

Relazione sulle misure di spettroscopia RAMAN su frammenti di affresco provenienti dalla Villa della Piscina a Centocelle (Roma)

Marco Sbroscia, Ludovica Ruggiero, Armida Sodo, Maria Antonietta Ricci

Scopo delle misure Raman è stata la caratterizzazione della tavolozza pigmenti impiegata nella realizzazione degli affreschi con una particolare attenzione all'identificazione di possibili caratteri distintivi tra frammenti provenienti da diversi ambienti.

In questa relazione, riporteremo una breve introduzione sull'effetto Raman, le condizioni sperimentali impiegate durante l'acquisizione dei dati ed infine verranno riassunti i risultati ottenuti.

La spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman, per le sue caratteristiche di alta sensibilità, risoluzione spaziale, velocità di analisi e assoluta non distruttività riveste un ruolo fondamentale nell'analisi di oggetti di interesse storico-artistico. Nell'ambito dei Beni Culturali, la spettroscopia Raman è generalmente utilizzata sia per la semplice analisi chimica (ad esempio il riconoscimento di pigmenti o di prodotti di degrado), sia per trovare risposte a problemi di conservazione, studiare meccanismi di invecchiamento, identificare tecnologie di produzione o trattamenti superficiali e determinare il grado di deterioramento o di corrosione delle superfici esposte.

La spettroscopia Raman si basa sulla diffusione anelastica della luce. Lo spostamento in frequenza rispetto alla radiazione incidente è caratteristico del campione in esame. L'importanza di studiare tale effetto, concretizzata solo grazie all'avvento di sorgenti ad elevata brillantezza (principalmente laser), risiede essenzialmente nel fatto che ogni specie chimica ha un suo caratteristico spettro Raman che può essere usato per la sua identificazione. Tale tipo di spettroscopia infatti è in grado di rivelare la presenza di specie molecolari senza perturbarne l'equilibrio chimico. Inoltre poiché l'intensità della riga è legata alla concentrazione della specie chimica, è possibile, in via teorica, svolgere un'analisi semi-quantitativa oltre che qualitativa.

Descrizione apparato sperimentale e set-up di misura

Per le misure Raman è stato impiegato un micro-spettrometro Labram dell'Horiba equipaggiato con tre diverse sorgenti laser (laser He-Ne a 633 nm , potenza 18 mW, laser a diodo a 532 nm, potenza 10 mW, laser a diodo a 785 nm, potenza 300 mW).

La radiazione diffusa (Raman) è stata dispersa con un reticolo a 1800 l/mm e rilevata tramite una deep depletion CCD raffreddata Peltier (1024 X 256 pixel).

Al fine di ottenere il miglior rapporto segnale/rumore sono stati opportunamente scelti, a seconda del punto investigato, l'intervallo spettrale, il tempo di acquisizione (dell'ordine dei secondi) ed il numero di scansioni.

LABORATORIO di SPETTROSCOPIA RAMAN – Diagnostica per i Beni Culturali

A seconda della risposta di ogni campione i singoli spettri sono stati acquisiti usando obiettivi 100X, 50X e 20X con un tempo di acquisizione nell'ordine dei 10 secondi, con 3 accumulazioni e nell'intervallo spettrale tra 200-3500 cm^{-1} .
 L'elaborazione degli spettri è stata eseguita usando i software LabSpec e Origin.

Campioni investigati

Sono stati investigati 13 frammenti di affresco provenienti da ambienti diversi. Le foto dei campioni e la loro sigla identificativa sono riportati nella tabella seguente.

Gruppo 1 	Gruppo 2 	Gruppo 3A 	Gruppo 3B 
Gruppo 4 	Campione 6 - Cassetta $\alpha 1$ 	Campione 7 - Cassetta $\alpha 1$ 	Campione 8 - Cassetta fiore 
Campione 9 - Cassetta fiore 	Campione 10 - Parete cassone 	Campione 11 - Parete cassone 	Campione 12 - Soffitto cassettoni 
Campione 13 - Parete ghirlande 			

Risultati

La tavolozza identificata è poco varia e si basa su pigmenti di origine minerale, consistenti sia con il tipo di manufatto che con l'epoca storica. In particolare, sono stati identificati i seguenti pigmenti:

- Tutti i rossi sono stati realizzati con il cinabro (HgS)
- Tutte le zone bruno/vinaccia sono terre rosse a base di ematite (Fe_2O_3) e magnetite (Fe_3O_4)
- Tutti i gialli sono stati realizzati con una terra gialla (a base di goetite FeOOH) ad eccezione del campione "Gruppo 3A" per il quale si evidenzia la possibile presenza di ossidi di Piombo, in particolare massicot (PbO).
- I verdi sono a base di celadonite ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+} \text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), una terra verde. Inoltre, nel "Campione 13-parete ghirlande" è stata osservata la presenza, in miscela, di celadonite e malachite (CuCO_3) mentre nel "Campione 9 - cassetta fiore" è presente una miscela di terra verde e di alcuni grani di blu egizio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$);
- Tutti i blu sono stati realizzati con il Blu Egizio.
- I grigi sono una miscela di terra rossa, terra gialla, blu egizio e nero fumo.
- Il bianco è sempre calcite (CaCO_3). Solo nel "Campione 11 - parete cassone" è stata inoltre osservata la presenza di dolomite (MgCaCO_3).
- Il viola presente nel "Campione 9 - cassetta fiore" è una miscela di cinabro, blu egizio e celadonite.
- Il nero è a base di carbonio amorfo (nero fumo).
- Sul "Campione 11 - parete cassone" è stata riscontrata la presenza di anatasio (TiO_2) che potrebbe essere legata o alla presenza di una argilla bianca (caolino, difficilmente rilevabile tramite spettroscopia Raman) in cui l'anatasio è presente come impurezza oppure ad un trattamento conservativo recente in cui l'anatasio viene utilizzato come sbiancante.

Conclusioni

Tramite spettroscopia Raman è stato possibile caratterizzare tutta la tavolozza colori presente nei frammenti di affresco investigati.

Allo scopo di identificare frammenti provenienti dallo stesso ambiente, si potrebbero utilizzare come marcatori le differenze riscontrate

- nei campioni "Gruppo 3A" per i gialli,
- nei "Campione 13-parete ghirlande" e "Campione 9 - cassetta fiore" per i verdi
- nel "Campione 11 - parete cassone" per i bianchi.

Rimane inoltre da approfondire la presenza dell'anatasio. Per avere conferma della affidabilità dei marcatori proposti è necessario aumentare la statistica, investigando campioni appartenenti allo stesso ambiente.