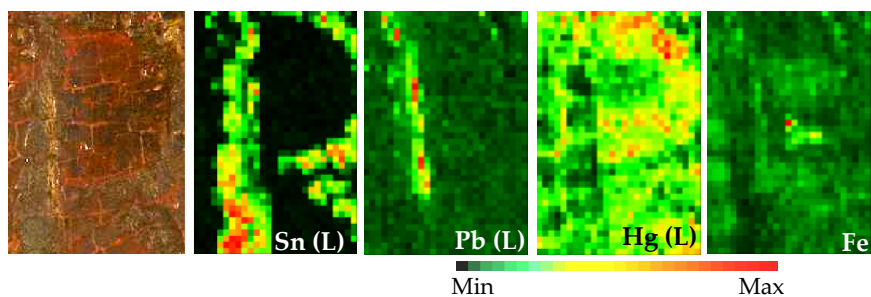


Fig. 4.20 Area 14, dettaglio del cartiglio; dimensioni 30 x 42 mm².

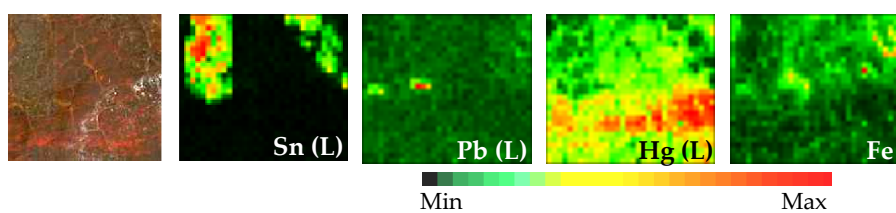


Fig. 4.21 Area 15, dettaglio del cartiglio; dimensioni 35 x 30 mm².

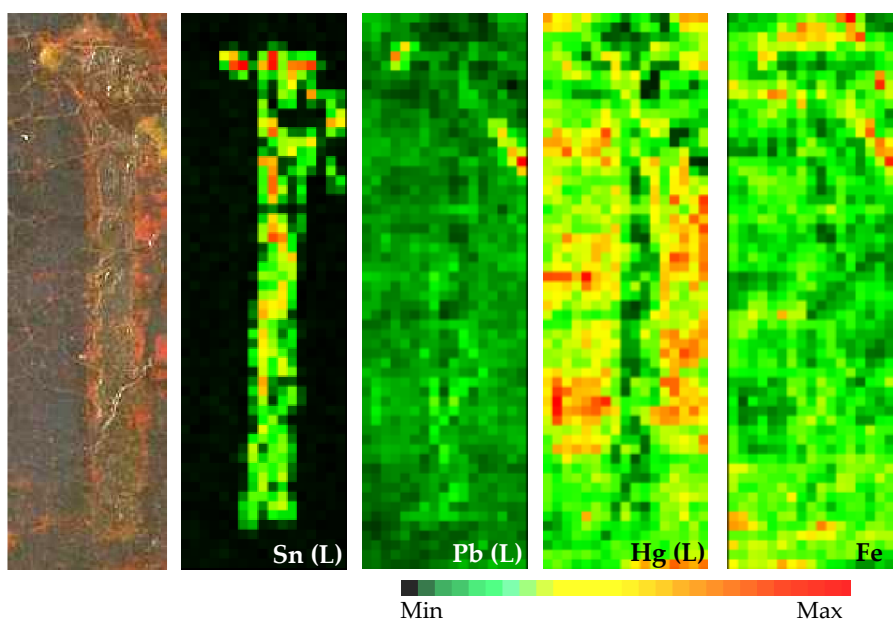


Fig. 4.22 Area 25, dettaglio del cartiglio; dimensioni 20 x 60 mm².

Gli elementi i cui raggi X sono presenti negli spettri complessivi delle aree analizzate sono: Sn, Hg, Pb e Fe. Sulla base delle mappe ottenute per questi elementi l'ipotesi più probabile è che la scritta sia stata eseguita con una lamina di stagno su una preparazione di cinabro. Sono comunque presenti certamente numerosi interventi di restauro. Questa ipotesi si basa su quanto segue.

Le mappe che meglio distinguono le forme delle lettere sono quelle dello stagno. Le mappe del piombo non si distribuiscono come quelle dello stagno: questo esclude che si tratti di un pigmento a base di giallo di piombo e stagno. Non si può escludere tuttavia l'utilizzo di oro musivo, nella forma di solfuro di stagno, poiché la presenza di mercurio e piombo, i cui X-M si sovrappongono con le righe K dello zolfo, rende impossibile valutare la presenza e tanto meno la distribuzione di quest'ultimo. In ogni caso sono presenti dei ritocchi localizzati con un pigmento a base di piombo.

La campitura rossa è realizzata con cinabro in quanto presenta elevati conteggi di X del mercurio (con distribuzione non omogenea, comunque sistematicamente con minore intensità in corrispondenza delle lettere, presumibilmente per effetti di assorbimento). Anche la distribuzione del ferro, che potrebbe essere dovuta alla presenza di ritocchi e/o velature con un'ocra rossa/ematite, è disomogenea.

