



Tecniche di analisi con fasci ionici per i beni culturali

Pamela Bonanni, Silvia Calusi, Lorenzo Giuntini,
Novella Grassi, Pier Andrea Mandò,
Mirko Massi, Alessandro Migliori

LABEC, Laboratorio di tecniche nucleari per i beni culturali
Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze
Sezione INFN di Firenze



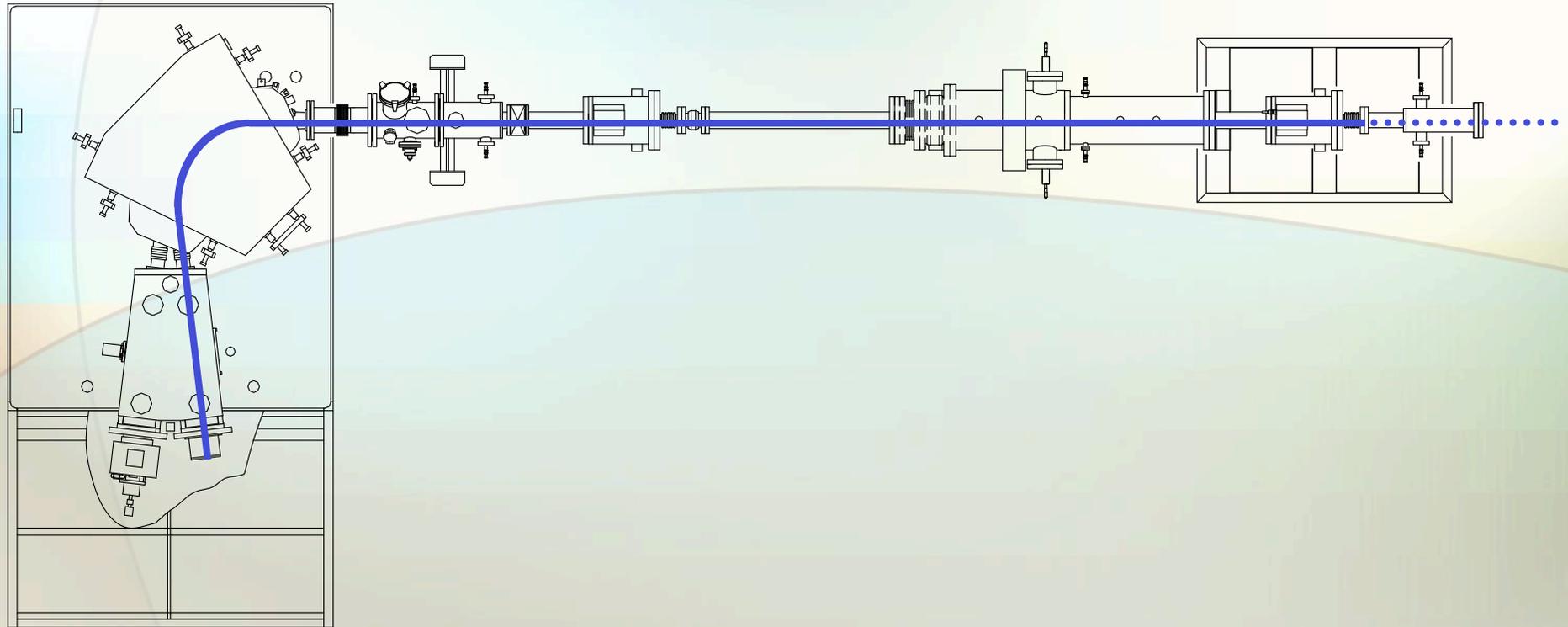
<http://labec.fi.infn.it>
massi@fi.infn.it

“Piccolo” acceleratore di ioni (energia dell'ordine dei MeV)

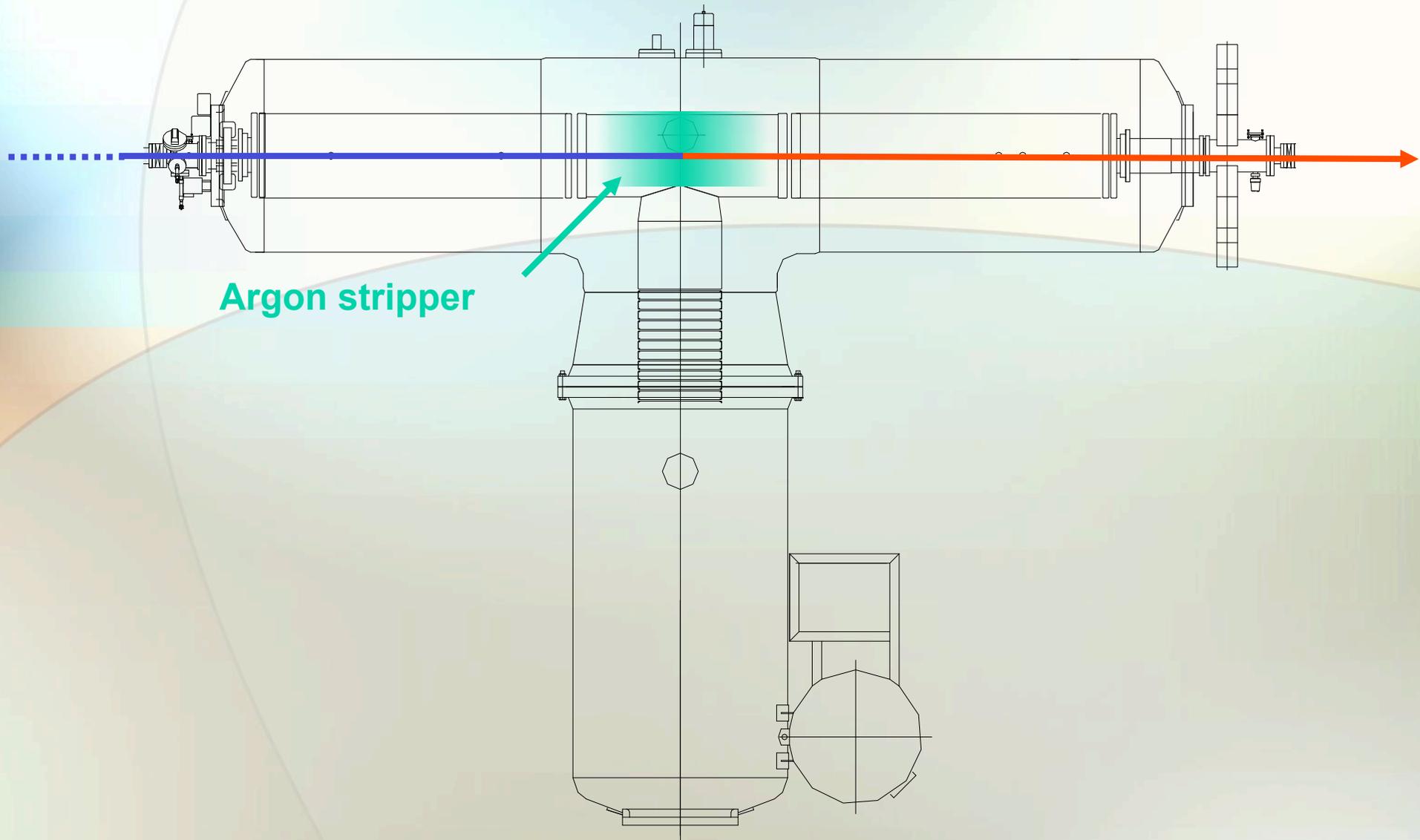


L'acceleratore Tandetron del LABEC

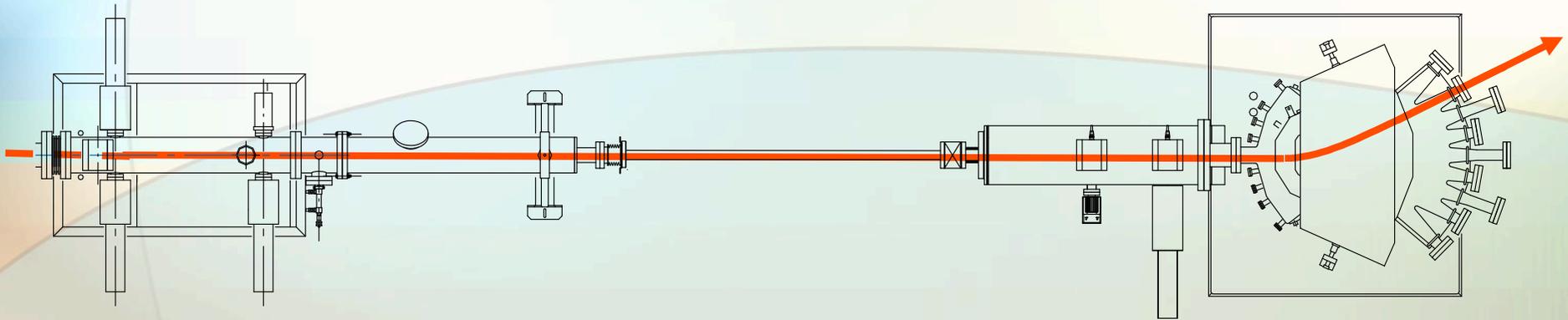
1 - sorgente e trasporto a bassa energia



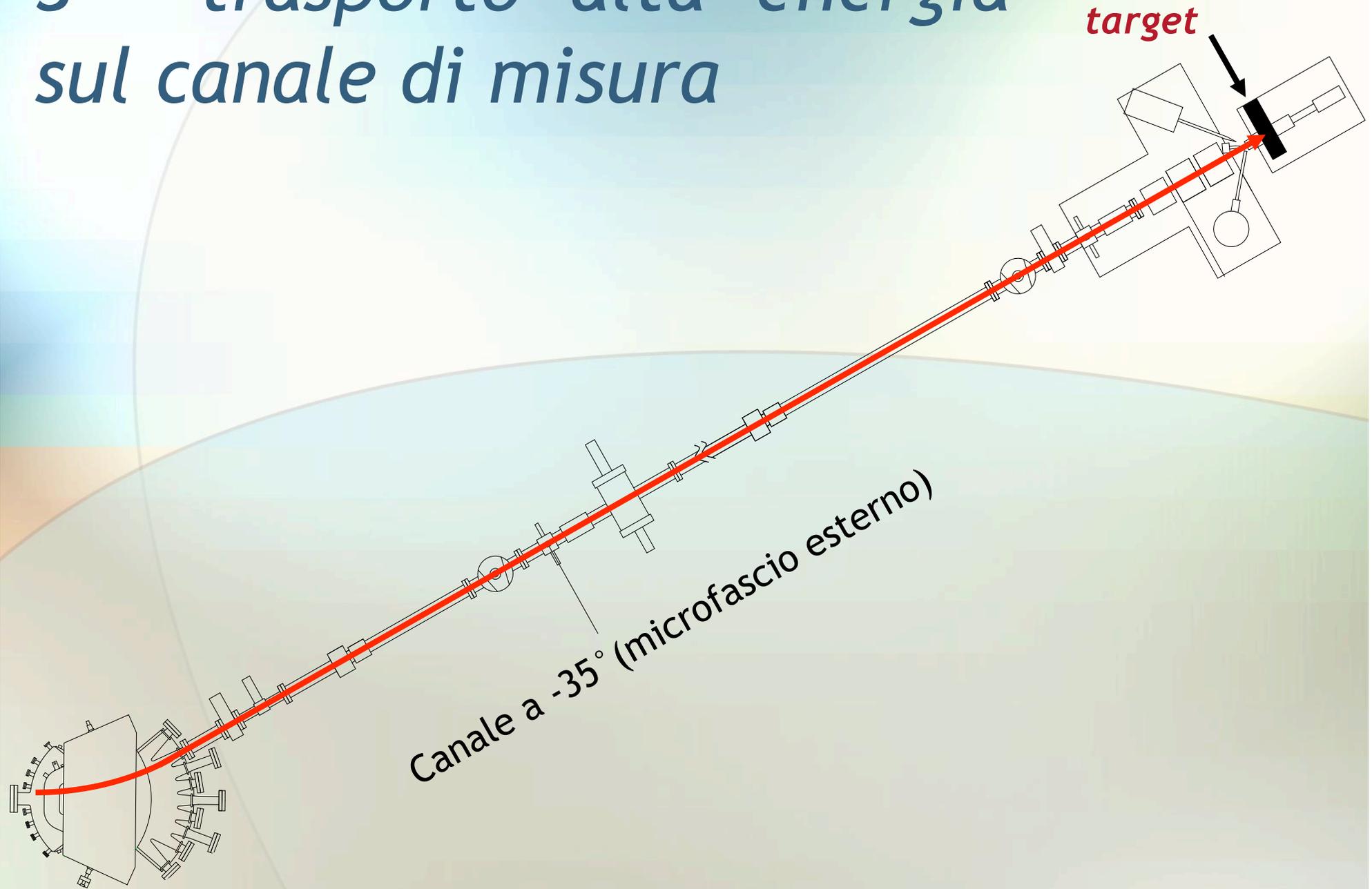
2 - accelerazione



3 - *trasporto alta energia verso i canali di misura*



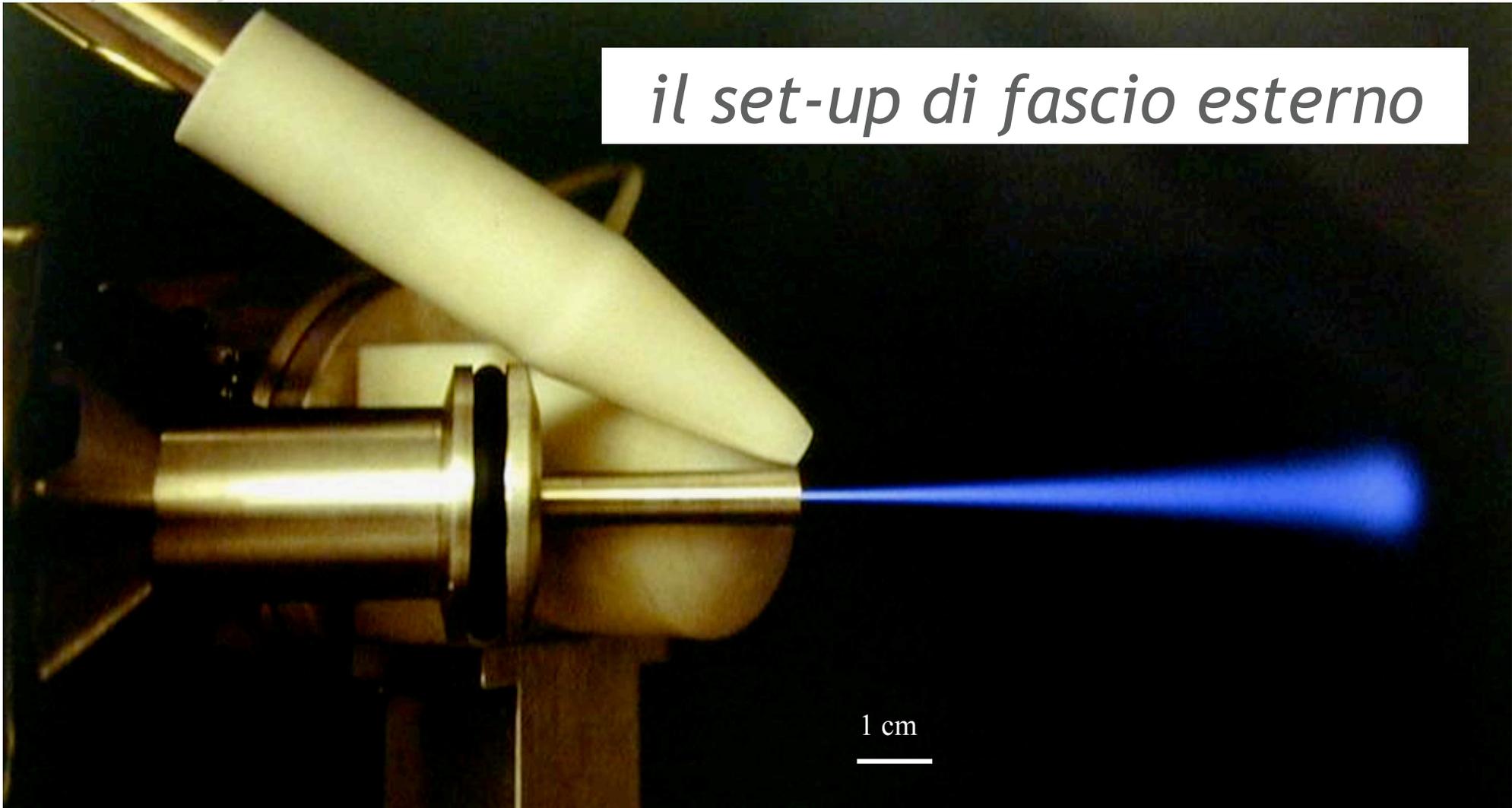
3 - trasporto alta energia sul canale di misura



Possibilità di analisi in atmosfera

il set-up di fascio esterno

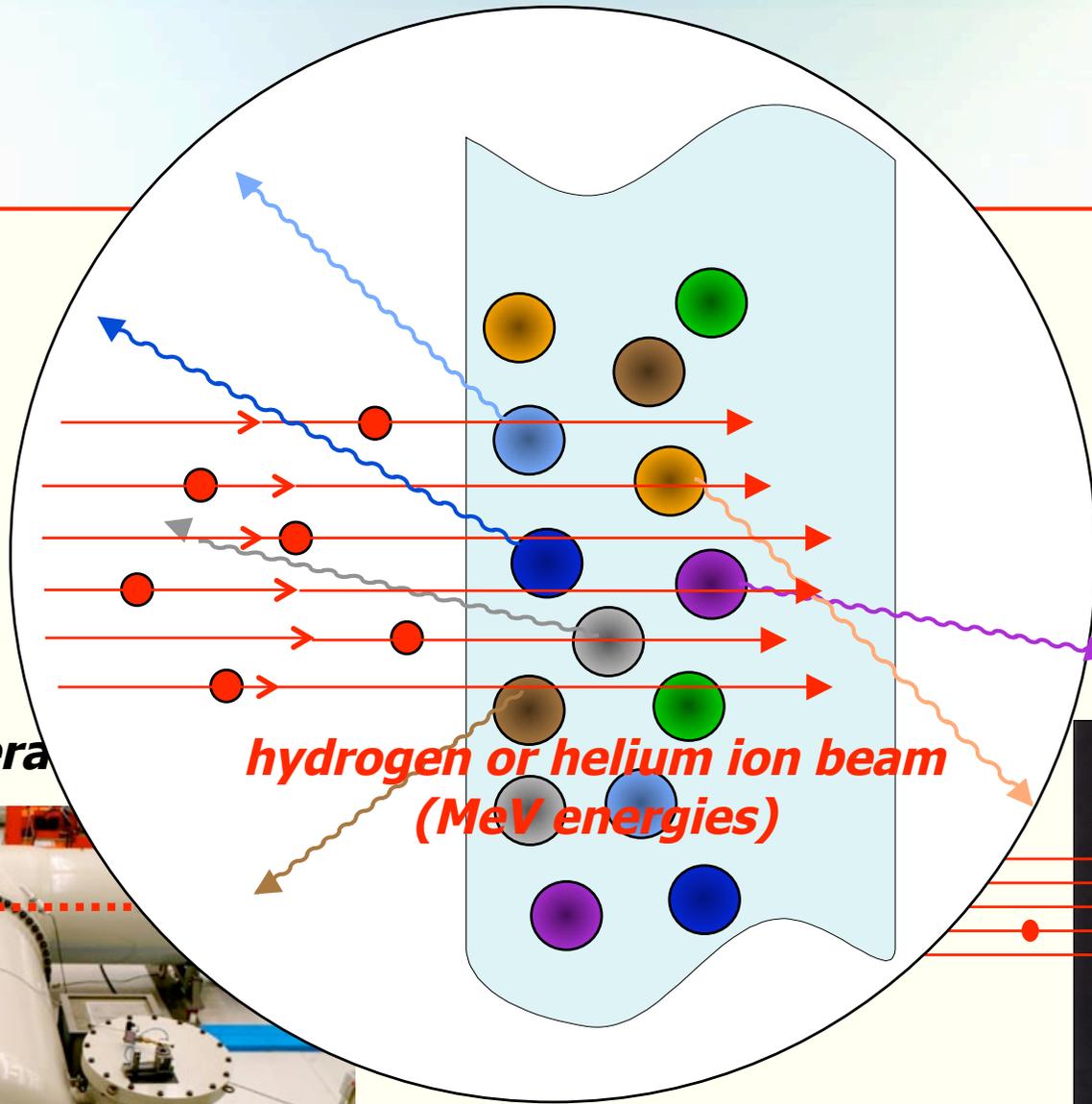
1 cm



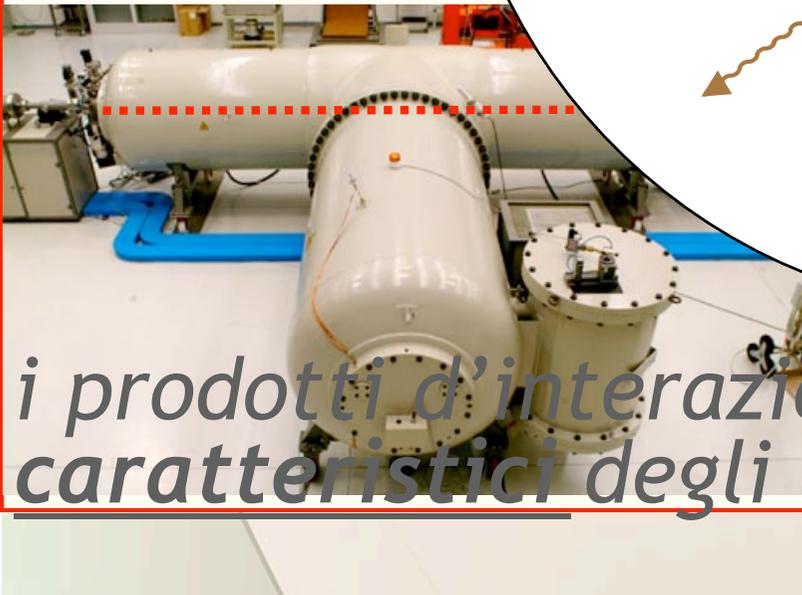
*Una caratteristica essenziale per le
analisi nel campo dei beni culturali*

Vantaggi fascio esterno

- *facilità nel maneggiare e muovere il “bersaglio”*
- *analisi di oggetti di qualunque dimensione*
- *prelievi non necessari*
- *riscaldamento trascurabile*
 - ➔ *nessun danno termico*
 - ➔ *nessun problema di disidratazione*



particle accelerator

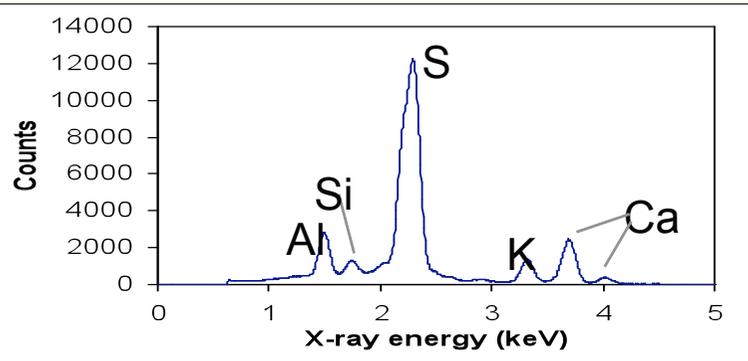


*i prodotti d'interazione particelle materiali sono
caratteristici degli elementi che li emettono*

**object to
analyse**

Rivelazione e analisi in energia

spectral analysis

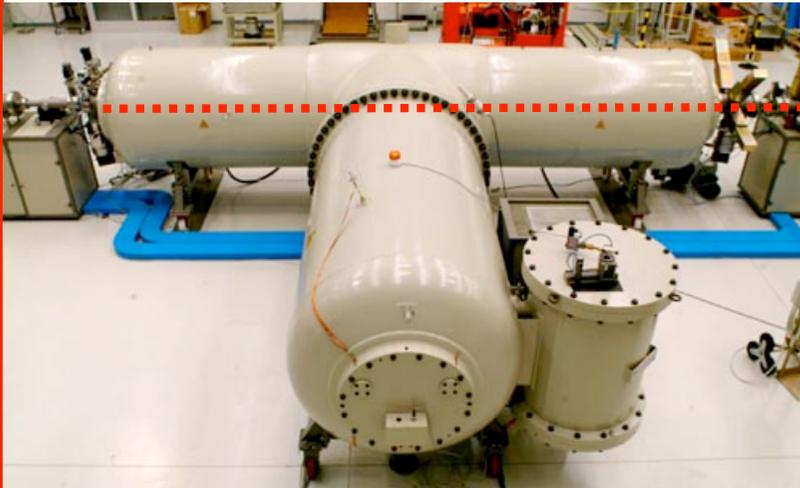


radiation detector

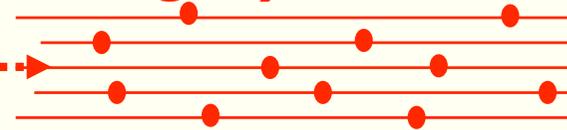


emission of radiation of characteristic energies (X-rays, γ , particles...)

