

La Fisica Applicata ai Beni Culturali: l'effetto fotoelettrico per l'analisi non distruttiva di campioni di interesse storico-artistico

Giovanni BUCCOLIERI
e-mail: giovanni.buccolieri@unisalento.it
Università del SALENTO



L'effetto fotoelettrico (Einstein -1905)

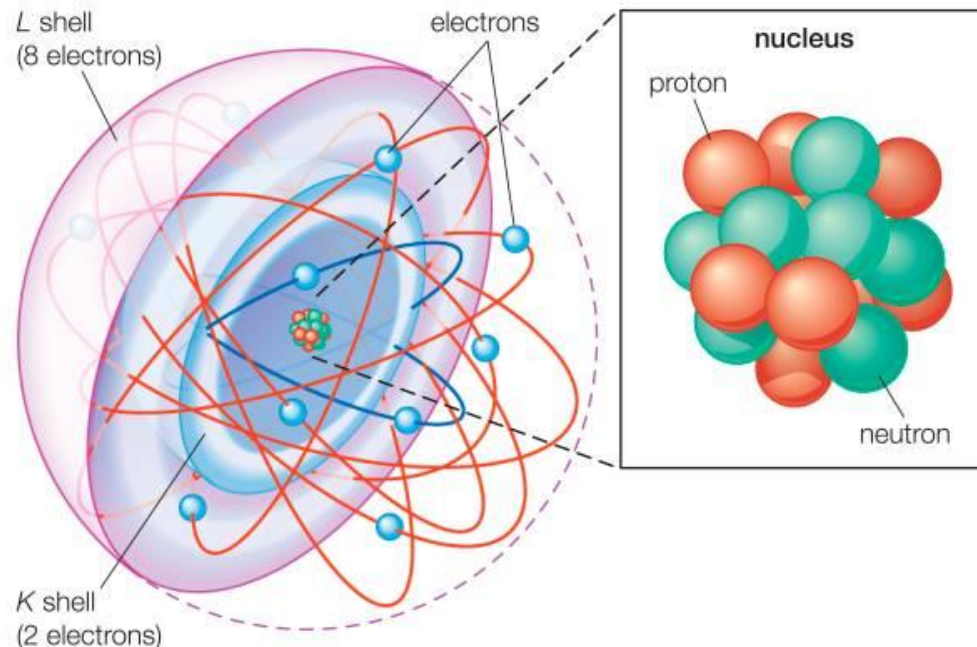
Un raggio di luce consiste di piccoli pacchetti di energia chiamati **quanti di luce** o **fotoni**. L'energia di un fotone è proporzionale alla sua frequenza ν secondo la relazione:

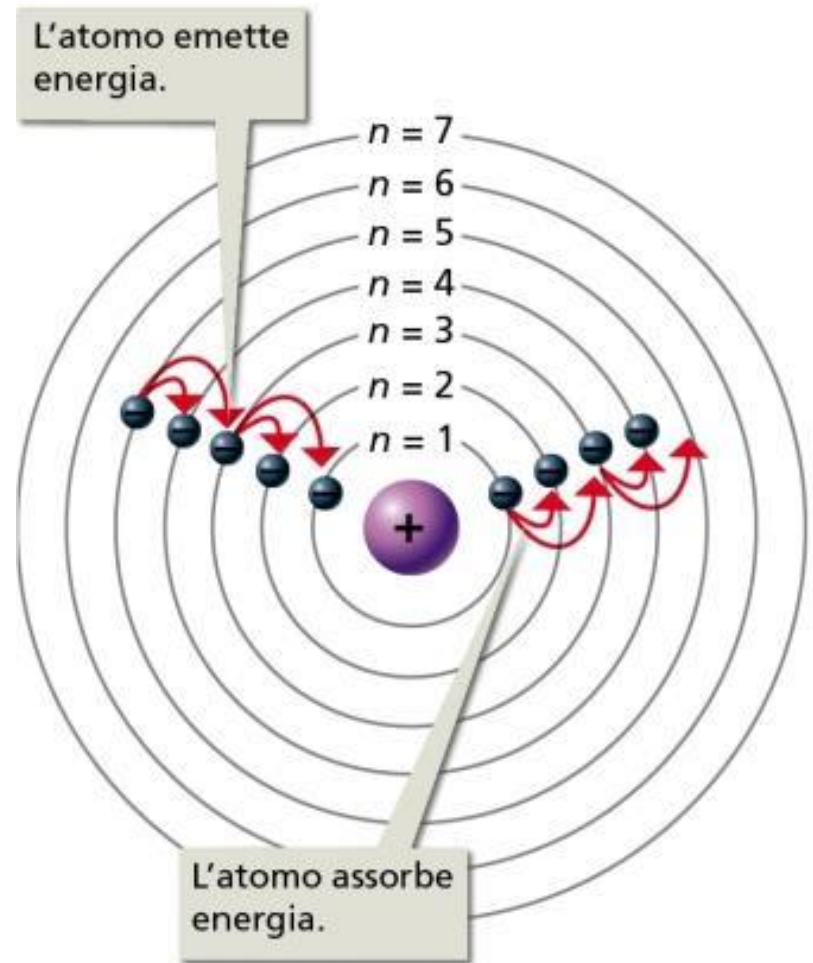
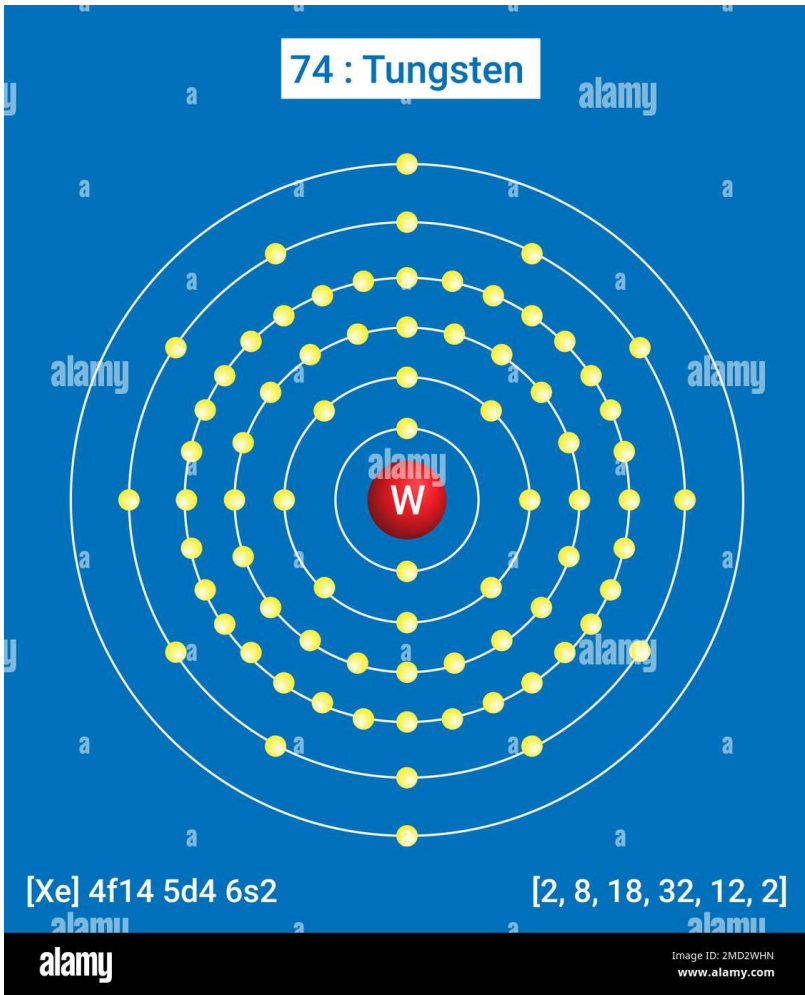
$$E=h\nu$$

h costante di **Planck** ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s). Quando un fotone interagisce con la materia può trasferire la sua energia ad un elettrone: parte di tale energia, indicata con ϕ , viene utilizzata dall'elettrone per vincere le forze che lo tengono legato e la rimanente costituisce l'energia cinetica dell'elettrone rimosso.

$$\text{Energia del fotone} = \\ h\nu = \phi + \frac{1}{2} m_e v^2$$

Questo significa che il processo può avvenire a patto che:
 $h\nu > \phi$





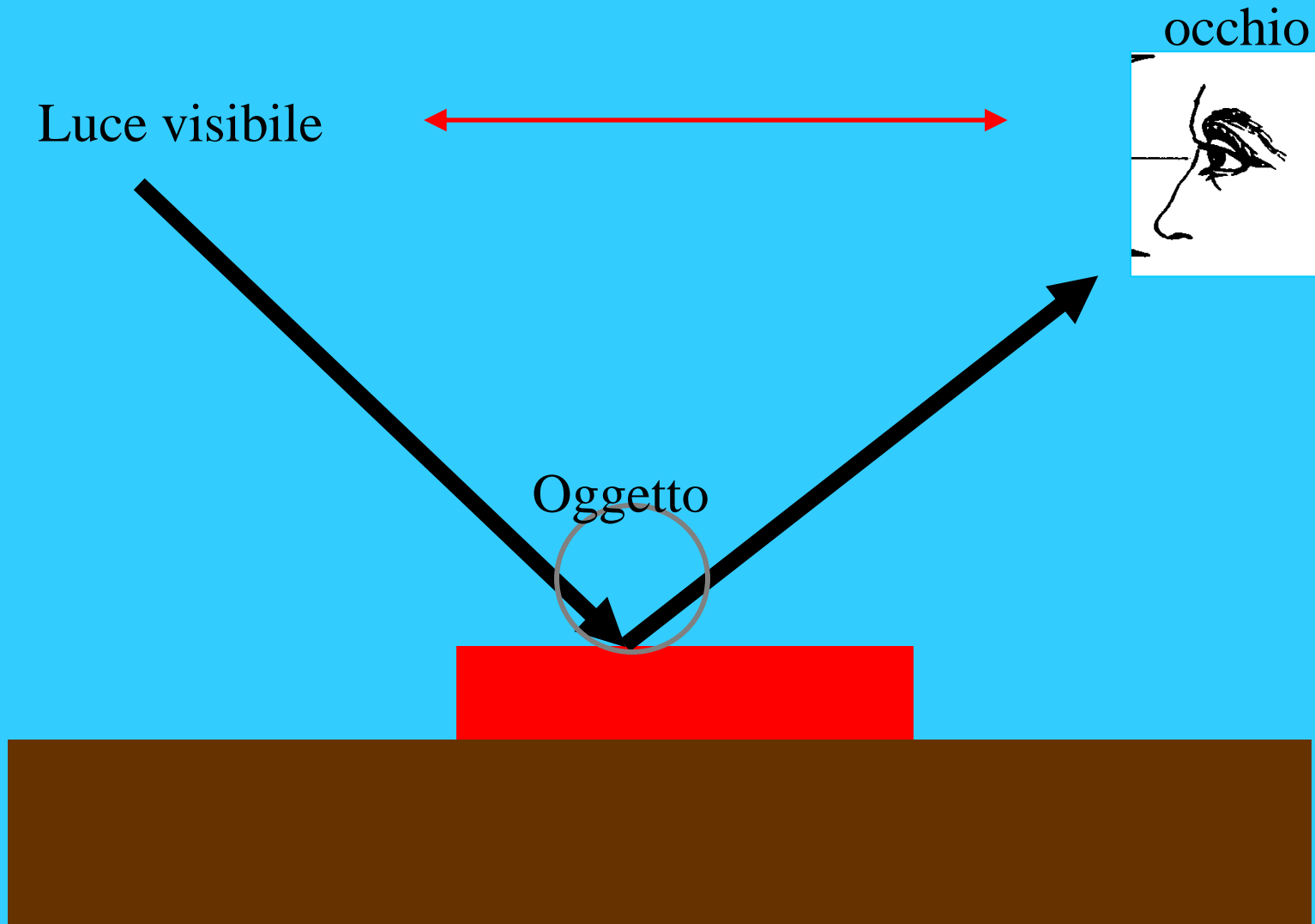
	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton	
0	95.96 41	92.91 42	97.907 43	101.1 44	102.9 45	106.4 46	107.9 47	112.4 48	114.8 49	118.7 50	121.8 51	127.6 52	126.905 53	131,29 54	
	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Niobium	Molybdenum	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon	
2	183.8 73	180.9 74	186.2 75	190.2 76	192.2 77	195.1 78	197.0 79	200.6 80	204,383 81	207.2 82	209.0 83	[209] 84	[210] 85	[222] 86	
	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	Tantalum	Tungsten	Rhenium	Osmium	Iridium	Platinum	Gold	Mercury	Thallium	Lead	Bismuth	Polonium	Astatine	Radon	
4	[268]	105 [271]	106 [267]	107 [269]	108 [276]	109 [281]	110 [281]	111 [285]	112 [284]	113 [289]	114 [288]	115 [293]	116 [294]	117 [294]	118 [294]
	Rh	Sg	Rh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Hut	Fl	Hup	Lv	Hus	Hue	

Effetto fotoelettrico

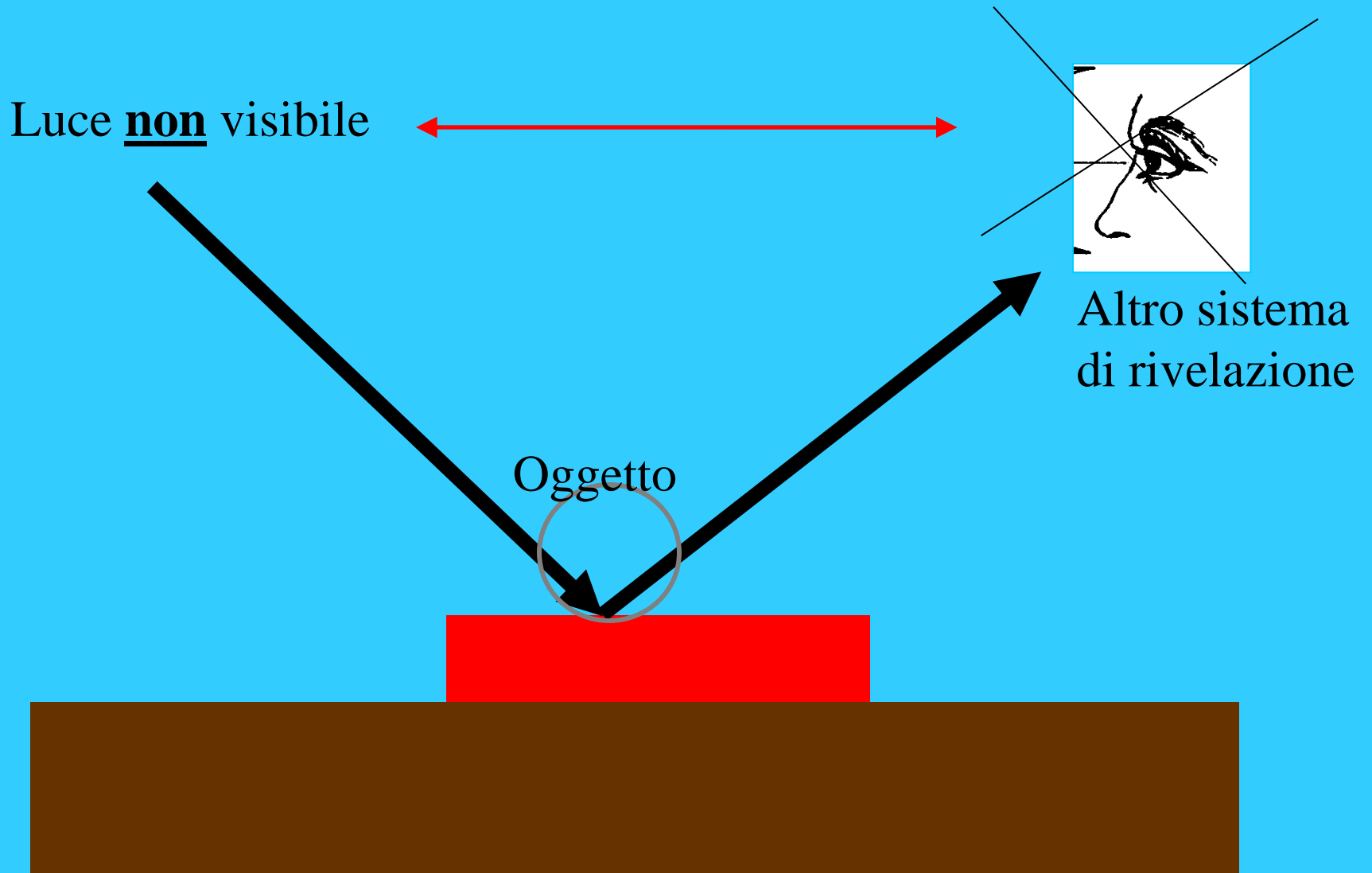
Aumentando l'energia della luce con cui “illumino” il campione è possibile rimuovere elettroni con energia di legame maggiore!

Cosa accade se uso luce ad energia ben più elevata di quella visibile?

