
FISICA E...

ANALISI XRF QUANTITATIVA NELLE APPLICAZIONI ARCHEOMETRICHE

M. Milazzo, P. Sardella

*Istituto di Fisica Generale Applicata
Università di Milano via Celoria, 16
20133 Milano*

Il primo numero del 2000 di *X-Ray Spectrometry*, una delle principali riviste di spettroscopia X, è stato dedicato interamente, come edizione speciale del millennio, alle applicazioni ai Beni Culturali della spettroscopia X (XRS). Ciò è prova che questa analisi è particolarmente adatta ai dipinti, alle ceramiche, ai vetri, alle monete, ai bronzi, eccetera.

Come è ben noto, dall'esame della fluorescenza X «caratteristica» emessa dagli atomi si identificano senza ambiguità gli elementi chimici. L'aspetto saliente degli spettri X di emissione degli atomi è, infatti, che essi variano con grande regolarità in funzione del numero atomico. Per l'identificazione degli elementi di peso leggero (per esempio: Si, Ca) o medio (Cr, Fe, Cu, Ag) si utilizzano, di solito, le righe di emissione X della «serie K» che si generano nelle transizioni elettroniche allo stato ionizzato di energia minima 1S. Mentre per gli elementi più pesanti (Au, Pb) si ricorre alle righe di emissione della «serie L» che si generano nelle transizioni agli stati elettronici di energia immediatamente superiore 2S, 2P_{3/2}, 2P_{1/2}. L'analisi qualitativa è di solito molto semplice essendo pochi i casi di esatta sovrapposizione tra righe di emissione della serie L e righe della serie K. Però, la caratteristica dell'analisi XRS, fondamentale nel caso dei Beni Culturali, è di non essere distruttiva nella accezione più rigorosa del termine. Ciò rappresenta il motivo principale della scelta di questa tecnica.

Inoltre, non è richiesta alcuna preparazione del campione poiché l'energia della radiazione X caratteristica ha, in genere, un valore sufficiente-

mente grande perché sia elevata la probabilità che essa fuoriesca. Lo strato superficiale analizzato (il cui spessore è, in pratica, determinato dall'energia della radiazione emessa) ha, nel caso di campioni metallici, una profondità di circa 20 μm.

Il fenomeno fisico che corrisponde alla rivelazione di un fotone X è costituito dalla produzione di cariche elettriche all'interno del rivelatore per effetto dell'interazione radiazione-materia. La possibilità che queste cariche producano un segnale rivelabile, ovviamente, dipende dal livello di rumore generato dal rivelatore stesso. La caratteristica dei moderni rivelatori a stato solido per X è di avere, con un opportuno raffreddamento, un rapporto segnale-rumore così elevato da rendere possibile la rivelazione di un fotone per volta anche nel caso dei fotoni di energia minima emessa dagli atomi più leggeri. Ricordiamo, infatti, che la carica generata nel rivelatore è proporzionale all'energia del fotone.

Da questa caratteristica consegue l'altissima sensibilità del metodo. Per i campioni di matrice leggera si raggiunge il valore di concentrazione minima dell'ordine di 10 ppm mentre per i metalli non si scende al di sotto di 1000 ppm circa.

Il tempo di formazione elettronica del segnale è dell'ordine di qualche microsecondo e, corrispondentemente, ciò rende possibile conteggi senza, in pratica, alcuna sovrapposizione con intensità fino all'ordine di circa 5000 impulsi al secondo.

Per quanto concerne i rivelatori di X, un grande impulso alle tecniche di analisi XRS, soprattutto per le aumentate possibilità di realizzare strumentazione portatile, si è avuto con i rivelatori a stato solido sviluppati a partire dagli anni '90. Per esempio, nel caso recente di grande notorietà dell'analisi delle rocce di Marte, eseguita nel corso della missione spaziale *pathfinder*, è stato utilizzato proprio un rivelatore di radiazione X di silicio. Questo tipo di rivelatori, infatti, ha un ingombro molto ridotto ed è raffreddato con una cella Peltier miniaturizzata.

