

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA - XX CICLO

GIULIANA CARMEN GATTO ROTONDO

Non destructive characterization
of wall painting pigments with
portable XRD and PIXE- α instruments

Tutor: Prof.ssa F. Rizzo

Coordinatore: Prof. F. Riggi

Tesi per il conseguimento del titolo

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CATANIA
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA - XX CICLO

GIULIANA CARMEN GATTO ROTONDO

Non destructive characterization
of wall painting pigments with
portable XRD and PIXE- α instruments

Tutor: Prof.ssa F. Rizzo

Coordinatore: Prof. F. Riggi

TESI PER IL CONSEGUIMENTO DEL TITOLO

Indice

1	La tecnica della pittura murale	7
1.1	Aspetti storici	9
1.1.1	Antichità	9
1.1.2	L'Alto Medioevo e il periodo bizantino	10
1.1.3	Epoca romanica	12
1.1.4	L'epoca gotica	13
1.1.5	Il Rinascimento	13
1.1.6	L'età moderna	15
1.2	I pigmenti	18
1.3	Tecniche di analisi	21
1.3.1	Spettroscopia molecolare	24
1.3.2	Spettroscopia X	29
2	Diffrazione da raggi X	35
2.1	Reticolo cristallino	35
2.2	Natura dei raggi X	36
2.2.1	Interazione dei raggi X con la materia	38
2.2.2	Assorbimento dei raggi X	40
2.3	Principi della diffrazione	42
2.3.1	Intensità della diffusione	44
3	L'apparato sperimentale	51
3.1	Struttura dello strumento	51
3.1.1	Il tubo a raggi X	54
3.1.2	Il capillare	55

3.2	Il rivelatore	61
3.2.1	Elettronica di lettura	62
3.3	Software di gestione XRD e XRF	65
3.4	Posizione e intensità dei picchi	67
3.4.1	Individuazione dei picchi	69
3.5	La risoluzione angolare	71
3.5.1	Errori nella conversione $2\theta/d$	72
4	La tecnica PIXE	75
4.1	Generalità sulla tecnica PIXE	75
4.2	Analisi quantitativa	77
4.3	Analisi quantitativa degli spettri PIXE	82
4.4	Standardizzazione per il calcolo delle concentrazioni	85
4.5	PIXE- α	88
5	Misure sui pigmenti	93
5.1	Introduzione	93
5.2	Test iniziali	96
5.3	Le pastiche	99
5.3.1	Le Ocre	99
5.3.2	I Minerali	115
5.4	Affreschi <i>dummy</i>	124
5.4.1	Le tempere	128
5.5	Gli affreschi romani	134
	Indice	

Introduzione

L'archeometria costituisce un collegamento fra l'ambito umanistico (storia, arte, archeologia, etc) e quello scientifico (fisica, chimica, geologia, ingegneria, etc) ed è una disciplina sperimentale che impiega, fra l'altro, metodologie fisiche ed informatiche per condurre ricerche multidisciplinari nei vari campi dell'arte. Molte di queste tecniche di indagine sono state ottimizzate e interconnesse per poter effettuare diagnosi anche senza richiedere lo spostamento dell'oggetto da esaminare dal posto in cui viene solitamente conservato e senza effettuare prelievi di campioni (*Analisi Non Distruttive*).

Tali analisi vengono eseguite principalmente adoperando metodologie fisiche, basate sull'analisi chimica e strutturale dei materiali e le tecniche di datazione. In tal modo si possono così avere, su un determinato oggetto, tutte le informazioni riguardanti la sua età, la sua struttura fisico-chimica, gli eventuali cambiamenti di quest'ultima nel corso del tempo, la presenza o assenza di sostanze particolari caratteristiche del tempo o del luogo di ritrovamento. Tutte queste informazioni permettono a chi di competenza (storici, archeologi, critici dell'arte, etc) di collocare il reperto in una dimensione conoscitiva più completa e comprensibile.

Nonostante in archeometria esistano tecniche di analisi distruttive e non distruttive, nella maggior parte dei casi è preferibile utilizzare queste ultime, purché sia possibile determinare elementi, composti, e in generale tutti i parametri chimico-fisici che permettano di identificare il *Bene* in questione. Inoltre, è opportuno che gli strumenti di misura siano trasportabili in modo da effettuare analisi *in situ*, ovvero direttamente sul posto e senza prelievo di campione.

Per quanto riguarda l'analisi di oggetti di interesse storico, artistico o archeo-

logico la non distruttività della tecnica deve essere intesa in senso lato come la possibilità di preservare completamente l'integrità dell'oggetto. Questa caratteristica, tuttavia, spesso non permette di soddisfare le esigenze di precisione, accuratezza e sensibilità necessarie per l'analisi, di solito ottenibili solo attraverso l'utilizzo di strumentazioni difficilmente accessibili. Inoltre gli strumenti cosiddetti portatili hanno quasi sempre caratteristiche tecniche inferiori rispetto a quelle da laboratorio. Ne consegue che l'esecuzione delle indagini è subordinata alla possibilità di trovare un compromesso tra l'esigenza di preservare completamente il reperto archeologico e l'esigenza dell'analista di porsi nelle condizioni di eseguire correttamente l'analisi.

Il Laboratorio LANDIS, operante attraverso una collaborazione fra il LNS-INFN, l'IBAM/CNR e il Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Catania, si propone appunto di sviluppare nuove tecniche e metodi per la caratterizzazione non distruttiva e con strumentazione portatile nel campo dei Beni Culturali.

Uno degli ambiti di ricerca del LANDIS riguarda l'identificazione di pigmenti su superfici pittoriche e, in particolare, su affreschi. L'identificazione dei pigmenti utilizzati nella realizzazione di un'opera d'arte o responsabili della colorazione di reperti archeologici riveste interesse sotto molti aspetti, da quello puramente conoscitivo a quelli strettamente pratici, connessi ai problemi di conservazione e restauro.

Le esigenze di carattere conoscitivo includono, ad esempio, la necessità di individuare il grado di sapere tecnologico acquisito da popolazioni antiche e anche la divulgazione di tale sapere da un sito all'altro. Allo stesso modo, lo studio della composizione chimica di particolari soluzioni cromatiche può consentire l'individuazione di una scuola di un artista e la collocazione cronologica di determinati pigmenti può essere indizio di interventi di rimaneggiamento di un'opera o addirittura di vere e proprie contraffazioni: ad esempio il blu di Prussia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) fu introdotto nel 1704, mentre il bianco di titanio, TiO_2 , risale al 1916, quindi, se si trovassero questi pigmenti in oggetti che si ritengano risalenti ad epoche precedenti, si potrebbe dire che tali oggetti sono dei falsi o che comunque hanno subito restauri o rimaneggiamenti successivi.

Inoltre, la conoscenza della composizione chimica dei pigmenti consente di determinare la causa di alcune alterazioni, quali la trasformazione di azzurrite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - blu) in malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - verde) in presenza di umidità e in ambiente basico, o della biacca ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ in biossido di piombo PbO_2 in seguito ad ossidazione [1].

Dal punto di vista pratico, conoscere la composizione dei pigmenti è necessario per la conservazione e il recupero corretto delle opere d'arte. Infatti, l'uso di tecniche di restauro inadatte possono peggiorare o danneggiare il *Bene* piuttosto che migliorarne lo stato.

L'attività in cui si inserisce il mio lavoro di tesi riguarda appunto lo studio delle superfici murali e in particolare l'individuazione dei pigmenti in affreschi e una loro eventuale quantificazione.

Tale attività è stata sviluppata, come vedremo, con l'uso di metodi non distruttivi e con strumenti portatili, quali l'XRD e il PIXE- α .

Il PIXE- α è una tecnica che permette di determinare la presenza nel campione di elementi chimici ($Z > 10$), mentre con l'XRD si determina la struttura cristallografica dei minerali/composti chimici. Le informazioni sulla composizione mineralogica del campione ricavate con l'XRD, unite alle informazioni ottenute al PIXE, ci permettono di determinare la concentrazione degli elementi, essenziale per ottenere notizie sulla tavolozza dell'artista, lo stato sociale del committente e la provenienza dei materiali.

In questo lavoro di tesi viene presentato uno studio rivolto al potenziamento del diffrattometro portatile dei LNS, realizzato sia adoperando un tubo microfocus accoppiato ad un'ottica policapillare, sia associando un nuovo sistema di acquisizione digitale e il rispettivo software di gestione.

Inoltre per caratterizzare questo strumento, ossia per verificarne gli effettivi miglioramenti in efficienza, risoluzione angolare, tempi di misura e ripetibilità, sono stati preparati dei campioni standard di polveri a struttura cristallografica nota ed effettuati i relativi diffrattogrammi. Tali campioni sono anche stati usati al fine di predisporre un *database* asservito allo strumento. Successivamente il sistema è stato usato per caratterizzare le superfici degli affreschi; a tale scopo sono stati preparati circa 60 campioni di affresco su cui sono state eseguite delle misure per distinguere e individuare le diverse

fasi mineralogiche. Inoltre sono state fatte delle misure col PIXE- α su tali campioni per avere anche un'analisi elementale quantitativa.

Alla fine, sono state effettuate misure XRD e PIXE su frammenti di affreschi romani ritrovati a Catania in costruzioni datate I-II secolo AD. E' stato cos possibile effettuare una determinazione quantitativa dei pigmentii adoperati con strumenti portatili.

Nel primo capitolo sono descritte la tecniche di affresco, i pigmenti utilizzati e la loro evoluzione nel tempo; inoltre vengono mostrate alcune tecniche fisiche non distruttive oggi disponibili per lo studio della pittura murale.

Nel capitolo 2 vengono presentati alcuni cenni sulla teoria dell'XRD.

Il capitolo 3 è dedicato all'apparato sperimentale XRD, alla descrizione dei vari *upgrade* effettuati su di esso (in particolare l'uso dei policapillari e di un nuovo sistema di acquisizione) e ai risultati cos ottenuti.

Nel quarto capitolo è descritto il metodo d'analisi PIXE, la procedura per l'analisi quantitativa e lo strumento PIXE- α realizzato presso il laboratorio LANDIS.

Infine il capitolo 5 è dedicato all'analisi qualitativa e, in alcuni casi, quantitativa dei campioni di affresco da noi preparati e di alcuni frammenti di affreschi romani.

Nelle conclusioni vengono discussi i risultati.

Capitolo 1

La tecnica della pittura murale

Le tecniche utilizzate per la realizzazione delle pitture murali sono svariate e strettamente legate ai Paesi e alle epoche. Questo significa che, per una esauriente comprensione dell'opera murale, non basta avere delle informazioni scientifiche sui materiali, ma è opportuno conoscere il modo della messa in opera e come ciò si iscrive in un contesto storico-artistico.

Purtroppo nello studiare scientificamente le opere murali si incontrano diverse difficoltà legate a vari fattori:

- al contrario di quadri o opere facilmente trasportabili, le pitture murali sono disperse nei vari edifici e spesso sono posizionate in luoghi difficilmente accessibili;
- fino alla fine del XIX secolo gli storici d'arte consideravano la pittura murale di scarso interesse [2] e questo, naturalmente, si rifletteva anche sugli studi scientifici ad essa associati;
- questo disinteresse si riflette anche sulla carenza di documentazione tecnica, nonostante ci si possa, ad esempio, riferire a Vitruvio per quanto riguarda gli affreschi romani e poi, intorno al 1400 a *Il Libro dell'Arte* di Cennino Cennini [5];
- un'altra difficoltà è legata alle ricette, ossia alla natura dei materiali necessari all'esecuzione di una pittura: pigmenti, colle, uova, oli. Ad esempio, per le pitture murali si hanno poche informazioni scientifiche

sui leganti e, quando si conosce l'enorme varietà dei prodotti naturali e artificiali che possono essere usati, ci si rende conto della necessità di avere dei *database* dei vari prodotti di riferimento per una più facile identificazione dei materiali pittorici;

- non bisogna neanche dimenticare il degrado dei materiali legato all'azione dell'umidità, della sporcizia, ma anche alla loro stessa natura, nonché ai successivi interventi umani di rifissaggio, restauro o consolidamento, fa sì che nel corso del tempo siano stati aggiunti prodotti e materiali che possono aver alterato o reso invisibili quelli originari.

Per quanto riguarda i materiali, si sa ad esempio che il minio ossida all'aria o che la terra verde è meno resistente dell'ocra gialla; quindi la natura di certi materiali permette *a priori* di stabilire in quali opere e con quali tecniche possono essere meglio impiegati. D'altra parte, si sa che certe tecniche, come l'**affresco** sono più stabili e resistenti di altre; le pitture di Pompei [6], che hanno resistito al riscaldamento seguito all'eruzione del Vesuvio, ne sono una chiara dimostrazione.

Il procedimento della pittura a fresco sfrutta la reazione chimica denominata *carbonatazione della calce*, in base alla quale la calce presente nell'intonaco bagnato e l'anidride carbonica presente nell'aria, combinandosi insieme, formano una superficie compatta, come viene spiegato nel par.1.1.1.

Altra tecnica di pittura murale è quella denominata **a secco** o **fresco secco** e consiste nell'intervenire sulla parete asciutta con colori a calce o a tempera. Questo sistema, già presente nella cultura bizantina e romanica, è prevalentemente usato per completare e perfezionare le pitture a fresco. A differenza di queste ultime, che rimangono consolidate con il corpo della parete, i ritocchi a secco si caratterizzano per la loro estrema fragilità.

Altre tecniche, come la pittura a olio su muro, di cui ci informa Giorgio Vasari [7], trovarono scarsa diffusione e furono sporadicamente sperimentate per raggiungere effetti di sfumato difficilmente ottenibili attraverso la tecnica tradizionale dell'affresco.

1.1 Aspetti storici

Le tecniche delle pitture murali sono legate alle epoche, alle culture e alle condizioni ambientali in cui sono state eseguite. Vediamo brevemente come la pittura murale si è evoluta nella storia [2, 3].

1.1.1 Antichità

Periodo egiziano

La pittura egiziana, studiata ad esempio nella tomba di Nefertari [8], è eseguita su gesso ed è caratterizzata dai seguenti elementi:

- uno strato applicato direttamente sulla pietra e composto da gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e calcio solfato (CaSO_4) mischiati a fango del Nilo in porporzioni variabili;
- uno strato di colore composto da certi pigmenti tipici della tavolozza egiziana come il blu egiziano (cuprorivaite, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) e da altri pigmenti usati già in epoca preistorica come gli ossidi di ferro per i rossi o altre terre e ocre in genere;
- come leganti, principalmente la gomma arabica che si trova ancora oggi nella regione di Luxor.

Periodo romano

La tecnica di pittura murale tipica del periodo romano sarà per lungo tempo un riferimento per quelle successive. Il procedimento che la caratterizza era già noto nell'antica Grecia, come mostrano le pitture greche scoperte a Paestum o a sud di Napoli, ma essa fu certamente applicata in seguito nelle opere realizzate a Pompei [9].

La parete destinata all'affresco deve essere costituita di pietre o di mattoni, priva di umidità e dotata di una superficie sufficientemente ruvida da permettere la stesura dei vari strati caratteristici dell'affresco stesso.

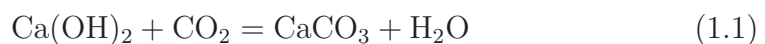
L'**arriccio** è uno strato composto da una parte di calce grassa spenta e due

parti di sabbia di fiume (priva cioè di cloruri di sodio e di potassio presenti nelle sabbie marine o lagunari che possono alterare la chimica dei pigmenti). Il secondo strato è l'**intonaco**, composto anch'esso di calce spenta e sabbia, ma di spessore più sottile e più levigato. Sull'*intonaco*, appositamente inumidito, si applica lo strato destinato a ricevere il colore, denominato **tonachino**, composto di sabbia fine, polvere di marmo e calce. Questo strato non sempre è presente e a volte i pigmenti sono stesi direttamente sullo strato di *intonaco*.

Una volta stesi questi strati, si disegna un abbozzo preparatorio per l'affresco, tracciato con la **sinopia**, una terra rossa in origine proveniente da Sinope, sul Mar Nero. Anche questo strato non è sempre presente e, come viene mostrato in seguito, in epoche successive sarà sostituito da altre tecniche preparatorie. Infine viene steso lo strato vero e proprio di pittura. I colori utilizzati nell'affresco, costituiti da pigmenti minerali e ocre mescolati con acqua, vengono stesi sul muro ancora umido, in modo da restare inglobati nel processo di carbonatazione della calce.

Proprio la **carbonatazione** è il principio su cui si basa l'affresco ed è la sua caratteristica principale che ne assicura la solidità e la qualità.

Infatti, durante la carbonatazione la calce idrata dell'intonaco, a contatto con l'aria, si asciuga ed indurisce inglobando i pigmenti in una sostanza dura e microcristallina:



Tale reazione costituisce l'unico legante e fissativo del colore sul supporto murario.

1.1.2 L'Alto Medioevo e il periodo bizantino

La tecnica dell'affresco si trasmette dalla civiltà romana a quella medioevale senza che avvengano sostanziali modificazioni nei procedimenti operativi; in età paleocristiana e nell'Alto Medioevo (IV-VI sec.d.C.) si ha solamente una riduzione di numero e spessore negli strati preparatori. Infatti si usa dipingere velocemente e le linee di congiunzione delle zone di affresco seguono

l'andamento orizzontale dei *ponti*; si prepara quanto sta a livello dell'impalcatura e, segnati i contorni con la sinopia, si danno i colori generali. Alla fine si definiscono ombre, luci, particolari, usando talvolta, quando l'intonaco si è ormai seccato, i colori a calce.

Già alla fine dell'epoca classica un altro pratico genere di pittura si diffonde per opere decorative e compendiarie. Sull'intonaco secco o ancor fresco, si stendono più mani di calce, come un'imbiancatura; su di essa poi si dipinge con colori diluiti in acqua e, secondo il caso, in deboli soluzioni collanti. Talvolta alcuni colori ricevono anche modiche addizioni di calce, così da rimanere meglio fissati e forti nell'adesione al supporto.

Questa tecnica, largamente usata nella pittura delle catacombe e in quella paleocristiana, passa quasi inalterata al Medioevo, ovviamente con le varianti generatesi in differenti regioni, per l'uso di materiali e pigmenti diversi e per singole tradizioni delle varie maestranze.

Nel suo trattato *Diversarum Artium Schedula*, l'anonimo monaco nascosto sotto lo pseudonimo grecizzante di Teofilo descrive un metodo di pittura derivante da queste remote pratiche, che troverà larga diffusione nella pittura romanica europea: esso consiste nel bagnare l'intonaco già secco e stendervi una mano di calce, quindi dipingervi mentre è così bagnato con colori diluiti in acqua di calce.

Gran parte delle pitture murali medioevali, fino a tutto il XIII secolo, è eseguita sostanzialmente in questo modo; nella decorazione murale tale tecnica, detta *pittura alla calce*, simile all'affresco nel risultato finale, avrà vita ininterrotta fino al principio del XX secolo.

La tecnica bizantina risulta più accurata per ciò che concerne la preparazione del supporto, il cui strato preparatorio è più profondo. I maestri lavorano con vari aiuti, secondo modelli ed iconografie prestabilite; l'artista bizantino segue un ordine fisso nell'eseguire il dipinto, definendo prima con strumenti appositi le proporzioni, poi stendendo il disegno preparatorio e applicando i colori di fondo e finendo con il segnare i tratti specifici, le luci e le ombre, da cui risulta una marcata distinzione di toni (si usano colori misti a calce o gesso).

1.1.3 Epoca romanica

La pittura preromanica e romanica occidentale presenta caratteristiche tecniche abbastanza simili a quella bizantina, ma tra il '200 e il '300 si assiste ad una fase di sperimentazione nelle tecniche di affresco, in funzione di diversi fattori quali i luoghi, le epoche, le conoscenze dell'artista, etc.

Ritorna l'uso della *sinopia* (ossia il disegno preparatorio), ma si comincia a riscontrare l'uso di collanti per i colori (albume, cera fusa, colla animale). Inoltre in alcuni casi è possibile rilevare la presenza di linee guida per la figurazione, tracciate sull'intonaco fresco.

Il lavoro delle maestranze di frescatori viene svolto per *pontate* e viene introdotto l'uso di paglia, cocci, stoffa all'interno dell'impasto dell'arriccio e dell'intonaco, per mantenerne l'umidità e permettere un tempo di stesura pittorica maggiore. Queste diverse fasi di esecuzione dell'affresco sono determinabili dalle giunture pittoriche dovute allo spostamento del ponteggio.

Al principio del XIV secolo, in Italia centrale, diviene una pratica comune intonacare i muri da decorare pittoricamente un po' per volta, a piccoli pezzi, e dipingere così nell'intonaco fresco con i colori stemperati semplicemente in acqua, lasciando che la calce del muro intonacato agisca come legante per il colore.

Nell'autentico affresco trecentesco, l'artista disegna il proprio lavoro a piena misura sulla base dell'intonaco grezzo, con terre rosse o ocre, e ne copre con l'intonaco fresco solo quel tanto che spera essere in grado di finire in giornata. Taglia poi la linea di contorno di ogni sezione, una volta finita, e congiunge l'aggiunta di intonaco nuovo in modo preciso sotto la linea di contorno tagliata del lavoro del giorno precedente.

Questa pittura *a buon fresco*, stemperando i colori in sola acqua e lavorando sulla carbonatazione dell'intonaco, lascia aperta la possibilità di una serie di finiture necessarie ad esempio per mascherare i giunti delle giornate di lavoro, oppure consente di stendere una ricca serie di pigmenti che non avrebbero resistito alla causticità dell'intonaco umido. Questi ritocchi possono essere eseguiti in seguito, secondo i casi, a tempera o anche con pigmenti stemperati in acqua di calce o più raramente ad olio. La tecnica del *buen fresco*, che

verrà messa a punto proprio da Giotto e dalla sua scuola, sia nella preparazione sia nell'esecuzione pittorica, consisterà delle seguenti fasi: preparazione dell'arriccio, esecuzione della sinopia, stesura a fresco dei colori e rifinitura a tempera.

1.1.4 L'epoca gotica

Nel XIV secolo la tecnica dell'affresco conosce in area centro e sud europea una grande diffusione. La tecnica di Giotto e la necessità di maggior tempo e spazio per l'esecuzione dell'opera portano ad un uso sistematico della *sinopia* e allo svolgimento del lavoro non più a pontate, ma a *giornate*.

Lo svolgimento dell'affresco, non più legato al posizionamento dei ponteggi, ma alla decisione della maestranza riguardo a quale parte completare nell'arco di una giornata, portò anche ad una maggiore attenzione nel mascherare le giunte tra una giornata e l'altra; questi interventi sono solitamente fatti a tempera.

1.1.5 Il Rinascimento

Con il Rinascimento, l'affresco conosce il momento di maggior diffusione. In area centro-italiana è abbandonato l'uso della *sinopia* (che in altre aree sarà invece usata fino alla fine del XVI secolo) e viene introdotto l'uso del cartone preparatorio: l'intero affresco viene riportato a grandezza naturale sul cartone e le linee che compongono le figure sono poi perforate. Una volta appoggiato il cartone sull'intonaco fresco, esso si spolvera con finissima polvere di carbone che, passando attraverso i piccoli fori, lascia la traccia da seguire per la stesura a pennello. Questa tecnica è chiamata *spolvero*, ma con il tempo viene impiegata esclusivamente per le parti del dipinto che necessitano maggiore precisione nell'esecuzione dei dettagli (come le mani, i volti, o alcuni particolari delle vesti).

Già all'inizio del Rinascimento si comincia ad impiegare, per le parti del dipinto più ampie e meno ricche di particolari, una nuova tecnica: l'*incisione indiretta*. In questo caso la carta impiegata per riportare il disegno è molto più spessa di quella usata per lo *spolvero*. Si procede facendo aderire il carto-

ne all'intonaco ancora fresco, ripassando successivamente le linee del disegno con uno stilo ligneo o di metallo con la punta arrotondata. La pressione dello strumento rilascia, attraverso la carta, una leggera incisione nella malta che serve come linea guida o di contorno, per la stesura definitiva del colore.

Questa tecnica elimina completamente, nel Cinquecento, l'uso della *sinopia* e resta il procedimento più comunemente usato fino al Settecento.

Un'ulteriore semplificazione e, allo stesso tempo, perfezionamento della tecnica del riporto di figure a grandezza naturale o in scala, è data dall'introduzione del sistema della *quadrettatura* (sfruttato soprattutto nel Cinquecento, per esempio da Raffaello) che offre la possibilità di affidare totalmente l'esecuzione dell'affresco ad allievi e aiuti.

Nel Quattrocento si alternano modalità di esecuzione che fanno maggiore o minore uso di finiture a secco. Già Giotto e i suoi collaboratori toscani, si giovano in molti casi di tempere ausiliarie: il dipinto viene eseguito a fresco in giornate progressive di lavoro, tuttavia, nei passaggi tra maestro e aiuti, oppure in casi dove le giornate risultano particolarmente estese, è frequente l'uso di tempere ausiliarie, poiché in una esecuzione con sola acqua non risulta possibile una buona carbonatazione dell'intonaco, troppo stanco e già passato.

Mentre ancora si realizzano vaste decorazioni con pittura alla calce, quasi sempre legate a ornamentazioni architettoniche di ampio respiro, possiamo assistere a momenti successivi e contrapposti in cui si osserva l'alternarsi di decorazioni eseguite prevalentemente a *buon fresco*, con i colori stesi e diluiti ad acqua, a pitture dove la parte ad affresco è minimale ed anzi sembra soccombere alla ridondanza delle finiture a secco.

Nel Cinquecento, mentre da una parte si rafforza il mito dell'affresco, dall'altra vediamo sempre più aumentare la superficie delle giornate con conseguente uso di tempere, colle, e calce additiva ai pigmenti.

Per gli artisti del tardo Cinquecento e del Seicento, le imprese spesso si misurano per superficie e tutto diventa funzionale ad una tecnica buona, di sicuro effetto, ma pure pratica e sbrigativa nell'esecuzione: non c'è più tempo per le elaborate e minuziose giunture di intonaci della pittura trecentesca; pitture alla calce su intonaci umidi, tagliati in vaste giornate dominano incontrastate.

1.1.6 L'età moderna

Con i Carracci [10] si definisce la pratica dell'affresco barocco. L'importanza della loro attività artistica e teorica sta nell'aver contribuito in maniera determinante alla formazione della cultura figurativa barocca e a nuove soluzioni pittoriche basate sul recupero della tradizione classica e rinascimentale. I procedimenti non cambiano da quelli dei secoli precedenti, se non nella ricerca di accorgimenti volti a soddisfare nuove esigenze estetiche: colore e luce sono i mezzi espressivi più sfruttati di questo periodo e sono caratterizzati, il primo da impasti di colori a corpo e sempre più ricchi, il secondo da una stesura di intonaco granuloso anziché liscio, che accentua la luminosità del colore ed evoca la pittura ad impasto su tela.

In questo periodo, l'uso del bozzetto a disegno e del modello a colori, consentono non solo prove successive e sempre più vicine alla realizzazione definitiva, ma anche una precisa sperimentazione preliminare, dato che l'affresco investe ormai spazi sempre più legati a strutture architettoniche complesse (archi, volte, pennacchi, cupole). Il riporto è ancora a ricalco o a spolvero e sfruttatissimo è il sistema della graticolazione prospettica per la riproduzione in scala su soffitti e volte, descritto dal padre gesuita Andrea Pozzo ne *L'arte di dipingere a fresco* (1693), unica trattazione pratica del Seicento in materia. L'affresco rimane la tecnica per eccellenza nella decorazione parietale e gode di una larghissima fortuna nell'arte settecentesca dell'intera Europa; nel primo Ottocento inizia un lento ma continuo declino, legato alla scomparsa della grande pittura storica e prospettica, che coincide con l'avvento del neoclassicismo e con i tentativi di ritrovare i modi dell'antica pittura parietale ad encausto (tecnica che prevede come legante la cera a caldo). Più tardi anche il gusto romantico-primitivistico porterà a tentativi di recupero che avranno varia fortuna, ma scarso seguito.

Intanto anche i materiali sono mutati: alle calci ottenute con pietre scelte si sostituiscono prodotti industriali, spesso di minor qualità e costo; si introducono nuovi pigmenti dalle belle e preziose tonalità, ma non resistenti alla causticità dell'intonaco.

Anche il mestiere del pittore cambia: la grande tradizione della bottega cede

progressivamente il passo alla formazione scolastica di Accademia, talvolta lontana dalle preoccupazioni tecnico-pratiche del mestiere e dalle lunghe stagioni passate sui ponteggi.

Tentativi di tornare alla tecnica dell'affresco vengono effettuati in Italia, dopo la stagione dell'Art Nouveau, durante il periodo fascista, ma con scarso successo.

Nella Tabella 1.1 vengono riassunte le varie tecniche della pittura merale usate nel corso della storia.

Tabella 1.1: Tabella riassuntiva delle varie tecniche di pittura murale nel corso della storia.

	Romano	Alto Medioevo	Bizantino	Romanico	Gotico	Rinascimento	Moderno
Arriccio	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Intonaco e/o intonachino	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Sinopia	_____	_____		_____	_____	<i>a</i>	
Pontate				_____			
Giornate					_____	_____	
Spolvero						_____	_____
Pittura alla calce		_____					
Leganti				_____	_____		
Buon Fresco				_____			_____
Bozzetto						_____	_____
Incisione indiretta						_____	

^aAbbandonata in Italia centrale, ma usata in altre aree fino alla fine del XVI sec.

1.2 I pigmenti

Quando si osservano i dipinti eseguiti con la tecnica dell'affresco, si nota una gamma cromatica limitata rispetto ad altri tipi di pittura, ad esempio l'olio o la tempera. In effetti la tavolozza del frescante è costituita da colori con requisiti particolari proprio per il tipo di legante impiegato, la calce, che per la sua marcata alcalinità è altamente selettiva. I pigmenti per l'affresco devono perciò essere chimicamente stabili, privi di componenti acide, organiche o inorganiche che tenderebbero a reagire con la calce alterando o decomponendo la tinta, e di molecole sensibili all'acqua, all'aria ed alla luce.

Il pigmento ideale, in polvere fine, ma non microscopica, è una terra naturale del gruppo degli ossidi o degli idrossidi dei metalli di transizione come il ferro (Fe), l'alluminio (Al), il manganese (Mn), etc. A questa categoria appartengono le numerose *ocre*, gialle o rosse, estremamente stabili e resistenti alla luce. Si tratta in molti casi di miscele naturali o artificiali di ossidi ed idrossidi, il cui tono varia ovviamente con la proporzione fra i diversi componenti. Alle terre naturali appartengono anche alcuni composti chimicamente diversi, prevalentemente silicatici misti ad ossidi e idrossidi di Fe e Mn. I pigmenti più noti di questo tipo sono le *terre d'ombra* e le *terre verdi*, meno coprenti rispetto alla maggior parte delle *ocre*, ma sufficientemente stabili, anche se tendono a schiarire più di queste ultime durante la carbonatazione.

Tra gli altri tipi di pigmento utilizzabili in affresco vanno ricordati i colori di origine minerale, quali il *Lapis Lazuli* o *lapislazzuli* e la *malachite*, il *blu cobalto* naturale o sintetico (spesso adulterato con *oltremare* o *blu di Prussia* o aniline, incompatibili con l'affresco), il cinabro, l'azzurrite, etc.

Fra i colori di origine organica compatibili i più affidabili sono il *nero di vite* e la *terra di Kassel*, anche se meno stabili dei precedenti e poco miscibili sia con gli altri colori sia con l'acqua. Esistono poi alcuni colori di sintesi utilizzabili in affresco con la dovuta cautela, ad esempio i *gialli e rossi di cadmio*.

Un discorso a parte merita la scelta del bianco che, negli affreschi, è quasi sempre il *bianco di San Giovanni*: si tratta di grassello (calce spenta mista ad acqua) purissimo, invecchiato almeno cinque anni, essiccato e macinato

finemente. Pur essendo poco coprente da solo, ha due vantaggi fondamentali sugli altri tipi di bianco: è stabilissimo, essendo della stessa sostanza dell'intonaco, e conferisce pastosità e resistenza a tutti i pigmenti con cui è mescolato. Meno adatti sono i *bianchi di Titanio*, *Zinco*, *Argento* che tendono a reagire con l'ossigeno atmosferico nell'ambiente basico dell'affresco e ad annerire (come negli affreschi di Cimabue ad Assisi, Figura 1.1). Si evitano di norma tutti i colori contenenti metalli pesanti (Hg, Pb, Cr, Cd, ecc.), acidi (es. blu di Prussia), solfuri, sostanze organiche naturali o di sintesi. Inoltre bisogna tenere presente che le tinte asciugando si attenuano in modo non sempre uguale fra pigmento e pigmento, in virtù delle caratteristiche del colore usato, della quantità, della densità della tinta preparata.



Figura 1.1: Scorcio dell'affresco di Cimabue *La Crocifissione* nella Basilica di San Francesco d'Assisi.

Quello che segue, in Tabella 1.2 è un elenco di alcuni dei pigmenti utilizzabili in genere nelle pitture murali, a fresco e a secco.

Colore	Pigmento	Composizione chimica	Epoca	Note
Bianchi	Bianco di calce (calce spenta)	Ca(OH)_2	Fin dalla preistoria	Affresco, a secco
	Bianco di S.Giovanni (calce viva)	CaCO_3	Fin dalla preistoria	Affresco, a secco
	Gesso	CaSO_4	Antico Egitto e sumeri	Affresco, a secco

Colore	Pigmento	Composizione chimica	Epoca	Note
	Bianco di Titanio Bianco di Zinco Bianco di Piombo (biacca, cerussite)	TiO ₂ ZnO 2PbCO ₃ ·(OH) ₂	1916-1919 1830 Età classica	Tutte le tecniche Tutte le tecniche Tempera, raramente pittura murale
Bruni	Terra d'ombra Terra di Siena	Fe ₂ O ₃ ,Fe(OH) ₃ (20-48%)+MnO ₂ (7-20%) nH ₂ O·Al ₂ O ₃ SiO ₂ Fe ₂ O ₃ ,Fe(OH) ₃ (45-70%)+MnO ₂ (1%) nH ₂ O·Al ₂ O ₃ SiO ₂	Età classica, Medioevo, XVI-XVIII sec Antico Egitto, età classica, Medioevo, XVII sec	Tutte le tecniche Tutte le tecniche
Rossi	Ocra rossa (sinopia, ematite, rubrica) Cinabro Minio	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O HgS Pb ₃ O ₄	Fin dalla preistoria Dinastia cinese (1500 a.C.), età classica, Medioevo Età classica, Medioevo	Affresco, a secco Pittura murale nel periodo romano, miniature, tempera Miniature, a secco, in olio
Gialli	Ocra gialla Giallo di cadmio Giallo di zinco Giallo di Napoli Orpimento Litargirio Giallo di Stagno e di Piombo (giallorino, massicot)	FeOOH Composti a base di CdS ZnCrO ₄ Pb ₃ (SbO ₄) ₂ As ₂ S ₃ PbO Pb ₂ SNO ₄ - PbSn ₂ SiO ₇	Fin dalla preistoria 1829-46 1809-1850 Impero assiro-babilonese, antico Egitto, XVII-XVIII sec Antico Egitto, età classica, Medioevo Dall'Egitto predinastico Medioevo XV-XVII sec	Affresco Poco stabile sia a fresco che a secco, tempera A secco e tempera Pittura in fresco, secco, tavola

Colore	Pigmento	Composizione chimica	Epoca	Note
Verdi	Terra verde	Celadonite, Glauconite, silicati ferrosi e ferrici di K, Mn, Al + ossidi di Fe, Mg, Al, K	Età classica, Medioevo, XV-XVIII sec	Affresco
	Verderame	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$	Antico Egitto, età classica, Medioevo, XVI-XIX sec	Velature a tempera
	Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Medioevo, XIII-XVIII sec	Affresco, tempera, olio, miniature
Azzurri	Lapislazzuli o oltremare	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$	Antico Egitto, età classica, Medioevo	Tempera, a secco
	Azzurrite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Antico Egitto, età classica, Medioevo, XV-XIX sec	Pittura murale a secco, tavola
	Blu Egiziano	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$	Antico Egitto, età classica	Pittura murale, a fresco e a secco

Tabella 1.2: Elenco di alcuni dei pigmenti più usati nelle varie tecniche di pittura murale, affresco, a secco e a tempera

1.3 Tecniche di analisi

Per studiare le pitture murali si devono valutare tutti gli aspetti che possono aiutare ad identificare una determinata tecnica: la stratigrafia, l'eventuale ricerca di leganti e la caratterizzazione della superficie pittorica.

La stratigrafia è un complemento diretto dell'osservazione *in situ*. In un affresco, ad esempio, si trovano i vari strati di arriccio, intonaco e colore, caratteristici della tecnica stessa. L'osservazione degli strati sovrapposti permette quindi di orientare le ricerche e le analisi in una certa direzione.

Nella ricerca dei leganti bisogna tener conto del fatto che, in un'opera eseguita unicamente con la tecnica dell'affresco[5] non dovrebbe essere rilevata la presenza di alcun legante organico; infatti, è solo il processo di carbonatazione che fissa i pigmenti allo strato di intonaco. Tuttavia, in molti affreschi, è possibile riscontrare la presenza di leganti a causa di rifiniture a secco ese-

guita dallo stesso autore o dei restauri in periodi successivi, in cui siano stati usati materiali organici.

Infine, l'identificazione dei pigmenti è un punto importante nello studio delle pitture, murali e non, non tanto per la determinazione di una tecnica - dato che la maggior parte dei colori non è caratteristica di una specifica tecnica pittorica, ma è adattabile a vari metodi di esecuzione - quanto perché può fornire un'indicazione sul periodo di esecuzione dell'opera, dato che alcuni pigmenti erano usati in certe epoche e non in altre, nonché sulle condizioni economiche di committenti e destinatari, sulle capacità tecnologiche e il tenore di vita di una civiltà e sulla tavolozza utilizzata da un artista.

La maggior parte delle tecniche analitiche utilizzate in archeometria rientra nel gruppo di quelle definite spettroscopiche, basate cioè sull'interazione tra la materia e le radiazioni elettromagnetiche. Da tali tecniche si possono ottenere informazioni sia di tipo *qualitativo*, per identificare elementi o composti chimici, sia a scopo *quantitativo*, per determinarne la concentrazione nei dei campioni analizzati.

Nell'interazione fra materia e radiazione si generano effetti diversi a seconda dell'energia utilizzata: si va da reazioni che interessano gli elettroni più interni dell'atomo (raggi γ , raggi X) a reazioni che interessano gli elettroni esterni (UV, visibile) fino a effetti che interessano la vibrazione delle molecole (infrarosso, microonde, onde radio).

In base all'intervallo spettrale si possono distinguere le seguenti tecniche:

- spettroscopia a raggi X
- spettroscopia UV-visibile
- spettroscopia infrarossa e Raman

In funzione del meccanismo di interazione sfruttato, invece, si parla di

- metodi in assorbimento, nei quali si misura la quantità e il tipo di radiazione assorbita dal campione irraggiato con una sorgente a lunghezza d'onda λ definita o in un intervallo di λ ,

- metodi in emissione, nei quali invece si misura la quantità e il tipo di radiazione emessa dal campione quando ad esso viene somministrata energia sotto forma di calore,
- metodi in fluorescenza, nei quali il campione viene irraggiato con radiazione a λ_1 definita e si misura la quantità di radiazione emessa a λ_2 , con $\lambda_2 > \lambda_1$.

