

## Workshop

## La microscopia elettronica applicata allo studio dei beni culturali

6-7 novembre 2014, Università di Urbino

### Indagini sulle pitture parietali romane di area vesuviana

P. Baraldi

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche,  
Università di Modena e Reggio Emilia, via G. Campi,  
183, 41100 Modena

E-mail: [pietro.baraldi@unimore.it](mailto:pietro.baraldi@unimore.it)

Vengono esposti i risultati ottenuti nel corso di alcune campagne di studi in area vesuviana mediante la microscopia Raman. Questa tecnica ha avuto negli ultimi venti anni uno sviluppo considerevole con applicazioni soprattutto nel campo dei Beni Culturali. La possibilità di indagare in maniera non distruttiva o su microcampioni la composizione, sia inorganica che organica, di materiali archeologici e artistici ha consentito di ampliare le nostre conoscenze sui materiali e le tecniche impiegate in antico. Nel caso dell'area vesuviana, sono state indagate pitture di Pompei, Ercolano, Oplontis e le ville imperiali di Stabia. È stata posta attenzione non solo ai pigmenti delle pitture murali, ma anche ai reperti strumentali sopravvissuti e a quelli indicativi di tecniche pittoriche differenti, che sono in grado di indicare alcuni cammini della loro evoluzione dall'età repubblicana a quella imperiale.

### Il legno nei beni culturali: le differenti tecniche microscopiche al servizio del processo di identificazione della specie legnosa

C. Capretti

CNR-IVaLSA, via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino (FI)

E-mail: [capretti@ivalsa.cnr.it](mailto:capretti@ivalsa.cnr.it)

Il punto di riferimento principale nello studio di manufatti lignei appartenenti ai Beni Culturali è sicuramente la Norma UNI 11161 "Beni Culturali – Manufatti lignei – Linee Guida per la conservazio-

ne, il restauro e la manutenzione": essa stabilisce che tra le informazioni che è necessario reperire su tali manufatti vi è l'identificazione della/e specie legnosa/e di cui il manufatto è costituito. Dalla specie legnosa scaturiscono caratteristiche del materiale legno e informazioni sul reperto che sono imprescindibili per una ottimale gestione di quest'ultimo: è, quindi, necessario utilizzare tutte le tecniche a disposizione per poter arrivare con la maggior precisione possibile ad acquisire questo dato. La Norma UNI 11118 chiarisce quali sono le tappe di questa indagine.

L'operazione di identificazione è una operazione di confronto tra ciò che si osserva sul campione prelevato dal pezzo da identificare (osservato ad occhio nudo o mediante microscopi) e vetrini o libri di riferimento. Indipendentemente da quale microscopio si utilizzi, è auspicabile avere a disposizione la visione della sezione trasversale e delle due longitudinali (radiale e tangenziale); per questo motivo è molto importante la fase di campionamento: i campioni devono essere più piccoli possibili ma esaudire questo requisito.

Nel caso in cui non sia possibile fare il riconoscimento a livello macroscopico, si passa attraverso l'impiego del microscopio ottico (unica eccezione i carboni) con metodi di preparazione delle sezioni diversi a seconda di dimensione e stato di conservazione dei campioni. Fondamentale è sicuramente anche l'impiego del Microscopio Elettronico e, in particolare quello a Scansione, il quale consente di ottenere delle visioni tridimensionali del legno delle immagini molto nitide e per questo utili allo studio dei diversi elementi diagnostici.

In tutti i casi è necessario utilizzare delle chiavi dicotomiche che fanno da guida nel processo di riconoscimento fino ad arrivare, se non alla specie legnosa, al *taxon* più vicino possibile.

Un piccolo accenno ad un altro impiego importantissimo dei microscopi nello studio del legno nei Beni Culturali, ovvero la caratterizzazione dello stato di conservazione. Tramite l'impiego di

diverse tecniche microscopiche è possibile studiare la morfologia delle cellule legnose e, in alcuni casi, identificare gli agenti del degrado: da ciò scaturiscono importanti informazioni per la successiva fase di restauro del manufatto.

## Il microscopio elettronico a scansione nella caratterizzazione archeometrica dei metalli. Alcuni casi di studio

A. Conventi

*Università IUAV di Venezia, Sistema dei Laboratori, Laboratorio Analisi Materiali Antichi*

*E-mail: alberto@iuav.it*

Si sono presentati tre casi di studio in cui la microscopia elettronica a scansione è risultata estremamente utile ed efficace.

