

Adolfo Esposito

# Tecniche diagnostiche non distruttive applicate ai Beni Culturali



# Introduzione

Ogni manufatto, segnatamente di interesse artistico ma non solo, contiene in se' la storia del manufatto stesso, ivi compresa informazioni sulla sua produzione, sul suo uso e sul suo stato di conservazione.

Compito degli storici dell'arte, degli archeologi, dei restauratori e di quant'altri coinvolti nel campo dello studio e della salvaguardia dei Beni Culturali, e' quello di mettere in evidenza tutta la sua storia, ove possibile, rispondendo ai quesiti:

Dove?

Quando?

Da chi?

Con che cosa?

un manufatto viene prodotto

Con quale tecnica?

Le valutazioni artistiche di un esperto del settore sono in grado di leggere a partire dalla sola analisi visiva dell'opera d'arte o del manufatto, con il supporto sempre necessario di valutazioni storico artistiche, la mano e/o la specificita' di un autore e della sua bottega.

L'occhio dell'esperto non e' in grado pero' di andare oltre la superficie, dove peraltro e' nascosta una parte non meno importante e sostanziosa informazione.

Sotto la superficie e/o nella superficie e' possibile mettere in evidenza tutto cio' che non e' visibile ad occhio nudo (composizione dei materiali, tecnologie di preparazione, tecnologie di cottura, ripensamenti, riferimenti, riutilizzo etc.)

**Compito fondamentale delle applicazione della fisica nei Beni Culturali consiste in definitiva nello svelare questa storia nascosta.**

## Generalita' sulle tecniche

Le tecniche analitiche utilizzabili sono rivolte principalmente all'ottenimento di informazioni necessarie agli studi nei campi di seguito elencati, di certo non completamente esaustivi

**Autenticita'**

**Datazione diretta**

**Datazione indiretta**

**Analisi di provenienza e collocazione storico artistica**

**Valutazione dello stato di conservazione**

**Scelta della tecnica piu' appropriata per il restauro**

In linea di massima ogni tecnica nata per lo studio dei materiali puo' essere applicata in maniera soddisfacente nel campo dell'archeometria purché vengano rispettate le esigenze di seguito elencate.

Non distruttività

Non invasività

Adattabilità a varie forme e materiali

Accuratezza quantitativa

Rapidità di esecuzione delle misure

Limite di rivelazione piccolo

## Tecniche non distruttive

Le tecniche non distruttive sono il complesso di indagini diagnostiche, esami, rilievi condotti impiegando metodi che non alterano il materiale, non ne richiedono la distruzione o tanto meno il prelievo di campioni

Sono in genere tutti i metodi indiretti. Essi si basano sull'uso della radiazione elettromagnetica in tutto il suo spettro di energia

## Tecniche non invasive

Le tecniche non invasive sono il complesso di indagini diagnostiche, esami, rilievi condotti su piccoli campioni prelevati dal manufatto

Sono in genere tutti quei metodi indiretti utilizzabili in genere in laboratorio a mezzo di strumentazione sofisticate altrimenti intrasportabile e/o quei metodi che comunque prevedono un trattamento del campione prima della misura

# L'analisi chimica mediante metodi fisici richiede i seguenti tre elementi di base:

Ionizzanti

Acceleratori  
Generatori di raggi X  
Sorgenti radioattive

---

Non ionizzanti

Lampade infrarosso  
Lampade ultravioletto  
Lampade visibile  
Laser  
Ultrasuoni

---

Rivelatore

Rivelatori a riempimento di gas  
Scintillatori  
Semiconduttori  
Telecamere  
CCD

Lastre radiografiche  
Lastre fotografiche  
Etc.

---

Sorgente di radiazioni

Manufatto o campione del manufatto



Indagini non distruttive

Il campo di indagine e' talmente vasto da non poterlo compendiare in un tempo ristretto. E' appena il caso di ricordare

I materiali lapidei

I materiali fittili

Gli intonaci e le murature

I materiali metallici

I materiali lignei

Le pergamene

I vetri

I dipinti su tela

I dipinti su tavola

Gli affreschi



# Applicazione della radiazione elettromagnetica

## Analisi non distruttive

Termografia

Olografia

Ultrasuoni

Tecniche fotografiche speciali

Riflettografia

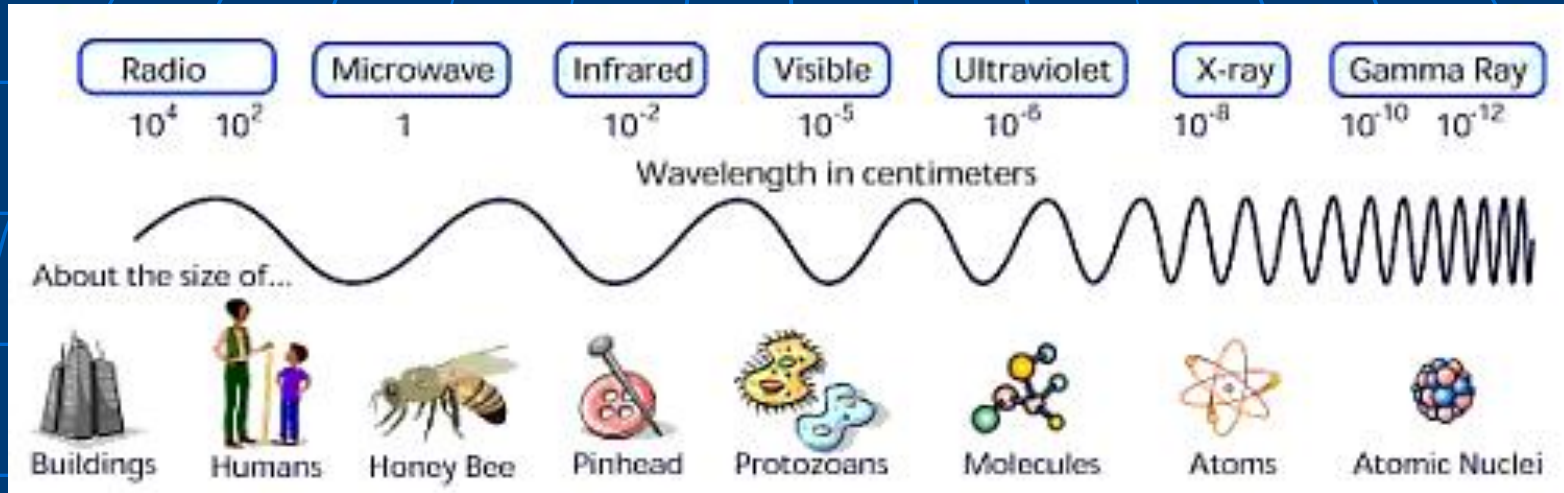
Radiografia

Fluorescenza X

Tomografia

Gammagrafia

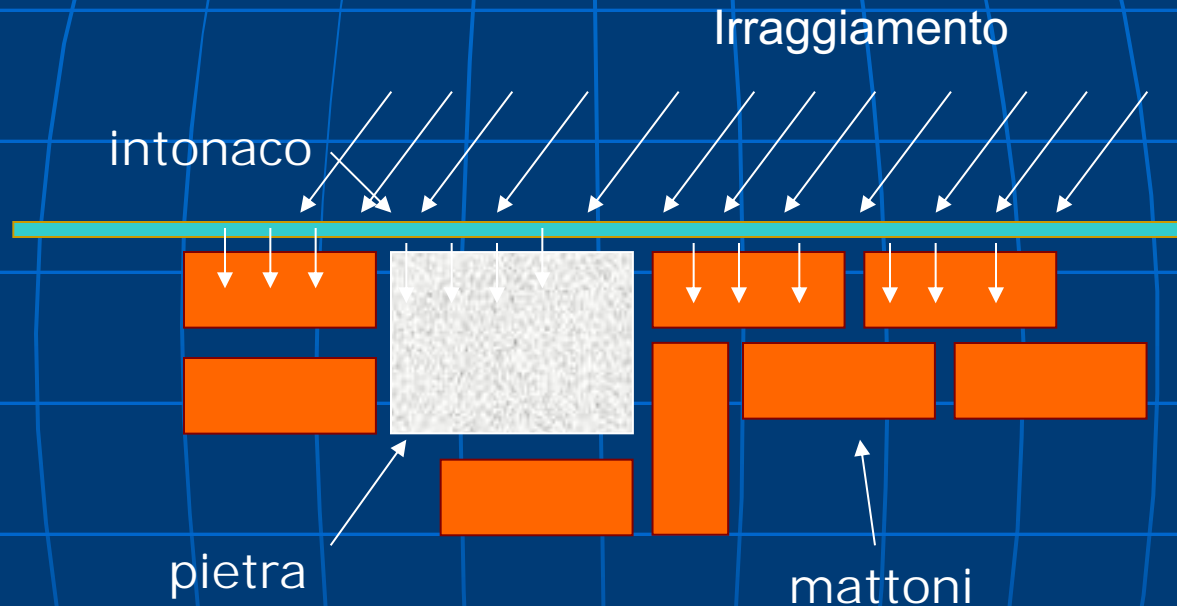
# Spettro Elettromagnetico



Region	Wavelength (Angstroms)	Wavelength (centimeters)	Frequency (Hz)	Energy (eV)
Radio	$> 10^9$	$> 10$	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microwave	$10^9 - 10^6$	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrared	$10^6 - 7000$	$0.01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visible	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultraviolet	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
X-Rays	$10 - 0.1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Gamma Rays	$< 0.1$	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

Raggi x di alta energia

# Termografia



Misura Attiva: riscaldamento solare - valutazione superficiale di pochi cm

Misura Passiva: riscaldamento artificiale - valutazione in profondità fino a 10- 20 cm

# Informazioni ottenibili

- Aperture tamponate (all'interno ed all'esterno)
- Particolari architettonici ed elementi lapidei inglobati nelle pareti
- Canne fumarie accecate
- Ammorsature tra murature diverse
- Edifici inglobati in costruzioni posteriori
- Armature di volte lignee intonacate
- Posizionamento di elementi strutturali (archi di scarico, pilastri in mattoni, architravature,...)
- Strutture in cemento armato presente in facciata
- Canalizzazione di impianti idrosanitari in funzione
- Mappe delle fughe termiche
- Presenza di umidità (o zone di umidità) nelle murature
- Presenza di reti fognarie sottostanti zone asfaltate e lastricate
- Presenza di distacchi

# Strutture sottostanti



Palazzo Vecchio  
Firenze

# Indagini con ultrasuoni

Onde

Acustiche

Ultrasoniche

Indagini su

Frequenza

$16-20 \cdot 10^3$  Hz

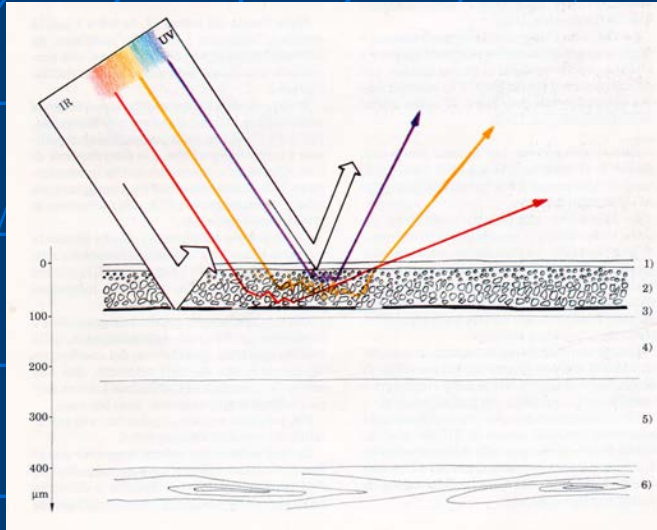
$>20 \cdot 10^3$  Hz

- ✓ Materiale lapideo e intonaci
- ✓ Metalli
- ✓ Legno

Informazioni ottenibili

- ❖ Rilevare lo stato di degrado nella muratura
- ❖ Qualificare la morfologia della sezione muraria
- ❖ Rilevare in profondità l'estensione delle fessure
- ❖ Verifica dell'efficacia degli interventi di consolidamento mediante le iniezioni di malta o resina
- ❖ Spessori di corrosione
- ❖ Spessori di un bronzo di fusione
- ❖ Individuazione di fratture interne
- ❖ Caratterizzazione del legno
- ❖ Differenziazione della zona di alborno dalla zona durame
- ❖ Determinazione del contenuto e gradiente di umidità

# Informazioni rilevabili per mezzo di radiazione ottica (UV-VIS-IR)



100  $\mu\text{m}$  max

Fotografia UV

Fotografia IR

Riflettografia IR



0.1      0.2      0.3      0.4      0.7      1.3      2.0      7.0

↓  
Limite di trasmissione  
lenti vetro

↓  
Limite di trasparenza agli UV  
della gelatina dell'emulsione  
fotografica

↓  
Limite di sensibilizzazioni  
delle emulsioni in IR

Indagini non distruttive

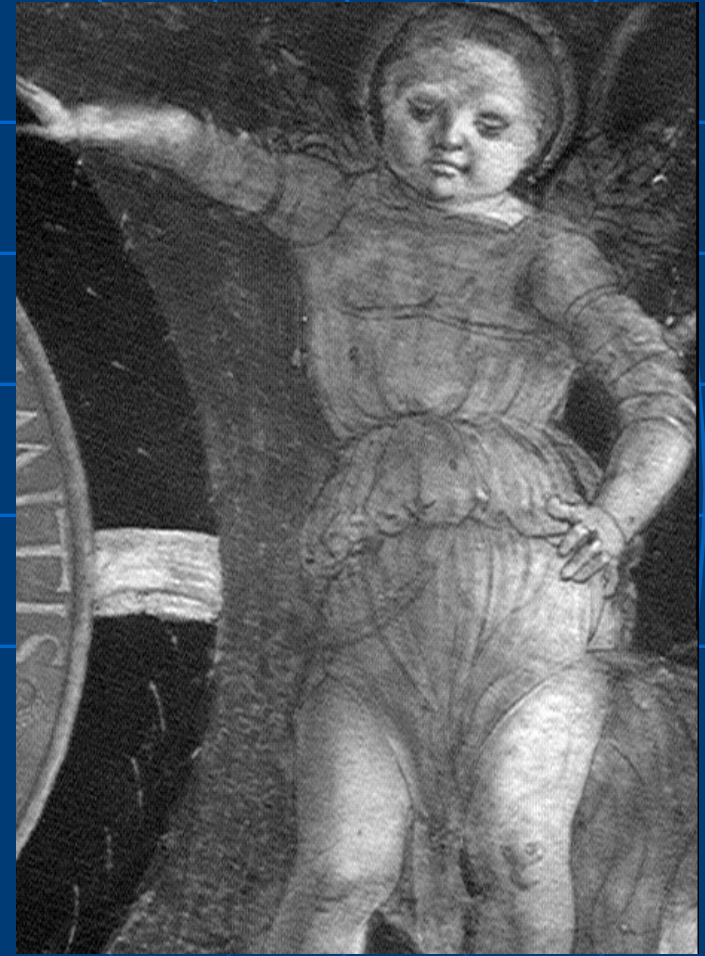
# Informazione

Si penetra fino al livello dell'imprimatura  
(sotto lo strato pittorico)

- Disegno preparatorio
- Pentimenti
- Pitture precedenti
- Restauri precedenti
- Pellicola protettiva
- Pigmenti

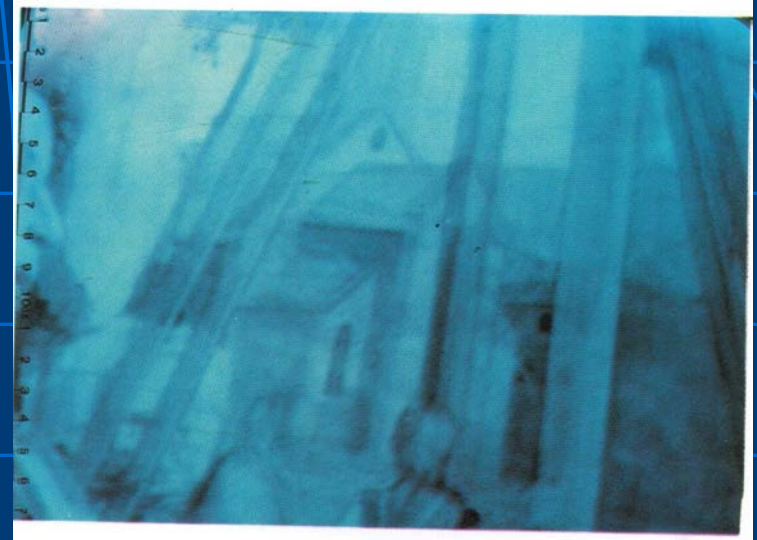
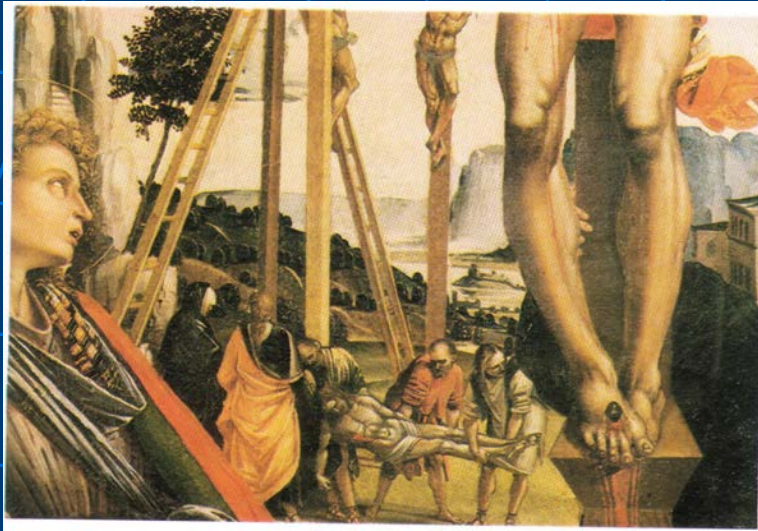


# Disegno preparatorio (riflettografia IR)



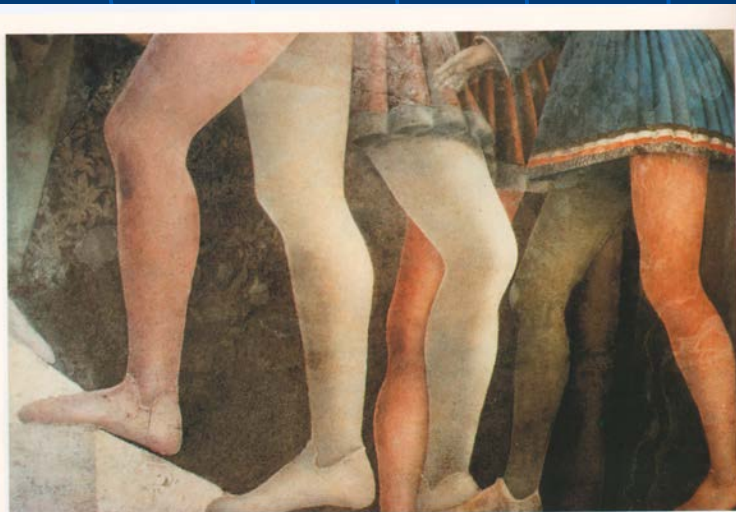
# Riciclo di tele (riflettografia IR)