In diretta connessione con lo sviluppo dei rivelatori a stato solido si è verificata negli ultimi 20 anni una grande espansione nel campo delle misure di ionizzazione atomica (fenomeno che precede sempre l'emissione X) per bombardamento con protoni, ioni di He o più raramente ioni di atomi più pesanti. Essa ha riguardato sia gli aspetti fondamentali della fisica delle collisioni, sia quelli applicativi coinvolti nella tecnica PIXE⁽¹⁾ (*Proton Induced X Emission*) che rappresenta, fra le possibili versioni di analisi XRS, quella nella quale la radiazione che produce la fluorescenza caratteristica è costituita da protoni o, più raramente, da ioni di elio o, ancor più raramente, di un atomo più pesante.

Con il nome XRF (*X-Ray Fluorescence*) si indica, per convenzione, la tecnica di analisi nella quale la radiazione ionizzante che provoca l'emissione della fluorescenza caratteristica è costituita ancora da raggi X. Questi possono essere prodotti da un tubo o, per i sistemi portatili, essere emessi da radioisotopi (Fe-55, Cd-109, Am-241). Tuttavia, il trasporto dei radioisotopi è soggetto a misure di controllo molto severe e ciò, in pratica, ne limita fortemente l'impiego in sistemi portatili.

Il riconoscimento degli elementi presenti nel campione in analisi permette, per esempio nel caso di pigmenti di colore inorganici, di risalire in termini qualitativi alla loro composizione e, in generale, la determinazione della composizione chimica è un metodo preliminare di caratterizzazione del materiale di manufatti preziosi o antichi.

L'analisi qualitativa, che è dunque possibile semplicemente dalla identificazione delle righe X caratteristiche di emissione di uno spettro, non è tuttavia di solito sufficiente. Per ottenere anche l'analisi quantitativa deve essere sviluppata una opportuna elaborazione dei dati di intensità delle diverse righe X.

In questa rassegna si è focalizzata l'attenzione sul problema specifico di ottenere l'analisi in termini quantitativi piuttosto che su i metodi per aumentare il limite di sensibilità che, del resto, è sufficiente di solito nelle applicazioni archeometriche.

L'analisi XRF quantitativa è trattata approfonditamente in alcuni testi di riferimento (*Tertian-Claisse: «Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis», Lachance-Claisse: «Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis»*)⁽²⁾ ma in essi si fa esclusivamente riferimento a campioni di forma standard e di superficie piana e i metodi sviluppati trovano applicazione soprattutto nelle analisi mineralogiche, geologiche o metallurgiche.

Nel caso dei Beni Culturali, si presenta spesso il problema specifico rappresentato dalla forma irregolare dell'oggetto esaminato e in alcuni casi vi è la complicazione aggiuntiva di eseguire le analisi con strumentazione portatile.

Ricordiamo che, tradizionalmente, la spettrometria X con strumento da laboratorio si esegue con il metodo *Wave Dispersive* (WDAX), mentre la strumentazione portatile è basata solitamente sull'impiego dei rivelatori a stato solido già menzionati che operano con il metodo a dispersione di energia (*Energy Dispersive Analysis X: EDAX*). Tuttavia, nell'impiego di rivelatori a stato solido, sia in sistemi di laboratorio che in sistemi portatili, si incontra un limite alla possibilità di rivelare elementi leggeri (per esempio: C, Na, Mg). Ciò è dovuto all'effetto dell'assorbimento della radiazione dalla finestra di berillio di protezione del rivelatore nonché dallo strato d'aria tra oggetto e rivelatore. Poiché, d'altra parte, i testi che trattano di analisi quantitativa considerano solo il metodo tradizionale e più antico di spettroscopia a dispersione di lunghezza d'onda, nel quale non è presente questa limitazione, il problema della identificazione degli elementi leggeri, tipico nelle analisi di vetri e di ceramiche, non è trattato. Come vedremo, esso è invece di fondamentale importanza per ottenere l'analisi quantitativa di campioni di vetro, smalto o ceramica.