Il primo caso di studio ha riguardato l'analisi di dieci monete d'oro di epoca greca emesse a Siracusa dalla seconda metà del V alla fine del II secolo a.C. I risultati ottenuti indicano che l'oro usato era generalmente molto puro con una percentuale in argento inferiore al 3% sul peso. In alcuni nominali, in elettro, si sono trovate quantità maggiori (dal 4% al 35%) di argento, dando così indicazioni utili ad una migliore conoscenza delle emissioni analizzate. La presenza di piccolissimi (3-10 micron) inclusi di quarzo sembra collegabile alla tecnica di produzione, potrebbe quindi risultare significativa ai fini della determinazione di autenticità di analoghi esemplari.

Il secondo caso di studio presentato è quello relativo allo studio di un certo numero tessere di mosaico a foglia d'oro. Il lavoro effettuato dal laboratorio, in collaborazione con i colleghi Marco Verità e Elisabetta Neri, è stato quello di studiare la composizione della foglia d'oro di una ventina di tessere prodotte anticamente e di origine certa. La ricerca ha confermato quanto reperibile in alcuni trattati in cui si parla della produzione della foglia d'oro, mostrando come in molti casi l'oro utilizzato per produrre la foglia d'oro fosse quello delle monete d'oro circolanti all'epoca della produzione delle tessere. Di conseguenza conoscere la composizione della foglia d'oro può aiutare a datare il periodo di produzione o identificare delle tessere sostituite o riutilizzate.

L'ultimo caso di studio ha riguardato un medaglione in oricalco di epoca romana conservato al Museo Correr di Venezia. Si tratta di un medaglione Romano il cui periodo di coniazione può essere

stimato agli inizi del II secolo d.C raffigurante nel dritto il busto dell'imperatore Adriano e nel rovescio il Ponte Elio. Il suo studio con tecniche diverse (TAC, analisi SEM in elettroni retrodiffusi, analisi EDX, mappatura EDX) in collaborazione con l'Università di Padova ha permesso di riconsiderare e risolvere l'autenticità del manufatto.

## Bibliografia

- M. Asolati, A. Conventi, C. Crisafulli, E. Faresin, G. Salemi; Il medaglione di Adriano con il ponte Elio tra restauro antiquario e recupero virtuale; 2013 in fase di stampa
- A. Conventi, E. Neri, M. Verità; SEM-EDS analysis of ancient gold leaf glass mosaic tesserae. A contribution to the dating of materials; Proceedings of the European Workshop - EMAS 2011

## La microscopia elettronica in pressione variabile per la diagnostica e la conservazione dei Beni Culturali

P. Croveri

*Laboratori scientifici, Centro Conservazione e Restauro "La Venaria Reale", Dipartimento di Chimica - Università degli Studi di Torino*

*E-mail: paola.croveri@unito.it*

Presso i Laboratori Scientifici del Centro Conservazione e Restauro "La Venaria Reale" la tecnica SEM-EDX è utilizzata nell'ambito di attività di ricerca scientifica, didattica (svolgimento di tesi di laurea e laboratori) e di diagnostica chimica finalizzata all'intervento conservativo sulle opere.

In particolare, l'utilizzo della configurazione pressione variabile (VP) ed estesa (EP) è ampiamente applicata sia per indagini di materiali di origine biologica sia in tutti quei casi in cui è necessario impiegare la tecnica in maniera non invasiva, ovvero dove non è possibile effettuare micro-campionamenti sui manufatti.

La morfologia superficiale di opere di dimensioni piccole e medie (fino a 10-15 cm di diametro circa) può essere indagata senza effettuare trattamenti superficiali di grafitizzazione o doratura ed è associata ad analisi EDX qualitative dei materiali presenti (costitutivi e di restauro).

La gamma di materiali dell'arte analizzati è assai ampia, spazia dai materiali pittorici antichi e moderni ai materiali lapidei naturali ed artificiali, dai materiali tessili a quelli cartacei e membranacei, dai materiali lignei ai materiali polimerici

impiegati nel restauro. Inoltre la tecnica VP-SEM si è rivelata essere uno strumento estremamente efficace per la valutazione scientifica e per il controllo degli interventi di pulitura delle superfici (rimozione di sporco, di patine e di materiali sovrammessi nel corso di interventi pregressi di restauro e manutenzione).

## Dalla micro-diagnostica i segreti dell'oreficeria antica

D. Ferro

*I° ricercatore CNR-ISMN Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati Roma; Docente nel Corso di Laurea di Scienze Applicate ai Beni Culturali, Università Sapienza*

*E-mail: daniela.ferro@ismn.cnr.it*

Quanta chimica nell'antichità! La materia è iniziata con una reazione chimica e da allora tutta l'evoluzione della natura è regolata dalla chimica, eppure la consapevolezza dell'esistenza dei processi chimici è avvenuta solo in epoca recentissima rispetto all'origine dell'universo.