4.3 Un'opera moderna: la *Maternità* di Gaetano Previati

4.3.1 Inquadramento storico-artistico

Gaetano Previati, nato a Ferrara nel 1852 e morto a Lavagna nel 1920, fu uno dei principali esponenti del divisionismo italiano. Tale corrente pittorica si sviluppò in seguito al diffondersi delle teorie scientifiche dell'ottica e dei colori, con l'intento di cercare, nella pittura, una maggiore luminosità. Fino ad allora, infatti, gli artisti, per dare risalto alla luminosità nei loro dipinti, si basavano sul contrasto tra colori scuri e chiari, dando così l'effetto che la luce provenisse da un oggetto rappresentato nel dipinto stesso (si pensi ad esempio ai dipinti di Gherardo delle Notti e de La Tour). La tecnica della pittura divisionista, invece, si basa sulle premesse fisiche secondo cui si possono ottenere effetti analoghi al miscuglio delle luci dello spettro visibile accostando parti minute di colori complementari, ottenendo così una luce maggiore poiché il colore sarà dato dalla sintesi additiva dei vari componenti, e non sottrattiva dei miscugli. Si abolisce così l'impasto e la velatura, non si mescolano più i colori sulla tavolozza, ma si stendono direttamente sulla tela accostandoli in componenti minuti, la cui scabrosità e compattezza contribuisce ad una maggiore diffusione della luce.

Gaetano Previati si inserisce in questo contesto, come uno dei più convinti divisionisti dell'epoca, tanto che scrisse un trattato su questa tecnica pittorica: *I principi scientifici del divisionismo* (Torino, 1906) [PR06]. Elaborò uno stile molto personale, dalle gamme cromatiche chiare e dalle lunghe e filiformi pennellate, come visibile in *Maternità* (fig. 4.23), oggetto di questo studio.



Fig. 4.23 Gaetano Previati, Maternità.

Lui stesso scrive (p. 230 del trattato sopra citato):

[La tecnica pittorica del divisionismo] consiste nel preparare un fondo granuloso ruvidissimo sul quale [...] l'impasto prende l'apparenza di un punteggio più o meno regolare secondo il casuale appoggiarsi del pennello sui rilievi, derivandone così una effettiva discontinuità della materia colorante distesa [...].

Quanto descrive è ben visibile nell'opera *Maternità*, come mostrato nei dettagli riportati in figura 4.24.

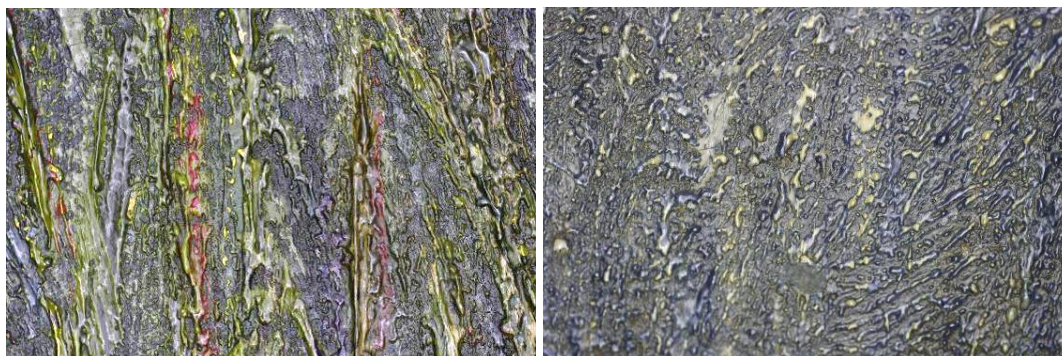


Fig. 4.24 Dettagli macro di Maternità, in cui si evidenzia la tecnica pittorica divisionista.

4.3.2 Campagna diagnostica

Il dipinto, di dimensioni monumentali (oltre 4 m di lunghezza per quasi 2 m di altezza), che dal 1924 fa parte delle collezioni del Banco Popolare di Novara, è stato portato presso i Laboratori dell'Opificio delle Pietre Dure non per motivi di restauro, dato che si trova in buono stato di conservazione, ma con lo scopo di approfondire la tecnica pittorica dell'artista.

L'accostamento dei diversi pigmenti direttamente sulla tela tipico del divisionismo si "traduce" anche in una notevole sovrapposizione di strati pittorici (fig. 4.25), che rende sostanzialmente inutile qualsiasi analisi composizionale di tipo puntuale. È in questo progetto che si sono inserite le analisi XRF a scansione che, seppur con delle difficoltà dovute alla complessità delle tecnica pittorica, hanno potuto fornire alcune indicazioni interessanti.