Nel seguito vengono descritte le tecniche più utilizzate nell'analisi di campioni di interesse artistico-archeologico. In generale non esistono tecniche migliori o peggiori, ma, in base al tipo di analisi che si vuole effettuare o al tipo di risposta che si vuole ottenere, esistono diverse tecniche di cui ci si può avvalere; qui ne elenchiamo alcune in base al tipo di materiale da analizzare:

- Spettroscopia atomica (ideale per studiare ceramica, vetro, metalli, materiali lapidei)
 - Assorbimento atomico
 - Emissione atomica
 - Fluorescenza atomica (raramente utilizzata)
- Spettroscopia molecolare (ideale per studiare pigmenti, materiale organico, sostanze cristalline)
 - Infrarosso
 - Raman
 - UV-Visibile
- Spettroscopia X (ideale per studiare pigmenti, ceramica, vetro, metalli, materiali lapidei)
 - Fluorescenza X (XRF)
 - PIXE
 - SEM-EDX
- Diffrazione (XRD) (ideale per studiare pigmenti, sostanze cristalline)

In questo capitolo sono descritte brevemente alcune delle tecniche spettroscopiche più usate in archeometria e in particolare nell'identificazione dei pigmenti, quali Raman e XRF, mentre nei capitoli successivi sono descritte più dettagliatamente XRD e PIXE, ovvero le tecniche utilizzate per questo lavoro di tesi.

Non parla della spettroscopia atomica o delle altre tecniche sopra citate poiché sono generalmente distruttive e quindi non interessanti ai fini di questo lavoro che prevede, invece, un'analisi non distruttiva dei *beni* in questione.

1.3.1 Spettroscopia molecolare

Nella spettroscopia molecolare si utilizzano radiazioni aventi lunghezza d'onda nell'ultravioletto, nel visibile e nell'infrarosso. Non è necessaria l'atomizzazione del campione; si tratta quindi di tecniche che, con l'uso di strumenti appositi, possono essere non distruttive. L'informazione che si ottiene è di tipo strutturale in quanto rivela le molecole presenti nel campione o, più correttamente, i gruppi funzionali presenti. Infatti, le molecole che compongono il campione assorbono l'energia irradiata se essa è in quantità sufficiente per eccitare gli elettroni o per far vibrare i loro gruppi funzionali; in risposta si ottiene uno spettro, cioè il segnale su tutto l'intervallo utilizzato, sia esso in assorbimento, in emissione o in fluorescenza, caratteristico della sostanza analizzata.

Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman [11] è una tecnica non invasiva e non distruttiva che si basa sulla interazione radiazione-materia. In particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente (quindi è una tecnica di emissione). Lo spettro che si ottiene fornisce così un'impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

La tecnica si basa sul cosiddetto effetto Raman. In breve, quando una radia-

zione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti (Figura 1.2):

- la maggior parte della radiazione passa attraverso il campione;
- una piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*);
- una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

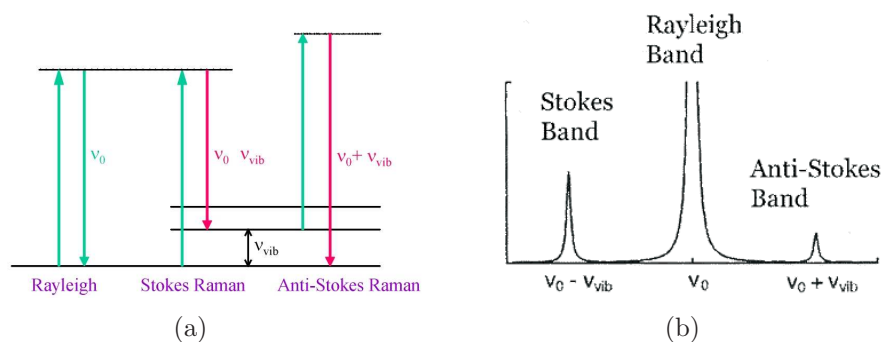


Figura 1.2: Diagramma di un livello energetico che mostra le bande Stokes e anti-Stokes in uno spettro Raman.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque dal contributo dato sia dallo scattering elastico che da quello anelastico, e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione.

L'evento associato alla diffusione Rayleigh è il più probabile e la linea collegata alla radiazione Rayleigh è detta frequenza di eccitazione ν_0 ; l'emissione Stokes è favorita rispetto a quella anti-Stokes. Linee Stokes e anti-Stokes sono disposte simmetricamente rispetto alla linea Rayleigh, e la differenza in energia rispetto a quest'ultima corrisponde all'energia acquistata o ceduta dalla molecola nel variare il livello vibrazionale iniziale.

La strumentazione necessaria per effettuare una misura Raman è costituita (Figura 1.3) da una sorgente laser a λ fissa, da un microscopio per focalizzare il raggio laser sul campione e da un sistema di rivelazione della radiazione Raman emessa dal campione. Dopo l'irraggiamento con il laser, si misura l'energia riemessa dal campione sotto forma di spettro, come mostrato in Figura 1.4, che consente di vedere quali sostanze sono presenti in base ai segnali rilevati. Si può interpretare lo spettro in termini di gruppi funzionali o si può riconoscere la sostanza che ha fornito lo spettro in base al confronto con una banca dati.

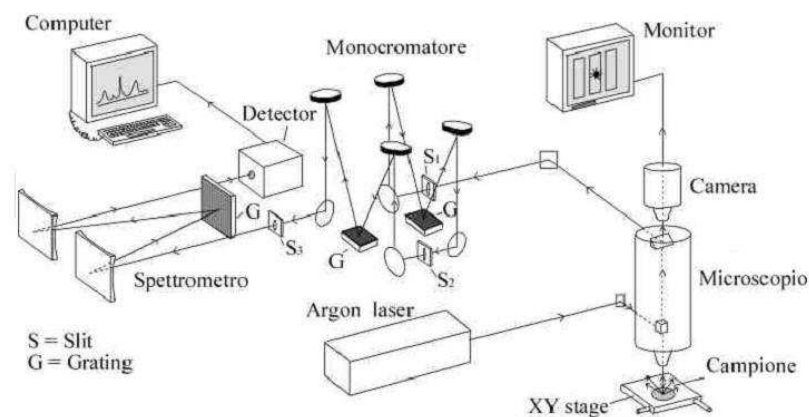


Figura 1.3: Schema di uno spettrometro Raman

Negli strumenti da banco si può effettuare l'analisi su tutti i campioni compatibili con le dimensioni del porta-campione: particelle depositabili su vetrino, fogli, piccoli oggetti, etc.

Negli spettrometri Raman dotati di microscopio l'area interessata per l'analisi può essere limitata da poche unità fino ad alcune centinaia di μm^2 , a seconda del laser e dell'obiettivo utilizzati. A fronte di questa capacità di risoluzione spaziale risulta obbligatorio sapere esattamente dove si sta effettuando la misura per evitare errori macroscopici.

Dal punto di vista della profondità di campionamento, l'analisi effettuata con uno spettrometro Raman è di tipo superficiale: le informazioni provengono da uno strato spesso alcuni μm posto sulla superficie. Da ciò è facile capire

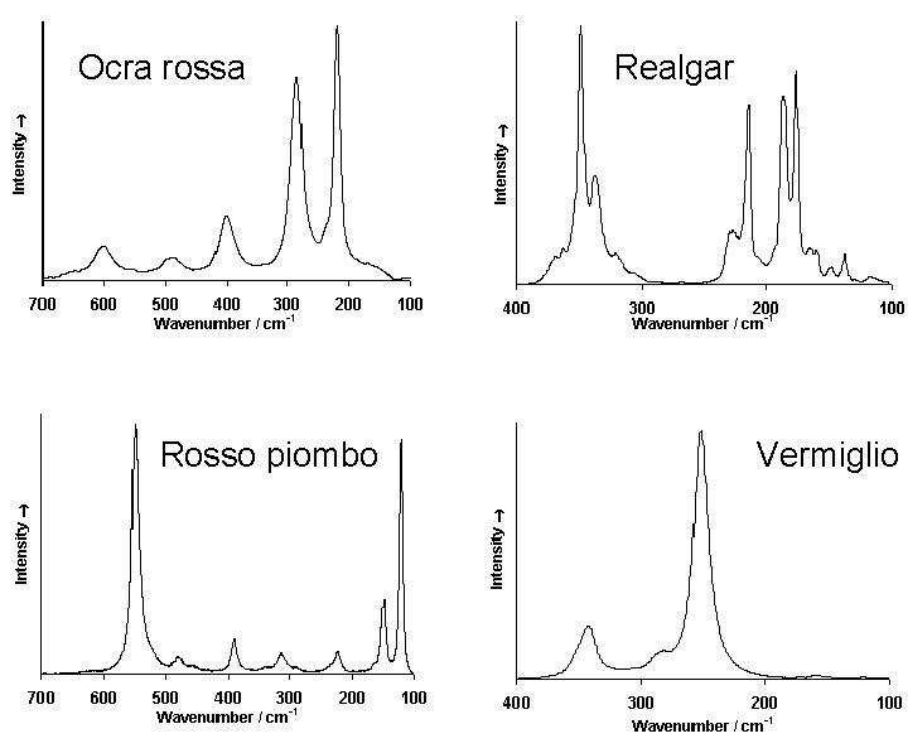


Figura 1.4: Esempi di spettri Raman di quattro diversi pigmenti.

che le applicazioni più utili della spettrometria Raman sono quelle in cui si è interessati a caratterizzare le proprietà superficiali di un campione, ad esempio i prodotti di degradazione, i pigmenti su un dipinto o su un manoscritto, ecc.

Nei sistemi portatili, con i quali è possibile fare analisi *in situ* la radiazione laser e la radiazione Raman vengono trasportate mediante un cavo a fibra ottica e una sonda puntata sul campione: ciò permette di avvicinarsi a distanze minime (frazioni di mm) alla superficie che si vuole analizzare. Uno dei vantaggi dell'impiego di strumenti Raman portatili rispetto agli strumenti da banco è la possibilità di effettuare analisi su campioni molto ingombranti, che non potrebbero essere inseriti nel comparto portacampione di uno strumento da banco: l'utilizzo di una sonda esterna consente di non avere vincoli. Il rovescio della medaglia dell'uso di strumenti portatili è la difficoltà a ottenere spettri in condizioni poco stabili: per ottenere uno spettro Raman ottimale, il campione deve essere posto alla corretta distanza focale dell'obiettivo.

Infatti, uno dei problemi del Raman è che i picchi delle molecole spesso sono molto vicini e quindi difficilmente distinguibili; per questo motivo diventa necessario fare delle misure molto puntuali e rendere l'area di studio molto piccola ($\simeq \mu m^2$) con la tecnica del μ -Raman. Questa necessità diventa una limitazione nel caso di strumenti portatili dato che le oscillazioni degli oggetti da analizzare o dello strumento stesso possono inficiare la misura.

Negli strumenti da banco il problema non si pone grazie a uno *stage* che permette di effettuare movimenti micrometrici nelle direzioni *xyz*; inoltre il portacampione è solidale con lo strumento e non risente di vibrazioni esterne. Negli strumenti portatili, con cui normalmente si analizzano oggetti inamovibili, è possibile spostare la sonda per ottenere la messa a fuoco corretta; tuttavia, poichè il campione non è solidale con lo strumento, c'è una elevata possibilità che vibrazioni esterne rendano la misura problematica causando la perdita di messa a fuoco. Per questo motivo la sonda deve essere posta in condizioni di estrema stabilità per poter avere spettri Raman accettabili; ad esempio, è praticamente impossibile lavorare con uno strumento portatile posto su un'impalcatura, che trasmetterebbe allo strumento le vibrazioni

esterne.

Nonostante questi limiti la spettroscopia Raman è molto utilizzata in campo archeometrico, soprattutto nel settore del riconoscimento di pigmenti sui manufatti pittorici [12], materiali preziosi o manoscritti. Questo perché ha il grande vantaggio di individuare e caratterizzare composti organici ed inorganici in materiali di origine animale e vegetale (spettri Raman di cere utilizzate in antichità come sigilli), oppure in prodotti di degradazione [13, 14].

1.3.2 Spettroscopia X

Questo genere di analisi utilizza sorgenti che emettono particelle o radiazioni, per avere informazioni sulla composizione della superficie di un campione. La regione investigata può essere la superficie, oppure può estendersi in profondità fino ad alcuni μm , in base alla tecnica impiegata.

Lo strato superficiale di un oggetto presenta spesso caratteristiche uniche e diverse dal resto del materiale (*bulk*). In molti casi le caratteristiche chimico-fisiche del materiale stesso sono determinate dalla natura della superficie più che dalla natura del *bulk*. La superficie rappresenta un'interfaccia con l'esterno e può fungere da protettivo per l'oggetto (es. patina di ossido su un materiale metallico; rivestimento impermeabilizzante su una ceramica), oppure può influenzarne l'aspetto estetico (vernice su ceramica, su dipinto) o può essere un prodotto di degrado (crosta, efflorescenza).

L'analisi superficiale dei materiali di interesse artistico-archeologico, quindi, può fornire informazioni importantissime, soprattutto nei seguenti ambiti:

- dipinti: strati protettivi, strati di pigmenti sovrapposti, ecc.,
- inchiostri e pigmenti su manoscritti,
- patine su oggetti in metallo, vetro, ceramica (protettive o da degrado),
- rivestimenti su ceramica,
- informazioni tecnologiche,
- processi di degrado in tutti i tipi di materiale .

Negli studi sul degrado è particolarmente importante caratterizzare la superficie, sulla quale hanno inizio i fenomeni derivanti dal contatto con l'ambiente esterno, che formano strati di materiale corrosivo la cui caratterizzazione è importante per chiarire le cause del processo degradativo e permettere così l'intervento di restauro.

XRF

La tecnica XRF (*X-Ray Fluorescence*) è una delle tecniche non distruttive più diffuse e più versatili per la determinazione degli elementi presenti in un campione e la loro eventuale quantificazione.

La zona irradiata può essere di 3-100 mm² o minore nel caso di strumenti dotati di microscopio. Lo schema di uno strumento XRF è riportato nella Fig.1.5(a); un esempio di analisi XRF è riportato nella stessa Figura 1.5(b). Una limitazione di questa tecnica è che essa, per motivi strumentali, non è in grado di determinare elementi a basso numero atomico, a partire dal magnesio ($Z=12$) fino all'idrogeno ed è quindi poco adatta per il riconoscimento di molecole organiche.

In tale tecnica il campione è irradiato con un fascio di raggi X che causa l'espulsione di elettroni atomici interni per effetto fotoelettrico; le vacanze che si generano sono colmate mediante transizioni di elettroni esterni con successiva emissione di raggi X, specifici di ogni elemento. L'energia delle radiazioni emesse permette di riconoscere qualitativamente gli elementi presenti nel campione nel punto irraggiato, mentre l'intensità delle radiazioni è correlabile alla concentrazione degli elementi.

La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di keV e l'informazione che si ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica riemessa riesce ad attraversare.

La radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in funzione della sua lunghezza d'onda (tecnica *Wave Dispersive*-XRF, WD-XRF) o della sua energia (*Energy Dispersive*, ED-XRF). Nel primo caso si ha una

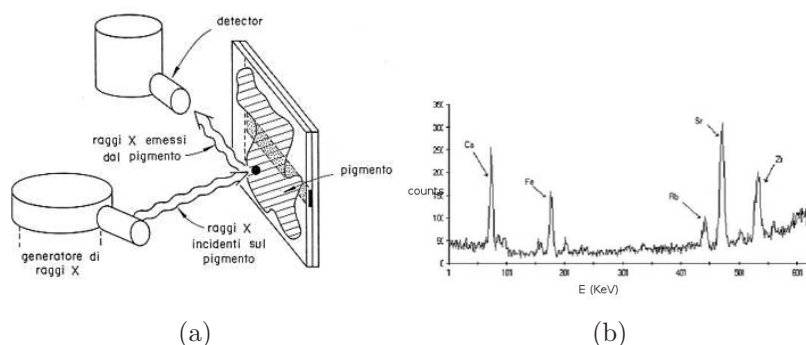


Figura 1.5: Schema di XRF (a) e esempio di uno spettro XRF (b).

maggior sensibilità, ma non è possibile costruire apparecchi portatili. Infatti, per separare le lunghezze d'onda della radiazione emessa, è necessario ricorrere a un prisma accoppiato ad un rivelatore posizionabile con precisione ad angoli variabili; per avere una buona separazione tra le emissioni alle differenti lunghezze d'onda è necessaria una distanza sufficientemente grande tra il prisma ed il rivelatore. Nell'analisi EDXRF, invece, la radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia, da un rivelatore a stato solido che permette di individuare in un'unica misura tutti gli elementi rivelabili presenti nel campione. Questo consente, tra l'altro, di diminuire i tempi di misura in modo drastico rispetto all'analisi WDXRF. L'analisi XRF può essere effettuata in diverse configurazioni, a seconda del tipo di strumento impiegato e della geometria d'analisi. Possiamo distinguere tra:

- strumenti da banco nei quali si analizza un campione nella sua totalità; la quantità di campione richiesta è inferiore a 1 gr (analisi distruttiva);
- strumenti da banco con microscopio, (μ -XRF) nei quali è possibile analizzare un'area molto piccola, fino a poche decine di μm , sulla superficie del campione;
- strumenti portatili che analizzano la superficie del campione, fino ad una profondità variabile a seconda della composizione del campione stesso.

Con lo sviluppo della tecnologia, sono adesso disponibili strumenti portatili di dimensioni veramente ridotte, idonei per l'analisi *in situ* non distruttiva.

Con la tecnica XRF si possono analizzare vari tipi di campioni: dal codice miniato all'affresco, per i quali è particolarmente idonea la strumentazione portatile, nel qual caso l'analisi è effettivamente non distruttiva e tutti i materiali a base inorganica (ceramica, vetro, metalli e materiali lapidei).

L'XRF dà un'informazione elementale e può quindi essere utilizzata anche per l'identificazione dei pigmenti sulla base del riconoscimento di uno o più elementi chiave, ad esempio il cinabro (solfuro di mercurio, HgS) può essere identificato dalla presenza di mercurio (Figura 1.6).

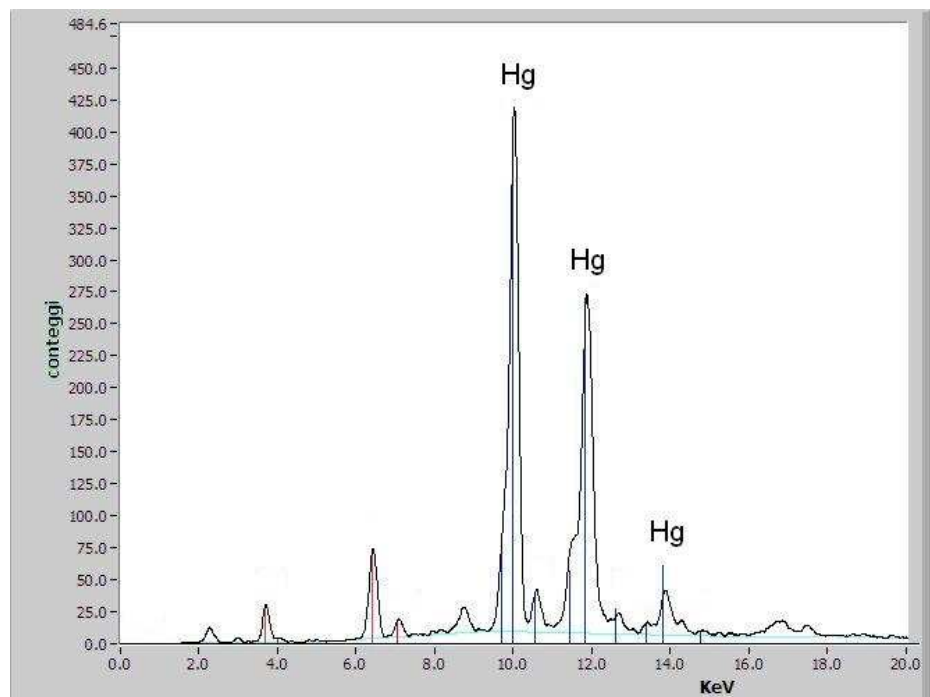


Figura 1.6: Spettro XRF di un campione di cinabro.

Tecniche Ion Beam Analysis

Le tecniche Ion Beam Analysis o IBA sono basate sull'interazione, a livello sia atomico che nucleare, tra un fascio di particelle e il materiale irradiato (Figura 1.7).

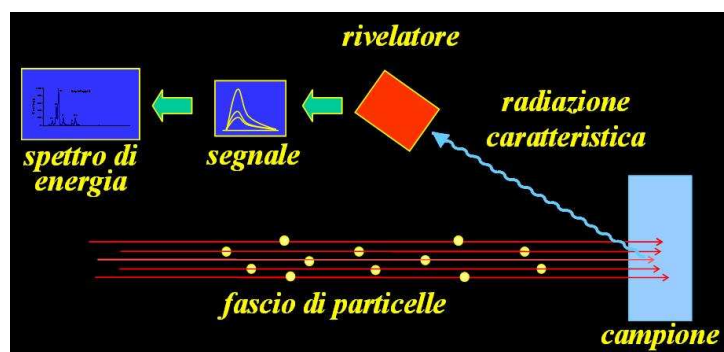


Figura 1.7: Catena di una reazione IBA

Quando una particella carica interagisce con gli elettroni e il nucleo degli atomi presenti sulla superficie di un campione, essa perde energia all'interno del materiale ed eventualmente devia la sua traiettoria iniziale. Ne segue un'emissione di particelle secondarie e/o radiazioni X e γ , la cui energia è caratteristica degli elementi costituenti il campione.

Le tecniche IBA maggiormente impiegate nel campo dei Beni Culturali sono riassumibili nello schema generale di Figura 1.8:

- PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*), che utilizza protoni come radiazione incidente per generare raggi X dal campione,
- PIGE (*Particle-Induced γ -ray Emission*), che si basa sulla rivelazione dei raggi γ emessi dal nucleo degli atomi irradiati, che hanno energia caratteristica dell'isotopo,
- RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), che sfrutta la diffusione elastica delle particelle del fascio,
- SIMS (*Secondary Ions Mass Spectrometry*), che utilizza ioni come proiettili per generare l'espulsione di ioni dal campione

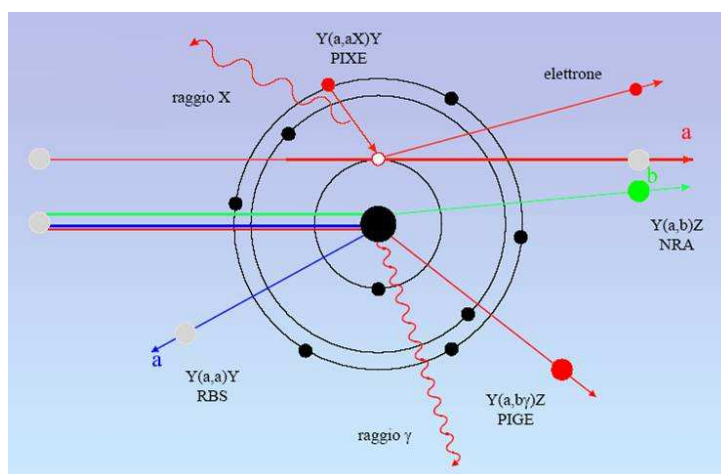


Figura 1.8: Reazioni possibili

La spettroscopia PIXE, è discussa dettagliatamente nel Capitolo 4, mentre le altre tecniche IBA non sono trattate, in quanto di scarso interesse ai fini di questo lavoro.

Capitolo 2

Diffrazione da raggi X

La diffrazione da raggi X (XRD, *X-Ray Diffraction*) [15, 16, 17] è una tecnica molto versatile, che può essere non distruttiva e che fornisce informazioni sulla struttura cristallografica di materiali.

2.1 Reticolo cristallino

Circa il 95% dei materiali solidi può essere descritto come cristallino. Un cristallo è un oggetto solido costituito da atomi, molecole e/o ioni aventi una disposizione geometricamente regolare che si ripete nelle tre dimensioni spaziali, detta *reticolo cristallino*. La struttura cristallina conferisce ai minerali una forma geometrica poliedrica ben definita. Se invece il minerale non è dotato di una struttura cristallina sarà identificato come amorfo, ossia privo di una forma definita.

Lo studio dei cristalli si basa su metodi che analizzano i *pattern* di diffrazione che emergono da un campione colpito da radiazione; lo strumento principale per tale studio sui reticoli cristallini è la diffrazione di raggi X (XRD). Quando i raggi X interagiscono con una sostanza cristallina si ha un *cammino di diffrazione*, che è come un'impronta digitale della sostanza [18, 19].

Storicamente i primi studi di questo genere sono dovuti a Laue che, con i suoi esperimenti nel 1912, dimostrò simultaneamente la natura ondulatoria

dei raggi X e la regolarità della struttura interna dei cristalli.

2.2 Natura dei raggi X

I raggi X sono radiazioni di natura elettromagnetica con lunghezza d'onda compresa tra $10^{-8} - 10^{-11}$ m circa [15, 16, 17]. I raggi X hanno energie dello stesso ordine di grandezza delle energie di legame degli elettroni nell'atomo (comprese fra $\sim$ keV e qualche centinaio di keV) e possono quindi essere usati per eccitarlo o ionizzarlo.

Quando l'elettrone di un fascio interagisce con il campo elettrico del nucleo di un atomo, subisce una brusca decelerazione e perde energia che viene emessa sotto forma di fotoni (Figura 2.1(a)). Questo processo, chiamato radiazione di frenamento o *bremsstrahlung*, è responsabile dello spettro continuo dei raggi X.

Se, invece, l'interazione dell'elettrone incidente avviene con uno degli elettroni più interni dell'atomo bersaglio (Figura 2.1(b)), il processo di produzione dei raggi X prende il nome di radiazione caratteristica. In questo caso l'energia degli elettroni incidenti è sufficiente ad ionizzare l'atomo rimuovendo un elettrone dai livelli più interni. Un elettrone dai livelli più esterni va ad occupare l'orbita lasciata libera emettendo un quanto di radiazione di frequenza proporzionale al salto in energia tra i due livelli.

Questa emissione si presenta come uno spettro a righe, sovrapposto alla banda continua della radiazione di frenamento. È durante quest'ultimo processo che l'atomo emette radiazione X con un'energia che caratterizza il materiale di cui è composto l'atomo bersaglio, da cui il nome radiazione caratteristica.

Nella Figura 2.2 è mostrato lo spettro energetico dei raggi X prodotti da un tubo radiogeno con anodo in tungsteno. La parte continua dello spettro rappresenta i raggi X provenienti dal fenomeno di *bremsstrahlung*; i picchi sono quelli relativi all'emissione di radiazione caratteristica.

Le righe, nella radiazione caratteristica, sono identificate dal nome del livello da cui avviene la transizione elettronica (vedi Figura 2.3).

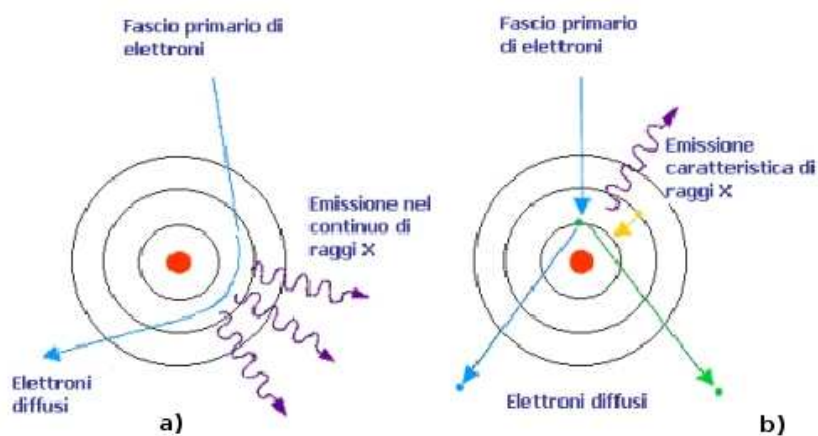


Figura 2.1: Rappresentazione schematica del processo di produzione dei raggi X.

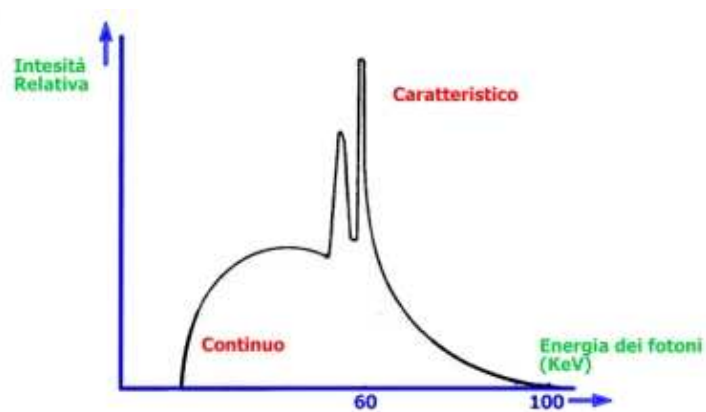


Figura 2.2: Spettro X emesso da un tubo X con anodo in tungsteno operante ad una tensione di 100 keV.

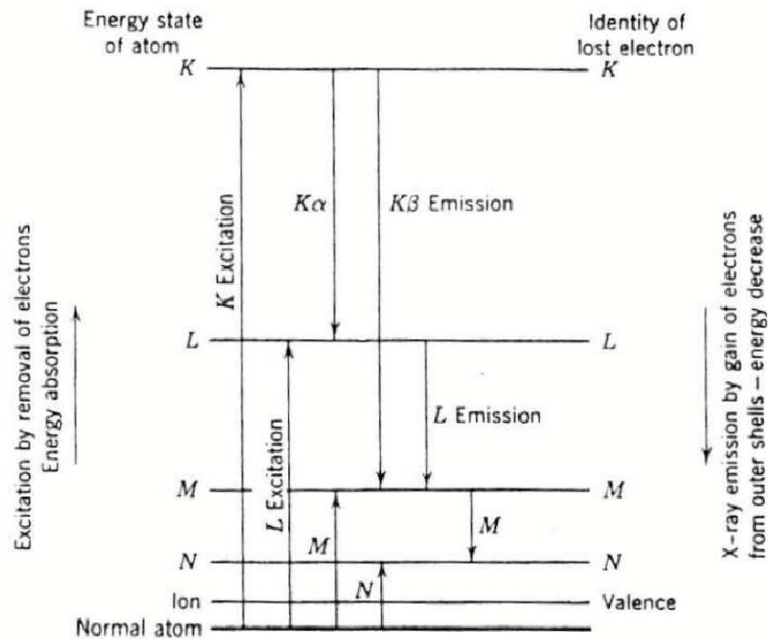


Figura 2.3: Diagramma schematico delle transizioni delle *shell* più interne.

2.2.1 Interazione dei raggi X con la materia

La radiazione X interagisce con un atomo fondamentalmente in tre modi: assorbimento fotoelettrico, scattering anelastico (o Compton o diffusione incoerente), scattering elastico (o Rayleigh o diffusione coerente).

Effetto fotoelettrico. Nell'effetto fotoelettrico il fotone della radiazione incidente, interagendo con un atomo del mezzo attraversato, viene completamente assorbito ed un elettrone atomico viene emesso dall'atomo con una certa energia cinetica K data dalla relazione:

$$K = h\nu - W \quad (2.1)$$

dove W il lavoro di estrazione, ossia l'energia necessaria da fornire per strappare un elettrone all'atomo. Tale effetto "a soglia", cio avviene solo se l'energia incidente $h\nu \geq W$.

Effetto Compton. Se l'energia incidente molto maggiore dell'energia di legame dell'elettrone all'atomo, allora l'elettrone pu essere considerato libero e a riposo; quando la radiazione incidente interagisce con l'elettrone, questo viene diffuso ad un angolo θ e la radiazione diffusa ad un angolo ϕ (Figura 2.4) con un'energia ε' data da:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{m_0 c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (2.2)$$

L'energia dell'elettrone di rinculo sar invece:

$$E = \varepsilon - \varepsilon' \quad (2.3)$$

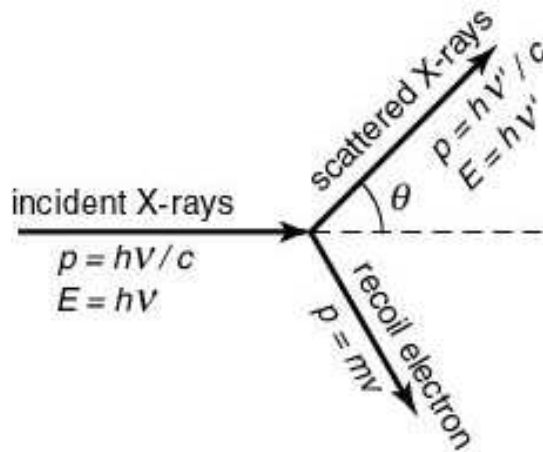


Figura 2.4: Diagramma schematico di diffusione Compton. L'energia ed il momento si conservano e come risultato la radiazione diffusa ha una minore energia (maggiore lunghezza d'onda) della radiazione incidente.

Effetto Raileigh. Nella diffusione elastica, la radiazione incidente viene diffusa in tutte le direzioni e con la stessa energia iniziale dagli elettroni degli atomi del materiale, senza che questi vengano n eccitati n ionizzati. La radiazione incidente provoca delle oscillazioni forzate sugli elettroni atomici del campione che emetteranno radiazioni X con la stessa frequenza di quella incidente, ritornando cos allo stato quantico

iniziale. La radiazione Rayleigh in fase con quella incidente e proprio per questo si parla di diffusione coerente.

2.2.2 Assorbimento dei raggi X

Quando un fascio di raggi X attraversa un mezzo, esso viene assorbito e l'andamento dell'intensità trasmessa I rispetto a quella incidente I_0 , è data dalla legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp(\mu x) \quad (2.4)$$

dove x è lo spessore attraversato e μ il coefficiente di assorbimento lineare [cm^{-1}], che dipende dal numero atomico del materiale, dalla sua densità e dall'energia del fascio incidente, come si vede dalla Figura 2.5.

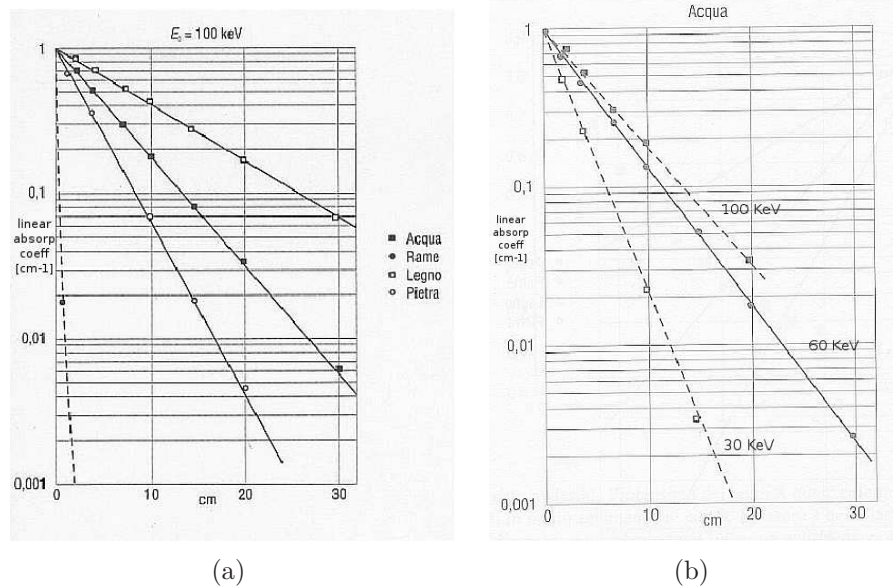


Figura 2.5: Andamento del coefficiente di assorbimento nella materia per i diversi materiali (a) e a diverse energie per l'acqua (b) [20].

Ma la sua espressione è legata anche alla sezione d'urto totale σ dalla relazione:

$$\mu = \frac{\sigma \cdot \delta \cdot N}{A} \quad (2.5)$$

in cui N il numero di Avogadro, A il peso atomico, δ la densit del mezzo e σ la sezione d'urto totale relativa ai processi fisici coinvolti nell'interazione dei raggi X con la materia espressa come:

$$\sigma = \sigma_{tot} + \sigma_C + \sigma_R \quad (2.6)$$

In Figura 2.6 rappresentata la sezione d'urto totale del piombo al variare dell'energia del fascio incidente. Sono anche rappresentate le sezioni d'urto parziali relative ai singoli processi fisici coinvolti nell'interazione.

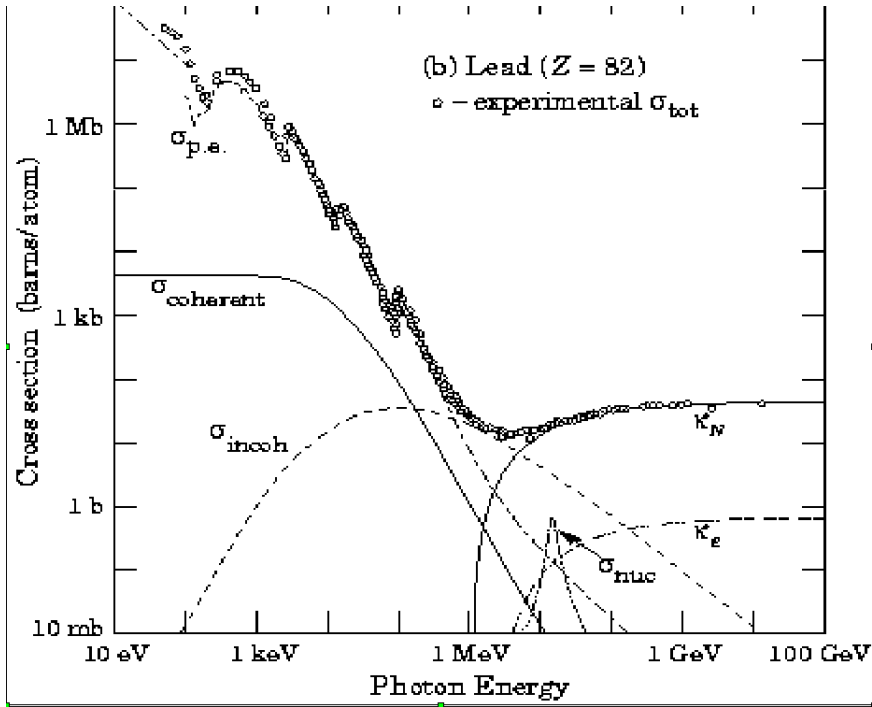


Figura 2.6: Andamento delle sezioni d'urto relative ai vari effetti in funzione dell'energia del fascio incidente per il piombo.

In base alle relazioni precedenti si pu esprimere il coefficiente di attenuazione lineare come:

$$\mu = \mu_{tot} + \mu_C + \mu_R \quad (2.7)$$

dove μ_{tot} riferito all'effetto fotoelettrico, μ_C riferito all'effetto Compton

e μ_R , all'effetto Rayleigh. Una forma più conveniente per la 2.4 è in termini del coefficiente di assorbimento massivo $\mu_m = \mu/\rho$:

$$I = I_0 \exp(\mu_m \rho x) \quad (2.8)$$

Infatti a differenza di μ il coefficiente μ_m non dipende dallo stato fisico-chimico del materiale e questa è una notevole proprietà che differenzia i raggi X dalla radiazione visibile. Ad esempio mentre il Carbonio nella forma di diamante e di grafite ha un comportamento totalmente opposto nei confronti della trasparenza alla luce visibile, per la radiazione X mostra invece lo stesso coefficiente di assorbimento di massa.