Crocefissione  
Luca Signorelli



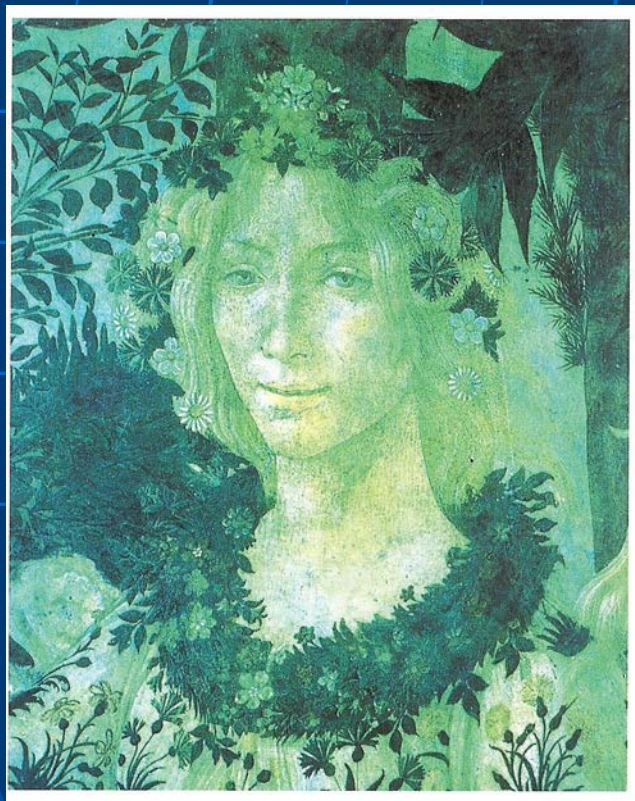
# Restauri precedenti (fotografia IR colori)

Camera degli sposi  
Mantegna



# Invecchiamento pellicola protettiva (Fluorescenza UV prima e dopo il restauro)

La Primavera  
Botticelli



PRIMA

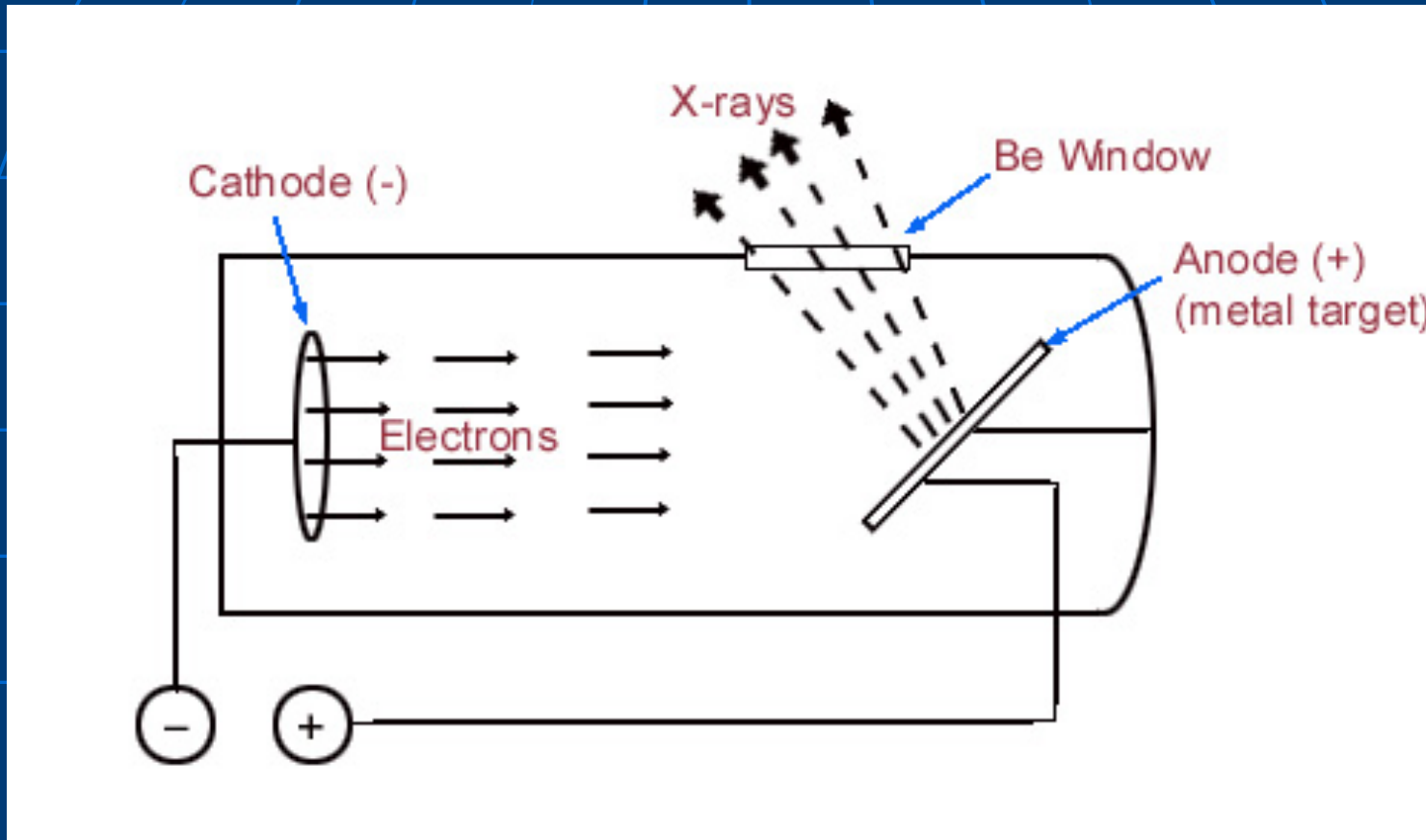


DOPO

# Analisi non distruttiva che impiega radiazione X

- Radiografia
- Tomografia
- Fluorescenza

# Produzione di RX



Tensione: 1- 60 kV

Corrente: qualche  
centinaio di  $\mu\text{A}$

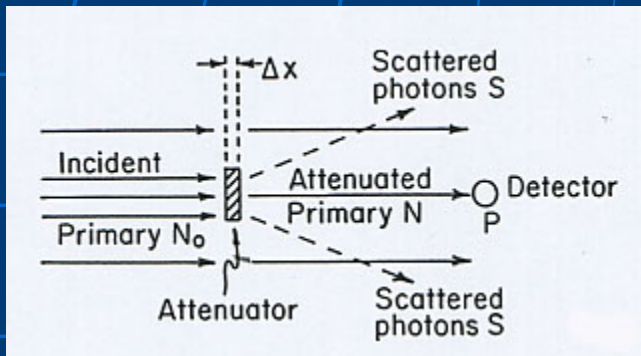
# RADIOGRAFIA

$$\Delta N = -\mu N \Delta x$$

$$N = N_0 e^{-\mu x}$$

Legge di penetrazione dei Rx:

 The picture can't be displayed.



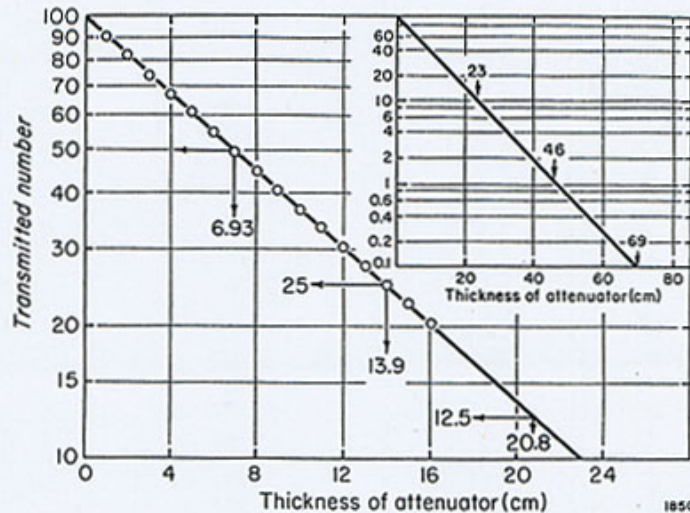
$N$  : Intensità della radiazione trasmessa

$N_0$  : Intensità della radiazione incidente

$x$  : Spessore del campione

$\mu$  : Coefficiente di assorbimento lineare caratteristico del materiale

Penetrazione di diversi centimetri



$$\mu = 0.1 \text{ cm}^{-1}$$

# Applicazioni

(radiografia)

- Dipinti
- Bronzi
- Manufatti lignei e ceramici
- Mummie
- Pergamene
- Francobolli e cartone

# Informazione sui *DIPINTI*

(radiografia)

- Convalida autenticità
- Individuazione di pentimenti e sovrapposizioni
- Analisi del supporto (tela, legno)
- Analisi dell'imprimatura
- Analisi della pellicola pittorica
- Analisi dello stato di conservazione
- Restauri precedenti
- Tecnica dell'artista



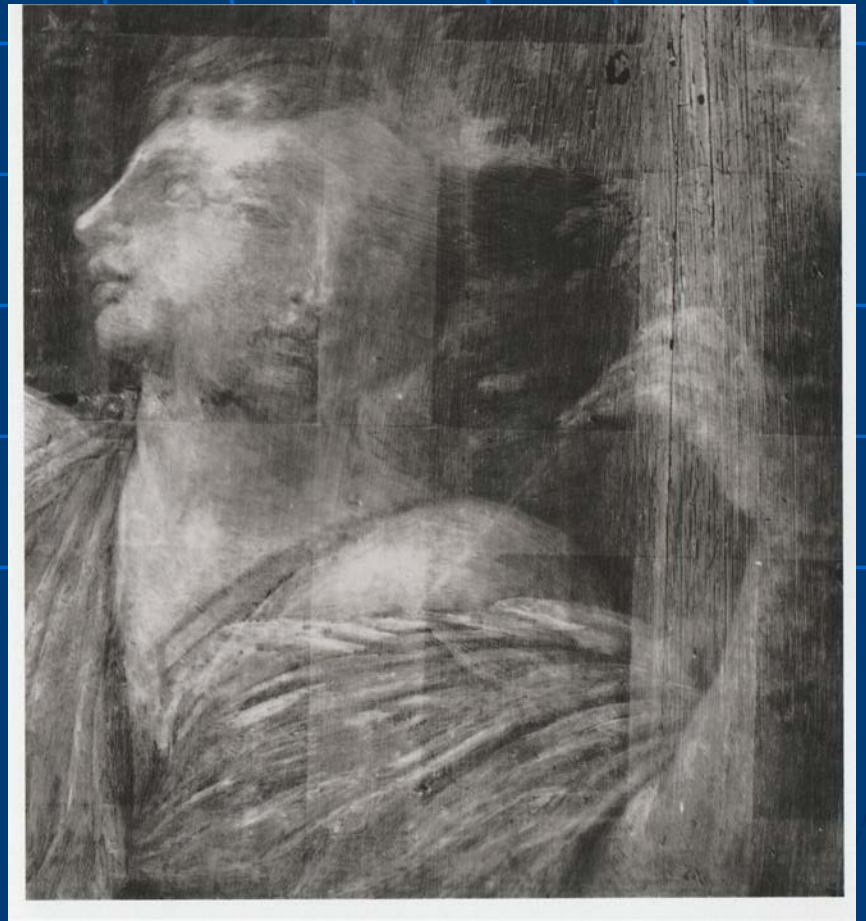
# Pentimenti

Guido Reni – La Strage degli Innocenti



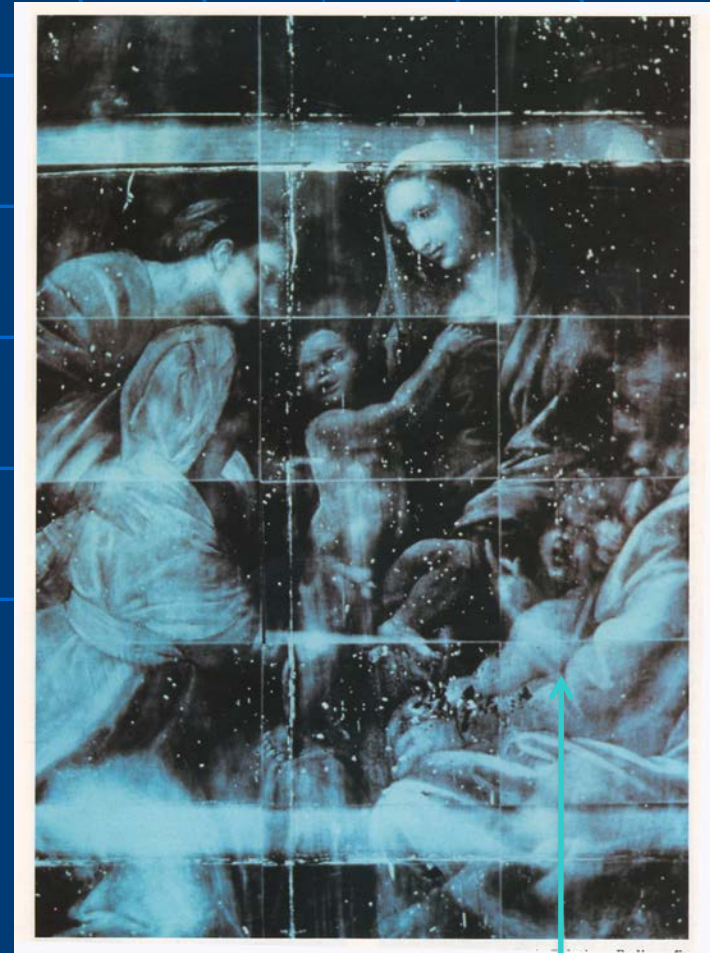
# Pentimenti

Le Sueur Eustache – musa Urania (particolare)



