

Università degli Studi di Pavia
**CENTRO DI STUDI PER LA DIDATTICA
DELLA FACOLTA' DI SCIENZE**
via Bassi, 6 27100 PAVIA tel. 0382 507471

**A.I.F.
SEZIONE DI PAVIA**
via Bassi, 6 tel. 0382 507471

Daniela Dimartino

Metodi fisici applicati alla datazione di reperti

Pavia – 27 febbraio 2002

METODI FISICI
APPLICATI ALLA
DATAZIONE DI REPERTI

E ALTRI RECENTI SVILUPPI IN
ARCHEOMETRIA

Daniela Di Martino

INFM-Dip. Scienza dei Materiali Università Milano-Bicocca

daniela.dimartino@mater.unimib.it

Ringraziamenti

Dott.ssa Antonietta Gallone (*Politecnico di Milano*),

Prof. Marco Martini (*Università Milano-Bicocca*),

Dott. Giovanni Bottioli (*CNR, Pavia*)

Messa a punto di una tecnica diagnostica basata sulla microspettroscopia Raman e sulla microspettrofluorimetria per lo studio di pigmenti pittorici e leganti, Università di Milano (1995)

Prof. Luca Uzielli (*Università di Firenze*),

Dott.ssa Ornella Casazza (*Soprintendenza di Firenze*)

Il San Girolamo di Piero di Cosimo: analisi storico-artistica e dello stato di conservazione del dipinto e del supporto ligneo in vista di un intervento di restauro, Università di Firenze (1996)

Prof. Carlo Azzoni (*Università di Pavia*)

Commissione Europea (*borsa Marie Curie post-dottorato, contratto HPMF-CT-1999-00145*)

DATAZIONE

Metodi
radioattivi:

^{14}C ; U/Th; K/Ar

$^{\text{A}}$ TL

Dendrocronologia

ARCHEOMETRIA:

metodologie scientifiche applicate all'archeologia e
all'arte

^{14}C

^{12}C e ^{13}C stabili; ^{14}C radioattivo ($T_{1/2} = 5730\text{y}$)

$^{14}\text{N} + n = ^{14}\text{C} + p$

$^{14}\text{CO}_2$; $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$; $^{14}\text{CO}_3^{=}$

Quando un essere vivente cessa di scambiare carbonio con l'esterno, la quantità di ^{14}C inizia a diminuire:

$$N(t) = N(0) \cdot \exp(-\lambda t)$$

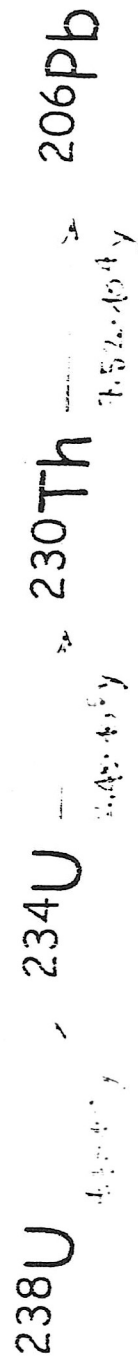
$$\lambda = 1/\tau \quad \tau = \ln 2 \cdot T_{1/2}$$

$N(t)$: AMS (spettrometria di massa con acceleratore)

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ varia nel tempo: necessaria TARATURA

Calibrazione ^{14}C con altri metodi radioattivi

coralli: disequilibrio della famiglia ^{238}U



rocce contenenti potassio (vulcaniche): K/Ar

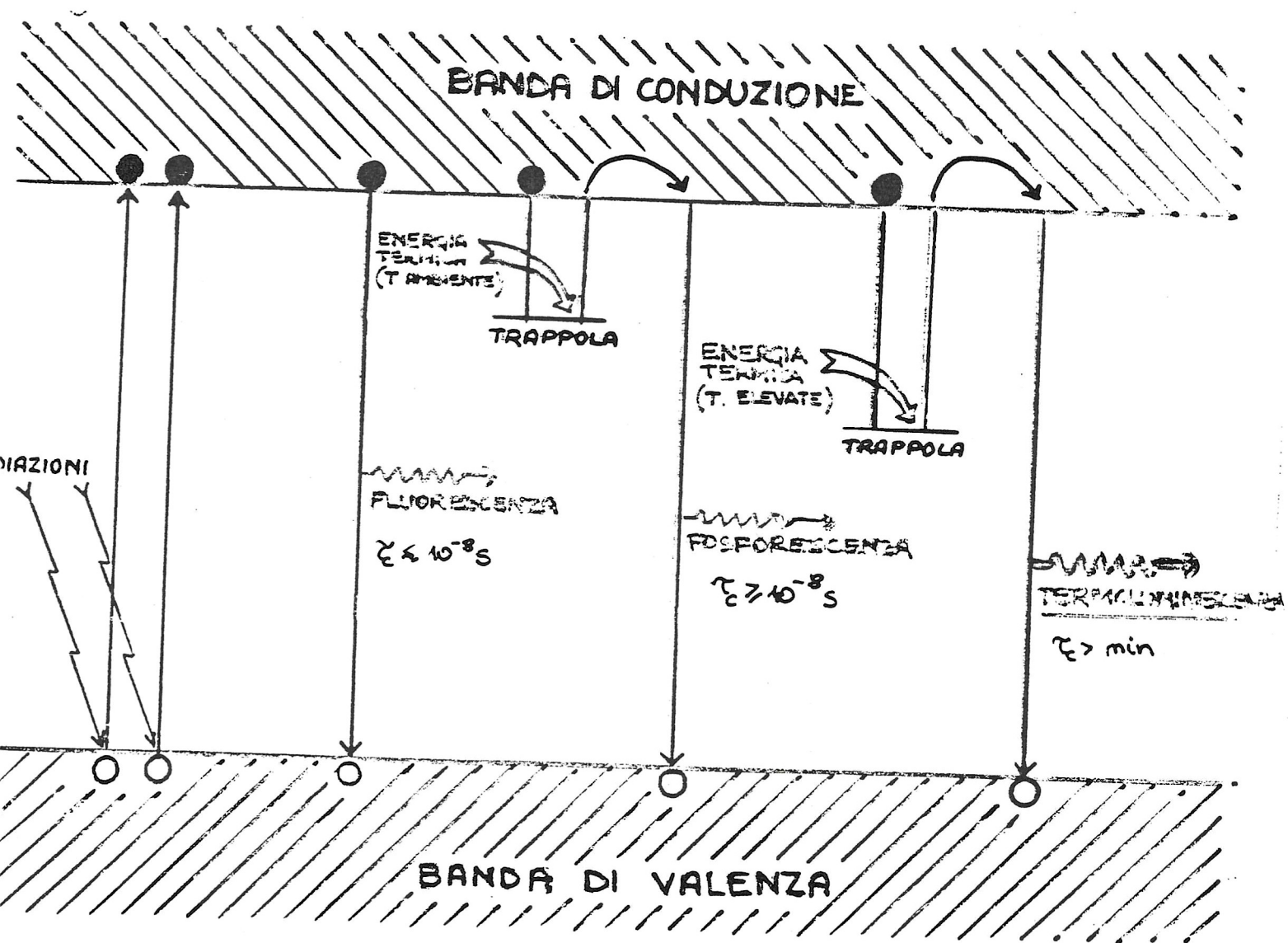
^{40}Ar , prodotto dal decadimento di ^{40}K ($\tau \sim 10^9 \text{ y}$)

tramite TL (termoluminescenza)

o dendrocronologia

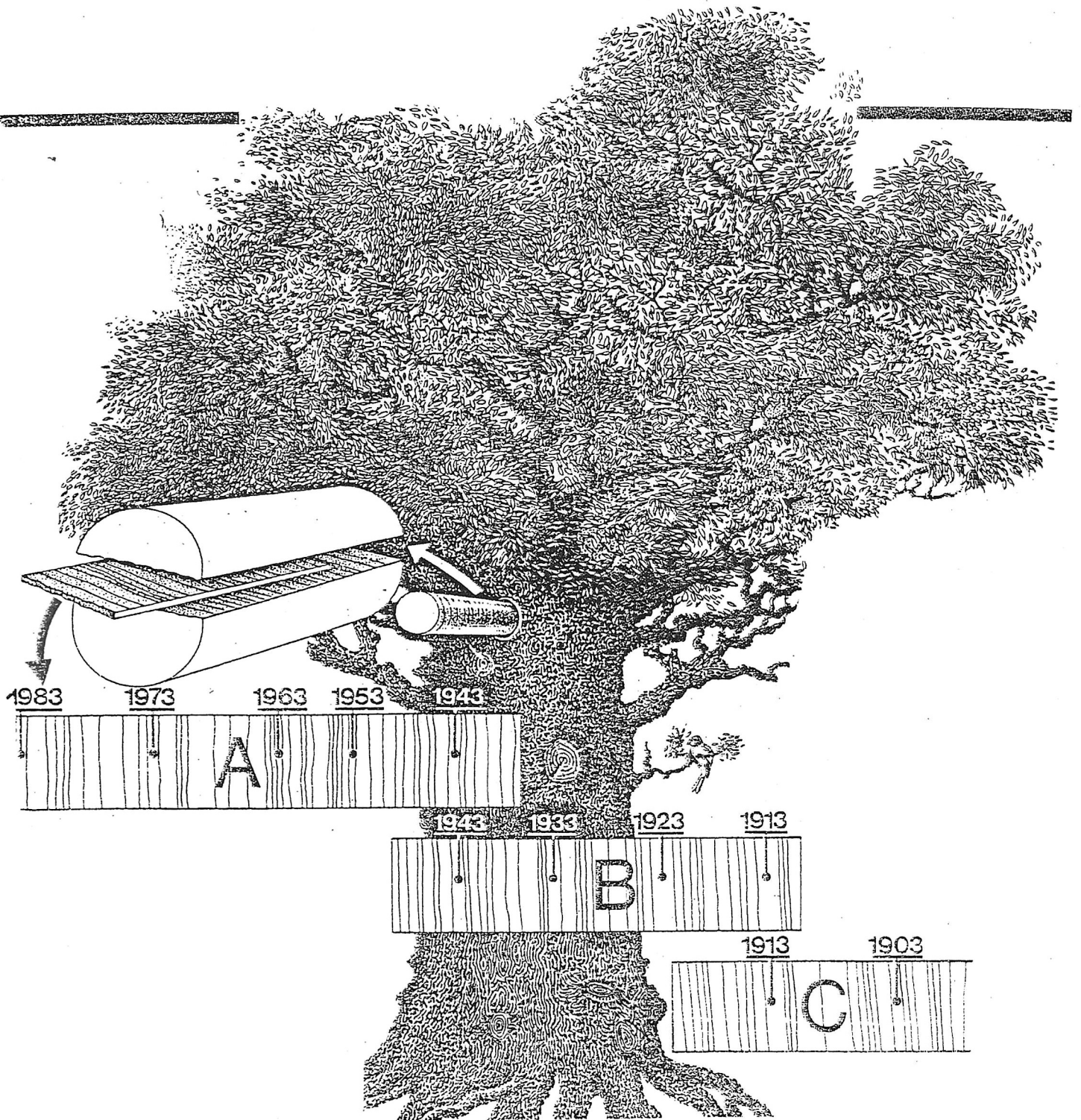
TERMOLUMINESCENZA

in silice o quarzo (ceramica) esposti a radiazione \rightarrow n° elettroni 'intrappolati' aumenta col passare del tempo



$$ETA' = \frac{DOSE\ TOTALE}{DOSE\ ANNUA}$$

DENDROCRONOLOGIA



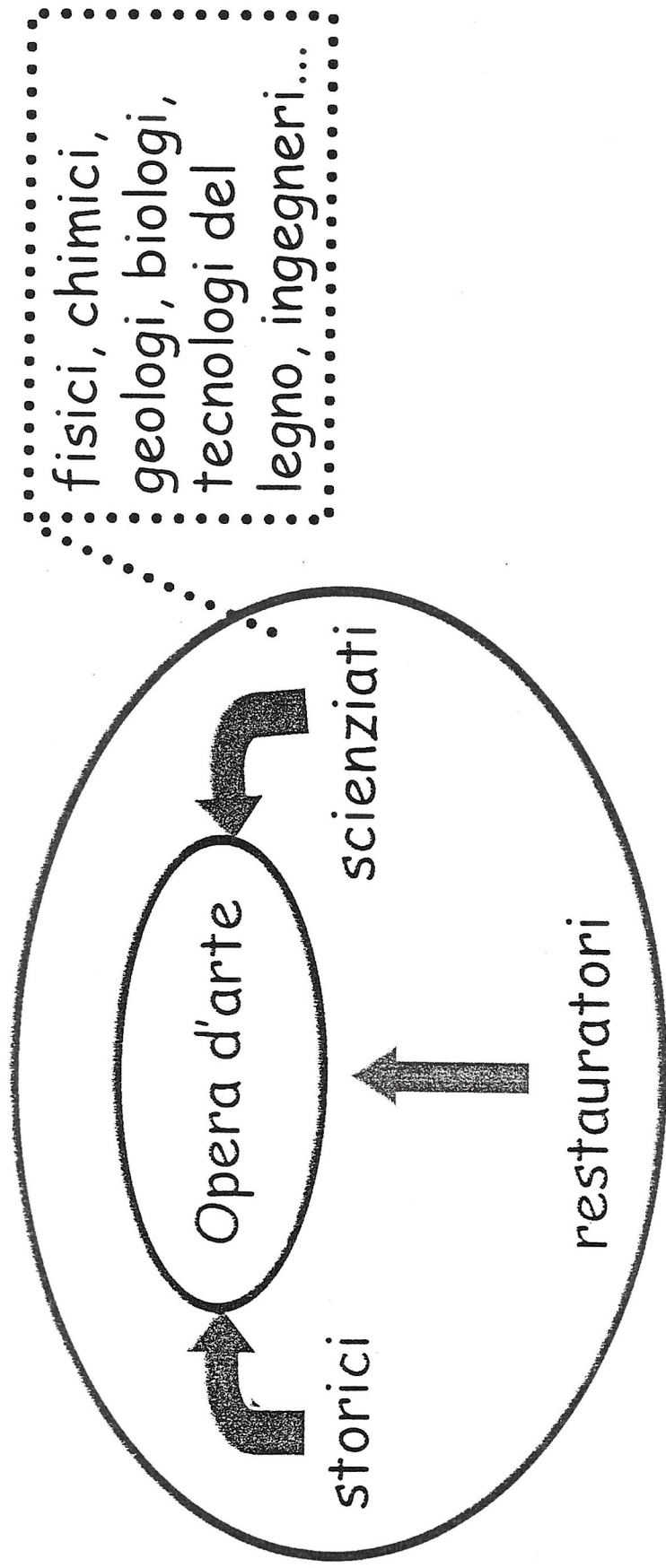
DATAZIONE REPERTI LEGNI
(DIPINTI SU TAVOLA)

- ◆ Archeometria
- ◆ Scienza dei materiali applicata all'arte
- ◆ Analisi distruttive e non distruttive, esempi:
 - (1) la spettroscopia microRaman e lo studio di pigmenti pittorici;
 - (2) la tomografia assiale computerizzata (TAC) e lo studio del supporto ligneo di un dipinto;
 - (3) la risonanza paramagnetica elettronica (EPR) e lo studio di tessere musive.

