

TRAINING CAMP

Dalla diagnostica alla fruizione museale: le opere
del Museo del Colle del Duomo di Viterbo

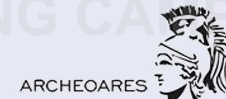
7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE
LAZIO

LA FLUORESCENZA A RAGGI X A SCANSIONE TEORIA DI BASE

L. Castelli, C. Ruberto



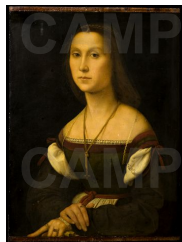
Cos'è l'XRF?

Una **tecnica di CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI**

Applicabile a una **grande varietà di oggetti**



manoscritti miniati



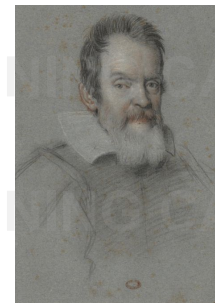
dipinti su tavola



affreschi



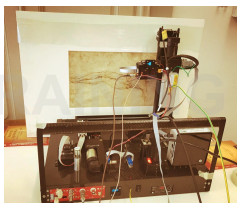
dipinti su tela



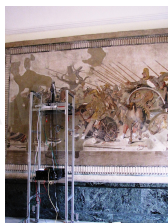
disegni

...

Portatile e quindi **utilizzabile in situ**



Firenze, biblioteca Marucelliana



Napoli, MANN



Polizzi Generosa (PA), chiesa madre

Esempi tratti dalle
analisi effettuate con lo
scanner XRF della rete
INFN-CHNet

Che tipo di informazioni fornisce?

Fornisce la **COMPOSIZIONE ELEMENTALE** dell'oggetto analizzato, cioè ci indica quali elementi chimici contiene e ci dà quindi informazioni utili per caratterizzarne i materiali costituenti.

La caratterizzazione dei materiali può essere utile per



- Studiare la **tecnica pittorica** di un artista / la **tecnologia** con cui un manufatto è stato eseguito
- Individuare e caratterizzare **interventi di restauro**
- Individuare e caratterizzare **prodotti di degrado** e quindi valutare lo stato di conservazione di un'opera
- Studiare la **provenienza dei materiali grezzi** dalla caratterizzazione degli elementi in traccia
- **Pianificare** i più appropriati **interventi di** conservazione e **restauro**



Interazione
con il
campione

Raggi X primari

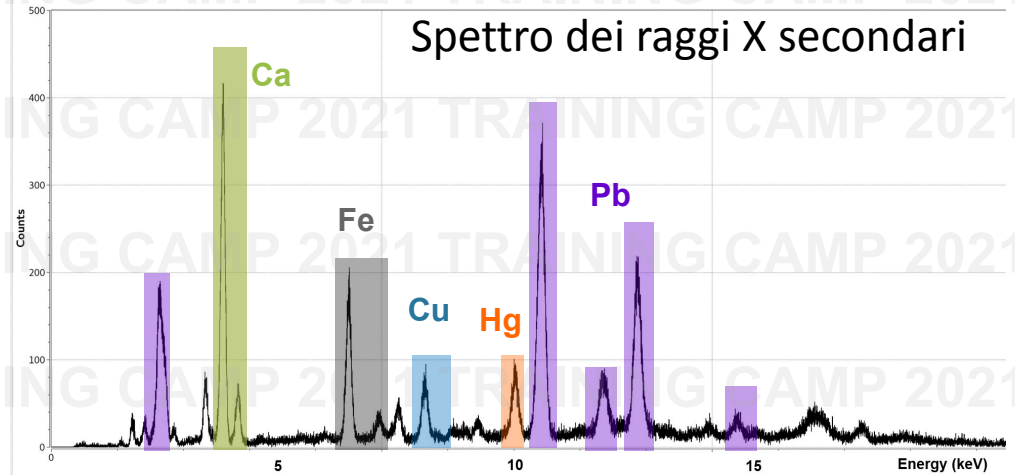
Tubo a Raggi X

Raggi X secondari

Rivelatore

Energie dei Raggi X secondari caratteristiche degli elementi chimici presenti nel campione

Informazioni sulla COMPOSIZIONE dell'oggetto analizzato



Come possono i raggi X identificare i materiali?

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA **Scattering Rayleigh** o diffusione elastica: il fotone X primario

- Scattering Rayleigh interagisce con l'atomo nel suo complesso; **non si ha trasferimento di energia.**
- Scattering Compton
- Effetto Fotoelettrico