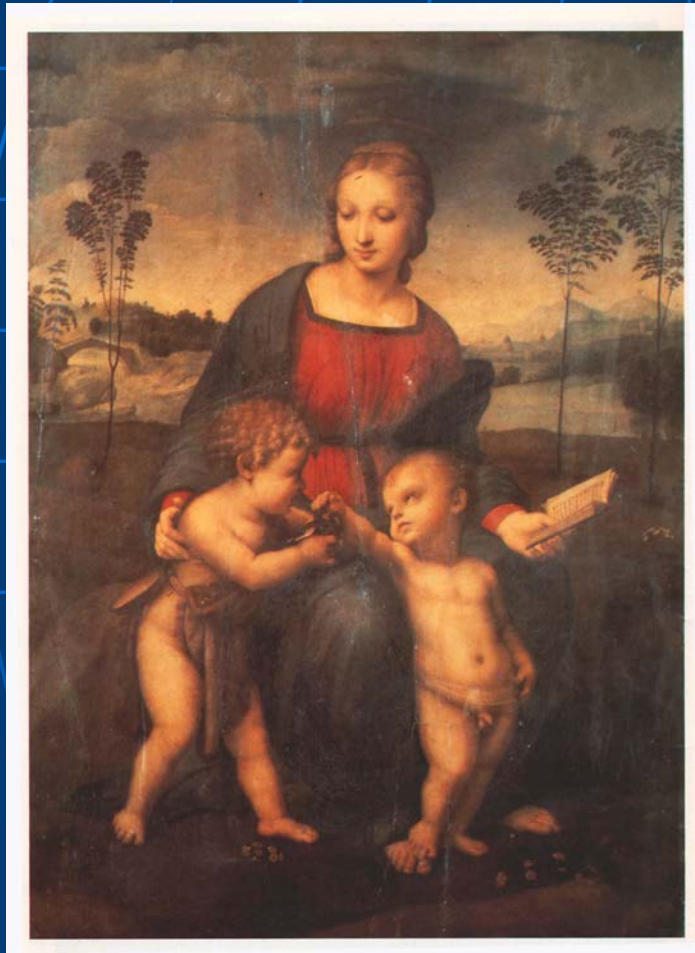
# Restauri precedenti – pentimenti

## Raffaello – Madonna dell'Impannata



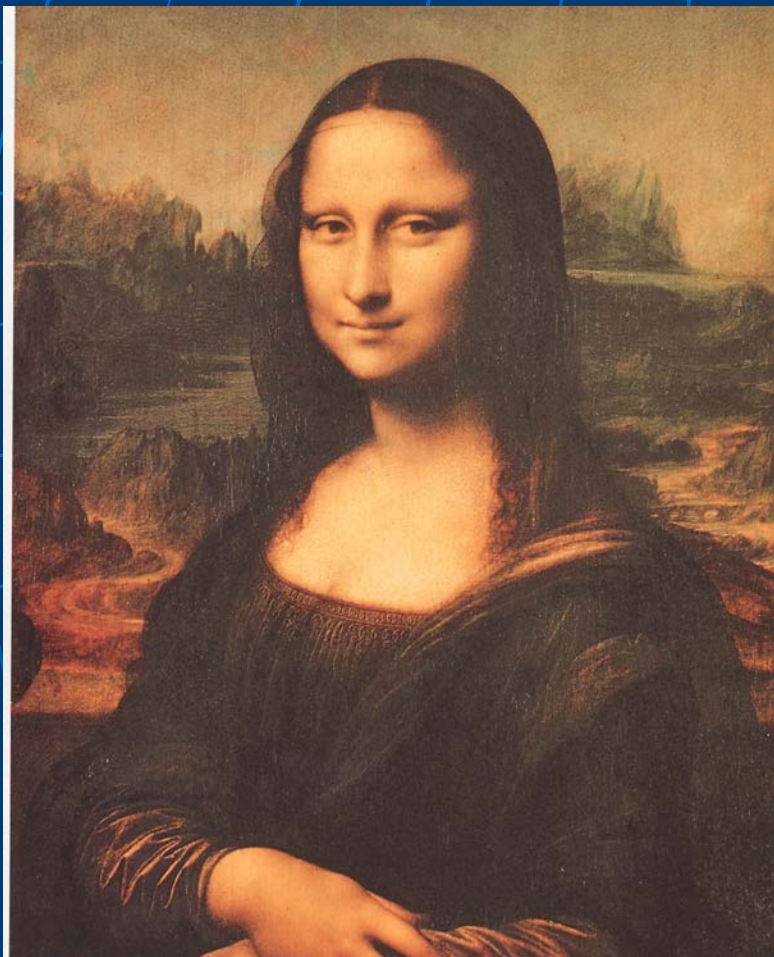
# Analisi sfondo

## Raffaello - Madonna del Cardellino



# Analisi dei pigmenti

## Leonardo Da Vinci – La Gioconda

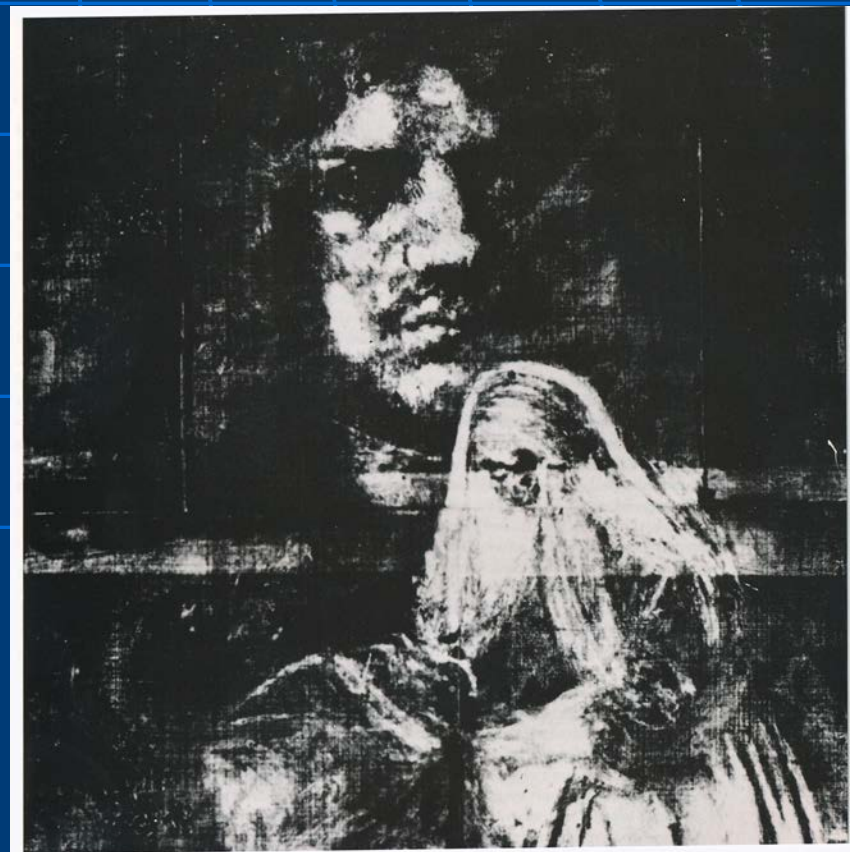
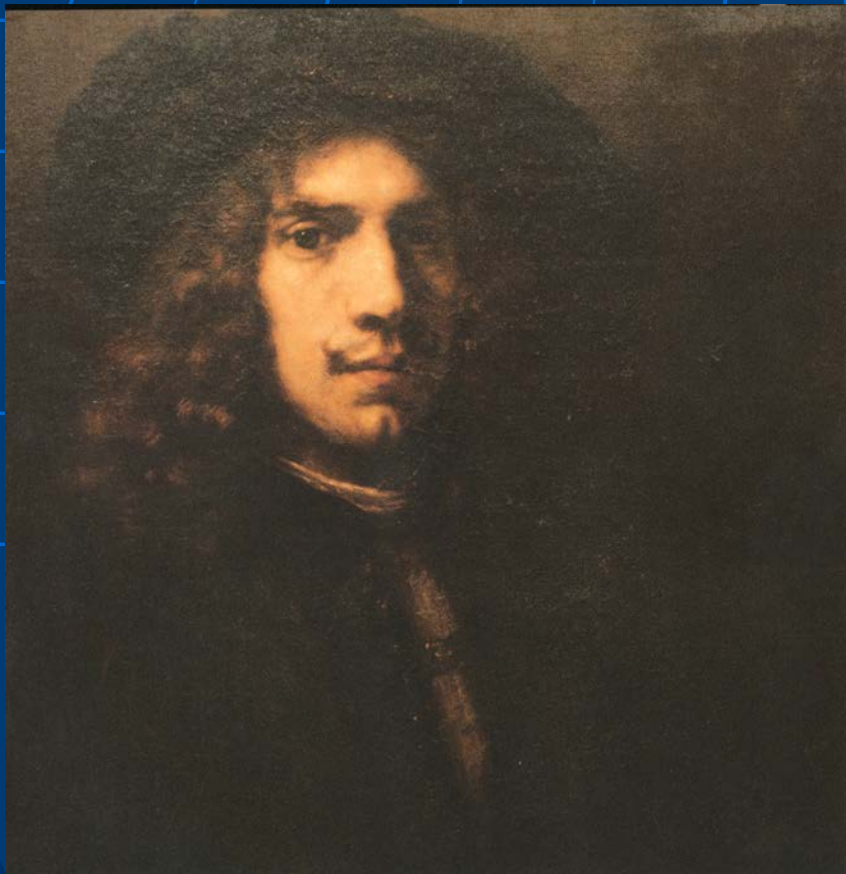


# Assorbimento RX di vari pigmenti

Colore	Denominazione Commerciale	Assorbimento ai Raggi X
Bianco	Bianco d'argento	molto alto
	Bianco di piombo	molto alto
	Bianco di zinco	alto
	Bianco di China	alto
	Bianco di calce	medio
Giallo e Arancio	Giallo di cromo: chiaro, scuro, arancio	molto alto
	Giallo di cadmio: chiaro, medio, scuro, arancio	alto
	Giallo di zinco	alto
	Giallo aurora	alto
	Ocra gialla, Terra di Siena naturale	medio-alto
	Giallo di Napoli	molto alto
	Massicot	molto alto
	Giallo di Marte	medio
	Lacca gialla di guado	basso
Rosso	Rosso di Saturno o minio	molto alto
	Vermiglione o cinabro	molto alto
	Rosso di Venezia	medio
	Lacca di carminio	basso
	Lacca di garanza	basso
	Ocra rossa	medio-alto
Bruno	Bruno di Firenze	alto
	Bruno di Marte	medio
	Bruno di Prussia	medio
	Seppia	basso
	Bistro, fuliggine	basso
	Bitume, asfalto Terra di Siena bruciata	basso medio-alto
Azzurro	Bleu ceruleo	alto
	Bleu di cobalto	medio
	Oltremare chiaro	medio
	Bleu di Prussia Indaco	medio-alto basso
Violetto	Violetto di cobalto	medio
	Violetto di Marte	medio-alto
	Violetto minerale	medio
Verde	Verde di Verona	alto
	Verde di cromo	medio
	Verde di cobalto	alto
	Lacca verde	basso
Grigio e Nero	Nero avorio	medio
	Nero di ferro	medio-alto
	Nero vite	basso
	Nero fumo di lampada Nero di carbone	basso basso
Tutti i Colori	Acrilici	basso

# Riutilizzo tela

Rembrandt – Ritratto di giovane uomo Titus



# Informazione sui *BRONZI*

(radiografia)

- Sezioni originarie
- Tasselli originari
- Elementi aggiunti per fusione successiva
- Linee di giunzione
- Saldature
- Chiodi distanziatori
- Attacchi dei canali di colata
- Armature d'anima
- Ribattini, viti
- Insetti, riempimenti di lacune e lesioni con il metallo fuso



# Informazioni sui *MANUFATTI LIGNEI* (radiografia)

- Integrità del pezzo
- Stato di conservazione del legno
- Individuazione di restauri precedenti
- Analisi dei chiodi

# Radiografia manufatti lignei

Cristo – Chiesa di Santa Maria Assunta  
Bagno di Romagna

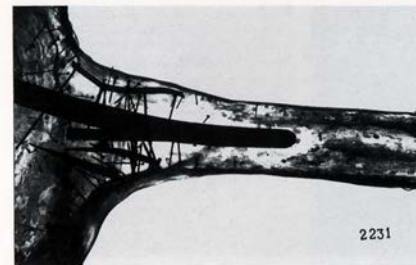
L'analisi preliminare per mezzo dei RX ha rilevato: un notevole danno causato dai tarli, le zone precedentemente restaurate.

Il braccio è sostenuto da un supporto di ferro. Sono stati inseriti molti chiodi per riparare la rottura tra la spalla e l'ascella, sotto l'ascella è visibile un restauro radiopaco.

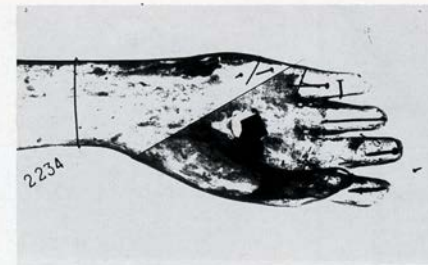
Nella mano sono visibili chiodi inseriti in epoca recente. Il pollice è stato rimodellato.



*The wooden Christ as technicians set up the X-ray instrumentation. (Photo: A. Cannata)*



*X-ray of the left arm, showing the iron brace supporting the limb, and the numerous nails. A radio-opaque repair is visible in the underarm area.*



*X-ray of the right hand. The woodworm damage is evident, as is the remodelling of the hand, especially the thumb. There are also clear signs of the use of a rasp.*

## Informazioni sulle *PERGAMENE* (radiografia)

- Si rivela lo scritto antico sottostante eroso dalla pomice

## Informazioni sui *FRANCOBOLLI* (radiografia)

- Tipo di inchiostro
- Struttura della carta
- Sistema di stampa
- Riconoscimento dei falsi

# Limiti della RADIOGRAFIA

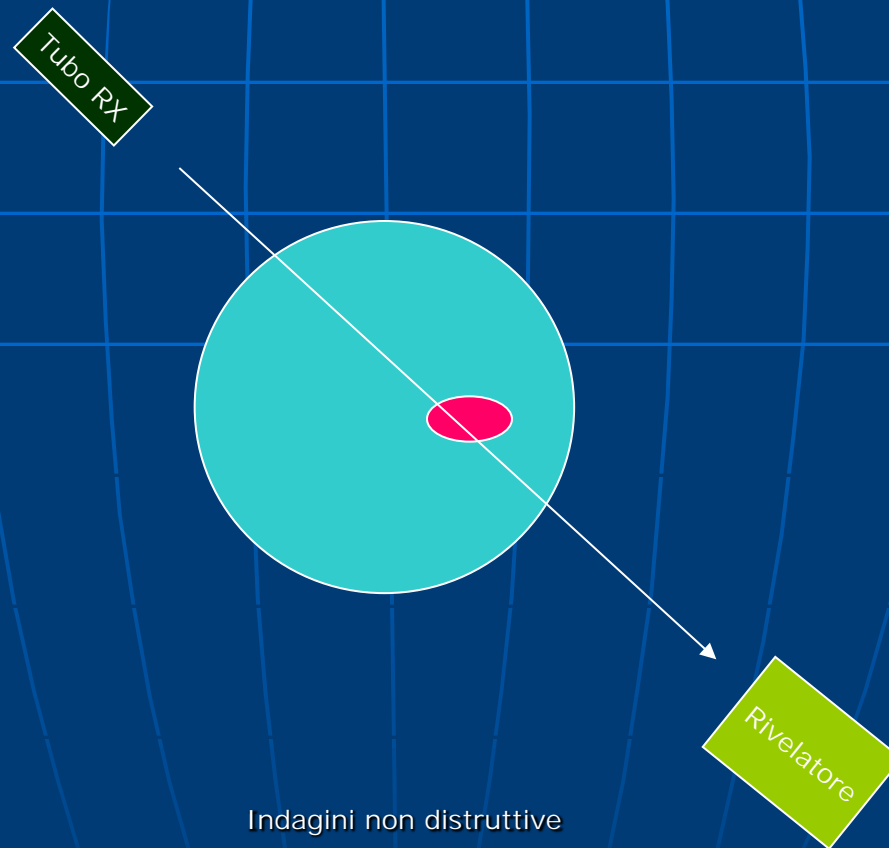
- Mancanza di dettaglio
- Risoluzione limitata

## TOMOGRAFIA

Immagine 3D in grado di fornire informazioni sulla distribuzione di densità all'interno dell'oggetto

# TOMOGRAFIA: Misura

- Un fascio di RX attraversa una sezione dell'oggetto.
- La stessa sezione successivamente viene ruotata di piccoli angoli ed attraversata ancora dagli stessi RX.
- In seguito ad una rotazione di  $360^\circ$  tutta la sezione sarà stata attraversata dai RX.



$$\Delta N = -\mu N \Delta x$$

$$N = N_0 e^{-\mu x}$$

$\mu$  e' sempre funzione di  $\rho, Z$  ed  $E$

$$N = N_0 e^{-\mu(\rho, Z, E)x}$$

Per un materiale omogeneo e' semplice ricavare il coefficiente di attenuazione lineare  $\mu$

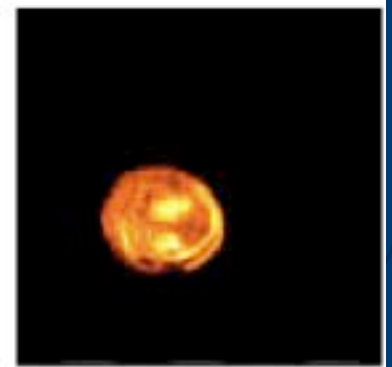
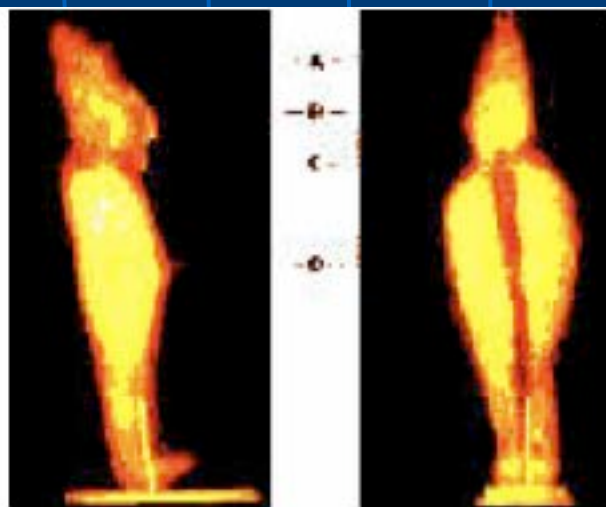
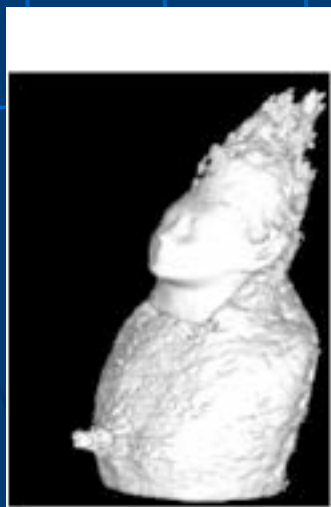
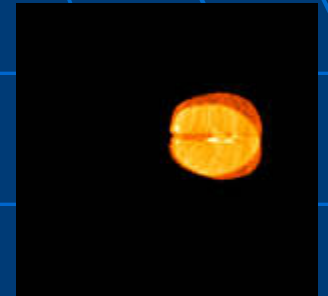
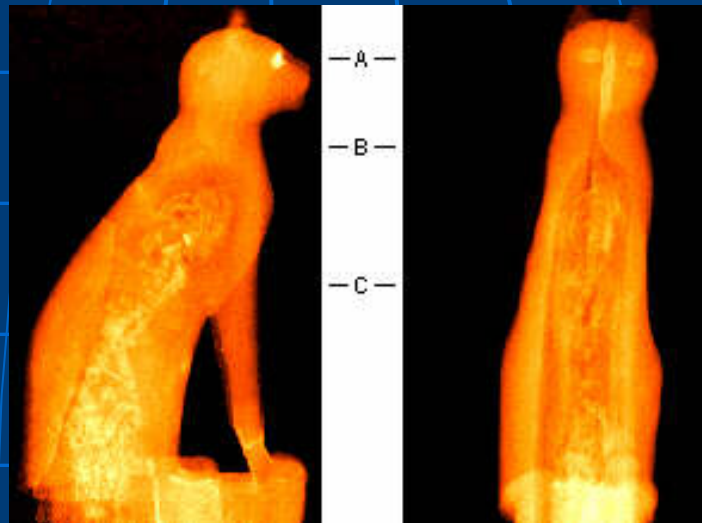
Se l'assorbitore non e' omogeneo, allora  $\mu$  e' una funzione di  $\rho$  e di  $z$  che dipende dalla distribuzione dei vari materiali nel manufatto.

# Tomografia: Applicazioni

- ❑ Statue di grandi e piccole dimensioni di bronzo o pietra
- ❑ Manufatti lignei e ceramici
- ❑ Mummie
- ❑ Materiale biologico
- ❑ Carta pesta

# Tomografia: Informazioni

- Eseguendo le misure per sezioni diverse, si ottiene il profilo esatto dell'oggetto nei toni di grigio o a colori.
- Si può risalire alla sua composizione interna:
  - Individuando vuoti, cricche, fratture
  - Spessori di lega nelle varie parti
  - Individuazione di zone restaurate





# Tomografia: Caratteristiche

- La qualità dell'immagine dipende:
  - ✓ Dalla risoluzione geometrica: 20-30  $\mu\text{m}$  (microtomografo) a 1 mm (macrotomografo)
  - ✓ Dalla risoluzione dei contrasti
  - ✓ Dal rumore (incertezza sul segnale registrato)
- L'uso dei RX è inadeguato per spessori:
  - ✓ >1,5 cm Metalli
  - ✓ >20 cm Marmo, materiale lapideo

Per spessori superiori si devono usare i raggi x di alta energia

# Fluorescenza di raggi X

Nelle analisi di fluorescenza di raggi X il manufatto è sottoposto a un flusso di fotoni in genere raggi X.

Se un fotone comunque prodotto ha energia sufficientemente elevata esso può estrarre uno degli elettroni degli orbitali interni di un atomo degli elementi chimici presenti nel manufatto, lasciando l'atomo in uno stato eccitato.

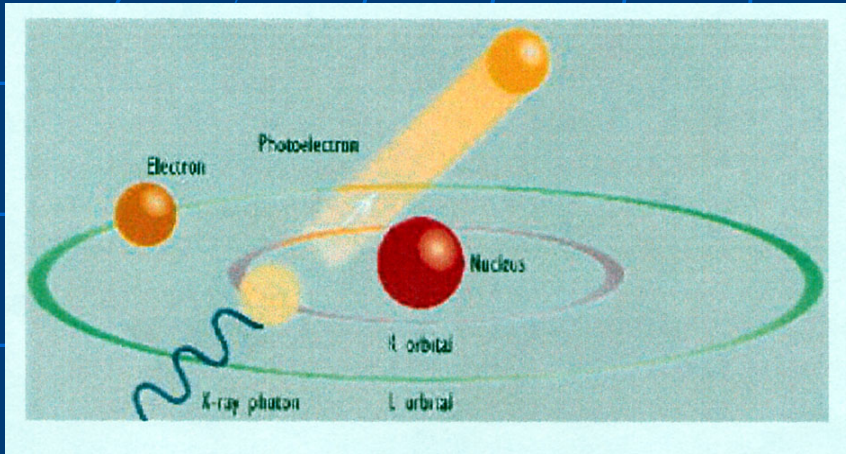
La diseccitazione è in genere immediata e avviene mediante il salto degli elettroni dalle orbite esterne verso le orbite interne

I salti sono accompagnati dalla emissione di raggi X corrispondenti alla differenza fra il livello di partenza e di arrivo dell'elettrone dell'atomo.