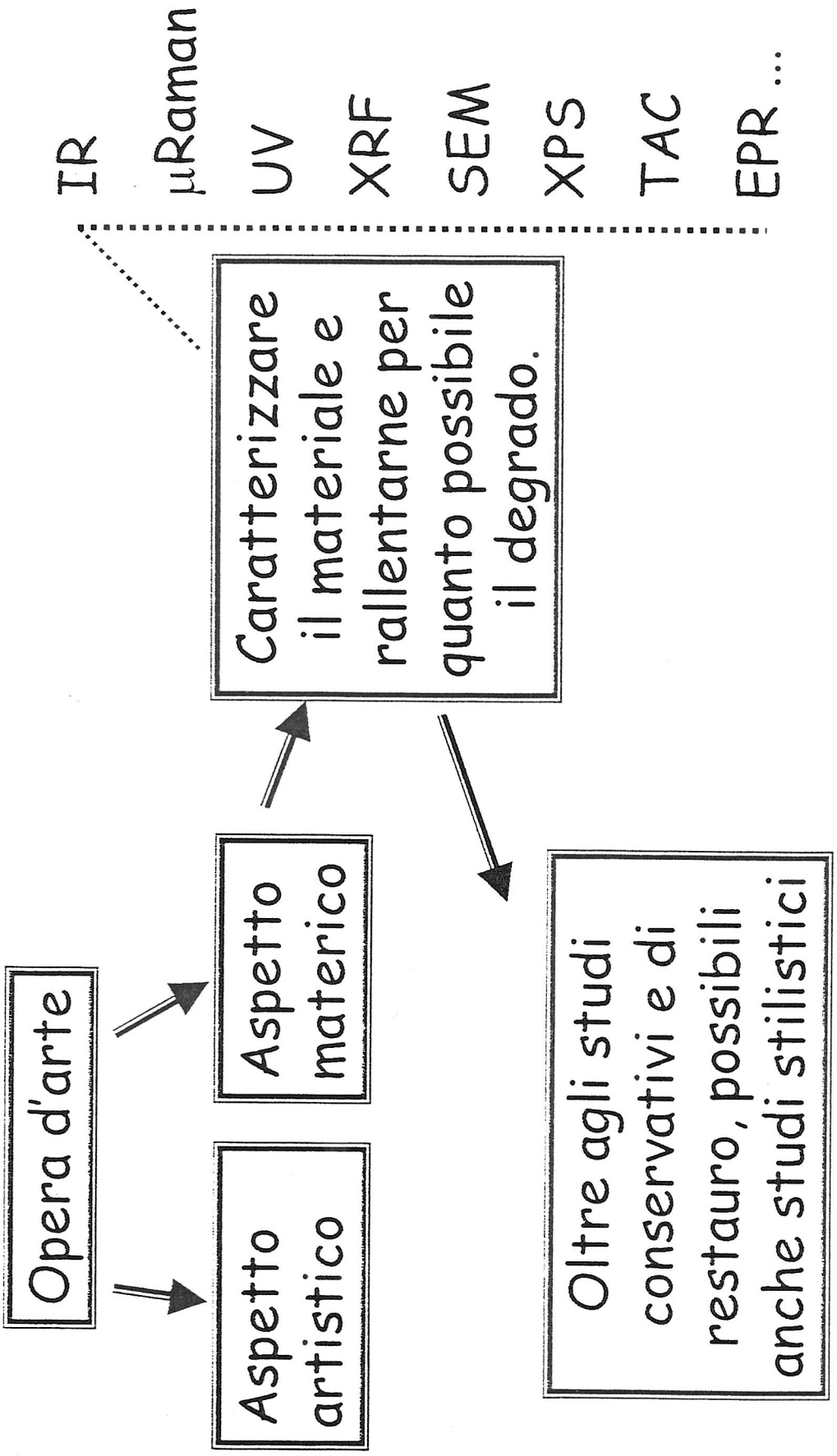
Conclusioni

Archeometria

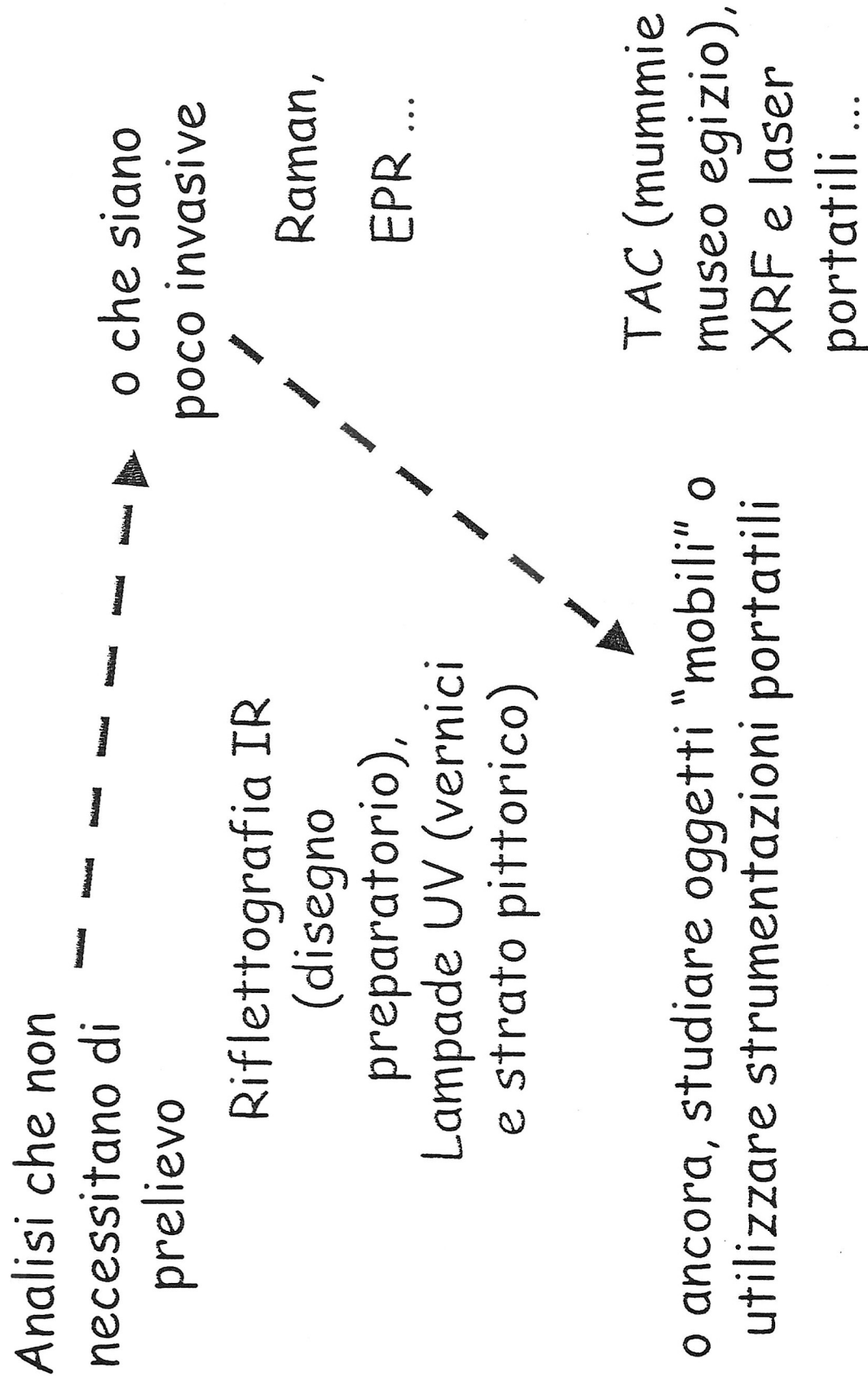
Metodologie scientifiche rivolte allo studio e alla
conservazione del patrimonio culturale



Scienza dei materiali e arte



Analisi distruttive e non distruttive



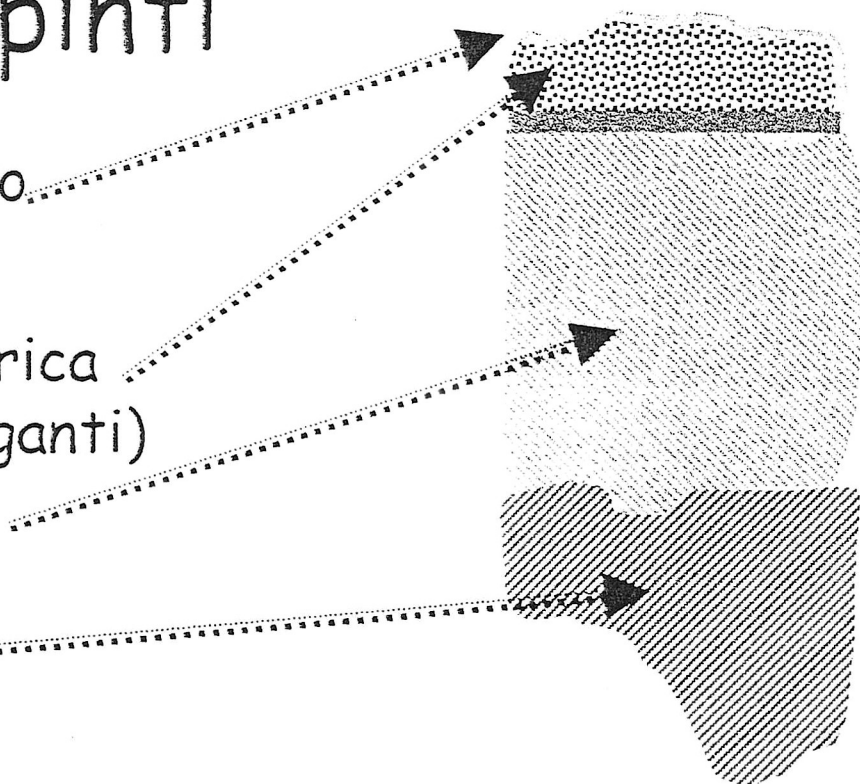
Dipinti

film protettivo
(vernice)

pellicola pittorica
(pigmenti + leganti)

preparazione

supporto



Pigmenti inorganici in uso fin dall'antichità

Colore	Nome comune	Formula chimica
Bianco	Carbonato di calcio	CaCO_3
	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Biacca	$\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Terre	Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Terra d'ombra	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
	Terra verde	Silicati di Fe, Mg, Al e K
Rosso	Minio	Pb_3O_4
	Cinabro	HgS
	Realgar	As_2S_2
Giallo	Giallo di Napoli	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$
	Orpimento	As_2S_3
Verde	Malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Blu	Oltremare naturale	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{S}_n$
	Azzurrite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Nero	Carbone	C

Pigmenti moderni: TiO_2



Colore	Nome comune	Formula chimica
Bianco	Bianco di titanio (anatasio e rutilo)	TiO_2
	Bianco di bario	BaSO_4
	Bianco di zinco	ZnO
Giallo	Giallo cromo	PbCrO_4
Verde	Verde cromo	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$
Blu	Oltremare artificiale	$\text{Na}_{8-10}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_{2-4}$

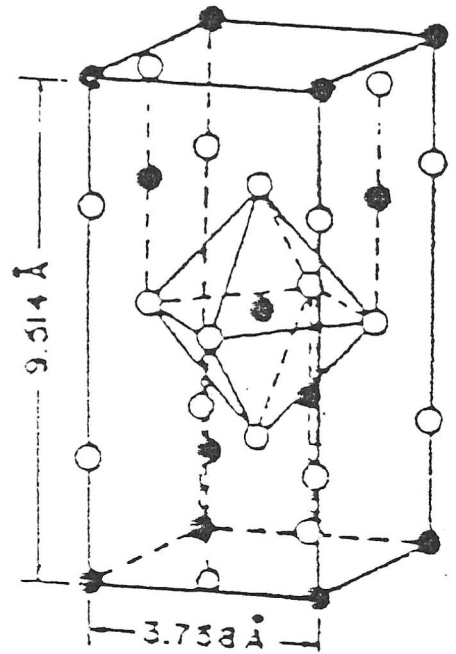
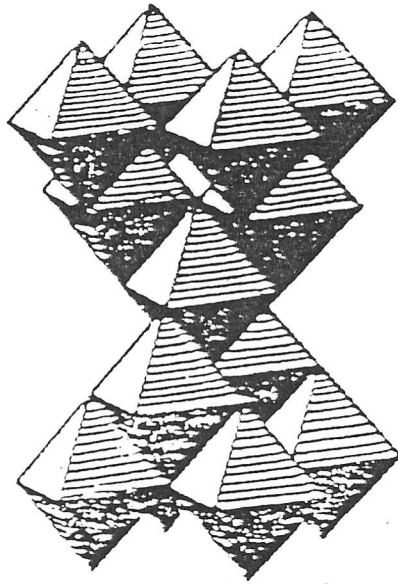
Proprietá pigmentali:
elevato potere coprente,
elevata stabilitá agli agenti atmosferici

CRITERIO CRONOLOGICO:

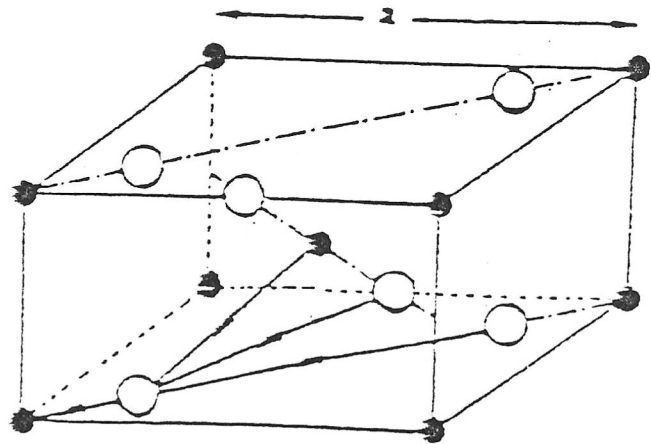
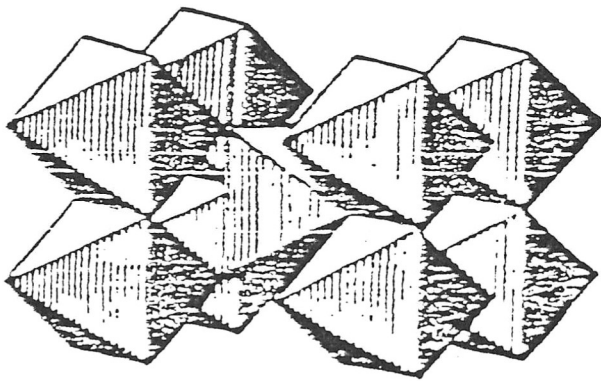
assenza di bianco di titanio prima del 1918

anatasio puro dal 1922 e rutilo puro dal 1941

ANATASIO



RUTILO



STRUTTURA CRISTALLINA
DEL TiO_2

Studio dei pigmenti

- Analisi di riconoscimento degli elementi chimici (XRF, PIGE/PIXE...)
- Analisi di riconoscimento della struttura molecolare o cristallina (XRD, Raman, Ir ...)