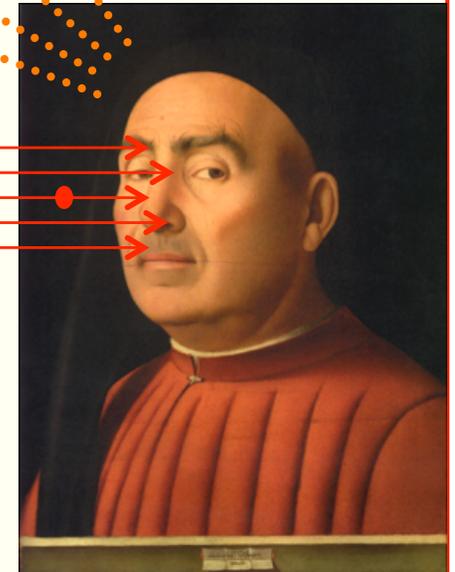
particle accelerator



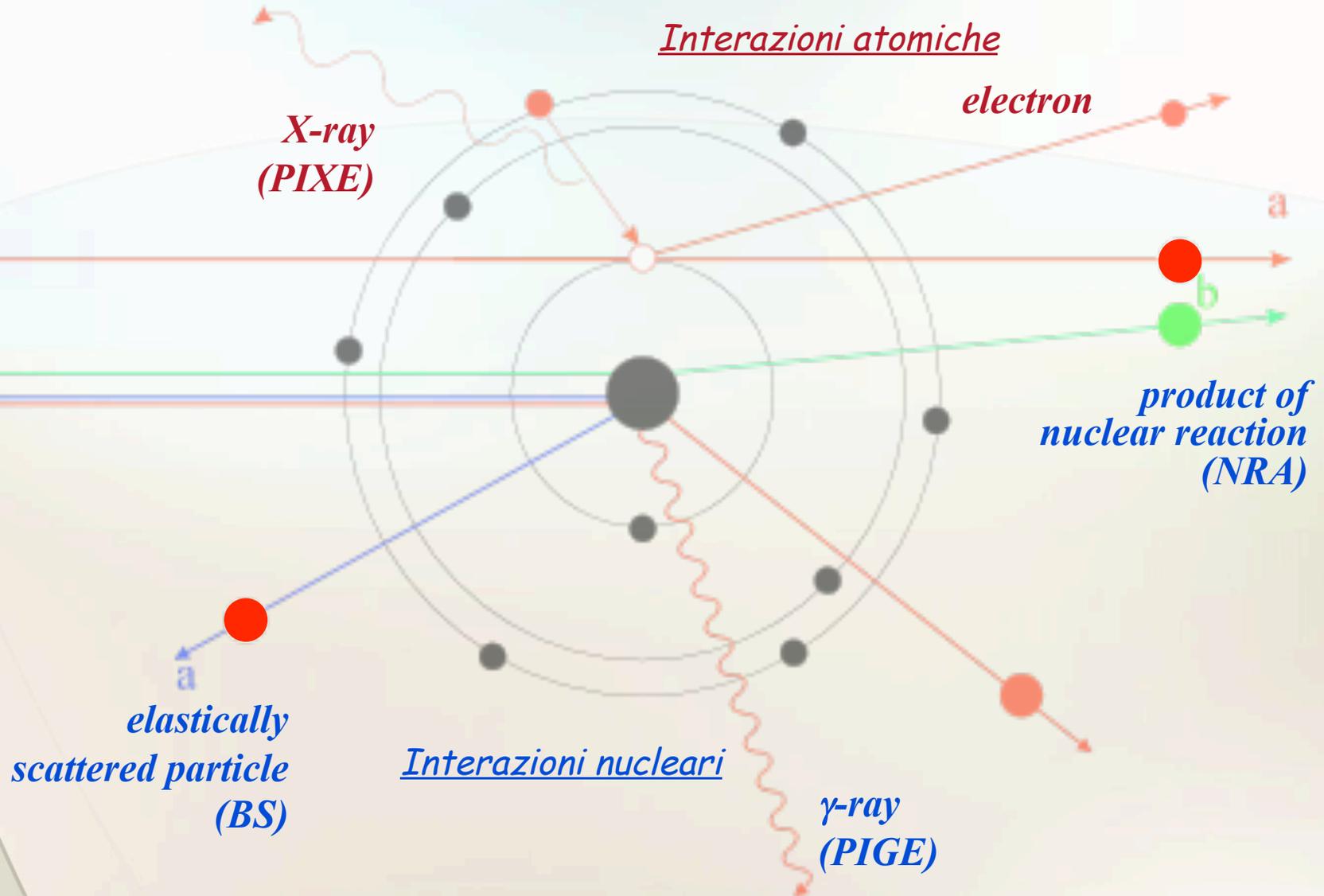
hydrogen or helium ion beam (MeV energies)



object to analyse



Interazioni particella-atomo/nucleo

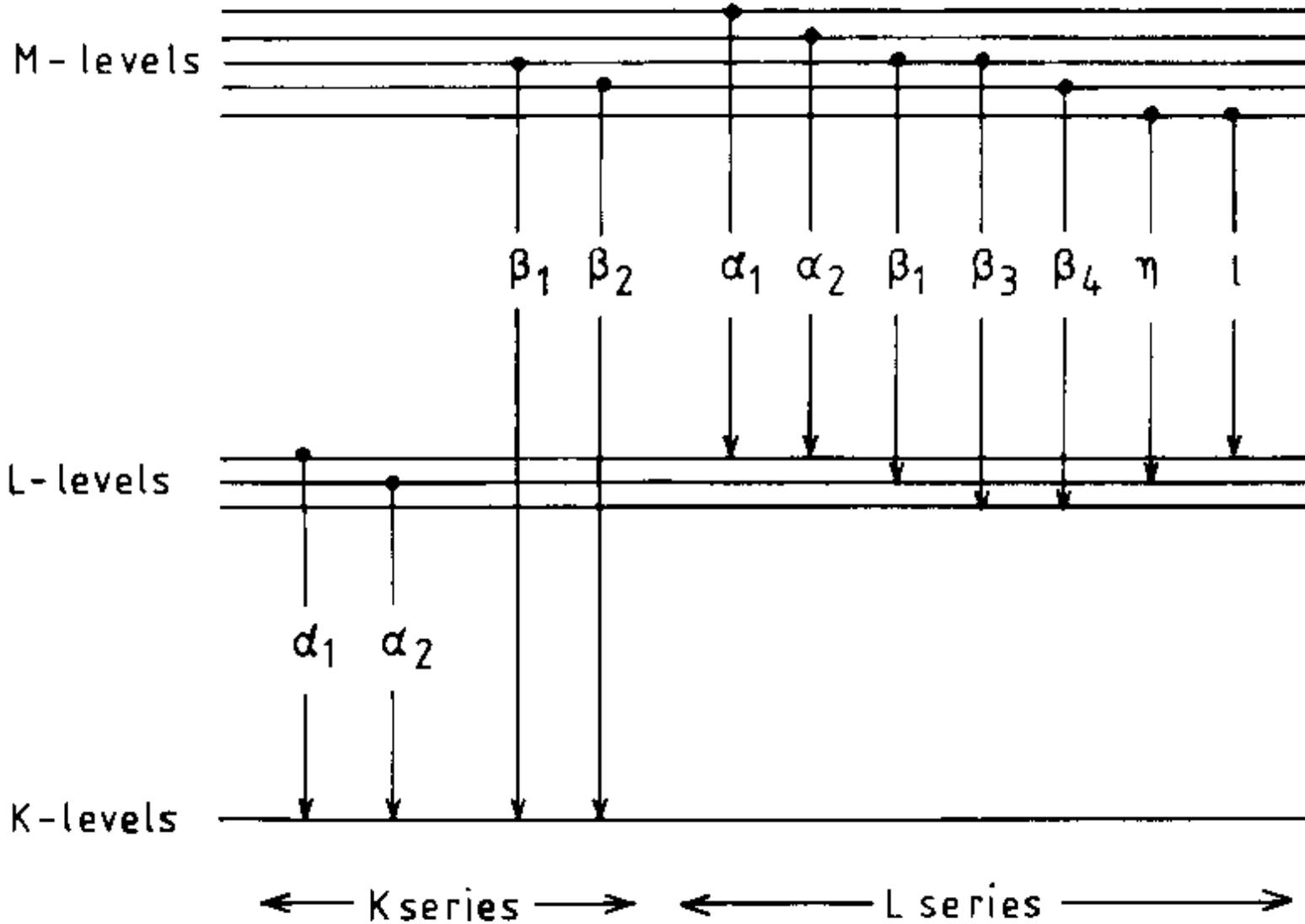


Principio dell'analisi PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

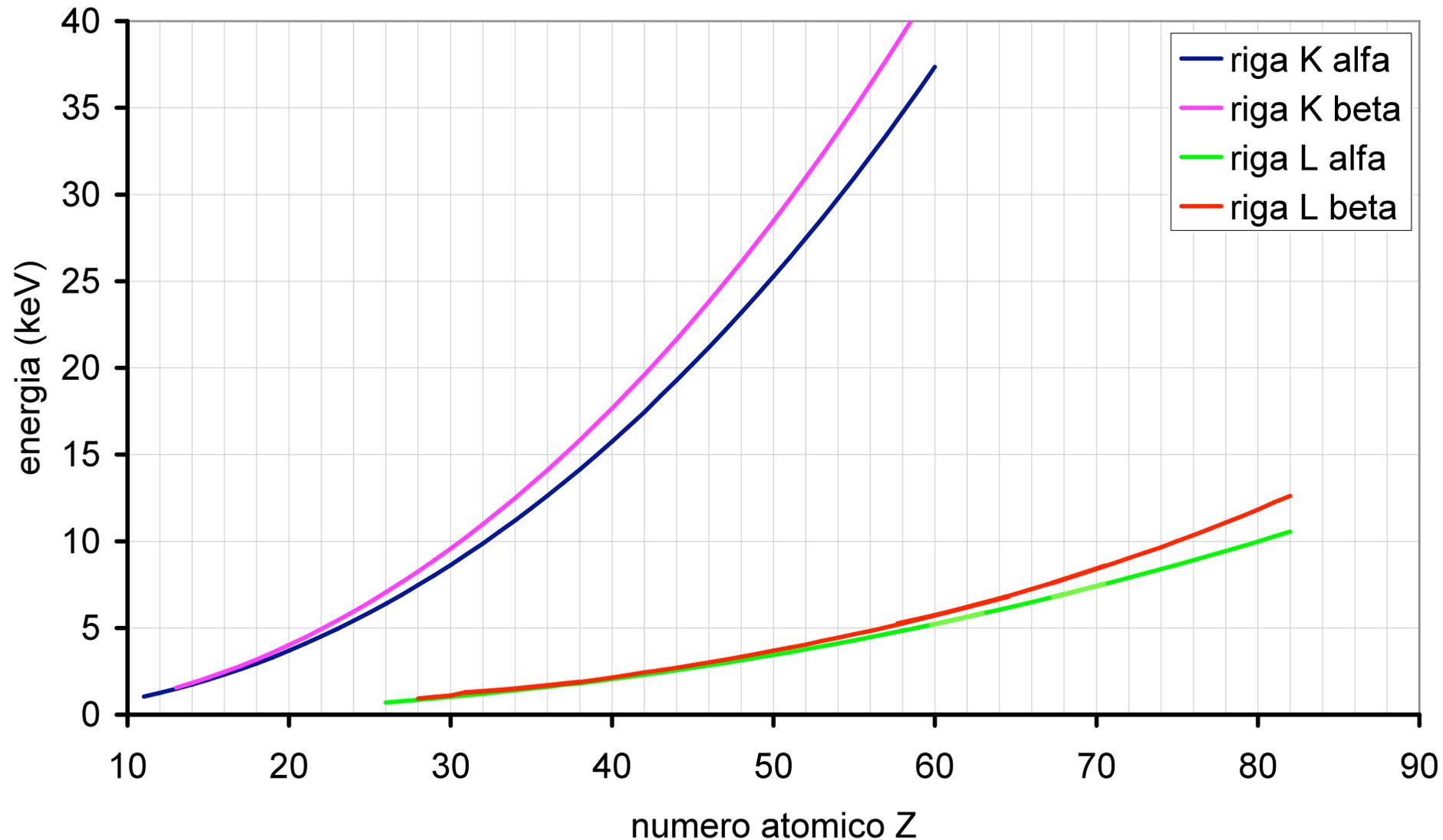
le differenze delle energie degli elettroni nei diversi livelli, cioè le energie dei raggi X, sono caratteristiche della specie atomica da cui sono emessi

→ *la rivelazione e classificazione delle energie X permette di identificare e quantificare i differenti elementi presenti nel campione-bersaglio del fascio*

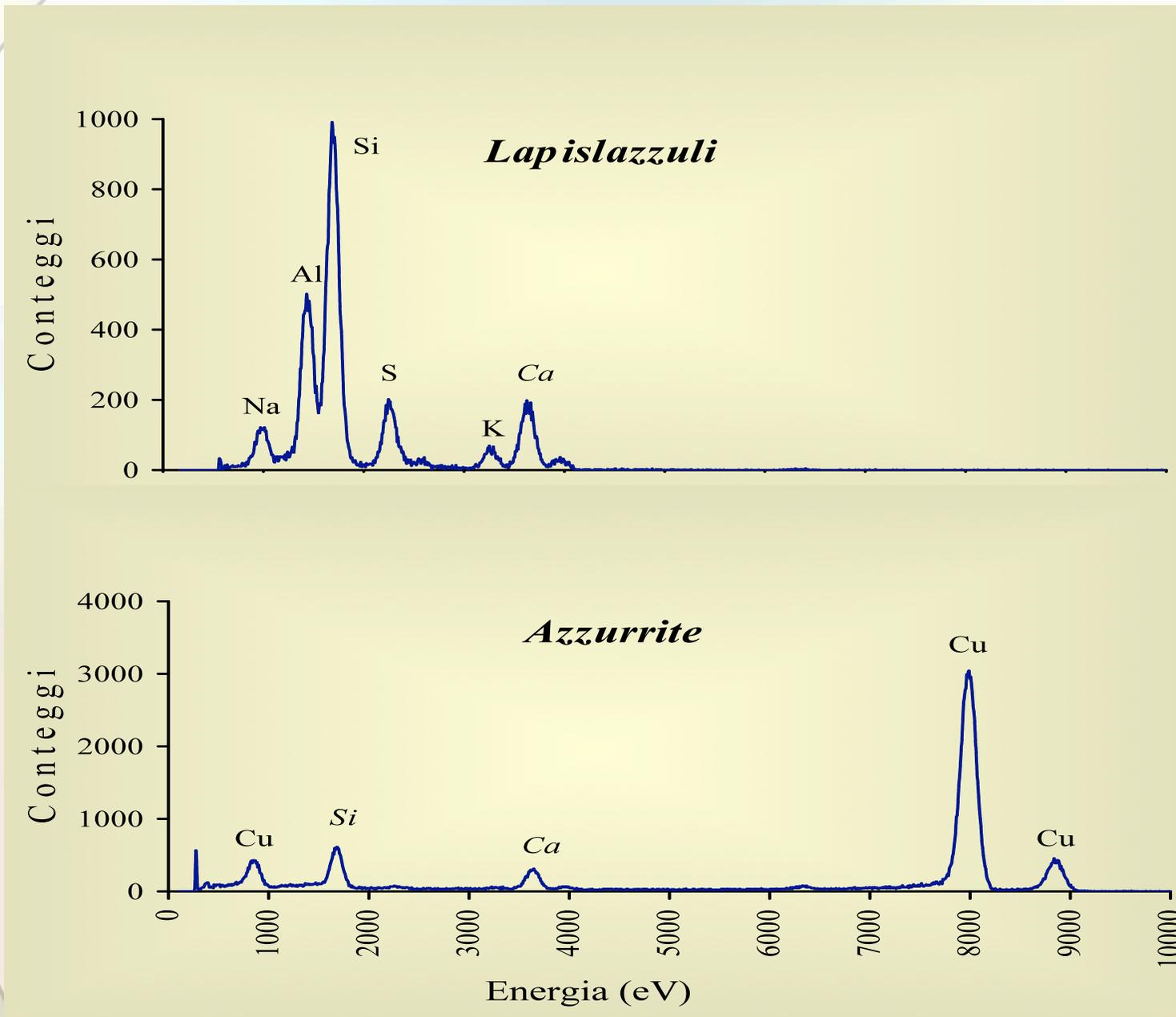
Transizioni atomiche



Energie dei raggi X caratteristici



1 - Esempi di spettri PIXE



TARGET SOTTILI

$$Y_0(Z) = N_P \cdot N_Z \cdot t \cdot \sigma_{Z,E0} \cdot (\alpha_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot \Delta\Omega/4\pi)$$

$$Y_0(Z) = (Q / e)(N_{Av} / A)(t \rho_Z) \cdot \sigma_{Z,E0} \cdot (\alpha_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot \Delta\Omega/4\pi)$$