Osservare un oggetto



Osservare un oggetto



Osservare con raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con energia comprese tra alcuni eV (eV=elettronvolt) e circa 100 keV. L'elettronvolt rappresenta l'unità di misura dell'energia (lavoro) più usata in fisica delle radiazioni.

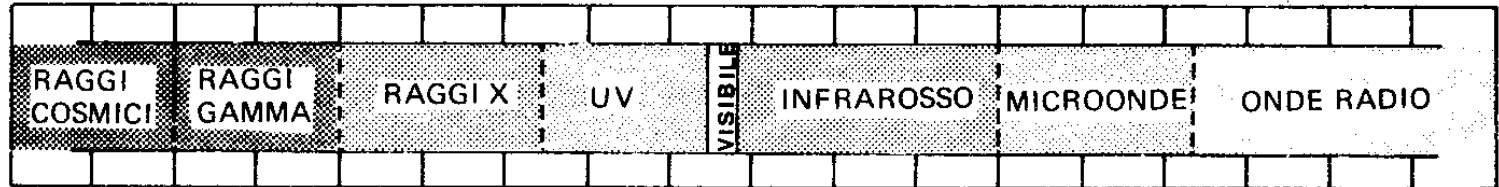
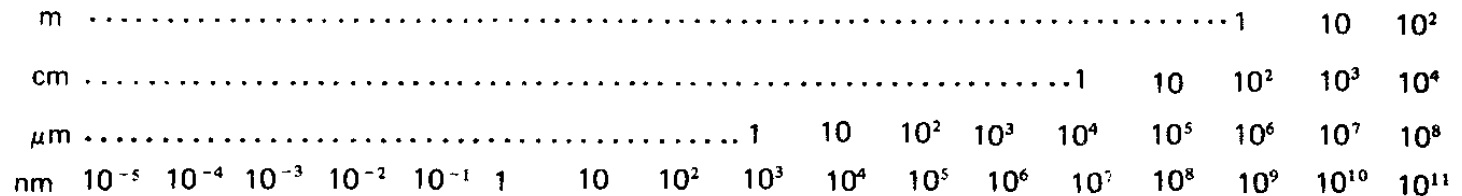
Un eV è uguale al lavoro compiuto su una particella di carica e (carica dell'elettrone $1.6 \cdot 10^{-19}$ C) quando viene spostata tra due punti la cui differenza di potenziale è pari ad 1 Volt.

$$1\text{eV}=1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

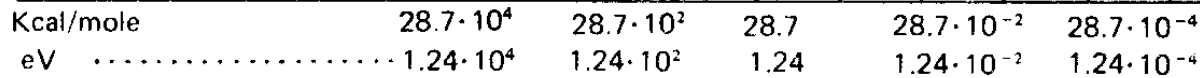
I raggi X sono prodotti dall'interazione con la materia di elettroni (o particelle cariche in generale) o fotoni (luce).

Lo spettro elettromagnetico

LUNGHEZZA
D'ONDA



ENERGIA
DEL FOTONE



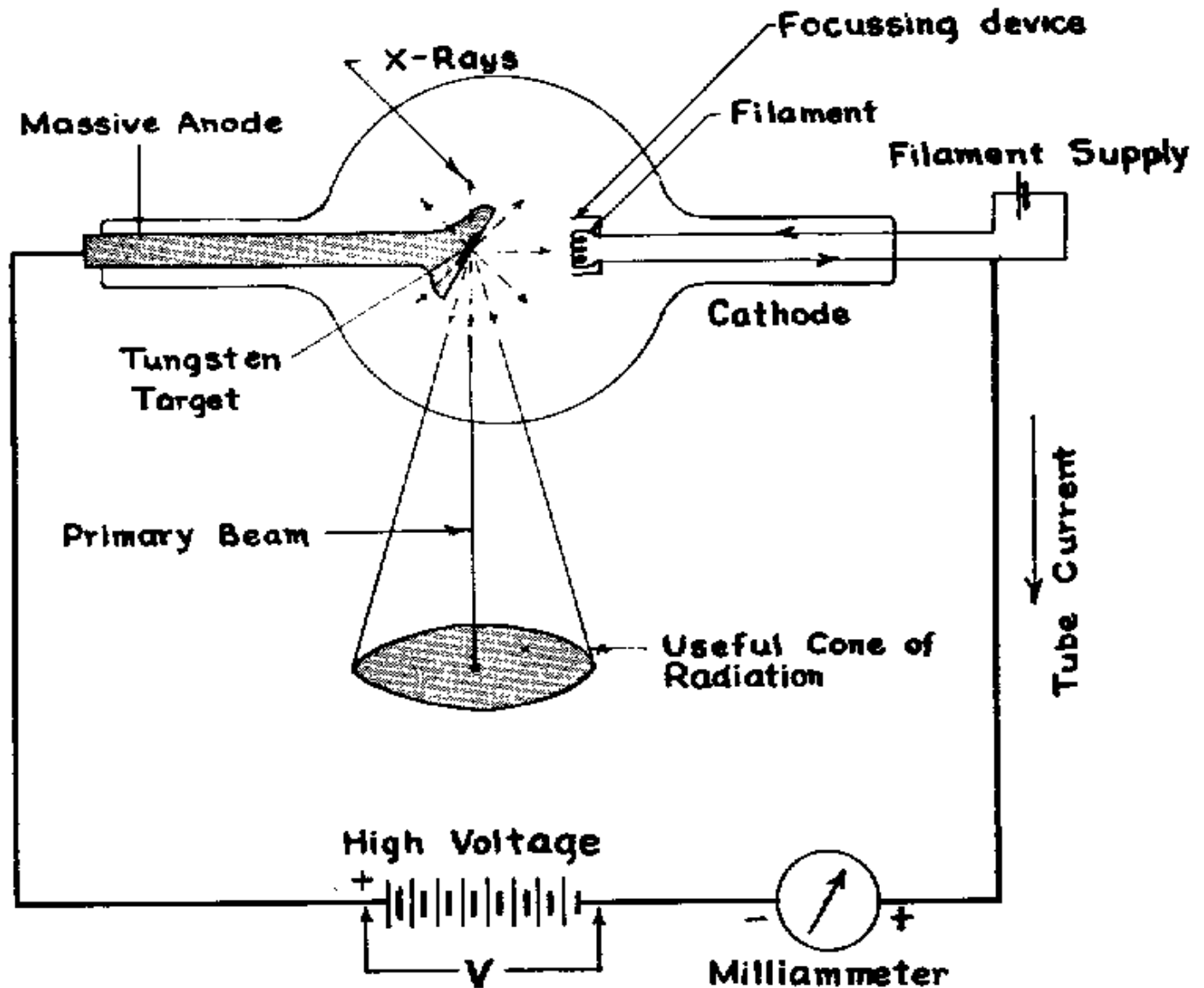
EFFETTO DELLA
INTERAZIONE CON
LA MATERIA

TRANSIZIONI NUCLEARI	TRANSIZIONI ELETTRONICHE		VIBRAZIONI MOLECOLARI	ROTAZIONI MOLECOLARI	ORIENTAZIONE DI SPIN NUCLEARI ED ELETTRONICI
	ELETTRONI INTERNI	ELETTRONI ESTERNI			

← Energia o frequenza

Lunghezza d'onda →

Tubo a raggi X



Interazione tra materia ed elettroni accelerati



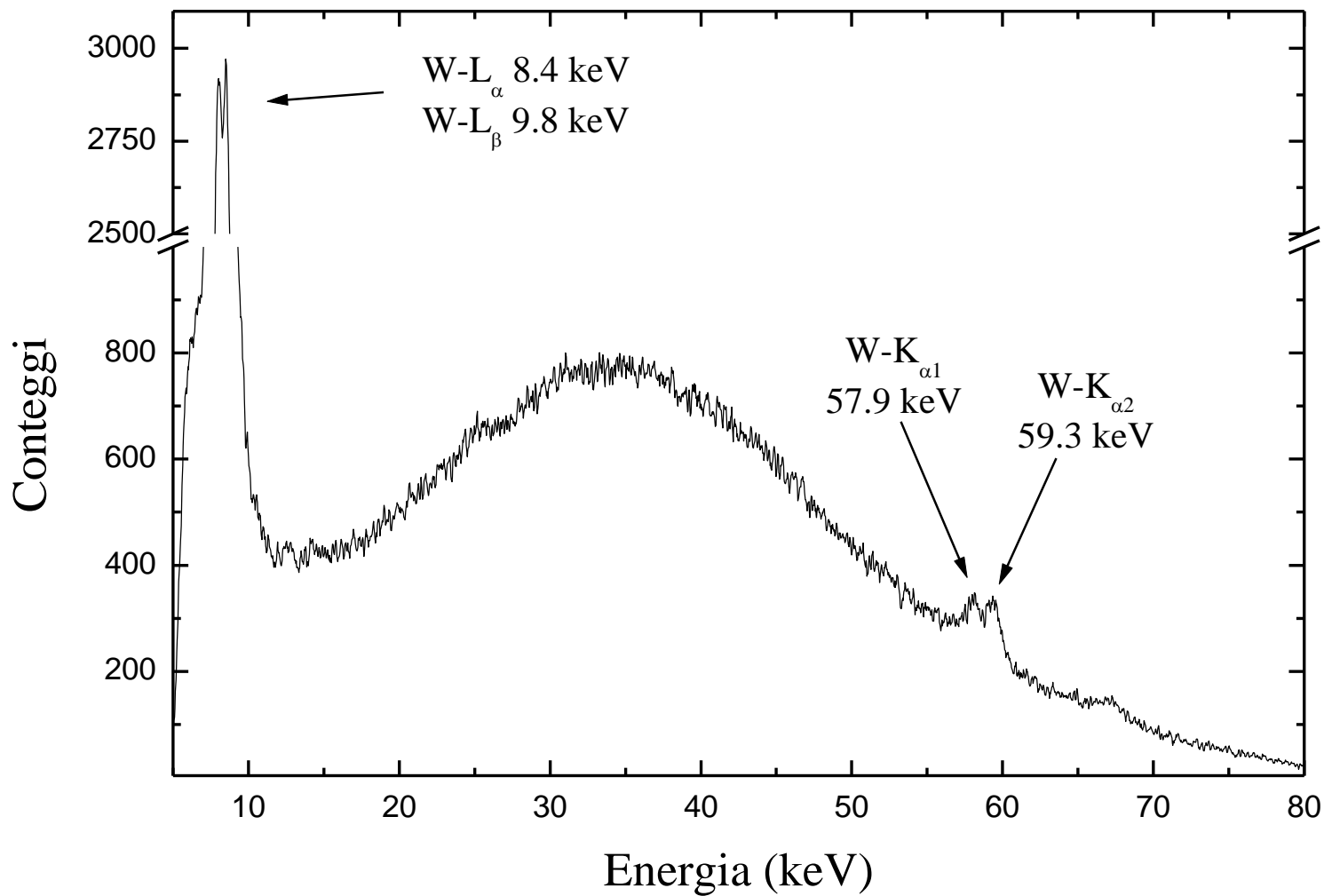
Produzione di raggi X

Meccanismi attraverso i quali l'elettrone perde energia:

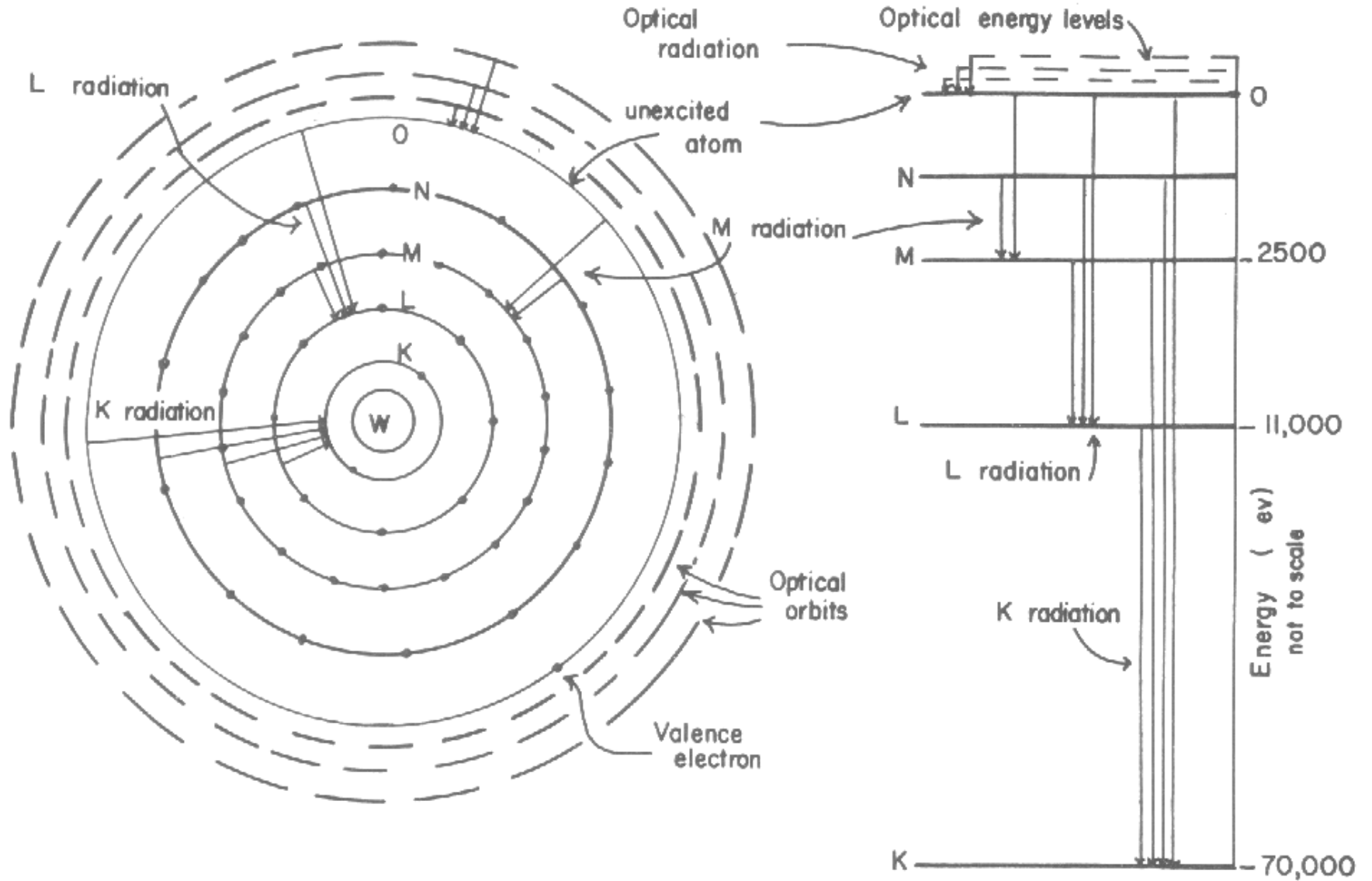
- 1.** l'elettrone eccita un atomo della sostanza colpita spostando un elettrone su un orbitale ottico. L'atomo torna poi allo stato fondamentale con emissione di radiazione nel visibile (perdita di energia di qualche eV);
- 2.** l'elettrone ionizza l'atomo rimuovendo un elettrone esterno (perdita di energia di centinaia di eV);
- 3.** l'elettrone interagisce con un elettrone interno della sostanza colpita (shell K o L) con relativa espulsione di quest'ultimo (con energia cinetica E_C). Se W_{KL} indica l'energia di legame dell'elettrone all'orbita K o L, l'energia richiesta per il processo è $E_C + W_{KL}$. Un elettrone più esterno va a sostituire quello espulso con emissione della radiazione caratteristica della sostanza colpita;
- 4.** l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: in questo caso l'elettrone orbita parzialmente intorno al nucleo e perde energia per decelerazione con produzione di una banda di lunghezza d'onda continuamente variabile il cui limite inferiore è determinato dalla energia degli elettroni incidenti (bremsstrahlung).