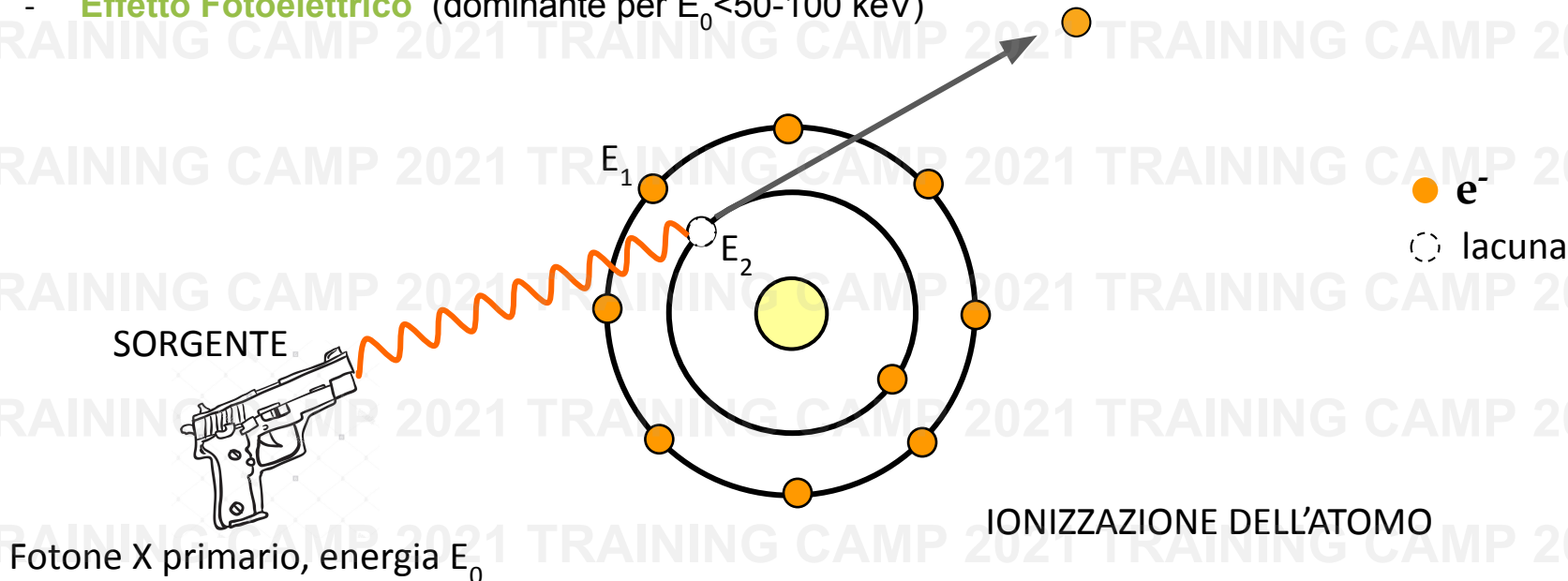
Scattering Compton o diffusione anelastica: **trasferimento di energia parziale** fra il fotone X primario e un elettrone debolmente legato, con emissione dell'elettrone e di un fotone secondario.

Effetto fotoelettrico: **trasferimento di energia totale** dal fotone primario a un elettrone di un orbitale interno, che viene espulso. Elettroni da orbitali più esterni possono riempire la lacuna, con conseguente emissione di raggi X con energie tipiche dei livelli atomici del campione.

Come possono i raggi X identificare i materiali?

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

- Scattering Rayleigh
- Scattering Compton
- **Effetto Fotoelettrico** (dominante per $E_0 < 50-100$ keV)



Fotone X primario, energia E_0

SPETTROSCOPIA XRF

Come possono i raggi X identificare i materiali?

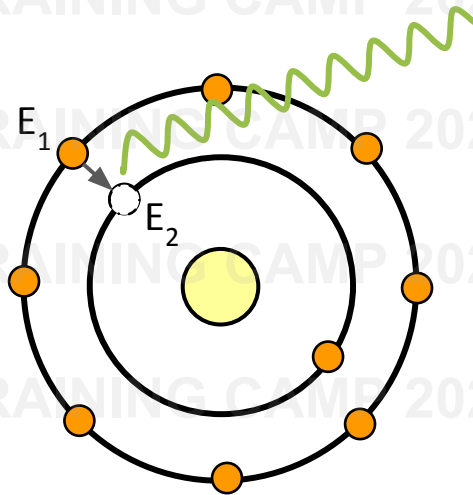
INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

- Scattering Rayleigh
- Scattering Compton
- **Effetto Fotoelettrico** (dominante per $E_0 < 50-100$ keV)

SORGENTE

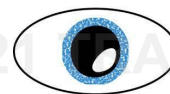


Fotone X primario, energia E_0



RITORNO ALLO STATO FONDAMENTALE

RIVELATORE



● e^-

○ lacuna

Fotone X secondario,
energia $E_x = E_1 - E_2$

L'energia dei raggi X emessi non
dipende dal fotone incidente, ma
dai livelli energetici
dell'atomo!!!

Livelli discreti → linee discrete

Come possono i raggi X identificare i materiali?

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

- **Scattering Rayleigh**
- Scattering Compton
- Effetto Fotoelettrico

RIVELATORE



Fotone X secondario,
energia E_0

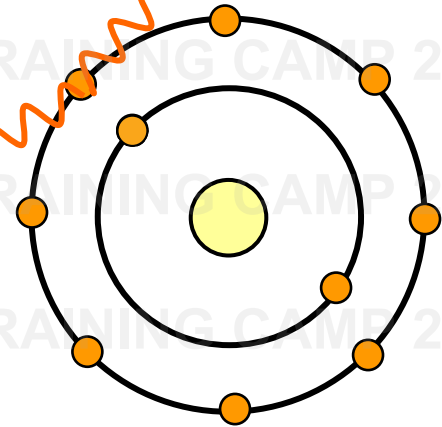
e^-

SORGENTE



Fotone X primario, energia E_0

SPETTROSCOPIA XRF



Come possono i raggi X identificare i materiali?