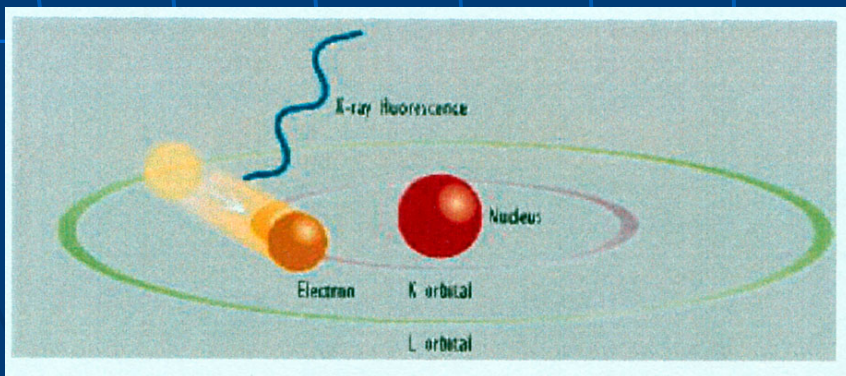
Detti livelli sono caratteristici solo e soltanto di quella specie fisica.

# FLUORESCENZA X

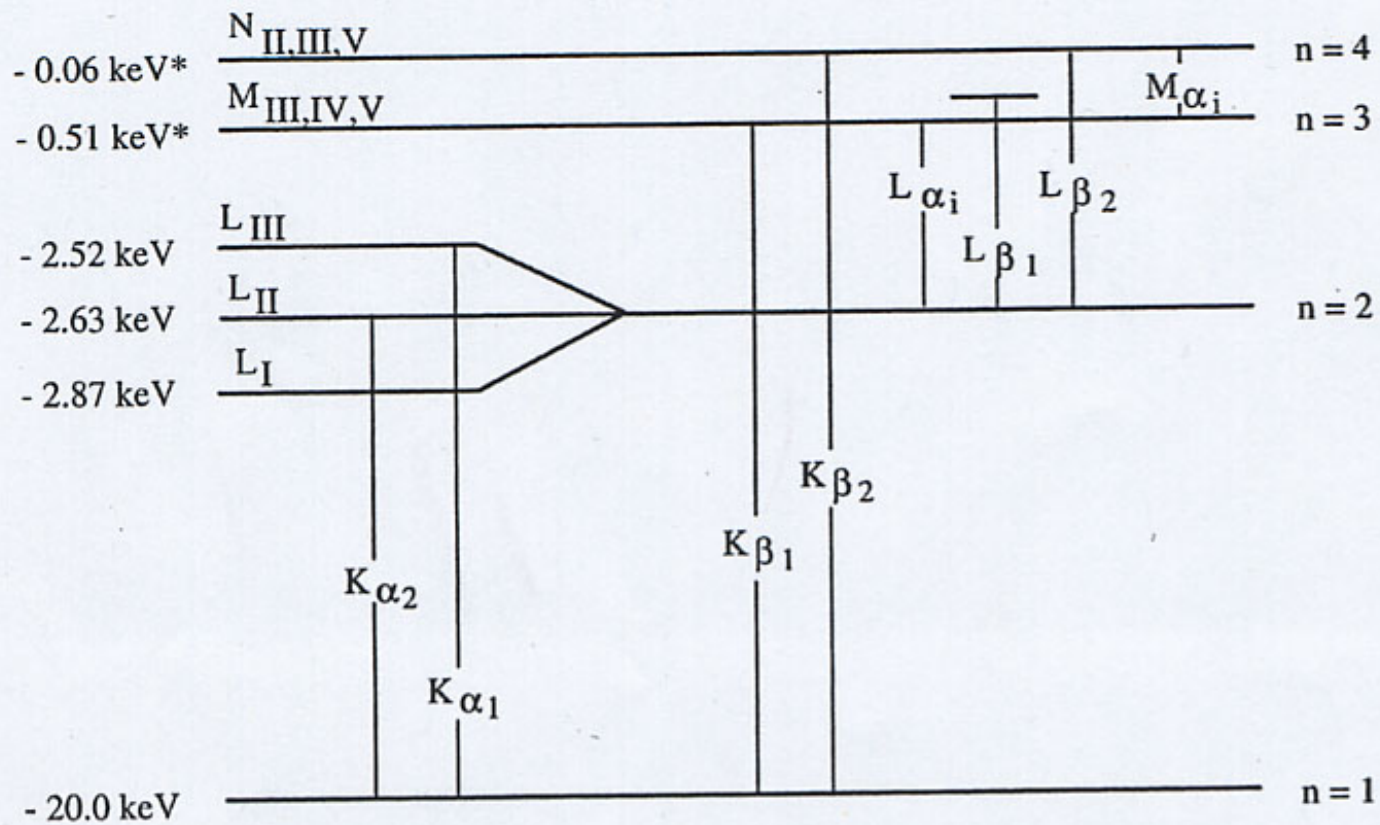
## (XRF)



Un fascio di RX che investe un campione, trasferisce una parte della sua energia agli e<sup>-</sup> delle orbite più interne in quantità note e caratteristiche dell'atomo a cui appartengono, producendo l'espulsione di un e<sup>-</sup> (effetto fotoelettrico)



Nell'atomo eccitato si induce una transizione elettronica con conseguente emissione di radiazione RX di energia ed intensità legate all'abbondanza ed al tipo di elemento presente nel campione investito.



\* Maximum energy for the shell; for subshell energy levels see Appendices C and D.

Emission of characteristic x rays from a Mo target due to electron vacancies in various shells followed by a higher-energy electron giving up energy to fill a particular shell vacancy.

Energies, in electron volts, of principal x-ray emission lines.

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$
3 Li	0.0543							
4 Be	0.1085							
5 B	0.1833							
6 C	0.277							
7 N	0.3924							
8 O	0.5249							
9 F	0.6768							
10 Ne	0.8486	0.8486						
11 Na	1.04098	1.04098	1.0711					
12 Mg	1.25360	1.25360	1.3022					
13 Al	1.48670	1.48627	1.55745					
14 Si	1.73998	1.73938	1.83594					
15 P	2.0137	2.0127	2.1391					
16 S	2.30784	2.30664	2.46404					
17 Cl	2.62239	2.62078	2.8156					
18 Ar	2.95770	2.95563	3.1905					
19 K	3.3138	3.3111	3.5896					
20 Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449		
21 Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996		

Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	$L\gamma_1$
63 Eu	41.5422	40.9019	47.0379	5.8457	5.8166	6.4564	6.8432	7.4803
64 Gd	42.9962	42.3089	48.697	6.0572	6.0250	6.7132	7.1028	7.7858
65 Tb	44.4816	43.7441	50.382	6.2728	6.2380	6.978	7.3667	8.102
66 Dy	45.9984	45.2078	52.119	6.4952	6.4577	7.2477	7.6357	8.4188
67 Ho	47.5467	46.6997	53.877	6.7198	6.6795	7.5253	7.911	8.747
68 Er	49.1277	48.2211	55.681	6.9487	6.9050	7.8109	8.1890	9.089
69 Tm	50.7416	49.7726	57.517	7.1799	7.1331	8.101	8.468	9.426
70 Yb	52.3889	51.3540	59.37	7.4156	7.3673	8.4018	8.7588	9.7801
71 Lu	54.0698	52.9650	61.283	7.6555	7.6049	8.7090	9.0489	10.1434
72 Hf	55.7902	54.6114	63.234	7.8990	7.8446	9.0227	9.3473	10.5158
73 Ta	57.532	56.277	65.223	8.1461	8.0879	9.3431	9.6518	10.8952
74 W	59.31824	57.9817	67.2443	8.3976	8.3352	9.67235	9.9615	11.2859
75 Re	61.1403	59.7179	69.310	8.6525	8.5862	10.0100	10.2752	11.6854
76 Os	63.0005	61.4867	71.413	8.9117	8.8410	10.3553	10.5985	12.0953
77 Ir	64.8956	63.2867	73.5608	9.1751	9.0995	10.7083	10.9203	12.5126
78 Pt	66.832	65.112	75.748	9.4423	9.3618	11.0707	11.2505	12.9420
79 Au	68.8037	66.9895	77.984	9.7133	9.6280	11.4423	11.5847	13.3817
80 Hg	70.819	68.895	80.253	9.9888	9.8976	11.8226	11.9241	13.8301
81 Tl	72.8715	70.8319	82.576	10.2685	10.1728	12.2133	12.2715	14.2915
82 Pb	74.9694	72.8042	84.936	10.5515	10.4495	12.6137	12.6226	14.7644
83 Bi	77.1079	74.8148	87.343	10.8388	10.73091	13.0235	12.9799	15.2477
84 Po	79.290	76.862	89.80	11.1308	11.0158	13.447	13.3404	15.744
85 At	81.52	78.95	92.30	11.4268	11.3048	13.876	—	16.251
86 Rn	83.78	81.07	94.87	11.7270	11.5979	14.316	—	16.770
87 Fr	86.10	83.23	97.47	12.0313	11.8950	14.770	14.45	17.303
88 Ra	88.47	85.43	100.13	12.3397	12.1962	15.2358	14.8414	17.849
89 Ac	90.884	87.67	102.85	12.6520	12.5008	15.713	—	18.408
90 Th	93.350	89.953	105.609	12.9687	12.8096	16.2022	15.6237	18.9825
91 Pa	95.868	92.287	108.427	13.2907	13.1222	16.702	16.024	19.568
92 U	98.439	94.665	111.300	13.6147	13.4388	17.2200	16.4283	20.1671
93 Np	—	—	—	13.9441	13.7597	17.7502	16.8400	20.7848
94 Pu	—	—	—	14.2786	14.0842	18.2937	17.2553	21.4173
95 Am	—	—	—	14.6172	14.4119	18.8520	17.6765	22.0652

La tecnica XRF e' un metodo qualitativo nonche' quantitativo di analisi chimica di elementi in tracce. In linea di principio e' applicabile a tutti gli elementi con esclusione dell'idrogeno e dell'elio coprendo ampio intervallo energetico ( 50 eV – 100 keV).

Gli elementi leggeri non sono comunque facili a misurarsi.

L'analisi per fluorescenza ha in pratica un limite inferiore posizionato al numero atomico 13 (Al).

I generatori di raggi x che sono utilizzati per eccitare le linee di fluorescenza sono alimentati a tensioni che vanno dai 5-10 kV ai 50 - 60 kV in modo tale da contenere i costi delle apparecchiature nonche' limitare rischi da radiazioni mper il personale coinvolto specialmente nelle misure in situ.

L'intervallo energetico delle linee di fluorescenza che vengono in genere utilizzate e' 1keV – 25keV.

Per le analisi di elementi con numero atomico superiore a 50 (Sn) vengono utilizzate le linee L anziche' le linee K.

# Misure XRF

Le misure sono effettuate in tempi dell'ordine di qualche centinaio di secondo.

L'informazione ottenuta è relativa ad uno **strato superficiale** del campione (metalli frazione di qualche mm - legno qualche cm) di **area** pari alla dimensione del fascio incidente: da **qualche mm<sup>2</sup>** (secondo le esigenze si può diminuire tale dimensione, si possono avere "spot" del diametro di 50-100µm ) a **qualche cm<sup>2</sup>**.

E' così possibile ottenere informazioni e dati sulla composizione del manufatto irraggiandolo con fotoni di energia opportuna misurando poi l'energia e l'intensità della fluorescenza emessa.

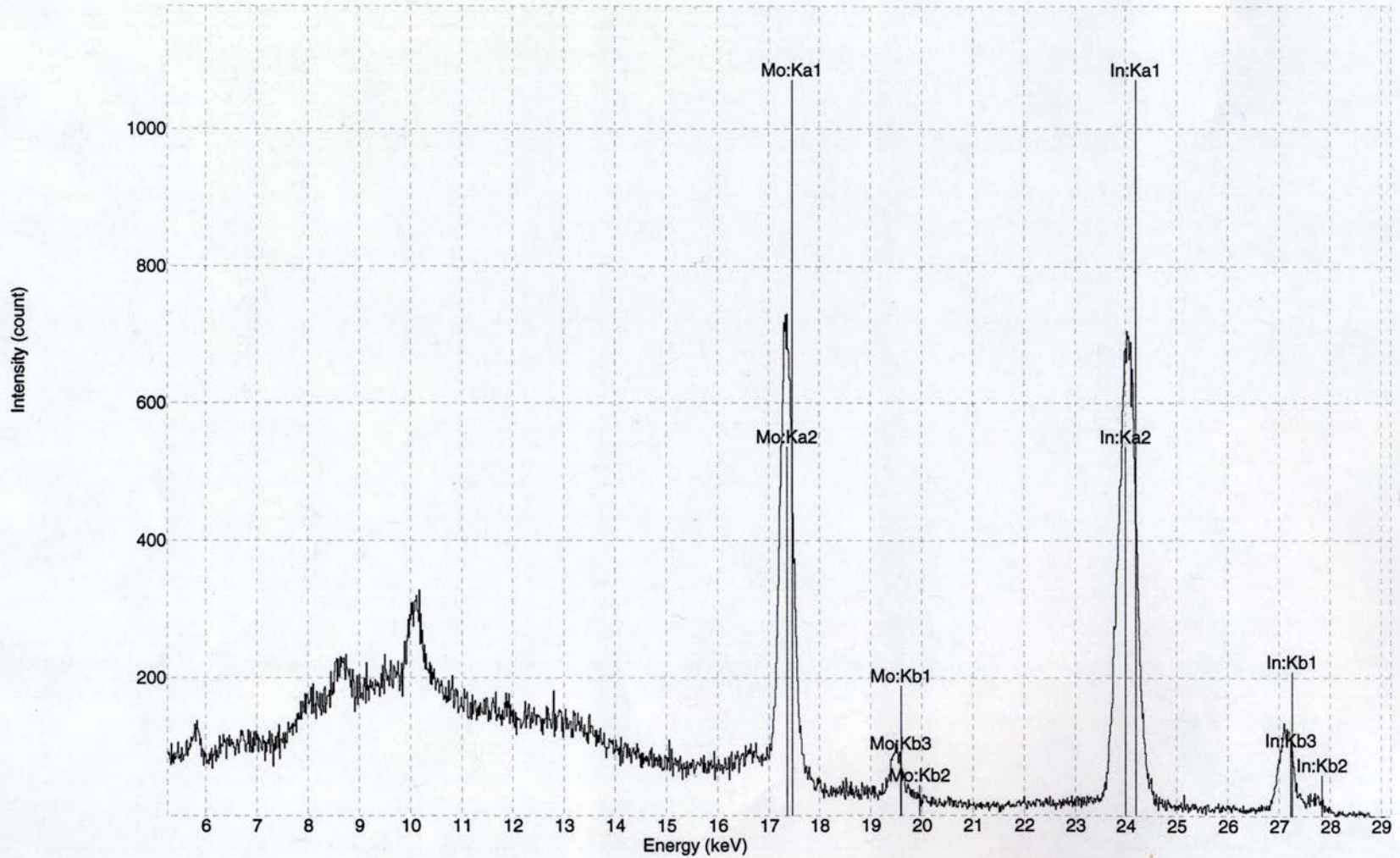
L'energia dei raggi x emessi e' caratteristica dell'atomo irraggiato.

L'intensità dei raggi x emessi e' caratteristica dell'abbondanza dell'atomo irraggiato nel manufatto in esame.



# Spettro XRF

Indio lastrina T:1, 45.0kV, 200.0μA, F:No filter, 120s. /



## APPLICAZIONI (XRF)

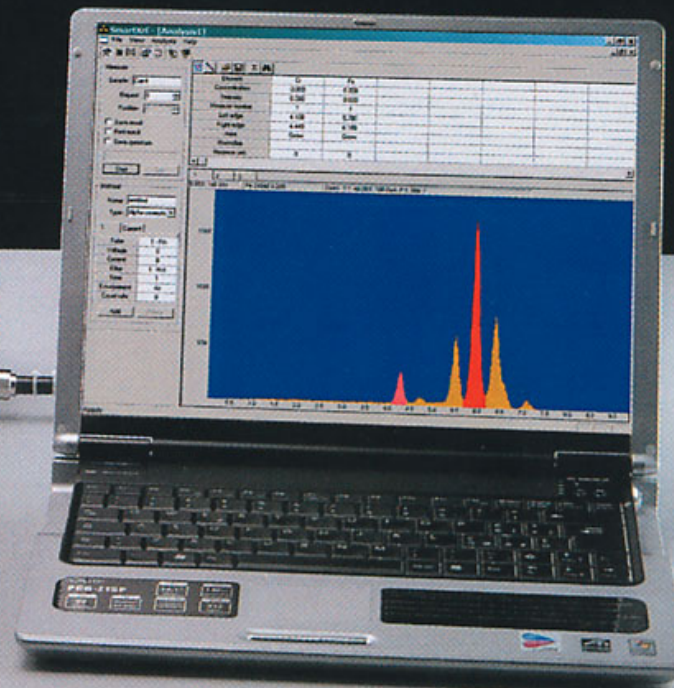
- Dipinti
- Manufatti metallici
- Manufatti ceramici
- Smalti