Tecnica non distruttiva
e di elevata specificità

M RAMAN

SPETTROSCOPIO mod. MICRODIL 28, DILOR
TRIPLO MONOCROMATORE
LASER: ARGON (514.5 nm 10 mW), COHERENT
RIVELATORE: ASSAY DI DI O FOTOTUBO
MISURE IN BACKSCATTERING, ATTRAVERSO
MICROSCOPIO OTTICO OLYMPUS (50x, $\lambda = 0.25$, $\phi = 2.5$)

TAC

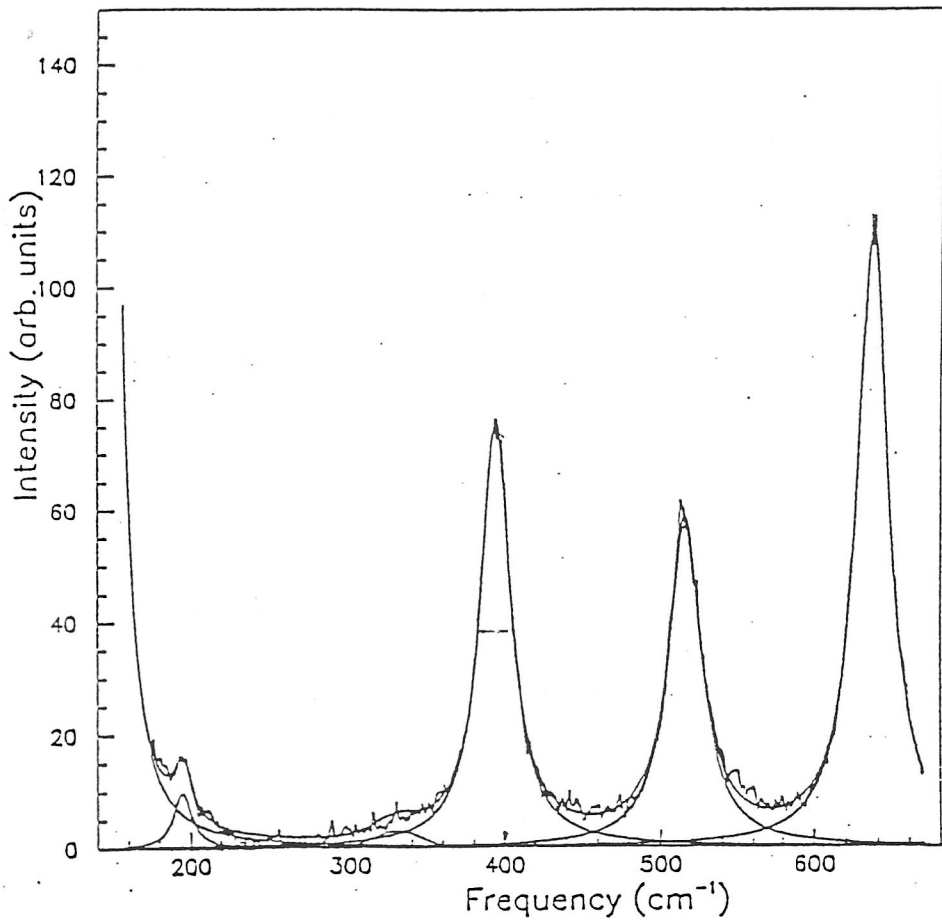
SCANNER MEDICO 4 FASCI X (mod. GECT PEACE 9800)
PRESSO L'OSPEDALE S.M. ANNUNZIATA (FIRENZE)
COLLIMAZIONE SU SEZIONI SPESSO DA 1 A 10 mm
RISOLUZIONE SPAZIALE 1 mm

EPR

SPETTROMETRO BRUKER, BANDE X (9.23 GHz)
SENSIBILITA' (Fe^{3+}) ≈ 0.1 ppm
PORTACAMPIONE: PROVETTA IN QUARZO $\phi = 4$ mm

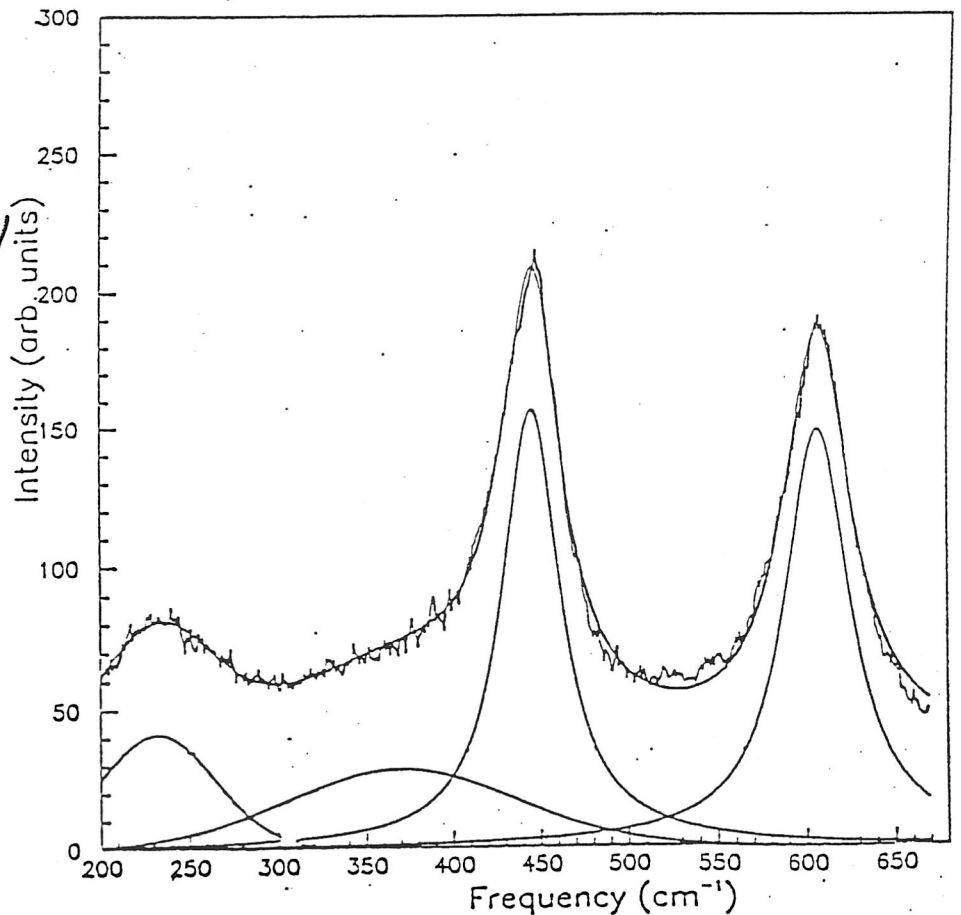
Spettroscopia microRaman applicata allo studio di pigmenti pittorici

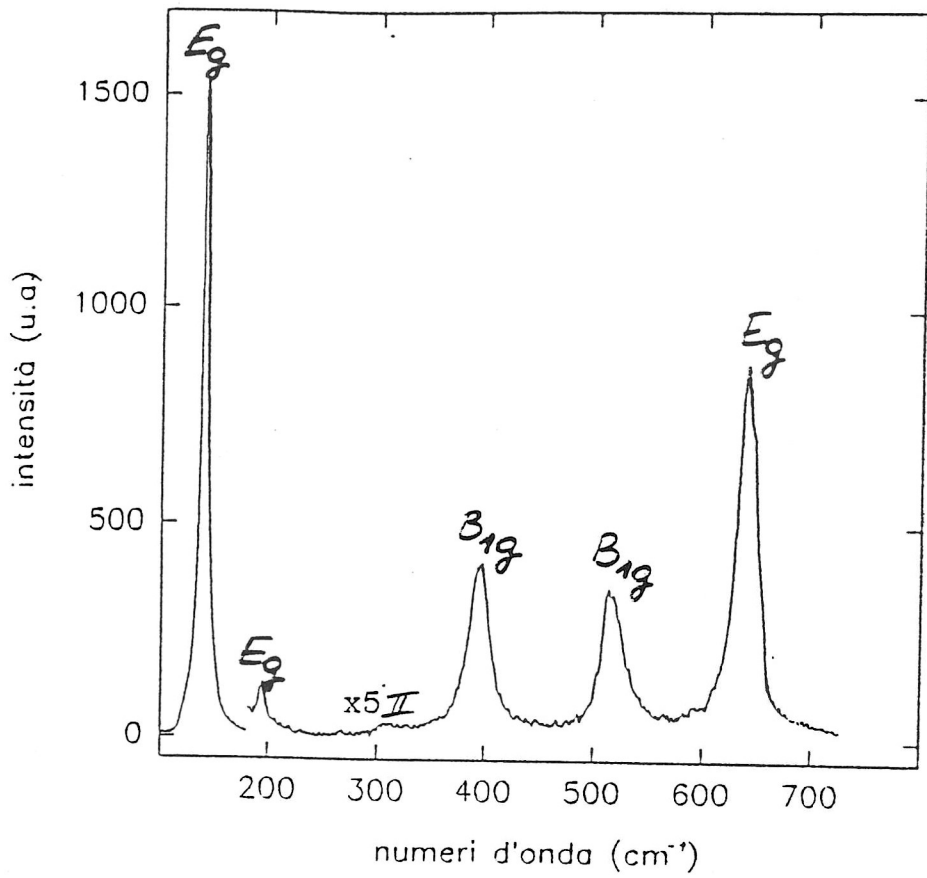
- Studio TiO_2 (anatasio e rutilo)
- miscela
- curva di calibrazione
- applicazione a prelievi pittorici



