

Analisi non invasive della collezione di avori

Angelo Agostino, Maurizio Aceto, Gaia Fenoglio, Lorenza Operti

¹ Si ringrazia la ditta Nordtest (Serravalle Scrivia - AL) nelle persone del Dott. Maurizio Bruni e del Dott. Alessandro Crivelli, per la disponibilità dello spettrometro Raman portatile Xanthus. Si ringrazia inoltre Bettina Schindler per aver fornito gli standard di avorio, utili per la definizione dei parametri strumentali fondamentali per le analisi sugli oggetti musealizzati.

² L'analisi FORS è stata effettuata con uno spettrofotometro Avantes (Apeldoorn, Olanda) modello AvaSpec-ULS2048XL-USB2 e una sorgente tungsteno-alogeno AvaLight-HAL-S-IND, entrambi collegati ad una sonda mediante una fibra ottica ramificata FCR-7UV200-2-1,5x100. La sonda, con geometria 45°/45° per escludere la componente speculare, consente di illuminare l'area di analisi con un angolo di 45° e raccogliere la radiazione retrodiffusa sullo stesso asse. L'intervallo di sensibilità dello spettrofotometro è compreso tra 200 e 1160 nm; in base alle caratteristiche del monocromatore (fenditura da 50 µm, reticolo con 300 linee/mm) e del rivelatore (2048 pixels) si ha una risoluzione di 2,4 nm FWHM. Gli spettri di riflettanza sono misurati rispetto ad uno standard WS-2 (Avantes), garantito come perfetto diffusore al 98% per tutto l'intervallo di misura considerato. L'area investigata sul campione ha un diametro di 1 mm. In tutte le misure la distanza tra sonda e campione è mantenuta costante a 0 mm. Per visualizzare l'area investigata sul campione, la sonda contiene un endoscopio collegato al PC via USB. Le condizioni strumentali sono le seguenti: 10 ms di integrazione, 100 acquisizioni per un totale di 1 s per ogni spettro. Il sistema è gestito tramite il software dedicato AvaSoft v. 8 in ambiente Windows 7.

³ L'analisi è stata effettuata con un spettrometro EDXRF Thermo NITON (USA) modello XL3T-900- GOLDD, dotato di un target di argento e di un *Large area silicon drift detector* (SDD) con una risoluzione energetica di 136 eV calcolata a 5,9 keV. La geometria usata è 30°/30°, con una distanza di lavoro di 2 mm sulla normale al piano detector/sorgente e uno spot, sul campione, di 1, 3 o 8 mm di diametro. Il punto di analisi, e la dimensione dell'area irraggiata, è visualizzato mediante una videocamera CCD. Il tempo totale di analisi è stato fissato a 240 secondi suddiviso in 4 frazioni di 60 secondi ciascuna, in cui le condizioni operative sono modificate per ottimizzare la risposta strumentale ai diversi intervalli energetici (high: 50keV, 50µA, filtro Mo; main: 40keV, 50µA, filtro Fe/Al; low: 20keV, 95µA, filtro Cu; light: 6keV, 95µA, senza filtro). Gli spettri ottenuti sono stati processati con il software commerciale *WinAxil*, derivato

La collezione di avori è stata sottoposta a una campagna diagnostica avente un duplice scopo: da un lato, caratterizzare la policromia (o i resti di policromia) per coadiuvare la collocazione storica degli oggetti; dall'altro, verificare la possibilità di avere informazioni sull'autenticità degli oggetti stessi in base alle risposte spettrali provenienti dall'avorio. Tutte le analisi sono state effettuate *in situ* in modalità non invasiva, mediante strumentazioni portatili¹.

Mentre la caratterizzazione delle policromie è un problema analitico semplice da affrontare in maniera non invasiva, l'autenticazione dell'avorio, come sarà meglio dettagliato più oltre, è invece un problema estremamente complesso se affrontato con modalità esclusivamente non invasive.

Caratterizzazione delle policromie

Nell'analisi delle policromie sono state applicate due tecniche analitiche: la *spettrofotometria UV-visibile in riflettanza diffusa con fibre ottiche* (FORS) per l'identificazione di pigmenti e coloranti, e la *spettrometria a fluorescenza di raggi X* (XRF) a supporto della prima e per la caratterizzazione dei pigmenti a base di oro. Le due tecniche sono complementari tra di loro, essendo la prima una tecnica di analisi molecolare e la seconda di analisi elementare. È stata inoltre impiegata anche la microscopia ottica, molto utile per verificare i risultati delle analisi strumentali nei casi dubbi.

Spettrofotometria UV-visibile in riflettanza diffusa con fibre ottiche (FORS)

La tecnica FORS² con luce UV-visibile è solitamente impiegata nell'analisi di pigmenti e coloranti, data la sua semplicità e rapidità di esecuzione. Essa permette di identificare materiali colorati in base al meccanismo di assorbimento della luce, che può variare da una sostanza all'altra anche in materiali macroscopicamente simili dal punto di vista cromatico. Confrontando le risposte spettrali dagli oggetti analizzati con le banche dati disponibili, si ottiene l'identificazione del pigmento/colorante contenuto nello strato pittorico in esame. La risposta strumentale si ottiene sotto forma di *spettro di riflettanza*, che può essere trasformato in *assorbanza apparente* mediante la trasformata $Assorbanza_{app} = \text{Log}(1/Riflettanza)$, per meglio apprezzare le caratteristiche dell'assorbimento di luce.

Spettrometria a fluorescenza di raggi X (XRF)

Il principio dell'analisi XRF³ consiste nell'eccitazione degli elementi presenti in un materiale per mezzo di raggi X a bassa potenza. A loro volta gli elementi presenti nel materiale generano l'emissione di raggi X caratteristici che li identificano in maniera univoca. L'analisi, come detto, fornisce dati di carattere

elementare che si esplicitano in grafici in cui le intensità degli elementi chimici, presenti nel materiale, si distribuiscono lungo una scala di energie, definendone esplicitamente la presenza e implicitamente la quantità.

Microscopia ottica

L'analisi microscopica degli oggetti ha permesso di verificare i dati provenienti dalle analisi FORS e XRF; inoltre è stata utile per identificare i resti di policromia non visibili a occhio nudo. Per l'osservazione sono stati usati sia microscopi portatili⁴ che stereomicroscopi⁵, in grado di evidenziare particolari fino a 300x.