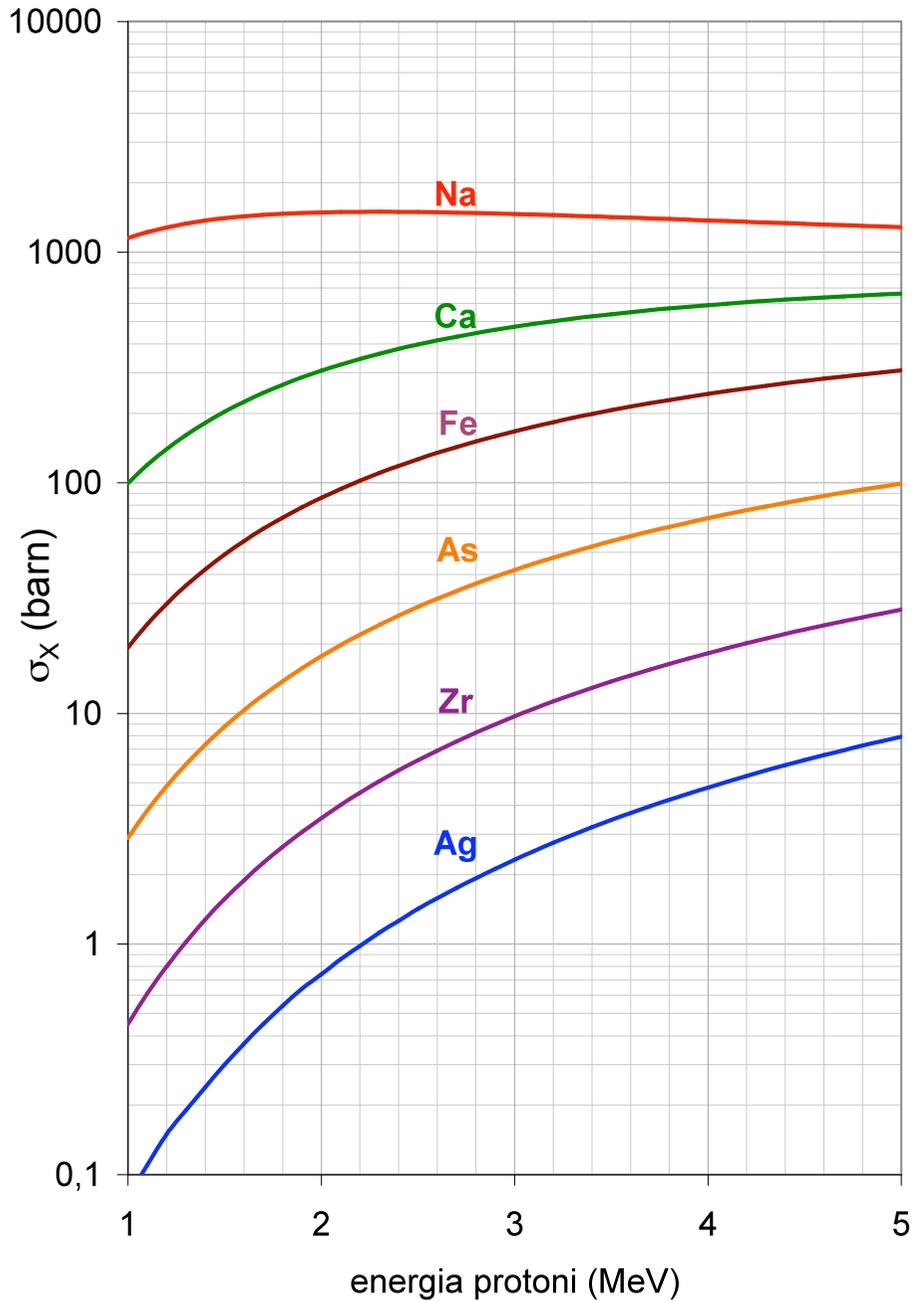
*Carica
fluita*

$$\underline{Y_0(Z)} = \underline{Q} \underline{(t \rho_Z)} \underline{\eta_Z}$$

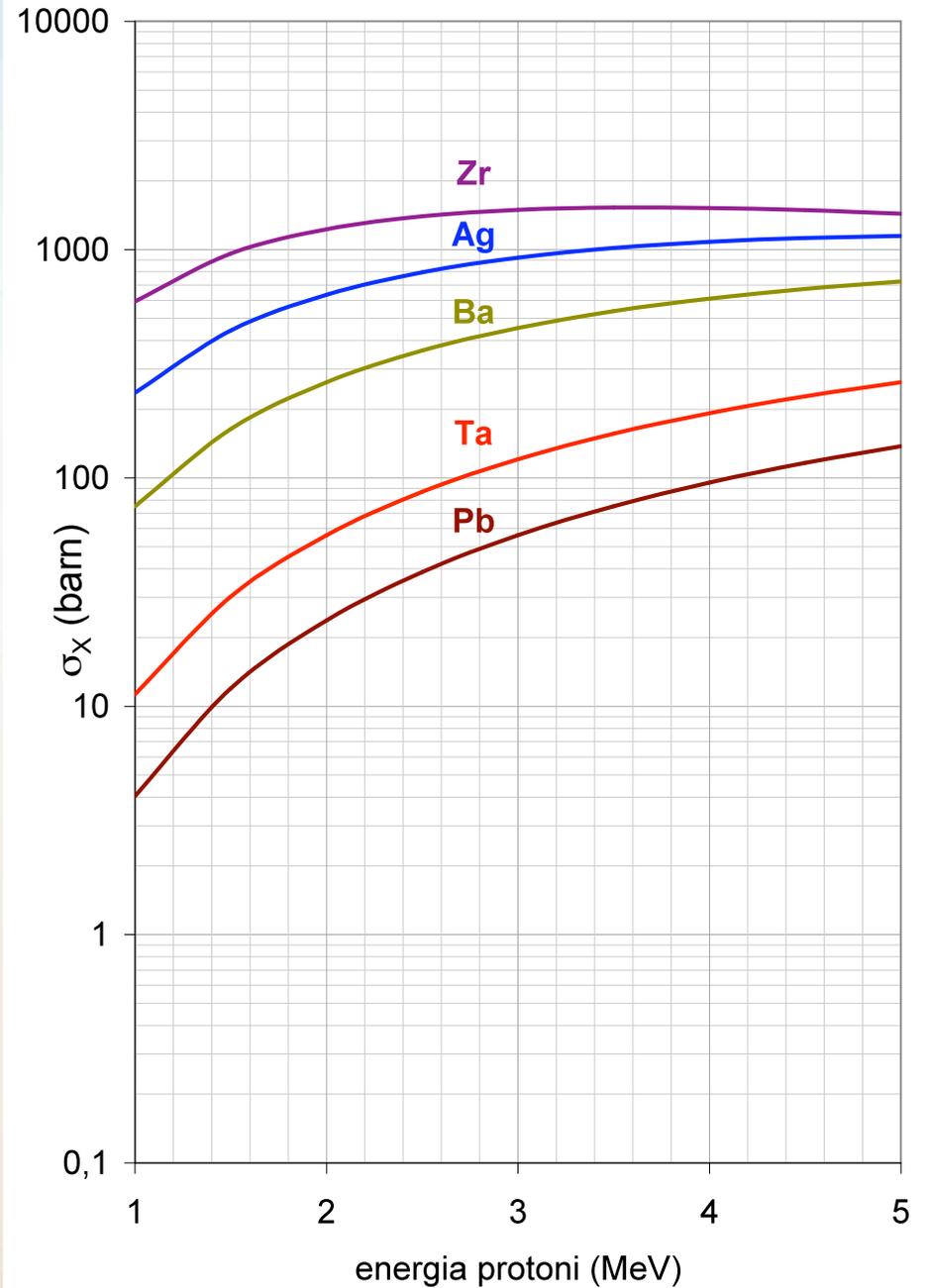
*n° raggi X
rivelati*
*Concentrazione
elemento*
*Efficienza di
rivelazione*

$$\eta_Z = (1 / e)(N_{Av} / A) \sigma_{Z,E0} \cdot (\alpha_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot \Delta\Omega/4\pi)$$

sezioni d'urto di produzione X (serie K) $\sigma_{Z,E0}$ sezioni d'urto di produzione X (serie L)



Z crescente

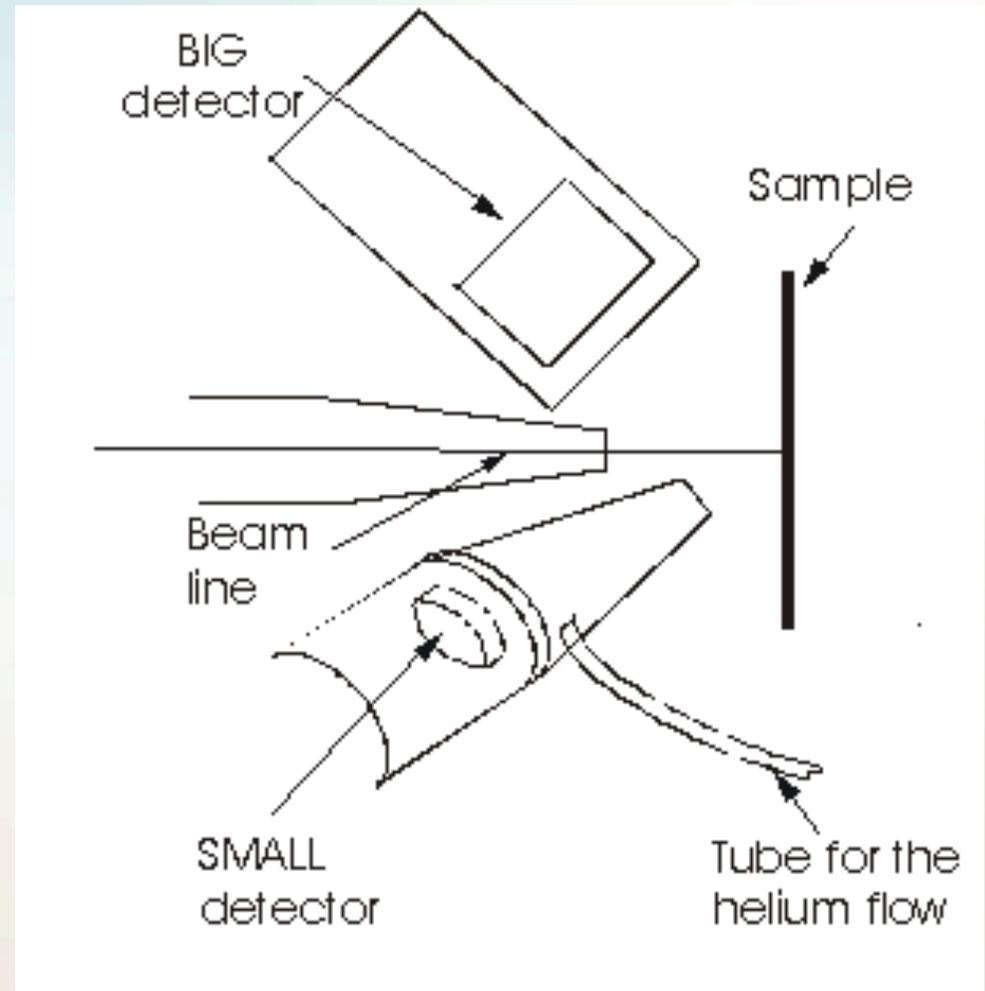


Set-up PIXE a due rivelatori in esterno

- **BIG** ottimizzato per elementi con Z medio / medio-alto
- **SMALL** ottimizzato per elementi con Z medio / medio-basso

Nota: il flusso di He davanti allo riduce l'assorbimento per gli X di bassa energia

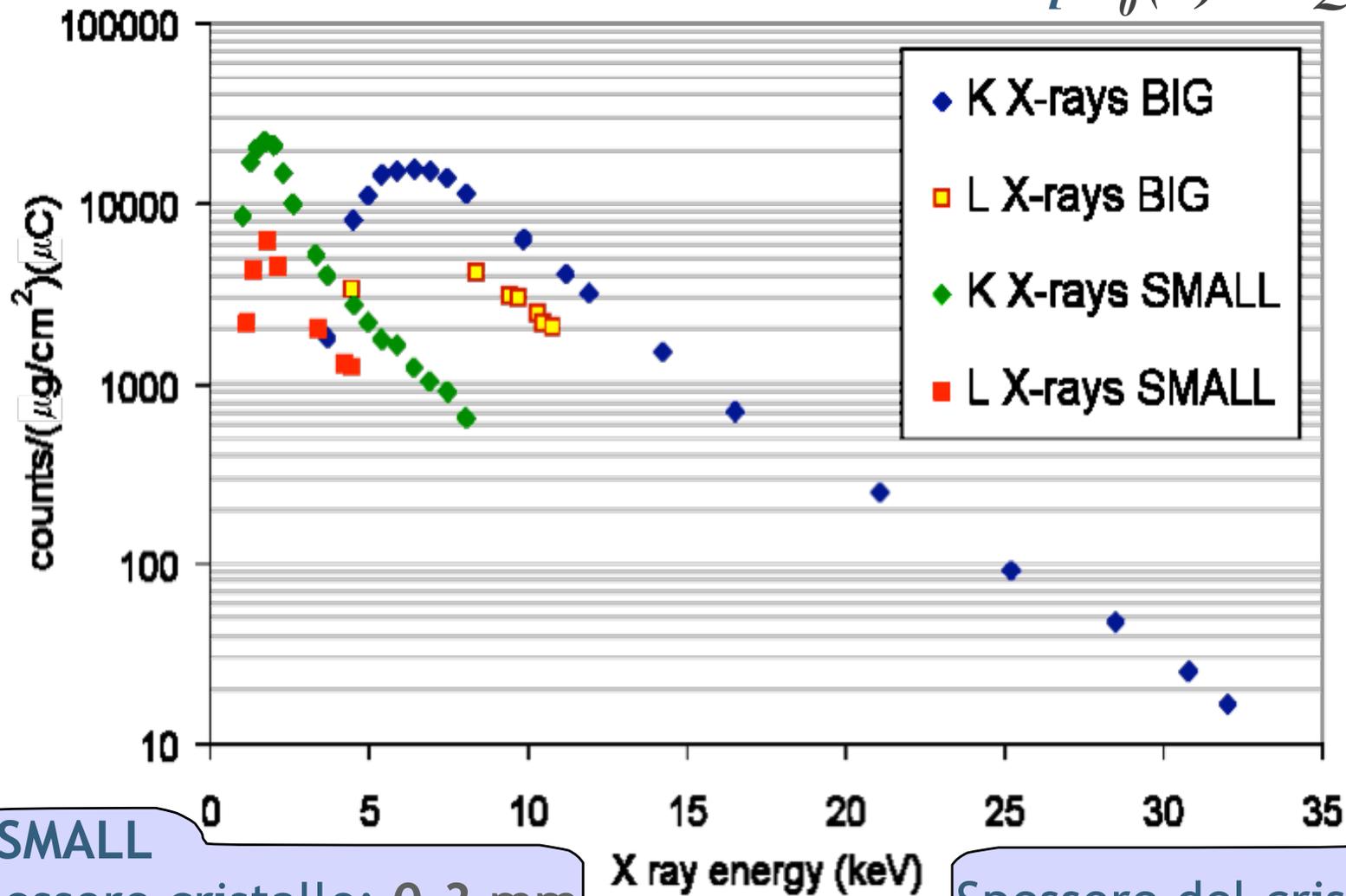
- *elementi rivelabili: a partire dal Na*
- *sensibilità: fino alle ppm*



Efficienze di rivelazione in set-up a due rivelatori

$$\eta_Z = (1/e)(N_{Av}/A) \sigma_{Z,E0} \cdot (\alpha_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot \Delta\Omega/4\pi)$$

$$[Y_0(Z) = Q (t \rho_Z) \eta_Z]$$



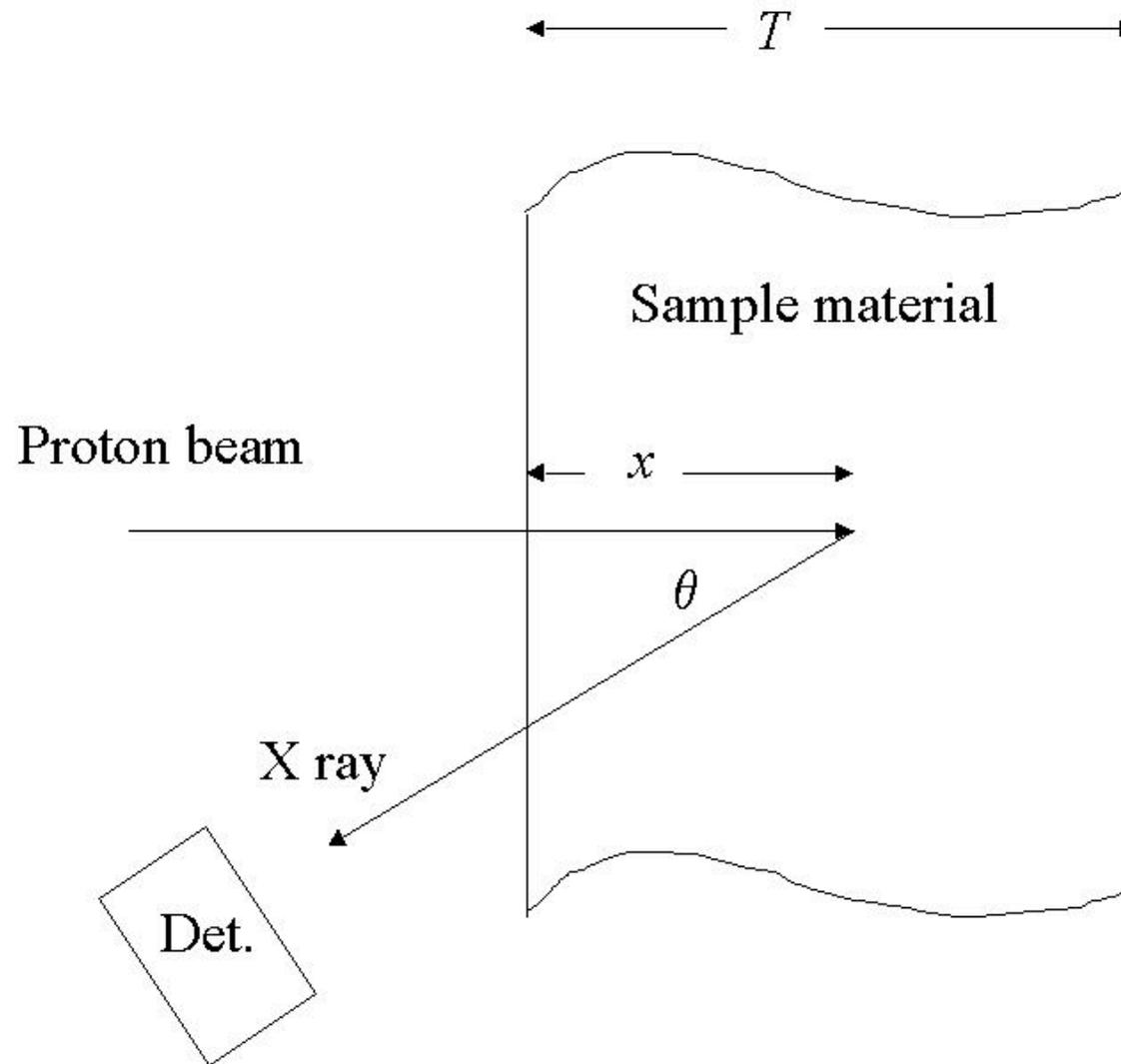
SMALL

Spessore cristallo: 0.3 mm
Spessore finestra Be: 8 μm
 $\Delta\Omega \sim 2$ msr

BIG

Spessore del cristallo: 6 mm
Spessore finestra Be: 25 μm
 $\Delta\Omega \sim 200$ msr

Campioni non sottili



Analisi quantitativa (target spessi)

Limitazioni della tecnica PIXE

- *nessuna informazione sulle componenti organiche ("cieca" agli elementi sotto il Na)*

- *nessuna informazione diretta sui legami chimici*

però.... ipotesi stechiometriche grazie alla quantitatività e multielementalità

- *nessuna informazione immediata sulla stratigrafia e la distribuzione in profondità degli elementi*

però.... PIXE differenziale

1 - Principio dell'analisi PIGE (Particle Induced γ -ray Emission)

- *per gli elementi più leggeri, le particelle del fascio possono avvicinarsi di più al nucleo bersaglio (repulsione Coulombiana più debole)*
- *le forze nucleari possono entrare in gioco*
- *il nucleo bersaglio può essere eccitato*
- *la diseccitazione del nucleo ha luogo immediatamente tramite emissione di raggi gamma*

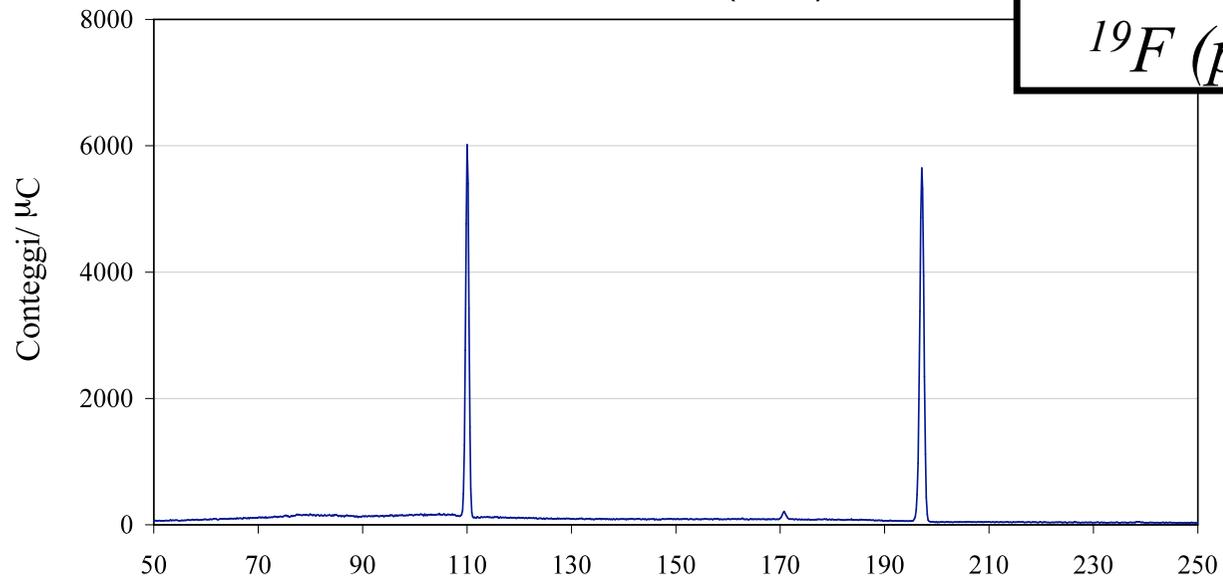
2 - Principio dell'analisi PIGE

- *i livelli di energia dei nuclei sono caratteristici di ogni isotopo*



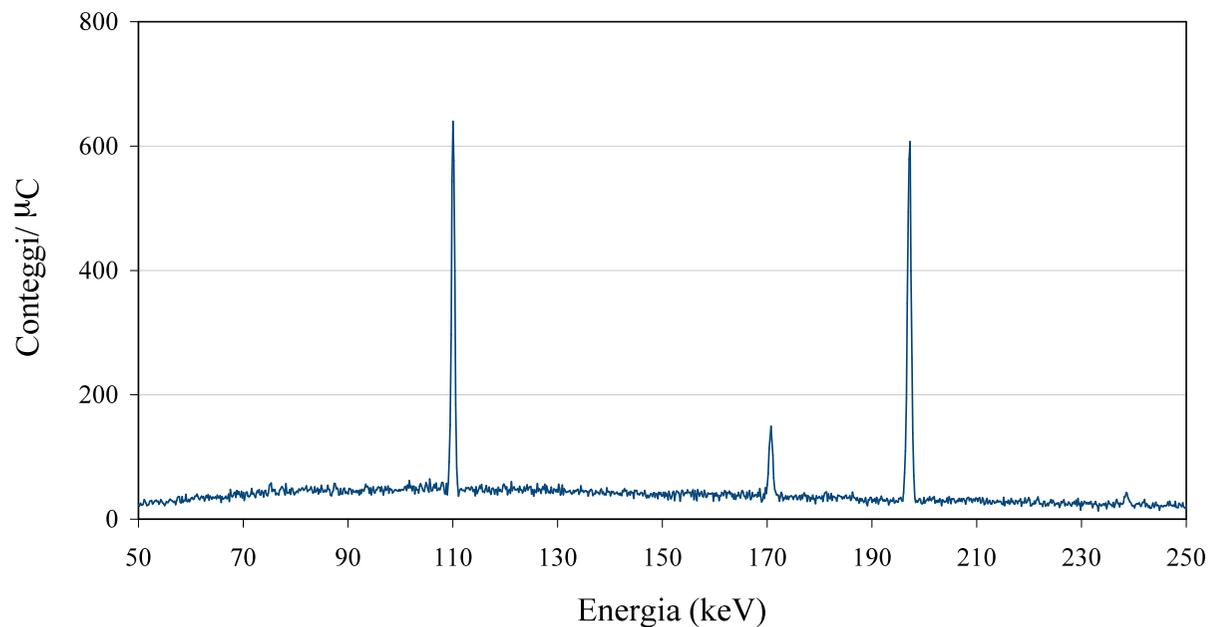
- *le energie dei raggi gamma sono caratteristiche dell'isotopo emettitore*
- *rivelare e classificare le energie dei gamma emessi permette di identificare e (in alcuni casi) quantificare gli isotopi a basso Z nel campione-bersaglio*