2.3 Principi della diffrazione

L'interazione di onde con una struttura periodica produce effetti di diffrazione se la lunghezza d'onda e la periodicità dei cristalli sono di dimensioni confrontabili. Il campo elettrico di tali onde interagisce con le cariche degli elettroni presenti nell'atomo, che quindi emette un'onda quasi sferica della stessa lunghezza d'onda della radiazione incidente.

Per effetto della distribuzione della carica, l'efficienza della diffrazione dipende dall'angolo di diffrazione in modo diverso da quello di una carica localizzata in un punto (un elettrone): questo effetto produce una dipendenza del fattore f dall'angolo θ .

Senza effetti di diffrazione, il fascio primario incidente di raggi X produrrebbe uno *scattering* in tutte le direzioni, mentre con la diffrazione si formano picchi di intensità solo in ben determinate direzioni. Un modo per descrivere questo effetto è basato sulle nozioni di piani reticolari di diffusione e di interferenza fra lunghezze d'onda diffuse da piani reticolari vicini. Le onde generate da due atomi contigui possono interagire interferendo in maniera costruttiva o distruttiva, a seconda che la differenza di cammino sia un numero intero $n\lambda$ o semintero $\frac{n-1}{2}\lambda$. Nel primo caso le radiazioni emergenti (concentrate in certe direzioni) sono rafforzate, mentre quelle in tutte le altre direzioni si estinguono.

Consideriamo una serie di piani paralleli del reticolo cristallino, la cui distanza sia d (Figura 2.7). La differenza di cammino per i raggi riflessi da piani adiacenti è $2d\sin\theta$ [mettere una referenza a qualsiasi libro di fis2], dove θ è l'angolo fra il piano del reticolo e il fascio incidente. L'interferenza costruttiva della radiazione da piani successivi avviene quando la differenza di cammino è un numero intero n di lunghezze d'onda λ , che si può scrivere come:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.9)$$

Questa relazione è la *legge di Bragg* e mostra appunto che per una data spaziatura d fra i piani reticolari e lunghezza d'onda λ , i vari ordini di riflessione n si realizzano solo per precisi valori dell'angolo θ che soddisfa l'eq.(2.9), mentre nelle altre direzioni l'interferenza annulla la riflessione.

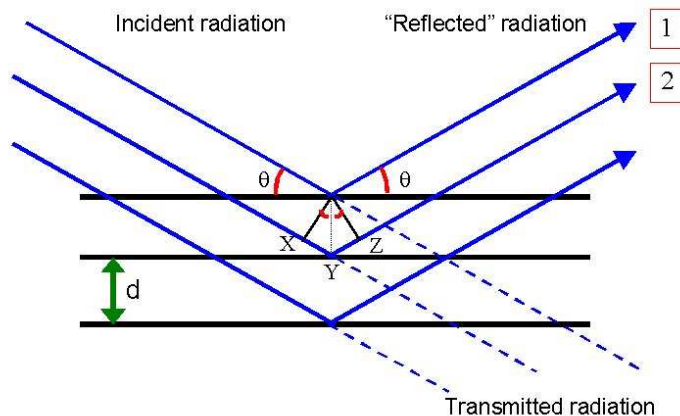


Figura 2.7: Derivazione geometrica della legge di Bragg: l'interferenza costruttiva avviene quando la differenza di cammino $\overline{XY} + \overline{YZ}$ è un multiplo intero della lunghezza d'onda λ .

Esistono vari metodi di misura con diffrazione e sono tutti finalizzati a registrare il maggior numero di riflessioni, ad esempio il metodo di von Laue o il metodo del cristallo rotante [21][22] o ancora il metodo delle polveri (che è quello da noi utilizzato). In quest'ultimo, un fascio di raggi X incide su un campione in polvere o policristallino, formato dunque da un infinità di

microcristalli con tutte le possibili orientazioni. I raggi vengono diffratti da quei singoli cristalli che si trovano nella giusta orientazione per soddisfare alla legge di Bragg. Nella diffrazione da polveri, a causa della simmetria nella distribuzione delle orientazioni dei microcristalli intorno alla direzione del fascio incidente, i raggi diffratti diventano dei coni con centro nell'origine ed asse nella direzione del fascio incidente, detti coni di Debye-Scherrer, vedi Figura 2.8

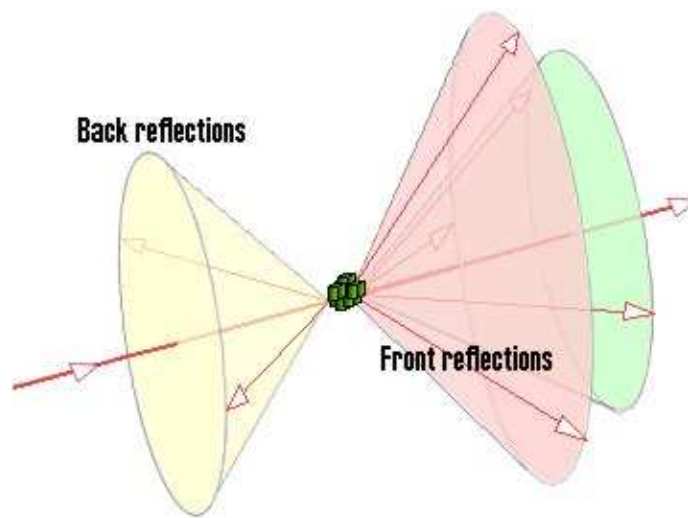


Figura 2.8: Coni di Debye-Scherrer: in un campione di polveri, il fascio diffratto giace su superfici coniche che possono emergere in tutte le direzioni, in avanti e indietro.

2.3.1 Intensità della diffusione

L'effettiva intensità relativa dei vari picchi di diffrazione dipende da vari fattori che sono legati all'interazione radiazione-materia. Alcuni di questi sono essenzialmente legati alla geometria della diffrazione mentre altri sono legati ai vari livelli della struttura in cui sono organizzati i centri elementari di diffusione ovvero gli elettroni.

Fattori geometrici

Il fattore di polarizzazione

Il fascio di raggi X incidente è in genere non polarizzato, ovvero il campo EM oscilla in tutte le direzioni perpendicolari alla direzione di propagazione, con una distribuzione casuale. Nell'interazione con gli elettroni conviene scomporre la polarizzazione istantanea incidente in due componenti tra loro ortogonali, una nel piano di *scattering* l'altra perpendicolare a questo (vedi Figura 2.9). Gli elettroni oscillano lungo queste due direzioni e riemettono radiazione EM, ma mentre per la componente perpendicolare al piano di *scattering* l'intensità diffusa nella direzione del fascio diffratto è costante (tale direzione è sempre perpendicolare alla direzione del moto oscillatorio), per la componente parallela al piano di *scattering* l'intensità varia con il coseno dell'angolo di diffrazione (l'elettrone non irradia nella direzione del proprio moto oscillatorio). In una radiazione non polarizzata due qualunque direzioni di polarizzazione tra loro perpendicolari sono presenti con uguale peso (50% ciascuna), cosicchè l'intensità in funzione di θ è data da:

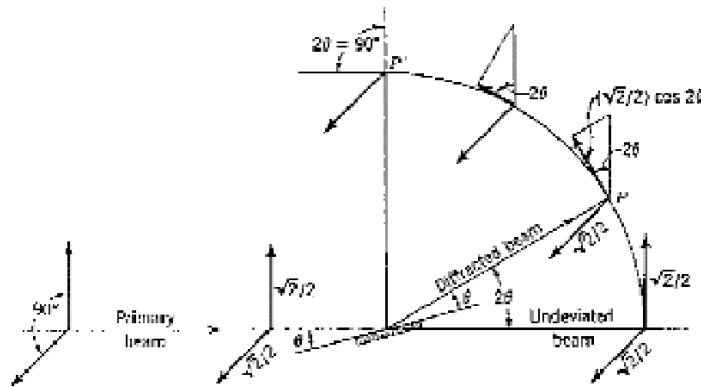
$$I \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta).$$


Figura 2.9: Polarizzazione della radiazione X diffratta

Il fattore di Lorentz

Questo termine tiene conto di diversi fattori che hanno luogo nel caso

di un reale esperimento, come ad esempio la non perfetta monocromaticità della radiazione incidente, la leggera divergenza inerente al fascio incidente e diffratto o la diversa orientazione dei microcristalli nei campioni policristallini e in polvere. Tutti questi fattori contribuiscono ad una diversa efficienza per i diversi punti di reticolo reciproco nel contribuire all'intensità diffusa. La correzione introdotta, nel caso di polveri è: $1/(\sin\theta\sin2\theta)$.

Il fattore di molteplicità

Nel fenomeno della diffrazione da un reticolo accade che diversi piani reticolari diffondano un ordine di diffrazione allo stesso valore di θ , in particolare nel caso di polveri o policristalli. Infatti, dalla legge di Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ con $d(hkl) = a_0/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (nel caso di sistema cubico) [21], diverse combinazioni degli indici di Miller realizzano la stessa spaziatura, quindi l'intensità diffusa ad un dato angolo risulta aumentata di una quantità che può essere calcolata a partire dalla particolare struttura cristallina.

Fattori di forma

I centri di diffusione non sono in realtà puntiformi, come finora supposti, ma hanno una struttura estesa nello spazio. Le varie parti di tale forma generano effetti di interferenza che modulano l'intensità diffusa in funzione di Q (cioè il vettore d'onda scambiato, $\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$) conducendo ad un decremento, in genere monotono, dell'intensità stessa, (vedi Figura 2.10). Di seguito descriveremo questi effetti per il singolo elettrone, l'insieme di questi nell'atomo e l'insieme di atomi nella molecola.

Il fattore di Debye-Waller

Questo, detto anche fattore di temperatura, tiene conto del moto di agitazione termica degli atomi, e quindi degli elettroni a questi legati. Gli elettroni quindi non possono essere considerati come diffusori puntiformi, ma come distribuiti su una regione di spazio (eventualmente asimmetrica) proporzionale allo spostamento del centro di massa degli

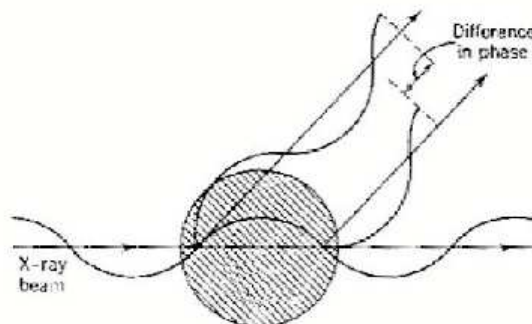


Figura 2.10: Differenze di fase generate dalle diverse parti della distribuzione elettronica

atomi nelle tre direzioni spaziali. Nel caso più generale (distribuzione isotropica e gaussiana del moto di agitazione termica) l'intensità risulta diminuita di un fattore $\exp(Q^2\langle u^2 \rangle/3)$ dove $\langle u^2 \rangle$ lo scarto quadratico medio rispetto alla posizione di equilibrio.

Il fattore di Forma Atomico

Nell'interazione con i raggi X anche gli atomi, a maggior ragione, non possono essere considerati puntiformi dato che le loro dimensioni sono all'incirca dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione incidente. Di conseguenza i fronti d'onda elementari diffusi dai diversi elettroni, distribuiti intorno al nucleo dell'atomo, presenteranno differenze di fase generando interferenze che producono una ulteriore monotona diminuzione dell'intensità diffusa in funzione di $\sin\theta$. L'esatta formulazione della dipendenza da θ dell'intensità è legata alla forma del particolare atomo, la quale dipende anche al suo stato di legame chimico. Questa può essere calcolata teoricamente con diversi metodi che descrivono la densità elettronica dei nuclei (Hartee-Fock e Thomas-Fermi) [23][24].

Il Fattore Struttura Intramolecolare

Nel caso, piuttosto generale, che la base della struttura reticolare sia

formata da una molecola composta da diversi atomi, bisogna considerare anche gli effetti di interferenza derivanti dalla distribuzione spaziale di questi. Questi effetti sono decisamente rilevanti dato che le distanze tra gli atomi nella molecola sono ben confrontabili con le distanze della struttura reticolare da queste formata. Molto spesso il dato più interessante è proprio quello sulla posizione relativa degli atomi nella base, poichè fornisce dettagliate informazioni sulla struttura della molecola, non altrimenti ottenibili con altre tecniche.

Gli effetti dovuti alla struttura della molecola si manifestano, nell'intensità diffusa, tramite il quadrato del cosiddetto *fattore di struttura*. Quest'ultimo consiste in una trasformata di Fourier della densità elettronica $\rho(x, y, z)$ nella cella elementare. Per una particolare riflessione il fattore di struttura è un numero complesso dato da:

$$F_{h,k,l} = \sum_{i=1}^N f_i \cdot \exp[2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)] \quad (2.10)$$

dove f_i rappresenta il fattore di forma dell' i -esimo di N atomi, h, k, l sono gli indici della riflessione e u_i, v_i, w_i sono le coordinate dell'atomo nella cella elementare.

In alcuni casi, i fenomeni di interferenza nella cella elementare possono anche cancellare alcune riflessioni del reticolo diretto. Questa circostanza è molto utile in quanto permette di determinare la struttura reticolare in base a sistematiche assenze di alcune riflessioni nel *pattern* di diffrazione.

La quantità misurabile sperimentalmente è il quadrato del fattore di struttura; ciò impedisce una sua diretta inversione di Fourier per ottenere la densità elettronica:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} F_{h,k,l} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.11)$$

Questo fatto è noto come *problema della fase*, in quanto è proprio la fase espressa dalla parte complessa del fattore di struttura che viene

persa nel processo di misura. Possiamo in effetti riscrivere l'espressione precedente nella forma:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F_{h,k,l}| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz - \alpha_{h,k,l})] \quad (2.12)$$

che mostra come sia necessario determinare $\alpha_{h,k,l}$, oltre al modulo del fattore di struttura, per calcolare la densità elettronica. Il contributo alla fase totale portato da ciascun atomo componente la molecola è legato alla sua distanza dal piano reticolare coinvolto in una certa riflessione, come illustrato nella Figura 2.11. Gli atomi posti sui piani reticolari infatti diffondono con fase zero e il ritardo di fase aumenta con la distanza dal piano fino a valere 2π per una distanza pari alla spaziatura interplanare.

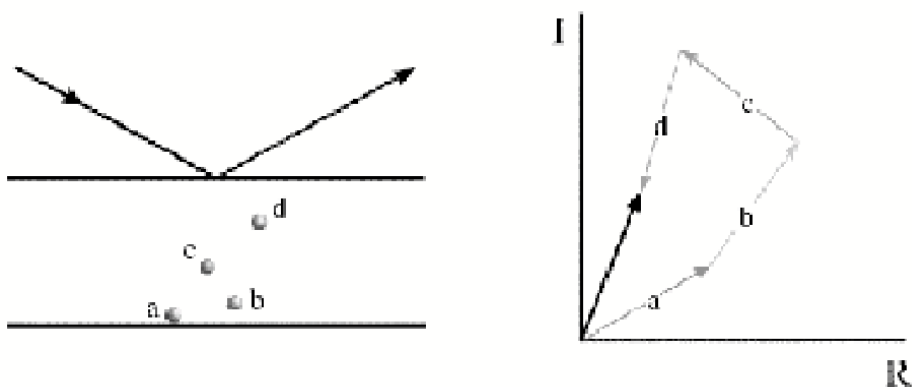


Figura 2.11: Relazione tra ritardo di fase e distanza del piano reticolare

Capitolo 3

L'apparato sperimentale

La caratterizzazione chimica e strutturale dei materiali naturali o sintetici viene eseguita mediante varie tecniche analitiche fra cui la diffrattometria.

La diffrazione di raggi X (XRD) permette di avere informazioni sulla composizione di un pigmento dall'analisi delle fasi cristallografiche e si basa sull'interferenza elastica di una radiazione X monocromatica con il reticolo di atomi della sostanza investigata, permettendo così la determinazione del tipo di atomi presenti, la loro distribuzione e le distanze tra i piani di atomi; tali proprietà, essendo uniche e caratteristiche per ciascuna sostanza, ne permettono l'identificazione.

3.1 Struttura dello strumento

L'apparato strumentale usato nei laboratori LANDIS è l'ASX-DUST [27], un diffrattometro portatile a raggi X per analisi non distruttive di materiali policristallini e polveri, prodotto dalla ditta ASSING S.p.A. [28]

L'ASX-DUST (Figura 3.1) è uno strumento con geometria $\theta - \theta$, per cui il tubo a raggi X e il rivelatore ruotano dello stesso angolo rispetto al centro di focalizzazione, costituito dall'oggetto in osservazione, che rimane fisso ed esterno alla macchina e può in questo modo essere analizzato senza prelievi *in situ*.

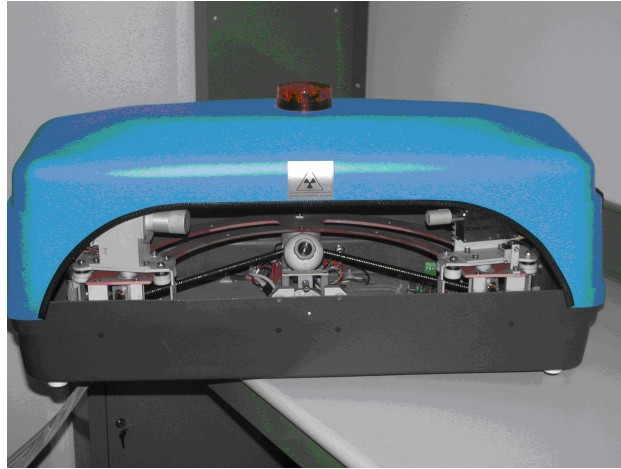


Figura 3.1: Diffrattometro portatile ASX DUST prima dei vari *upgrade*

Il goniometro ha un cerchio di focalizzazione di raggio pari a 210 mm. Il tubo a raggi X e il rivelatore sono fissati a dei supporti che, come detto, ruotano attorno al centro di focalizzazione e che si bloccano ad un angolo minimo di 12° (θ) e massimo di 67° (θ). Infatti, ad angoli minori di 12° o maggiori di 67° si avrebbe un allargamento del fascio che influirebbe sulla misura (vedi Par.3.4). Questo vincolo meccanico costituisce una limitazione nel caso di analisi di sostanze con riflessioni importanti presenti a basso angolo. E' comunque possibile ovviare a questo problema utilizzando una radiazione incidente con lunghezza d'onda maggiore che ci permetterebbe di eseguire analisi anche su sostanze con distanze reticolari più grandi: infatti, dalla 2.9 si trova che all'aumentare di λ aumenta l'angolo di diffusione.

Il movimento del tubo e del rivelatore è assicurato da uno *step-motor*, comandato da sistema di controllo a microprocessore e computer, che garantisce la ripetibilità della posizione di lettura.

Lo strumento viene equipaggiato da un robusto cavalletto professionale che lo supporta e ne permette la rotazione completa secondo tre assi, per adattarsi a qualsiasi orientamento di analisi, per un peso complessivo di circa 30 Kg. La struttura dello strumento è mostrata nella Figura (3.2), in cui si possono distinguere i due blocchi principali: gruppo di alimentazione e testata analitica con cavalletto, rivelatore e tubo a raggi X.



Figura 3.2: Diffrattometro portatile ASX DUST

La testata analitica, nella sua versione originaria, era costituita da:

- un tubo a raggi X con contenitore schermato a Pb, sistema di raffreddamento ad aria forzata e ventola di raffreddamento;
- laser di puntamento diretti verso il fuoco del goniometro, dove è posto il campione;
- collimatori del fascio incidente della larghezza di 1 mm;
- telecamera digitale connessa al PC di controllo per visualizzare l'area analizzata;
- rivelatore al Si, con raffreddamento Peltier;
- guida del goniometro sulla quale scorrono i carrelli che sostengono il tubo a raggi X e il rivelatore.

Con questo *setup* sperimentale sono state fatte delle misure per la caratterizzazione non distruttiva di pigmenti presenti in affreschi romani [29] e in pitture murali al Palazzo di Nestore a Pylos (Grecia) [30]. Nella Figura 3.3 è mostrato uno spettro diffrattometrico su uno standard di calcite, misurato in un range angolare fra 12° e 67° , con uno step angolare $\Delta\theta = 0.05^\circ$ e un

tempo di acquisizione di 5 secondi per ogni $\Delta\theta$. Queste sono le condizioni operative a cui sono state fatte tutte le misure mostrate in questa tesi e che permettono di ottenere un numero sufficiente di *datapoints* e di conteggi (senza compromettere la rapidità della misura). In tali condizioni sperimentali, la risoluzione angolare misurata al picco $I/I_0 = 100$ della calcite ($18.65^\circ\theta$, $d(\text{\AA})=3.035$) risulta essere 0.22° .

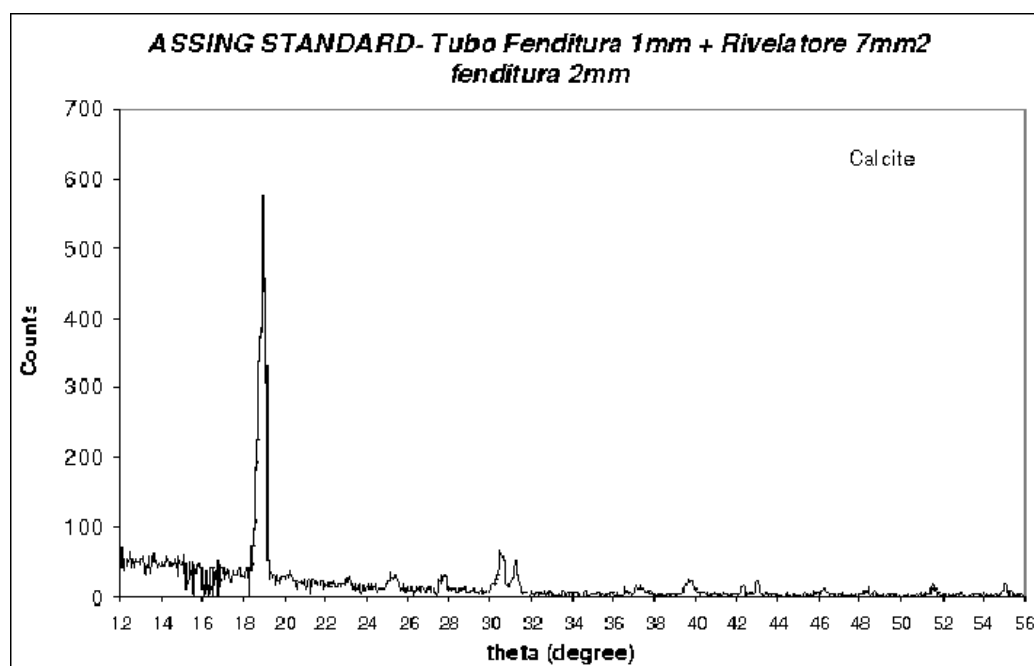


Figura 3.3: Spettro di diffrazione di un campione standard di Calcite con il sistema base ASX-DUST

3.1.1 Il tubo a raggi X

Come sorgente di eccitazione è stato adoperato un tubo a raggi X, prodotto dalla German IFG Co., le cui caratteristiche sono mostrate in Tabella 3.1

L'utilizzo di un tubo a raggi X come sorgente di emissione, presenta alcuni vantaggi (in termini di intensità di emissione) rispetto ad altre sorgenti radioattive. Una sorgente radioattiva da 1mCi emette circa 10^7 fotoni/secondo,

Tensione max	50 kV
Corrente max	800 μ A
Finestra X-Ray	0.1 mm Be
Anodo	Fe
Spot dell'anodo	50 μ m
Dimensioni	44 x 12 x 35 cm
Peso	8 kg

Tabella 3.1: Dati tecnici del diffrattometro ASX DUST

mentre con un tubo a raggi X è possibile raggiungere un rate di 10^9 fotoni/secondo. Inoltre, un tubo X non risente dei tempi di decadimento tipici delle sorgenti radioattive e l'intensità di emissione può essere variata modificando i valori della tension operativa V (kV) e della corrente catodica i (mA); esiste infatti una relazione di proporzionalità che lega questi due parametri alla intensità totale I_{tot} emessa dal tubo [31]:

$$I_{tot} \propto iZV^2 \quad (3.1)$$

Con una sorgente così intensa i tempi di misura vengono drasticamente ridotti; una misura effettuata con una sorgente radioattiva dura in media 1800 secondi, mentre con tubi a raggi X si raggiunge una statistica sufficiente dopo appena 300-600 secondi.

3.1.2 Il capillare

Con il primo *upgrade* del sistema ASX-DUST sono state migliorate la risoluzione angolare e la statistica.

La risoluzione angolare dipende principalmente dalla divergenza del fascio, che è determinata dalla dimensione della sorgente, dallo spot di uscita e dalla distanza fra quest'ultimo e la sorgente.

Per ottenere un fascio primario con caratteristiche simili o migliori rispetto ad uno prodotto con un tubo a raggi X più potente e più grande, sono stati combinati il tubo a raggi X descritto nel paragrafo precedente e lenti polica-

pillari. Applicazioni di questo tipo sono state già studiate da [32].

Una lente policapillare consiste di un sistema di capillari impacchettati in un unico blocco, ognuno dei quali trasporta radiazione per mezzo di riflessioni multiple totali sulla superficie interna. La geometria dell'intero blocco è studiata in base alla funzione che deve svolgere, collimazione o focalizzazione. Un mono-capillare è un cilindro molto sottile di materiale plastico o vetroso. In Figura 3.4 sono mostrate schematicamente tre tipi di ottica policapillare.

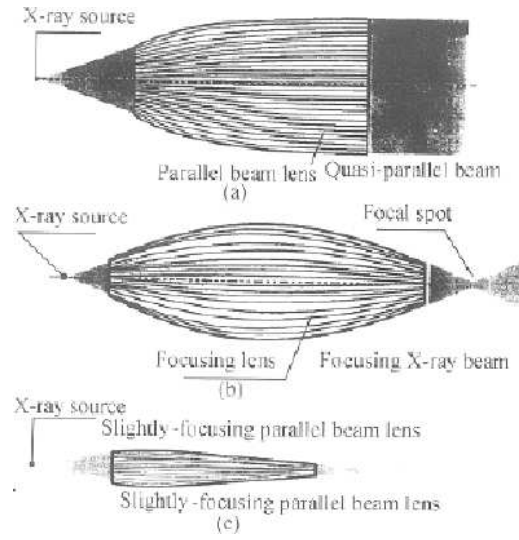


Figura 3.4: Rappresentazione schematica di tre ottiche monocapillari: (a) *focusing optics* per analisi XRF, (b) fasci ottici quasi-paralleli per analisi XRD su singoli cristalli e (c) *parallel beam collimating optics* per analisi XRD dispersiva [33]

Questo tipo di lenti fu proposto da M.A. Kumakhov [34][35]. Il principio di funzionamento di un capillare per raggi X è basato sul fenomeno di riflessione totale (ben noto nel caso di radiazione luminosa). Quando un raggio luminoso si propaga in un mezzo omogeneo ed incide su un mezzo avente densità differente viene in parte riflesso e in parte rifratto (Figura 3.5).

Detti n_1 e n_2 rispettivamente gli indici di rifrazione dei mezzi in cui si propaga il raggio ed indicando con θ_i l'angolo di incidenza, con θ_r l'angolo di riflessione e con θ_t l'angolo di rifrazione, dalla legge di Snell si ha che:

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_t \quad (3.2)$$

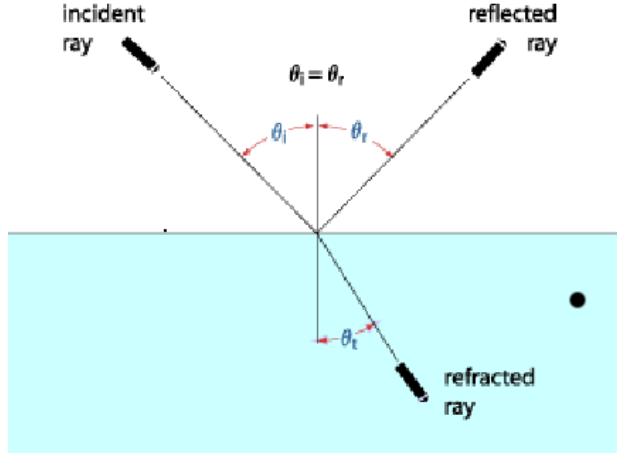


Figura 3.5: Fenomeno della rifrazione e della riflessione di un generico raggio luminoso incidente su una superficie.

Se $n_1 > n_2$ è possibile che il raggio venga totalmente riflesso. L'angolo per il quale si verifica la riflessione totale è detto angolo critico θ_C ; ogni raggio incidente con un angolo $\theta_i > \theta_C$ viene riflesso totalmente.

L'indice di rifrazione di un dato materiale non dipende tuttavia solo dalle sue proprietà chimico-fisiche, ma anche dalla frequenza della radiazione incidente. Infatti quando la frequenza della radiazione incidente è molto maggiore della frequenza caratteristica degli atomi del mezzo assorbitore, l'indice di rifrazione n diviene [36]:

$$n_2 = n = 1 - \delta \quad (3.3)$$

dove

$$\delta = N \frac{e^2}{2\pi m c^2} Z \lambda^2 \quad (3.4)$$

con N densità atomica (atomi/cm²), e carica dell'elettrone, m massa dell'elettrone, Z numero atomico e λ lunghezza d'onda della radiazione incidente. Dato che il primo mezzo è il vuoto si ha $n_1 = 1$. L'Eq.3.3 è verificata per raggi X di alta frequenza e basso numero atomico; in questo caso l'indice di rifrazione n è minore di 1, contrariamente a quanto accade per la radiazio-

ne dello spettro visibile ($\delta \cong 10^{-5}$ per raggi X di energia dell'ordine di decine di keV).

Per raggi X che si propagano in aria (supponendo che l'indice di rifrazione sia pari a 1 [36]) ed incidono su un materiale oogeneo (ad esempio vetro), la condizione per la quale avviene la riflessione totale è data da:

$$\sin\theta_c = n \quad (3.5)$$

con θ_c angolo critico di incidenza misurato rispetto alla normale. In termini di angolo di radenza ($\phi_i = 90^\circ - \theta_i$) l'Eq.3.5 diventa:

$$\cos\phi_c = n \quad (3.6)$$

e la riflessione avviene ad angoli minori di ϕ_c .

Poich l'angolo critico di radenza è molto piccolo ($\approx 10^{-5}$ rad), si può scrivere il primo membro della 3.6 come:

$$\cos\phi_c = 1 - \frac{\phi_c^2}{2} \quad (3.7)$$

e per le 3.3 e 3.6 si ottiene:

$$\cos\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (3.8)$$

Sostituendo a δ l'espressione 3.4 si trova che per il silicio $\phi_c = 32,3/E_{inc}$, mentre per il vetro PYREX (densità=2,23 g/cm³) $\phi_c = 38/E_{inc}$, dove l'angolo è espresso in mrad e l'energia in keV). Quindi l'angolo critico dipende sia dalle caratteristiche fisiche e chimiche del mezzo che la radiazione attraversa, ma soprattutto è inversamente proporzionale all'energia. Questo significa che il capillare montato sul tubo a raggi X trasmette con differente efficienza lo spettro policromatico emesso dal tubo stesso; in particolare maggiore è l'energia del fotone, minore è la probabilità che questo venga trasmesso.

L'intensità in uscita dal capillare dipende anche dal numero di riflessioni che avvengono all'interno del capillare stesso e dal suo diametro. Più riflessioni un fotone subisce nell'attraversare il capillare, maggiore è la probabilità che venga assorbito.

Nel caso del microfascio descritto in questo paragrafo, è stato utilizzato un capillare cilindrico lineare. L'angolo di radenza rimane costante durante le riflessioni totali dei fotoni X sulle pareti interne del capillare. Il capillare agisce quindi come una guida d'onda ed è usato per il trasporto dei fotoni emessi dal tubo X sino alla superficie del campione. Lo spot del fascio è dato essenzialmente dal diametro interno del capillare. Allontanandosi dal capillare la dimensione è determinata dalla divergenza del microfascio che resta comunque dell'ordine dell'angolo critico (qualche milliradiante) e quindi costituisce un problema solo per microfasci di dimensioni submicrometriche.

Tale sistema, brevemente descritto sopra, può essere combinato con elementi chimici e fisici per ottenere una sorgente compatta di raggi X [37].

La versione commerciale dell'XRD, in uso al laboratorio LANDIS, è stata migliorata usando appunto un tubo a raggi X microfocus a bassa energia (10 W) accoppiato ad un'ottica policapillare che permette di ottenere un fascio parallelo con una piccola divergenza ($\sim 0.6^\circ$), con un diametro dello spot finale di $600 \mu\text{m}$ (ref paolo).

Questo nuovo *setup* sperimentale dell'XRD è stato testato su un campione standard di Calcite, alle stesse condizioni sperimentali di cui sopra ($12^\circ \leq \theta \leq 67^\circ$, $\Delta\theta = 0.05^\circ$ e tempo di acquisizione di 5 secondi per ogni $\Delta\theta$) e la risoluzione angolare al picco $I/I_0 = 100$ della calcite ($18.65^\circ\theta$, $d(\text{\AA})=3.035$) è risultata essere 0.18° (Figura 3.6), ossia un incremento del 40%. Inoltre, l'intensità del picco massimo è circa 4-5 volte maggiore di quella ottenuto con il *setup* originario, permettendo così di fare misure in tempi più brevi ottenendo la stessa statistica (Tab.3.2).

	Old setup	Microfocus upgraded setup
Angular resolution	0.22°	0.18°
Counts ($I/I_0 = 100$)	~ 600	~ 2200

Tabella 3.2: Confronto di risoluzione angolare e intensità fra il sistema ASSING originario e il setup sperimentale migliorato con il microfascio.

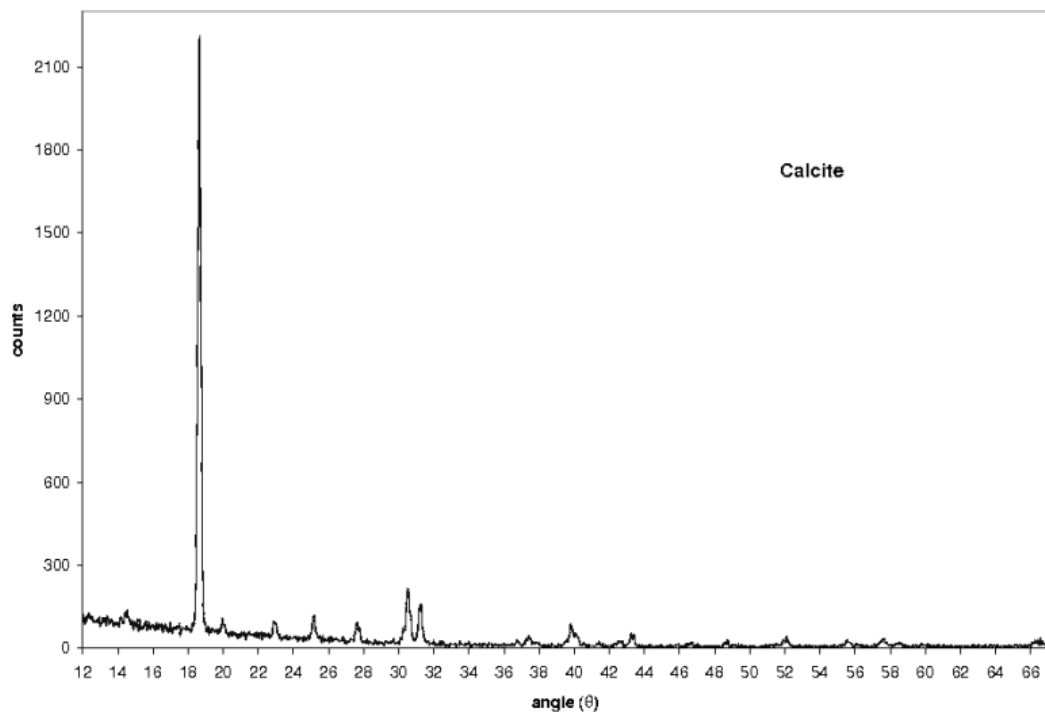


Figura 3.6: Spettro di diffrazione di un campione standard di Calcite con il sistema ASX-DUST, migliorato accoppiando un tubo a raggi X microfocus a bassa energia (10 W) con una ottica policapillare.

3.2 Il rivelatore

Il XR-100CR, prodotto dalla AMPTEK, è un nuovo rivelatore di raggi X a rendimento elevato, un preamplificatore e un sistema di raffreddamento che utilizza come rivelatore di raggi X un fotodiode Si-PIN raffreddato termoelettricamente. Il rivelatore ha una finestra di berillio che mantiene il vuoto per permettere la rilevazione dei raggi X di bassa energia (Figura 3.7).

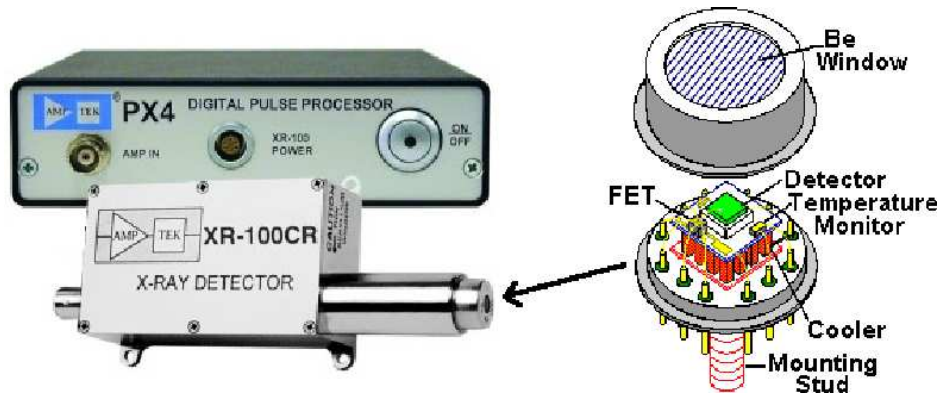


Figura 3.7: Schema del rivelatore XR-100CR

Il XR-100CR può funzionare in aria o nel vuoto fino a 10^{-8} torr. In questo caso l'intera scatola del rivelatore e del preamplificatore del XR-100CR può essere disposta all'interno dell'alloggiamento. I raggi X che interagiscono vicino ai bordi del volume attivo del rivelatore possono produrre piccoli impulsi dovuti all'accumulazione parziale della carica che potrebbero coprire il segnale di interesse. Il collimatore interno limita i raggi X al volume attivo, in cui sono prodotti segnali puliti. In base al tipo di rivelatore, i collimatori possono migliorare il rapporto segnale/fondo (S/B), eliminare gli effetti di bordo, eliminare i picchi falsi.

Nel nostro caso la risoluzione per il picco a 5.9 keV del ^{55}Fe è ~ 190 eV. Nella Tabella 3.3 sono elencate alcune delle caratteristiche principali del rivelatore.

