

Dottorato di ricerca:

**Scienze Applicate per la Protezione  
dell'Ambiente e dei Beni Culturali**

Dipartimento di Scienze della Terra

**Coordinatore Adriana MARAS**

**Tutori Scientifici**

Marcello COLAPIETRO

Anna Candida FELICI

**Revisori**

Mario PIACENTINI

Alfredo CASTELLANO

**Docenti Esaminatori**

Antonella CASOLI

Anna Maria DE FRANCESCO

Paolo DORE

## **Applicazioni innovative di procedure sperimentali a raggi X per lo studio di reperti archeologici di scavo**

*Innovative applications of experimental RX  
procedures  
for the study of archaeological remains excavation*

**Ombretta TARQUINI**

**XXV Ciclo**

### ***Abstract***

The present thesis is the result of a close collaboration with the Sovrintendenza Speciale dei Beni Archeologici di Roma (SSBAR), who had raised the issue of the study of archaeological excavation, prior to the conservation and restoration.

The modus operandi can be shared into three steps. First, a **working procedure** was defined. The working procedure is the application of analytical techniques to X-ray radiography first, and then to the digital image processing, X-ray fluorescence and diffraction

In the second step, we made **changes and improvements to the utilised instrumentation**.

For radiography experiment, it was realised a radiographic bench, equipped with an experimental X-ray generator whose management program in VB was written on my own (.net language).

For the instrumentation utilised for XRF, it was achieved an handling system XYZ, equipped with a tracking system that allows to document the measuring point owing to a portable microscope.

Concerning the diffraction instrumentation, a reading system of the detector of type IP diffractometer was improved and upgraded.

Finally, the procedure was applied on different types of findings provided by the superintendent, using the previously described instrumentation. We analyzed about **50 soil blocks from Crustumerium** (IX sec. BC) containing iron- and copper alloy- metallic objects, about one **hundred Roman coins** (from 50 BC) from excavations of the Palatine Hill in Rome, those Pompeii Porta Stabia and those of the Villa Medici in Rome, **two Etruscan mirrors** and finally the **Fragments necklace** from Khirbet al-Batrawi (Jordan) (III millennium BC.)

The results were presented in several national and international conferences, and they were also used by restorers and archaeologists of supervision in order to decide the best conservative intervention. In some cases, it was chosen not to proceed with the restoration, because it would have caused an irreversible loss of information already extracted with the procedure.

# Indice

---

<b>INDICE</b> .....	<b>I</b>
<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>V</b>
<b>1. PROCEDURA DI LAVORO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. I RAGGI X</b> .....	<b>3</b>
2.1. IL TUBO A RAGGI X.....	6
<b>3. I RIVELATORI DI RAGGI X</b> .....	<b>9</b>
3.1 LASTRA ELETTRONICA IP.....	10
3.2 GENERALITÀ SUI RIVELATORI A SEMICONDUETTORE .....	12
3.3 RIVELATORE DI FOTONI SILICON DRIFT - SDD .....	13
3.4 DISPOSITIVO AD ACCOPPIAMENTO DI CARICA - CCD .....	15
<b>4. TECNICHE DI IMAGING E STRUMENTI UTILIZZATI</b> .....	<b>19</b>
4.1. RADIOGRAFIA.....	19
4.2. GENERATORE RX.....	21
4.3. RIVELATORI .....	24
4.4. BANCO RADIOGRAFICO .....	26
4.5. LE IMMAGINI DIGITALI .....	30
<b>5. TECNICHE ANALITICHE E STRUMENTI UTILIZZATI</b> .....	<b>39</b>
5.1. FLUORESCENZA.....	39
5.2. IMPLEMENTAZIONE DEL SISTEMA DI MISURA.....	44
5.3. DIFFRAZIONE.....	47
5.4. STRUMENTAZIONE.....	50
<b>6. INDAGINI SPERIMENTALI: PANI DI TERRA DA CRUSTUMERIUM</b> .....	<b>55</b>
6.1. BIMBA DI CRUSTUMERIUM .....	72
<b>7. INDAGINI SPERIMENTALI: MONETE ROMANE</b> .....	<b>82</b>
<b>8. INDAGINI SPERIMENTALI: SPECCHI ETRUSCHI</b> .....	<b>102</b>
<b>9. INDAGINI SPERIMENTALI: COLLANA DI KHIRBET AL-BATRAWI</b> .....	<b>108</b>
<b>10. CONCLUSIONI</b> .....	<b>114</b>
<b>APPENDICE A : LISTATO DEL PROGRAMMA</b> .....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
<b>APPENDICE B : DIFFRAZIONE DA CAMPIONI DI CRUSTUMERIUM</b> .....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>

CRUS-CAMP-3-4 .....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
<i>Campione CRUS-camp-3-4-M</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
CRUS-N8 (SCHEGGE) .....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
<i>Campione CRUS-n8 -G</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
<i>Campione CRUS-n8 -V</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
CRUS-N12-17.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
<i>Campione CRUS-n12-17-P</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
<i>Campione CRUS-n12-17-R</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
<i>Campione CRUS-n12-17-V</i> .....	<i>Errore. Il segnalibro non è definito.</i>
CRUS-N11.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
<b>APPENDICE C : RADIOGRAFIE DELLE MONETE</b> .....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DAL PALATINO.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DA POMPEI: TESORETTO.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DA POMPEI.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DA VILLA MEDICI.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
<b>APPENDICE D : DIFFRAZIONE DA CAMPIONI DI MONETE</b> .....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DAL PALATINO.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
MONETE DA VILLA MEDICI.....	<b>ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.</b>
<b>11. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>117</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	<b>124</b>

# Introduzione

---

La conservazione del Patrimonio Culturale è un compito di fondamentale importanza per le società moderne. Tale patrimonio inteso come Beni Culturali, riflette la cultura, la storia passata e presente e rappresenta la principale eredità da tramandare alle generazioni future.

La tipologia dei Beni Culturali è ricca e diversificata e anche se il loro significato e la loro importanza derivano dalla loro storia, cultura e dai messaggi figurativi che rappresentano, la loro conservazione e perpetuazione nel tempo dipendono dalla materia di cui sono costituiti.

Per affrontare problemi di tipo archeologico e di conservazione è importante un approccio analitico. Attraverso *analisi chimico-fisiche* possiamo determinare la materia di cui è costituito un Bene, lo stato di conservazione, le cause ed i meccanismi del suo deterioramento. I dati che otteniamo forniscono i collegamenti tra cause ed effetti e sono costituiscono la base per la creazione di modelli teorici che descrivono i processi di degrado a cui le opere sono soggette.

La conservazione dei Beni Culturali (C. Lahanier, 1986) è costituita da tre aree principali: la diagnosi, la conservazione ed il restauro. La *diagnosi* richiede l'analisi tecnica e analitica del Bene ed ha gli obiettivi di determinare la materia di cui è costituito, le cause del deterioramento ed i meccanismi coinvolti, oltre a chiarire i cambiamenti nell'aspetto e nelle proprietà fisiche dovute al processo di invecchiamento.

I metodi analitici devono essere non distruttivi e non invasivi proprio per l'unicità del Bene che vogliamo preservare e laddove è necessario prelevare dei campioni, questi devono essere più piccoli possibile e preferibilmente dovrebbero restare intatti dopo l'analisi per futuri studi.

In tale contesto si inserisce il lavoro di questa tesi, in cui è stato scelto di utilizzare le tecniche analitiche a raggi X. Esistono diverse tecniche che utilizzano l'interazione dei raggi X con la materia per ricavare informazioni sulla composizione del campione che si analizza. Le metodologie scelte sono la *radiografia*, la *fluorescenza dei raggi X* in dispersione di energia (ED-XRF) e la *diffrazione X* da polveri (XRPD).

Questo lavoro di dottorato si colloca temporalmente dopo la partecipazione ad un progetto PRIN 2007: *Tecniche innovative per la definizione dello stato di degrado dei metalli*, in cui è stata acquisita esperienza nell'affrontare lo studio di manufatti metallici utilizzando tecniche non distruttive. Di conseguenza è stata naturale la scelta di continuare a studiare questa tipologia di oggetti.

In questi anni sono state instaurate delle collaborazioni con la Sovrintendenza Speciale dei Beni Archeologici di Roma (S.S.B.A.R), che ha fornito il materiale da analizzare, con il Dipartimento di Scienze dell'Antichità dell'Università La Sapienza di Roma, il Dipartimento di Scienze del Patrimonio Culturale dell'Università degli Studi di Salerno e l'Istituto di Archeologia di Groningen - RUG (Olanda). Lavorare a stretto contatto con archeologi e restauratori è stato una fonte di stimoli che ha arricchito il lavoro, perché ha permesso di affrontare i problemi che si presentavano di volta in volta da diversi punti di vista e d'interesse.

Come afferma J.Lang (J. Lang, 2005) il metallo è un materiale versatile che possiede le proprietà di robustezza e duttilità ed il suo sfruttamento è stato un elemento chiave nello sviluppo della cultura umana, non solo dal punto di vista puramente tecnologico, ma anche socio-culturale. La maggior parte dei metalli non è direttamente disponibile in natura, ma si trova sotto forma di minerali ed il loro uso implica un certo livello di esperienza tecnica.

Il metallo può essere plasmato in una forma desiderata mediante una colata di metallo fuso in uno stampo, oppure può essere lavorato nello stato solido con degli utensili. Inoltre è possibile unire diversi tipi di metallo, decorarlo tramite cesellatura o incisione ed impreziosirlo con l'aggiunta di intarsi, smalti e pietre.

I metodi usati per lavorare il metallo e fabbricare oggetti rivelano le abilità dell'artigiano e possono rispecchiare le tradizioni manifatturiere di una società.

I manufatti metallici archeologici possono subire un radicale cambiamento dovuto a processi di corrosione prima del loro scavo oppure a causa di permanenza in ambiente aggressivo. La corrosione è un fenomeno naturale che tende a riportare i metalli in minerali, spesso simili a quelli da cui sono stati estratti (Fig. 0.1).

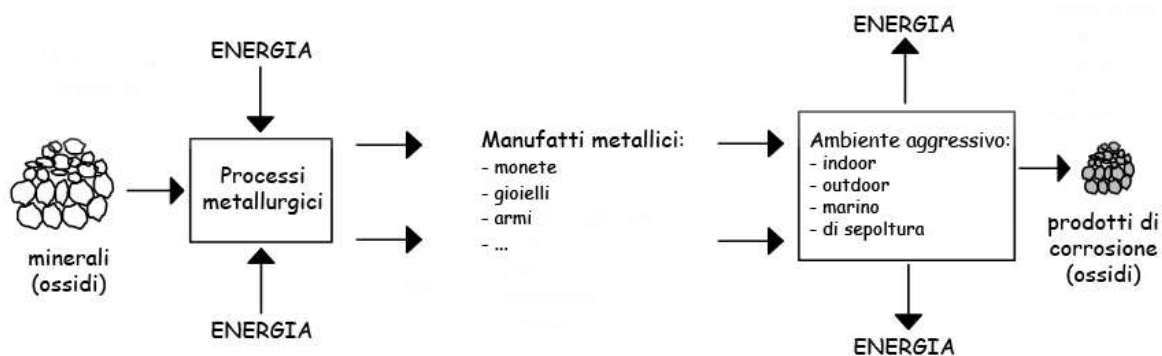


Fig. 0.1 Schema semplificato del processo corrosivo.(liberamente modificato da (Green, 1967))

Le tecniche analitiche scelte permettono di rispondere alla maggior parte dei quesiti che vengono posti quando si affronta lo studio di questa tipologia di oggetti, di conseguenza è stata definita una **procedura di lavoro** che permette inoltre la documentazione e la progettazione di un intervento di restauro.

Contestualmente a questo lavoro, si è cercato di migliorare la strumentazione sperimentale a disposizione.

I risultati ottenuti sono stati pubblicati e presentati a congressi nazionali ed internazionali riportati in bibliografia e sono stati utilizzati concretamente dai restauratori e dagli archeologi coinvolti.

Nel capitolo 1 è spiegata la procedura ideata e le varie fasi di cui è costituita. Nel capitolo 2 si parla dei raggi X e della loro produzione, mentre nel capitolo 3 dei rivelatori utilizzati per questo tipo di radiazione. Nei capitoli 4 e 5 vengono spiegate le tecniche sperimentali utilizzate e le migliorie apportate alla strumentazione. Nei capitoli 6, 7, 8, 9 vengono riportate le applicazioni della procedura rispettivamente su pani di terra provenienti da Crustumerium, contenenti oggetti risalenti al IX sec. a.C., su monete romane di epoca imperiale I sec. a.C., su specchi etruschi VIII sec. a.C. e su un frammento di collana del III millennio a.C.. Nel capitolo 10 si parla delle conclusioni del lavoro.

# 1. Procedura di lavoro

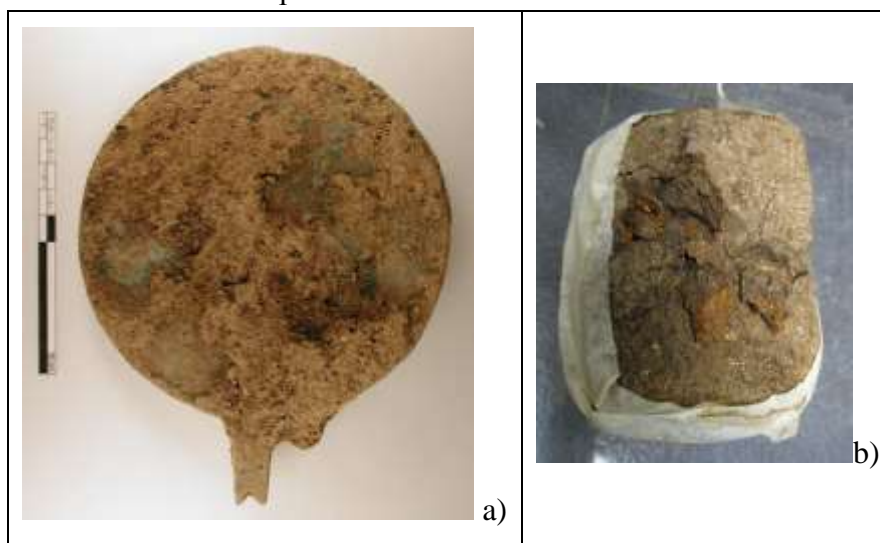
---

Si vuole dimostrare che l'utilizzo della *procedura di lavoro* progettata permette di ottenere tutte le informazioni necessarie per pianificare l'intervento conservativo, in modo da ottimizzare l'impiego delle risorse a disposizione. Inoltre fornisce una documentazione permanente di facile accesso prima della conservazione, che consente lo studio del Bene da parte degli archeologi, senza attenderne il restauro.

Lo scopo della *conservazione* è quello di rallentare o fermare il deterioramento fisico di un bene culturale. La pulizia investigativa di una parte o dell'intero oggetto può essere fatta per rivelare eventuali decorazioni oppure per stabilirne la funzione originaria. Mentre il *restauro* può essere fatto per migliorare l'aspetto del manufatto ed in questo caso sarà cura del restauratore ridurre al minimo gli interventi per non compromettere l'integrità del Bene (Watkinsons, 2004). La *procedura di lavoro* definita si colloca nello stadio iniziale della conservazione ed è una alternativa ottimale al semplice esame visivo impiegato, nella maggior parte dei casi, per scarsa disponibilità di risorse. Questa è costituita dai seguenti punti:

1. **radiografia** degli oggetti
2. studio ed **elaborazione** delle immagini digitali
3. misure di **fluorescenza X** sulle zone d'interesse
4. ove possibile micro-prelievi per la **diffrazione X**

Come è stato detto i manufatti metallici archeologici sono coperti di terra di scavo e prodotti di corrosione. In Fig. 1.1 sono riportati due esempi, e, dalla semplice analisi visiva, risulta difficile stabilirne lo stato di degrado e la struttura. Pertanto il *primo punto* della procedura consiste nel radiografare il manufatto, scegliendo di volta in volta le migliori condizioni sperimentali (Capitolo 4). L'esame radiografico permette di rivelarne: la *forma* e l'*integrità*, verificando se il manufatto presenta delle parti mancanti o delle fratture più o meno profonde. Inoltre consente di valutare gli effetti della corrosione e l'eventuale presenza di decorazioni.



**Fig. 1.1** Reperti archeologici prima della conservazione ed il restauro.

Molto spesso le informazioni contenute nell'immagine radiografica non sono immediatamente evidenti. Pertanto il **secondo punto** della procedura consiste nello studio ed elaborazione delle immagini digitali. Utilizzando appositi software (ImageJ, Gimp, Photoshop, Autocad, Amira) è possibile migliorare la visibilità dell'immagine evidenziando particolari nascosti, oppure estrapolare dettagli specifici (Capitolo 4).

Il **terzo punto** della procedura consiste nel fare misure di fluorescenza X, che permettono di risalire al metallo o lega metallica di cui è costituito l'oggetto. Questa è una delle più diffuse e versatili tecniche per la determinazione degli elementi presenti in un campione. L'analisi è completamente non invasiva e non distruttiva e consente di effettuare contemporaneamente ed in tempi brevi l'analisi di più elementi presenti nel manufatto.

**Quarto punto** della procedura è quello di fare misure di diffrazione X da polveri. La diffrazione è una tecnica micro-invasiva su piccole quantità di materiale, le cui dimensioni vanno da 1 o 2 mm<sup>3</sup> a qualche μm<sup>3</sup> e, nell'ottica di preservare il Bene, non sempre ciò è possibile. La presenza o meno di un determinato prodotto di corrosione potrebbe essere un valido indice per determinarne l'autenticità e per decidere sia il miglior trattamento conservativo, che l'ambiente più idoneo in cui custodirlo. I prodotti di corrosione possono fornire informazioni sull'ambiente e sugli eventi che hanno trasformato il metallo. La rimozione, senza la loro conoscenza, potrebbe cancellare importanti informazioni sulla storia del reperto (Scott, 2002).

A conferma di quanto detto nel corso del primo anno di dottorato, sono state analizzate con la diffrazione delle patine provenienti dal 'Magnifico Cratere' di Trebenište. Grazie ad un accordo di collaborazione stipulato tra le autorità competenti serbe ed italiane, questo bellissimo manufatto è stato portato in Italia ed è stato oggetto di svariati studi finalizzati al suo restauro, concluso nel 2010 (Bottini, 2011). Si tratta di un cratere di bronzo a volute, dotato di sostegno-tripode e risalente al VI sec. a.C., esposto in Italia in diversi luoghi, tra questi il Quirinale a Roma, e attualmente al Museo Nazionale di Belgrado (Serbia). Le patine sono state recuperate dai restauratori durante interventi di pulitura meccanica. Dalla loro analisi non sono emersi prodotti di corrosione che facessero pensare ad una corrosione attiva, (Colapietro & Tarquini, 2011), pertanto i restauratori hanno deciso di non eseguire un trattamento con inibitore di corrosione (Colacicchi, 2011). Inoltre la presenza di fasi cristalline di ossidi di ferro e quarzo, riconducibili al terreno, hanno permesso di avvalorare delle ipotesi sulla sua storia conservativa (Angelini, 2011).



## 2. I raggi X

La regione dello spettro elettromagnetico (e.m.) dei raggi X (RX) comincia a circa 10 nm e prosegue verso lunghezze d'onda minori. La lunghezza d'onda  $\lambda$  di un fotone X è inversamente proporzionale alla sua energia E espressa in keV secondo la seguente formula:

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{hc}{E(\text{keV})} = \frac{1.24}{E(\text{keV})}$$

dove h è la costante di Planck, c è la velocità della luce<sup>1</sup>. L'eV è l'energia cinetica che acquisisce un elettrone quando è accelerato da una ddp di un 1V<sup>2</sup>. Pertanto in funzione dell'energia, l'intervallo dei RX all'interno dello spettro e.m. comincia a circa 100 eV e prosegue verso energie maggiori.

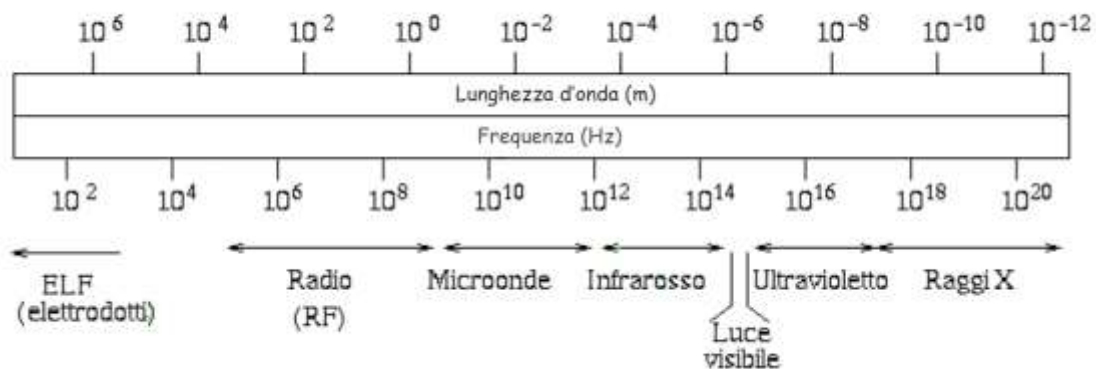


Fig. 2.1 Lo spettro e.m.

Quando un fascio di fotoni X attraversa la materia, interagisce con gli atomi che la costituiscono ed i fotoni possono venire assorbiti o diffusi. Le tecniche analitiche utilizzate in questo lavoro sfruttano alcuni tipi di interazione e permettono di ricavare informazioni sulla materia che si sta analizzando. (Fig. 2.2)

<sup>1</sup> Costante di Planck:  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J/s; Velocità della luce:  $c = 2.9978 \times 10^8$  m/s

<sup>2</sup> La forza a cui è soggetta una carica in un campo elettrico  $\vec{E}$  è pari a  $\vec{F} = \vec{E} \cdot q$ , il campo elettrico generato da una ddp tra due punti distanti  $\ell$  è pari a  $\frac{\Delta V}{\ell}$ , pertanto per un elettrone accelerato da questo campo elettrico si ha  $F_e = \frac{\Delta V}{\ell} \cdot e$ . Il lavoro fatto dal campo è pari a  $L = F_e \cdot \ell = \Delta V \cdot e$  che corrisponde all'energia acquisita dall'elettrone misurata in eV.

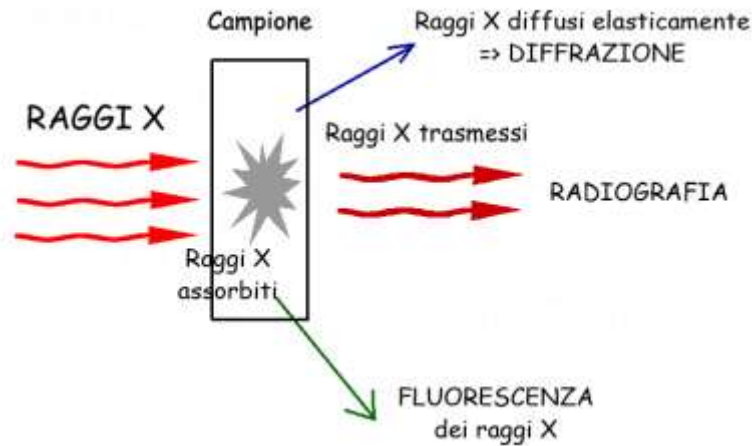


Fig. 2.2 Interazione dei raggi X con la materia, sono riportate solo le tecniche utilizzate in questo lavoro.

Il metodo più diffuso e più economico per produrre fotoni X è di utilizzare i tubi a raggi X o di Coolidge, nel cui interno un fascio di elettroni ad alta energia urtando l'anodo provoca l'emissione di radiazione per *frenamento* (o *Bremsstrahlung*) e quella per *fluorescenza* (par.2.1) (Fig. 2.3). Quando l'elettrone del fascio interagisce col campo elettrico del nucleo di un atomo, subisce una brusca decelerazione e perde energia cinetica che viene emessa sotto forma di fotoni. Questo processo può avvenire con un singolo urto oppure attraverso urti successivi ed è responsabile dello spettro continuo dei raggi X, chiamato *radiazione bianca* o *bremsstrahlung*.

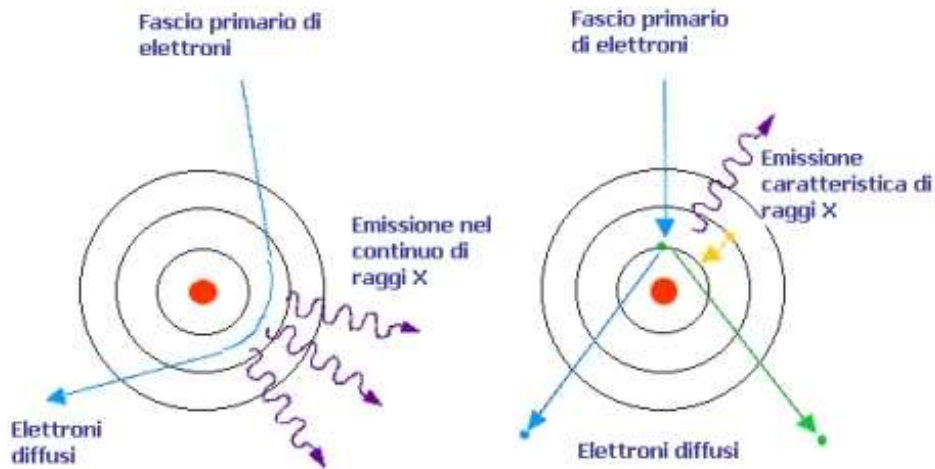
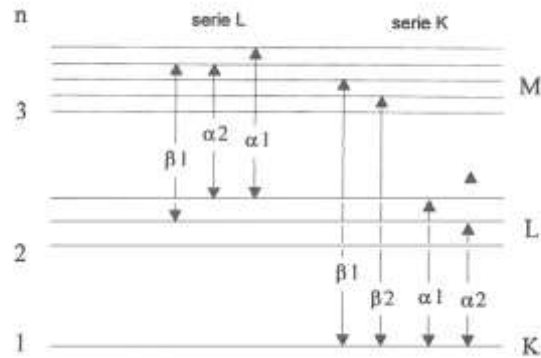


Fig. 2.3 Rappresentazione schematica del processo di produzione dei raggi X.

Nel caso in cui l'interazione dell'elettrone incidente avvenga con uno degli elettroni più interni dell'atomo bersaglio, entrambi sono espulsi dall'atomo, lasciando una *lacuna*, che sarà colmata da un elettrone appartenente agli strati più esterni, emettendo un fotone X d'energia pari alla differenza tra il livello energetico di partenza e quello d'arrivo.

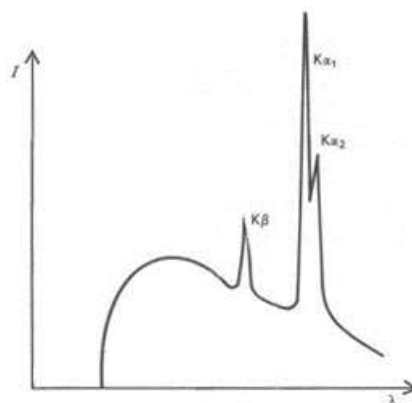
Questo processo è responsabile dello spettro a righe dei raggi X, chiamato *radiazione di fluorescenza*. Lo spettro caratteristico di conseguenza consiste in una serie di righe discrete corrispondenti alla differenza d'energia fra due livelli atomici. In Fig. 2.4 sono evidenziate le

principali possibili transizioni X per le shell K ed L la cui nomenclatura richiama la shell in cui è stata generata la lacuna.



**Fig. 2.4** Diagramma semplificato delle transizioni dai livelli d'energia per alcune radiazioni caratteristiche della serie K ed L.

Le righe più intense dello spettro sono le  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , che costituiscono un doppietto, ma essendo molto vicine si confondono in un'unica riga: la  $K_{\alpha}$  la cui intensità è la media pesata delle due righe. Pertanto lo spettro della radiazione emessa da un tubo X è dato dalla somma dei due contributi descritti, ottenendo l'andamento mostrato in Fig. 2.5.



**Fig. 2.5** Spettro X completo emesso da un anticatodo (intensità (cont/s) in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  (Å)). Sono evidenti le righe caratteristiche dell'anticatodo sovrapposte al fondo di bremsstrahlung.

Le energie delle righe caratteristiche, e quindi le lunghezze d'onda prodotte, dipendono dagli atomi del materiale impiegato come anodo. In Tab. 2.1 sono mostrate le lunghezze d'onda degli anodi più diffusi.

Tab. 2.1 Lunghezze d'onda caratteristiche.

Anodo		Lunghezza d'onda [ $\text{\AA}$ ]	
Elemento	Z	$K_\alpha$	$K_\beta$
Cr	24	2.2921	2.0848
Fe	26	1.9375	1.7565
Co	27	1.7919	1.6208
Ni	28	1.6600	1.5001
Cu	29	1.5418	1.3922
Mo	42	0.7107	0.6323

## 2.1. Il tubo a raggi X

Un tubo a raggi X (Fig. 2.6) è costituito da un'ampolla di vetro o di ceramica in cui è stato fatto il vuoto, nel quale vi sono due elettrodi: il catodo e l'anodo, a volte detto anticatodo.

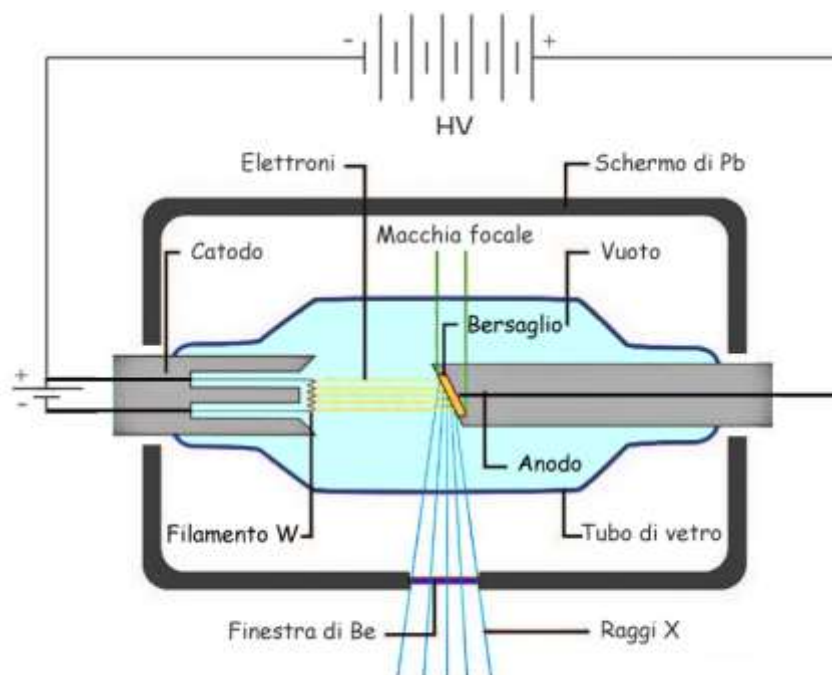


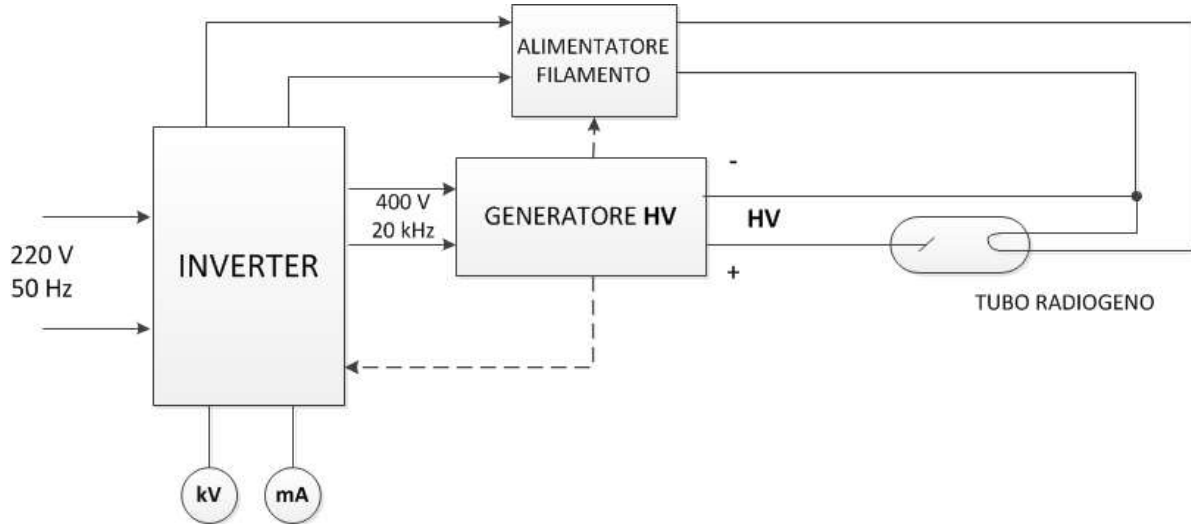
Fig. 2.6 Schema di un tubo a raggi X.

I tubi a raggi X sono alimentati da circuiti che convertono la tensione alternata della rete (220 V, 50 Hz) in alta tensione continua, che viene poi applicata al tubo a raggi X tra l'anodo ed il catodo (parametro kVp).

Attualmente questi circuiti (Fig. 2.7) utilizzano un *inverter* che converte la tensione alternata della rete a 50 Hz in tensione ad alta frequenza (20 kHz) che viene poi trasformata in alta tensione (migliaia di Volt) da trasformatori di dimensioni ridotte rispetto a quelli usati in passato. La tensione così ottenuta viene raddrizzata e applicata tra catodo ed anodo (**potenziale del tubo**).

Il **catodo** (-) è un filamento che emette elettroni per *effetto termoionico*. Il filamento è riscaldato facendo passare corrente elettrica (corrente di filamento). Gli elettroni emessi vengono accelerati dal campo elettrico generato dalla ddp tra il catodo e l'anodo e vanno a colpire l'**anodo** (+) generando raggi X come precedentemente descritto.

Il fascio di elettroni emessi dal filamento viene chiamato **corrente di tubo** ed è dell'ordine dei mA.



**Fig. 2.7** Schema generatore di raggi X

Gli elettroni colpiscono l'anticatodo con una velocità che dipende dalla differenza di potenziale (**kV**) tra catodo ed anodo (vedi nota 2 pg.9).

Vale la seguente espressione per l'intensità del fascio  $I$  al variare della tensione di tubo  $V$ :

$$I \propto (V - V_k)^{\frac{3}{2}}$$

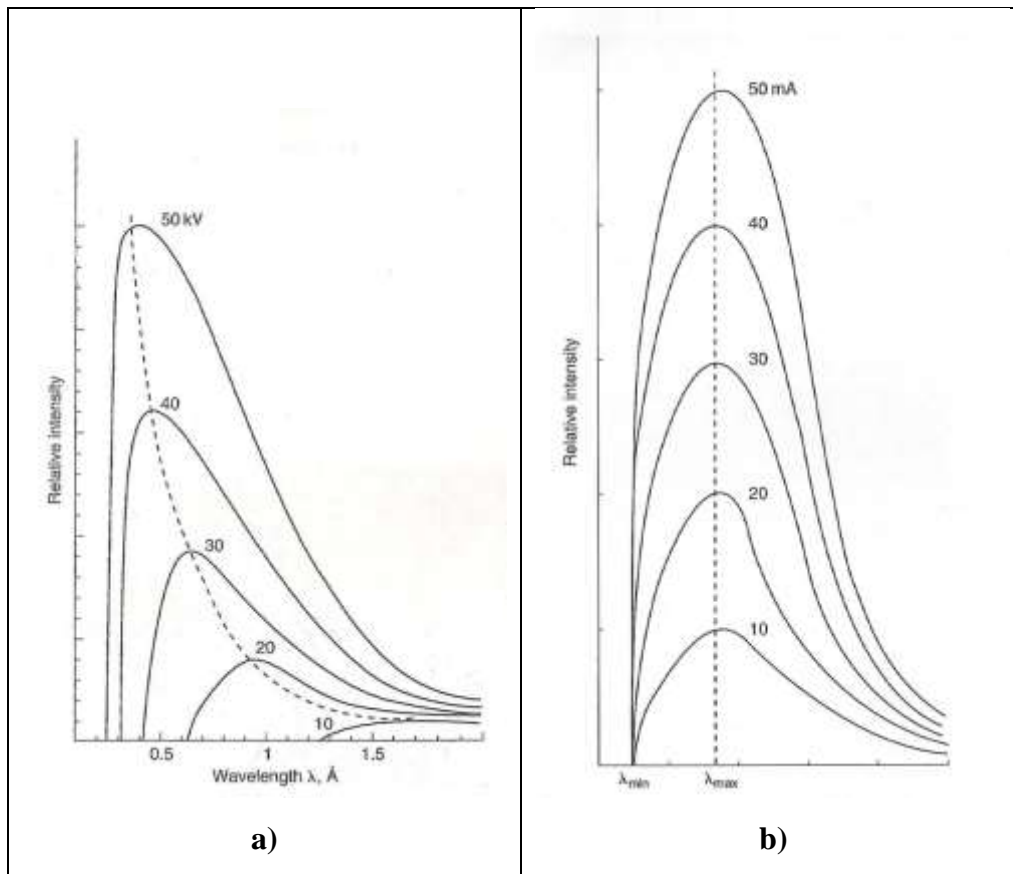
dove  $V_k$  è la tensione di soglia, che corrisponde all'energia minima necessaria per portare un elettrone dalla *shell* K all'infinito, (Fig. 2.8 a); mentre l'intensità  $I$  (fotoni/sec) è proporzionale alla corrente di tubo (Fig. 2.8 b):

$$I = k \cdot i$$

La quantità di elettroni prodotti dal catodo è controllata dalla corrente di filamento (effetto termoionico). Per questo motivo controllando la corrente di filamento si controlla la corrente di tubo.

La quantità di fotoni prodotta in un certo tempo (dose) è spesso indicata in radiologia come **mAs**, prodotto della corrente di tubo (mA) per tempo di esposizione (s).

Nel capitolo 4 è spiegato come sono state scelte le migliori condizioni sperimentali in termini di kV e mA per le analisi radiografiche dei vari reperti.



**Fig. 2.8 a)** Variazione dell'intensità e della lunghezza d'onda al variare del potenziale di tubo (kV). Al crescere del potenziale applicato tra anodo e catodo,  $\lambda_{min}$  e  $\lambda_{max}$  decrescono e il fascio diventa più penetrante. **b)** Variazione dell'intensità e della lunghezza d'onda al variare della corrente di tubo (mA).  $\lambda_{min}$  e  $\lambda_{max}$  restano invariate.

### 3. I rivelatori di raggi X

Ci sono diverse tipologie di rivelatori di raggi X che sfruttano l'interazione dei raggi X con la materia. Per completezza è doveroso citare la pellicola fotografica. Si tratta del primo rivelatore utilizzato per questo tipo di radiazione, oramai praticamente in disuso.

Le lastre radiografiche sono costituite da un sottile strato di emulsione contenente cristalli di bromuro d'argento (diametro tra 0,1 e 2  $\mu\text{m}$ ) sensibile ai raggi X e alla luce, distribuita su un supporto plastico trasparente (Fig. 3.1). Quando i raggi X colpiscono la lastra inducono delle reazioni fotochimiche in tali cristalli con l'effetto, dopo lo sviluppo, di annerire la pellicola. Pertanto un'immagine radiografica presenta un'opacità più o meno densa a seconda della quantità dei fotoni che hanno interagito con l'emulsione; per questo è una rappresentazione della radiopacità dell'oggetto radiografato.

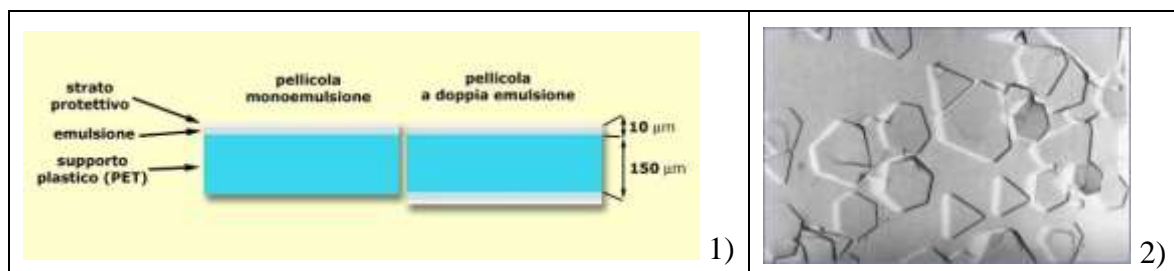
Questi rivelatori erano relativamente economici e non richiedevano complesse attrezzature e procedure per lo sviluppo fotografico, erano disponibili in diverse dimensioni e generavano una documentazione permanente.

La densità ottica ( $D$ ) è un indice del grado di annerimento della pellicola radiografica ed è definita matematicamente come:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

dove  $I_0$  è l'intensità della radiazione incidente sulla lastra e  $I_t$  l'intensità trasmessa attraverso la lastra<sup>3</sup>. Se si riporta  $D$  in funzione di  $\log_{10} E$ , si ottiene la *curva caratteristica* di una pellicola radiografica. (Fig. 3.2 curva a destra)

L'annerimento della lastra dipende dall'intensità del fascio X incidente sulla lastra (vedi capitolo 1) e dalla durata dell'esposizione.



**Fig. 3.1 a)** Rappresentazione schematica della pellicola radiografica; **2)** Microfotografia dei cristalli di bromuro di argento dell'emulsione radiografica.

Intorno alla metà degli anni '80, la Fuji (Sonoda, et al., 1983) (Kato, et al., 1985) introdusse sul mercato un nuovo sistema radiografico basato su una lastra a fosfori fotostimolabili (Photo Stimulable Phosphors – PSP), chiamata “Imaging Plate” (IP). Fu la nascita della Radiografia Digitale. Questo sistema è descritto nel prossimo paragrafo. E' importante sottolineare che l'IP presenta caratteristiche nettamente superiori alle lastre fotografiche (Fig. 3.2), come una sensibilità

<sup>3</sup> La densità ottica è definita in modo logaritmico perché l'occhio umano risponde in modo logaritmico alle variazioni di luminosità.

maggiore di diversi ordini di grandezza, cosa fondamentale nella diagnostica medica in quanto richiede l'utilizzo di dosi minori di radiazione.

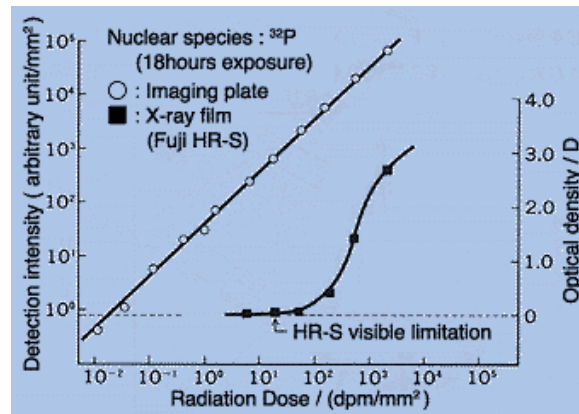


Fig. 3.2 Confronto tra Imaging Plate e lastre radiografiche (Fujifilm, s.d.).

### 3.1 Lastra elettronica IP

Le tecnologie utilizzate per la radiografia digitale vengono distinte in dirette ed indirette. Le *tecniche dirette* prevedono la conversione di raggi X direttamente in segnale elettrico, quelle *indirette* il fotone X viene prima assorbito e poi riemesso sotto forma di radiazione luminosa e successivamente raccolto e convertito in segnale elettrico (Yaffe & Rowlands, 1997).

I rivelatori utilizzati in questo lavoro si basano su tecniche indirette. Il più diffuso nella radiografia digitale è l'IP (*Imaging Plate*). Nell'IP i fosfori fotostimolabili sono depositati su una lastra di materiale plastico nero e ricoperti da uno strato protettivo, Fig. 3.3.



Fig. 3.3 Schema della struttura di una lastra IP.

Nello schema base della struttura a bande di un materiale cristallino semiconduttore (Fig. 3.4 a), la banda di valenza è densamente popolata di elettroni e quella di conduzione è vuota. Il salto energetico  $E_g$ , corrisponde all'energia minima necessaria per generare una coppia elettrone-lacuna e per promuovere un elettrone in banda di conduzione.

I fosfori fotostimolabili (Fig. 3.4 b) sono della famiglia dei fluoroalidi di bario ( $BaFX:Eu^{2+}$ ) ed hanno la caratteristica di avere degli stati metastabili, nella regione proibita, in cui vengono intrappolati gli elettroni rilasciati da  $Eu^{2+}$  quando vengono eccitati da radiazione X. Stimolando il rivelatore con una radiazione rossa (630-650 nm) tali elettroni vengono promossi in banda di conduzione per poi tornare nello stato iniziale non eccitato con l'emissione caratteristica a 390 nm. In Fig. 3.5 è riportato lo spettro di emissione dell'IP che è stato utilizzato.



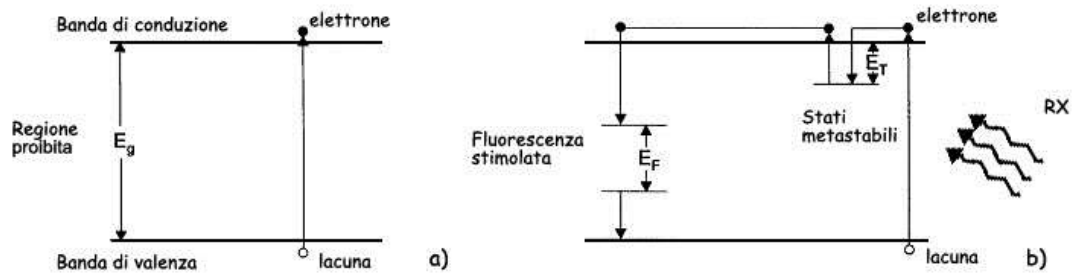


Fig. 3.4 Diagramma dei livelli energetici dei cristalli semiconduttori a) e dei cristalli fotostimolabili b).

Mentre il raggio di radiazione rossa esplora la lastra, quella emessa dal fosforo è raccolta da un fotomoltiplicatore. Uno speciale filtro ottico, posto all'ingresso del fotomoltiplicatore, impedisce il passaggio della radiazione stimolante. Il fotomoltiplicatore converte i fotoni in segnali elettrici che vengono poi trasformati in dati digitali da un convertitore A/D ed inviati ad un PC. Il PC ricostruisce l'immagine digitale conoscendo la geometria di scansione della lastra. (Kulic & Rosenfeld, 1997).

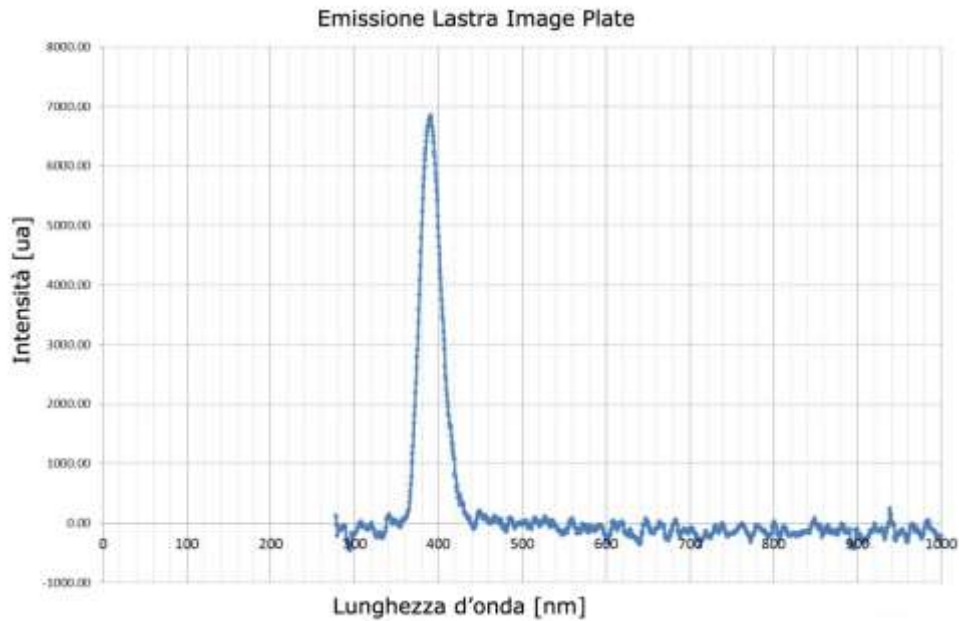


Fig. 3.5 Spettro di emissione dell'IP misurato sperimentalmente.

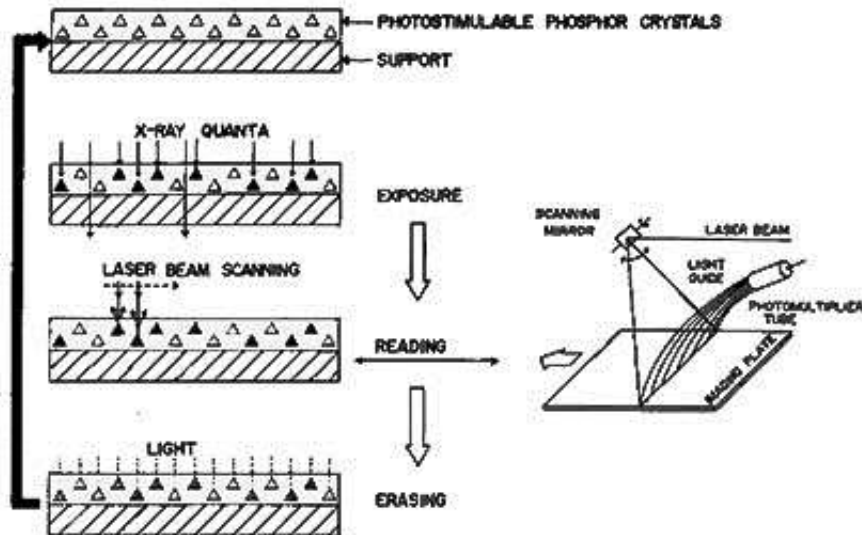


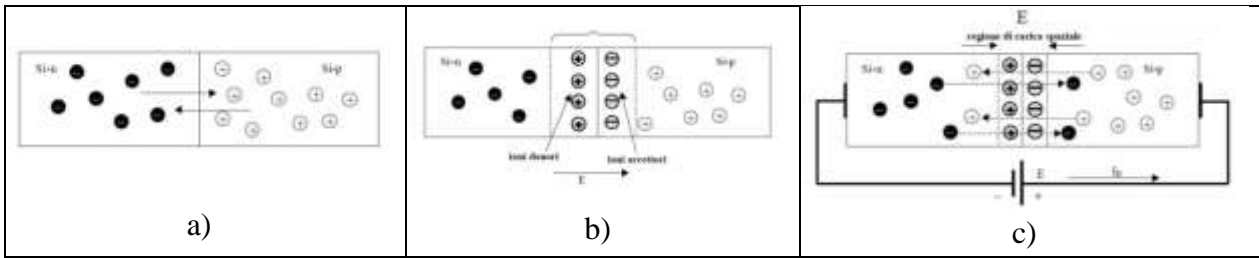
Fig. 3.6 Schema di funzionamento dell'IP e del sistema di lettura (tratto da (Kato, et al., 1985)).