L'uomo primitivo iniziò ad operare delle trasformazioni della materia che trovava intorno a lui ponendosi solo l'obiettivo di ottenere un risultato utile al suo scopo senza cercare di capirne le cause o seguirne le fasi del cambiamento. Se il risultato del suo empirismo risultava positivo, si poteva tramandare la procedura, che più tardi poteva anche essere chiamata *ricetta*, ma non si tentava di dare una spiegazione del fenomeno. È questo il principio che guida lo studio delle gioiellerie antiche, dove ogni oggetto è un compendio di micro assemblaggi, saldature, cioè operazioni in generale con scambio di energia, che è possibile individuare solo con la micro-nano diagnostica se accompagnata da considerazioni sulla termodinamica dei processi.

Le apparecchiature basate sulla microscopia SEM coadiuvata dalla microanalisi EDS sono oggi dotate di sempre più dispositivi che permettono una indagine mirata sugli elementi di gioielleria: dalle camere che operano in condizioni di non vuoto, grazie alle quali, anche le dorature a mercurio sono analizzabili, o di detector quali quello per la micro-diffrazione degli elettroni retrodiffusi che ha permesso di mettere in luce un'intenzionale differenziazione nella microstruttura del metallo nelle parti delle fibule in bronzo dove è richiesta una certa elasticità. A fianco ad un sempre più mirato arrangiamento dei parametri strumentali,

si rende oggi necessario un più attento trattamento dei dati analitici. Infatti le nuove presentazioni multimediali rifuggono dall'accettare numeri racchiusi in squadrate tabelle o in involuti grafici, quindi è sorta la necessità di ricorrere a metodi statistici quali la PCA (analisi dei componenti principali), sistemi di correlazione (Pearson ad es.) per una risposta esaustiva e di immediata comprensione, dei valori composizionali EDS. Per il trattamento dei dati morfologici, sistemi informatici di analisi d'immagine consentono l'integrazione di parametri geometrici che, immessi in geodatabase contenenti la coordinata geografica del contesto del gioiello, hanno permesso, attraverso GIS, di collocare particolari tecnologie orafe (età Imperiale Romana), in località definite, fornendo importanti spunti agli archeologi sull'esistenza di botteghe in aree urbane/extraurbane. Con la stessa metodologia si è potuto collocare un monile di provenienza incerta, conservato al MNAO Roma, in una precisa area dell'alto piano iraniano, partendo dalle sovrapposizioni dei confronti delle tecnologie impiegate nella realizzazione. Il risvolto di quanto espresso è che mai, come nel caso dello studio della oreficeria antica, è attestato il rapido alternarsi di nuove procedure analitiche che inducono nuovi sviluppi nelle progettazioni strumentali..... che a loro volta suggeriranno nuove procedure.....

## La microscopia elettronica a scansione nello studio dei materiali ceramici antichi

S. Gualtieri

*CNR- Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici, Faenza*

*E-mail: sabrina.gualtieri@istec.cnr.it*

La microscopia elettronica a scansione unitamente alla microsonda a dispersione di energia applicata ai materiali ceramici antichi, provenienti da scavi archeologici o da complessi architettonici, consente di effettuare studi di tipo archeometrico, ma anche diagnostico.

Attraverso l'osservazione e l'analisi chimica puntuale ed areale possono essere ottenute informazioni utili alla ricostruzione delle tecniche di lavorazione dei materiali stessi oppure possono essere avanzate ipotesi sulla provenienza dei materiali e delle materie prime. In aggiunta, possono essere identificate le forme di degrado risalendo ai meccanismi che le hanno prodotte.

La possibilità di identificare più strati di rivesti-

mento e determinarne la composizione chimica o anche l'individuazione di una zona di interazione tra impasto e rivestimento, o tra rivestimento e rivestimento, sono elementi che contribuiscono, per esempio, alla ricostruzione del processo di lavorazione e di cottura, cui il materiale antico è stato sottoposto.

In particolare l'applicazione di questa tecnica analitica è decisamente utile nello studio di ceramiche antiche caratterizzate dalla presenza di più strati di rivestimento, quali possono essere le ceramiche ingobbiate ed invetriate oppure alcune tipologie di maioliche che presentano, al di sopra dello strato di smalto, un sottile strato di vetrina. Molto utile è anche nel caso di ceramiche sigillate o a vernice nera, in cui il rivestimento è dato un strato di argilla parzialmente vetrificata dello spessore di circa 20-30 micron.

In tutte queste tipologie, l'approccio classico che consiste nella separazione meccanica dello strato di rivestimento dall'impasto, non garantisce l'ottenimento di materiale da analizzare privo di inquinamento. L'utilizzo del microscopio elettronico e della microsonda consente di discriminare i vari strati e ottenerne il relativo chimismo.