Filtro di Teflon (CF₂)

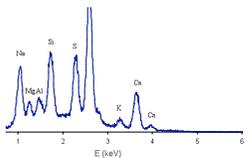


<i>Reaction</i>	<i>E γ (keV)</i>
$^{19}\text{F} (p, p'\gamma) ^{19}\text{F}$	110, 197

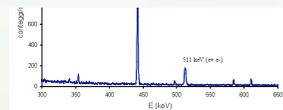
standard sottile LiF



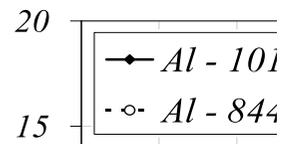
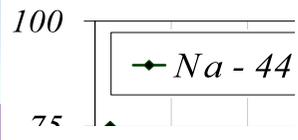
**Spettri PIGE
(fluoro)**



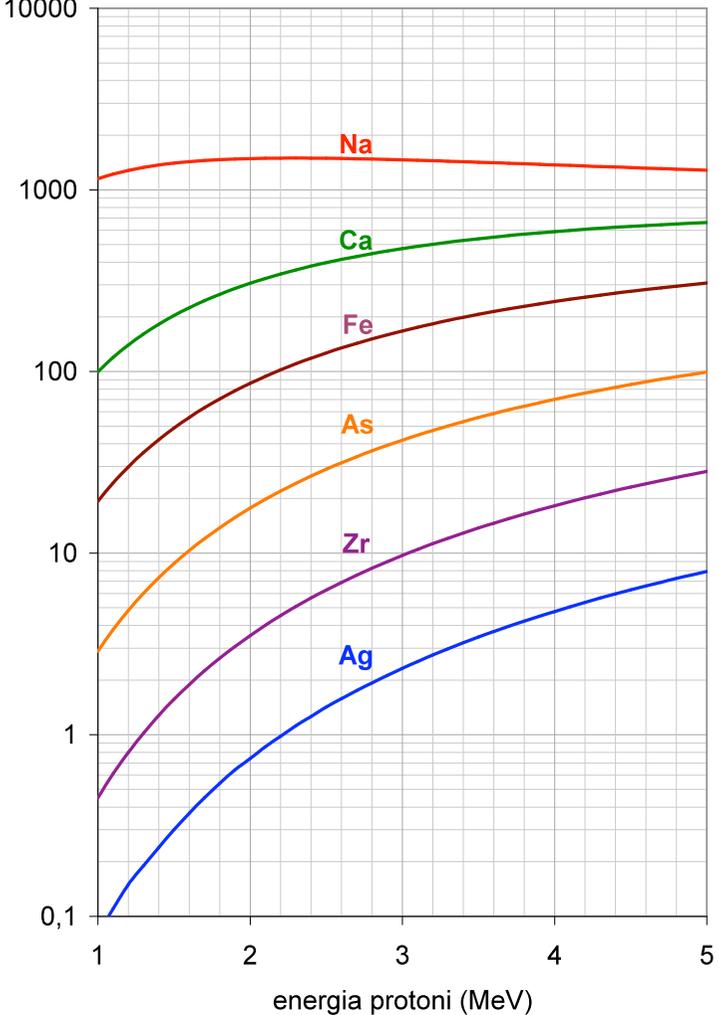
<i>Reaction</i>	<i>E γ (keV)</i>
$^{23}\text{Na} (p, p\gamma) ^{23}\text{Na}$	441



Confronto PIXE-PIGE (sodio)



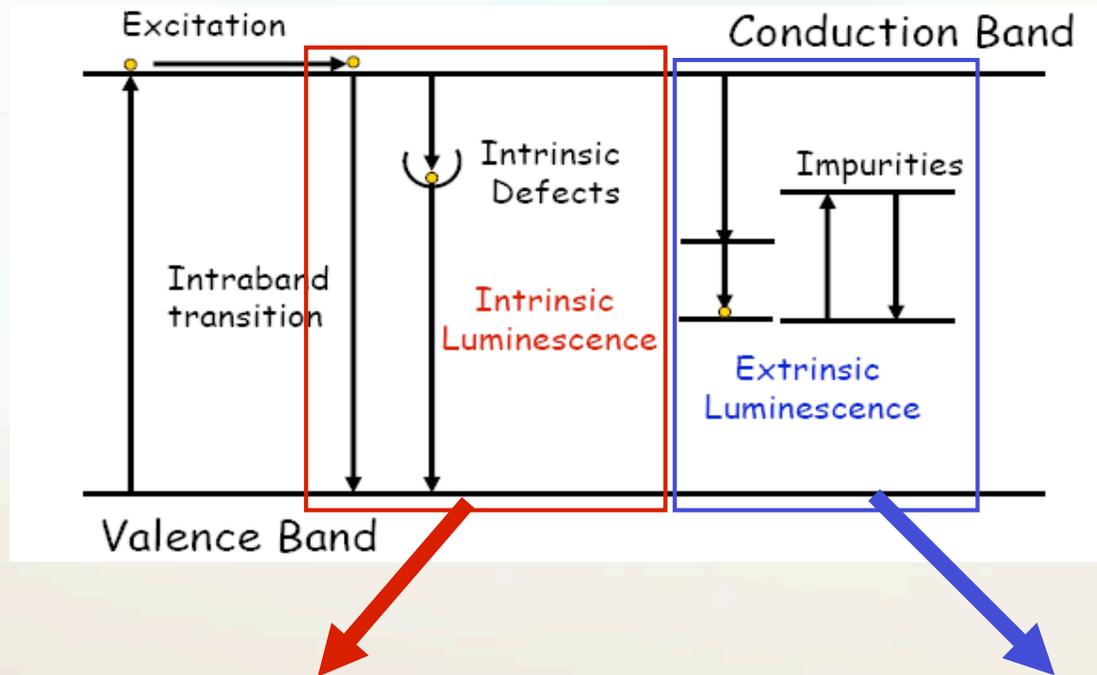
<i>Reaction</i>	<i>Eγ (keV)</i>
$^{23}\text{Na} (p, p\gamma) ^{23}\text{Na}$	441
2,10000 sezioni d'urto di produzione X (serie K)	
4	



2650 2750 2850 2950 3050 3150 3250 *Energia protoni (keV)*

Principio della tecnica IL

Si rivela la luminescenza (UV, visibile and IR) indotta dagli ioni in materiali isolanti o semiconduttori



Informazioni sulla
struttura cristallina

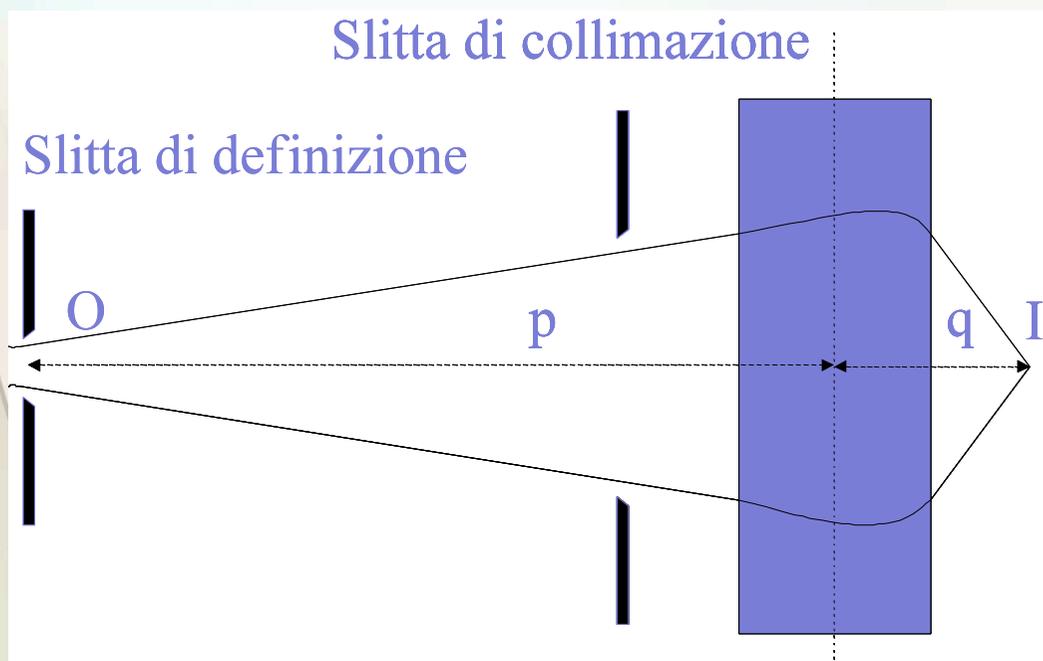
Informazioni su difetti
nel cristallo, presenza
di impurezze

Sintesi caratteristiche tecniche IBA

Tecnica	Oggetto della rivelazione	Principali caratteristiche
<i>PIXE</i>	<i>Raggi X</i>	<i>Elementi con $Z > 10$; alta sensibilità</i>
<i>PIGE</i>	<i>Raggi γ</i>	<i>Elementi a Z basso</i>
<i>IL</i>	<i>Luce</i>	<i>Informazioni sulla struttura, solo per alcuni materiali; alta sensibilità</i>

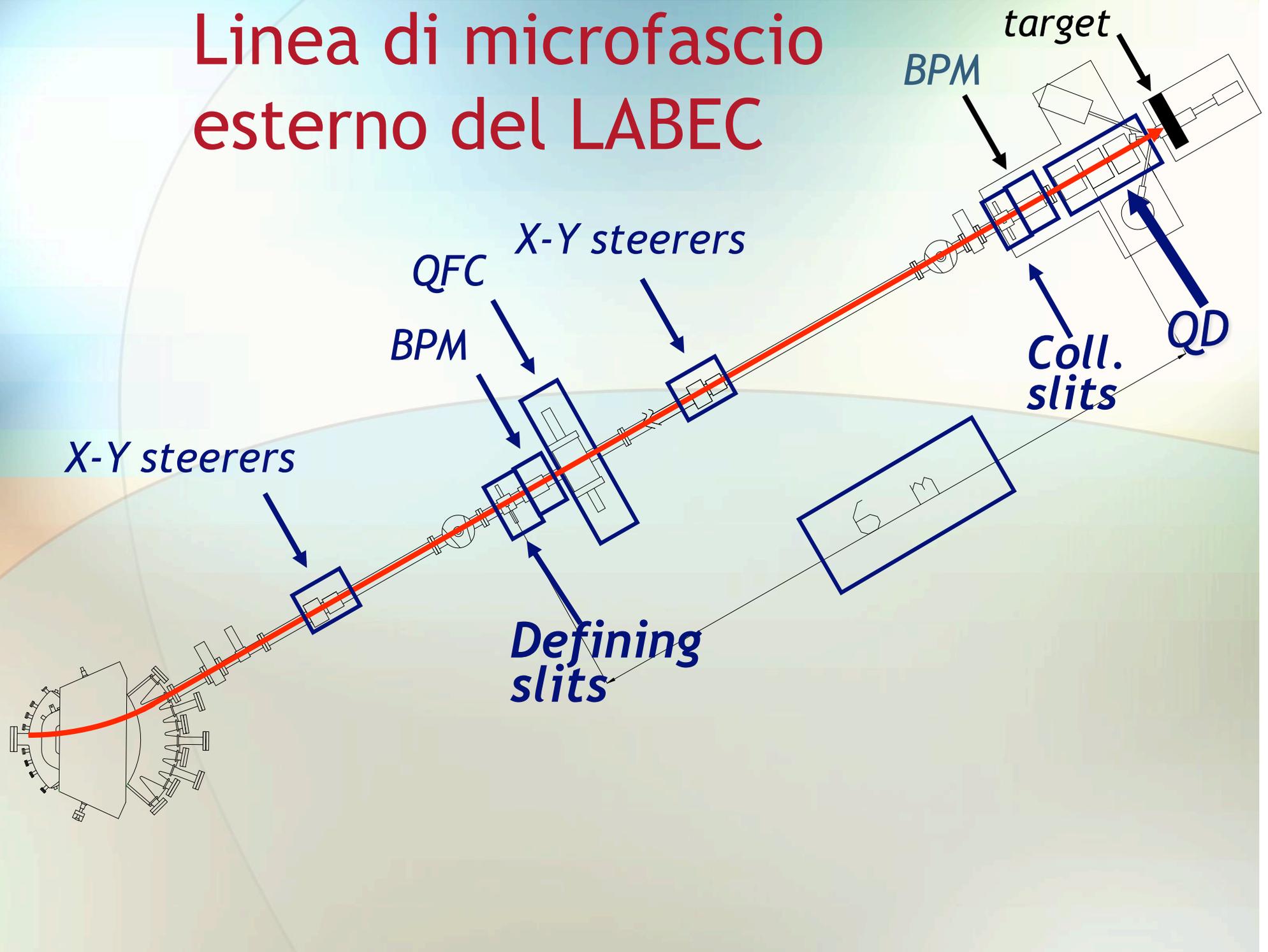
Possibilità di “alta” risoluzione spaziale

Utilizzando sistemi di focheggiamento forte (quadrupoli magnetici), è possibile ottenere fasci di particelle delle dimensioni minori dei μm



*simile alle lenti
convergenti in ottica
e ai sistemi di
focheggiamento dei
fasci elettronici!*

Linea di microfascio esterno del LABEC

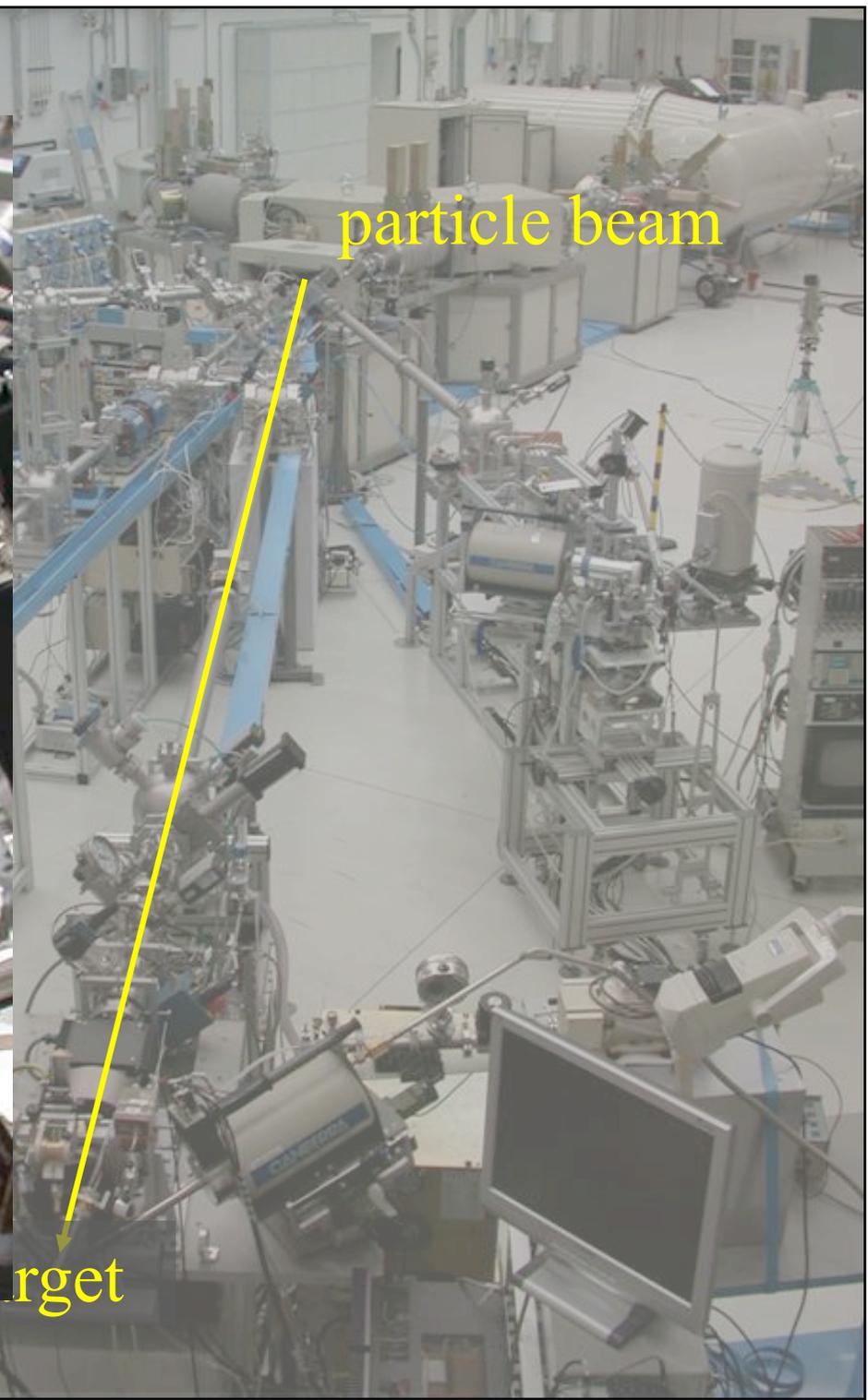
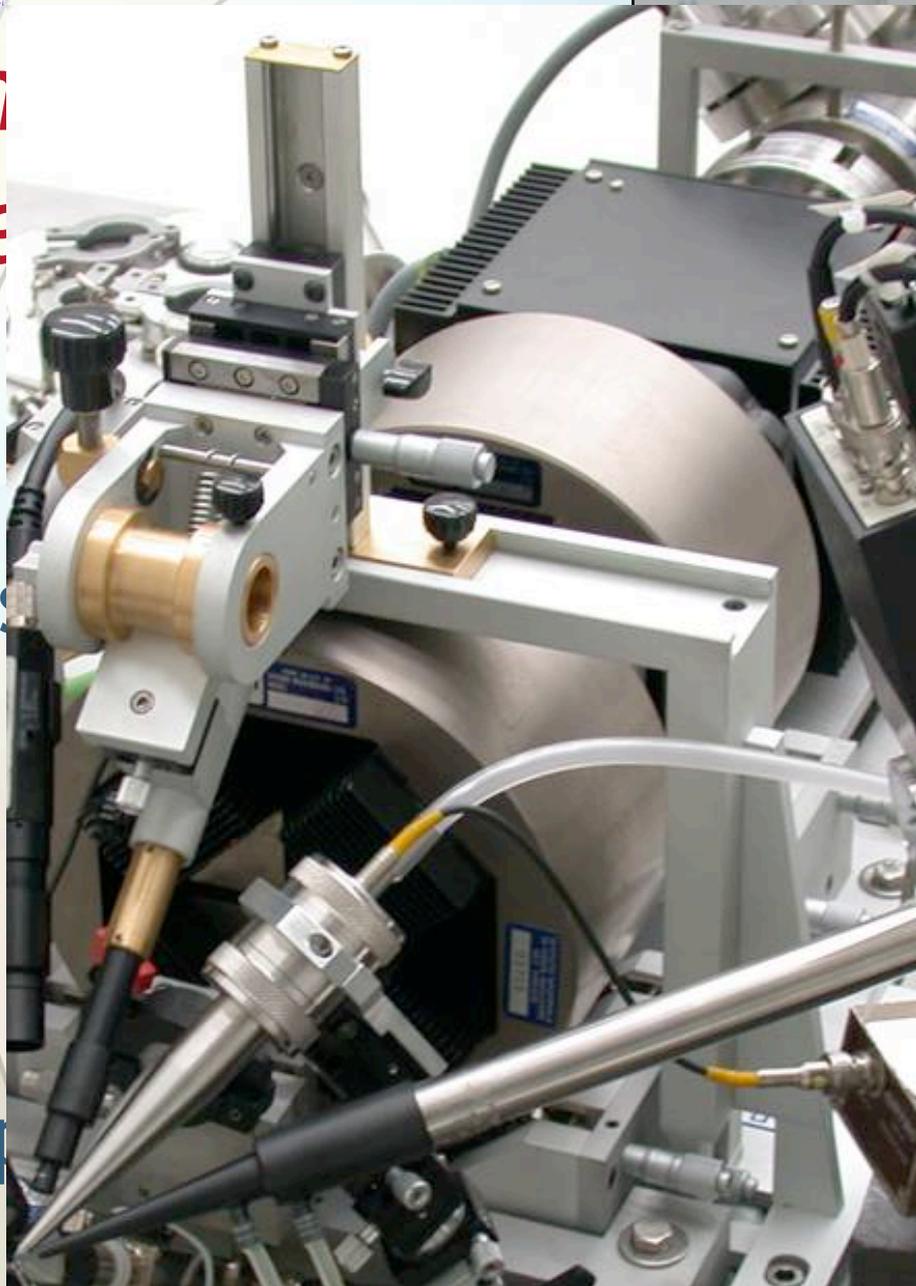