INTERAZIONE RADIAZIONE-MATERIA

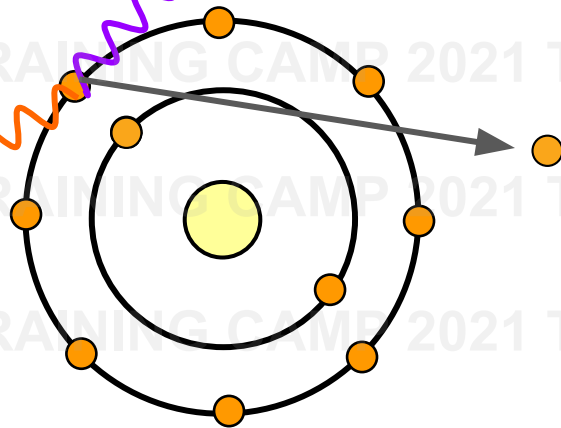
- Scattering Rayleigh
- **Scattering Compton**
- Effetto Fotoelettrico

Fotone X secondario,
energia $E'_0 < E_0$ RIVELATORE

SORGENTE



Fotone X primario, energia E_0

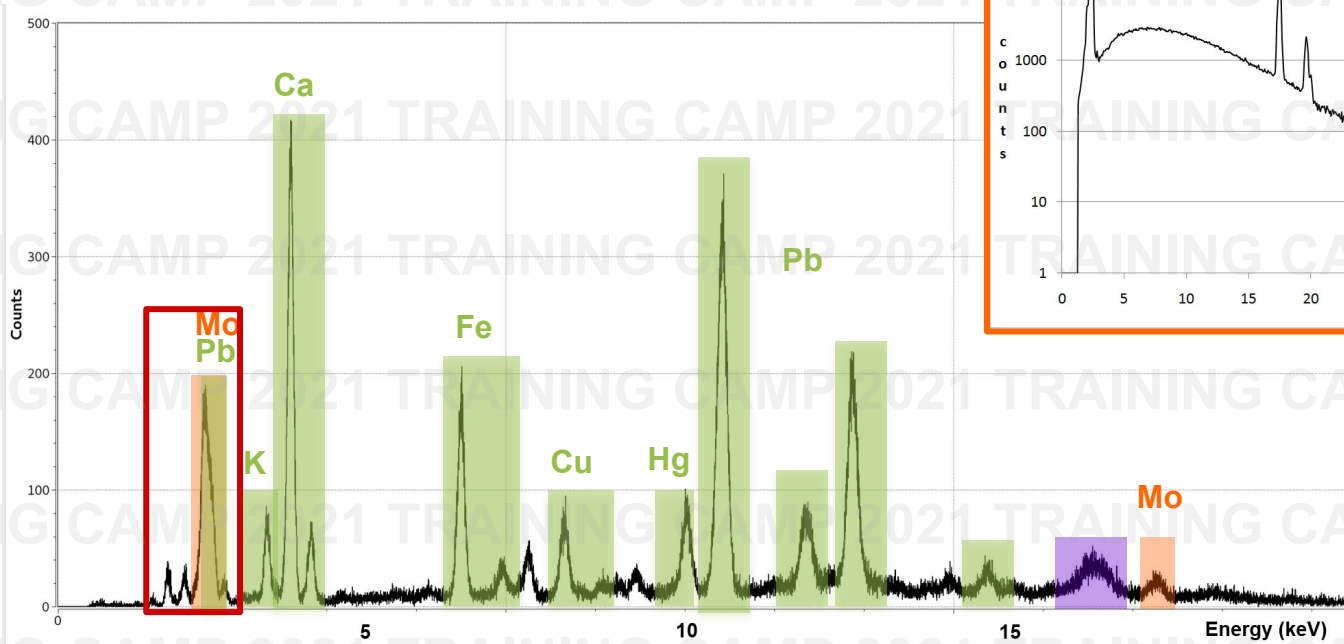


e^-

- **Scattering Rayleigh**
 - **Scattering Compton**
 - **Effetto Fotoelettrico**
- effetti indesiderati ma di cui dobbiamo tenere conto



- **Scattering Rayleigh** → spettro del tubo a raggi X, con un fondo continuo e le righe
- **Scattering Compton** caratteristiche dell'anodo
- **Effetto Fotoelettrico** → righe caratteristiche degli elementi



ci possono essere sovrapposizioni!

Quali elementi possiamo rivelare?

in linea di principio, **TUTTI** gli elementi della tavola periodica...
ma dobbiamo tenere conto dell'**assorbimento dei raggi X da parte di un materiale**:



L'intensità I del fascio trasmesso (il numero di raggi X trasmessi)

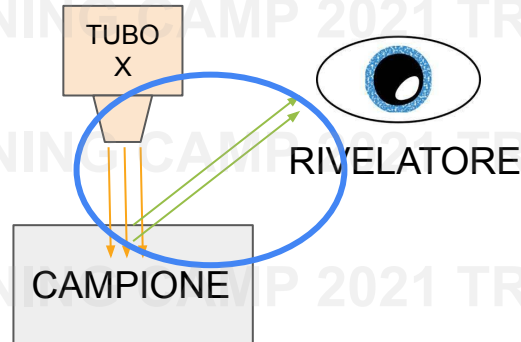
- aumenta all'aumentare di E_0
- aumenta al diminuire del numero atomico Z e della densità del materiale

Quali elementi possiamo rivelare?

in linea di principio, TUTTI gli elementi della tavola periodica...

ma dobbiamo tenere conto dell'**assorbimento dei raggi X da parte di un materiale**:

i raggi X di bassa energia sono assorbiti **nel campione e nell'aria fra il campione e il rivelatore**.



Elementi leggeri emettono **raggi X di bassa energia** ➔

Gli **elementi leggeri** sono **più difficilmente rivelabili**, perché i raggi X che emettono sono più facilmente assorbiti

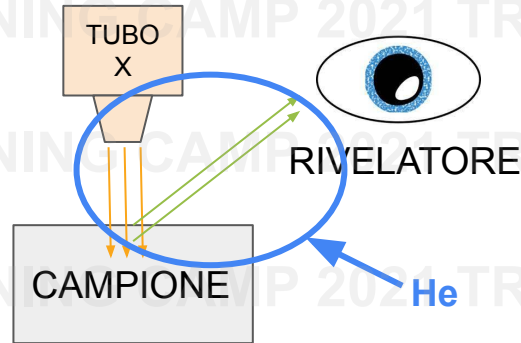
Quali elementi possiamo rivelare?

in linea di principio, TUTTI gli elementi della tavola periodica...

ma dobbiamo tenere conto dell'**assorbimento dei raggi X da parte di un materiale**:

i raggi X di bassa energia sono assorbiti **nel campione e nell'aria fra il campione e il rivelatore**.