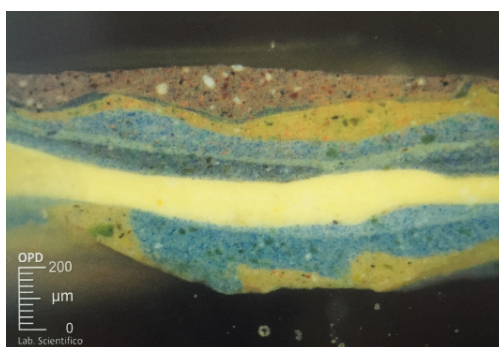


Fig. 4.25 Esempio di sezione stratigrafica di un frammento prelevato da Maternità (da [LA15]).

La campagna diagnostica si è svolta in due momenti diversi, a distanza di qualche mese. Nella prima le condizioni di misura sono state le seguenti:

Condizioni di misura			
Anodo:	Cr	Collimatore:	0.8 mm
Tensione:	20 kV	Corrente anodica:	100 μ A
Passo:	1 mm	Velocità:	1 mm/s

Nel tempo intercorso tra la prima e la seconda campagna di misura, sono state fatte le modifiche opportune al programma affinché si potessero effettuare delle

misure a risoluzione più alta, necessarie per la distinzione delle diverse pennellate.

Queste sono state le condizioni di misura della seconda parte delle misure:

Condizioni di misura			
Anodo:	Cr	Collimatore:	0.8 mm
Tensione:	30 kV ⁸	Corrente anodica:	100 µA
Passo:	1 mm – 0,25 mm	Velocità:	1 mm/s – 0,5 mm/s

Operativamente, nella seconda campagna, si è scelto di fare delle prime misure di *screening* a passo più grande per individuare delle zone di particolare interesse, su cui eseguire poi delle scansioni a più alta risoluzione quando veniva reputato opportuno (si confronti par. 2.5.2 e 3.1.3). In figura 4.26 si mostrano le aree del dipinto complessivamente analizzate nel corso delle due campagne.

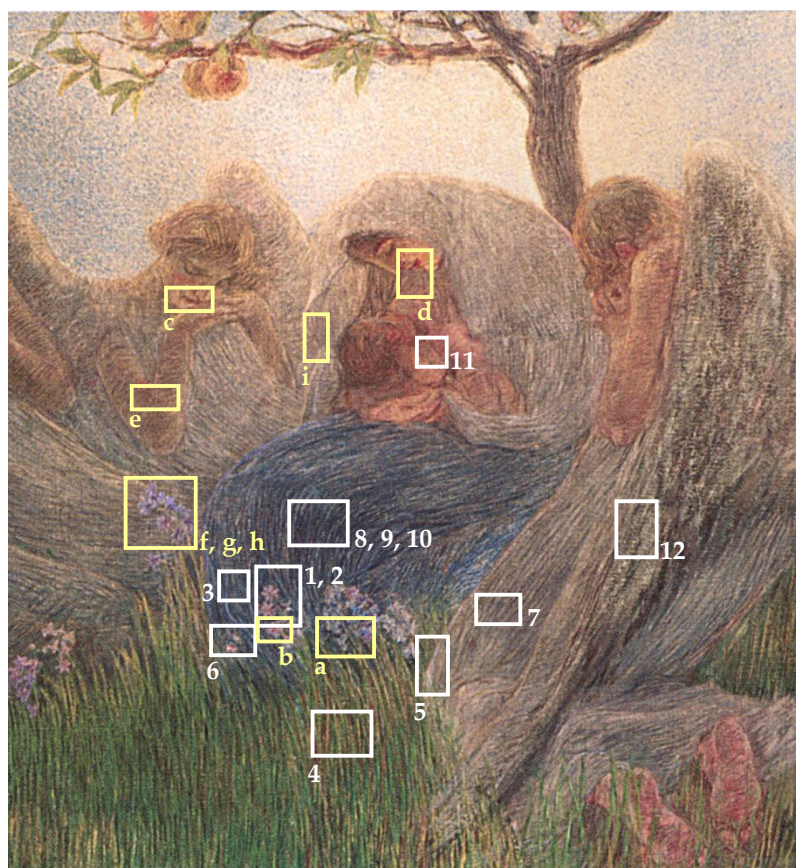


Fig. 4.26 Parte centrale della Maternità. I riquadri indicano le aree di analisi XRF a scansione (in giallo quelli della prima campagna, in bianco quelli della seconda).

⁸ Nella campagna precedente non si era potuto lavorare a tensioni maggiori di 20 kV per un problema tecnico dell'alimentatore, poi risolto.

Una delle difficoltà che si sono incontrate per l'analisi di questo dipinto è legata alle sue grandi dimensioni: non tanto dal punto di vista della collocazione dello strumento di fronte all'opera in modo tale da permettere le misure, quanto per via del fatto che le stesse figure rappresentate sono molto grandi, così come sono molto lunghe le pennellate caratteristiche della tecnica pittorica di Previati. Pertanto, nelle aree di misura (di dimensioni necessariamente molto più piccole delle figure dell'opera) non sempre è stato possibile riuscire a ricondurre le mappe a qualcosa di immediatamente riconoscibile sul dipinto. Nel seguito, si mostrano le aree di misura da cui si sono ricavate le informazioni più interessanti.