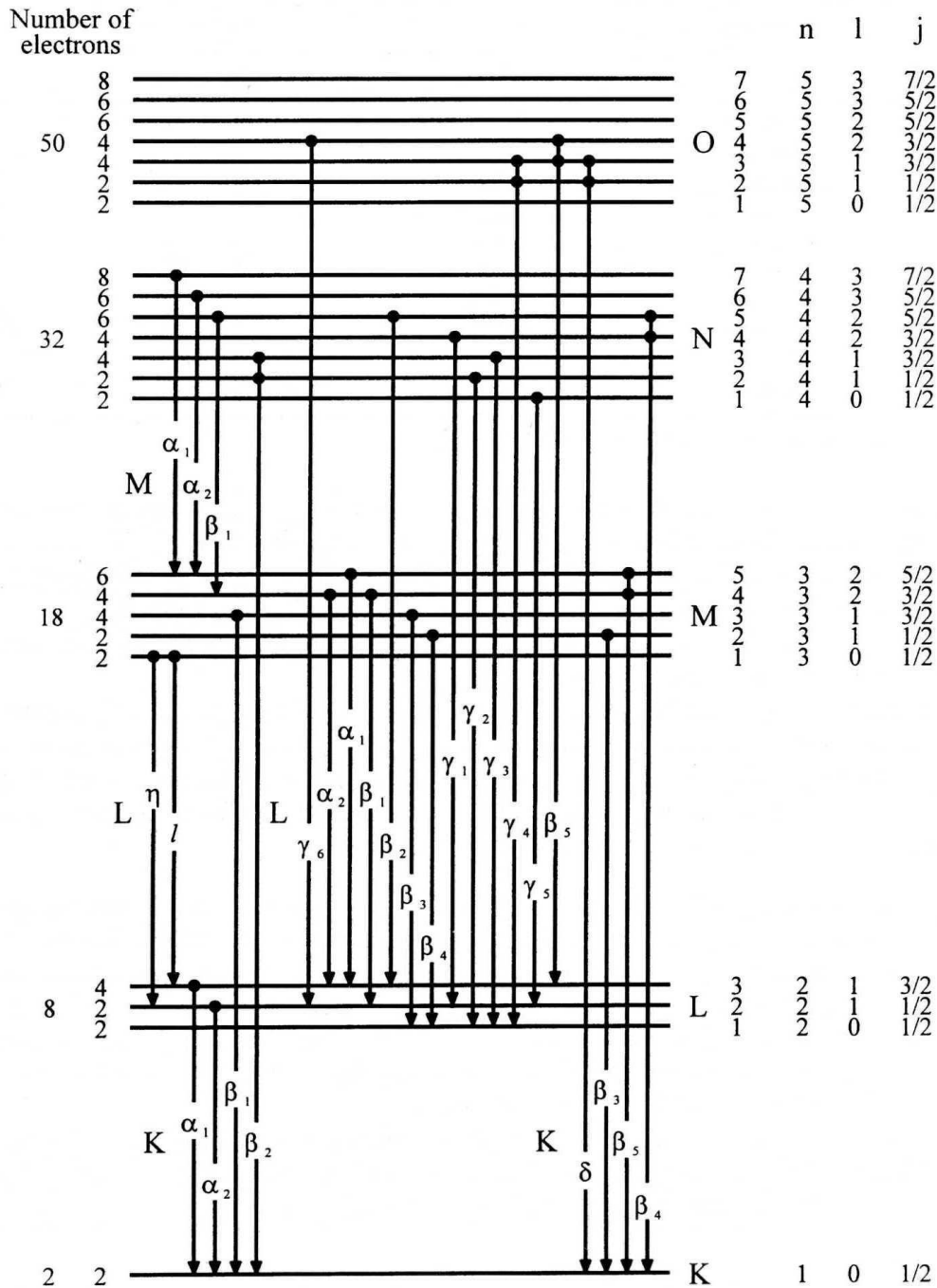
Quando dei fotoni interagiscono la materia i fenomeni **1**, **2** e **3** descritti per l'interazione elettrone-materia, continuano a verificarsi (interazione luce - materia)

Spettro prodotto da un tubo a raggi X con anodo di tungsteno alimentato a 80 kV



Atomo tungsteno ($Z=74$)



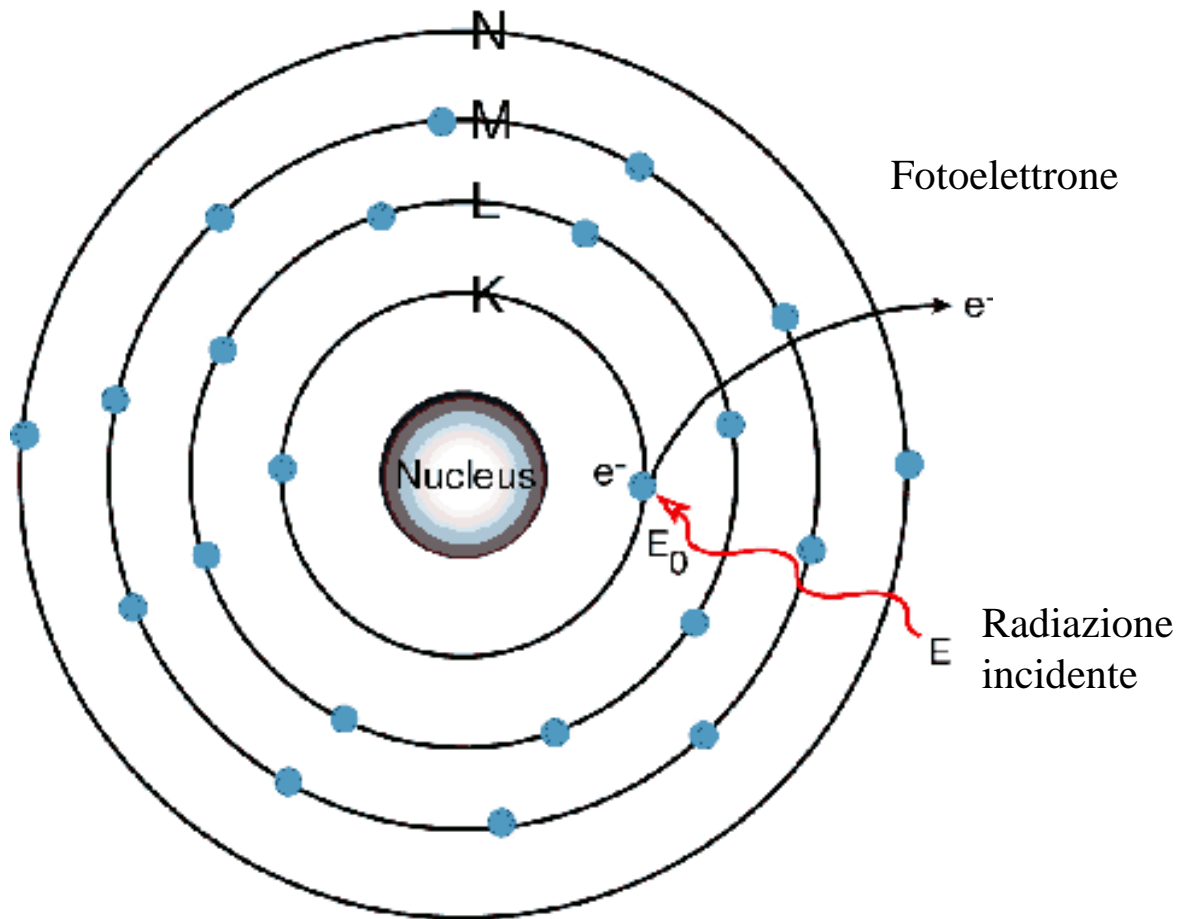


Atomo di tungsteno ($Z=74$)

Label	Orbital	eV
K	1s	69525
L _I	2s	12100
L _{II}	2p _{1/2}	11544
L _{III}	2p _{3/2}	10207
M _I	3s	2820
M _{II}	3p _{1/2}	2575
M _{III}	3p _{3/2}	2281
M _{IV}	3d _{3/2}	1949
M _V	3d _{5/2}	1809
N _I	4s	594.1
N _{II}	4p _{1/2}	490.4
N _{III}	4p _{3/2}	423.6
N _{IV}	4d _{3/2}	255.9
N _V	4d _{5/2}	243.5
N _{VI}	4f _{5/2}	33.6
N _{VII}	4f _{7/2}	31.4
O _I	5s	75.6
O _{II}	5p _{1/2}	45.3
O _{III}	5p _{3/2}	36.8

Fluorescenza a raggi X

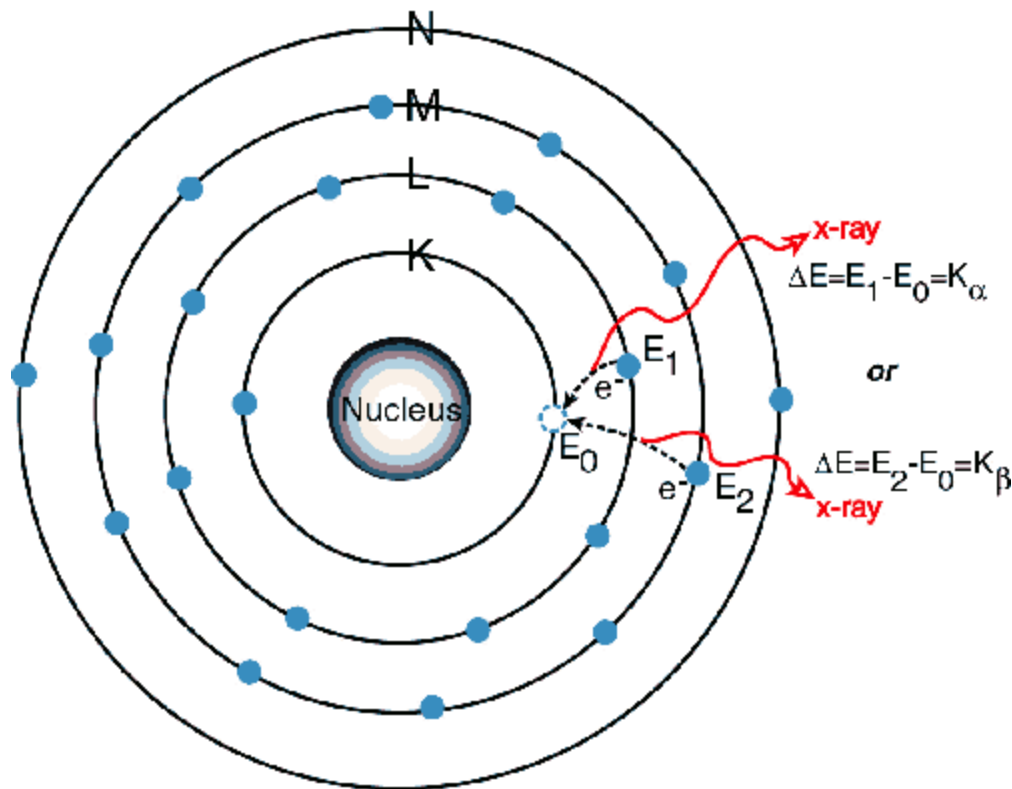
I raggi X, se di sufficiente energia, possono interagire con la materia rimuovendo elettroni interni (shell K, L o M)



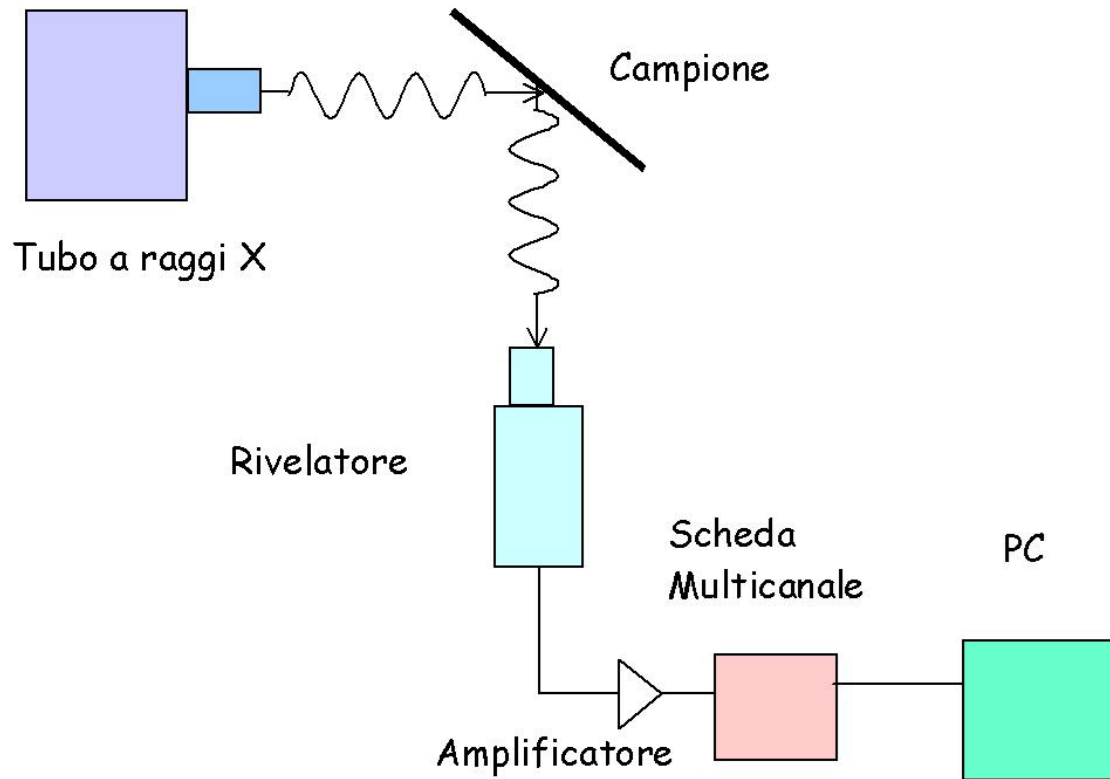
Fluorescenza a raggi X

L'elettrone rimosso è poi sostituito da uno più esterno.

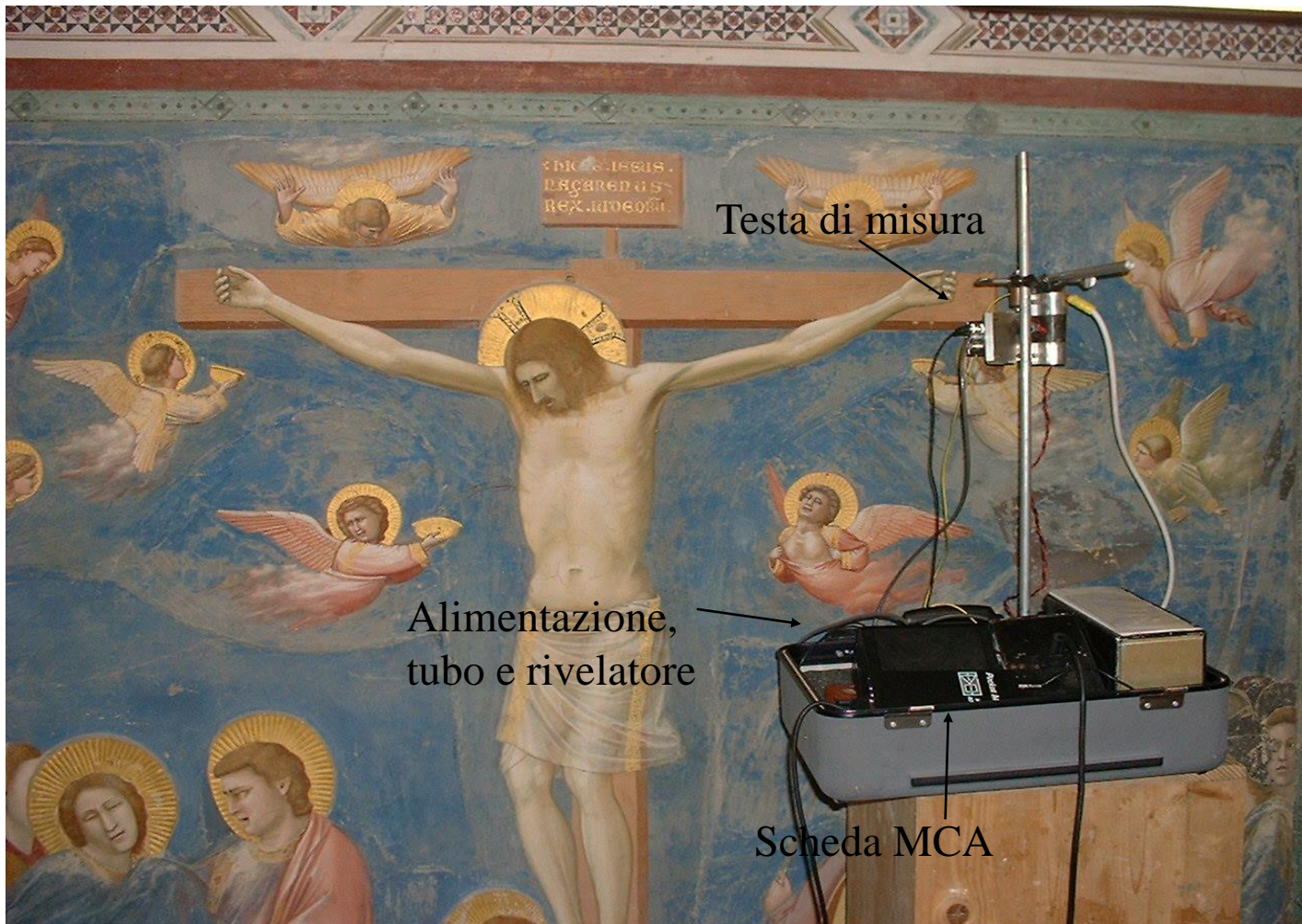
Tale processo è accompagnato dall'emissione di un fotone caratteristico dell'atomo bersaglio



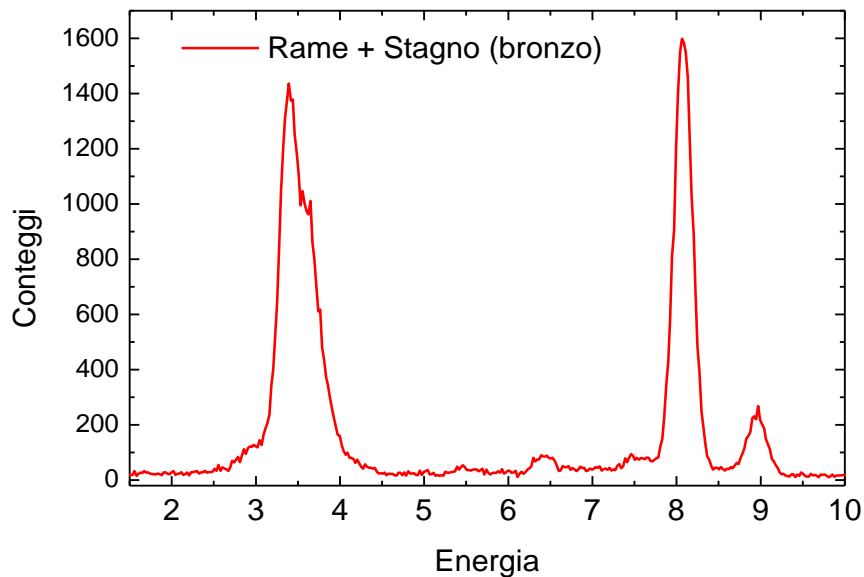
SCHEMA A BLOCCHI DELL'APPARATO SPERIMENTALE



Strumentazione utilizzata



“Osservando” un campione di incognita composizione chimica, ogni elemento chimico produrrà un segnale (picco) la cui posizione lungo l’asse orizzontale (energia) identifica l’elemento stesso. Il picco sarà poi tanto più alto quanto maggiore è la presenza di quel dato elemento nel campione analizzato. Nella Tabella che segue sono riportate le “posizioni” (energia in keV) per alcuni elementi chimici.



Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Ferro	Fe	6.4 - 7.0
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Rame	Cu	8.0 - 8.9
Stagno	Sn	3.4 - 3.7
Argento	Ag	2.9
Oro	Au	9.7 - 11.4
Cromo	Cr	5.4 - 5.9
Nichel	Ni	7.5 - 8.3

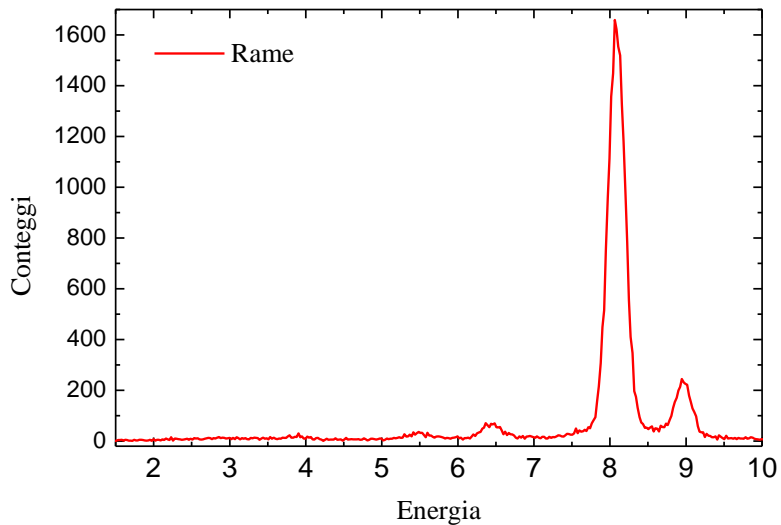


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di rame

+

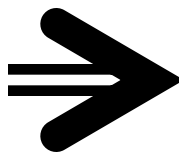


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di bronzo

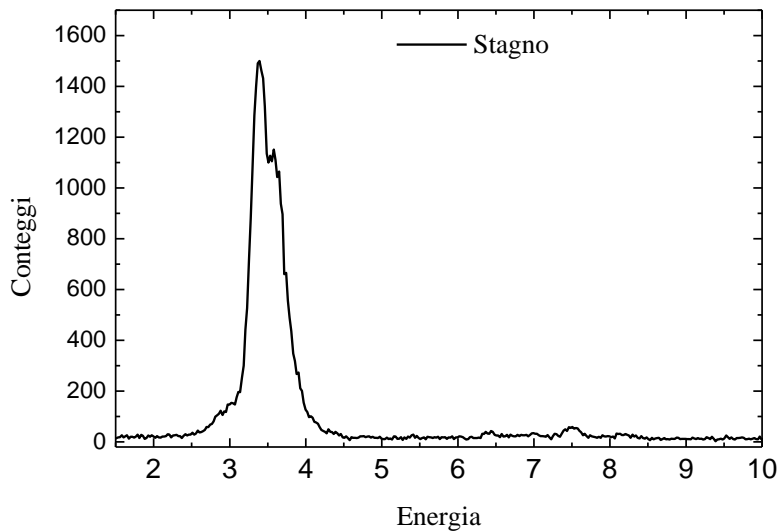
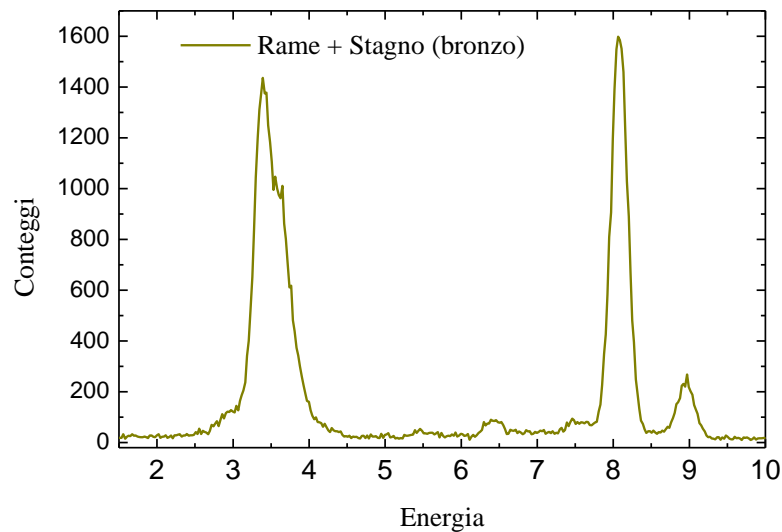


Grafico ottenuto “osservando”
un frammento di stagno

“Campioni analitici”

Basilica Santa Croce-Lecce

“Perseo” di Benvenuto Cellini - Firenze

L'altare d'oro di Sant'Ambrogio -Milano

Affreschi di Piero della Francesca - Arezzo

Affreschi della scuola Mitrea - Basilica Inferiore di San Clemente - Roma

Cappella degli Scrovegni, Giotto - Padova

Apparato argenteo Basilica San Nicola - Bari

David di Michelangelo - Firenze

Affreschi di Raffaello - Musei Vaticani

Statua bronzea S. Castromediano – Lecce

Chiesa di Santo Stefano – Soletto (LE)

Opera in cartapesta “Madonna con Bambino” Iacopo Sansovino, Museo di Budapest

“Bronzi di Riace” Reggio Calabria

La Cappella degli Scrovegni

La cappella degli Scrovegni è una costruzione in mattoni di cui si ignora l'architetto. Fu commissionata da Enrico Scrovegni in suffragio dell'anima del padre Reginaldo, reso famoso da Dante che, nel canto XVII dell'*Inferno*, lo accusa di usura, e contemporaneamente per allontanare da se il rischio di andare incontro alla stessa sorte in quanto anche egli era in odore di usura. Infatti, nella scena del *Giudizio Universale*, Enrico, in penitenza, con il sacro dono restituisce simbolicamente quanto aveva lucrato con l'usura.

Iniziata nel 1303, la chiesa fu consacrata nel 1305, dedicata alla *Vergine Annunziata*, e inizialmente utilizzata come cappella funeraria.

La chiesa è caratterizzata da un'unica navata con volta a botte e dalla presenza di due altari laterali. Per affrescare l'interno della chiesetta Enrico Scrovegni chiamò Giotto, che in questo ciclo pittorico raggiunse la piena maturità della propria espressione artistica.



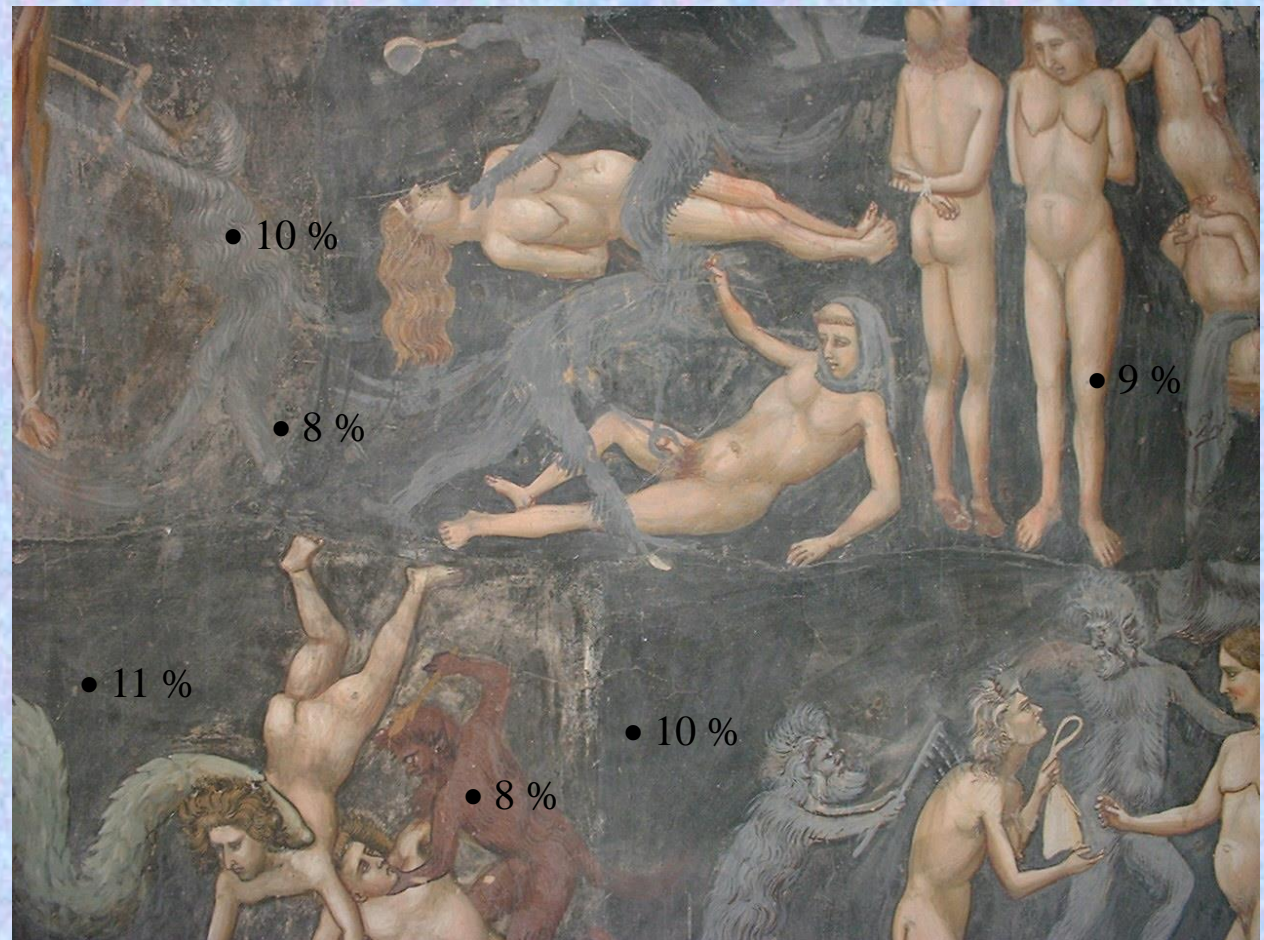
Scopi delle misure

- Determinare il tenore di zolfo sulla superficie degli affreschi;
- Valutare se con opportuni trattamenti questo si riduceva o addirittura scompariva;
- Caratterizzare i pigmenti utilizzati da Giotto ed evidenziare quindi eventuali interventi di restauro.

La presenza dei composti di zolfo è correlata al degrado dell'opera d'arte e quindi la sua determinazione è alla base di ogni intervento di restauro

Esempi di punti di misura

L'affresco del *Giudizio Universale* occupa l'intera controfacciata soprastante la porta principale. Alla destra della croce centrale si apre la voragine dell'inferno. Gran parte della parete è caratterizzata da un tenore di zolfo intorno al 10%. Nella figura sono indicati alcuni punti di misura.



Esempi di punti di misura

Al contrario della controfacciata, la parete sinistra ed in particolare l'affresco *Cacciata dei mercanti dal tempio* è caratterizzata da valori molto bassi di zolfo (valori prossimi al limite di rivelabilità del metodo). Si comprende quindi la necessità di una campagna di misura prima di procedere ad eventuali trattamenti.

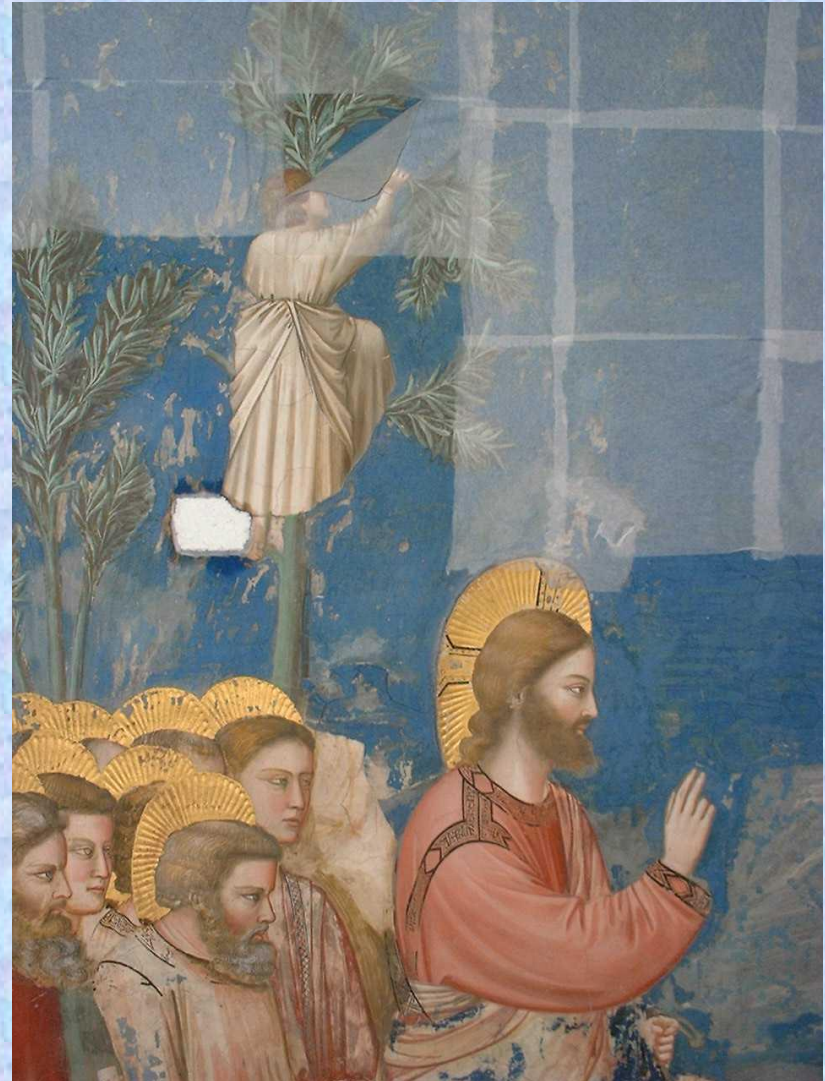


Possibili trattamenti

In Figura (Entrata di Gesù a Gerusalemme) sono evidenti alcuni possibili trattamenti per l'eliminazione dei composti dello zolfo.

- In alto si possono vedere gli impacchi di carta giapponese.