### 3.2 Generalità sui rivelatori a semiconduttore

Gli altri due tipi di rivelatori che sono stati utilizzati si basano sui semiconduttori. Nei semiconduttori puri (intrinseci) la banda di valenza e quella di conduzione sono separate da una “gap” proibita di ampiezza circa  $1 \text{ eV}^4$ . In questo caso l'energia termica media degli elettroni è sufficiente affinché una piccola frazione passi nella banda di conduzione. A questo punto la banda di valenza non è completamente piena, ma ci sono dei livelli liberi che possono essere occupati da altri elettroni, permettendo il passaggio di corrente elettrica. Per ogni elettrone libero (n, carica negativa) è presente la corrispondente lacuna (p, carica positiva) e si trovano in equilibrio statistico. In queste condizioni il semiconduttore non è adatto a condurre perché le coppie elettrone/lacuna sono in numero molto basso. Consideriamo il semiconduttore silicio; questo è un elemento tetravalente pertanto può formare quattro legami con altrettanti atomi uguali. E' possibile modificare questa situazione aggiungendo delle piccole percentuali di impurità all'interno (semiconduttore estrinseco). Se si aggiungono atomi pentavalenti (fosforo, arsenico, antimonio) si ha un aumento degli elettroni di conduzione: drogaggio di tipo n. Se invece si aggiungono atomi trivalenti (boro, gallio) si ottiene un aumento delle lacune: drogaggio di tipo p. (Nigro, 1995)

Se si uniscono due semiconduttori di tipo p e di tipo n si crea la cosiddetta giunzione pn. Per effetto di fenomeni di diffusione si avrà una migrazione di cariche. Il campo elettrico si oppone alla ulteriore diffusione delle cariche, perciò nella giunzione si raggiunge una situazione di equilibrio in cui il campo elettrico bilancia la diffusione termica delle cariche. L'ordine di grandezza del potenziale di contatto è di circa 1V. La regione in cui è presente questa differenza di potenziale ha la particolare proprietà di essere priva di cariche mobili, infatti, se entrano lacune o elettroni in questa zona, risentono del campo elettrico presente che li trascina subito fuori, è per questo motivo che tale zona viene definita di “svuotamento”. Se si applica un campo elettrico esterno concorde a quello interno, si ha la cosiddetta polarizzazione inversa. (Fig. 3.7 a, b,c)

<sup>4</sup> Negli isolanti è circa 6 eV e nei metalli tali bande si sovrappongono.



**Fig. 3.7** Giunzione pn: a) diffusione dei portatori maggioritari; b) equilibrio e formazione della regione di carica spaziale; c) polarizzazione inversa.

E' proprio questa caratteristica che viene sfruttata nei rivelatori a semiconduttore, perché una radiazione ionizzante che attraversa la zona di svuotamento rilascia l'energia per liberare coppie lacuna-elettrone che muovendosi sotto l'azione del campo producono un segnale di corrente che può essere rivelato.

### 3.3 Rivelatore di fotoni *Silicon Drift* - SDD

In Fig. 3.8 è riportato lo schema dei componenti del rivelatore utilizzato per misure di fluorescenza dei raggi X che permette di misurare l'energia della radiazione X e il numero di fotoni ad essa relativi.

Il SSD (Silicon Drift photon Detector) converte l'energia dei fotoni in carica elettrica in quantità proporzionale all'energia della radiazione. Subito dopo è presente un preamplificatore che ha il compito di generare un segnale di tensione proporzionale alla carica che gli è stata fornita. A chiudere c'è il filtro formatore che filtra il segnale e lo amplifica per inviarlo al convertitore analogico/digitale (ADC Analog to Digital Converter) che ha il compito di trasformare il segnale da analogico a digitale. L'analizzatore multicanale (MCA Multi Channel Analyzer) può così quantificare il segnale in termini di canali, che corrisponderanno all'energia dei fotoni, e in conteggi, ovvero il numero di fotoni. Ultimo elemento è il PC utilizzato per memorizzare, elaborare i dati e renderne agevole l'utilizzo.



**Fig. 3.8** Schema dei componenti del rivelatore XRF

Gli SDD furono ideati nel 1983 da E. Gatti (Politecnico di Milano) e P. Rehak (Brookhaven National Laboratory) in seguito a studi per la realizzazione di rivelatori di radiazione da applicare nel campo delle alte energie (Gatti & Rehak, 1984). Sulla base dell'idea di partenza sono poi stati realizzati diversi tipi di camere a deriva ottimizzate per diverse applicazioni.

Il materiale di partenza per la realizzazione dell' SDD è un substrato di silicio drogato n- che viene completamente svuotato polarizzando inversamente un contatto ohmico n+ di piccole dimensioni rispetto a contatti p+ situati su entrambe le superfici del dispositivo. In particolare il contatto p+ di back, che costituisce una sottile e omogenea finestra di ingresso per la radiazione, viene polarizzato ad elevate tensioni negative  $V_{dep}$ , mentre l'anodo di raccolta, realizzato con il contatto n+ posto al

centro del rivelatore, si trova solitamente a massa. Il campo elettrico di svuotamento così generato confina gli elettroni, rilasciati nel volume attivo dai fotoni X incidenti o generati dall'agitazione termica, in un canale parallelo alla superficie dove l'energia potenziale è minima. Un campo elettrico di deriva con una forte componente parallela alla superficie del dispositivo permette il trasporto degli elettroni generati dalla zona svuotata all'anodo di raccolta n+, mentre le lacune vengono raccolte dai contatti p+ più vicini.

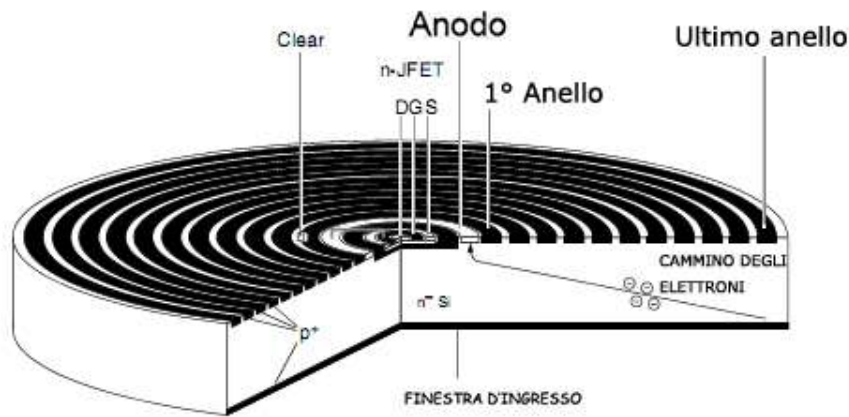


Fig. 3.9 Schema della camera a deriva in silicio di geometria cilindrica.

Il campo longitudinale si ottiene segmentando gli elettrodi p+ in una serie di strip concentriche e polarizzandoli con tensioni sempre più negative a partire dall'anodo fino a giungere all'ultimo anello. La polarizzazione degli anelli avviene attraverso un partitore integrato sul silicio stesso realizzato con un partitore resistivo, per cui dall'esterno è necessario fornire tensione soltanto al primo e all'ultimo anello. In questa configurazione non ci sono regioni libere da campo elettrico, così che l'intero volume del rivelatore è sensibile alla radiazione incidente.

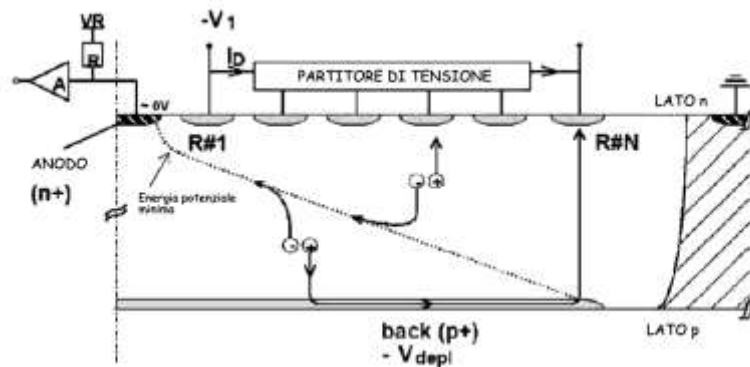


Fig. 3.10 Principio di funzionamento della camera a deriva in silicio.

Questo tipo di rivelatore presenta diversi vantaggi (Lechner & all, 1996):

- il sistema di raffreddamento è costituito da celle Peltier che permette di raggiungere una temperatura di circa  $-20^{\circ}\text{C}$  rispetto a quella dell'ambiente in cui si trova, senza ricorrere ad ingombranti sistemi ad azoto liquido
- hanno un'alta risoluzione in energia, fino a 125 eV

- hanno un'alta velocità di analisi, raggiungono elevati conteggi, fino a 300 Kcps
- hanno un'ampia area attiva, dai 10 fino ai 100 mm<sup>2</sup>
- sono estremamente compatti in quanto l'elettronica è integrata sul chip di silicio

### 3.4 Dispositivo ad accoppiamento di carica - CCD

I CCD (*Charge Coupled Device*) sono dei sensori a stato solido che permettono di associare ad una radiazione elettromagnetica un segnale elettrico, pertanto la loro applicazione principale è la rivelazione di immagini. Per mettere in grado un sensore CCD di rivelare la radiazione X, efficacemente e senza subire danni, è necessario accoppiarlo ad uno schermo che converta i fotoni X in luce visibile. In questo modo è possibile utilizzarlo per ottenere immagini radiografiche ad alta risoluzione.

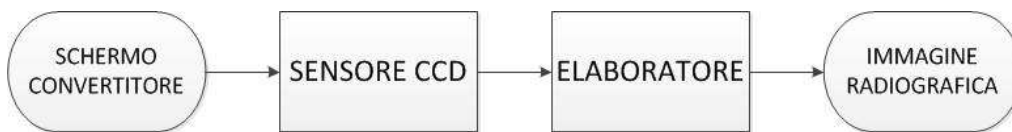


Fig. 3.11 Schema semplificato di un sistema di rivelazione per raggi X con sensore CCD.

Un sensore CCD si può considerare come una matrice bidimensionale di tanti elementi uguali fotosensibili, i *pixel* (*picture element*), realizzati su un unico cristallo di silicio. Ciascun elemento si comporta come un piccolo condensatore di tipo MOS. (Metallo Ossido Semiconduttore) che accumula elettroni in proporzione al numero di fotoni che lo hanno colpito. La struttura di principio di un elemento CCD è riportata in Fig. 3.12.

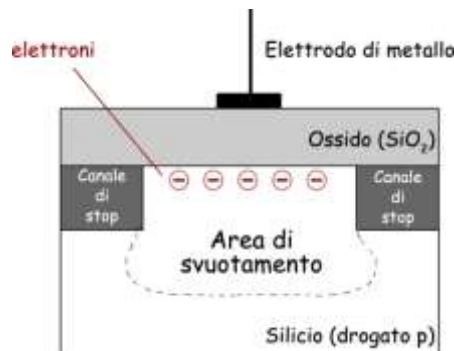


Fig. 3.12 Schema di principio di un sensore CCD

Esso è costituito da un substrato di silicio drogato di tipo p, su cui è depositato uno strato di ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>), che funge da isolante e su cui è posto un elettrodo di materiale conduttore (alluminio), che funge da anodo. In virtù di tale particolare struttura, se si genera una differenza di potenziale tra l'elettrodo e il semiconduttore, si crea immediatamente una zona di *svuotamento* in cui possono accumularsi le cariche (elettroni). Per contenere l'estensione laterale della zona di svuotamento si creano due regioni, pesantemente drogate di tipo p, dette *Canali di Stop*. Schematizzando, si possono individuare quattro momenti fondamentali nel funzionamento di un CCD:

- la *generazione* delle cariche per effetto fotoelettrico

- b. la *raccolta* delle cariche, tramite la creazione di una buca di potenziale
- c. il *trasferimento* delle cariche, variando i potenziali degli elettrodi in modo opportuno
- d. l'*estrazione* della carica (impulsi) mediante il circuito di uscita

Gli elettroni prodotti nel substrato di silicio, per l'arrivo di un fotone, si accumulano nella zona di svuotamento e sono mantenuti per tutto il tempo dell'esposizione prima di essere letti. Terminata l'acquisizione, gli elettroni raccolti in ogni elemento devono essere trasferiti ad un circuito di lettura che li trasforma in un segnale digitale.

Il trasferimento avviene lungo le colonne, che fungono da registri di scorrimento, e poi tramite un registro seriale e può essere realizzato con diverse tecniche:

- spostamento in quattro fasi
- spostamento in tre fasi
- spostamento in pseudo-due fasi
- spostamento in due fasi
- spostamento in fasi virtuali

queste si basano tutte sullo stesso principio: i registri di scorrimento sono regolati da elettrodi di controllo che formano una catena lungo l'asse di ogni colonna. Applicando agli elettrodi una tensione appropriata si crea in ogni pixel una buca di potenziale in grado di accogliere gli elettroni. Con un opportuno segnale di clock si può allora far variare in sequenza la tensione applicata agli elettrodi in modo da riuscire a guidare le cariche in una direzione stabilita. In Fig. 3.13 è riportato uno schema di principio.

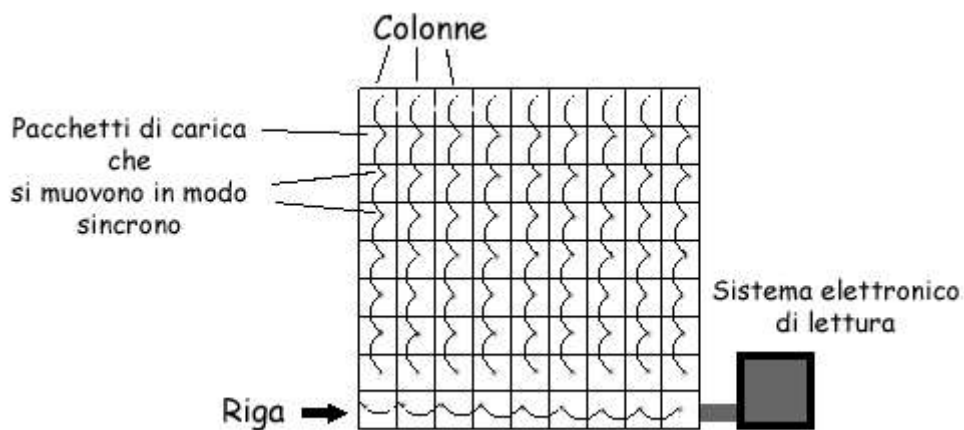


Fig. 3.13 Schema di principio del trasferimento di carica di una CCD.

I sensori CCD sono molto sensibili alla temperatura. Bastano pochi gradi centigradi per generare una coppia elettrone-lacuna. Quando è richiesta una alta sensibilità, per ridurre la corrente di fondo il sensore CCD è generalmente raffreddato con celle Peltier.

Il sensore CCD può rivelare direttamente la radiazione X, ma parte di essa non viene rivelata perché molto penetrante. Inoltre l'esposizione diretta può comprometterne il buon funzionamento in quanto ne aumenta il rumore e ne diminuisce l'efficienza aumentando la probabilità di processi di deterioramento irreversibili. Per superare questi inconvenienti il sensore è accoppiato ad un sistema di FOS (*Fiber Optics with X ray Scintillator*). Le FOS sono costituite da un pannello di fibre ottiche

coerenti (FOP *Fiber Optic Panel*), coperto da uno scintillatore (ossido di gadolinio,  $GdOx$ ) e da uno schermo protettivo. Le FOP, oltre a diminuire la dispersione dei fotoni visibili generati dallo scintillatore, proteggono la CCD dalla radiazione diretta. Inoltre, a causa di limiti di costruzione, le diagonali massime delle matrici CCD sono inferiori a 6 cm. A volte è necessario de-magnificare l'immagine ottenuta sullo scintillatore per poi raccoglierla sulla CCD.

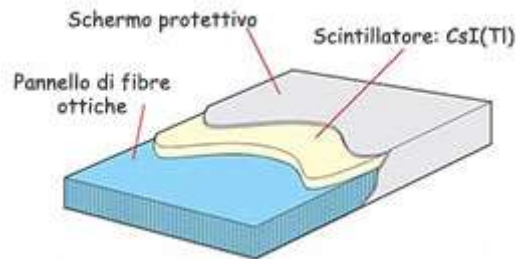


Fig. 3.14 Schema struttura di una FOS.

La de-magnificazione, quando è maggiore di un fattore 3, può avvenire attraverso un sistema di lenti altrimenti utilizzando dei *taper* di fibre ottiche (Fig. 3.15).

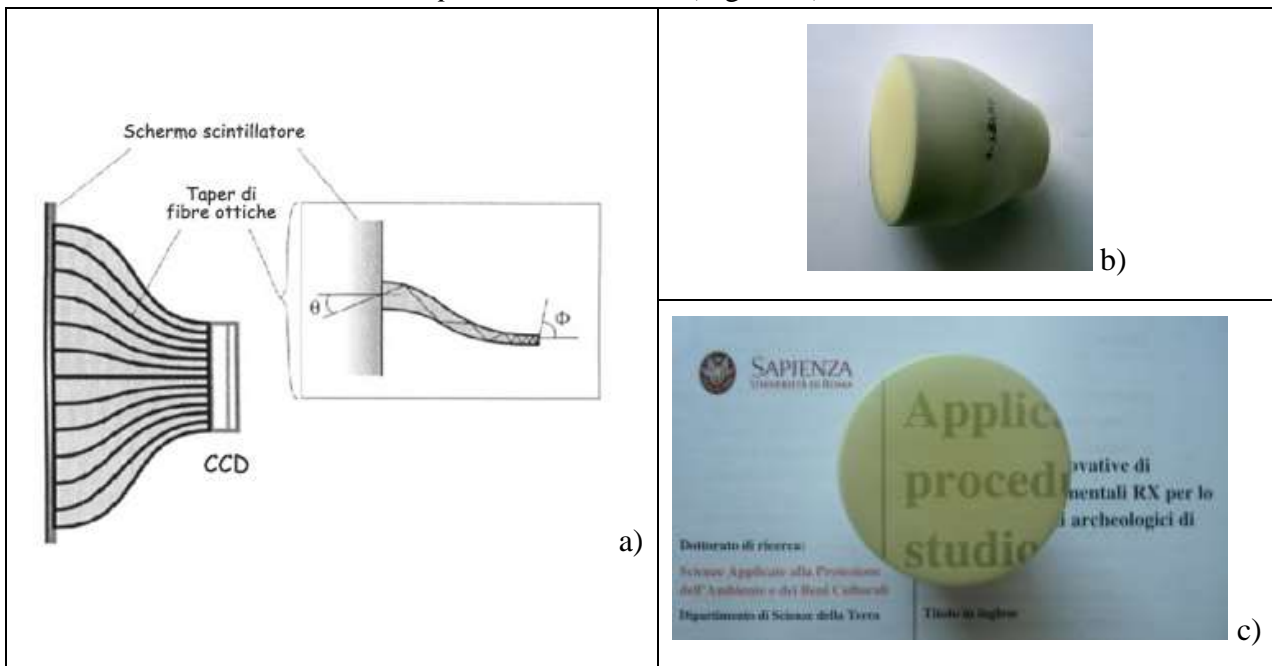


Fig. 3.15 Taper di FOS: a) schema e percorso ottico di un fotone all'interno di una singola fibra ottica; b) Foto; c) Applicazione

Quando si riprende una immagine con una camera CCD si possono presentare alcuni comportamenti intrinseci (Dark Current) oppure problemi di uniformità di illuminazione dovuti all'obiettivo oppure alle condizioni di ripresa. Ne consegue che l'immagine ripresa grezza presenta una serie di difetti e per questo deve essere sottoposta ad un pretrattamento, che darà origine ad una immagine normalizzata. Questo è possibile eseguendo due operazioni fondamentali: la sottrazione di una immagine di buio (Dark Frame) e la divisione per una immagine piatta (Flat Field Frame). La funzione Dark Frame è il modo più semplice per rimuovere il rumore termico dalle immagini acquisite. Si tratta di acquisire una immagine senza aprire l'otturatore, che verrà poi memorizzata e sottratta a tutte le immagini acquisite successivamente nelle stesse condizioni sperimentali. La funzione Flat Field Frame permette di eliminare le imperfezioni delle immagini

acquisite dovute ad una illuminazione non uniforme o alle variazioni di sensibilità dei singoli pixel.  
(DTA, 2012)



## 4. Tecniche di imaging e strumenti utilizzati

---

I metodi di indagine non invasivi per *imaging*, come indica la dizione inglese, sono quelli che danno come risultato dell'indagine una immagine dell'oggetto.

### 4.1. Radiografia

La radiografia è una tecnica non invasiva che richiede una misura in *trasmissione*: l'oggetto viene posto tra la sorgente ed il rivelatore. Il principio su cui si basa è l'assorbimento selettivo dei raggi X da parte della materia. Per una radiazione di una determinata lunghezza d'onda  $\lambda$  e un materiale omogeneo di spessore infinitesimo  $dx$ , si può scrivere la relazione:

$$dI = -\mu I dx$$

che integrata per  $x = 0 \div \ell$  esprime la legge di Lambert-Beer (o dell'assorbimento):

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \ell}$$

dove  $I_t$  è l'intensità del fascio trasmesso,  $I_0$  è l'intensità del fascio incidente,  $\ell$  è lo spessore del materiale e  $\mu$  è il *coefficiente d'attenuazione lineare* [ $cm^{-1}$ ] che dipende dalla lunghezza d'onda del fascio incidente.

Misurando l'intensità trasmessa e quella incidente, noto lo spessore del materiale  $\ell$ , possiamo ricavare  $\mu$ . Supponendo di avere un fascio monocromatico,  $\mu$  dipenderà dal numero atomico ( $Z$ ) e dalla densità ( $\rho$ ). Sulla radiografia si riuscirà a distinguere strutture diverse solo se avranno  $\mu$  molto diversi.

Per eliminare la dipendenza da  $\rho$ , si definisce il coefficiente d'assorbimento di massa  $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$  [ $cm^2/g$ ], che dipende dal numero atomico e dalla lunghezza d'onda secondo la seguente espressione:

$$\mu_m = KZ^3 \lambda^3$$

i cui valori sono tabulati per ogni elemento chimico e per vari valori di  $\lambda$

In Fig. 4.1 è riportato l'andamento del coefficiente d'attenuazione di massa in funzione dell'energia. In prossimità dell'energia di legame degli elettroni atomici si ha un brusco aumento di  $\mu$  in quanto l'energia del fotone X è assorbita dall'elettrone che viene espulso dall'atomo (effetto fotoelettrico).

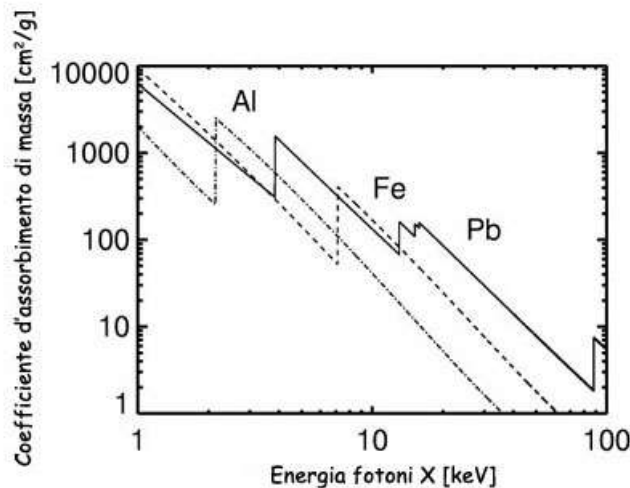


Fig. 4.1 Andamento del coefficiente d'attenuazione di massa.

L'andamento discontinuo del coefficiente d'attenuazione di massa è largamente utilizzato per eliminare, in modo semplice, la riga  $K_{\beta}$  emessa da un tubo X. Infatti l'elemento che, sulla tavola periodica, precede quello di cui è costituito l'anodo, presenta la discontinuità tra la  $K_{\beta}$  e la  $K_{\alpha}$  (Fig. 4.2); pertanto mettendo un filtro opportuno, ad esempio Ni ( $Z=28$ ) per la radiazione emessa da un anodo di Cu ( $Z=29$ ), si riesce a selezionare la sola  $K_{\alpha}$ .

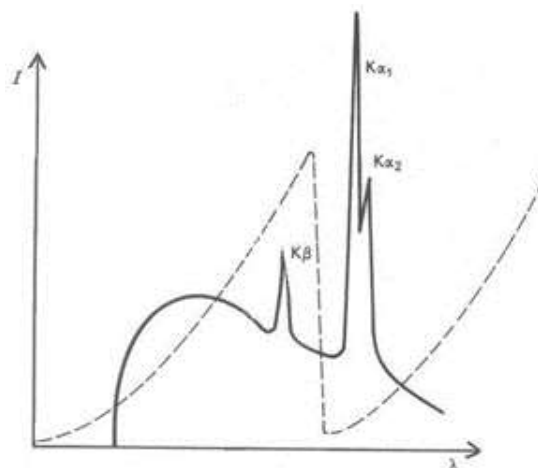


Fig. 4.2 La linea continua mostra spettro completo emesso da un tubo X. La linea tratteggiata mostra l'andamento del coefficiente d'assorbimento in funzione di  $\lambda$  dell'elemento che lo precede sulla tavola periodica.

Per un materiale composto da più elementi chimici:

$$\mu_m = \sum_i c_i \cdot \mu_{mi}$$

dove  $c_i$  è la percentuale in peso dell' $i$ -esimo elemento e  $\mu_{mi}$  il coefficiente d'attenuazione di massa dell' $i$ -esimo elemento per una data  $\lambda$ . Pertanto in prima approssimazione, lo stato di aggregazione non influenza lo spettro di assorbimento dei raggi X dei singoli elementi.

L'aspetto di una radiografia è simile al negativo di una fotografia in bianco e nero. E' una rappresentazione bi-dimensionale della variazione della radiopacità prodotta da un oggetto tri-

dimensionale. L'immagine risulta più scura dove sul rivelatore arriva un gran numero di fotoni e risulta più chiara nelle zone in cui i fotoni sono maggiormente assorbiti dal materiale. Pertanto la radiografia è essenzialmente una mappa della densità totale dei fotoni X che attraversano l'oggetto.

## 4.2. Generatore RX

Il generatore RX utilizzato per tutte le radiografie di questo lavoro è stato appositamente costruito in laboratorio, utilizzando moduli della ditta italiana PSM S.r.l. (Bergamo), ora IMD Generators. Si tratta di un generatore di nuova concezione ad alta frequenza (20 kHz). Lo schema a blocchi e la descrizione del funzionamento sono stati riportati nel paragrafo 2.1. Il tubo RX in dotazione (OX/110-5) è di costruzione italiana (CEI Compagnia Elettronica Italiana s.r.l.) le cui caratteristiche salienti sono riportate in Tab. 4.1. Per impostare i valori di alimentazione del tubo è necessario fornire alla scheda di controllo del generatore due tensioni di 0-5 Volt che corrispondono rispettivamente all'intervallo 0-100 kV e 0-5 mA. Il generatore durante il funzionamento fornisce due tensioni analoghe che sono relative ai reali valori di kV e mA del tubo (feedback). Inizialmente è stata progettata e realizzata ex novo una scatola di comando per impostare manualmente i valori di tensione e corrente per il tubo RX.



Fig. 4.3 Foto box di comando e moduli ditta PSM

Tab. 4.1 Caratteristiche tecniche tubo radiogeno OX/110-5.

CEI tubo RX (OX/110-5)	
------------------------	--

Tubo ad Anodo Fisso	
Massima Tensione di Picco	110 kVp
Massima Corrente di Filamento	4.5 A
Dimensione nominale del fuoco	0.6 mm
Potenza Anodica Nominale	800 W
Materiale dell'Anodo	Tungsteno
Angolo Inclinazione Anodo	12°
Capacità Termica Anodo	40 kJ
Filtrazione Inerente Minima	0.5 mm Al
Materiale Tubo	Vetro

Successivamente, per lo stesso scopo, è stata realizzata un'interfaccia USB basata su una scheda elettronica della Velleman (VM167) implementata opportunamente. Di questa scheda sono stati utilizzati un canale digitale Output per il segnale di accensione e spegnimento dei raggi X, due PWM (Pulse-Width Modulation: modulazione di larghezza di impulso) di Output per impostare i valori di tensione e corrente di tubo, e due canali analogici di Input per poter leggere i valori effettivi di mA e kV. I segnali PWM sono stati trasformati in tensione continua attraverso filtri RC

Questa scheda è gestita da un programma scritto in linguaggio Visual Basic .NET, il cui listato è riportato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** In Fig. 4.5 è riportato il diagramma di flusso. La prima operazione che esegue il programma è quella di controllare l'avvenuta connessione del generatore con il PC. Una volta stabilito il collegamento, si possono impostare i valori di tensione e corrente di tubo, nonché il tempo di esposizione ove necessario. In Fig. 4.5 è riportata l'interfaccia grafica (GUI Graphic User Interface) all'avvio del programma e, Fig. 4.6, durante una esposizione.

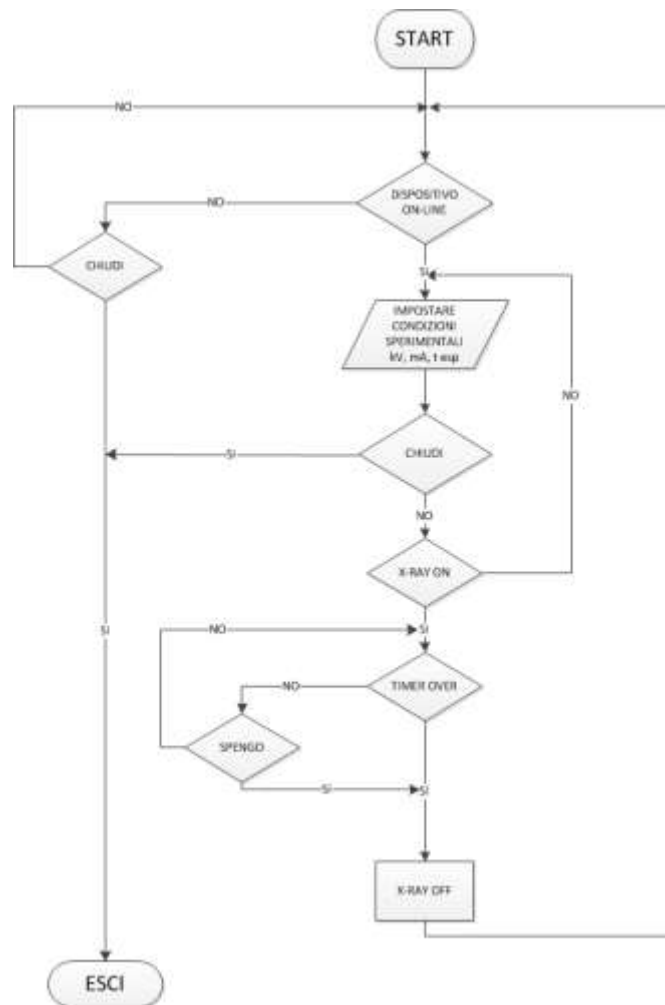


Fig. 4.4 Diagramma di flusso del programma di gestione del generatore.

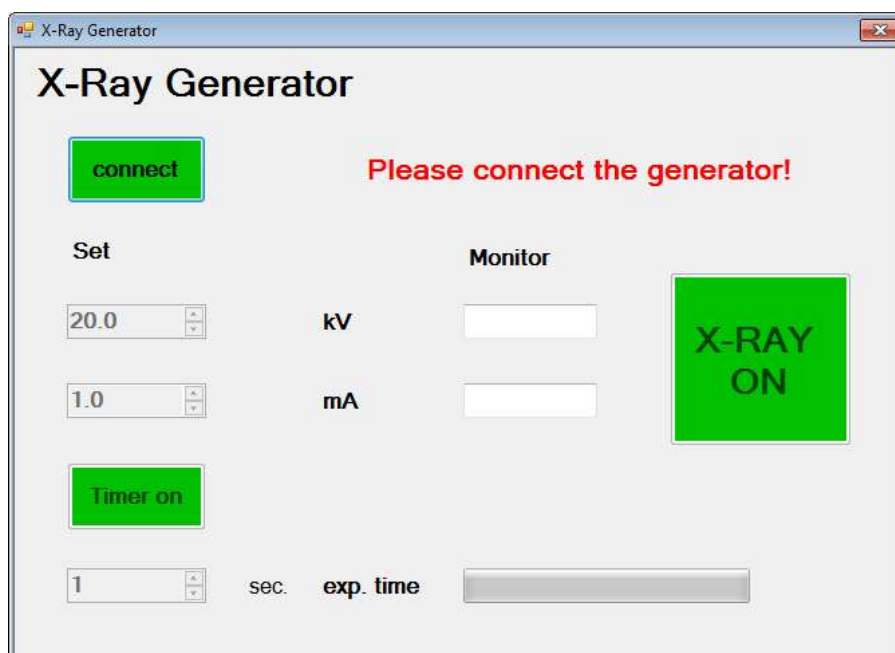


Fig. 4.5 Interfaccia grafica del programma di gestione del generatore all'avvio.

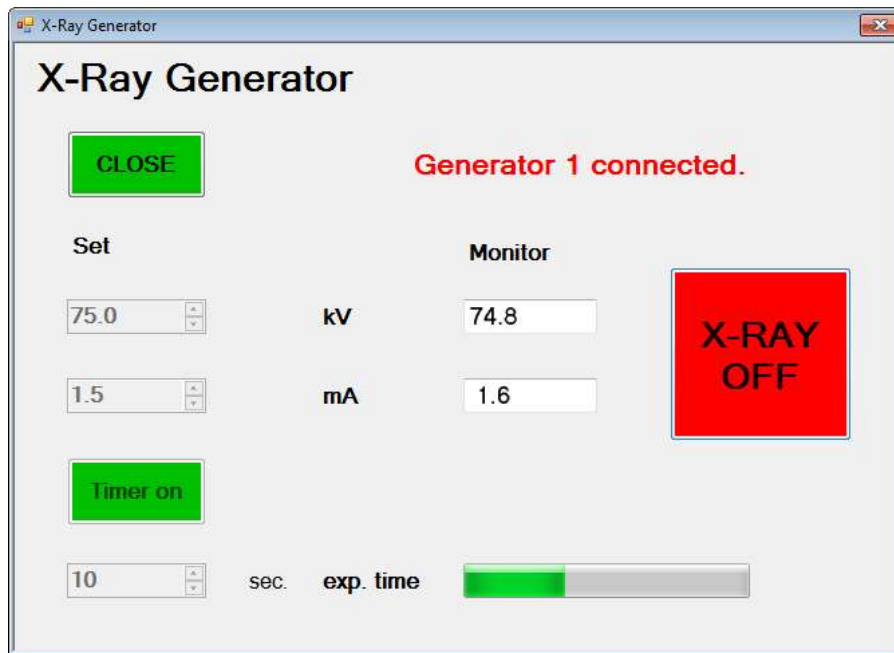


Fig. 4.6 Interfaccia grafica del programma di gestione del generatore durante la misura.

### 4.3. Rivelatori

Sono state utilizzate due camere CCD, nella prima la FOS ed il sensore sono accoppiati otticamente (Fig. 4.7), nella seconda direttamente (Fig. 4.8), oltre alla lastra IP con il suo lettore (Fig. 4.9).

La prima camera è costituita da una *testa* e da un *controllore (controller)*. La *testa* contiene una CCD accoppiata otticamente con la FOS. I raggi X colpiscono la FOS dopo aver attraversato l'oggetto da radiografare. La luce visibile emessa viene riflessa dallo specchio metallico a 45° e focalizzata sulla matrice CCD da un obiettivo della Nikkor (distanza focale 35 mm e  $f=1.4$ ).

Il controllore è costituito dalla scheda TE/CCD ST-138 S della Princeton Instruments, inc. (montata su PC) preposto alla digitalizzazione del segnale analogico della CCD, al controllo del raffreddamento ed alla serializzazione dei dati da inviare al PC.

Il computer ricostruisce l'immagine tramite un software proprietario, **WinView32** della Princeton Instruments, che gestisce anche altri parametri della misura come ad esempio il tempo d'esposizione.

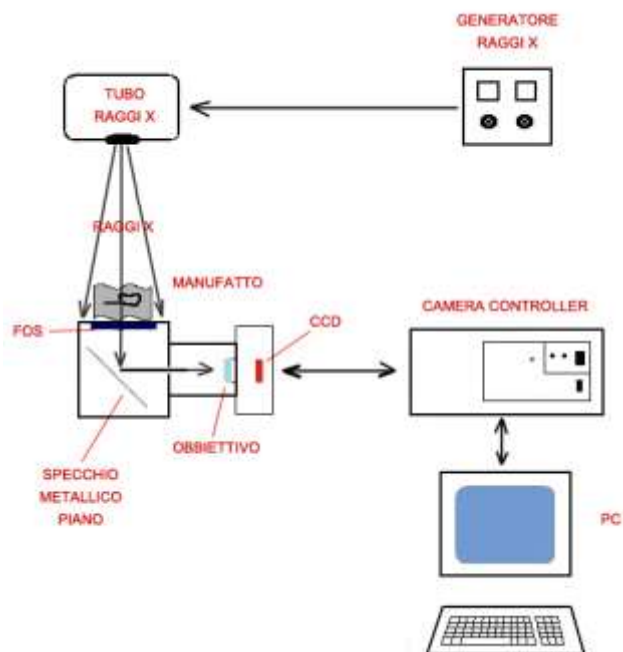


Fig. 4.7 Schema della CCD accoppiata otticamente con la FOS.

La seconda camera è un prototipo realizzato dalla ditta DTA (Pisa) su specifiche del Prof. M. Colapietro. Anche in questo caso è costituita da una testa in cui è montato un sensore CCD KAF 4300E della Kodak accoppiato con una FOS di  $Gd_2O_2S(Tb)$ . Il dispositivo è raffreddato con un triplo stadio Peltier ed il calore accumulato da questi viene dissipato mediante circolazione d'acqua. La parte raffreddata del dispositivo è tenuta sotto vuoto per evitare fenomeni di condensazione. Il controllore provvede alla conversione del segnale analogico/digitale, al trasferimento dei dati su PC e al controllo degli stadi Peltier. Un programma di gestione proprietario, **Vista**, consente sia di controllare i parametri della camera: guadagno, tempi di acquisizione, temperatura ed il binning<sup>5</sup>, sia di fare una prima analisi delle immagini riprese. Inoltre consente di correggere le immagini acquisite per Dark Frame e Flat Field Frame.

<sup>5</sup> Il binning è un procedimento che permette di aumentare la sensibilità del sensore. Consiste nell'unire le cariche di alcuni pixel adiacenti prima della lettura, a discapito però della risoluzione spaziale.



**Fig. 4.8** Foto camera DTA ad accoppiamento diretto. Da sinistra camera, sistema di raffreddamento e camera controller.

In Fig. 4.9 è riportata la lastra IP DenOptix della Gendex con il relativo sistema di lettura. In realtà questo tipo di rivelatore è utilizzato dai dentisti per le ortopantomiche. Il sistema di lettura è costituito da un cilindro che ruota a velocità costante, su cui viene montata la lastra IP da leggere e da una testina di lettura descritta nel par.3.1. Il tutto è collegato ad un PC su cui è installato un software proprietario che permette di gestire la scansione della lastra<sup>6</sup>.



**Fig. 4.9** Lastra IP con il relativo sistema di lettura.

#### **4.4. Banco radiografico**

Il banco radiografico (Fig. 4.10) è stato progettato in funzione delle caratteristiche tecniche del generatore e dei rivelatori a disposizione descritti in precedenza. Inoltre sono state prese in considerazione le problematiche che presenta la tecnica radiografica.

---

<sup>6</sup> E' possibile scegliere la risoluzione dell'immagine tra 150, 300 e 600 dpi e la cartella in cui memorizzarla.



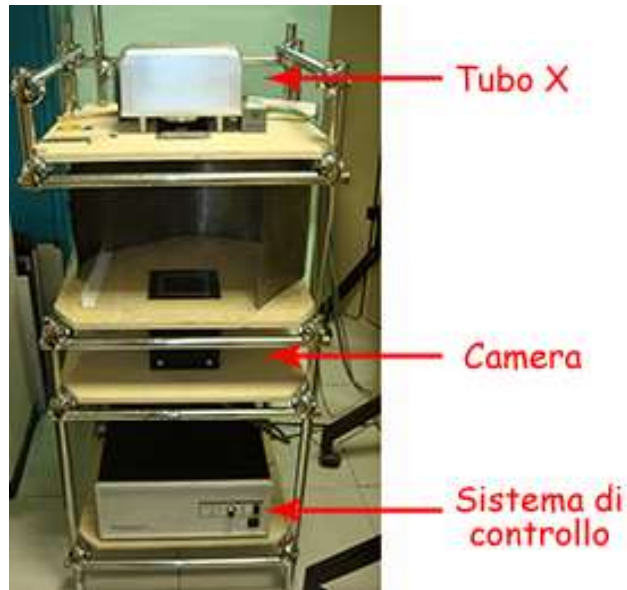


Fig. 4.10 Banco radiografico sperimentale equipaggiato con CCD Princeton

### Diffusione

Durante l'esposizione, i raggi X possono dar luogo alla diffusione o *scattering* della radiazione e questo potrebbe comportare problemi di radioprotezione e, nel caso del rivelatore IP, potrebbe diminuire la qualità dell'immagine (Fig. 4.11). Questo problema è stato risolto posizionando dei fogli di piombo da 2 mm sotto il piano che sostiene il rivelatore, in modo da assorbire la radiazione a bassa energia non necessaria ai fini della misura.

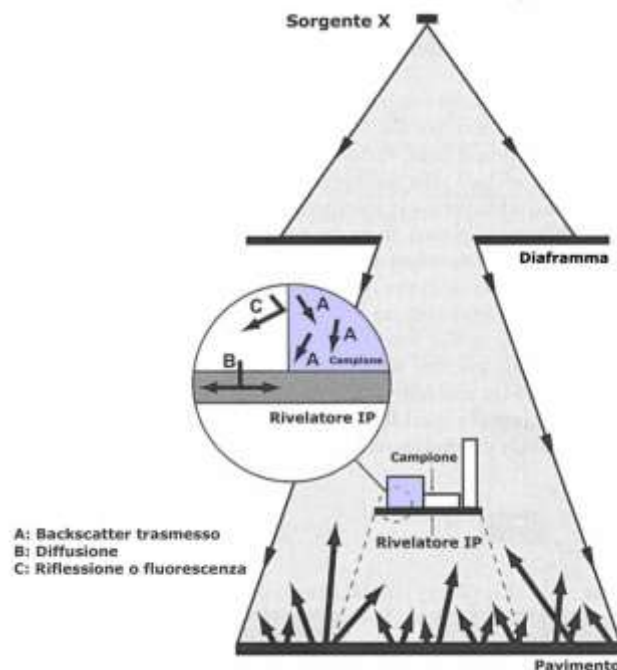


Fig. 4.11 Diagramma semplificato della diffusione di radiazione durante l'esposizione.

### Attenuazione del fascio con la distanza

I fotoni X uscenti dall'anodo generano un cono di apertura di circa 24 gradi. L'intensità del fascio diminuisce man mano ci si allontana dalla sorgente secondo la seguente relazione (*Legge dell'inverso del quadrato della distanza*):

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{D_2^2}{D_1^2}$$

dove  $I_1$  è l'intensità del fascio alla distanza  $D_1$  e  $I_2$  è l'intensità alla distanza  $D_2$  (Fig. 4.12). Il banco è stato progettato in modo da poter modificare la distanza tra sorgente e rivelatore qualora ne fosse necessario. In linea di massima è stata tenuta una distanza di circa 45 cm perchè con questo valore la FOS della CCD della Princeton (10\*10 cm<sup>2</sup> circa) è completamente bagnata dal fascio.

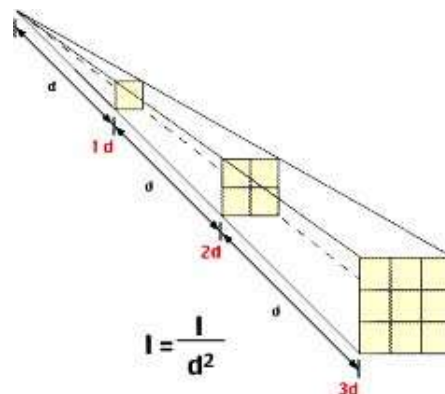


Fig. 4.12 Schema degli effetti della legge dell'inverso del quadrato della distanza.

### Considerazioni geometriche

La geometria dell'apparato radiografico può influenzare la qualità dell'immagine radiografica, andando a formare una zona di penombra lungo il bordo dell'oggetto le cui dimensioni ( $U_g$ ) possono essere calcolate con la seguente espressione:

$$U_g = S \cdot \frac{b}{a}$$

dove  $S$  sono le dimensioni della macchia focale, ( $0.5$  mm nel caso del generatore utilizzato),  $a$  è la distanza tra la sorgente e la superficie dell'oggetto,  $b$  è la distanza tra l'oggetto ed il rivelatore (Fig. 4.13). Nel nostro caso il valore di  $b$  è trascurabile, in quanto l'oggetto (di spessore trascurabile) è posizionato direttamente sulla lastra nel caso si utilizzi l'IP o sulla FOS nel caso della CCD.

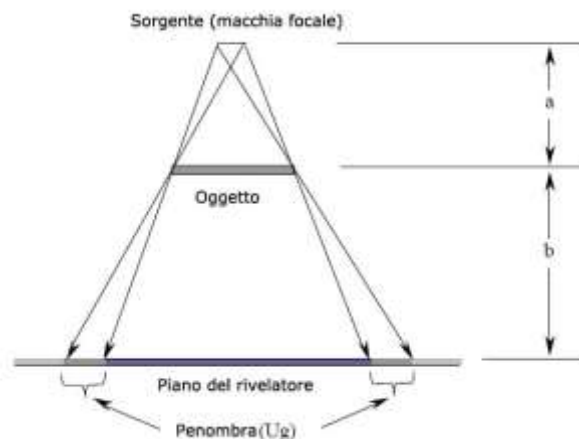
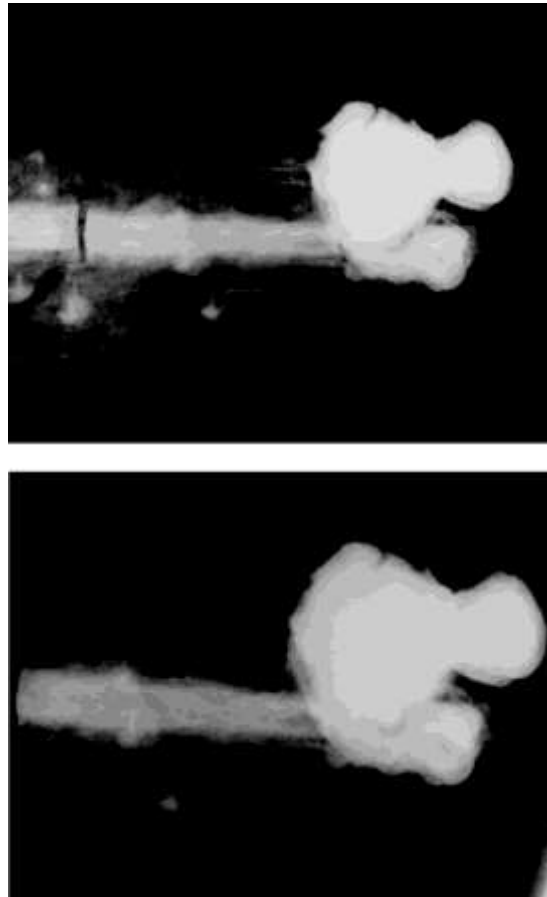


Fig. 4.13 Effetto di una sorgente con macchia focale non puntiforme, è indicata la zona di penombra che si forma sull'immagine.

A volte la distanza tra campione e rivelatore viene aumentata per ottenere un'immagine radiografica ingrandita (Magnificazione), questo espediente è particolarmente utile quando si devono studiare dettagli molto piccoli. Il rapporto di magnificazione,  $M$ , può essere calcolato con la seguente formula:

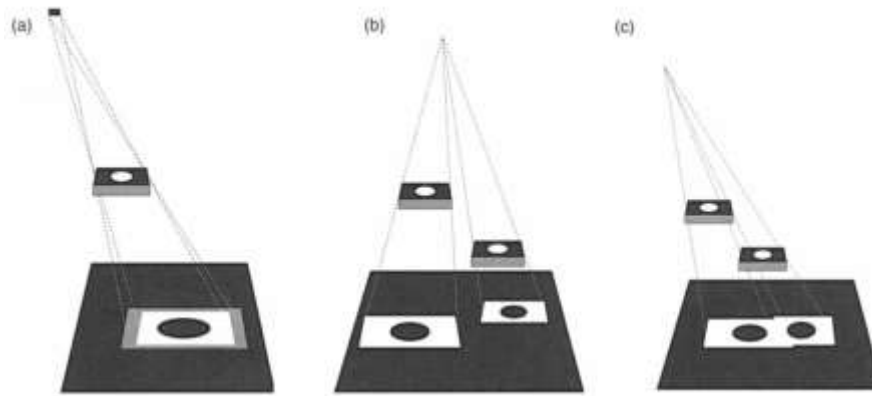
$$M = \frac{a + b}{a} = 1 + \frac{b}{a}$$

dove  $a$  è la distanza tra sorgente e oggetto,  $b$  quella tra oggetto e rivelatore.



