

# *Tecniche di analisi con fasci ionici per i beni culturali*

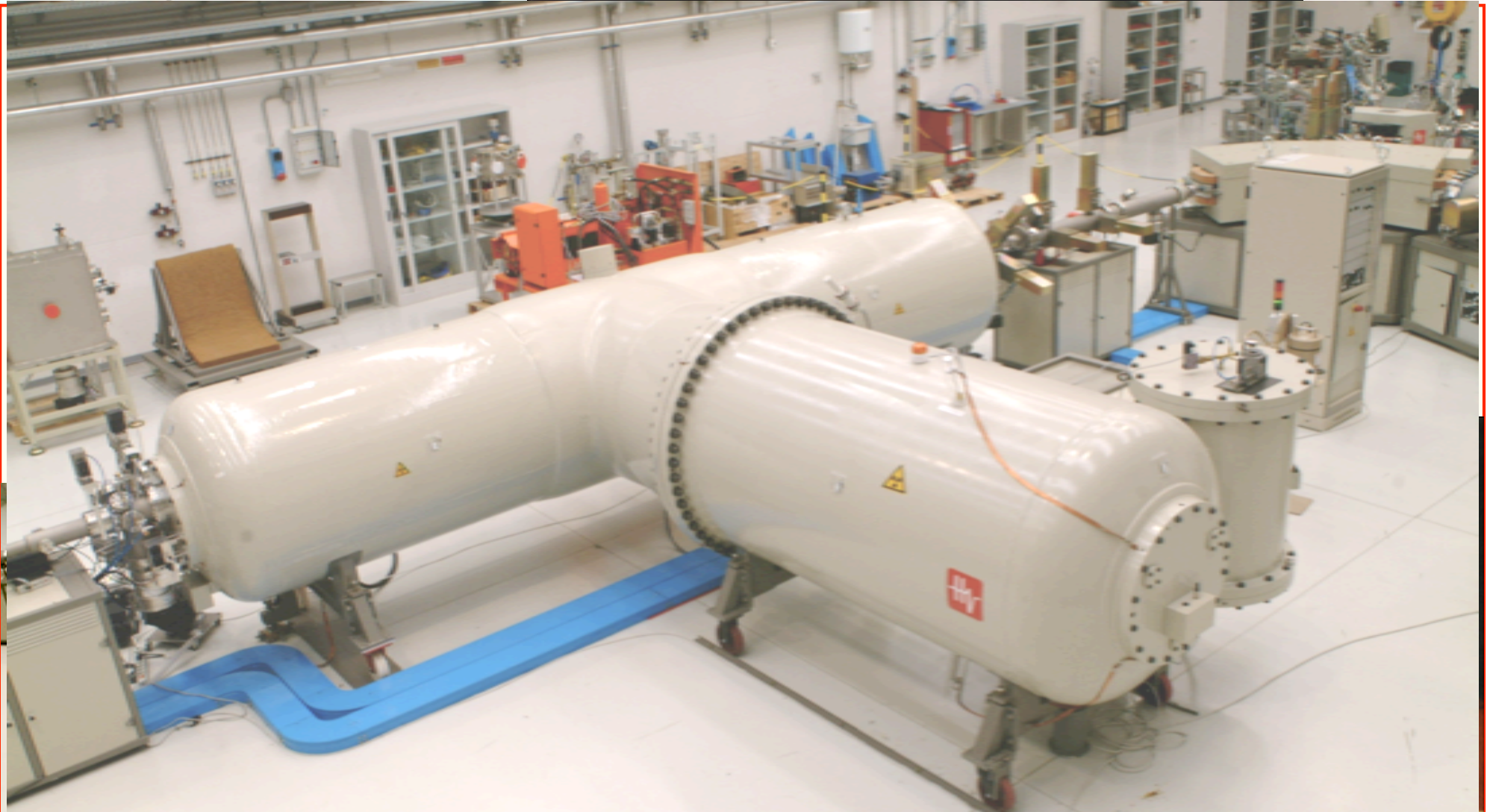
Pamela Bonanni, Silvia Calusi, Lorenzo Giuntini,  
Novella Grassi, Pier Andrea Mandò,  
*Mirko Massi*, Alessandro Migliori

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



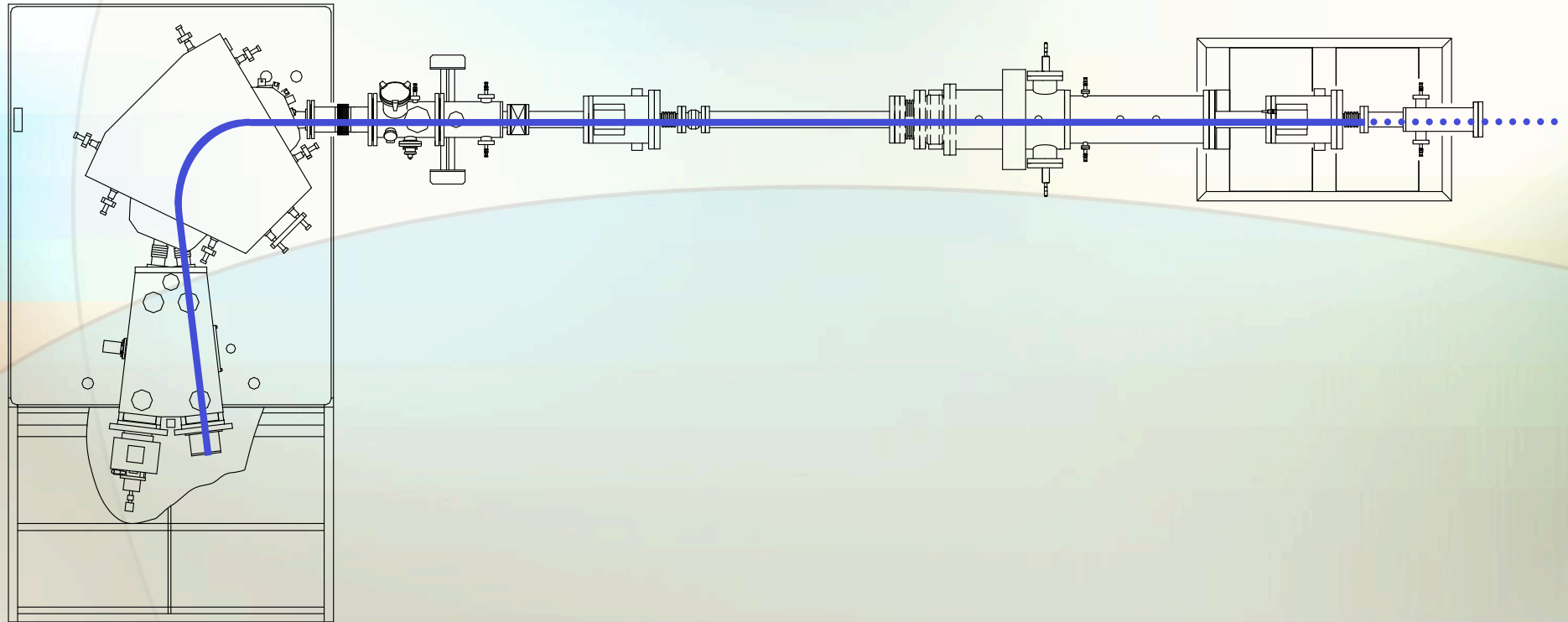
<http://labec.fi.infn.it>  
[massi@fi.infn.it](mailto:massi@fi.infn.it)