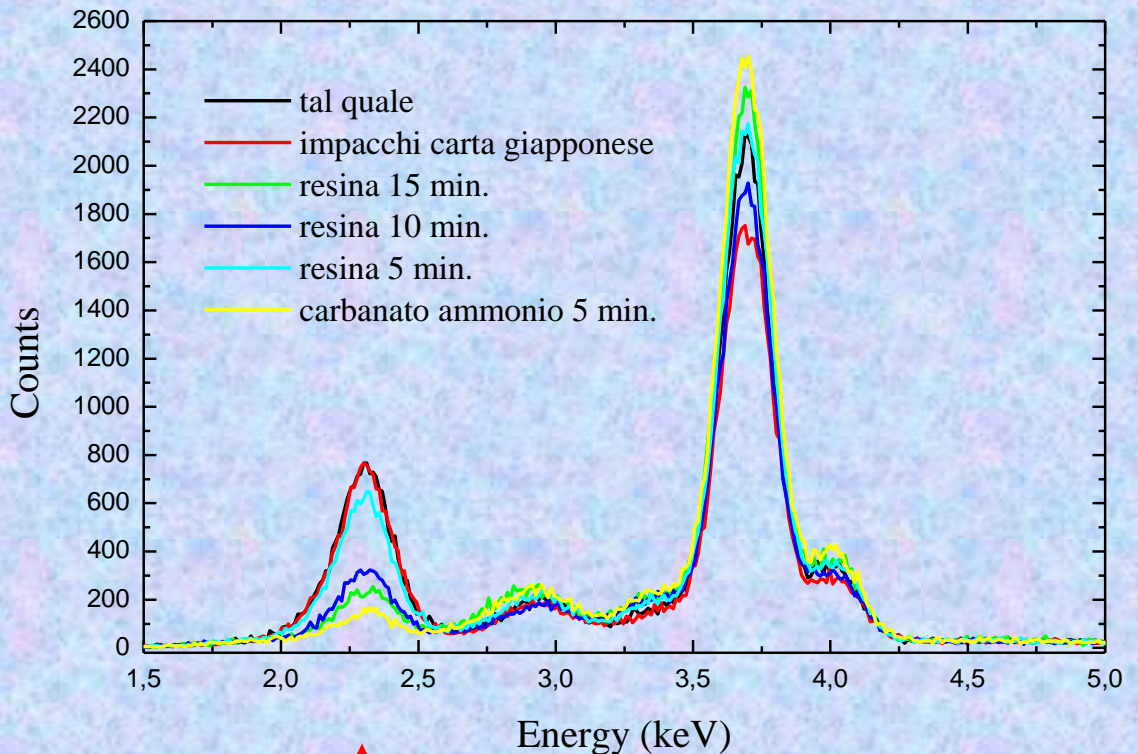
- La zona bianca (centro della foto in corrispondenza del piede dell'uomo sull'albero) corrisponde ad un trattamento con carbonato d'ammonio.



Spettri relativi ai diversi processi di trattamento

Su una regione ad alto tenore di zolfo (circa il 13%) sono stati eseguiti 3 differenti processi di eliminazione dei solfati:

- mediante impacchi di polpa di carta con acqua calda deionizzata per 10 minuti (processo rilevatosi non adeguato);
- con resina a scambio anionico per 5, 10 e 15 minuti (lo zolfo è stato ridotto rispettivamente al 10%, 4% e 2%);
- con carbonato d'ammonio (riduzione all' 1/1.5%).



zolfo



Con misure eseguite *in situ* è stato possibile:

- Valutare i diversi processi di pulitura;
- Indicarne i più idonei;
- Testare la pulitura;
- “Dare risposte” ad una serie direi infinita di domande.

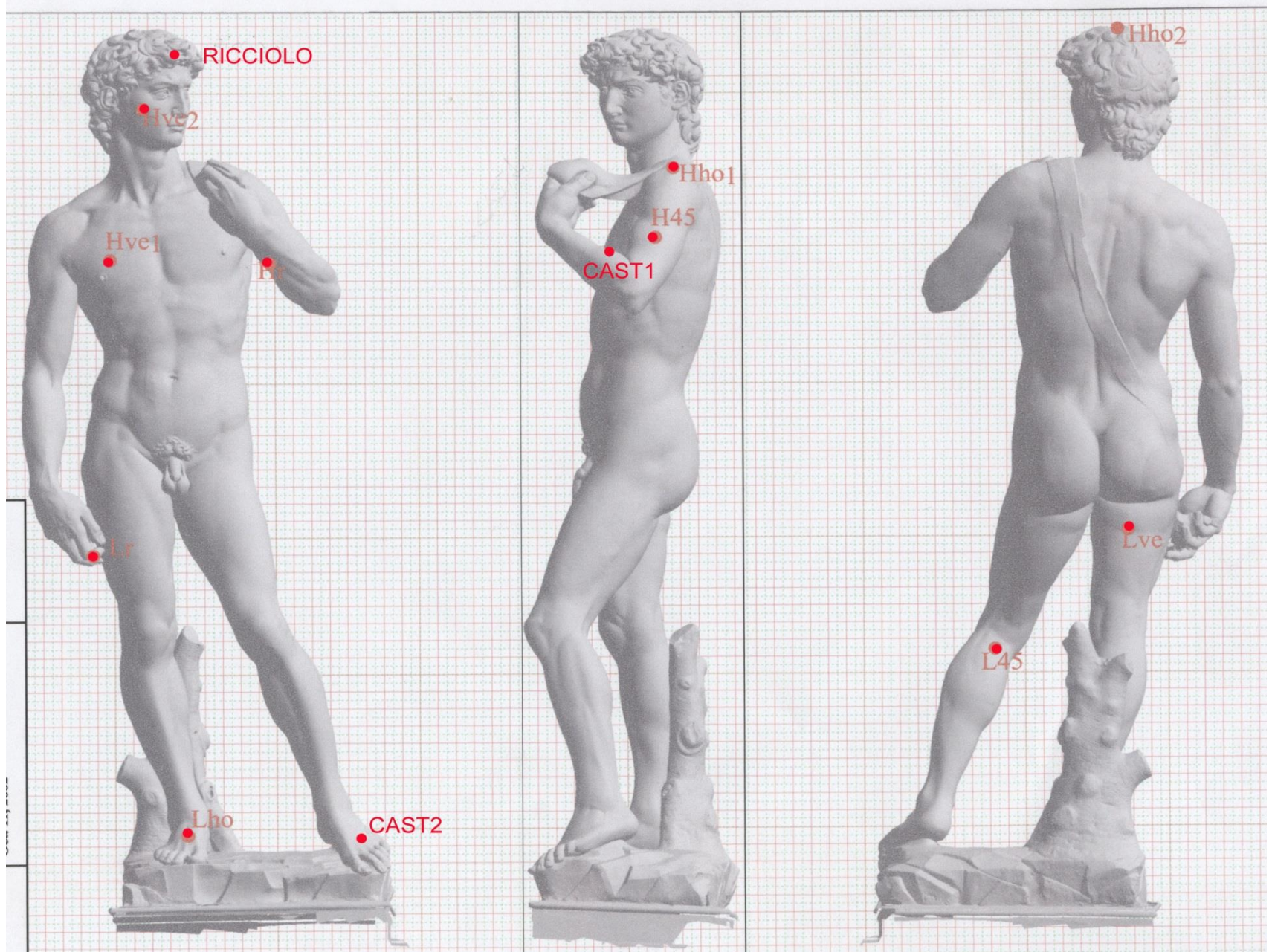
Il David di Michelangelo



Notizie sul David

- La statua, realizzata in marmo bianco e alta oltre 4 metri, fu eseguita da Michelangelo fra il 1501 e il 1504 e collocata in piazza della Signoria a Firenze. Il marmo non fu scelto da Michelangelo e la qualità è risultata scadente fino dalle sue origini.
- Nel 1512 un fulmine colpisce il basamento del David compromettendo la staticità dell'opera.
- Nel 1527 il braccio sinistro va in pezzi in occasione di sollevamenti popolari antimedicei: nel 1543 viene eseguita l'imperniatura dei pezzi frammentati.
- Nel 1813 Stefano Ricci eseguì il primo restauro documentato ripulendo e proteggendo la superficie marmorea con della cera stesa a caldo (encausto).
- Nel 1843 Aristodemo Costoli pulì il David con una soluzione di acido cloridrico al 50%.
- Nel 1847 Clemente Papi realizzò il calco del David: tale operazione può aver lasciato tracce di gesso ed altre sostanze. Inoltre, l'enorme peso dei tasselli ebbe conseguenze sulla già precaria situazione statica (perdita di coesione del basamento).
- Nel 1852 fu istituita la prima commissione incaricata di studiare le condizioni del David: fu osservato un profondo dilavamento che, nelle zone maggiormente battute dall'acqua, superava i 2 mm.
- Nel novembre del 1873 il David fu trasportato in Accademia: le condizioni del David risultavano visibilmente peggiori di quelle di altre statue coeve ed erano inoltre evidenti macchie di muffe.
- Nel 1991 il secondo dito del piede sinistro è danneggiato da un atto vandalico: per la ricostruzione è stata utilizzata resina e polvere di marmo.

Punti di misura

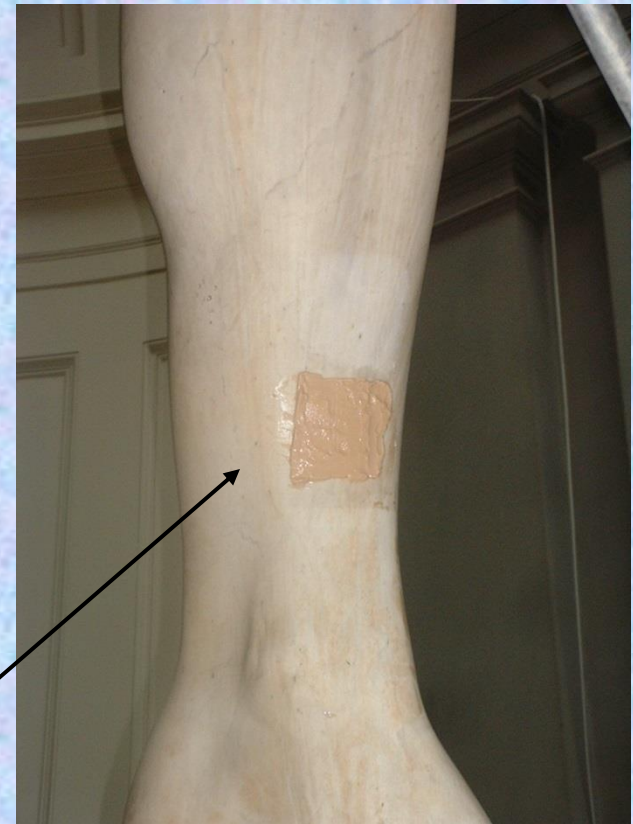
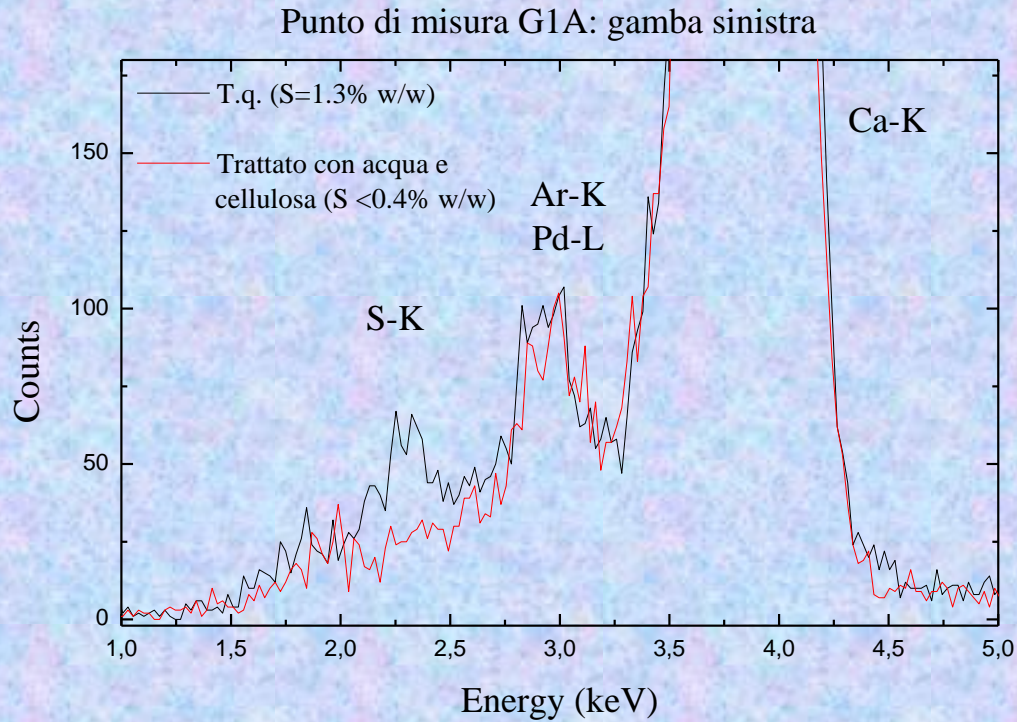


Processi di desolfurazione

Individuate zone ad elevato tenore di zolfo, sono state eseguite prove di pulitura al fine di testare i diversi processi di desolfurazione:

- Impacchi di carta giapponese con acqua distillata;
- Resina a scambio anionico (scambiano SO_4^{2-} con OH^-);
- Essenza di petrolio;
- Essenza di petrolio e acqua;
- Solvigel;
- Solvigel ed acqua.

Processi di desolfurazione



Carta giapponese
+ acqua

Risultati ottenuti

Le misure eseguite in situ hanno permesso di valutare “in corso d’opera” i diversi processi di pulitura indicandone quindi i più opportuni.



LA FLUORESCENZA A RAGGI X IN DISPERSIONE DI ENERGIA (EDXRF) PER LO STUDIO DELLA TELA “SAN FELICE IN TRONO” DI LORENZO LOTTO

**Francesco ADDUCI^a, Alessandro BUCCOLIERI^b,
Giovanni BUCCOLIERI^b, Alfredo CASTELLANO^b,
Roberto CESAREO^c, Fabrizio VONA^d**

^a Università di Bari, Dipartimento di Fisica, via Orabona 4, 70125, Bari

^b Università del Salento, Dipartimento di Scienza dei Materiali, via Monteroni, 73100, Lecce

^c Università di Sassari, Dipartimento di Matematica e Fisica, via Vienna 2, 7100, Sassari

^d Soprintendenza P.S.A.E. per le Province di Bari e Foggia, via Pier l'Eremita 25-B, 70122, Bari

“San Felice in Trono”

Lorenzo Lotto (1542)

Tela su tavola (cm. 139 x 57)

Chiesa di San Domenico a Giovinazzo (BA)



- Il dipinto fu ritrovato da Bernard Berenson, che lo rese noto nella sua monografia dedicata a Lorenzo Lotto, edita a Londra nel 1905. Lo studioso ebbe modo di usufruire di alcuni documenti scoperti e pubblicati alcuni anni prima da P. Giannuzzi (1894), il quale aveva scoperto l'esistenza di un contratto intercorso tra il pittore veneto e un mercante barlettano di nome Alouise Catelan. Il mercante commissiona, infatti, al pittore un trittico destinato ad ornare la Cattedrale di Giovinazzo, da consegnarsi entro la fine dell'anno 1542.

- L'artista ricorda la commissione nel suo *Libro dei Conti*, vero e proprio giornale di bordo del pittore, ricchissimo di notizie sulla sua attività e sui suoi rapporti con la committenza. Lotto parlando del dipinto lo menziona, appunto, come destinato a “*li homeni di Iuvenazo*”. Il *San Felice* risulta essere l'unico scomparto di un polittico, scampato ad un terribile incendio che interessò la cattedrale giovinazzese, sede vescovile nel secolo XVI. Dal luogo originario l'opera finì, seguendo una storia a noi ignota, nell'attuale chiesa settecentesca dedicata a San Domenico, a Giovinazzo, dove fu rinvenuta tra mille insignificanze, da Berenson, sul finire del diciannovesimo secolo.

- Nell'edizione italiana, della sua monografia (1955), lo storico dell'arte inglese, così racconta l'emozione della scoperta: “*Trovandomi in Puglia nell'Aprile 1897, mi fermai a Giovinazzo per vedere cosa era accaduto di quel trittico e, dopo varie peripezie, trovai il solo pannello col San Felice fra gli oggetti di sbratto ammuccati dietro l'altare maggiore (Tela cm. 139 x 57). Era allora in condizioni pietose: oggi ripulito mostra la caratteristica tipologia lottesca*”.

- Il trittico iniziale affiancava al San Felice, un Sant'Antonio da Padova e un San Nicola da Tolentino, ed era sormontato da una cimasa raffigurante il tradizionale “cristo pietoso”.

•Il dipinto si inserisce dunque in quel traffico (per la verità ad unico senso) di opere d'arte che a partire dalla fine del Trecento e che fino a tutto il Cinquecento, interessa il Veneto e le sponde della Puglia. Traffico che comprendeva, come ormai i vari e fitti studi sul settore hanno dimostrato, oltre al ben noto e nutrito numero di dipinti, anche sculture e opere di arte sontuaria.

•Nell'opera, Lorenzo Lotto allinea la figura del santo vegliardo seduto su di un alto trono, incassando la figura in uno spazio assai modesto, facendola quindi giganteggiare all'interno della composizione; quasi che l'artista avesse inteso sovrapporre e identificare – non senza una punta d'ironia – spazio illusorio del quadro e spazio materiale della tela. La cromia del dipinto è nutrita di quel particolarissimo impasto di tonalità ricche ma sommesse, caratteristiche proprio dell'ultima fase dell'artista.

