

Spettroscopia vibrazionale Diagnostica applicata ai beni culturali

di Francesca Ospitali
e Gianfranco Di Lonardo

Viene brevemente esaminato il ruolo della spettroscopia vibrazionale nella diagnostica applicata ai beni culturali, mediante l'uso, in particolare, della micro-spettroscopia Ir e Raman. Vengono riportati alcuni esempi di applicazione per illustrare la validità e le potenzialità di queste due tecniche di microanalisi nel campo dei beni culturali.

Nello studio di manufatti artistici, un'attenta indagine diagnostica risulta di grande importanza per definire l'oggetto nel suo insieme, attraverso un'analisi della struttura, della composizione e del suo stato di conservazione. Queste informazioni sono essenziali, in particolare in caso di restauro, quando gli interventi di pulizia, consolidamento e rifacimento dovrebbero essere susseguenti ad analisi che portino a un'approfondita conoscenza della natura del reperto. Inoltre dalle analisi diagnostiche è possibile ottenere elementi utili per uno studio storico dell'opera e sulle tecniche di produzione impiegate.

Un impulso importante in questa direzione è stato fornito dall'impiego di molte metodologie scientifiche (Sem-Eds, Xrd, Xrf, Uv-Vis, Pixe, Faas, Gc-Ms ecc.); inoltre, sono state largamente impiegate le spettroscopie vibrazionali Ir e Raman. Esse permettono di identificare le sostanze presenti nel campione, riconoscendone non solo la struttura molecolare, ma anche eventuali diverse strutture cristalline della stessa molecola, in quanto lo spettro vibrazionale riflette nel numero, nella forma e nella posizione delle bande, la chimica e la struttura dei gruppi molecolari che costituiscono la sostanza.

Spettroscopia Ir

La spettroscopia Ir è stata applicata nel campo dei beni culturali fin dagli anni Sessanta, analizzando vernici protettive [1-3], pigmenti [4, 5], leganti [6], ambre [7], prodotti di corrosione e degrado presenti in materiali cartacei e lapidei [8, 9], utilizzando dapprima strumenti a dispersione e in seguito a trasformata di Fourier.

L'utilizzo di un Ir convenzionale necessita di un prelievo sul campione, non sempre consentito trattandosi di manufatti artistici, e di una preparazione (nujol, pastiglia di KBr, soluzione ecc.) che rende inutilizzabile il campione per analisi successive. L'accoppiamento dello strumento Ft-Ir con un microscopio,



dotato di rivelatori più sensibili (diodo a HgCdTe raffreddato a 77 K), ha favorito ulteriori sviluppi della tecnica in questo campo. L'impiego del microscopio permette infatti di analizzare il campione senza effettuare prelievi o pre-trattamenti e di caratterizzare in modo non distruttivo le superfici. Le analisi non danneggiano né alterano il campione e pertanto risulta possibile sottoporlo a indagini successive.

È possibile lavorare in riflessione, in Atr (Attenuated Total Reflectance) e talvolta in trasmissione, analizzando aree fino a un minimo di circa 100 μm^2 .

La buona risoluzione spaziale permette l'indagine separata della preparazione di fondo, dei diversi strati pittorici e delle vernici che possono comporre un dipinto. La micro-spettroscopia Ir risulta molto adatta per l'identificazione di pigmenti organici, leganti, sostanze protettive e resine, mentre caratterizza più difficilmente minerali e sostanze inorganiche, in quanto le bande caratteristiche sono localizzate spesso a bassi numeri d'onda dello spettro vibrazionale ($<650\text{ cm}^{-1}$), regione in cui il rivelatore Mct non è più attivo.

Spettroscopia Raman

Anche la spettroscopia Raman ha subito negli ultimi decenni un notevole sviluppo tecnologico e applicativo. Gli spettrometri Raman, equipaggiati con laser ad elevata potenza, doppi e tripli monocromatori e rivelatori a fototubo, risultavano molto ingombranti e necessitavano di lunghi tempi di acquisizione. L'applicazione della trasformata di Fourier agli spettrometri Raman sulla scia del successo ottenuto dagli strumenti Ft-Ir ha portato un importante miglioramento. Ma l'Ft-Raman richiedeva ancora l'uso di una sorgente laser ad elevata potenza, in quanto la lunghezza d'onda eccitatrice cade nel vicino Ir (1.064 nm), rendendo difficile l'accoppiamento con un microscopio.