1. - Analisi quantitativa XRF

Per illustrare come si possa ottenere in termini quantitativi la composizione di un oggetto mediante l'analisi XRF, ci riferiamo alla fig. 1 che è la rappresentazione schematica di un sistema XRF sperimentale. L'unica condizione irrinunciabile

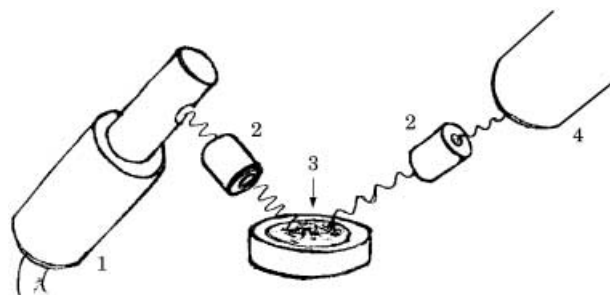


Fig. 1. - Rappresentazione artistica non in scala del sistema sperimentale di analisi XRF. 1. Tubo a raggi X. 2. Collimatori. 3. Campione in analisi. 4. Rivelatore a stato solido.

per l'analisi XRF quantitativa è che la composizione dell'oggetto sia omogenea su scala microscopica, cioè su distanze all'interno del campione minori o, tutt'al più, confrontabili con le distanze percorse in media dalla radiazione X. Ciò implica che le considerazioni che seguono non sono applicabili ai dipinti per i quali, di solito, il colore è depositato in strati e, inoltre, escludiamo il caso di campioni metallici, di lega non nobile, che presentino l'effetto di patina superficiale.

Un ruolo fondamentale nei calcoli giocano gli effetti di assorbimento per la radiazione X (entrante) di eccitazione della fluorescenza e, analogamente, gli effetti di «autoassorbimento» della radiazione (uscite) di fluorescenza caratteristica emessa dal campione in analisi. Un risultato ben noto è che per i materiali di composizione omogenea la legge di assorbimento della radiazione X è esponenziale e il coefficiente di assorbimento, esprimendo il valore dello spessore in g/cm^2 , è la somma dei prodotti della concentrazione per il coefficiente di assorbimento per tutti gli elementi chimici della composizione. Nel nostro caso, l'attenuazione dovuta all'assorbimento in totale è data dal prodotto di quella in ingresso per quella in uscita. Considerando che la legge di assorbimento è esponenziale, si ha allora che il coefficiente di assorbimento «totale» è dato dalla somma dei due rispettivi coefficienti. Si potrebbe dimostrare che se il campione ha uno spessore molto più grande del valore dell'inverso del coefficiente di assorbimento totale, il suo spessore *equivalente* ha esattamente questo stesso valore inverso.

Per i metalli, un campione che si può considerare di spessore *infinito* ha uno spessore dell'ordine del decimo di mm. Infine, nel dispositivo di misura si può considerare che l'angolo di incidenza della radiazione eccitante e quello di uscita per la fluorescenza caratteristica siano costanti in tutta l'area esaminata. Ciò premesso, si può scrivere la seguente formula:

$$(1) \quad I_i = I_0 P_i \varepsilon_i G c_i \operatorname{cosec} \Psi_1 \cdot$$

$$\left[\frac{\mu_i(E_0)}{\sum_{j=1}^n c_j \mu_j(E_0) \operatorname{cosec} \Psi_1 + \sum_{j=1}^n c_j \mu_j(E_i) \operatorname{cosec} \Psi_2} \right],$$

dove I_i rappresenta l'intensità sperimentale di fluorescenza emessa dall'elemento «i» di energia E_i , I_0 l'intensità della radiazione incidente, P_i un fattore caratteristico dell'elemento «i» noto dalla

letteratura dal quale dipende l'intensità della fluorescenza, ε_i l'efficienza di rivelazione del rivelatore per la radiazione X di energia E_i , c_1, \dots, c_n le concentrazioni relative degli elementi e infine Ψ_1 e Ψ_2 sono gli angoli rispetto alla superficie irraggiata, che si suppone piana, per la radiazione entrante e per quella uscente. I simboli μ_j rappresentano i coefficienti di assorbimento di un generico fra gli n elementi della composizione.