Per ridurre l'assorbimento in aria, si può saturare la regione fra campione e rivelatore con un **gas leggero** (basso Z), che assorba meno i raggi X



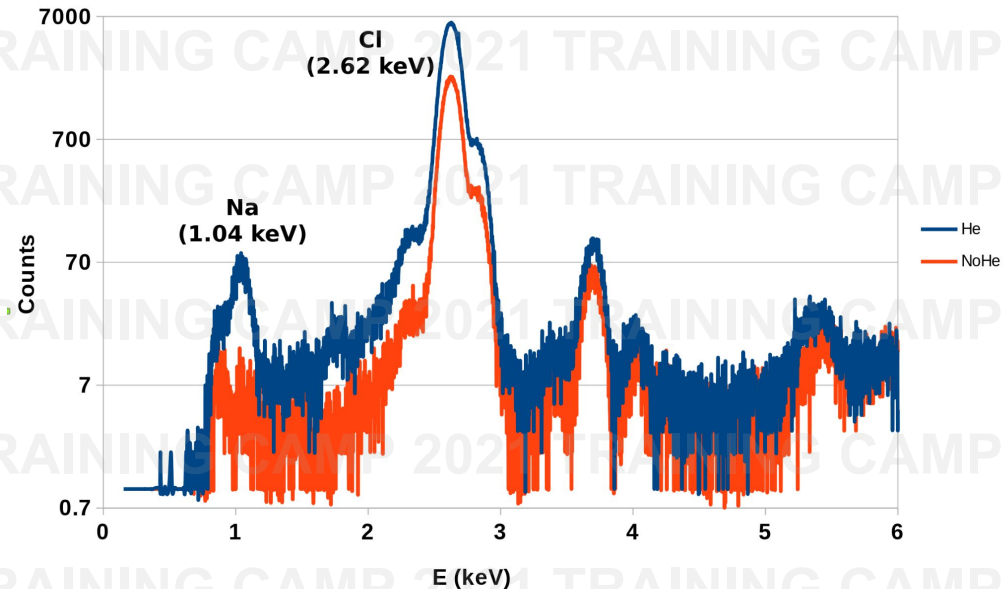
Quali elementi possiamo rivelare?

in linea di principio, TUTTI gli elementi della tavola periodica...

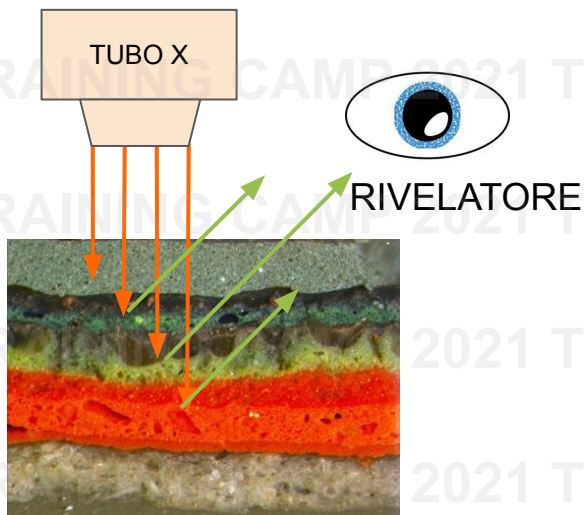
ma dobbiamo tenere conto dell'**assorbimento dei raggi X da parte di un materiale**:

Spettro di sale da cucina (NaCl)
acquisito con e senza flusso di
elio

Specialmente il picco del Na
nei due spettri mostra come
l'elio migliori la rivelabilità dei
raggi X di bassa energia!!



Quale profondità investighiamo? Beni culturali spesso hanno una struttura a strati!



Dobbiamo considerare due fenomeni:

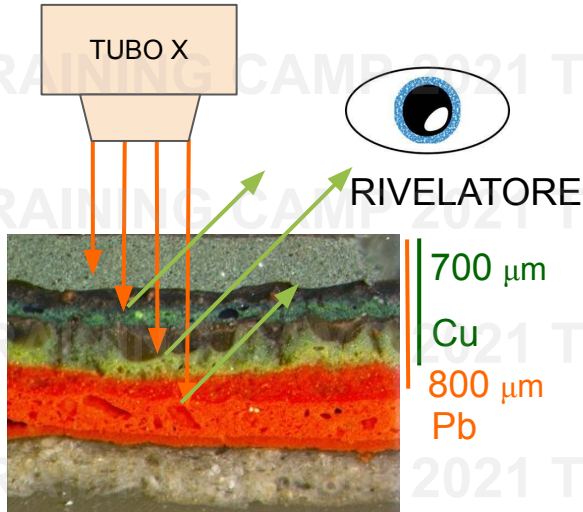
- assorbimento dei **raggi X primari** (spettro energia continuo) nell'atmosfera davanti al tubo e nel campione
- assorbimento dei **raggi X secondari** nel campione (e nell'atmosfera davanti al rivelatore)

- la **profondità a cui vengono generati gli X secondari** dipende da **energia dei raggi X primari** e da Z e densità del materiale

- la **profondità da cui gli X secondari riescono ad uscire** dipende dalla loro energia (**dall'elemento che li ha emessi**) e da Z e densità del materiale

spessori sondati da raggi X primari		primary X-ray		
		attenuation length 90% (μm)		
material	density (g/cm^3)	10 keV	30 keV	50 keV
SiO_2	2.5	500	11 mm	44 mm
Cu	8.9	10	200	800
Au	19.3	10	40	150
varnish $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$	1.2	8 mm	19 cm	96 cm

Quale profondità investigiamo? Beni culturali spesso hanno una struttura a strati!



