

# LA FLUORESCENZA A RAGGI X PORTATILE

## UNA TECNICA DI INDAGINE DIAGNOSTICA TRA LE PIÙ UTILIZZATE NELL'AMBITO DELLA CONSERVAZIONE MUSEALE

di Daniele Pipitone

La tecnica della Fluorescenza a Raggi X (*X-Ray Fluorescence XRF*) è una delle tecniche maggiormente utilizzate nei musei e nei laboratori scientifici di supporto alla ricerca e alla conservazione museale, in quanto non invasiva e facilmente trasportabile. È utilizzata per lo studio dei materiali componenti gli oggetti di interesse storico-artistico ed archeologico per ottenere delle prime informazioni all'inizio di un intervento di conservazione.

**C**on che pigmento è realizzato il cielo di un paesaggio dipinto? Di che lega è composta una scultura in bronzo? Come è realizzato un piatto in ceramica? Queste sono alcune delle domande cui l'archeometria cerca oggi-giorno di dare delle risposte.

Negli ultimi cinquanta anni lo sviluppo della *conservation science* ha fatto in modo che i più importanti musei del mondo siano equipaggiati di un laboratorio di ricerca dotato di strumentazioni scientifiche che permettono di ottenere specifiche informazioni sulla composizione chimica e il degrado dei materiali componenti gli oggetti di interesse storico-artistico ed archeologico ivi conservati. In questo modo è possibile ricostruire la storia materiale di tali manufatti (materiali originari o utilizzati in successivi interventi di restauro) e del loro stato di conservazione, riuscendo quindi ad intervenire in maniera più corretta durante l'intervento conservativo.

In tale ambito le tecniche d'indagine cui viene data priorità sono le tecniche che permettono di evitare il prelievo di campioni (non invasive) e di fare l'analisi *in situ* (portatili). Tra questi tipi di tecniche diagnostiche la Fluorescenza a Raggi X, è senza dubbio una tra le più utilizzate, grazie al costo relativamente basso e alla semplicità di utilizzo. Essa permette di conoscere la composizione elementare del materiale oggetto di analisi. È perciò molto spesso impiegata nella diagnostica di opere pittoriche perché permette il riconoscimento dei diversi pigmenti presenti, riuscendo a differenziare quelli originali dai pigmenti utilizzati in successivi interventi di restauro. Tale distinzione, in verità, può essere resa più difficoltosa dal fatto che certi pigmenti sono stati utilizzati in tutte le epoche della storia delle tecniche artistiche. Essa è inoltre utilizzata per lo studio qualitativo o semiquantitativo della composizione di leghe metalliche in bronzo, ottoni e dorature e

altri materiali inorganici per avere un'idea della loro composizione elementare.

Il principio fisico è piuttosto semplice e avviene a scala atomica. Si basa sull'effetto fotoelettrico cioè l'assorbimento di radiazione x, proveniente da un'apposita sorgente, da parte degli atomi e successiva emissione (fluorescenza) da parte degli stessi a seguito del riadattamento della struttura atomica<sup>1</sup>.

La tecnica XRF è un sistema di misura costituito da tre componenti principali: un generatore di raggi x<sup>2</sup>, il campione oggetto di analisi e un sistema di rivelazione collegato ad un computer che permette l'elaborazione dei dati. La radiazione prodotta da un tubo a raggi x, permette di eccitare gli atomi costitutivi del materiale analizzato, provocandone l'emissione di raggi x caratteristici di ogni elemento. Questi vengono registrati mediante un rivelatore a stato solido (generalmente silicio-litio), trasformati da segnali analogici in digitali e successivamente ordinati in base alla loro energia tramite un analizzatore multicanale. Si ottiene quindi uno spettro di fluorescenza a raggi x che, mostrando il numero di conteggi in funzione dell'energia, permette di riconoscere piuttosto facilmente i picchi caratteristici di ogni elemento chimico.