FIT DELLO
SPETTRO RAMAN
DELL'ANATASIO

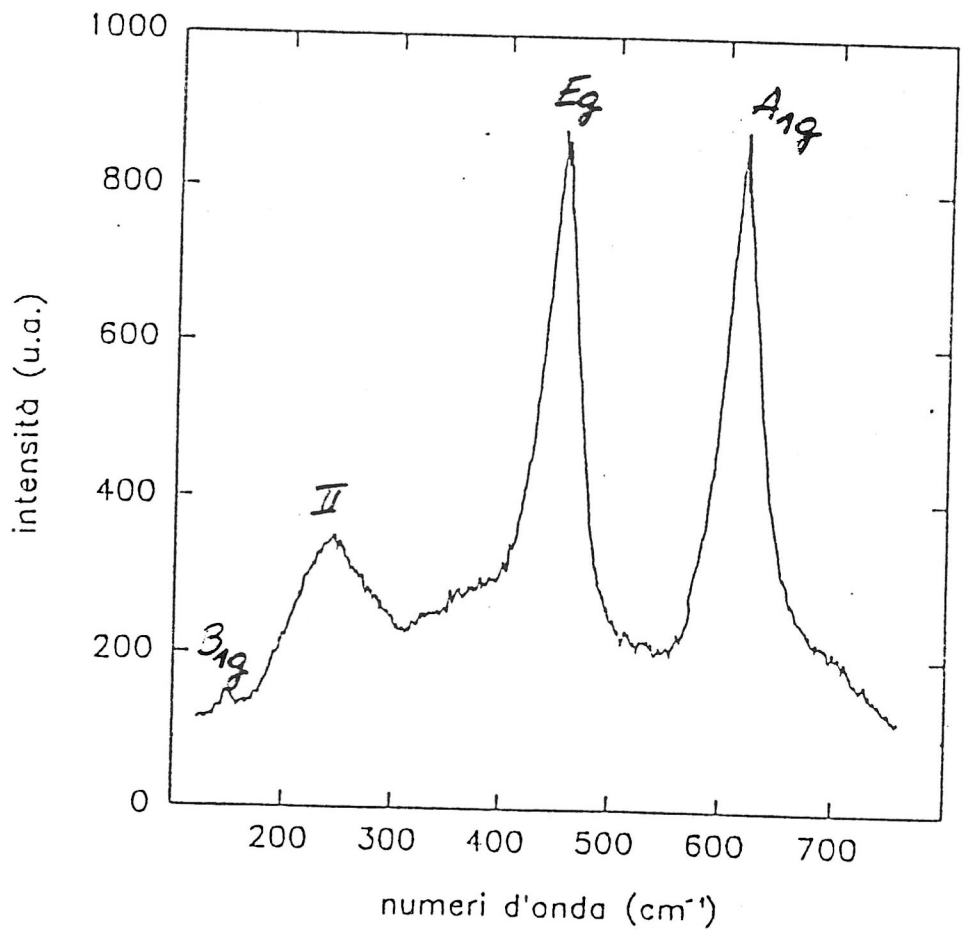
FIT DELLO
SPETTRO RAMAN
DEL RUTILO

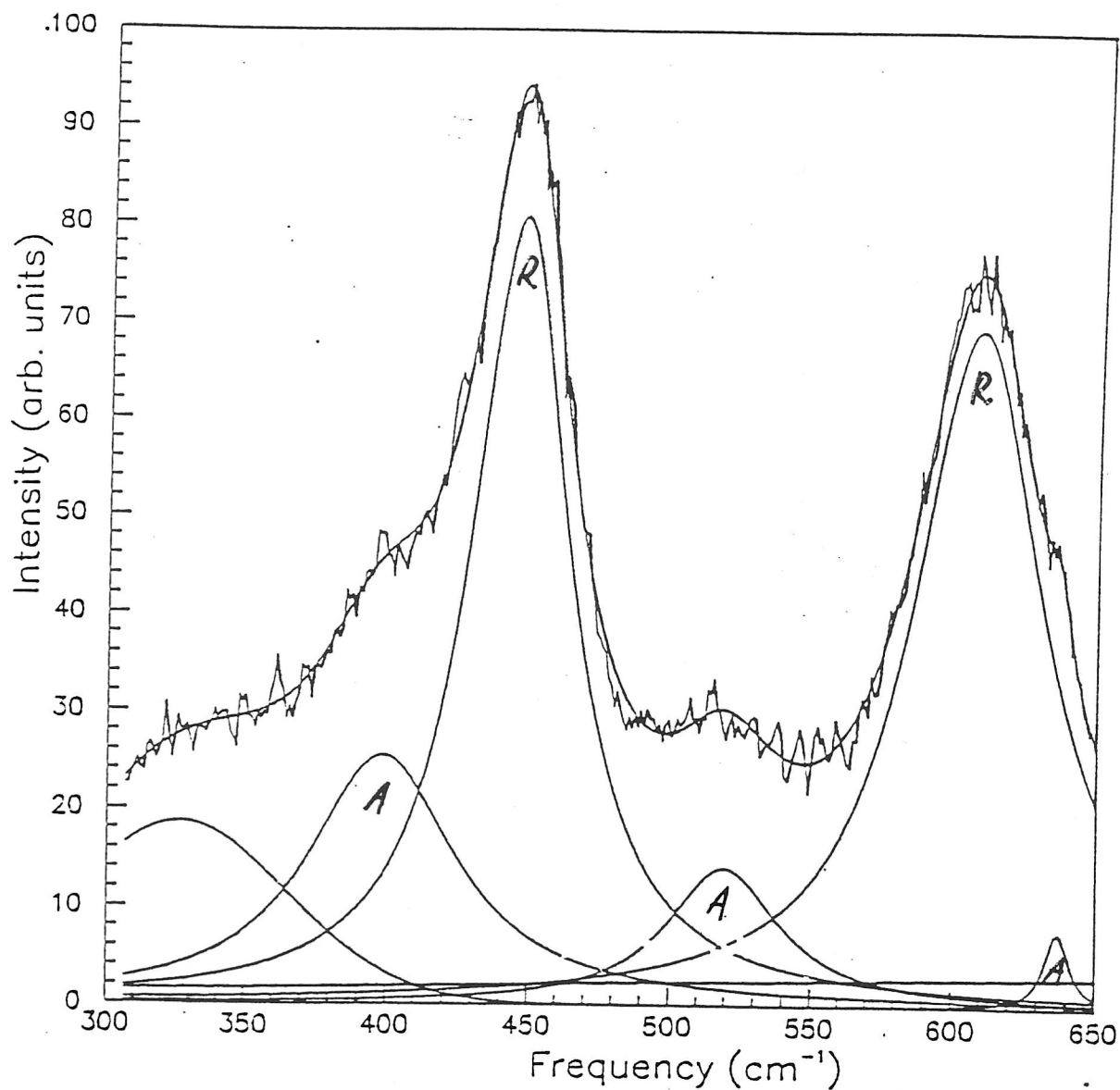




SPETTRO
RAMAN
DELL'ANATASIO

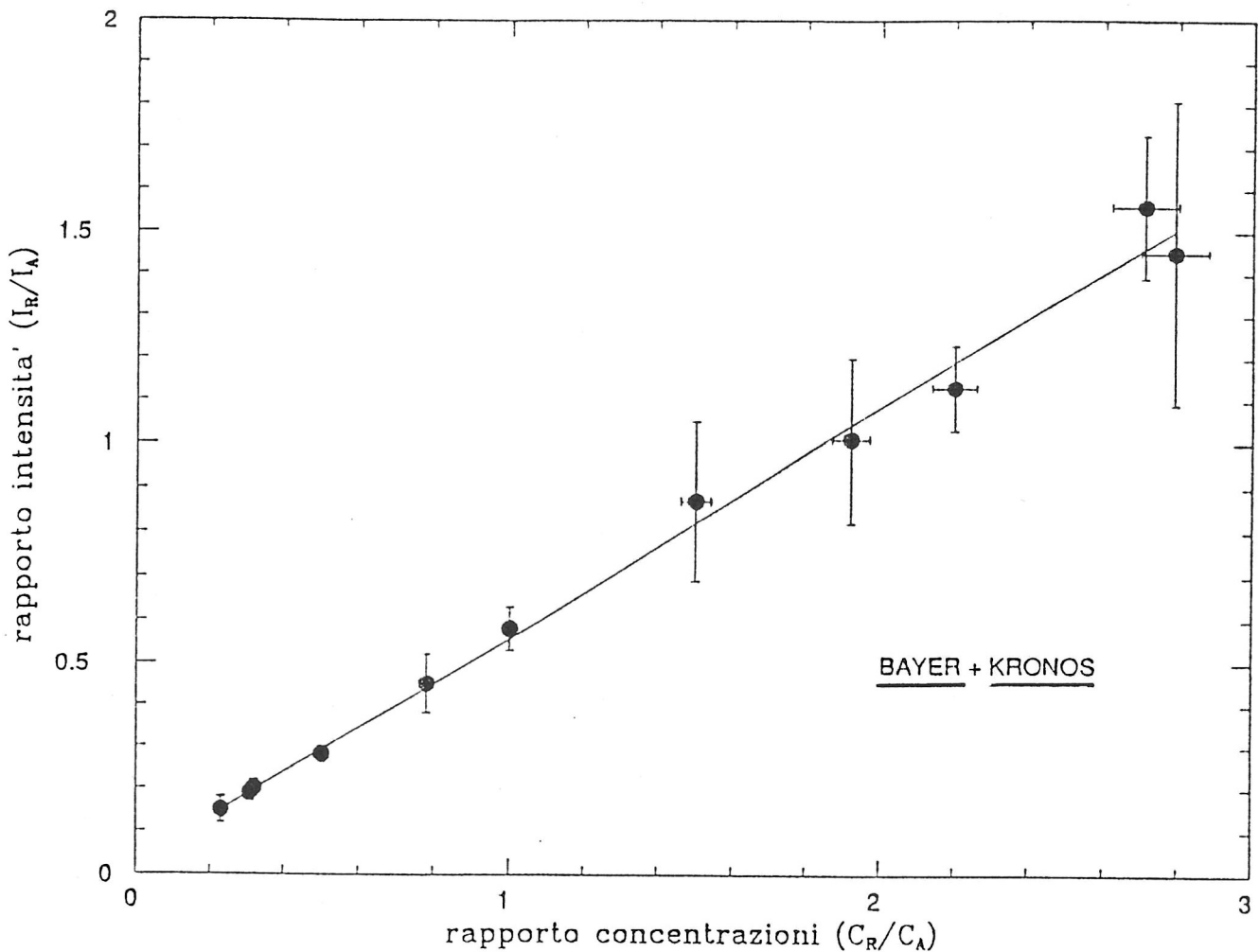
SPETTRO
RAMAN
DEL RUTILO





FIT DELLO SPETTRO
DI UNA MISCELA DI
ANATASIO e RUTILO

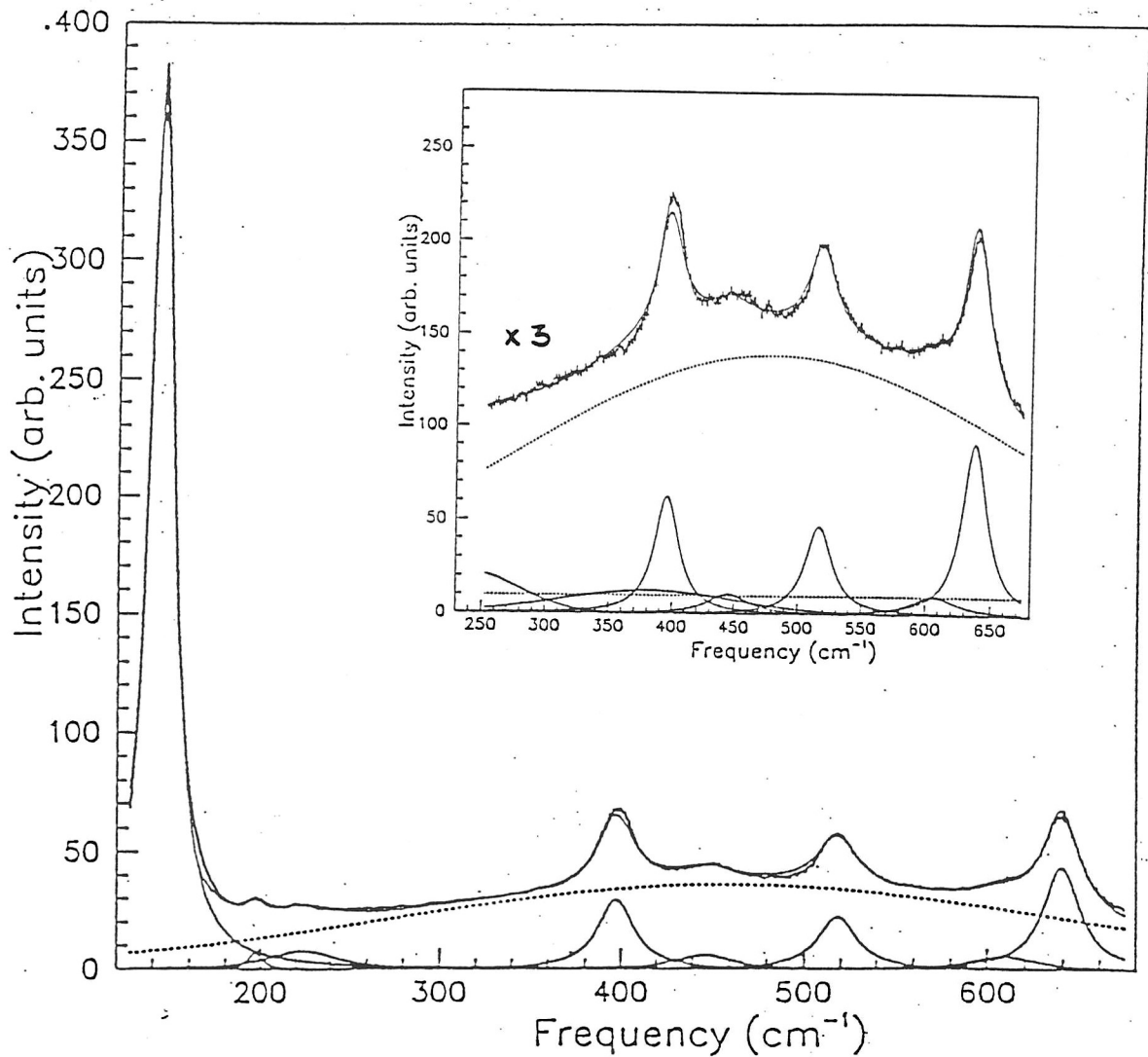
CURVA DI CALIBRAZIONE DELLE INTENSITA' DEGLI SPETTRI RAMAN RISPETTO ALLE CONCENTRAZIONI RELATIVE



COEFFICIENTE DI
PROPORZIONALITA':

$$m = 0.53 \pm 0.03 \quad (6\%)$$

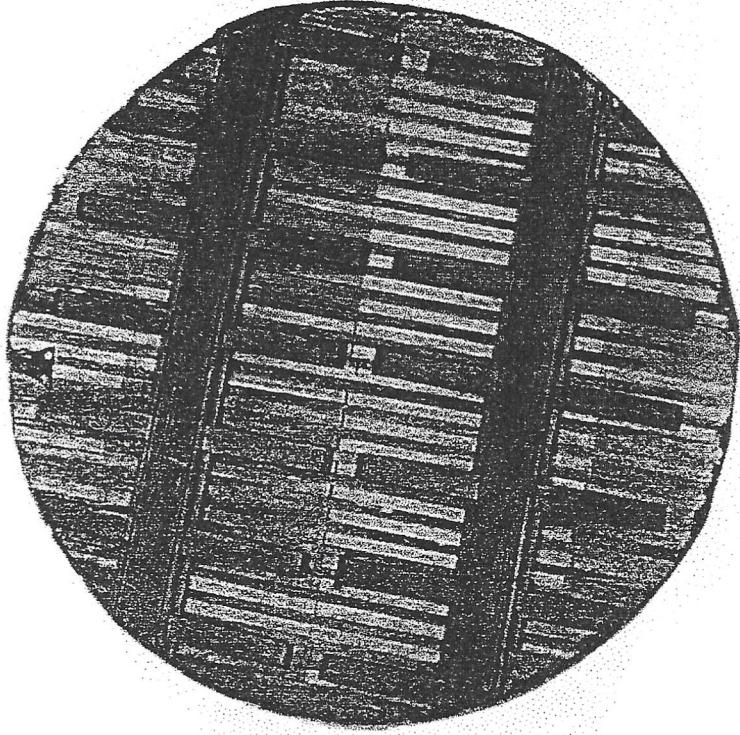
● APPLICAZIONE DELLA TECNICA



FIT DELLO SPETTRO RAMAN DEL
CAMPIONE ATTRIBUITO A KANDINSKY
(1919)

RISULTATO : $C_R = (19 \pm 2)\%$

S. Girolamo (Piero da Cosimo)



Supporto ligneo: indagini TAC

Potere penetrante dei raggi X:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