Linea di

m
e

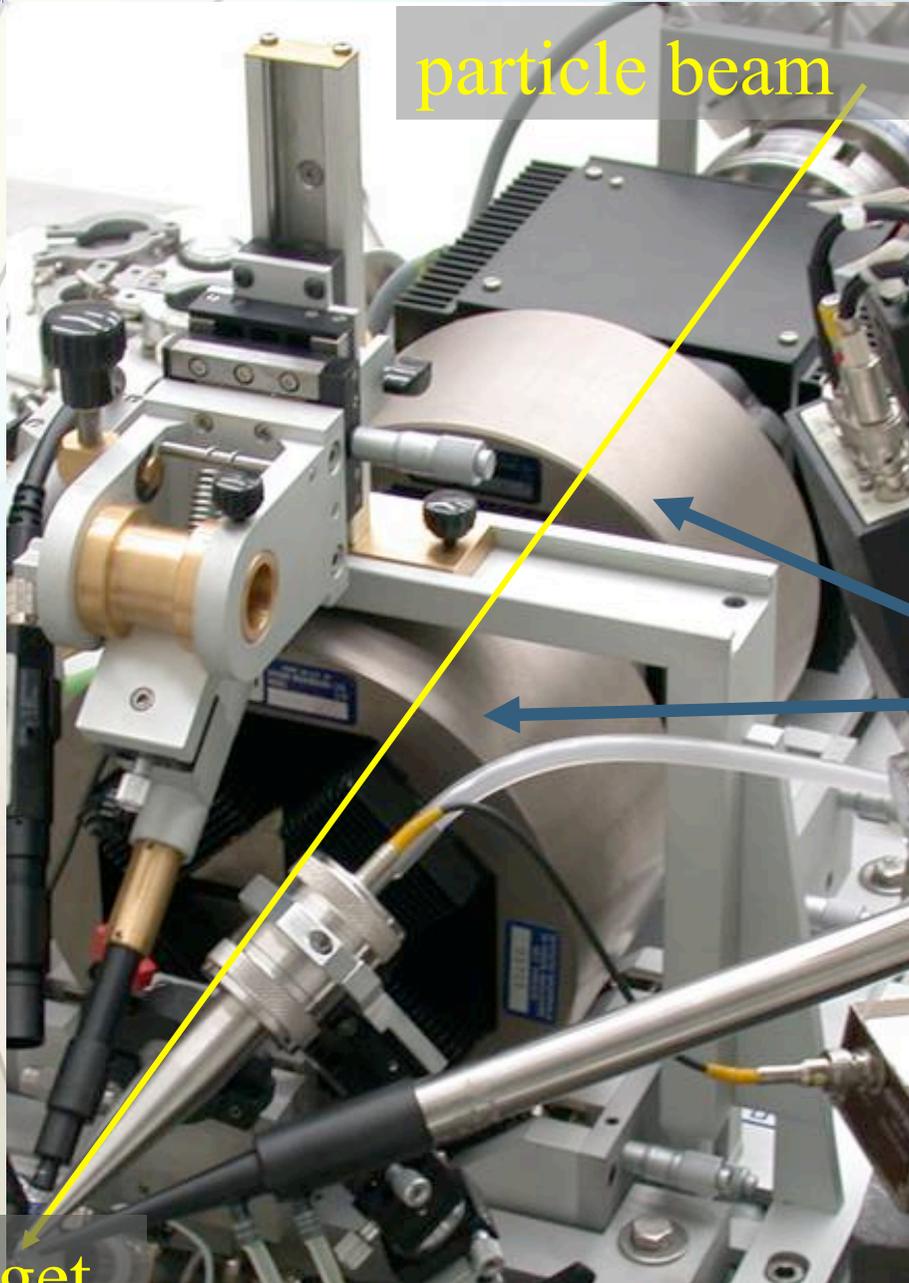
Pos

Sp



particle beam

target



particle beam

*Lente di
foccheggiamento*

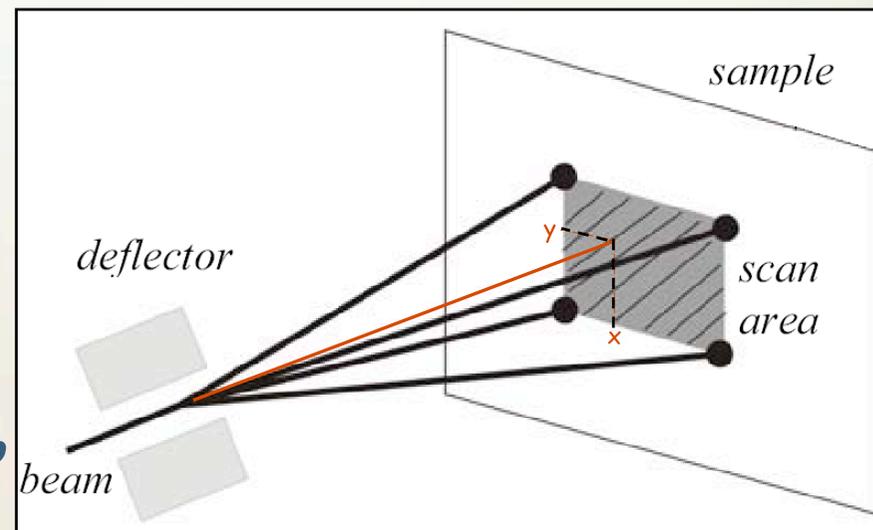
target

Mappatura elementale grazie a sistemi di scansione

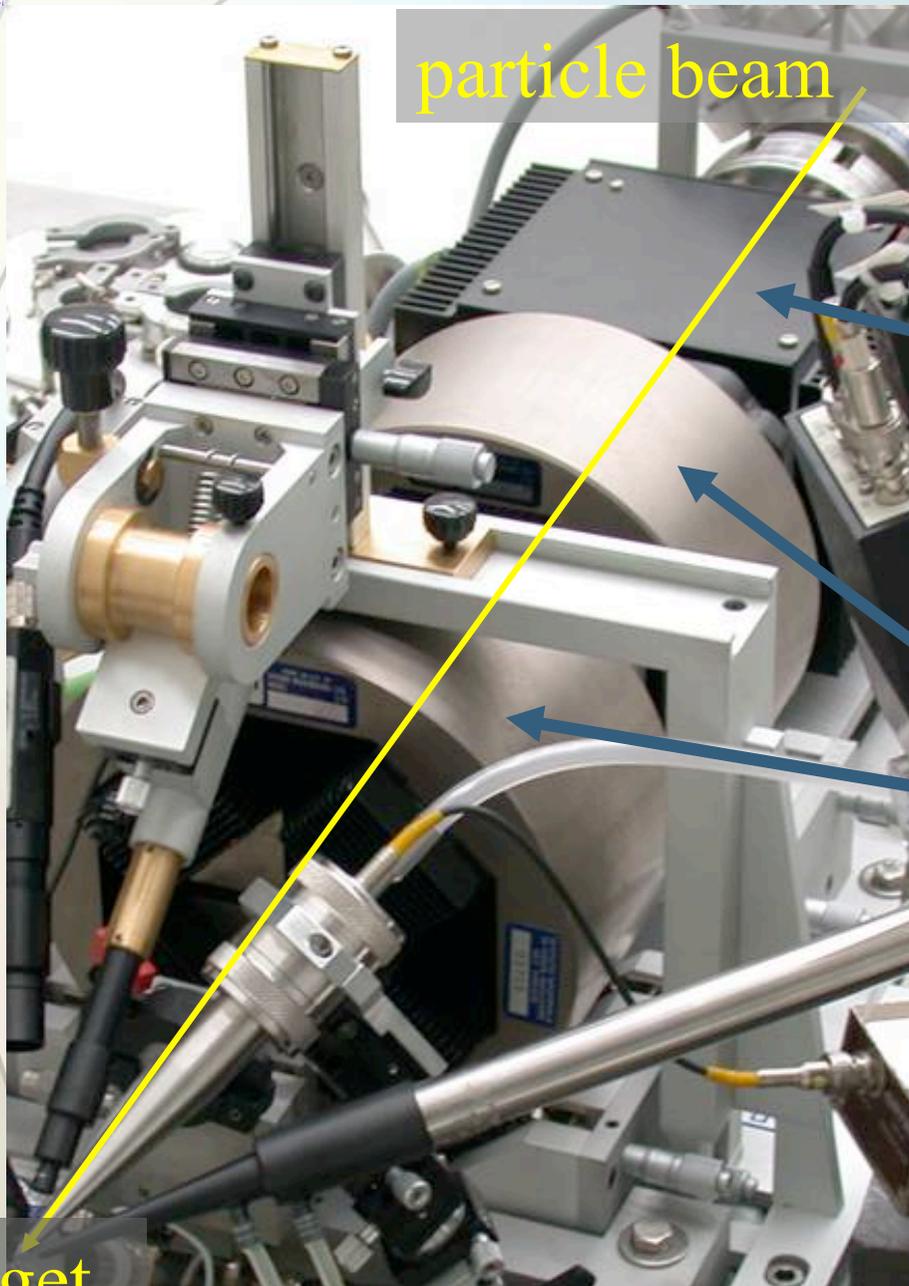
- Analisi in scansione su aree selezionate deflettendo il fascio o spostando il campione
- Durante la scansione, ogni volta che viene rivelato un “evento” (raggio X, raggio γ ...) il software acquisisce:

–la posizione (x,y) , punto di origine della radiazione

–l’energia E della radiazione, che caratterizza l’elemento



Dalle terne (E, x, y) si può così ricostruire come sono distribuiti i vari elementi all'interno dell'area scandita



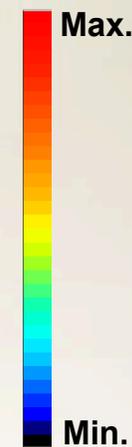
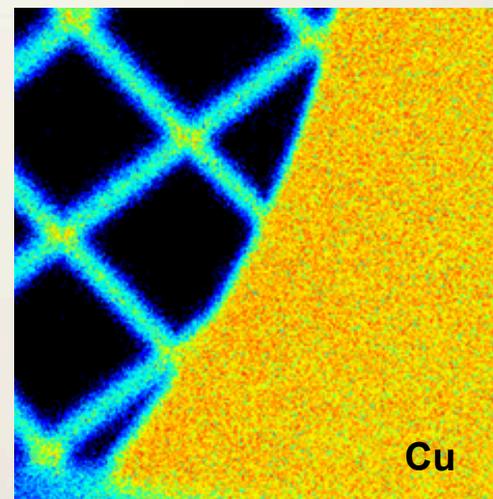
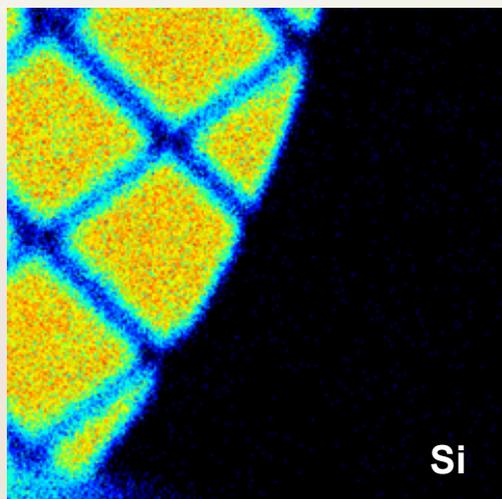
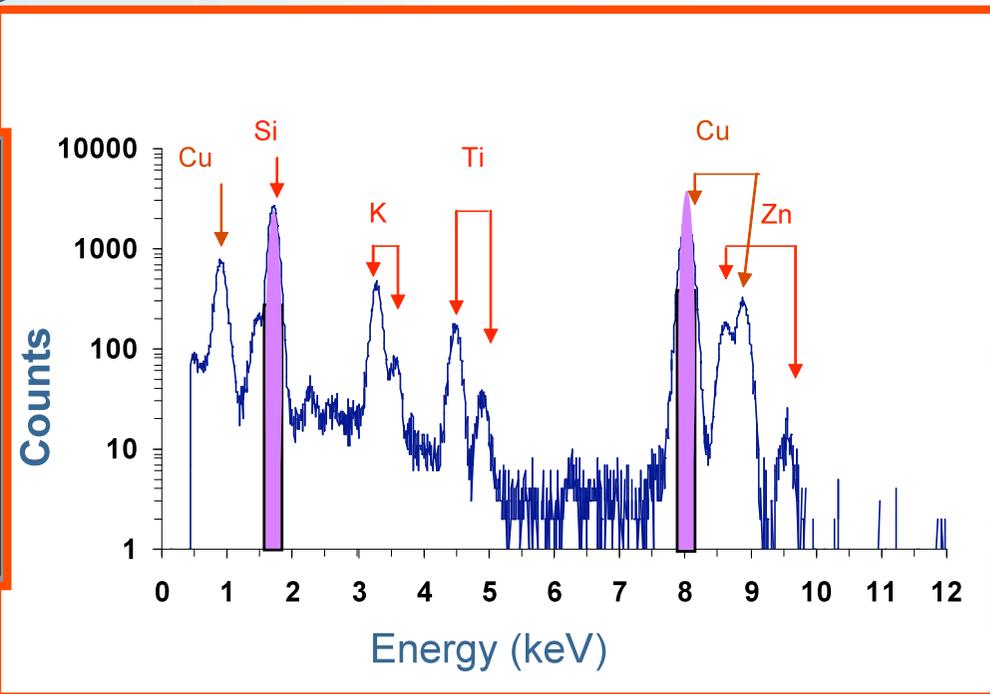
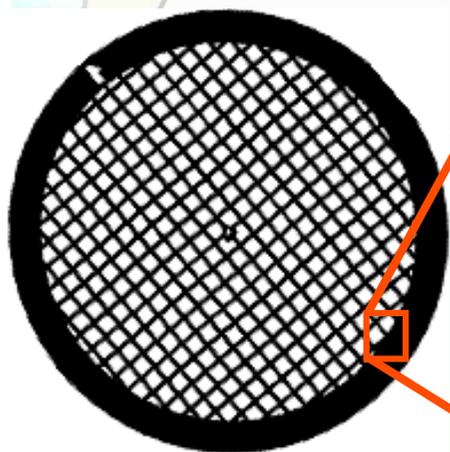
particle beam

sistema di
deflessione
del fascio

Lente di
foccheggiamento

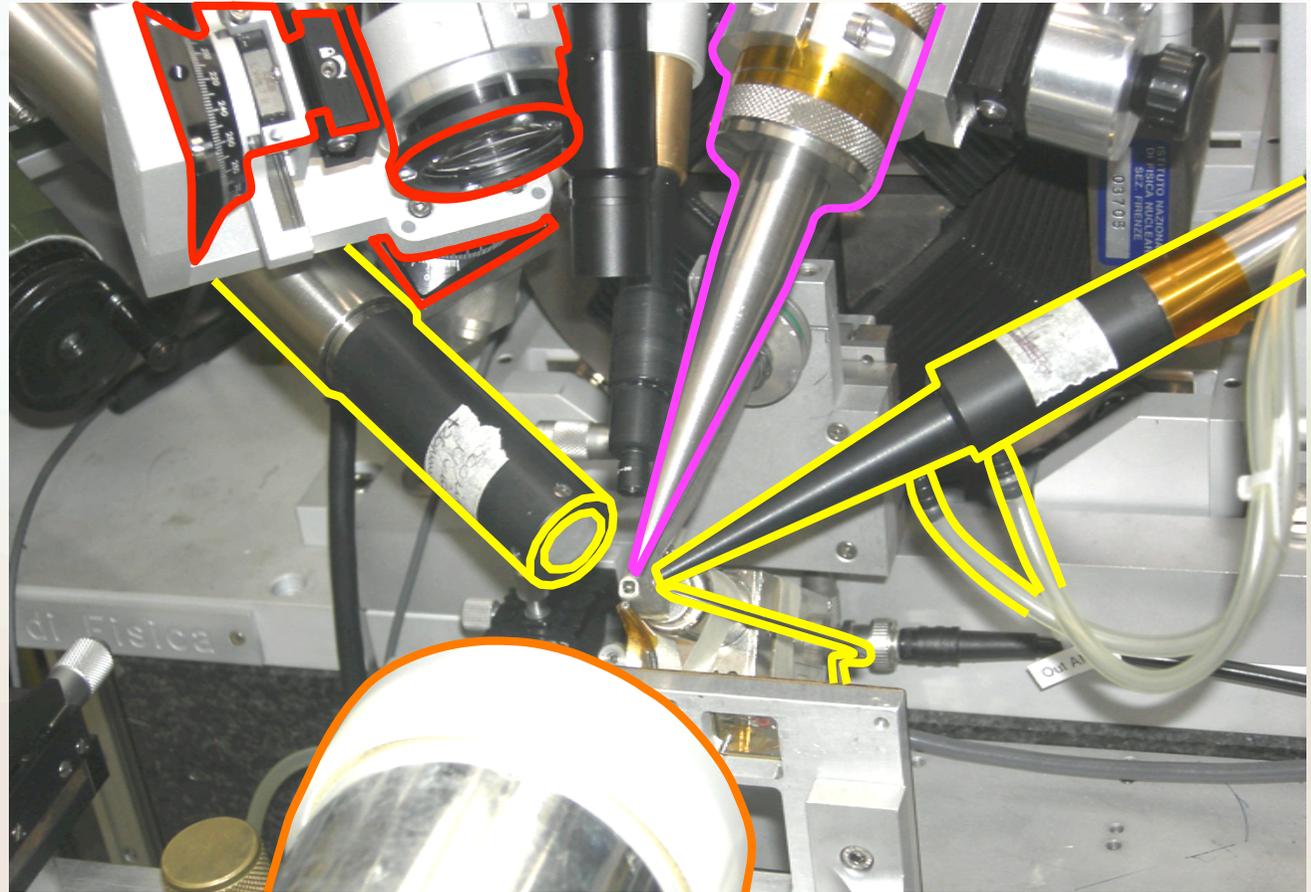
target

Esempio di mappatura PIXE su campione test: griglia di rame su vetro



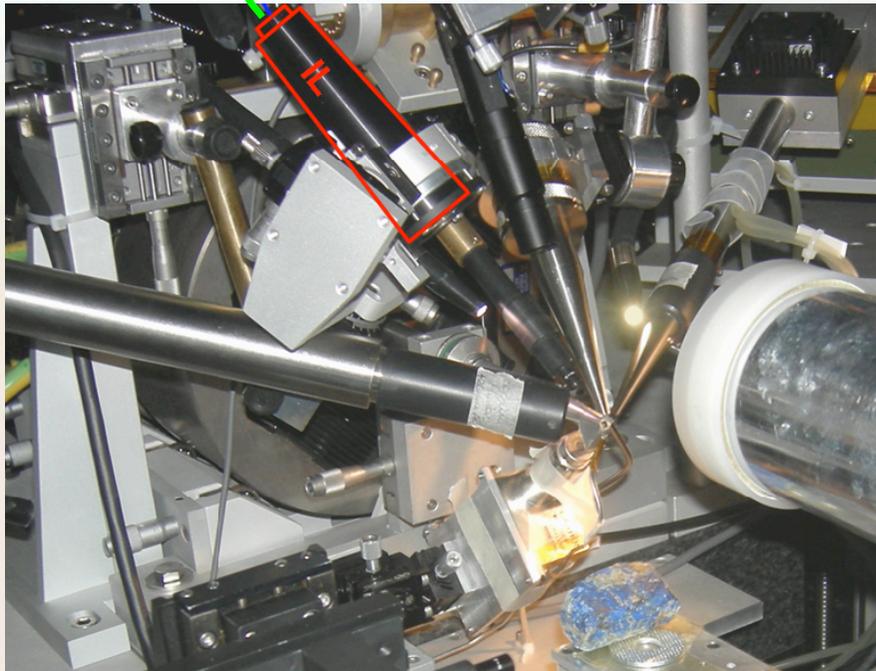
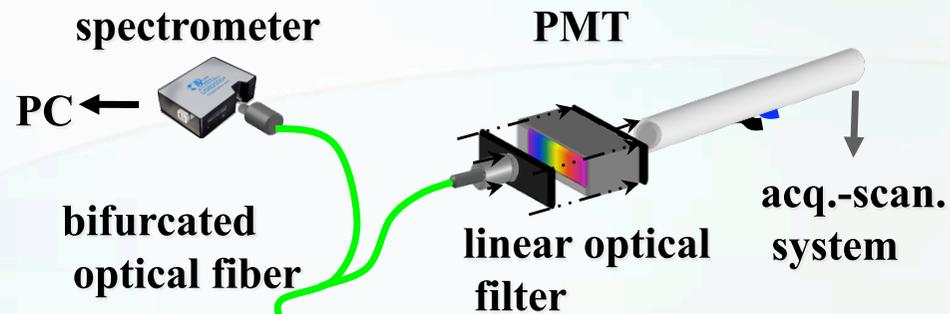
Set up di rivelazione al punto misura del microfascio esterno

PIXE-BS-PIGE-IL
detection setup



L'apparato IL al microfascio del LABEC

In collaborazione con la sezione di Torino
(esperimento INFN "FARE", Alessandro Lo Giudice)



- *l'apparato IL è integrato al set up PIXE, PIGE e BS*



- *tutte le tecniche possono essere sfruttate contemporaneamente sulla stessa area*

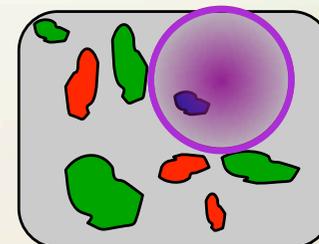
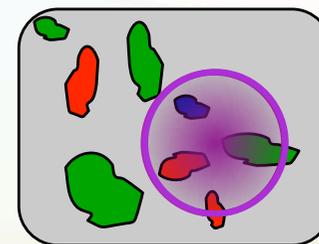
La IBA con fascio esterno
consente di determinare in modo
completamente non distruttivo
la composizione quantitativa di
qualunque materiale con la possibilità
di mappatura elementale a una
risoluzione spaziale fino a $\sim 10 \mu\text{m}$

IBA a scansione nei beni culturali

Tipicamente campioni eterogenei con disomogeneità su scala di $100\ \mu\text{m}$ e inferiore difficilmente identificabili otticamente

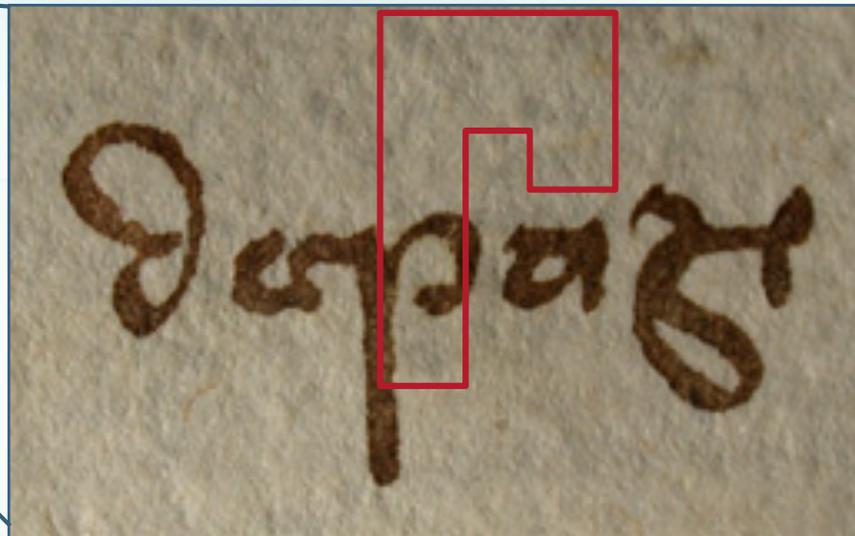
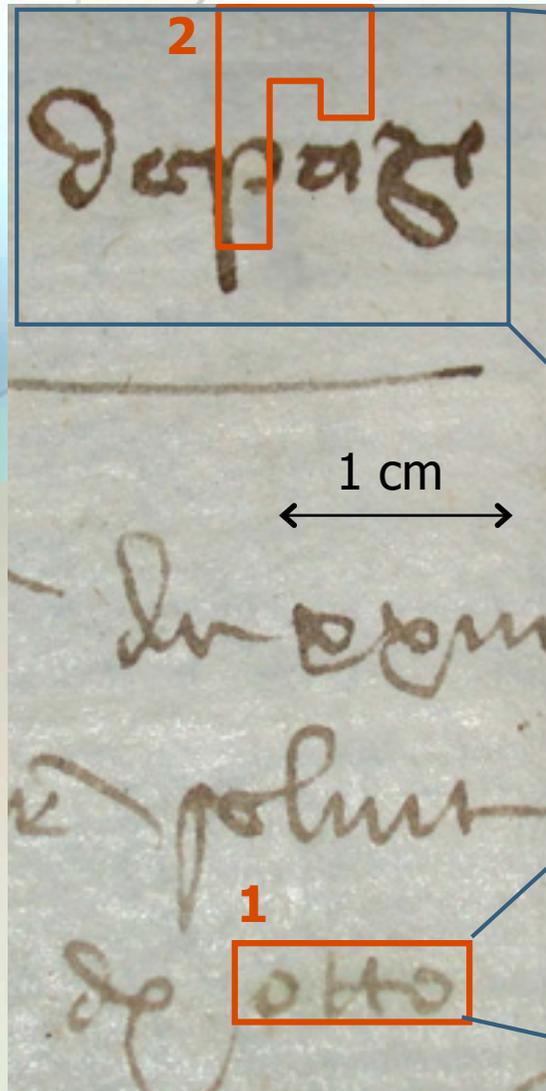
Rischi della misura puntuale:

- *mescolare informazioni provenienti da materiali differenti*
- *includere nell'area analizzata zone "anomale", non rappresentative*



Le mappe di distribuzione elementare consentono una facile, affidabile ("vedo" col fascio) e riproducibile identificazione delle zone di interesse e guidano l'analisi sia durante che dopo la misura

Analisi a scansione su manoscritti antichi (inchiostro metallo-gallico)



(2)

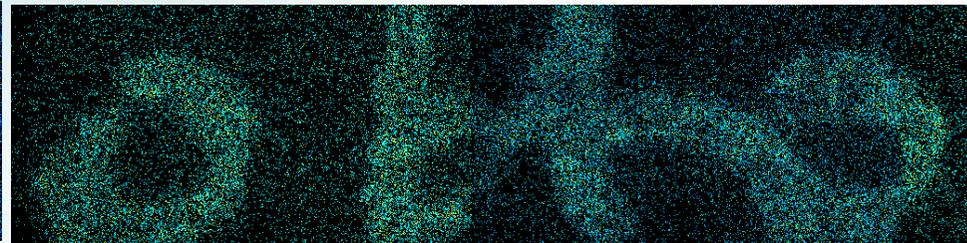
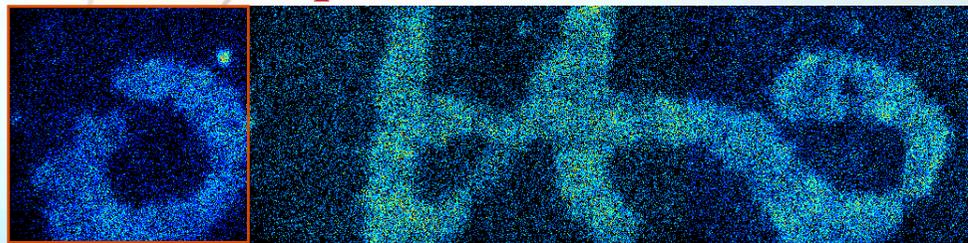


(1)

Zona (1)

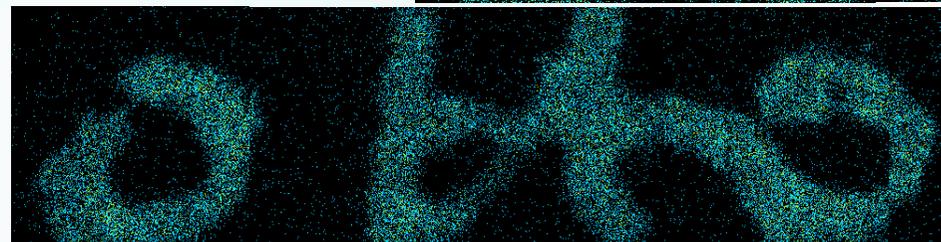


Fe X map

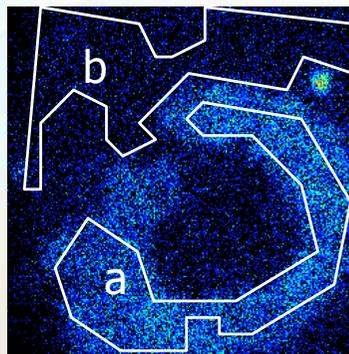


S X map

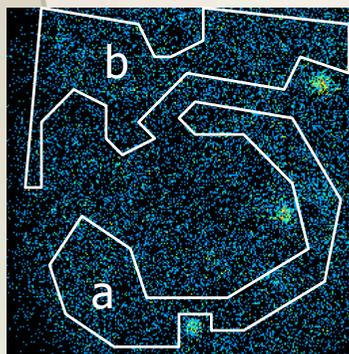
Cu X map



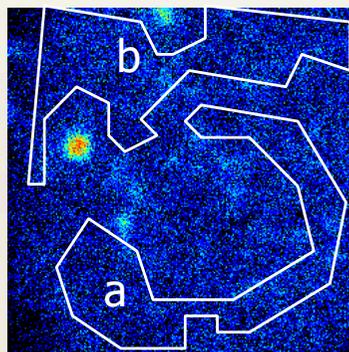
Fe



Si

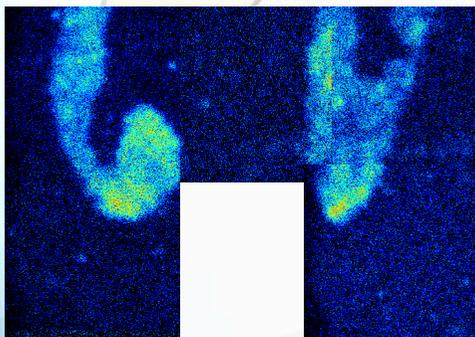
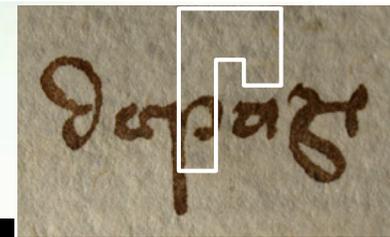


Ca

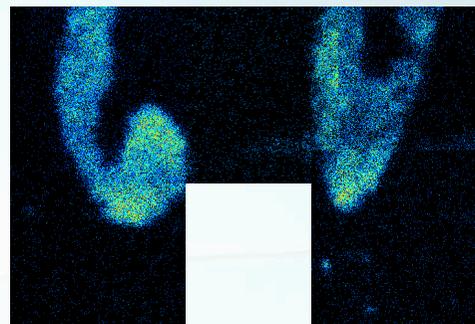


- *si distinguono facilmente le zone su cui fare l'analisi, in questo caso la zona delle scritte (a) da quella del supporto cartaceo nudo (b)*
- *si ha la possibilità di escludere disomogeneità presenti nella carta (visibili nelle mappe del Ca e Si)*

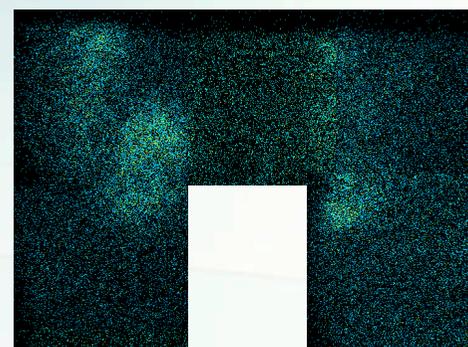
Zona (2)



Fe X map



Cu X map



S X map

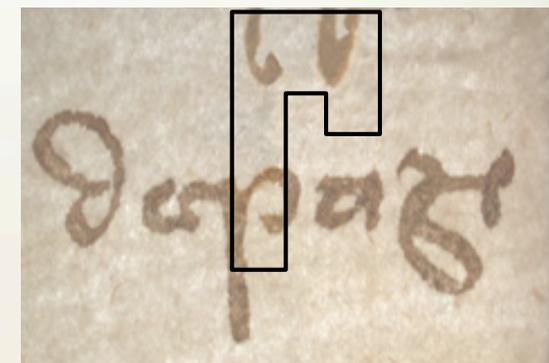


Foto con retro-illuminazione

- *le mappe evidenziano un contributo dovuto alla scritta sul retro del foglio*
- *da una misura puntuale nella parte superiore si otterrebbe un'errata stima del contributo della carta*

Tessere di pasta vitrea di Villa Adriana

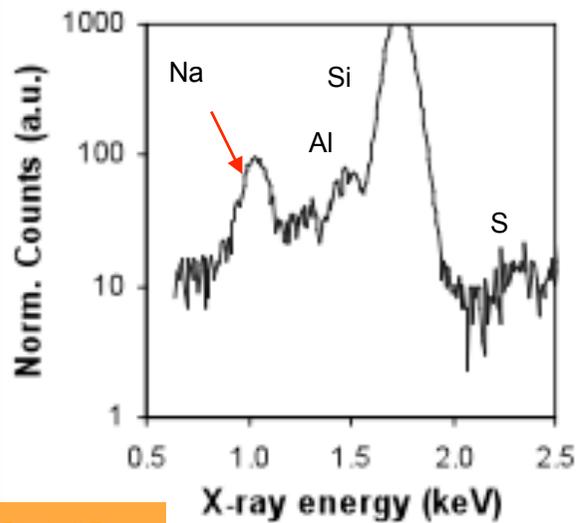
Villa Adriana
Edificio con tre esedre



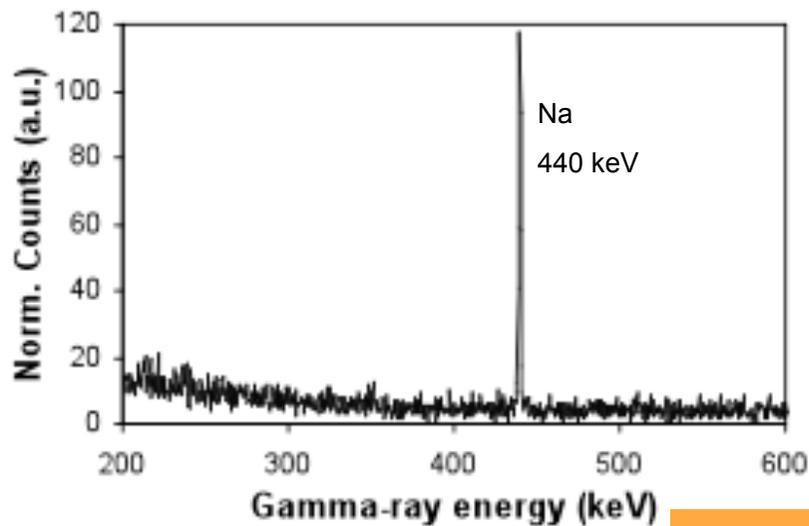
Confronto **PIXE-PIGE** permette di evidenziare differenze di composizione fra **superficie** e **bulk**

Sodio
spessore sondato in vetro:

- **PIXE** → pochi micron dalla superficie
- **PIGE** → qualche decina di micron

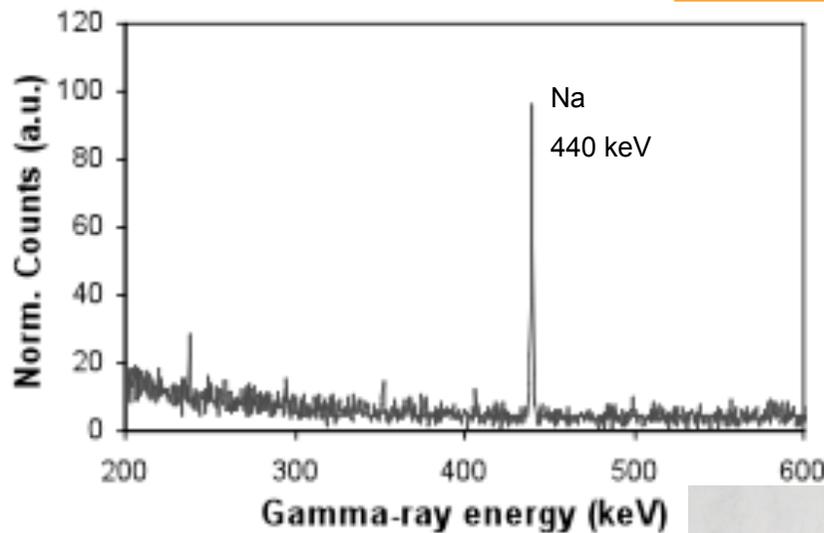
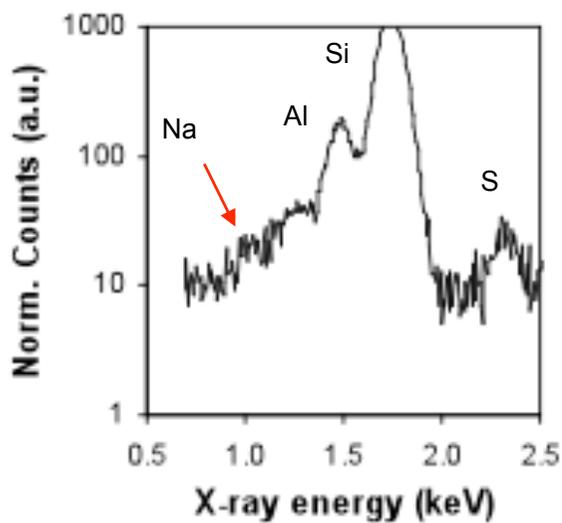


PIXE



PIGE

*Spettri sulla
zona “colorata”
senza “patina”*



*Spettri sulla
zona “colorata”
apparentemente
senza “patina”*



Tessere di pasta vitrea di Villa Adriana

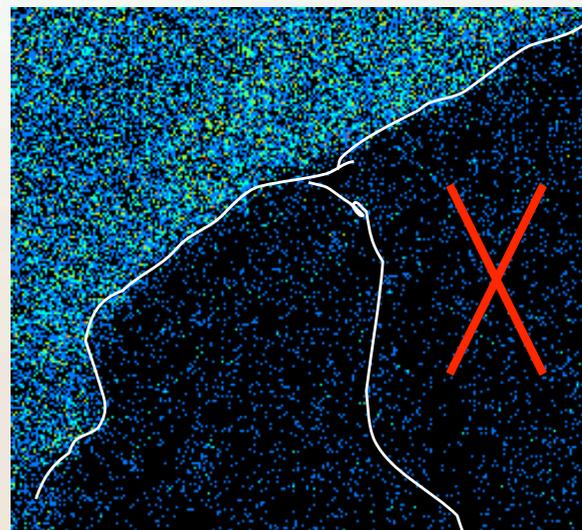
Villa Adriana
Edificio con tre esedre



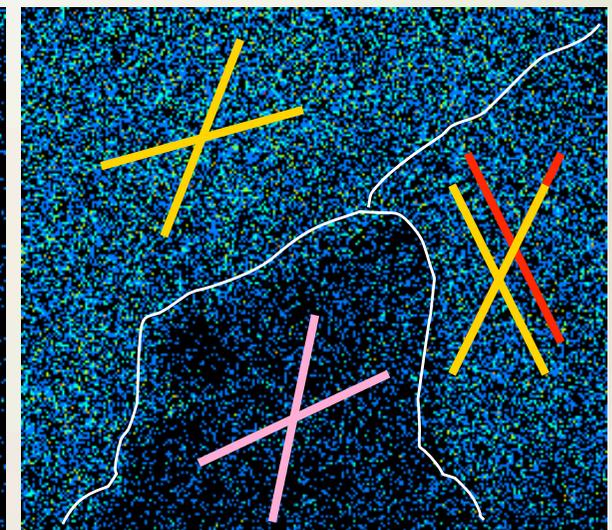
Confronto PIXE-PIGE permette di evidenziare differenze di composizione fra superficie e bulk

Sodio
spessore sondato in vetro:

- PIXE → pochi micron dalla superficie
- PIGE → qualche decina di micron



Na - mappa X



Na - mappa γ

Analisi PIXE sul “Ritratto Trivulzio” Antonello da Messina

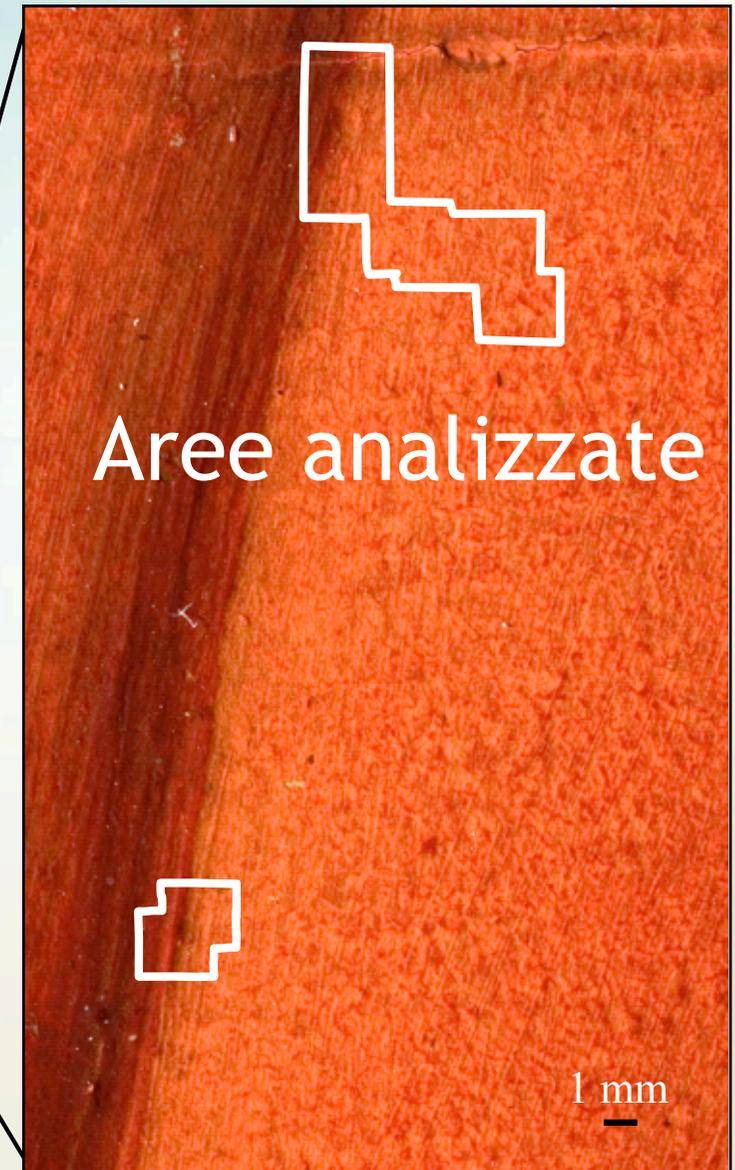
*Olio su tavola,
38 x 30 (1476)*

*Torino,
Museo Civico di
Palazzo Madama*



Indagine sull'insolita superficie a macchie della veste:

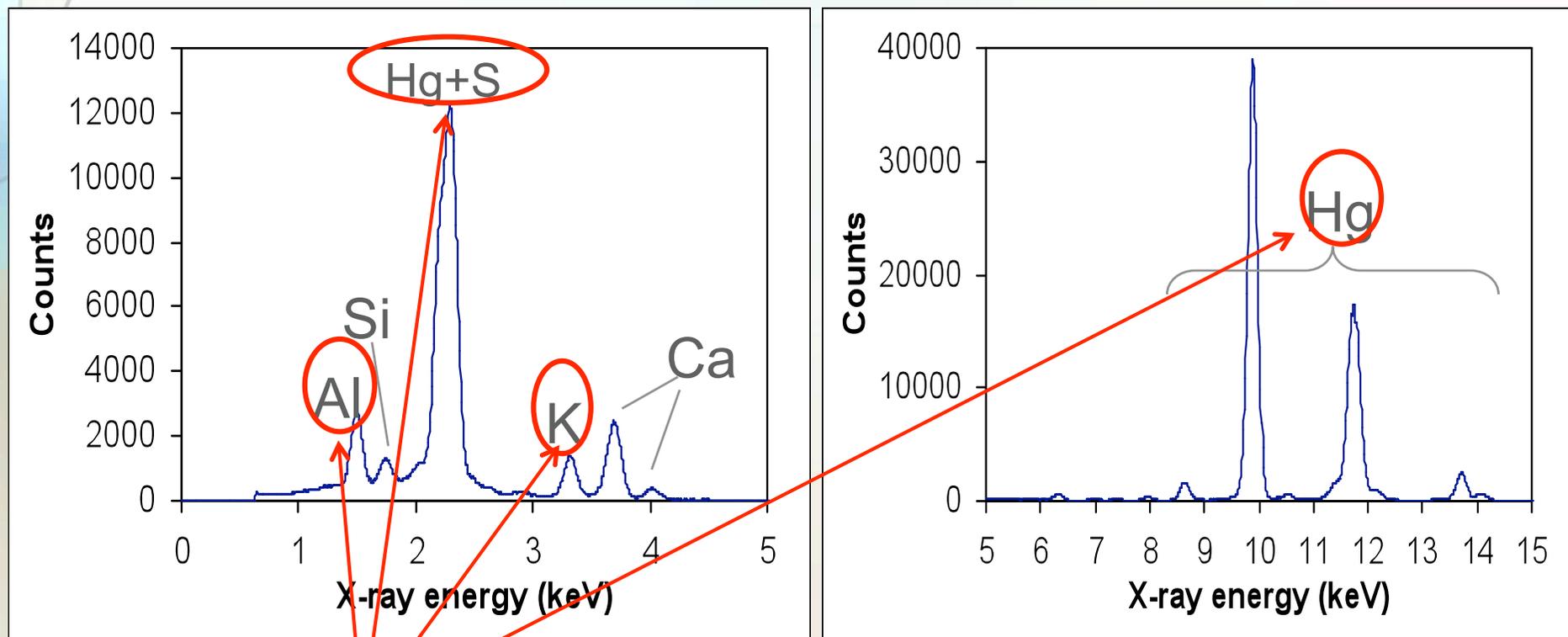
spot scuri
dell'ordine di
qualche decimo
di millimetro,
ben visibili dopo
l'assottigliamento
delle vernici



Imaging composizionale con
PIXE a scansione, per la prima
volta su un dipinto "vero"
(misure svolte alla facility di microfascio esterno)