Risultati

- inv. 67/AV: l'oggetto presenta una difficoltà per l'analisi, in quanto i resti di policromia sono sullo sfondo, in un piano più interno rispetto alle figure intagliate; ciò ha reso impossibile l'applicazione della tecnica XRF. L'analisi FORS ha permesso di identificare la presenza di due pigmenti blu differenti, il lapislazzuli e l'azzurrite. Non è possibile stabilire se i due pigmenti siano stati usati per scopi diversi, ma è probabile che la loro presenza sia il frutto di successivi interventi in quanto non sono presenti in miscela ma separatamente. C'è una differenza rilevante dal punto di vista economico, in quanto il lapislazzuli è considerato tra i pigmenti più preziosi, mentre l'azzurrite è più convenzionale. Entrambi sono in uso in campo artistico dall'epoca egizia e quindi la loro presenza non fornisce indizi utili per valutare l'autenticità dell'opera in avorio. Oltre ai blu, è presente anche oro steso a conchiglia.
- inv. 98/AV: la Madonna con bambino presenta alcuni aspetti interessanti per quanto riguarda la policromia. In primo luogo, sono presenti due pigmenti rossi, il prezioso cinabro e l'ocra rossa, rispettivamente nella decorazione della veste e nel supporto. In secondo luogo, nelle pieghe della veste è presente il blu cobalto, pigmento sintetico prodotto a partire da inizio '800 e quindi sicuramente dovuto a un intervento moderno; tale pigmento non è presente, invece, sulla veste stessa. Infine, nei capelli sia della Madonna, sia del Bambino, è presente oro a conchiglia; in questo caso l'analisi è stata eseguita non a contatto a causa dell'irregolarità della superficie e quindi è difficile stabilire la purezza dell'oro.
- inv. 118/AV: il pettine mostra una policromia ben conservata su entrambi i lati; sono presenti cinabro per i contorni rossi e verdigris o un pigmento a base di rame per le foglie verdi. Entrambi i pigmenti sono addizionati di biacca e sono comunque di antica tradizione. Le scritte sono state eseguite con inchiostro a base di carbone, ma l'analisi XRF evidenzia un contenuto significativo (e anomalo) di rame la cui presenza è di difficile giustificazione. Le decorazioni dorate sono in oro a conchiglia, probabilmente addizionato di biacca.
- inv. 124/AV: il piccolo pettine intagliato mostra remote tracce di policromia difficilmente percepibili ad occhio nudo, ma soltanto mediante visualizzazione al microscopio. In questo caso, perciò, si è scelto di svolgere l'analisi

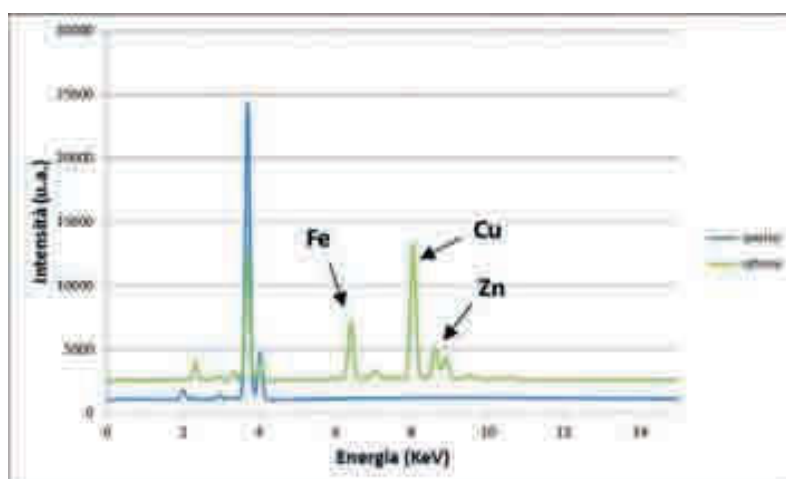
dal software accademico IAEA. Lo strumento è mantenuto in posizione con uno *stage* che consente movimenti micrometrici in modo da raggiungere la distanza ottimale tra sonda e campione.

⁴ È stato utilizzato un microscopio portatile *Dinolite* Mod. AM4113TFVW, equipaggiato con illuminatore a LED in luce visibile e UV (400 nm).

⁵ Stereomicroscopio *Leica* MZ16 con illuminazione coassiale e luce radente.

portando l'oggetto in laboratorio e utilizzando strumenti dotati di microscopio⁶. L'analisi μ XRF (fig. 1) effettuata nelle cavità del pezzo nelle quali sono presenti residui policromi, mostra chiaramente la presenza di rame e zinco in proporzioni circa 4:1, elementi totalmente assenti nell'avorio; peraltro, la presenza del rame è confermata dalle evidenti note verdi, dovute probabilmente a prodotti di alterazione. La composizione Cu:Zn 80:20 fa pensare all'applicazione di ottone in polvere, steso quindi a pennello, forse in sostituzione dell'oro. L'uso dell'ottone, per quanto raramente riscontrato negli avori policromi, è stato notato spesso nella decorazione di codici altomedievali con analogo scopo, ovvero al posto dell'oro⁷. L'analisi μ XRF evidenzia anche la presenza di ferro, forse dovuta a materiale ocreo, peraltro confermato dall'analisi Raman.

Fig. 1. Spettro micro-XRF da avorio del pezzo inv. 124/AV (blu) e da tracce di ottone dello stesso pezzo (verde)



- inv. 131/AV: la curvatura dell'oggetto ha reso difficoltoso il raggiungimento di alcune cromie con la strumentazione e inoltre le policromie si presentano in stato di conservazione non buono, con molte cadute di colore; nondimeno è stato possibile ipotizzare la presenza di azzurrite nei residui di colore blu e di un pigmento a base di rame, probabilmente verdigris, nelle cromie verdi. La doratura sul bordo posteriore è in oro puro con una piccola percentuale di rame ed è stata stesa a foglia su bolo armeno, anziché a pennello, in base al risultato dell'analisi XRF che evidenzia un contenuto significativo di ferro e silicio.
- inv. 136/AV: la placca 136 presenta tracce di policromia piuttosto piccole ma comunque analizzabili. Le tracce rosse, presenti sui volti di alcuni personaggi, sono dovute a residui di coloranti da coccidi (kermes, cocciniglia o lacca indiana), ma non è possibile approfondire questa identificazione in maniera non invasiva; si tratta comunque di coloranti in uso dall'antichità. Al contrario, le tracce blu sono costituite da blu di