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

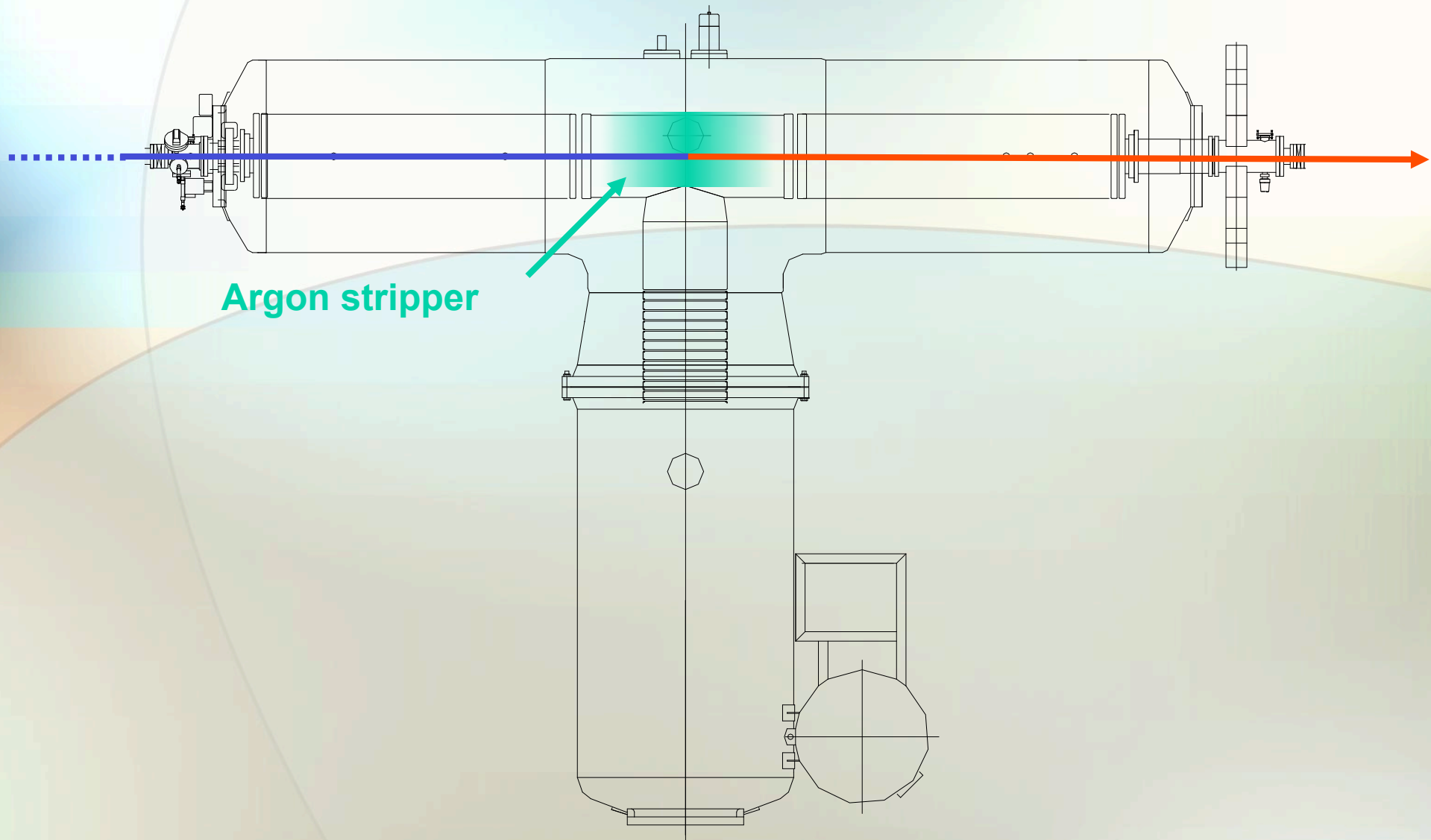


*L'acceleratore Tandetron del LABEC*

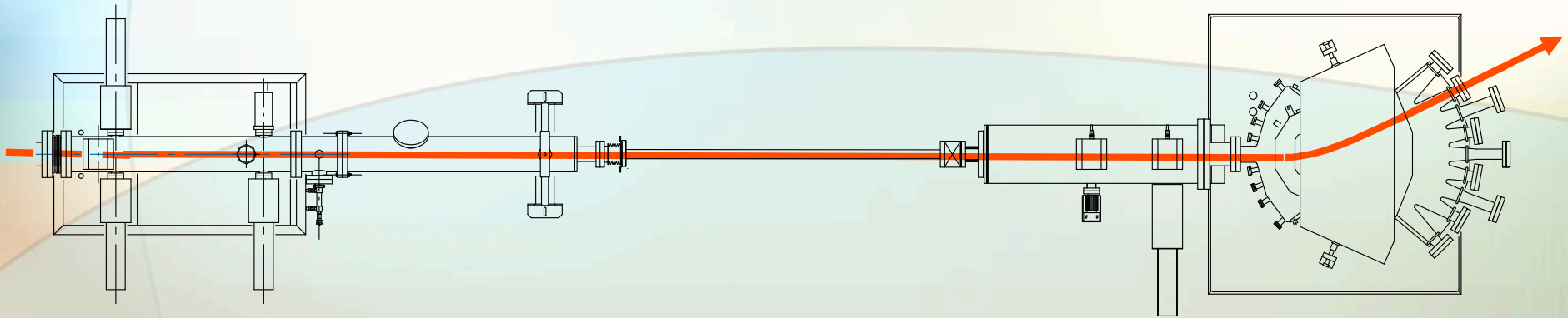
# *1 - sorgente e trasporto a bassa energia*