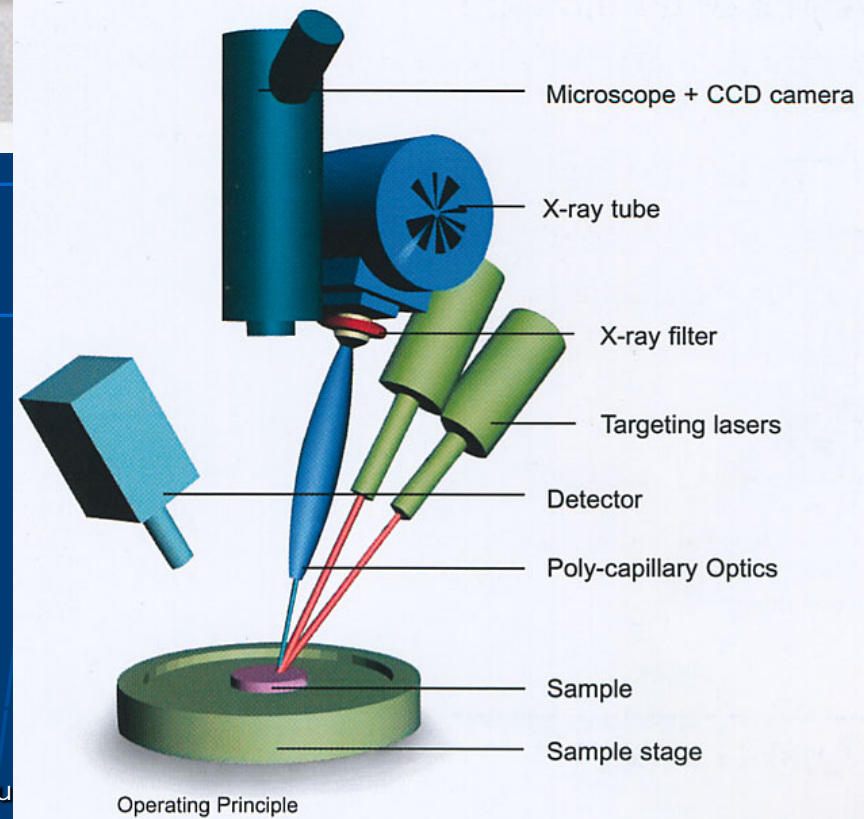
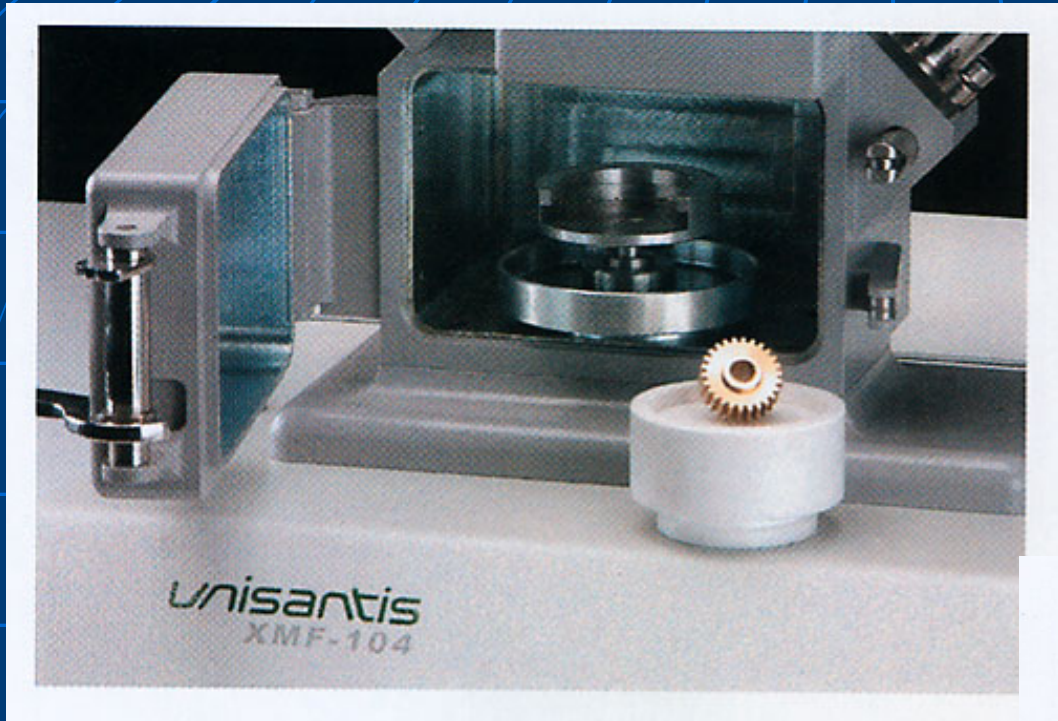
## Informazioni (XRF)

- Individuazione qualitativa degli elementi chimici presenti nel campione con percentuali in peso < qualche per cento
- Determinazione quantitativa, con errore di qualche per cento, degli elementi chimici presenti nel campione

# Apparato strumentale

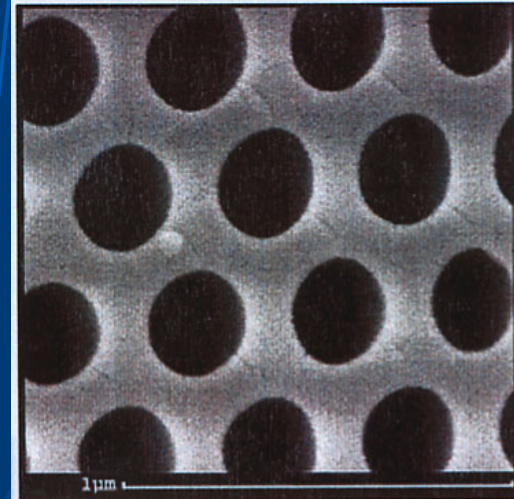
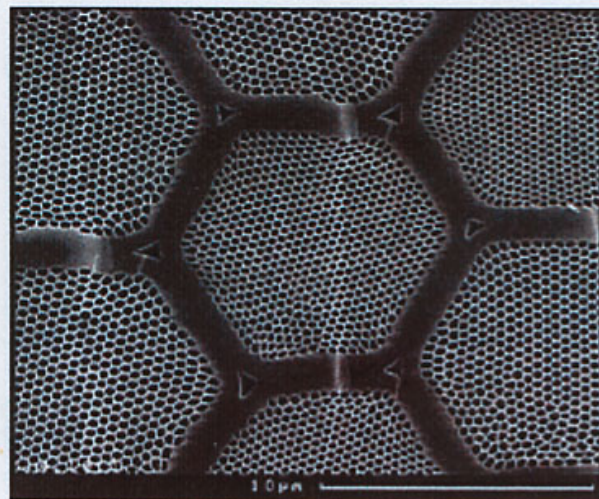
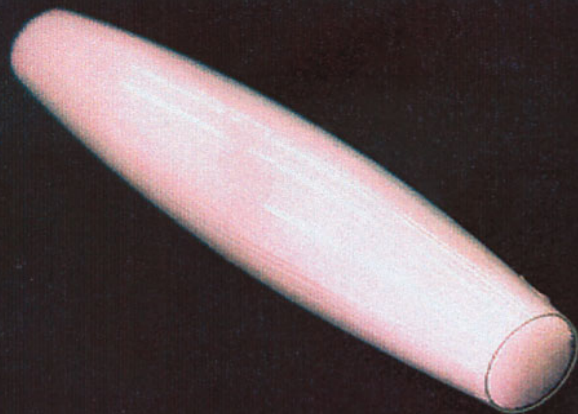
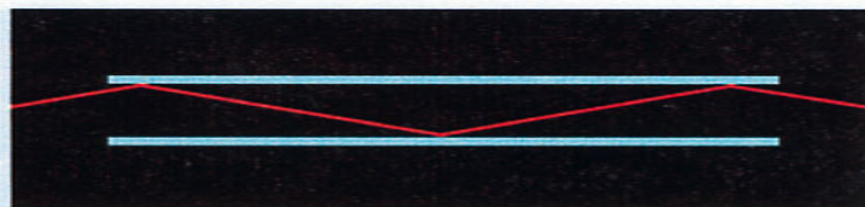
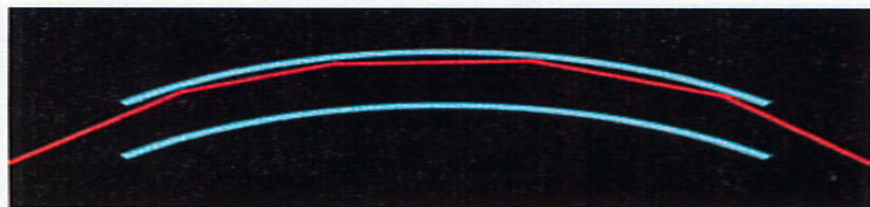
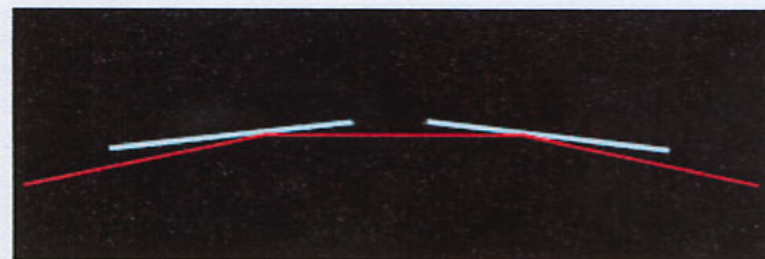
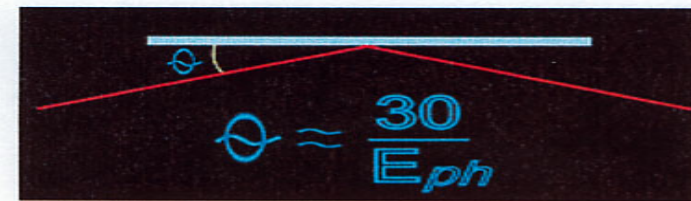
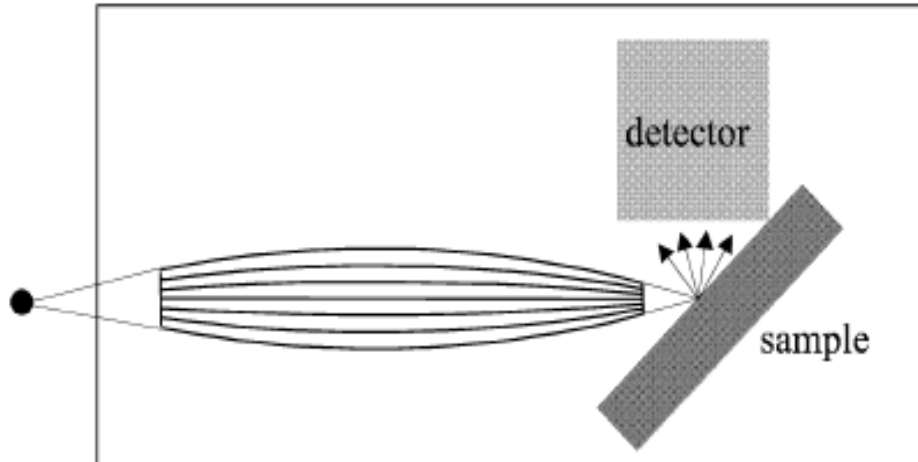
- Sorgente raggi X (energia  $\leq 60$  keV)
- Campione
- Rivelatore a semiconduttore Si(Pin) raffreddato per effetto Peltier
- Amplificatore di segnale analogico
- Analizzatore multicanale MCA (convertitore analogico/digitale)
- Sistema di acquisizione ed elaborazione dati