Dobbiamo considerare due fenomeni:

- assorbimento dei **raggi X primari** (spettro energia continuo) nell'atmosfera davanti al tubo e nel campione
- assorbimento dei **raggi X secondari** nel campione (e nell'atmosfera davanti al rivelatore)

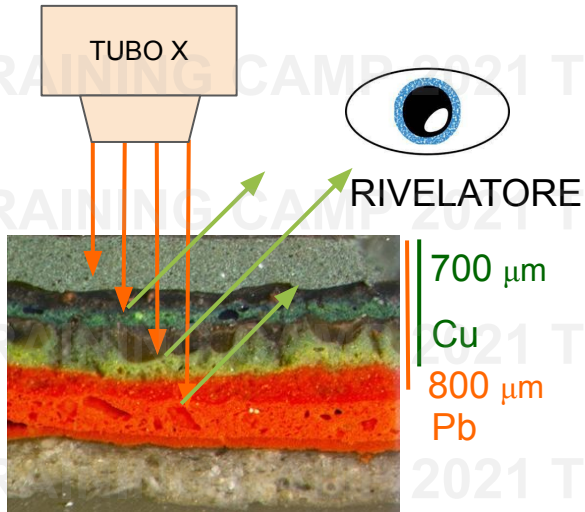
Esempio:

Analisi con tubo da 50 kV di un panetto di Cu metallico con dentro uno strato in Pb

- **X primari** penetrano al massimo per **800 μm**
- a 800 μm i **raggi X del Pb (10.55 keV)**, che nel Cu hanno una lunghezza di attenuazione di circa **10 μm**, non possono essere rivelati!

		primary X-ray		
		attenuation length 90% (μm)		
material	density (g/cm ³)	10 keV	30 keV	50 keV
SiO ₂	2.5	500	11 mm	44 mm
Cu	8.9	10	200	800
Au	19.3	10	40	150
varnish C ₃₀ H ₅₀ O ₂	1.2	8 mm	19 cm	96 cm

Quale profondità investighiamo? Beni culturali spesso hanno una struttura a strati!



Dobbiamo considerare due fenomeni:

- assorbimento dei **raggi X primari** (spettro energia continuo) nell'atmosfera davanti al tubo e nel campione
- assorbimento dei **raggi X secondari** nel campione (e nell'atmosfera davanti al rivelatore)

Esempio:

Analisi con tubo da 50 kV di un panetto di Cu metallico con dentro uno strato in Pb

- **X primari** penetrano al massimo per **800 μm**
- a 800 μm i **raggi X del Pb (10.55 keV)**, che nel Cu hanno una lunghezza di attenuazione di circa **10 μm**, non possono essere rivelati!

In realtà **lo stesso elemento può emettere raggi X a energie molto diverse** (per es. Pb a 10.55 keV e a 2.35 keV). La **differenza di assorbimento** fra le righe di uno stesso elemento ci può aiutare a ottenere **informazioni indirette sulla stratigrafia del campione....**



- **multi-elementale**
- **non-invasiva/non-distruttiva**
- **veloce** (uno spettro in qualche minuto)
- **portatile**



- **non dà informazioni su molecole** e composti chimici
- non vede elementi con $Z < 11$

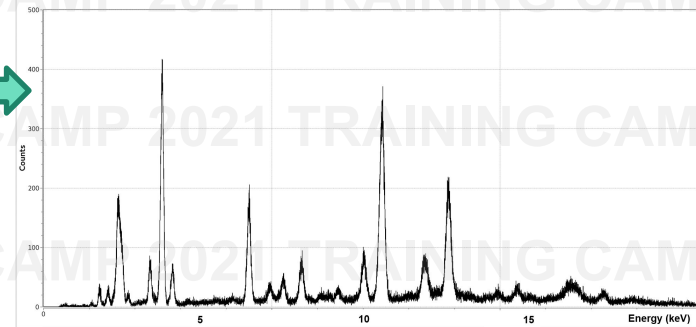
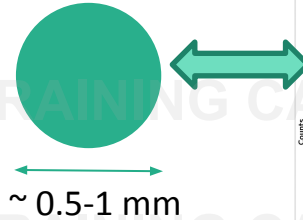


NON si hanno informazioni sulla parte ORGANICA

MISURA PUNTUALE

Fascio raggi X incidente: **diametro**
~ 0.5-1 mm

□ In qualche minuto informazioni
su tutti gli elementi (Z>11)
contenuti nell'area analizzata



Su strutture non omogenee potrei prendere punti non rappresentativi

□ **Per fare un'analisi esaustiva servono molti punti!**

Esempio: Madonna delle Ombre di Beato Angelico
310 punti di misura!!!