•Il santo vescovo brandisce con la destra un pastorale di cristallo terminante in ricciolo d'oro, che corrisponde ad una tipologia consueta durante il Rinascimento. La figura regge con la mano sinistra la Bibbia, segnandone con l'anulare una pagina, utilizzando cioè il dito a mo' di segnalibro.

•Sul ricco piviale sono riconoscibili tra le figure ricamate lungo il bordo, due santi: **San Sebastiano** e **San Rocco**, rispettivamente sulla sinistra e sulla destra dello spettatore, che concludono in basso le decorazioni del piviale. Si tratta di due santi molto ricorrenti e legati, la cui iconografia è legata, per tradizione devozionale alle pestilenze e alle epidemie.

La loro presenza potrebbe far ipotizzare perciò anche un significato votivo del dipinto, legandolo, pertanto ad una particolare grazia ricevuta dal committente, oppure ad un più esteso e funesto evento in terra di Giovinazzo.

- La tela è stata restaurata, per la prima volta in data antecedente il 1919 come indicato da Adolfo Venturi, ma si ignorano i trattamenti eseguiti.
- L'unico restauro documentato risale al 1951 ad opera dell' *Istituto Centrale del Restauro*, Roma.

“Alcuni sollevamenti di colore e numerosi ritocchi Alterazioni delle vernici rimesse. La lacca del suppedaneo risultava, prima della fissatura, solubile in acqua”
Ministero della Pubblica Istruzione, Bollettino ICR, 1951

La tela è stata analizzata mediante Fluorescenza a Raggi X in Dispersione di Energia (EDXRF) al fine di:

- identificare i principali pigmenti utilizzati dal Lotto (rosso, verde, blu, bianco e giallo);
- determinare zone di precedenti restauri.

Strumentazione utilizzata



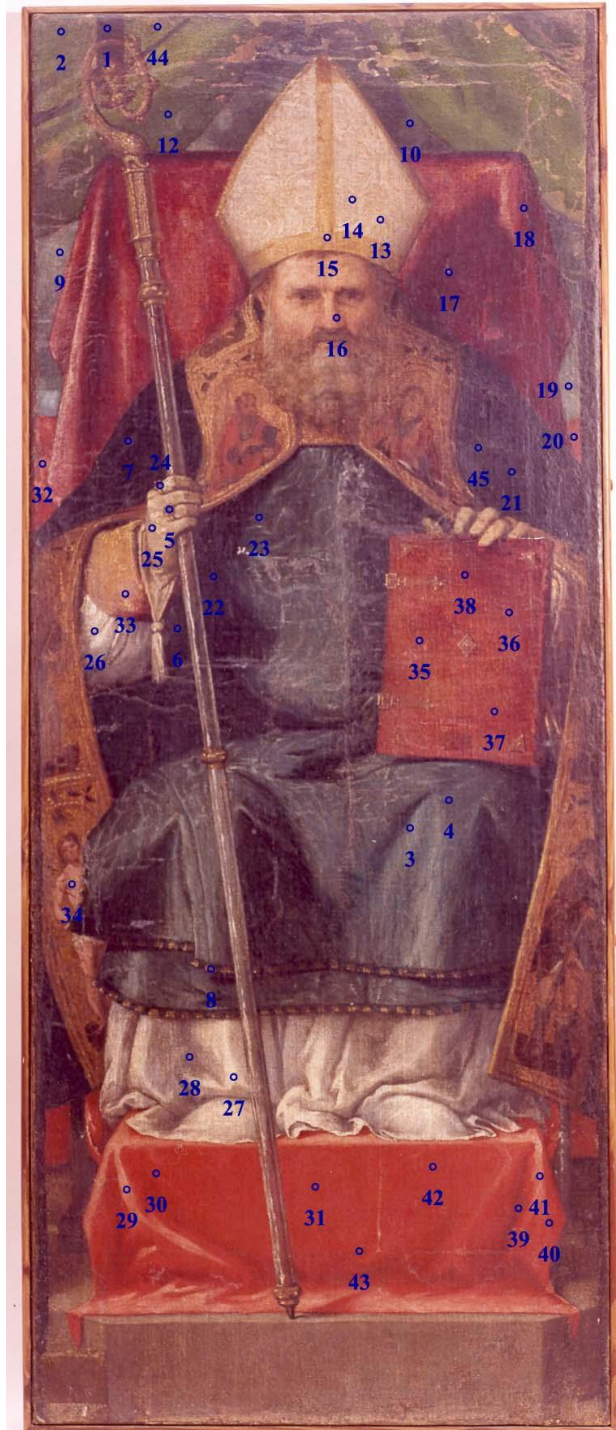
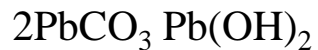
- Tubo a raggi X prodotto dalla OXFORD Instrument, con anodo di tungsteno operante a 30 kV e 5 μ A
- Rivelatore Si-PIN (mod. XR100T) prodotto dalla AMPTEK, raffreddato termoelettricamente, avente una finestra di Be da 25 μ m, con risoluzione di 190 eV at 5.9 keV
- Scheda multicanale prodotta dalla AMPTEK

PUNTI DI MISURA

Pigmenti analizzati

- rossi
- verdi
- blu
- bianchi
- gialli

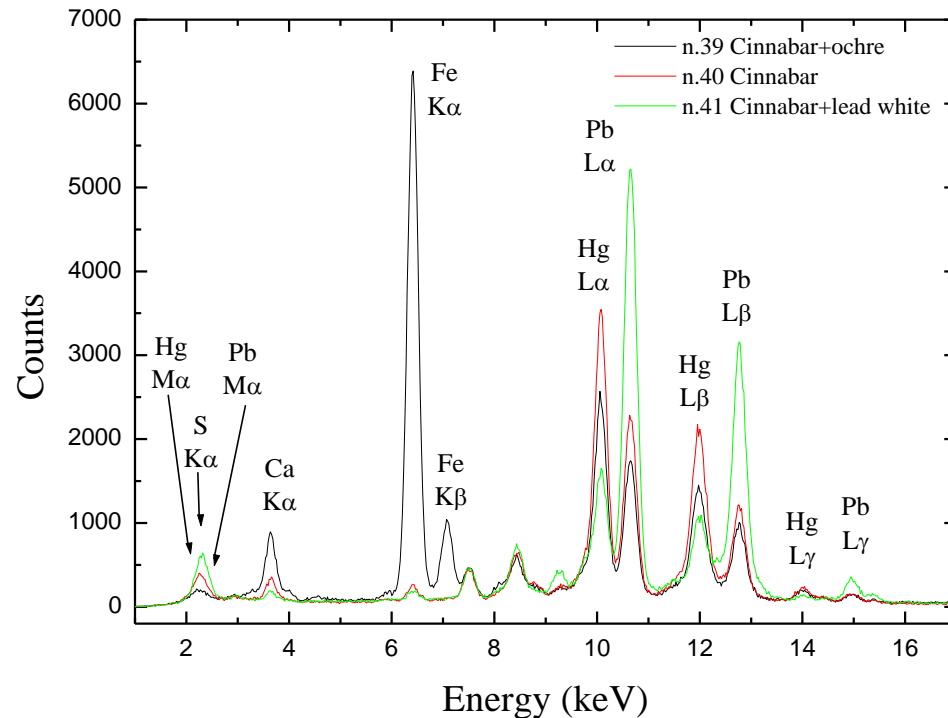
La presenza di piombo in tutti i pigmenti ha permesso di poter supporre una imprimitura dell'intera tela in bianco di biacca



Pigmenti ROSSI

Sono stati individuati tre differenti rossi:

- Rosso costituito da Hg e S (cinabro): punti del suppedaneo (30, 31, 40, 42 e 43) e punti 32 e 20
- Rosso di Pb (minio): regioni 17 e 18
- Rosso contenente Fe, Hg e S (miscela di cinabro ed ocre rossa): zone 35 e 38



È interessante il confronto tra il rosso scuro della zona 39, il rosso della zona 40 ed il rosso chiaro della zona 41.

•Zona 39

Presenza Fe, Hg ed S: miscela ocre rossa e cinabro

•Zona 40

Presenza di Hg e Pb: Cinabro

•Zona 41

Presenza di Pb, Hg: rosso chiaro ottenuto mescolando cinabro e biacca

Pigmenti VERDI

Le zone di colore verde (2, 12, 19 e 44) sono caratterizzati principalmente dalla presenza di Cu: si tratta quindi probabilmente di malachite

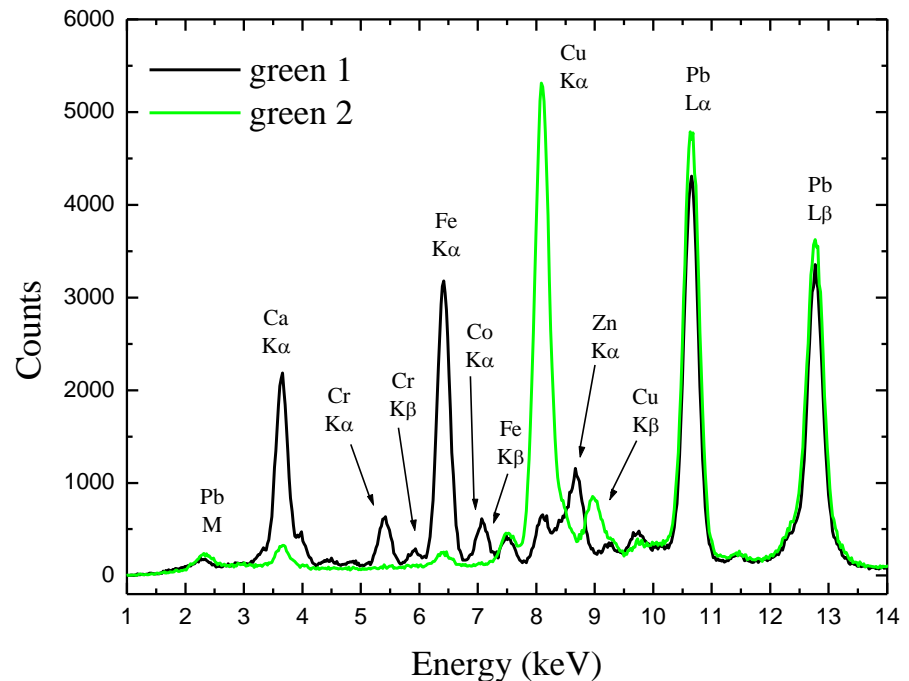


Verde 1

Presenza di Fe (terra verde)

Tracce di Cr, Zn e Co: probabile presenza di ossido di cromo (Cr_2O_3) e verde di cobalto (CoO n ZnO). Questi pigmenti, usati dal XIX secolo, confermano un intervento di restauro precedente al 1919.

La zona 1 manifesta un verde più scuro rispetto ai restanti: si tratta di una regione non trattata nel restauro dell'ICR del 1951 e perciò può conservare informazioni circa precedenti interventi.

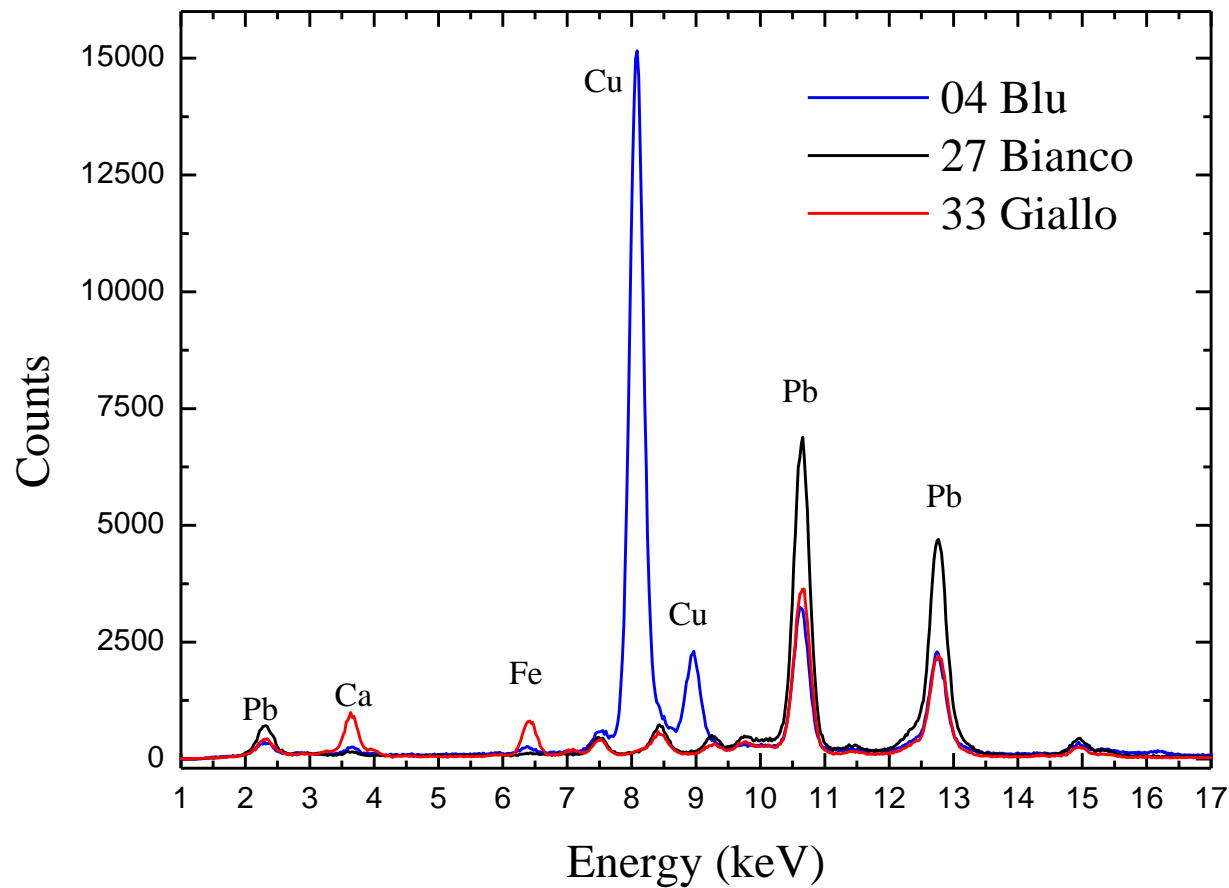


ALTRI PIGMENTI

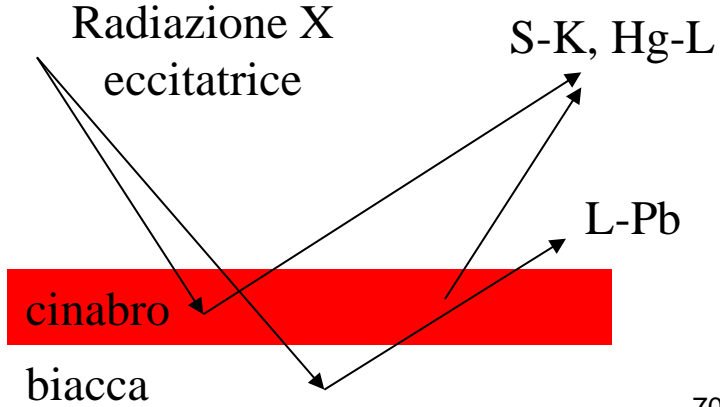
Pigmenti Blu: sono costituiti principalmente da Cu (azzurrite)

Pigmenti Bianchi: presenza di Pb (biacca)

Pigmenti Gialli: manifestano la presenza di Fe (ocra gialla)