### **Applicazioni SEM/EPMA nello studio e nel restauro di opere d'arte: l'esperienza dell'Opificio delle Pietre Dure**

G. Lanterna

*Direttore del Laboratorio di Chimica 1, Opificio delle Pietre Dure, viale Filippo Strozzi 1, 50129 Firenze*

*E-mail: giancarlo.lanterna@beniculturali.it*

*<http://www.opificio-delle-pietre-dure.it/index.php?it/156/aboratorio-scientifico>*

In una struttura come l'Opificio, votata alla conservazione ed al restauro praticamente di tutte le tipologie di opere d'arte, le potenzialità analitiche di uno strumento come il SEM sono sempre state ritenute indispensabili. In tempi remoti con i turni analitici in strutture esterne, poi, dal 1994 con una strumentazione propria, acquisita con la prima gara di appalto europea del Ministero dei Beni Culturali. Lo strumento è stato acquistato con la dotazione più completa, sia per le applicazioni morfologiche (principalmente indagini biologiche e di materiali organici, quali fibre tessili e materiali membranacei, sia per la topografia composizionale (detector BSE ad anello con quattro quadranti) fino alla microanalisi EDS completa

nei software delle capacità di mappe multielemento e di imaging. Nella pratica del laboratorio molti prelievi sono inclusi in resina per studi stratigrafici in cross section; essi mostrano la successione degli strati con cui sono costituite, ad esempio, le policromie, ma anche la stratificazione di patine, incrostazioni e strati di alterazione di manufatti quali i metalli o i materiali lapidei. Il Laboratorio scientifico possiede un archivio di oltre 12.000 cross section, la maggior parte delle quali di policromie pittoriche, che vengono analizzate e documentate prima con la microscopia ottica, in seguito con le micro-spettrofotometrie (FTIR, Raman) ed in ultimo con l'analisi morfologica e chimica con il SEM: questo iter permette oltretutto di conservare le cross section e di poterle analizzare di nuovo con altre e più aggiornate strumentazioni o tecniche analitiche. La caratteristica principale del SEM è di consentire una precisa analisi puntuale, tanto da definirne un'analisi "posizionale", così mirare col raggio un punto di analisi: ciò ha contribuito a correggere importanti attribuzioni archeologiche su leghe di bronzo fortemente alterate, sulle quali tecniche analitiche specifiche, come la ICP, avevano "mediato" i valori composizionali a causa di particolari forme di alterazione e redistribuzione degli alligati. Il SEM utilizzato ha una grande camera porta campioni, tale da poter analizzare dei reperti metallici o dei dettagli conduttivi di circa 15 cm, rendendo così tale tecnica non invasiva. In tal modo sono stati analizzati dei reperti archeologici e di altaoreficeria, oltre allo studio delle patine di alterazione dei metalli. Anche le lamine dei filati metallici, tipici dell'arazzeria, si studiano frequentemente nella loro composizione, manifattura e alterazioni. Un ruolo importantissimo viene svolto nell'analisi delle policromie, dove l'analisi EPMA in tutte le sue varianti, spot, linescan, mappe di distribuzione di elementi ed imaging, conferma gli elementi costituenti gli strati pittorici. Alcuni particolari pigmenti neri (bitumi pirolizzati) o l'alterazione di altri (Azzurrite in Paratacamite, Biacca in plattnerite, decolorazione dello Smaltino) sono verificabili con l'analisi SEM/EDS. In ultimo lo strumento si rivela insostituibile per la ricerca ed il monitoraggio della diffusione di procedimenti e prodotti di restauro nei materiali porosi, quali intonaci, terrecotte, materiali lapidei o legno, rendendo possibile la mappatura di elementi caratteristici dei prodotti di restauro nelle matrici.

## Studio di materiali musivi mediante microscopia elettronica a scansione

M. Macchiarola

CNR - Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali  
Ceramici, Faenza (RA)

E-mail: [michele.macchiarola@istec.cnr.it](mailto:michele.macchiarola@istec.cnr.it)

Il mosaico, da un punto di vista tecnologico, può essere definito come un manufatto ottenuto mediante l'accostamento di frammenti di piccole dimensioni di materiali di varia natura di forma più o meno regolare, legati fra loro ed al supporto mediante un sistema di malte. Il mosaico quindi è composto da materiali di diversa natura sia per ciò che concerne le tessere (lapidee, vitree, ceramiche, conchiglie, blu egizio, ecc.), che per quanto riguarda le malte (a base di calce, a base di calce e aggiunte ad attività pozzolanica, a base di leganti organici, ecc.). L'importanza della microscopia elettronica con annessa microanalisi (SEM-EDS) nello studio dei materiali musivi ovviamente cambia in base alla loro natura; generalmente consente di completare la caratterizzazione di questi materiali e di comprendere appieno le forme ed i processi di degrado. Le analisi SEM-EDS diventano indispensabili per la caratterizzazione delle tessere o lastre in vetro: identificazione degli opacificanti primari e secondari, caratterizzazione degli inclusi, definizione di disomogeneità composizionali, osservazioni di dettaglio di difetti strutturali e delle forme di degrado, quantificazione degli impoverimenti e arricchimenti dei vari elementi chimici rispetto al vetro originario legati a fenomeni di lisciviazione. La gran quantità di dati ricavati dalle analisi SEM-EDS su tessere (o lastre) in vetro contribuisce in maniera sostanziale a identificare le materie prime utilizzate e a ricostruire le tecniche di produzione, talvolta tipiche di un preciso periodo storico e di una ben definita area geografica. L'impiego della microscopia elettronica può inoltre fornire precise informazioni relative a tecniche e materiali utilizzati in interventi di restauro a cui il mosaico è stato sottoposto in passato.