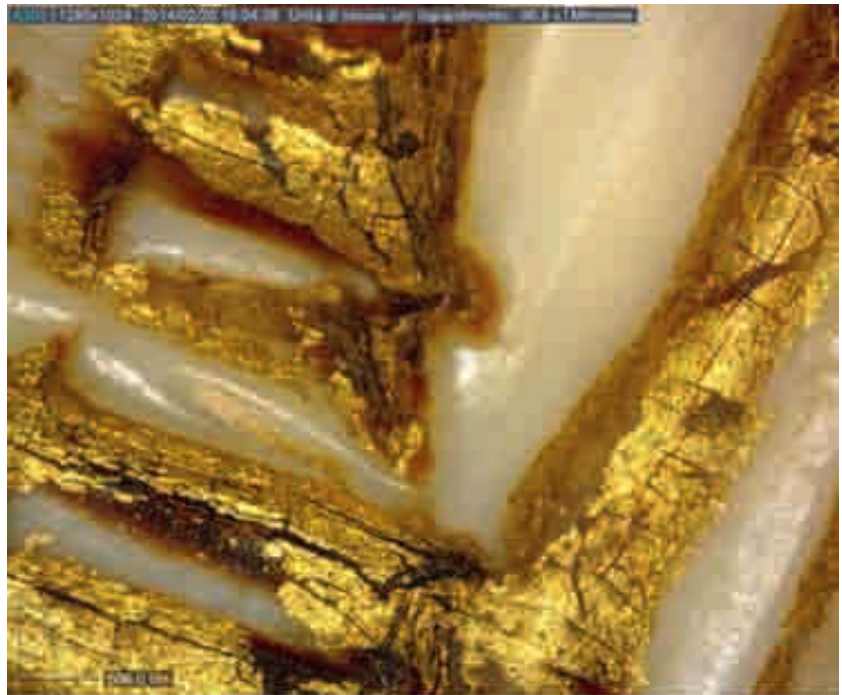
⁶ Il pezzo inv. 124/AV è stato analizzato presso il Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" dell'Università degli Studi di Torino, utilizzando uno spettrometro μ -XRF EDAX (Mahwah, USA) modello Eagle III-XPL e uno spettrometro Raman dispersivo Horiba Jobin Yvon (Villeneuve d'Ascq, Francia) modello LabRam. Si ringrazia il Dott. Roberto Cossio (Dipartimento di Scienze della Terra) per la collaborazione.

⁷ Aceto, Agostino, Boccaleri, Crivello, Cerutti Garlanda 2010.

ftalocianina, un pigmento sintetico brevettato dal 1935 e quindi legato a un intervento molto recente.

- inv. 140/AV: il leone rappresentante l'evangelista Marco mostra alcune tracce dell'originale doratura, in particolare nella criniera. La doratura appare stesa a foglia, probabilmente su una preparazione contenente biacca e bolo armeno come si evince dall'analisi XRF che evidenzia la presenza di piombo e ferro, oltre all'oro. Il retro dell'oggetto, di colore rosso-bruno con alcune sfumature verde chiaro, mostra tracce di rame e ciò fa pensare che esso fosse applicato su una struttura metallica. Altre tracce di cromia si hanno negli occhi, il cui colore è stato impartito con cinabro e ocre rossa.
- inv. 149/AV: su questo pettine intagliato si segnala soltanto la presenza di un trattino rosso sul lato, dovuto al pigmento sintetico Alizarin Crimson (PR83), un materiale introdotto nella seconda metà del XIX secolo.
- inv. 150/AV: il pettine intagliato presenta residui di policromia rossa, dovuti al prezioso pigmento cinabro, e di doratura; quest'ultima appare stesa a foglia anziché a conchiglia (fig. 2) ed è composta da oro in lega con il rame, probabilmente su un fondo di biacca.

Fig. 2. Doratura a foglia su avorio inv. 150/AV



- inv. 158/AV: la statuetta presenta tracce di policromia rossa e oro, ma troppo piccole per essere caratterizzate.
- inv. 180/AV: il grande cofanetto presenta una policromia molto pregiata. La cornice intagliata che borda tutte le facce è dipinta con il prezioso lapislazzuli;

questo pigmento si trova anche sullo sfondo dei due tondi del coperchio. Le cerniere che adornano il cofanetto sono in rame dorato e la presenza del mercurio indica chiaramente che la doratura è stata effettuata ad amalgama, metodo in uso nel Medioevo, mentre il tondo dorato sul coperchio è in oro puro steso a conchiglia.

- inv. 181/AV: il cofanetto presenta una policromia varia. La serratura centrale è in lega Cu/Zn/Pb, mentre le dorature presenti su tutte le facce del cofanetto sono in oro a conchiglia. Dettagli blu, gialli, rossi e verdi (tralci) sono rispettivamente in azzurrite, cinabro, ocra gialla e un pigmento a base di rame, tutti pigmenti di origine antica. L'interno del cofanetto è tinto in viola con un colorante da coccidi (kermes, cocciniglia o lacca indiana), anch'esso di antica tradizione.
- inv. 183/AV: il cofanetto presenta una policromia varia. La serratura centrale è costituita da una placchetta in lega Cu/Zn con inclusioni di Pb e doratura superficiale in oro ottenuta ad amalgama, e dalla fibbia avente composizione analoga. I contorni neri dei tondi, presenti su ogni faccia, e i disegni al loro interno, sono tracciati con inchiostro ferrogallico, un tipo di inchiostro introdotto dal IV secolo d.C. e usato sia per la scrittura, sia, più raramente, in pittura. Le dorature all'interno dei tondi e sulle facce sono in oro puro a conchiglia. Le decorazioni in rosso sono in colorante da coccidi (kermes, cocciniglia o lacca indiana).
- inv. 184/AV: il cofanetto in questione è probabilmente l'oggetto più complesso dal punto di vista delle policromie. La placca contenente la serratura è in lega Cu/Zn con presenza di inclusioni di Pb senza doratura. Le decorazioni dorate sono in oro a conchiglia, in miscela con zinco, piombo, rame e ferro. Il verde è ottenuto con verdigris, un pigmento sintetico di antica tradizione; il pigmento contiene impurezze di stagno che potrebbero indicare la provenienza della materia prima. Le tracce di policromia rosse sono da attribuire a cinabro, quelle blu ad azzurrite.
- inv. 201/AV: la placca in osso, rappresentativa di una collezione più ampia, mostra residui di policromia rossa, verde e oro. Il rosso è costituito da minio parzialmente alterato (si mostra di colore scuro anziché il solito rosso-arancione); il verde scuro è costituito da un pigmento a base di rame (probabilmente verdigris), mentre la doratura a pennello è in oro/rame.