Tipo di rivelatore	Si-PIN
Dimensioni del rivelatore	25 mm ²
Finestra del rivelatore	Be (25 μ m)
Spessore del Si	500 μ m
Risoluzione in energia	189 eV FWHM
Dimensioni	9.5 x 4.4 x 2.9 cm
Peso	125 g

Tabella 3.3: Dati tecnici del rivelatore XR-100CR

3.2.1 Elettronica di lettura

Un problema che si poneva col sistema ASX-DUST originario era l'eccessiva durata delle misure per avere una buona statistica. Infatti, per ogni step angolare $\Delta\theta = 0.05^\circ$ bisogna considerare diversi contributi al tempo di acquisizione:

- 5 sec, il tempo che scegliamo noi per la raccolta dati, che si traduce in termini di intensità del picco;
- $\simeq 2$ sec, movimento del motore;
- 4 sec, tempo che necessita al multicanale per la raccolta e la digitalizzazione dei dati.

In queste condizioni il tempo totale di misura per ogni singolo campione è di circa 3h 30m in un range compreso fra 12° e 67° . Fra questi tre contributi, l'unico su cui possiamo operare senza intaccare la statistica è quello legato al multicanale. Il MCA8000A prodotto dalla AMPTEK è un MultiChannelAnalyzer (MCA) a bassa potenza con un ADC a 16 bit e ad approssimazioni successive. La digitalizzazione del segnale avviene in due fasi: la raccolta dei dati in una *pipeline* e la linearizzazione. Tali procedure causano un tempo morto di circa $4 \text{ sec}/\Delta\theta$.

Per ovviare a questo problema è stato sostituito il MCA con un *Digital Pulse Processor*, PX4, sempre prodotto dalla AMPTEK che offre diversi vantaggi: innanzitutto il fatto che molti parametri possono essere aggiustati per ottimizzare le performance e poi una più alta risoluzione energetica, un maggiore

rigetto del *pile-up* etc.[39]. Ma il vantaggio principale oltre quelli appena citati è la drastica riduzione dei tempi di conversione. Infatti il PX4 digitalizza direttamente l'*output* del preamplificatore, lo processa in tempo reale, rivela l'ampiezza del picco (digitalmente) e mette questo valore nella sua memoria, generando un spettro di energia. Lo spettro è trasmesso poi sull'interfaccia USB del PX4 connessa al computer dell'utente. Il PX4 è controllato dall'interfaccia, permettendo all'utente non solo di cominciare e fermare l'acquisizione, ma anche di selezionare i tempi di formazione del segnale, la tensione di polarizzazione, etc.

In altre parole, il PX4 acquisisce, digitalizza e trasmette i dati in tempo reale, riducendo così i tempi di acquisizione di circa 1h 20m.

Se volessimo migliorare ulteriormente i tempi di misura avremmo due possibilità: cambiare lo step angolare $\Delta\theta$ o cambiare lo step temporale Δt . In Figura 3.8 è mostrato lo spettro del campione di Calcite ottenuto utilizzando un $\Delta(2\theta) = 0.2^\circ$ e uno step temporale di 5 sec/ $\Delta(2\theta)$. In questo modo si riduce il tempo di misura della metà.

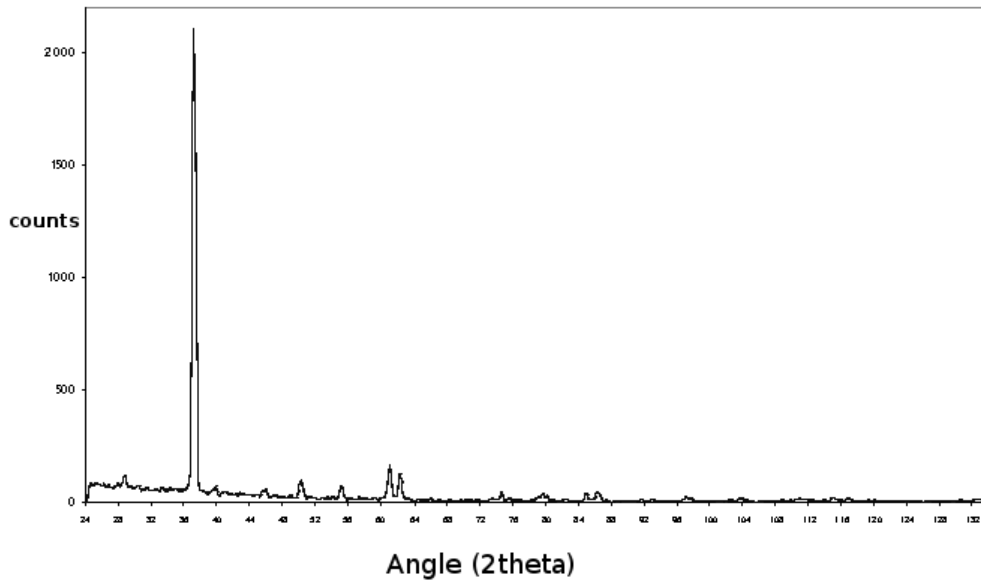


Figura 3.8: Spettro di diffrazione di un campione standard di Calcite dove $\Delta(2\theta) = 0.2^\circ$ e $\Delta t = 5 \text{ sec}/\Delta(2\theta)$

In Figura 3.9(a) e 3.9(b) sono mostrati gli spettri del campione di Calcite ottenuti utilizzando un $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ e uno step temporale rispettivamente di $3 \text{ sec}/\Delta(2\theta)$ e $4 \text{ sec}/\Delta(2\theta)$ e in Tab.3.4 il confronto delle intensità per i vari step angolari e temporali. In questo modo il tempo di misura si riduce a 1h 30m e 1h 50m, ma diminuiscono i conteggi e quindi, in altri campioni, potrebbero esserci picchi importanti per l'identificazione della fase mineralogica del campione, che non si vedono.

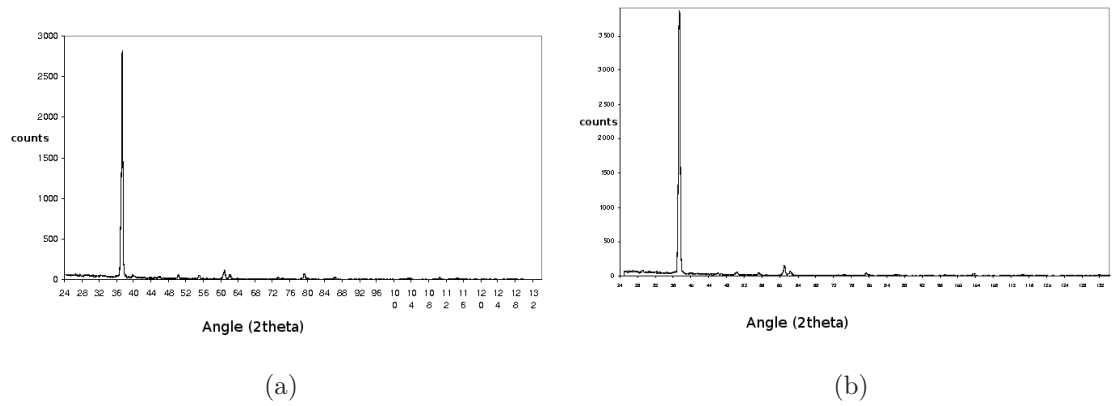


Figura 3.9: Spettri di diffrazione di un campione standard di Calcite dove $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$ e (a) $\Delta t = 3 \text{ sec}/\Delta(2\theta)$ e (b) $\Delta t = 4 \text{ sec}/\Delta(2\theta)$.

Δt	$\Delta(2\theta)$	Counts	Total time
5 sec (no microfocus)	0.1°	~ 800	3h 30m
5 sec	0.2°	~ 2100	1h 20m
5 sec	0.1°	~ 4200	2h 40m
4 sec	0.1°	~ 3700	2h 00m
3 sec	0.1°	~ 2800	1h 30m

Tabella 3.4: Confronto fra le intensità di un campione di Calcite a differenti Δt e $\Delta(2\theta)$.

Dunque, quando si fanno misure di questo genere con questo apparato strumentale, bisogna tenere conto di questi fattori e trovare il migliore compromesso fra tempo di misura, risoluzione e statistica in funzione anche del tipo di campione studiato.

3.3 Software di gestione XRD e XRF

La funzione svolta dal software è quella di effettuare la comunicazione tra pc e l'ASX-DUST per impostare le informazioni per il posizionamento del trasmettitore a raggi X sulla base dei parametri di misura definiti dall'operatore, quali angoli iniziale ($> 12^\circ$) e finale ($< 67^\circ$), step angolare, tempo di permanenza sull'angolo per ogni step angolare. Inoltre il software si interfaccia con la scheda Controllo Motore e consente di accendere tale scheda, nonché il rivelatore.

In generale il pacchetto SOFDUST permette la gestione completa dello strumento, per quanto riguarda le funzionalità della diffrazione e l'analisi degli spettri XRD.

Una particolarità di questo sistema è il processo di selezione della lunghezza d'onda della radiazione X usata per la diffrazione. Di solito, la radiazione monocromatica usata per la diffrazione convenzionale si ottiene con un monocromatore a cristallo di grafite o con filtri, posto all'uscita del tubo a raggi X (Figura 3.10).

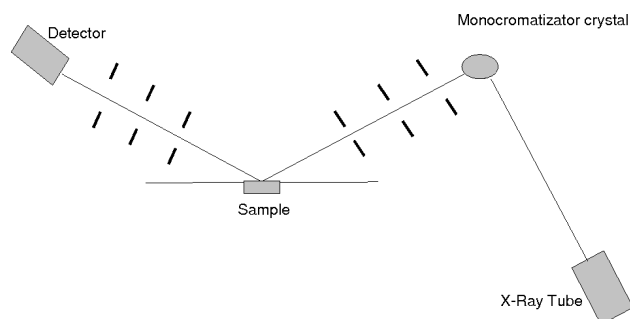


Figura 3.10: Schema di un diffrattometro classico con un cristallo monocromatore

Questo limita di oltre il 50% l'intensità del fascio X e quindi la sensibilità dello strumento. In ASX-DUST è stato invece introdotto un sistema di controllo della lunghezza d'onda della radiazione completamente gestito via software e in modo digitale, legato all'utilizzo del sistema di analisi multi-canale dello spettrometro EDS¹. Il sistema, chiamato DXM (Digital X-ray

¹Gli EDS (Energy Dispersive Spectrometer) sono rivelatori che convertono l'energia dei

Monochromatization), permette di selezionare la riga di emissione X di interesse, nel nostro caso Fe ($K_{\alpha}=6.398$ KeV), e di effettuare la ripresa della diffrazione X sulla riga selezionata; in questo modo si ha la possibilità di selezionare la riga di emissione utile e di monocromatizzare la riga stessa, selezionando la larghezza della riga voluta e la possibilità di selezionare porzioni della radiazione bianca per analisi particolari, quali analisi di materiali amorfi o di sostanze con spaziatura reticolare particolare.

L'interfaccia utente permette, in ambiente Windows 98 o Windows 2000, di gestire tutte le fasi dell'analisi. Dunque, le operazioni possibili attraverso il software SOFDUST sono:

- XRD: ripresa spettri in tempo reale, analisi degli spettri (*smoothing*, ricerca picchi, analisi del fondo, trasformata di Fourier, funzioni di zoom, sovrapposizione spettri e funzioni matematiche), controllo delle funzioni DXM di monocromatizzazione del fascio X;
- gestione strumento: gestione del movimento e posizionamento del goniometro, accensione/spegnimento del fascio X, accensione/spegnimento dei sistemi elettronici.

Preparare l'analisi significa definire le condizioni di lavoro, la durata, la qualità, i modi operativi. Bisogna innanzitutto verificare che la finestra di lettura necessaria per la diffrazione sia posizionata sul picco del Fe, cosa possibile via software grazie al sistema DXM, e poi settare tutti i parametri per la misura:

- **Minimum angle:** 12°
- **Maximum angle:** 67°
- **Time step:** 5 sec (per le nostre misure)
- **Angle step:** 0.05° (per le nostre misure)
- **Threshold:** 100 (soglia dell'amplificatore per eliminare rumore a bassa energia)

raggi X in un segnale in tensione.

- **Resolution:** 4096 (di default, ma variabile da 256 a 16000)
- **Operator name:** dato per l'archiviazione
- **File name:** dato per l'archiviazione
- **Note:** dato per l'archiviazione

A questo punto comincia l'analisi, procedendo con il posizionamento del goniometro all'angolo iniziale e l'accensione del PX4; al termine dell'analisi di diffrazione il goniometro si riporterà alla posizione iniziale.

3.4 Posizione e intensità dei picchi

Lo spettro di diffrazione di raggi X da polveri permette di avere almeno tre informazioni: la posizione angolare, l'intensità e il profilo dei picchi.

Come in ogni metodo di analisi strumentale è possibile incorrere in errori sperimentali che inficiano la misura:

- errori sistematici nelle posizioni dei picchi,
- variazione nelle intensità relative dei picchi,
- asimmetrie nella definizione dei profili dei picchi,

Sono diversi i fattori, sia strumentali che strettamente sperimentali, che influenzano la misura:

1. Allineamento dello strumento

Angolo incidente : la superficie del campione vede la superficie focale del tubo secondo un angolo che modula la larghezza efficace della superficie focale (Figura 3.11) e influisce sull'intensità del fascio

Impostazione dell'angolo di zero del goniometro : è l'angolo al quale una linea immaginaria biseca i centri della receiving slit, del cerchio goniometrico e della proiezione della superficie focale della

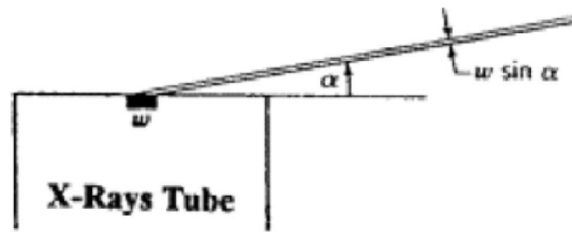


Figura 3.11: Posizione reciproca di campione e sorgente: la larghezza efficace ($w \sin \alpha$), cioè l'intensità efficace del raggio primario, è funzione dell'angolo α

sorgente. La definizione dell'angolo di zero è cruciale, in quanto un errore di $\pm \alpha^\circ$ nella posizione dello zero strumentale comporta un errore nelle posizioni dei picchi (vedi Figura 3.12). Bisogna quindi prestare attenzione, durante la calibrazione, che i fasci si incrocino sul campione all'angolo di zero per cui i picchi di diffrazione della calcite misurati coincidono con quelli standard della calcite ad un angolo θ 18° .

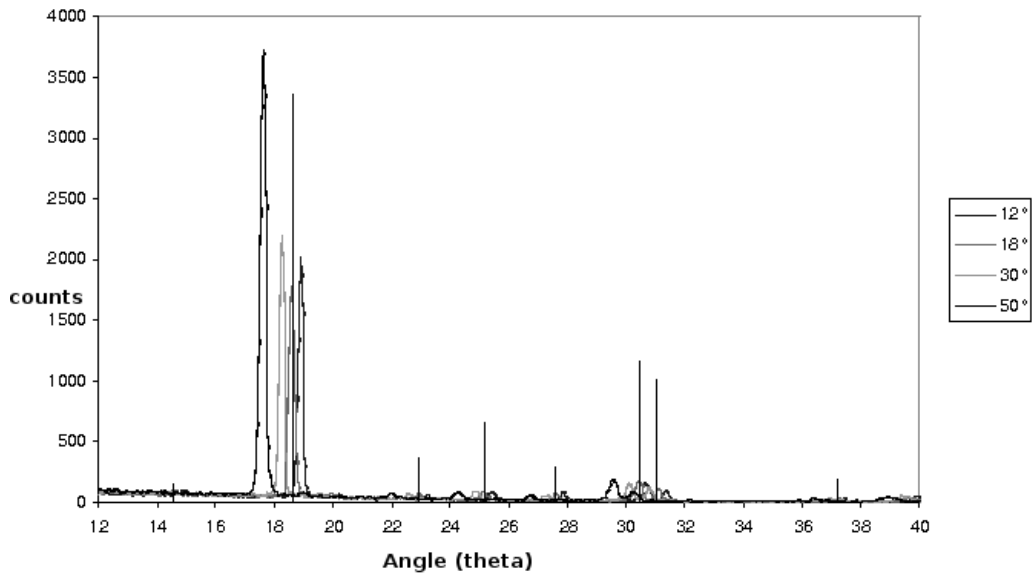


Figura 3.12: Diffrattogrammi del campione di Calcite, misurati impostando diversi angoli di zero a 12° , 18° , 30° , 50° (θ).

2. Limiti statistici di conteggio: la produzione di raggi X è un fenomeno

di carattere statistico, sia rispetto alla direzione che rispetto al tempo ed è per questo che, misurando l'intensità della radiazione per brevi intervalli, si osservano fluttuazioni statistiche. Aumentando il tempo di misura, l'ampiezza di tali fluttuazioni diminuisce, ma dato che non si possono fare misure in tempi troppo lunghi, ci saranno errori statistici che influenzano le intensità dei picchi.

3. Posizionamento del campione: una superficie non perfettamente piatta (come spesso accade negli affreschi) determina spostamenti nella posizione dei picchi.

Una volta acquisiti i dati, più o meno inficiati dagli errori sopra descritti, si passa all'analisi che, in linea teorica, prevede i seguenti *step*: smussamento del profilo; sottrazione del fondo (fondo); eliminazione (*stripping*) della riga caratteristica $K_{\alpha 2}$; localizzazione delle posizioni dei picchi significativi (*peak location*).

Nella nostra analisi si è passati direttamente all'individuazione dei picchi, poiché l'applicazione delle suddette procedure rendeva più difficoltosa la ricerca dei picchi; infatti, ad esempio, con lo *smoothing* si migliorava il profilo, ma i picchi di minore intensità si perdeva nel rumore di fondo.

3.4.1 Individuazione dei picchi

I picchi di diffrazione possono essere individuati sia manualmente che con sistemi automatizzati ed entrambi i metodi, per ragioni diverse, possono essere soggetti a errori.

Nella ricerca manuale i picchi si confrontano con degli standard visualizzabili in vari *database*. Questi ultimi contengono diversi criteri di organizzazione, p.es., secondo i d del picco più intenso. Normalmente si usano (solo) i tre picchi più intensi. In questo modo si può incorrere in errori dovuti ad esempio al fatto che i tre picchi significativi coincidano con quelli di un'altra fase mineralogica e differiscano solo per le intensità e poiché, come abbiamo detto, potrebbero esserci degli errori statistici o strumentali che modificano tali intensità, si potrebbe scambiare un minerale per un altro.

Nella ricerca automatica esistono diversi algoritmi per l'individuazione dei picchi, ad esempio annullando le derivate prima e seconda, usando centroidi di profilo o individuando il punto medio del segmento congiungente i punti di inflessione del picco. (vedere meglio dove appiccicare il fatto che jade utilizza le derivate. X ora lo metto qui). L'algoritmo di ricerca picchi di JADE si basa sull'annullamento delle derivate seconde combinato con il conteggio statistico delle intensità. I suoi parametri di ricerca più importanti sono:

- *Filter Type*: la lunghezza di filtro è il numero di punti usati per il calcolo della derivata seconda utilizzando un fit di secondo (parabolico) o quarto ordine. Quanto più lungo è il filtro, tanto più possono essere rivelati picchi ampi. JADE aggiusta automaticamente la lunghezza del filtro in base all'ampiezza media del picco.
- *Peak Threshold (PT)*: ogni potenziale picco trovato con le derivate seconde deve passare anche il test del conteggio statistico in base ad una soglia calcolata come $PT = BG + TS \times SQRT(\text{Peak-height})$, dove BG è il fondo del picco e TS è una soglia che può essere settata ed è calcolata da JADE in base al fondo complessivo dello spettro.
- *Intensity cutoff*: questo parametro setta una soglia post-ricerca in base alle intensità relative (I/I_0) per rigettare i picchi deboli.

In generale, se la fase cristallina è pura, normalmente non ci sono problemi seri nell'identificazione (se è nel *database*). Lo stesso se il campione è una miscela, ma con una fase cristallina $> 90\%$ (fasi minoritarie non sono normalmente individuate, se non in modo ricorsivo, modificando il dominio di *search/match*). Fasi presenti in piccole quantità ($< 5\%$) necessitano raccolte più lunghe. Inoltre, se il sistema è di elevata sensibilità, può indentificare come picco una variazione statistica del rumore di fondo o la spalla di un altro picco.

I *database* più utilizzati per l'identificazione dei picchi sono:

PDF : archivio attualmente elettronico che supporta l'analisi di dati da diffrazione da polveri e consente l'analisi qualitativa delle fasi [41];

ICSD : archivio elettronico delle strutture inorganiche; contiene informazioni raccolte in esperimenti a polveri o cristallo singolo di materiali inorganici (sono esclusi metalli e leghe) [42];

CSD : archivio elettronico strutturale dei composti molecolari (organici o metallorganici). Prevalentemente, i dati provengono da esperimenti su cristallo singolo [43];

PDB : archivio elettronico delle strutture di proteine [44];

Mineralogy Database : descrizione delle specie minerali, struttura e proprietà [46].

In particolare, il PDF (Powder Diffraction File), introdotto nel 1941 dall'International Centre for Diffraction Data, ICDD (www.icdd.com), è nato originariamente in forma esclusivamente cartacea distribuita con cadenza annuale; oggi esiste in formato elettronico consultabile con opportuni programmi di ricerca e contiene quasi 300.000 fasi (2003) incluse informazioni generali quali nome, formula, etc., ma anche condizioni sperimentali (radiazione, strumentazione, riferimento bibliografico), dati cristallografici (sistema, gruppo spaziale, cella, Z , mp, densità (X, C); $F_{N, Vol}$), proprietà ottiche, colore, origine, sintesi, etc..

3.5 La risoluzione angolare

La risoluzione angolare dell'apparato sperimentale è stata determinata sperimentalmente analizzando vari diffrattogrammi. Nella Figura 3.13 è mostrata la curva delle FWHM (Full-Width Half-Maximum) dei picchi di alcuni minerali puri (bianco di titanio, gesso, quarzo, calcite), calcolate con JADE [40]. Come si vede dalla figura, la larghezza dei picchi oscilla attorno al valore 0.2 fino ad angoli $\theta < 42^\circ$.

Inoltre, la risoluzione angolare cambia anche in funzione della centratura dell'angolo di zero. Ho considerato quattro diversi angoli di zero (12° , 18° , 30° , 50° (θ)) e, come si vede dalla Figura 3.14, la risoluzione migliore è quella alla centratura a 12° e la peggiore, soprattutto a bassi angoli, quella a 50° .

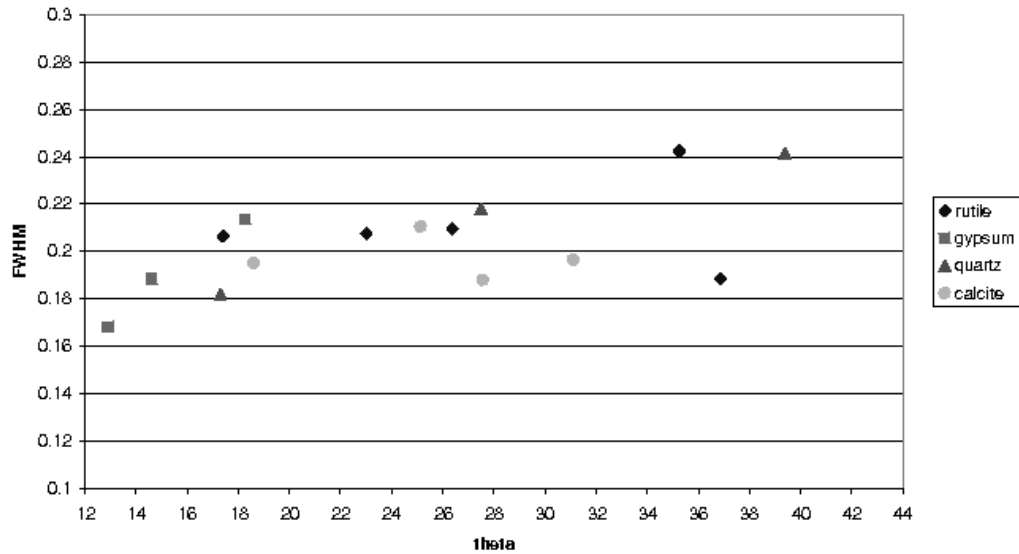


Figura 3.13: Curva della risoluzione angolare ottenuta misurando le FWHM dei picchi di alcuni minerali.

A 18° e 30° i valori si mantengono pressoché costanti ancora attorno alla media 0.2° .

3.5.1 Errori nella conversione $2\theta/d$

Gli spettri che troviamo sono visualizzati come intensità in funzione delle posizioni angolari. Per effettuare un'analisi qualitativa e quindi identificare le fasi presenti nel campione, vengono impiegate le distanze interplanari, d . Un errore sui valori 2θ sperimentali, si propaga inevitabilmente su d secondo la relazione:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot g(\theta)\Delta\theta \quad (3.9)$$

Quindi, come si vede dall'eq.3.9, un errore su 2θ ha un'incidenza su d tanto maggiore quanto minore è 2θ (Figura 3.15)

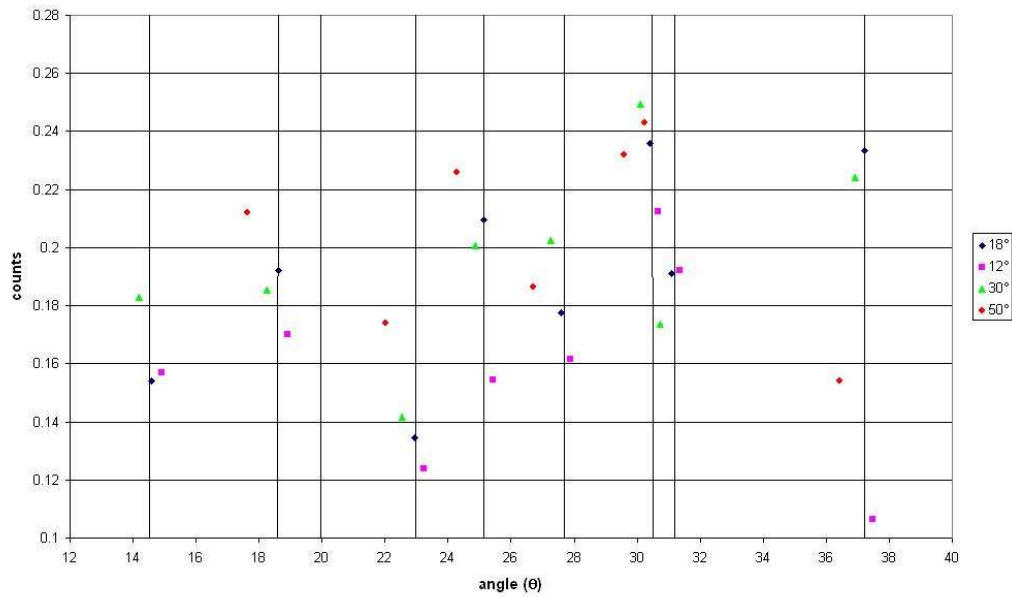


Figura 3.14: Curva della risoluzione angolare ottenuta misurando le FWHM dei picchi della calcite a diverse centrature di zero.

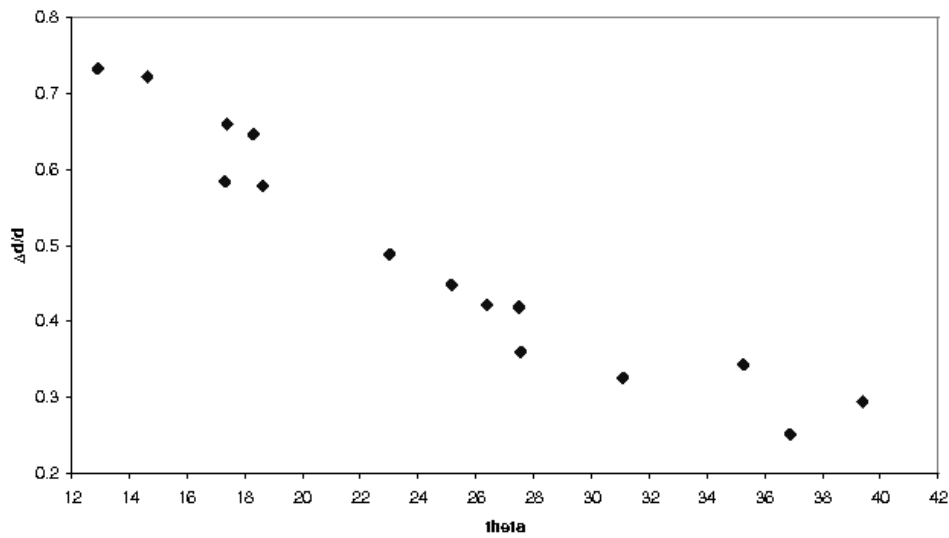


Figura 3.15: Curva degli errori sulla distanza d in funzione dell'angolo θ misurato.

Capitolo 4

La tecnica PIXE

La tecnica PIXE svolge un ruolo importante fra le tecniche di analisi con fasci ionici applicate ai Beni Culturali. Il grande vantaggio di tale tecnica è la possibilità di effettuare analisi elementali qualitative e quantitative sufficientemente accurate in uno spessore dell'ordine di qualche μm . In particolare, in questo lavoro di ricerca la PIXE- α risulta essere un supporto utile all'XRD per l'identificazione di alcuni pigmenti, come vedremo meglio in seguito.

Nei Beni Culturali la complementarità delle tecniche è di fondamentale importanza e nel nostro caso tale complementarità si traduce in questi termini: si esegue

1. un'analisi elementale col PIXE- α in modo da conoscere gli elementi presenti in un campione,
2. un'analisi XRD per identificare le fasi mineralogiche basandosi anche sulle informazioni ottenute col PIXE- α ,
3. un'analisi quantitativa PIXE- α basandosi sulla stechiometria determinata mediante l'XRD.

4.1 Generalità sulla tecnica PIXE

La tecnica PIXE, come accennato nel par.1.3.2, si basa sull'emissione di raggi X indotta da particelle cariche: irraggiando un campione con un fascio di

particelle cariche con energia cinetica di qualche MeV, la fluorescenza X che viene indotta ha una notevole intensità e lo spettro presenta un fondo continuo molto basso; quindi, analizzando con un rivelatore ad alta risoluzione in energia i raggi X prodotti, si può non solo identificare con un'unica misura un elevato numero di elementi presenti nel bersaglio, ma anche quantificarne con buona precisione la concentrazione. Nei casi in cui è possibile utilizzare correnti di fascio di qualche nA senza rischio di danneggiare il campione, la tecnica PIXE è in grado di evidenziare, in tempi di misura brevi (dell'ordine del minuto), anche la presenza di elementi in traccia (fino a qualche parte per milione).

L'emissione di raggi X viene indotta dall'interazione coulombiana delle particelle cariche del fascio con gli elettroni atomici del campione-bersaglio: in seguito alla ionizzazione dei livelli elettronici più interni degli atomi del campione, in tempi dell'ordine di 10^{-15} s, elettroni più esterni vanno a riempire le lacune createsi, con conseguente emissione di raggi X (evento rivelato nella PIXE) o di elettroni Auger. Nel caso di emissione X, il fotone ha un'energia pari alla differenza tra le energie di legame degli elettroni nelle shell interessate dalla transizione e quindi, dal momento che le energie di legame sono caratteristiche di ogni specie atomica, l'energia della radiazione X emessa identifica l'atomo coinvolto nell'interazione (vedi Figura 1.7 e 1.8).

La probabilità che venga emessa radiazione elettromagnetica dipende sia dalla sezione d'urto di ionizzazione σ_{ion} , che descrive la probabilità che venga creata una lacuna, sia dalla cosiddetta *resa di fluorescenza* ω , cioè la probabilità che una volta prodotta la lacuna, venga emesso un raggio X piuttosto che un elettrone Auger. La sezione d'urto di produzione X si può pertanto definire mediante la seguente relazione:

$$\sigma_X = \sigma_{ion} \cdot \omega \propto \frac{N_X}{N_{inc} \cdot N_T} \quad (4.1)$$

dove N_X è il numero di raggi X emessi, N_{inc} è il numero di ioni incidenti e N_T è il numero di particelle bersaglio al cm^2 .

Inoltre, la sezione d'urto di ionizzazione dipende anche dal numero atomico Z dell'elemento analizzato. In particolare, diminuisce all'aumentare di Z (vedi

Figura 4.1), poiché aumenta l'energia di legame degli elettroni atomici [47].

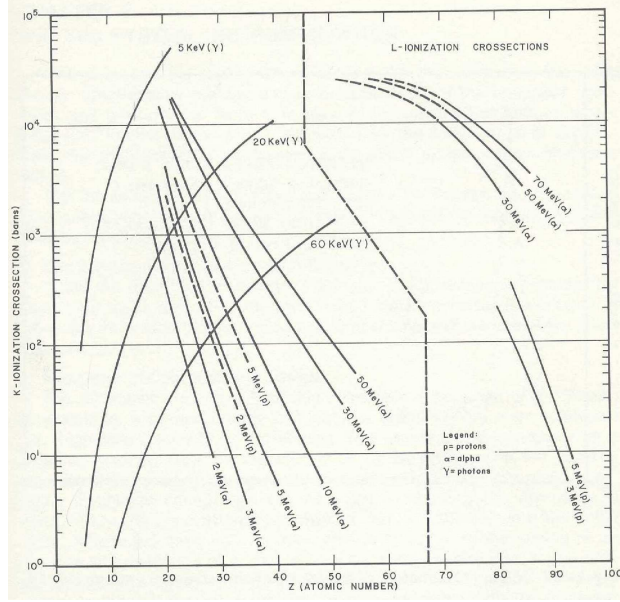


Figura 4.1: Sezione d'urto di ionizzazione in funzione del numero atomico Z per particelle α , γ e protoni a differenti energie[48].

4.2 Analisi quantitativa

Ai fini di una misura PIXE, un bersaglio si può definire sottile o spesso a seconda dell'importanza che assumono i cosiddetti effetti di matrice¹, ossia: la perdita di energia che le particelle del fascio subiscono penetrando nel campione, l'autoassorbimento dei raggi X prodotti al suo interno e l'*enhancing factor*.

Quando tali effetti sono trascurabili il bersaglio può dirsi sottile e la resa di raggi X per l'elemento Z è data semplicemente da [50, 51, 52]:

$$N_{X_j}(Z) = \sigma_{X_j}(Z, E_0) \cdot N_Z \cdot t \cdot N_p = \sigma_{X_j}(Z, E_0) \cdot \frac{N_{Av} \cdot \rho_Z}{A} \cdot t \cdot \frac{Q}{e} \quad (4.2)$$

¹Per matrice si intende la composizione del campione

dove:

$\sigma_{X_j}(Z, E_0)$ è la sezione d'urto di produzione X per la serie $j(j = K, L, M, \dots)$ dell'elemento Z all'energia del fascio E_0 ,

N_Z è il numero di atomi della specie Z per unità di volume,

t è lo spessore del campione,

N_p è il numero di particelle del fascio che hanno attraversato il campione,

N_{Av} è il numero di Avogadro,

ρ_Z è la densità di massa nel campione dell'elemento di numero atomico Z e massa atomica A,

Q è la carica del fascio integrata nel corso della misura,

e è la carica elementare.

Poiché l'emissione di raggi X ha una distribuzione angolare isotropa, tenendo conto della frazione di angolo solido sottesa dal rivelatore $\frac{\Omega}{4\pi}$ e della sua efficienza $\varepsilon_{det}(Z)$, i raggi X effettivamente rivelati saranno semplicemente:

$$Y_{0X_j}(Z) = \eta \cdot Q \cdot \rho_Z \cdot t \quad (4.3)$$

dove η è il *fattore di efficienza* che dipende dall'energia del raggio X e da quella delle particelle del fascio, dall'efficienza intrinseca del rivelatore e dalla geometria dell'apparato sperimentale:

$$\eta = \eta(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{det}(Z) \cdot \sigma_{X_j}(Z, E_0) \cdot \frac{N_{Av}}{A \cdot e} \quad (4.4)$$

Il suo andamento in funzione di Z può essere ricostruito sfruttando l'eq.(4.3) e misurando le *yield* dei raggi X che si ottengono utilizzando come bersagli degli standard costituiti da elementi o composti noti: il fattore di efficienza η così determinato può essere utilizzato per eseguire misure su campioni incogniti analizzati in identiche condizioni sperimentali. La procedura analitica per la determinazione della composizione elementare di campioni sottili è in tal caso una procedura relativa e l'accuratezza di un tale tipo di calibrazione dipende quasi esclusivamente dalla precisione con cui sono certificati i valori delle concentrazioni degli standard.

In realtà non si può quantificare in maniera assoluta lo spessore per cui i

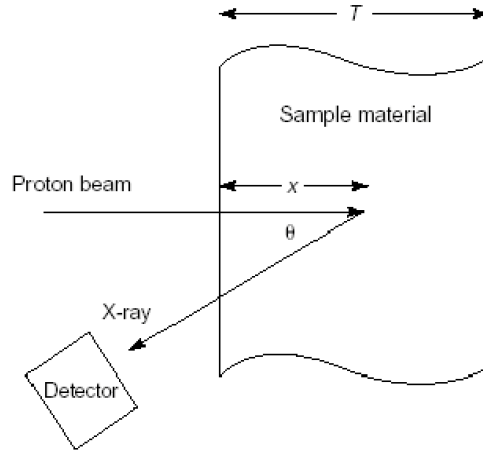


Figura 4.2: Rappresentazione schematica dell'analisi di un bersaglio spesso.

vari campioni di diversa composizione si possono considerare sottili, in quanto la perdita di energia per unità di percorso subita dalla particella incidente dipende sia dalla sua energia iniziale sia dalla particolare matrice attraversata, la quale determina anche il coefficiente di attenuazione $\mu(E_X, Z_{medio})$ che governa l'autoassorbimento cui sono soggetti i raggi X prodotti negli strati interni². Gli effetti di matrice dipendono quindi anche da E_X : ne consegue che un determinato spessore può esser considerato sottile rispetto ai raggi X di alta energia, ma non rispetto a quelli di più bassa energia, molto più influenzati dagli effetti di autoassorbimento. Comunque, approssimativamente, un campione costituito da una matrice a Z medio può esser considerato sottile, per la rivelazione di tutti gli elementi usualmente visibili con la tecnica PIXE, se il suo spessore è inferiore a circa $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ [53].