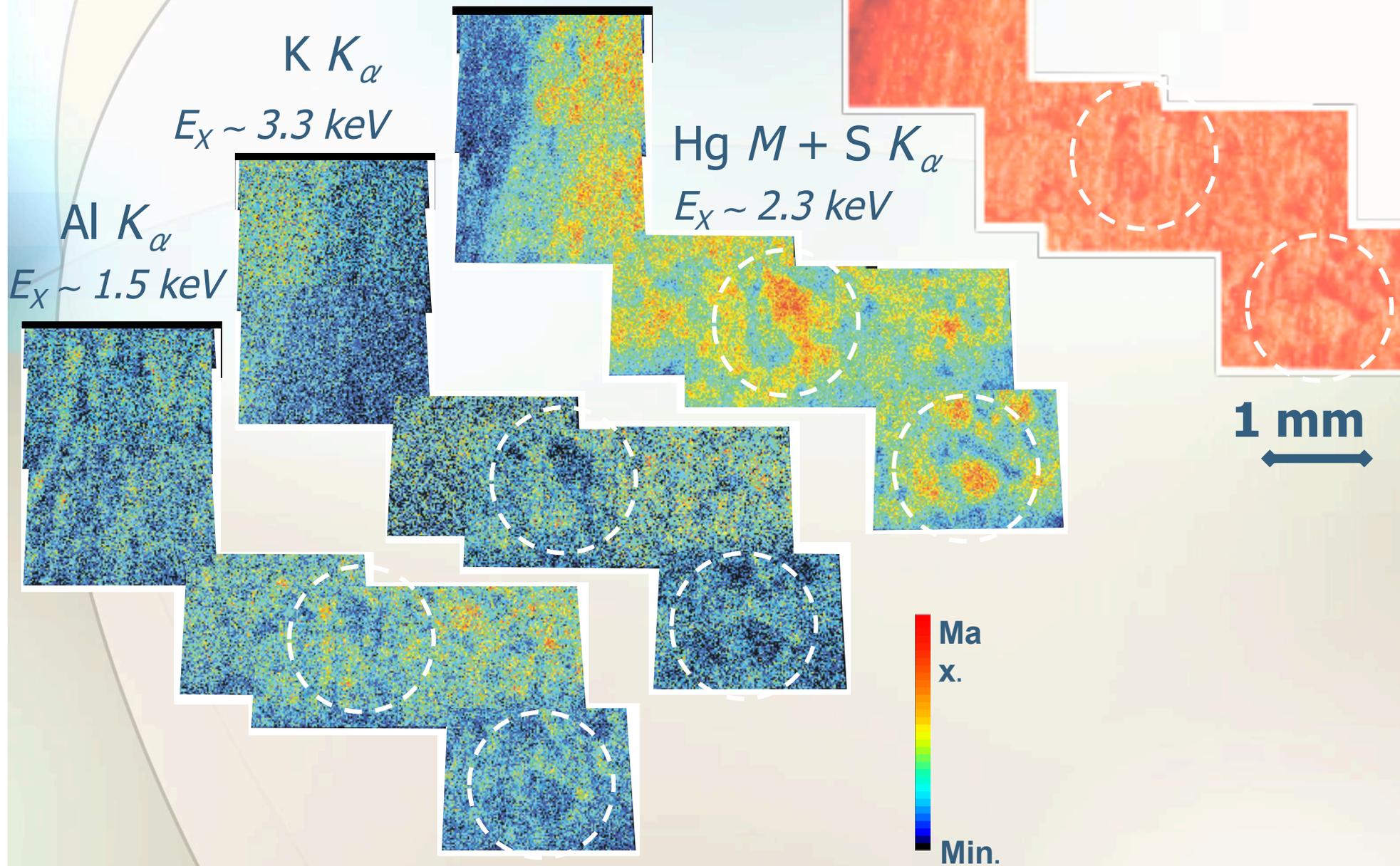
Esempi di spettri PIXE

*Spettri dei raggi X
da una singola area di 2x2 mm²*

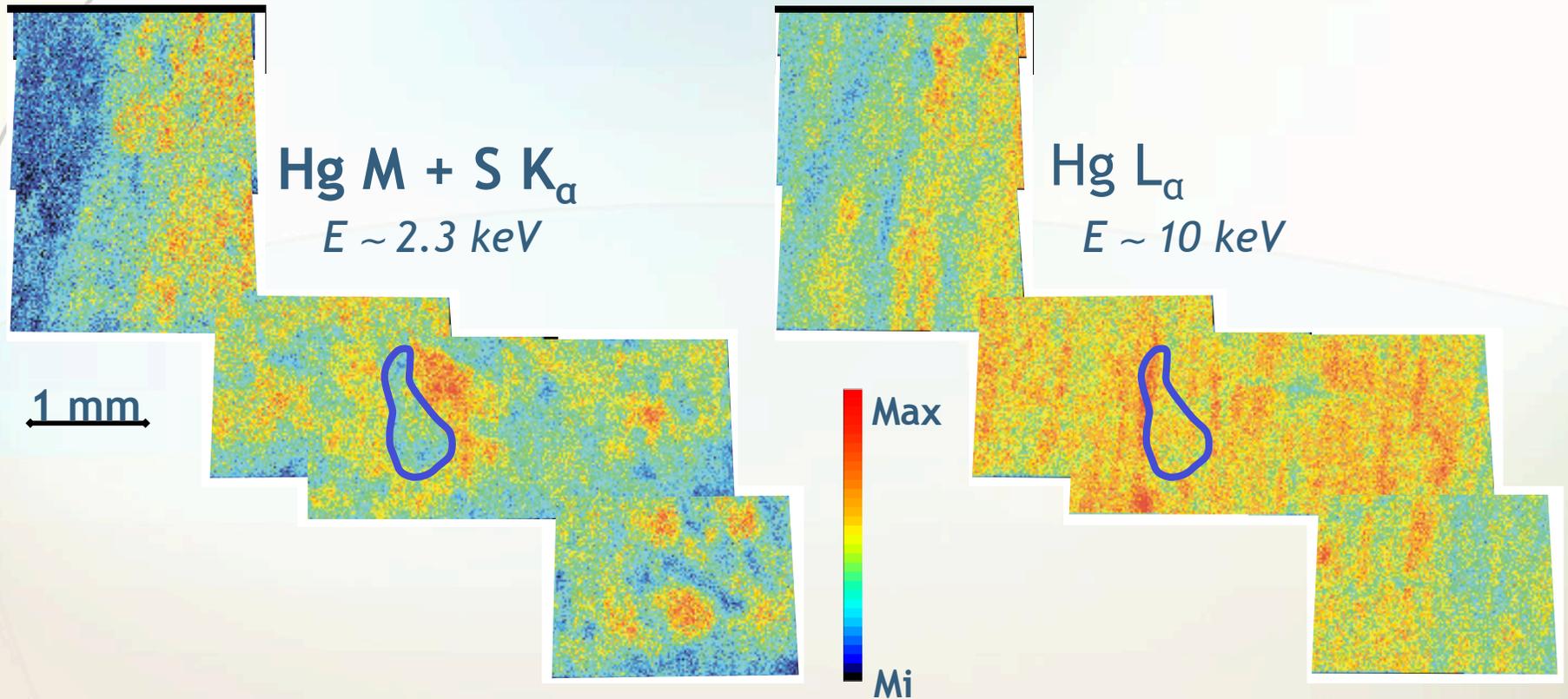


*La distribuzione spaziale può dare informazioni
su struttura e composizione degli strati pittorici*

Al, K e Hg...



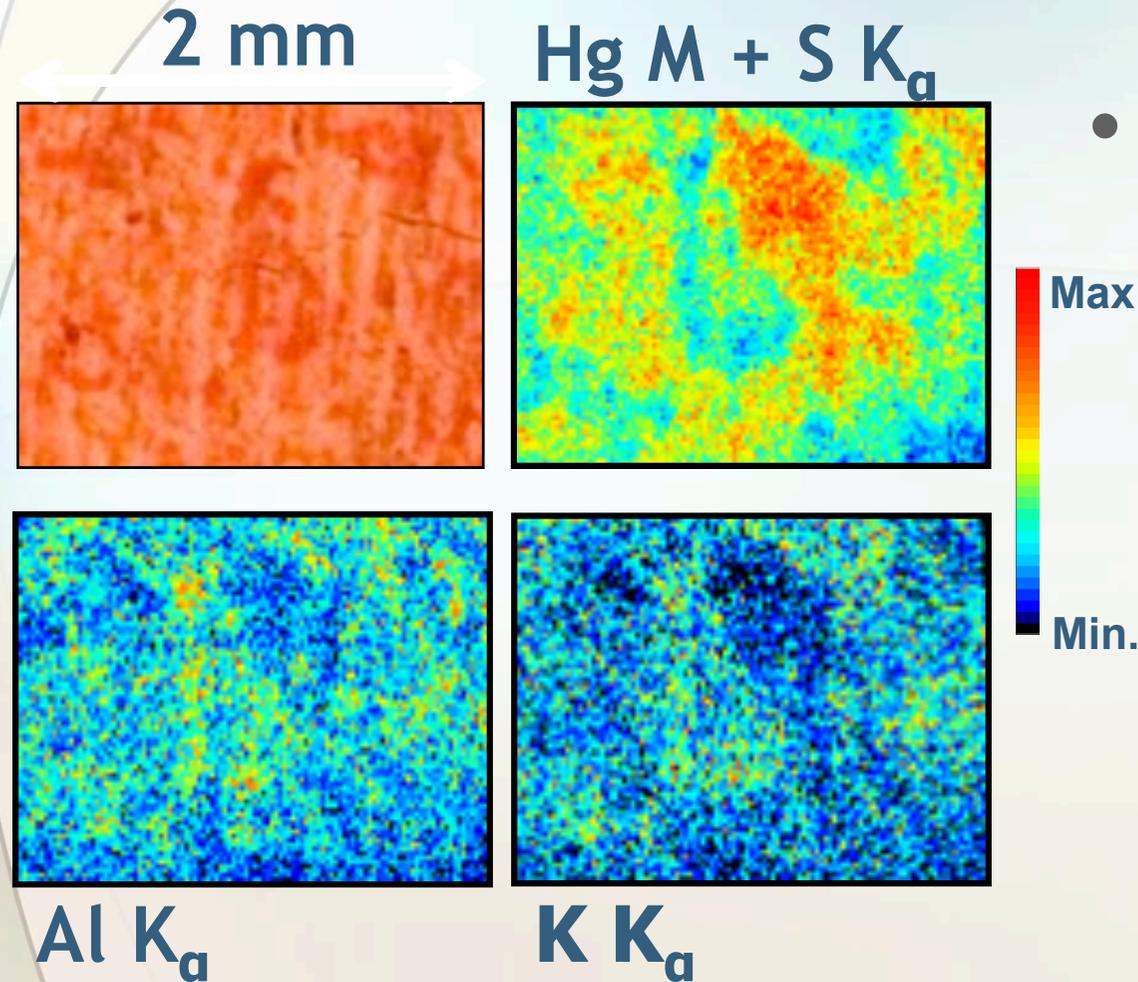
Hg: righe M e L



diverso spessore sondato (E_x diverse)



*strato superficiale molto sottile sopra il
cinabro, nella regione a macchie*



- Al e K strato superficiale
- strato sottostante composto da cinabro



Ipotesi: lacca rossa sopra il cinabro

PIXE: non vede il colorante (organico) vede supportante (inorganico, allume)

Effetto a macchie?

Forse un effetto di restringimento della lacca...

Ricamo "oro" di Raffaellino del

Ricamo con filo di seta
avvolto a elica da
nastro metallico

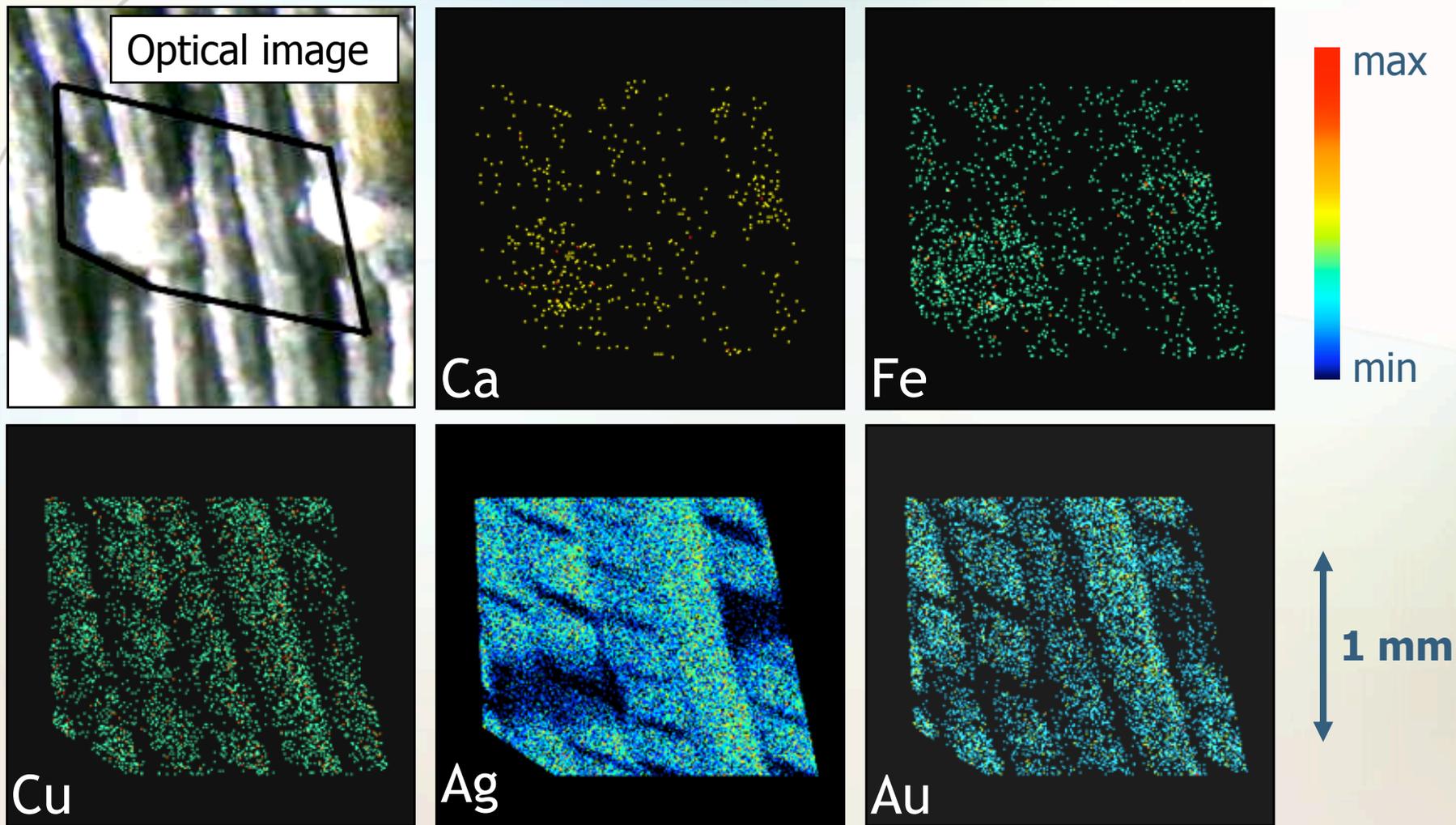


Obiettivi delle analisi:

- conoscere tecniche e materiali di produzione
- individuare eventuali rammendi successivi
- scegliere gli interventi di restauro



Esempi di mappe elementali



- *Cu, Ag e Au caratterizzano il nastro metallico*
- *Fe e Ca corrispondono ai lacci in seta di fissaggio*

Analisi quantitativa sul nastro metallico

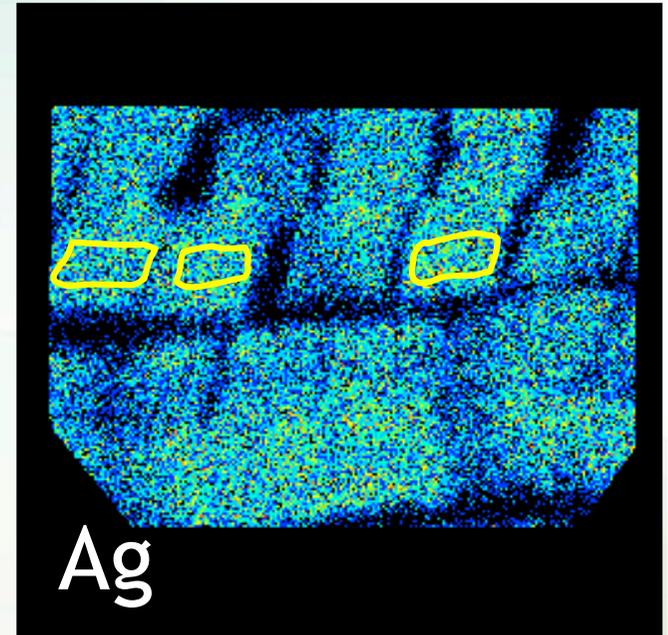
1) Selezione delle zone
perpendicolari al fascio (per
evitare effetti dovuti a una
differente geometria di misura)

2) Si trova che in differenti
zone della stessa mappa:

- Ag/Cu costante
- fluttuazioni in Au/
Ag e Au/Cu



*lega Ag/Cu coperta
da Au (fluttuazioni
di Au dovute a
differente logorio)*



- Spessore lega: $\sim 7 \mu\text{m}$ ($\sim 95\%$ Ag + $\sim 5\%$ Cu)
- Spessore Au: $\sim 50 \text{ nm}$

Disegni a punta metallica

PAOLO UCCELLO - STUDIO DI CAVALIERE
Uffizi, Gabinetto Disegni e Stampe
Punta metallica, carta preparata a
bianco di piombo e terra verde



PISANELLO
PROFILO DI DONNA, LOUVRE
punta metallica su carta
preparata bianca

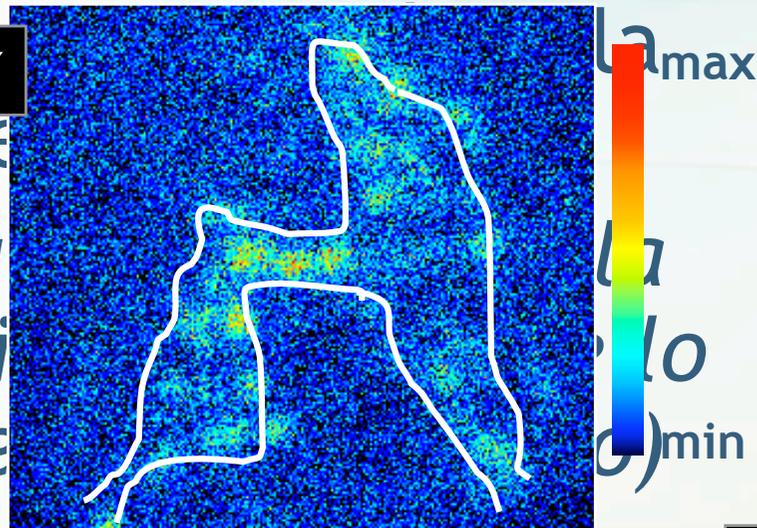
LEONARDO DA VINCI
STUDIO DI DRAPPEGGIO

Roma, Istituto Nazionale per la Grafica
punta metallica + bianco di piombo su
carta preparata



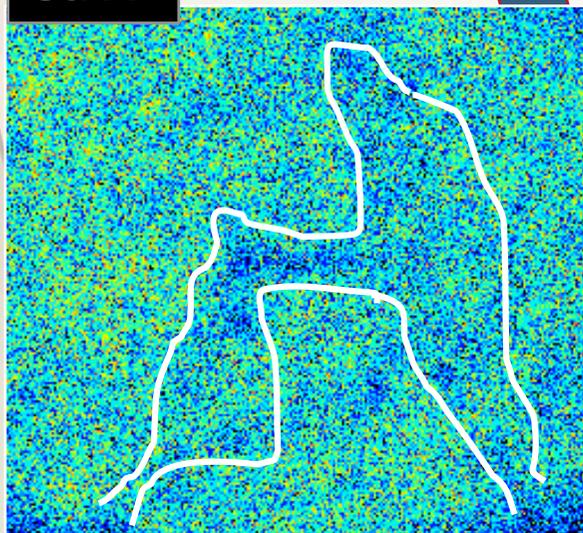
FILIPPINO LIPPI - STUDIO
Firenze, Opificio delle Pietre Dure
punta metallica + carta preparata

Analisi problematica a causa
della **Pb X**
traccia de
(sopratt
preparazi
stesso me

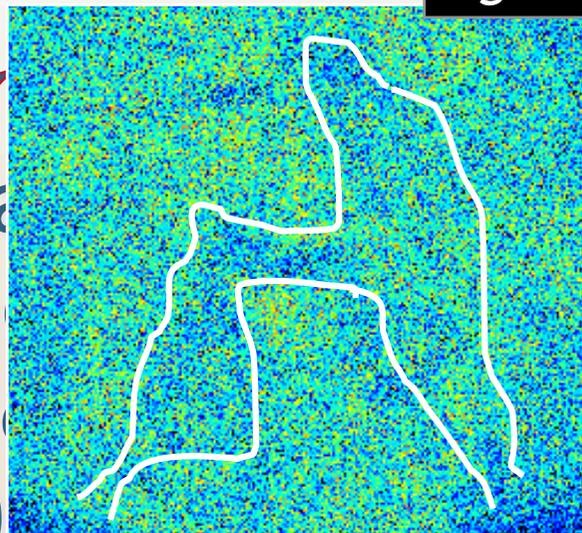


2 mm

Ca X



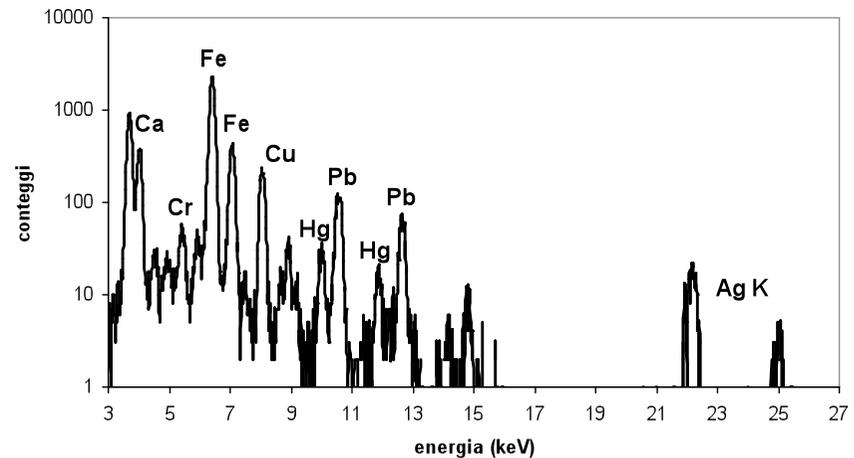
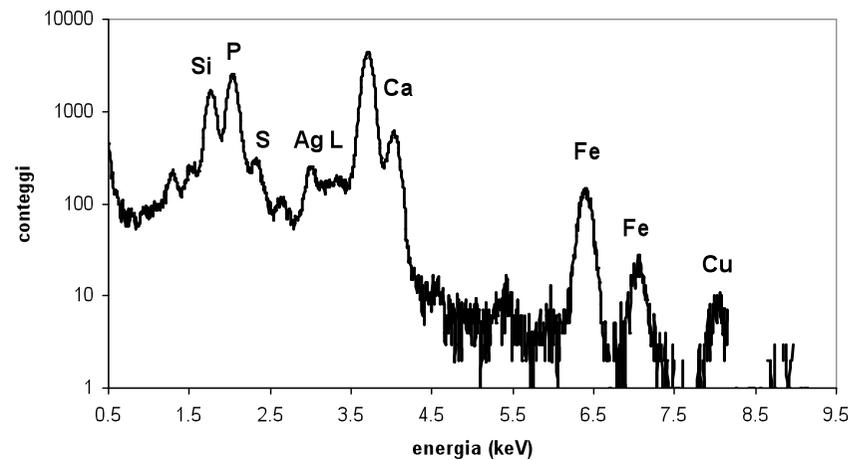
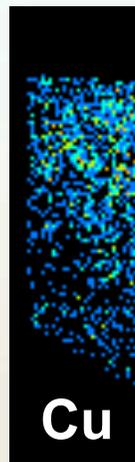
Hg X