Approccio non invasivo all'autenticazione dell'avorio

L'autenticazione dell'avorio è un problema diagnostico molto difficile da risolvere, tanto più in modalità non invasiva. Esso è di grande importanza per gli storici dell'arte e per i conservatori museali, in quanto l'avorio è stato oggetto di frode sin da tempi antichi. Le frodi si possono configurare come segue:

- 1) oggetti ricavati da materiali somiglianti all'avorio ma chimicamente differenti, ad esempio avorio vegetale (composto da polisaccaridi anziché collagene), avorio sintetico (composto da polimeri sintetici), caseina, ecc.;

- 2) oggetti ricavati da materiali chimicamente somiglianti all'avorio ma con differenze morfologiche, come osso e corno da Cervidi;
- 3) oggetti ricavati da avorio proveniente da animali diversi da quello dichiarato, ad esempio avorio di mammut venduto come avorio di elefante, in base al fatto che il valore dell'avorio cambia in relazione alla specie animale da cui proviene;
- 4) oggetti creati in epoca moderna con avorio moderno, spacciati per produzioni antiche;
- 5) oggetti creati in epoca moderna con avorio antico (ad esempio rilavorando pezzi antichi), in modo da simulare produzioni antiche.

Le situazioni citate sono elencate in ordine di difficoltà crescente per quanto riguarda la possibilità di rivelare la frode. Mentre è relativamente agevole individuare una frode del primo tipo, per le altre situazioni non esistono metodi semplici da applicare in modalità *non invasiva*, ovvero senza campionamento, o quantomeno senza richiedere il trasferimento dell'oggetto in laboratorio per eseguire analisi con tecniche più potenti di quelle applicabili *in situ*, ovvero senza muovere l'oggetto al di fuori della sua collocazione naturale.

I principali metodi di autenticazione si basano sulla variazione di composizione cui è soggetto l'avorio nel tempo. Com'è noto, l'avorio è composto da una parte inorganica a base di idrossiapatite, un minerale duro e molto resistente avente formula $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, e da una parte organica formata dalla proteina collagene. Nel tempo, la parte organica viene persa e quindi in percentuale la parte inorganica aumenta. Un avorio moderno avrà un contenuto di carbonio e azoto molto più elevato rispetto a un avorio antico, e un contenuto di ceneri (sali inorganici) inversamente proporzionale. Queste informazioni, tuttavia, non si possono ottenere in maniera non invasiva e richiedono pertanto un prelievo di campione sul quale effettuare analisi non solo invasive ma anche *distruttive*, ovvero con consumo del campione stesso. Discorso analogo vale per la possibilità di datare un oggetto in avorio: qualunque tecnica di datazione applicabile all'avorio è intrinsecamente invasiva e distruttiva.

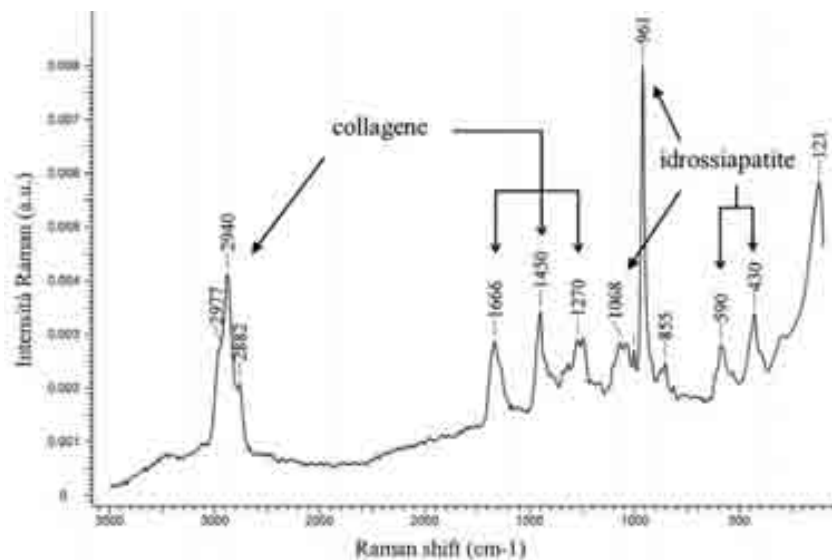
Nel caso presente si è cercato di valutare le potenzialità di due tecniche completamente non invasive – la spettroscopia Raman e la spettrometria XRF – nel determinare l'autenticità dell'oggetto secondo gli schemi succitati, impiegando strumenti che consentissero l'analisi *in situ*, senza necessità di movimentare gli oggetti sotto studio.

Spettroscopia Raman

La tecnica Raman permette di avere una risposta dal campione analizzato che costituisce un'impronta digitale della molecola o del materiale presente nell'area investigata. Nel caso dell'avorio, gli strumenti Raman convenzionali, equipaggiati con laser nel campo del visibile, hanno però scarsa utilità in quanto la risposta da materiali di questo tipo è dominata da una emissione di fluorescenza aspecifica che impedisce di individuare segnali utili a livello diagnostico. Per questo motivo, l'analisi dell'avorio risulta ottimale impiegando strumenti equipaggiati con laser a 1064 nm, il quale garantisce una bassa emissione di fluorescenza⁸. In questo modo è possibile ottenere spettri Raman in cui le caratteristiche spettrali dell'avorio sono bene in evidenza (fig. 3).

⁸ Edwards, Farwell 1995; Edwards, Farwell, Holder, Lawson 1997a; Edwards, Farwell, Holder, Lawson 1997b.

Fig. 3. Spettro Raman dell'avorio con laser 1064 nm



In particolare i picchi a 430, 590, 961 e 1068 cm^{-1} sono assegnabili all'idrossiapatite, mentre tutti i picchi oltre 1200 cm^{-1} sono assegnabili al collagene.

Nel presente studio si è cercato di valutare fino a che punto è applicabile a scopo di autenticazione l'analisi Raman effettuata *in situ*. Naturalmente, dal punto di vista museale è questa la modalità più attrattiva perché non comporta alcuno stress per le opere, né dal punto di vista del campionamento né dal punto di vista della movimentazione; d'altro canto va considerato che le prestazioni degli strumenti che lavorano *in situ* non possono mai essere confrontabili con quelle degli strumenti da laboratorio. Il presente studio è pertanto da considerarsi uno studio-pilota. Lo strumento impiegato è un sistema portatile Rigaku modello XantusTM - 1064, equipaggiato con un laser a 1064 nm con potenza massima 500 mW e rivelatore raffreddato Peltier. La risoluzione spettrale è pari a 10 cm^{-1} , mentre il range di lavoro è 200-2200 cm^{-1} . Il sistema è alimentato con una batteria al litio ricaricabile e pesa in tutto 2.3 kg. Tale strumento è quindi particolarmente idoneo per le misure *in situ*; ha però il grosso limite che non può rilevare i segnali Raman nella regione 2800-3000 cm^{-1} che è molto utile ai fini dell'autenticazione in quanto contiene i segnali dei gruppi funzionali $-\text{CH}_2/\text{CH}_3$, quelli che permettono di definire una molecola come *organica*. Tale limitazione non è presente negli strumenti da laboratorio. Si è cercato perciò di valutare l'applicabilità dello strumento alla problematica in questione.