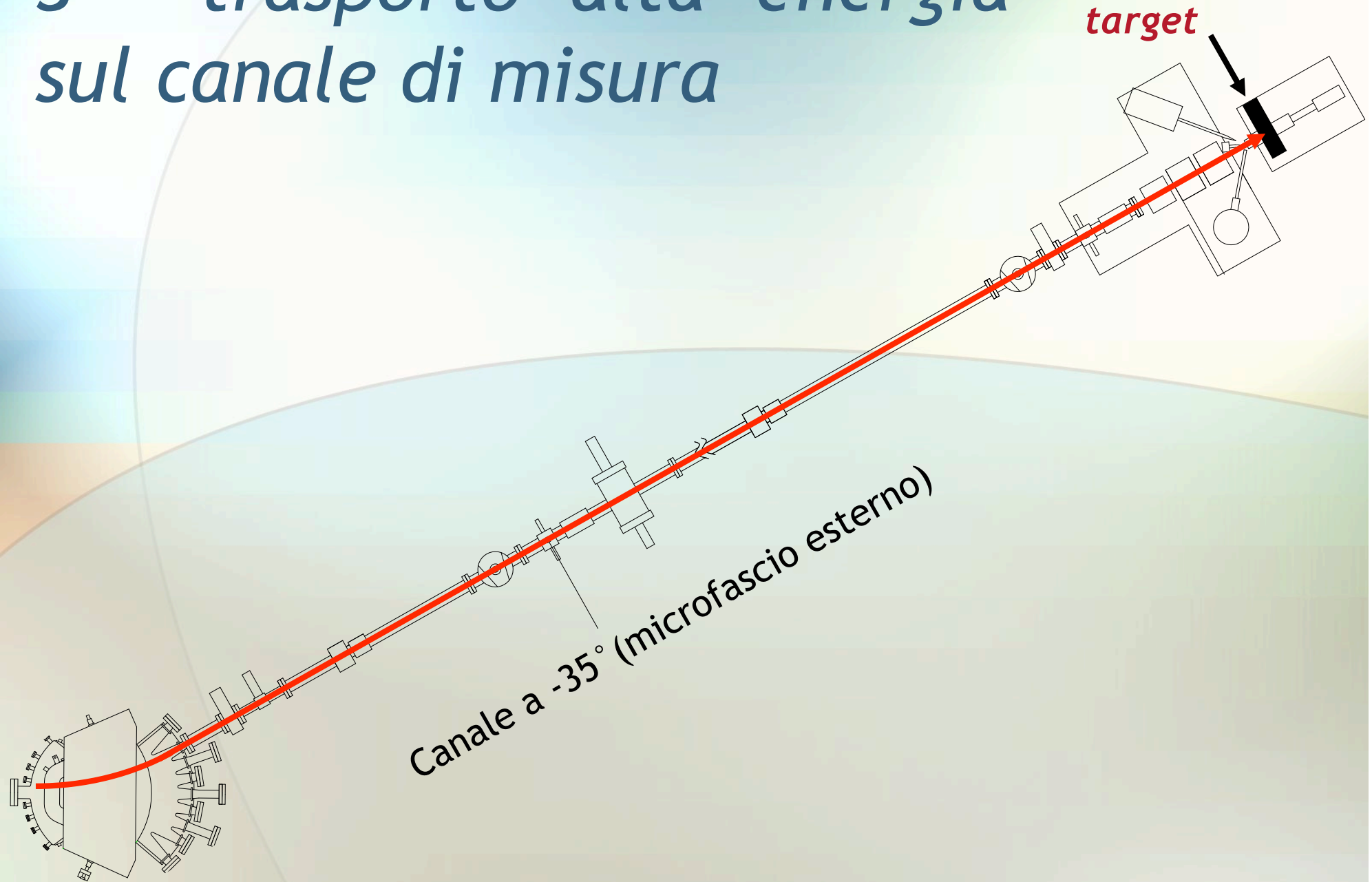
## 2 - accelerazione



# 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

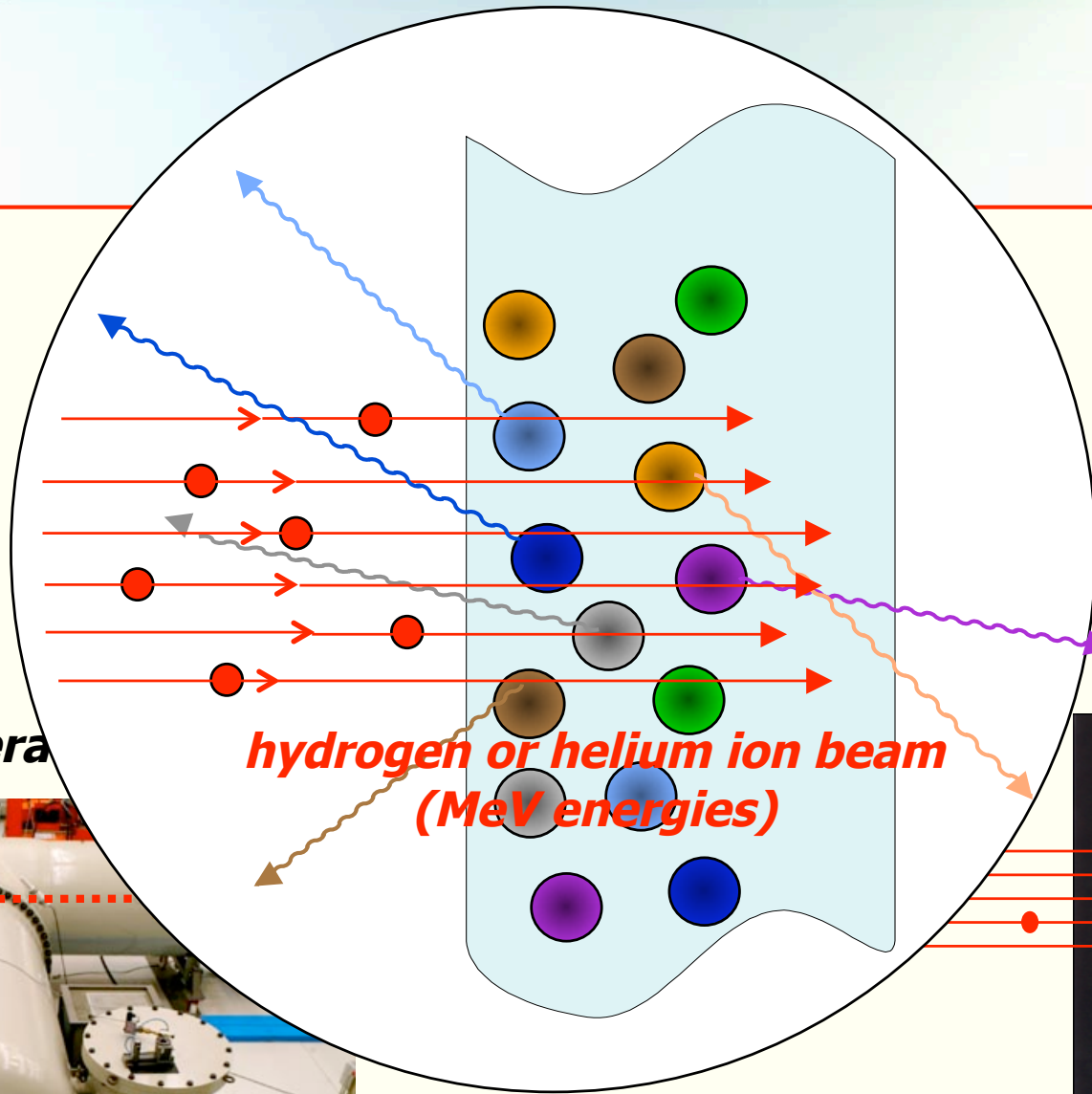


*Una caratteristica essenziale per le  
analisi nel campo dei beni culturali*

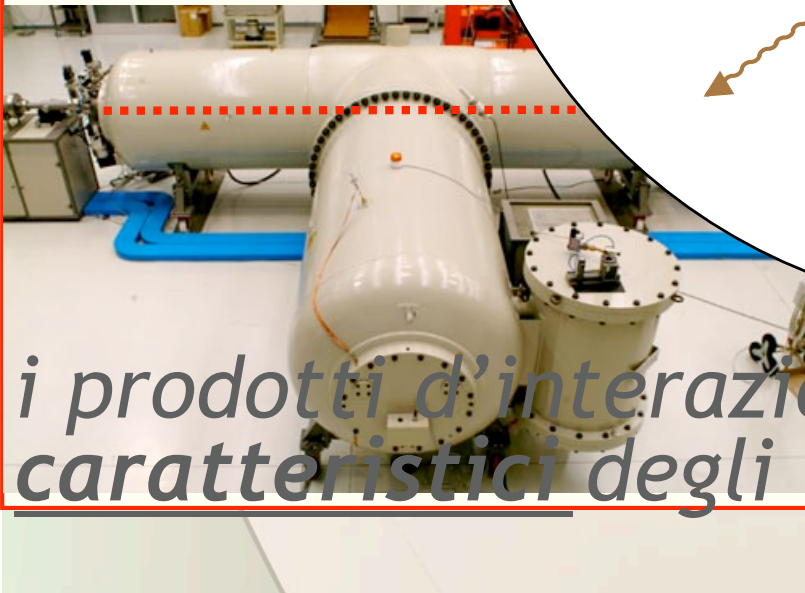
# Vantaggi fascio esterno

- *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**

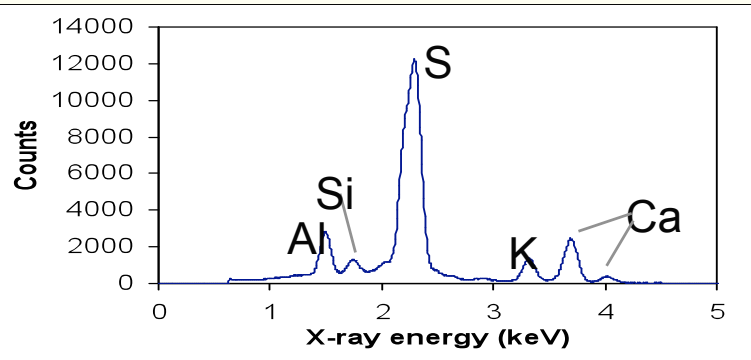


*i prodotti d'interazione particelle materiali sono  