Indagini non destru

X-Ray source



# Sant'Omobono Site Excavation



# Sant'Omobono Site Excavation





From Sant'Omobono Site



Artefact

Coin



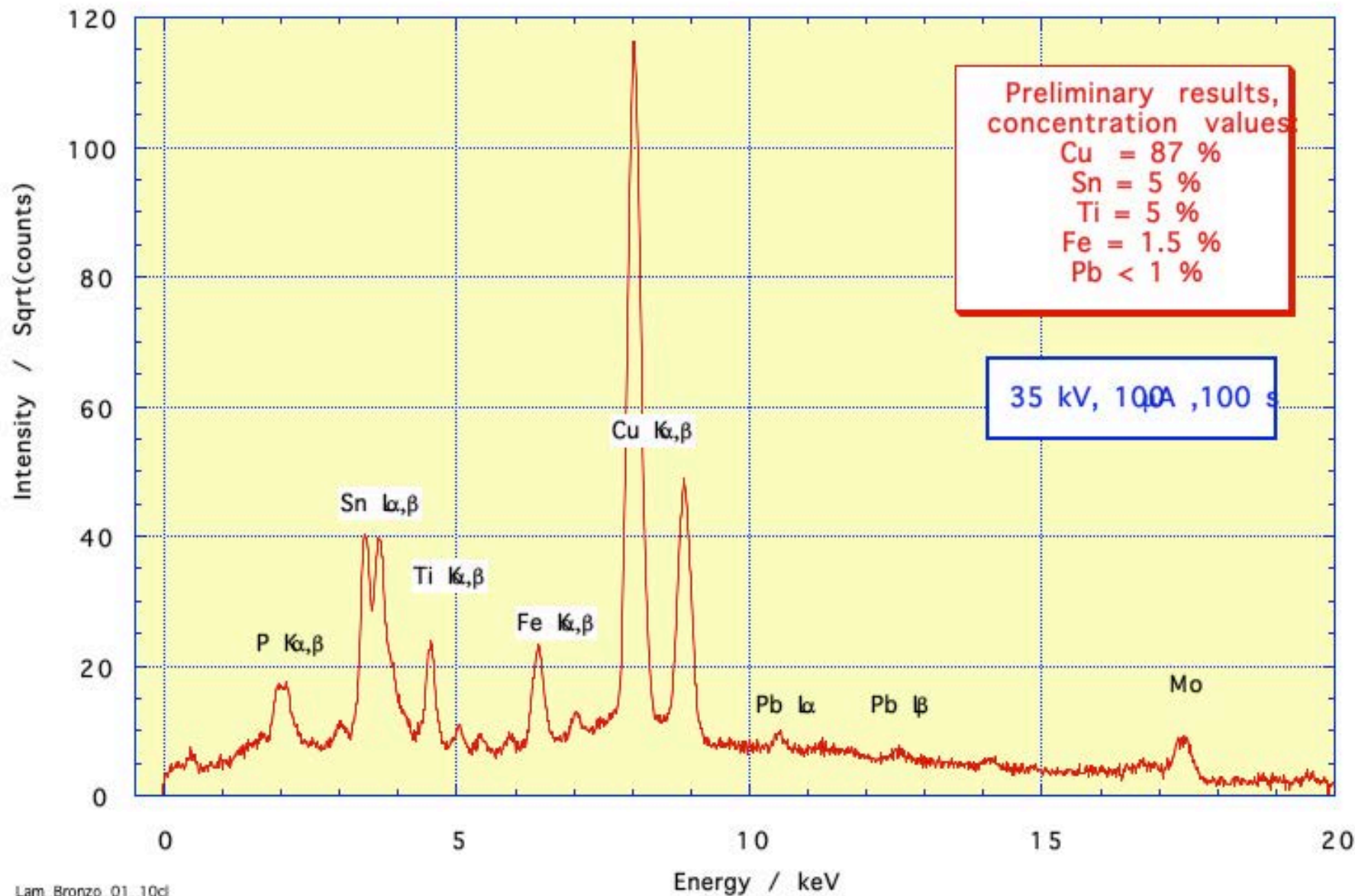
Leaf



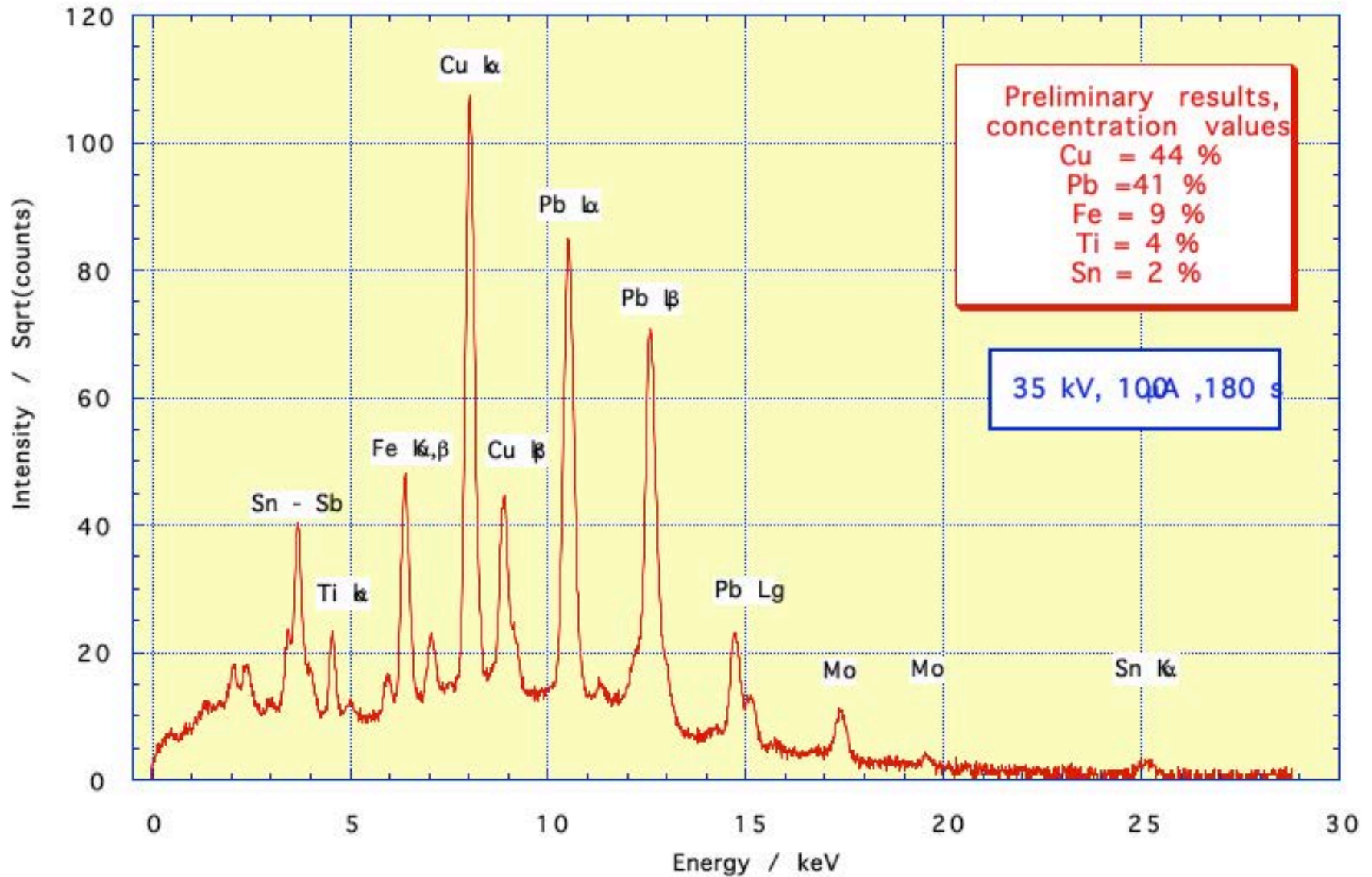
Stud

Thanks to Dr. Isabella Ruggero

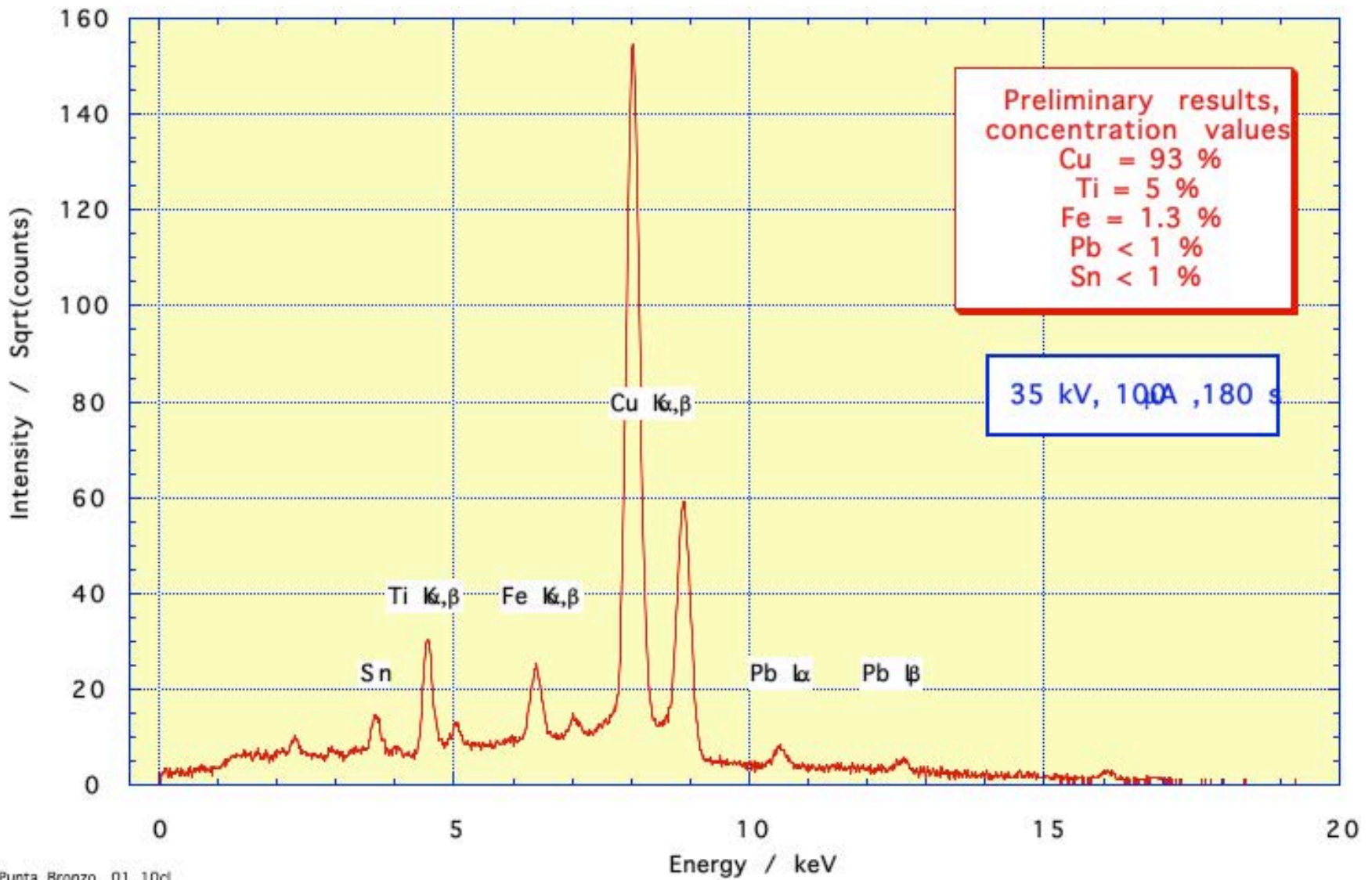
# Ancient Roman Bronze Leaf



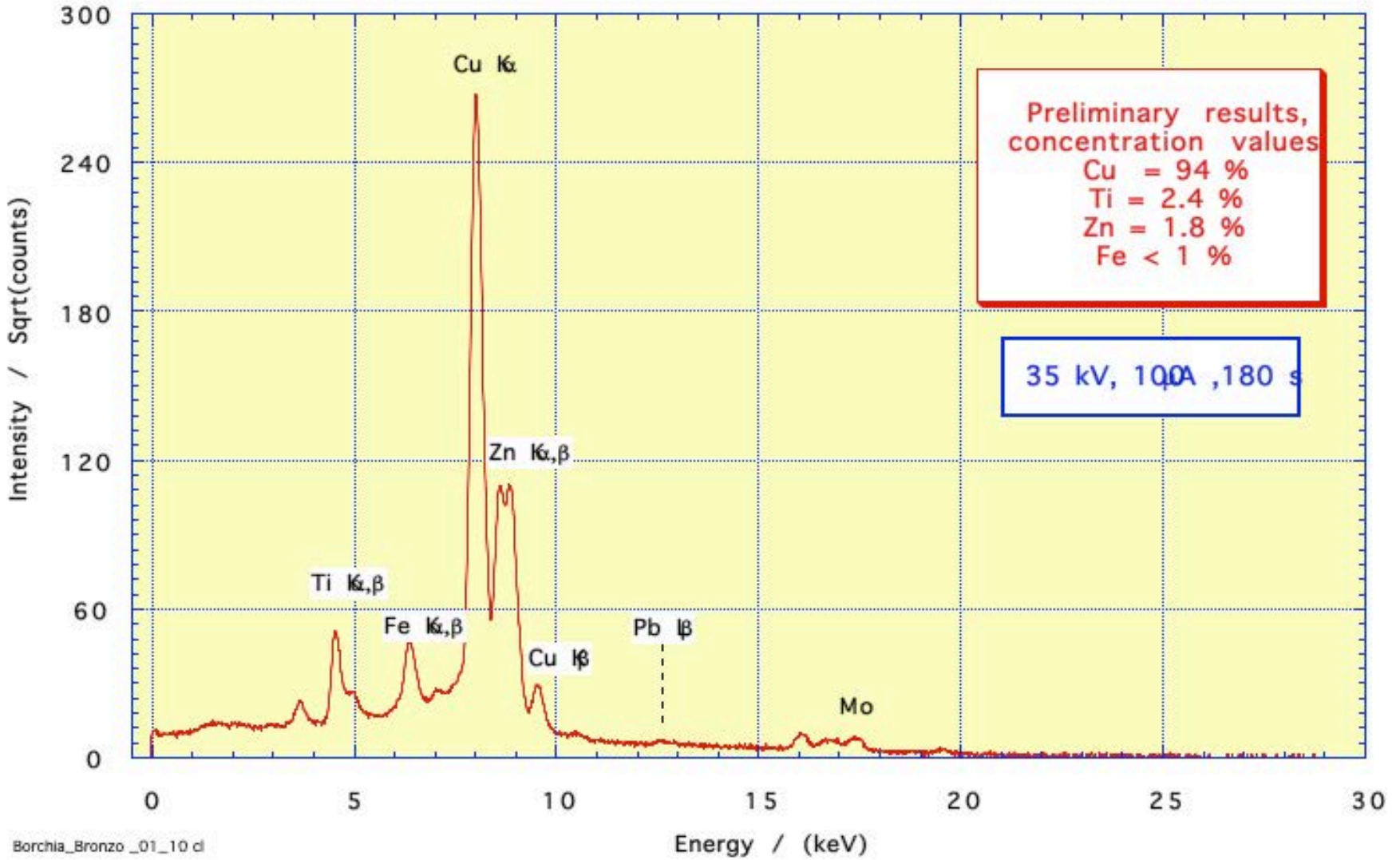
# Unidentified Bronze Coin



# Ancient Bronze Artefact



# Ancient Bronze Stud



## Comments

Because this kind of analysis must be non-destructive as well as little invasive, it is clear the difficulty to study such artefacts.

The spectra collected show bronzes with different composition ascribable to different ages and/or origin.

In order to make quantitative analysis is necessary to have for comparison

- many bronze artefacts of sure origin and composition;
- bronze standards with different concentrations and compositions

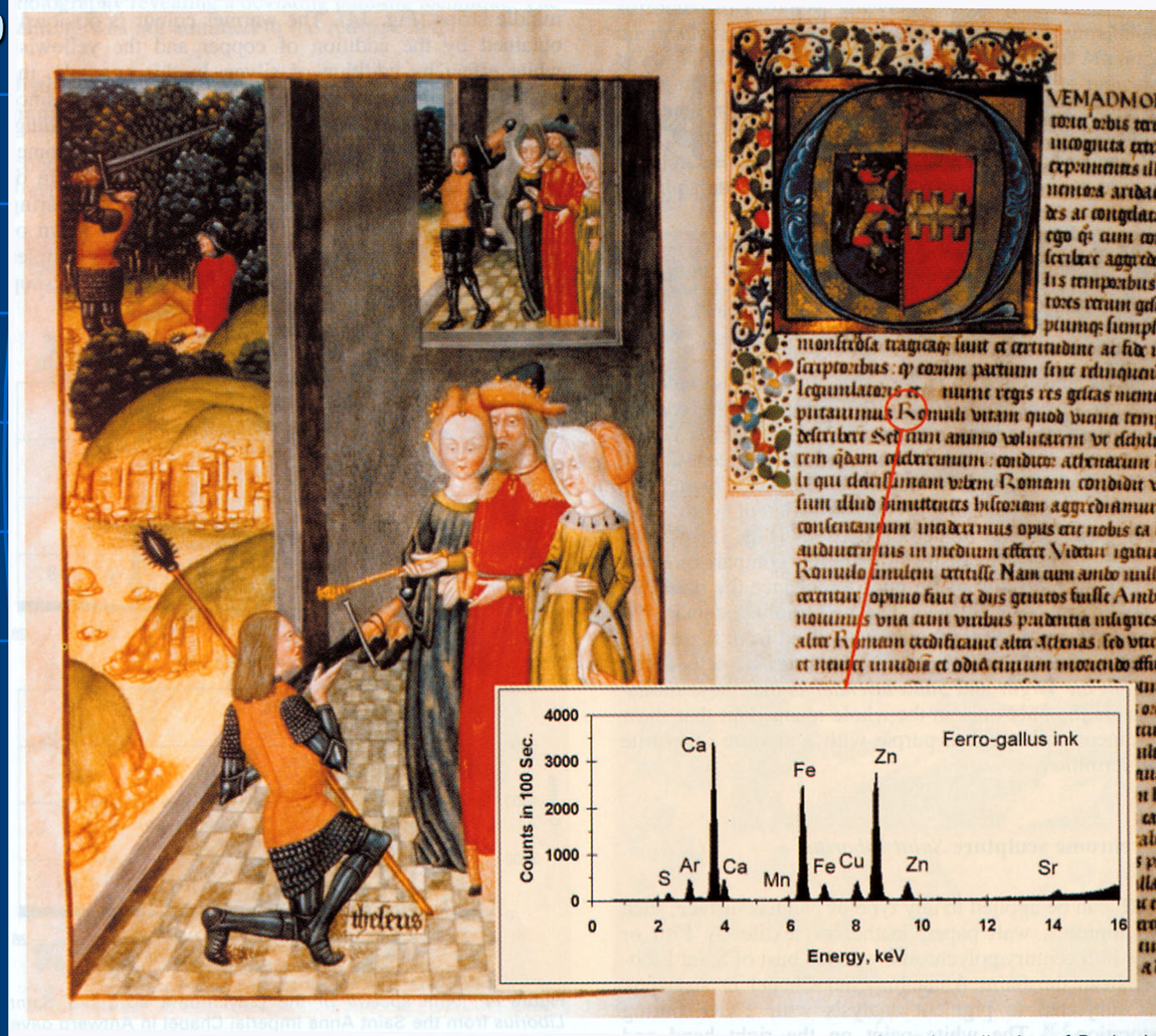
# XRF dipinti

## Van den Heuvel

### Annunciazione



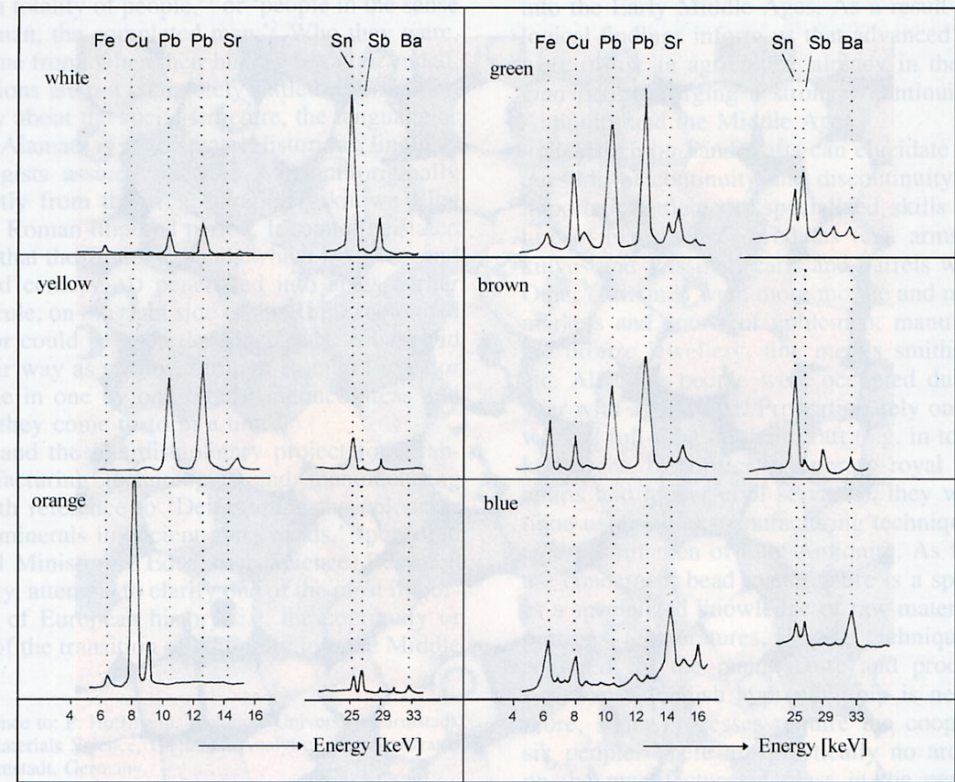
# XRF inchiostro Raffaello de Mercatellis manoscritto n.109





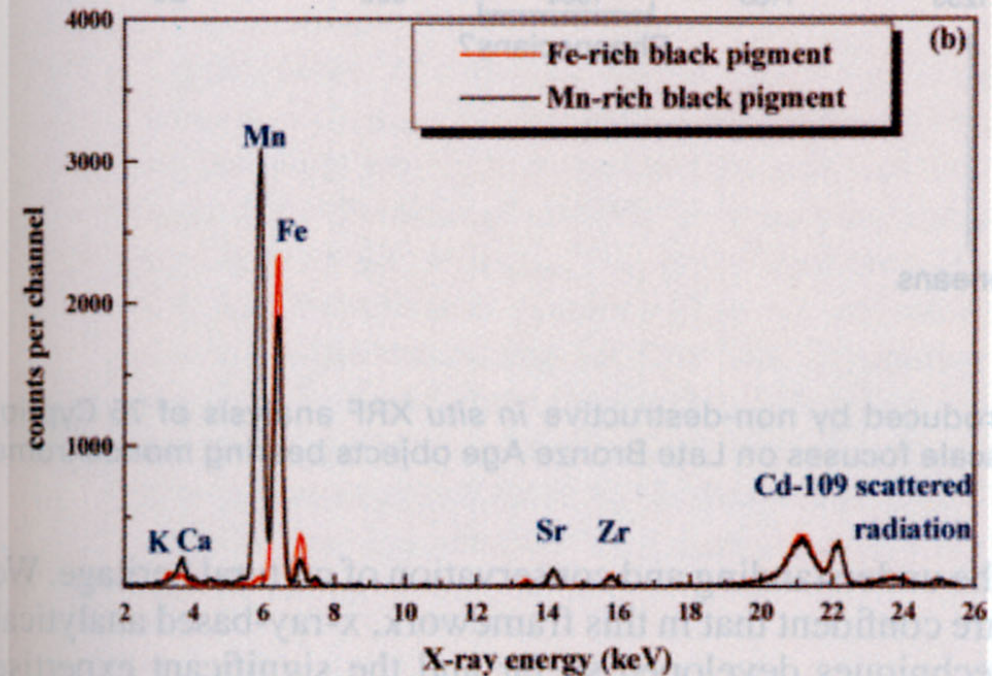
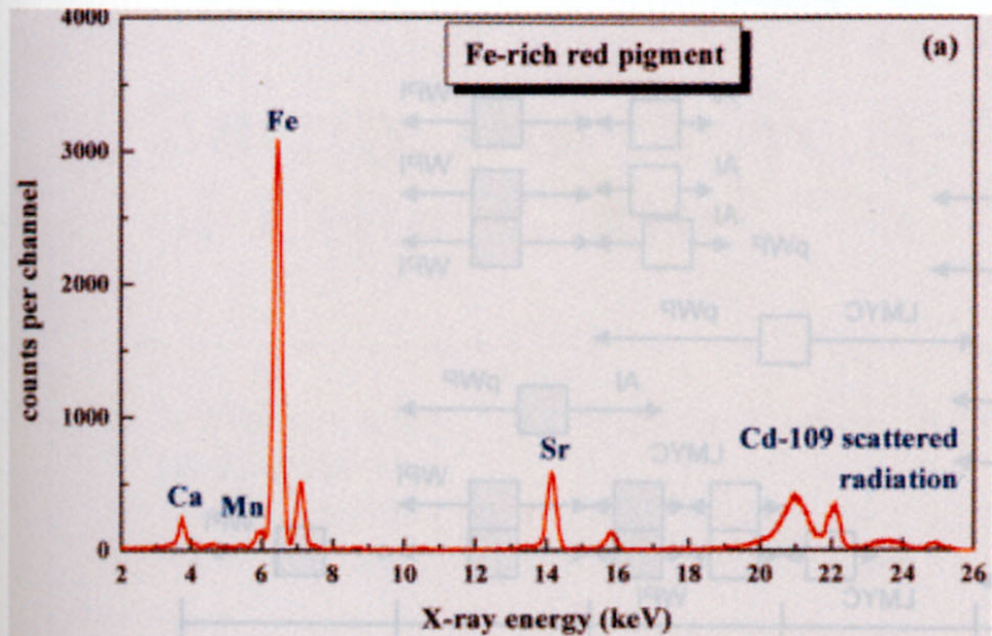
# XRF vetro