Come si nota dalla fig. 4, l'analisi Raman degli avori è stata effettuata in maniera semplice ponendo gli oggetti in posizione verticale di fronte alla sonda dello strumento; gli oggetti stessi non hanno subito quindi alcun danno. Per ogni oggetto sono stati analizzati più punti per verificare l'omogeneità superficiale.

Fig. 4. Analisi Raman su un oggetto in avorio



Spettroscopia XRF

A differenza dell'analisi Raman, quella in fluorescenza di raggi X permette di individuare gli elementi chimici componenti i diversi materiali (pigmenti, avorio, metalli). Questa tecnica, seppure molto versatile, ha alcune limitazioni determinate dall'impossibilità di vedere elementi a basso peso atomico ($< \text{Mg}$) rendendo di fatto impossibile la determinazione degli elementi costituenti le molecole organiche. Pertanto, questo genere di analisi ha permesso di evidenziare la composizione dei pigmenti e delle parti metalliche, ma ha fornito solo indicazioni parziali sugli avori.

In particolare, è stato possibile determinare solo la parte inorganica degli avori, quella relativa all'idrossiapatite e ai suoi sostituenti chimici. Lo studio si è concentrato nella correlazione degli elementi che costituiscono la fase inorganica dell'avorio, come il calcio, il fosforo e i loro eventuali sostituenti o edulcoranti quali il potassio, il cloro e lo zolfo.

Risultati e discussione

Verificheremo ora la possibilità di autenticazione degli avori secondo le 5 tipologie di frode elencate all'inizio del contributo, utilizzando i risultati delle analisi non invasive effettuate su un ampio gruppo di oggetti in avorio. Oltre alla collezione di avori del Museo Civico d'Arte Antica, sono stati inclusi in questo studio numerosi pezzi provenienti da altre istituzioni museali o da privati, allo scopo di aumentare la significatività statistica dei dati. Il gruppo comprende i seguenti campioni:

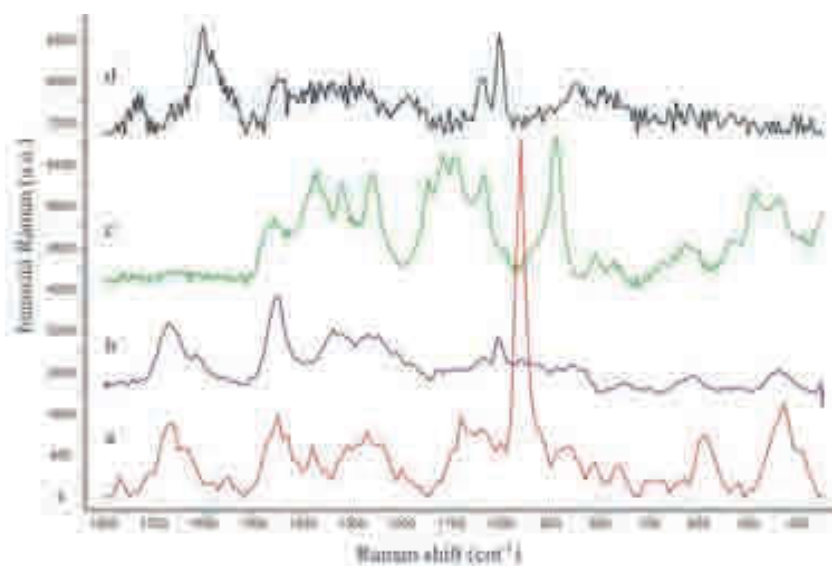
- la collezione di avori del Museo Civico d'Arte Antica, costituita dagli oggetti invv. 67/AV, 98/AV, 118/AV, 124/AV, 131/AV, 136/AV, 140/AV, 142/AV, 149/AV, 150/AV, 158/AV, 180/AV, 181/AV, 183/AV, 184/AV e 201/AV;

- 4 oggetti conservati presso il Museo Civico d'Arte Antica ma considerati moderni, ovvero invv. 113/AV, 116/AV, 126/AV e 185/AV;
- 6 oggetti conservati presso il Museo del Tesoro della cattedrale di Aosta: il Dittico consolare di Anicio Petronio Probo, 3 reliquiari processionali, un contenitore per polvere da sparo in corno di cervo, una tabacchiera;
- 4 oggetti conservati presso il Tesoro della Chiesa Collegiata dei Santi Pietro e Orso di Aosta: 3 reliquiari processionali e un cofanetto in osso attribuito all'VIII secolo;
- il reliquiario a teca di San Giovanni Battista conservato presso il Museo del Tesoro del Duomo di Vercelli, attribuito all'VIII-IX secolo;
- 10 campioni di avorio di provenienza animale nota, forniti dalla restauratrice Bettina Schindler: si tratta di avorio da capodoglio, elefante africano, elefante indiano, ippopotamo, mammut, narvalo, orca, tricheco e inoltre un campione di osso bovino e uno etichettato come "imitazione fine '800".

Caso 1: oggetti ricavati da materiali somiglianti all'avorio ma chimicamente differenti.

Per valutare le potenzialità del metodo proposto nell'autenticazione dell'avorio, si è partiti dalla situazione più semplice, descritta dalla tipologia di frode (1) della lista iniziale. Un materiale che sia chimicamente differente dall'avorio sarà facilmente individuabile in quanto il suo spettro Raman potrebbe essere sufficientemente diverso: è questo il caso della caseina, dell'avorio vegetale, e dell'avorio sintetico. Nella fig. 5 sono riportati gli spettri Raman di un avorio autentico, di un oggetto in caseina (una proteina ricavata dal latte), di un oggetto in avorio vegetale e di un oggetto in avorio sintetico.