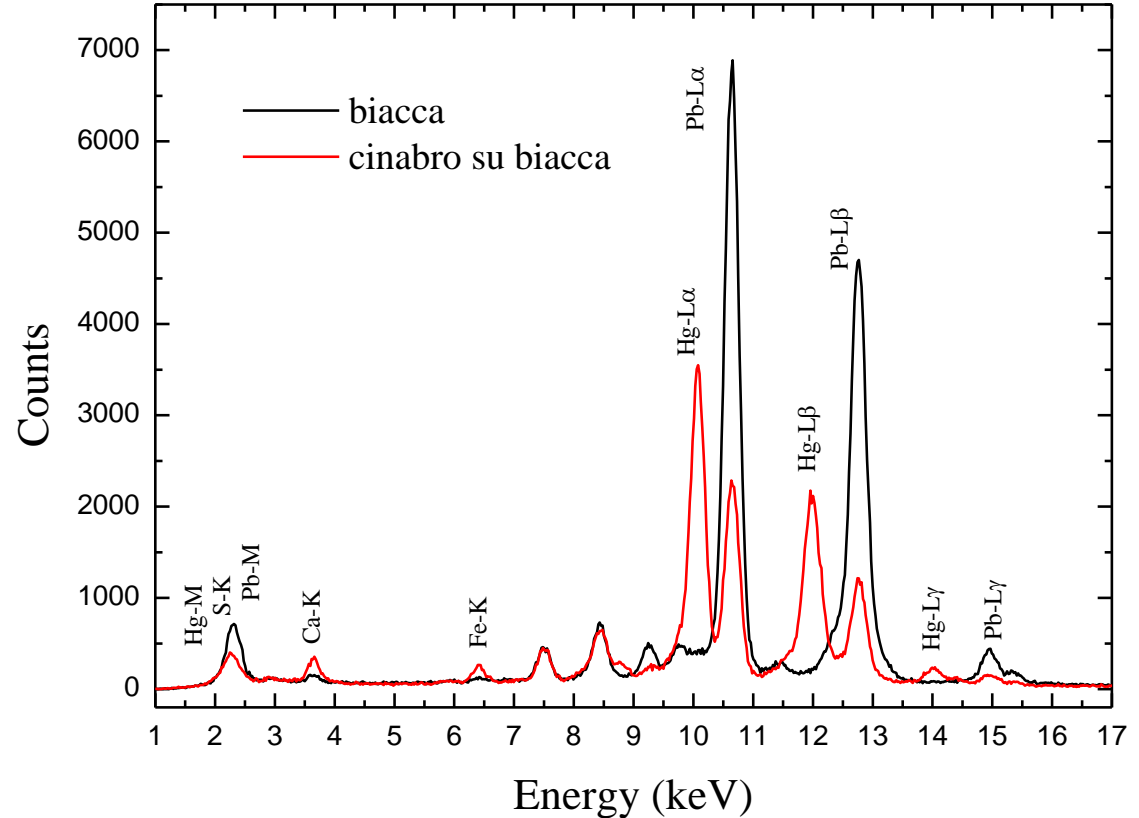


STRATIGRAFIA DEI PIGMENTI



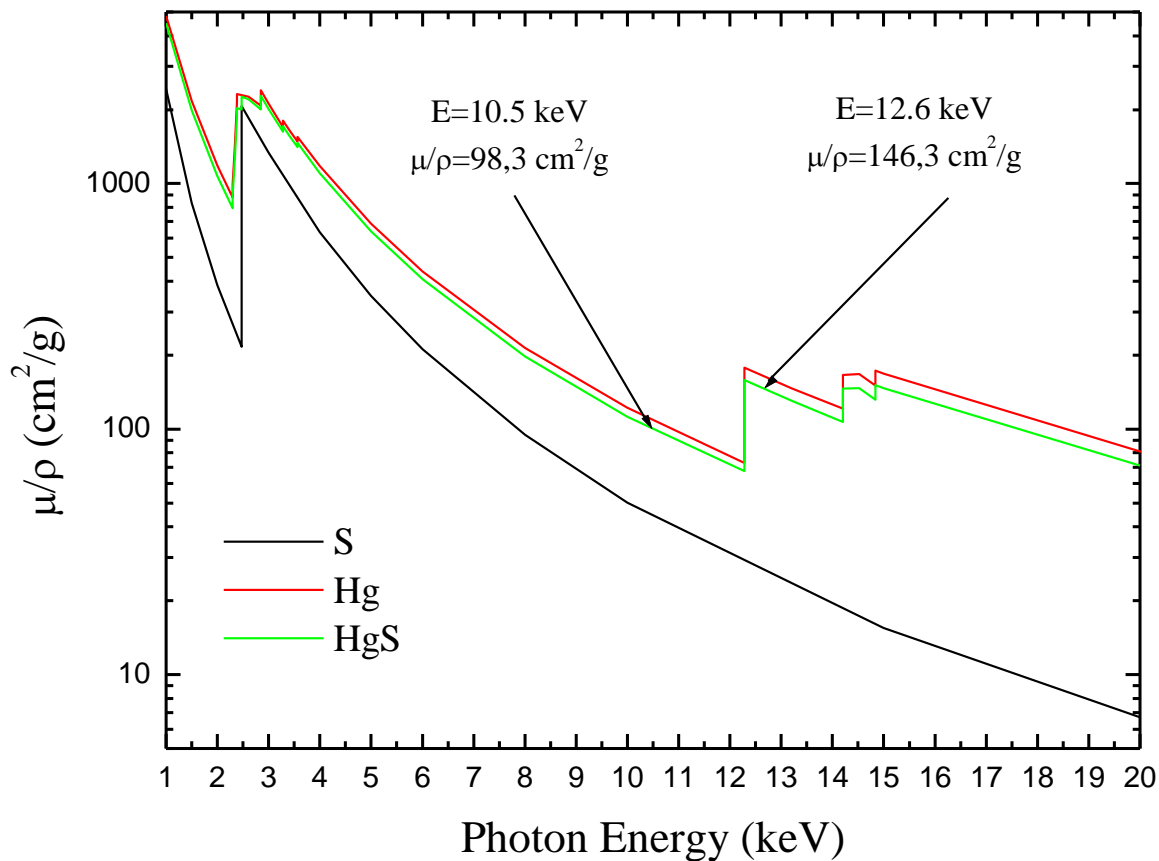
In presenza di cinabro su biacca (imprimitura) è possibile studiare la stratigrafia dei pigmenti.

Le radiazioni Pb-L sono assorbite, in maniera differente, dallo strato di cinabro sovrastante



Lo spessore del cinabro può essere valutato determinando il rapporto tra le linee Pb-L $_{\alpha}$ e Pb-L $_{\beta}$, che sono differentemente assorbite dal cinabro.

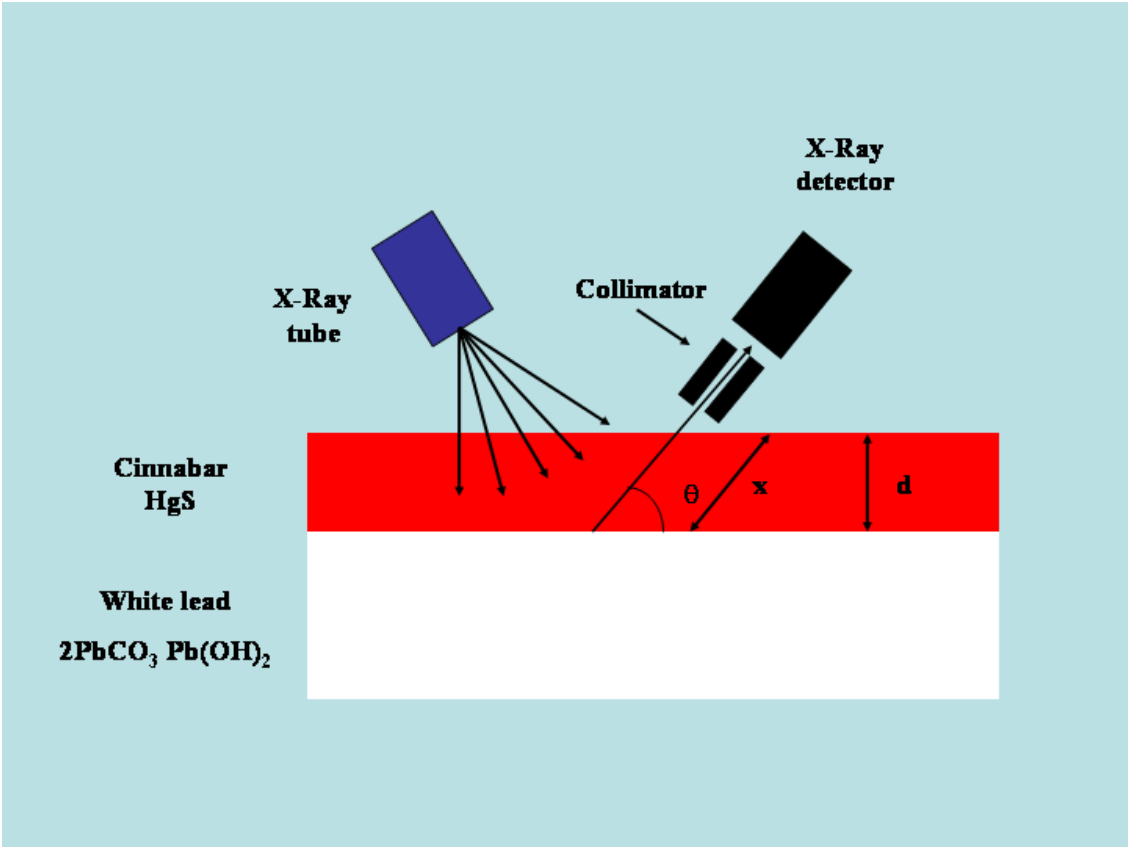
La radiazione Pb-L $_{\beta}$ (12.6 keV) è molto più assorbita della radiazione Pb-L $_{\alpha}$ (10.5 keV) poiché i rispettivi coefficienti di assorbimento di massa sono $\mu_{\beta}=146.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ and $\mu_{\alpha}=98.3 \text{ cm}^2/\text{g}$.



$$I_{Ei} = (I_{Ei})_0 e^{-\frac{\mu_{Ei}}{\rho} \rho x}$$

x: percorso in g/cm^2 della radiazione Pb- L_α ($E_1=10.5 \text{ keV}$) and Pb- L_β ($E_2=12.6 \text{ keV}$) nel cinabro
 I_0 e **I** : intensità della radiazione rispettivamente prima e dopo lo strato di cinabro.
d: spessore “equivalente” di cinabro

Il rapporto $(I_{E1})_0/(I_{E2})_0$ è stata valutata analizzando un campione di biacca puro.



$$I_{E1} = (I_{E1})_0 e^{-\mu_{E1}x}, \quad I_{E2} = (I_{E2})_0 e^{-\mu_{E2}x}$$

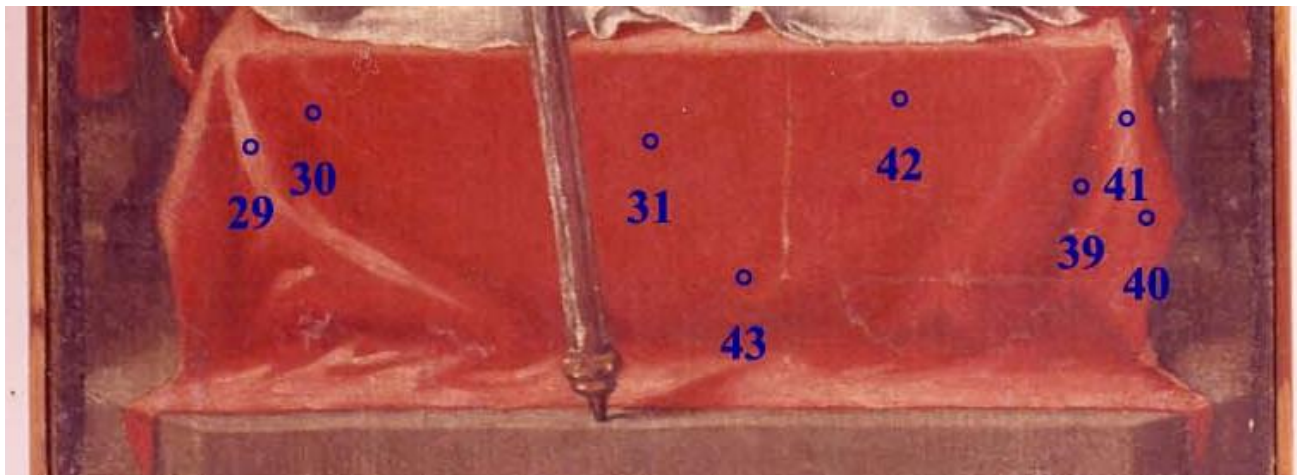
$$\frac{I_{E1}}{I_{E2}} = \frac{(I_{E1})_0}{(I_{E2})_0} e^{-(\mu_{E1}-\mu_{E2})x}$$

$$x = \frac{1}{\mu_{E1} - \mu_{E2}} \ln \frac{\frac{(I_{E1})_0}{(I_{E2})_0}}{\frac{I_{E1}}{I_{E2}}}$$

$$d = x \text{ sen } \theta$$

**“Spessori equivalenti”
di cinabro**

Zona	Spessore (μm)
20	3.8 ± 0.5
30	6.8 ± 1.1
31	8.3 ± 0.5
32	6.0 ± 1.0
39	5.0 ± 0.8
40	5.7 ± 0.4
42	7.6 ± 1.0
43	7.9 ± 1.7



CONCLUSIONI

Le misure, in maniera assolutamente non distruttiva e eseguite *in situ*, hanno permesso:

- sia di identificare i principali pigmenti pittorici usati dall'artista che svelare alcuni dettagli della tecnica pittorica (imprimitura, mescolanza dei pigmenti, ecc.);
- di accertare interventi di restauro non documentati;
- di valutare la stratigrafia dei pigmenti.

I BRONZI DI RIACE

Il 16 agosto del 1972, nelle acque dello Jonio, a trecento metri da riva e otto metri di profondità, a ridosso della marina del comune di Riace, furono notate nella sabbia le sporgenze di due bronzi in seguito denominati “Bronzi di Riace”. Gli studiosi li associarono all’arte della cultura greca del V secolo a.C..

Furono in restauro presso la Soprintendenza di Reggio Calabria fino al 1975 e poi trasferiti presso il laboratori di restauro dell’*Opificio delle Pietre Dure* di Firenze dove furono analizzati e restaurati. I restauri proseguirono fino alla fine del 1980. Furono esposti per sei mesi a Firenze e riportati poi a Reggio Calabria.

Nel 1990 sono comparsi fenomeni di degrado: le statue sono quindi state svuotate dai resti delle terre di fusione.

Statua B



Statua A



Attualmente i Bronzi sono sottoposti ad una campagna di diagnostica al fine di valutare lo stato di conservazione ad opera dell'*Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro* di Roma.

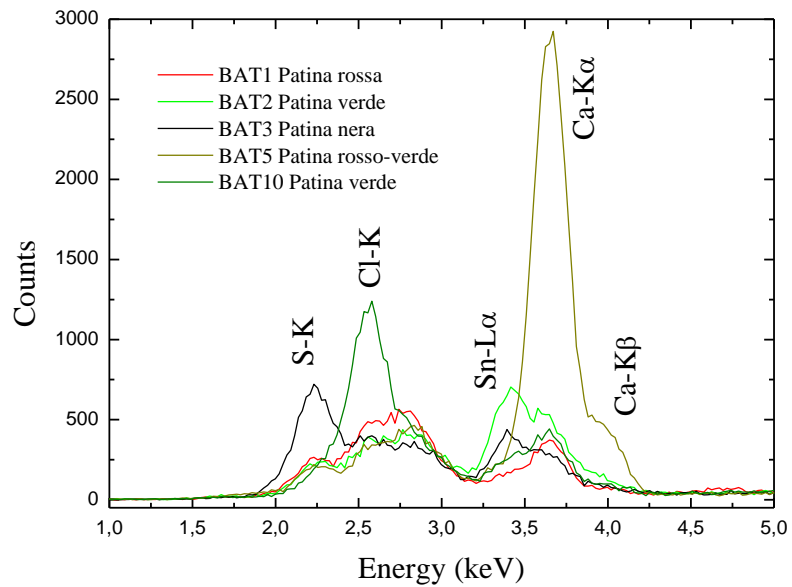


Il Prof. Maurizio MARABELLI dirige i lavori e il laboratorio di Archeometria dell'Università del Salento cura lo studio delle patine.