caratteristici degli elementi che li emettono*

**object to  
analyse**

# Rivelazione e analisi in energia

## *spectral analysis*

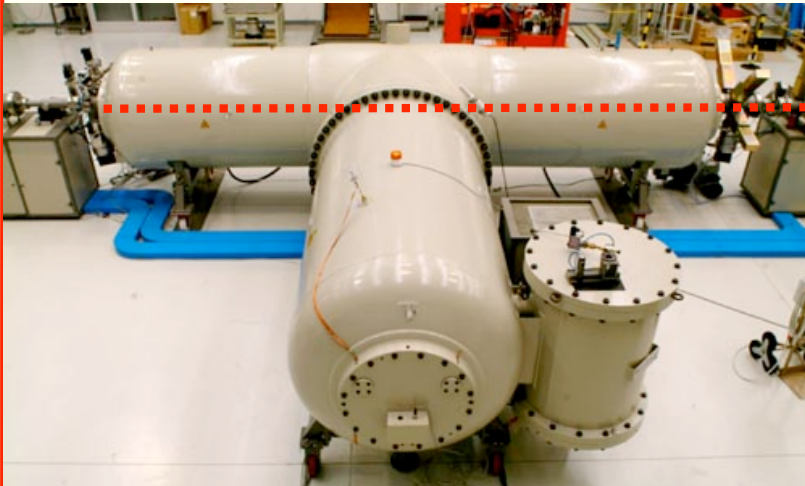


## *radiation detector*

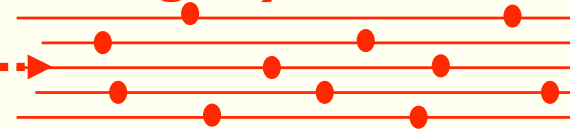


*emission of radiation of characteristic energies (X-rays,  $\gamma$ , particles...)*

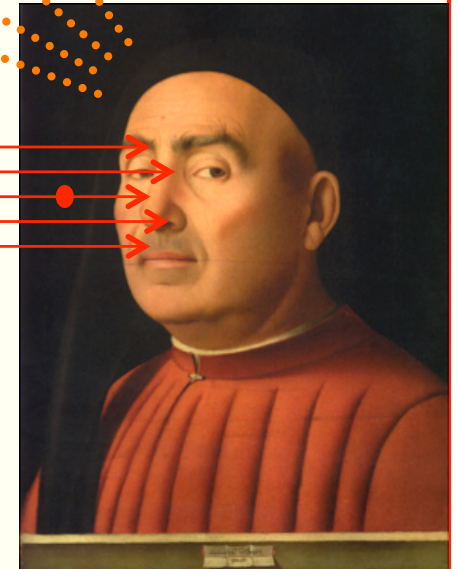
## *particle accelerator*



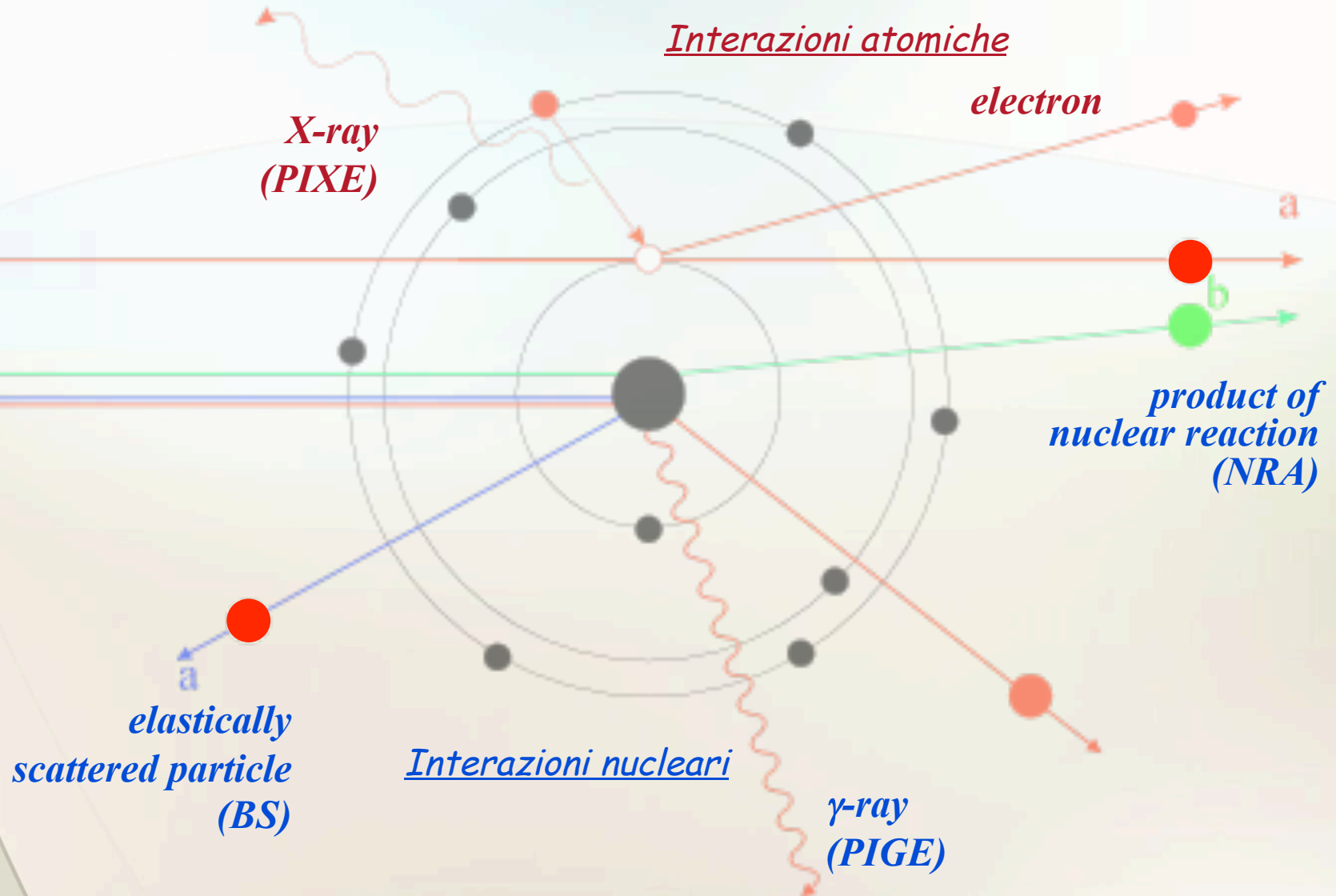
## *hydrogen or helium ion beam (MeV energies)*