**Fig. 4.14** Pane di terra contenente un pugnale (vedi Cap.7), particolare del pomo dell'elsa. In alto il pane di terra è stato poggiato direttamente sulla lastra dell'IP, in basso è stato sollevato di qualche centimetro rispetto all'IP, si nota l'ingrandimento ottico. Entrambe le immagini hanno dimensioni 2463 \* 1935 pixel.

La distorsione dell'immagine radiografica oppure la comparsa di artefatti possono avvenire quando la sorgente, l'oggetto ed il rivelatore non sono perfettamente allineati (Fig. 4.15). Il banco radiografico è stato costruito in modo tale che il centro della finestra dei raggi X cada nel centro della finestra del rivelatore. (Quinn & Singl, 1980)



**Fig. 4.15** Distorsioni nell'immagine radiografica quando a) la sorgente non è allineata; b) oggetti a diverse distanze appaiono di dimensioni differenti; c) oggetti a diverse distanze in cui la sorgente non è allineata opportunamente possono sembrare uno stesso oggetto.

## 4.5. Le immagini digitali

Qui si riporta una breve descrizione delle immagini digitali, per ulteriori approfondimenti si rimanda a testi specifici (Burger & Burge, 2009).

Per poter utilizzare l'immagine digitale è necessario rappresentarla in qualche modo all'interno di un PC. Esistono dei formati standard che, tramite programmi specifici, permettono di visualizzare su schermo le immagini, manipolarle e trasmetterle via rete.

In generale per realizzare un'immagine digitale sono necessari tre passi fondamentali: la distribuzione continua di radiazione deve essere campionata spazialmente ed i valori risultanti devono essere quantizzati in un insieme finito di valori numerici che possono essere rappresentati su un PC.

Il *campionamento spaziale* di una immagine radiografica (che consiste nella conversione di un segnale analogico in una informazione digitale, ossia in un numero intero) dipende dalla geometria del sensore del dispositivo di acquisizione (IP o CCD). Come è stato detto nel capitolo 3, i sensori sono generalmente organizzati in una griglia rettangolare.

I specifici passaggi dipendono dal tipo di rivelatore utilizzato (capitolo 3) comunque il risultato finale è quello di avere una matrice  $n \times m$  di numeri interi, dove  $n$  (numero di colonne) è la larghezza ed  $m$  (numero di righe) è l'altezza della matrice-immagine.

### Struttura di un file immagine

Ci sono due formati principali per la memorizzazione delle immagini digitali: le immagini *raster* e quelle *vettoriali*. Le prime sono costituite da *pixel* (picture elements = elementi di immagine) disposti in una griglia rettangolare e individuati da coordinate discrete, le seconde utilizzano coordinate continue e vengono *'rasterizzate'* solo quando devono essere visualizzate su un dispositivo fisico, come un monitor o una stampante. In questo lavoro sono state considerate solo immagini *raster*.

Un file immagine è costituito da un'*intestazione* (*header*) e da una serie di valori numerici che identificano i livelli di grigio dei diversi pixel, uno di seguito all'altro, secondo il valore con cui compaiono all'interno della matrice (*raw data* = dati grezzi). L'*intestazione* contiene i *meta-dati* che sono tutte le informazioni necessarie per consentire la corretta interpretazione dei dati grezzi da parte di un qualsiasi software di visualizzazione, come: il tipo di file che si sta leggendo, le

dimensioni dell'immagine, il modello di colore utilizzato, il tipo di compressione dei dati ed eventualmente se viene utilizzata una LUT (Look-Up table = tavola di consultazione). In questo caso per LUT si intende una *tavola di colore (colormap)* che viene utilizzata per determinare i valori dei colori e dell'intensità con cui l'immagine deve essere visualizzata (Wikipedia, 2013).

Il rivelatore IP viene utilizzato quasi esclusivamente per radiografie. Per dare un'immagine radiografica il sistema di lettura della lastra genera un file immagine con una LUT che produce una rappresentazione delle intensità facendo corrispondere al valore massimo dell'intensità del pixel (dato grezzo) un pixel nero sullo schermo del PC. Si fa notare che la matrice numerica dell'immagine non viene modificata, in quanto il PC utilizza la LUT solo al momento della rappresentazione.

### **Risoluzione e bit depth**

La dimensione dei pixel determina la *risoluzione spaziale* intesa come densità lineare dei pixel (numero di pixel per unità lineare di misura). La risoluzione è misurata in dpi (dots per inch = punti per pollice). Maggiore è la risoluzione, migliore è la qualità dell'immagine perché è più grande il numero di punti catturati e quindi sono più risolti i dettagli.

Nelle radiografie digitali, il *bit depth* è il numero massimo dei livelli di grigio che il pixel può memorizzare. Le immagini generate dalla strumentazione utilizzata possono rappresentare fino a  $2^{16}$  livelli di grigio, ossia da numeri di 16 bit. L'occhio umano riesce a distinguere circa 256 livelli di grigio. Uno dei motivi della necessità dell'elaborazione digitale è quella di rendere visibili tutte le informazioni contenute nell'immagine. (Kimpe, 2007).

In Tab. 4.2 sono riportate le caratteristiche delle immagini digitali ottenute con la strumentazione utilizzata.

**Tab. 4.2** Caratteristiche dei rivelatori utilizzati.

<b>Rivelatore</b>	<b>Dimensioni immagine digitale [cm]</b>	<b>Numero massimo di pixel</b>	<b>Dimensione minima del pixel immagine [µm]</b>	<b>dpi</b>
<b>IP</b>	27.7 * 14.40	6545 * 3404	42.32*42.32	600
<b>CCD-Princeton</b>	circa 10 * 10	1024 * 1024	97.65*97.65	260
<b>CCD-DTA</b>	circa 5 * 5	2048 * 2048	24.4*24.4	1040

### **Formato delle immagini**

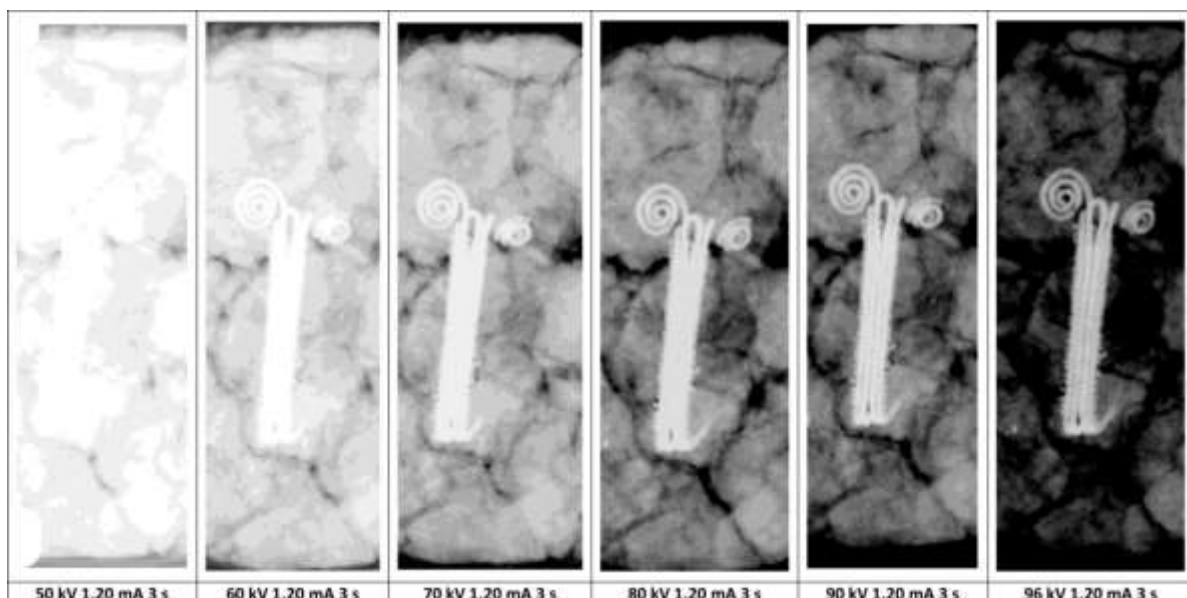
Quando si memorizza un'immagine digitale bisogna considerare due aspetti: la quantità di dati che contiene e lo spazio necessario a memorizzare tali dati nell'hard disk. La dimensione dei file immagine (in termini di Byte) dipende dal numero dei pixel che compongono l'immagine e dal *bit depth*.

Esistono diversi formati elettronici per memorizzare una immagine digitale, ognuno ottimizzato per una funzione specifica. La maggior parte di questi formati comprende differenti metodi di compressione dei dati in modo da rendere la memorizzazione più efficiente. La compressione può essere di tipo *lossy* oppure *lossless*. Nei formati di tipo *lossy* c'è una perdita di dati, ma le dimensioni del file digitale sono ridotte ed è più semplice gestirlo. Nei formati di tipo *lossless* non c'è perdita di dati e dopo la compressione l'immagine risultante conserva la stessa quantità di dati di quella originale (Murray, 1994).

Spesso le case costruttrici delle camere digitali adottano dei formati proprietari e questo può limitare la possibilità di condividere e soprattutto di lavorare con software di manipolazione di immagini. Nel caso della camera della Princeton il formato proprietario è SPE (Princeton Instruments, 1996), nella camera della DTA è DMWF (DTA, 2012), questi formati sono stati convertiti in TIFF per il tipo *lossless* e JPEG per il tipo *lossy*.

### **Parametri d'esposizione**

Il primo passo della procedura è quello di realizzare l'immagine radiografica con le migliori condizioni sperimentali in termini di tensione di tubo (kV) e di tempi di esposizione (s) che variano a seconda dell'oggetto. In Fig. 4.16 sono riportate le varie prove fatte su un pane di terra contenente un gancetto di bronzo da Crustumerium; si è preferito mantenere costante la corrente di tubo ed i tempi di esposizione ed aumentare di volta in volta il valore della tensione, quindi del potere penetrante dei fotoni X. All'aumentare dei kV l'immagine del gancetto metallico si arricchisce di dettagli, mentre la matrice della terra, costituita di elementi leggeri, perde in dettagli. Di conseguenza per radiografare gli oggetti costituiti da materiali differenti sono state fatte esposizioni con diversi valori di tensione, come verrà riportato nei capitoli relativi alle applicazioni sperimentali.

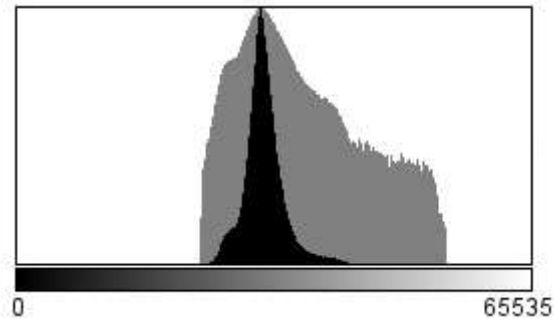


**Fig. 4.16** Prove su pane di terra da Crustumerium contenente un gancetto.

### **Istogramma dei livelli di grigio**

L'istogramma dei livelli di grigio di una immagine digitale associa a ciascun livello il numero di pixel dell'immagine. Quindi indica la frequenza di occorrenza dei livelli di grigio dell'immagine.

L'asse orizzontale X rappresenta i valori dei grigi che per le immagini radiografiche generate sono  $2^{16} = 65535$ , l'asse verticale Y rappresenta il numero di pixel per ogni valore. Pertanto l'istogramma fornisce una raffigurazione sintetica delle caratteristiche di luminosità dell'immagine, trascurando però ogni informazione relativa alla posizione dei singoli pixel, tanto che due immagini completamente diverse nell'aspetto possono avere lo stesso istogramma. In Fig. 4.17 è riportato l'istogramma dei grigi che mostra l'intervallo vero dei livelli di grigio presenti in una immagine.



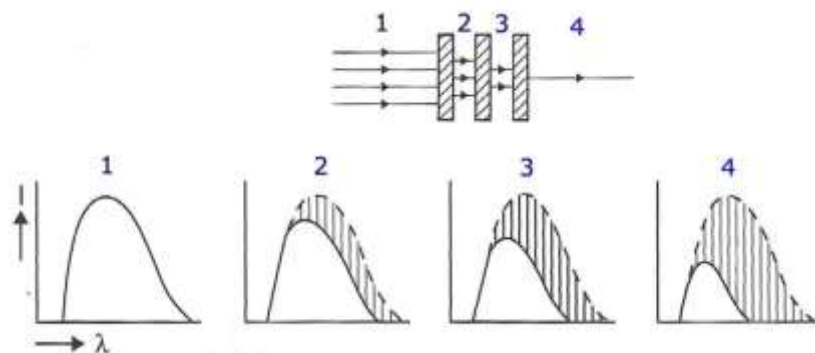
**Fig. 4.17** L'istogramma mostra il vero intervallo delle intensità. In nero è il valore lineare delle occorrenze di ciascun livello, in grigio quello logaritmico. Quest'ultimo evidenzia le frequenze più basse.

### **Filtraggio**

Per ottenere un'immagine radiografica nitida vengono utilizzati dei filtri metallici che modificano il fascio X incidente e riducono gli effetti della diffusione.

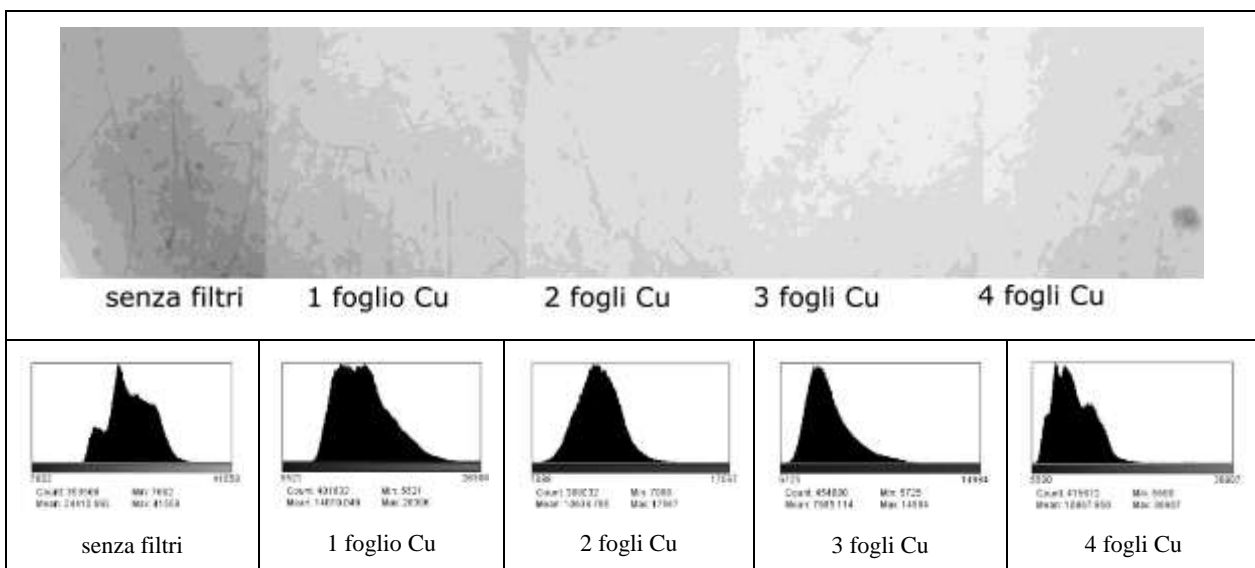
Lo schema in Fig. 4.18 mostra come si riduce l'intensità totale dello spettro continuo dei raggi X quando passa attraverso diversi fogli metallici. I fotoni meno energetici, che hanno una lunghezza d'onda maggiore e che risultano meno penetranti, sono assorbiti prima; in questo modo il fascio emergente è meno intenso, ma è costituito da fotoni a più alta energia e quindi più penetranti. Per compensare la perdita d'intensità si aumenta o la corrente di tubo, oppure i tempi di esposizione.

I filtri possono essere posizionati tra il fuoco del tubo e l'oggetto in modo da eliminare i fotoni a bassa energia che non partecipano alla formazione dell'immagine; oppure tra l'oggetto e il rivelatore per rimuovere i fotoni diffusi dall'oggetto. Quest'ultimo espediente è utile quando gli oggetti sono irregolari e non toccano uniformemente la superficie del rivelatore. I fogli metallici devono essere di spessore uniforme e non devono avere irregolarità che poi apparirebbero nella radiografia sovrapposti ai dettagli dell'immagine.



**Fig. 4.18** Rappresentazione schematica dell'effetto che il fascio X subisce quando passa attraverso filtri successivi. L'intensità e  $\lambda_{\max}$  si riducono.

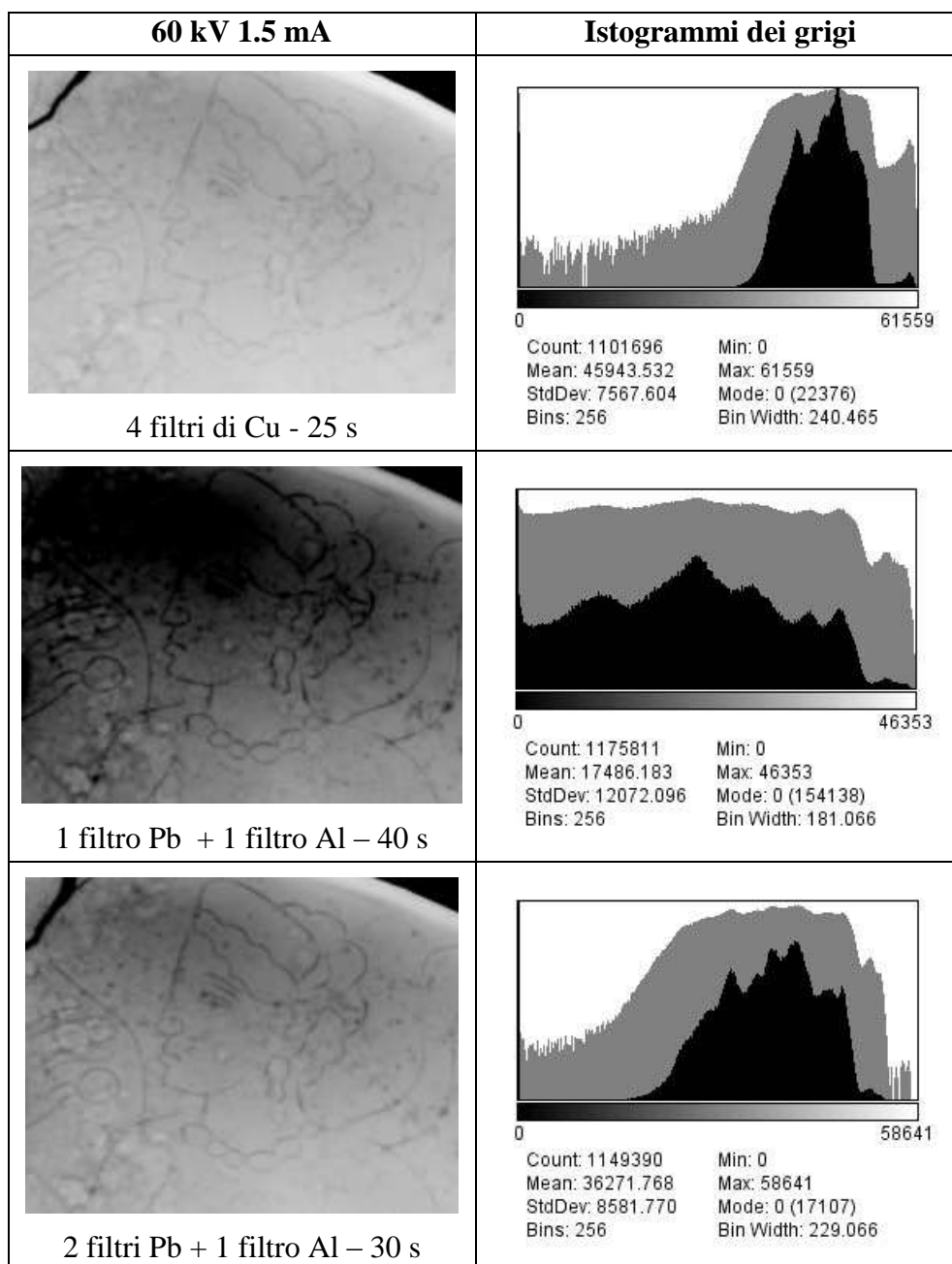
Per motivi costruttivi del tubo X, i filtri non possono essere posizionati vicino al fuoco, ma solo qualche cm più avanti. Questo però comporta un peggioramento della qualità dell'immagine radiografica, in quanto la sorgente, a causa della diffusione del metallo del filtro, non è più puntiforme e le immagini risultano sfocate. Pertanto i filtri sono stati posizionati tra l'oggetto e la superficie del rivelatore. Sono stati utilizzati i seguenti filtri: un foglio di alluminio dello spessore di 1 mm, quattro fogli di rame dello spessore di 100  $\mu\text{m}$  e due fogli di piombo dello spessore qualche decina di micron. In Fig. 4.19 è riportato come esempio il confronto dell'applicazione di più filtri metallici alle stesse condizioni sperimentali (70 kV, 1.5 mA, 40 sec) e sullo stesso oggetto metallico (*Specchio B* par. 4.3); in questo caso si nota che l'attenuazione del fascio genera delle immagini via via meno contrastate. In basso sono riportati gli istogrammi relativi a ciascuna sezione. Si nota lo spostamento dei picchi verso livelli d'intensità minori man mano che aumentano i filtri. La diversa strutturazione dei picchi dipende anche dall'immagine rappresentata.



**Fig. 4.19** Effetto dell'attenuazione del fascio X quando passa attraverso filtri successivi. 70 kV, 1.5 mA, 40 sec. Esempio realizzato sullo *Specchio B*.

In Fig. 4.20 sono riportati i risultati dell'applicazione di differenti filtri metallici sullo stesso particolare dell'oggetto (*Specchio B*, capitolo 8). Confrontando gli istogrammi, si nota la diversa distribuzione dei livelli di grigio al variare dei filtri utilizzati.





**Fig. 4.20** Esempi dell'effetto che hanno i filtri sullo stesso particolare di specchio etrusco mantenendo le stesse tensioni di tubo e di corrente; accanto i relativi istogrammi dei livelli di grigio che mostrano come varia la distribuzione delle intensità al variare delle condizioni sperimentali. Sono mostrati i valori lineari (in nero) e logaritmici (in grigio).

## Elaborazione delle immagini digitali.

Il secondo punto della procedura è quello di elaborare le immagini digitali. Ci sono semplici manipolazioni che permettono di visualizzare dettagli nascosti che non sarebbe possibile discriminare.

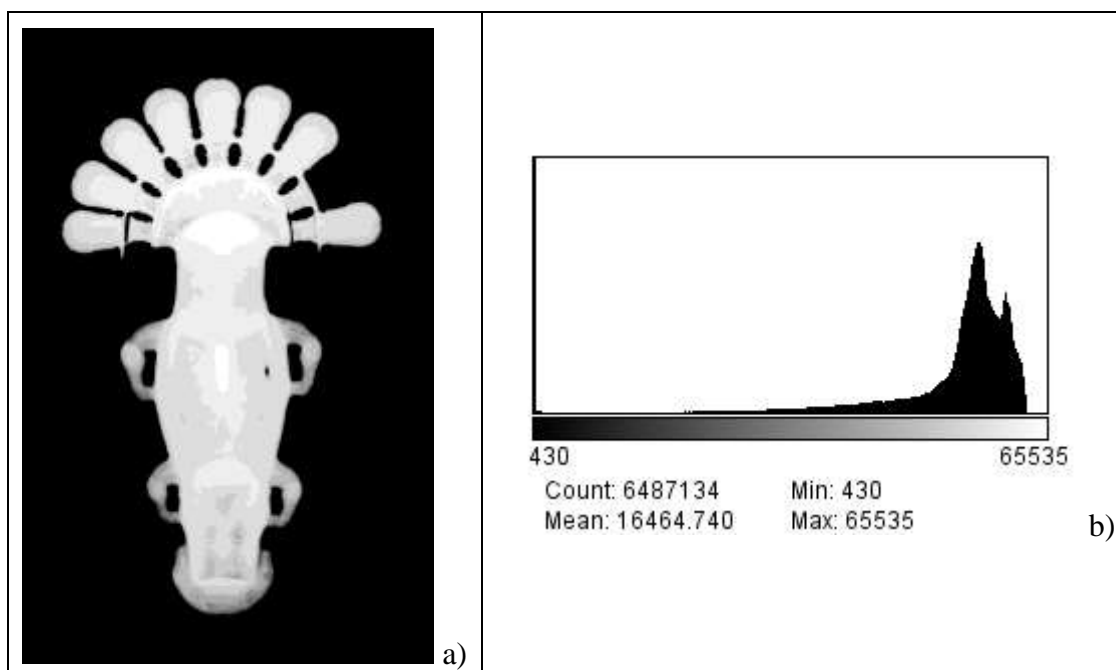
Lo strumento più semplice ed utile nell'elaborazione delle immagini digitali è l'istogramma dei livelli di grigio. Dalla cui visualizzazione si può capire il *contrasto* e il *range dinamico* dell'immagine.

Il *contrasto* è definito come l'intervallo dei valori d'intensità presenti nell'immagine ed è la differenza tra il valore dell'intensità massimo e minimo.

Il *range dinamico* è definito come il numero effettivo dei distinti livelli di grigio nell'immagine, in questo caso si considerano immagini con elevato range dinamico.

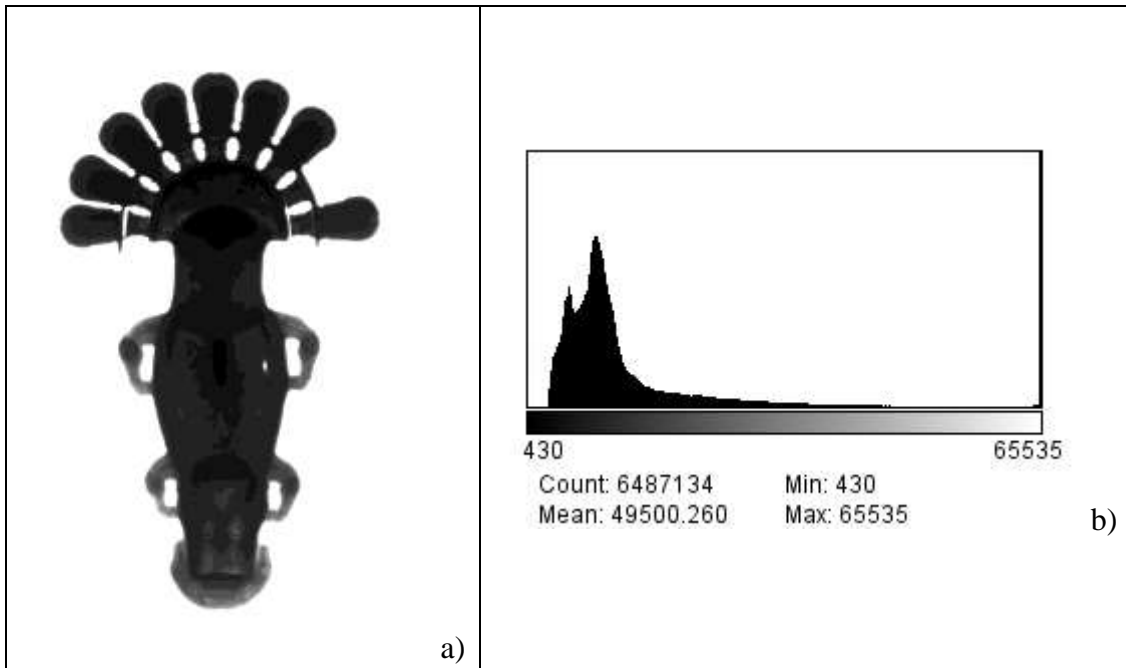
Di seguito verranno descritte alcune semplici operazioni di manipolazioni d'immagine fatte sulla radiografia di una fibula ad arco dalla tomba 37 della necropoli di Nocera Umbra datata tra il 590 e 610 d.C. (inv. n.421)<sup>7</sup> (Rupp, 1997). La radiografia è stata eseguita a 80 kV, 1.5 mA, 5 s con rivelatore IP ed è stata utilizzata per un confronto con la radiografia di una fibula, molto simile stilisticamente ma diversa tecnologicamente, che si trova al museo archeologico di Chiusi.

Una radiografia digitale può essere visualizzata nello stesso modo di una lastra radiografica, ossia come un negativo fotografico (Fig. 4.21). Per esaltare le aree bianche e i livelli di grigio chiari (poca penetrazione da parte dei fotoni X), all'interno di zone scure (alta penetrazione), può essere utile creare un'immagine positiva dell'intera radiografia (Fig. 4.22).



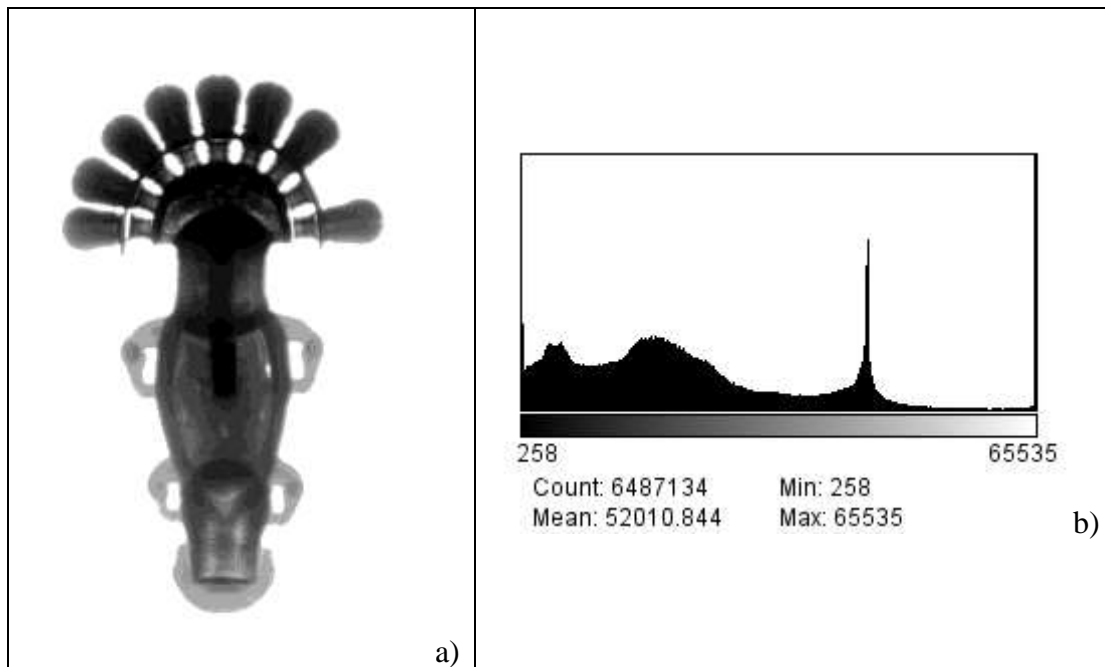
**Fig. 4.21** a) Immagine radiografica negativa della fibula ad arco ( 80 kV, 1.5 mA, 5 s); b) relativo istogramma dei livelli di grigio.

<sup>7</sup> Si ringrazia la direttrice del Museo dell'Alto Medioevo di Roma Dott.ssa Margherita Bedello e il Dott. Alessandro Pacini.



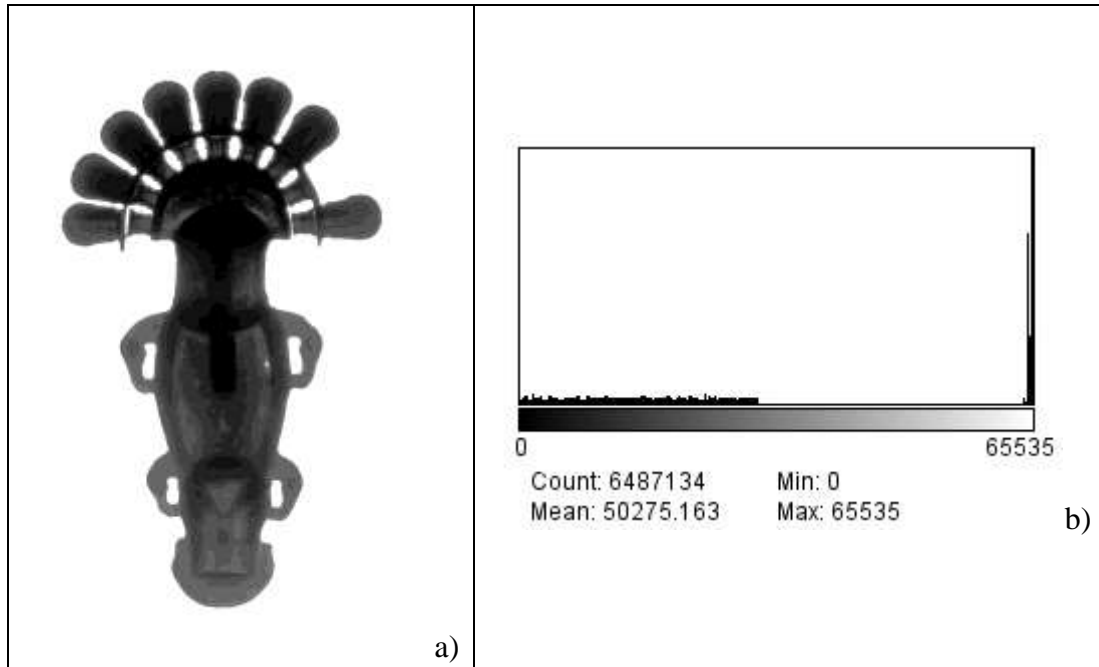
**Fig. 4.22** a) Immagine radiografica positiva della fibula; b) relativo istogramma dei livelli di grigio.

Un modo semplice per migliorare la qualità delle immagini digitali è quello di utilizzare degli algoritmi che vanno ad operare e modificare l'istogramma dei livelli di grigio. Si può operare manualmente sulla luminosità ed il contrasto dell'immagine scegliendo i valori che si valutano più opportuni, ottenendo il risultato in Fig. 4.23.



**Fig. 4.23** a) Immagine radiografica contrastata della fibula; b) relativo istogramma dei livelli di grigio, si nota l'aumento del contrasto.

Viene utilizzato l'algoritmo di *Equalizzazione* per ottenere una distribuzione uniforme dell'istogramma, questo implica un'espansione della dinamica livelli di grigio e quindi un incremento del contrasto (Fig. 4.24).



**Fig. 4.24** a) Immagine radiografica equalizzata della fibula; b) relativo istogramma dei livelli di grigio.

E' importante sottolineare che queste manipolazioni non vanno a creare informazione, ma semplicemente mettono in evidenza quella già contenuta nell'immagine.

Un altro aspetto importante delle immagini digitali è di poterle conservare come file elettronici su mezzi fisici: CD-ROM oppure hard disk. Pertanto è più semplice realizzare archivi digitali facilmente accessibili anche attraverso reti informatiche, la cui manutenzione richiede solo di essere copiate su altri dispositivi ad intervalli regolari. Inoltre la loro duplicazione non comporta la perdita di informazioni (O'Connor, 2001) (MacDonald, 2006).

## 5. Tecniche analitiche e strumenti utilizzati

---

### 5.1. Fluorescenza

L' XRF (*X-Ray Fluorescence*) è una tecnica consolidata e molto utilizzata nell'ambito dei Beni Culturali in quanto è non distruttiva, non richiede alcun tipo di preparazione del campione, può operare in aria e non altera il materiale analizzato, inoltre ha il vantaggio che le misure possono essere effettuate con apparecchiature portatili.

I fotoni X incidendo sulla superficie di un materiale possono subire diverse interazioni:

1. *effetto fotoelettrico*, a seguito del quale il fotone incidente viene interamente assorbito dal materiale provocando l'emissione di raggi X di fluorescenza;
2. *effetto Compton*, o diffusione anelastica, a seguito del quale il fotone cede parte della sua energia e modifica la traiettoria;
3. *effetto Rayleigh*, o diffusione elastica, a seguito del quale il fotone, durante l'interazione, modifica la sua traiettoria mantenendo invariata l'energia.

Nell'*effetto fotoelettrico* il fotone X, interagendo con un atomo, trasferisce la sua energia ad uno degli elettroni delle shell K, L, M, ..., che viene rimosso dal livello energetico in cui si trovava. In questa situazione l'atomo ha una configurazione instabile ed in un tempo estremamente breve ( $10^{-16}$  –  $10^{-9}$  secondi) tenderà a ritornare nella configurazione iniziale, colmando la lacuna che si era formata con la rimozione dell'elettrone. Si ha così una transizione di elettroni più esterni verso orbitali più interni. Ognuna di queste transizioni è accompagnata dall'emissione di un fotone X pari alla differenza di energia fra i due livelli energetici coinvolti nel processo. Le energie dei livelli atomici si possono rappresentare in funzione del numero atomico, Z, e dei numeri quantici n, l, s, e j ottenendo la seguente espressione:

$$\frac{E}{Rh} = \frac{(Z-S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z-d_{n,l,j})^2}{n^3} \left( \frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z-d_{n,l,j})^4}{n^3} \frac{j(j+1)-l(l+1)-s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

dove  $S_{n,l}$  e  $d_{n,l,j}$  sono le costanti che correggono l'effetto degli elettroni nel campo elettrico dell'atomo, R è la costante universale di Rydberg e  $\alpha$  è la costante di struttura fine data da  $\alpha =$

$$\frac{2\pi e^2}{hc}$$

Per questo motivo il fotone emesso è detto caratteristico. Questo effetto viene sfruttato per analizzare la composizione elementare di un materiale. Le energie dei massimi di emissione sono legate agli elementi chimici presenti e le intensità alla loro abbondanza.

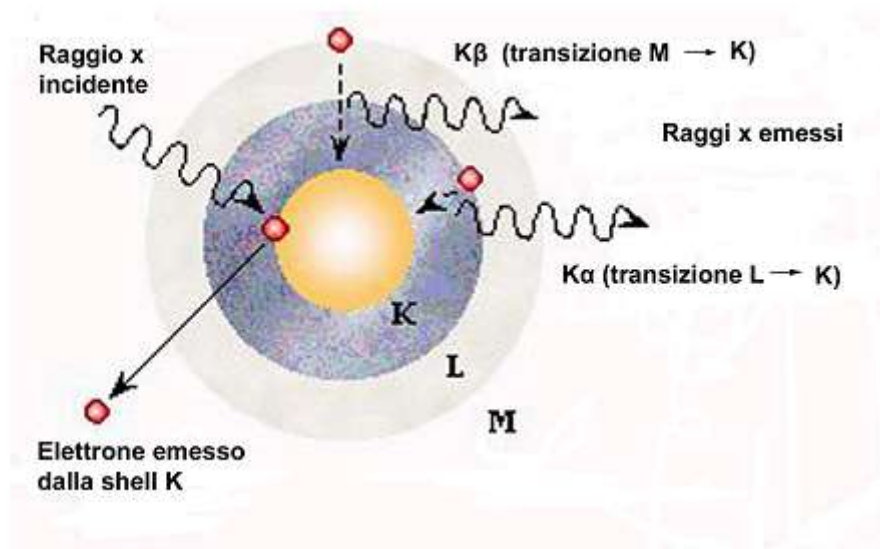


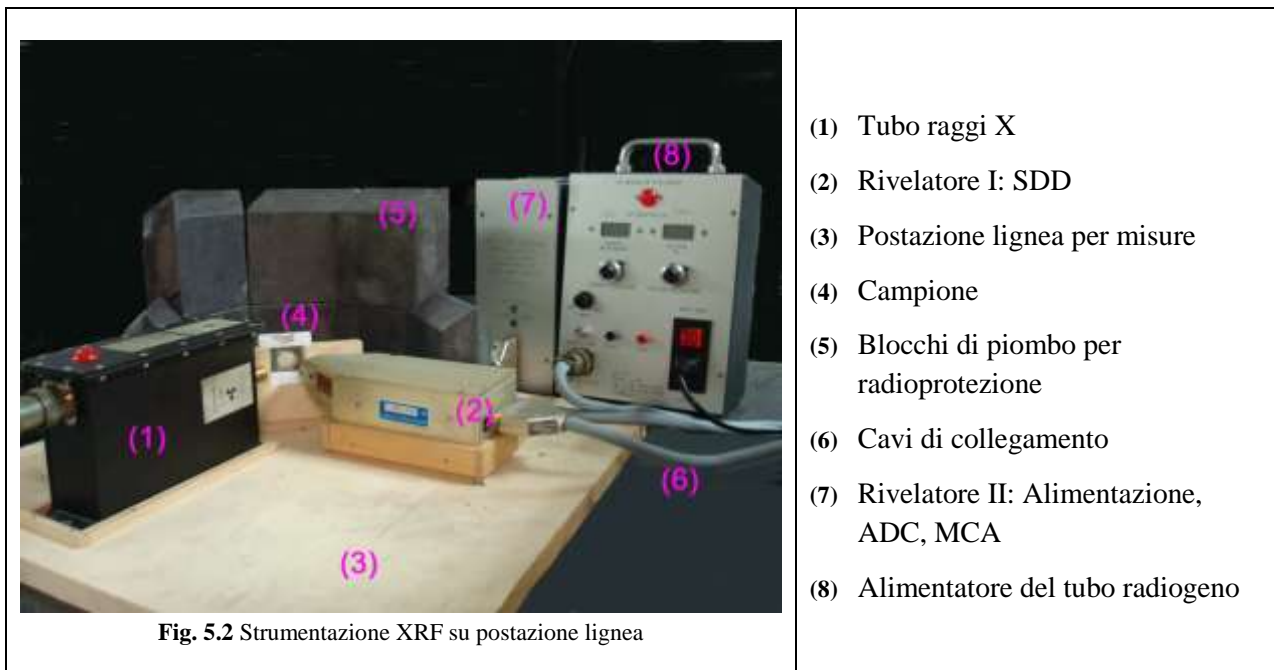
Fig. 5.1 Schema dell'emissione dei fotoni di fluorescenza X

La strumentazione utilizzata per effettuare misure di ED-XRF è costituita da tre parti principali: una *sorgente X di eccitazione* che irraggia il campione in esame, un *rivelatore*, che rivela la fluorescenza dei raggi X emessa dal campione e dall'*elettronica per la misura*.

In questo lavoro per eccitazione dei campioni è stato utilizzato un generatore di raggi X della EIS S.r.l., con anodo al tungsteno alla tensione e corrente di tubo pari a 38 kV e 350  $\mu$ A rispettivamente. Il *rivelatore* è costituito da un semiconduttore SDD (paragrafo 3.3), raffreddato con celle Peltier (-20°C rispetto alla temperatura ambiente). Alla fine della catena elettronica, il segnale, convertito da analogico a digitale, è memorizzato nel corrispondente canale dell'analizzatore MCA dell'Amptek. E' necessario tarare l'MCA con fotoni di fluorescenza di energia nota.

Lo spettro energetico dei raggi X di fluorescenza, (intensità dei raggi X rivelati in funzione della loro energia) è visualizzato su un qualsiasi PC attraverso il software d'acquisizione specifico dell'Amptek. Questo tipo di rivelatore consente di misurare l'energia dei raggi X con una risoluzione<sup>8</sup> di circa 140 eV . In Fig. 5.2 sono indicate i componenti principali della strumentazione utilizzata.

<sup>8</sup> La *risoluzione* è la capacità di distinguere due righe spettrali adiacenti e generalmente si quantifica fornendo la larghezza a mezza altezza dell'emissione K $\alpha$  del Mn a 5.9 KeV.



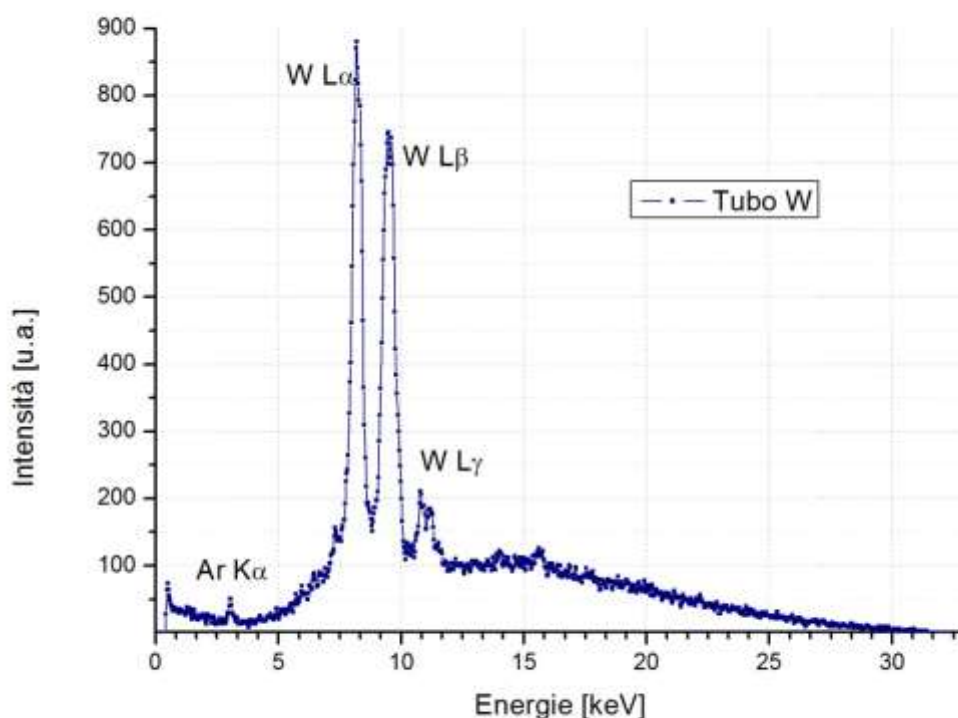
Con questa strumentazione si rivelano tutte le righe K per gli elementi con  $12 < Z < 52$  e le righe L degli elementi con  $Z > 35$ .

In Graf. 5.1 è riportato lo spettro di emissione del generatore X ottenuto irraggiando un campione di plexiglass. La misura è stata eseguita in aria per un tempo di 200 secondi, con la strumentazione descritta. I picchi principali sono le righe L del tungsteno di cui è costituito l'anodo:  $L_{\alpha} = 8.39 \text{ keV}$ ,  $L_{\beta} = 9.741 \text{ keV}$ <sup>9</sup>,  $L_{\gamma 1} = 11.285 \text{ keV}$ . In Graf. 5.1 il picco con energia minore di 1 keV è dovuto al rumore elettronico, mentre la  $K_{\alpha}$  dell'Ar è dovuta al fatto che le misure sono effettuate in aria.

Negli spettri di fluorescenza spesso sono presenti dei picchi non associabili a delle fluorescenze, che possono avere origine da diversi fenomeni. Tra questi i più frequenti sono il pile-up e il picco di fuga. Il fenomeno del *pile-up* avviene quando due fotoni della stessa energia arrivano contemporaneamente sul rivelatore e questo riconosce la coppia come un singolo fotone di energia doppia.

I *picchi di fuga* sono dovuti al fatto che un fotone X può eccitare il materiale di cui è costituito il rivelatore (in questo caso silicio) e provocare l'emissione di un fotone X di fluorescenza secondaria ( $K_{\alpha}^{\text{Si}} = 1.74 \text{ keV}$ ). Se quest'ultima non viene raccolta dal rivelatore, questo registra un'energia pari al fotone incidente meno quella della  $K_{\alpha}^{\text{Si}}$ .

<sup>9</sup>  $L_{\alpha}$  e  $L_{\beta}$  sono le medie pesate delle righe  $\alpha 1$ ,  $\alpha 2$  e  $\beta 1$ ,  $\beta 2$ .



**Graf. 5.1** Spettro misurato dei raggi X di eccitazione del generatore utilizzato per l’XRF.

L’intento iniziale di questo lavoro era quello di fare delle misure qualitative di fluorescenza X, limitandoci ad indicare la presenza o meno di un determinato elemento, in quanto la strumentazione a disposizione non è idonea per realizzare un’accurata analisi quantitativa.

L’elaborazione dei dati sperimentali ED-XRF può essere divisa in due parti, nella prima parte vengono identificati gli elementi presenti e per ciascun elemento vengono determinate le intensità ( $N_i$ ) intese come le aree sottese dai picchi di ciascun elemento. Questo è stato fatto utilizzando il programma PyMCA (V.A.Solé, 2007) che permette di sottrarre il fondo (background), di fare la deconvoluzione dei picchi che appaiono sovrapposti e tiene conto dei picchi di fuga e di pile-up. Nella seconda parte dell’analisi si cerca di collegare le intensità trovate alla concentrazione dell’elemento nel campione, ma la relazione non è semplice. Le intensità rivelate dipendono anche dalla geometria della sorgente-campione-rivelatore, dallo spettro del fascio X incidente, dall’efficienza del rivelatore, dall’*effetto matrice* e dalle probabilità di eccitare e di decadere radiativamente degli elettroni.

Pertanto le misure di fluorescenza sono state elaborate considerando solo le percentuali relative  $P_i$ , che danno delle prime informazioni sulle variazioni relative delle concentrazioni degli elementi che costituiscono il materiale investigato. Per il calcolo delle percentuali relative si ha che:

$$P_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

dove  $N_i$  è l’intensità della riga  $K_\alpha$  o  $L_\alpha$  dell’elemento  $i$ -esimo individuato.