Fig. 5. Analisi Raman su oggetti in (a) avorio; (b) caseina; (c) avorio vegetale; (d) avorio sintetico



Le differenze che si notano negli spettri Raman discendono ovviamente dalla composizione chimica dei materiali in questione. Lo spettro della caseina, pur essendo tipico di una proteina e avendo quindi segnali simili all'avorio nella regione spettrale sopra 1200 cm^{-1} , risulta completamente differente nella regione a bassi valori per la mancanza della componente inorganica⁹. L'avorio vegetale è a base di cellulosa, un polisaccaride, e presenta uno spettro complesso ma completamente diverso da quello dell'avorio. I materiali impiegati per produrre l'avorio sintetico, infine, sono vari (ad esempio Celluloide, Galalith, Bakelite, Ivorite, ecc.) ma si tratta sempre di polimeri aventi composizione chimica diversa dal collagene e quindi caratteristiche spettrali differenti. Un altro tipo di materiale sintetico è costituito da polvere di avorio ottenuta per macinazione, addizionata di resine sintetiche e sagomata in forme opportune; in questo caso lo spettro Raman dovrebbe presentare bande dovute alla componente resinosa, anomale nello spettro di un avorio autentico.

Caso 2: oggetti ricavati da materiali chimicamente somiglianti all'avorio ma con differenze morfologiche, come osso e corna di Cervidi.

Il caso (2) mostra un salto di qualità nella difficoltà dal punto di vista diagnostico: infatti, materiali come l'osso e le corna dei Cervidi¹⁰ (*antler* in inglese) hanno una composizione chimica molto simile all'avorio, con leggere differenze nel rapporto collagene/idrossiapatite a vantaggio della parte inorganica e differenze maggiori dal punto di vista morfologico¹¹. Gli spettri Raman di avorio e osso sono inevitabilmente molto simili; lo spettro dell'avorio mostra una leggera spalla a 410 cm^{-1} , assente nell'osso, in accordo con quanto riportato dalla letteratura scientifica¹².

La distinzione tra avorio e osso si può fare spesso mediante osservazione con lente d'ingrandimento 10x. L'osso presenta i caratteristici *canali di Havers*, che circondano vasi sanguigni e cellule nervose; queste caratteristiche sono solitamente evidenziabili come linee o punti neri, come si nota nella fig. 6 tratta dal cofanetto inv. 184/AV.

Fig. 6. Canali di Havers su un oggetto in osso



⁹ Un discorso analogo va fatto per il corno (spettro non riportato), un materiale spesso utilizzato in gemmologia, la cui composizione è a base della proteina cheratina: anche in questo caso la porzione dello spettro sopra 1200 cm^{-1} sarà analoga a quella dell'avorio, ma mancheranno totalmente (o saranno differenti) i segnali della parte inorganica.

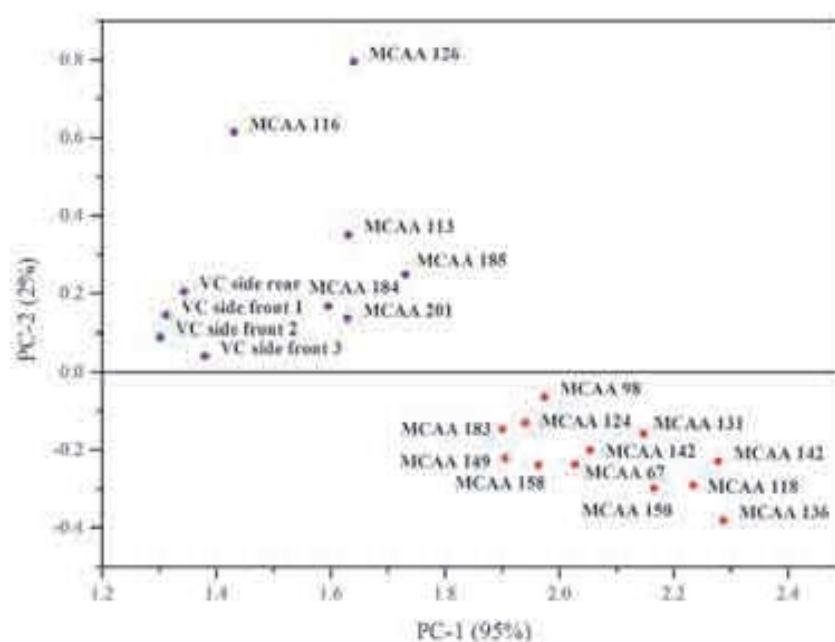
¹⁰ Le corna dei Cervidi (cervo, alce, renna, ecc.), a differenza delle corna di altre specie, sono a base di collagene e idrossiapatite e hanno quindi composizione analoga a quelle di avorio e osso.

¹¹ Godfrey, Ghisalberti, Beng, Byrne, Richardson 2002.

¹² Edwards, Farwell, Holder, Lawson 1997b.

Nella collezione di avori del Museo Civico d'Arte Antica, risultano in osso gli oggetti invv. 181/AV, 184/AV e 201/AV; inoltre sono in osso gli oggetti moderni invv. 113/AV, 116/AV, 126/AV e 185/AV. L'analisi in fluorescenza di raggi X è in grado di confermare la distinzione tra i reperti in osso e quelli in avorio in virtù delle differenze composizionali, soprattutto nella concentrazione di elementi accessori quali il potassio (vedi oltre nella fig. 9). La distinzione tra oggetti in avorio e in osso è evidenziata anche dai relativi spettri Raman, come mostrato nella fig. 7 in cui i dati spettrali sono stati trattati matematicamente mediante l'analisi delle componenti principali¹³.

Fig. 7. Analisi PCA sugli spettri Raman di oggetti in avorio e osso



Caso 3: oggetti ricavati da avorio proveniente da animali diversi da quello dichiarato.

La discriminazione tra avori di diversa specie animale ha una rilevante importanza merceologica, com'è noto, essendo l'avorio da elefante (africano e asiatico) considerato il più pregiato, mentre mammut (il cosiddetto *avorio fossile*), ippopotamo, tricheco (anche fossile), varie specie di suini selvatici e cetacei quali capodoglio, orca e narvalo, sono specie da cui si ricava avorio di minor pregio. Inoltre, dal 1989 il commercio di avorio da elefante è vietato in base al bando imposto dal CITES (*Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora*), mentre l'avorio da altre specie può essere commercializzato. Attraverso l'analisi su sezioni trasversali è possibile evidenziare differenze morfologiche che permettono di risalire alla specie animale di partenza. In particolare, l'avorio da proboscidi (elefante e mammut) è caratterizzato dalle cosiddette *linee di Schreger*, microcanali che si irradiano nella dentina; queste linee formano

¹³ L'analisi delle componenti principali (PCA) è un metodo di visualizzazione dei dati in un formato semplice da apprezzare. L'elaborazione con la tecnica PCA permette di vedere come si raggruppano gli spettri Raman dei campioni analizzati, di individuare i campioni simili tra di loro ed eventualmente di classificare i campioni considerati incerti, ovvero di attribuirli a gruppi noti. Per l'analisi dei dati si è usato il software Unscrambler X ver. 10.1 prodotto dalla CAMO Software Inc. (Oslo, Norvegia)

Fig. 8. Linee di Schreger in avorio da elefante (alto), da mammut (centro) e nell'oggetto inv. 67/AV (basso)



angoli caratteristici, che sono ottusi nell'avorio da elefante e acuti nell'avorio da mammut (fig. 8) e nella parte più interna dell'avorio da elefante.