4.3.3 Risultati e discussione

Tra le aree analizzate, quelle dei fiori lilla, che hanno dimensioni ridotte, hanno reso più facilmente associabile la distribuzione di alcune mappe a forme visibili.

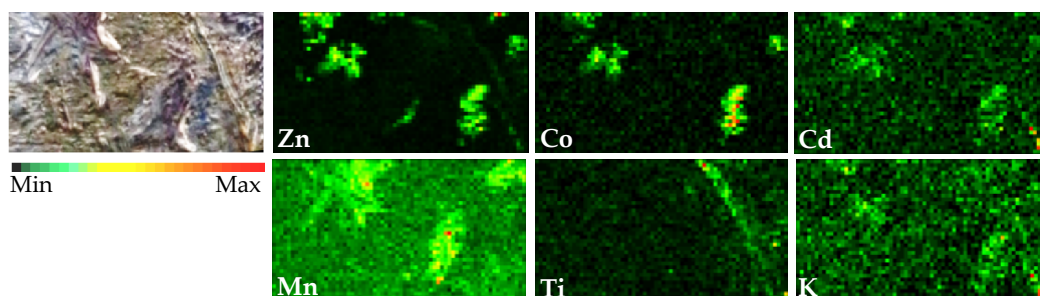


Fig. 4.27 Area a, dettaglio dei fiori; dimensioni 70 x 40 mm².

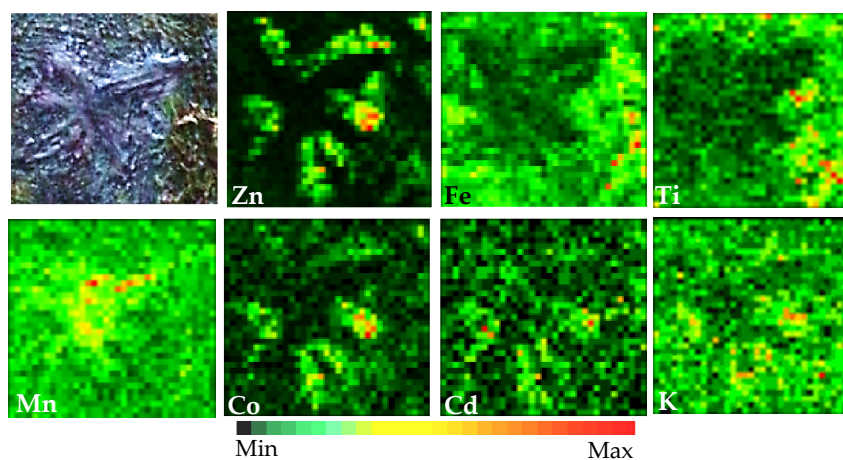


Fig. 4.28 Area b, dettaglio dei fiori; dimensioni 30 x 30 mm.

Dalle mappe (fig. 4.27 e 4.28) è evidente che i petali dei fiori sono realizzati per lo più con dei pigmenti contenenti zinco e cobalto, verosimilmente una mescolanza di bianco di zinco e blu di cobalto; infatti le mappe di questi due elementi presentano distribuzioni praticamente identiche fra loro e sovrapponibili ad alcuni petali nell'immagine visibile (paradossalmente si può osservare che la presenza dei fiori si nota meglio dopo aver effettuato le scansioni!). Molto simili a quelle di zinco e cobalto, pur con contrasto meno marcato, sono anche le distribuzioni del cadmio e del potassio. È possibile quindi che l'artista avesse usato in mescolanza al bianco e al blu piccole quantità di un pigmento rosso (rosso di cadmio) per ottenere una tonalità che tendesse al lilla, mentre la presenza del potassio non è facilmente associabile ad un particolare pigmento.

In altre parti dei fiori, invece, non si rivelano conteggi significativi degli elementi citati prima (zinco, cobalto, cadmio e potassio), mentre sono presenti quantità di manganese⁹ maggiori che nelle zone circostanti. Questo può essere attribuibile, ad esempio, all'uso di un nero o violetto di manganese.

Lo stelo nell'area a, come visibile in figura 4.27, è caratterizzato da titanio nella parte alta, mentre nella parte bassa sono presenti cadmio e potassio e forse anche zinco. Nell'area b la distribuzione degli X del titanio e del ferro mostra un numero maggiore di conteggi nella parte esterna ai tratti più spessi del fiore, il che indica abbastanza chiaramente che il pigmento che contiene titanio e ferro (bianco di titanio in mescolanza a terre?) è steso nello strato sottostante.

Le mappe del piombo risultano per lo più omogenee, eccetto che per le zone dove si trovano maggiori quantità di zinco e cobalto. Si può pensare che l'artista abbia usato anche la biacca in uno strato, forse di imprimitura, sottostante alla pittura, che quindi produce effetti di assorbimento degli X del piombo.

⁹ In questo caso non ci sono i dubbi legati all'interferenza con le righe $K\beta$ del cromo (discusse nel par. 3.1.4); infatti, era stato possibile acquisire in precedenza una mappa anche con un tubo con anodo di molibdeno, che non presenta lo stesso problema di sovrapposizione delle righe X, che ha confermato la presenza di manganese con distribuzione analoga. Purtroppo il tubo con anodo di molibdeno, che sarebbe stato probabilmente più adatto per queste campagne, ha cessato di funzionare subito dopo le prime misure.