Si è sviluppato così parallelamente alla trasformata di Fourier uno strumento con monocromatore a dispersione che, grazie alla diffusione di filtri notch che separano efficacemente le righe eccitatrici, e nuovi rivelatori altamente sensibili e con basso rumore di fondo (Ccd), permette tempi di raccolta molto ra-

F. Ospitali, G. Di Lonardo, Dip. di Chimica Fisica e Inorganica - Università di Bologna - Viale Risorgimento, 4 - 40136 Bologna.
ospitali@ms.fci.unibo.it

pidi. L'ottimizzazione di strumenti da tavolo più compatti e l'accoppiamento con un microscopio hanno favorito la diffusione della tecnica e l'espansione verso settori del tutto nuovi, come quello dei beni culturali. La micro-spettroscopia Raman è una tecnica non invasiva di caratterizzazione delle superfici, in cui non sono necessari pre-trattamenti, speciali rivestimenti o atmosfera controllata.

Un ulteriore vantaggio risiede nella capacità di focalizzare il laser su uno spot estremamente piccolo, che generalmente varia tra 0,8 e 2 μm , il cui diametro dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione eccitatrice e dall'apertura numerica dell'obiettivo.

L'elevata risoluzione spaziale rende la micro-spettroscopia Raman particolarmente adatta per l'identificazione di miscele e campioni disomogenei. Uno degli aspetti negativi di questa tecnica è costituito dalla presenza della fluorescenza che è generata quando si eccita un campione nelle vicinanze di una sua banda elettronica di assorbimento; essa è, in generale, molto più intensa del segnale Raman tanto che, in alcuni casi, impedisce l'osservazione dello spettro.

La fluorescenza può avere origine sia dal campione stesso sia da suoi eventuali contaminanti o impurezze; in taluni casi, il cambio della sorgente eccitatrice può ridurre o eliminare la fluorescenza permettendo così l'utilizzo di questa diagnostica. Negli ultimi anni, inoltre, sono stati pubblicati trattamenti matematici dei dati per eliminare il background di fluorescenza [10, 11] e per attenuarne drasticamente l'intensità mediante spettroscopia risolta nel tempo [12].

I primi lavori riguardanti l'applicazione della micro-spettroscopia Raman allo studio di manufatti artistici, e principalmente all'individuazione dei pigmenti impiegati in dipinti, vennero pubblicati intorno alla metà degli anni Ottanta [13, 14]. Il numero crescente di pubblicazioni durante questi ultimi anni riflette la diffusione di questa tecnica diagnostica, tanto che per la prima volta il *XVIth International Congress of Raman Spectroscopy* (1998) ha dedicato una sezione all'applicazione della spettroscopia Raman nel campo dell'arte e dell'archeologia, mentre il British Museum di Londra ha organizzato una giornata di studio sull'uso della spettroscopia Raman nell'archeologia e nella storia dell'arte nel novembre 2001.

L'analisi del campione

La procedura migliore per analizzare dei manufatti artistici è quella di effettuare le indagini direttamente sui manufatti. È necessario poter portare il manufatto in laboratorio e posizionarlo sullo stage sotto gli obiettivi del microscopio. Adatti per questo tipo di analisi sono pertanto oggetti di dimensioni ridotte, come manoscritti, frammenti di ceramiche e affreschi, miniature, frammenti bronzei ecc.