*object to analyse*



# Interazioni particella-atomo/nucleo

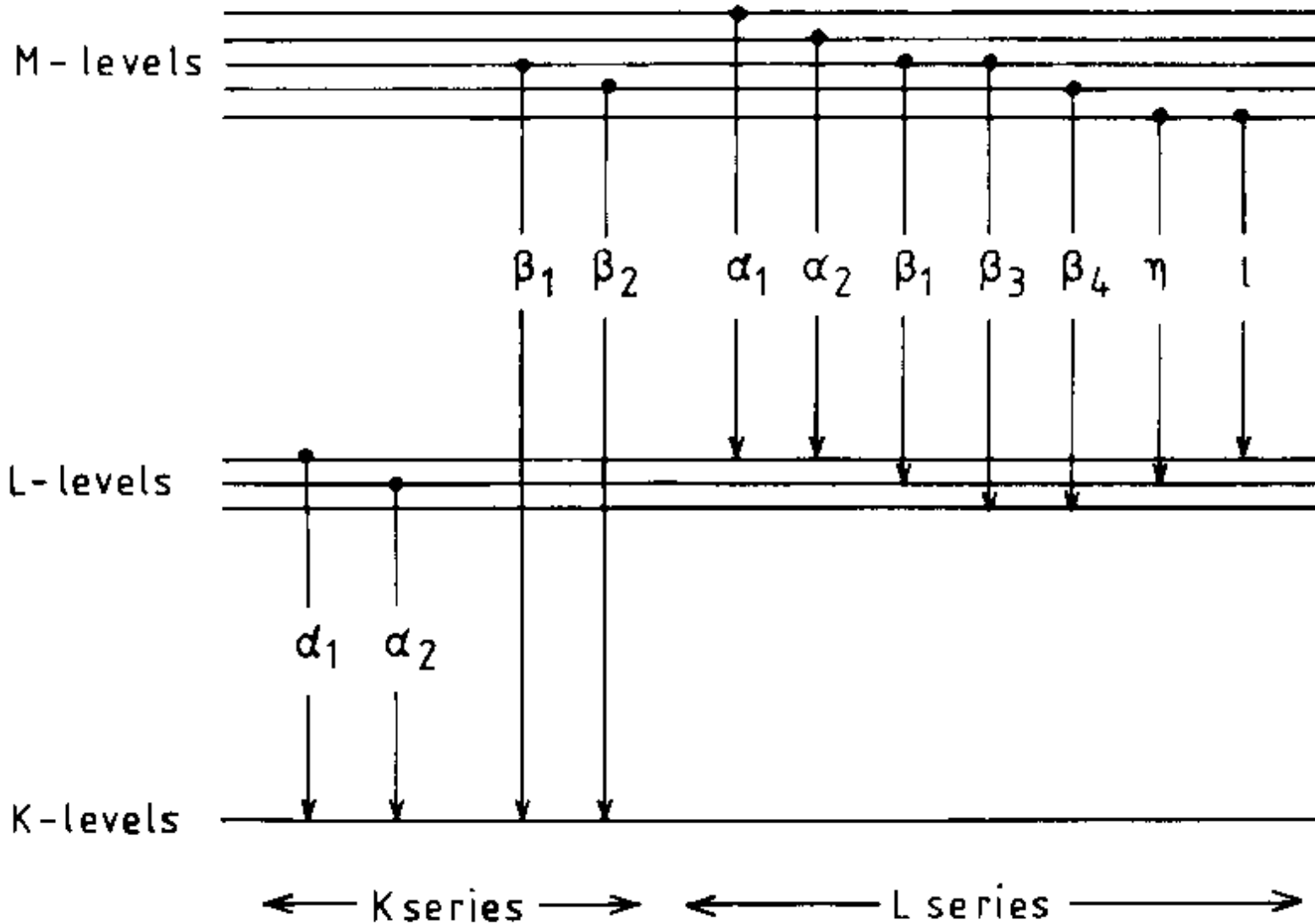


# Principio dell'analisi PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

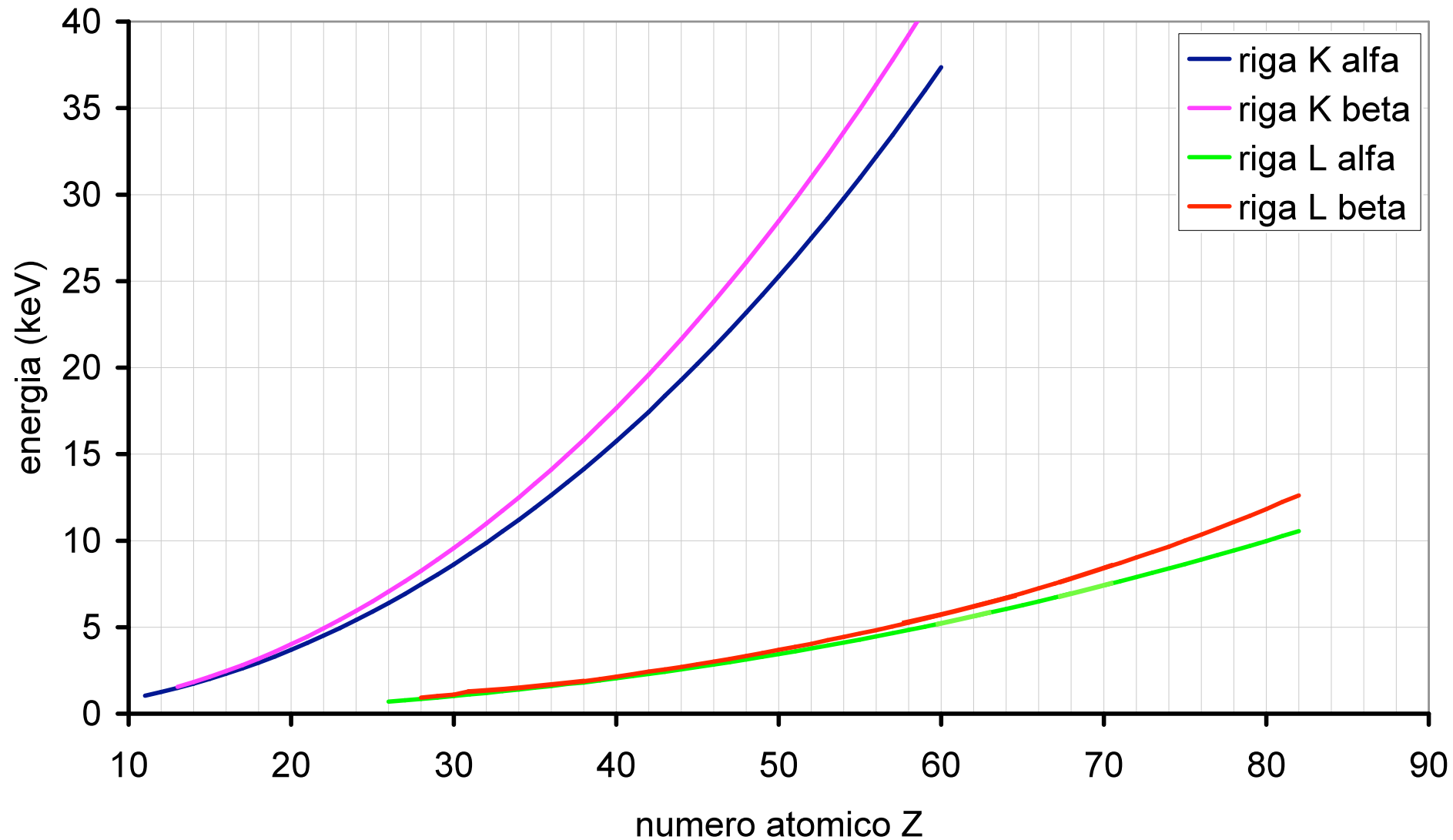
le differenze delle energie degli elettroni nei diversi livelli, cioè le energie dei raggi X, sono caratteristiche della specie atomica da cui sono emessi