## Il contributo delle analisi SEM-EDX nello studio dell'evoluzione delle tecniche pittoriche parietali dalle origini al medioevo

P. Pallecchi

Soprintendenza per i Beni Archeologici della Toscana,  
Laboratorio di Analisi, Largo del Boschetto, 3 - 50143  
Firenze

E-mail: [pasquino.pallecchi@beniculturali.it](mailto:pasquino.pallecchi@beniculturali.it)

Con la cultura aurignaziana nel Paleolitico superiore (circa 35.000 anni fa), compaiono le prime tracce di pittura parietale le cui testimonianze si conservano in numerose grotte dell'Europa occidentale. La notevole ricchezza espressiva di queste pitture porta, nel tempo, alla ricerca di dettagli decorativi che impongono l'uso di nuove tecniche e nuovi materiali capaci di migliorare la resa cromatica dei colori. Per la definizione degli aspetti evolutivi delle tecniche pittoriche, la microscopia elettronica a scansione, insieme a quella ottica, assumono un ruolo essenziale consentendo di distinguere gli strati di colore e quelli preparatori, di misurare il loro spessore e di osservare la granulometria e la morfologia dei loro componenti. A completamento delle informazioni la microanalisi EDX permette la determinazione qualitativa e quantitativa degli elementi chimici costitutivi.<sup>1</sup> L'applicazione di queste procedure analitiche sui dipinti aurignaziani della grotta di Fumane (Verona) ha mostrato come le prime pitture parietali sono state realizzate stendendo una sottile pellicola di ematite direttamente sulla superficie della pietra. Sempre l'analisi in microscopia elettronica, in questo caso a trasmissione, ha sottolineato come nel Paleolitico superiore il pigmento rosso venisse prodotto artificialmente per riscaldamento della goethite. A partire dal Paleolitico superiore per un lungo periodo l'evoluzione della pittura riguarda principalmente i caratteri espressivi variando di poco le modalità di realizzazione. È nell'antica Grecia, e poi in Etruria che la tecnica pittorica progredisce: viene ampliata la tavolozza dei colori e questi vengono applicati non più direttamente sulla pietra ma su un sottilissimo strato preparatorio raggiungendo così un netto miglioramento della resa cromatica e dell'adesione al substrato. Le indagini in microscopia elettronica hanno identificato numerose varianti nella realizzazione degli strati preparatori e nella composizione dei colori utilizzati nei dipinti parietali delle tombe pre-romane del sud Italia e della Macedonia (Grecia).<sup>2</sup> Testimonianze di alcune di queste varianti tecnologiche si osservano anche nelle tombe etrusche di Chiusi (VI-V sec. a.C.), dove il colore è applicato su uno strato di argilla che regolarizza il substrato, e nelle pitture delle necropoli etrusche di Sovana (III sec. a.C.) dove compare per la prima volta, in Etruria, l'uso della malta. Qui lo strato di preparazione sulle pareti piane e sulle colonne è un intonachino a base di carbonato di calcio mentre nelle superfici scolpite del timpano è un sottile strato di silice amorfa.<sup>3</sup> Le analisi sulla

tecnica pittorica utilizzata per la decorazione del Sarcofago delle Amazzoni (IV sec. a.C), oltre a riconoscere uno strato preparatorio a base di cerussite e la natura dei numerosi pigmenti, hanno evidenziato l'uso di un colorante estratto da molluschi del genere *Murex* caratterizzato dalla presenza di bromurati cromofori miscelati con cerussite o caolinite. Infine un nuovo passo verso la pittura parietale moderna si osserva alla fine dell'età romana quando compare la pittura murale a fresco che caratterizzerà il medioevo e i periodi successivi.