Nelle figure 4.29 e 4.30 mostriamo adesso le mappe relative alle aree 4 e 5 (rispettivamente nel prato e nella veste di un angelo), che, oltre all'identificazione di alcuni pigmenti, possono evidenziare alcuni aspetti della tecnica pittorica divisionista di Previati. In particolare, un risultato interessante è la ricostruzione della sequenza delle pennellate che si può dedurre dagli effetti di auto-assorbimento degli X emessi nel materiale, come viene mostrato nelle mappe sotto riportate.

Le mappe sono ottenute con una scansione più lenta e con uno *step* più piccolo per una maggiore risoluzione spaziale.

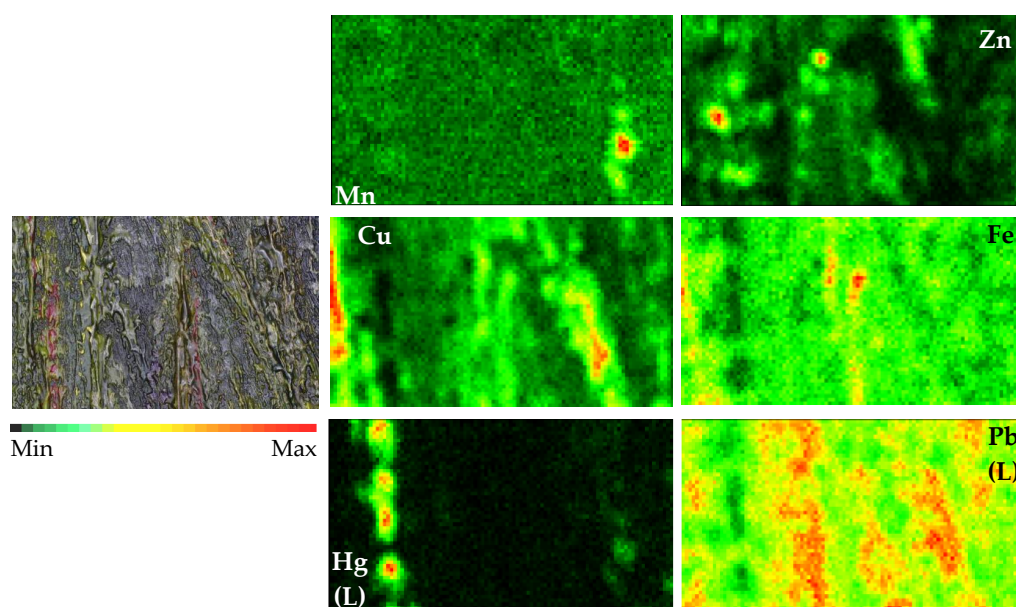


Fig. 4.29 Area 4, dettaglio dell'erba; dimensioni 25 x 15 mm².

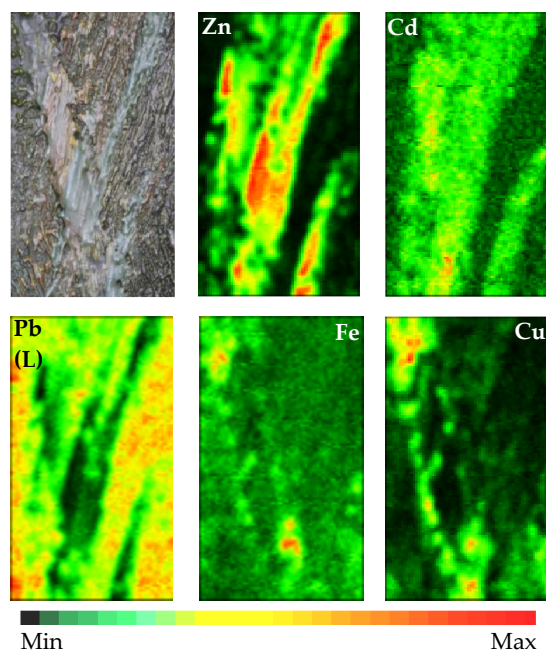


Fig. 4.30 Area 5, dettaglio dell'erba; dimensioni 17 x 28 mm².

Nell'area 4 si possono notare varie pennellate di diversi pigmenti contenenti rame, piombo, zinco, manganese, ferro e mercurio. Una cosa simile si osserva nell'area 5 nelle mappe dello zinco, del cadmio, del ferro, del piombo e del rame. In alcuni casi, soprattutto nell'area 4, si mette in evidenza la "scabrosità" della superficie che produce un effetto di discontinuità dell'intensità degli X rivelati lungo la linea della pennellata. Dagli elementi rivelati si evidenzia una tavolozza particolarmente varia, comprendente pigmenti sia classici che moderni, quali biacca, bianco di zinco, cinabro, rosso di cadmio, terre, nero o violetto di manganese, azzurrite e/o verdi a base di rame.