Quando lo spessore del bersaglio è tale che non si possano più trascurare gli effetti di matrice si parla di target spesso: bisogna cioè tener conto del fatto che, essenzialmente a causa delle collisioni con gli elettroni atomici, l'energia

²In una misura PIXE, su un campione di qualsiasi spessore, la tipica geometria di rivelazione è quella mostrata in Figura 4.2 cioè con il rivelatore posto all'indietro rispetto al bersaglio: i raggi X prodotti all'interno possono pertanto essere assorbiti per interazione con gli atomi del bersaglio stesso lungo il percorso verso la superficie del campione nella direzione del rivelatore (è appunto questo l'effetto cosiddetto di autoassorbimento).

dei protoni decresce man mano che questi penetrano nel campione e quindi la sezione d'urto di produzione X, che diminuisce con l'energia delle particelle interagenti, diventa una funzione della distanza x tra la superficie del bersaglio e il punto in cui avviene l'interazione; occorre tener conto inoltre degli effetti di autoassorbimento e di *enhancement*. Nel caso di campioni spessi sarà perciò necessario integrare sullo spessore T i contributi dei singoli strati infinitesimi dx a partire dalla superficie sulla quale i protoni incidono con energia E_0 :

$$\begin{aligned} Y_{X_j}(Z) &= \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{det} \cdot \frac{N_{Av} \cdot Q}{A \cdot e} \cdot \rho_Z \int_0^T \sigma_{X_j}(Z, E_p(x)) \cdot e^{-\frac{\mu \cdot x}{\cos\theta}} dx \\ &= \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{det} \cdot \frac{N_{Av} \cdot Q}{A \cdot e} \frac{\rho_Z}{\rho} \int_{E_0}^{E_0 - \Delta E} \sigma_{X_j}(Z, E_p) e^{-\frac{\mu \cdot \int_{E_0}^{E_p} \frac{d\varepsilon}{\rho \cdot S(\varepsilon)}}{\cos\theta}} \frac{dE_p}{S(E_p)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

con:

$S = \frac{dE_p}{(\rho \cdot dx)}$ potere frenante in massa (*stopping power*) funzione della composizione della matrice,

ρ densità media della matrice,

ΔE perdita di energia complessiva del fascio nello spessore finito T ,

θ angolo compreso tra la direzione dell'asse del rivelatore e quella di incidenza del fascio (quest'ultima solitamente è normale alla superficie del campione, come schematizzato in Figura 4.2).

Il termine esponenziale tiene conto dell'autoassorbimento degli X prodotti ad una profondità x mediante il coefficiente di attenuazione $\mu = \mu(E_X, Z_{medio})$, che è funzione della composizione della matrice e dell'energia della radiazione X (cresce con il numero atomico medio del campione e aumenta drasticamente al diminuire di E_x , come si vede dalla Figura 4.3).

Nel caso di bersaglio spesso la situazione più semplice che si può presentare è quella in cui lo spessore T è maggiore del range dei protoni in quel materiale, in modo tale che l'integrale dell'eq.(4.5) si estende fino a che l'energia dei protoni non si annulli: si parla in questo caso di bersaglio infinito. Per avere un'idea, protoni da 3 MeV hanno un range di circa 30-40 μm in un campione di Z medio, mentre per protoni da 1 MeV il corrispondente range è

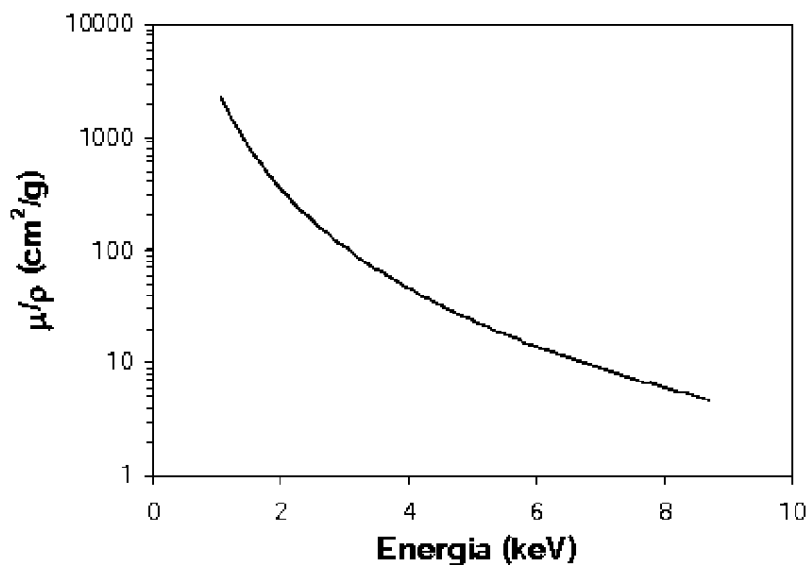


Figura 4.3: Andamento del coefficiente di attenuazione in massa μ/ρ in funzione dell'energia della radiazione elettromagnetica in un tipico polimero (Upilex) utilizzato per realizzare assorbitori per raggi X di bassa energia.

circa 5-10 μm . Come si vede dall'eq.(4.5) la resa in X di un dato elemento Z è proporzionale al rapporto ρ_Z/ρ , che rappresenta la concentrazione relativa C_Z dell'elemento Z. Quindi, misurando il numero $Y_{X_j(Z)}$ di raggi X emessi dalla specie atomica Z, il numero dei protoni che hanno colpito il bersaglio Q/e (integrando la corrente del fascio nel tempo di misura), l'angolo sotteso dal rivelatore e conoscendo la sua efficienza all'energia E_X , dall'equazione 4.5 è possibile risalire alla concentrazione incognita C_Z dei diversi elementi presenti nel campione, purché siano noti l'andamento di $\sigma_X(E)$, l'energia del fascio all'uscita del bersaglio $E_f = E_0 - \Delta E$ (o altrimenti lo spessore T) e la composizione della matrice (indispensabile per determinare $S(E)$ e μ). Nel caso più complesso in cui tale matrice non sia nota a priori (che è poi spesso il caso delle misure PIXE, in cui si vuole appunto determinare la composizione complessiva del campione) si può comunque procedere con metodi iterativi, a partire da un'approssimazione di ordine zero, come sarà descritto nel paragrafo successivo.

In ogni caso, occorre sottolineare il fatto che l'analisi quantitativa è pratica-

mente possibile con risultati univoci soltanto se il campione è omogeneo in profondità, in modo tale che le grandezze dipendenti dalla composizione della matrice, ovvero i vari coefficienti di attenuazione e il potere frenante, non cambino man mano che le particelle incidenti penetrano sotto la superficie del campione.

4.3 Analisi quantitativa degli spettri PIXE

Per analizzare gli spettri PIXE e risalire alla composizione elementale di campioni incogniti esistono vari pacchetti software di analisi: uno dei più utilizzati è stato realizzato dall'Università canadese della città di Guelph, da cui il nome GUPIX (GUelph PIXe).

GUPIX [54] sfrutta i *database* di sezioni d'urto, poteri di frenamento, coefficienti di attenuazione, ecc, attualmente più sofisticati ed aggiornati, ed è caratterizzato inoltre da una grande varietà e versatilità di opzioni:

- possibilità di analizzare campioni di qualunque spessore (sottili, intermedi e infinitamente spessi),
- applicazione di una procedura iterativa per il calcolo della composizione di un campione incognito,
- determinazione degli elementi presenti in traccia in una matrice nota,
- possibilità di tener conto degli effetti dovuti ad elementi cosiddetti invisibili, cioè i cui raggi X hanno un'energia troppo bassa per poter risultare visibili in uno spettro PIXE acquisito con tipici rivelatori Si(Li).

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che il numero di raggi X di una particolare specie atomica rivelati in una misura dipende dal numero e dall'energia delle particelle del fascio, dalla concentrazione dell'elemento in questione, dall'angolo solido sotteso dal rivelatore e dalla sua efficienza all'energia degli X considerati e, nel caso di bersaglio spesso, dall'andamento dell'energia delle particelle del fascio con la profondità e dall'attenuazione degli X

lungo il loro tragitto verso il rivelatore (questi ultimi due fattori, entrambi funzione della composizione del campione).

Quindi, anche conoscendo le sezioni d'urto, i valori delle concentrazioni dei diversi elementi presenti nel campione non sono immediatamente deducibili dalla semplice analisi dello spettro con individuazione dei picchi e calcolo della loro area. Le procedure che consentono di risalire dall'intensità delle righe nello spettro alla composizione del campione sono abbastanza complesse e, poiché spesso prevedono l'utilizzo di standard di composizione nota, vengono comunemente definite procedure di standardizzazione; esse sono disponibili all'interno dei pacchetti software di analisi, in particolare nel programma GUPIX.

Il primo passo dell'analisi quantitativa consiste comunque proprio nel determinare le intensità dei picchi presenti nello spettro X e corrispondenti alle righe caratteristiche dei vari elementi: a tale scopo GUPIX applica una procedura di fit che utilizza il metodo dei minimi quadrati non lineari: ovvero, dato lo spettro sperimentale costituito dalle coppie di punti (i, y_i) , $(i=1,2,...N)$ con i numero di canale e y_i conteggi per canale, il programma cerca il miglior modello $M(i, a_1, a_2, ..., a_p)$ che renda minimo il valore del chi quadro ridotto definito come [53, 54]:

$$\chi_r^2 = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - M(i, a_1, a_2, ..., a_p)]^2}{\sigma_i^2} \quad (4.6)$$

dove σ_i^2 è la varianza del numero di conteggi y_i relativi all' i -esimo canale ($\sigma_i^2 = y_i$), $d = N - p$ è il numero di gradi di libertà con p numero di parametri a_j da determinare; questi ultimi sono costituiti dalle aree, espresse in conteggi, dei picchi principali di ogni elemento i cui raggi X si suppone che siano presenti nello spettro, insieme ad altri 5 parametri $a_1, ..., a_5$ che governano le relazioni che intercorrono tra l'energia del singolo raggio X ed il centroide e la larghezza del corrispondente picco.

Il modello teorico dello spettro viene costruito a partire da una lista di elementi, che l'utente stesso deve specificare in base ai picchi che ritiene siano presenti nello spettro acquisito. A tale scopo il programma utilizza un *database* che comprende le energie dei vari raggi X di tipo K, L, M , e le intensità

R_{nm} delle varie righe m del singolo elemento n relative alla cosiddetta riga principale, che tipicamente è la K_α o la L_α (valori teorici di Scofield [55]). Tali valori teorici devono però esser corretti per l'efficienza intrinseca del rivelatore, per i diversi fattori di trasmissione attraverso ogni eventuale filtro interposto tra bersaglio e rivelatore (che deve quindi essere esplicitamente dichiarato dall'utente) ed infine per gli eventuali effetti di diverso autoassorbimento delle varie righe (nel caso di target spesso).

A loro volta gli effetti di matrice vengono valutati dal programma utilizzando un *database* che comprende:

- le sezioni d'urto di ionizzazione teoriche, ottenute mediante il modello ECPSSR [56][57], insieme con le rese di fluorescenza riportate da Hubbell [58];
- i poteri di frenamento $S(E)$ per diverse particelle incidenti, ottenuti da Ziegler [59];
- i coefficienti di attenuazione in massa μ/ρ dei diversi raggi X in vari materiali, ottenuti dai *database* XCOM [60], che a loro volta si basano sulle sezioni d'urto di assorbimento fotoelettrico di Scofield.

Per poter valutare $S(E)$ e μ/ρ è necessario che sia nota la composizione complessiva del campione, la matrice appunto, e, anche nel caso in cui non la si conosca a priori, per determinarla si può procedere in maniera iterativa come descritto poco oltre.

A partire da tutti questi dati viene ricostruito lo spettro teorico $S_n(i)$ dell'elemento n [54]:

$$S_n(i) = A_n \cdot \sum_m G(i, n, m) \cdot R'_{nm} \quad (4.7)$$

dove i indica il numero di canale, A_n è l'area del picco principale dell'elemento n , R'_{nm} è l'intensità relativa effettiva sul rivelatore per la riga m dell'elemento n e $G(i, n, m)$ è la cosiddetta *lineshape*, cioè la funzione che rappresenta la risposta del rivelatore alla stessa riga. Infine il modello per lo

spettro multielementale $S(i)$ si ottiene sommando gli spettri teorici di tutti gli elementi che si suppone siano presenti nel bersaglio:

$$S(i) = \sum_n S_n(i) \quad (4.8)$$

Quindi, conoscendo il tipo di funzione $G(i, n, m)$, le uniche incognite che restano da determinare mediante la procedura di fit sono le aree A_n della riga principale di ogni elemento n ed i parametri di calibrazione $a_1, \dots, a_5$, che sono legati alle caratteristiche della *lineshape*.

4.4 Standardizzazione per il calcolo delle concentrazioni

Per la seconda parte della procedura, cioè la determinazione delle concentrazioni, il programma offre all'utente la possibilità di distinguere tra spessore sottile, intermedio o infinito richiedendo l'energia E_0 delle particelle incidenti sulla superficie del bersaglio e quella finale $E_f = E_0 - \Delta E$ delle particelle uscenti (o alternativamente lo spessore in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$): se $E_f = E_0$ il target è sottile e non vengono apportate le correzioni dovute agli effetti di matrice, mentre se $E_f \neq E_0$ il bersaglio è infinitamente spesso o semispesso e, in questo caso, il programma consente di scegliere tra due diversi tipi di analisi: determinazione degli elementi in traccia in una matrice nota (*Trace calculation*), che deve essere allora fornita dall'utente, oppure calcolo della miglior stima per la matrice (*Matrix calculation*).

In quest'ultimo caso - il più complesso - si procede per approssimazioni successive: inizialmente, dalle aree dei picchi ricavate dalla procedura di fit, è possibile calcolare un valore di prima approssimazione per le concentrazioni (mediante il metodo di standardizzazione che sarà descritto fra breve) trascurando il rallentamento delle particelle incidenti e l'attenuazione dei raggi X nel bersaglio, cioè nelle ipotesi di bersaglio sottile. Da questa prima stima della composizione della matrice il programma calcola la perdita specifica di energia ed i coefficienti di attenuazione degli X di varia energia. Note queste

quantità, dalle rese degli elementi visibili nello spettro, GUPIX risale a nuovi valori delle concentrazioni ottenendo una nuova matrice che servirà per ricalcolare la perdita specifica di energia dei protoni ed i coefficienti di attenuazione dei raggi X di varia energia. Questa procedura viene iterata fino a quando le differenze tra due valori successivi delle concentrazioni sono al di sotto di un limite fissato (tipicamente intorno all'1%) per tutti gli elementi. Vediamo dunque con maggior dettaglio la procedura di calcolo delle concentrazioni. Nel caso di campioni spessi l'intensità o *yield* $Y(Z, M)$ della riga principale emessa da un elemento di numero atomico Z in una matrice M si può esprimere con l'equazione 4.5 che adesso per comodità riscriviamo nella seguente forma [54, 53]:

$$Y(Z, M) = \Omega \cdot Q \cdot C_Z \cdot \varepsilon_Z^i \cdot t_Z \cdot Y_t(Z, M) \quad (4.9)$$

dove Ω è l'angolo solido sotteso dal rivelatore, Q è la carica sul bersaglio espressa in μC , $C_Z = \rho_Z/\rho$ è la reale concentrazione dell'elemento Z in M , ε_Z^i è l'efficienza intrinseca del rivelatore, t_Z è il fattore di trasmissione attraverso tutti gli assorbitori presenti tra bersaglio e rivelatore e $Y_t(Z, M)$ è l'intensità teorica calcolata per la riga in questione per unità di carica trasportata dal fascio (μC), per steradiante e per unità di concentrazione (ppm): tale quantità dipende dalle concentrazioni degli elementi che costituiscono la matrice M del campione.

Ammesso che siano ben noti tutti gli aspetti del sistema di misura (angolo solido, carica integrata del fascio, spessore dei filtri e del rivelatore...), le concentrazioni dei vari elementi potrebbero esser determinate in maniera assoluta confrontando le intensità $Y(Z, M)$ dei raggi X misurate dalla procedura di fit con quelle $Y_t(Z, M)$ calcolate dai *database*.

Tuttavia, anche assumendo che i *database* siano privi di errori (il che ovviamente non è vero), potrebbero esserci delle inaccuratezze nelle misure di carica o di angolo solido e, poiché spesso si utilizzano assorbitori per sopprimere l'intenso *rate* dei fotoni emessi dagli elementi a basso Z (generalmente caratteristici della matrice del campione), c'è anche una discreta probabilità di errore sul termine di attenuazione t_Z . Infatti un errore, seppur molto pic-

colo, nello spessore x o nel coefficiente di attenuazione μ dei vari filtri può causare notevoli incertezze sul corrispondente fattore di trasmissione $e^{-\mu x}$. In un'analisi di tipo assoluto tutti questi effetti possono generare errori anche superiori al 20% sulle concentrazioni che si ricavano per i vari elementi presenti; pertanto, per migliorare l'accuratezza, spesso si preferisce eseguire preliminarmente misure su standard la cui composizione elementale sia certificata.

Inoltre, per valutare la carica trasportata dal fascio durante una misura PIXE, si utilizzano spesso sistemi di misura indiretta che forniscono una risposta Q' che, mediante un fattore f_Q , caratteristico del dispositivo utilizzato, risulta proporzionale alla reale carica Q espressa in μC che deve comparire nell'eq.4.9.

Combinando tale fattore f_Q con l'angolo solido Ω si può definire una costante strumentale $H = \Omega \cdot f_Q$ che tiene conto della geometria di misura e della calibrazione del sistema di monitoraggio della carica. Introducendo tale fattore, l'angolo solido Ω e la carica Q , che rappresentano due grandezze difficilmente misurabili con buona precisione, possono esser sostituiti da H , in modo tale che l'eq.4.9, che permette a GUPIX di convertire le intensità dei raggi X in concentrazioni, diventi [54, 53]:

$$Y(Z, M) = H \cdot Q' \cdot C_Z \cdot \varepsilon_Z^i \cdot t_Z \cdot Y_t(Z, M) \quad (4.10)$$

Una volta determinato sperimentalmente il parametro H dall'analisi con GUPIX di campioni standard, esso potrà essere riutilizzato per l'indagine di un qualunque bersaglio di composizione incognita che venga analizzato nelle identiche condizioni sperimentali degli standard (stessa posizione del rivelatore rispetto al campione, stesso dispositivo per la misura della carica, etc). Nel programma viene infatti chiesto di fornire H e Q' : sfruttando poi la (4.10) si risale alle concentrazioni C_Z dei vari elementi presenti nel campione.

Alla fine della procedura iterativa implicita nell'opzione di *Matrix calculation*, il programma fornisce un fattore di correzione $\text{corr}(H; Q')$ che indica di quanto deve essere corretto il prodotto dei valori di H e Q' specificati

dall'utente per far sì che il calcolo delle concentrazioni sia consistente, cioè per far chiudere la composizione così ottenuta al 100 %. Nel caso in cui il calcolo delle concentrazioni non chiude esattamente a 100%, si può ipotizzare la presenza di elementi invisibili (ad es. ossidi).

4.5 PIXE- α

Per la PIXE è stato realizzato uno spettrometro portatile (PIXE- α) basato sull'uso di una sorgente di particelle α (^{210}Po) priva di emissioni elettromagnetiche di intensità significativa [61]. E' proprio mediante la spettrometria PIXE- α portatile (sviluppata presso il laboratorio LANDIS dei LNS/INFN di Catania) che è possibile intervenire su alcune opere direttamente *in situ* [62, 63, 64].

I risultati delle misure sono presentati nel capitolo successivo insieme con i risultati XRD, mentre in questo paragrafo vengono descritte le caratteristiche dello spettrometro portatile PIXE- α utilizzato.

Il sistema di analisi portatile PIXE- α progettato presso il laboratorio LANDIS dei LNS di Catania e realizzato in collaborazione con il laboratorio CEA/DAMRI di Saclay in Francia rappresenta un'importante innovazione nel settore della strumentazione e dei metodi di indagine per la diagnostica dei Beni Culturali.

In particolare esso è l'unico sistema portatile a permettere la caratterizzazione elementare di pigmenti o patine superficiali senza essere disturbato dai segnali interferenti dovuti alla presenza di strati sottostanti (come avviene in genere nel caso di un'analisi XRF³).

Infatti, data la scarsa penetrazione delle particelle α , l'indagine PIXE- α coinvolge soltanto gli atomi degli strati più superficiali del materiale analizzato (3-10 μm) e pertanto risulta particolarmente adatta alla caratterizzazione dei pigmenti, dei dipinti e degli affreschi.

³A causa dell'elevata penetrazione dei raggi X incidenti, l'analisi XRF può infatti risultare complicata dal fatto che i fotoni rivelati possono aver origine anche dal substrato, interferendo con quelli dei pigmenti sotto studio e portando spesso a dubbi nell'interpretazione degli spettri in energia.

L'elemento significativamente innovativo [61] del sistema è la modalità di preparazione della sorgente eccitatrice: si tratta di una elettrodeposizione in strato sottile di ^{210}Po che emette radiazione α praticamente pura, cioè senza contemporanea emissione di raggi X o γ , poiché il ^{210}Po , decadendo in Pb con un tempo di dimezzamento $T_{1/2} = 138,4$ giorni, emette radiazione α da 5.305 MeV, con un branching ratio praticamente del 100% e soltanto tracce delle righe X di tipo L ed M del Pb.

La testina di eccitazione del sistema PIXE- α è costituita da un anello Mylar⁴ su cui è evaporato un sottile strato ($1\ \mu\text{m}$) di Ag sul quale viene elettrodepositata ($0,2\ \mu\text{m}$) la sorgente di ^{210}Po da circa 1 mCi che viene poi ricoperta da uno strato molto sottile ($0,2\ \mu\text{m}$) di una resina epossidica. Il tutto è ulteriormente protetto da una finestra di Kapton, avente uno spessore di $1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$, per assicurare il confinamento (Figura 4.4).

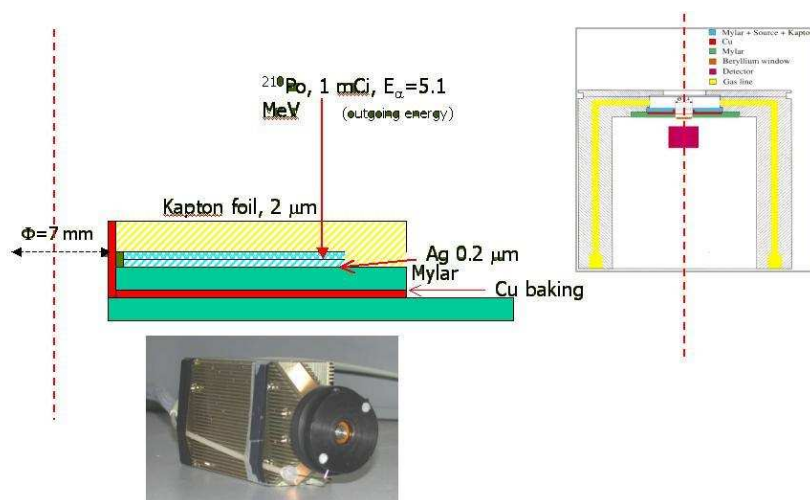


Figura 4.4: Schema della testina PIXE- α di una sorgente e di un rivelatore X.

Il rivelatore è un Silicon Drift Detector (SDD) raffreddato ad effetto Peltier, avente uno spessore di $300\ \mu\text{m}$, un'area attiva di $10\ \text{mm}^2$ e un'ottima risoluzione energetica (circa 140 eV a 5.9 keV). La geometria di misura, che

⁴I costituenti del supporto devono avere un numero atomico più basso possibile per non disturbare con i propri raggi X caratteristici lo spettro osservato: generalmente quindi si utilizzano sottili strati di polimeri come il Mylar, $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$, costituiti da elementi al di sotto del limite di rivelabilità della tecnica PIXE.

prevede semplicemente l'accostamento della testina al campione da analizzare, permette quindi, al tempo stesso, di irraggiare il campione e raccogliere i suoi raggi X di fluorescenza con un unico sistema che nel complesso risulta molto compatto.

Opportuni collimatori fanno sì che il diametro dello spot efficace sul bersaglio sia di circa 7 mm e un flusso continuo di elio nel volume tra sorgente, bersaglio e rivelatore (Figura 4.5) consente di mantenere elevata l'energia delle particelle α sul campione in esame, di ridurre l'assorbimento dei raggi X di bassa energia emessi dal campione e, quindi, di determinare anche la presenza di elementi leggeri, tipicamente fino al sodio.

I dati vengono acquisiti mediante un modulo commerciale portatile che contiene alimentazione, amplificatore e MCA con un'autonomia di circa 8 ore se utilizzato sul campo.

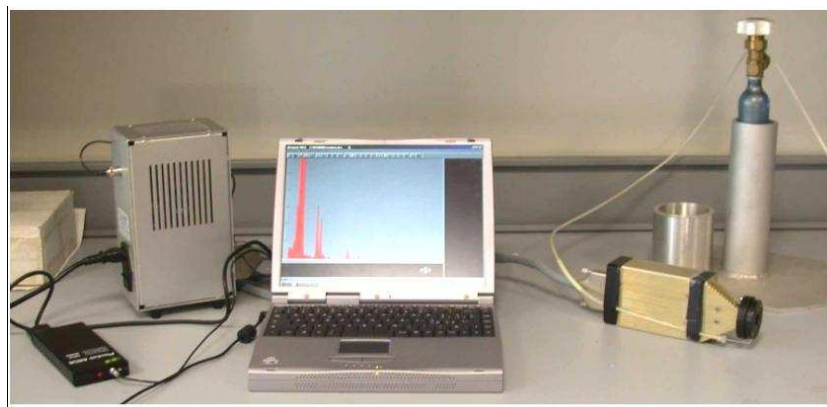


Figura 4.5: Schema dell'intero sistema PIXE- α portatile: portatile, amplificatore, bombola di elio.

Il sistema è maneggevole e portatile ed in 30 minuti di acquisizione è possibile ottenere, nei casi favorevoli, una caratterizzazione quantitativa della composizione del campione per quanto riguarda le componenti maggiori.

Nel caso in cui si vogliano rivelare elementi di basso numero atomico, l'uso di ioni più pesanti dei protoni per indurre l'emissione di raggi X può risultare utile. Infatti, per questi elementi leggeri, la sezione d'urto di ionizzazione K indotta da ioni di elio può risultare maggiore di un fattore 2 o 3 rispetto a

quella relativa a protoni [68]. Inoltre l'uso di particelle α produce un fondo inferiore rispetto a quello tipicamente associato ai protoni: infatti il contributo della *bremsstrahlung* secondaria, nel caso di eccitazione con particelle α di massa M_α ed energia cinetica $T_\alpha = 5$ MeV, resta al di sotto di circa 3 keV. Di conseguenza le righe caratteristiche degli elementi di basso numero atomico risultano chiaramente distinguibili nello spettro X grazie ad un elevato rapporto picco/fondo.

Quindi, utilizzando le particelle α emesse dal ^{210}Po , la tecnica PIXE permette di mettere bene in evidenza le righe K degli elementi a basso e medio numero atomico, tipicamente dal Na allo Zn, nonché le righe L ed M di molti elementi a numero atomico alto, come Pb, Hg, Ba, ed Au.

Si deve comunque tener presente che, nonostante i vantaggi offerti dal sistema PIXE- α (l'uso di una sorgente radioattiva, la stabilità e la portatilità), la qualità delle misure legate all'uso di un radioisotopo è influenzata dalla sua attività massima e dalla sua vita media, che comporta una progressiva riduzione dell'efficienza del sistema e quindi la necessità di sostituire la sorgente ad intervalli di tempo.

Per calcolare il fattore H per il PIXE- α , ai fini dell'analisi quantitativa, è stata effettuata una misura preliminare su uno standard internazionale SCO-1, analizzandone il relativo spettro mediante il software GUPIX (nella sua ultima versione aggiornata per la PIXE indotta da ioni di elio [69]) eaggiustando i vari parametri da fornire al programma fino ad ottenere una buona consistenza tra i valori così ottenuti per le concentrazioni e quelli certificati.

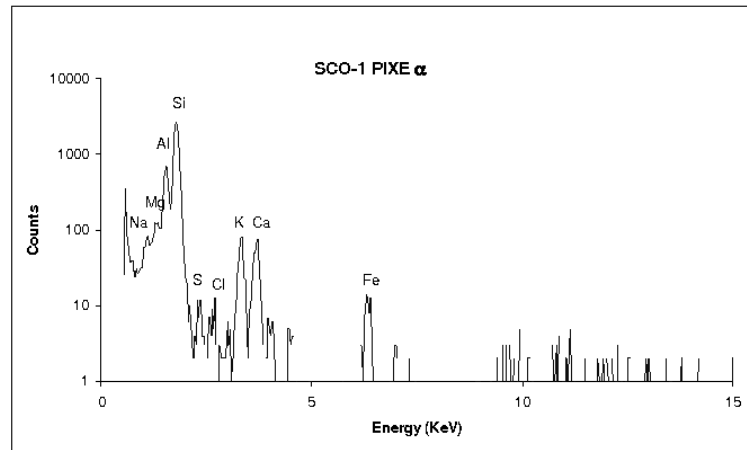


Figura 4.6: Spettro di uno standard SCO-1.

Capitolo 5

Misure sui pigmenti

5.1 Introduzione

Il principale vantaggio della tecnica XRD risiede, come abbiamo detto, nella sua capacità di stabilire la struttura cristallina del materiale piuttosto che la sua composizione elementale. Infatti, dato che i *pattern* di diffrazione si sommano, cioè ogni sostanza in una mistura produce il suo *pattern* indipendentemente dagli altri, è possibile discriminarli e cercare di trovare le diverse fasi minerali.

La procedura tipica per un'analisi XRD consiste nel calcolare la distanza reticolare d e le intensità relative associate, I/I_0 ai picchi del diffrattogramma (I in funzione di θ o 2θ) usando la legge di Bragg (eq.2.9) e la lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente (λ), legato all'energia dall'equazione:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.1)$$

con h costante di Plank, c velocità della luce.

A questo punto si confrontano questi valori di d e I/I_0 con i dati dei campioni standard compilati dalla ASTM (*American Society for Testing and Materials*) nei PDF [41] in cui sono elencati i picchi corrispondenti ai d e le rispettive intensità e, in particolare, i tre picchi più significativi. Bisogna però considerare che, nonostante i dati dei *database* siano ricavati da analisi su materiali cristallini puri, potrebbero esserci delle imperfezioni sui valori di

d e di I/I_0 dovute ai diversi processi chimici usati per ottenere un determinato materiale o ai siti ove sono stati raccolti i minerali. Questo complica il lavoro di *matching*, soprattutto nel caso di miscele.

Sono stati predisposti dei campioni standard di pigmenti (e miscele degli stessi) e di affreschi contenenti pigmenti utilizzati nelle differenti epoche storiche e sono state eseguite misure su di essi per cercare di distinguere e individuare le diverse fasi mineralogiche.

Abbiamo predisposto due tipi di campioni (Figura 5.1); i primi sono delle pasticche, ossia miscele di pigmenti pressati e compattati senza uso di acqua né processi di carbonatazione, mentre i secondi sono affreschi *dummy*, cioè quadratini di legno su cui sono stati stesi i vari strati di arriccio, intonaco e colore con la tecnica dell'affresco descritta nella sezione 1.1.1. La preparazione di questi ultimi è descritta nel par.5.4.

In questo capitolo vengono descritte le misure non distruttive effettuate con la tecnica XRD e, in alcuni casi, PIXE su tali campioni.



Figura 5.1: Alcuni campioni di pasticche e affreschi *dummy* predisposti per le misure sui vari pigmenti.

Nella Tab.5.5 sono elencati i campioni studiati suddivisi in pasticche e affreschi *dummy*.

Come si vede dalla tabella, i campioni di affreschi *dummy* sono di vari tipi: quelli fatti con la tecnica dell'affresco, per cui il pigmento è stato steso quando

A: Pasticche	%
Ocra gialla	100%
Ocra gialla + calcite	50%-50%
Ocra rossa + calcite	50%-50%
Terra di Siena naturale + calcite	50%-50%
Terra di Siena naturale	100%
Terra d'ombra naturale	50%-50%
Terra verde antica + calcite	50%-50%
Terra verde antica	100%
Verdaccio + calcite	50%-50%
Azzurrite + calcite	50%-50%
Minio + calcite	50%-50%
Cinabro + calcite	50%-50%
Litargirio + calcite	50%-50%
Bianco di titanio	100%
B: <i>Dummy frescoes</i>	
1. Affreschi	
Malachite	100%
Ocra rossa	100%
Ocra gialla	100%
Terra di Siena	100%
Terra d'ombra	100%
Terra verde	100%
Azzurrite	100%
Cinabro	100%
Terra verde + orpimento	
Ocra rossa + cinabro	19%-80%
Ocra rossa + Terra Siena + Ocra gialla	29%-30.5%-40.5%
Terra verde + Terra d'ombra + Cinabro	42.4%-6.6%-51%
2. Tempera	
Azzurrite + velat. Ceneri d'oltremare	
Minio	100%
Giallo di Sn e Pb	100%
Cinabro originale	100%
Cinabro minerale	100%
Litargirio	100%
Ceruleo	100%

Tabella 5.1: Elenco dei campioni studiati (i d e le I/I_0 dei vari minerali utilizzati sono mostrati in Appendice A).

lo strato preparatorio era ancora fresco; in alcuni di questi campioni sono state passate delle *velature*¹; Infine quelli fatti a tempera, ossia i pigmenti sono stati mescolati con tuorlo d'uovo che funge da legante. Questo perché abbiamo voluto studiare alcuni i pigmenti che non fanno parte della tavolozza tipica del frescante, ma che si ritrovano spesso nelle pitture murali in forma di velature o tempere per ritocchi e restauri. Ad esempio pigmenti come minio, giallo di Sn e Pb, litargirio, etc hanno la tendenza a scurire a causa della formazione del biossido di piombo e sono quindi poco utilizzati nell'affresco, ma molto usati nelle tempere e nelle velature.

In Appendice A sono elencati i minerali e i relativi d e I/I_0 , responsabili della colorazione dei vari pigmenti studiati.

5.2 Test iniziali

Per tarare lo strumento sono stati usati il campione di calcite (il cui spettro è mostrato in Figura 3.6) e un campione costituito di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e quarzo (SiO_2) (50%-50%). La scelta di questo campione è legata principalmente al fatto che il quarzo è presente in quasi tutte le ocre ed è importante avere un riferimento per capire se in effetti i picchi più intensi sono ben visibili; un motivo analogo vale per il gesso, con lo svantaggio, però, che presenta uno dei picchi più significativi a 7.33° e, come è stato già detto, per questioni meccaniche l'angolo minimo misurato dal nostro diffrattometro è 12° . Dunque avere un campione in cui il gesso sia ben distinguibile è utile per la sua identificazione in misure successive.

In Figura 5.2 sono mostrati i picchi del quarzo, soprattutto i tre principali a $d = 4.25$ ($I/I_0=22$, $\theta = 13.18^\circ$), 3.34 ($I/I_0=100$, $\theta = 16.89^\circ$), 1.81 ($I/I_0=14$, $\theta = 32.28^\circ$) e quelli che permettono di identificare il gesso ad esclusione di quello a $d = 7.61$ (vedi Appendice A).

Inoltre su questo campione è stata eseguita anche una misura PIXE non solo per conoscere la composizione elementare, ma anche e soprattutto per l'analisi quantitativa. In Figura 5.3 si possono vedere i picchi del Si (1.74

¹Procedimento consistente nello stendere su un dipinto un leggero strato di colore molto diluito per conferirgli una tonalità uniforme.

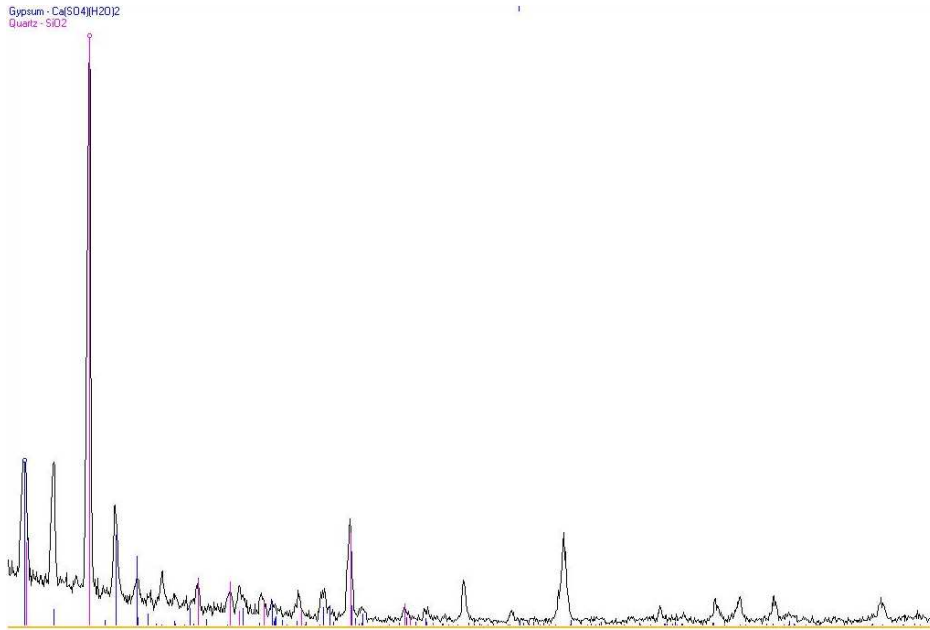
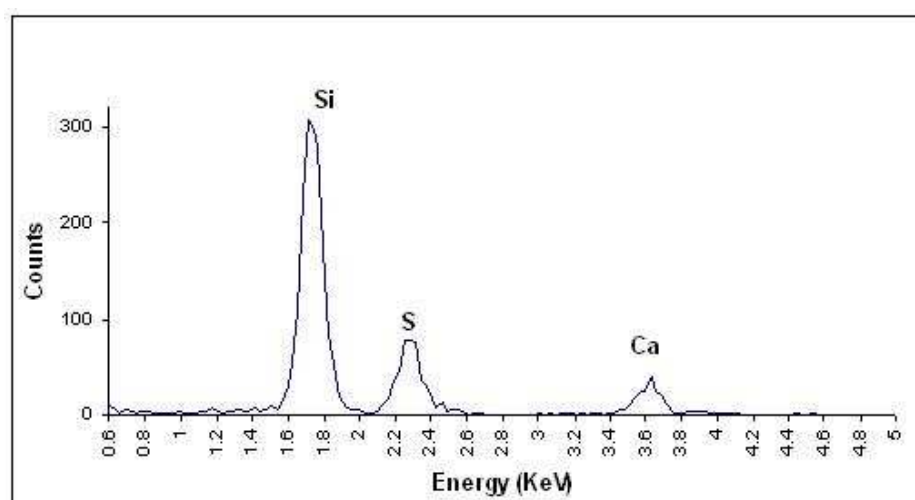


Figura 5.2: Spettro di diffrazione di un campione standard di quarzo e gesso.

keV - K_α), dello S (2.31- K_α , 2.46 keV K_β) e del Ca (3.69 keV - K_α , 4.01 keV K_β) e nella tabella accanto i valori delle concentrazioni (in percentuale) calcolati col programma GUPIX, descritto nel par.4.3.

GUPIX offre l'opzione di calcolare le concentrazioni sotto forma di ossidi. Nel caso in cui un composto non sia presente come ossido, è stato adottato il metodo di associare atomi di ossigeno ad ogni elemento chimico sulla base della composizione chimica nota del composto. Nel caso del gesso, per ottenere quanto più realisticamente possibile la sua formula stechiometrica nell'*input* degli ossidi, abbiamo simulato $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con CaO_3 e SO_3 . Ovviamente questo non ha alcuna valenza stechiometrica, ma è un modo per pesare in maniera corretta i vari composti. Gli atomi di H possono essere trascurati. Come si può vedere dalla Tabella 5.3 le concentrazioni sono quelle che ci aspettavamo.

Le pasticche non presentano grosse difficoltà nell'identificazione poichè sono semplicemente polveri in grande quantità ($\simeq 0.80$ gr per campione puro o 0.40 gr se mischiato con calcite) pressate, per cui il numero di conteggi che



(a)

SiO_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
50.9 %	48.3 %

(b)

Figura 5.3: Spettro PIXE- α in energia di un campione standard di quarzo e gesso in cui si possono vedere i picchi relativi alle K_α di Si, S, Ca (a) e tabella con le rispettive concentrazioni misurate (b).

otteniamo utilizzando il *setup* sperimentale descritto nel cap.3 è dell'ordine del migliaio e permette quindi una buona, e in molti casi ottima, discriminazione dal fondo.