### Bibliografia

1. C. Giunilia-Mair, G. Albertson, G. Boschian, G. Giachi, P. Iacomussi, P. Pallecchi, G. Rossi, A.N. Shugar, S. Stock, 2010, Surface characterization techniques in the study and conservation of art and archaeological artefacts: a review. *Materials technology*, Vol. 25, no. 5, pp. 245-261.
2. H. Breculaki 2001, L'esperienza del colore nella pittura funeraria dell'Italia pre-romana V-III secolo a.C., Electa, Napoli.
3. G. Barbieri, G. Giachi, P. Pallecchi, 2013, Polychrome rock architectures. Problems of Colour Preservation in the Etruscan Necropolis of Sovana. *Science and Technology for cultural heritage. Papers 2*, Serra ed. Pisa.

### Applicazioni ESEM-EDX per lo studio dei materiali lapidei di interesse architettonico e storico artistico

G. Quarta

CNR - Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali - UOS Lecce

E-mail: g.quarta@ibam.cnr.it

La tecnologia ESEM è stata introdotta nelle applicazioni di microscopia elettronica nei primi anni duemila, quando la Fei-Instrument/Philips iniziò a commercializzare i modelli XL30 ESEM e XL30 ESEM-FEG. Questo tipo di tecnologia suscitò subito l'interesse dei ricercatori operanti nell'ambito delle varie discipline scientifiche, comprese quelle del settore della diagnostica e conservazione dei Beni Culturali, potendone individuare le sue potenzialità innovative. In particolare, attraverso tale tecnologia si ha la possibilità di osservare campioni ad elevato contenuto naturale di umidità o di poter seguire il comportamento della

struttura di alcune sostanze cristalline al variare delle condizioni di umidità. Significativi sono stati gli sviluppi su questo tema che hanno consentito una migliore comprensione delle cinetiche di cristallizzazione di alcune soluzioni saline o dei processi di degrado dei materiali lapidei con elevato contenuto di minerali argillosi a reticolo espandibile. Ma il contributo più importante che la tecnologia ESEM ha dato nel settore dei Beni Culturali risiede nel fatto che tale applicazione consente di osservare a notevoli ingrandimenti e di analizzare chimicamente, mediante microanalisi EDX, campioni di materiali lapidei non conduttivi, senza la necessità di ricoprili con grafite, oro, platino ecc., notoriamente conduttivi e impiegati con regolarità in microscopia elettronica. Sostanzialmente, il campione rimane tal quale e non subisce modificazioni di sorta, rendendo possibile un suo riutilizzo per altre tipologie di analisi, promuovendo a pieno titolo tale metodologia nel campo di quelle non distruttive. Il carattere innovativo e non distruttivo della tecnica, rispetto alla microscopia elettronica convenzionale, ha permesso di ottimizzare sequenze e protocolli analitici in grado di ottenere sullo stesso campione informazioni microstrutturali, mineralogico-petrografiche e chimiche, apportando un utile ed esaustivo contributo di conoscenza su un singolo punto di prelievo, assolutamente non possibile fino a poco più di un decennio fa e, soprattutto, riducendo il numero di campioni da prelevare dai monumenti.

A titolo esemplificativo si riporta la sequenza analitica eseguibile su un campione multistrato tipico di superfici lapidee dipinte o, in generale, di interesse storico artistico trattate, degradate ecc.

Tipologia di analisi	Dati analitici
Microscopia ottica	Parametri morfometrici della microstruttura e tessitura, composizione mineralogica, individuazione della stratigrafia
Microscopia elettronica EDX	Dettaglio microstruttura, riconoscimento morfologico dei costituenti, analisi chimica elementare in modalità spot, square, line scan e maps
Microscopia FT-IR	Analisi chimica molecolare di tipo organico per il riconoscimento di composti organici (leganti antichi e/o prodotti sintetici impiegati per il trattamento di superfici). La metodologia consente anche di riconoscere composti organici presenti in quantità ridotte come i prodotti del degrado

## Applicazione del microscopio elettronico allo studio dei fenomeni connessi alla durabilità delle malte da ripristino impiegate negli edifici storici

D. Salvioni

Mapei S.p.A.

E-mail: [microscopy.lab@mapei.it](mailto:microscopy.lab@mapei.it)

La durabilità delle malte da ripristino impiegate negli edifici storici rappresenta una delle caratteristiche principali che questa categoria di prodotti deve garantire.

Tra le proprietà principali che una malta durabile deve avere possiamo sicuramente elencare la capacità di limitare la risalita di acqua dal suolo, presentare un'alta permeabilità al vapore acqueo e avere una buona resistenza all'aggressione degli agenti atmosferici. Risulta quindi fondamentale una buona inerzia chimica del legante contro i sali solubili in acqua di risalita.

Con lo scopo di valutare l'inerzia chimica dei possibili leganti abbiamo svolto uno studio comparativo tra quattro malte da ripristino sottoposte ad invecchiamento in soluzione ricca di solfati.