Le mappe sono particolarmente interessanti anche dal punto di vista della tecnica pittorica, perché non solo riescono a discriminare la distribuzione e la forma delle pennellate, ma anche a mostrare la sequenza con cui esse sono state stese. Questo è possibile a causa dell'assorbimento dei raggi X emessi dal campione dovuto ai diversi strati della pittura: i raggi X provenienti da pennellate stese per prime e poi coperte dalle successive, risultano assorbiti nelle zone delle stesure superficiali. Ad esempio, dalle mappe dell'area 5 (fig. 4.30), possiamo vedere che l'artista, sopra ai

pigmenti contenenti rame e ferro, ha steso una pennellata con pigmenti contenenti zinco e cadmio. La mappa del piombo sembrerebbe indicare che questo elemento sia associato ad uno strato intermedio in quanto gli X del piombo sono attenuati in corrispondenza della pennellata contenente zinco ma non in corrispondenza delle zone a maggiori conteggi di X del rame e del ferro.

Simili considerazioni si possono fare anche relativamente alle mappe dell'area 4, dove, in particolare, è chiaro che l'ultima pennellata ad essere stata stesa è quella contenente mercurio (verosimilmente cinabro), rispetto a strati sottostanti contenenti rame, ferro e piombo.

Conclusioni e prospettive

In questa tesi è stata ampiamente descritta l'utilità delle misure in fluorescenza X nel campo della diagnostica per i Beni Culturali. Durante il primo anno di dottorato è stato utilizzato uno spettrometro precedentemente messo a punto presso il laboratorio LABEC, uno strumento dal *set-up* "classico", sebbene vantasse già migliori prestazioni rispetto agli strumenti commerciali, in particolare riguardo all'efficienza di rivelazione degli elementi leggeri. Sono state descritte brevemente tre applicazioni diverse di questo spettrometro: l'analisi della tecnica pittorica di Beato Angelico, studi di provenienza di lapislazzuli e valutazione dello stato di conservazione di spade giapponesi.

Il progetto di dottorato ha però riguardato principalmente lo sviluppo di uno strumento di seconda generazione che, invece di misurare soltanto gli spettri X relativi a singoli punti di misura, fornisce delle mappe elementali di aree selezionate dell'opera d'arte.

Questo ha consentito di utilizzare una tecnica di analisi composizionale, che di norma fornisce degli spettri, come una tecnica di analisi ad immagine, assicurandone così tutti i vantaggi. Tra questi, come si è visto, è stato possibile caratterizzare la composizione dei materiali pittorici in modo più completo ed immediato rispetto alle analisi puntuali "classiche". Inoltre si è potuto mettere in evidenza non solo la

presenza di ritocchi e restauri, ma anche di pentimenti, aspetto tipicamente non analizzabile con questo tipo di tecnica.

Alla fine di questi tre anni di lavoro, sono stati fatti dei grossi progressi nello sviluppo della strumentazione e nelle modalità di misura per le analisi XRF nel campo dei Beni Culturali. Il fatto poi di aver potuto fruire di un'amplessissima disponibilità alla collaborazione da parte dell'Opificio delle Pietre Dure, oltre che la nostra partecipazione al nodo italiano IperionCh.it per la costruzione di un'infrastruttura europea dedicata alle tecnologie per i Beni Culturali, ci ha permesso di mantenere sempre uno stretto contatto sia con il mondo della conservazione che con altri colleghi scienziati che utilizzano tecniche complementari di analisi. Entrambe sono condizioni importanti perché il progresso sia guidato da reali necessità della nostra "utenza" e coordinato con quello parallelo delle altre tecniche diagnostiche. Il poter lavorare nell'ambito di tali collaborazioni ci ha fornito in particolare l'opportunità di verificare e validare i metodi e gli strumenti sviluppati su casi di studio anche di grande importanza e comunque sempre in condizioni di lavoro "reali", su problemi veri e non soltanto simulati (come avviene ad esempio con provini di laboratorio). A questo proposito, un aspetto positivo del lavoro svolto che ci sembra da sottolineare è la varietà di tipologie di opere alle quali la XRF a scansione è stata applicata (di cui peraltro nel lavoro di tesi sono accennate o discusse solo una parte): dal mosaico pompeiano de *La battaglia di Issa*, a pitture murali sia di epoca classica che rinascimentale, a importanti dipinti su tavola del Trecento e del Rinascimento, a pitture su tela di arte moderna o contemporanea. Una tale varietà ci ha permesso di affrontare problematiche differenti anche da un punto di vista dell'approccio analitico.

Al tempo stesso, proprio il fatto di lavorare su casi di studio reali, complessi e fra loro molto diversi, ci ha permesso anche di constatare alcuni limiti che ancora presenta il prototipo realizzato, suggerendoci nuovi sviluppi e indicandoci prospettive di miglioramenti futuri.