## cimitero Merovingio - perline



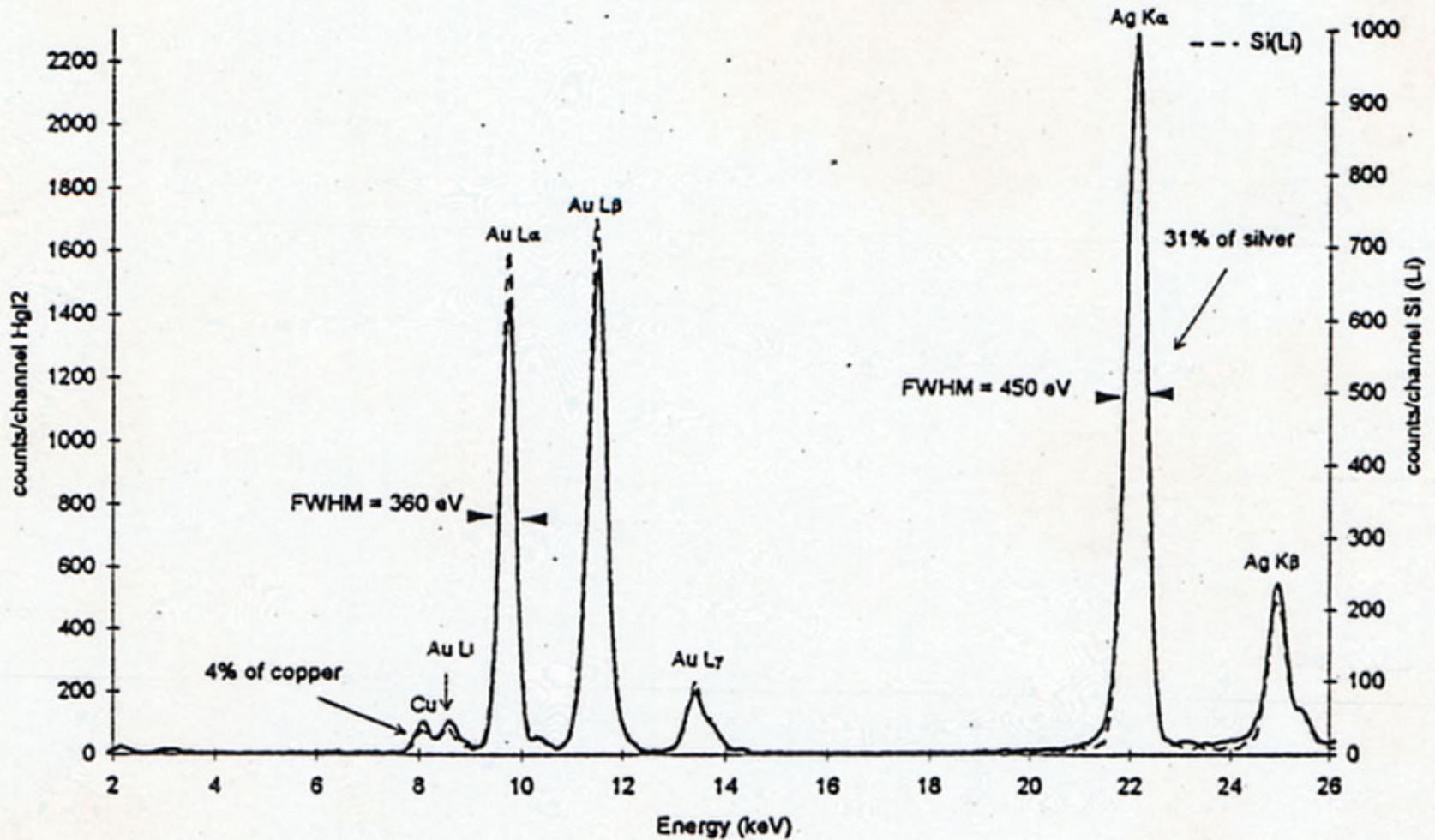
# XRF terracotta

Museo di Nicosia  
terrecotte cipriote



# XRF oro

## gioielli etruschi (Collezione Castellani)

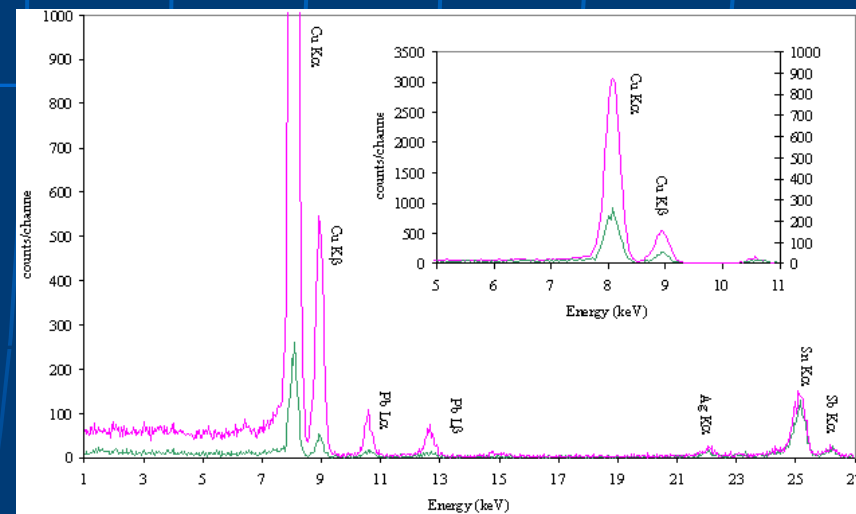
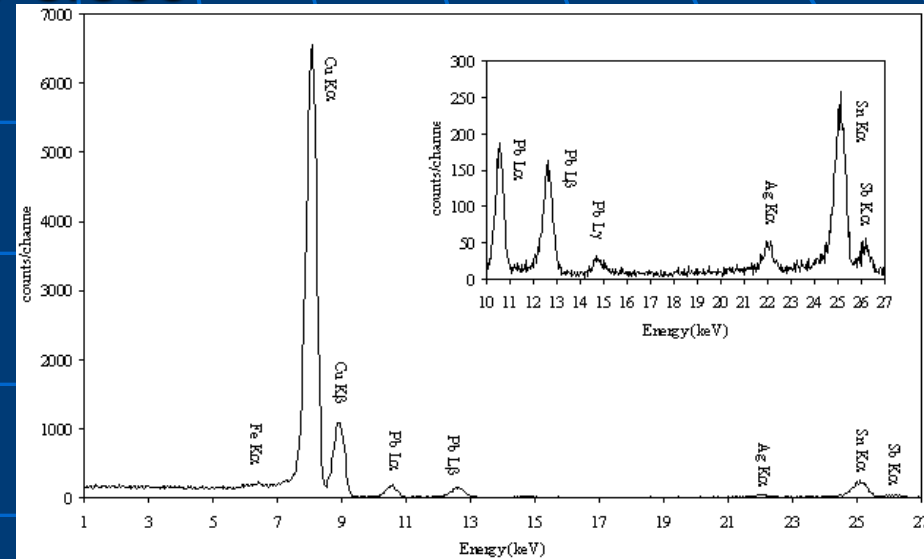


# XRF bronzo

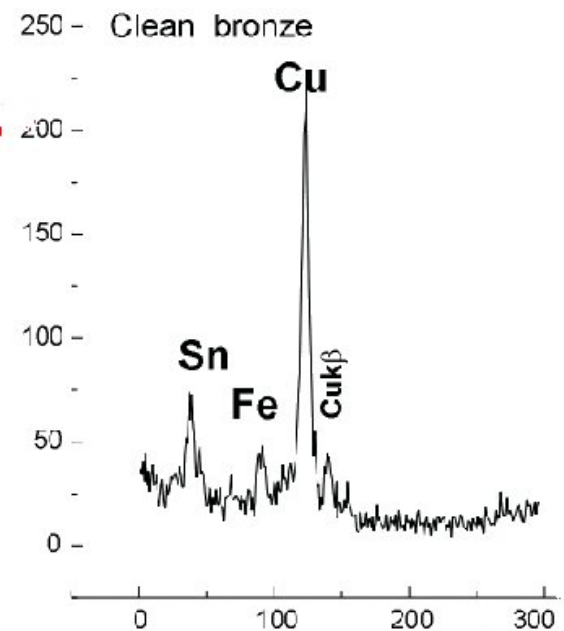
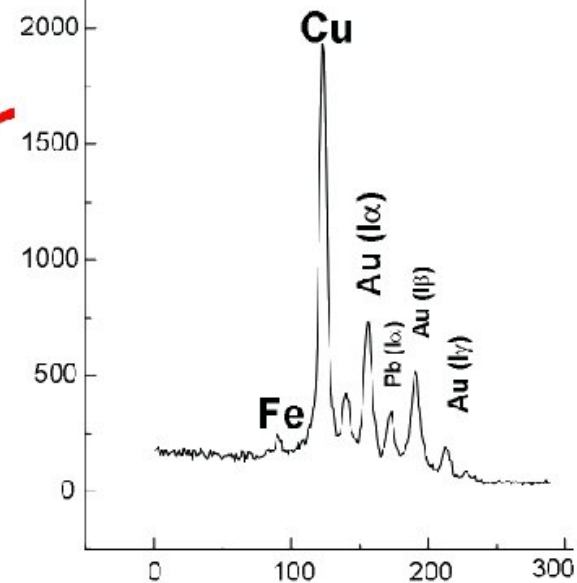
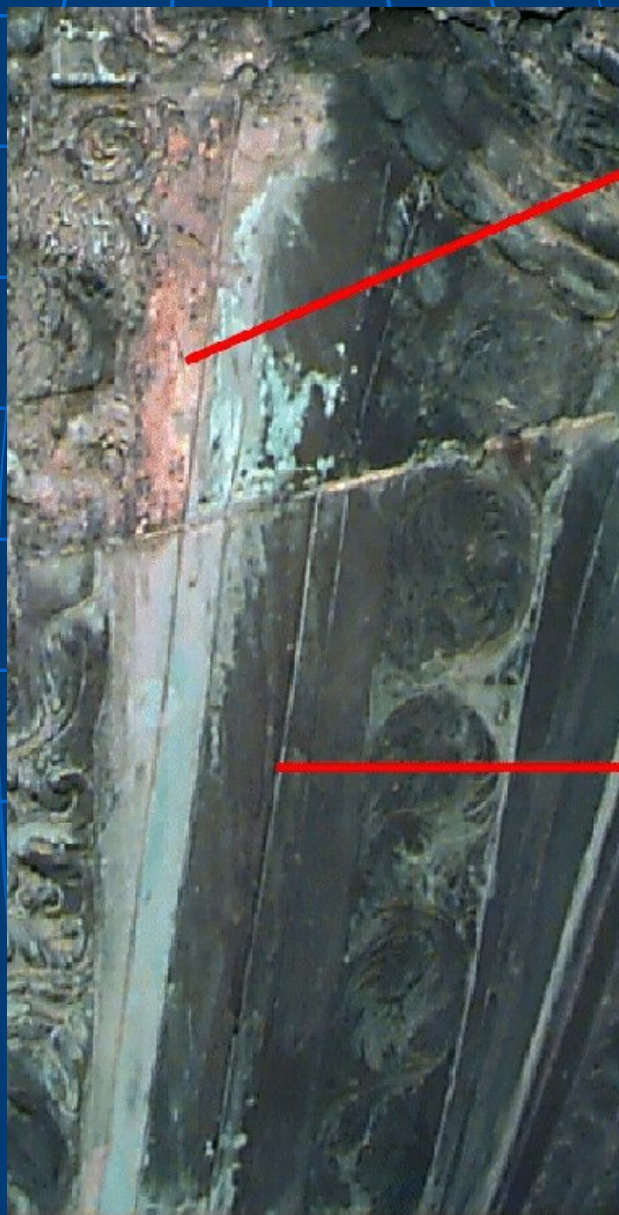
studio della patina e della lega in vari punti  
Cellini - Perseo



Esempio di influenza della patina sullo spettro.



# XRF bronzo

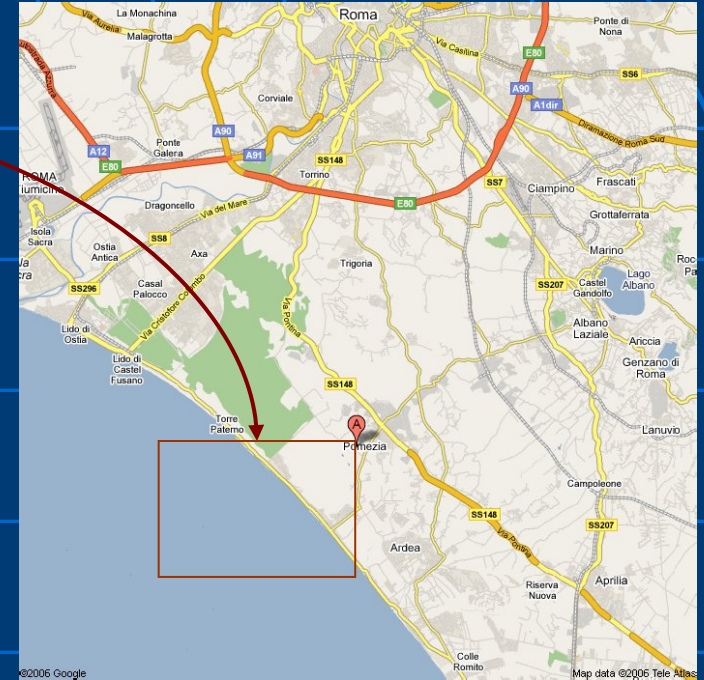
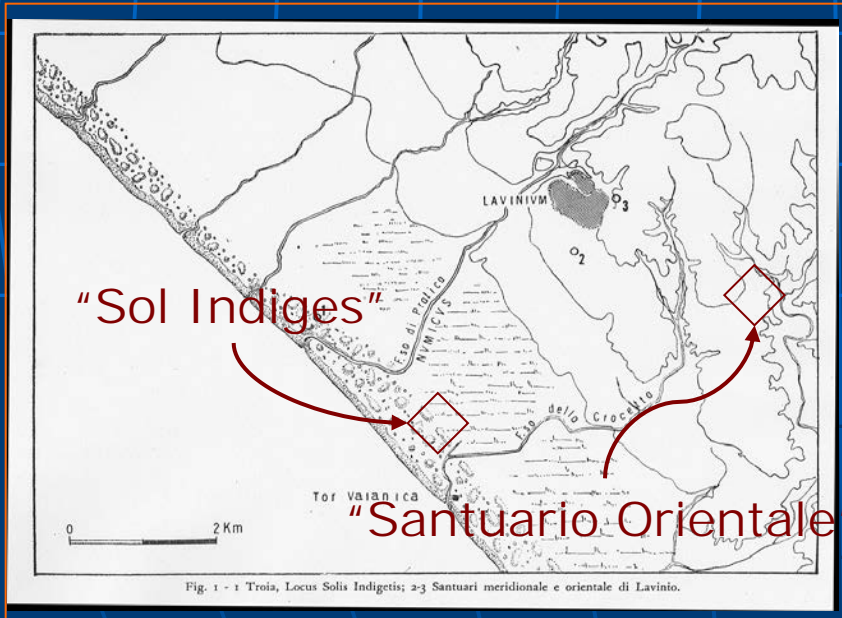


- Provenienza  
(scambi commerciali-culturali, rete di comunicazione)
- Tecnologia costruttiva [ausilio XRD]  
(epoca economica, livello sociale)

# Il sito archeologico

Lavinium (attuale Pratica di Mare)

30 km Roma-sud sul mare Tirreno



Nel 1957 archeologi dell'Università "La Sapienza" intraprendono i primi scavi nella zona della città

# Santuario Sol Indiges



- localizzato nel 1966-67 da Castagnoli
- 2005 viene portato alla luce il tempio su podio esastilo di tipo *periptero sine postico*

# La ceramica a vernice nera

La maggior parte dei reperti proviene dagli scavi dell'area del tempio "Sol Indiges", una minor parte dal "Santuario Orientale".

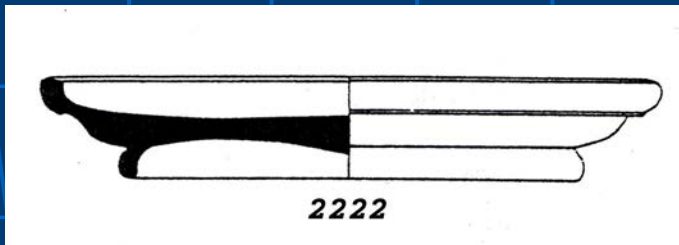




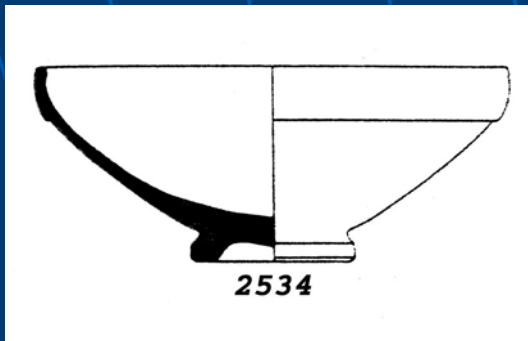
# Produzione della ceramica

- Estrazione dell'argilla
- Preparazione dell'argilla
- Modellazione
- Essiccazione
- Cottura

## Classificazione stilistico formale



dal profilo del reperto si risale alla forma



Classificazione di Morel  
(ceramica a vernice nera)

forma → epoca e provenienza

# Analisi dei campioni

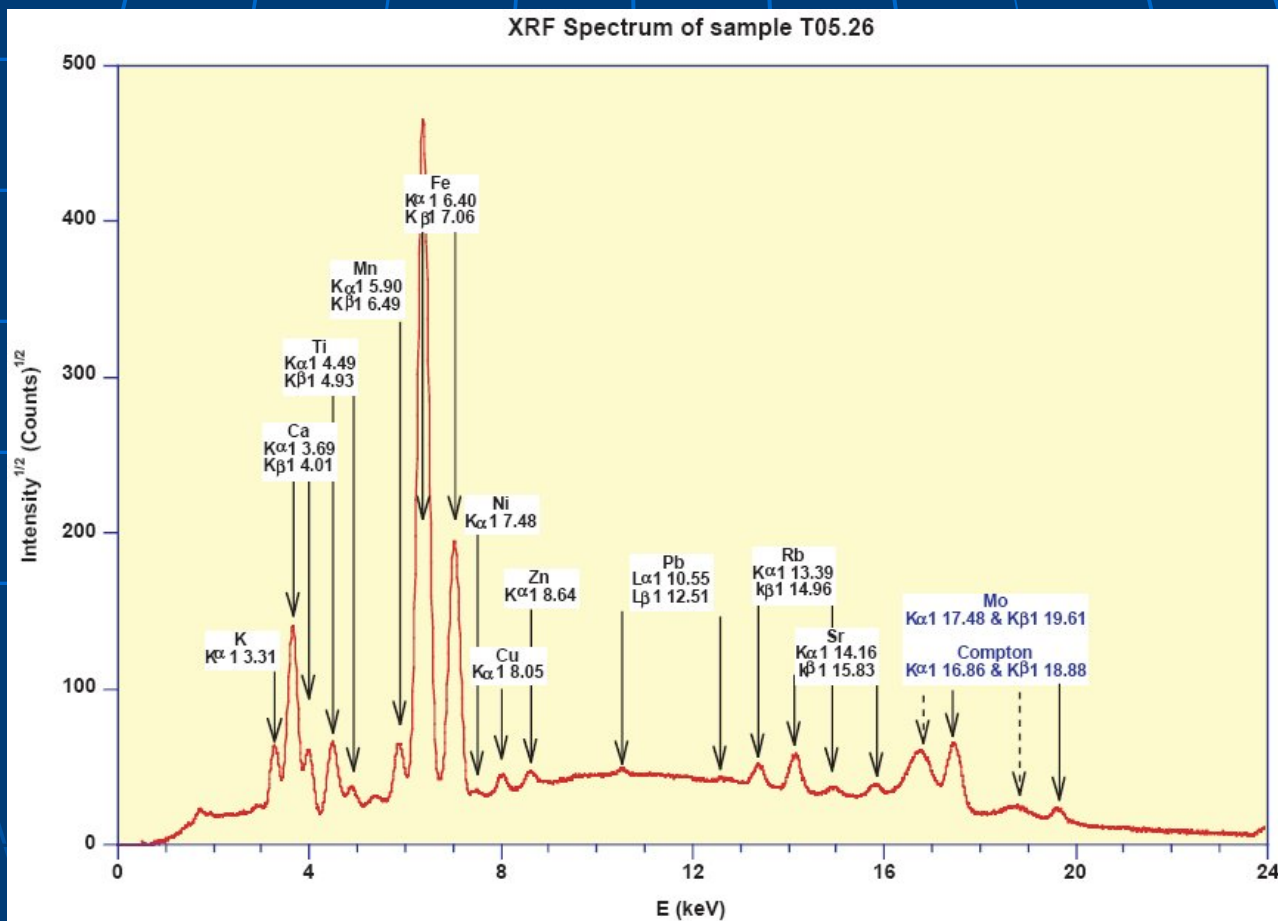
Campioni ad oggi analizzati: 80 (ciascuno per 600 s)