Nella collezione di avori del Museo Civico d'Arte Antica risultano chiaramente in avorio da elefante gli oggetti inv. 118/AV, 131/AV, 136/AV, 140/AV, 149/AV, 150/AV e 158/AV. Potrebbe essere in avorio da mammut l'oggetto inv.

67/AV (fig. 8), a meno che non sia stato ottenuto con la parte interna di una zanna di elefante. La statua inv. 98/AV rappresenta un caso controverso: mostra le linee di Schreger ad angolo ottuso ma anche fluorescenza purpurea in luce UV tipica della presenza di vivianite, un minerale i cui residui sono associati all'avorio da mammut¹⁴; inoltre l'analisi XRF mostra (fig. 9) similitudine composizionale all'oggetto inv. 67/AV. L'assenza di linee di Schreger e la presenza, invece, di anelli concentrici, fa pensare che gli oggetti inv. 180/AV e 183/AV siano assegnabili ad avorio da cetacei¹⁵. Non è possibile fare alcuna ipotesi, infine, per gli oggetti inv. 124/AV e 142/AV che non mostrano alcun segno caratteristico.

Mentre le linee di Schreger sono spesso evidenziabili in maniera semplice, le caratteristiche delle altre specie si mostrano quasi esclusivamente su sezione trasversale, cosa che richiede procedure invasive, a meno che un oggetto non presenti una faccia lavorata in profondità da cui si evidenzia la parte interna. Escludendo perciò qualunque test che richieda procedure invasive, è possibile, attraverso un'opportuna calibrazione su materiali certificati e una complessa elaborazione matematica, risalire alla specie animale da cui è stato ricavato l'avorio¹⁶, ma è necessario disporre di uno strumento Raman ad elevata risoluzione spettrale, con il quale ottenere spettri sufficientemente informativi; tali caratteristiche sono confacenti esclusivamente a strumentazioni da laboratorio e non sono presenti in uno strumento portatile quale quello impiegato nel presente studio.

Caso 4: oggetti creati in epoca moderna con avorio moderno, spacciati per produzioni antiche.

Il caso (4) rappresenta probabilmente la domanda più importante per gli storici dell'arte: è possibile distinguere un avorio antico da uno moderno? Si può rispondere facilmente alla domanda laddove sia possibile effettuare una datazione: ad esempio, attraverso il metodo al radiocarbonio si ottiene la data di morte dell'animale da cui è stato ricavato l'avorio. Tuttavia, qualunque metodo di datazione è invasivo e distruttivo (per il radiocarbonio sono richiesti non meno di 20 mg di campione).

Limitatamente a un approccio esclusivamente non invasivo, la questione è assai più complessa. Una possibilità di autenticazione, dimostrata in alcuni lavori¹⁷, è basata sul fatto che, nel tempo, i segnali relativi al collagene si abbassano di intensità in rapporto a quelli relativi all'idrossiapatite, in virtù del fenomeno di impoverimento della parte organica citato precedentemente. All'aumentare dell'età dell'avorio l'intensità dei segnali sopra 1200 cm⁻¹ deve diminuire in rapporto ai segnali sotto 1200 cm⁻¹. Tuttavia, l'affidabilità del metodo è stata recentemente messa in dubbio in quanto è stato verificato che fenomeni di diagenesi possono alterare la superficie e, soprattutto, che le condizioni ambientali possono influenzare pesantemente l'alterazione del collagene; tutto ciò può portare a risultati non attendibili¹⁸.

Una possibile risposta alla questione relativa al caso (4) può essere trovata nell'elaborazione quantitativa dei dati ottenuti mediante fluorescenza di raggi X. Prendendo in considerazione solo gli elementi che caratterizzano le fasi inorganiche

¹⁴ Espinoza, Mann 1992.

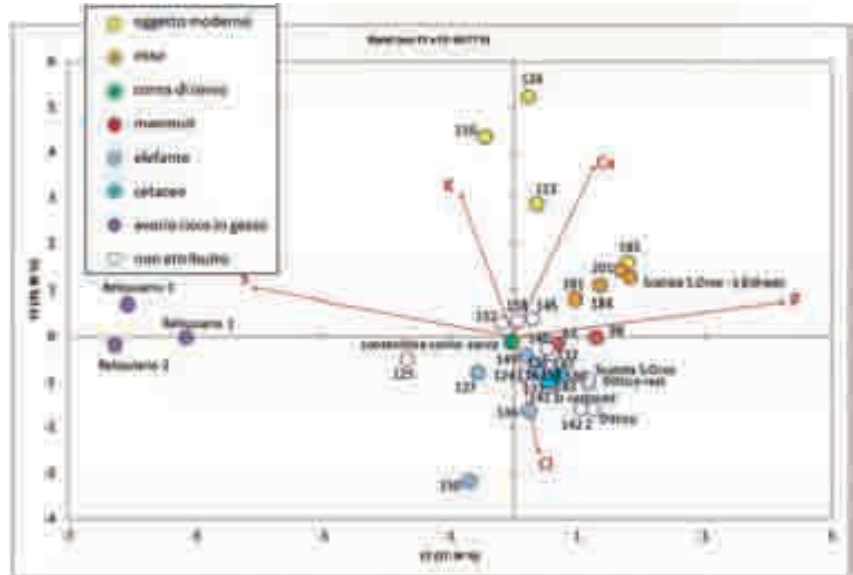
¹⁵ Espinoza, Mann 1992.

¹⁶ Brody, Edwards, Pollard 2001; Shimoyama, Ninomiya, Ozaki 2003.

¹⁷ Long, Edwards, Farwell 2008.

¹⁸ O'Connor, Edwards, Ali 2011; Edwards, O'Connor 2012.