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

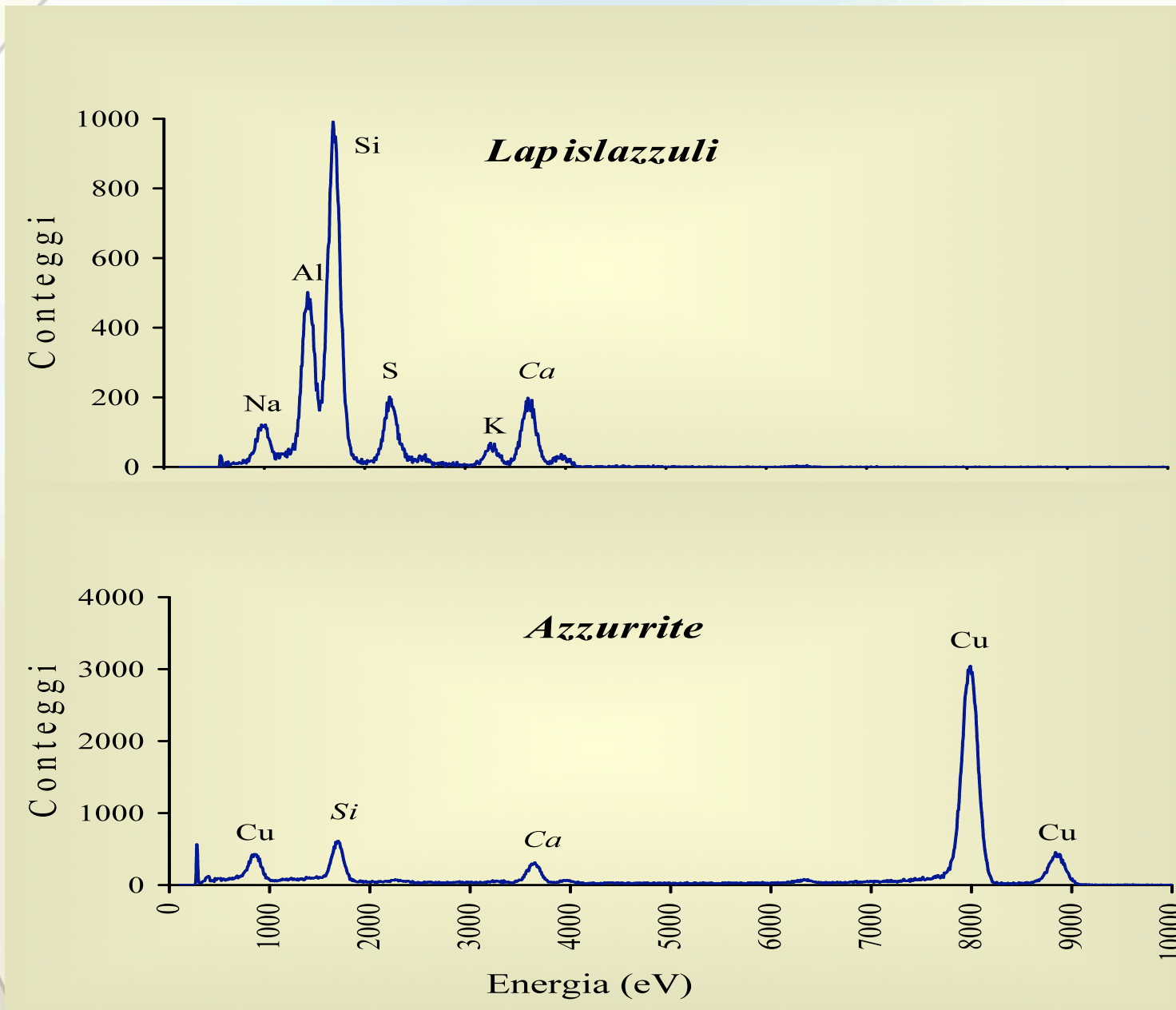
# Transizioni atomiche



# 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*

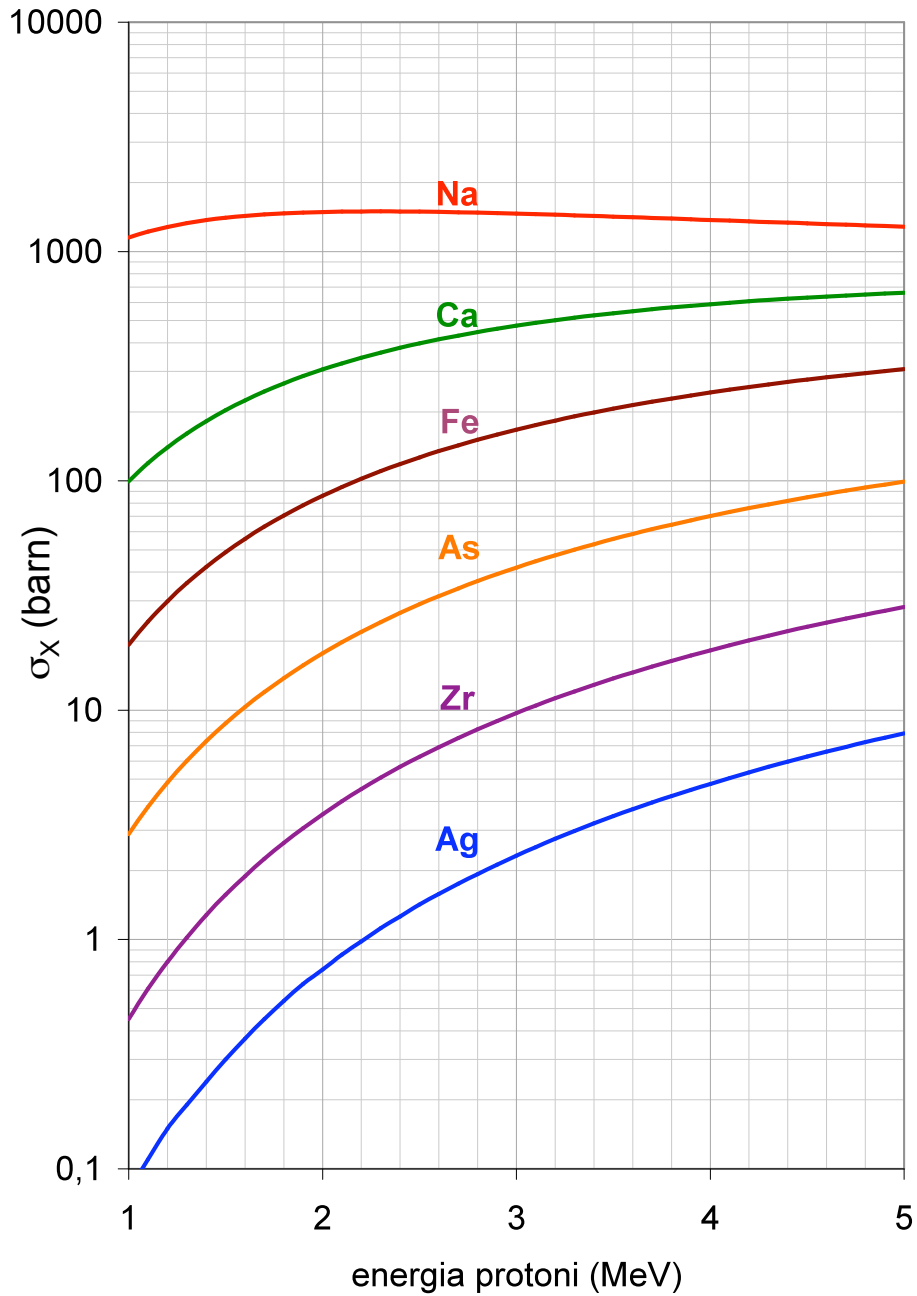