Innanzitutto, banalmente, occorre avere la “garanzia” di poter lavorare con continuità. In questa fase di sviluppo e prime applicazioni di un prototipo, ci sono stati talvolta anche problemi legati a contingenze sfortunate, come nell’ultimo periodo di attività, quando la rottura di due dei tubi a raggi X sui quali inizialmente contavamo ci ha costretto a limitare alcune delle campagne di misura programmate, sfruttando solo il tubo con anodo di cromo, che non per tutte le situazioni era la scelta ottimale. Per evitare tutto ciò, in futuro è previsto che per tutte le parti *hardware* siano disponibili immediatamente dei ricambi, in particolare per i tubi a raggi X.

In taluni casi si è constatato che una migliore risoluzione spaziale sarebbe stata molto utile. Come abbiamo visto, la risoluzione spaziale si può già adesso migliorare con scansioni in cui sia impostato uno *step* più piccolo, ma ovviamente non si può ragionevolmente pensare di scendere a valori di risoluzione molto al di sotto delle dimensioni reali del fascio X primario. Potrebbe quindi essere utile progettare qualche sistema che consenta una rapida sostituzione del collimatore che definisce tali dimensioni, senza dover smontare il cono davanti alla finestra di uscita degli X primari dal tubo. In alternativa, si può pensare a un sistema di microslitte variabili per la definizione delle dimensioni del fascio X collimato. Occorre naturalmente tener conto del fatto che riducendo le dimensioni del fascio primario per collimazione se ne riduce anche l’intensità, e quindi diminuisce la statistica dei conteggi raccolti a parità di superficie scansionata in un dato tempo. Per compensare, il tubo dovrebbe poter arrivare a correnti anodiche maggiori (sono in corso ricerche di mercato in questa direzione). Inoltre, stiamo pensando di dotare la testa di misura di più rivelatori X anziché uno, aumentando così l’angolo solido complessivo di raccolta degli X caratteristici del materiale analizzato.

Un altro modo di realizzare una maggiore risoluzione spaziale sarebbe ovviamente quello di utilizzare in uscita dal tubo X delle lenti policapillari per focheggiare il fascio degli X primari, concentrandolo su un’area di 50-100 micron. Una soluzione di

questo tipo è chiaramente alternativa a quella di scansioni a bassa risoluzione spaziale: cioè, ci sembra per ora difficile “inserire” la lente per diminuire le dimensioni dello *spot* del fascio sul bersaglio dopo aver effettuato una scansione con fascio semplicemente collimato. Tuttavia per alcune applicazioni si potrebbe effettuare fin dall’inizio la scansione con una testa dotata di un tubo X con lente policapillare all’uscita del fascio, e stiamo studiando anche questa soluzione in collaborazione con colleghi dell’INFN dei Laboratori Nazionali di Frascati.

Un miglioramento *hardware*, già in fase di realizzazione, dovrebbe risolvere i problemi legati alla scansione di superfici non piane (come è spesso il caso nelle opere d’arte), soprattutto quando si effettuano scansioni su aree abbastanza estese. Attualmente la scansione avviene su un piano XY fisso, ma la distanza Z dalla superficie dell’oggetto analizzato, se questo non è piano, varia durante la scansione, e il puntamento alla giusta distanza effettuato su un punto all’inizio, non è più del tutto corretto in altri punti. Spesso ciò non costituisce un problema rilevante, ma se in una certa fase dell’acquisizione il punto irraggiato si viene a trovare significativamente fuori dalla linea di mira del rivelatore, l’emissione di raggi X secondari può in parte restare “coperta” verso il rivelatore. Per ovviare a questo problema, si stanno realizzando sistemi di *feedback* che, rilevando la distanza istantanea del punto dalla testa di misura durante la scansione, agiscono in modo automatico sui motori dell’asse Z per mantenere la distanza costante.

Dal punto di vista della significatività dei risultati, un enorme passo avanti è stato già compiuto, grazie alla modalità a scansione, nella direzione di ottenere informazioni sulla composizione più rappresentative di quanto non sia l’analisi di singoli punti. Ciò nonostante, l’esperienza ci ha mostrato che in alcuni casi, quando la complessità della tessitura compositiva è elevata (si pensi al caso della *Maternità* di Previati) possono rimanere dei dubbi sull’associazione delle mappe elementari all’immagine ottica, in quanto quest’ultima è ottenuta in maniera indipendente, quindi non sovrapponibile con facilità alle mappe, in particolare

quando sono presenti dettagli non immediatamente distinguibili a occhio, o molto simili ma a distanze molto piccole.

Per ovviare a questo problema è stato avviato il progetto di un sistema che includa anche un sensore ottico, in modo da ricostruire durante la scansione, in maniera sincrona e direttamente sovrapponibile alla mappa degli X, anche una vera e propria fotografia dell'area scansionata.

Per quanto riguarda la parte *software*, ferma restando la filosofia della scansione con acquisizione in continua, si potranno comunque realizzare una serie di migliorie nel modo di ottenere le mappe finali e nella loro elaborazione per aumentare ancora la qualità dell'informazione ottenibile dalle mappe elementali.