Come già accennato l'analisi XRF viene applicata allo studio di diverse tipologie di materiali e manufatti. In particolare le diverse pubblicazioni scientifiche evidenziano il diffondersi dell'uso di tale tecnica soprattutto nell'identificazione di pigmenti componenti le stesure pittoriche di dipinti su tela e su tavola, affreschi, miniature o persino strumenti musicali. A tal proposito interessante è lo studio condotto presso il Laboratorio di Restauro e Ricerca del Museo della Musica di Parigi (Echard, 2004) riguardo l'applicazione di tale tecnica su strumenti musicali prodotti dal famoso liutaio cremonese Antonio Stradivari.

<sup>1</sup> In particolare l'effetto fotoelettrico consiste nell'espulsione di un elettrone da un orbitale interno con assorbimento di una precisa energia della radiazione di eccitazione. Successivamente un elettrone proveniente da un orbitale più esterno colma tale lacuna emettendo energia x caratteristica di tale transizione e quindi dell'atomo. Per uno stesso elemento chimico sono quindi possibili diverse transizioni di diversa energia ed intensità.

<sup>2</sup> Un tubo a raggi x è costituito da un anodo e un catodo. L'anodo viene percorso da corrente e per effetto elettroionico produce elettroni, i quali accelerati da una differenza di potenziale tra i due elettrodi, sbattono contro la superficie del catodo. In questo modo gli atomi costitutivi di quest'ultimo danno origine a radiazione x caratteristica del tubo.

## ALCUNI TRA I PIGMENTI FACILMENTE RICONOSCIBILI MEDIANTE FLUORESCENZA A RAGGI X

Pigmento	Composto	Elemento	Colore
Biacca	Carbonato basico di piombo	Pb	bianco
Bianco di Titanio	Biossido di titanio	Ti	bianco
Bianco di Zinco	Ossido di zinco	Zn	bianco
Giallo di Cadmio	Solfuro di cadmio	Cd	giallo
Giallo di Cromo	Cromato di piombo	Pb, Cr	giallo
Giallo di Piombo e Stagno	Antimoniato di piombo	Pb, Sn	giallo
Giallo di Napoli	Stannato di piombo	Pb, Sb	giallo
Litopone	Solfuro di zinco e solfato di bario	Zn, Ba	bianco
Orpimento	Trisolfuro di arsenico	As	giallo
Rosso di Cromo	Cromato basico di piombo	Pb, Cr	rosso
Smaltino	Vetro potassico di cobalto contenente nichel e arsenico	Co, Ni, As, K	blu
Verde Smeraldo	Acetoarsenito di rame	Cu, As	verde
Vermiglione	Solfuro di mercurio	Hg	rosso

Tabella 1 - Pigmenti XRF: Alcuni dei pigmenti facilmente riconoscibili mediante fluorescenza a raggi x.

Sebbene le vernici degli strumenti musicali siano normalmente composte da materiali organici quali oli e resine naturali, tramite tale tecnica si è riusciti ad individuare la presenza di mercurio (Hg), indice della presenza di vermiglione (HgS), all'interno di grani rossi, evidentemente dispersi all'interno della matrice organica allo scopo di intensificare la tonalità rossastra delle vernici.

Nella caratterizzazione di pigmenti l'analisi della composizione chimica non è così immediata. Nel caso più semplice la presenza di uno o più elementi pesanti, associata al colore del pigmento analizzato, permette facilmente l'identificazione; in altri casi non è così immediata. È questo il caso dei diversi blu e verdi composti di rame che tramite questa tecnica non sono distinguibili (Seccaroni, Moiola 2002). Simili difficoltà s'incontrano nell'analisi di miscele di pigmenti realizzate per l'ottenimento di particolari tinte di colore in cui non sempre è possibile separare i contributi dati dai diversi pigmenti presenti.

Ad esempio nel caso di una pellicola pittorica rosa la presenza di piombo può essere indice non solo dell'uso del pigmento rosso minio ( $Pb_3O_4$ ) ma anche della presenza di biacca [ $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ] utilizzata come pigmento bianco per schiarire il colore del pigmento rosso.

La tabella mostra alcuni dei pigmenti tra quelli più facilmente riconoscibili mediante tale tecnica.

L'analisi elementare fornita dalla tecnica viene utilizzata non solo per lo studio dei materiali originari ma anche per il riconoscimento di eventuali materiali utilizzati durante re-

stauri storici (ritocchi, rifacimenti) o per l'individuazione di possibili falsi o copie.