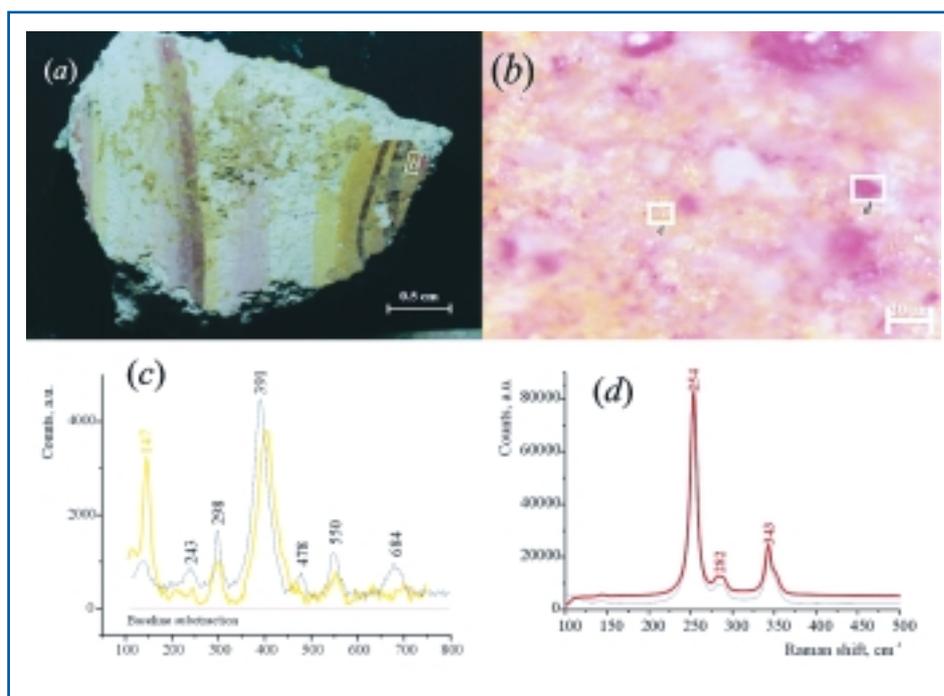


Figura 1 - a) Immagine di un frammento di affresco; b) ingrandimento con obiettivo 20x; c) spettro Raman di un cristallo di ocre gialla (in giallo è riportato lo spettro di riferimento); d) spettro Raman di un cristallo di cinabro (in rosso è riportato lo spettro di riferimento)

Alcune opere possono però non essere trasportabili a causa della loro fragilità o delle loro dimensioni troppo elevate: in questi casi sarà necessario ricorrere a micro-prelievi nelle zone da indagare, oppure potranno essere impiegati strumenti portatili, sviluppati in questi ultimi anni, per effettuare le analisi *in situ*. Infine potranno essere indagati anche oggetti di media dimensione mediante l'uso di obiettivi a 90 gradi collocando il manufatto parallelamente al microscopio.

Il campione può essere analizzato direttamente sulla superficie, in sezione, se si tratta di un frammento, oppure, se il campione è trasparente alla radiazione eccitatrice, come nel caso di vetri o di vetrine ceramiche, focalizzando quest'ultima al di sotto della superficie.

Con le micro-spettroscopie Raman e Ir si ottengono risoluzioni spaziali dell'ordine di micron, pertanto, poiché un'analisi puntuale va a discapito della rappresentatività dell'intera superficie, risulta necessario fare un'attenta indagine statistica moltiplicando le misure su un'area più estesa per ricavare un'informazione globale e completa. Normalmente, sia sugli strumenti Ir sia Raman, è possibile effettuare una mappatura automatica della superficie se il microscopio è dotato di uno stage motorizzato.

L'identificazione dei componenti viene fatta confrontando gli spettri ottenuti dall'analisi dei campioni con database di riferimento, propri o presenti in letteratura [15, 16].

Un database ottimale per la spettroscopia Raman dovrebbe contenere spettri di riferimento ottenuti con diverse sorgenti eccitrici (le più frequenti: Ar⁺ 488, 514 nm, He-Ne 632 nm, diodo 780 nm, Nd³⁺/YAG 1.064 nm), in quanto l'intensità relativa delle bande può variare in funzione della lunghezza d'onda della riga eccitatrice e in taluni casi dare luogo a uno spettro Raman di risonanza, mentre un ideale database infrarosso dovrebbe contenere spettri di riferimento ottenuti secondo le diverse modalità (trasmissione, riflessione, Atr ecc.).