$$\underline{Y_0(Z)} = \underline{Q} \underline{(t \rho_Z)} \underline{\eta_Z}$$

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

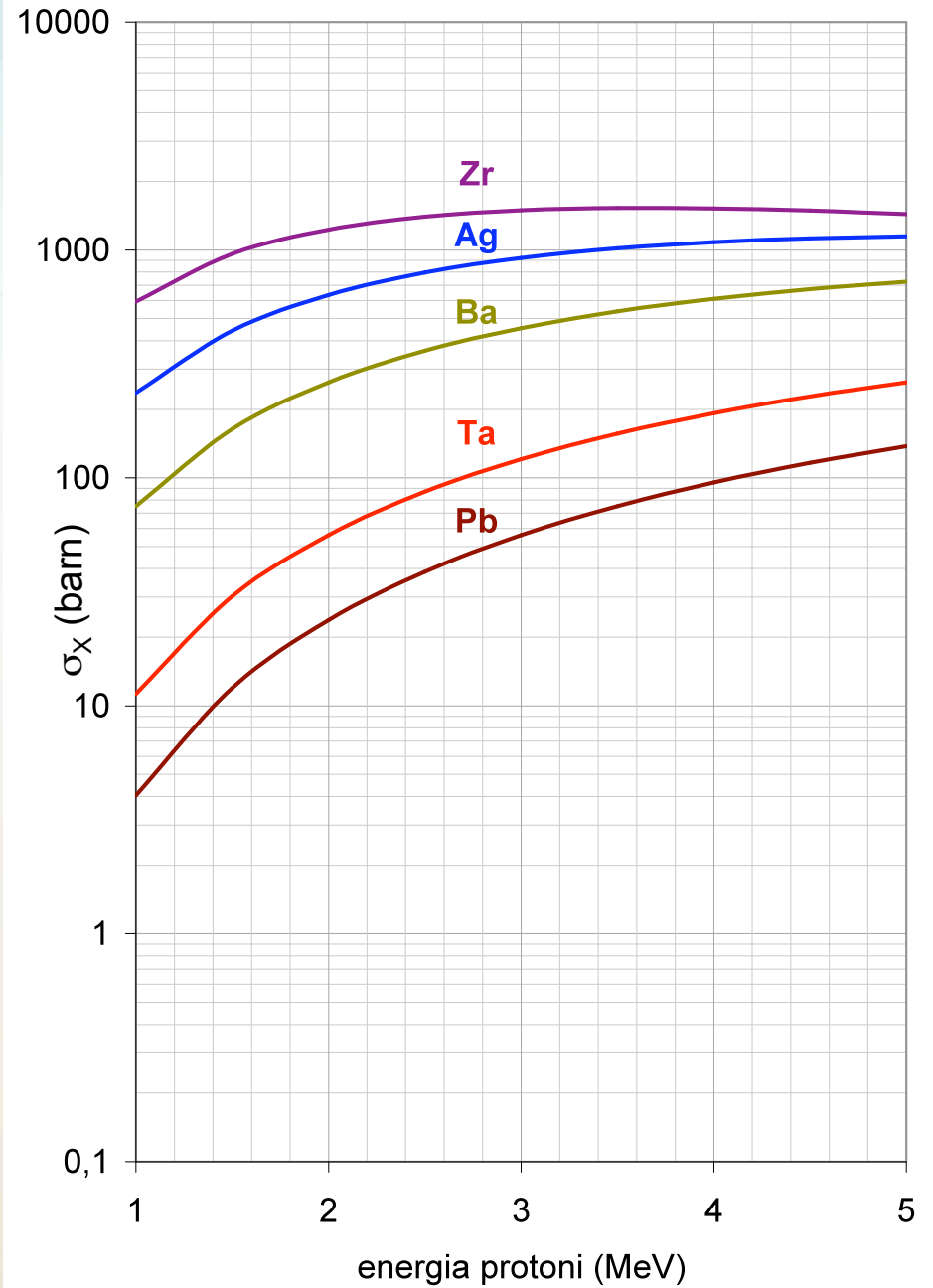
$$\eta_Z = (1 / e)(N_{Av} / A) \sigma_{Z,E0} \cdot (\alpha_Z \cdot \varepsilon_Z \cdot \Delta\Omega/4\pi)$$