Purtroppo la tecnica non permette di rilevare elementi presenti in piccole tracce e quindi non è possibile avere alcuna informazione sulla provenienza di certi pigmenti o dei loro materiali originari, né tantomeno è possibile rivelare gli elementi più leggeri come carbonio, azoto, ossigeno, e quindi non è possibile caratterizzare materiali organici come oli, colle, vernici e coloranti organici.

Allo stesso modo, a causa del fenomeno fisico in atto e dei cosiddetti effetti matrice (assorbimento delle energie relative tra gli atomi), non è possibile eseguire un'analisi di tipo quantitativo, utile nel caso del riconoscimento di determinati pigmenti o fasi mineralogiche.

Ciò nonostante la totale non invasività e la trasportabilità ne fanno una tecnica molto utile nel caso in cui si voglia avere in tempi brevi una risposta sulla composizione elementare di certi materiali. La non invasività, in particolare, consiste nella possibilità di effettuare analisi direttamente sull'opera senza prelevare campioni e ad una distanza di alcuni millimetri dalla superficie del materiale analizzato, evitando così il contatto diretto con il manufatto da analizzare.

Non mancano comunque studi e applicazioni della fluorescenza a raggi x a scopo quantitativo o che sfruttano la possibilità di elaborare i dati acquisiti mediante tecniche di trattamento statistico.



Figura 1 - Edgar Brundy (1893), Antonio Stradivari nella sua bottega, collezione privata.



Figura 2 - Modello μ-XRF ARTAX Bruker.



Figura 3 - Modello a pistola XRF Tracer III-V Bruker.

Tra i diversi software utilizzati per il trattamento dei dati, *PyMca* (disponibile gratuitamente su [pymca.sourceforge.net](http://pymca.sourceforge.net)), sviluppato da ricercatori dell'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Ginevra, è quello che offre le migliori soluzioni. Con opportune correzioni, infatti, è possibile ottenere anche informazioni quantitative e sulla composizione stratigrafica.

In tal caso è necessario considerare i diversi fattori che influenzano la misura, come la geometria di misura e lo spessore d'aria che attenua i raggi

x emessi dal campione. E' inoltre opportuno utilizzare un campione di composizione nota il più simile al materiale analizzato, in modo tale da correggere le interferenze tra gli elementi ed ottenere, quindi, un'analisi quantitativa.

Le principali configurazioni di strumentazioni portatili sono due: quella costituita da un braccio meccanico (come il modello *portable μ-XRF ARTAX* della Bruker, tra i più diffusi in ambito museale) e quella di più recente invenzione denominata 'a pistola'.

Il primo tipo di strumentazione permette di analizzare oggetti di diverse dimensioni e di eseguire analisi su punti spesso difficilmente raggiungibili. Si può scegliere con precisione il punto di analisi mediante un dispositivo di movimentazione che permette spostamenti fino a un decimo di millimetro in tutte e tre le direzioni, e grazie alla possibilità di ruotare la testa di misura fino a 90°. E' inoltre possibile registrare mappe composizionali su aree scelte. Quella 'a pistola', invece, grazie alle sue ridotte dimensioni e alla sua maneggevolezza è ancora più pratico. Sebbene il costo di questa strumentazione sia più basso, l'analisi risulta più superficiale a causa di un'ulteriore minore sensibilità ai bassi numeri atomici.

Entrambi i dispositivi sono dotati di una piccola videocamera che permette di visualizzare con precisione il punto analizzato. La dimensione dell'area analizzata dipende dal tipo di strumento e varia da circa un millimetro a qualche centinaio di μm. Il limite di rilevabilità varia entro qualche ppm.

Risultati interessanti possono essere ottenuti tramite l'utilizzo di altre tecniche che sono complementari alla XRF, come spesso viene effettuato durante campagne diagnostiche. Ad esempio, presso alcuni centri di ricerca tale tecnica è stata spesso accoppiata alla PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*). Simile alla fluorescenza a raggi x, si differenzia da essa perché la sorgente di eccitazione è costituita da particelle e non da radiazione x. In questo modo è possibile sfruttare la diversa sensibilità agli elementi posseduta dalle due tecniche.