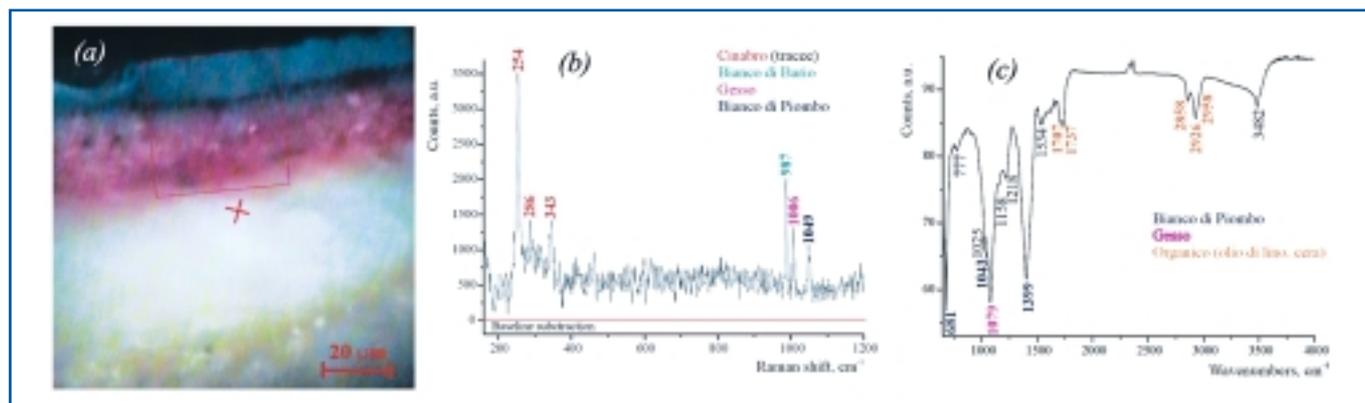


Figura 2 - a) Ingrandimento con obiettivo 15x di un dipinto in sezione in cui si notano diverse stratificazioni; b) spettro Raman nella zona contrassegnata da +: sono presenti bianco di bario, gesso, bianco di piombo e cinabro; c) spettro Ir nella zona contornata in cui si ritrovano gesso, bianco di piombo, materiale organico (olio di lino e cera). Non sono visibili assorbimenti del cinabro perché essi sono localizzati a frequenze inferiori al limite di risposta del rivelatore usato

Applicazioni

Oltre che per la caratterizzazione dei pigmenti applicati su vari supporti (parete, tela, carta, legno, cuoio, materiale tessile ecc.), le spettroscopie Raman e Ir sono state più recentemente utilizzate anche per lo studio di ceramiche e porcellane, per l'identificazione dei prodotti di corrosione dei metalli, per lo studio dei meccanismi di degrado di carta, materiali lapidei, metallici e vetri; in questi ultimi casi si analizzano eventuali variazioni dello spettro dovute a modificazioni chimiche o strutturali dei componenti del reperto.

Di seguito vengono riportati alcuni esempi di applicazione, ottenuti nel nostro laboratorio, per illustrare la validità e le potenzialità di queste due tecniche di microanalisi nel campo dei beni culturali.

Opere pittoriche

Nello studio di opere pittoriche, le indagini analitiche sono normalmente volte a determinare i pigmenti, i materiali di supporto, le tecniche preparatorie e pittoriche utilizzati dall'artista. Grazie alla buona risoluzione spaziale è possibile individuare e identificare colori ottenuti mescolando assieme diversi pigmenti in modo da ottenere tonalità e sfumature particolari. In Figura 1a è riportata l'immagine di un frammento di affresco romano proveniente da uno scavo archeologico nel Centro Italia e attestato attorno al I sec. a.C.

Dall'ingrandimento (Figura 1b) si nota come il colore sia stato ottenuto mescolando due diversi pigmenti, uno giallo e uno rosso, identificati al Raman come ocre gialla (FeOOH) e cinabro (HgS) (Figura 1c,d).

È possibile inoltre analizzare campioni in sezione, senza alcuna preparazione preventiva, per individuare i diversi componenti presenti nei differenti strati. È qui riportato un esempio di un dipinto in cui, grazie all'utilizzo combinato delle due tecniche spettroscopiche, sono stati determinati nello strato preparatorio, bianco di piombo ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bianco di bario (BaSO_4), nello strato pittorico cinabro impiegato come pigmento e olio di lino come mezzo legante, nello strato di protezione superficiale cera e olio di lino (Figura 2).

Le micro-spettroscopie Raman e Ir possono essere impiegate anche nell'identificazione di falsi, di ritocchi o nella datazione dei quadri. Il ritrovamento di un materiale di cui si conosce la

data di inizio di utilizzo, attesta l'oggetto *post quem*, mentre l'individuazione di un materiale che dopo una certa data viene abbandonato, data l'opera *ante quem*. Il ritrovamento di anacronismi nei materiali impiegati può essere un buon metodo per smascherare falsi o interventi successivi alla data di produzione dell'opera, anche se è necessaria un'attenta valutazione critica e storica dell'opera per evitare conclusioni troppo affrettate.