*Stilo di Pb
su Hg-Pb
(provino)*

i
con
eno

Filippino Lippi, disegno, tecnica sconosciuta



Studio PIXE-PIGE-IL sui lapislazzuli

In collaborazione con la sezione di Torino (exp. FARE)

Caratterizzazione dei lapislazzuli per:

- *conservazione di opere d'arte*
- *l'identificazione della provenienza della pietra usata nell'opera e ricostruzione delle rotte commerciali*

Manca studio sistematico e approfondito della pietra grezza, in particolare sulla provenienza

Origine dei lapislazzuli

1. Sar-e-Sang, in Afghanistan: *la principale sorgente di lapislazzuli per Europa e Asia per più di 6000 anni*

Antiche miniere anche in:

2. Monti del Pamir (Lyadzhuar Dara, Tajikistan)

3. Pakistan (Chagai Hills)

4. Siberia (Irkutsk, vicino al lago Baikal)

5. Egitto (posizione ignota, monte Sinai?)

6. Chile (Flor de los Andes, Coquimbo)

(Miniere moderne anche in Canada, USA, Italy)

Lapislazzuli

*Minerale principale (che dà il colore):
lazurite*



minerali accessori più comuni:

sodalite $\text{Na}_8 (\text{AlSiO}_4)_6 \text{Cl}_2$

calcite CaCO_3

pirite FeS_2

diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

wollastonite CaSiO_3

feldspato KAlSi_3O_8

flogopite $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})$



*Lazurite e pirite
incluse in calcite*

Fasi della costruzione del *database*

I. Selezione campioni di rocce di origine certificata:

preparazione in sezioni sottili ($\sim 50 \mu\text{m}$), per separare il contributo dei differenti minerali

(Museo di Storia Naturale di Firenze)

II. Studio sistematico con tecniche d'analisi più facilmente utilizzabili (principalmente cold-CL e SEM-EDS-CL):

- *individuazione delle fasi e misura spettro CL*
- *studio di correlazione con le differenti origini*
- *selezione di campioni e aree da analizzare con PIXE-PIGE-IL in base allo studio di correlazione*

(Torino)

III. Analisi PIXE-PIGE-IL su campioni e aree selezionate:

confronto con i risultati delle altre tecniche ed eventuale individuazione di markers di provenienza

(Firenze-Torino)

Identificazione minerali con PIXE

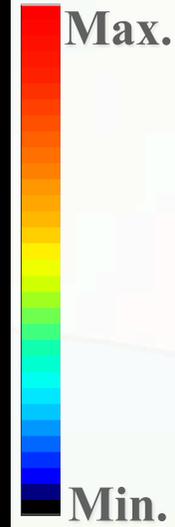
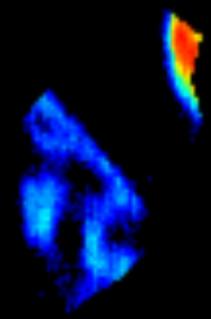
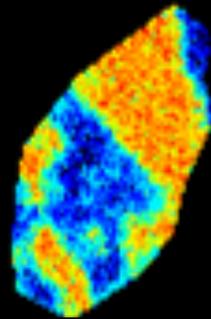
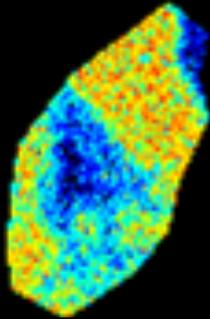
LAZURITE (Na and S)

PIXE
PIGE
IL

PIGE Na

PIXE S

IL

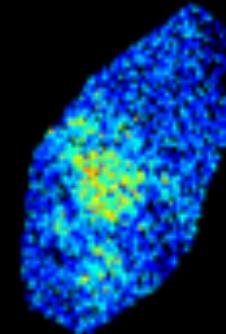
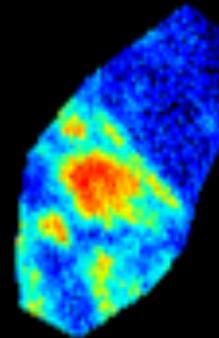
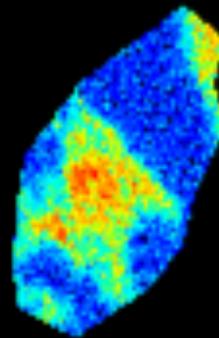
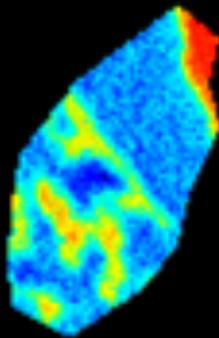


PIXE Ca

PIXE Mg

PIXE K

PIGE F



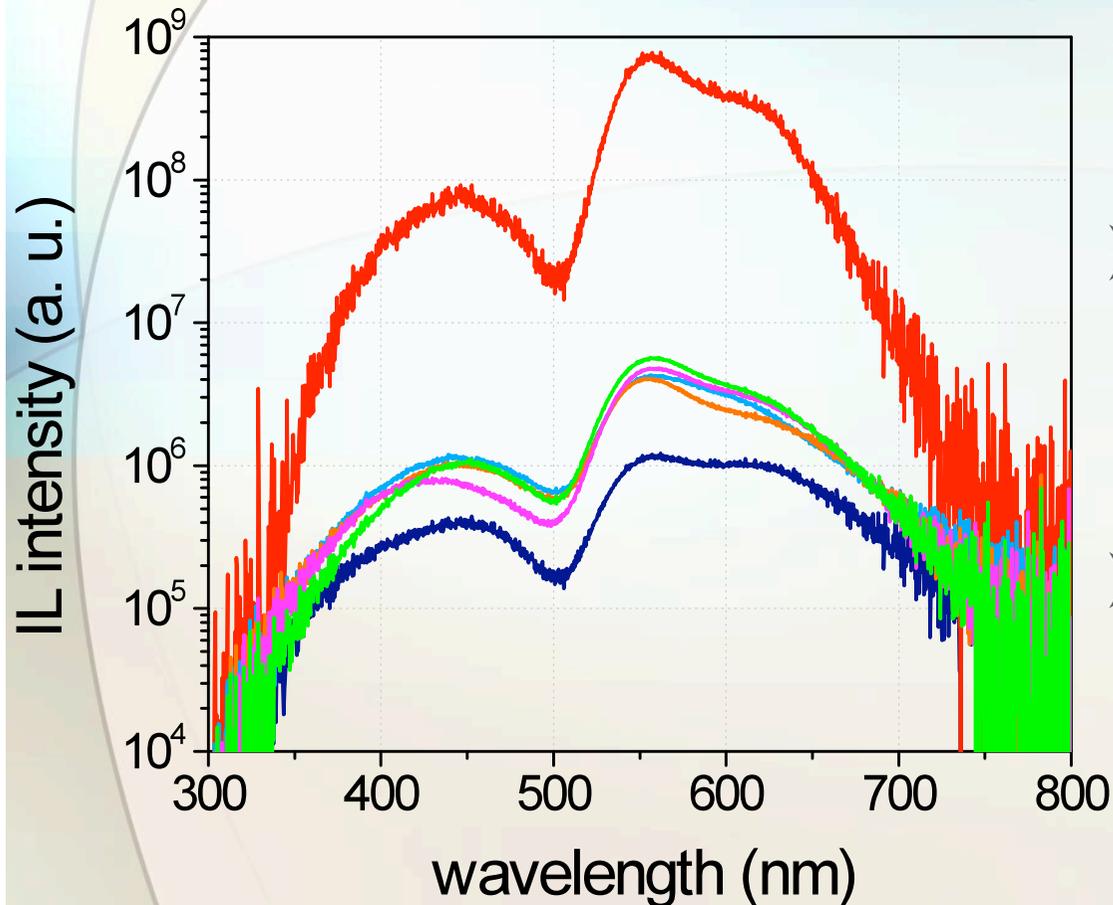
DIOPSIDE (Ca e Mg)

FLOGOPITE (Mg, K e F)

Primi risultati

1- la wollastonite come marker del lapislazzuli cileno (conferma risultato di un lavoro precedente)

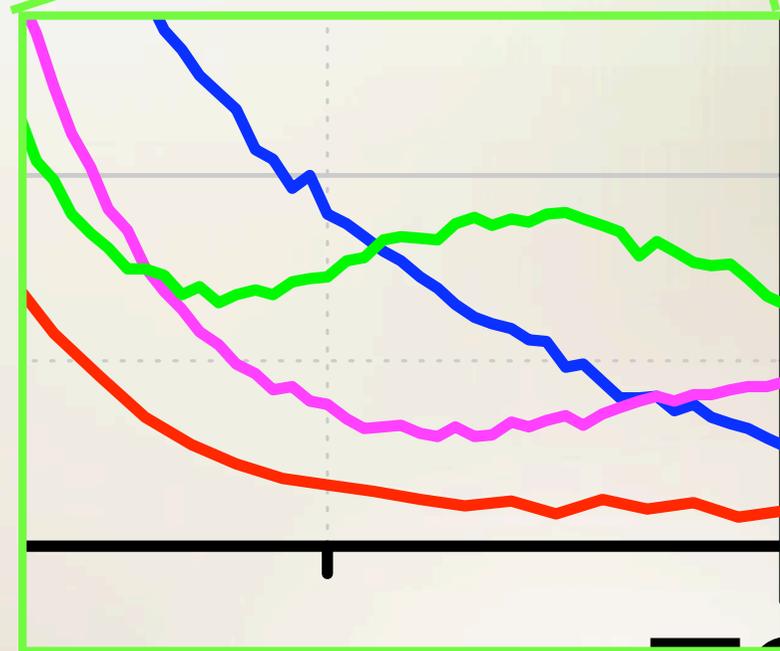
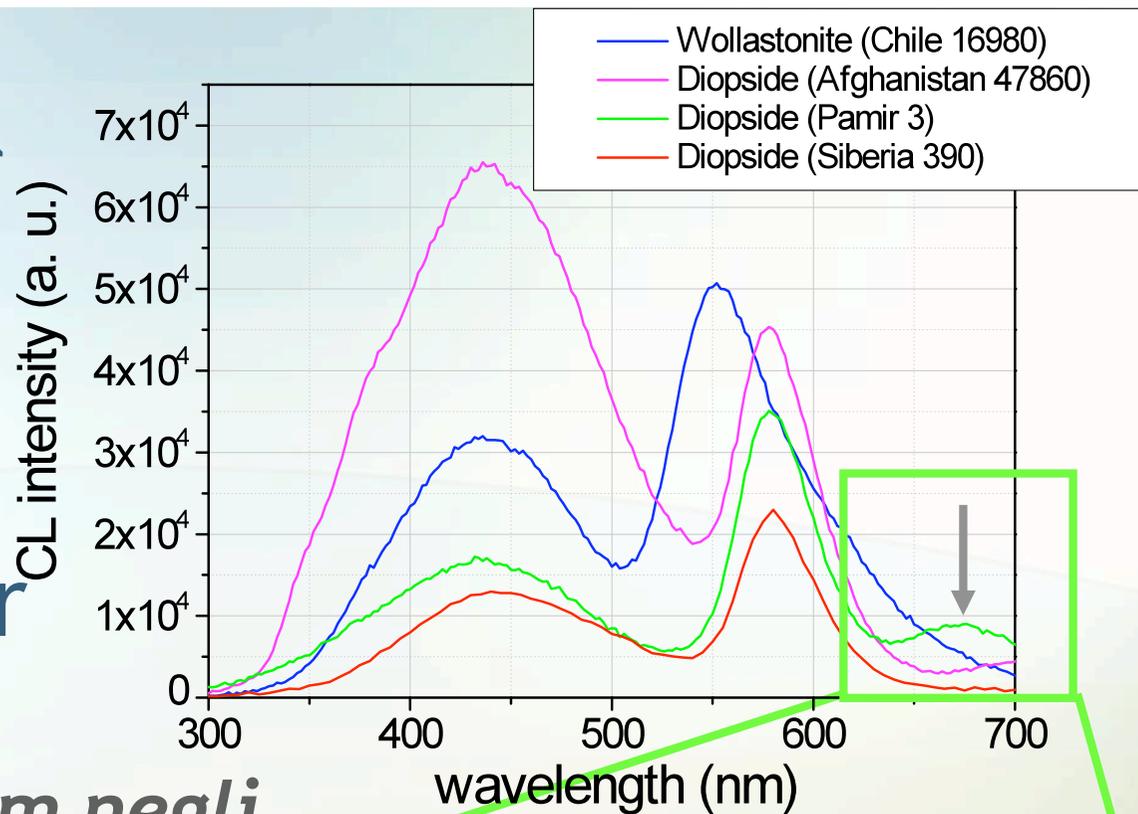
- *Minerale presente solo nel lapislazzuli cileno*
- *Spettro IL tipico, differente da tutti gli altri minerali accessori*



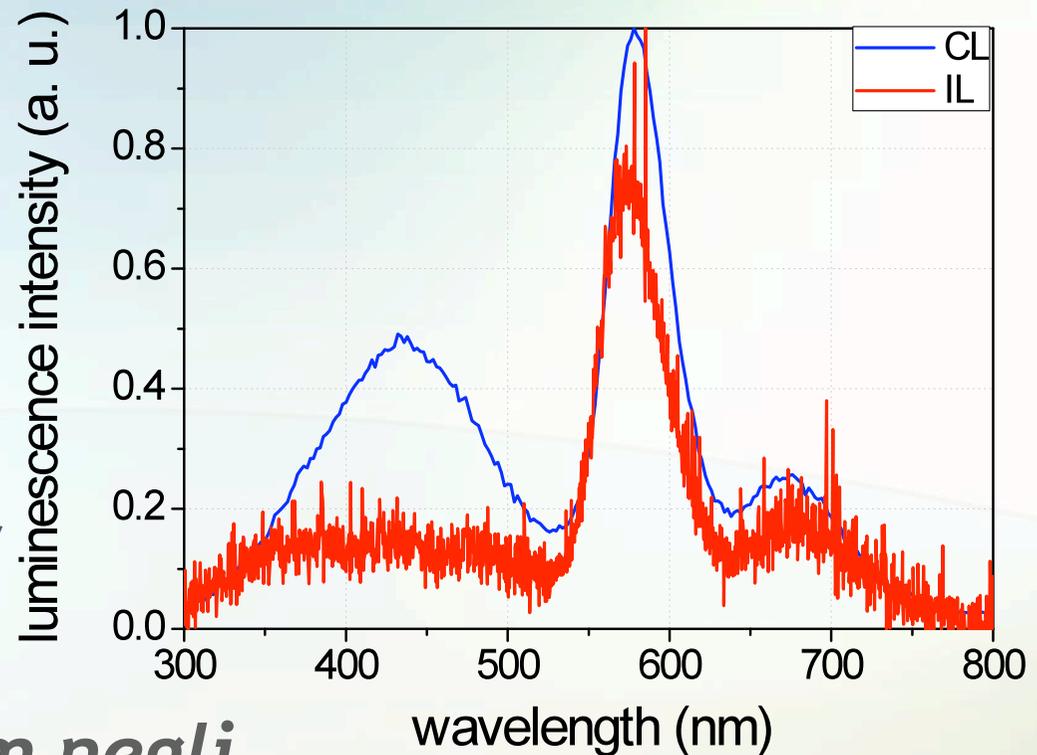
Una misura IL sul lapislazzuli cileno consente una identificazione rapida e univoca

2-Luminescenza della diopside nel lapislazzuli del Pamir: possibile marker

*L'emissione a 690 nm negli
 spettri CL e IL è stata
 osservata solo nei campioni
 del Pamir e potrebbe
 rappresentare un criterio di
 attribuzione della
 provenienza*



2-Luminescenza della diopside nel lapislazzuli del Pamir: possibile marker

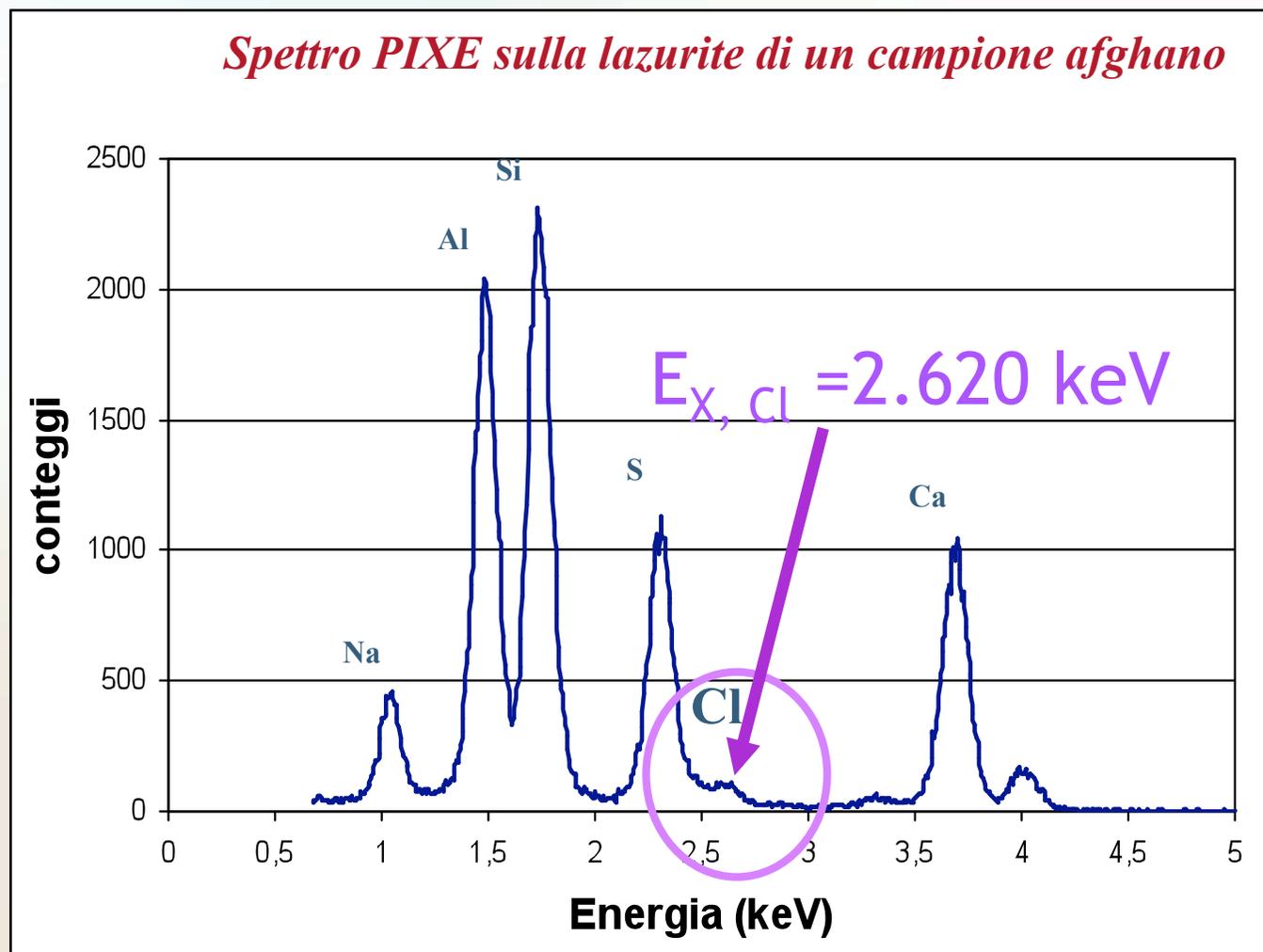


*L'emissione a 690 nm negli
spettri CL e IL è stata
osservata solo nei campioni
del Pamir e potrebbe
rappresentare un criterio di
attribuzione della
provenienza*

3 - Cl nella lazurite del lapislazzuli siberiano non rappresenta un marker (diversamente da come proposto in lavori precedenti)

L'analisi PIXE mostra la presenza di Cl nella lazurite del lapislazzuli afghano

Spettro PIXE sulla lazurite di un campione afghano



4 - Ba e Sr possibili *marker* del lapislazzuli siberiano (come proposto in lavori precedenti)

contenuto medio di Bario

siberiani: superiore all'1%

altra provenienza: minore dell'MDL

contenuto medio di Stronzio

siberiani: nel range delle 1000 ppm

altra provenienza: dell'ordine di 100 ppm

Analisi IBA dei pezzi della “Collezione Medicea di Petre Lavorate” (XVI secolo) (microfascio esterno del LABEC)



Disco con stella



Cofanetto



Vasetto rotondo

Obiettivi:

- *determinare i minerali presenti nella pietra di lapislazzuli utilizzata*
- *individuare la provenienza del lapislazzuli*

Caratteristiche dei lapislazzuli della “Collezione Medicea di Pietre Lavorate”

<u>campione</u>	<u>minerali accessori individuati</u>
disco	lazurite, feldspato, pirite, diopside, flogopite
cofanetto	lazurite, pirite, diopside, flogopite
vasetto	lazurite, diopside, pirite, flogopite, inclusioni di Fe

- non rivelata wollastonite → *esclusa origine cilena*
- non rivelata banda a 690 nm con IL
→ *non dovrebbe provenire dal Pamir*
- basse concentrazioni di Ba e Sr
→ *non dovrebbe provenire dalla Siberia*

*Probabilmente il lapislazzuli è afghano,
ma non si può escludere l'origine pakistana*

il lavoro prosegue...

*Grazie
per
l'attenzione!*



<http://labec.fi.infn.it>