Fig. 9. Analisi PCA sui dati ottenuti mediante analisi XRF



(idrossiapatite) presenti nell'avorio è possibile osservare alcune variazioni di concentrazione. Se, a tal proposito, si sfruttano le osservazioni fatte recentemente da alcuni studiosi sui possibili fenomeni di degrado a cui va incontro la parte superficiale degli oggetti in avorio¹⁹, si può immaginare la possibilità di discriminare oggetti lavorati o rilavorati in tempi recenti da quelli lavorati in antichità. È dunque possibile fornire una scala temporale direttamente legata al grado di invecchiamento superficiale subito dall'avorio, in funzione della variazione degli elementi chimici rispetto alla composizione iniziale dello smalto. Purtroppo la limitata quantità di dati raccolti nel corso di questi anni, unita alla non sempre chiara definizione del periodo storico degli avori, non ha permesso di avere una base statistica sufficiente per elaborare una vera e propria curva di datazione. I dati ottenuti sono comunque incoraggianti, come si può vedere dal grafico (fig. 9), ove la distinzione tra avori recenti e antichi risulta evidente.

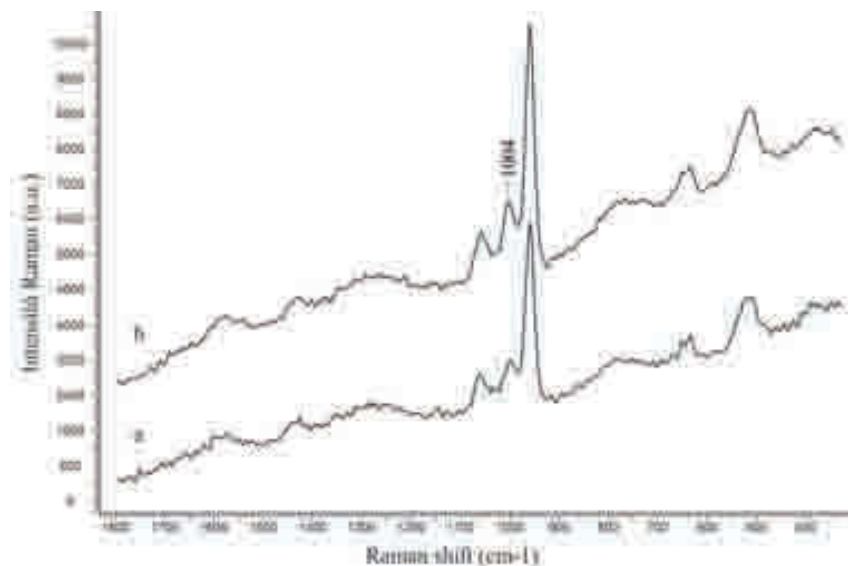
Caso 5: oggetti creati in epoca moderna con avorio antico, in modo da simulare produzioni antiche.

Il caso (5), infine, richiede un approccio multidisciplinare in quanto tutte le tecniche diagnostiche di analisi chimica e di datazione, applicate singolarmente, fornirebbero risultati inconcludenti. Perfino la datazione al radiocarbonio sarebbe inaffidabile, in quanto, come detto in precedenza, la data risultante sarebbe quella di morte dell'animale, non quella del momento della lavorazione.

Una possibilità consiste nell'identificare indizi di una lavorazione moderna, laddove visibili. In alcune situazioni questo è possibile anche in modalità non invasiva, ove siano presenti sostanze chiaramente non riconducibili all'avorio naturale. Un primo caso è quello della polvere d'avorio, ricavata macinando

¹⁹ Edwards, O'Connor 2012.

Fig. 10. Spettri Raman (a) del pettine inv. 116/AV e (b) della *novacula* inv. 126/AV



residui di pezzi (antichi o moderni che siano) e riutilizzata per assemblare nuovi oggetti. Ciò richiede l'aggiunta di un adesivo per dare la giusta compattezza al manufatto, ma così facendo si introduce una sostanza non naturale che può essere facilmente identificata all'interno dello spettro dell'avorio (vedi caso 1).

Un altro caso favorevole si ha quando la superficie di un oggetto in avorio viene pulita per impartirle un aspetto più lucido o *glossy*. Allo scopo si utilizzavano in passato numerosi materiali, variabili da epoca a epoca, ma non è facile avere riferimenti precisi perché gli studi diagnostici su questo argomento sono rarissimi. Elena Cristoferi e Cesare Fiori identificarono tracce di sostanze usate per i trattamenti di pulitura in oggetti in avorio appartenenti alle collezioni del Museo Nazionale di Ravenna²⁰. In base alle loro analisi, i materiali più comunemente impiegati sembrano essere gesso e marmo, più raramente litopone, bianco piombo, quarzo e corindone. Sono tutte fasi minerali facilmente riconoscibili *in situ* mediante l'analisi Raman. All'interno della collezione di avori del Museo Civico d'Arte Antica, sono di interesse su questo punto le *novaculae* invv. 126/AV, 127/AV e 128/AV e i pettini invv. 97/AV, 112/AV, 113/AV, 114/AV, 115/AV e 116/AV. Come descritto da Marco Aimone altrove in questo catalogo, queste opere sarebbero dei falsi risalenti al XIX secolo, da attribuirsi al noto falsario Francesco Martinetti in collaborazione con l'archeologo tedesco Wolfgang Helbig. L'analisi Raman degli oggetti (fig. 10) ha evidenziato la presenza di gesso insieme all'avorio, in virtù del segnale a 1008 cm^{-1} . Probabilmente i falsari hanno pensato di trattare superficialmente con gesso alcuni pezzi in osso di bassa qualità, in modo da rendere l'aspetto più interessante per eventuali acquirenti. Anche per quanto riguarda questo caso (5) l'analisi XRF suffraga i risultati, infatti l'elevata presenza congiunta di calcio e zolfo, è senz'altro ascrivibile al gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

²⁰ Cristoferi, Fiori 1992.

Conclusioni

Lo studio proposto in queste pagine, seppure non conclusivo e con le dovute limitazioni legate essenzialmente all'uso di metodologie non invasive, offre alcuni interessanti spunti di riflessione. Primo fra tutti quello legato allo studio del corpus del materiale avorio. Si è visto infatti che suddividendo le questioni ad esso relative e soffermandosi nella definizione selettiva delle stesse è stato possibile ottenere interessanti risultati, che vanno dal riconoscimento delle specie in osso o sintetiche alla definizione della specie animale, fino all'individuazione di casi di rilavorazione. Dunque, sebbene sia prematuro definire come conclusivi questi risultati, si può certamente presentare questa metodologia di approccio, multi analitica e non invasiva, come una valida opportunità per lo studio di opere museali altrimenti non giudicabili dal punto di vista dei materiali.