Negli affreschi *dummy* bisogna tener conto del fatto che i pigmenti (puri o composti) sono diluiti in acqua e quindi sono in bassissime percentuali rispetto allo strato di calcite dell'intonaco, per cui la loro discriminazione dal fondo potrebbe non essere facile.

Infine vediamo i risultati ottenuti su alcuni affreschi di varie costruzioni romane risalenti al I e II secolo A.D., appartenenti alla Soprintendenza ai Beni Culturali e Monumentali di Catania.

5.3 Le pasticche

5.3.1 Le Ocre

Le ocre sono terre naturali e si presentano in diverse gradazioni di colore, con tonalità gialle, rosse, rosso-aranciate o brune. Il loro colore dipende dalla presenza di idrossidi o di ossidi anidridi di ferro e dalla loro percentuale relativa. Quindi nelle ocre gialle e giallo-brune predominano goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, limonite $2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e lepidocrocite $\alpha\text{-FeO(OH)}$; in quelle rosse ematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Questi composti si trovano mescolati a minerali argillosi (caolinite e illite), che influiscono sulla maggiore o minore grassezza delle ocre, nonché altre impurezze come gesso o carbonato di magnesio o quarzo o ossidi di manganese (tipicamente pirolusite). I colori variano dal giallo al rosso, dal marrone al nero, a seconda della quantità e qualità delle impurezze presenti. Un'alta percentuale di pirolusite, per esempio, conferisce alle terre tonalità scure come nel caso della terra d'ombra o, in minore quantità, come nella terra di Siena.

Le terre rosse e gialle sono state utilizzate nell'arte fin dalla preistoria, menzionate da Vitruvio, Plinio, dal monaco Theophilus fino a Cennino Cennini. Tra i primi rinvenimenti di questi pigmenti si può citare la grotta di Nioux nei Pirenei (Paleolitico Superiore), in cui un artista primordiale aveva trac-

ciato l'effigie di un animale selvatico con terra mista a feldspato di potassio, per farla meglio aderire alla roccia.

Un discorso a parte meritano le terre verdi che si ricavano per macinazione di alcuni minerali argillosi ricchi di ferro, la cui struttura corrisponde a quella di un alluminosilicato complesso di formula generica $K[Al, Fe^{III}, (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4) O_{10}(OH)_2$. Hanno quindi composizione e derivazione simile a quella delle altre terre, ma la presenza variabile di certi elementi fa cambiare il colore tra il verde scuro spento e il verdino chiaro, tendente al grigio. Infatti la percentuale relativa di Fe^{II} e Fe^{III} è il fattore che determina le varietà cromatiche. I due principali minerali di partenza sono la celadonite e la glauconite, ma in percentuali minori si possono trovare anche clorite, cronstedtite e montmorillonite.

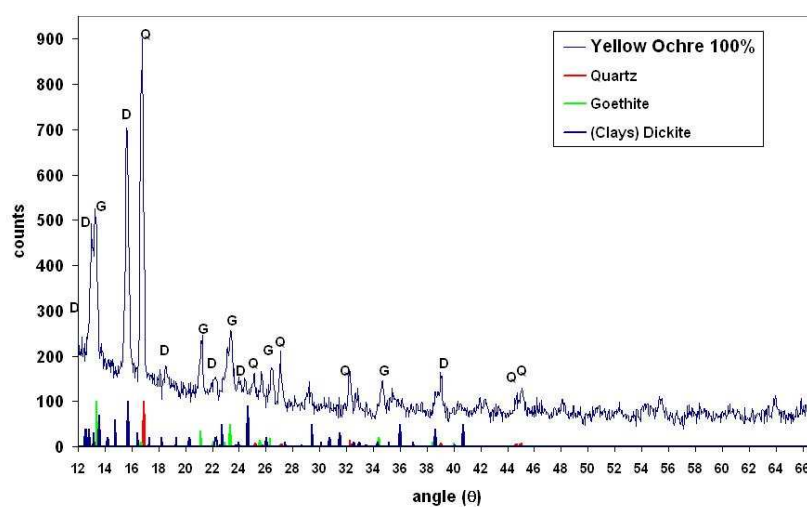
Ocra Gialla

L'ocra gialla [71] è costituita da idrossidi e ossidi ferrici, come limonite e goethite, e il colore è dovuto principalmente alla presenza di idrossido di ferro(III), goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, associato a minerali argillosi. Il contenuto di questo composto varia tra il 15-20% e il 60-70%; questa composizione variabile rende possibile l'esistenza di numerose ocre gialle, dalle tonalità più o meno dorate.

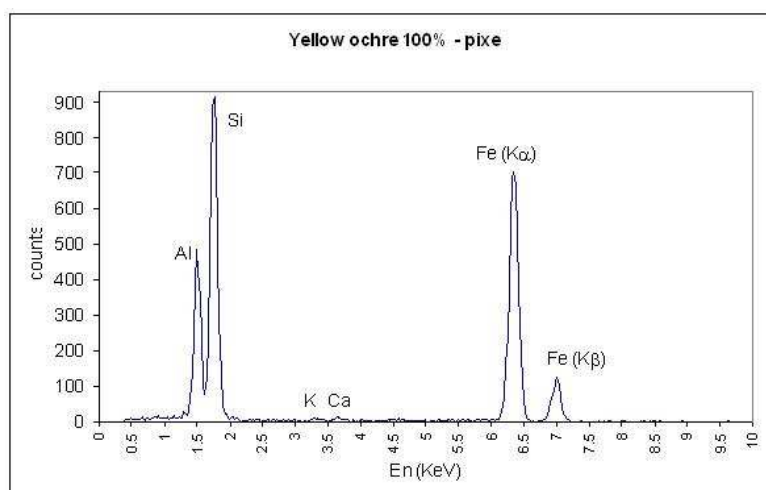
Nella Figura 5.4 sono mostrati gli spettri XRD (a) e PIXE (b) di un campione di ocra gialla 100%. Nello spettro XRD sono chiari i picchi del quarzo e della goethite. Si possono vedere anche i picchi minori delle caoliniti, il cui picco $I/I_0 = 100$ è a 7.80° e quindi non visibile col nostro apparato sperimentale. Per avere conferma della presenza delle argille studiamo lo spettro PIXE: si vedono il Fe (K_α , K_β) della goethite e, appunto, Si e Al delle argille (tipicamente caoliniti). Ci sono anche tracce di K e Ca, che potrebbero indicare la presenza di un altro tipo di argilla, la montmorillonite $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ma purtroppo non possiamo distinguere la dalle caoliniti poiché il picco $I/I_0 = 100$ è a $d = 13.6$, cioè a 4.09° (che non vediamo) e gli altri picchi significativi coincidono con quelli delle caoliniti. Abbiamo inoltre analizzato un campione di ocra gialla e calcite (50% - 50%) e come si vede in Figura 5.5, anche in questo caso sono distinguibili tutti i picchi dei vari minerali.



(a) Foto dei due campioni di ocre gialla e ocre gialla con calcite in pasticche.



(b)



(c)

Figura 5.4: Spettro XRD di un campione standard di ocre gialla in cui si possono vedere i picchi delle argille, del quarzo e del minerale colorante, la goethite (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

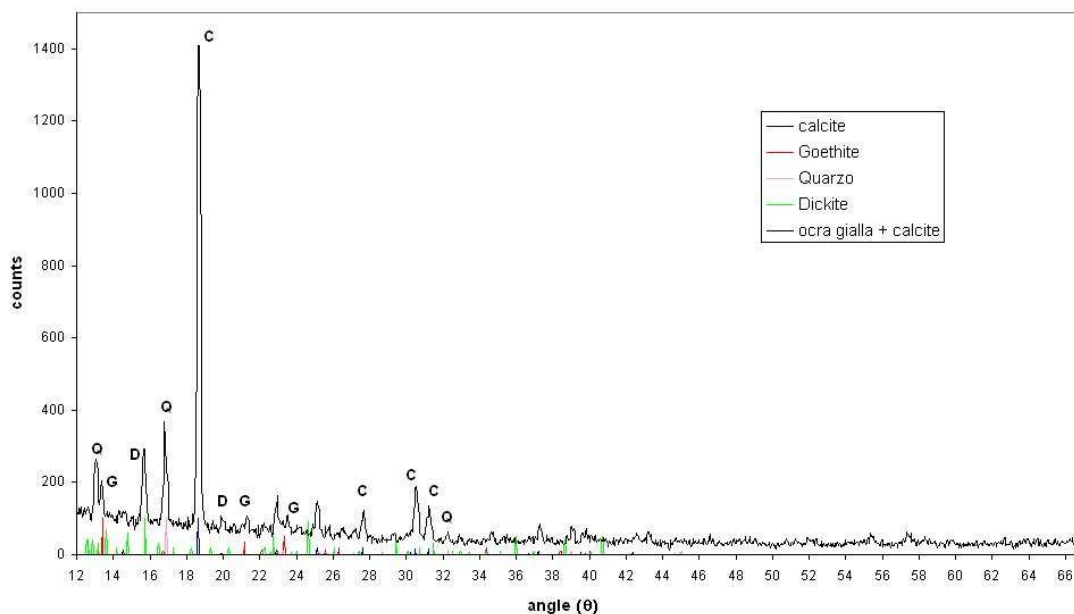


Figura 5.5: Spettro di diffrazione di un campione standard di ocre gialla e calcite.

Ocra Rossa

La terra rossa [71] è il più antico pigmento della storia; era già conosciuta all'epoca dell'uomo di Neanderthal (ca.200.000 anni fa), come testimonia la pelle dipinta di rosso della Dama rossa rinvenuta in una località dell'Inghilterra, nonché le pitture rupestri di Altamira in Spagna e di Lescaux in Francia.

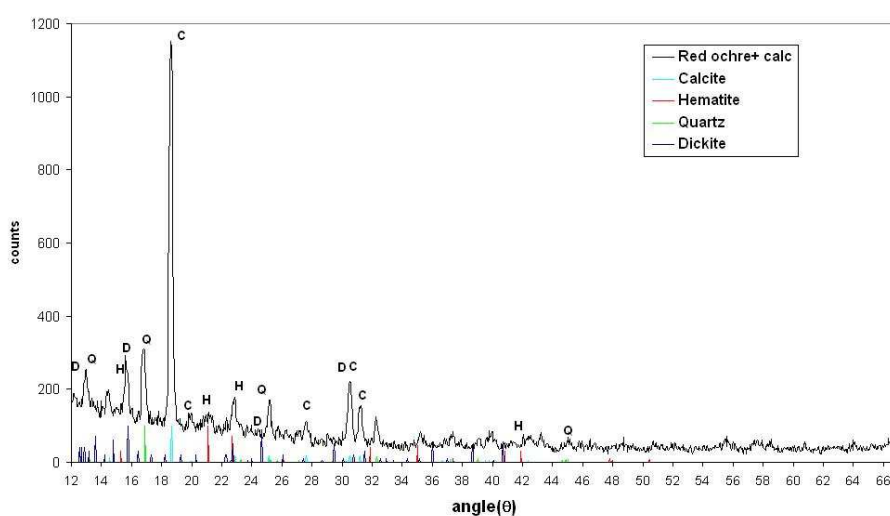
Questo pigmento di origine inorganica e minerale è fondamentalmente costituito da ossidi di ferro $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mescolati a silicati argillosi e impurità che variano a seconda della provenienza, ed è per questa ragione che ne esistono varie denominazioni. L'*ematite* (dal greco *aima*, *aimatos* = sangue) non è altro che la componente essenziale di tutti i colori rossi in questione; è, cioè, il minerale di ferro Fe_2O_3 che può essere trovato puro cristallizzato oppure associato ad altre sostanze (silice, argilla, carbonato di calcio, etc.). La *rubrica* è la comune terra rossa, sempre a base di ossido di ferro anidro, che era chiamata con nomi diversi a seconda della sua provenienza. Tra queste la più

pregiata era la *sinopis*, proveniente da Sinope (turchia) e dintorni, di tre gradazioni diverse che andavano dal rosso chiaro allo scuro quasi nero. Infine l'*ochra* artificiale ottenuta dalla calcinazione dell'ocra gialla, sottoponendo cioè quest'ultima ad una temperatura di 200° e sottraendo così l'acqua alla limonite ($2\text{FeO}(\text{OH}) = \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

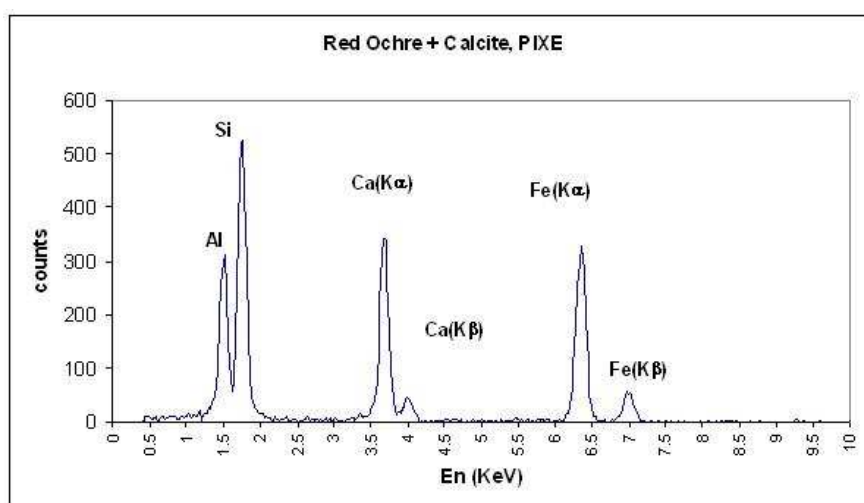
In Figura 5.6 sono mostrati gli spettri XRD (sx) e PIXE b di un campione di ocra rossa 50% e calcite 50%. Nello spettro XRD sono chiari i picchi della calcite, del quarzo e dell' hematite, così come i picchi minori delle caolinit. Anche in questo caso possiamo confermare la presenza delle argille dallo spettro PIXE: si vedono il Fe (K_α , K_β) dell'hematite e Si e Al delle argille. Inoltre si vedono i picchi K_α e K_β del Ca.



(a) Foto del campione di ocre rossa con calcite in pasticca.



(b)



(c)

Figura 5.6: Spettro XRD di un campione standard di ocre rossa e calcite, in cui si possono vedere i picchi della calcite, delle argille, del quarzo e del minerale colorante, l'hematite (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

Terra di Siena

La terra di Siena [71] è un pigmento giallo bruno aranciato di origine minerale naturale. Si tratta di un'ocra naturale dalla caratteristica colorazione dovuta alla presenza di idrossido di ferro, $\text{FeO}(\text{OH})$ (dal 40 al 70%) e di ossidi di manganese, MnO_2 , MnO (0.1-1%), la cui denominazione, diffusasi a partire dal XVIII secolo, indica il territorio in Toscana in cui se ne estrae la maggiore quantità e la migliore qualità. Di scarso potere coprente è stata utilizzata fin dall'antichità e trova impiego in tutte le tecniche e con tutti i tipi di legante e può essere mescolata con qualsiasi altro pigmento.

Si differenzia dall'ocra gialla per la maggior percentuale di idrossido di ferro e per la presenza di ossidi di manganese. Con la calcinazione e la conseguente perdita di acqua il suo colore passa da bruno scuro a rosso-aranciato (terra di Siena bruciata), ma la sua composizione chimica varia pochissimo rispetto a quella naturale.

In Figura 5.7 sono mostrati gli spettri XRD (a) e PIXE (b) di un campione di terra di Siena 100%.

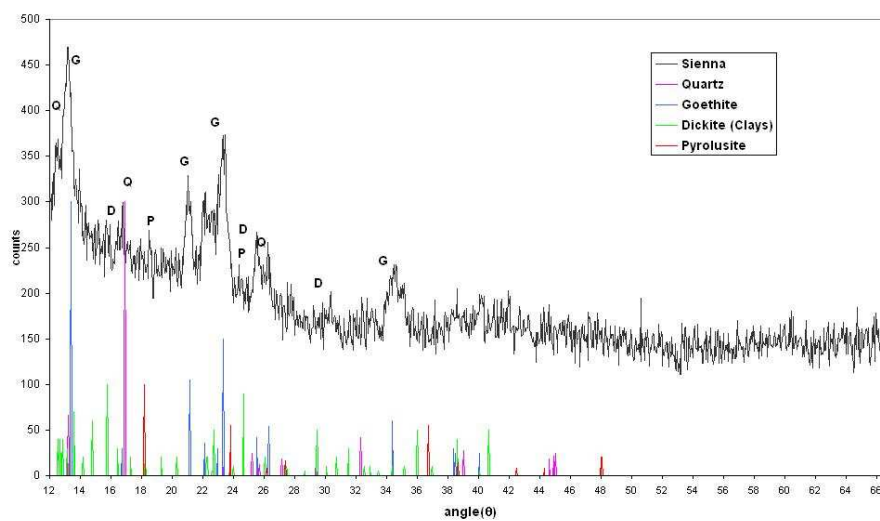
Nello spettro XRD si possono distinguere i picchi del quarzo e della goethite. Dovrebbero poter essere visibili anche i picchi minori delle caoliniti, ma non sono chiaramente distinguibili dal fondo. Per capire se effettivamente ci sono argille studiamo lo spettro PIXE: si vedono il Fe (K_α , K_β) della goethite e Si e Al. Una tale quantità di Si rispetto all'Al (ca.7:1) suggerisce la presenza di argille (comprese montmorilliniti, dato che si vedono piccolissime tracce di K e Ca), ma in bassissima percentuale rispetto al quarzo. Infatti se si confronta questo spettro PIXE con quelli delle ocre gialla e rossa si vede che in questi due ultimi casi Al e Si sono in proporzioni ca.2:1.

Inoltre c'è una piccolissima quantità di Mn (ca. 1%, confrontato col Fe ca. 76%) e in effetti nell'XRD si intravedono i picchi della pyrolusite.

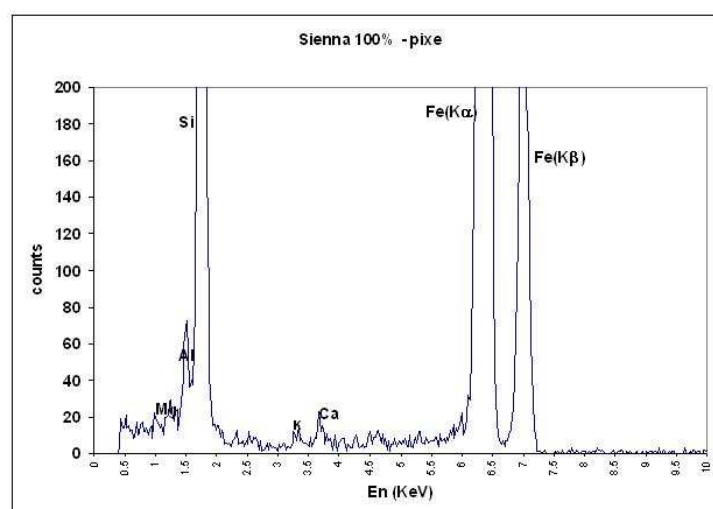
Abbiamo inoltre analizzato un campione di terra di Siena e calcite (50% - 50%) e dalla Figura 5.8 si vede che gli unici picchi chiari sono quelli della calcite e della goethite. Tutti gli altri minerali in questo campione sono difficilmente visibili.



(a) Foto dei due campioni di terra di Siena e terra di Siena con calcite in pasticche.



(b)



(c)

Figura 5.7: Spettro XRD di un campione standard di terra di Siena in cui si possono vedere i picchi del quarzo, della goethite e della pyrolusite e delle argille (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

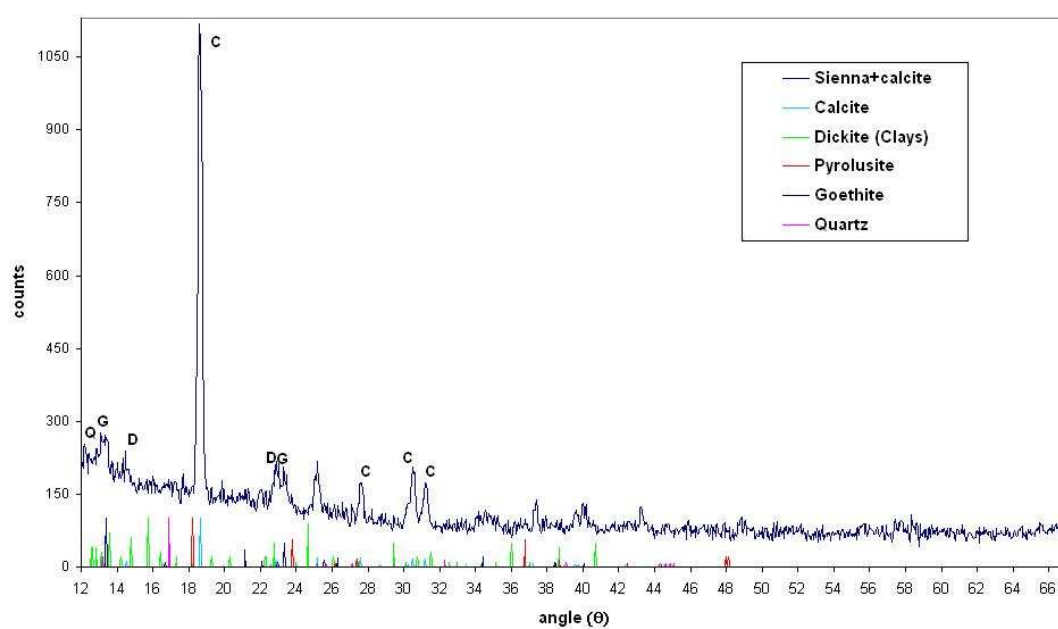


Figura 5.8: Spettro di diffrazione di un campione standard di terra di Siena e calcite.

Terra d'ombra

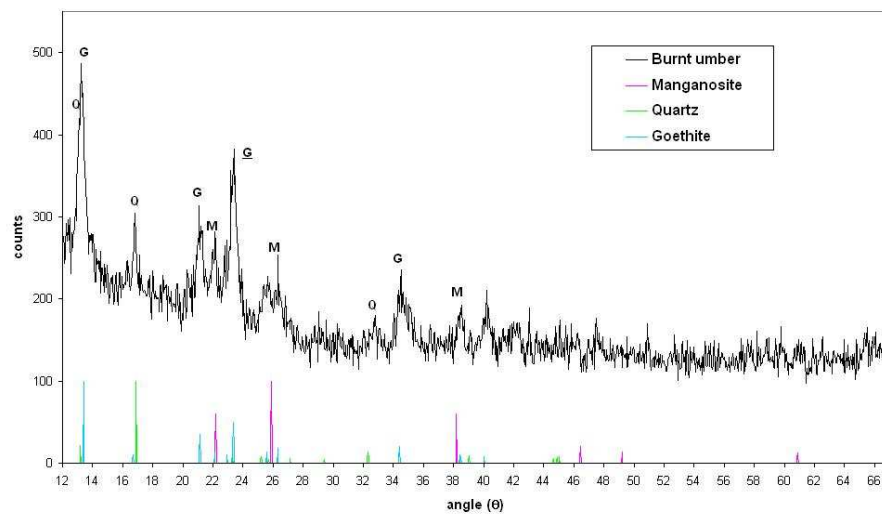
La terra d'ombra [71], affine alla terra di Siena, è nota fin dalla preistoria in tutta l'area mediterranea ed è facilmente reperibile in natura poiché viene ottenuta mediante la semplice macinazione ed il lavaggio della materia prima; si tratta di una composizione di idrossido di ferro $\text{FeO}(\text{OH})$ (dal 20 al 48%), di ossidi di manganese, MnO_2 , MnO (7-20%) e di argilla (idrosilicati di alluminio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). E' molto ricca di goethite.

Si differenzia dalla terra di Siena per la maggiore quantità di ossido di manganese e una minore quantità di ossido di ferro e acqua. La composizione varia molto a seconda della provenienza, ad esempio Hurst afferma che la terra d'ombra del Derbyshire contiene anche il 30% di solfato di bario (BaSO_4), assente nelle altre.

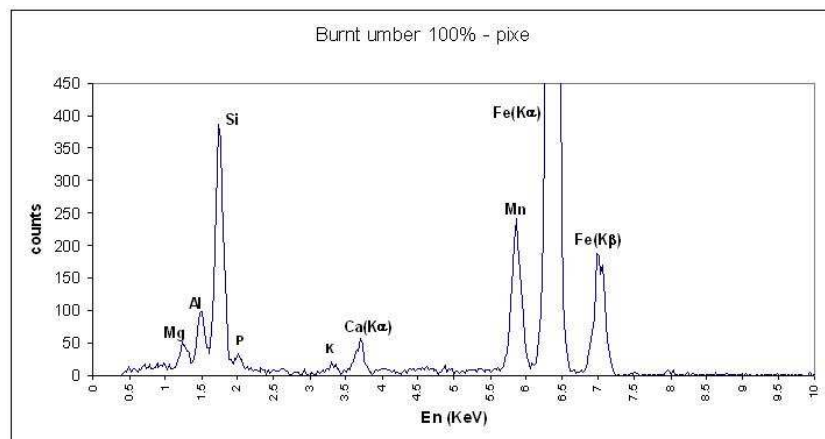
Lo spettro XRD in Figura 5.9 mostra chiaramente quarzo e goethite e, come suggerisce anche lo spettro PIXE in cui si vede una grande quantità di Mn, la manganosite.



(a) Foto del campione di terra d'ombra pura in pasticche.



(b)



(c)

Figura 5.9: Spettro XRD di un campione standard di terra d'ombra in cui si possono vedere i picchi del quarzo, della manganosite e della goethite, (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

Terra verde

La terra verde [71] era già conosciuta dai Greci e dai Romani e fu utilizzata durante il tutto medioevo ed il rinascimento.

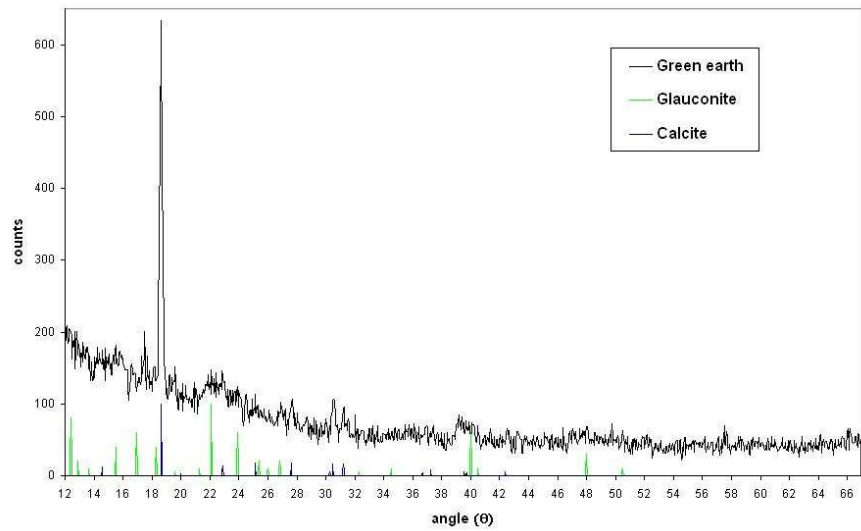
Le Terre verdi sono particolari e molto meno diffuse delle Terre gialle e rosse. La composizione delle terre verdi (la verdeterra di Cennini [5]), varia molto in funzione della genesi e della provenienza: le specie mineralogiche che determinano la colorazione di queste terre sono principalmente dei silicati idrati di ferro(II), magnesio e alcali. Contengono silicati ferrosi e ferrici di potassio, magnesio e alluminio più ossidi di ferro, alluminio e potassio.

Il minerale glauconite $((K,Na)(Fe^{III},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$, ad esempio, è il principale fattore colorante delle terre verdi di Nizza e Nicosia, con tonalità leggermente più bluastra delle comuni terre verdi, che devono la loro colorazione a silicati ferromagnesiferi (principalmente celadonite, $K(Mg,Fe^{II})(Fe^{III},Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$) generalmente presenti in prodotti che derivano da alterazione di rocce vulcaniche (terre verdi di Brentonico e del Veronese), con tonalità più olivastre.

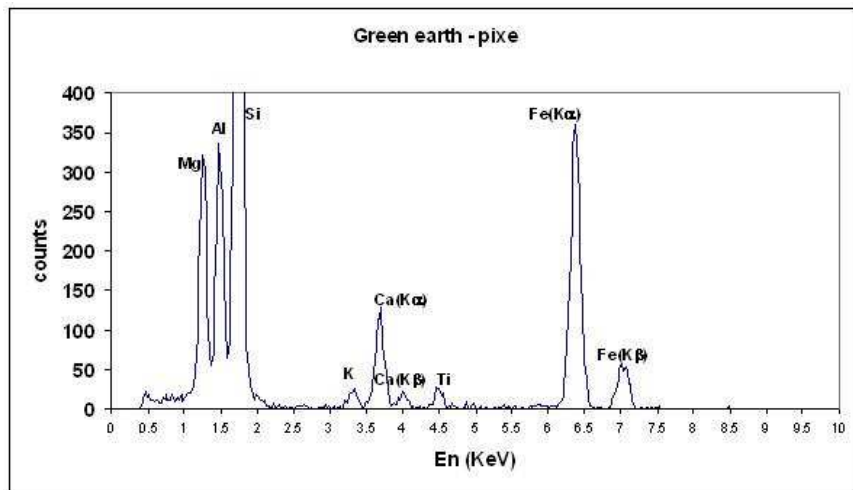
In Figura 5.10 sono mostrati gli spettri XRD (a) e PIXE (b) di un campione di terra verde 100%. Nello spettro XRD si vedono i picchi della calcite, ma riusciamo a identificare la glauconite principalmente grazie all'analisi PIXE che mostra la presenza di Mg, Al, Si, K, Fe, oltre che del Ca della calcite.

Abbiamo inoltre analizzato un campione di terra verde e calcite (50% - 50%); in questo caso non riusciamo a vedere altro che la calcite (Figura 5.11), quindi l'identificazione di tale pigmento (non puro) non è possibile solo con l'XRD, ma è necessaria l'analisi PIXE.

(a) Foto dei due campioni di terra verde e terra verde con calcite in pasticche.



(b)



(c)

Figura 5.10: Spettro XRD di un campione standard di terra verde in cui si possono vedere i picchi della calcite e della glauconite (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

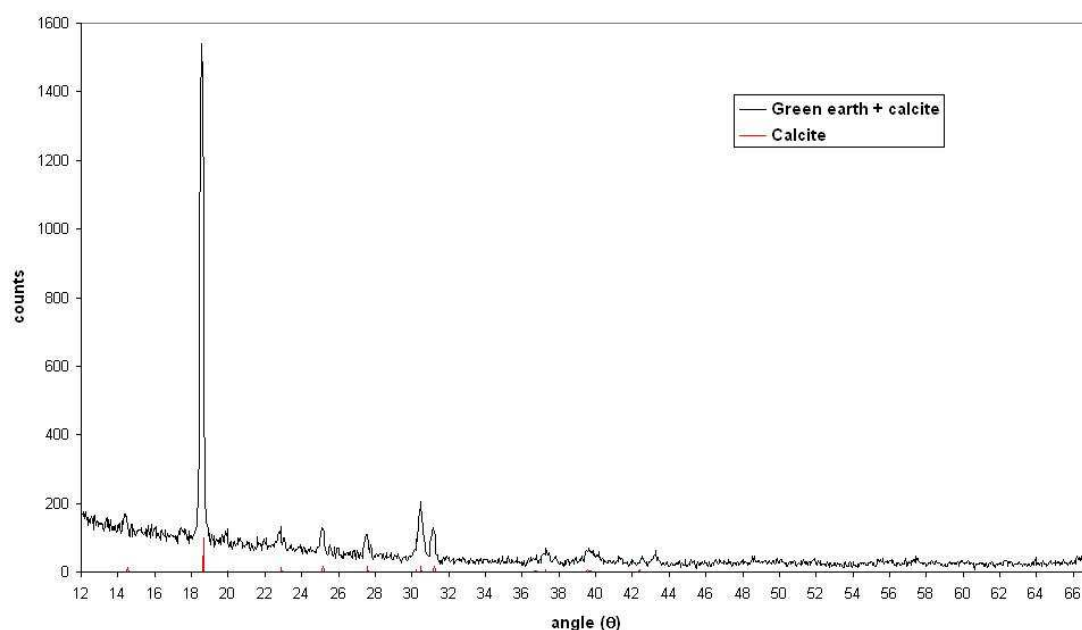


Figura 5.11: Spettro di diffrazione di un campione standard di terra verde e calcite.

Verdaccio

Il verdaccio [5, 71] è un pigmento problematico. E' una miscela di pigmenti che, nonostante l'effetto cromatico bruno-verdastro, non contiene, almeno per quanto si ritrova in [5] pigmenti verdi. Nella pittura italiana fu usato come sottofondo per gli incarnati, per accentuare le ombreggiature e per ripassare i contorni.

Non esiste una ricetta univoca per questo pigmento, poich si adattava alle esigenze dell'artista. Ad esempio Cennini cita il verdaccio *bazzèo* costituito da cinabro, bianco San Giovanni, nero e ocre scura, o il verdaccio per montagne composto da nero e ocre.

Facendo un'analisi PIXE sul nostro campione (verdaccio 50% - calcite 50%) si trovano Mg, Al, Si, S, Ca, Mn e Fe (vedi Figura 5.12(c)). Lo spettro XRD mostra chiaramente la calcite e degli altri picchi

(a) Foto del campione di verdaccio con calcite in pasticche.

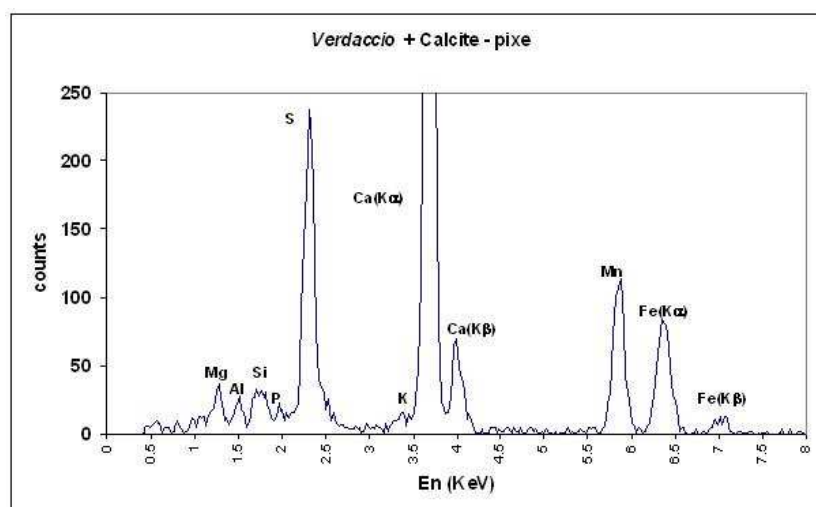
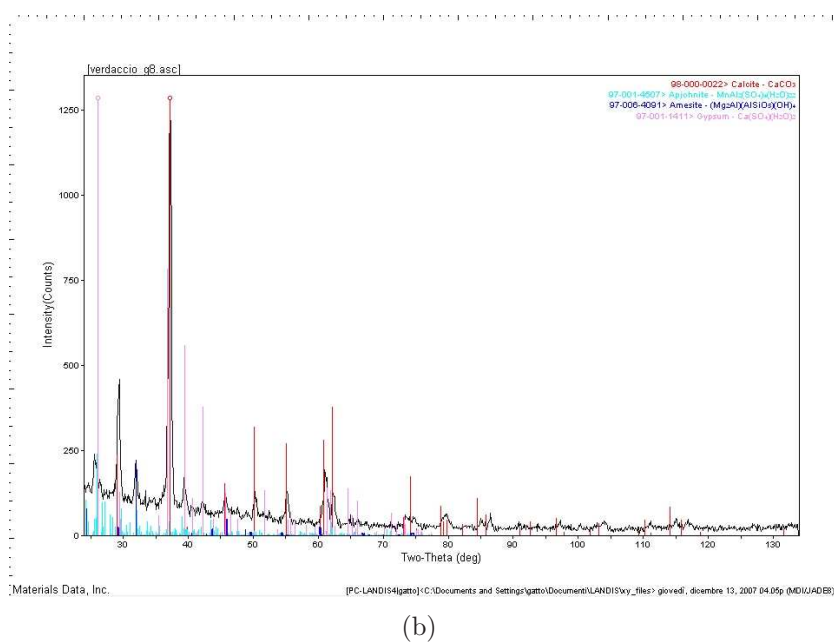


Figura 5.12: Spettro XRD di un campione standard di verdaccio in cui si possono vedere i picchi della calcite e (b) e rispettivo spettro PIXE (c).

5.3.2 I Minerali

Nel corso dei secoli, si è passati dall'utilizzo delle terre, di semplice reperibilità, alla ricerca, prima con l'alchimia e poi con la chimica moderna, di prodotti sempre più puri fino a giungere ad una produzione industriale che, tuttavia, non garantisce un basso costo del prodotto. Per alcuni colori è infatti sempre necessario ricorrere a materiali non comuni o a procedimenti alquanto laboriosi.

Presso le botteghe dei pittori lavoravano giovani addetti alla triturazione dei materiali da cui si ricavano i pigmenti: in molti casi si trattava di sostanze preziose e dall'alto costo, come i lapislazzuli, tanto che si capiva la ricchezza dei committenti anche dalla scelta e dalla quantità dei colori utilizzati nei dipinti. Grandi porzioni di blu, per esempio, testimoniavano un patrocinatoro dalla posizione sociale elevata.

Pigmenti ottenuti dalla lavorazione alchemica di cristalli, come l'orpimento, l'azzurrite, il verderame, erano già noti nell'antico Egitto, mentre altri, come il bianco di titanio o di zinco, il rosso o il giallo di cadmio, il verde smeraldo, blu di Prussia, etc. sono di origine moderna (ossia dal 1700 in poi).

Azzurrite

L'azzurrite [71] è un pigmento di origine minerale conosciuto dal tempo degli Egizi e da molte antiche civiltà, ad esempio gli indiani precolombiani in America. Si tratta di carbonato basico di rame ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) dalla tonalità variabile da blu oltremare a blu verdastro a causa della progressiva alterazione in malachite. E' solubile in acidi. Riscaldato e a contatto con le basi annerisce.

Il pigmento si ottiene dalla macinazione e purificazione del minerale, quindi le dimensioni delle particelle sono irregolari e talvolta ad esse si associano particelle di malachite e cuprite.

Abbiamo analizzato con XRD un campione di azzurrite e calcite (50% - 50%) e dalla Figura 5.14 si può constatare che i picchi di entrambi i minerali sono perfettamente evidenti e distinguibili.

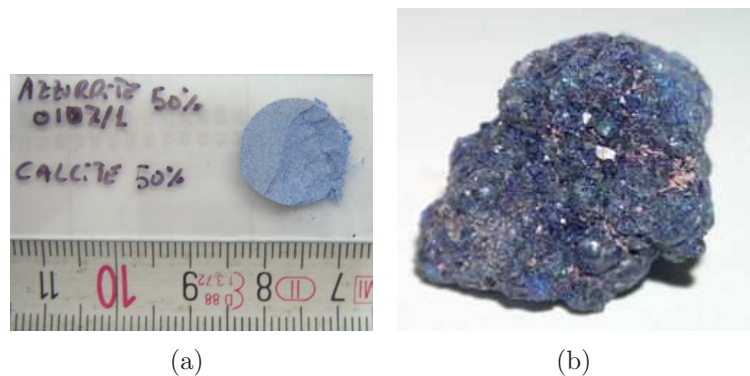


Figura 5.13: Foto di un campione di azzurrite e calcite in pasticca (a) e immagine di un cristallo di azzurrite (b).