I = intensità finale
del fascio

I_0 = intensità iniziale
del fascio

μ = coefficiente di
assorbimento

x = spessore

differenti intensità finali \longleftrightarrow

differenti assorbimenti \longleftrightarrow

differenti materiali

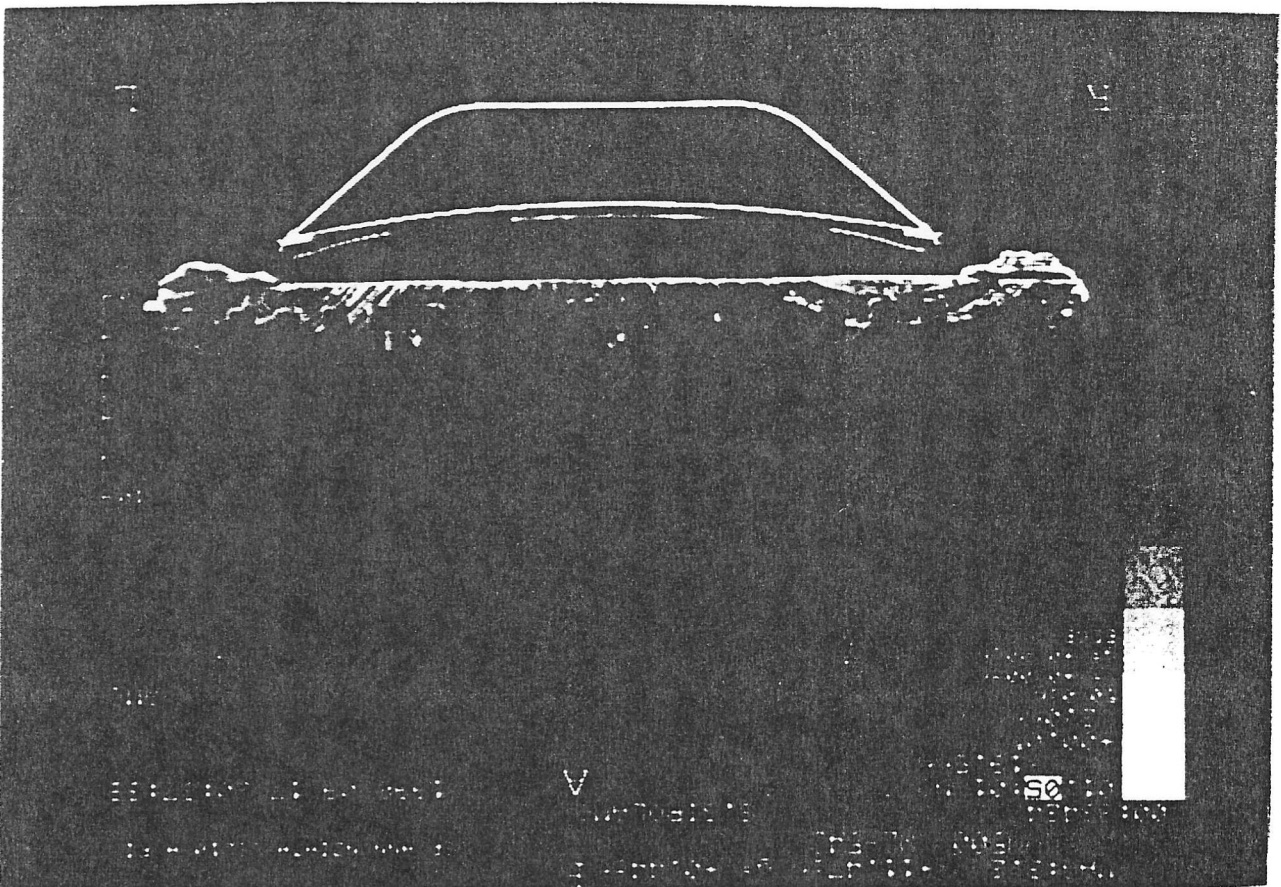
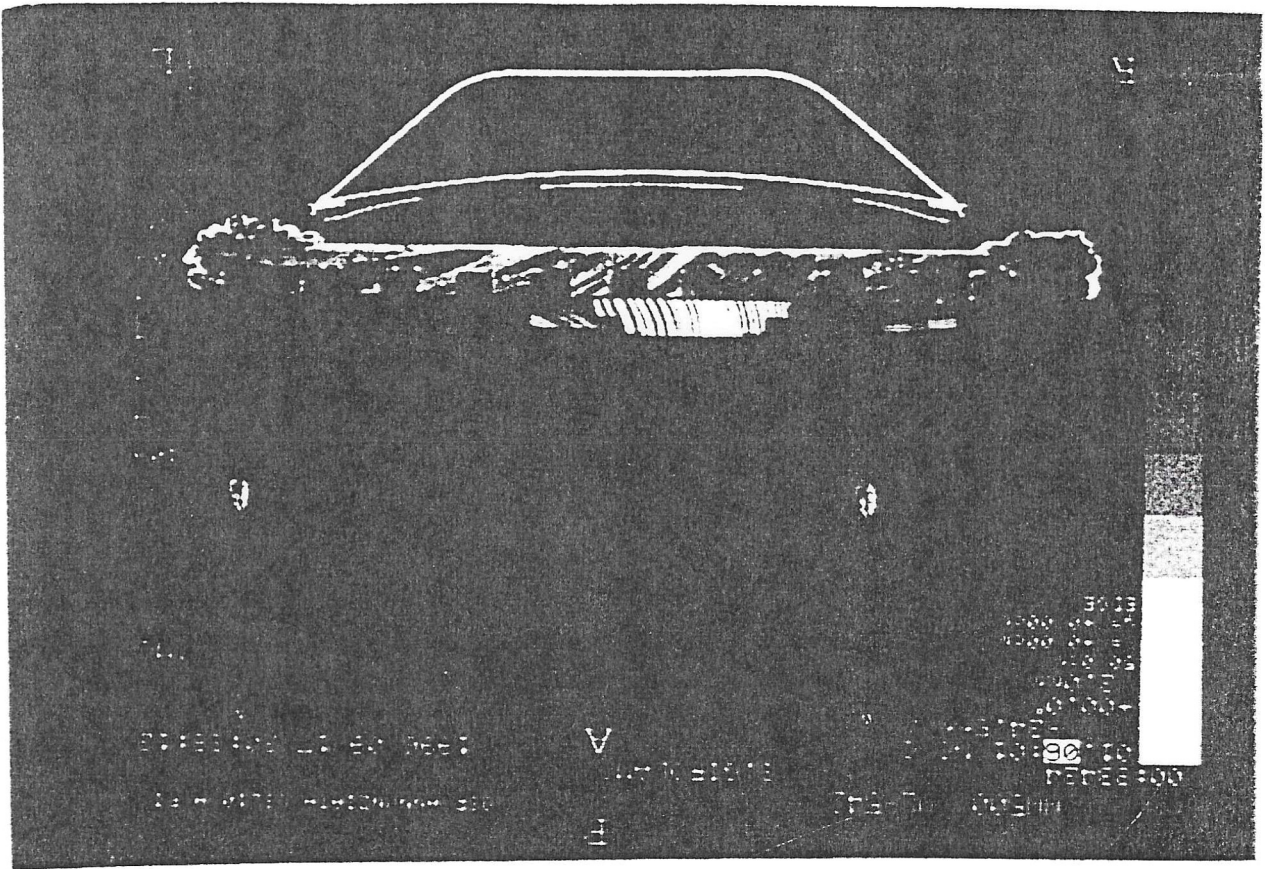
Radiografia e TAC

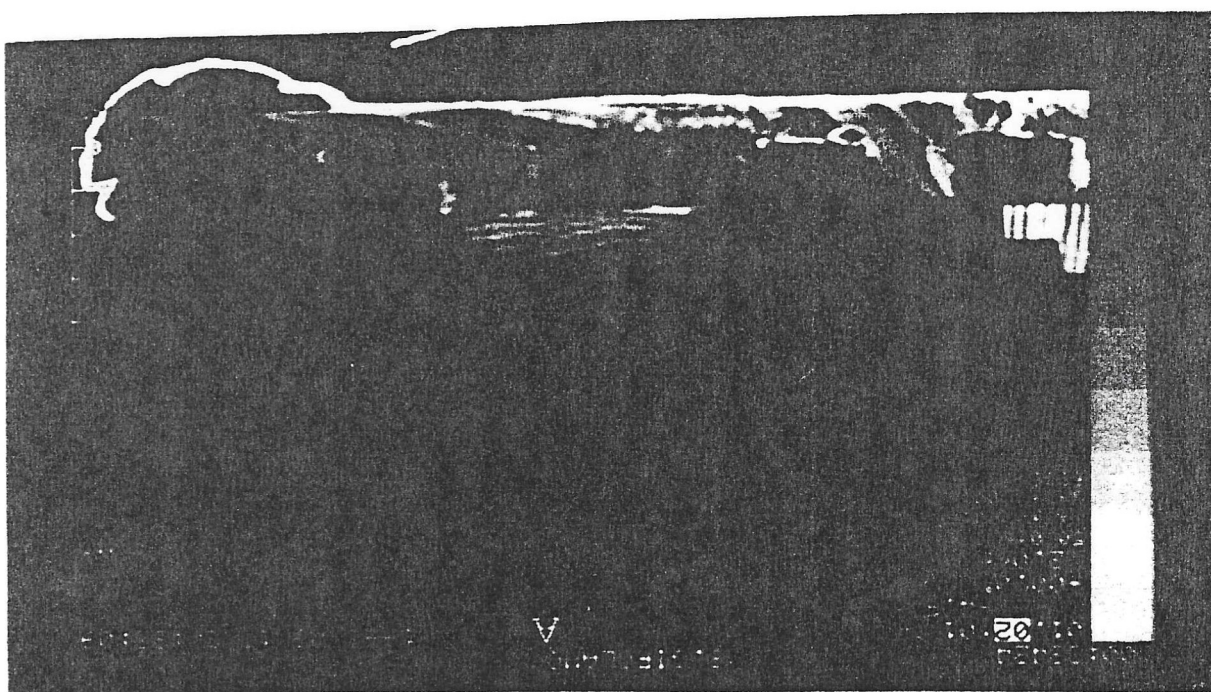
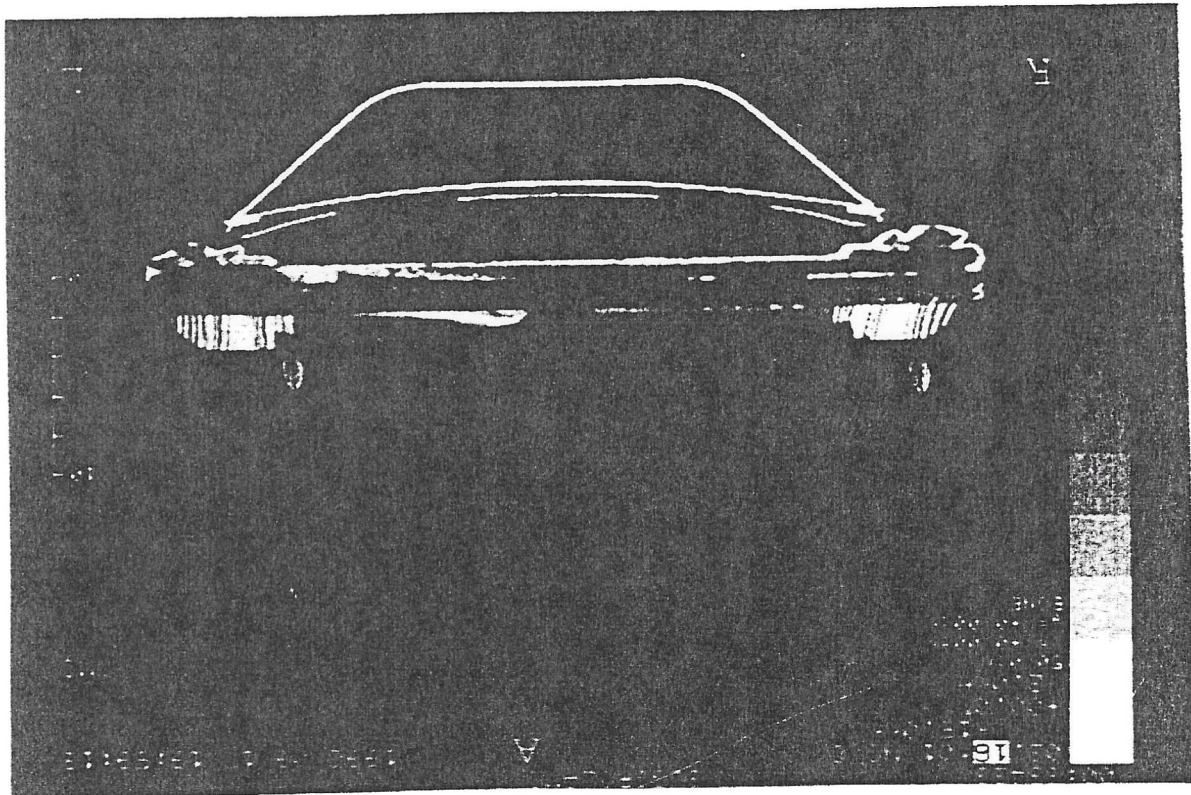