Con la strumentazione utilizzata, l'angolo tra la sorgente ed il rivelatore è costante, ma l'angolo tra la direzione del raggio incidente e la superficie del campione non lo è, perché la superficie è scabra e non omogenea.

Il generatore X utilizzato non è stabilizzato. Si è assunto che l'alta tensione sia rimasta costante e quindi tutte le misure sono state prese con lo stesso spettro energetico della radiazione incidente. Come si vede nel Graf. 5.1 l'energia massima dei fotoni emessi dal generatore non va significativamente oltre i 32 keV, pertanto ci sono pochi fotoni per eccitare gli elementi che hanno le righe caratteristiche tra 22 e 30 keV come nel caso dell'Ag e dello Sn.

Un altro aspetto non trascurabile è l'*effetto matrice* che va ad influenzare l'intensità del segnale rivelato per ciascun elemento a causa dell'assorbimento dei raggi X di fluorescenza e della riemissione secondaria degli altri elementi presenti.

Il diametro del fascio X è 2 mm circa e quindi la misura è mediata su un volume abbastanza grande. In prima approssimazione, possiamo considerare lineare la relazione tra numero di conteggi per un dato elemento,  $N_i$ , e la sua concentrazione,  $c_i$ , all'interno del volume analizzato:

$$N_i = K_i \cdot c_i$$

La costante di proporzionalità  $K_i$  per i vari elementi è chiamata *coefficiente di sensibilità dello spettrometro*. Per poter calcolare tali coefficienti sono stati usati degli standard metallici la cui composizione chimica è simile a quella dei reperti analizzati. Questi sono identificati con le lettere A, B, D ed E le cui percentuali in peso degli elementi presenti sono riportate in Tab. 5.1.

**Tab. 5.1** Percentuali in peso degli elementi presenti negli standard

ELEMENTI	A	B	D	E
Cu	77.43	81.25	79.47	90.15
Sn	7.16	2.06	10.1	7
Pb	7.9	0.39	9.2	0.19
Zn	6.02	14.8	0.15	0.16
As	0.19	0.099	0.28	0.19
Fe	0.2	0.5	0.1	0.3
Mn	0.2	0.4	0.1	0.3
Ni	0.1	0.2	0.3	0.5
Sb	0.5		0.3	0.7
S	0.3	0.3		0.5

Dalle misure sugli standard sono state ricavate le costanti di proporzionalità  $K_i$ . Lo S e l'Sb non sono stati rilevati con la strumentazione utilizzata (Tab. 5.2). I valori sono stati utilizzati per avere una stima grossolana delle percentuali  $c_i$  degli elementi presenti all'interno del volume analizzato (analisi Semi-Quantitativa, SQ).

**Tab. 5.2** Coefficienti  $K_i$  degli elementi presenti negli standard

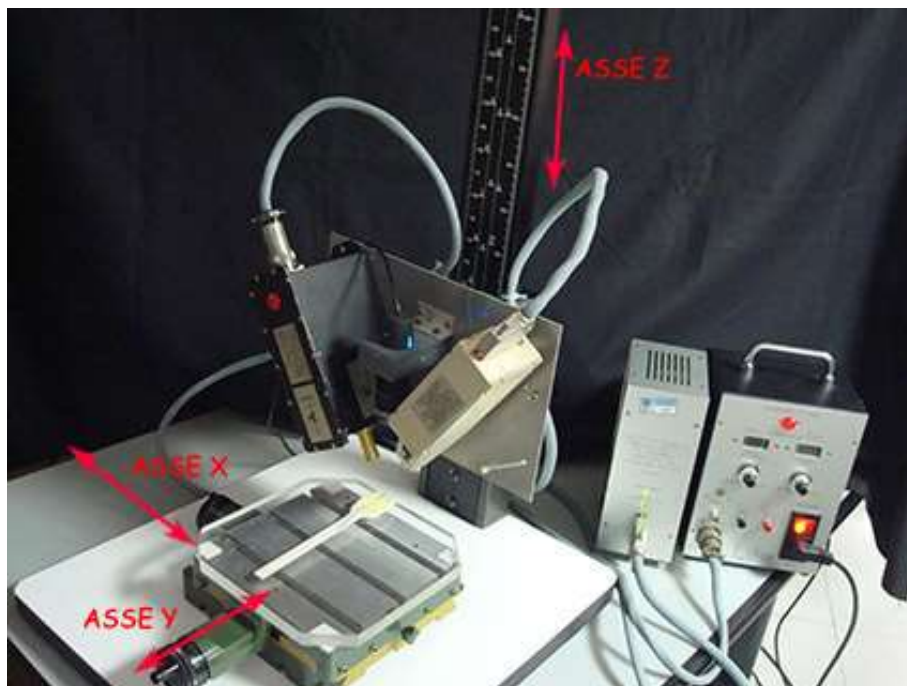
Elementi	$K_i$
Mn	4512
Fe	10058
Ni	12980
Cu	2953
Zn	3246
As	564
Sn K	24
Pb L	470

Per alcune analisi è stato utilizzato un altro apparato XRF portatile, operante in aria, costituito da un generatore di raggi X della EIS con anodo di Palladio, utilizzato a 40 kV e 0.4 mA. Per rivelare il segnale è stato usato un rivelatore SDD (Amptek X-123SDD), con 25 mm<sup>2</sup> di superficie sensibile, risoluzione di 140 eV e una scheda multicanale integrata. Gli spettri sono stati analizzati con il programma *WinAxil*, che si basa sul metodo di iterazione dei minimi quadrati (Iterative Least Square) per ottenere i conteggi relativi a ciascun elemento e da questi sono state calcolate le concentrazioni (*Winfund*) utilizzando il metodo dei parametri fondamentali (Vekemans, et al., 1994) (Tertian & F., 1982).

## 5.2. Implementazione del sistema di misura

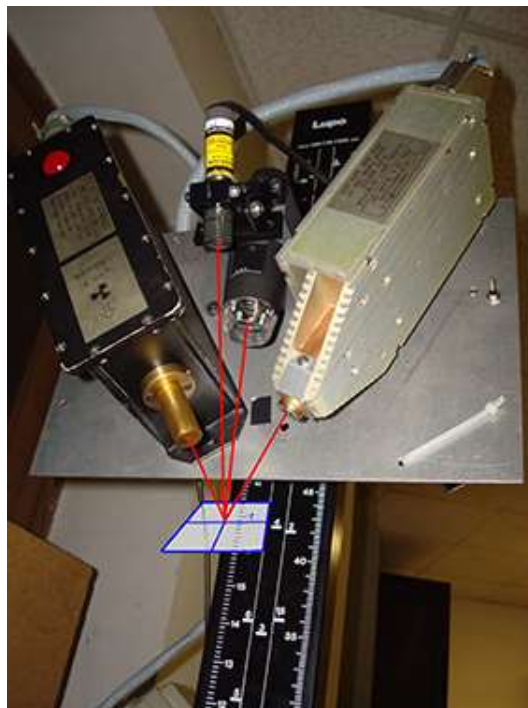
La postazione lignea di Fig. 5.2 presentava grandi impedimenti quando si dovevano analizzare oggetti di grandi dimensioni che dovevano essere analizzati rimanendo su un piano orizzontale,

come i pani di terra. Pertanto è stato realizzato un sistema che permette di raggiungere facilmente i punti di interesse da analizzare, evitando di arrecare danni accidentali durante gli spostamenti. E' stato aggiunto un sistema ottico che consente di individuare con precisione i punti in esame e di documentarli attraverso foto o video. Il sistema di slitte XYZ permette di spostare un piano di plexiglass su cui posizionare il reperto. La slitta Z permette di spostare lungo la direzione verticale un piano su cui sono montati: il tubo X, la testa del rivelatore ed il sistema ottico di centratura costituito da puntatore laser e microscopio digitale. La disposizione di questi dispositivi è tale che in uno stesso punto si incontrano: l'asse ottico del microscopio, il raggio laser, il fascio dei raggi X e l'asse del rivelatore (Fig. 5.4).

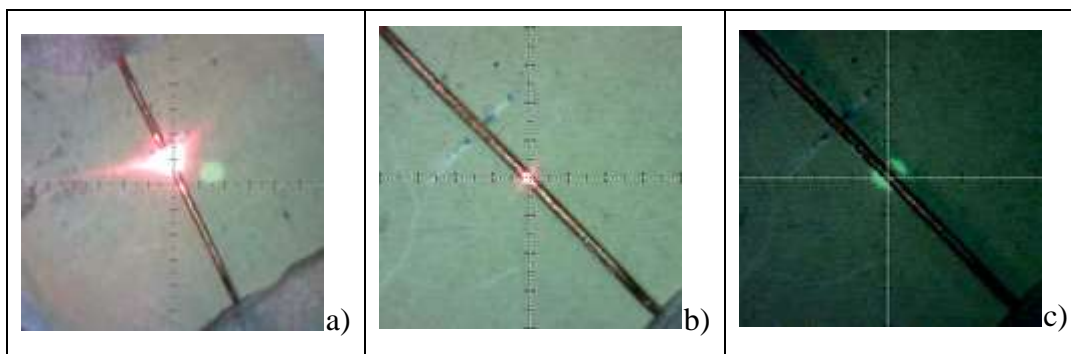


**Fig. 5.3** Nuova postazione XRF durante l'allineamento, sono indicati gli assi XYZ.

Il sistema è stato calibrato con approssimazioni successive utilizzando un piccolo schermo scintillatore ed un filo di rame. Prima è stato centrato l'asse del microscopio con quello del puntatore laser (Fig. 5.5 a), poi l'asse del microscopio con quello dei raggi X (Fig. 5.5 b) ed infine l'asse del rivelatore con quello dei raggi X.



**Fig. 5.4** Disposizione della sorgente, rivelatore e sistema di puntamento.



**Fig. 5.5** Alcuni momenti della calibrazione del sistema. **a)** Sistema non centrato: l'asse del puntatore laser e l'asse dei raggi X non sono centrati con l'asse del microscopio; **b)** centratura asse microscopio con asse puntatore laser; **c)** centratura asse microscopio asse fascio raggi X

### 5.3. Diffrazione

L'XRD (*X Ray Diffraction*) per polveri è una tecnica ben consolidata ed ampiamente utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali che permette di determinare la composizione molecolare di un campione policristallino, visto come una miscela di fasi cristalline. E' una tecnica micro-invasiva, in quanto necessita del prelievo di un piccolo campione di materiale (dell'ordine di centinaia di micron) che può essere poi riutilizzato per altre misure. In questo lavoro è stata considerata l'analisi qualitativa, intesa come l'individuazione delle fasi cristalline presenti nel campione in esame.

Il cristallo è caratterizzato da una disposizione ordinata e ripetitiva di atomi o molecole lungo tre direzioni non complanari. In un cristallo si possono individuare infinite terne di vettori non complanari che rappresentano la periodicità con la quale la disposizione degli atomi o delle molecole si ripete. Tra questi, i tre vettori più corti e aventi gli angoli tra di loro più vicini a 90° definiscono gli assi cristallografici e la cella elementare. In un cristallo, per quanto detto, si possono individuare infinite famiglie di piani con la stessa distribuzione elettronica ed equidistanti tra loro.

La giacitura di questi piani è individuata da tre indici interi  $hkl$  (indici di Miller) che sono le frazioni dei tre assi cristallografici intercettate dal piano della famiglia più vicino all'origine. Ogni famiglia di piani è definita dalla giacitura e dalla spaziatura  $d_{hkl}$  e di conseguenza può essere rappresentata con un vettore che ha la direzione della normale ai piani e modulo pari a l'inverso della loro equidistanza,  $d_{hkl}^*$ . L'estremità di questi vettori, tutti applicati ad un punto origine, genera un reticolo: il *reticolo reciproco*.

Ogni famiglia di piani dà luogo a diffrazione secondo il modello di Bragg. In Fig. 5.6 ne è riportato uno schema. Bragg considerò la diffrazione come la conseguenza della contemporanea riflessione ed interferenza del fascio incidente X sui vari piani reticolari di una stessa famiglia ottenendo la seguente equazione:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

dove l'angolo  $\theta_{hkl}$  è detto *angolo di Bragg*.

Poiché i raggi X sono molto penetranti, incontreranno un gran numero di piani reticolari  $hkl$ ; il fenomeno descritto si ripeterà ottenendo delle figure nitide.

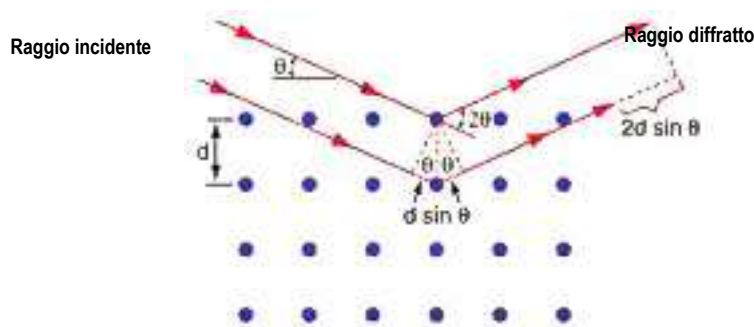


Fig. 5.6 Descrizione schematica del modello di Bragg.

L'equazione di Bragg può essere rappresentata tridimensionalmente dalla costruzione geometrica di Ewald.

Si ha diffrazione da parte di una famiglia di piani cristallografici  $h k l$  quando il corrispondente estremo del vettore del reticolo reciproco si trova su una sfera di raggio  $1/\lambda$ , lungo il cui diametro

equatoriale si propaga il raggio X incidente ed il cristallo si trova al centro della sfera e l'origine del reticolo reciproco nel punto A dove il raggio X esce dalla sfera (Fig. 5.7).

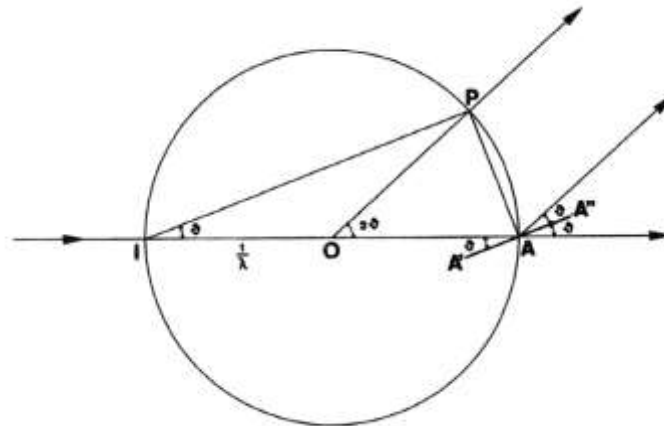


Fig. 5.7 Costruzione geometrica di Ewald sulla condizione di diffrazione. OP direzione del raggio diffratto e  $AP = 1/d_{hkl}$ .

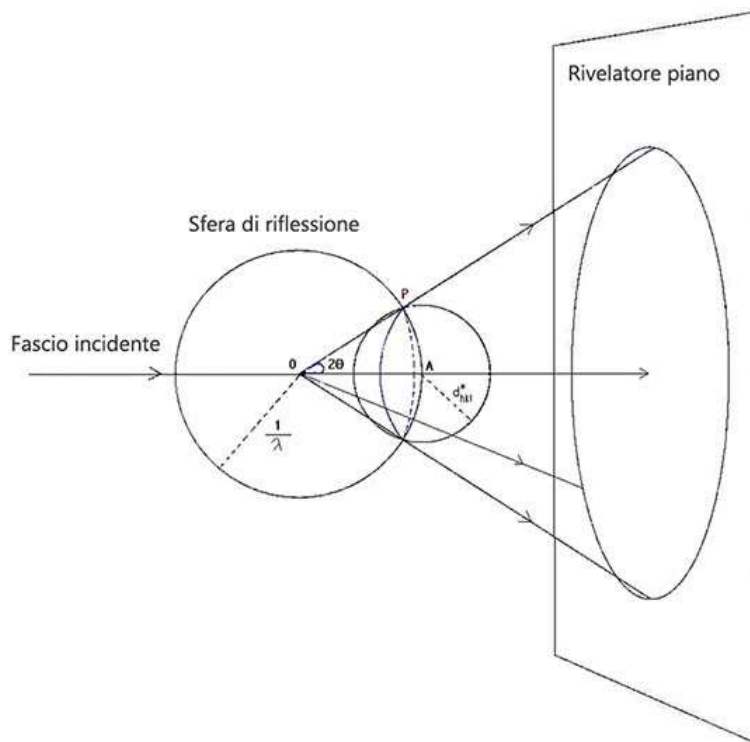
Si suppone che il reticolo reciproco, con origine in A, abbia gli assi orientati in relazione agli assi del reticolo reale posto in O. Dallo schema è facile ricavare che, se l'estremo del vettore reciproco si trova sulla sfera, è verificata la legge di Bragg. Un vettore del reticolo reciproco,  $\vec{r}_{hkl}^*$  ha una determinata direzione rispetto al reticolo cristallino. Nel caso di una polvere cristallina, ove i numerosissimi microcristalli hanno orientazioni diverse, l'insieme delle orientazioni di  $\vec{r}_{hkl}^*$  descrivono una sfera centrata nell'origine A e di raggio pari a

$$|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} \Rightarrow \lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} = \frac{2}{|\vec{r}_{hkl}^*|} \cdot \text{sen}\theta_{hkl}$$

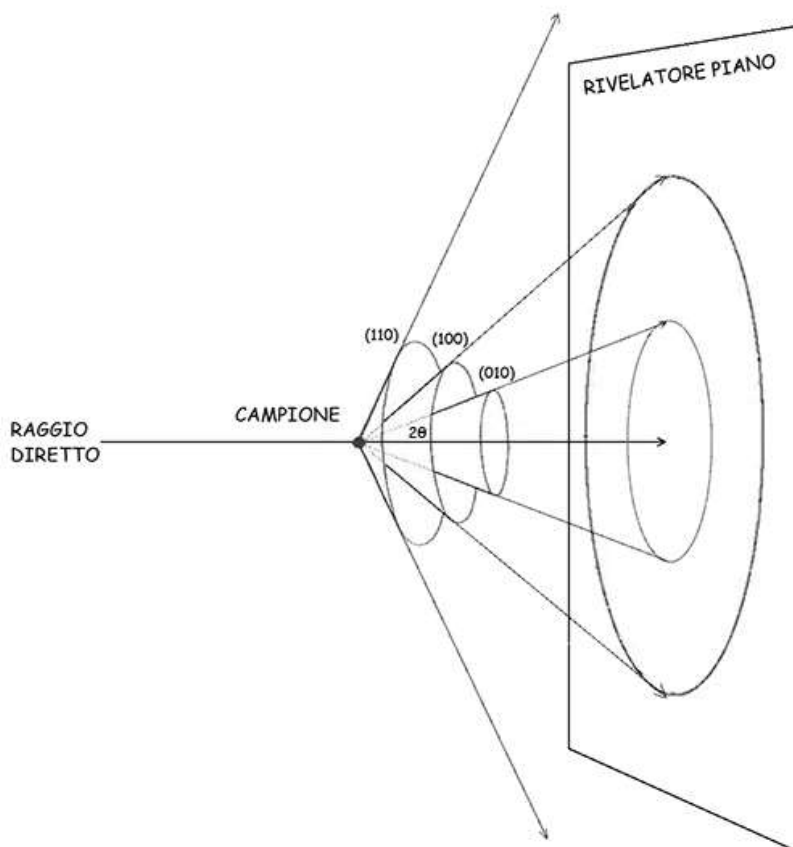
L'intersezione di questa sfera con quella di Ewald permette di definire un cono di apertura  $4\theta$  (cono di Scherrer), le cui generatrici sono proprio i raggi diffratti dalla famiglia di piani hkl dei singoli monocristalli e vanno a 'costruire' la figura di diffrazione che su un rivelatore piano (Fig. 5.8) è caratterizzata da cerchi concentrici di diversa intensità e diverso raggio (Fig. 5.9):

Generalmente uno spettro di diffrazione è riportato da un grafico che in ordinate rappresenta l'intensità di questi cerchi e in ascisse il valore di  $d$  oppure di  $2\theta$ .

Ad ogni picco dello spettro è possibile associare gli indici di Miller attraverso la legge di Bragg. (Hammond, 1998)



**Fig. 5.8** Definizione del cono di Scherrer di apertura  $4\theta$ , relativo al nodo P del reticolo reciproco come intersezione tra la sfera di riflessione e la sfera descritta dal vettore del reticolo reciproco.



**Fig. 5.9** Coni di diffrazione associati ad alcuni vettori del reticolo reciproco, nelle ipotesi di distribuzione ideale delle orientazioni in un campione policristallino investito dai raggi X.

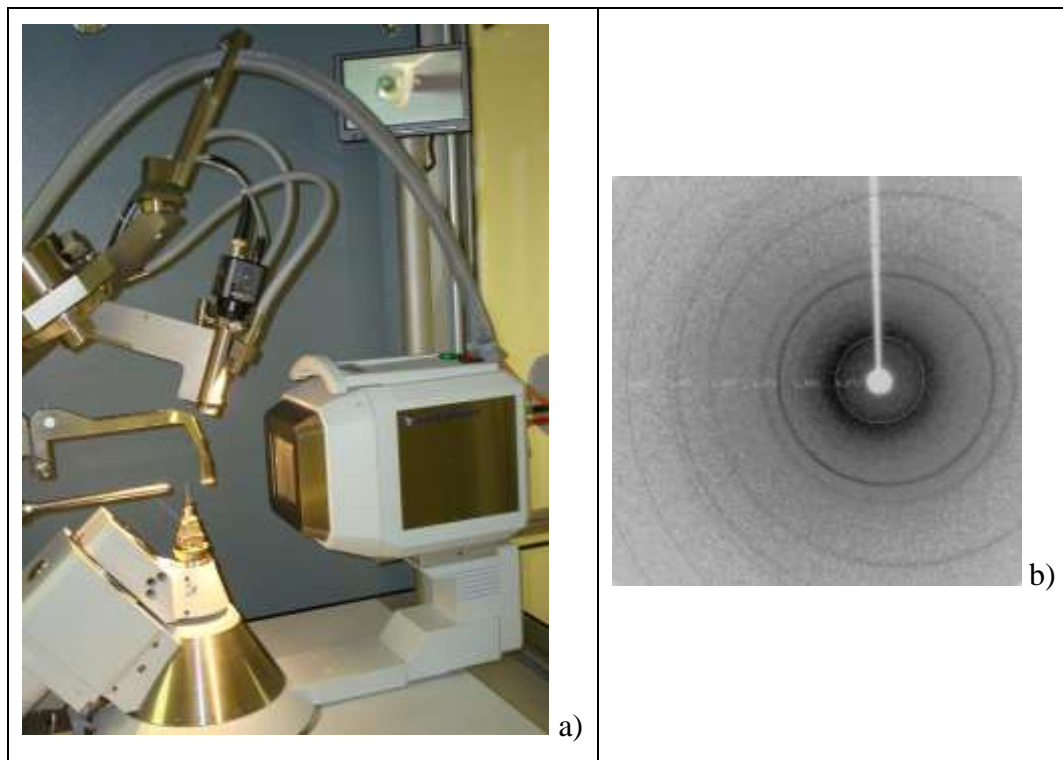
In termini analitici più generali si può dimostrare che la trasformata di Fourier della densità dell'oggetto che interagisce con una radiazione esprime la diffusione di questa radiazione da parte dell'oggetto. Nel caso dei raggi X, Thomson ha dimostrato che l'interazione principale avviene con gli elettroni della materia (densità elettronica).

Nel caso di una distribuzione periodica della densità, come nei cristalli, e una lunghezza d'onda della radiazione paragonabile alla periodicità, la radiazione viene diffusa in maniera discreta, quindi si ha la diffrazione. Da qui l'analisi matematica ci fornisce uno strumento che permette di risalire dalla diffrazione o diffusione della radiazione alla densità dell'oggetto (antitrasformata) che nel caso dei raggi X è la struttura elettronica che si ripete. (Giacovazzo, 1992)(Massa, 2004)

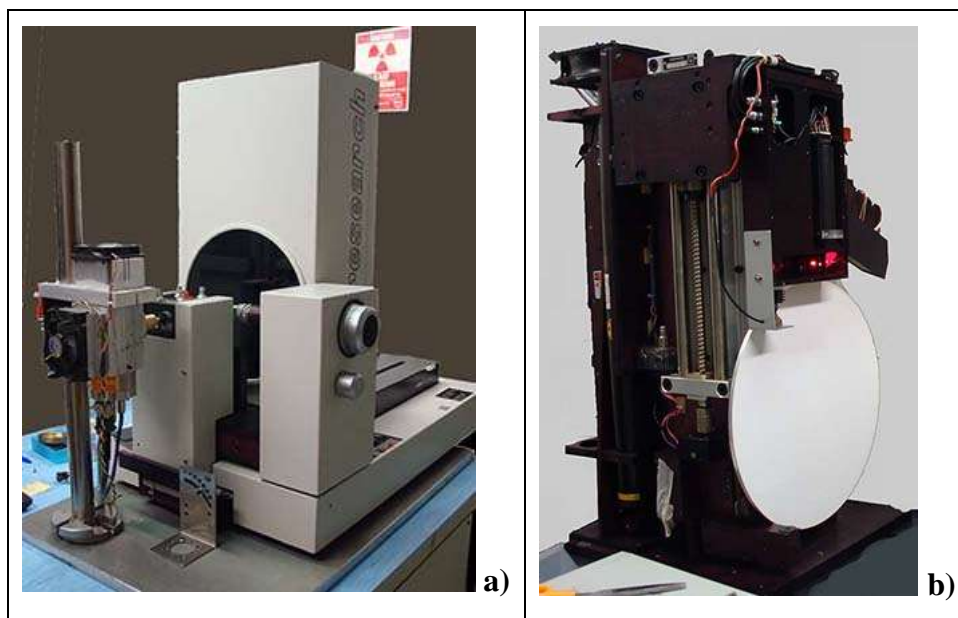
## 5.4. Strumentazione

In questo lavoro sono stati utilizzati due diffrattometri. Il primo è un diffrattometro per cristallo singolo a geometria kappa della Oxford Instruments dotato di un generatore X con anticatodo di molibdeno utilizzato a tensione e corrente di tubo rispettivamente pari a 50 kV e 30 mA. Dotato di un rivelatore piano tipo CCD con taper di FOS. (Par. 2.3) Risoluzione  $0.8 \text{ \AA}$  ( $2\theta_{\text{Max}} = 59.01$  gradi)





**Fig. 5.10** a) Foto del diffrattometro Excalibur della Oxford Instruments; b) Esempio di figura di diffrazione ottenuta con il diffrattometro Excalibur.



**Fig. 5.11** a) Diffrattometro IP della Marresearch; b) diffrattometro senza coperchio di protezione, è visibile il rivelatore IP ed il sistema di lettura.

Il secondo diffrattometro è costituito da un singolo asse rotante e da un rivelatore piano di tipo IP (Par. 2.3) di diametro 300 mm. Questo strumento si trovava sulla beam-line dei raggi X di *Elettra* (Trieste) ed è stato aggiornato e riadattato per gli scopi di questo lavoro. Un generatore X a bassa potenza con anodo di molibdeno operante a 45 kV, 1.3 mA e dotato di ottica focalizzante è stato

utilizzato come sorgente X, per il cui raffreddamento è stato sufficiente costruire un supporto in alluminio dotato di un sistema di ventole.

L'ottica è costituita da una semi lente Kumakhov (Kumakhov, 1990) che focalizza il fascio X uscente. Per il suo allineamento al tubo, è stata progettata e costruita una flangia di ottone e per l'allineamento è stata utilizzata una camera video CCD per RX intensificata della Photonic Science (Fig. 5.12).



**Fig. 5.12** Foto camera video CCD intensificata della Photonic Science.

Per la lettura dell'IP della Marresearch, il raggio rosso per la lettura era costituita da due tubi laser He-Ne (630 nm) da 40 mW. Questi erano posizionati in modo tale che, attraverso un sistema di specchi, i due raggi laser convogliavano in un unico punto sulla lastra (circa 100  $\mu\text{m}$ ). La lettura sequenziale dell'immagine latente è permessa dalla rotazione del disco dell'IP insieme allo spostamento del blocco di lettura, modificando il cammino ottico del laser. Attraverso una riflessione viene raccolta la fotoluminescenza stimolata di ciascun pixel e inviata ad un fotomoltiplicatore. Il processo di conversione continua come descritto nel par.3.1.

I due laser He-Ne sono stati sostituiti con un diodo laser a stato solido ( $\lambda=650$  nm) di potenza (200 mW), che è stato montato su una testina goniometrica di precisione in modo da permettere un accurato allineamento. Date le ridotte dimensioni, la testina è stata poi montata solidalmente alla testa di lettura contenente il fotomoltiplicatore, in modo da ridurre drasticamente e mantenere costante il cammino ottico del raggio laser.

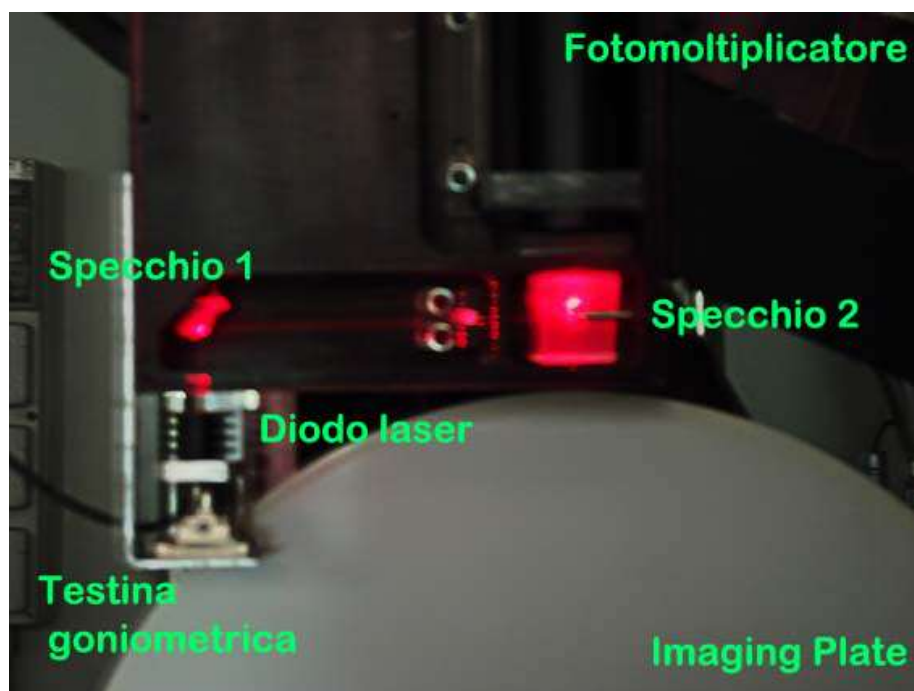


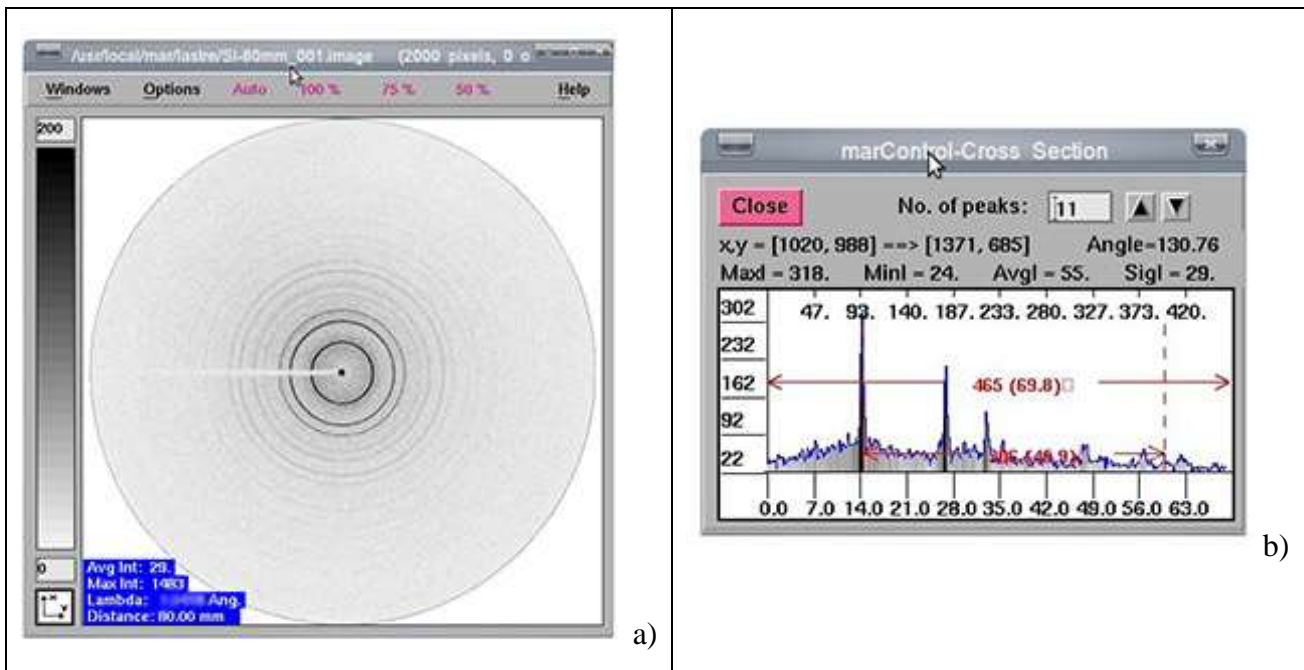
Fig. 5.13 Sistema di lettura con diodo laser.

Con tale implementazione si riesce ad ottenere delle figure di diffrazione ben risolte spazialmente (Fig. 5.14 a) e con un ottimo rapporto segnale/rumore (Fig. 5.14 b).

Il sistema è controllato da un PC remoto grazie ad un programma di gestione proprietario. Una volta ottenuta l'immagine di diffrazione, questa viene rielaborata con il programma *Fit2d* (Hammersley, 1997) per ottenere uno spettro delle intensità in funzione dell'angolo di diffrazione ( $2\theta$ ) oppure di  $d$ . Gli spettri ottenuti vengono elaborati e confrontati con il programma *Match!* della *CRYSTAL IMPACT* utilizzando l'archivio COD (*Crystallography Open Database*) dell'AMCSD<sup>10</sup> (*American Mineralogist Crystal Structure Database*) e l'archivio PDF2 (*Powder Diffraction File*).

---

<sup>10</sup> Versione 20 / 03 / 2012



**Fig. 5.14** a) Figura di diffrazione del silicio 40 kV, 1.3 mA 5 min; b) Profilo dello spettro, è evidente l'ottimo rapporto segnale/rumore.

## 6. Indagini sperimentali: Pani di terra da Crustumerium

Un *pane di terra* (in inglese *soil block* oppure *block lift*) è letteralmente un blocco di terra di scavo contenente reperti archeologici di varia natura. Questa metodologia nel recupero di reperti è utilizzata negli scavi archeologici quando l'oggetto da estrarre richiede una particolare cura e attenzione che non è possibile prestargli in sede di scavo e quindi si preferisce farlo in una sede più appropriata, come un laboratorio di restauro. In questo modo si minimizzano i rischi di danneggiare materiali fragili. Nella Tab. 6.8 sono mostrati i vari passaggi della preparazione di un pane di terra. Sono stati analizzati circa 50 pani di terra provenienti dalla necropoli di Crustumerium, un'antica città latina situata a nord di Roma (IX sec. a. C.), (Amoroso, 2002) (Di Gennaro, 2006) (Di Gennaro, et al., 1998) (Quilici & Gigli, 1980), contenenti prevalentemente oggetti metallici di varia natura in ferro e bronzo. In questa sede è stato avuto il permesso di riportare solo gli oggetti già studiati e pubblicati in collaborazione con la S.S.B.A.R. (Tarquini & Colapietro, 2011) (Tarquini, et al., 2012) (Tarquini, et al., 2012) (Tarquini & Colapietro, in preparazione).



**Fig. 6.1** Posizione di Crustumerium nel lazio pre-romano, confinante con il territorio etrusco e sabino.

Inoltre è stata istituita una collaborazione con la Dott.ssa Barbara Belelli Marchesini presso l'Istituto di Archeologia di Groningen - RUG (Olanda).

Per lo studio dei pani è stata seguita la procedura messa a punto. Le dimensioni dei pani variano da qualche centimetro fino al metro di lunghezza, con uno spessore massimo di circa 15 cm ed il contenuto metallico varia da

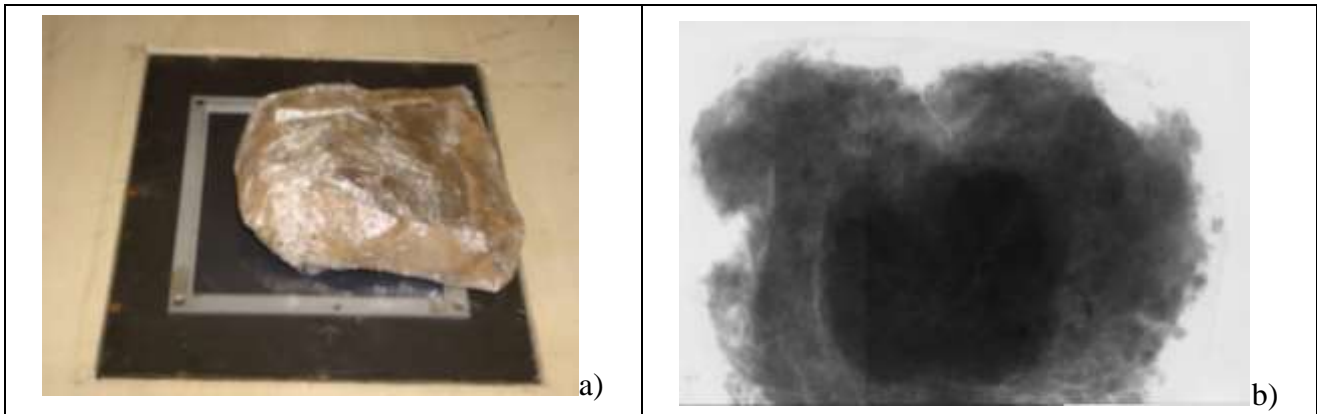
pane a pane.

Durante la sepoltura, i metalli possono subire un radicale cambiamento nel loro aspetto e nella loro struttura a causa della corrosione. Tale fenomeno fa cambiare il loro stato fisico da metallico a minerale. Se questo processo prosegue senza essere arrestato, l'oggetto diventa completamente mineralizzato, perdendo tutte le caratteristiche dello stato metallico, tra cui la lucentezza e la resistenza, e risulta essere estremamente fragile. Per quanto riguarda la radiografia, la capacità di assorbire i raggi X da parte del manufatto resta quasi invariata, in quanto in prima approssimazione dipende dal numero atomico (Par. 4.1).

Gli oggetti contenuti nei pani analizzati sono completamente o parzialmente mineralizzati, di seguito verranno mostrati alcuni casi studiati di pani contenenti oggetti in ferro e oggetti in bronzo. Alcuni dei pani di terra contenenti oggetti in ferro, sono stati restaurati con l'ausilio delle immagini radiografiche dalla Dott.ssa Gabriella Ceroli, restauratrice consulente della S.S.B.A.R. (Ceroli, in preparazione).

Nel processo corrosivo il ferro metallico, nella sua trasformazione in ossidi e idrossidi di ferro, può aumentare il suo volume di partenza fino a sei volte. Questo comporta la disgregazione della superficie oppure di tutto il corpo metallico. Dalla sola indagine visiva, tale fenomeno può comportare degli equivoci nell'interpretazione del manufatto. Un esempio è riportato in Fig. 6.2 in cui il pane di terra, in sede di scavo era stato interpretato come contenente una fibbia. L'immagine

radiografica mostra una zona più radiopaca senza particolari evidenti della presenza di un oggetto e durante il restauro è stata semplicemente constatata la presenza di prodotti di corrosione.



**Fig. 6.2** Pane di terra a) durante la radiografia; b) immagine radiografica 65 kV, 1.5 mA, 10 s, rivelatore CCD.

In Tab. 6.1 è riportato un altro esempio. In questo caso il rivelatore utilizzato è stato la camera CCD con FOS. Date le dimensioni del pane, circa 45 cm, sono state necessarie cinque esposizioni alle stesse condizioni sperimentali, 90 kV, 1.5 mA, 10 s, dopo le quali l'immagine radiografica dell'intero pane è stata ricostruita ed elaborata. Questa procedura è stata fatta sia per la sezione frontale che per quella trasversale in modo da capire la distribuzione del metallo all'interno della terra che lo contiene.

L'immagine radiografica mostra quel che resta di una punta di lancia a foglia. La zona centrale più scura individua l'unico nucleo metallico conservato, la forma della lancia si può solo intuire dalle zone più radiopache rispetto alla terra. E' ben visibile la diffusione degli ioni metallici fuori la loro sede originaria che appaiono come aloni più scuri e hanno lasciato dei vuoti dove dovrebbe esserci il metallo. L'oggetto risulta essere fragile e completamente mineralizzato ed in questi casi la radiografia potrebbe rappresentare l'unica sua evidenza, laddove si decidesse di non procedere con il restauro.

In questo caso il restauratore, sotto precise istruzioni dell'archeologo, ha recuperato l'oggetto utilizzando la radiografia come guida, ottenendo il risultato riportato nella sezione e di Tab. 6.1.

In

Tab. 6.2 è riportato un altro esempio di questo tipo. Si tratta di un piccolo pane di terra, che conteneva una fibuletta in ferro. Date le ridotte dimensioni, non è stata necessaria la ricostruzione dell'intera immagine radiografica in quanto il pane entrava quasi completamente nell'area della finestra della FOS. Sono state fatte due radiografie, una per la sezione frontale a 80 kV, 1.5 mA, 10 s, e l'altra per quella trasversale, 85 kV, 1.5 mA, 10 s. Entrambe le radiografie, oltre a mostrare la distribuzione spaziale del metallo all'interno della terra, mostrano lo stato di conservazione in cui si trovava. Lo spillo della fibula ed il suo gancio sono quasi del tutto scomparsi ed anche il corpo della fibula risulta fortemente compromesso. Inoltre a causa della forte disidratazione della terra, si erano formate delle fratture che, in almeno due punti, la molla ed il gancio, hanno interessato la

fibula. Tutte queste informazioni sono state prese in considerazione durante il recupero e la conservazione dell'oggetto, ottenendo il risultato riportato nella sezione ***d*** di

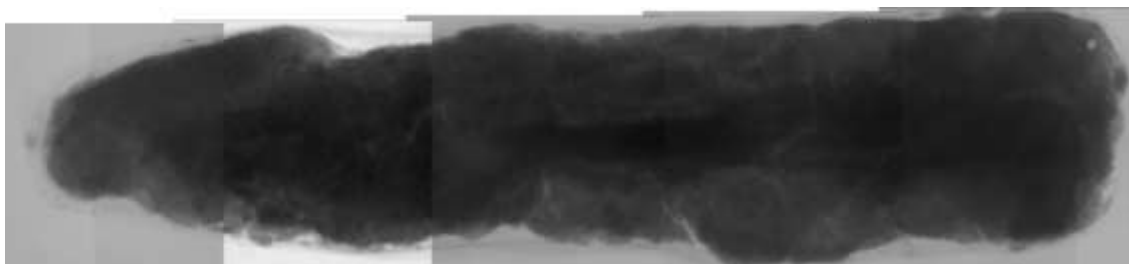
Tab. 6.2.



**Tab. 6.1** Esempio iter conservativo di un pane di terra contenente una punta di lancia.



a) Foto del pane durante la radiografia



b) Ricostruzione dell'immagine radiografica frontale. Sono state necessarie cinque esposizioni con CCD; 85 kV, 1.5 mA, 10 s ciascuna



c) Immagine radiografica frontale dopo la rielaborazione digitale



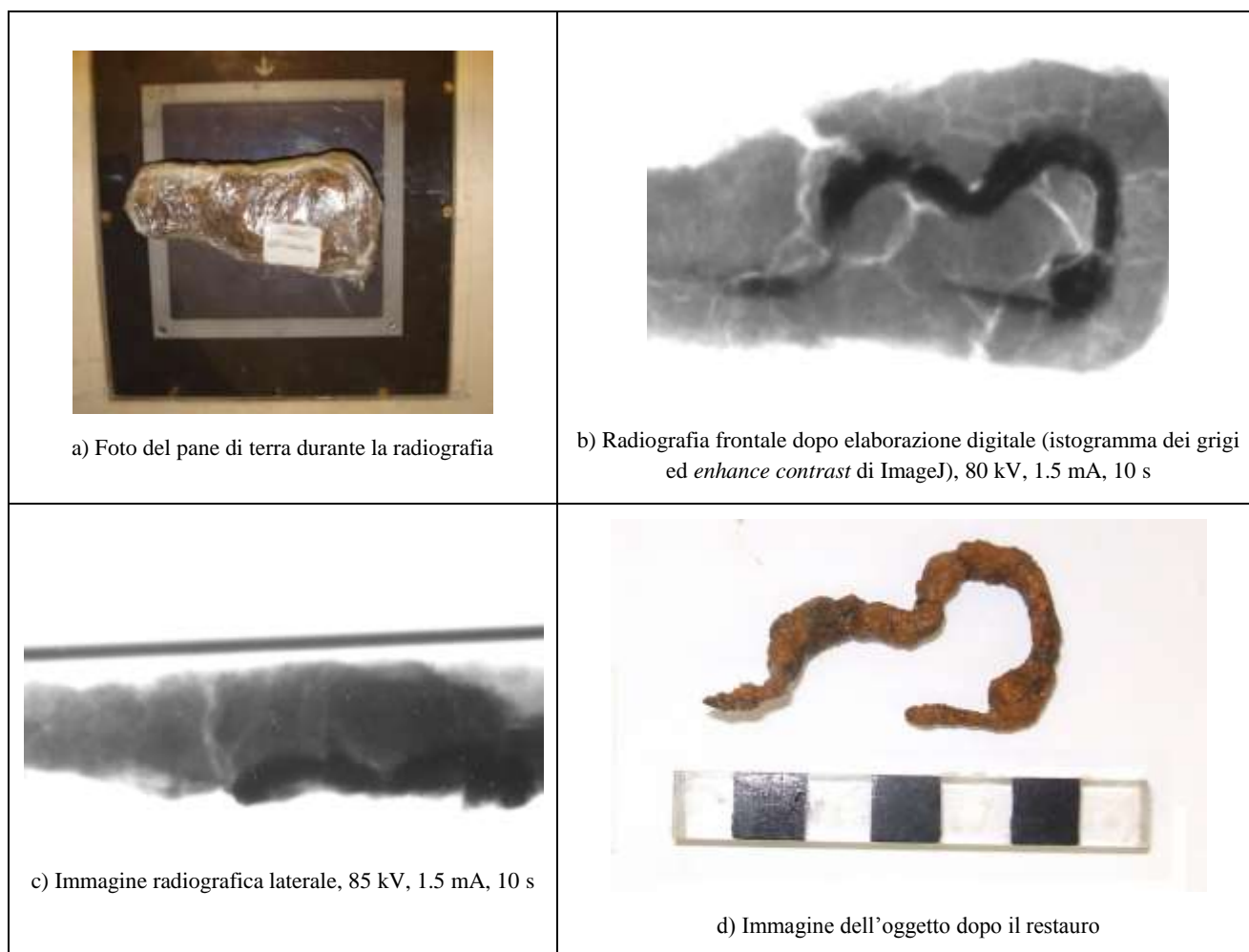
d) Immagine radiografica laterale dopo ricostruzione e rielaborazione digitale; 90 kV, 1.5 mA, 10 s ciascuna esposizione



e) Foto dell'oggetto restaurato



**Tab. 6.2** Esempio iter conservativo di un pane di terra contenente una fibula.



Dall'esame visivo il pane di terra di Fig. 6.3 sembrava contenere una piccola spada oppure un pugnale.



**Fig. 6.3** Pane di terra contenente un pugnale.

L'esame radiografico ha rivelato un pugnale all'interno del fodero. In questo caso è stato utilizzato il rivelatore IP e sono state fatte numerose esposizioni variando la tensione di tubo da 60 kV per i dettagli dell'impugnatura fino a 90 kV per il puntale del fodero.