G costituisce il fattore sperimentale di efficienza geometrica che può essere valutato per un qualsiasi oggetto piano con la sola condizione che la zona irraggiata sia lontana dai bordi.

Il problema dell'analisi quantitativa di un oggetto non piano o, più in generale, di forma irregolare risiede proprio nella determinazione di G caso per caso. Però è ragionevole che tale fattore abbia lo stesso valore per un oggetto irregolare indipendentemente dalla riga X di emissione considerata ⁽³⁾. Pertanto esso può essere agevolmente eliminato ricorrendo alla misura di intensità di fluorescenza in termini relativi. Tuttavia, la superficie irregolare implica che anche gli angoli di incidenza e di emissione non siano costanti, come è illustrato schematicamente nella fig. 2 nel caso di una moneta. Se supponiamo, come in figura, che nella di-

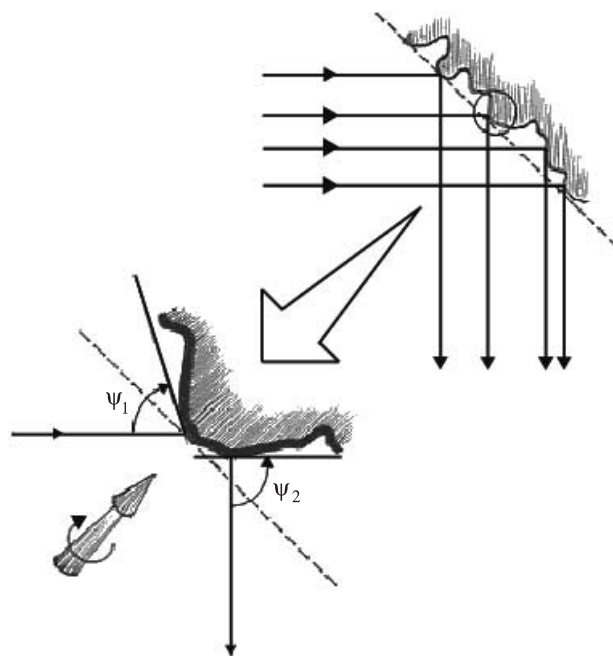


Fig. 2. - Rappresentazione schematica dell'effetto sulla modifica del fattore di efficienza geometrica dovuto alla forma irregolare dell'oggetto irraggiato. È rappresentato il caso di una moneta. Nel particolare ingrandito è in evidenza la modifica agli angoli di irraggiamento e di rivelazione rispetto ai valori corrispondenti a una superficie piana.

sposizione sperimentale si abbia $\Psi_1 = \Psi_2$ per un campione con superficie piana si elimina la dipendenza dagli angoli. Se, quindi, durante la misura si ricorre all'espedito di ruotare la moneta sul piano di appoggio si ha la stessa modifica a causa dell'irregolarità per entrambi gli angoli e pertanto la misura è ancora indipendente dagli stessi.

Se, come sarà illustrato nell'esempio della Corona Ferrea, l'oggetto è ingombrante e non è possibile ruotarlo, si può considerare che, nel caso più generale che la radiazione eccitante sia generata da un tubo X con uno spettro continuo, l'effetto di assorbimento per la radiazione entrante sarà molto più piccolo di quello della radiazione uscente e, pertanto, al denominatore nella formula (1) può considerarsi soltanto il termine relativo alla radiazione di uscita e la correzione alla misura dovuta alla superficie irregolare si elimina ricorrendo ancora una volta all'intensità di fluorescenza in valore relativo.

Infine, notiamo che nell'analisi delle leghe metalliche si ha, in generale, l'effetto, cosiddetto di eccitazione secondaria, nel quale la fluorescenza X emessa dai metalli più pesanti eccita quella degli elementi più leggeri. Per esempio, l'intensità di fluorescenza del rame in una moneta in lega d'argento è dovuta in proporzione non trascurabile alla radiazione emessa dall'argento nella stessa moneta. I calcoli che tengono conto di questo effetto sarebbero troppo specialistici per il presente lavoro. Tuttavia, si può dimostrare⁽⁴⁾ che anche nel caso della presenza di effetti di eccitazione secondaria, il semplice espediente di ricorrere alle misure di intensità di fluorescenza in valore relativo rende possibile l'analisi quantitativa per gli oggetti d'arte.