L'analisi qualitativa dei picchi ha permesso l'identificazione dei seguenti elementi:

Al, Si, S, Cl, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr

L'analisi semi-quantitativa (metodo dei parametri fondamentali) è fatta sui 10 elementi più abbondanti (con errore relativo sui conteggi dell'area del picco inferiore al 4%)

# Spettro dell'impasto



# Cluster Analysis

Metodo di agglomerazione gerarchico ascendente dei campioni basato su similarità tra di essi:

Attributi → concentrazione degli elementi presenti nel campione

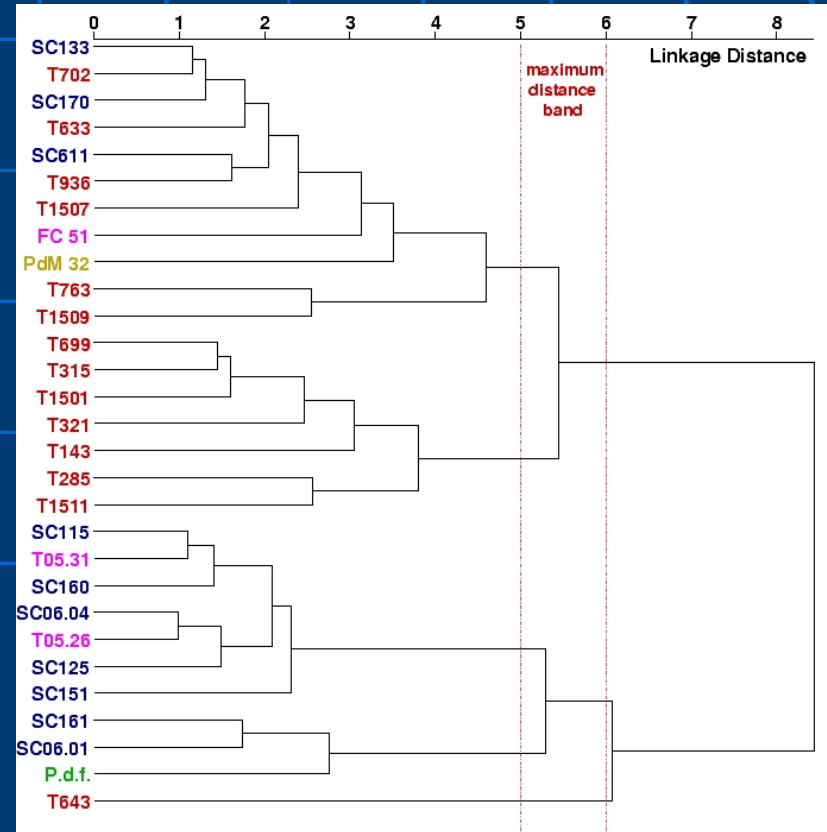
(picchi con errore relativo sull'area netta inferiore al 4%)

Oggetti → reperti di ceramica

# Risultati

- ❖ Determinazione della similarità: minima distanza Euclidea
- ❖ Metodo di agglomerazione: algoritmo di varianza minima (metodo di Ward)
- minima somma E dei quadrati di ipotetiche classi formatesi ad ogni passo

oggetto	attributo	attributo
1	$x_1$	$y_1$
2	$x_2$	$y_2$
n	$x_n$	$y_n$



$$E_{ij} = (x_i - \bar{x}_{ij})^2 + (x_j - \bar{x}_{ij})^2 + (y_i - \bar{y}_{ij})^2 + (y_j - \bar{y}_{ij})^2 + \sum_{k \neq i, j} (x_k - \bar{x}_{ij})^2 + (y_k - \bar{y}_{ij})^2$$

# Applicazione recente (XRF)

- Materiale lapideo
- Affreschi

## Informazione

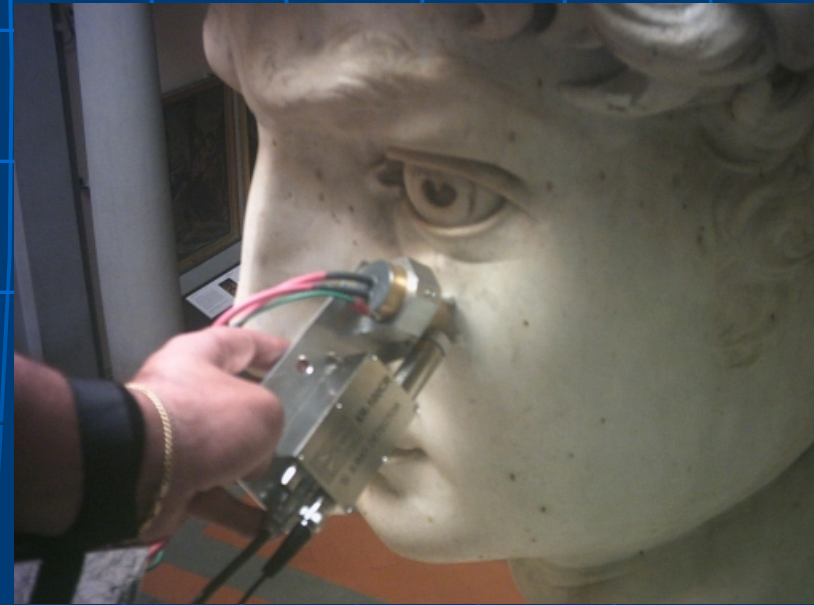
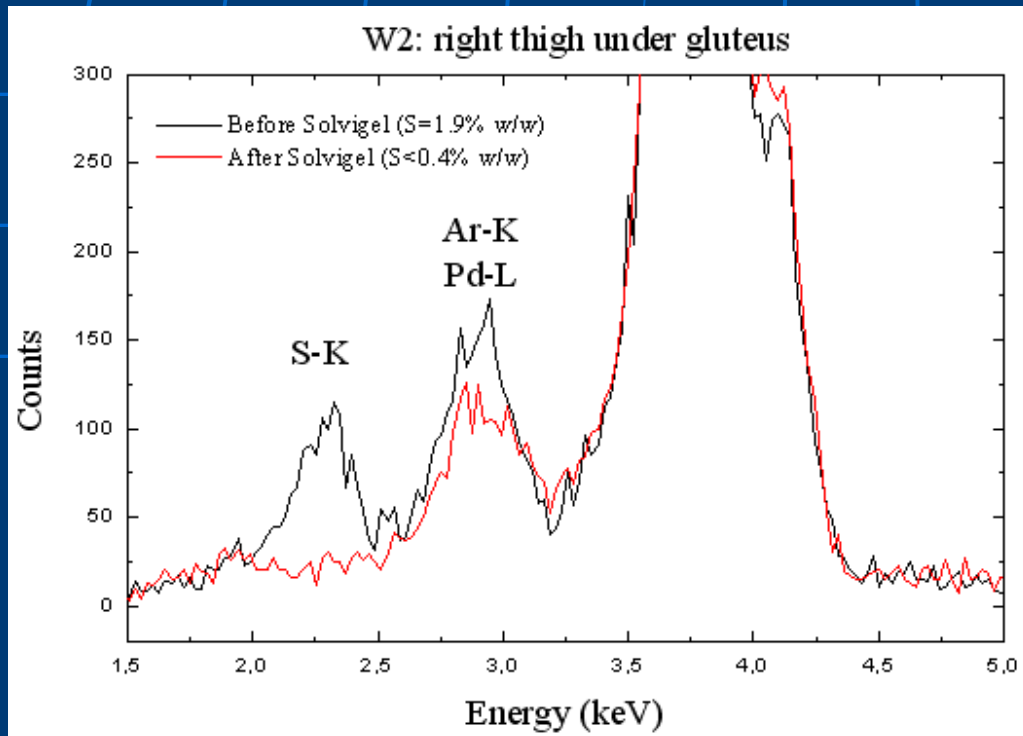
- Analisi quantitativa degli inquinanti S (0.1% min) e Cl

# XRF marmo prove di pulizia

## studio dei solfati

### Michelangelo - David

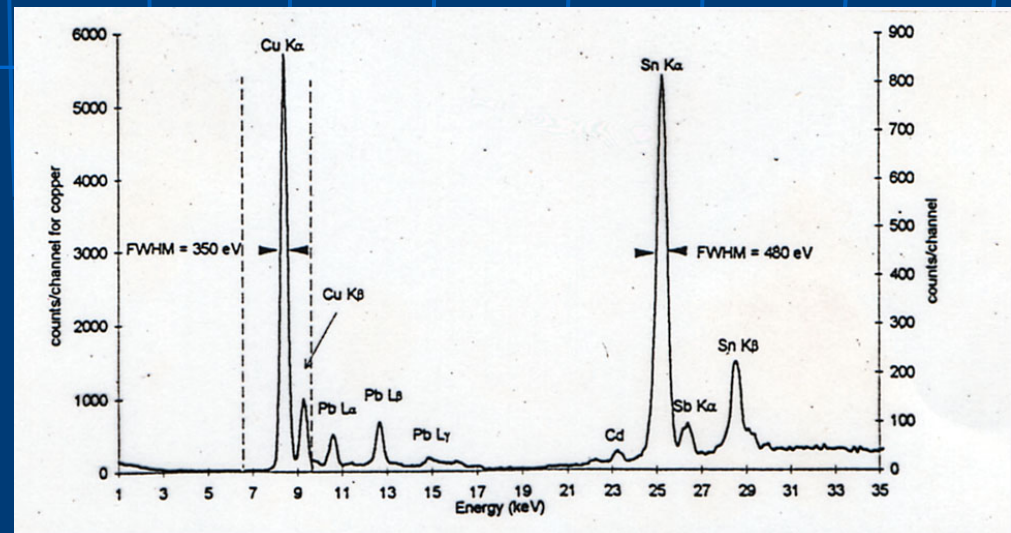
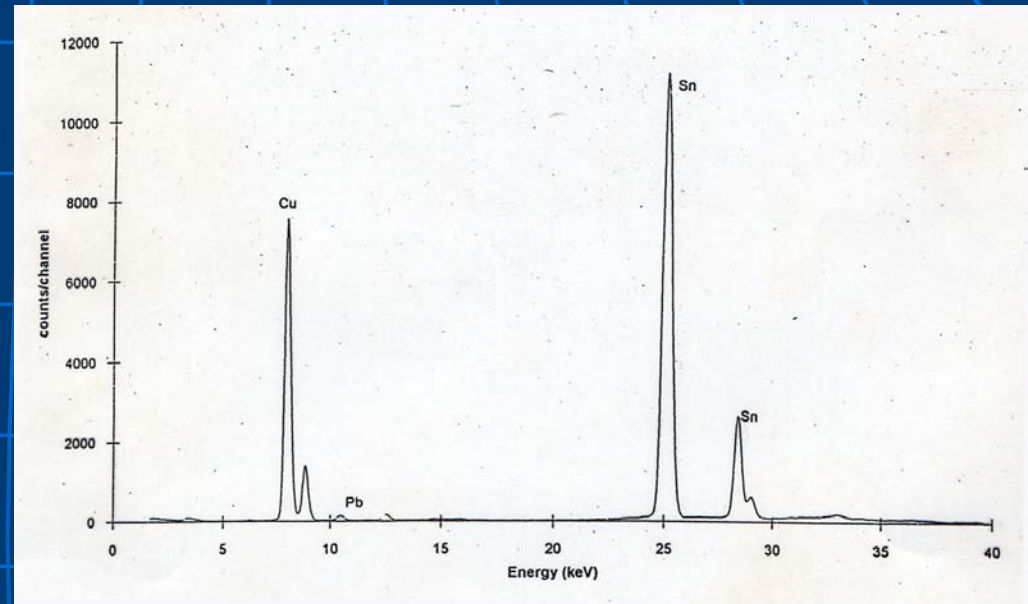
Misura dell'efficacia di un solvente nella rimozione dello Zolfo



# XRF bronzi

Differenti composizioni della lega

Tipico spettro di  
un bronzo  
nuragico  
(presenza di Pb  
<1%)

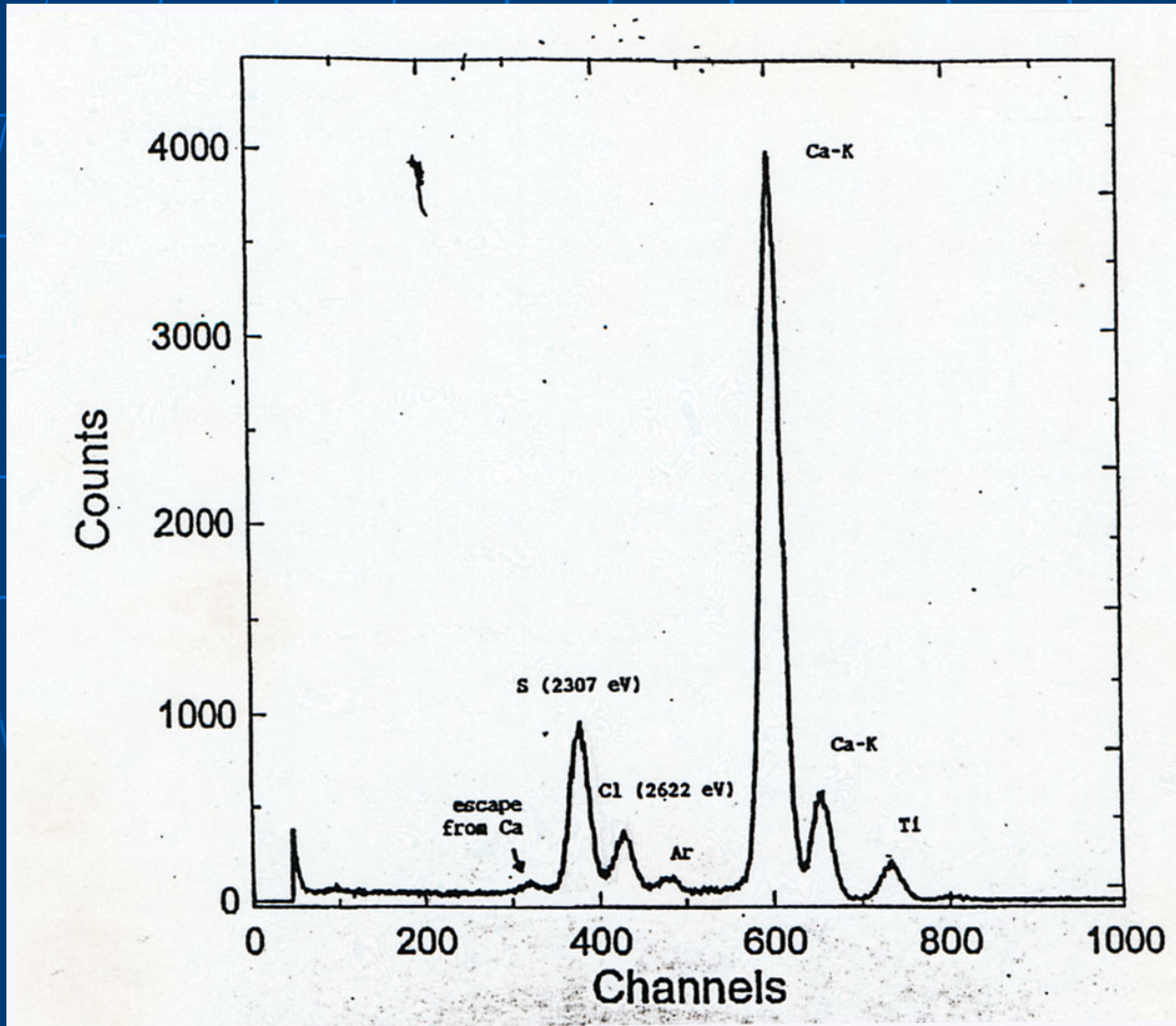


Oggetto di bronzo  
trovato nell'isola di  
Vivara (Na)



# XRF affresco

studio del deposito di S e Cl, prodotti degli inquinanti atmosferici



# Limiti (XRF)

- Non sono individuabili materiali con Z piccolo (composti organici).
- Impossibilita' di effettuare determinazioni quantitative (effetto matrice ed effetto schermo)
- Impossibilita' di determinare i composti chimici

XRF = X Ray Fluorescence

SRXRD = Synchrotron XRF

XRD = X Ray Diffraction

REXRD = Radioisotopes-excited XRF

PGAA = Prompt Gamma-ray Activation Analysis

NAA = Neutron Activation Analysis

CPAA = Charge Particle Activation Analysis

PIGE = Particle-Induced  $\gamma$ -ray Emission

PIXE = Particle-Induced x-ray Emission

RBS = Rutherford Backscattering Spectrometry

HIRBS = Heavy Ions Rutherford Backscattering Spectrometry

EBS = Elastic Backscattering Spectrometry

PES = Proto Elastic Scattering

## Conclusioni

I metodi analitici fisici sono senza dubbio uno strumento di analisi potente, applicato ampiamente e con successo nel campo dello studio dei manufatti artistici e archeologici.

Essi hanno lo scopo di essere un utile se non addirittura indispensabile strumento nelle mani degli operatori dell'arte e dell'archeologia per la salvaguardia di tutti i Beni Culturali.

E' appena il caso di auspicare comunque una completa osmosi degli studiosi (fisici, chimici, archeologi, restauratori etc.) allo scopo di raggiungere l'obiettivo comune.