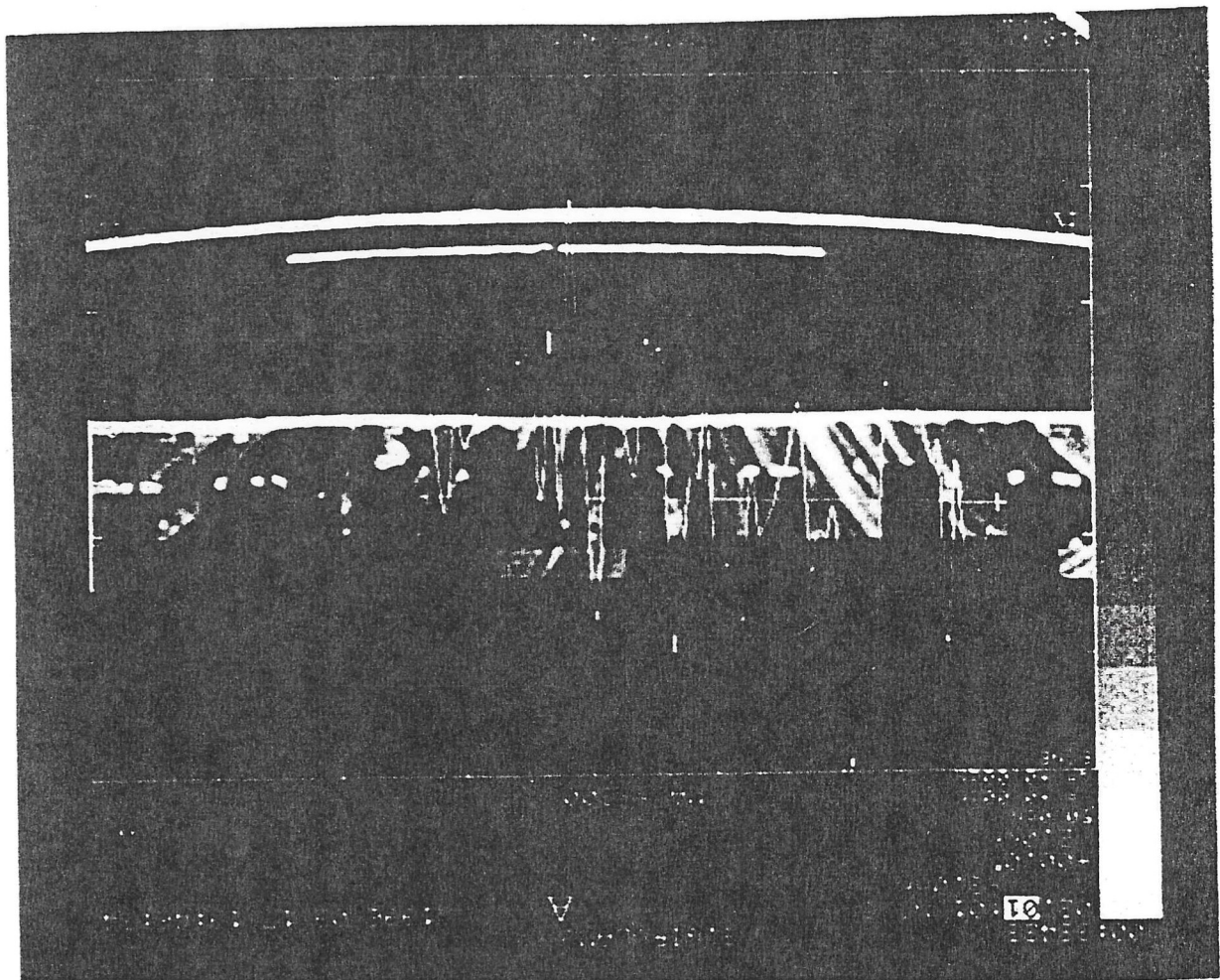
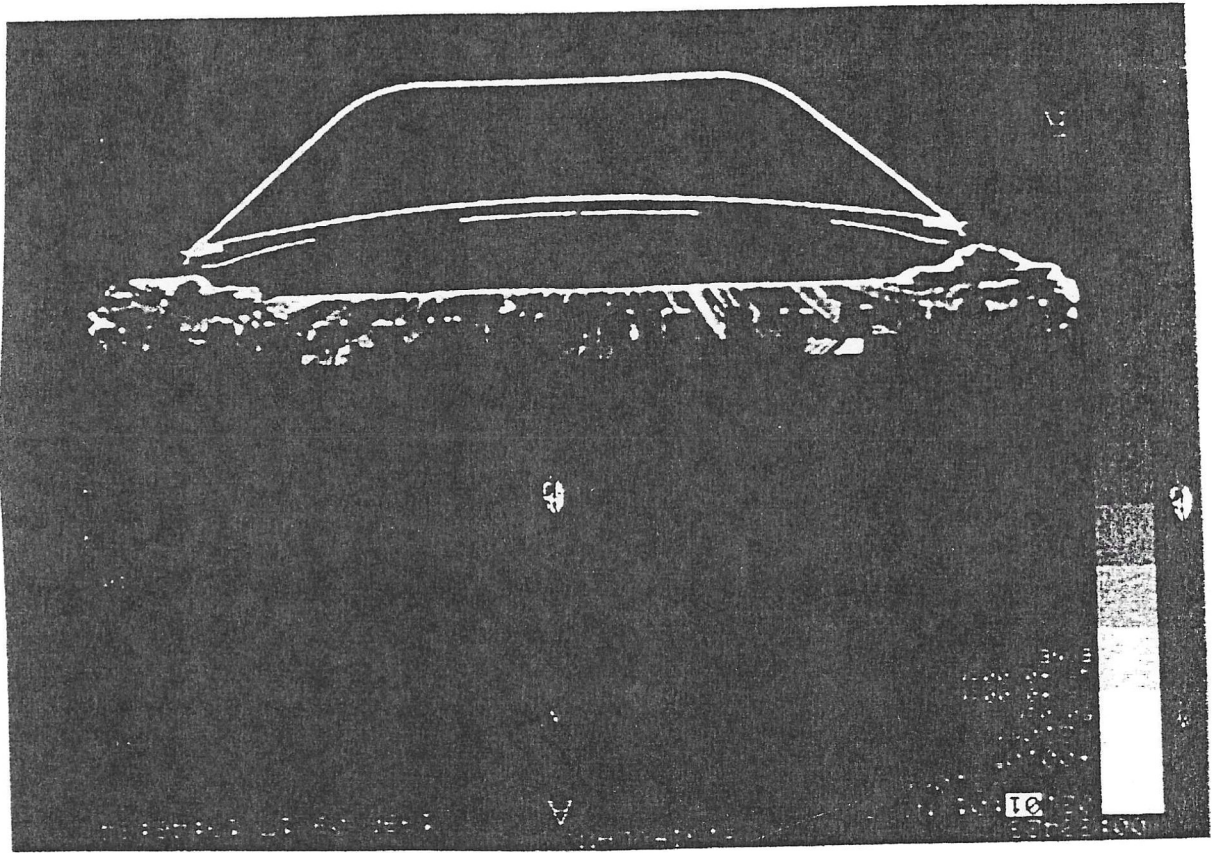
pentimenti,
commettiture e
presenza di
materiali diversi.
limite: mancanza
di contrasti e
immagini distorte



anelli di
accrescimento,
dimensioni reali degli
oggetti, presenza di
materiali diversi.
limite: dimensioni
dell'alloggiamento del
campione



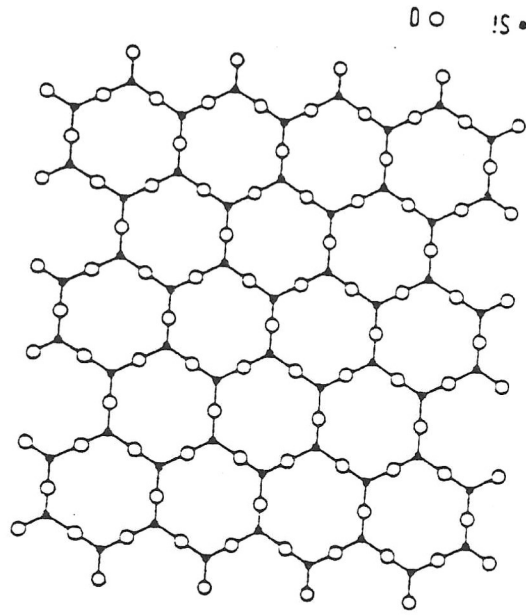
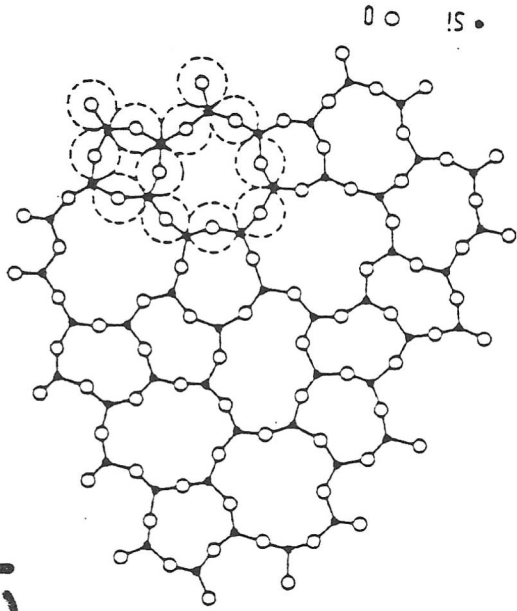




Risultati TAC

- ◆ anelli di accrescimento (tavole tangenziali);
- ◆ congiunzione tavole (presenza di 3 tavole);
- ◆ misure di densità medie;
- ◆ colla;
- ◆ preparazione;
- ◆ gallerie tarli.

Mosaici



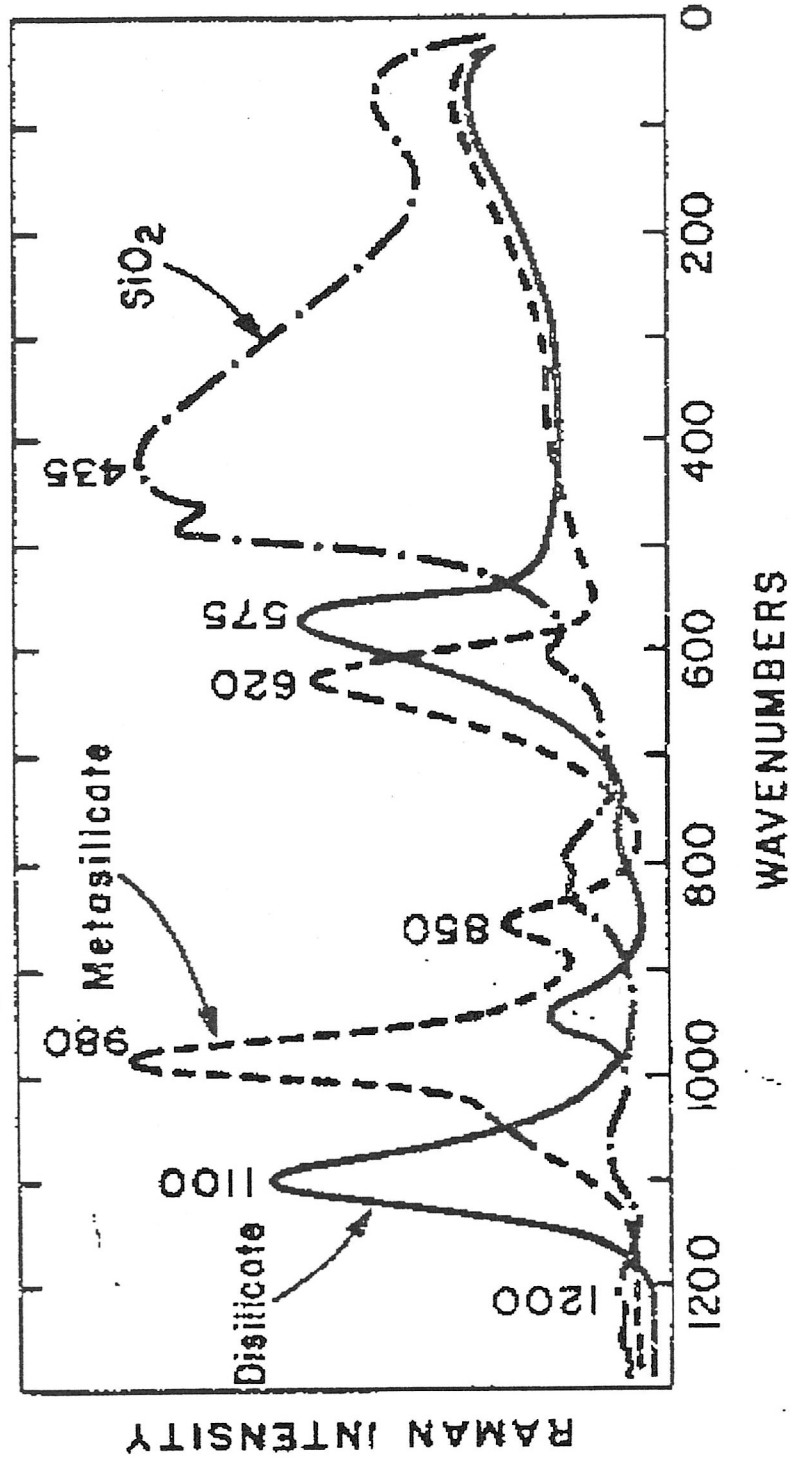
Vetri

Composizione

	prima sec. VIII	dopo sec. VIII
SiO_2	60-80%	47-68%
Na_2O	10-20%	0-4%
K_2O	0-2%	5-20%
CaO	5-10%	12-25%
MgO	0-1%	2-7%