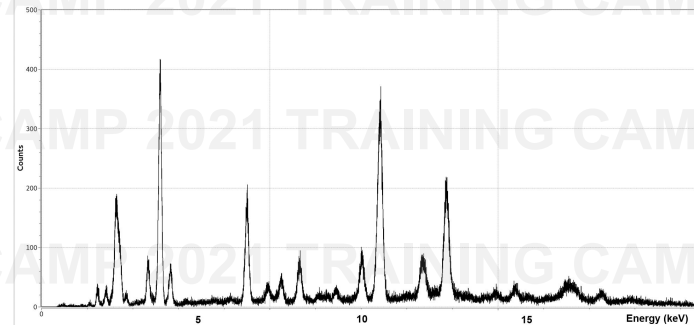
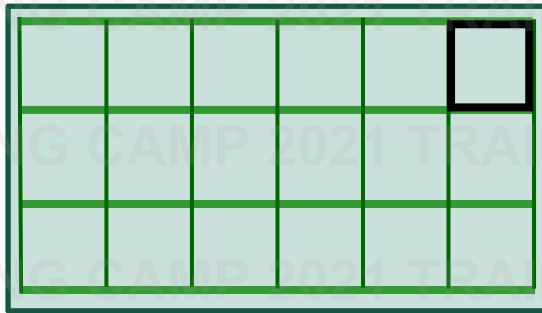
Non banale estrarre informazioni!



SCANSIONE DEL FASCIO SUL CAMPIONE

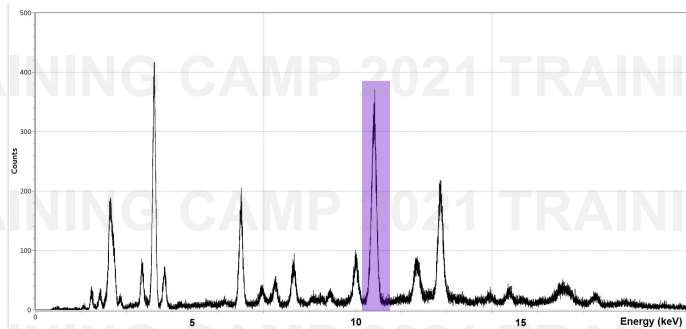


Si muove il fascio di raggi X (e il rivelatore) su un piano parallelo al campione da analizzare, disegnando una greca sulla superficie del campione

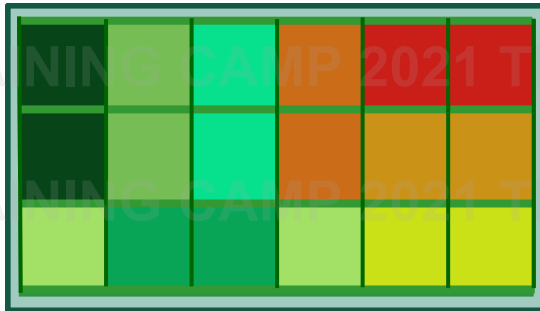


per ogni punto analizzato si registra uno spettro, insieme alle sue coordinate spaziali x, y

DA SPETTRO A MAPPE ELEMENTALI



Spettro totale registrato su tutta l'area analizzata



I colori sono associati al pixel corrispondente: si ottiene la **MAPPA DI DISTRIBUZIONE** dell'elemento selezionato

Si seleziona la regione dello spettro relativa al picco di un elemento (**ROI**, Region Of Interest)

Si calcolano i **conteggi all'interno della ROI per ogni punto** dell'area analizzata (pixel)

Al numero di conteggi ottenuto si associa un **colore/tono di grigio** in una scala di colori/grigi (nero=minimo, rosso/bianco=massimo)

Min



Max

DA SPETTRO A MAPPE ELEMENTALI: un esempio



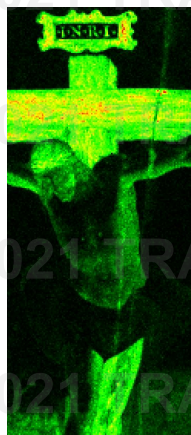
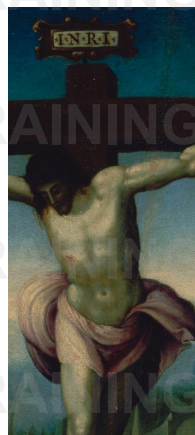
Si seleziona la regione dello spettro relativa al picco del ferro



Si calcolano i conteggi del picco del Fe per ogni punto dell'area analizzata (pixel)



Al numero di conteggi ottenuto si associa un colore/tono di grigio in una scala di colori/grigi (nero=minimo, rosso/bianco=massimo)



I colori sono associati al pixel corrispondente: si ottiene la MAPPA DI DISTRIBUZIONE del ferro nell'area analizzata

MISURE PUNTUALI sulla **Madonna delle Ombre** (Beato Angelico, museo di S. Marco, Firenze)

282 cm

199 cm



310 punti di misura!!!

Dipinto eseguito in parte a fresco,
in parte a secco

MISURE PUNTUALI sulla **Madonna delle Ombre** (Beato Angelico, museo di S. Marco, Firenze)