Studi spettroscopici Ir e Raman sono stati condotti anche su materiali tessili [17] e cartacei [18, 19] allo scopo di identificare i pigmenti usati e di ottenere informazioni riguardanti eventuali meccanismi di degrado.

Ceramiche e vetri

Le ceramiche archeologiche sono state ampiamente indagate impiegando tecniche come Sem-Eds, Xrd, Xrf, Mossbauer, Dtg, Dta [20-22], mentre la micro-spettroscopia Raman è poco diffusa e risulta maggiormente applicata allo studio di altri tipi di ceramiche, quali le porcellane [23, 24], le faience, le maioliche [25, 26], al fine di caratterizzare le fasi mineralogiche presenti e individuare i pigmenti utilizzati nelle vetrine e negli smalti. Risulta perciò promettente un suo impiego nell'identificazione della composizione chimico-mineralogica, sia del corpo e soprattutto del rivestimento, nel vasellame romano a vernice nera.

Nel nostro laboratorio, tramite la micro-spettroscopia Raman, sono stati indagati in modo non distruttivo i rivestimenti superficiali di vasellame da mensa romano attestato al II sec. a.C e proveniente dal Centro Italia.

Le analisi spettroscopiche, effettuate sia in superficie sia in sezione, hanno rivelato la presenza di magnetite, come componente principale responsabile della colorazione nera, in qualche caso ercinite e talvolta ematite, spesso presenti sotto forma di miscele (Figura 3). Avvicinandosi al corpo ceramico, diminuisce la quantità di magnetite ed ercinite e aumenta il tenore di ematite. In superficie è stata inoltre riscontrata un'elevata presenza di carbone, non identificato in precedenti indagini [27]. Nella vernice sono stati individuati ancora quarzo e silicati (K-feldspati e plagioclas) parzialmente vetrificati.

Le analisi effettuate con la micro-spettroscopia Raman confermano e in parte arricchiscono i dati ottenuti con altre tecniche, permettendo un'ulteriore caratterizzazione dei componenti cristallini e amorfi e della loro distribuzione e contribuendo

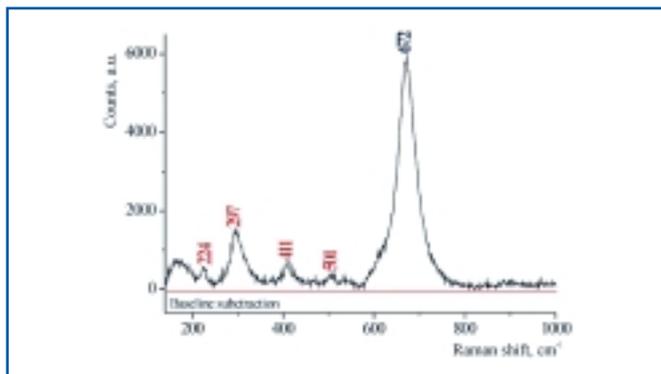


Figura 3 - Spettro Raman di una zona superficiale della vernice nera in cui sono presenti sia magnetite (in blu) sia ematite (in rosso)

do così allo studio delle metodologie di produzione di vasellame a vernice nera.

Negli ultimi anni anche la micro-spettroscopia Ir è stata applicata allo studio di ceramiche archeologiche a vernice nera [28] e di ceramiche più tarde [29, 30]. Le spettroscopie Ir e Raman sono state utilizzate anche nell'indagine diagnostica su materiale vitreo. Tramite Ft-Ir sono stati studiati i processi di degrado in vetrate medioevali, mentre i pigmenti presenti sono stati caratterizzati con la spettroscopia Ft-Raman.

Metalli e leghe

Le micro-spettroscopie Raman e Ir sono state utilizzate di recente come tecniche diagnostiche per l'analisi su metalli e bronzi antichi [31]. Lo studio sugli oggetti metallici riguarda principalmente la valutazione dello stato di conservazione di reperti archeologici e storici attraverso la caratterizzazione della composizione dello strato di corrosione.