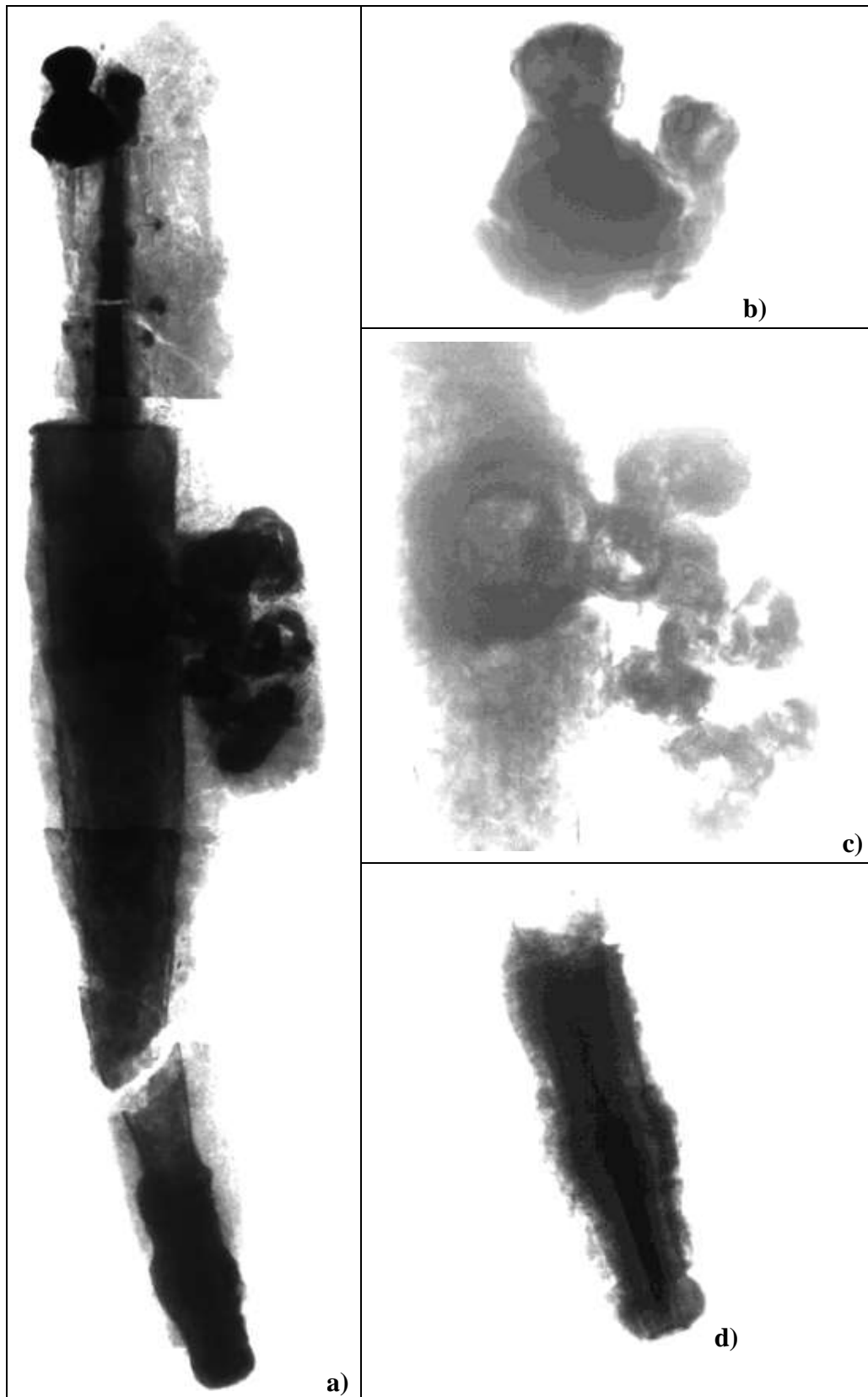
Ciascuna immagine è stata elaborata per rendere visibili tutti i particolari nascosti del pugnale, principalmente andando a modificare l'istogramma dei livelli di grigio. I particolari più interessanti sono l'anello con la catena, che serviva per attaccare il pugnale alla cintura; il puntale del fodero e

soprattutto l'elsa, in cui è visibile una struttura, con molta probabilità realizzata con materiale organico, che era tenuta ferma da piccoli chiodi. Dato il precario stato di conservazione, probabilmente senza questo tipo di indagine tali informazioni sarebbero andate perse. Per aumentare la visibilità dei dettagli del pomo dell'elsa, è stata realizzata un'immagine ingrandita otticamente (Cap. 4, Fig. 6.4) sollevando il pane di qualche centimetro rispetto il piano del rivelatore.

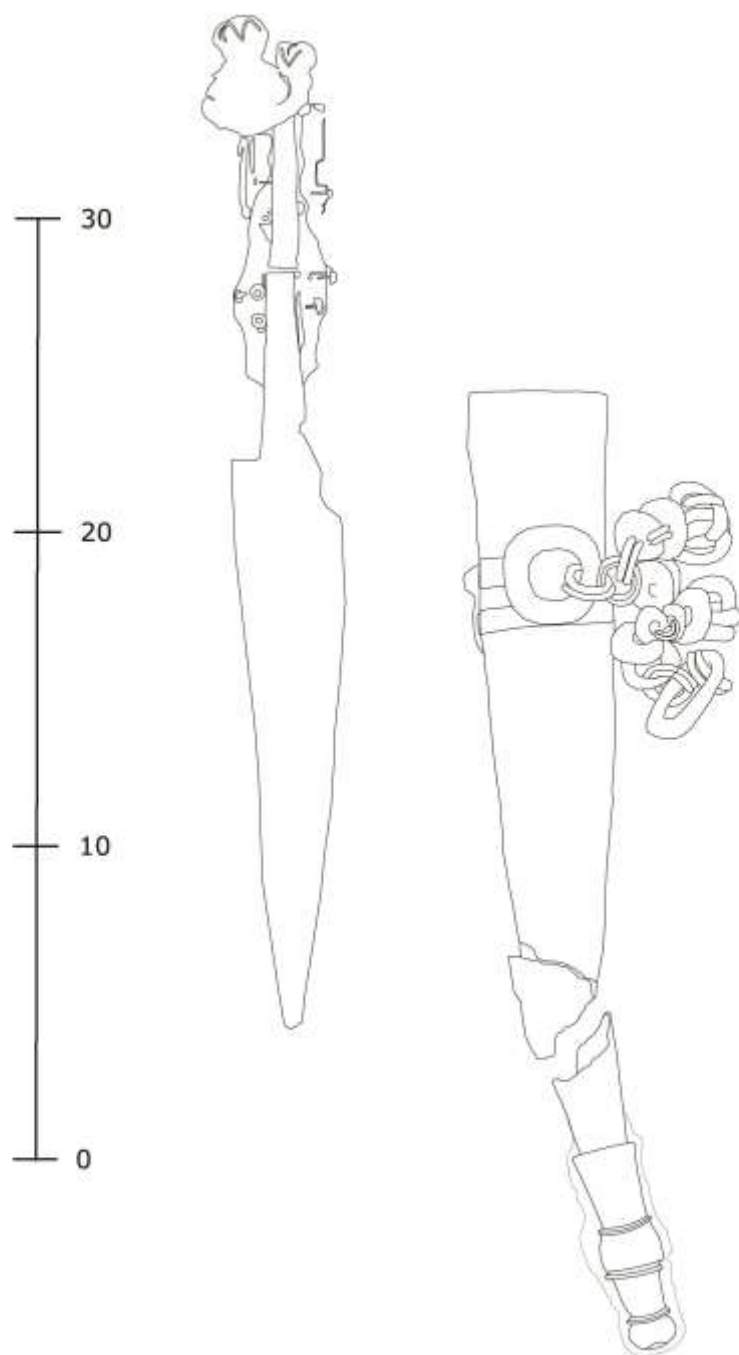
L'intera immagine radiografica è stata poi ricostruita ed è riportata in Fig. 6.5 insieme ad altri dettagli dell'oggetto.

Tutte queste immagini sono state ulteriormente elaborate e studiate insieme all'archeologa con AutoCad riuscendo a disegnare il pugnale con tutti i particolari ed estraendolo virtualmente dal fodero (Fig. 6.6). La ricerca archeologica ha riconosciuto un'arma dell'area Picena che potrebbe evidenziare relazioni culturali e commerciali tra le popolazioni a sud della valle tiberina con quelle della costa adriatica.

Questo studio mette in risalto le potenzialità di questo tipo di approccio non distruttivo per questa tipologia di reperti. Senza che l'oggetto sia stato minimamente toccato, si è riusciti a ricostruirlo, estrarlo dal fodero ed è stata condotta la ricerca archeologica senza attendere il restauro, che probabilmente, dato il precario stato di conservazione, non verrà eseguito.









**Fig. 6.5** a) Ricostruzione dell'immagine radiografica completa del pane di terra contenente un pugnale, sono state necessarie quattro radiografie prese a diverse tensioni di tubo (da 60kV a 80 kV); rivelatore image plate; b) particolare del pomo dell'elsa (90kV); c) particolare degli anelli del fodero con cui veniva appeso il pugnale (90 kV più rielaborazione digitale); particolare del puntale del fodero (90 kV più rielaborazione digitale).



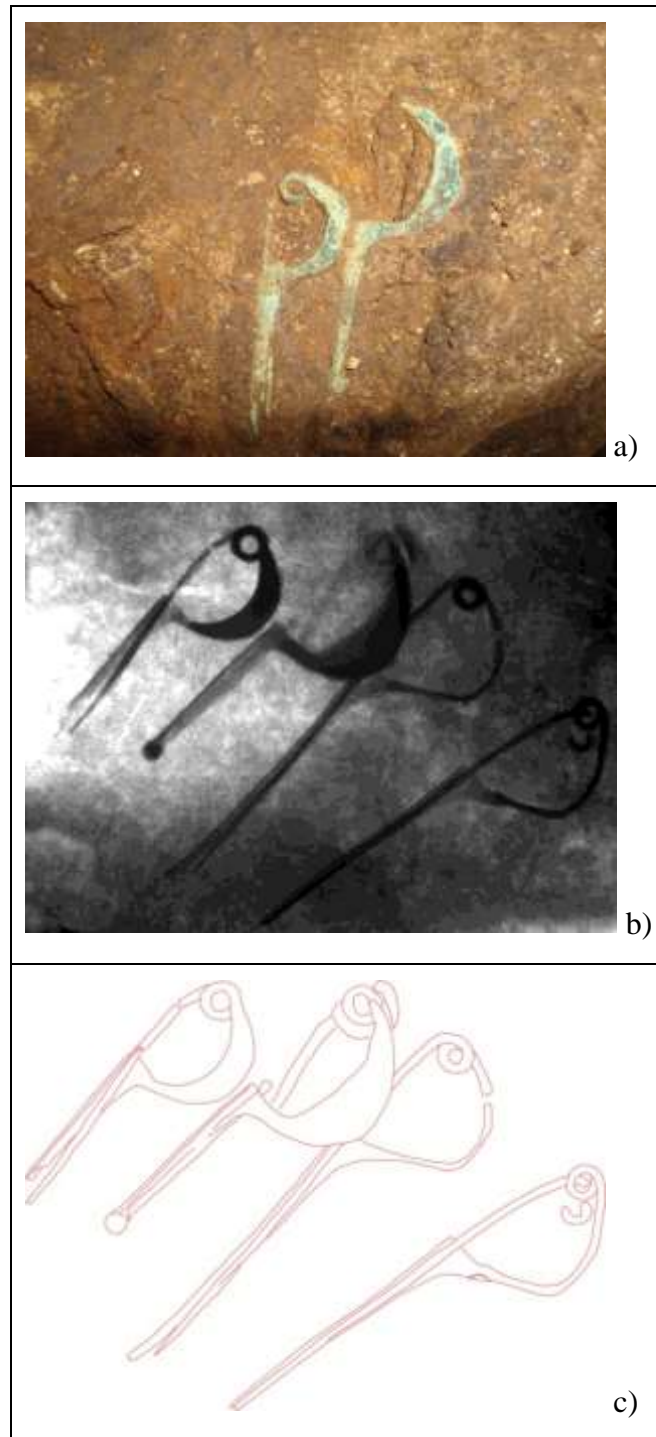
**Fig. 6.6** Ricostruzione con AutoCad del pugnale fatta in collaborazione con l'archeologa Dott.ssa Barbara Belelli Marchesini.

Come è stato più volte sottolineato, per ciascun reperto sono state valutate le migliori condizioni sperimentali per ottenere un'immagine radiografica nitida e ben contrastata, in Tab. 6.3 sono riportate le prove fatte sul pane di terra contenente due piccole fibule di bronzo. Si nota che all'aumentare del potere penetrante del fascio il profilo degli oggetti metallici è meglio definito.

**Tab. 6.3** Foto e prove radiografiche variando il potere penetrante del fascio del pane di terra contenente due fibulette.

		
<b>Foto</b>	<b>50 kV 1.20 mA 3 s</b>	<b>60 kV 1.20 mA 3 s</b>
		
<b>70 kV 1.20 mA 3 s</b>	<b>80 kV 1.20 mA 3 s</b>	<b>90 kV 1.20 mA 3 s</b>

Uno dei pregi fondamentali della tecnica radiografica applicata ai pani di terra, è quello di evidenziare dettagli conservativi non rilevabili dalla semplice ispezione visiva. Ben evidente in Tab. 6.3 dal confronto l'immagine fotografica, che mostra i due ornamenti parzialmente estratti dalla terra con le radiografie. Inoltre la radiografia rivela gli oggetti ancora nascosti nella terra, come nel caso del pane di terra riportato in Fig. 6.7, dei quali chi ha fatto lo scavo non poteva ipotizzare l'esistenza. Dalla foto non è intuibile la presenza delle altre due fibule di diversa fattura, rivelate dalla radiografia. Un altro vantaggio è che l'immagine radiografica mostra la disposizione originale dei manufatti. Tracciando i contorni con AutoCad è stato estrapolato anche il disegno, in questo modo è stata creata una documentazione permanente ed attendibile del reperto. La fibula è un manufatto metallico che aveva la funzione di fissaggio delle vesti, inoltre veniva usata come elemento decorativo della persona. La sua struttura base comprende uno spillo da inserire sotto le vesti e una staffa per impedirne la fuoriuscita. La tipologia di quelle riportate in Tab. 6.3 e Fig. 6.7 sono ad arco semplice a gomito con staffa lunga. Dalle immagini, oltre alla tipologia di manufatto, possiamo solo evidenziare lo stato di conservazione. Anche in questo caso questi oggetti si presentano completamente mineralizzati con fratture e distaccamenti, particolari che verranno tenuti in considerazione durante il recupero e restauro.



**Fig. 6.7** Particolare pane di terra a) particolare foto delle fibule, b) immagine radiografica; c) disegno con AutoCad ottenuto tracciando i contorni della radiografia.

In Tab. 6.4 sono riportate i risultati delle analisi di fluorescenza di parti di oggetti in ferroo affioranti dalla terra. La presenza di Cu, Ti, Mn e V è probabilmente dovuta a delle impurezze introdotte durante il processo di fabbricazione. Mentre gli altri elementi come K, Ca, Ti e Sr provengono dalla terra di scavo che contiene gli oggetti. Queste informazioni sono state dedotte riferendosi alla misura *Punta di lancia 4-mis2* eseguita su un frammento distaccato dal corpo centrale della punta della lancia, poco contaminato dal terreno che contiene l'oggetto. Nonostante con la radiografia non è stato possibile identificare gli oggetti contenuti nel pane di terra contenente

*Resti di corredo non identificato* a causa del loro stato di conservazione, con la fluorescenza X è stata ottenuta una mappatura degli elementi presenti.

**Tab. 6.4** Misure di fluorescenza (percentuali relative) su alcuni pani di terra contenenti solo oggetti in ferro. Le misure sono state eseguite sulle parti metalliche che affioravano dalla terra.

<b>Crustumerium oggetti in Ferro</b>		<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Sr</b>	<b>Pb</b>
<b>Punta di lancia 1</b>	<b>mis1</b>	0.28	0.92	1.04	nr	nr	97.62	nr	0.15	nr
	<b>mis2</b>	0.11	0.64	0.75	nr	nr	98.43	nr	0.07	nr
<b>Pugnale con fodero</b>	<b>mis1</b>	0.23	0.48	0.93	0.35	1.86	96.01	nr	0.14	nr
	<b>mis2</b>	0.07	0.30	0.45	0.36	nr	98.82	nr	nr	nr
	<b>mis3</b>	0.00	0.17	0.29	0.00	nr	99.31	0.24	nr	nr
<b>Fibula a drago</b>	<b>mis1</b>	0.13	0.73	0.71	nr	nr	98.43	nr	nr	nr
	<b>mis2</b>	0.09	0.84	0.66	nr	nr	98.33	nr	0.07	nr
<b>Resti maglie di catena</b>	<b>mis1</b>	0.07	0.33	0.54	0.47	nr	97.94	0.66	nr	nr
	<b>mis2</b>	0.21	0.90	1.08	0.35	nr	95.70	1.76	nr	nr
<b>Punta di lancia 2</b>	<b>mis1</b>	0.18	0.48	0.75	0.43	nr	97.82	0.34	nr	nr
<b>Punta di lancia 3</b>	<b>mis1</b>	0.43	2.81	1.60	0.29	1.19	93.29	nr	0.39	nr
	<b>mis2</b>	0.63	6.97	2.12	0.63	1.63	86.95	nr	1.07	nr
<b>Punta di lancia 4</b>	<b>mis1</b>	0.23	1.05	1.24	0.28	1.57	95.63	nr	nr	nr
	<b>mis2</b>	nr	nr	0.08	0.29	nr	99.38	0.25	nr	nr
<b>Resti di corredo non identificati</b>	<b>mis1</b>	nr	0.28	0.40	0.41	nr	96.03	2.58	nr	0.29
	<b>mis2</b>	0.35	0.62	1.45	0.45	7.11	86.71	3.14	nr	0.16
	<b>mis3</b>	0.26	0.76	1.37	0.27	0.84	89.46	6.48	nr	0.55
	<b>mis4</b>	0.30	0.74	1.55	nr	1.35	92.52	3.54	nr	nr

In Tab. 6.5 sono riportate le misure di fluorescenza su alcune dei pani contenenti solo oggetti in bronzo. Gli elementi come K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr sono riconducibili alla terra di scavo che li contiene, mentre gli altri elementi alla lega metallica.

Probabilmente si tratta di una lega di Cu con Sn e Pb, quindi di un bronzo ternario. Non si è in grado di dare le percentuali della lega originaria, perché, come è stato detto, il metallo si è trasformato in minerale e, anche se si avesse avuto il permesso di eseguire indagini distruttive come una sezione metallografica, non avrebbero avuto senso. Si possono solo dare informazioni qualitative. La presenza di tracce di As è probabilmente legata ai minerali da cui è stato estratto il Cu, come l'*enargite* ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) e la *tennantite* ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ) e l'*olivenite* ( $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ). La presenza di Ag dovrebbe essere legata ai minerali da cui è stato estratto il Pb, le galene ( $\text{PbS}$ ) ricche in Ag. (Giardino, 1998, pp. 161-162, 181-182)

**Tab. 6.5** Misure di fluorescenza (percentuali relative) su alcuni pani di terra contenenti solo oggetti in bronzo. Le misure sono state eseguite sulle parti metalliche che affioravano dalla terra.

<b>Crustumerium oggetti in Bronzo</b>		<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>As</b>	<b>Sr</b>	<b>Ag</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
<b>Non identificato</b>	<b>mis1</b>	nr	0.51	0.73	0.61	35.27	nr	60.69	nr	0.12	nr	2.07	nr
	<b>mis2</b>	nr	1.13	0.96	0.87	48.09	nr	45.75	nr	nr	nr	3.19	nr
	<b>mis3</b>	0.24	4.70	1.63	1.74	83.67	nr	7.09	nr	0.92	nr	nr	nr
<b>Schegge</b>	<b>mis1</b>	nr	0.78	nr	nr	3.14	nr	94.74	nr	nr	nr	1.33	nr
	<b>mis2</b>	nr	0.84	nr	nr	2.78	nr	95.17	nr	nr	nr	1.20	nr
<b>Anello lancia</b>	<b>mis1</b>	nr	1.15	0.31	nr	13.77	1.07	76.91	1.29	nr	nr	1.79	3.70
	<b>mis2</b>	nr	1.73	0.26	nr	7.61	1.50	79.13	1.55	nr	nr	3.16	5.07
	<b>mis3</b>	nr	0.46	0.37	nr	25.07	0.63	73.12	nr	nr	nr	0.08	0.26
<b>Fibula a drago</b>	<b>mis1</b>	nr	0.57	nr	nr	8.10	0.75	86.44	nr	nr	nr	1.41	2.74
	<b>mis2</b>	nr	1.88	nr	nr	7.33	0.78	81.47	nr	nr	0.08	3.12	5.34
	<b>mis3</b>	nr	0.55	nr	nr	4.77	0.75	91.02	nr	nr	0.04	1.28	1.58
	<b>mis4</b>	nr	2.12	0.42	nr	18.28	1.37	68.67	1.23	nr	nr	2.73	5.19
<b>Bracciale a cerchio</b>	<b>mis1</b>	nr	1.62	0.28	nr	8.64	nr	84.96	0.92	nr	0.05	1.61	1.92
	<b>mis2</b>	nr	0.66	0.39	nr	17.32	nr	78.57	0.21	nr	0.05	1.83	0.96
	<b>mis3</b>	nr	52.46	0.31	nr	8.99	nr	37.01	nr	1.23	nr	nr	nr
<b>Gancetto</b>	<b>mis1</b>	nr	0.45	0.12	nr	6.18	nr	89.38	0.93	0.09	nr	0.96	1.89
	<b>mis2</b>	nr	0.36	0.11	nr	5.74	nr	91.85	0.22	0.07	0.02	0.67	0.97
<b>Fibule</b>	<b>mis1</b>	nr	1.64	0.44	0.41	13.81	nr	74.01	1.63	nr	0.16	2.37	5.52
	<b>mis2</b>	nr	0.19	0.07	nr	5.19	nr	93.22	0.26	nr	nr	0.33	0.74
	<b>mis3</b>	nr	0.65	0.21	nr	9.94	nr	86.44	0.29	nr	0.07	1.29	1.12
	<b>mis4</b>	nr	0.31	nr	nr	2.84	nr	95.53	0.20	nr	nr	0.55	0.57

In Tab. 6.6 e Tab. 6.7 sono riportati i risultati dell'analisi quantitativa del pane contenente due fibule e quello contenente un gancetto (paragrafo 5.1). Si nota un'alta percentuale di Sn confrontabile con quella del Cu. Date le condizioni di conservazione, non si può stabilire se l'alta percentuale di Sn sia dovuta ad una intenzionale stagnazione oppure a fenomeni di corrosione selettiva, per cui il Cu è migrato dagli strati più superficiali lasciando una struttura porosa contenente essenzialmente Sn. (L. Robbiola, 1998). Si può supporre che si tratti di una corrosione selettiva in quanto le misure di diffrazione su schegge di prodotti di corrosione, individuano la presenza di cassiterite (SnO<sub>2</sub>) come principale fase cristallina.



**Tab. 6.6** Analisi XRF quantitativa sul pani di terra contenente due fibulette

ELEMENTI	CRUS01		CRUS02		CRUS03		CRUS04		CRUS05	
	CONC	Std	CONC	Std	CONC	Std	CONC	Std	CONC	Std
Cu	35.37%	0.06%	37.20%	0.07%	37.20%	0.07%	33.94%	0.09%	10.03%	0.06%
Sn	23.5%	0.3%	23.5%	0.3%	23.5%	0.3%	25.5%	0.4%	27.7%	0.5%
Pb	1.78%	0.02%	1.75%	0.03%	2.25%	0.03%	1.60%	0.04%	1.92%	0.04%
As	0.26%	0.02%	0.28%	0.02%	0.43%	0.02%	0.20%	0.02%	0.34%	0.03%
Ag	0.34%	0.02%	0.27%	0.03%	0.28%	0.03%	0.36%	0.04%	0.25%	0.05%
Fe	1.98%	0.02%	1.68%	0.02%	1.68%	0.02%	3.80%	0.03%	20.4%	0.1%
Ca	1.8%	0.1%	1.7%	0.1%	1.7%	0.1%	1.6%	0.1%	5.0%	0.2%
Si	35%	4%	33%	4%	33%	4%	33%	5%	30%	5%
Ti	0.16%	0.02%	0.19%	0.02%	0.19%	0.02%	0.38%	0.03%	1.22%	0.06%
Sr	200ppm	30ppm	300ppm	40ppm	300ppm	40ppm	400ppm	60ppm	0.13%	0.01%
Ni	700ppm	40ppm	800ppm	50ppm	800ppm	50ppm	700ppm	60ppm	0.12%	0.01%
V	700ppm	80ppm	400ppm	80ppm	400ppm	80ppm	800ppm	100ppm	0.10%	0.02%

**Tab. 6.7** Analisi XRF quantitativa sul pane di terra contenente il gancetto

ELEMENTI	CRUS06		CRUS07	
	CONC	Std	CONC	Std
Cu	45.90%	0.07%	57.28%	0.07%
Sn	14.4%	0.2%	8.8%	0.2%
Pb	1.12%	0.02%	0.88%	0.02%
Ag	0.18%	0.02%	0.24%	0.02%
As	0.54%	0.02%	0.13%	0.01%
Fe	3.49%	0.02%	3.43%	0.02%
Ca	2.21%	0.08%	1.86%	0.05%
Si	31%	3%	26%	3%
Ti	0.28%	0.02%	0.26%	0.01%
Sr	300ppm	30ppm	300ppm	40ppm
Ni	0.11%	0.01%	900ppm	40ppm
V	700ppm	80ppm	600ppm	70ppm

Per quanto riguarda le misure di diffrazione, i campioni sono stati prelevati solo su pani contenenti manufatti che presentavano parti già staccate, in modo da minimizzare l'invasività della tecnica.

Le trasformazioni che avvengono nello stato solido per creare una struttura cristallina completamente differente dal materiale di partenza possono cambiare profondamente la superficie originale dell'oggetto. Un tipico esempio di questo tipo di trasformazione lo troviamo nella corrosione del ferro, dove la trasformazione da ferro metallico a goethite o hematite può disgregare la superficie originale, di conseguenza solo un'approssimazione della forma originale può essere recuperata durante il restauro. Come ho ampiamente dimostrato, questo è uno dei motivi per cui è prezioso l'uso dell'imaging radiografico per rivelare la forma di un oggetto di ferro pesantemente corroso, dal momento che sotto concrezioni è spesso difficile individuare con la pulizia meccanica l'interfaccia tra la superficie originale e lo strato di corrosione. (Scott, 2005)

I prelievi fatti sul reperto *Punta di lancia 4* (Fig. 6.8) rispecchiano quanto detto. Questo tipo di corrosione è detta da *esfoliazione*. Il fenomeno corrosivo comincia con una corrosione intergranulare che avviene a seguito di segregazione ai bordi del grano; questo determina la formazione

di una cella galvanica localizzata che propaga la corrosione lungo il bordo del grano. I prodotti di corrosione che si formano restano intrappolati sotto la superficie e sono molto più voluminosi del metallo consumato. Le tensioni interne che si producono dividono gli strati sovrastanti di metallo e si ha la formazione di strati e scaglie con perdita di materiale (Schweitzer, 2010).

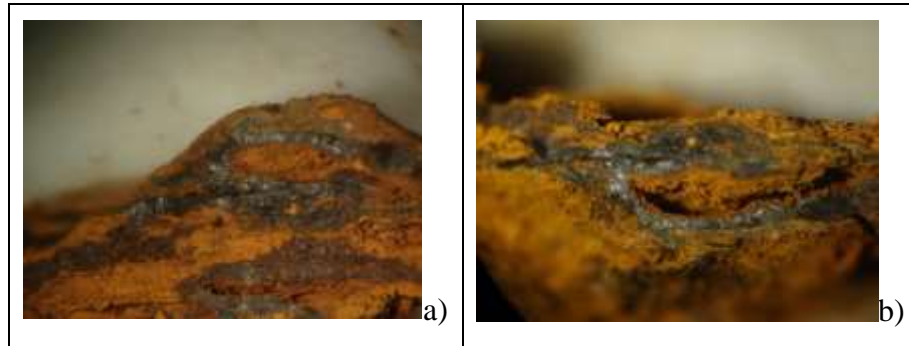


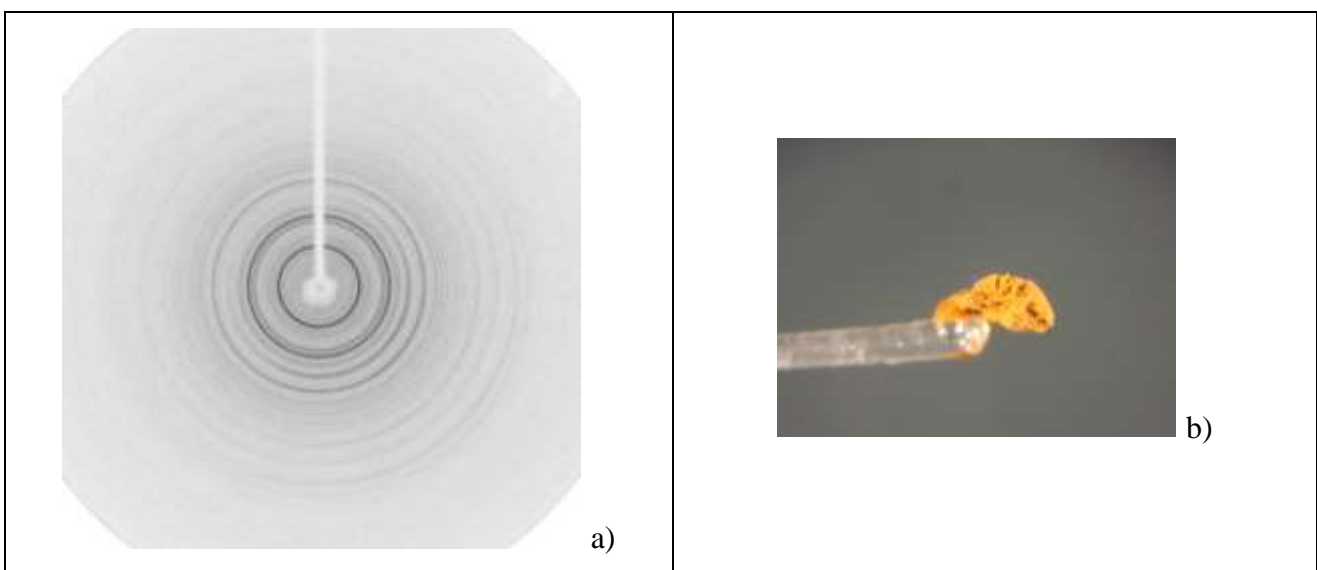
Fig. 6.8 a) e b) prelievi su reperto *Punta di lancia 4*.

Dai prelievi sono stati preparati due campioni per le analisi di diffrazione, in Fig. 6.9 e Fig. 6.10 sono riportate le immagini di diffrazione, i campioni incollati su fibra di vetro e gli spettri di diffrazione elaborati con il programma *Match!*.

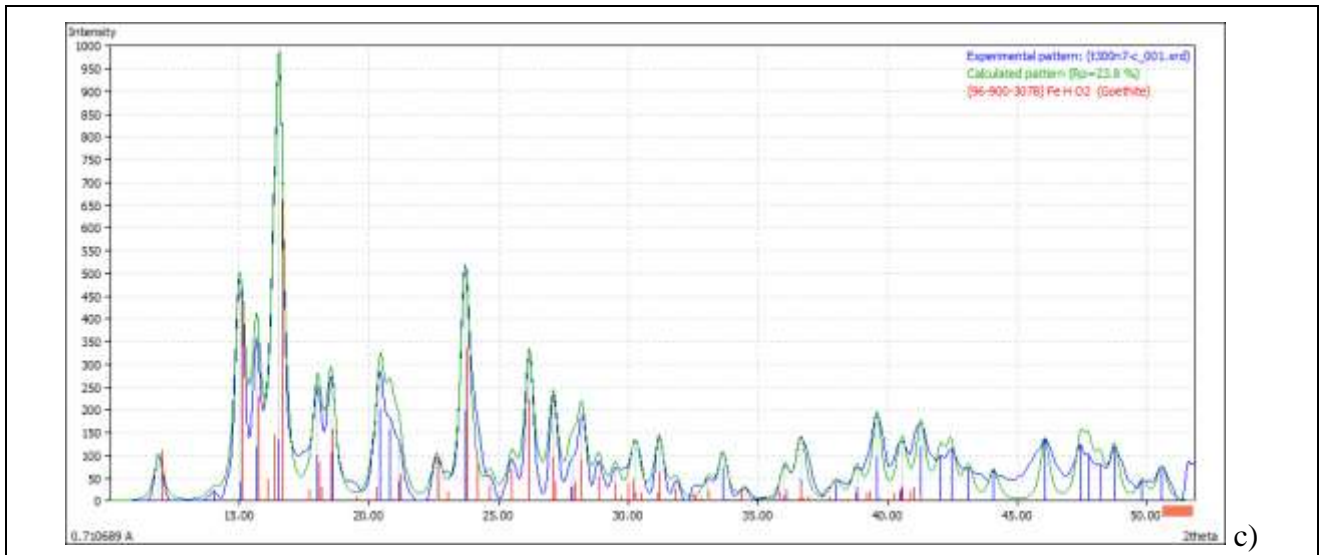
Nel campione (*Punta di lancia 4 -C*) è stata individuata la fase cristallina della *goethite* ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) con un  $\text{FoM}^{11}$  pari a 0.78. Nel secondo campione (*Punta di lancia 4 -S*) sono individuate le fasi cristalline della *magnetite* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FoM}=0.82$ ) e della *goethite* ( $\text{FoM}=0.79$ ), compatibili con quanto detto.

Per quanto riguarda i prelievi eseguiti sui reperti di bronzo, in Fig. 6.11 è riportato un campione *Camp-V* in cui è stata individuata la fase cristallina della *cassiterite* ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{FoM}=0.80$ ).

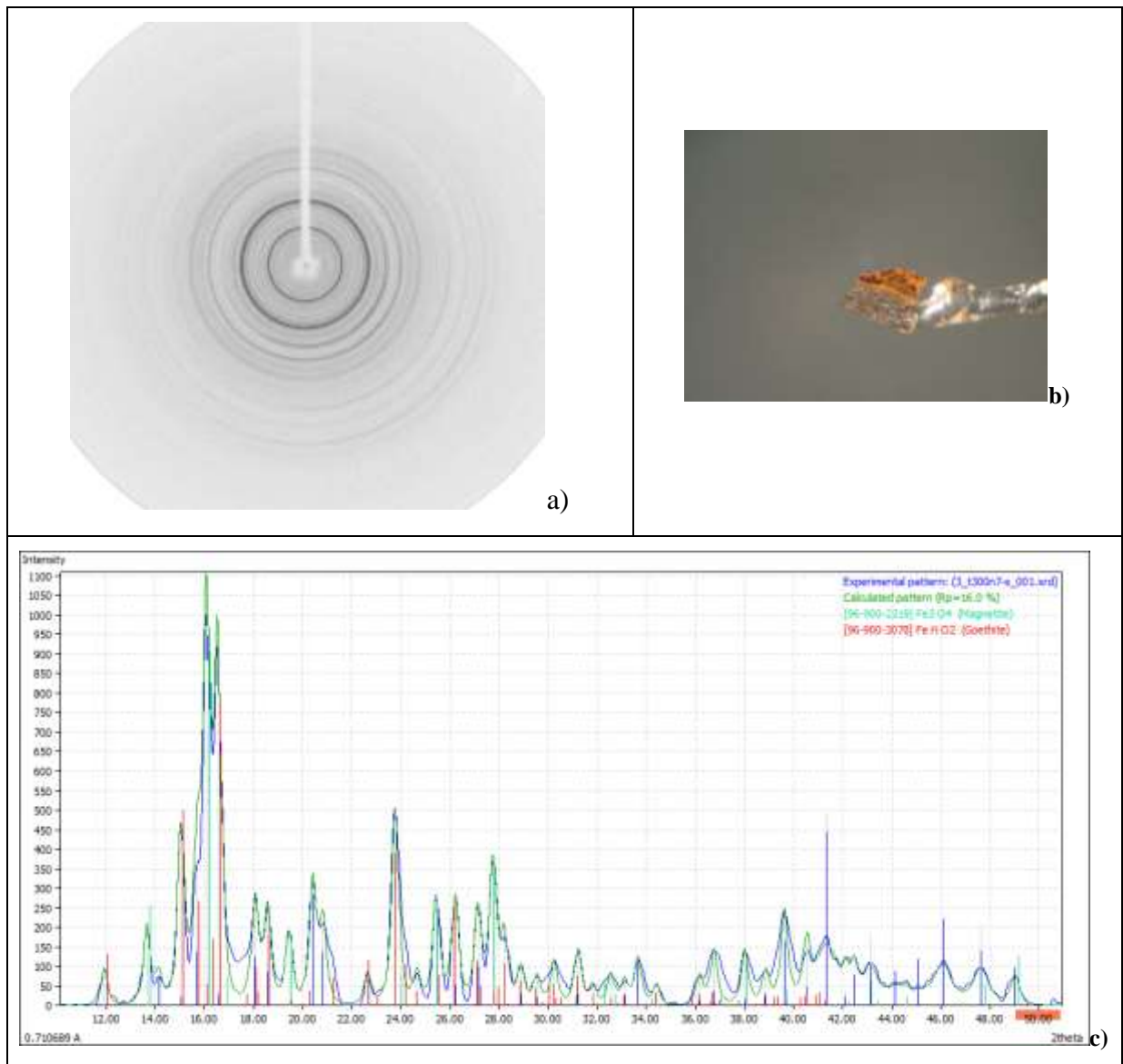
Per le altre misure di diffrazione, si rimanda in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**



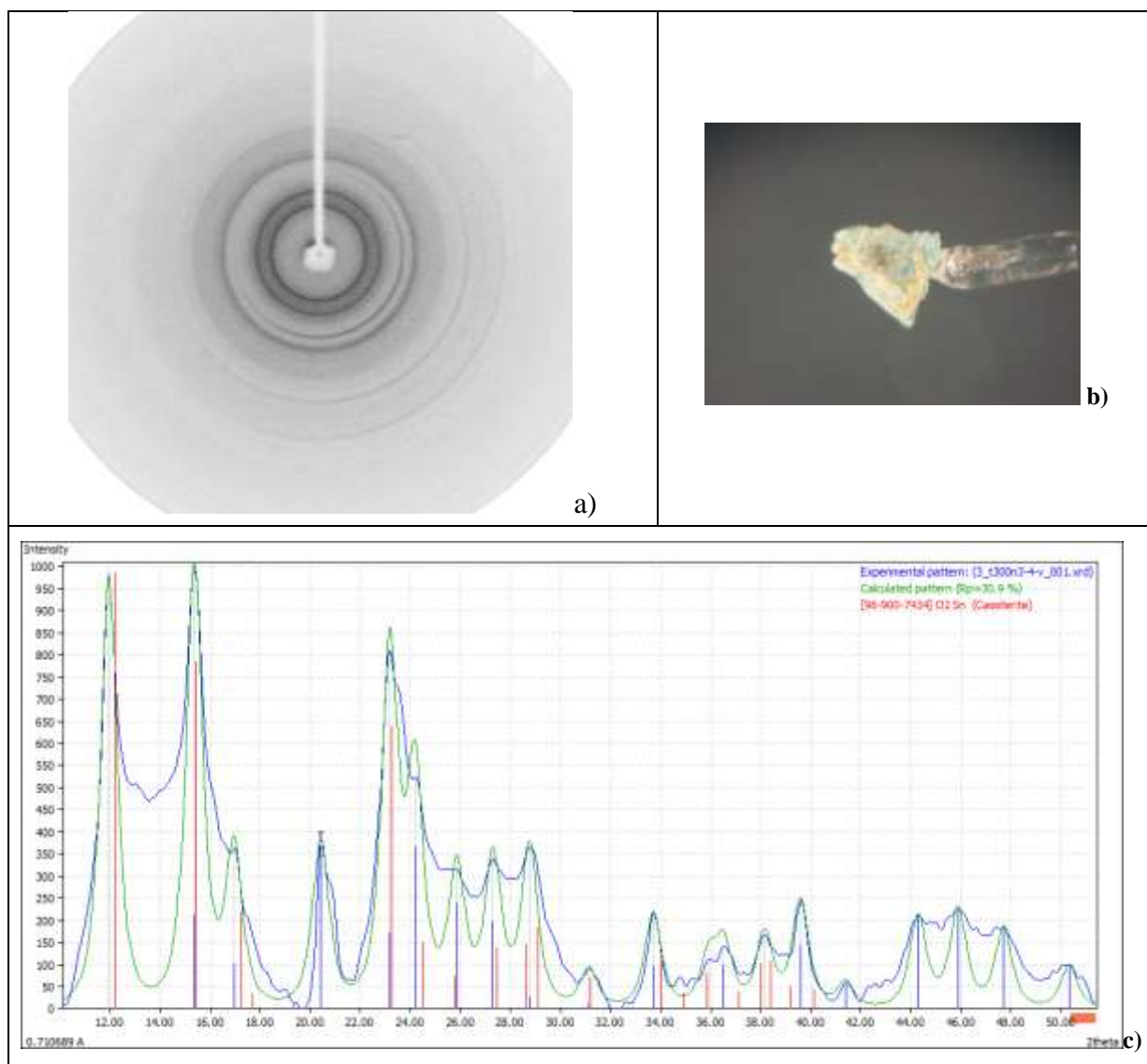
<sup>11</sup> Il fattore di merito, FoM Figure of Merit, è un valore numerico con cui il software *Match!* indica l'accordo tra lo spettro di diffrazione di riferimento presente nel data base con quello sperimentale.



**Fig. 6.9 Campione Punta di lancia 4 -C:** a) immagine di diffrazione; b) foto al microscopio del campione; c) spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *goethite* (FeO(OH)) [96-900-3078].



**Fig. 6.10** Campione *Punta di lancia 4 -S*: a) immagine di diffrazione; b) foto al microscopio del campione; c) spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *magnetite* (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [96-900-2319] e della *goethite* (FeO(OH)) [96-900-3078].



**Fig. 6.11 Campione Camp-V:** a) immagine di diffrazione; b) foto al microscopio del campione; c) spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *cassiterite* (SnO<sub>2</sub>) [96-900-7434], il colore verde è dovuto alla presenza di rame.

## 6.1. Bimba di Crustumerium

Tra i pani di terra analizzati, una trattazione a parte merita quello contenente resti umani. In Tab. 6.8 sono riportate le varie fasi della preparazione. Dal corredo funerario presente nella tomba e da un primo esame antropologico sembra si tratti di una bambina di 6 o 7 anni (Fraioli, 2010).

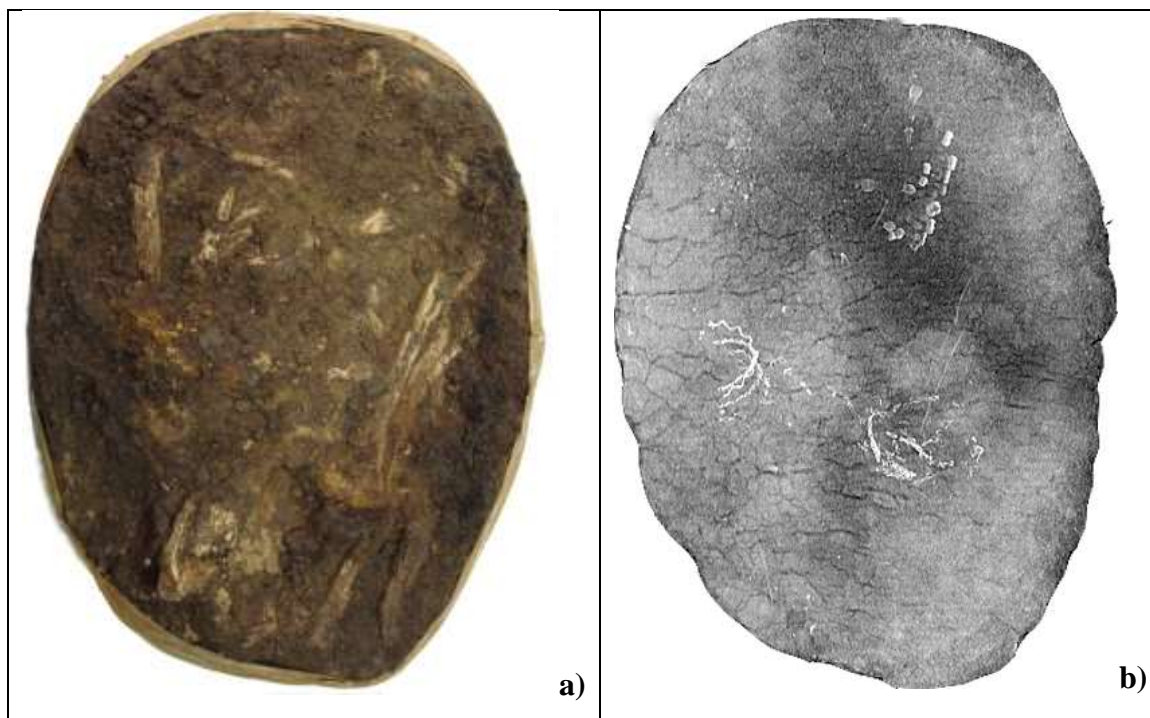
Tab. 6.8 Preparazione del pane di terra contenente resti umani.



Le dimensioni del pane sono 45 cm X 33 cm con uno spessore di circa 8 cm. Dall'indagine visiva si poteva solo dedurre la presenza di ornamenti metallici nella zona delle braccia a causa della presenza di evidenti prodotti di corrosione. Prima si è proceduto con l'indagine radiografica. Date le dimensioni del pane, utilizzando come rivelatore l'IP, sono state fatte delle radiografie di prova a 90 kV, 1.5 mA 10 s, che hanno mostrato la presenza di particolari ornamenti.

In Fig. 6.12 è mostrato il confronto tra l'immagine fotografica e quella radiografica (estratta dalla TAC). Nella radiografia sono ben visibili gli ornamenti delle braccia e la posizione dei denti, le ossa dello scheletro non sono visibili perché hanno la stessa radiopacità della terra che le contiene.



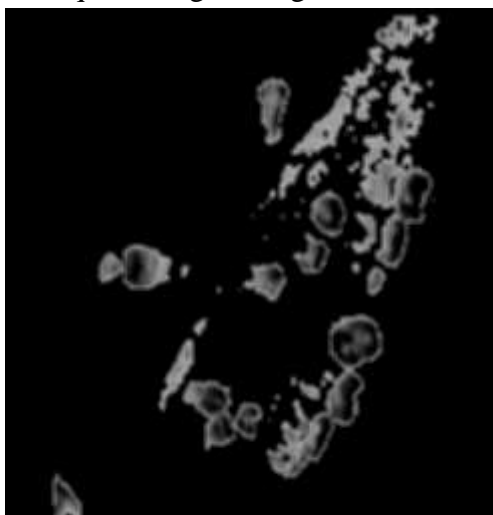


**Fig. 6.12** Confronto tra immagine fotografica del pane di terra **a)** e immagine radiografica **b)**; sono ben riconoscibili gli ornamenti delle braccia in corrispondenza dei prodotti di corrosione. La radiografia ha svelato la presenza anche dei denti. (Radiografia estratta dalla TAC)

Per quanto riguarda gli ornamenti la radiografia mostra il loro stato di conservazione precario, anche in questo caso il metallo risulta essere completamente mineralizzato e la struttura originale frammentata.

Le immagini radiografiche sono state studiate ed elaborate. Anche in questo caso, a causa dell'eccessiva disidratazione della terra, si sono formate delle fratture che interessano tutto il volume del pane e vanno ad interessare anche gli oggetti in esso contenuti.

In Fig. 6.13 è riportata una elaborazione della radiografia utilizzando il software ImageJ, utilizzando prima l'algoritmo *Enhance contrast* che aumenta il contrasto equalizzando l'istogramma dei grigi, poi è stata creata una maschera per mettere in risalto i denti e quel che resta della mandibola rispetto alla terra che li contiene.



**Fig. 6.13** Rielaborazione dell'immagine radiografica relativa ai denti, utilizzando il programma ImageJ

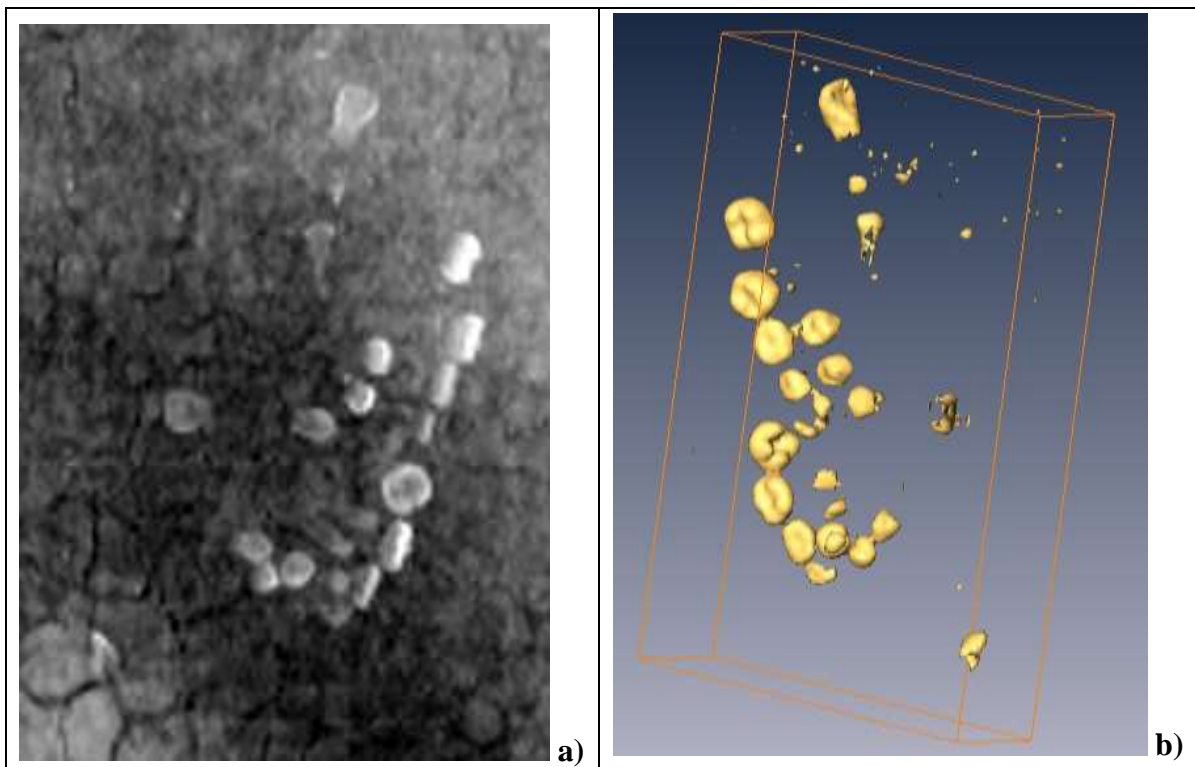
L'unicità del reperto ha fatto decidere di eseguire una tomografia, per la quale è stato contattato un laboratorio di analisi diagnostiche mediche.

La tomografia o TAC (Tomografia Assiale Computerizzata) si basa sul principio che acquisendo tante proiezioni radiografiche dello stesso oggetto ad angolazioni diverse è possibile ricostruirlo nella sua terza dimensione. Come è stato spiegato nel Capitolo 4, la radiografia è una misura integrale dell'attenuazione del fascio di raggi X lungo una certa direzione.