282 cm

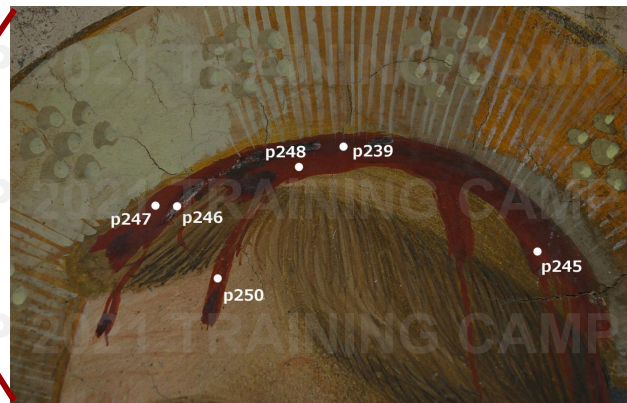
199 cm



Aureola □ giallo di Pb e Sn

Pb

Sn



Sangue □ ocre rossa

Fe

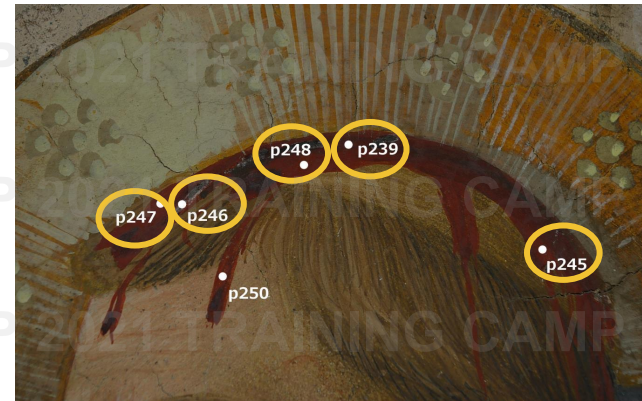
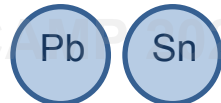
MISURE PUNTUALI sulla **Madonna delle Ombre** (Beato Angelico, museo di S. Marco, Firenze)

I volti dei santi in questa opera sono eseguiti a fresco

Nei punti sul sangue dovrebbe essere presente solo
ocra rossa → Fe

Invece i punti cerchiati in giallo hanno un
comportamento anomalo...

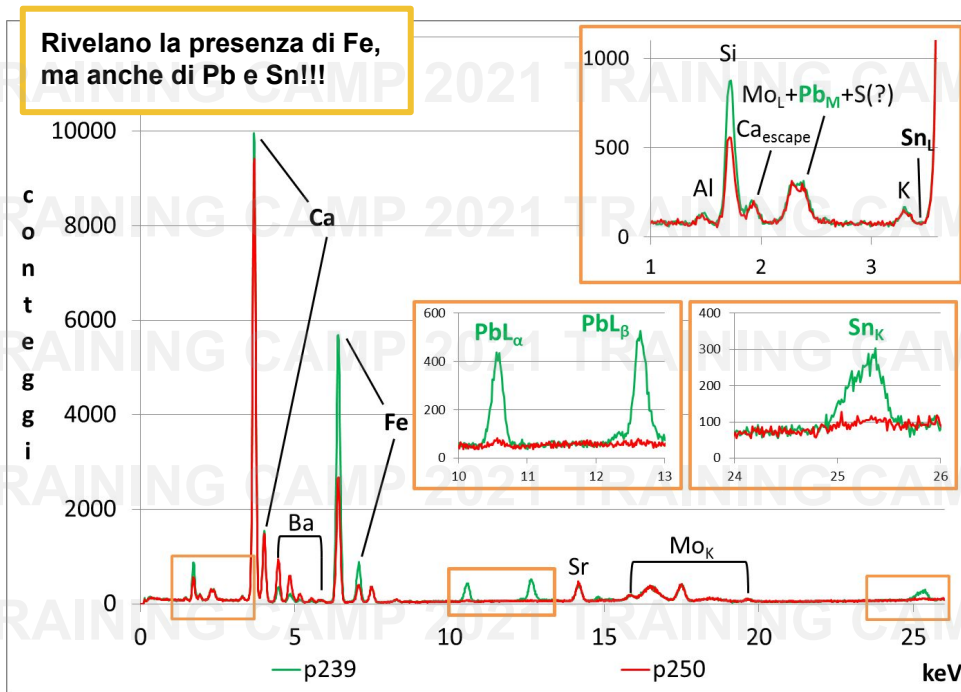
Aureola □ giallo di Pb e Sn



Sangue □ ocra rossa

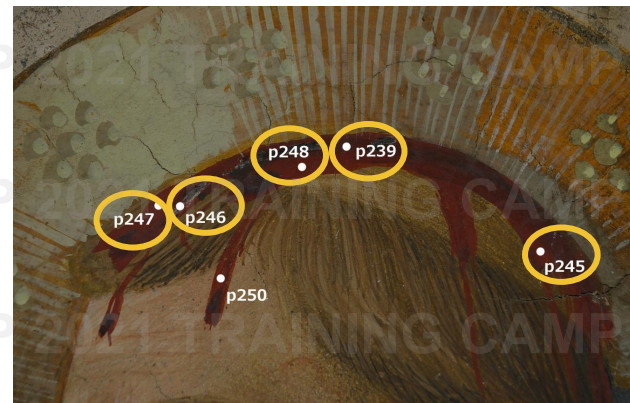


MISURE PUNTUALI sulla **Madonna delle Ombre** (Beato Angelico, museo di S. Marco, Firenze)



Aureola □ giallo di Pb e Sn

Pb Sn



Sangue □ ocre rossa

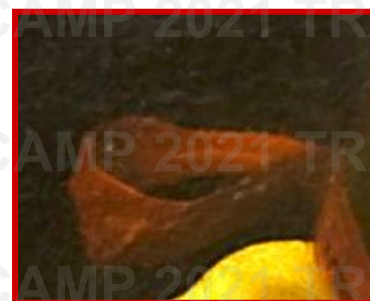
Fe

Probabilmente la testa del Santo finiva in origine più in basso e i punti cerchiati in giallo erano nell'aureola... ma difficile a dirsi...