Nel caso in cui si voglia associare all'analisi elementare un'analisi molecolare è possibile sfruttare la spettroscopia vibrazionale *in situ* con metodologie quali la Raman o l'FT-IR (*Fourier Transform InfraRed*) portatili.

#### BIBLIOGRAFIA

- Seccaroni C. & Moiola P. (2002), *Fluorescenza X - Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*, Firenze, Nardini Editore.
- Matteini M. & Moles A. (1990), *Scienza e restauro - Metodi di indagine*, Firenze, Nardini Editore.
- Castellano A., Martini M., Sibilia E. (2007), *Elementi di Archeometria - Metodi fisici per i beni culturali*, Egea.
- Echard J.P. (2004), In situ Multi-element analyses by energy dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins *Spectrochimica Acta* 4, (Part B 59) 1663-1667.

#### ABSTRACT

##### *X-Ray Fluorescence*

*The X-Ray Fluorescence (XRF) is one of the techniques most used in the museum scientific laboratories and in the other research laboratories to support museum conservation and restoration. It is non invasive and easy transportable. It is utilised for the study of elemental composition of material that compose objects of historical, artistic and archeological interest and allows to obtain first informations in restoration or conservation interventions. In this paper are described main features of this technique among the most commonly used in science conservation particularly for the analysis of painting, fresques, and others polycrome art works.*

#### PAROLE CHIAVE

*Fluorescenza, raggi x, analisi elementare, diagnostica.*

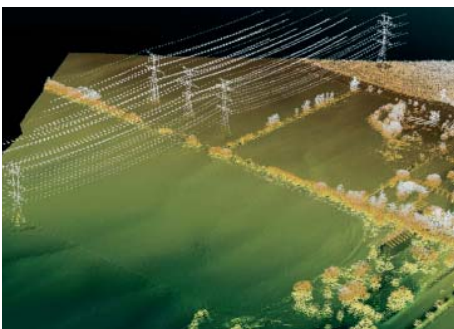
#### AUTORE

DANIELE PIPITONE  
DOTTORE IN SCIENZE PER I BENI CULTURALI  
DANIELE.PIPITONE@ARCHEOMATICA.IT

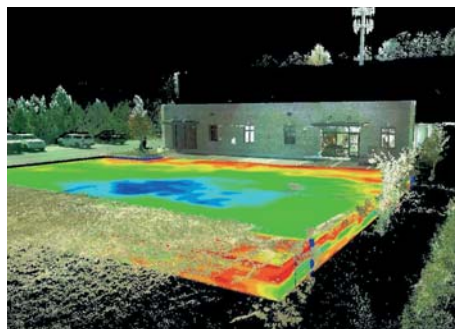
# L'Archeologia guarda negli occhi il Futuro



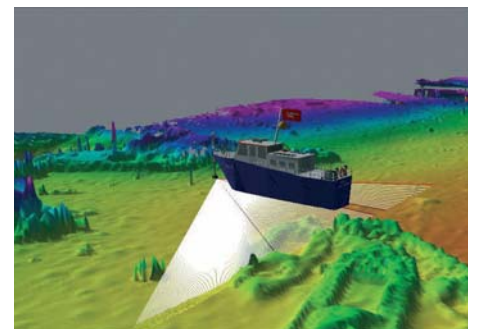
Storia e Antico scelgono la Tecnologia per rivelarsi.  
Codevintec Strumenti d'eccellenza per rilievi sopra e sotto-suolo.



Sensori LIDAR, iperspettrali e INS  
per telerilevamento aereo.



Georadar, laser scanner,  
sismografi, magnetometri,  
gravimetri per lo studio  
del sopra e sottosuolo.



Multibeam, side scan sonar,  
sub-bottom profiler per il rilievo  
dei fondali.

Laboratorio d'esperienza  
per riparazioni, collaudi ed  
integrazione di sistemi.



## CODEVINTEC

Tecnologie per le Scienze della Terra

Codevintec Italiana  
Via Labus, 13 - Milano  
tel. +39 02 4830.2175  
info@codevintec.it  
www.codevintec.it