Di seguito viene riportato un esempio di studio delle patine superficiali su alcuni oggetti bronzei di origine etrusca, datati attorno al 600 a.C. e provenienti dal Nord Italia. Sono state condotte analisi Ir e Raman direttamente sulle superfici dei frammenti bronzei; esse hanno evidenziato la presenza di prodotti di corrosione tipici del rame (cuprite Cu_2O , malachite $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$, azzurrite $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), e anche dello stagno (cassiterite SnO_2) o del piombo (anglesite PbSO_4 , cerussite PbCO_3 , Figura 4), a seconda del tenore di Sn e Pb nelle leghe bronzee. Particolarmente interessante è lo studio delle pustole di corrosione in quanto è possibile valutarne la crescita attraverso l'analisi dei diversi strati che le compongono. Le indagini Raman e Ir possono essere condotte in superficie e in sezione lucida individuando diversi strati di corrosione formati, nell'esempio riportato, da cuprite, malachite (Figura 5) e azzurrite. Le micro-spettroscopie Ir e Raman permettono l'identificazione dei prodotti di corrosione che crescono sugli oggetti bronzei. L'elevata risoluzione spaziale, soprattutto per la micro-spettroscopia Raman, permette di caratterizzare sia la natura sia la distribuzione spaziale dei componenti degli strati di corrosione, contribuendo allo studio dei processi di degrado di questi manufatti.

Conclusioni

Le micro-spettroscopie Ir e Raman risultano molto utili nelle indagini diagnostiche su manufatti artistici di vario tipo e i loro progressi tecnologici potranno contribuire ad incrementarne le

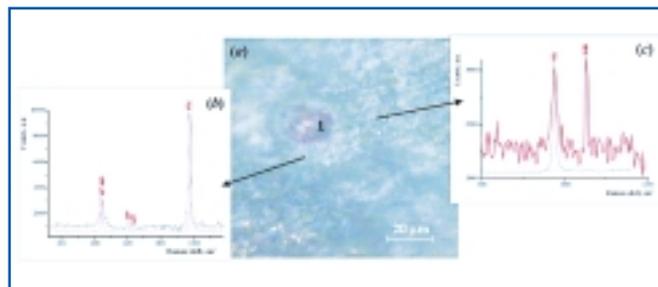


Figura 4 - a) Dettaglio della superficie di un manico bronzeo. La zona rossa 1 è cuprite, mentre l'area circostante è composta da una miscela non omogenea di anglesite e cerussite; b) linea rossa: spettro Raman di un cristallo di anglesite; linea nera: spettro Raman di una zona del manico dove è presente anglesite; c) linea tratteggiata: spettro Raman di un cristallo di anglesite; linea punteggiata: spettro Raman di un cristallo di cerussite; linea rossa: spettro Raman di una zona del manico in cui sono presenti anglesite e cerussite

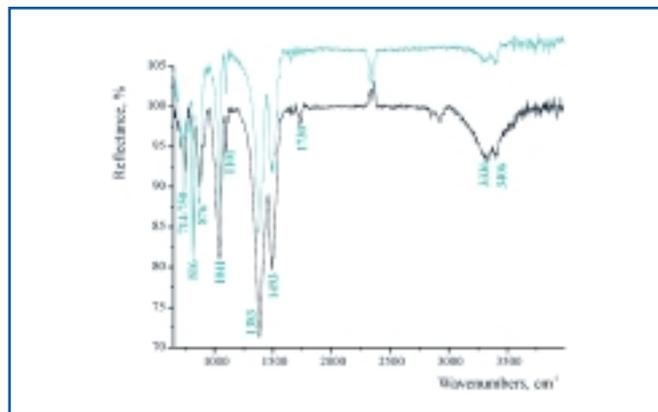


Figura 5 - Linea verde, spettro Atr di riferimento di un cristallo di malachite; linea nera, spettro Atr di un cristallo di malachite presente nella pustola

applicazioni in questo settore. Ad esempio, per quanto riguarda la micro-spettroscopia Raman, lo sviluppo di tecniche quali l'imaging e la configurazione confocale saranno molto utili nello studio della distribuzione dei costituenti il manufatto, specialmente nel caso di superfici degradate. La diffusione di laser con emissione nel vicino Ir ($\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$, 1.064 nm) sta aprendo nuovi campi di indagine, specialmente nello studio di materiali biorganici generalmente fluorescenti, come materiale osseo, eburneo [32, 33] ecc. Grazie alla loro non distruttività, le micro-spettroscopie Ir e Raman sono fortemente raccomandate nel primo stadio dell'analisi, prima di effettuare qualsiasi trattamento di pulizia, protezione e consolidamento sull'oggetto, in quanto questo potrebbe alterare od ostacolare le analisi della composizione e dello stato di conservazione dell'opera. I risultati ottenuti con le spettroscopie Raman e Ir risultano fortemente potenziati se associati ad altre indagini con tecniche più convenzionali e acquistano piena significatività se confrontati con i risultati ottenuti da studi storico-artistici e archeologici.