L'importanza di questo risultato risiede nel fatto che il programma di analisi quantitativa XRF⁽⁵⁾ più usato è basato sulla misura di intensità di fluorescenza in valore relativo anche nel caso di oggetti per i quali la superficie analizzata è piana. Pertanto, la forma irregolare (ma, si ricordi che la composizione deve essere omogenea) non è una limitazione per l'analisi quantitativa.

2. – Un esempio di interesse archeometrico: le analisi XRF della Corona Ferrea di Monza

Le analisi XRF sulla Corona Ferrea sono state eseguite mediante l'apparecchiatura illustrata in fig. 3.

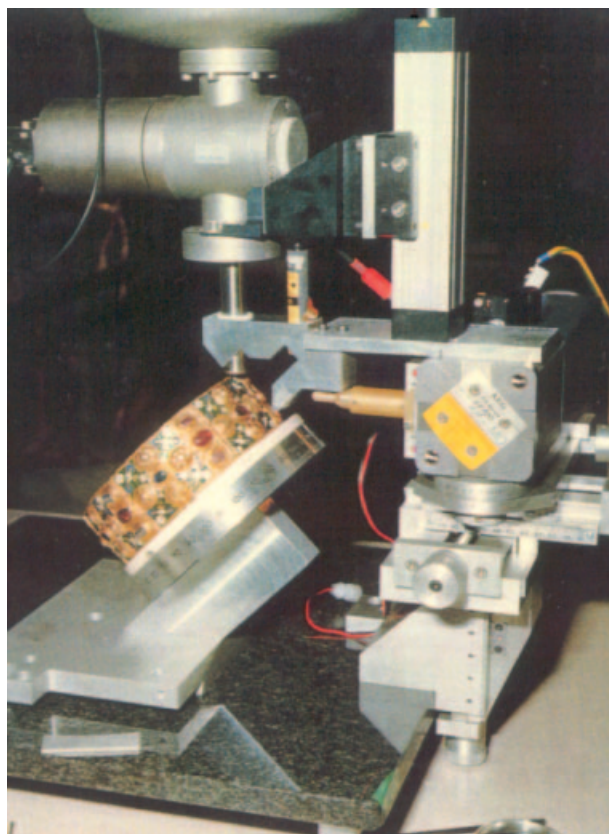


Fig. 3. – Fotografia dell'apparecchiatura installata in loco per l'analisi della Corona Ferrea. È visibile la protezione esterna in ottone di un capillare cavo in vetro che costituisce una sonda per X. In questo modo la radiazione eccitante è stata indirizzata su una zona di diametro di circa 1mm identificata mediante illuminazione con laser.

È stato impiegato un collimatore per raggi X costituito da un capillare cavo di vetro protetto da una guaina esterna rigida di ottone. Ruotando la Corona intorno al suo asse di simmetria centrale è stato possibile indirizzare la radiazione di eccitazione su un'area, di volta in volta prescelta, inferiore a un millimetro di diametro. Si è ottenuto che la zona irraggiata coincidesse con quella esaminata mediante un sistema di puntamento con raggio laser regolato in modo da illuminare la zona irradiata così da renderla visibile all'osservazione. Per ottenere le condizioni ottimali di rivelazione dei diversi elementi è stato utilizzato un tubo con anodo di tungsteno per i metalli più pesanti, mentre per gli elementi più leggeri, nel caso dei vetri e degli smalti, sono stati usati un tubo con anodo di molibdeno ed uno con anodo di rame.