Le varie tecniche di microscopia elettronica si sono rivelate fondamentali nello studio e la comprensione dei fenomeni di espansione dei materiali osservati.

## Indagini archeometriche sul patrimonio artistico abruzzese: il contributo della microscopia elettronica

M.P. Staccioli, S. Benacquista

CIET Engineering s.r.l., Castelli-Teramo

E-mail: [centroricerca@iciet.it](mailto:centroricerca@iciet.it)

Gli effetti del terremoto che ha colpito l'Abruzzo nell'aprile del 2009 sono stati particolarmente distruttivi in prossimità dell'epicentro. Il sisma ha causato danni importanti a diverse strutture di interesse storico-artistico, tra queste la chiesa di santa Maria ad Cryptas a Fossa (AQ) e la chiesa di San Giovanni Battista a Castelli (TE).

Restauro e consolidamento di entrambe le strutture sono stati affidati alla ditta ICIET Engineering s.r.l. di Castelli (TE).

Per quanto riguarda la chiesa di S. Maria ad Cryptas, gioiello dell'arte medievale abruzzese, le lesioni degli affreschi interni hanno richiesto un massiccio intervento da parte delle restauratrici

coadiuvato dalle analisi svolte in laboratorio su campioni già distaccati a causa del sisma, da diverse parti del ciclo pittorico. L'identificazione della natura dei pigmenti presenti sui campioni da ricollocare è stato svolto tramite l'impiego delle tecniche di diffrattometria a raggi X (XRD), fluorescenza a raggi X (XRF) e microscopia elettronica (modalità low vacuum) accoppiata a microanalisi (SEM-EDX). Il riconoscimento composizionale dei frammenti ha permesso la corretta ricollocazione dei frammenti durante il restauro.



Chiesa di S. Maria ad Cryptas – Fossa (AQ).



Crocifisso XVI sec. Chiesa di San Giovanni Battista – Castelli (TE).

A seguito del terremoto, la chiesa di San Giovanni Battista, nel centro di Castelli, è divenuta inagibile. Parte delle opere presenti al suo interno sono state trasferite presso il laboratorio di restauro della ICIET. Il crocifisso in terracotta del XVI sec., che ornava una delle cappelle della chiesa, è stato sottoposto a un intervento di ripristino

del suo originale aspetto attraverso la rimozione dei rimaneggiamenti subiti nel XX secolo. Per individuare la natura e lo spessore dei diversi strati di preparazione sovrapposti, prima del restauro, sono state eseguite analisi su alcuni campioni in sezioni lucide stratigrafiche al SEM-EDX. Grazie alla prima analisi con gli elettroni backscatterati (SEM) e alle successive mappe ottenute tramite microanalisi (EDX), è stato possibile risalire alla composizione dei diversi strati individuati.

### **Attacchi biologici su carta e pergamena: l'importanza delle tecniche SEM-EDX per l'analisi dei meccanismi e dei danni**

I. Tosini,<sup>1</sup> F. Pinzari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Opificio delle Pietre Dure di Firenze; <sup>2</sup>Consiglio per la Ricerca e Sperimentazione in Agricoltura- Roma

E-mail: [isetta.tosini@beniculturali.it](mailto:isetta.tosini@beniculturali.it)

E-mail: [flavia.pinzari@entecra.it](mailto:flavia.pinzari@entecra.it)

I materiali librari ed archivistici o più in generale i materiali cartacei o pergamenei, e quindi prevalentemente organici, sono facilmente attaccabili da macro e microrganismi capaci di utilizzare i composti di cui sono costituiti. Funghi e batteri sono, assieme agli insetti, gli agenti che causano i maggiori danni. Il microbiologo ha come mezzi diagnostici tradizionali, l'isolamento e la coltura in specifici terreni di crescita degli organismi presenti in corrispondenza dell'alterazione e la loro identificazione su base morfologica mediante tecniche per lo più di microscopia ottica.

Studi recenti<sup>1-4</sup> hanno dimostrato che solo una piccola percentuale (5-10%) degli organismi che attaccano i beni culturali possono essere isolati per mezzo dei metodi di coltura classici. Grazie a tecnologie basate sull'estrazione diretta del DNA o dell'RNA dei microrganismi presenti nelle alterazioni e nei materiali, è possibile analizzare e quantificare la diversità biologica presente e soprattutto distinguere i microrganismi contaminanti da quelli effettivamente responsabili del biodeterioramento.<sup>2</sup> Unendo poi le tecniche molecolari alla microscopia elettronica a scansione (SEM) è possibile risolvere molti dei dubbi che si presentano in fase diagnostica. Avviene, infatti, che a fronte di una ricca lista di potenziali responsabili di un danno, sia complesso poter distinguere il ruolo reale delle singole specie nella produzione dell'alterazione osservata nei materiali. Il SEM e la microanalisi permettono, infat-