Per ricostruire una immagine tridimensionale, si riprendono più immagini radiografiche a diverse angolazioni facendo ruotare l'oggetto attorno ad un unico asse di rotazione. Queste vengono rielaborate con complessi algoritmi matematici (Grangeat, 2009) ottenendo delle immagini digitali che rappresentano la distribuzione della densità dell'oggetto in una sua sezione interna (slice). In questo tipo di immagini ricostruite, il voxel (*volumetric picture element*) è l'elemento di volume. Quanto più piccolo è il volume rappresentato da un voxel, tanto maggiore è la risoluzione spaziale. In questo caso le dimensioni del voxel sono  $0.91 \times 0.91 \times 1.25 \text{ mm}^3$ .

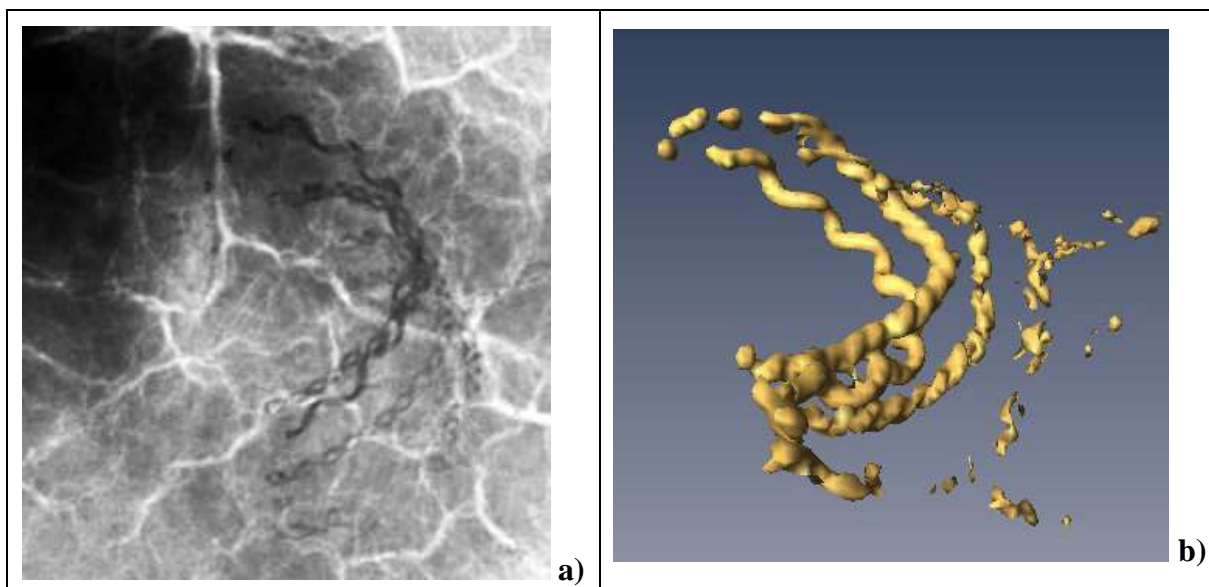
Le immagini ottenute con la TAC hanno l'estensione DICOM (**D**igital **I**maging in **C**ommunications and **M**edicine), questo rappresenta uno standard per archiviare dati radiologici in campo medico. Oltre all'immagine radiografica, un file DICOM contiene anche una intestazione in cui sono registrate le informazioni sul paziente, sul tipo di macchina utilizzata per realizzare la misura e altre informazioni di tipo tecnico.

I file DICOM sono stati elaborati utilizzando un programma specifico per la ricostruzione delle immagini tridimensionali, *Amira v.5.2*. Dopo aver importato i dati, ciascuna immagine è stata controllata ed all'occorrenza equalizzata. Poi sono state selezionate le porzioni di volume contenente gli oggetti d'interesse, i denti e gli ornamenti delle braccia. Per la ricostruzione è stato sufficiente applicare una isosuperficie. In Fig. 6.14 è riportata la ricostruzione tridimensionale dei denti confrontata con la loro immagine radiografica. In Fig. 6.15 e Fig. 6.16 sono riportate le ricostruzioni degli ornamenti delle braccia. Questo tipo di analisi ha mostrato la reale distribuzione spaziale degli ornamenti all'interno della terra e il fatto che si presentano quasi completamente frammentati all'interno del volume che li contiene.

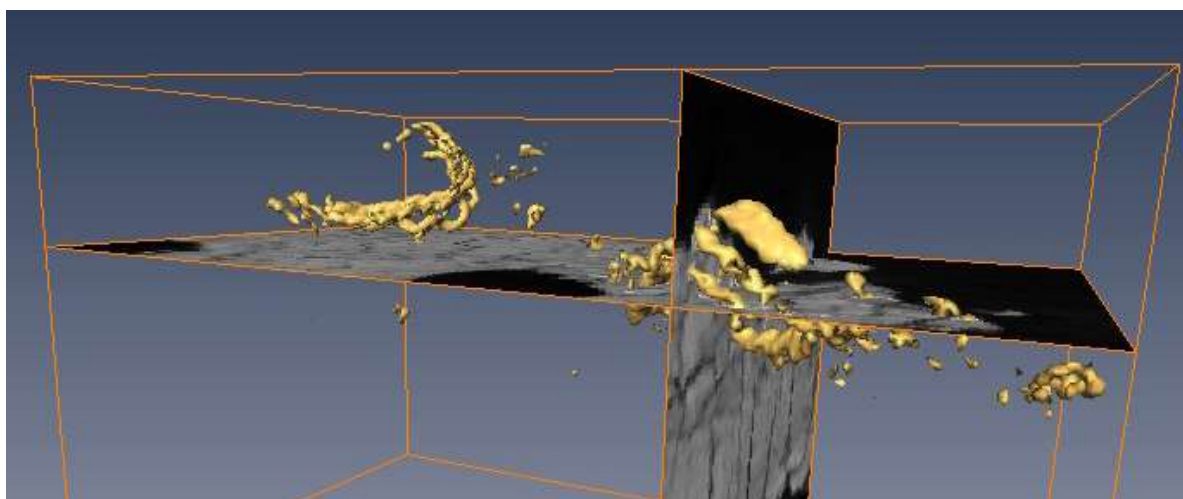


**Fig. 6.14** Confronto tra Immagine radiografica dei denti (a) e ricostruzione virtuale (b) ottenuta rielaborando i dati della TAC con il software Amira.





**Fig. 6.15** Confronto tra Immagine radiografica dell'ornamento sul braccio destro (a) e ricostruzione virtuale (b) ottenuta rielaborando i dati della TAC con il software Amira.



**Fig. 6.16** Ricostruzione tridimensionale degli ornamenti delle braccia. Il profilo arancione indica il volume del pane di terra. E' ben visibile la distribuzione spaziale dell'ornamento, come una sezione assiale e saggittale del volume che lo contiene.

Dallo studio delle radiografie e della ricostruzione tridimensionale, sembra si tratti di ornamenti costituiti da fili di bronzo avvolti insieme a del materiale organico ormai scomparso. Questi ornamenti si trovano all'altezza dei gomiti e non si riesce a capire se facessero parte di una decorazione delle vesti, oppure se avessero la funzione di bracciali.

La zona degli ornamenti presentava parti staccate, di conseguenza sono stati fatti due piccoli prelievi sul braccio destro e sul braccio sinistro. In Fig. 6.17 e Fig. 6.18 sono riportate le foto al microscopio Bresser 40X dei prelievi del singolo filo e del doppio filo ritorto con le relative sezioni in cui si nota che il metallo si è completamente trasformato in minerale.

Dalle foto dei prelievi i fili risultano essere leggermente schiacciati, si deduce che non siano stati realizzati con una trafilatura, ma piuttosto tagliando delle strisciole di lamiera di bronzo che sono state successivamente avvolte insieme a del materiale organico.

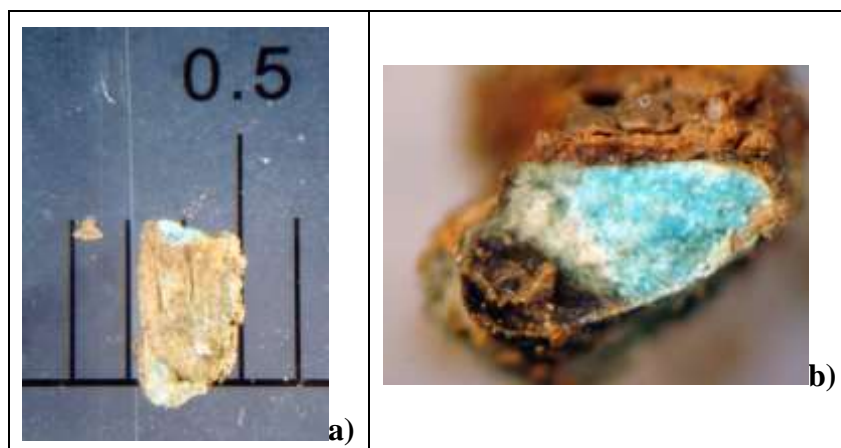
La fluorescenza X è stata utilizzata per ricavare la lega metallica degli ornamenti delle braccia che è risultata analoga a quella degli altri oggetti in bronzo analizzati. In Graf. 6.1 e in Graf. 6.2 sono riportati gli spettri di fluorescenza dei frammenti, in cui sono indicati i picchi più significativi.

Da uno dei prelievi effettuati sono stati preparati due campioni per la diffrazione una dalla patina interna verdina ed uno da quella esterna rossiccia (Fig. 6.19 b e Fig. 6.20 b), nei quali sono state individuate le fasi cristalline della *goethite*<sup>12</sup> ( $\text{FeO}_2$ ) e della *cassiterite*<sup>13</sup> ( $\text{SnO}_2$ ).

Per verificare la presenza di eventuale materiale organico, è stato deciso di analizzare al SEM-EDS (Scanning Electron Microscope - Energy-dispersive X-ray spectroscopy) i prelievi. In Fig. 6.21 è riportata l'immagine al SEM della patina interna verde; si nota la struttura compatta ed uniforme. In Graf. 6.3 è riportato uno spettro EDS in cui sono indicati i picchi più significativi soprattutto Sn e O che confermano i dati della diffrazione in cui è stata individuata la *cassiterite*.

In Fig. 6.22 è riportata l'immagine al SEM della patina esterna rossastra, si nota la struttura porosa non omogenea, completamente diversa da quella interna verde. La tabella affianco riporta le misure EDS in cui è prevalente la presenza di Fe e O e questo conferma i dati della diffrazione.

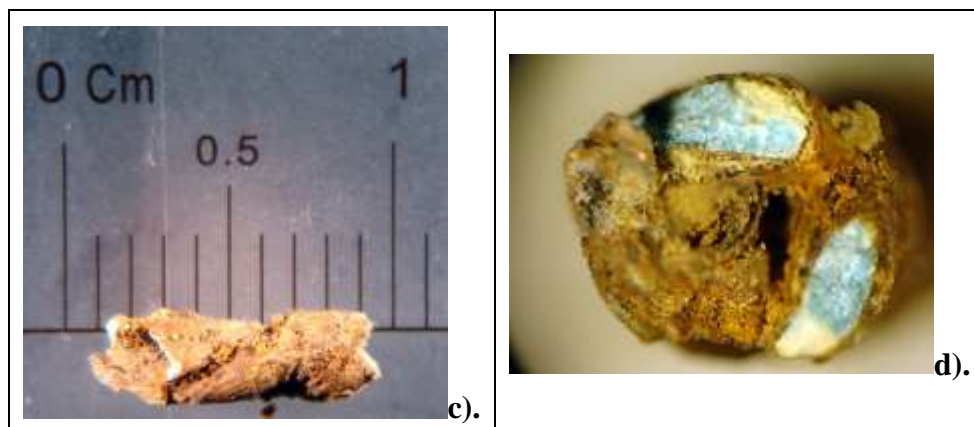
Tutti i pani di terra analizzati contengono manufatti completamente mineralizzati, questo indica un ambiente di sepoltura molto aggressivo. Le analisi condotte sono risultate essenziali per il recupero e la conservazione degli oggetti. Nel caso della bimba di Crustumerium è stato deciso di non procedere con il recupero e il restauro degli ornamenti delle braccia. Restano le analisi condotte a testimonianza del ritrovamento.



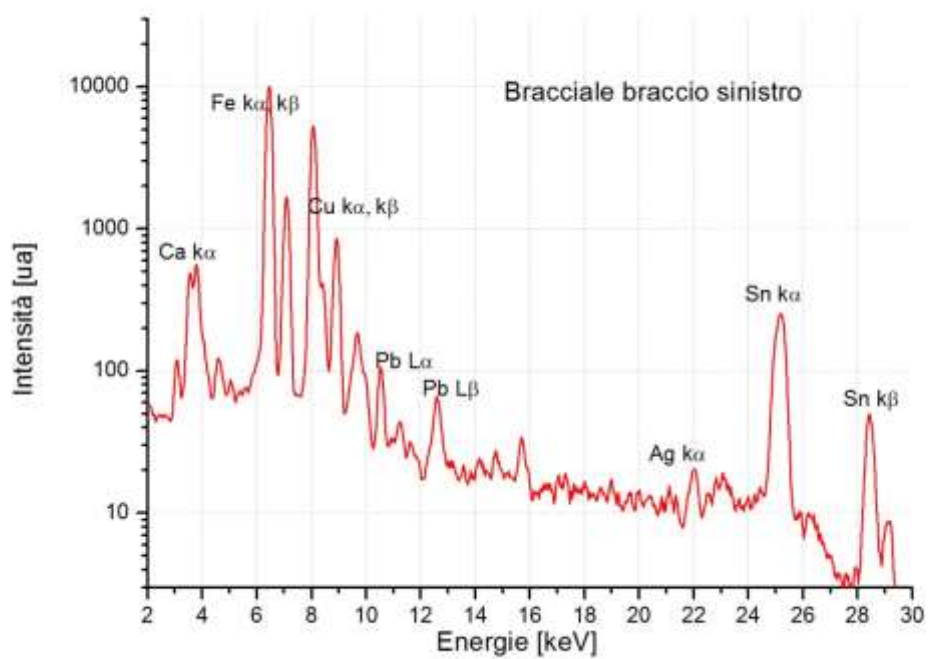
**Fig. 6.17** Foto al microscopio Bresser 40X **a)** prelievo dell'ornamento sul braccio destro, **b)** sezione del prelievo dell'ornamento sul braccio destro.

<sup>12</sup> [96-901-1413]

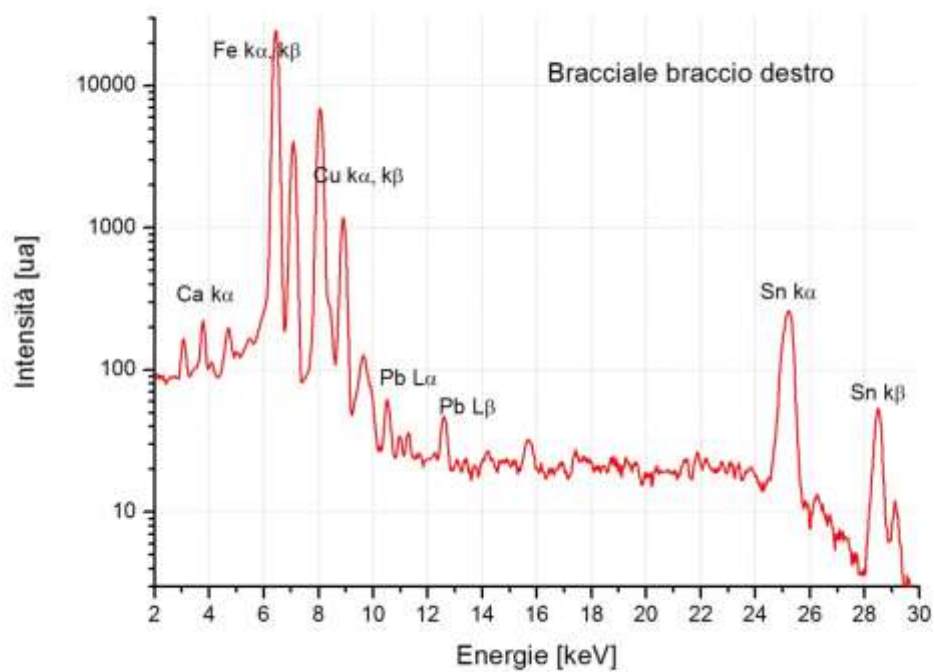
<sup>13</sup> [96-500-0225]



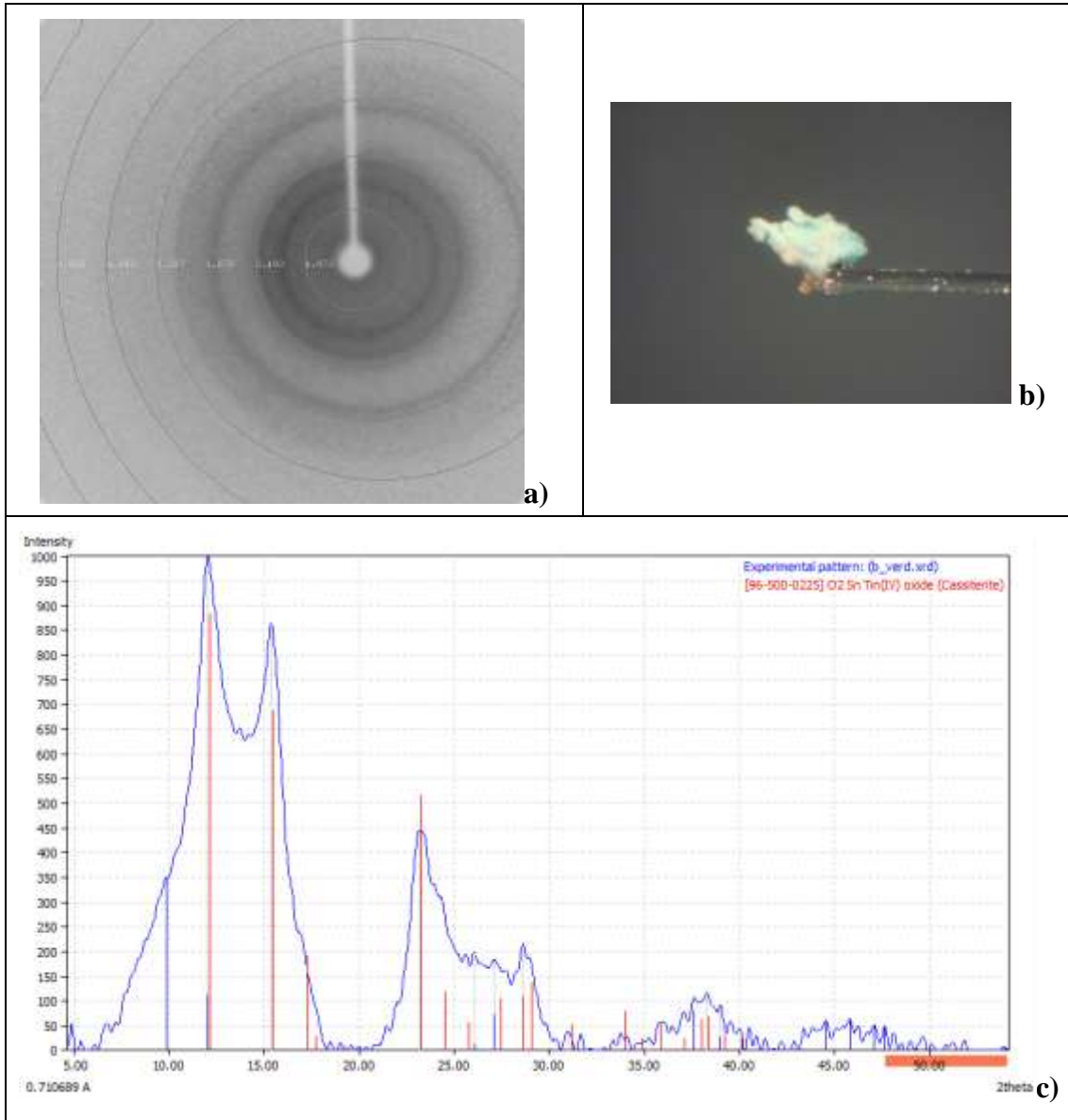
**Fig. 6.18** Foto al microscopio Bresser 40X **a)** prelievo dell'ornamento sul braccio sinistro, **b)** sezione del prelievo dell'ornamento sul braccio sinistro.



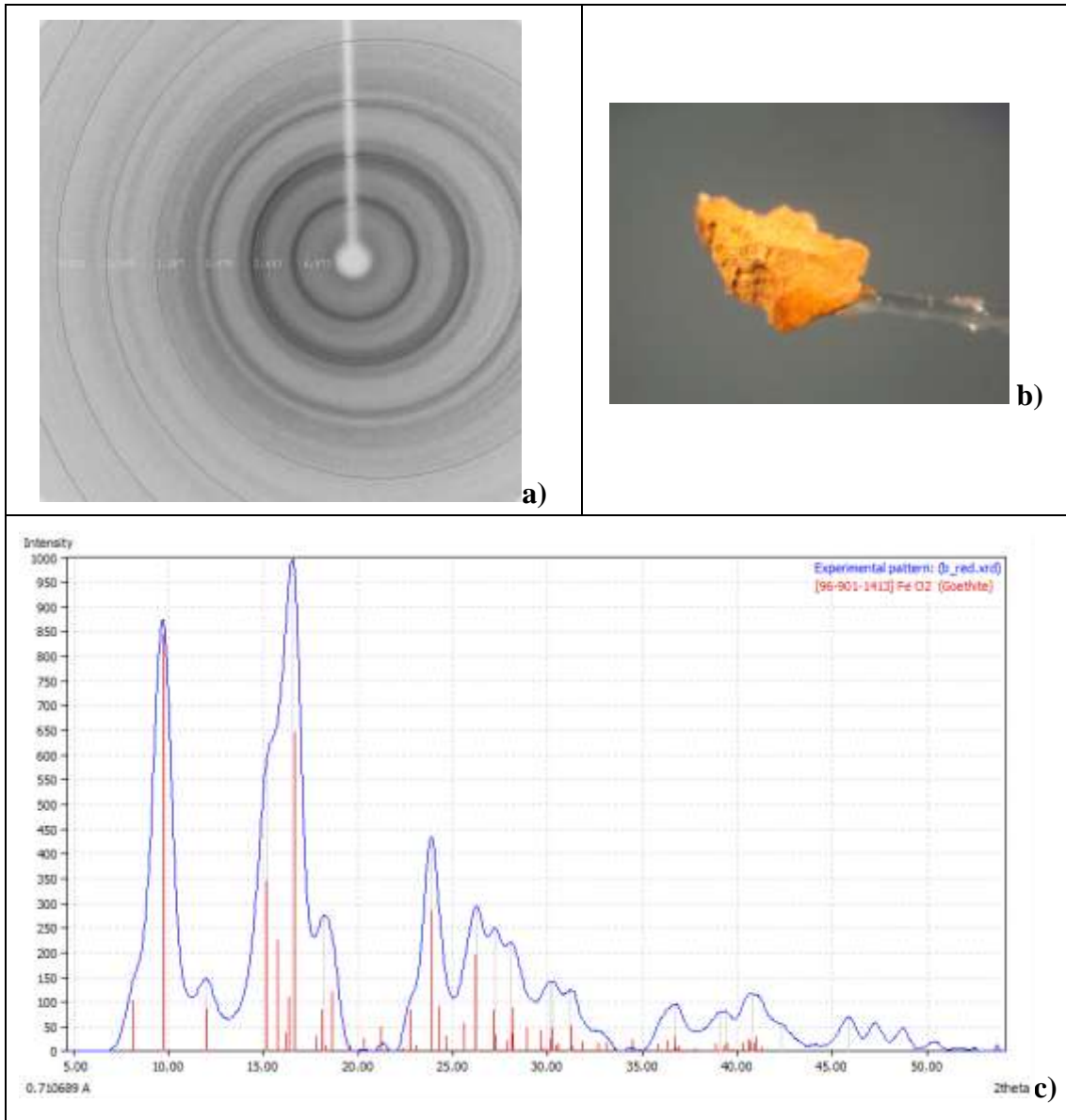
**Graf. 6.1** Misura XRF sul campione prelevato sul braccio sinistro. Sono indicati i picchi più significativi.



**Graf. 6.2** Misura XRF sul campione prelevato sul braccio destro. Sono indicati i picchi più significativi.



**Fig. 6.19** Campione **Bimba-Verde**: **a)** immagine di diffrazione; **b)** foto al microscopio del campione; **c)** spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) [96-500-0225, FoM = 0.78], il colore verde è dovuto alla presenza di rame.



**Fig. 6.20** Campione **Bimba-Rosso**: **a)** immagine di diffrazione; **b)** foto al microscopio del campione; **c)** spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *goethite* ( $\text{FeO}_2$ ) [96-901-1413, FoM= 0.82]



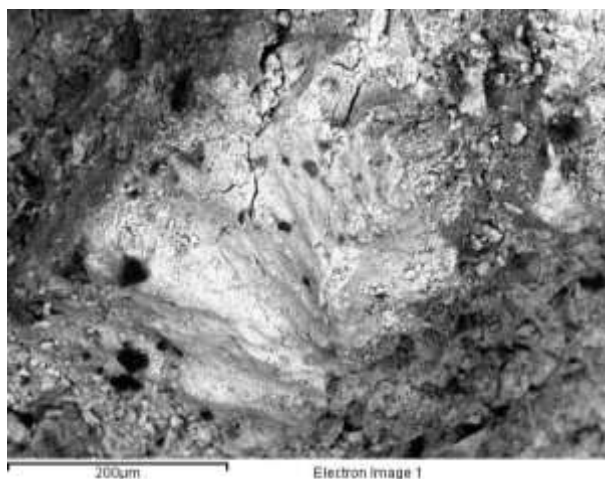
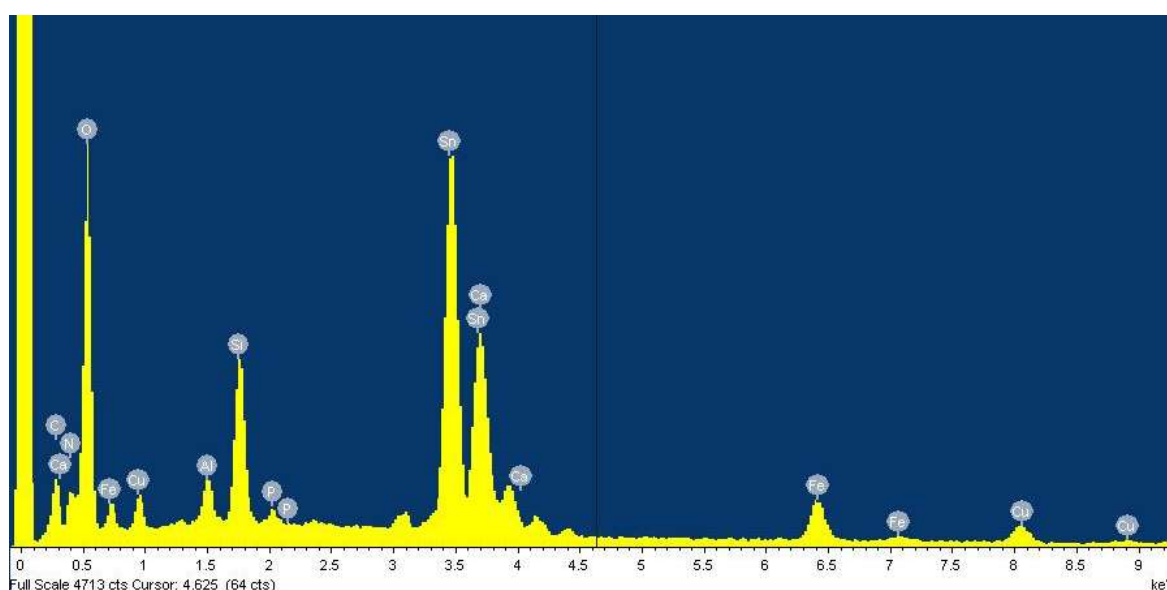
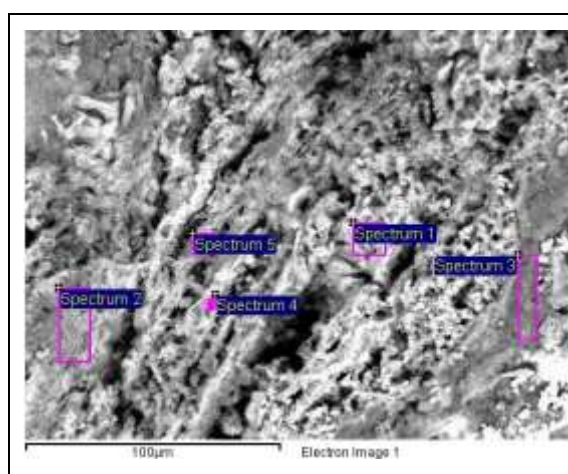


Fig. 6.21 Immagine al SEM della patina interna verde



Graf. 6.3 Spettro EDS della patina verde



	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Cu	Sn
<b>1</b>	7.90	54.61	0.55	20.75	0.91	11.37	3.92	nr
<b>2</b>	5.12	34.65	1.18	20.08	1.38	11.17	24.34	2.08
<b>3</b>	39.50	18.76	3.40	10.88	1.38	20.88	5.20	nr
<b>4</b>	4.62	31.43	1.10	20.94	1.62	27.22	13.08	nr
<b>5</b>	nr	19.39	nr	11.37	1.00	47.29	20.96	nr

Fig. 6.22 Immagine al SEM della patina esterna rossastra; tabella delle percentuali in peso, i numeri delle misure sono relativi ai riquadri viola dell'immagine a sinistra.

## 7. Indagini sperimentali: Monete romane

I processi di degrado, e di conseguenza i problemi conservativi delle monete, sono strettamente correlati al tipo di metallo o lega utilizzato per la coniazione. In questo lavoro sono state analizzate solo monete di rame o di una sua lega. Le monete si trovavano in uno stato di conservazione molto variabile, determinato dalla composizione della lega metallica e dalla giacitura. Generalmente le monete hanno subito mutamenti conseguenti all'interramento, che determinano profonde alterazioni della loro struttura chimico-fisica. Tali mutamenti sono imputabili a processi corrosivi che trasformano il metallo in prodotti di corrosione più o meno stabili e talvolta stratificati con depositi terrosi. Pertanto risulta difficile, se non impossibile, l'identificazione di una moneta prima della conservazione. (Fig. 7.1).

Diversi lavori applicano le tecniche a raggi X nello studio di monete antiche. È stata utilizzata la fluorescenza X per studiare gli elementi in traccia all'interno della lega metallica e attraverso questi cercare di risalire alla provenienza delle monete (Guerra, 2000). Fluorescenza e diffrazione X sono spesso utilizzate insieme per l'identificazione della lega e dello stato di degrado (Pitarch & Queralt, 2010) (Mata & all, 2010). Mentre il primo studio prima del restauro che ha utilizzato la tecnica xeroradiografia risale al 1989 (Foster & Macisaac, 1989), riscontrando delle limitazioni con monete ad alto contenuto in Pb, superate negli ultimi anni, con l'utilizzo della luce di sincrotrone (Griesser & all, 2012). In questo lavoro è stato applicato il protocollo messo a punto che ha permesso di ottenere ottimi risultati.



Fig. 7.1 Esempi di monete di scavo non ancora restaurate, il conio è illeggibile.

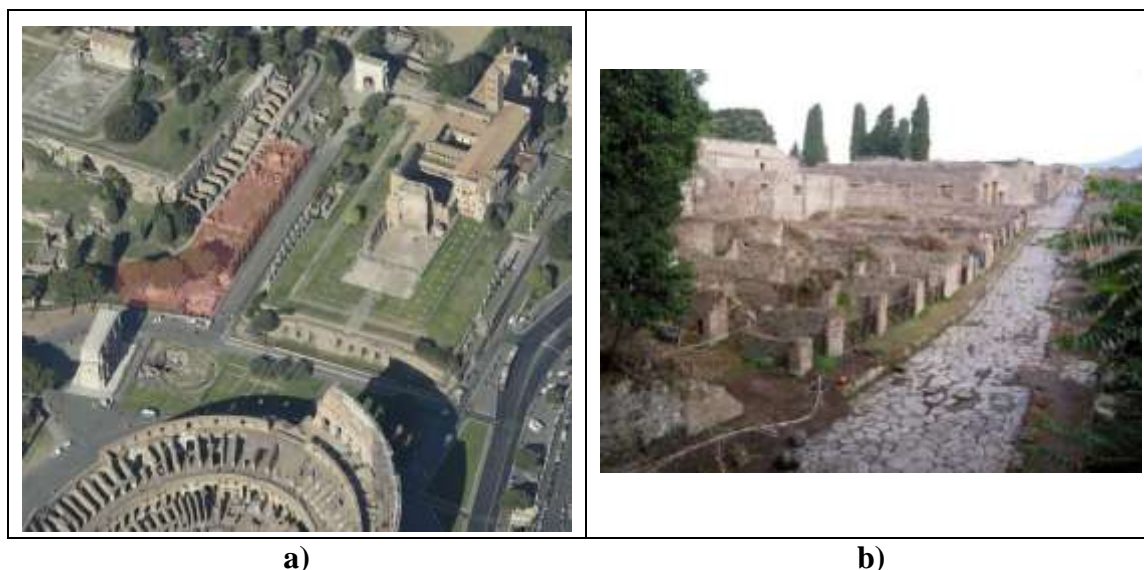
Per lo studio delle monete analizzate, è stata istituita una collaborazione con il Dipartimento di Scienze del Patrimonio Culturale dell'Università degli Studi di Salerno, con il Dott. Giacomo Pardini nell'ambito del suo dottorato in *Metodi e metodologie della ricerca archeologica e storico artistica*. Si tratta di un centinaio di monete recuperate nello scavo alle pendici nord-orientali del Palatino in Roma<sup>14</sup> e in quello della *Regio VIII, Insula 7.1-15* di Pompei<sup>15</sup>. Un gruppo di monete provengono dallo scavo dell'interro della Falegnameria di Villa Medici e sono state analizzate per

<sup>14</sup> Lo scavo di questo settore della città è iniziato nel 2011 in regime di concessione del Ministero per i Beni e le Attività Culturali (MiBAC) al Dipartimento di Scienze dell'antichità della Sapienza-Università di Roma. Direttore scientifico è Clementina Panella, direttore archeologo per conto della Soprintendenza Speciale per i Beni Archeologici di Roma è Roberto Egidi.

<sup>15</sup> Le indagini, condotte in regime di concessione da parte del MiBAC (anni 2005-2009), rientrano nell'ambito del *Pompeii Archaeological Research Project: Porta Stabia* e sono state dirette da Steven J.R. Ellis (*University of Cincinnati*) e Gary Devore (*Stanford University*); direttore archeologo per conto della Soprintendenza Speciale per i Beni Archeologici di Napoli e Pompei è stato Antonio D'Ambrosio.

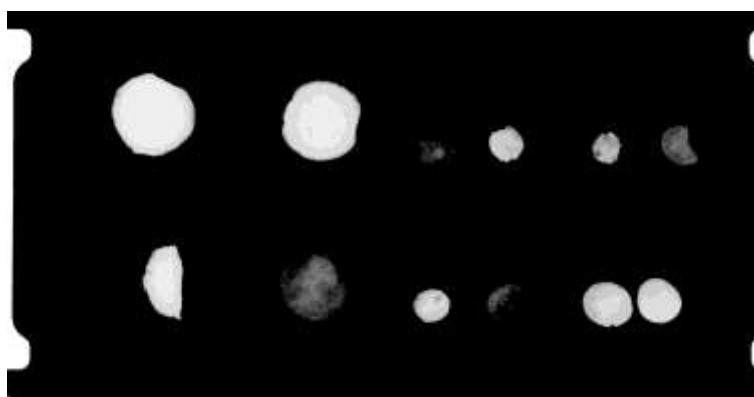


conto della SSBAR, ma ancora non sono state ancora studiate ed identificate dal punto di vista archeologico. Pertanto verranno discussi solo i risultati delle analisi.



**Fig. 7.2 a)** Veduta aerea del Palatino, in rosso è indicata l'area dello scavo; **b)** veduta della regio VIII, Insula 7.1-15.

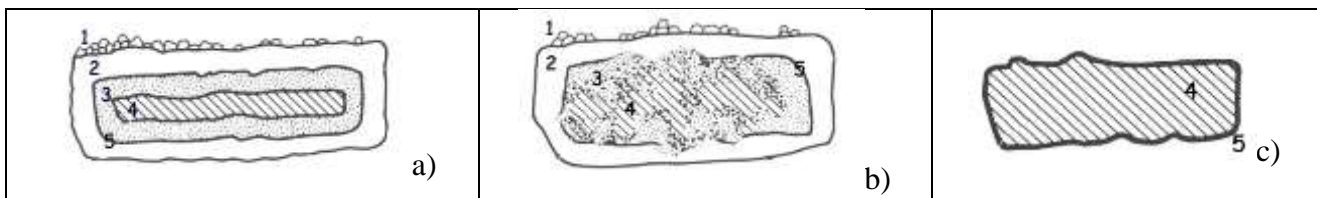
Non conoscendo a priori la radiopacità delle monete, per la radiografia si è proceduto analizzandone alcune ad una data tensione di tubo; successivamente è stato aumentato o diminuito il potere penetrante del fascio cercando il miglior risultato. In Fig. 7.3 è riportata una radiografia di prova, eseguita con le seguenti condizioni sperimentali: 85 kV, 1.2 mA 10 s. Si notano le monete in cui il metallo è spesso e ben conservato (quelle completamente bianche che hanno assorbito più fotoni) e quelle più sottili e con il metallo più degradato, più trasparenti ai raggi. Per le prime è stato necessario ripetere l'esposizione ad una tensione di tubo superiore: 95 kV, 1.2 mA 10 s; per le seconde è stata utilizzata una tensione di tubo inferiore: 80 kV, 1.2 mA 10 s. Queste considerazioni, insieme con l'indagine visiva, hanno permesso di fare una prima classificazione delle monete in base al loro stato di conservazione. Inoltre si riescono a distinguere le monete il cui metallo è costituito essenzialmente da solo rame, in quanto più trasparenti ai raggi X, e quelle contenenti piombo, in cui si nota la presenza di 'spot' neri che corrispondono ai globuli di piombo che a volte si formano durante il raffreddamento della lega metallica.



**Fig. 7.3** Radiografia di prova di un gruppo di monete da Pompei. 85 kV, 1.2 mA 10 s, rivelatore IP. Si nota la differenza tra monete di rame (immagini radiografiche più trasparenti) e monete in cui il metallo è più spesso e meglio conservato (immagini radiografiche più radiopache).

Nelle immagini radiografiche delle monete, non sempre è visibile e ben distinguibile il conio, e nel caso in cui lo sia, la difficoltà nell'interpretazione sta nel fatto che la radiografia di una moneta presenta la sovrapposizione delle due facce. Pertanto ciascuna immagine è stata elaborata e studiata singolarmente insieme al Dott. Pardini. Nel caso in cui il conio non era visibile, la radiografia ha comunque fornito informazioni utili per determinare lo stato di conservazione del metallo o lega metallica utilizzata e si è riusciti ad avere informazioni sul processo di fabbricazione.

I fenomeni corrosivi a cui sono soggette le monete sono molteplici (Robbiola, et al., 1998) e tutti dipendono dai processi chimico-fisici avvenuti durante l'interramento e che possono continuare anche quando sono state estratte dalla terra se non opportunamente conservate. Per quanto riguarda lo stato di conservazione dei particolari che riguardano la superficie (conio), possiamo distinguere tre casi. Il primo in cui il conio è conservato nei prodotti di corrosione. Il secondo in cui la superficie metallica è completamente disgregata e il terzo ed ultimo caso in cui la superficie metallica ha mantenuto la sua forma originaria e risulta ricoperta da una sottile e uniforme patina (Fig. 7.4). In seguito verranno mostrati i risultati dell'indagine radiografica in riferimento allo stato di conservazione delle monete.



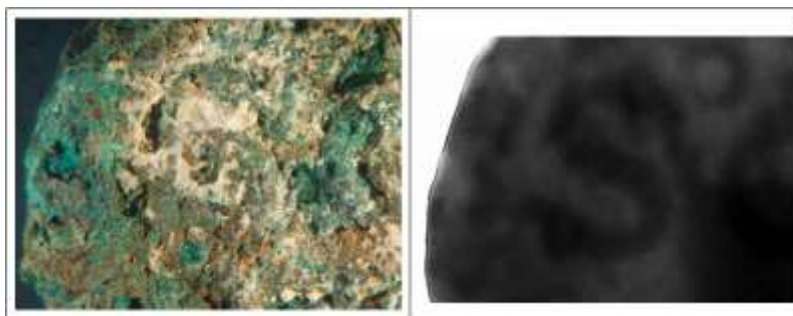
**Fig. 7.4** Schema di moneta corrosa in cui a) sono conservati i dettagli del conio nei prodotti di corrosione; b) la superficie metallica è disgregata dalla corrosione; c) moneta che ha conservato la superficie metallica [LEGGENDA: 1=minerali della terra, grani di quarzo, etc; 2=prodotti di corrosione secondari, come malachite, cuprite, composti di rame e cloro; 3=prodotti di corrosione, maggior parte cuprite; 4=nucleo metallico; 5=Superficie originale della moneta] (schema liberamente modificato da (Scott, 1991))

Nelle Tab. 7.4 e Tab. 7.2 sono riportati alcuni esempi delle monete identificate con la radiografia, per le altre monete si rimanda all'**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** In Tab. 7.1 sono riportate le monete provenienti dagli scavi del Palatino. Sono messe al confronto la foto della moneta prima del restauro, l'immagine radiografica elaborata e la foto di una moneta di riferimento<sup>16</sup>. In Tab. 7.2 sono riportati degli esempi delle monete provenienti dagli scavi di Pompei. In questo caso è possibile fare il confronto anche con le foto dopo la pulizia ed il restauro. In Fig. 7.5 e Fig. 7.6 sono riportati i confronti tra i dettagli del conio visti al microscopio ottico (40X) e le rispettive immagini radiografiche. Nella prima figura è ben visibile come i prodotti di corrosione e la terra oscurano la superficie metallica originale e quindi i dettagli del conio, che sono invece ben distinguibili nella radiografia. Nella seconda figura è chiaro come i prodotti di corrosione hanno sostituito il metallo. Ciò è ancora più evidente in Fig. 7.7 e Fig. 7.8, ma anche se nella parte conservata è ancora visibile parte del conio, non è stato tuttavia possibile identificare la moneta.

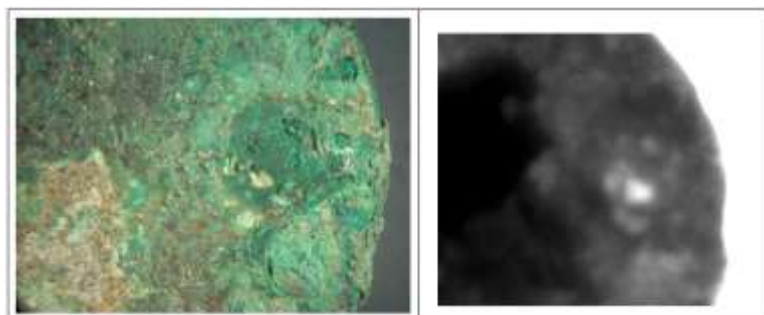
<sup>16</sup> da [www.coinarchives.com](http://www.coinarchives.com)

Tab. 7.1 Monete provenienti dagli scavi del Palatino.

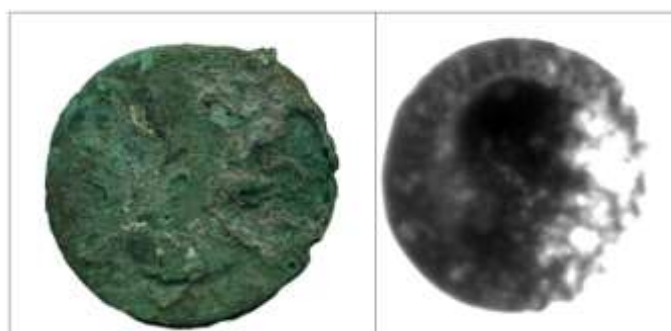
Foto moneta prima restauro	Radiografie [80 kV, 1.2 mA, 10 s]	Foto riferimento
<b>Asse di Tiberio per il Divo Augusto (14-37 d.C.)</b>		
		
		
<b>Asse di Caligola (37-41 d.C.)</b>		
		
		
<b>Quadrante di Claudio (41-54 d.C.)</b>		
		
		



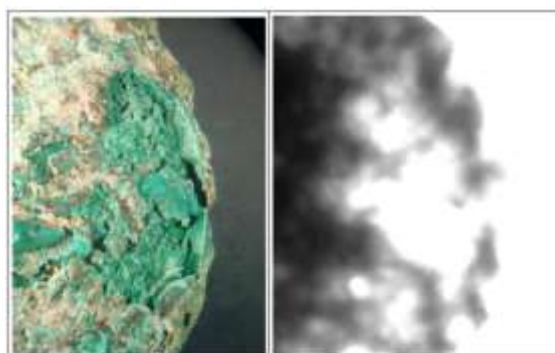
**Fig. 7.5** Particolare del quadrante di Claudio: a sinistra foto al microscopio Dresser 40X, a destra radiografia.



**Fig. 7.6** Particolare dell'asse di Tiberio per il Divo Augusto: a sinistra foto al microscopio Bresser 40X, a destra radiografia.




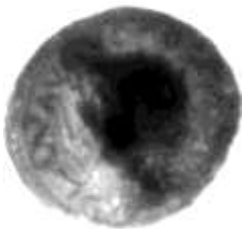











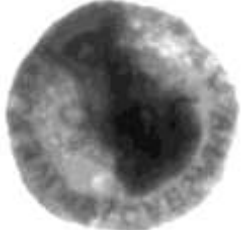



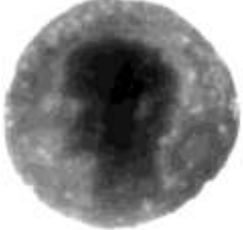



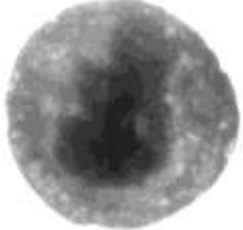


**Fig. 7.7** Moneta non identificata a causa del forte degrado del metallo.



**Fig. 7.8** Particolare della moneta non identificata: il metallo si è trasformato in prodotti di corrosione.



Tab. 7.2 Monete provenienti da un tesoretto da Pompei costituito da assi.

Foto moneta prima restauro	Radiografie [80 kV, 1.5 mA, 5 s]	Foto moneta dopo restauro	Foto riferimento
<b>Asse di Tiberio (7-34 d.C.) (C6-7)</b>			
			
			
<b>Asse di Claudio (41-54 d.C.) (C6-11b)</b>			
			
			
<b>Asse di Gaio (37-41 d.C.) (C6-9)</b>			
			
			

Il restauro di una moneta può richiedere da un minimo di un'ora a numerose ore lavorative, a seconda dello stato di conservazione e della compattezza dei prodotti di corrosione che la ricoprono (Angelini & Colacicchi, 2003). Una valutazione oggettiva dello stato di degrado del metallo attraverso la radiografia aiuta a valutare i tempi ed i costi del restauro. Nel caso della moneta di Fig. 7.7, ad esempio, si potrebbe decidere di non procedere con il restauro.

Come è stato detto, in alcuni casi la radiografia non ha mostrato alcun dettaglio del conio, in quanto non più conservato, ma ha permesso di ricavare informazioni sul processo di fabbricazione.

In generale la fabbricazione di una moneta segue tre tappe fondamentali (Lamoneta.it, 2012):

- la *preparazione della lega*, che doveva rispettare quantità ben definite
- la *realizzazione di 'tondelli'*, principalmente per fusione utilizzando apposite forme, dette matrici, costruite in materiale refrattario
- la *coniazione*, previo riscaldamento del tondello.

In questo contesto non si possono fare considerazioni quantitative sulle percentuali dei metalli utilizzati nelle leghe, in quanto questo richiederebbe indagini distruttive (tipo sezioni metallografiche) che esulano questa trattazione. Si possono fare solo considerazioni qualitative.

Come riportato in letteratura il Pb veniva aggiunto alla lega metallica sia per motivi tecnologici (abbassa il punto di fusione e migliora la colabilità della lega) che economici (il Pb era molto meno costoso dello Sn). (Giardino, 1998) (Scott, 1991) (Nicodemi & Mapelli, 2009) (Giardino, 1998; Scott, 1991) (Nicodemi & Mapelli, 2009)

Nelle leghe monetarie il Pb veniva aggiunto per rendere la lega più fluida (necessario per la realizzazione dei tondelli) e per rendere il Cu più facile da lavorare (facilitava il conio).

Il Pb si scioglie sia nel rame che nelle leghe Cu/Sn allo stato liquido (superiore ai 1000°C), mentre è insolubile allo stato solido. Durante la solidificazione si può avere la separazione del Pb sotto forma di globuli negli spazi interdendritici. Le dimensioni dei globuli sono funzione oltre che della percentuale di Pb presente anche della velocità di solidificazione della lega. (Leoni, 1984, p. 46) (Scott, 1991, p. 27).

Nelle monete di Tab. 7.3 con la radiografia (80 kV, 1.5 mA, 10 s) si distinguono i globuli di piombo di dimensioni macroscopiche, più radiopachi.

In Fig. 7.9 è riportata la radiografia di uno degli standard metallici (A) (Par. 5.1, Tab. 5.1) i puntini neri rappresentano il Pb disperso nella lega.

Quando la temperatura del fuso diminuisce, si solidifica il metallo con la più alta temperatura di fusione, il Cu, e successivamente il Pb. Si può dedurre che le monete hanno solidificato lentamente, e ciò ha permesso al Pb di formare i globuli.

Tab. 7.3 Monete che presentano globuli di piombo.