Il corpo della Corona Ferrea (fig. 4) è composto da 6 parti, o lamine, delle 8 che con ogni probabilità formavano il pezzo originale. Esse



Fig. 4. – La Corona Ferrea di Monza. La datazione attribuita all'epoca di Carlo Magno (800 d.C.) sembrerebbe da arretrare fino all'epoca di Teodorico (500 d.C.) in base alla recente datazione con C14 ottenuta su frammenti di cera utilizzata come stucco per il fissaggio delle pietre.

sono tenute insieme da un anello interno che, secondo la tradizione di origine medioevale, sarebbe stato ricavato da un chiodo di ferro della Croce di Cristo. Con una certa sorpresa, l'analisi XRF del *chiodo* ha dimostrato che si tratta di anello di argento al 99%. Il risultato, evidente addirittura alla semplice ispezione visiva, non avrebbe di per sé richiesto l'analisi XRF. Ciò che sorprende, piuttosto, è che il fatto non sia stato reso noto fino alla data delle nostre analisi.

I valori di concentrazione per l'oro, il rame e l'argento nella Corona Ferrea riportati come valori medi nella tabella I separatamente per le lamine, le rosette e i filetti hanno una dispersione compatibile con l'errore statistico sperimentale che è stato stimato dell'ordine di 1%. I filetti che delimitano i campi smaltati nella parte esterna ornamentale della Corona hanno fornito il risultato di un contenuto d'oro nettamente superiore a quello del corpo della Coro-

na. Con il metodo del capillare è stato anche possibile analizzare la testa del perno di giunzione fra due lamine. Il contenuto d'oro è di quasi il 90%. Questa è una chiara indicazione che il perno non è della stessa lega di quella del corpo della Corona ma è stato inserito in epoca più tarda nell'opera di riduzione della Corona da 8 a 6 piastre.

Un risultato, non ottenibile con l'analisi XRF evidentemente, è stato ottenuto per la datazione della Corona con l'analisi del carbonio-14 di alcuni microscopici frammenti di impasto di terra di fusione e di cera d'api, utilizzato come stucco di fissaggio delle gemme, che sono stati recuperati durante l'ispezione visiva al microscopio. Il risultato dell'analisi, sorprendente e questa volta realmente inaspettato, ha permesso di spostare la data, tradizionalmente riferita all'età di Carlo Magno (800 d.C.), all'età di Teodorico (500 d.C.). Ciò ha reso necessaria una profonda revisione dal punto di vista propriamente storico, stilistico e filologico delle origini e della storia della Corona⁽⁶⁾.

Tabella I. – Analisi XRF della Corona Ferrea.

Valori medi	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)
Lamine	85	7	8
Rosette	84	7	9
Griffe	84	5	10
Castoni	84	7	9
Filetti	91	9	<1

3. – Analisi quantitativa di vetri e di ceramiche

Nell'analisi quantitativa di vetri e ceramiche, con il metodo XRF *energy dispersive*, cioè ancora nel caso che siano impiegati rivelatori a

stato solido con la finestra di protezione in berillio, si incontra un problema particolarmente importante: non si può rivelare lo spettro di emissione X caratteristica del sodio e non si può quindi accertare la presenza di questo elemento. Come è noto, sodio e potassio sono i due elementi chiave di classificazione dei vetri antichi. Nel caso della Corona Ferrea sono stati identificati come vetri e smalti al sodio quelli nei quali non si è registrata la presenza di potassio. Ovviamente, questa non è una situazione soddisfacente; anche perché, oltre che per il sodio, è interessante la valutazione del contenuto di magnesio che, a sua volta, non è rivelabile.

È importante notare che la non rivelabilità degli elementi leggeri dà luogo a un problema nell'analisi XRF quantitativa dei vetri e delle ceramiche. Ma del tutto diverso da quelli discussi nelle analisi dei metalli. Nei testi specializzati esso è chiamato il problema della matrice *oscura*. Per quanto si è detto, infatti, nei vetri e nelle ceramiche non è possibile di solito valutare la composizione della matrice poiché, come per il sodio, anche le radiazioni X di bassa energia emesse dagli elementi leggeri della pasta vetrosa o della ceramica sono assorbite fortemente dallo strato d'aria e dalla finestra di protezione davanti al rivelatore. D'altra parte, come si è visto, la correzione per l'autoassorbimento è indispensabile per ottenere l'analisi quantitativa.