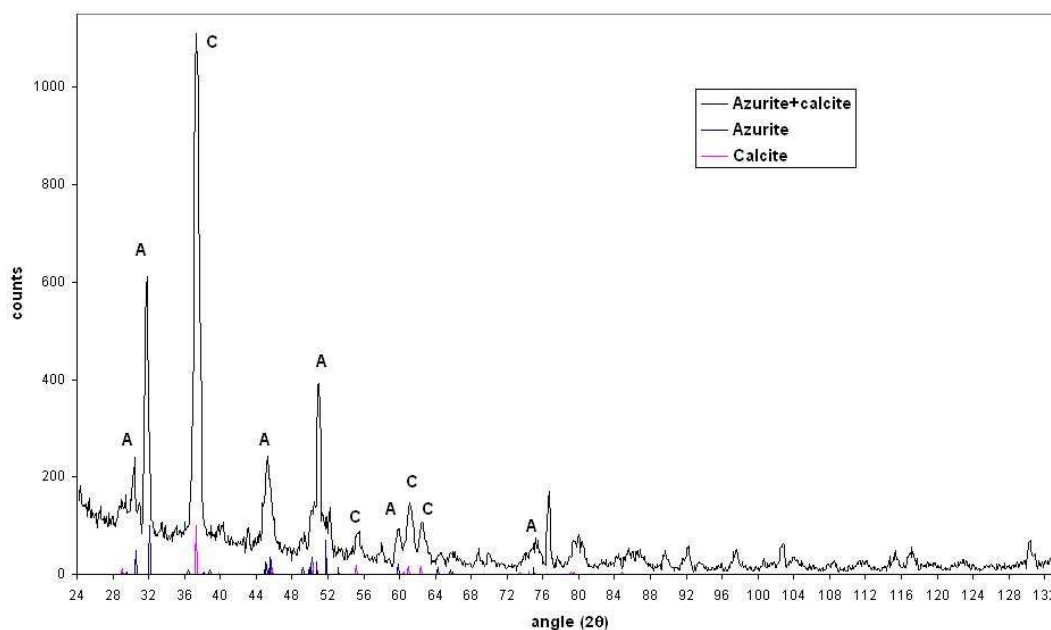


Figura 5.14: Spettro di diffrazione di un campione standard di azzurrite e calcite.

Minio

Il minio [71] fu utilizzato dai Greci e dai Romani e durante il medioevo nei manoscritti. E' un tetrossido di piombo (Pb_3O_4) che si trova in quantità limitate anche allo stato naturale. Viene ottenuto sinteticamente riscaldando a 480°C sali di piombo facilmente decomponibili (litargirio o massicot - PbO) o calcinando cerussa (carbonato basico di piombo - $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Le caratteristiche del pigmento variano a seconda della preparazione. E' solubile in acidi e resta inalterato in alcali; in mezzi acquosi si trasforma in marrone o scurisce alla luce a causa della formazione del biossido di piombo ed è quindi sconsigliato nell'affresco.

In Figura 5.16 si vedono perfettamente tutti i picchi della calcite e del minio.

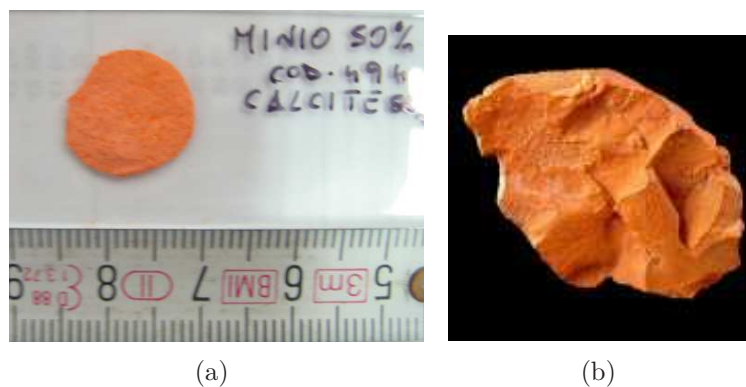


Figura 5.15: Foto di un campione di minio e calcite in pasticca (a) e immagine di un cristallo di minio (b).

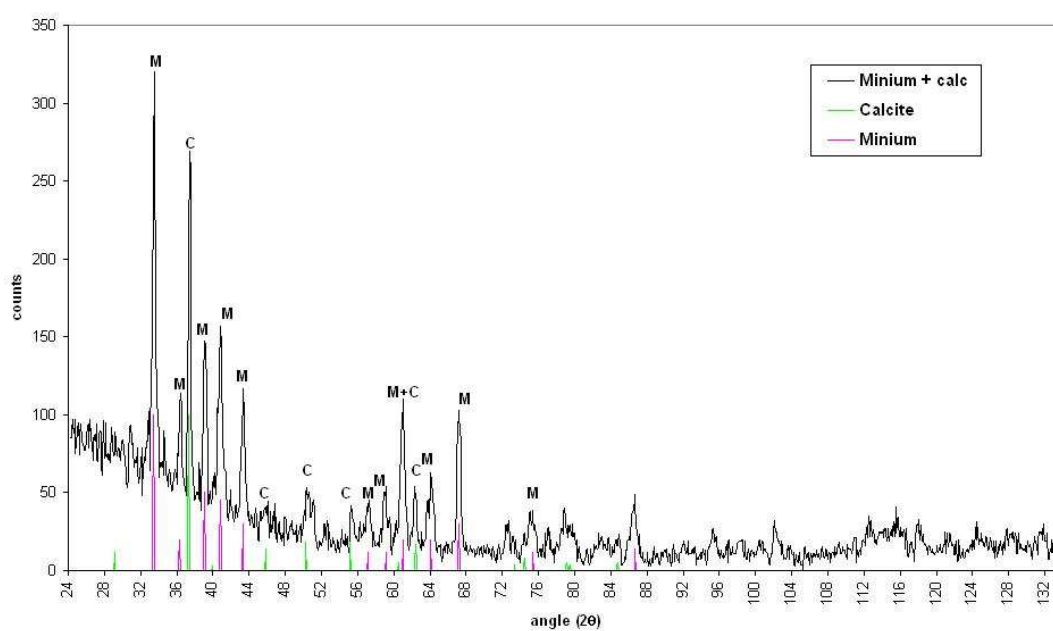


Figura 5.16: Spettro di diffrazione di un campione standard di minio e calcite.

Cinabro

Il cinabro [71] è un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica, di colore rosso vivo che si trova in Europa nei giacimenti del Monte Amiata in Toscana, in Istria e in Spagna. Si tratta di solfuro di mercurio (HgS) che si può preparare anche artificialmente. Il cinabro naturale era conosciuto da molte antiche civiltà, Cinesi, Egizi, Greci e Romani. Si ritiene che lo scopritore del cinabro artificiale sia stato un famoso alchimista arabo del secolo VIII, Abù-musà-Jabir-ibn-Hayan, meglio conosciuto col nome latinizzato Gaber, al quale si deve l'introduzione in Europa; più probabilmente però gli arabi impararono il processo per prepararlo artificialmente dai Cinesi. Il metodo di preparazione era già noto all'epoca del Cennino Cennini e, nel secolo XV, Venezia diventò un'importante centro di produzione del cinabro.

Il cinabro artificiale viene prodotto mescolando mercurio e zolfo in una soluzione concentrata di $\text{K}(\text{OH})$, scaldando fino ad ottenere la polvere rosso vivo. Viene talvolta sofisticato con altre sostanze di minor costo come minio o ossido di ferro. Ha tonalità variabili chiaro, scuro, aranciate, porpora e violetto.

Il cinabro spesso scurisce e questo potrebbe essere dovuto alla natura dimorfa del solfuro di mercurio, una varietà rossa detta appunto cinabro e una nera detta meta-cinabro. L' HgS si trasforma dall'una all'altra se sottoposta a sollecitazioni come la combinazione con sostanze alcaline (ad es. la calce) e l'esposizione a fenomeni atmosferici o la combinazione con metalli.

Anche in questo caso i picchi di calcite e cinabro sono distinguibili ed è facile individuare i due minerali (5.18).

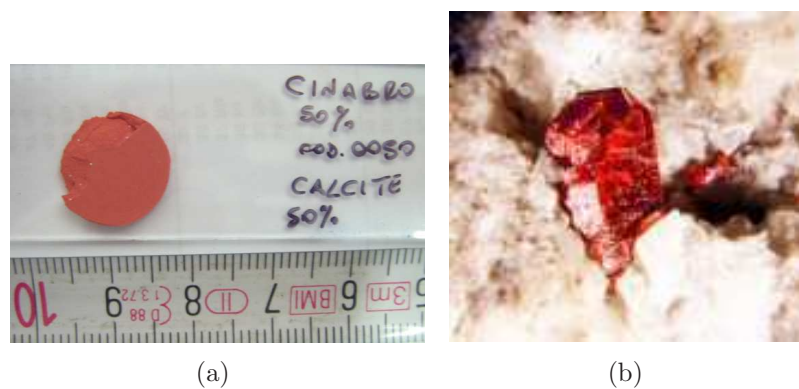


Figura 5.17: Foto di un campione di cinabro e calcite in pasticca (a) e immagine di un cristallo di cinabro (b).

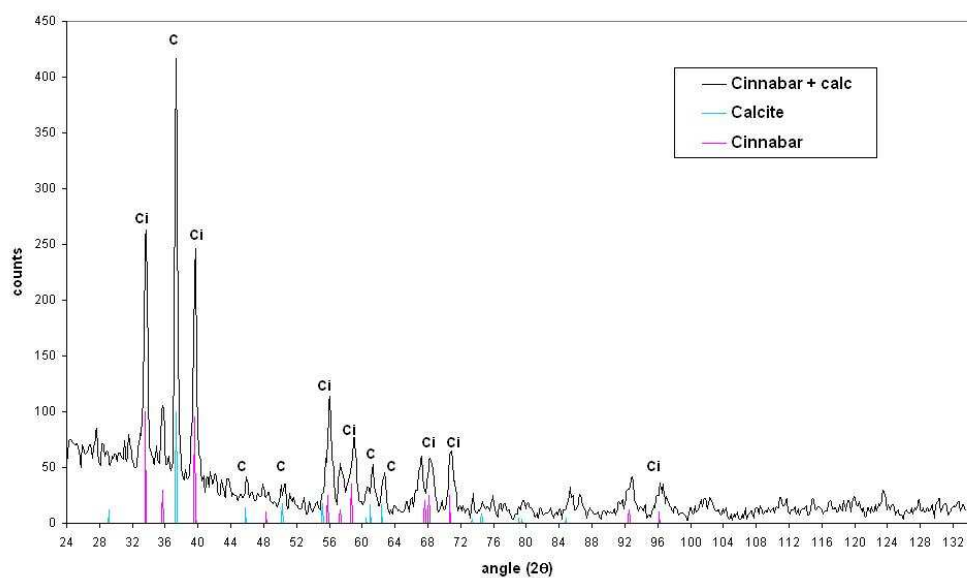


Figura 5.18: Spettro di diffrazione di un campione standard di cinabro e calcite.

Litargirio

E' un pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica. E' un monossido di piombo (PbO) ottenuto dall'ossidazione diretta a 400°C del giallo Massicot². Fu utilizzato sia dagli egizi che dai greci del periodo classico e conosciutissimo dalle civiltà antiche. Annerisce a contatto con i solfuri e a 480°C diventa rosso minio.

Abbiamo analizzato un campione di litargirio e calcite (50% - 50%) e dalla Figura 5.20 si può vedere che oltre ai picchi del litargirio ci sono anche quelli del massicot, per cui questo pigmento venduto come puro litargirio è in realtà un miscuglio delle due fasi cristalline del PbO .

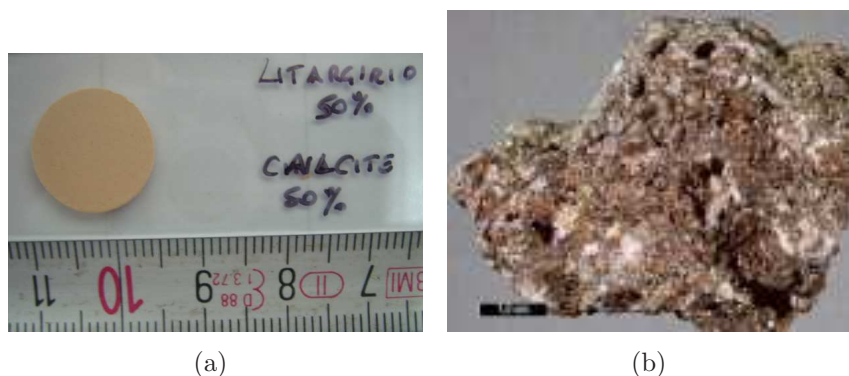


Figura 5.19: Foto di un campione di litargirio e calcite in pasticca (a) e immagine di un cristallo di litargirio (b).

²Pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica. Conosciuto dalle antiche civiltà quali quella greca e romana, il Massicot è un ossido di piombo (PbO) ottenuto dall'ossidazione diretta della biacca a 300°C . Si altera a 480°C diventando rosso minio e annerisce a contatto con i solfuri

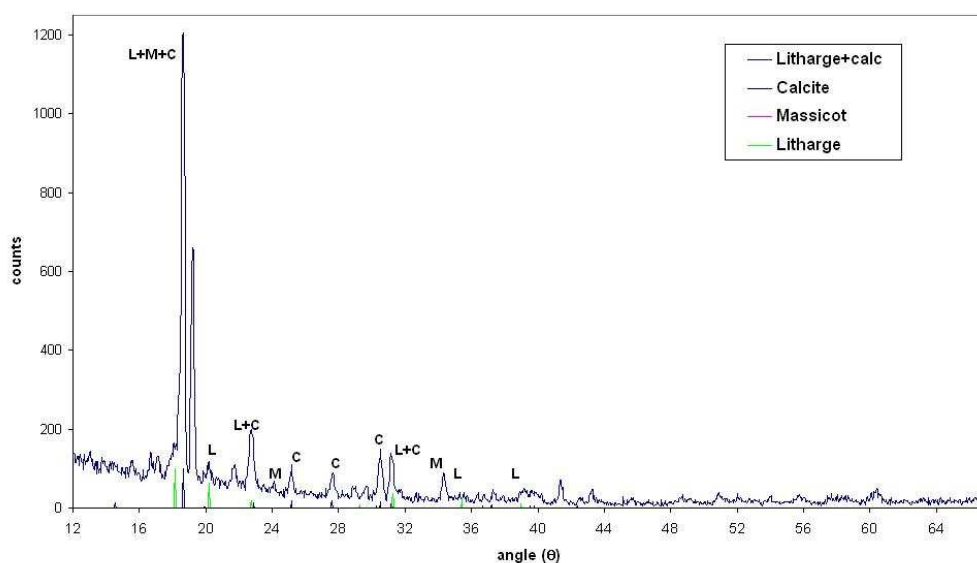


Figura 5.20: Spettro di diffrazione di un campione standard di litargirio e calcite.

Bianco di titanio

Questo pigmento di origine inorganica, minerale e sintetica è un biossido di titanio (TiO_2) che si ottiene dai vapori dello zinco bruciato al rosso bianco ed ossidato in sostanze refrattarie alla temperatura di 1000°C . Fu inventato all'inizio di questo secolo e, a seconda della struttura cristallina che assume, viene chiamato rutilo (la forma più diffusa) o anatase, entrambe utilizzabili come pigmenti. Come si vede in Figura 5.22 il nostro campione è rutilo.

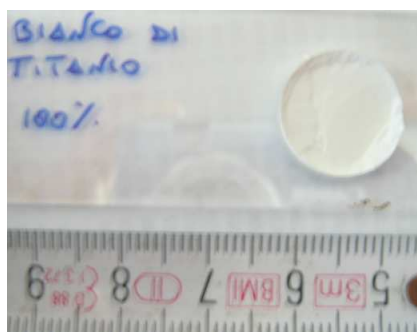


Figura 5.21: Foto di un campione di bianco di titanio in pasticca.

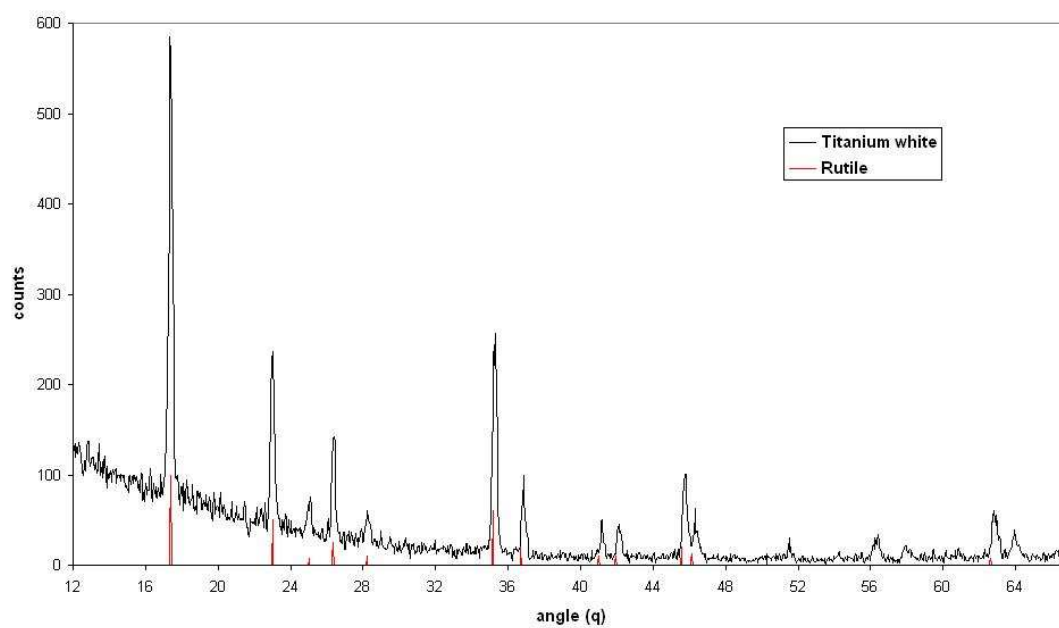


Figura 5.22: Spettro di diffrazione di un campione standard di titanio.

5.4 Affreschi *dummy*

I nostri campioni sono stati preparati su supporti di legno 6x6 cm o 4x4 Figura 5.23(a). Poiché le nostre analisi sono di tipo superficiale ($\lesssim 10\mu\text{m}$), è stato steso solo lo strato di intonaco, costituito da una parte di grassello di calce (calce spenta) e due parti di una miscela di polvere di marmo e polvere di calcarinite (50% - 50%). I pigmenti, mescolati con acqua, sono stesi quando l'intonaco è ancora bagnato (fresco), in modo che durante l'asciugatura, con la carbonatazione, essi rimangano intrappolati.

In alcuni campioni sono state applicate delle *velature*, cioè uno strato di colore sopra un altro già asciutto, molto usate sia perché il colore steso con tale tecnica risulta sempre più brillante, sia perché in questo modo è possibile correggere errori, fare ritocchi, o anche semplicemente restauri.

Poiché sono stati studiati anche pigmenti non caratteristici della tavolozza del frescante, alcuni campioni sono stati preparati con la tecnica della tempera, cioè mescolando i pigmenti con tuorlo d'uovo.



Figura 5.23: Foto della preparazione dei campioni di affreschi *dummy* e tempera.

Qui di seguito sono mostrati gli spettri XRD dei campioni più significativi fra tutti quelli che sono stati analizzati e per alcuni anche lo spettro PIXE con la rispettiva analisi quantitativa.

La malachite (Figura 5.24) è un pigmento di origine inorganica e minerale, conosciuto dalle antiche civiltà, Egizi, Greci, Romani e Bizantini. Si tratta di un carbonato basico di rame ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) ottenuto dalla macinazione della malachite. Si altera e annerisce per riscaldamento, ed in presenza di

alcali, acidi e solfuri. Come mostrato in Figura 5.25, si vedono i picchi del pigmento e quelli della base di calcite.

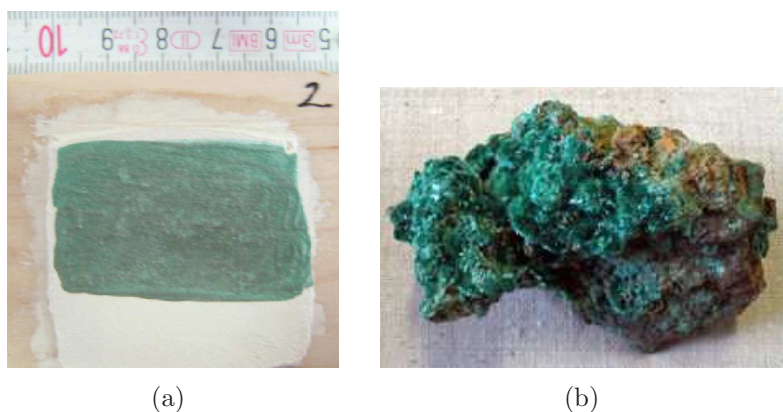


Figura 5.24: Foto di un campione di malachite in pasticca (a) e immagine di un cristallo di malachite (b).

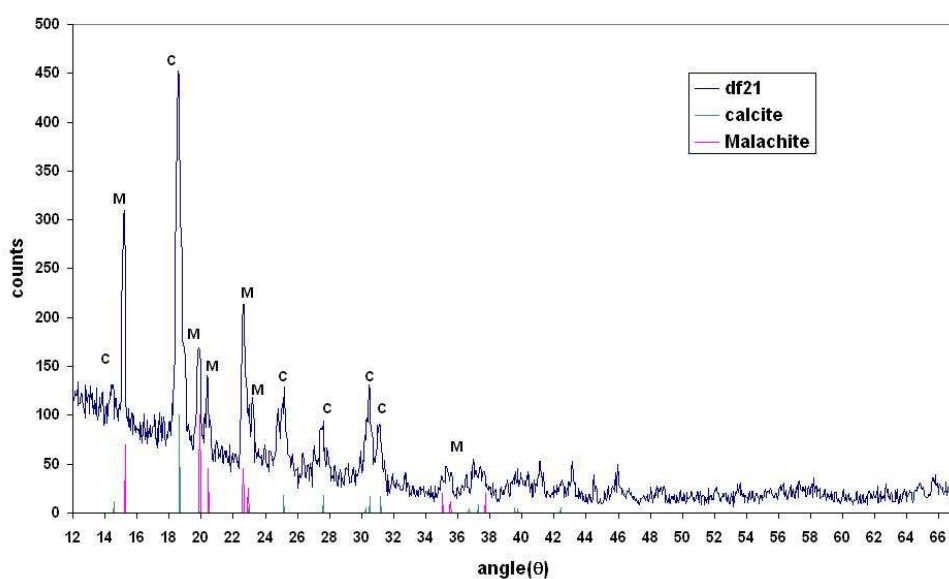


Figura 5.25: Spettro di diffrazione di un campione standard di malachite in affresco.

Le ocre gialla e rossa si identificano facilmente anche nei campioni in affresco (Figura 5.26), così come azzurrite e cinabro (Figura 5.27).

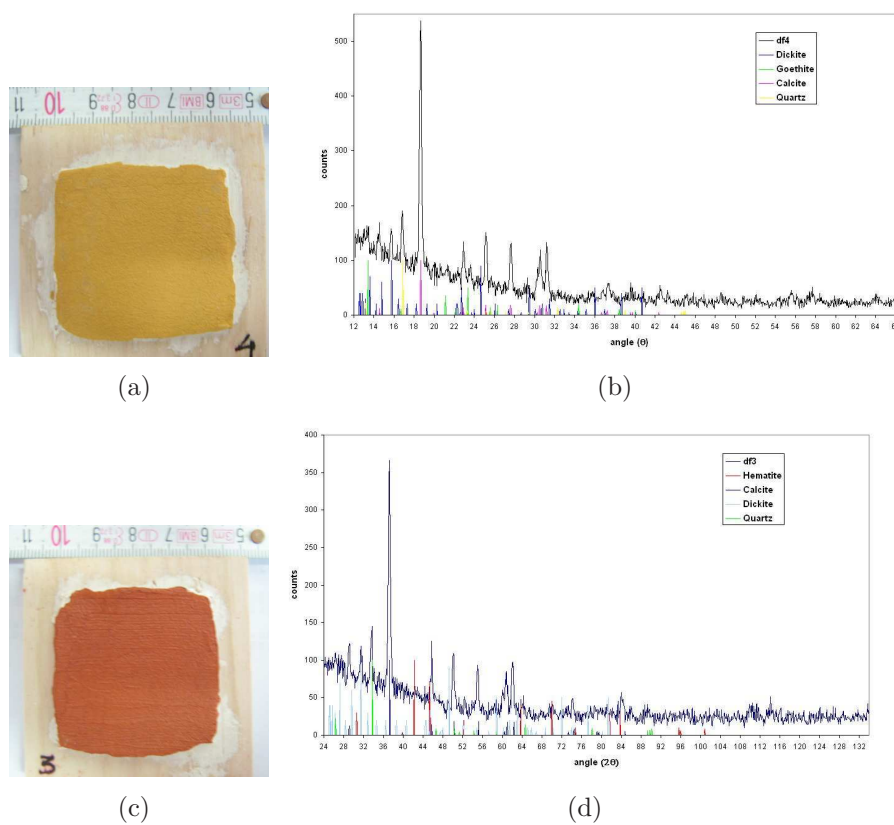


Figura 5.26: Foto e spettro XRD di due campioni standard di ocre gialla (a,b) e ocre rossa (c,d) in affresco.

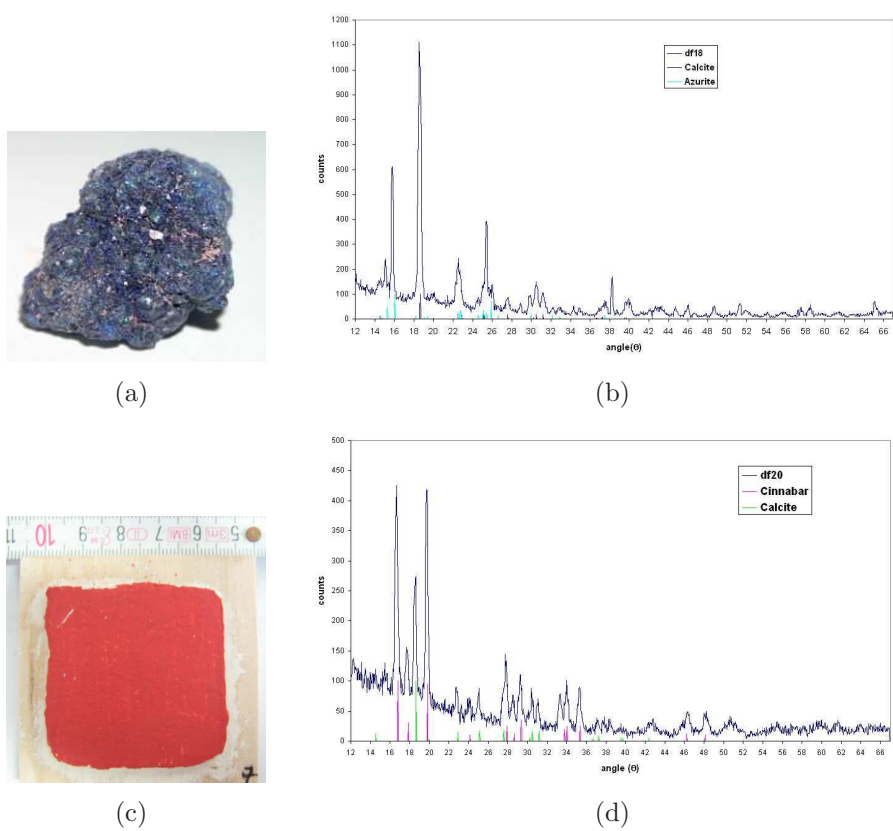


Figura 5.27: Spettro XRD di due campioni standard di azzurrite (a) e cinabro (b) in affresco.

Per quanto riguarda le miscele di pigmenti, ci siamo basati sulle quelle più utilizzate dai frescantì. Ad esempio ocre rossa e cinabro erano spesso mescolati, come nelle pitture murali della Domus Transitoria (Palazzo dei Flavi, Roma) risalenti al I sec. AC [72] o in un affresco trovato in un criptoportico romano a Catania [70] che sarà in seguito analizzato.

Lo spettro XRD di tale miscela è mostrato in Figura 5.30(b). Di tale campione è stata eseguita anche un'analisi PIXE Figura 5.30(c)....

Citato da [73], si sa che Tiziano preparava un rosso, detto appunto rosso Tiziano, mescolando terra di Siena, ocre rossa e ocre gialla, come ad esempio nei panneggi de *La sacra famiglia*.

La miscela di terra verde, terra d'ombra e cinabro veniva usata per le ombreggiature, in particolare quelle degli incarnati, le capigliature e le scorze degli alberi [74].

5.4.1 Le tempere

Come abbiamo detto alcuni pigmenti non sono adatti per la pittura a fresco, ma si trovano comunque nelle pitture murali per i ritocchi o i restauri successivi. In questi casi il colore è usato a tempera, cioè mischiato con leganti organici come l'uovo.

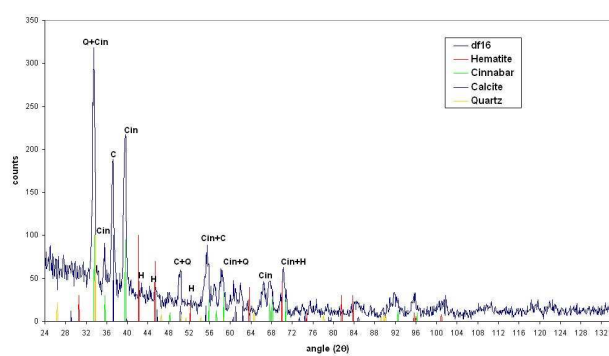
Di seguito sono mostrati gli spettri XRD di azzurrite, minio, cinabro e litargirio a tempera (Figura 5.31-5.34). Come si nota, non si vedono i picchi della calcite, cioè dello strato di intonaco, ma solo dei pigmenti.

Oltre questi pigmenti di facile identificazione, si è provato ad analizzare il giallo di stagno e piombo e il ceruleo.

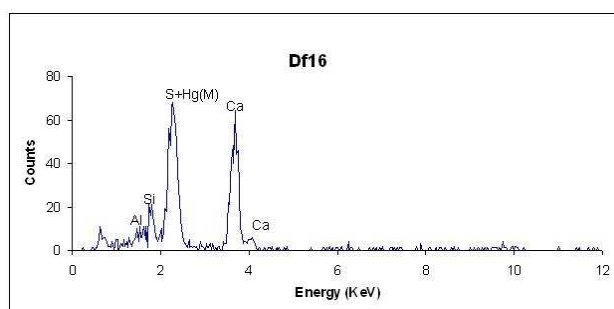
Il giallo di Sn e Pb è un pigmento scoperto nell'alto medioevo, di origine inorganica, minerale e sintetica. Si fabbrica fondendo una miscela di biossido di piombo e di biossido di stagno a circa 700 °C che dà luogo a un composto di stannato di piombo (Pb_2SnO_4) o silico stannato di piombo ($\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$). Come mostra lo spettro PIXE Figura 5.35(c), si trovano piombo e stagno; nell'XRD Figura 5.35(b) è possibile identificare solo i due picchi più intensi a 34° e a 40.7° che corrispondono a quelli dello stannato di piombo (IV), ma gli altri picchi rimangono non identificati.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.28: Foto (a) e spettro XRD di un campione standard di ocre rossa e cinabro (b) in affresco e rispettivo spettro PIXE (c).

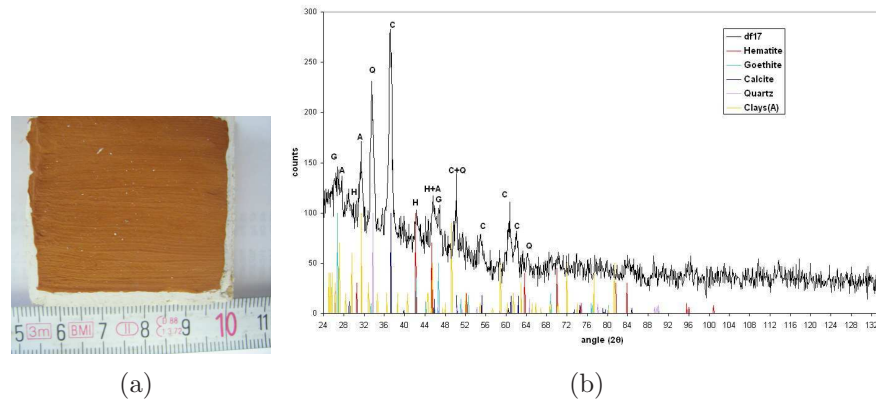


Figura 5.29: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di ocre rossa, terra di Siena e ocre gialla in affresco.

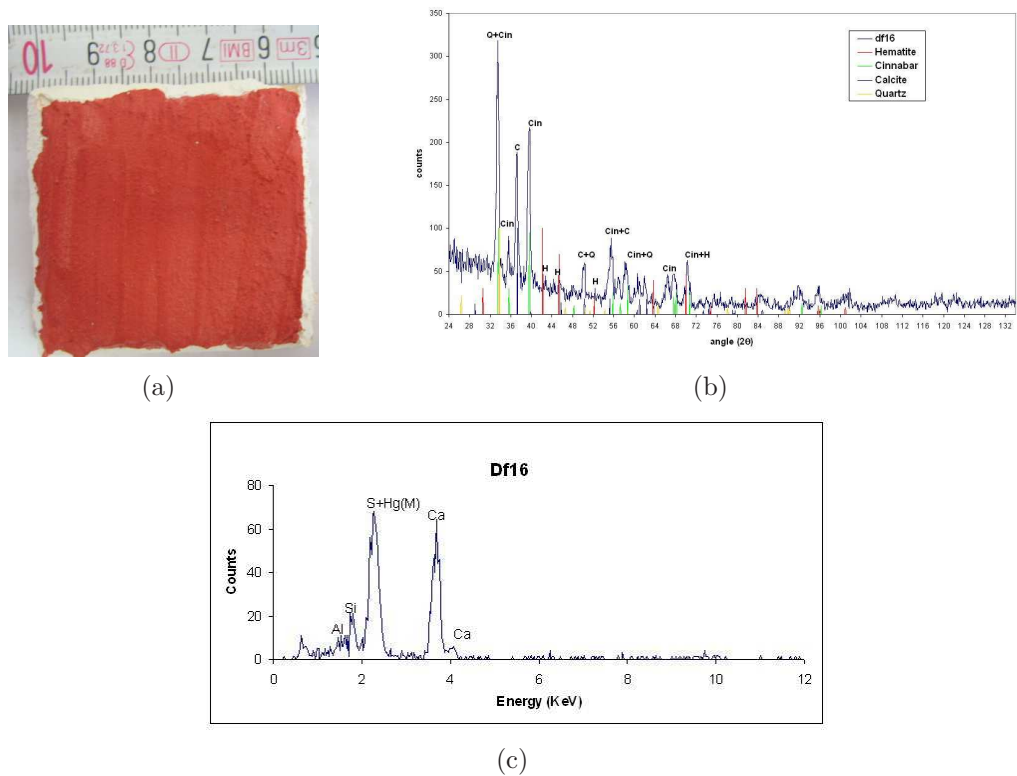


Figura 5.30: Foto (a) e spettro XRD di un campione standard di ocre rossa e cinabro (b) in affresco e rispettivo spettro PIXE (c).

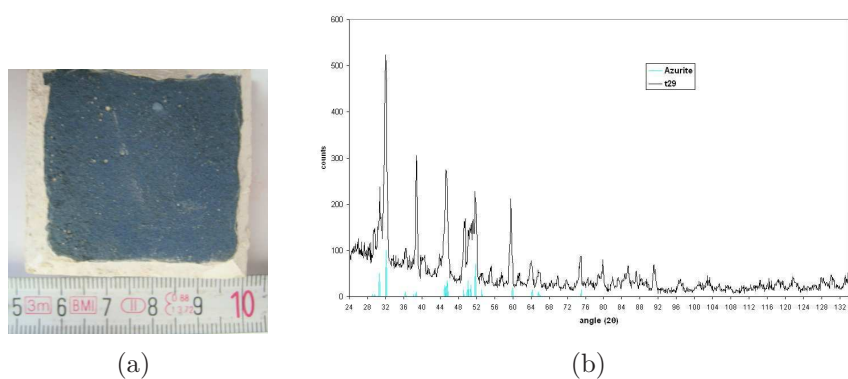


Figura 5.31: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di azzurrite a tempera.

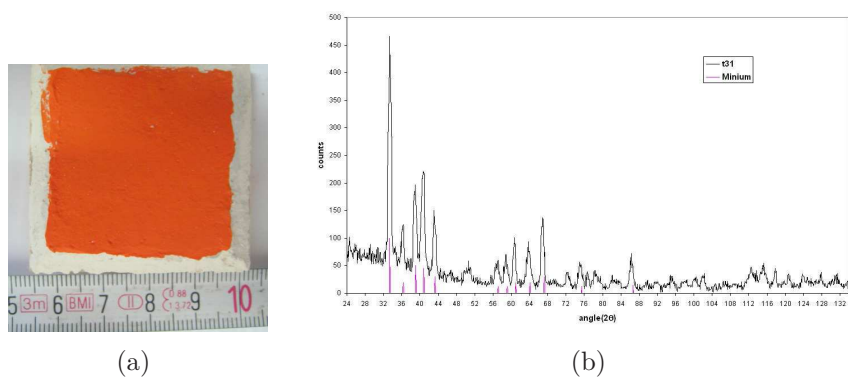


Figura 5.32: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di minio a tempera.

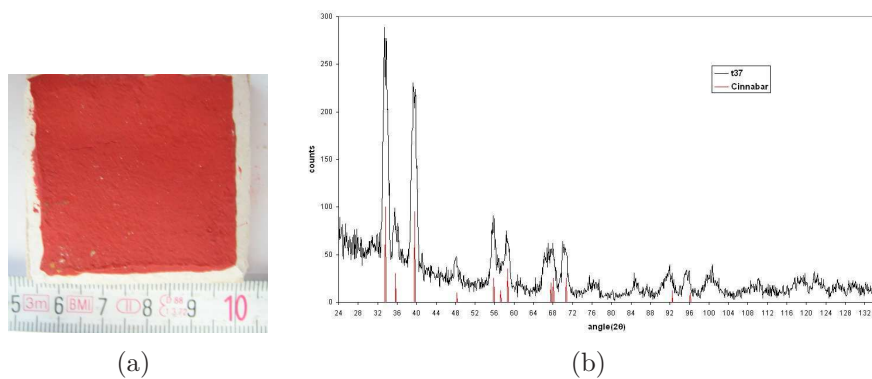


Figura 5.33: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di cinabro a tempera.