Bibliografia

- [1] R.L. Feller, *Science*, 1954, **120**, 1069.
- [2] H. Kühn, *Stud. Conserv.*, 1960, **5**, 71.

- [3] R. Kleber, L. Masschelein-Kleiner, *Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique*, 1964, Vol. VII, 196.
- [4] R.L. Feller (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristic*, Vol. 1, National Gallery of Art, Washington, 1986.
- [5] A. Roy (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristic*, Vol. 2, Oxford University Press, New York, 1993.
- [6] M.D. Gayo *et al.*, Preprints of the Conservation of the Iberian and Latin American Cultural Heritage IIC Congress, Madrid, 1992, 54.
- [7] C.W. Beck *et al.*, *Archaeometry*, 1965, **8**, 96.
- [8] F.L. Daniel, F. Flieder, *Analisis*, 1991, **19**, 16.
- [9] A.L. Watchman, *Stud. Conserv.*, 1990, **36**, 24.
- [10] S.E.J. Bell, E.S.O. Bourguignon, *Analyst*, 1998, **123**(8), 1729.
- [11] M.J. Soneira *et al.*, *Applied Spectr.*, 1999, **53**, 365.
- [12] P. Matousek *et al.*, *Proceedings of Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, London, 2001.
- [13] B. Guineau, *Datation-Characterisation des peintures parietales et murales*, F. Delamare *et al.* (Eds.), PACT, 1987, 259.
- [14] B. Guineau, 7th Triennial Meeting Icom Committee for Conservation, Copenhagen, 1984, 1429.
- [15] www.chim.unifi.it/raman/; www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/speclib.html; www.fis.unipr.it/~bersani/raman/raman/spettri.htm; minerals.caltech.edu/FILES/raman/Index.htm
- [16] L. Burgio, R.J.H. Clark, *Spectrochim. Acta Part A*, 2001, **57**, 1491.
- [17] S.E.J. Bell *et al.*, *Proceedings of Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, London, 2001.
- [18] L. Burgio *et al.*, *J. Mol. Structure*, 1997, **405**, 1.
- [19] R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Chem. Commun.*, 1997, 1003.
- [20] M. Maggetti *et al.*, *Archaeometry*, 1981, **23**(2), 199.
- [21] Y. Maniatis *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**, 2263.
- [22] M.S. Tite *et al.*, *Ceramics as Archaeological Material*, A.D. Franklin, J. Olin (Eds.), Smithsonian Institution Press, Washington, 1982.
- [23] D. Michel *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**, 161.
- [24] J. Wu, Ph. Colomban, *J. Raman Spectr.*, 1997, **28**, 523.
- [25] R.J.H. Clark *et al.*, *Spectrochim. Acta Part A*, 1997, **53**, 597.
- [26] R.J.H. Clark *et al.*, *J. Raman Spectr.*, 1997, **28**, 105.
- [27] N. Morandi *et al.*, *Atti del I Congresso Nazionale di Archeometria*, Verona, 2000, 363.
- [28] S. Bruni, F. Cariati, *Atti del II Congresso Nazionale di Archeometria*, Bologna, 2002, in press.
- [29] A. Morresi *et al.*, *Atti del XX Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana*, Rimini, 2000, Act BC-PO006.
- [30] C. Ricci, *et al.*, *Atti del II Congresso Nazionale di Archeometria*, Bologna, 2002, in press.
- [31] A. Zoppi *et al.*, *Annali di Chimica*, in press.
- [32] H.G.M. Edwards *et al.*, *Spectrochim. Acta Part A*, 1998, **54**, 745.
- [33] H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, *Spectrochim. Acta Part A*, 1995, **51**, 2073.