Occupandoci, di recente, dell'analisi quantitativa di ceramiche e vetri di interesse archeometrico, in particolare delle vetrature della Certosa di Pavia attualmente in restauro, abbiamo messo a punto un metodo sperimentale nuovo di valutazione dei coefficienti di assorbimento della matrice che richiede la misura dell'intensità di diffusione Compton⁽⁷⁾.

Il metodo si basa sul fatto, ben noto in fisica atomica, che il coefficiente massivo di diffusione Compton per radiazione X, di energia dell'ordine di quella impiegata per l'eccitazione della fluorescenza caratteristica, è costante per gli elementi leggeri come quelli che, di solito, compongono i vetri e le ceramiche. Ne segue che la misura sperimentale della diffusione Compton, eseguita per fissati valori di energia e di angolo, su diversi campioni di materiale leggero di composizione nota, permette di ottenere una retta di taratura fra l'intensità della diffusione Compton e il valore dello spessore equivalente del campione. Conseguentemente, lo spessore equivalente di un campione di composizione non nota può essere ricavato dalla

misura della diffusione di Compton utilizzando questa retta di taratura.

Nel caso di un vetro contenente elementi pesanti, l'intensità di diffusione Compton è data dalla somma della diffusione dovuta a questi elementi (rivelabili) e di quella dovuta agli atomi della *matrice*. Come è stato ricordato, lo spessore equivalente è l'inverso del coefficiente di assorbimento massivo totale che si calcola, per ciascuna riga di emissione, come somma del coefficiente di assorbimento per la radiazione entrante e di quello per la radiazione caratteristica uscente.

I valori dei coefficienti di assorbimento per tutti gli elementi identificati nello spettro, sono noti in letteratura sia per l'energia di eccitazione che per quella caratteristica⁽⁸⁾. Per quanto concerne il punto centrale cioè la misura dell'assorbimento dovuto all'insieme degli elementi leggeri non rivelabili — cioè, la cosiddetta matrice oscura —, il valore del termine di assorbimento per la radiazione entrante si ricava dalla misura sperimentale della diffusione Compton impiegando la retta di taratura. I valori dei coefficienti di assorbimento della matrice alle diverse energie della radiazione X caratteristica dei singoli elementi si ottengono, a loro volta, da una conveniente legge di scala con l'energia. Trattandosi di vetri, può supporre che la legge di scala sia quella per SiO₂. Il confronto tra SiO₂ e diverse composizioni di vetri ha infatti dimostrato⁽⁹⁾ che le variazioni tra differenti possibili leggi di scala sono dell'ordine dell'1%.

Il sistema di n equazioni del tipo della eq. (1) — una per ogni riga nello spettro — è un sistema lineare che si risolve direttamente. Notiamo che questo metodo richiede che l'eccitazione sia monocromatica, cioè si ottiene ricorrendo al metodo dell'anodo secondario. Detto brevemente, questo metodo consiste nell'utilizzare per l'eccitazione della fluorescenza X caratteristica la radiazione emessa da un bersaglio, di solito metallico (anodo secondario) ottenendo in questo modo di eccitare la fluorescenza X con radiazione di una sola energia e cioè del valore corrispondente all'emissione delle righe K dell'anodo.

4. – Analisi quantitativa di vetri

Una verifica preliminare dell'attendibilità dell'analisi quantitativa dei vetri basata sulla misura della diffusione Compton è stata ottenuta dall'analisi di standard di vetro forniti dalla Stazione Sperimentale del Vetro di Murano (vedi tabella II).

Tabella II. – Analisi Standard P66. Anodi secondari impiegati: Ge, Mo.