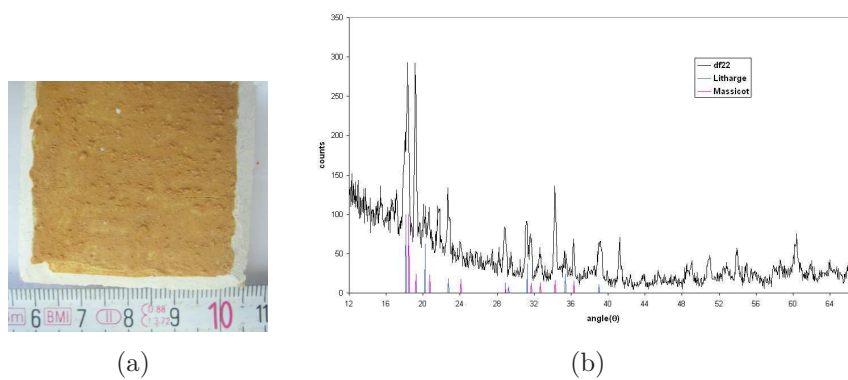


Figura 5.34: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di litargiro a tempera.

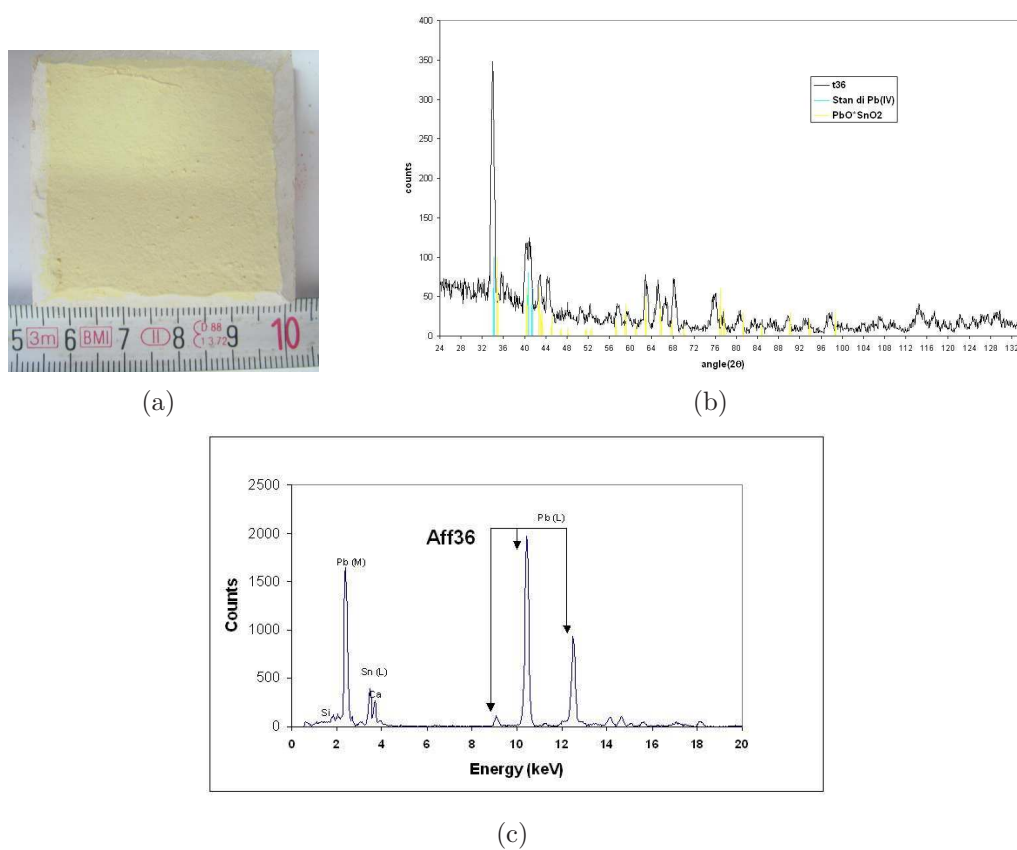


Figura 5.35: Foto (a) e spettro XRD (b) di un campione standard di giallo di Sn e Pb (b) a tempera e rispettivo spettro PIXE (c).

Un discorso analogo vale per il ceruleo, pigmento inventato nella metà dell'ottocento; è una composizione di ossido di cobalto e ossido di stagno più stannato di cobalto che viene ricavata dalla precipitazione di cloruro di cobalto con stannato di potassio e successiva miscelazione con silice e solfato di calcio.

Nello spettro PIXE Figura 5.36(c) si trovano cobalto e stagno, ma anche una grande quantità di magnesio che non ci si aspettava. Purtroppo, anche facendo un'analisi XRD (Figura 5.36(b)) non si riesce a capire quali sono i minerali costituenti il nostro pigmento.

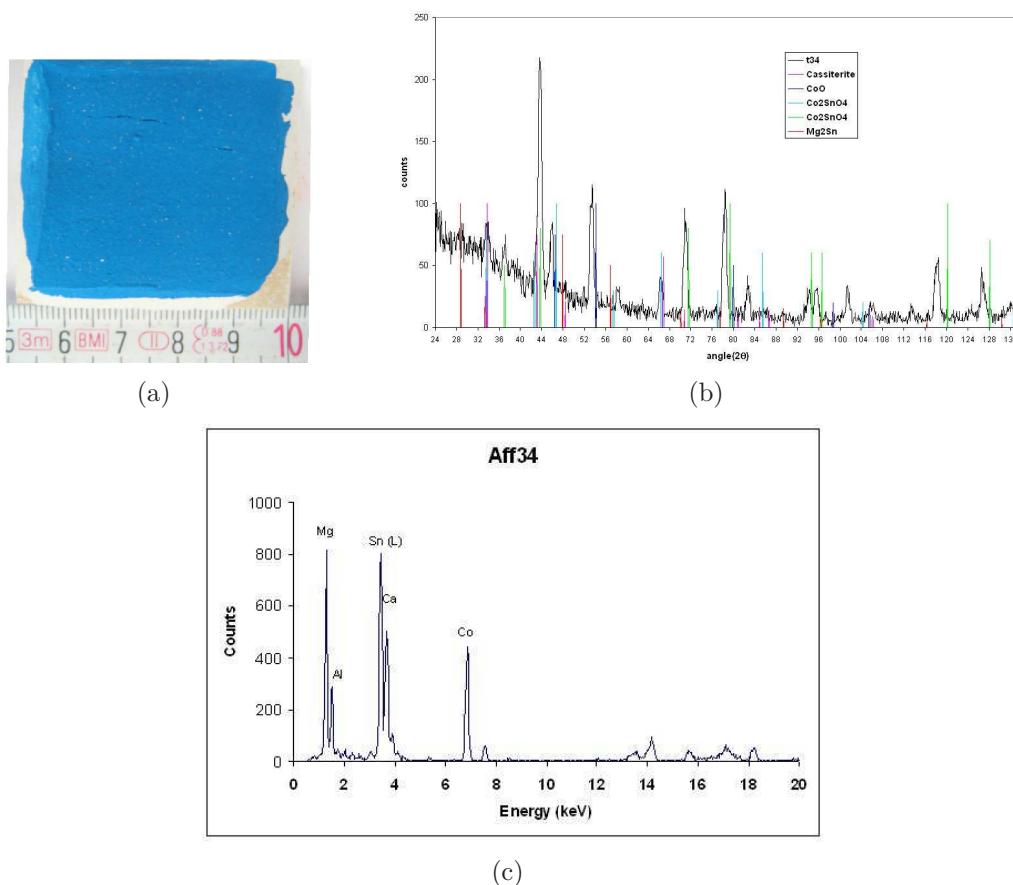


Figura 5.36: Foto (a) e spettro XRD di un campione standard di ceruleo (b) a tempera e rispettivo spettro PIXE (c).

5.5 Gli affreschi romani

Sono state effettuate delle misure anche su frammenti di affreschi appartenenti alla Soprintendenza ai Beni Culturali e Monumentali di Catania (Italia), ritrovati in costruzioni romane datate I-II secolo AD.

l'**Aff2** (Figura 5.37(a)) è un frammento trovato negli scavi del 1982 nell'ex Monastero dei Benedettini, dove era stata scoperta un'importante *domus* romana. Il lato maggiore ha una lunghezza di 4.5 cm ed ha un colore è rosso brillante.

Lo spettro PIXE (Figura 5.37(c)) mostra la presenza di Hg e S, nonché di Ca. Nello spettro XRD (Figura 5.37(b)) si vedono chiaramente i picchi del cinabro e della calcite.

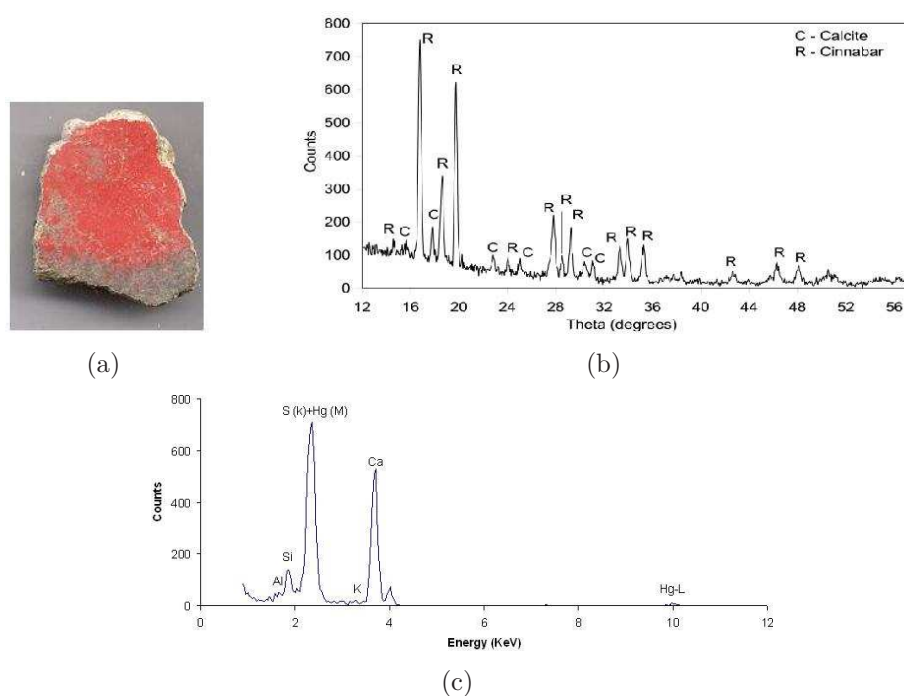


Figura 5.37: Foto (a), spettro XRD (b) e rispettivo spettro PIXE (c) di un affresco romano, **Aff2**.

l'**Aff5** (Figura 5.38(a)) è un frammento trovato sempre negli scavi del 1982 nell'ex Monastero dei Benedettini, nella *domus* romana. Il lato maggiore ha una lunghezza di 11 cm ed è giallo.

Lo spettro PIXE (Figura 5.38(c)) mostra che sono presenti Al, Si, Ca e Fe. Lo spettro XRD (Figura 5.38(b)) ci permette di dire che il pigmento colorante è l'ocra gialla, dato che sono evidenti i picchi di goethite e delle argille.

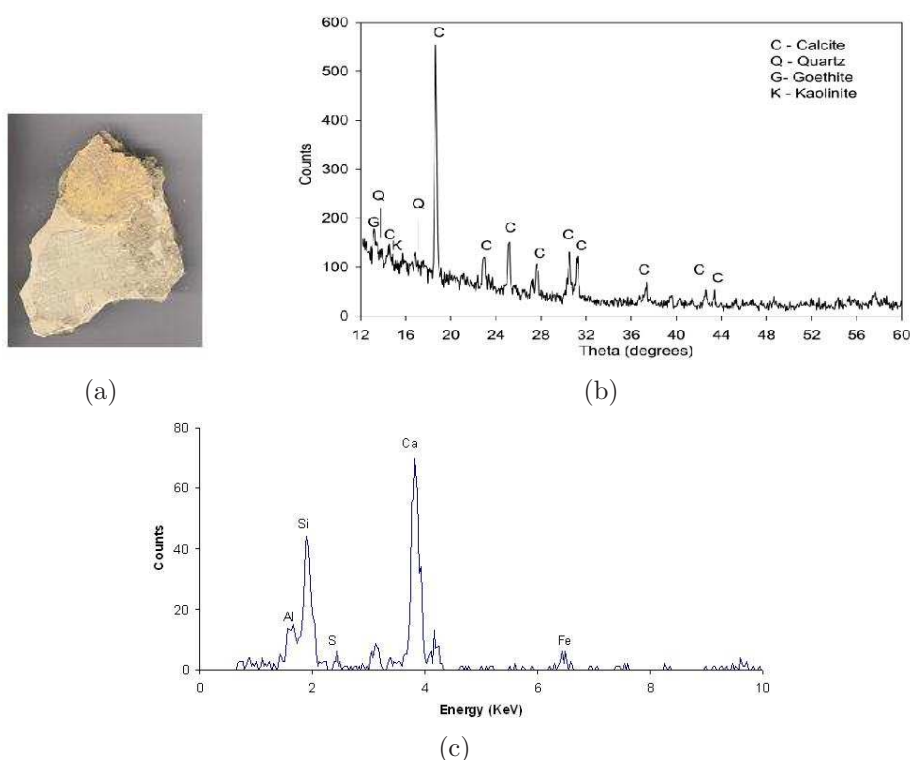


Figura 5.38: Foto (a), spettro XRD (b) e rispettivo spettro PIXE (c) di un affresco romano, **Aff5**.

l'**Aff10** (Figura 5.39(a)) è stato rinvenuto nel 2001 negli scavi di un criptoportico romano in via Crociferi. Il lato maggiore ha una lunghezza di 5.2 cm; ha un colore rosso meno brillante del frammento Aff2 e una zona grigia.

Nello spettro PIXE (Figura 5.39(c)) si trovano Al, Si, Ca, Fe e Hg. Lo spettro XRD (Figura 5.39(b)) mostra i picchi dell'hematite, delle argille, del cinabro e della calcite, per cui il pigmento colorante è una miscela di ocre rossa e cinabro.

l'**Aff12** (Figura 5.40(a)) è anch'esso stato rinvenuto nel 2001 negli scavi

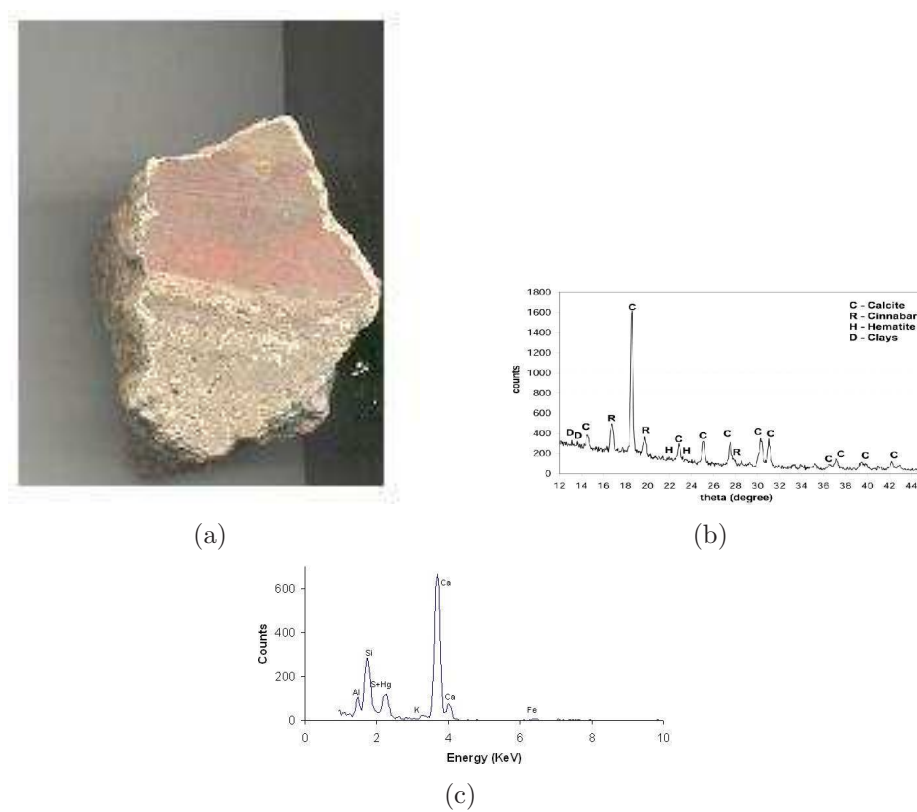


Figura 5.39: Foto (a), spettro XRD (b) e rispettivo spettro PIXE (c) di un affresco romano, **Aff10**.

del criptoportico romano di via Crociferi. Il lato maggiore ha una lunghezza di 4.5 cm ed è bianco.

Lo spettro PIXE (Figura 5.40(c)) mostra la presenza solo di Ca e infatti nello spettro XRD (Figura 5.40(b)) si vede solo la calcite.

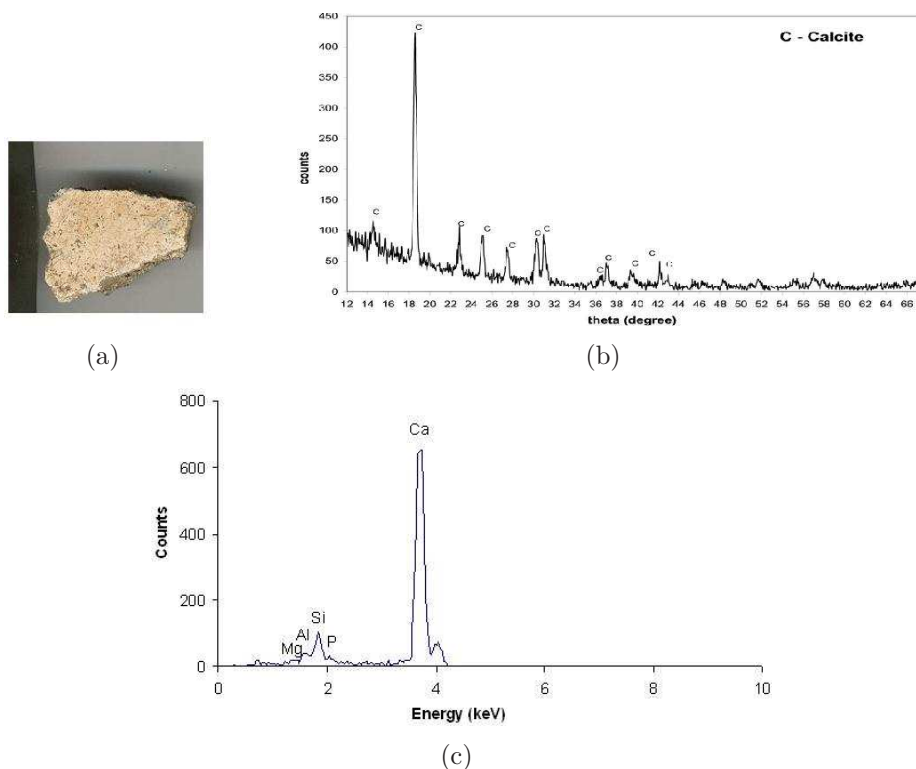


Figura 5.40: Foto (a), spettro XRD (b) e rispettivo spettro PIXE (c) di un affresco romano, **Aff12**.

l'**Aff15** (Figura 5.41(a)) è stato trovato nel criptoportico romano di via Crociferi nel 2000. Il lato maggiore ha una lunghezza di 7 cm ed è rosso-bruno.

Lo spettro PIXE (Figura 5.41(c)) mostra la presenza di Ca, Al, Si e Fe. Lo spettro XRD (Figura 5.41(b)) mostra i picchi dell'hematite, delle argille e della calcite, per cui il pigmento colorante è l'ocra rossa.

E' stato possibile fare anche un'analisi quantitativa introducendo nel programma GUPIX le informazioni ricavate dall'analisi mineralogica XRD. Nella Tabella 5.2

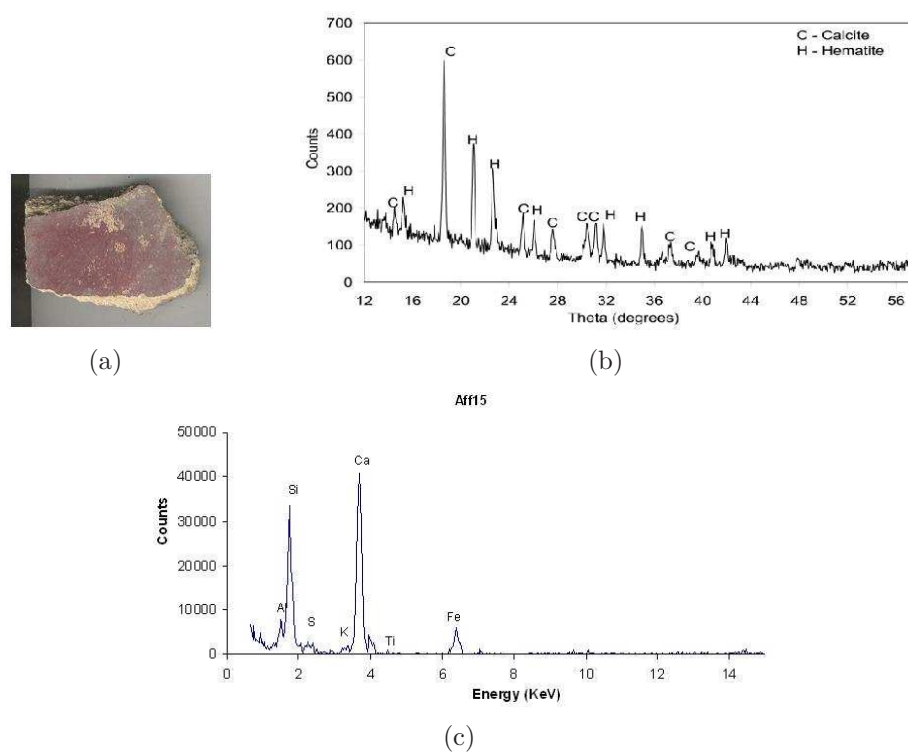


Figura 5.41: Foto (a), spettro XRD (b) e rispettivo spettro PIXE (c) di un affresco romano, **Aff15**.

Tabella 5.2: Tabella riassuntiva dell’analisi quantitativa sui cinque frammenti romani analizzati.

Frescoes Samples	Colour	CaCO ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	HgS (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuO (%)	Others ^a (%)	CF		Pigments ^b
Aff2	Red bright	60.2 ± 1.8	0.7 ± 0.2	2.0 ± 0.3	32.9 ± 3.3	n.d.	n.d.	3.9	1.00		Cinnabar (32.9 %)
Aff5	Yellow	58.8 ± 3.5	6.9 ± 1.2	13.2 ± 1.3	n.d	FeO(OH) 4.2 ± 2.0	n.d.	16.84	1.04		Yellow Ochre (Goethite 4.2 %)
Aff10	Red	75.2 ± 1.8	3.5 ± 0.3	10.9 ± 0.4	2.8 ± 0.4	3.6 ± 0.8	n.d.	negligible	1.00		Cinnabar (2.8 %) and Red Ochre (Hematite 2.8 %)
Aff12	White	90.4 ± 1.9	1.6 ± 0.2	3.3 ± 0.2	n.d.	n.d.	n.d.	4.3	1.02		Calcite (90 %)
Aff15	Red-brown	53.3 ± 1.6	3.5 ± 0.7	11.7 ± 0.6	n.d.	28.3 ± 1.0.	n.d.	4.2	1.01		Red Ochre (Hematite 28.3 %)

^aNa, Mg, P, S, Cl, K, O
^bSono riportati solo i minerali coloranti; quarzo, argille sono incluse nella dicitura “ocre”
e la calcite è considerato come legante.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi era ottimizzare uno strumento, quale lo spettrometro portatile XRD, che permettesse di eseguire analisi non distruttive e possibilmente *in situ* su opere d'arte e reperti archeologici e, nello specifico, su pigmenti utilizzati principalmente nella pittura murale.

Nel capitolo precedente abbiamo studiato alcuni di questi pigmenti e abbiamo visto che nella maggior parte dei casi è stato possibile identificarli grazie al nostro diffrattometro. Soprattutto i pigmenti minerali come il cinabro, l'azzurrite, la malachite, il litargirio o il minio hanno dei picchi molto chiari e ben distinguibili. Questo grazie anche al fatto che la risoluzione angolare del nostro strumento è molto buona (ca. 0.12° , confrontabile con alcuni strumenti da banco) e ci permette di distinguere la maggior parte dei picchi più significativi per riconoscere un minerale.

Per ottenere questo risultato è stato necessario migliorare lo strumento utilizzando un'ottica policapillare accoppiata ad un tubo a raggi X microfocus, grazie al quale si è avuto un incremento della risoluzione angolare del 40% rispetto alla situazione originaria. Nel caso del campione di litargirio, ad esempio, è stato anche possibile distinguere le due diverse fasi cristallografiche dello stesso minerale PbO, ossia il litargirio e il massicot, nonostante alcuni picchi fossero molto vicini.

Qualche difficoltà è stata incontrata nel caso delle ocre e delle terre. In alcuni casi, come nelle ocre gialle o rosse, i picchi della goethite o della hematite sono abbastanza chiari e distinguibili, così come quelli del quarzo, ma è difficile vedere e distinguere le varie possibili tipologie di argille di cui è costituito un particolare tipo di ocre e questo per il limite meccanico del nostro strumento che non arriva ad angoli inferiori ai 12° , ove sono i picchi più intensi

delle argille. In questa situazione ci viene in aiuto il PIXE, che riconosce gli elementi chimici e ci permette così di capire quali argille cercare.

Un discorso analogo vale per le terre di Siena e d'ombra. Prendiamo ad esempio i due campioni di terra di Siena analizzati, quello puro e quello mescolato con la calcite. Nel primo puro sono visibili tutti i picchi utili per il riconoscimento di questo pigmento, la goethite e gli ossidi di manganese. Ma nel campione con calcite sono effettivamente ben visibili solo i picchi della calcite e della goethite perché gli altri si perdono nel fondo. Quindi, al di là della pura constatazione visiva per cui la terra di Siena è più scura di un'ocra gialla, facendo solo un'analisi XRD, potremmo concludere che questo pigmento sia un'ocra. In un caso come questo il PIXE è una soluzione: infatti facendo un'analisi elementare si trova Mn e Fe nelle proporzioni caratteristiche di una terra di Siena.

Stesso discorso vale per la terra verde. Effettuando solo un'analisi XRD non si vedrebbero altro che i picchi della calcite, mentre combinando una misura PIXE si trovano elementi come Mg e K tipici di glauconite e/o celadonite.

Per quanto riguarda l'analisi quantitativa, abbiamo visto che accoppiando le due tecniche, XRD e PIXE, è possibile ricavare le concentrazioni dei vari elementi con un errore inferiore all'1%.

Dunque, non sempre il solo XRD è sufficiente, ma è necessario utilizzare altre tecniche di analisi per ottenere un'informazione completa.

Questo è vero, in generale, per tutte le tecniche utilizzate nel campo dei Beni Culturali. Ad esempio un limite dell'XRD consiste nell'impossibilità di identificare sostanze organiche, come lacche o pigmenti neri a base di carbonio amorfo, o i vari leganti come uova, colle o oli, che comunque erano molto utilizzati. Una tecnica capace di identificare tali sostanze organiche è la spettroscopia Raman che però ha un grosso limite: per ottenere uno spettro ottimale, il campione deve essere posto alla corretta distanza focale dell'obiettivo e, negli strumenti portatili, il campione non sempre è solidale con lo strumento per cui c'è una forte possibilità che vibrazioni esterne inficino la misura causando la perdita di messa a fuoco e producendo così un'informazione sbagliata.

D'altra parte, la PIXE o l'XRF consentono di individuare la composizione

elementale di un pigmento inorganico e spesso di definirne con precisione l'origine in base al riconoscimento dell'intera matrice, ma non forniscono informazioni riguardo alle sostanze organiche impiegate nell'opera, siano esse pigmenti o leganti. Ma non sempre la conoscenza della composizione elementale consente un'identificazione univoca anche nel caso dei pigmenti inorganici; basti pensare al caso dei diversi pigmenti di colore verde contenenti rame come unico elemento riconoscibile, quali ad esempio la malachite, già citata sopra. Quindi le diverse tecniche risultano in realtà assolutamente complementari.

Una volta chiarita la presenza ineluttabile di questi limiti, possiamo dire che il diffrattometro ci permette comunque di identificare con successo i vari pigmenti, non solo su campioni puri, come le pastiche, ma anche negli affreschi. Inoltre, i miglioramenti apportati al sistema XRD hanno permesso sia di avere un incremento della risoluzione angolare del 40% sia una diminuzione dei tempi di presa dati ottenendo la stessa statistica, ossia di avere delle prestazioni confrontabili con quelle di uno strumento da banco, ma con un apparato sperimentale portatile che effettua analisi non distruttive.

Minerals	$d_{1,2,3}(\text{\AA})(I/I_0)$
Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$)	4.183(100), 2.450(50), 2.693(35)
Calcite (CaCO_3)	3.035(100), 2.285(18), 2.095(18)
Hematite (Fe_2O_3)	2.700(100), 2.519(70), 1.694(45)
Pyrolusite (MnO_2)	3.110(100), 2.407(55), 1.623(55)
Manganosite (MnO)	2.223(100), 2.568(60), 1.571(60)
Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	7.610(100), 4.280(70), 2.871(60)
Quartz (SiO_2)	3.342(100), 4.257(22), 1.818(14)
Glauconite ($(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{III}, \text{Al}, \text{MG})2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	10.1(100), 2.58(100), 4.53(80)
Celadonite ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{II})(\text{Fe}^{III}, \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	10.1(100), 2.58(100), 4.53(80)
Azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)	3.516(100), 2.224(70), 3.674(50)
Minio (Pb_3O_4)	3.380(100), 2.903(50), 2.787(45)
Cinabro (HgS)	3.359(100), 2.963(95), 1.980(35)
Litharge (PbO)	3.115(100), 2.809(62), 1.872(37)
Massicot (PbO)	3.067(100), 2.946(31), 2.744(28)
Rutile (TiO_2)	3.245(100), 1.687(50), 2.489(41)
Anatase (TiO_2)	3.510(100), 1.891(33), 2.379(22)
Malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)	2.855(100), 2.694(70), 5.048(60)
Orpimento (As_2S_3)	4.820(100), 2.700(53), 4.000(47)
Ceneri d'oltremare	
Giallo di Sn e Pb	
Ceruleo	

Tabella 3: Elenco dei campioni studiati (per vedere i d e le I/I_0 dei vari minerali vedi Appendice A.

Bibliografia

- [1] M.Matteini, A.Moles, *La chimica nel restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1991
- [2] M.Stefanaggi, *Le techniques de la peinture murale*, Cours international sur la peinture murales, Ravello (Italie), sept.1997
- [3] P.Mora, L.Philippot, *La conservation des peintures murales*, Centro Internazionale degli Studi per la Conservazione e il Reastauo dei Beni Culturali, Compositori Editore, Bologna, 1977
- [4] G. Montagna, *I pigmenti. Prontuario per l'arte e il restauro*, Nardini Editore, Firenze, 1993
- [5] C.Cennini, *Il libro dell'arte*, Neri Pozza Editore
- [6] A.Maiuri, *Gli affreschi di Pompei*, Novara 1940
- [7] G.Vasari, *Vite de' piu' eccellenti architetti , pittori , et scultori italiani*, Einaudi
- [8] D.Stulik, E.Porta, A.Paleta, *Art and Eternity*, The Nefertari wall conservation project pp.55-65, Getty Conservation Institute, 1993
- [9] S.Augusti, *I colori pompeiani* Ministero della pubblica istruzione, Direzione generale delle antichità e belle arti, De Luca, Roma 1967
- [10] R. Wittkower, *Arte e architettura in Italia 1600-1750*, Torino, 1958.
- [11] F.Volino, *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids*, J.Dupuy and A.J.Dianoux Editors, Plenum, New York, 1977

-
- [12] G.Barone, S.Ioppolo *et al.*, *Analisi non invasive mediante microspettroscopia Raman e FTIR su miniature medievali e reperti ceramici di interesse storico e artistico*, comunicazioni private.
- [13] M.Adduci, Scuola di Archeometria, Lecce, 2-8 September 2007
- [14] C.Corvasce, V.Spagnolo, F.Adduci *et al.*, Quantum-well-Laser mirror degradation investigated by micro-probe optical spectroscopy, SPIE, Vol. 2648, 360-364 (1995).
- [15] H.Stanjek, W.Häusler, *Basic of X-Ray Diffraction* Hyperfine Interaction **154**: 107-119, 2004
- [16] C.A.Taylor, *A Non-Mathematical Introduction to X-ray Crystallography*, University College Cardiff Press, Wales
- [17] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, J.Wiley & sons, New York, 1986
- [18] S. Bonatti, M.Franzini, *Cristallografia Mineralogica*, Boringhieri
- [19] F.C.Phillips, *An introduction to crystallography*, 3rd ed., Wiley, 1963
- [20] S.Franchetti *et al.*, *Elementi di struttura della materia*, Zanichelli Editore
- [21] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and sons, New York 1966
- [22] Jeffrey J.W., *Methods in X-ray Cristallography*, London, Academic Press (1971)
- [23] C. Froese Fischer, *The Hartree-Fock method for atoms*, Wiley, 1977
- [24] J. C. Slater, *Teoria quantistica della materia*, Zanichelli, 1980.
- [25] Reynolds Jr.R.C, *Modern Powder Diffraction*, Vol.20, Mineralogical Society of America, 1989, pp.145-181

-
- [26] Bilderback DH. *Proc. Soc. Photo Opt. Instrum. Eng.* 1982; **315**: 90.
- [27] ASX-DUST, *Diffrattometro portatile a raggi X - Manuale d'uso*, Assing S.P.A
- [28] <http://www.assing.it>
- [29] L.Pappalardo, F.Amorini, M.G.Branciforti, F.P.Romano, J.Sanoit, E.Scafiri, A.Taormina, presented at the Archeometrie 2005-Colloque du GMPCA, 19-22 April 2005, Saclay, France
- [30] L.Pappalardo, H.Brekoulaki, A.G.Karydas, G.Pappalardo, F.Rizzo, F.P.Romano, presented at the XCI Congresso Nazionale della Società Italiana di Fisica, 26 September-1 October 2005, Catania, Italy
- [31] R.Woldseth, *X-Ray Spectrometry*, Kevex Corporation, Burlingame, California
- [32] Gubarev M., Ciszak E., Ponomarev I., Gibson W., Joy M., *Rev. Sci. Instrum.* 2000; 71: 3900
- [33] Y.Yan, M.Gibson, *Polycapillary optics and X-ray analytical techniques*, Advances in X-ray Analysis, vol. 45, 298
- [34] Kumakhov M.A., *Nucl. Instrum. Methods B*, 48 (1990) 283.
- [35] Kumakhov M.A., Komarov F.F., *Phys. Rep*, **1990**, 191(5), 289-350
- [36] A.Rindby, Nuclear Instruments and Method research, A249 (1986) 536-540
- [37] A.Bjeoumikhov, N.Langhoff, J.Rabe, R.Wedell, *X-Ray Spectrom*, 2004, **33**, 312-316
- [38] Modular X-Ray Source with Capillary Optics for μ -XRD Analysis - technical manual
- [39] <http://www.amptek.com/px4.html>

- [40] <http://www.materialsdata.com/jd.htm>
- [41] <http://www.icdd.com>
- [42] <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DC/icsd/produkte.html>
- [43] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods/csd/csd.html>
- [44] <http://rcsb.org/pdb/holdings.html>
- [45] <http://www.tothcanada.com/crystmet.htm>
- [46] <http://webmineral.com> o <http://www.minerant.be>
- [47] R.Cesareo, *Nuclear Analytical Techniques in Medicine*, Elsevier Science Publishing Company Inc., USA, 1988
- [48] R.Woldseth, *X-Ray Energy Spectrometry*, Burlingame, California
- [49] G.J. Johansson, *X-Ray Spectrometry*, 11 (1982) 194
- [50] S.A.E. Johansson and J.L. Campbell, *PIXE: A novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Sons. Inc., Chirchester, 1988
- [51] J.L.Campbell, J.A.Cookson, *PIXE analysis of thick targets*, Nucl.Instrum. Methods B3 (1984), 185-197
- [52] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist, *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*, John Wiley & Sons. Inc., Chirchester, 1995
- [53] L.Palombo, *Analisi quantitative PIXE: Test delle procedure di calcolo, confronti con altre tecniche di spettroscopia X e applicazioni su ceramiche rinascimentali*, Univ. degli Studi di Firenze
- [54] J.A.Maxwell et al., *Nucl.Instr.Meth.* **B43** (1989) 218
- [55] J.H.Scofield, *Phys.Rev.* **A9** (1974) 1041
- [56] M.H.Chen and Craesmann, *Atomic Data and Nucl.Data Table* **33** (1985) 217

- [57] M.H.Chen and Craesmann, *Atomic Data and Nucl.Data Table* **41** (1989) 257
- [58] J.H.Hubbell, *National Institute of Standards and Technology Rep.* 89-4144 (NIST, Gaithersburg, 1989)
- [59] J.F.Zieger, J.P.Biersack and U.Littmark, *The stopping and range of ions in solids* (Pergamon Press, New York, 1985)
- [60] M.J.Berger and J.H.Hubbell, *National Bureau of Standards Internal Report* NBSIR 87-3597, 1987
- [61] G.Pappalardo et al., *Nucl.Instr.Meth* **B109** (1996) 214
- [62] M.Bicchieri, F.P.Romano, L.Pappalardo, et al., ARMIDA SODO (2001), *Non-destructive Analysis of the Bibbia Amiatina by XRF, PIXE- α and Raman*, Qvinio: International Journal on the History and Conservation of the Book, 3, pp. 169-179.
- [63] G.Pappalardo, E.Costa, C.Marchetta, P.A. Mand, et al., *Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello Museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems*, Journal of Cultural Heritage, Vol 5, Issue 2, 183-188
- [64] L.Pappalardo, A.G.Karydas, N. Kotzamani, G.Pappalardo, F.P.Romano, C.Zarkadas, *Complementary use of a PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in-situ characterization of gemstones in museums*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 239 (2005), pp. 114-121.
- [65] F.P.Romano, G.Pappalardo, L.Pappalardo, *Il Nuovo Cimento*, vol.121B n.8, 2006
- [66] M.Uda, *Nucl. Instrum. Methods B*, 226 (2004), 75.
- [67] M.Uda, K.Akiyoshi, M.Nakamura, *Nucl.Instrum. Methods B*, 150 (1999), 601.

-
- [68] D.D.Cohen and M.Harrigan, *Atomic Data and Nucl. Data Tables* **33** (1985) 255
- [69] T.L.Hopman, Z.Nejedly, J.A.Maxwell, J.L.Campbell, *Nucl.Instr.Meth.* **B189** (2002) 138
- [70] L.Pappalardo, G.Pappalardo, F.P.Romano, G.Gatto Rotondo, presented at the Archeometric Conference Technart, 25-28 April 2007, Lisbona
- [71] A.A.V.V, *La fabbrica dei colori*, Il Bagatto
- [72] V.Borrelli, *Il distacco di due pitture della Domus Transitoria*, Bollettino dell'istituto Centrale di Restauro, 1957, nn.29-30, pp 54-58
- [73] L.A.Rosa, *La tecnica della pittura dai tempi preistorici ad oggi*, Milano, SEL, 1937
- [74] A.Pozzo, *Breve istruzione per dipingere a fresco(1693-1702)* in: B.Orsino, *Antologia dell'arte pittorica*, Augusta, Perugia