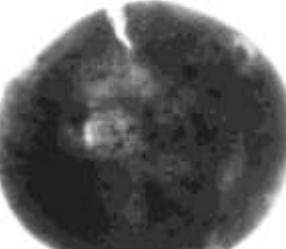
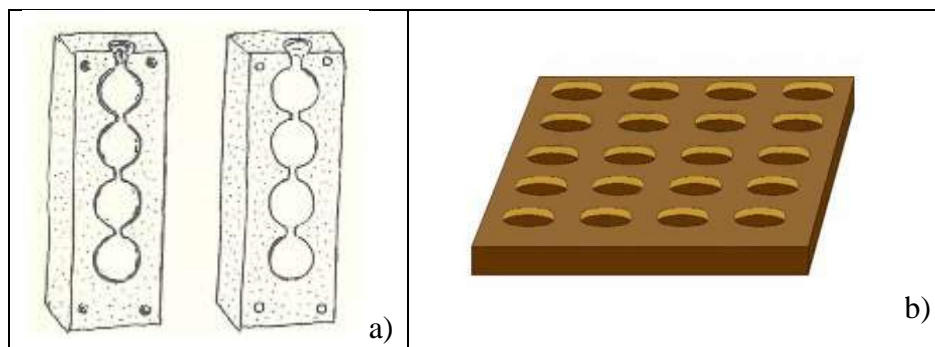
	<b>C11-55 (Pompei)</b>	<b>Moneta-3 (Villa Medici-Roma)</b>	<b>Moneta-7 (Villa Medici-Roma)</b>
<b>Foto monete</b>			
<b>Radiografie [80 kV, 1.5 mA, 10 s]</b>			



Fig. 7.9 Radiografia di uno standard di bronzo 95 kV-1.5 mA-5 s (Cu 77.43% -Pb 7.9% - Sn 7.16 % - Zn 6.02 % - As 0.19 % - altri elementi 1.3 %) L'immagine è stata ingrandita e contrastata da software per migliorare la visibilità della tessitura della lega.

Recenti studi (Griesser & all, 2012) dimostrano che a seconda della distribuzione dei globuli di Pb, si può dedurre se per la fabbricazione delle monete è stata utilizzata la tecnica della colata verticale oppure orizzontale. Nel primo caso il metallo fuso viene colato dall'alto all'interno di stampi chiusi disposti in verticale, nella seconda il metallo viene colato in stampi aperti disposti su piani orizzontali (Fig. 7.10) (Lamoneta.it, 2012).



**Fig. 7.10** Schemi di matrice **a)** chiusa a colata verticale e **b)** aperta a colata orizzontale (liberamente modificati da (Lamoneta.it, 2012)

Essendo differente la disposizione dei tondelli durante il raffreddamento, quelli realizzati con la colata verticale presentano agglomerati di globuli di Pb in un'unica zona del bordo esterno, mentre quelli realizzati con la colata orizzontale presentano una distribuzione dei globuli in tutto il volume della moneta. Ciò è dovuto al fatto che il Pb è più pesante del Cu. Nelle monete analizzate i globuli sono distribuiti quasi uniformemente nel corpo metallico, di conseguenza si deduce che per la creazione dei tondelli abbiano utilizzato matrici aperte.

Le immagini radiografiche hanno rivelato la presenza di cricche presenti nel metallo, come nel caso della Moneta-7 in Tab. 7.3 e delle monete riportate in Fig. 7.11. Durante la terza tappa della fabbricazione della moneta (il conio), il tondello veniva riscaldato e lavorato. Se durante il processo di ricottura la temperatura non era sufficiente per ricristallizzare il metallo, c'era la possibilità della formazione di fessurazioni o cricche causate dall'incrudimento. Nel caso delle monete analizzate, con molta probabilità, lo spessore delle cricche è aumentato a causa dei processi di corrosione. (Scott, 1991, p. 101)



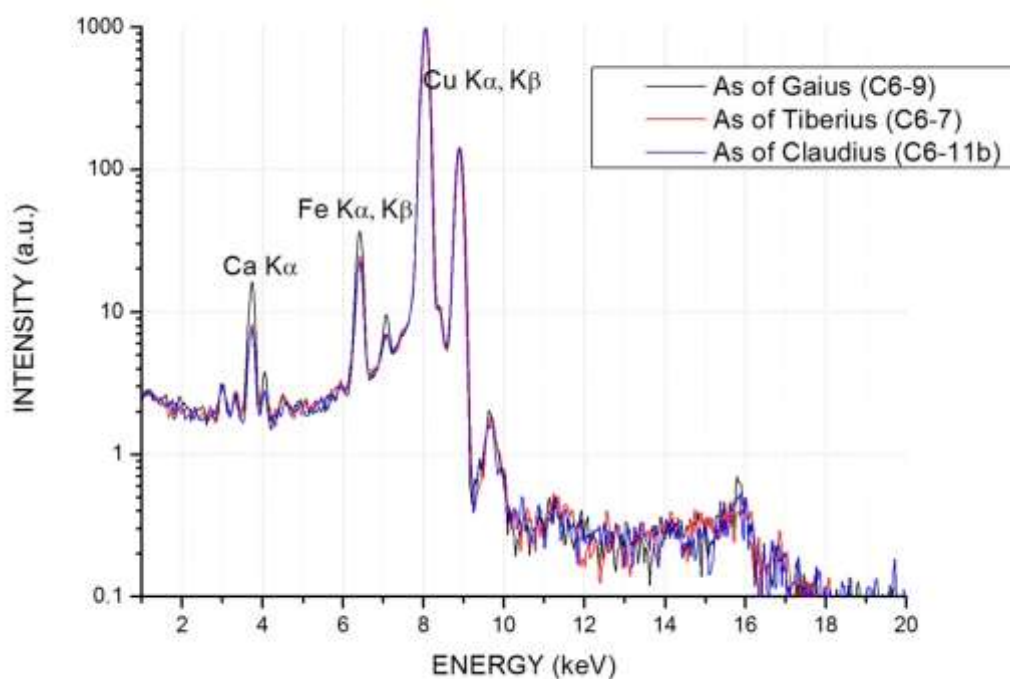
**Fig. 7.11** Radiografie di monete provenienti da Pompei, le frecce rosse indicano le cricche nel metallo non visibili ad occhio nudo.

Le misure di fluorescenza sono state eseguite sulle monete non restaurate e, spesso, non pulite. Le monete che costituiscono il tesoretto proveniente da Pompei (Tab. 7.4 e Tab. 7.5) sono state identificate tutte come *assi*. Dopo la Riforma di Augusto (23-20 a.C.) le monete di piccolo taglio, assi e quadranti, dovevano essere solo di Cu (Burnett, 2004) (Savio, 2000) e questo è stato confermato dalle analisi di fluorescenza. In Tab. 7.4 sono riportate le percentuali relative ed in Graf. 7.1 gli spettri di fluorescenza misurati sulle monete di Tab. 7.2. La presenza del Ni nelle monete C6-10b, C6-10c e C6-11 può essere associata a qualche impurezza presente nel Cu, mentre gli altri elementi sono imputabili alla terra di scavo.



**Tab. 7.4** Percentuali relative delle misure XRF eseguite sul tesoretto trovato a Pompei; le misure evidenziate sono quelle relative alle monete riportate in **Tab. 7.2** e nel **Graf. 7.1**.

Tesoretto Pompei	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Ni	Cu
<b>C6-7</b>	0.06	0.51	0.02	nr	nr	2.24	nr	97.17
<b>C6-8</b>	0.03	0.43	0.04	nr	nr	1.95	nr	97.56
<b>C6-9</b>	0.07	1.20	0.16	nr	nr	3.61	nr	94.96
<b>C6-10°</b>	0.04	0.53	0.04	nr	nr	1.87	nr	97.52
<b>C6-10b</b>	0.06	0.32	nr	nr	0.20	1.88	0.02	97.51
<b>C6-10c</b>	nr	0.30	nr	nr	0.06	0.92	0.94	97.78
<b>C6-11°</b>	0.09	0.72	0.13	nr	0.13	2.22	0.83	95.88
<b>C6-11b</b>	0.04	0.47	0.04	0.05	nr	1.55	nr	97.85
<b>C6-11c</b>	0.06	0.74	nr	nr	0.17	2.50	nr	96.52
<b>C6-12</b>	0.19	1.34	0.12	0.06	nr	5.57	nr	92.72
<b>C6-13</b>	0.07	0.91	0.11	0.10	nr	4.24	nr	94.58
<b>C6-14</b>	0.07	0.69	0.09	0.11	nr	2.95	nr	96.08
<b>C6-15</b>	nr	0.02	0.08	nr	nr	6.14	nr	93.76



**Graf. 7.1** Spettri di fluorescenza delle monete riportate nella **Tab. 7.2**

In **Tab. 7.5** sono riportate le misure di fluorescenza relative alle restanti monete trovate a Pompei. In alcune monete il Pb è presente solo in tracce, in altre in percentuale maggiore. Le tracce di As sono spesso legate ai minerali da cui è stato estratto il Cu. Gli elementi quali K, Ca, Ti, V, Mn e Fe sono principalmente associabili alla terra di scavo.

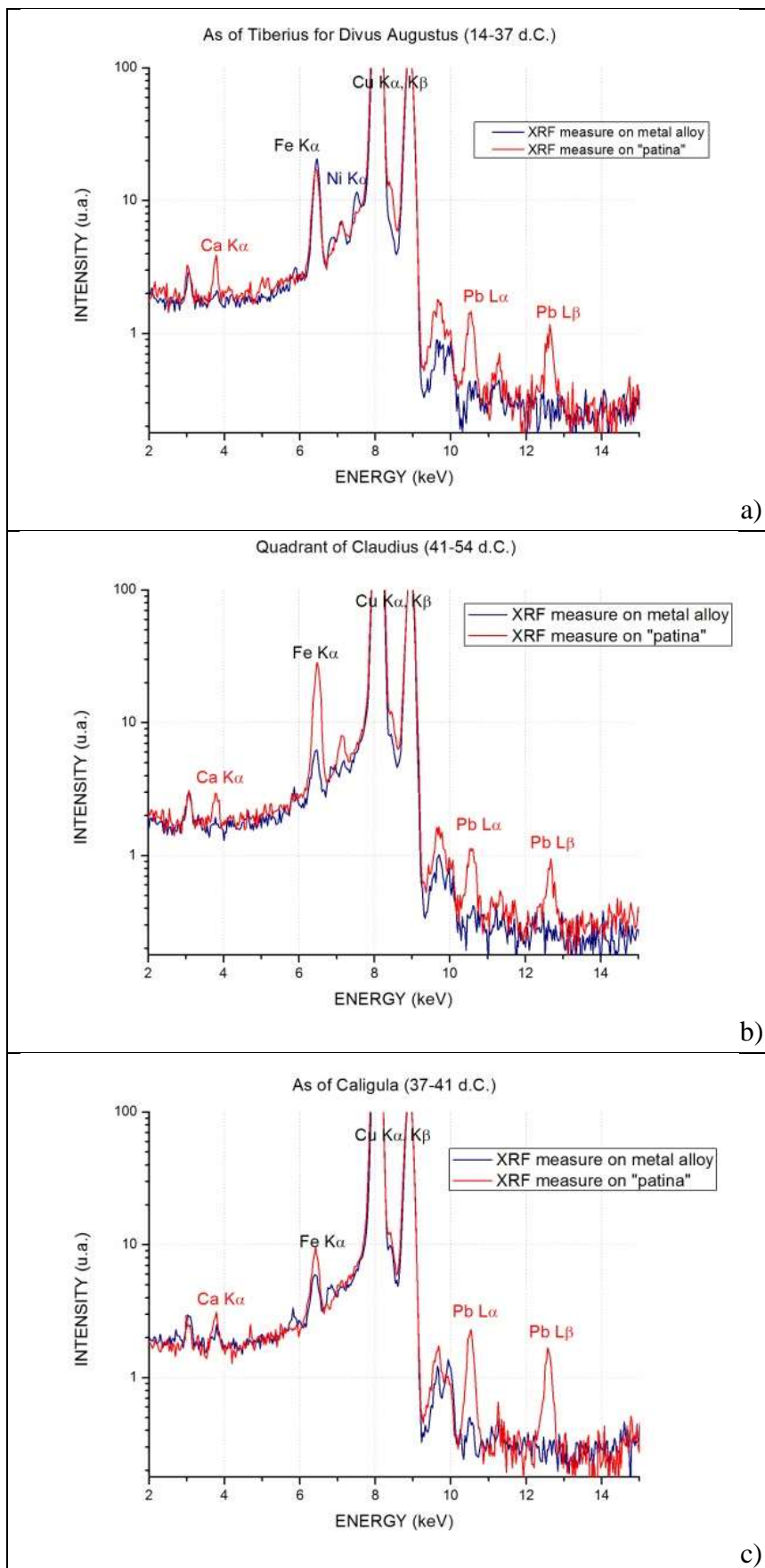
Dalla radiografia, le monete C6-1 e C6-3 sono state identificate come sesterzi (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**: Monete da Pompei). Questa ipotesi è stata confermata dalla fluorescenza X che individuando tra gli elementi principali Cu e Zn, fa pensare ad una lega di *oricalco* (nome romano per l'ottone). La riforma di Augusto sanciva che le monete di questo taglio dovevano essere di *oricalco*.

**Tab. 7.5** Percentuali relative delle misure XRF eseguite sulle monete trovate a Pompei. Le misure sono state eseguite su entrambe le facce della moneta. [LEGGENDA: bianco monete non identificate; verde: sesterzi; giallo: assi; grigio: moneta di Ebusus]

Pompei monete	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	As	Zn	Sr	Ag	Sn	Pb
C1-7-mis1	nr	1.49	nr	0.07	0.19	2.52	62.71	1.30	nr	nr	nr	0.37	31.34
C1-7-mis2	nr	0.93	nr	0.07	0.10	1.37	55.38	2.01	nr	nr	nr	0.59	39.56
C1-46-mis1	nr	0.27	nr	nr	nr	1.91	97.75	nr	nr	nr	0.01	nr	0.05
C1-46-mis2	nr	0.11	nr	nr	nr	1.77	98.05	nr	nr	nr	0.01	nr	0.06
C6-1-mis1	nr	0.90	nr	0.13	nr	9.18	78.77	nr	4.53	nr	nr	nr	6.50
C6-1-mis2	nr	0.83	0.05	0.11	nr	4.78	84.39	nr	6.70	nr	nr	nr	3.14
C6-3-mis1	nr	0.75	0.04	0.06	nr	8.01	80.47	nr	9.40	nr	nr	nr	1.26
C6-3-mis2	nr	0.73	0.04	0.08	nr	8.57	80.59	nr	7.94	nr	nr	nr	2.05
C7-8-mis1	nr	0.94	nr	nr	nr	3.95	92.15	0.38	nr	nr	nr	0.65	1.92
C7-8-mis2	nr	0.57	nr	nr	nr	2.92	94.47	0.18	nr	nr	nr	0.57	1.29
C7-15-mis1	0.12	0.71	0.14	nr	0.27	5.54	93.06	nr	nr	nr	nr	0.16	nr
C7-15-mis2	nr	0.34	nr	nr	0.17	2.43	96.96	nr	nr	nr	nr	0.10	nr
C7-22-mis1	nr	0.62	nr	0.14	0.14	0.96	41.92	nr	nr	nr	nr	0.09	56.13
C7-22-mis2	nr	0.47	nr	0.07	0.12	1.74	76.79	nr	nr	nr	nr	0.03	20.78
C8-5-mis1	nr	0.17	nr	nr	nr	5.11	93.38	1.20	nr	nr	nr	nr	0.15
C8-5-mis2	nr	0.27	nr	nr	nr	1.97	97.48	0.24	nr	nr	nr	nr	0.05
C8-9-mis1	nr	1.85	nr	nr	nr	3.62	81.15	nr	nr	nr	nr	nr	13.38
C8-9-mis2	0.41	9.29	0.47	nr	0.46	20.36	44.37	nr	nr	0.48	nr	nr	24.16
C9-2-mis1	nr	0.49	0.12	nr	nr	3.77	57.46	nr	nr	nr	nr	nr	38.16
C9-2-mis2	nr	0.28	nr	nr	nr	2.54	40.23	nr	nr	nr	nr	nr	56.95

Le cinque monete provenienti dal Palatino, (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), a parte la moneta di Fig. 7.7, sono state identificate in tre assi ed un quadrante. In Graf. 7.2 sono riportati gli spettri di fluorescenza dei tre assi di Tab. 7.1. Ciascun grafico presenta due serie di misure. La prima serie (linea rossa) è relativa alle misure fatte sulla patina di prodotti di corrosione e terra di scavo; in tutti si evidenzia la presenza di Ca, Fe, probabilmente dovuti alla terra di scavo; Cu, costituente principale delle monete e Pb. Come è stato detto la presenza di Pb non è inusuale in questa tipologia di moneta, infatti viene trovato negli assi di Pompei C1-46 e C8-5. Comunque è stato chiesto il permesso di rimuovere una piccola parte di patina per fare misure direttamente sul metallo. Il restauratore ha rimosso, con una micro-fresa, una piccola porzione di patina. Per questa operazione è stata utilizzata l'immagine radiografica, che ha permesso di scegliere una zona in cui era presente il metallo, ma non i dettagli del conio. La seconda serie di misure (linea blu) non presenta più i picchi del Pb, pertanto anche questo elemento probabilmente proviene dalla terra di scavo<sup>17</sup>. Dato che il picco del Fe non scompare del tutto dopo la spatinatura, si può supporre che sia presente anche come impurezza del metallo.

<sup>17</sup> Nel grafico a) dopo la spatinatura appare il picco della  $K_{\alpha}$  del Ni. Questo è stato probabilmente introdotto dalla punta della fresa con cui è stata rimossa la patina.



**Graf. 7.2** Spettri di fluorescenza delle tre monete del Palatino riportate in **Tab. 7.1**. Ciascun grafico riporta due misure: linea rossa la misura fatta sulla patina, quella blu la misura fatta sul metallo della moneta.

In Tab. 7.6 sono riportate le misure di fluorescenza delle monete di Villa Medici<sup>18</sup> le cui foto e radiografie sono in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Anche in questo caso gli elementi quali K, Ca, Ti, V, Mn, Fe e Sr sono associabili alla terra di scavo di cui sono ricoperte. Gli elementi relativi alla lega sono Cu, As, Zn, Sn e Pb. Le monete 1, 5 e 6 presentano tracce di Cl che sono associate a processi di corrosione attiva di cui si parlerà in seguito.

In Tab. 7.7 sono riportati i risultati dell'analisi semi-quantitativa (Par. 5.1). Si trovano alte percentuali di Pb nelle monete 3, 4, 7 e 9. Nelle monete 3 e 7 sono stati individuati i globuli di Pb con la radiografia (Tab. 7.3), mentre nella 4 non ci sono evidenze della presenza dei globuli, anche se la radiografia mostra delle zone più radiopache associabili ad un alto contenuto di Pb.

La presenza dello Zn nella moneta 5 indica una moneta di oricalco, analogamente alle monete di Pompei C6-1 e C6-3 che sono state identificate come sesterzi.

---

<sup>18</sup> Quelle che vengono identificate come Moneta 8 e Moneta 10 sono in realtà delle targhette.

Tab. 7.6 Percentuali relative delle misure XRF eseguite sulle monete trovate a Villa Medici in Roma.

Villa medici	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	As	Zn	Sr	Sn K	Pb
Moneta 1-mis 1	0.04	nr	0.11	0.06	nr	nr	1.06	98.63	nr	nr	nr	0.11	nr
Moneta 1-mis 2	nr	nr	0.42	0.08	nr	nr	2.51	96.92	nr	nr	nr	0.06	nr
Moneta 1-mis 3	nr	nr	0.30	nr	nr	nr	1.56	97.97	nr	nr	nr	0.16	nr
Moneta 2-mis 1	nr	nr	0.43	0.08	nr	nr	2.33	97.05	nr	nr	nr	0.11	nr
Moneta 2-mis 2	nr	nr	1.00	0.13	0.13	nr	3.24	95.44	nr	nr	nr	0.06	nr
Moneta 3-mis 1	nr	nr	1.00	nr	nr	nr	6.72	25.50	nr	nr	nr	0.14	66.64
Moneta 3-mis 2	nr	nr	11.00	nr	0.23	nr	4.49	65.69	nr	nr	0.13	0.04	18.42
Moneta 3-mis 3	nr	nr	0.57	nr	nr	nr	3.23	32.41	nr	nr	nr	0.04	63.74
Moneta 4-mis 1	nr	nr	5.44	nr	nr	nr	2.41	72.40	nr	nr	nr	nr	19.75
Moneta 4-mis 2	nr	nr	3.63	nr	nr	nr	1.37	52.35	nr	nr	nr	nr	42.65
Moneta 5-mis 1	0.19	nr	0.12	nr	nr	nr	0.77	98.81	nr	nr	nr	nr	0.11
Moneta 5-mis 2	nr	nr	1.44	0.08	0.20	nr	4.06	83.89	nr	10.26	nr	nr	0.08
Moneta 5-mis 3	nr	nr	1.29	nr	nr	nr	3.66	85.87	nr	9.11	0.01	nr	0.06
Moneta 6-mis 1	0.05	0.15	2.43	0.23	nr	nr	13.04	83.93	nr	nr	0.09	nr	0.07
Moneta 6-mis 2	nr	0.46	1.76	0.35	nr	0.52	21.87	74.83	nr	nr	0.22	nr	nr
Moneta 7-mis 1	nr	0.09	2.58	0.15	0.10	0.20	8.29	79.86	nr	nr	nr	0.11	8.61
Moneta 7-mis 2	nr	0.18	2.83	0.26	0.20	nr	8.45	79.57	nr	nr	nr	0.09	8.43
Moneta 8-mis 1	nr	nr	0.90	nr	nr	nr	4.16	94.95	nr	nr	nr	nr	nr
Moneta 8-mis 2	nr	nr	0.27	nr	nr	nr	2.11	97.63	nr	nr	nr	nr	nr
Moneta 9-mis 1	nr	nr	1.19	nr	0.18	nr	0.84	78.18	1.19	nr	nr	0.11	18.31
Moneta 9-mis 2	nr	nr	0.94	nr	0.30	nr	0.81	80.19	0.73	nr	nr	0.06	16.96
Moneta 10-mis 1	nr	nr	0.21	nr	nr	nr	4.56	95.17	0.06	nr	nr	nr	nr
Moneta 10-mis 2	nr	nr	0.55	nr	nr	nr	5.58	93.82	0.05	nr	nr	nr	nr

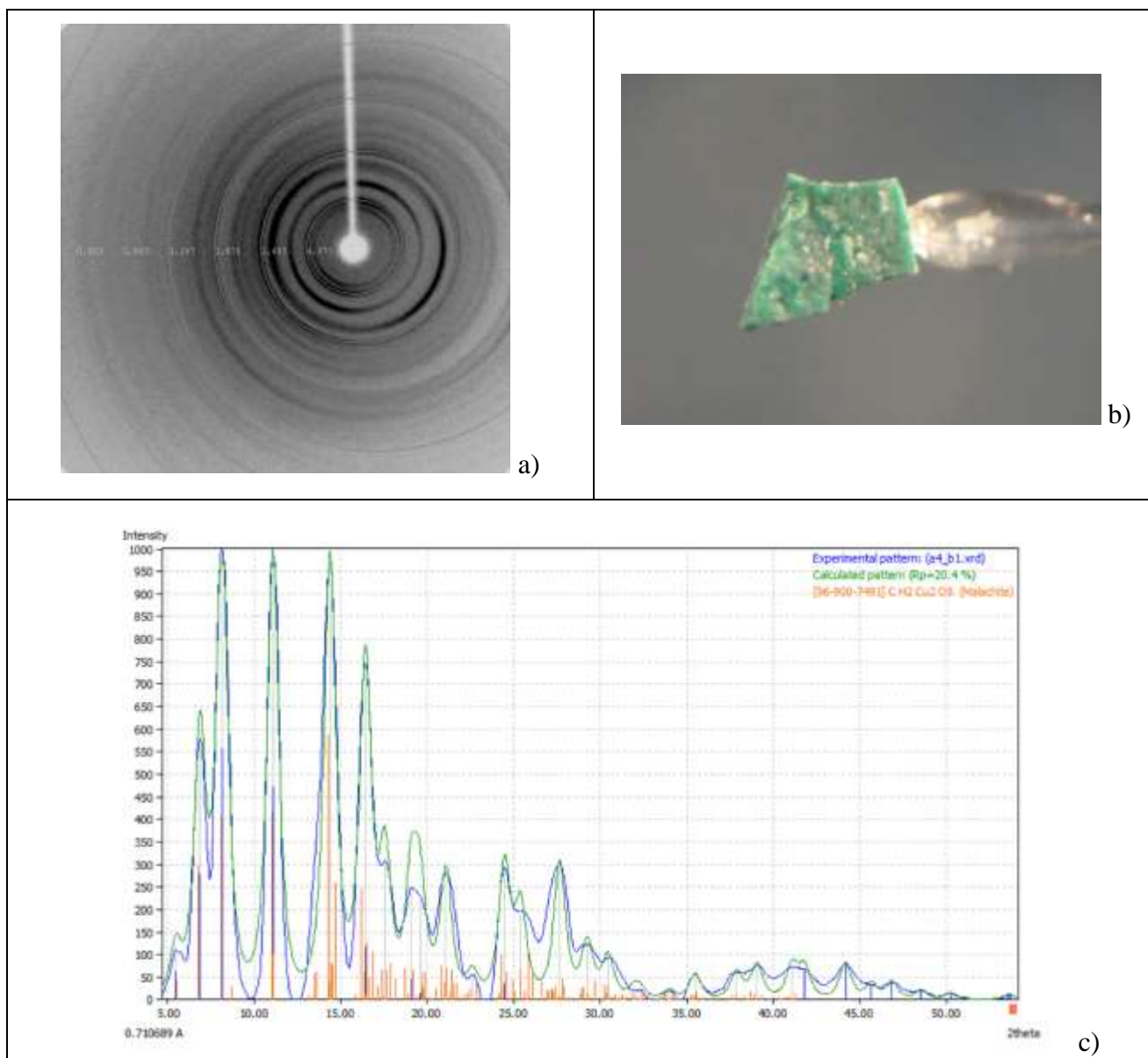
Come già detto, i processi di corrosione a cui sono soggette le monete durante la sepoltura trasformano il metallo in prodotti di corrosione stratificati con depositi terrosi, rendendo la superficie della moneta estremamente varia ed eterogenea, come mostrato in Fig. 7.12. Per l'analisi dei prodotti di corrosione è stato deciso di prelevare, con l'ausilio del microscopio ottico, campioni costituiti da piccole schegge di patina dall'aspetto il più possibile uniforme. I prelievi hanno le dimensioni lineari di un centinaio di micron e, per l'analisi, sono stati incollati su fibra di vetro. Per tutte la maggior parte delle monete la Malachite è il principale prodotto di corrosione. In Fig. 7.13 ne è riportato un esempio, per le altre misure si rimanda in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Le immagini di diffrazione sono state elaborate con con *Fit2d* per ottenere gli spettri che sono stati poi ulteriormente elaborati ed interpretati con il software *Match!*

**Tab. 7.7** Risultati della analisi semi-quantitativa sulle monete trovate a Villa Medici in Roma.

<b>Villa medici</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Sn K</b>	<b>Pb L</b>
<b>Moneta 1-mis 1</b>	nr	0.17	55.02	nr	nr	7.31	nr
<b>Moneta 1-mis 2</b>	nr	0.41	54.14	nr	nr	4.18	nr
<b>Moneta 1-mis 3</b>	nr	0.27	58.29	nr	nr	11.50	nr
<b>Moneta 2-mis 1</b>	nr	0.22	30.96	nr	nr	4.37	nr
<b>Moneta 2-mis 2</b>	nr	0.50	50.13	nr	nr	3.74	nr
<b>Moneta 3-mis 1</b>	nr	0.31	4.06	nr	nr	2.73	66.60
<b>Moneta 3-mis 2</b>	nr	0.36	17.98	nr	nr	1.25	31.67
<b>Moneta 3-mis 3</b>	nr	0.13	4.56	nr	nr	0.76	56.30
<b>Moneta 4-mis 1</b>	nr	0.22	22.53	nr	nr	nr	38.61
<b>Moneta 4-mis 2</b>	nr	0.07	9.72	nr	nr	nr	49.76
<b>Moneta 5-mis 1</b>	nr	0.10	45.81	nr	nr	nr	0.33
<b>Moneta 5-mis 2</b>	nr	0.74	52.28	5.82	nr	nr	0.30
<b>Moneta 5-mis 3</b>	nr	0.65	51.67	4.99	nr	nr	0.23
<b>Moneta 6-mis 1</b>	nr	1.16	25.45	nr	nr	nr	0.13
<b>Moneta 6-mis 2</b>	0.10	1.83	21.35	nr	nr	nr	nr
<b>Moneta 7-mis 1</b>	0.04	0.78	25.74	nr	nr	4.41	17.44
<b>Moneta 7-mis 2</b>	nr	0.80	25.81	nr	nr	3.44	17.17
<b>Moneta 8-mis 1</b>	nr	0.43	33.75	nr	nr	nr	nr
<b>Moneta 8-mis 2</b>	nr	0.30	48.10	nr	nr	nr	nr
<b>Moneta 9-mis 1</b>	nr	0.06	17.61	nr	1.40	2.97	25.90
<b>Moneta 9-mis 2</b>	nr	0.06	19.56	nr	0.93	1.91	25.98
<b>Moneta 10-mis 1</b>	nr	0.67	47.96	nr	0.16	nr	nr
<b>Moneta 10-mis 2</b>	nr	0.92	52.76	nr	0.14	nr	nr



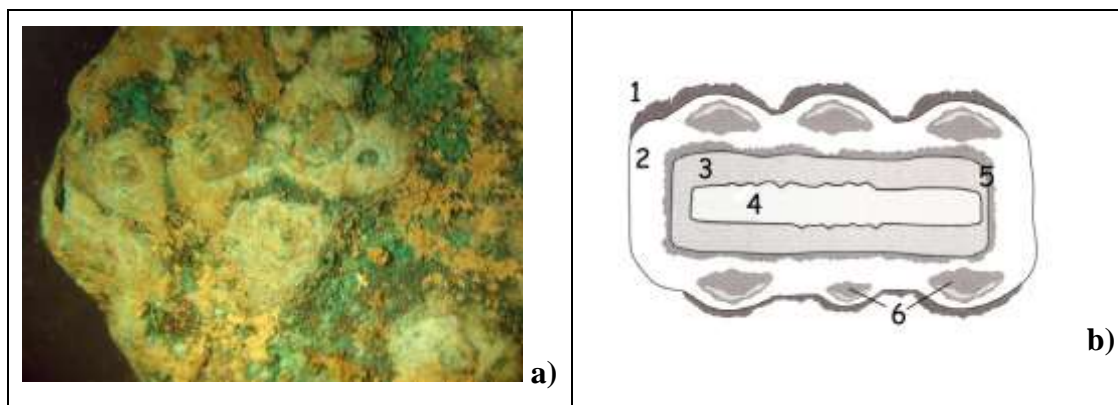
**Fig. 7.12** Foto al microscopio ottico della moneta 1 ritrovata a Villa Medici. Si nota l'estrema eterogeneità della patina di prodotti di corrosione e terra che la ricopre.



**Fig. 7.13** Campione Asse Palatino 4 B1: a) immagine di diffrazione; b) foto al microscopio del campione; c) spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *malachite* ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) [96-900-7491] con un FoM=0.8231



In Fig. 7.14 è riportata la foto al microscopio ottico della Moneta 2 da Villa Medici. Questa presenta un tipo di corrosione a pustole. Le misure di fluorescenza non rilevano la presenza di Cl; pertanto potrebbe trattarsi di pustole di corrosione con cuprite e malachite senza ioni Cl. Questo tipo di pustole può essere associato a patine ricche in ossidi di Sn. (Scott, 1994)

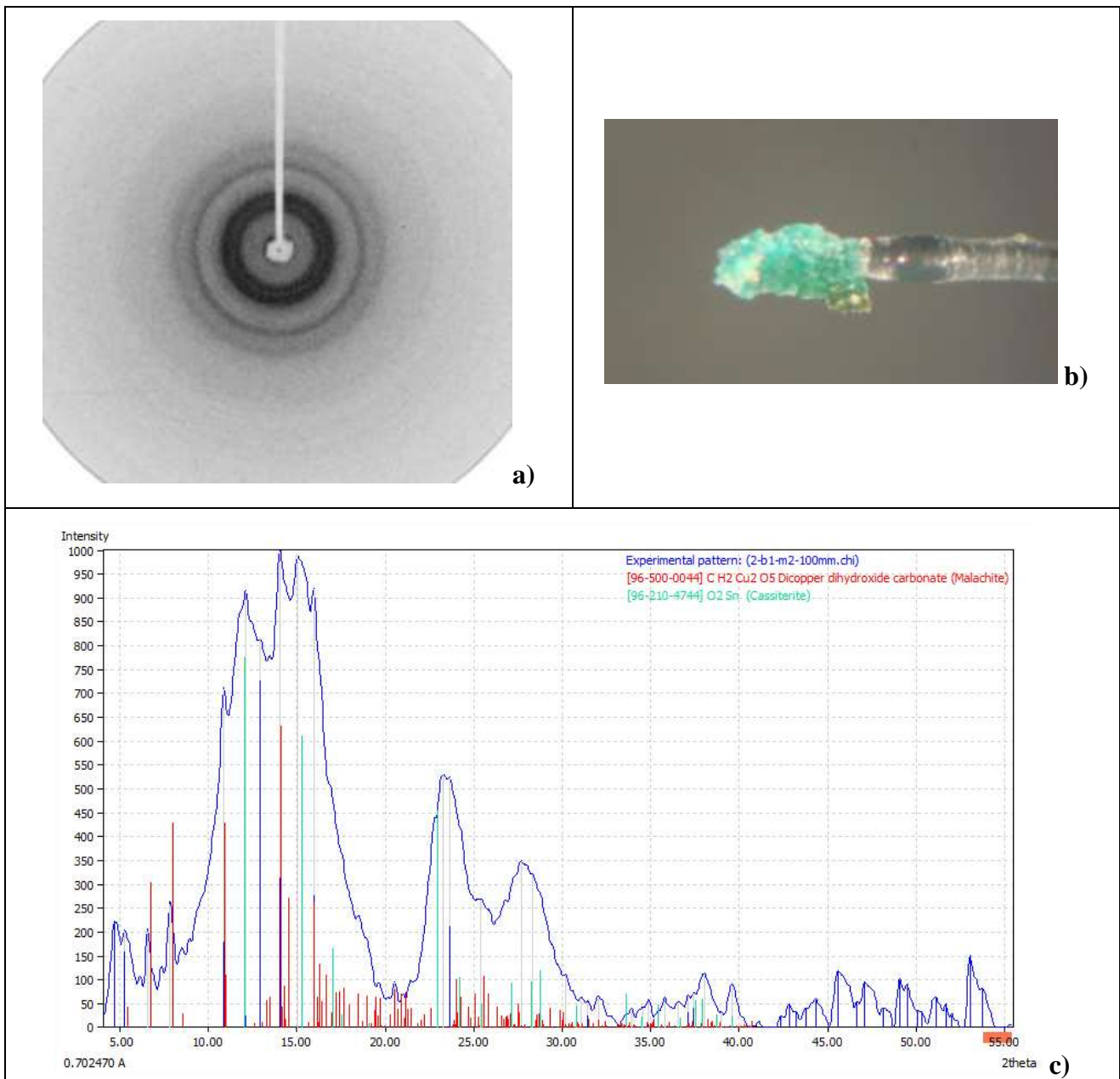


**Fig. 7.14 a)** Foto al microscopio ottico (40X) Moneta 2 Villa Medici; **b)** schema di moneta corrosa in cui la superficie metallica è disgregata dalla corrosione a pustole ed è conservato solo il nucleo metallico con i prodotti di corrosione [LEGGENDA: 1=minerali della terra, grani di quarzo, etc; 2=prodotti di corrosione secondari, come malachite, cuprite, composti di rame e cloro; 3=prodotti di corrosione, maggior parte cuprite; 4=nucleo metallico; 5=superficie originale della moneta, 6=pustole di corrosione] (schema liberamente modificato da (Scott, 2002))

In Fig. 7.15 sono riportate le analisi di diffrazione di un campione prelevato dalla Moneta 2. Gli anelli di diffrazione appaiono larghi e diffusi; di conseguenza lo spettro è caratterizzato da larghi picchi strutturati che sono la convoluzione di picchi di Bragg. Questo andamento dello spettro è dovuto alla presenza di materiale amorfo. Nello spettro sono state individuate le fasi cristalline della *malachite* (FoM= 0.7870) e della *cassiterite* (FoM= 0.7656) compatibili con quanto detto sopra.

In Fig. 7.16 è riportata la foto al microscopio della moneta 5 da Villa Medici. E' evidente il fenomeno di corrosione in atto denominato *cancro del bronzo* che si manifesta con una abbondante formazione di una patina chiara polverulenta dovuta alla presenza di cloruri di rame, come confermato dalla fluorescenza X (Tab. 7.6) e dalle analisi di diffrazione riportate in Fig. 7.17 in cui è stata individuata la fase cristallina della *paratacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) (FoM=0.8344).

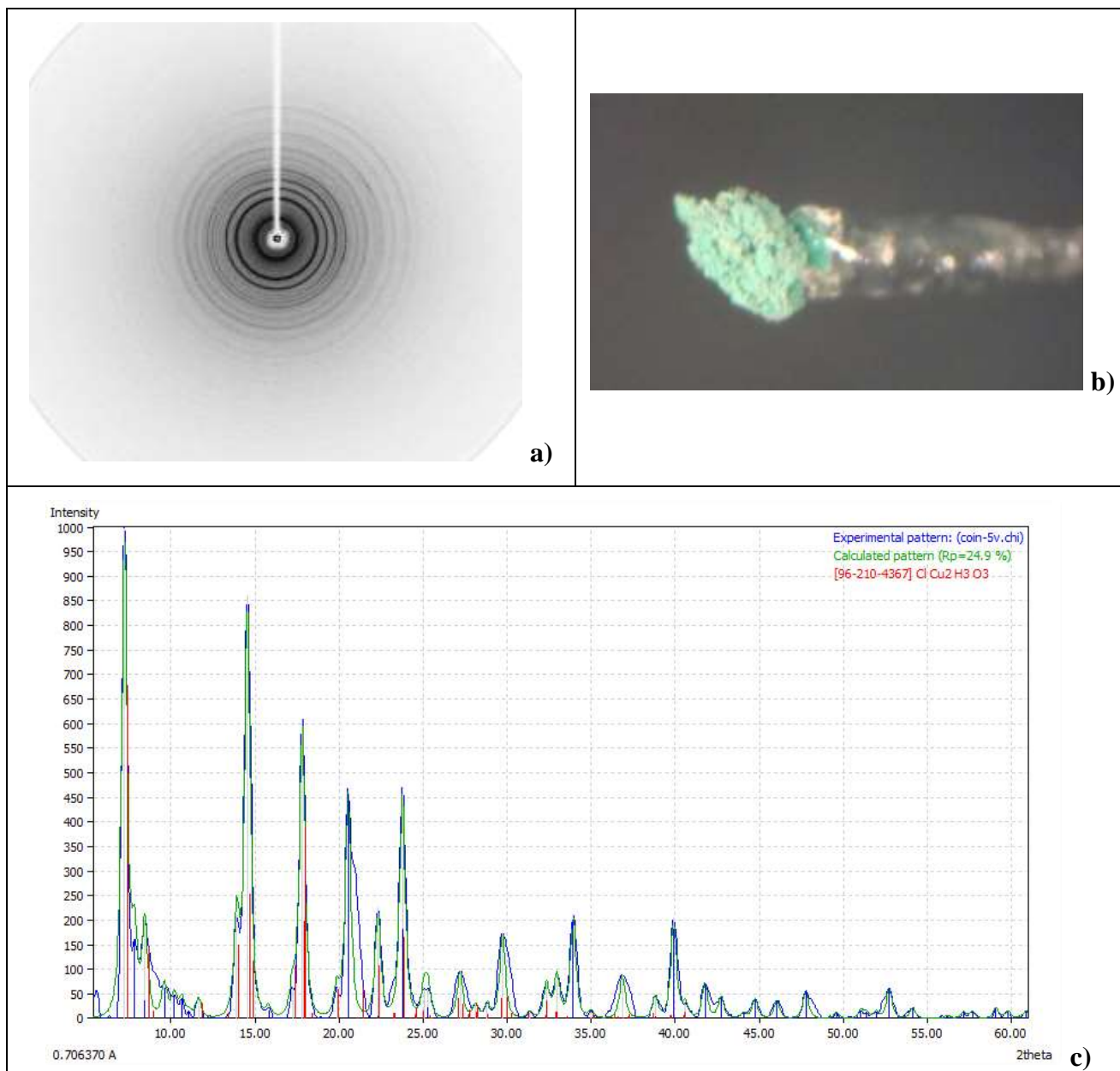
Per le altre misure di diffrazione sui prodotti di corrosione delle monete, si rimanda in **Errore**. **L'origine riferimento non è stata trovata.**



**Fig. 7.15** Campione **Villa Medici Moneta 2**: **a)** immagine di diffrazione, gli anelli di diffrazione appaiono larghi e diffusi; **b)** foto al microscopio del campione; **c)** spettro di diffrazione elaborato caratterizzato da larghi picchi strutturati che sono la convoluzione di picchi di Bragg. Questa struttura è dovuta alla presenza di materiale amorfo. Lo spettro risulta compatibile con le fasi cristalline della *malachite* ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) [96-500-0044] con un FoM= 0.7870 e della *cassiterite* ( $\text{SnO}_2$ ) [96-210-4744] con un FoM= 0.7656.



**Fig. 7.16** Moneta 5 da Villa Medici, è evidente l'attacco del cancro del bronzo.



**Fig. 7.17** Campione **Villa Medici Moneta 5 VERDE**: **a)** immagine di diffrazione; **b)** foto al microscopio del campione; **c)** spettro di diffrazione elaborato in cui è stata individuata la fase cristallina della *paratacamite* ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ) [96-210-4367] con un FoM=0.8344.

## 8. Indagini sperimentali: Specchi etruschi

---

Sono stati analizzati due specchi etruschi circolari a manico, forniti dalla S.S.B.A.R.. Il primo specchio, che verrà identificato come *Specchio A* (Fig. 8.1a), è provvisto di un codolo a linguetta fuso in un unico pezzo per l'inserimento in un manico di altro materiale (legno oppure osso). Ha uno spessore medio di circa 3 mm, il metallo appare integro e presenta una spessa patina di prodotti di corrosione non uniforme. Utilizzando luce radente, nelle zone in cui affiora il metallo, si notano tracce di una lieve incisione nella parte dell'attaccatura del codolo.

Il secondo specchio, *Specchio B* (Fig. 8.1b), è anch'esso provvisto di un codolo fuso in un unico pezzo per l'inserimento di un manico realizzato in altro materiale. Il disco è a sezione piana, ha uno spessore di circa 2 mm e presenta una uniforme patina di corrosione. Il piano presenta delle parti mancanti. Il codolo è stato probabilmente restaurato in antico con uno di metallo, ora incompleto, provvisto di attacco circolare e fissato con tre piccoli perni ribattuti. In alcuni punti della superficie del disco si notano profonde incisioni (Sannibale, 2008).



**Fig. 8.1** a) *Specchio A* è ben visibile la patina di prodotti di corrosione non uniforme; b) *Specchio B* sono ben visibili le parti metalliche mancanti (manico e parte del piano) e lo strato di corrosione uniforme.

Il processo di fabbricazione degli specchi seguiva alcune tappe fondamentali:

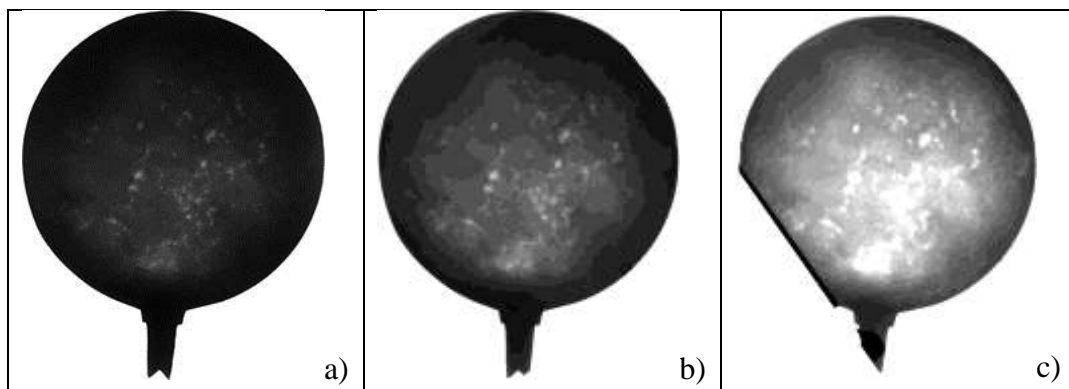
- *fusione delle lastre riflettenti*, colando la lega metallica entro apposite matrici che potevano essere costituite da conchiglie in pietra o materiale refrattario, oppure da sabbia ben pressata (Panseri & Leoni, 1957)
- la *politura*, operazione fondamentale nella rifinitura, era finalizzata ad ottenere una perfetta superficie riflettente. Serviva anche ad asportare la pelle di getto ed altre imperfezioni dovute alla fusione. Negli specchi etruschi la convessità era ottenuta per battitura del getto. Di norma

veniva levigata e lucidata in maniera più accurata la faccia convessa, mentre il retro, leggermente concavo, veniva rifinito e decorato

- la *decorazione*, che negli specchi etruschi era soprattutto l'incisione di scene figurative. L'incisione consisteva nell'asportazione del metallo con appositi strumenti quali bulini o ceselli (Kluge, 1927).

Per quanto riguarda lo *Specchio A* sono state fatte diverse radiografie variando le condizioni sperimentali, in Fig. 8.2 sono riportati alcuni dei risultati ottenuti. Dalle immagini radiografiche si possono valutare le differenze di spessore dello specchio che è stato realizzato colando il metallo fuso in uno stampo. Dalle immagini si evince che la zona centrale dello specchio è più sottile rispetto al bordo esterno e al manico, che risultano più radiopachi e quindi più spessi. Questo è compatibile con quanto descritto sopra: la lastra veniva rifinita per battitura. Quelle che nella radiografia appaiono come macchie chiare nel piano dello specchio sono le parti in cui il metallo è stato attaccato in profondità dalla corrosione. Dalla loro geometria potrebbe trattarsi di una forma di corrosione per "pitting" a ulcera. Questa si può manifestare anche con ulcere larghe e poco profonde, localizzate in alcuni punti della superficie, che sono esaltate all'aumentare della tensione di tubo (Fig. 8.2). In questo caso le parti metalliche mancanti sono nascoste dalla spessa patina di prodotti di corrosione e non sono ben distinguibili ad occhio nudo.

In genere gli specchi etruschi venivano decorati sulla faccia non riflettente con delle rappresentazioni incise. Nel caso dello *Specchio A* tali decorazioni non sono immediatamente riconoscibili e distinguibili. Nella zona vicino all'attaccatura del codolo, è stata evidenziata soltanto dopo elaborazioni successive riportate in Fig. 8.4. La piccola decorazione rivelata è costituita da due volute spiraliformi sormontate da una palmetta.

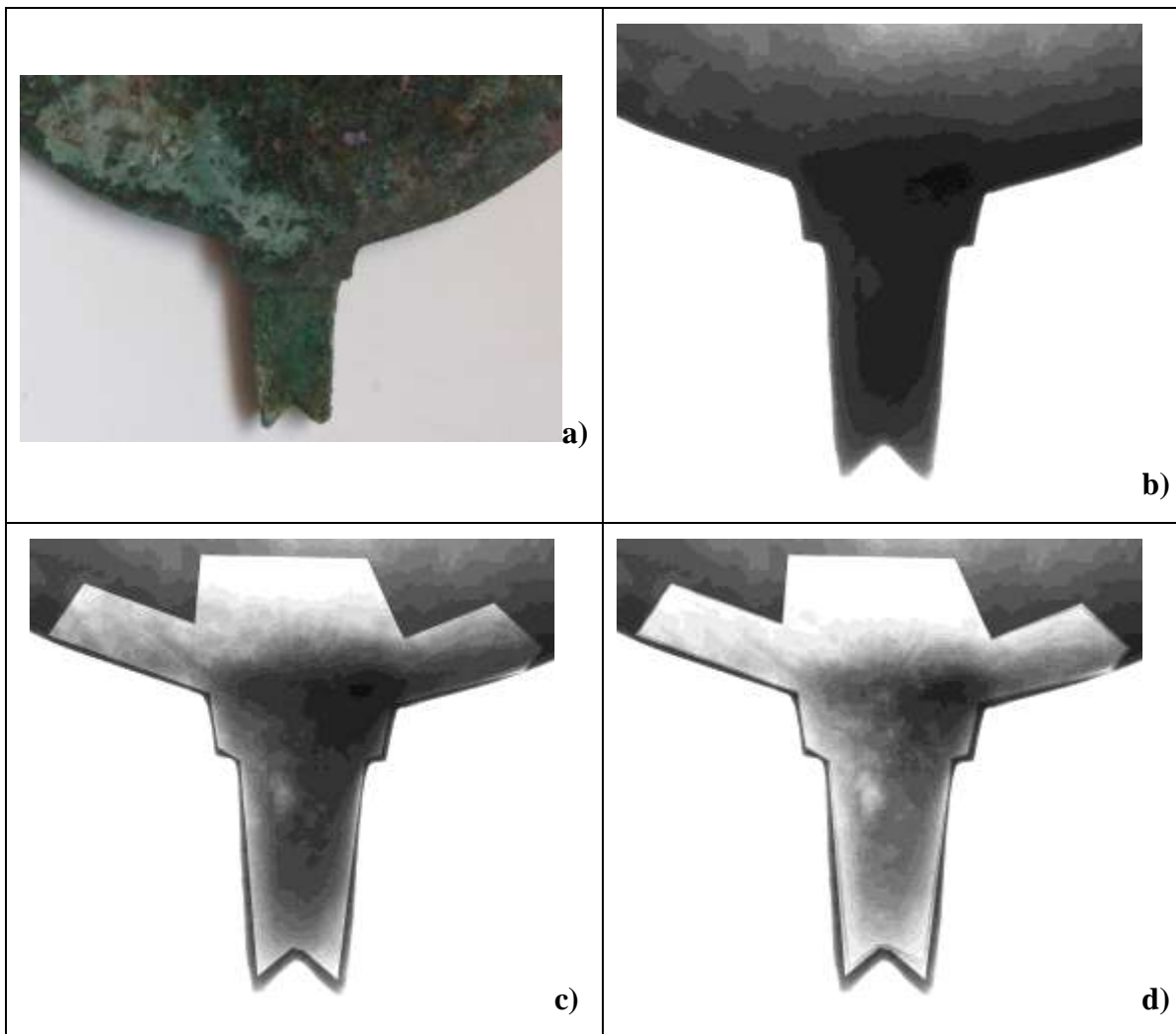


**Fig. 8.2** Immagini radiografiche *Specchio A* a) 60 kV, 1.5 mA, 20 s; b) 70 kV, 1.5 mA, 20 s; c) 80 kV, 1.5 mA, 20 s, in questo caso l'immagine è tagliata perché lo specchio poggiava sul bordo del rivelatore IP.