Elemento	Valori sperimentali	Valori certificati dalla Stazione Sperimentale del vetro
Sr	437 ± 26 ppm	—
Pb	6.51 ± 0.17 %	6.88%
As	1285 ± 114 ppm	1200 ppm
Zn	69 ± 11 ppm	—
Cu	93 ± 15 ppm	70 ppm
Ni	4001 ± 599 ppm	4100 ppm
Co	442 ± 71 ppm	520 ppm
Fe	239 ± 40 ppm	340 ppm
Mn	1850 ± 308 ppm	2050 ppm
Ba	2.58 ± 0.37 %	2.50 %
Ca	2.50 ± 0.46 %	2.85 %
K	9.01 ± 1.43 %	8.38 %

Come esempio di analisi XRF eseguite su vetri antichi, citiamo i recenti risultati per alcuni frammenti dalle vetrature della Certosa di Pavia⁹ per le quali è in corso il restauro. I frammenti sono stati ricavati dalle zone di bordo in origine sottostanti alla piombatura e sono, di solito, molto piccoli e di forma irregolare ma la superficie esaminata è piana. In questo caso, poiché si è utilizzato il metodo Compton per determinare i coefficienti di assorbimento della matrice mediante una retta di taratura dell'intensità assoluta, è stato necessario valutare il fattore di efficienza geometrica per ogni frammento. Ciò si è ottenuto ricorrendo a ingrandimenti fotografici dei frammenti in modo da valutare l'area in confronto a quella degli standard di riferimento. Inoltre, si è effettuata un'operazione di pulitura preliminare per rimuovere le tracce di elementi, per esempio rame e piombo, depositate nel corso del tempo sulla superficie.

5. – Conclusioni

Non vi è dubbio che fra le applicazioni alle opere d'arte un caso di grande interesse per le analisi XRF è quello delle pitture su tela, su ta-

vola o su parete. Sfortunatamente, la caratteristica fondamentale della composizione di un campione perché si possa ottenere l'analisi XRF quantitativa è che essa, come si è detto, sia omogenea a livello microscopico. Ciò non è sicuramente il caso dei dipinti per i quali la sovrapposizione delle singole pennellate o la mescolanza dei colori nella tavolozza rende la composizione del tutto disomogenea perché siano possibili i metodi di calcolo impiegati per i metalli e per i vetri.

Grande attenzione è stata dedicata in questi anni dagli analisti al fine di ottenere risultati quantitativi dall'analisi XRF ma ciò, quasi esclusivamente, nei campi tradizionali di impiego come la metallurgia, la mineralogia o la geologia. Minore attenzione, per ovvi motivi, è stata dedicata ai problemi di analisi quantitativa nelle applicazioni archeometriche. Tuttavia, un approfondimento in termini rigorosi matematici dei processi di produzione e di autoassorbimento della radiazione X di fluorescenza caratteristica dimostra che possono ottenersi risultati quantitativi in modo completamente soddisfacente anche nelle applicazioni archeometriche che, per altro, non hanno, di solito, esigenze di grandissima precisione.

Bibliografia

- (1) S.A.S. JOHANSSON e J.L. CAMPBELL, *PIXE: A novel Technique for Elemental Analysis* (John Wiley, 1988).
- (2) R. TERTIAN, F. CLAISSE, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis* (Heyden, 1982).
- (3) L. AVALDI, C. BUI, M. MILAZZO, *The Problem of Irradiation and Detection Angles in Quantitative XRF Analysis, X-Ray Spectrom.*, **14** (1985) 159-164
- (4) M. MILAZZO, C. CICARDI, *X-Ray Spectrom.*, **26** (1997) 211-216.
- (5) P. KREGSAMER, G. BERNASCONI, A. TAJANI, *Manual for QXAS Quantitative X-ray Analysis System* (Version 3.2) under the auspices of IAEA. Version 1.1 (1995-1996).
- (6) A.A.V.V., *La Corona Ferrea nell'Europa degli Imperi*, vol. I-II (Giorgio Mondadori Editore, Milano, 1998)
- (7) L. BONIZZONI, A. GALLI, M. MILAZZO, *Direct evaluation of self-absorption effects in dark matrices by Compton scattering measurements, X-Ray Spectrom.*, **29** (2000) 443-448.
- (8) M. J. BERGER, J. H. HUBBLE, X-COM: Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8 (XGAM) NBSIR 87-3597.
- (9) L. BONIZZONI, A. GALLI, L. GARLATI, M. MILAZZO, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* pp.65-67.