Potrà essere utile implementare la possibilità anche di una diversa visualizzazione, ottenuta sovrapponendo mappe di diversi elementi in una sola (associando ad esempio a ogni elemento un colore differente, nei *pixel* in cui si supera una soglia predeterminata di conteggi), in modo da evidenziare immediatamente e con maggior sicurezza le correlazioni o anticorrelazioni di elementi diversi nelle rispettive distribuzioni.

Anche il sistema di "traduzione" del numero di conteggi nei *pixel* della mappa in una scala di colori o di grigi può essere migliorato, introducendo delle opzioni a disposizione dell'utente per la scelta dei colori e della loro scala (lineare o meno), o per rinormalizzazioni diverse per sottoaree, relative ai massimi conteggi all'interno di ciascuna. Nell'attuale modalità di visualizzazione infatti, quando in una mappa sono presenti conteggi molto elevati in alcune sottoaree, si possono non apprezzare visivamente differenze di conteggi anche non trascurabili all'interno delle altre aree.

Infine, sempre per quanto riguarda il *software* per l'elaborazione delle mappe, sarebbe di grande utilità poter fare delle "mosaicature" automatiche di più aree di misura adiacenti.

Come si vede, non mancano prospettive di lavoro per sviluppi e miglioramenti delle attuali prestazioni del sistema. Ciò non deve far dimenticare tuttavia che già il

sistema attuale, per lo sviluppo del quale ho lavorato nel corso del mio dottorato e che ho ampiamente applicato a casi di studio nell'ultima fase del triennio, ha rappresentato un vero e proprio salto di qualità nell'applicazione della XRF a problemi di interesse nel campo dei Beni Culturali, come spero di aver sufficientemente dimostrato in questa tesi.

Ringraziamenti

Alla fine del mio percorso di studi, desidero ringraziare i miei insegnanti ed in particolare Pier Andrea Mandò, mio tutore di dottorato nonché relatore di tesi magistrale, per i suoi insegnamenti e la sua disponibilità a chiarire e discutere qualsiasi mio dubbio.

Un doveroso ringraziamento va all'Opificio delle Pietre Dure, in particolare a Cecilia Frosinini e a Roberto Bellucci per tutte le preziose informazioni che ci hanno fornito e che, permettendomi di lavorare nei loro laboratori, hanno reso una realtà uno dei miei sogni più grandi. Grazie al gruppo di restauratori con cui ho collaborato e scambiato idee e opinioni, in quello che è il miglior modo di imparare che conosca: Fabrizio Bandini, Francesca Ciani Passeri, Luisa Gusmeroli, Alessandra Ramat, Patrizia Riitano e Oriana Sartiani. Grazie al gruppo del settore scientifico, in particolare Giancarlo Lanterna, Alfredo Aldrovandi e Ottavio Ciappi per averci concesso l'uso dei loro spazi e la loro competenza nel lavoro. Grazie al fotografo Giuseppe Zicarelli perché le sue immagini hanno reso il nostro lavoro molto più semplice.

Grazie al gruppo INO-CNR, ovvero a Raffaella Fontana, Marco Barucci, Enrico Pampaloni, Marco Raffaelli e Jana Striova ed per le riflettografie e l'ospitalità nel loro laboratorio.

Grazie a Magnolia Scudieri, direttrice del Museo di San Marco di Firenze, per averci dato l'opportunità di analizzare gli affreschi di Beato Angelico.

Grazie a Francesco Civita, curatore del Museo Stibbert di Firenze, per averci messo a disposizione le spade del museo per i nostri studi. Grazie ai colleghi dell'Istituto Sistemi Complessi del CNR Francesco Grazi, Marco Zoppi, Elisa Barzagli ed Anna Fedrigo per averci coinvolto nel progetto.

Grazie a Maria Cristina Guidotti, direttrice della Sezione Egizia del Museo Archeologico di Firenze, per averci fornito i campioni degli amuleti di lapislazzuli per le nostre analisi. Grazie ai colleghi dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare della Sezione di Torino Alessandro Lo Giudice, Alessandro Re e Debora Angelici per averci coinvolto nello studio.

Grazie a Luigia Melillo, direttrice del Museo Archeologico di Napoli, per averci dato la possibilità di studiare il mosaico di Alessandro Magno.

Un sentito ringraziamento, naturalmente, va a tutto il gruppo LABEC, che con il suo clima di amicizia ha permesso che questi tre anni di lavoro non siano stati faticosi bensì piacevoli. Grazie per il supporto, per le numerose ore di conversazione di lavoro e non solo, per le critiche costruttive, per la disponibilità a Silvia Calusi, Giulia Calzolari, Luca Carraresi, Lisa Castelli, Massimo Chiari, Caroline Czelusniak, Mariaelena Fedi, Nicla Gelli, Martina Giannoni, Lorenzo Giuntini, Anna Impallaria, Lucia Liccioli, Franco Lucarelli, Silvia Nava, Marco Manetti, Mirko Massi, Lara Palla, Chiara Ruberto, Francesco Taccetti.

E infine grazie a chi, in tutti questi anni e spesso nonostante la distanza, si è preso cura di me e mi ha incoraggiato laddove io avrei abbandonato.