**Fig. 8.3** Schema degli effetti della corrosione per *pitting* a ulcera





**Fig. 8.4** *Specchio A*: Confronto tra particolare **a)** foto; **b)** radiografia 70 kV, 1.5 mA, 20 s; c), b) rielaborazioni successive dell'immagine del particolare della decorazione delimitata dalla zona selezionata.

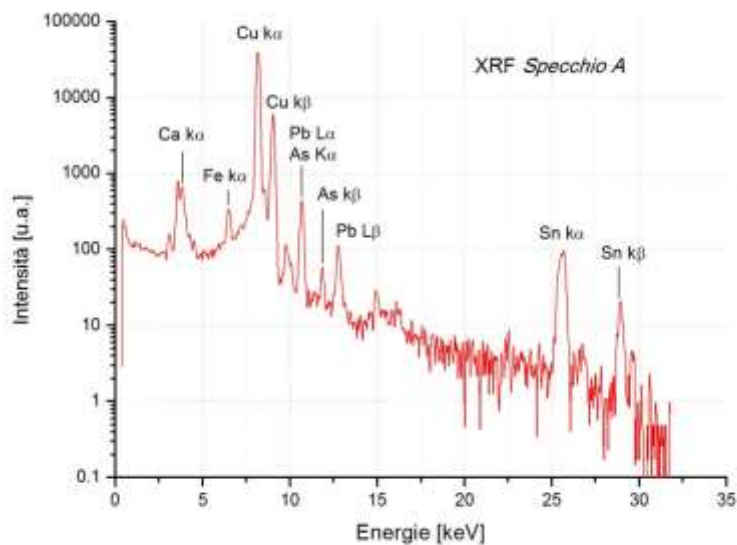
Purtroppo è stata fatta un'unica misura di fluorescenza (Graf. 8.1). L'elemento principale è il Cu; l'As, lo Sn e il Pb sono associabili alla lega, il Ca ed il Fe alle tracce di terra di scavo presenti nella patina.

Anche se non è stata quantificata l'esatta concentrazione di Sn il Graf. 7.1 suggerisce che si tratti di una lega di bronzo ad alto contenuto di Sn (superiore al 17%) con l'aggiunta di Pb (circa 3-4%)<sup>19</sup>, questo tipo di lega veniva usata perché il punto di fusione era molto più basso rispetto a quello di una lega binaria (Cu-Sn). La stessa tipologia di lega veniva utilizzata comunemente per gli specchi romani ed era denominata *speculum* (Scott, 1991, p. 19).

L'immagine radiografica non evidenzia la presenza di globuli di Pb e questo fa ipotizzare o che durante la lavorazione il metallo sia stato temprato passando per temperature intermedie. Ciò comporta una dispersione del piombo all'interno della lega (Scott, 1991), oppure che il metallo si sia raffreddato molto velocemente ed il Pb non ha avuto il tempo di formare dei globuli.

La presenza di As è probabilmente legata al minerale da cui è stato estratto il Cu, forse *olivenite* ( $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ) oppure *enargite* ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ).

<sup>19</sup> Per convenienza i bronzi (Cu-Sn) vengono divisi in due gruppi: uno a basso contenuto di stagno e l'altro ad alto contenuto di stagno. I bronzi a basso contenuto di stagno sono quelli la cui percentuale è minore del 17%. Questo è il valore limite teorico della solubilità dello stagno in soluzione nel rame (Scott, 1991).



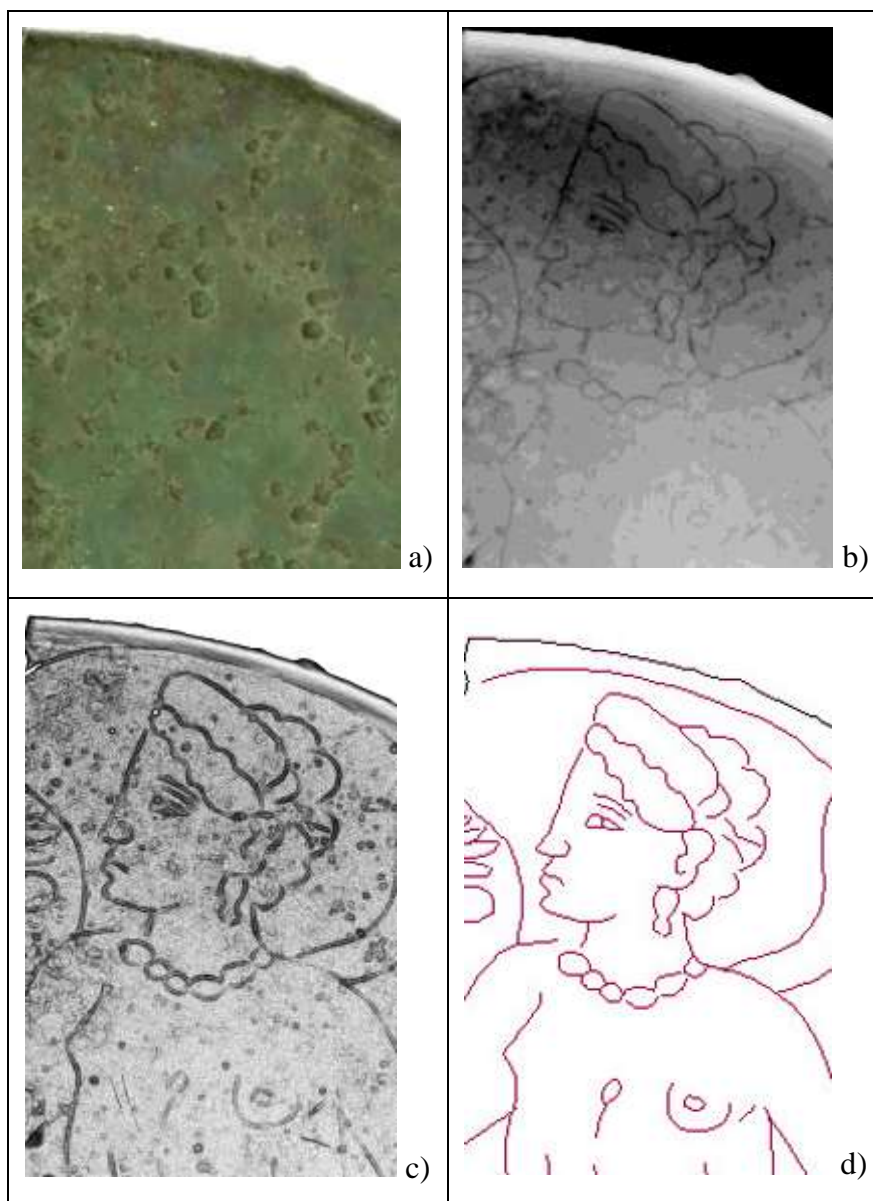
**Graf. 8.1** Spettro XRF dello *Specchio A*. Sono indicati i picchi più significativi.

Per quanto riguarda lo *Specchio B*, a differenza del precedente, è bastato utilizzare una tensione di 60 kV (1.5 mA e 20 s) per svelare il disegno inciso sotto la patina di prodotti di corrosione (Fig. 8.5 b). Il disegno appare subito ben visibile, come gli effetti della corrosione sul metallo. Per migliorare l'immagine radiografica in termini di contrasto sono stati utilizzati dei filtri metallici come è stato già spiegato nel paragrafo 2.3 (Fig. 2.14).

Nell'elaborazione digitale sono stati utilizzati successivamente due tipi di algoritmi di ImageJ: *l'Enhance contrast*, che aumenta il contrasto equalizzando l'istogramma dei grigi, e il *Find edge* che evidenzia le forti variazioni di intensità dell'immagine estraendone i contorni. I risultati sono riportati in Fig. 8.5 c in cui è evidenziata sia l'incisione che le conseguenze della corrosione.

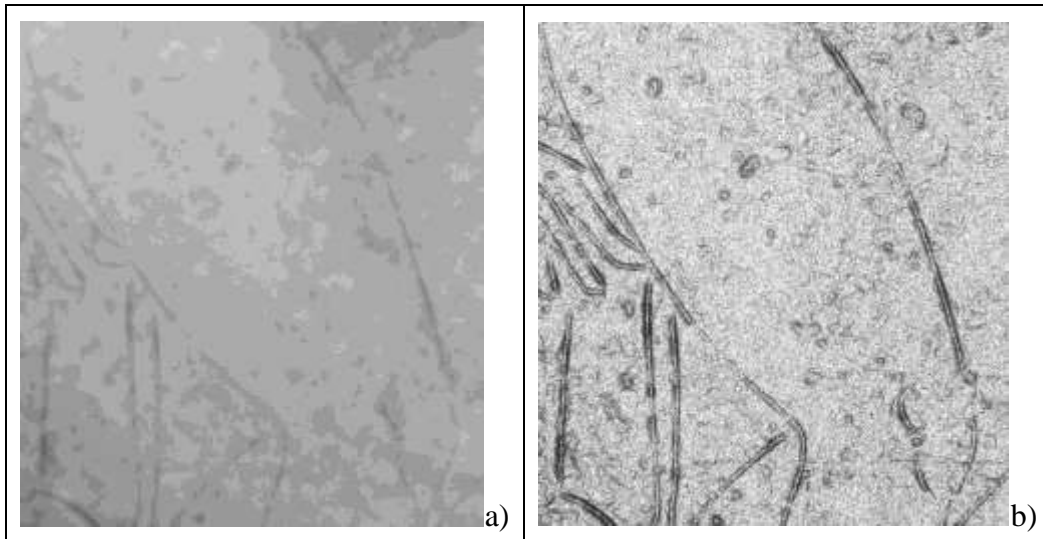
Analizzando in dettaglio i solchi delle incisioni, è stata riconosciuta la tecnica della cesellatura per la realizzazione della decorazione. La cesellatura consiste nell'incidere un motivo o un disegno sulla superficie superiore di un oggetto metallico. Il disegno viene ottenuto con un apposito strumento, il *cesello*, che veniva battuto in maniera leggera e regolare con un apposito martello, così da lasciare, per compressione, un solco continuo e più o meno uniforme. Nelle linee che delineano la coscia del personaggio raffigurato, Fig. 8.6, si nota una discontinuità nella profondità del solco che fa pensare ad una diversa compressione tipica di un battimento.

Il tipo di corrosione è riconosciuto come *pitting* a caverne, caratterizzato da perdita di metallo localizzata in punti. Questo tipo di corrosione può essere difficile da diagnosticare, in quanto i *pit* possono riempirsi di prodotti di corrosione o di depositi di varia natura (Schweitzer, 2010). In Fig. 8.5 a si notano delle escrescenze nel metallo, dovute ai prodotti di corrosione generati nei *pit*, che corrispondono ai piccoli spot neri individuati nella radiografia. In Fig. 8.7 è riportato lo schema della tipologia della corrosione riconosciuta.



**Fig. 8.5** *Specchio B*, particolare: **a)** foto; **b)** radiografia 60 kV, 1.5 mA 20 s; **c)** elaborazione con algoritmo *Find edge* di ImageJ, è messa in evidenza l'incisione della decorazione e l'effetto della corrosione sul metallo; **d)** elaborazione con AutoCAD che ha permesso di estrapolare il disegno dell'incisione.





**Fig. 8.6** a) Particolare radiografia specchio 60 kV, 1.5 mA 20 sec; b) rielaborazione particolare in cui è visibile la diversa profondità dell'incisione che fa ipotizzare alla tecnica del cesello.



Cecilia BertUli: Corrosione e Protezione dei Materiali

**Fig. 8.7** Schema degli effetti della corrosione per *pitting* a caverne.

## 9. Indagini sperimentali: Collana di Khirbet al-Batrawi

Sono stati analizzati due reperti provenienti da Khirbet al-Batrawy, un'antica città del III millennio a. C. situata nella zona centro-settentrionale della Giordania<sup>20</sup>.



Fig. 9.1 Posizione del sito di Khirbet al-Batrawy nell'attuale Giordania.

Gli elementi sono stati trovati all'interno del cosiddetto *Palazzo delle asce di rame* (Nigro, 2010) dentro un vaso contenente anche numerose perle di materiale vario: osso, conchiglie, corniola, quarzo e olivina.

I reperti, indicati come *Reperto A* e *Reperto B* mostrati in Fig. 9.2 e Fig. 9.5 rispettivamente, appaiono come agglomerati di perline di diverso tipo mescolati a prodotti di corrosione. In un primo momento era stato ipotizzato che si trattassero delle chiusure di collana. I due reperti sono stati radiografati per capirne la struttura. Sono state utilizzate diverse tensioni del tubo a raggi X, da 35 kV a 70 kV con corrente di 1.5 mA e tempo 5 s, per evidenziare particolari differenti dei materiali di diversa radiopacità. Dall'analisi delle immagini ottenute, (Fig. 9.3, Fig. 9.4, Fig. 9.6), e dalla loro elaborazione, (Fig. 9.7), per entrambi i reperti si evidenzia la presenza di un

elemento centrale, di materiale meno radiopaco (probabilmente osso), da cui si dipartono, da entrambi i lati, quattro file di perline metalliche.

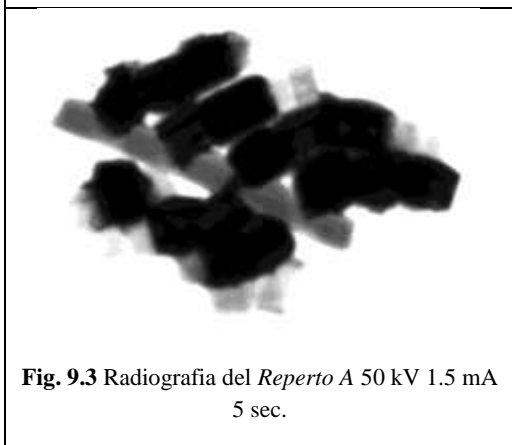
Pertanto entrambi i reperti sono stati identificati come dei *separa fili*. Questa scoperta è stata molto importante per la ricostruzione dell'ornamento, infatti inizialmente erano state ricostruite tre collane ed un bracciale (Fig. 9.8 a). Dopo lo studio delle immagini radiografiche gli stessi elementi sono stati ricomposti a formare una collana a quattro fili (Fig. 9.8 b) attualmente esposta al Museo Archeologico Giordano.

Un'attenta analisi delle immagini radiografiche ha permesso di avere delle indicazioni sulla tecnica di produzione delle perle. In Fig. 9.9 sono riportate le immagini radiografiche di tre perline, in cui è ben visibile la geometria del foro. Le prime due Fig. 9.9 a e b rispettivamente sono di rame e provengono rispettivamente dal primo e dal secondo elemento di collana. E' distinguibile il diverso spessore delle pareti metalliche dei due grani e la geometria regolare del foro.

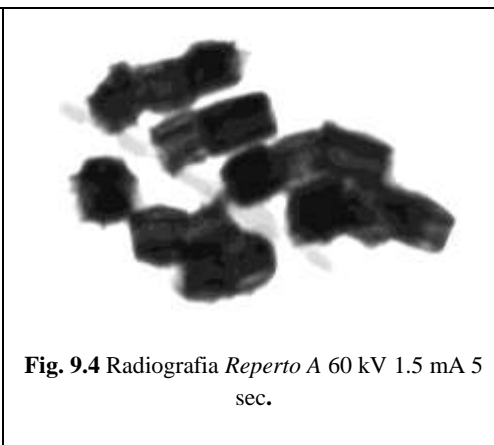
<sup>20</sup> La missione archeologica è dell'Università di Roma La Sapienza ed è diretta dal Prof. Lorenzo Nigro, in collaborazione con il Dipartimento dell'Antichità del Regno Hashemita di Giordania e sostenuta dal Ministero degli Affari Esteri Italiano. Si ringrazia il Prof. Lorenzo Nigro e la Dott.ssa Maura Sala.



**Fig. 9.2** Foto *Reperto A*



**Fig. 9.3** Radiografia del *Reperto A* 50 kV 1.5 mA  
5 sec.



**Fig. 9.4** Radiografia *Reperto A* 60 kV 1.5 mA 5  
sec.



Fig. 9.5 Foto Reperto B

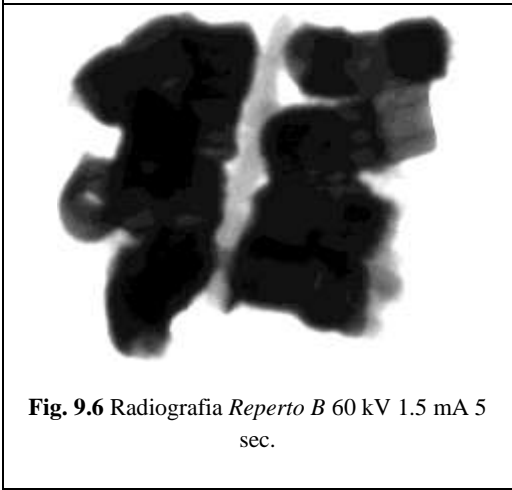


Fig. 9.6 Radiografia Reperto B 60 kV 1.5 mA 5 sec.

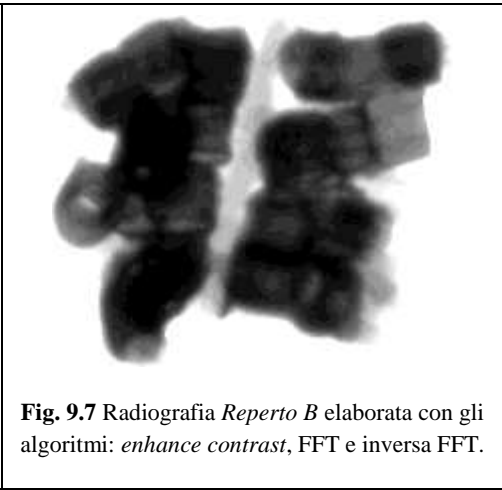
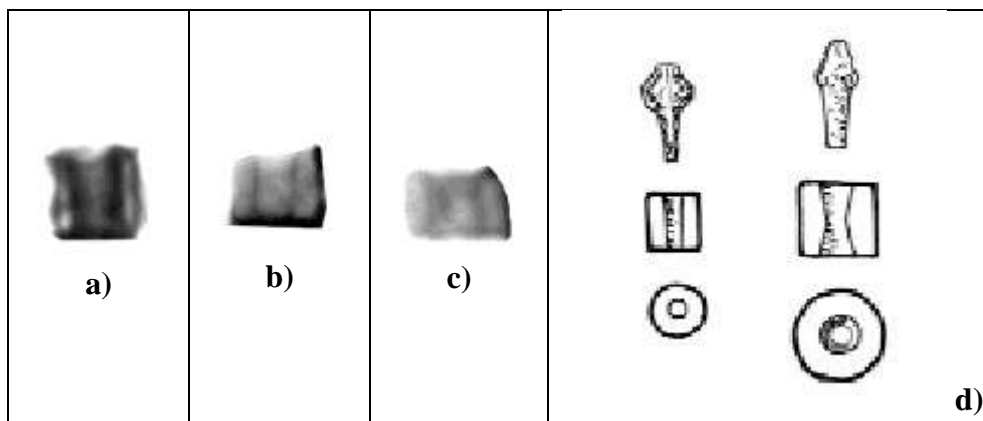


Fig. 9.7 Radiografia Reperto B elaborata con gli algoritmi: *enhance contrast*, FFT e inversa FFT.



Fig. 9.8 a) Prima ricostruzione degli ornamenti; b) verosimile ricostruzione della collana dopo l'analisi radiografica degli elementi metallici.



**Fig. 9.9** a) Perla di rame proveniente *Reperto A*; b) perla di rame proveniente dal secondo elemento metallico analizzato; c) perla di pietra dura proveniente dal primo elemento analizzato; d) esempi di punte per la foratura delle perle di pietra dura con i rispettivi risultati finali( da Kenoyer, s.d)

Le piccole produzioni di perle, tubi e aghi di rame venivano realizzate martellando a freddo rame naturale più che scaldate e fuse (Guilaine, 2005). Mentre le perle di pietra dura erano sottoposte a diversi processi quali la formatura, molatura, foratura e lucidatura (Wright, 2008). La foratura della perla veniva fatta con pietre appuntite utilizzate come piccoli scalpelli, oppure con delle rudimentali frese le cui punte erano costituite da aghi di minerali quali l'*ernestite* oppure da punte di rame e polvere abrasiva (Kenoyer, s.d.). In Fig. 9.9c, è riportata l'immagine radiografica di una perlina di pietra dura proveniente dal reperto A; in questo caso la geometria del foro non appare netta e precisa come per i due esempi precedenti. Dal confronto con la Fig. 9.9d, in cui sono riportati due esempi di punte per la foratura delle perle di pietra dura con i rispettivi risultati finali, sembra plausibile supporre che per la foratura abbiano utilizzato una punta conica.

Sono state fatte diverse misure di fluorescenza X sul *Reperto B* (Fig. 9.10). In Tab. 9.1 sono riportate le percentuali relative degli elementi individuati. Le misure fatte sulle perle di metallo (MIS.5 e MIS.8, Graf. 9.1) evidenziano che si tratta esclusivamente di rame con tracce di arsenico. Questo risultato è in linea con delle analisi effettuate su quattro asce di rame trovate nello stesso sito (Nigro, 2010).

Non è inusuale la presenza di arsenico nel rame, tanto che si parla del *rame arsenicale*, come la prima forma di alligazione del rame diffusa in tutta l'Asia già dal quarto millennio. In questo caso si tratta solo di tracce, quindi possiamo supporre che la sua presenza sia casuale e sia dovuta ai minerali da cui è stato estratto il rame. Infatti i giacimenti di malachite,  $(\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , minerale da cui si ricava rame), sono spesso associati ad altri minerali dello stesso colore contenenti arsenico, come l'olivenite  $(\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}))$  e l'enargite  $(\text{Cu}_3\text{AsS}_4)$ . (Giardino, 1998) (Pigott, 1999, pp. 15-25)

La presenza di tracce di cloro solo sul metallo è probabilmente legata un processo corrosivo in atto. In genere il cloro è associato al cancro del bronzo. Quando i cloruri di rame  $(\text{CuCl})$  reagiscono con l'umidità e l'ossigeno, si trasformano in tetra-idrossidi di cloro  $(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl})$  aumentando il loro volume. Questo processo si manifesta con delle escrescenze verde pallido polverose, con perdita di materiale. Però non sembra questo il caso, in quanto non sono presenti questo tipo di patine sul frammento analizzato. Inoltre la perdita di materiale comporta un cambiamento nella geometria dell'oggetto e questo processo sarebbe ben visibile con la radiografia. Invece dalle immagini si

vede che le perle di rame hanno mantenuto inalterata e ben delineata la loro forma. Purtroppo non si è potuto fare dei prelievi per le analisi di diffrazione, per avere conferma.

Le misure fatte sull'elemento separatore (MIS.9, Graf. 9.2) mostrano una alta percentuale di Ca rispetto a quella del Cu; confermando l'ipotesi iniziale che si tratti di un osso.

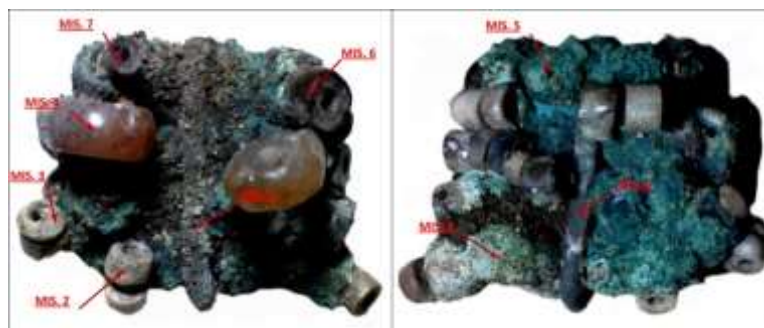
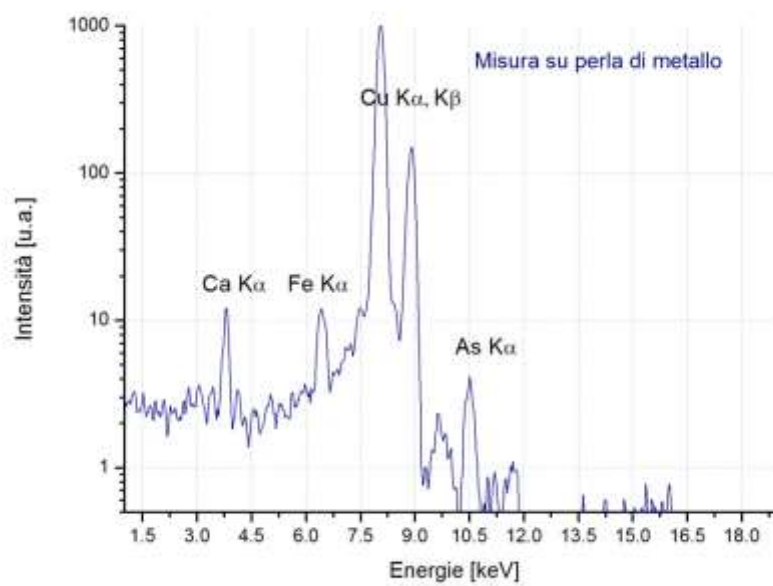


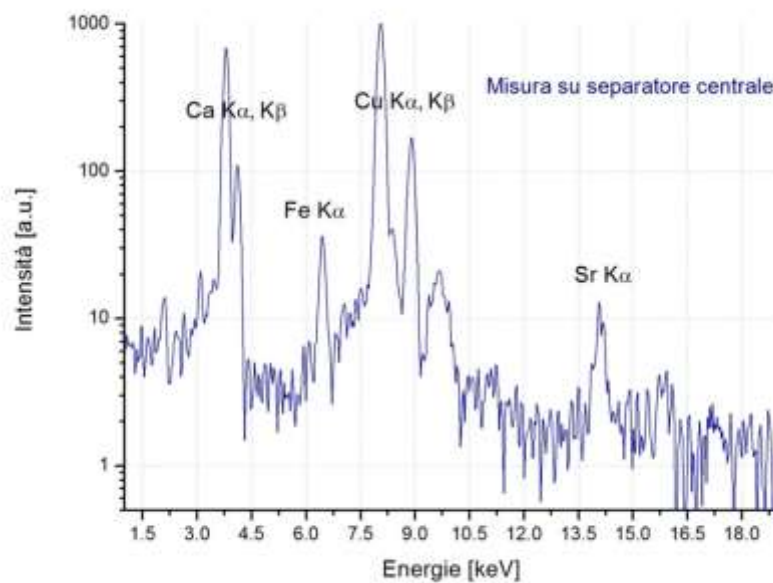
Fig. 9.10 Mappa delle misure XRF eseguite su entrambi i lati del *Reperto B*.

Tab. 9.1 Percentuali relative degli elementi individuati dalle analisi XRF sul *Reperto B*.

	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	As	Sr
MIS.1	nr	0.23	7.19	nr	nr	1.99	nr	90.25	0.24	0.10
MIS.2	nr	0.45	4.61	nr	0.57	12.96	2.62	78.24	0.55	nr
MIS.3	nr	1.07	9.24	nr	1.02	19.92	1.38	67.36	nr	nr
MIS.4	nr	2.04	39.42	nr	nr	10.93	nr	47.60	nr	nr
MIS.5	0.06	0.09	0.70	nr	nr	0.70	0.57	97.53	0.36	nr
MIS.6	nr	0.35	1.23	4.23	nr	89.11	0.23	4.84	nr	nr
MIS.7	nr	nr	7.47	nr	0.47	8.27	2.24	81.54	nr	nr
MIS.8	0.16	0.10	0.18	nr	nr	2.21	nr	97.13	0.22	nr
MIS.9	nr	0.88	33.69	nr	nr	1.85	nr	63.02	nr	0.56



**Graf. 9.1** Spettro di fluorescenza X su perla di metallo.



**Graf. 9.2** Spettro di fluorescenza su separatore centrale.

## 10. Conclusioni

---

L'intervento di restauro non ha lo scopo di restituire la forma e la consistenza materiale originarie del Bene, ma ha come obiettivo prioritario di assicurare la conservazione a lungo termine del reperto, per consentirne anche in futuro la lettura.

Relativamente al restauro dei manufatti metallici provenienti da scavo, le scelte operative sul "problema della patina" non sono semplici.

Le stratificazioni di prodotti di corrosione e depositi di varia natura spesso incidono profondamente sulla struttura e consistenza del materiale ed anche sulla forma stessa dell'oggetto.

Come è stato visto parte delle informazioni sono contenute fra le stratificazioni dei prodotti di corrosione. Rimuoverli implicherebbe la perdita definitiva di informazione.

La procedura ideata dà tutte le informazioni necessarie per la scelta del miglior intervento conservativo, oltre che a fornire una documentazione permanente e facilmente accessibile.

La **radiografia X** permette di avere una visione completa della morfologia dell'oggetto in esame mettendo in luce la struttura profonda. Ne mostra lo stato di conservazione evidenziandone la forma e l'integrità. Inoltre evidenzia decorazioni nascoste o particolari che permettono di risalire alle tecniche di manifattura.

La **fluorescenza X** dà informazioni sulla composizione elementare del Bene, in modo da risalire al metallo o alla lega che lo costituisce.

La **diffrazione X**, coadiuvata dalle informazioni ottenute dalla fluorescenza X, permette di riconoscere i minerali dovuti alla corrosione.

La conoscenza degli elementi, dei prodotti di corrosione e dello stato di conservazione aiuta a scegliere il miglior intervento conservativo e può fornire informazioni sull'ambiente e sugli eventi che hanno trasformato il metallo.

La procedura ideata (Cap. 1) prevede l'utilizzo sistematico e combinato delle suddette tecniche, che sono note e consolidate, insieme alla **elaborazione digitale delle immagini**. La sua applicazione ha permesso agli archeologi di studiare i reperti prima che venissero estratti dalla terra di scavo e restaurati e questo ha comportato un notevole risparmio in termini di tempo e di risorse economiche.

Sono state analizzate diverse tipologie di reperti, a cominciare dai pani di terra di Crustumerium (Cap. 6) in cui i risultati sperimentali hanno permesso di valutare lo stato di conservazione degli oggetti contenuti nella terra e deciderne il miglior intervento conservativo e di recupero, (vedi manufatti di ferro Tab. 6.1 e

Tab. 6.2). Inoltre l'elaborazione digitale ha consentito virtualmente di estrarre dalla terra i manufatti e di studiarli (vedi il pugnale in Fig. 6.6 e i denti e gli ornamenti della "Bimba di Crustumerium" in Fig. 6.14 e in Fig. 6.15) decidendo di non procedere con il microscavo ed il restauro che avrebbero comportato la perdita irreversibile di informazioni.

Nel caso delle monete romane (Cap. 7) la procedura descritta ha permesso di visualizzare il conio e di identificarne la tipologia, oltre a dare una valutazione sullo stato di conservazione e risalire al processo di fabbricazione.



Per gli specchi etruschi (Cap. 8) sono state individuate le incisioni nascoste dalla patina dei prodotti di corrosione e per finire lo studio dei reperti provenienti da una collana (Cap. 9) ha permesso di risalire ad una verosimile ricostruzione.

Le diverse tipologie di reperti studiati hanno suggerito le modifiche e gli sviluppi che sono stati fatti alla strumentazione utilizzata (Cap. 4 e Cap. 5), in modo da eseguire le misure in assoluta sicurezza e facilità da parte dell'operatore.

L'applicazione della procedura sulle diverse tipologie di reperti ha richiesto di volta in volta la messa a punto delle migliori condizioni sperimentali (kV, mA e tempi di esposizione)

L'esperienza acquisita durante questo lavoro ha gettato le basi per la realizzazione di un apparato tomografico dedicato alla diagnostica per i Beni Culturali.



## 11. Bibliografia

---

Amoroso, A., 2002. Crustumerium, da città arcaica a Suburbium di Roma. In: *Bollettino della Commissione Archeologica Comunale di Roma CI, 2000*. Roma: s.n., pp. 263-282.

Angelini, M., 2011. Il cratere a volute su hypokrateridion da Trebenište-Studi, ricerche ed interventi di restauro-Note sulla bronzistica greca arcaica attraverso lo studio delle tecniche di fabbricazione del cratere da Trebenište. *Bollettino di archeologia online- Direzione generale per le antichità*, Issue 4, pp. 92-124.

Angelini, M. & Colacicchi, O., 2003. *Pulitura e conservazione delle monete provenienti da scavo*. Vicenza, XII Edizione Vicenza Numismatica-Convegno "Conservazione e restauro dei Beni Numismatici".

Anon., 2011. *Digital image*. [Online]

Available at: [http://en.wikipedia.org/wiki/Digital\\_image](http://en.wikipedia.org/wiki/Digital_image)

Anon., s.d. [Online]

Available at: <http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>

Bertin, E. P., 1975. *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*. New York: Plenum Press.

Bottini, A., 2011. Il cratere a volute su hypokrateridion da Trebenište-Studi, ricerche ed interventi di restauro-Introduzione. *Bollettino di archeologia online- Direzione generale per le antichità*, Issue 4, pp. 3-4.

Bryan, R. N., 2010. *Introduction to the Science of medical imaging*. New York: Cambridge University Press.

Burger, W. & Burge, M., 2009. *PRINCIPLES OF DIGITAL IMAGE PROCESSING - Fundamental techniques*. I a cura di London (UK): Springer-Verlag.

Burnett, A., 2004. *Coniage in the Roman World*. London: s.n.

C. Lahanier, F. P. L. Z., 1986. STUDY AND CONSERVATION OF MUSEUM OBJECTS: USE OF CLASSICAL ANALYTICAL TECHNIQUES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B(14), pp. 1-9.

Ceroli, G., in preparazione. Interventi conservativi su alcuni manufatti ceramici e metallici afferenti ai corredi delle tombe 17 e 18 di Cisterna Grande Area Archeologica di Crustumerium (Roma). In:

- U. Rajala, a cura di *Remembering the Dead Funerary excavations at Cisterna Grande (Crustumerium, Rome, Italy)*. s.l.:Rajala, U.(ed.).
- Colacicchi, O., 2011. Il cratere a volute su hypokrateridion da Trebenište-Studi, ricerche ed interventi di restauro-L'intervento di conservazione. *Bollettino di archeologia online- Direzione generale per le antichità*, Issue 4, pp. 11-38.
- Colapietro, M. & Tarquini, O., 2011. Il cratere a volute su hypokrateridion da Trebenište-Studi, ricerche ed interventi di restauro-Analisi diffrattometriche a raggi X di patine.** *Bollettino di archeologia online- Direzione generale per le antichità*, Issue 4, pp. 83-86.
- Cowley, J. M., 1995. *Diffraction physics*. Amsterdam: Elsevier.
- Di Gennaro, F., 2006. Crustumerium e la sua necropoli. In: M. Tomei, a cura di *Memorie dal sottosuolo - Ritrovamenti archeologici 1980/2006*. Roma: Tomei, M.A. (ed.), pp. 222-223.
- Di Gennaro, F., Amoroso, A. & Schiappella, A., 1998. Un confronto tra gli organismi protostatali delle due sponde del Tevere. Le prime fasi di Veio e di crustumerio, Further Approaches to Regional Archaeology in the Middle Tiber valley. In: H. Patterson, a cura di *Archaeological monographs from the British School at Rome 13*. s.l.:s.n., pp. 147-177.
- DTA, 2012. [Online]  
Available at: <http://www.dta.it/images/files/support/manuals/vistamanual/doc/index.htm>
- F. di Gennaro, L. F., 2006. Indagini archeologiche nella Tenuta Torre Serpentana al V miglio della Salaria. *The Journal Fasti Online*.
- Foster, G. & Macisaac, J. D., 1989. Application of xeroradiography to the study of bronze coins. *Journal of field Archaeology*, 16(2), pp. 245-255.
- Fraioli, F., 2010. *Relazione di scavo*, Roma: Soprintendenza Speciale Beni archeologici di Roma.
- Fujifilm, s.d. [Online]  
Available at: <http://www.fujifilm.com/>
- G. V. Forster, J. D. M. N. T. M. W., 1989. Application of Xeroradiography to the study of bronze coins. *Journal of Field Archaeology*, Vol. 16, No. 2, pp. pp.245-255.
- G.Ceroli, 2011. *Interventi conservativi su alcuni manufatti ceramici e metallici afferenti ai corredi delle tombe 17 e 18 di Cisterna Grande Area Archeologica di Crustumerium (Roma)*., Roma: s.n.
- Gatti, E. & Rehak, P., 1984. Semiconductor Drift Chamber- An application of a novel Charge Transport scheme. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res*, Issue 225, pp. 608-614.
- Giardino, C., 1998. *I metalli nel mondo antico-Introduzione all'archeometallurgia*. s.l.:editori Laterza.

- Grangeat, P., 2009. *Tomography*. London (GB): ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc. .
- Green, N., 1967. *Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Griesser, M. & all, 2012. Application of X-Ray and Neutron Tomography to Study Antique Greek Bronze Coins with High Lead Content. *IOP Conf. Series: Materials science and Engineering*, Issue 37.
- Guerra, M. F., 2000. The study of the characterisation and provenance of coins and other metalwork using XRF, PIXE and Activation Analysis. In: *Radiation in art and Archeometry*. s.l.:Elsevier Science, pp. 378-416.
- Guerra, M. F., 2000. The study of the characterization and provenance of coins and other metalwork using XF, PIXE and Activation Analysis. In: *Radiation in Art and Archaeometry-.. reag and D. A. Bradley*. s.l.:Elsevier Science B.V., pp. 378-416.
- Guilaine, J., 2005. *La mer partagée : La Méditerranée avant l'écriture 7000-2000 avant Jésus-Christ*. 6 aprile 2005 a cura di s.l.:Hachette.
- Hammersley, A., 1997. *FIT2D: an introduction and overview - SRF97HA02T*, s.l.: European Synchrotron radiation Facility Internal Report .
- Hammond, C., 1998. *The basic of crystallography and diffraction*. II a cura di Oxford: Oxford science Publctions.
- J. D. Murray, W. v., 1994. *Enciclopedia of Graphycs File Formats*. s.l.:O'Reilly & Associates.
- J. Lang, A. M., 2005. *Radiography of cultural material*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Kato, H., Miyahara, J. & Takano, M., 1985. New computed radiography using scanning laser stimulated luminescence. *Neurosurg. by Walter de Gruyer & Co.Berlin-New York*, Volume Rev. 8, pp. 53-62.
- Kenoyer, J. M., s.d. *Bead Technologies at Harappa, 3300-1900 BC: A comparative Summary*.  
[Online]  
Available at:  
<http://a.harappa.com/sites/harappa.drupalgardens.com/files/BeadTechnologiesSummary.pdf>  
[Consultato il giorno 2013].
- Kimpe, T., 2007. Increasing the number of gray shades in medical display system. How much is enough?. *J Digit Imaging*, pp. 422-432.
- Kluge, K., 1927. *Die Antike Erzgestaltung und ihre technischen Grundlagen*. Berlin: Leipzig.
- Kulic, A. & Rosenfeld, C., 1997. *Charged particle detection using storage phosphor crystals*, s.l.: 0-7803-3534-1/97 10.00(C)97IEEE.

- Kumakhov, M., 1990. Channeling of photons and new X-Ray optics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Volume 48, pp. 283-286.
- L. Robbiola, J. B. C. F., 1998. Morfology and mechanism of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion sciences*, 40(12), pp. 2083-2111.
- Lachance, G. & Claisse, F., 1998. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. s.l.:John Wiley & Sons.
- Lamoneta.it, 2012. *MANUALI* by Lamoneta.it. [Online]  
Available at: <http://manuali.lamoneta.it/MANUALI.html>  
[Consultato il giorno 27 2 2013].
- Lechner, P. & all, e., 1996. Silicon drift detector for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth.*, A377(346).
- Leoni, M., 1984. *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte..* Firenze: Opus Libri.
- M. Schreiner, B. F. D. J.-S. a. R. L., 2004. X-rays in art and archaeology: An overview. *Powder Diff.*, pp. Vol. 19, No. 1, pp. 3-11.
- MacDonald, L., 2006. *DIGITAL HERITAGE Applying digital imaging to cultural heritage*, Oxford (UK): Elsevier-Butterworth-Heinemann.
- MacDonald, L., s.d. *DIGITAL HERITAGE Applying digital imaging to cultural heritage*. s.l.:s.n.
- Massa, W., 2004. *Crystal Structure Determination*. REV a cura di Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH&Co.K.
- Mata, A. & all, 2010. characterization of two Roman coins from archaeological site in Portugal. *Materials and Corrosion*, 61(3).
- Meeks, N., 1986. Tin-rich surface on bronze: experimental and archaeological considerations. *Archaeometry*, 28(2), pp. 133-162.
- Murray, J., 1994. *Enciclopedia of graphics formats*. Sebastopol (CA) USA: O'Reilly & Associates.
- Nicodemi, W. & Mapelli, C., 2009. *Archeo Metallurgia ovvero Breve storia dei metalli dal Neolitico alla Rivoluzione Industriale*. Milano: AIM-Associazione Italiana di Metallurgia.
- Nigro, 1995. *Dispense del corso di sperimentazione fisica III*. Sapienza università di Roma a cura di Roma: s.n.

Nigro, L., 2010. *In the palace of Copper Axes/Nel Palazzo delle Asce di Rame. Khirbet al-Batrawy the discovery of a forgotten city of the III millennium BC*. Roma: La Sapienza Studies on the archeology of Palestine & Transjordan.

Nigro, L., 2010. Quattro Asce di rame dal Palazzo B di Khirbet Al-Batrawy (Bronzo Antico IIIB, 2500-2300 a.C.). In: *Scienze dell'Antichità - Storia Archeologia Antropologia*. Roma: Edizioni Quasar, pp. 562-572.

**O.Tarquini, M., 2011. *Studies of archaeologicals by X-Ray imaging, Fluorescence and Diffraction*. Madrid, IUCr, pp. A67, C764.**

O'Connor, S., 2001. The digitisation of X-radiographs for dissemination, archiving and improved image interpretation.. *The conservator*, pp. 3-15.

P.S.M. S.r.l., 2008. *Manuale tecnico*, Bergamo: s.n.

Panseri, C. & Leoni, M., 1957. Sulla tecnica di fabbricazione degli specchi di bronzo etruschi. In: *Studi Etruschi, vol.XXV*. s.l.:s.n., pp. 305-319.

Pigott, V. P., 1999. *The Archaeometallurgy of the Asian World*. Philadelphia: Science press Ephrata.

Pitarch, A. & Queralt, I., 2010. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient coins: The case of Greek silver drachmae from Emporion site in Spain.. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B(268), pp. 1682-1685.

Princeton Instruments, inc, 1996. *WinView-User's manual (Software Version 1.6)*. s.l.:s.n.

Princeton Instruments, i., 1996. *WinView - User's manual*. Software Version 1.6 a cura di s.l.:s.n.

Quilici, L. & Gigli, S., 1980. *1980 - Crustumerium (Latium Vetus III)*. Roma: s.n.

Quinn, R. & Singl, C., 1980. *Radiography in modern industry*, Rochester, New York: Eastman Kodak Company.

Robbiola, L., blengino, J. & Fiaud, C., 1998. Morphology and Mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science*, 40(12), pp. 2083-2111.

Rupp, C., 1997. La necropoli longobarda di Nocera Umbra (loc. il Portone): l'analisi archeologica. In: D. Luca, a cura di *Umbria longobarda, catalogo della mostra*. Roma: s.n., pp. 23-40.

S. Kimball, P. M., 1997-2011. *Gimp*. [Online]

Available at: <http://www.gimp.org/>

S. Koerner, E. L. P., 2000. Design and optimization of a CCD-neutron radiography detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, pp. 158-164.

- S. O'Connor, J. M., 2001. The digitisation of X-radiographs for dissemination, archiving and improved image interpretation. *The conservator*, pp. 3-15.
- S. O'Connor, M. M. B., 2007. *X-radiography of textiles, dress and related objects*. s.l.:Elsevier.
- Sannibale, M., 2008. Instrumentum: Specchi. In: M. Vaticani & M. G. Etrusco, a cura di *La raccolta Giacinto Guglielmi II. Bronzi e materiali vari*. Roma: "L'ERMA" di BRETSCHNEIDER, pp. 175-202.
- Savio, A., 2000. Tre imperatori, tre riforme monetarie, Augusto-Nerone-Diocleziano. *Cronaca Numismatica speciale 11*, gennaio-febbraio-marzo, pp. 4-5.
- Schweitzer, P., 2010. *Fundamentals of corrosion-mechanism, causes and preventive methods*. s.l.:CRC Press.
- Scott, A., 2002. *Copper and Bronze in Art-Corrosion, colorants, conservation*. X a cura di Los Angeles, California: Getty Publications.
- Scott, D. A., 1991. *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Singapore: The J. Paul Getty Museum in association with Archetype books.
- Scott, D. A., 1994. An examination of the patina and corrosion morphology of some Roman bronzes. *JAIC*, Issue 33, pp. 1-23.
- Scott, D. A., 2005. Fractal and deterioration of artefacts. *Studies in conservation* (<http://www.jstor.org/stable/25487743>), 50(3), pp. 179-189.
- Sonoda, M., Takano, M., Miyahara, J. & Kato, H., 1983. Computed radiography utilizing scanning laser stimulated luminescence. *Radiology*, III(148), pp. 833-838.
- T. Kimpe, T. T., 2007. Increasing the number of Gray Shades in Medical Display Systems-How much is enough?. *J Digit Imaging*, December, pp. 422-432.
- Tarquini, O., 2008. Indagini radiografiche sulla tavola dell'Assunta a Roviano. *Aequa*, luglio, p. n. 32.**
- Tarquini, O. & Colapietro, M., 2011. *Studies of archaeologicals by X ray imaging, fluorescence and diffraction*. Madrid, IUCr Acta Cryst. A67, C714.**
- Tarquini, O., Colapietro, M., B., B. M. & Pardini, G., 2012. X Ray imaging, X Ray fluorescence and diffraction to study metal archaeological remains from excavations. In: G. vezzalini & P. Zannini, a cura di *Atti del Congresso*. Bologna: Patron Editore Bologna, pp. 1-17.**



**Tarquini, O., Colapietro, M. & Belelli Marchesini, B., 2012. Application of x-Ray imaging to study soil blocks: a case study from Crustumerium (Italy). In: V. U. o. T. Atominstitut, a cura di EXRS 2012 Program and Book of Abstracts. Vienna: s.n., p. 127.**

**Tarquini, O. & Colapietro, M., in preparazione. The application of digital radiography to the study of unconserved objects lifted in soil blocks from Crustumerium. In: U. (. Rajala, a cura di *Remembering the Dead Funerary excavations at Cisterna Grande (Crustumerium, Roma, Italy) 2004-2008. Crustumerium. s.l.:s.n.***

Tertian, R. & F., C., 1982. *Principles of Quantitative X-Ray Spectrometry*. London: Heyden.

V.A.Solé, E. P. m. P. W. J. S., 2007. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta Part B-62*, pp. 63-68.

Vekemans, B. et al., 1994. Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): New developments. *X-Ray Spectrometry*, 23(6), pp. 278-285.

Watkinsons, D., 2004. *Conserving cultural material: ethical challenges for the conservator*. [Online]

Available at: <http://www.ccels.cf.ac.uk/archives/publications/2004/watkinsonpaper.pdf>

Wikipedia, 2013. [Online]

Available at: [http://it.wikipedia.org/wiki/Look-Up\\_Table](http://it.wikipedia.org/wiki/Look-Up_Table)

[Consultato il giorno 20 5 2013].

Wright, K. I., 2008. Stone Bead Technologies and Early Craft Specialization: Insights from Two Neolithic Sites in Eastern Jordan. *Levant*, 40(2), pp. 131-165.

Yaffe, M. & Rowlands, J., 1997. X-ray detectors for digital radiography. *Phys. Med. Biol.*, Issue 42, pp. 1-39.

Zschornack, G., 2007. *Handbook of X-Ray data*. Verlag Berlin Heidelberg : Springer.

## Ringraziamenti

---

Ringrazio i miei due tutor il Prof. Marcello Colapietro e la Dott.ssa Anna Candida Felici per l'infinita pazienza avuta in questi anni.

Ringrazio il Dott. Francesco di Gennaro, la Dott.ssa Paola Filippini e la Dott.ssa Barbara Belelli per la disponibilità e la preziosa collaborazione.

Inoltre ringrazio tutte le persone con cui ho avuto il piacere di lavorare in questi anni, alcune delle quali divenute care amiche, la cui lista sarebbe troppo lunga.

Infine ringrazio la mia famiglia e i miei cari, un solido sostegno su cui poter contare sempre.