Altri componenti minoritari: MnO , Fe_2O_3 , CuO

Spettri Raman di vetri silicati



Furukawa & White,
JNCS 38&39 (1980) 87

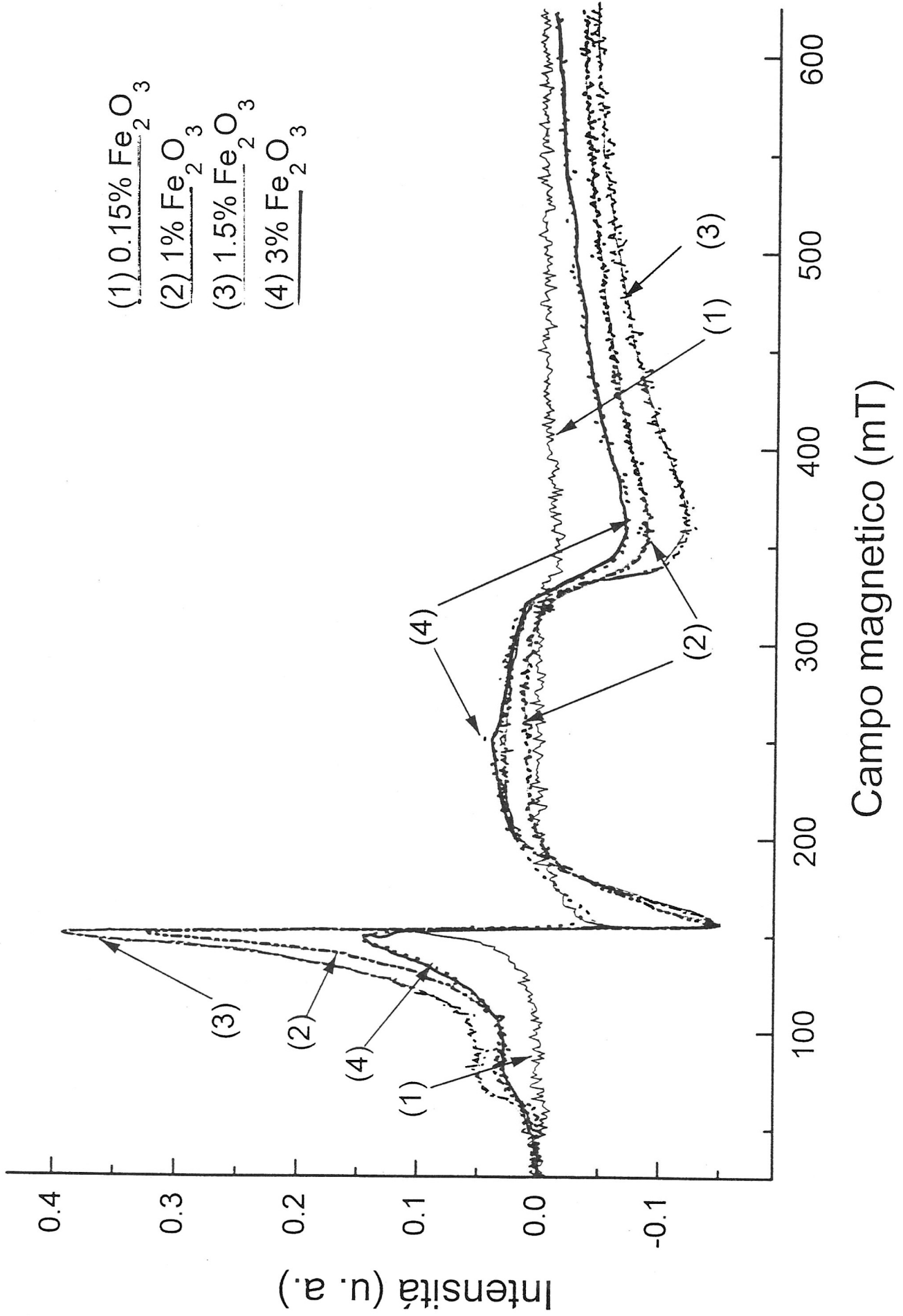
Indagini EPR

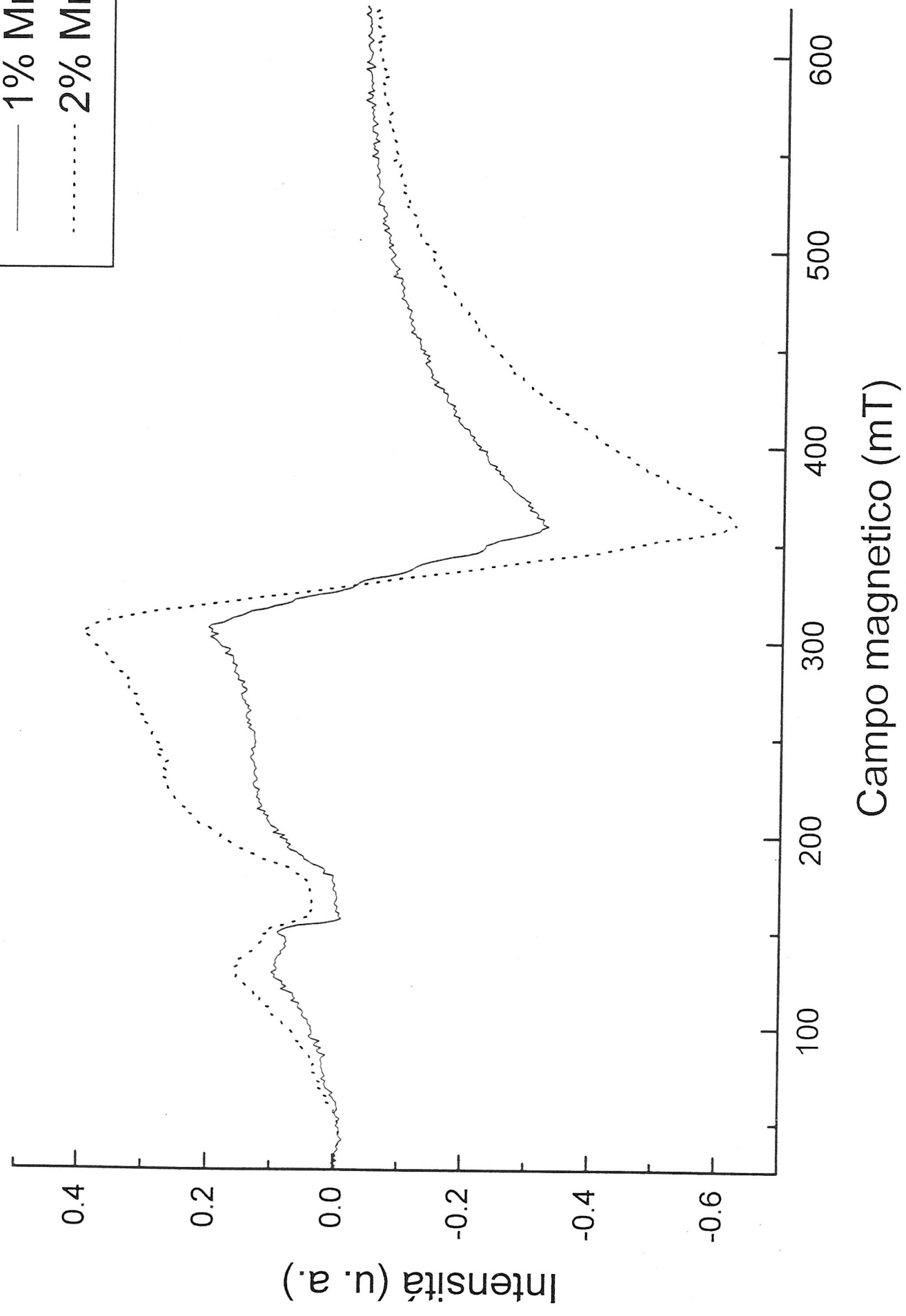
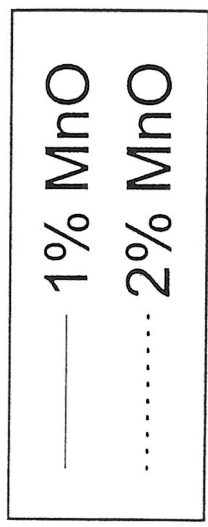
$$h\nu = g\beta H$$

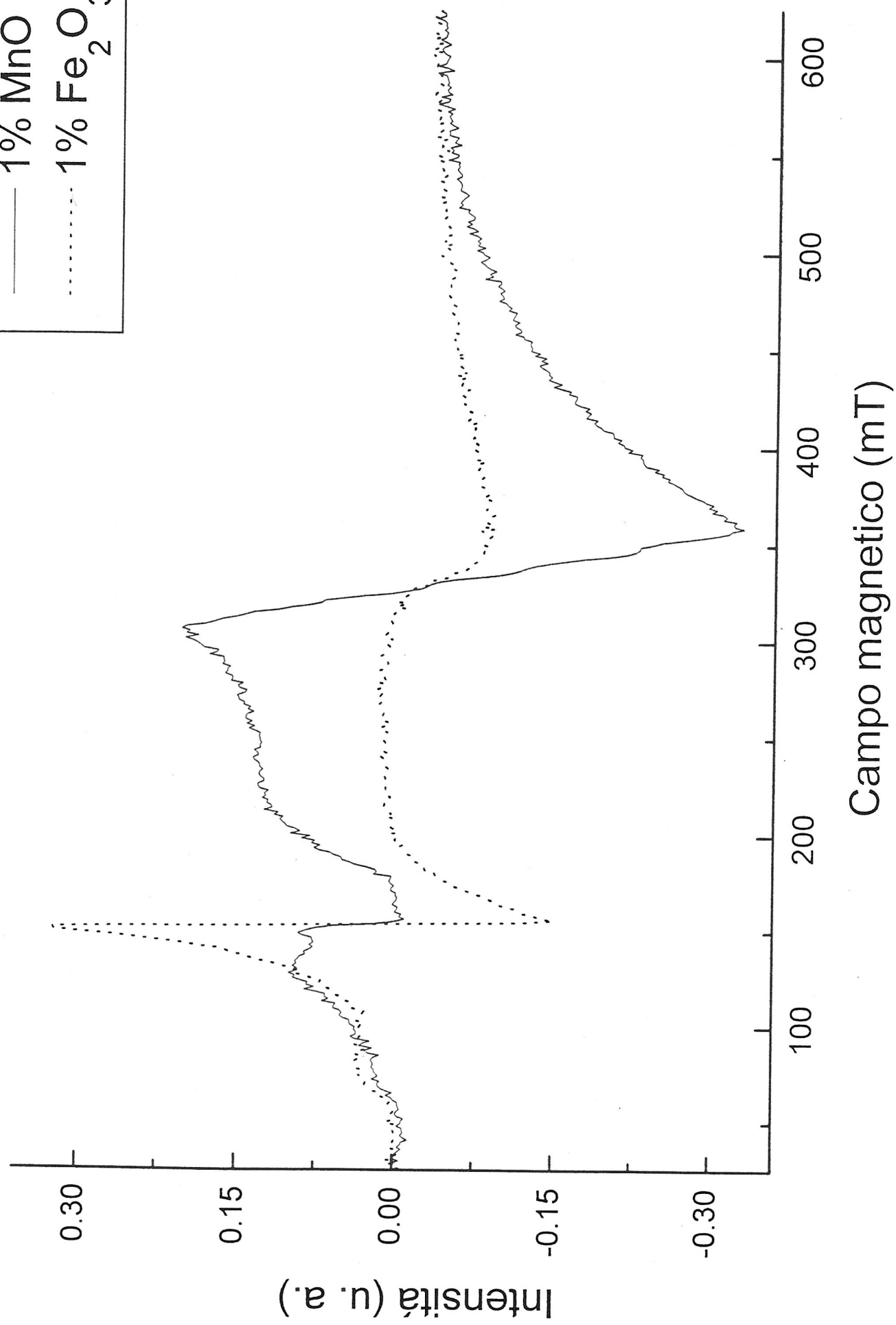
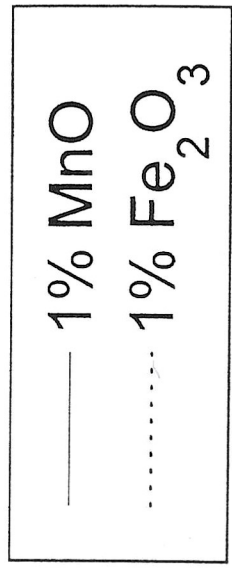
EPR: tecnica specifica per la caratterizzazione degli ioni paramagnetici.

Analisi dello stato di ossidazione degli elementi minoritari come ferro e manganese (segnale del Fe^{3+} e Mn^{2+}).

Confronto dei segnali EPR dei campioni misivi con spettri EPR di riferimento.