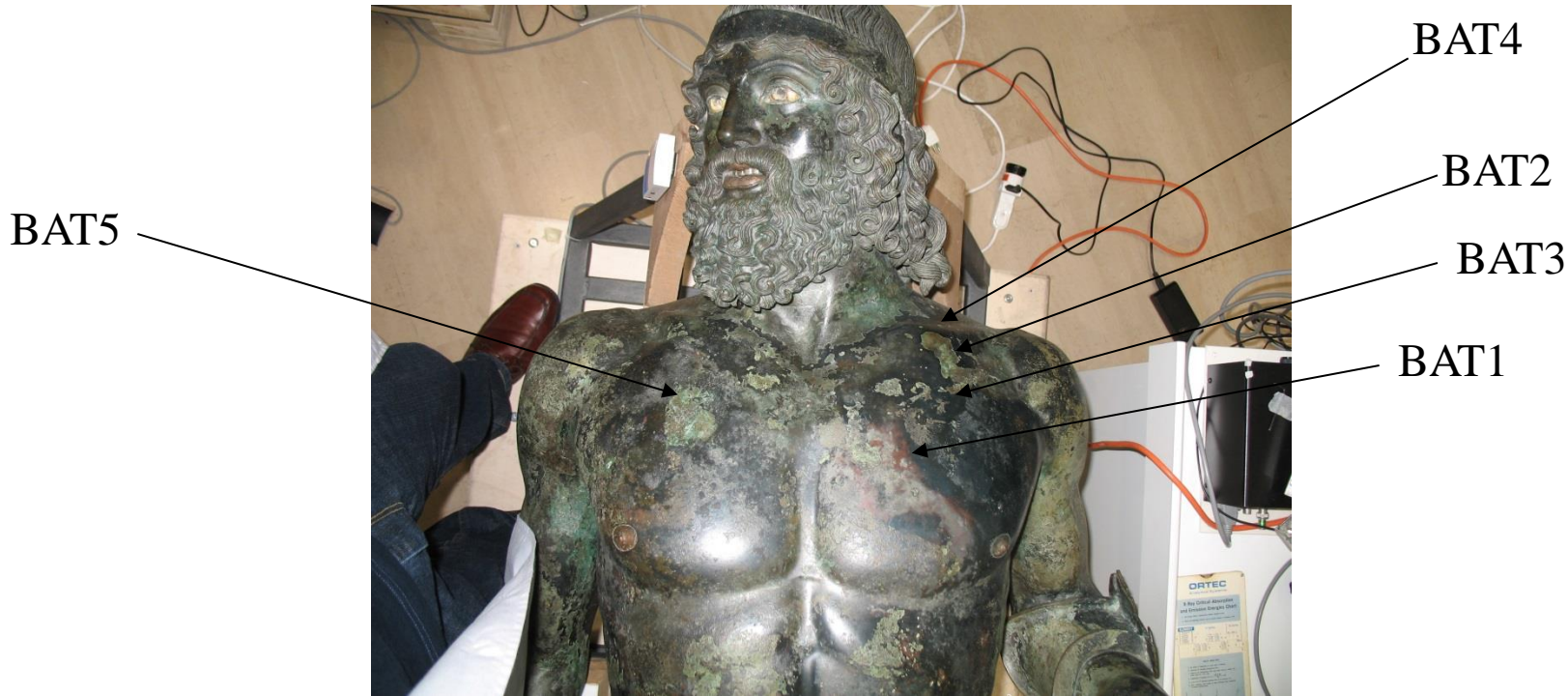
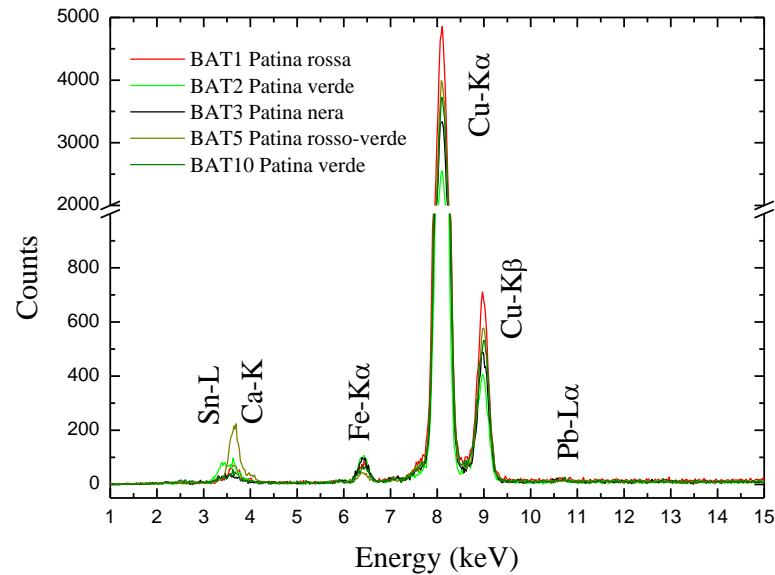
..... patine nere, patine verdi, patine rosse, patine color bronzo,



Bronzo A, Torace



Bronzo A, Torace



	SALDATURE - Ordinati per punto di acquisizioni								
File	descrizione	S	Cl	Sn	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
SBBD1	Bronzo B, braccio dx, tassello	3,9	2,2	9,0	<0,2	2,1	73,0	3,0	6,5
SBBD2	Bronzo B, braccio dx, saldatura sopra tassello	0,9	2,5	18,9	0,4	3,6	63,1	<1,0	6,4
SBBD3	Bronzo B, braccio dx, saldatura	2,4	2,5	29,3	0,5	4,4	48,1	2,4	9,5
SBBD4	Bronzo B, braccio dx, saldatura	<0,5	<1,5	27,2	0,8	7,3	44,7	2,0	6,7
SBBD5	Bronzo B, braccio dx aggiunto color bronzo	5,8	2,6	14,8	<0,2	1,7	51,9	5,0	18,0
SBBD6	Bronzo B, braccio dx, spalla color bronzo	<0,5	3,2	22,4	<0,2	1,4	65,2	3,7	3,9
SBBD7	Bronzo B, braccio dx, saldatura	<0,5	<1,5	22,5	0,6	4,4	59,2	3,5	9,6
SABS1	Bronzo A, braccio sx, saldatura	4,4	2,9	38,8	0,3	2,1	50,3	<1,0	<2,0
SABS2	Bronzo A, braccio sx, saldatura	3,2	3,2	33,7	<0,2	1,3	54,4	<1,0	<2,0
SABS3	Bronzo A, braccio sx, sopra saldatura	1,0	2,5	43,7	0,4	3,4	36,9	<1,0	<2,0
SABS4	Bronzo A, braccio sx, sotto saldatura	3,7	2,0	44,3	0,3	3,2	39,3	<1,0	<2,0

Elemento	Simbolo	Energia (keV)
Zolfo	S	2.3
Cloro	Cl	2.6
Argon	Ar	2.9
Calcio	Ca	3.7 - 4.0
Titanio	Ti	4.5 - 4.9
Cromo	Cr	5.4 - 6.0
Manganese	Mn	5.9 - 6.5
Ferro	Fe	6.4 - 7.0
Cobalto	Co	6.9 - 7.6
Nichel	Ni	7.5 - 8.3
Rame	Cu	8.0 - 8.9
Zinco	Zn	8.6 - 9.6
Arsenico	As	10.5 - 11.7
Mercurio	Hg	10.0 - 11.8
Piombo	Pb	2.4 - 10.5 - 12.6
Argento	Ag	2.9 - 22.2
Stagno	Sn	3.4 - 3.7 - 25.3
Oro	Au	9.7 - 11.4

**Righe di emissione di
alcuni elementi**

TABLE A.II. – *Principal K and M X-ray energies (keV) - part 1*

Z	Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	K_{ab}	$M_{\alpha 1}$	$M_{\beta 2}$
11	Na	1.04	–	1.067	–	1.08	–	–
12	Mg	1.25	–	1.29	–	1.30	–	–
13	Al	1.49	1.49	1.55	–	1.56	–	–
14	Si	1.74	1.74	1.83	–	1.84	–	–
15	P	2.01	2.01	2.14	–	2.14	–	–
16	S	2.31	2.31	2.46	–	2.47	–	–
17	Cl	2.62	2.62	2.81	–	2.82	–	–
18	Ar	2.96	2.96	3.19	–	3.20	–	–
19	K	3.31	3.31	3.59	–	3.61	–	–
20	Ca	3.69	3.69	4.01	–	4.04	–	–
21	Sc	4.09	4.09	4.46	–	4.50	–	–
22	Ti	4.51	4.50	4.93	–	4.96	–	–
23	V	4.95	4.94	5.43	–	5.46	–	–
24	Cr	5.41	5.40	5.95	–	5.99	–	–
25	Mn	5.90	5.89	6.49	–	6.54	–	–
26	Fe	6.40	6.39	7.06	–	7.11	–	–
27	Co	6.93	6.91	7.65	–	7.71	–	–
28	Ni	7.48	7.46	8.26	8.33	8.33	–	–
29	Cu	8.05	8.03	8.90	8.98	8.98	–	–
30	Zn	8.64	8.61	9.57	9.66	9.66	–	–
31	Ga	9.25	9.23	10.26	10.36	10.37	–	–
32	Ge	9.88	9.85	10.98	11.10	11.10	–	–
33	As	10.54	10.51	11.72	11.86	11.86	–	–
34	Se	11.22	11.18	12.49	12.65	12.65	–	–
35	Br	11.92	11.88	13.29	13.46	13.47	–	–
36	Kr	12.65	12.60	14.11	14.31	14.32	–	–
37	Rb	13.39	13.34	14.96	15.18	15.20	–	–
38	Sr	14.16	14.10	15.83	16.08	16.11	–	–
39	Y	14.96	14.88	16.74	17.01	17.04	–	–
40	Zr	15.77	15.69	17.67	17.97	18.00	–	–
41	Nb	16.61	16.52	18.62	18.95	18.99	–	–
42	Mo	17.48	17.37	19.61	19.96	20.00	–	–
43	Tc	18.41	18.33	20.58	21.01	21.05	–	–
44	Ru	19.28	19.15	21.65	22.07	22.12	–	–
45	Rh	20.21	20.07	22.72	23.17	23.22	–	–
46	Pd	21.17	21.02	23.82	24.30	24.35	–	–
47	Ag	22.16	21.99	24.94	25.45	25.52	–	–
48	Cd	23.17	22.98	26.09	26.64	26.71	–	–
49	In	24.21	24.00	27.27	27.86	27.93	–	–
50	Sn	25.27	25.04	28.48	29.11	29.19	–	–
51	Sb	26.36	26.11	29.72	30.39	30.49	–	–
52	Te	27.47	27.20	30.99	31.70	31.81	–	–
53	I	28.61	28.31	32.29	33.02	33.16	–	–
54	Xe	29.80	29.48	33.64	34.45	34.58	–	–
55	Cs	30.97	30.62	34.98	35.82	35.96	–	–
56	Ba	32.19	31.81	36.38	37.25	37.41	–	–
57	La	33.44	33.03	37.80	38.73	38.93	–	–

TABLE A.II. - *Principal K and M X-ray energies (keV) - part 2*

Z	Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	K_{ab}	$M_{\alpha 1}$	$M_{\beta 2}$
58	Ce	34.72	34.28	39.25	40.23	40.45	-	-
59	Pr	36.02	35.55	40.75	41.77	42.00	-	-
60	Nd	37.36	36.84	42.27	43.30	43.57	-	-
61	Pm	38.65	38.16	43.94	44.95	45.21	-	-
62	Sm	40.12	39.52	45.40	46.55	46.85	-	-
63	Eu	41.53	40.88	47.03	48.24	48.51	-	-
64	Gd	42.98	42.28	48.72	49.96	50.23	-	-
65	Tb	44.47	43.74	50.39	51.74	52.00	-	-
66	Dy	45.98	45.19	52.18	53.49	53.79	-	-
67	Ho	47.53	46.69	53.93	55.29	55.61	-	-
68	Er	49.10	48.20	55.69	57.09	57.48	-	-
69	Tm	50.73	49.76	57.58	58.97	59.33	-	-
70	Yb	52.36	51.33	59.35	60.96	61.30	1.52	1.57
71	Lu	54.06	52.96	61.28	62.95	63.30	1.58	1.63
72	Hf	55.76	54.58	63.21	64.94	65.31	1.64	1.70
73	Ta	57.52	56.27	65.21	67.00	67.40	1.71	1.77
74	W	59.31	57.97	67.23	69.09	69.51	1.77	1.83
75	Re	61.13	59.71	69.30	71.22	71.66	1.84	1.91
76	Os	62.99	61.48	71.40	73.39	73.86	1.91	1.98
77	Ir	64.89	63.28	73.55	75.60	76.10	1.98	2.05
78	Pt	66.82	65.11	75.74	77.87	78.38	2.05	2.13
79	Au	68.79	66.98	77.97	80.16	80.71	2.12	2.20
80	Hg	70.82	68.89	80.26	82.53	83.11	2.19	2.28
81	Tl	72.86	70.82	82.56	84.90	85.52	2.27	2.36
82	Pb	74.96	72.79	84.92	87.34	88.00	2.35	2.44
83	Bi	77.10	74.80	87.33	89.83	90.52	2.42	2.53
92	U	98.43	94.65	111.29	114.55	115.59	3.17	3.34
95	Am	106.35	101.93	120.16	123.71	124.89	3.50	3.71
98	Cf	114.75	109.60	129.54	133.38	134.68	3.89	4.10

TABLE A.III. - *Principal L X-ray energies (keV) - part 1*

Z	Element	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\gamma 1}$	$L_{\gamma 3}$	L_t	L_η
37	Rb	1.69	1.69	1.75	-	1.83	1.86	-	1.48	1.54
38	Sr	1.81	1.80	1.87	-	1.95	2.00	-	1.58	1.65
39	Y	1.92	1.92	1.99	-	2.07	2.15	-	1.68	1.76
40	Zr	2.04	2.04	2.12	2.22	2.20	2.30	-	1.79	1.88
41	Nb	2.17	2.16	2.26	2.37	2.33	2.46	-	1.90	2.00
42	Mo	2.29	2.29	2.39	2.52	2.47	2.62	-	2.01	2.12

TABLE A.III. – *Principal L X-ray energies (keV) - part 2*

<i>Z</i>	Element	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\gamma 1}$	$L_{\gamma 3}$	L_l	L_{η}
43	Tc	2.42	2.42	2.54	2.67	2.62	2.79	–	2.13	2.25
44	Ru	2.56	2.55	2.68	2.83	2.76	2.96	–	2.25	2.38
45	Rh	2.70	2.69	2.83	3.00	2.91	3.14	–	2.38	2.52
46	Pd	2.84	2.83	2.99	3.17	3.07	3.33	–	2.50	2.66
47	Ag	2.98	2.98	3.15	3.35	3.23	3.52	3.75	2.63	2.81
48	Cd	3.13	3.13	3.32	3.53	3.40	3.72	3.75	2.77	2.96
49	In	3.29	3.28	3.49	3.71	3.57	3.92	4.16	2.90	3.11
50	Sn	3.44	3.43	3.66	3.90	3.75	4.13	4.38	3.04	3.27
51	Sb	3.60	3.59	3.84	4.10	3.93	4.35	4.60	3.19	3.44
52	Te	3.77	3.76	4.03	4.30	4.12	4.57	4.83	3.36	3.60
53	I	3.94	3.92	4.22	4.51	4.31	4.80	5.06	3.48	3.78
54	Xe	4.11	4.10	4.42	4.72	4.51	5.04	5.30	3.64	3.96
55	Cs	4.29	4.27	4.62	4.93	4.72	5.28	5.55	3.79	4.14
56	Ba	4.46	4.45	4.83	5.16	4.93	5.53	5.81	3.95	4.33
57	La	4.65	4.63	5.04	5.38	5.14	5.79	6.07	4.12	4.52
58	Ce	4.84	4.82	5.26	5.61	5.36	6.05	6.34	4.29	4.73
59	Pr	5.03	5.01	5.49	5.85	5.59	6.32	6.61	4.45	4.93
60	Nd	5.23	5.21	5.72	6.09	5.83	6.60	6.90	4.63	5.14
61	Pm	5.43	5.41	5.96	6.34	6.07	6.89	7.19	4.81	5.36
62	Sm	5.63	5.61	6.20	6.59	6.32	7.18	7.48	4.99	5.59
63	Eu	5.84	5.82	6.45	6.84	6.57	7.48	7.79	5.18	5.82
64	Gd	6.06	6.02	6.71	7.10	6.83	7.78	8.10	5.36	6.05
65	Tb	6.27	6.24	6.98	7.36	7.09	8.10	8.42	5.55	6.28
66	Dy	6.49	6.46	7.25	7.63	7.37	8.42	8.75	5.74	6.53
67	Ho	6.72	6.68	7.52	7.91	7.65	8.75	9.09	5.94	6.79
68	Er	6.95	6.90	7.81	8.19	7.94	9.09	9.43	6.15	7.06
69	Tm	7.18	7.13	8.10	8.47	8.23	9.42	9.79	6.34	7.31
70	Yb	7.41	7.37	8.40	8.76	8.53	9.78	10.14	6.54	7.58
71	Lu	7.65	7.60	8.71	9.05	8.84	10.14	10.51	6.75	7.86
72	Hf	7.90	7.84	9.02	9.35	9.16	10.51	10.89	6.96	8.14
73	Ta	8.14	8.09	9.34	9.65	9.49	10.89	11.28	7.17	8.43
74	W	8.40	8.33	9.67	9.96	9.83	11.23	11.53	7.40	8.73
75	Re	8.65	8.58	10.01	10.27	10.16	11.68	12.08	7.60	9.03
76	Os	8.91	8.84	10.35	10.60	10.51	12.09	12.50	7.82	9.33
77	Ir	9.17	9.10	10.71	10.92	10.87	12.51	12.92	8.04	9.65
78	Pt	9.44	9.36	11.07	11.25	11.23	12.94	13.36	8.27	9.97
79	Au	9.71	9.63	11.44	11.58	11.61	13.38	13.81	8.49	10.31
80	Hg	9.99	9.90	11.82	11.92	11.99	13.83	14.26	8.72	10.65
81	Tl	10.27	10.17	12.21	12.27	12.39	14.29	14.73	8.95	10.99
82	Pb	10.55	10.45	12.61	12.62	12.79	14.76	15.21	9.18	11.35
83	Bi	10.84	10.73	13.02	12.98	13.21	15.24	15.71	9.42	11.71
92	U	13.61	13.44	17.22	16.42	17.45	20.16	20.71	11.62	15.40
95	Am	14.62	14.41	18.85	17.68	19.11	22.07	22.64	12.38	16.82
98	Cf	15.66	15.42	20.62	18.98	20.90	24.19	24.73	13.15	18.35