ti, di documentare il rapporto fisico e chimico fra i microrganismi ed il substrato, sia esso organico o minerale.<sup>3,4</sup> Nel caso della carta e della pergamena grazie alle tecniche SEM-EDS, ed in particolare agli strumenti che permettono di effettuare osservazioni in vuoto variabile, nei quali i campioni non subiscono alterazioni e possono quindi essere usati per ulteriori esami (es. estrazione del DNA o dell'RNA), sono stati fatti molti passi avanti nella comprensione dei meccanismi di produzione di alcuni danni caratteristici.<sup>3,4</sup> Per esempio è emerso chiaramente come in alcuni casi ci siano delle associazioni di più organismi all'origine degli attacchi sui materiali, ed anche come i composti inorganici aggiunti nella manifattura di carta e pergamena abbiano talvolta un ruolo nella formazione della comunità microbica che è all'origine dell'alterazione del substrato.<sup>2,3,5</sup>

### **Bibliografia**

1. Sterflinger, K., Pinzari, F. (2012) The revenge of time: Fungal deterioration of cultural heritage with particular reference to books, paper and parchment *Environmental Microbiology*, 14 (3), pp. 559-566.
2. Piñar, G.; Sterflinger, K.; Etenauer, J.; Quandt, A.; Pinzari, F. (2014) A Combined Approach to Assess the Microbial Contamination of the Archimedes Palimpsest, *Microbial Ecology*, 1-17, DOI 10.1007/s00248-014-0481-7, Springer US
3. Piñar, G; Sterflinger, K; Pinzari, F. (2014) Unmasking the measles-like parchment discoloration: molecular and micro-analytical approach. *Environ Microbiol.* doi:10.1111/1462-2920.12471
4. Michaelsen A., Pinzari F., Ripka K., Lubitz W., Pinar G. (2006) Application of molecular techniques for identification of fungal communities colonising paper material. *Int. Biodet & Biodegradation* 58, 133-141
5. Pinzari, F., Colaizzi, P., Maggi, O., Persiani, A.M., Schütz, R., Rabin, I. (2012) Fungal bioleaching of mineral components in a twentieth-century illuminated parchment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402 (4), pp. 1541-1550.

### **SEM e microanalisi a raggi X applicati allo studio del vetro romano colorato**

M. Verità

Laboratorio Analisi Materiali Antichi, Sistema dei Laboratori, Università IUAV, S. Polo 2468, 30125 Venezia

E-mail: [mverita@libero.it](mailto:mverita@libero.it)

La microscopia elettronica a scansione e la microanalisi a raggi X trovano sempre nuove



applicazioni nello studio dei materiali vitrei antichi, in particolare di quelli colorati e policromi, per i quali l'indagine puntiforme è un requisito indispensabile per le analisi.

Recentemente con queste tecniche sono stati analizzati una decina di micro-frammenti dei *sectilia* vitrei della collezione Gorga, appartenenti alla decorazione della villa di Lucio Vero (161-169 AD) a Roma.<sup>1</sup> I campioni sono stati selezionati tra oltre 1000 reperti gialli che costituiscono una preziosa fonte di informazioni per comprendere questa particolare tecnica di colorazione del vetro in epoca romana.

Le indagini hanno riguardato l'osservazione mediante microscopia ottica ed elettronica delle sezioni lucide e la determinazione della composizione chimica quantitativa dei vetri e dei pigmenti mediante microanalisi a raggi X. Dei pigmenti gialli è stata determinata anche la natura cristallografica mediante diffrazione di elettroni retrodiffusi (EBSD).

I risultati delle analisi dimostrano che i vetrai romani utilizzavano ben tre pigmenti gialli (anti-

moniato di piombo, stannato di piombo e antimoniato-stannato di piombo) che venivano usati da soli o in combinazione tra loro per ottenere varie tonalità del colore.

Questi pigmenti venivano preparati per calcinazione di materie prime, aggiungendo anche ferro per aumentare la varietà cromatica. I semilavorati venivano quindi aggiunti al vetro fuso trasparente di tipo natron.

L'ipotesi avanzata da vari autori circa l'uso del solo antimoniato di piombo fino al IV sec. d.C. sostituito in seguito dallo stannato di piombo si è quindi rivelata inesatta. Deve quindi essere riconsiderata l'ipotesi che i due pigmenti possono essere considerati dei "traccianti" per la datazione di reperti vitrei romani.

#### Bibliografia

1. M., Maggetti M., Saguì L., Santopadre P. (2013) Colors of Roman Glass: An Investigation of the Yellow Sectilia in the Gorga Collection, *Journal of Glass Studies* 55, pp. 39-52.