MISURE PER IMMAGINI su “La Muta” di Raffaello (Galleria Nazionale delle Marche, Urbino), effettuate durante il restauro presso i laboratori dell’Opificio delle Pietre Dure



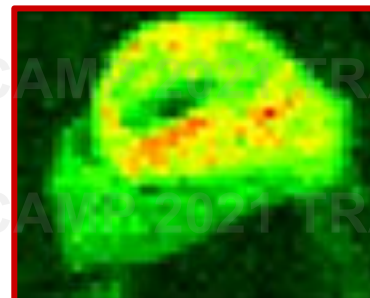
dettaglio del fiocco



visibile



riflettografia NIR (1940 nm)



distribuzione Hg

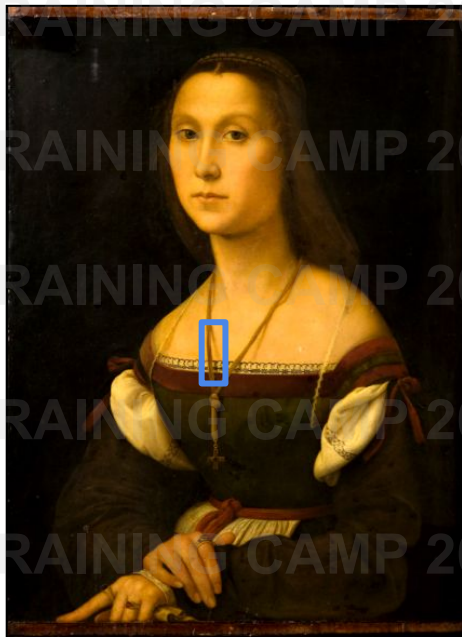
**identificazione
immediata di
figure nascoste**

con la riflettografia IR si
vede il fiocco nascosto,
con mapping XRF si
riesce a caratterizzarlo!
Dipinto con cinabro!

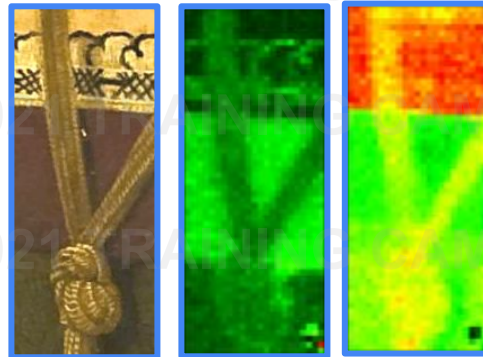
Ruberto C. et al., Imaging study of Raffaello's "La Muta" by a portable XRF spectrometer, *Microchemical Journal* (2015)

MISURE PER IMMAGINI su “La Muta” di Raffaello (Galleria Nazionale delle Marche, Urbino), effettuate durante il restauro presso i laboratori dell’Opificio delle Pietre Dure

identificazione più semplice dei materiali usati



dettaglio del corpetto



visibile

Ca

Pb

Preparazione tele e tavole a gesso
→ il calcio è sempre rivelato in questi manufatti

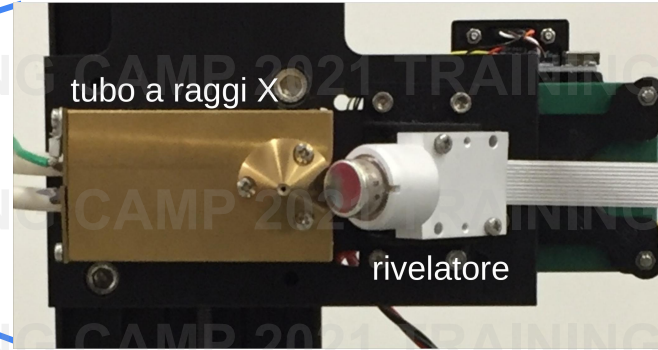
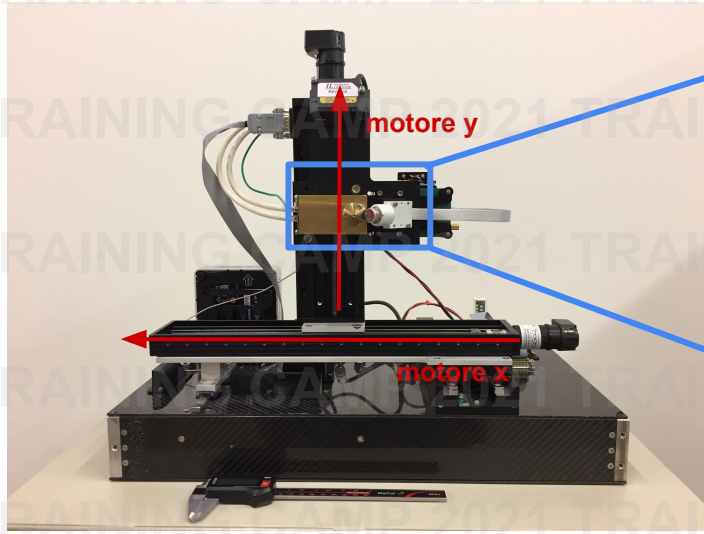
Dall’immagine però è evidente la correlazione fra calcio e pigmento nero del bordo del pizzo, in una regione in cui la concentrazione del piombo è massima e quindi il contributo del calcio proveniente dalla preparazione sarebbe assorbito.

NERO D’OSSA NEL PIGMENTO NERO



I raggi X del Ca hanno infatti una energia bassa (3.7 keV) e sono assorbiti da materiali ad alto Z.

Ruberto C. et al., Imaging study of Raffaello’s “La Muta” by a portable XRF spectrometer, *Microchemical Journal* (2015)



testa di misura

... ma lo vedrete meglio in laboratorio!!!

TRAINING CAMP

Dalla diagnostica alla fruizione museale: le opere
del Museo del Colle del Duomo di Viterbo

7 - 13 NOVEMBRE 2021



REGIONE
LAZIO

GRAZIE!