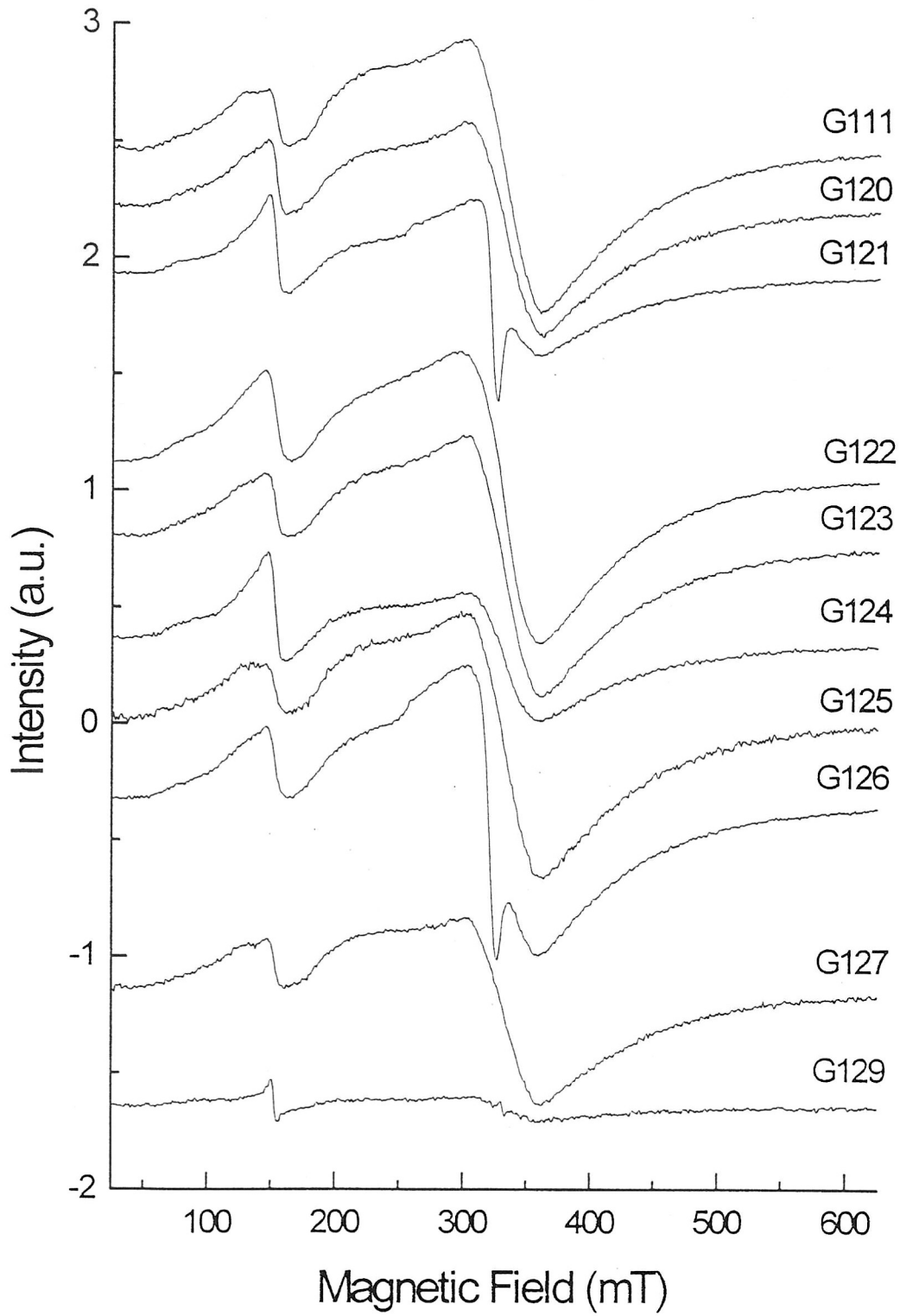






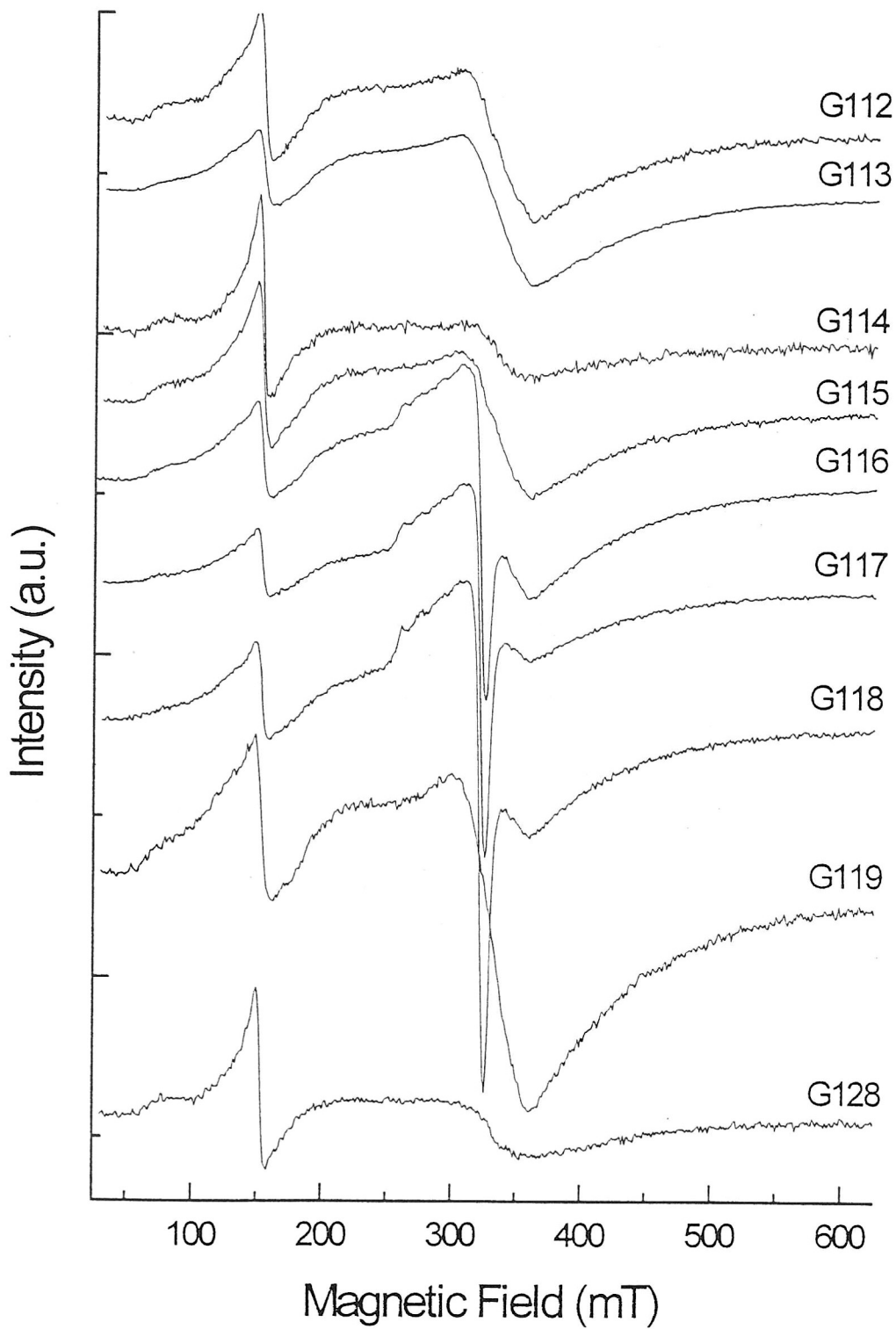
SPETTRI EPR

CAMPIONI MUSIVI VARI COLORI

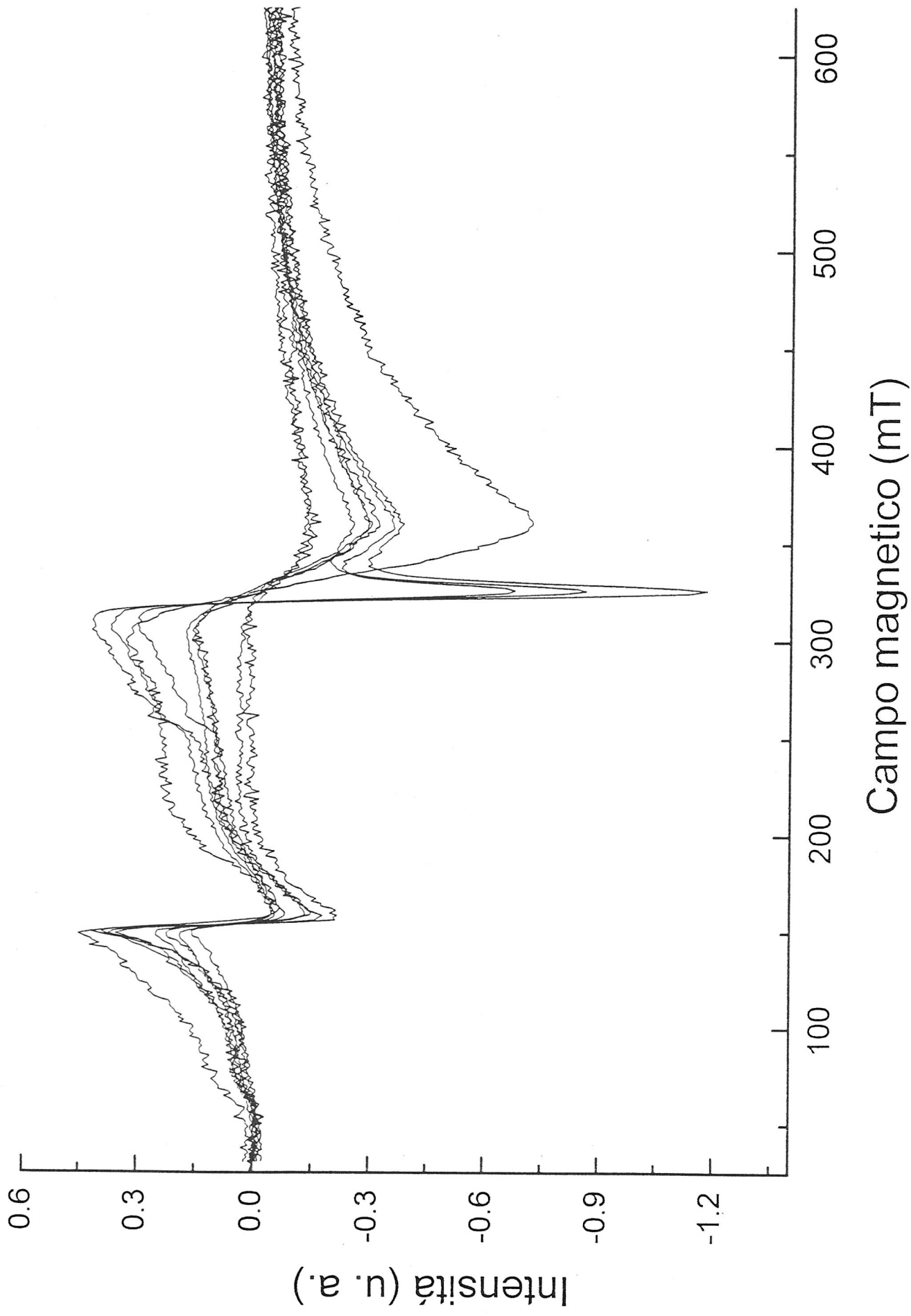


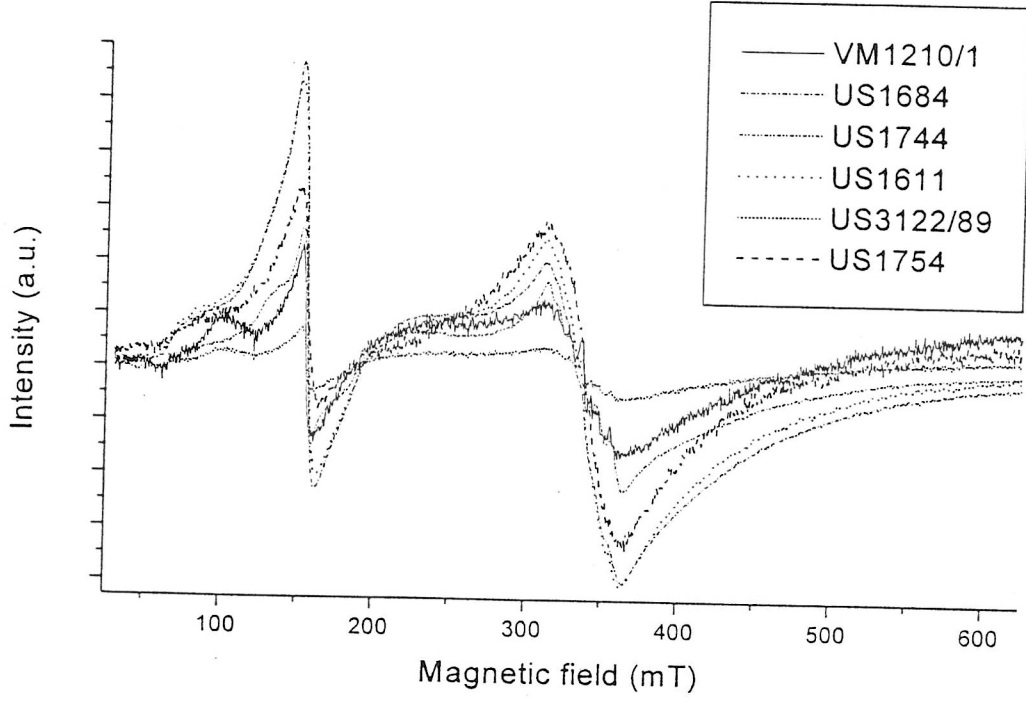
SPETTRI EPR

CAMPIONI MUSIVI BLU

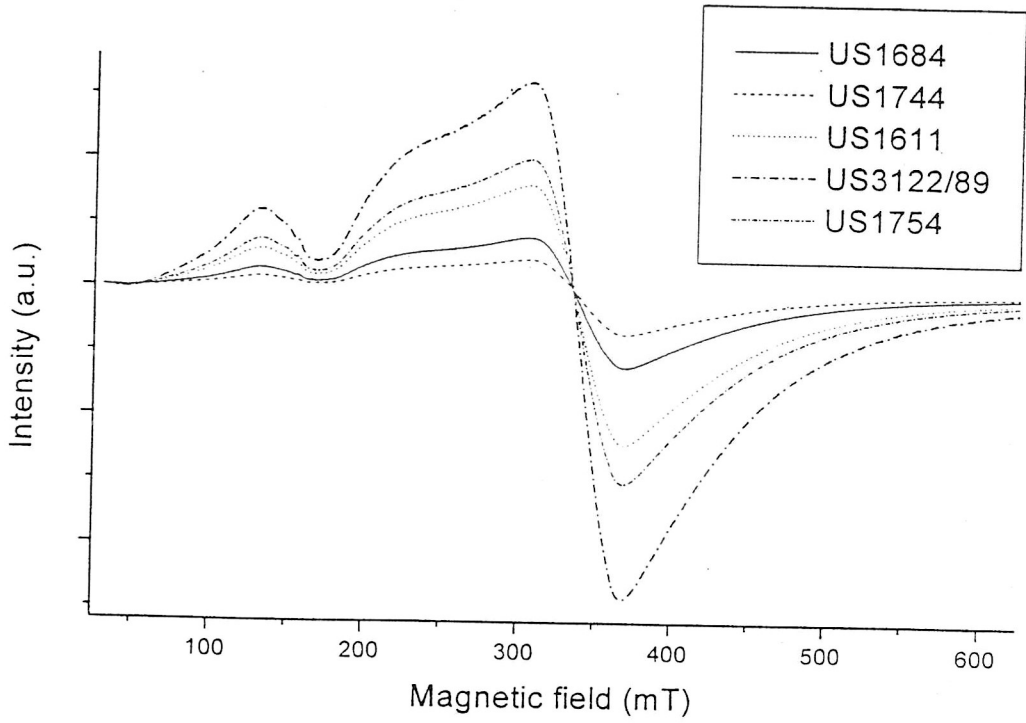


SOPRAPPOSIZIONE SPETTRI EPR (CAMPIONI BLU)

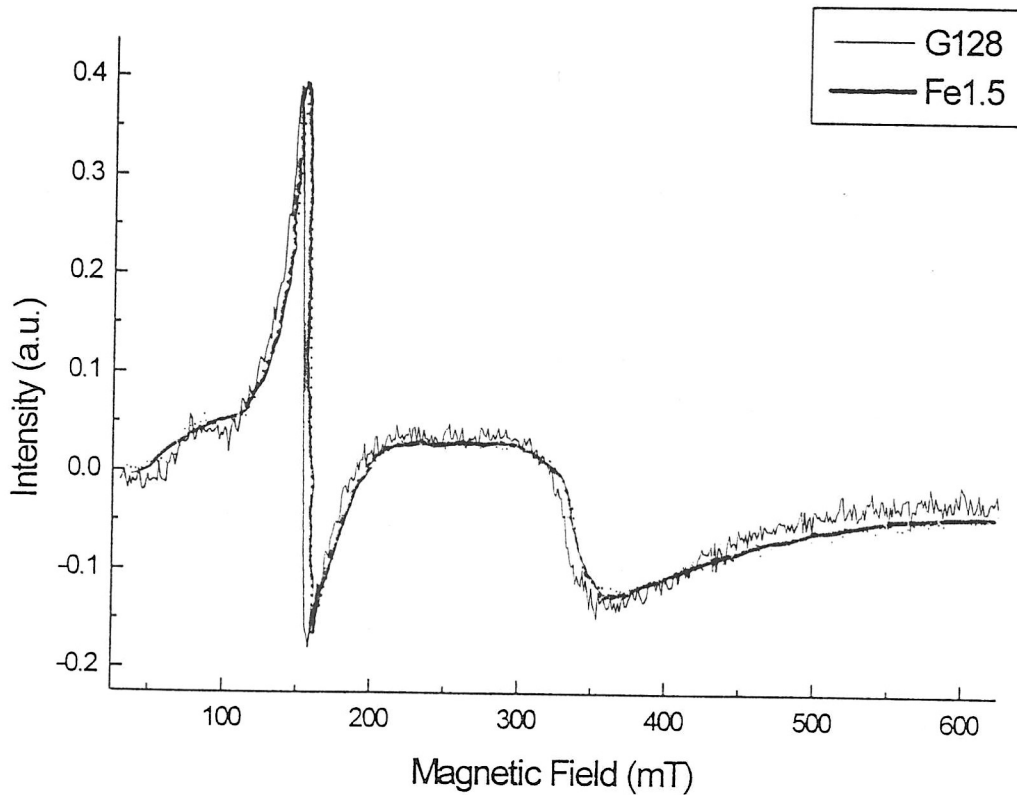




Fe³⁺



Mn²⁺



SOVRAPPOSIZIONE TRA LO
 SPETTRO EPR DI UNA
 TESSERA MUSIVA E
 DI UN VETRO DI
 RIFERIMENTO



$\text{Fe}^{3+} \approx 1.5\%$

Risultati EPR

Dal confronto con spettri EPR di riferimento
è possibile evidenziare l'andamento
qualitativo della concentrazione di Fe^{3+} e
 Mn^{2+} .



Utili indicazioni sul rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Conclusioni

- ◆ microRaman: tecnica sensibile e affidabile nel riconoscimento dei pigmenti e nel caso del pigmento bianco di titanio possibile indicazione di una collocazione temporale;
- ◆ TAC: analisi che fornisce utili informazioni sul supporto ligneo;
- ◆ EPR: spettroscopia che consente l'individuazione di elementi minoritari (come Fe^{3+} e Mn^{2+}) negli studi di ceramiche e mosaici.