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



Z crescente

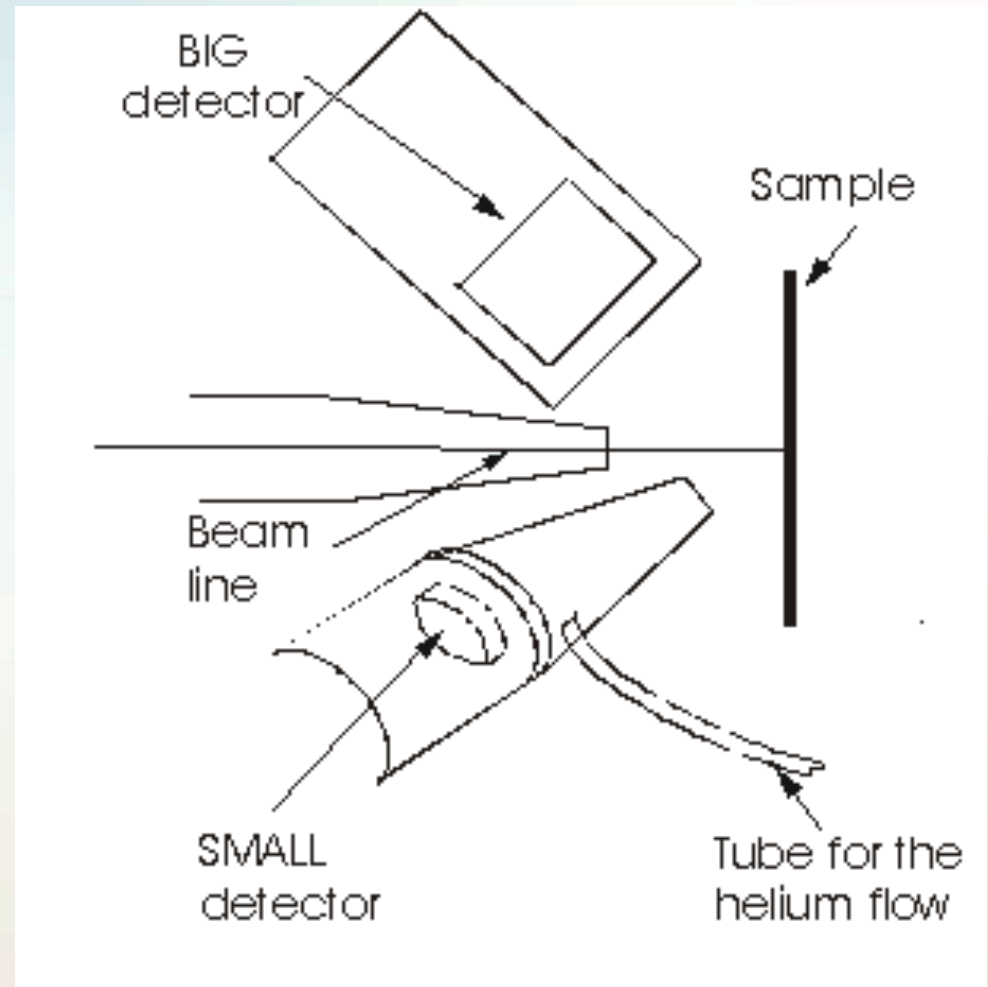


# Set-up PIXE a due rivelatori in esterno

- **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*

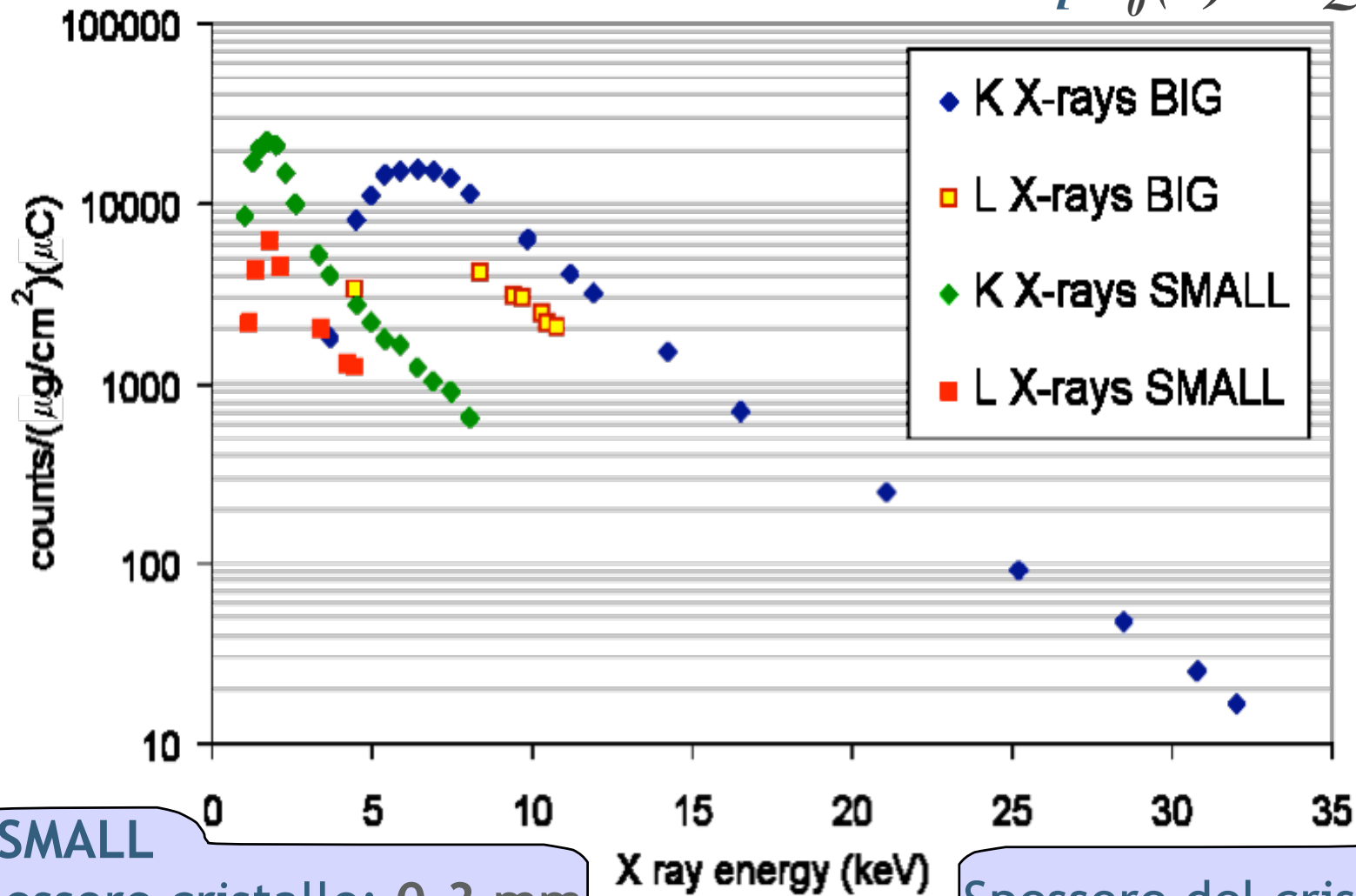
- *elementi rivelabili: a partire dal Na*
- *sensibilità: fino alle ppm*



# Efficienze di rivelazione in set-up a due rivelatori

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

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



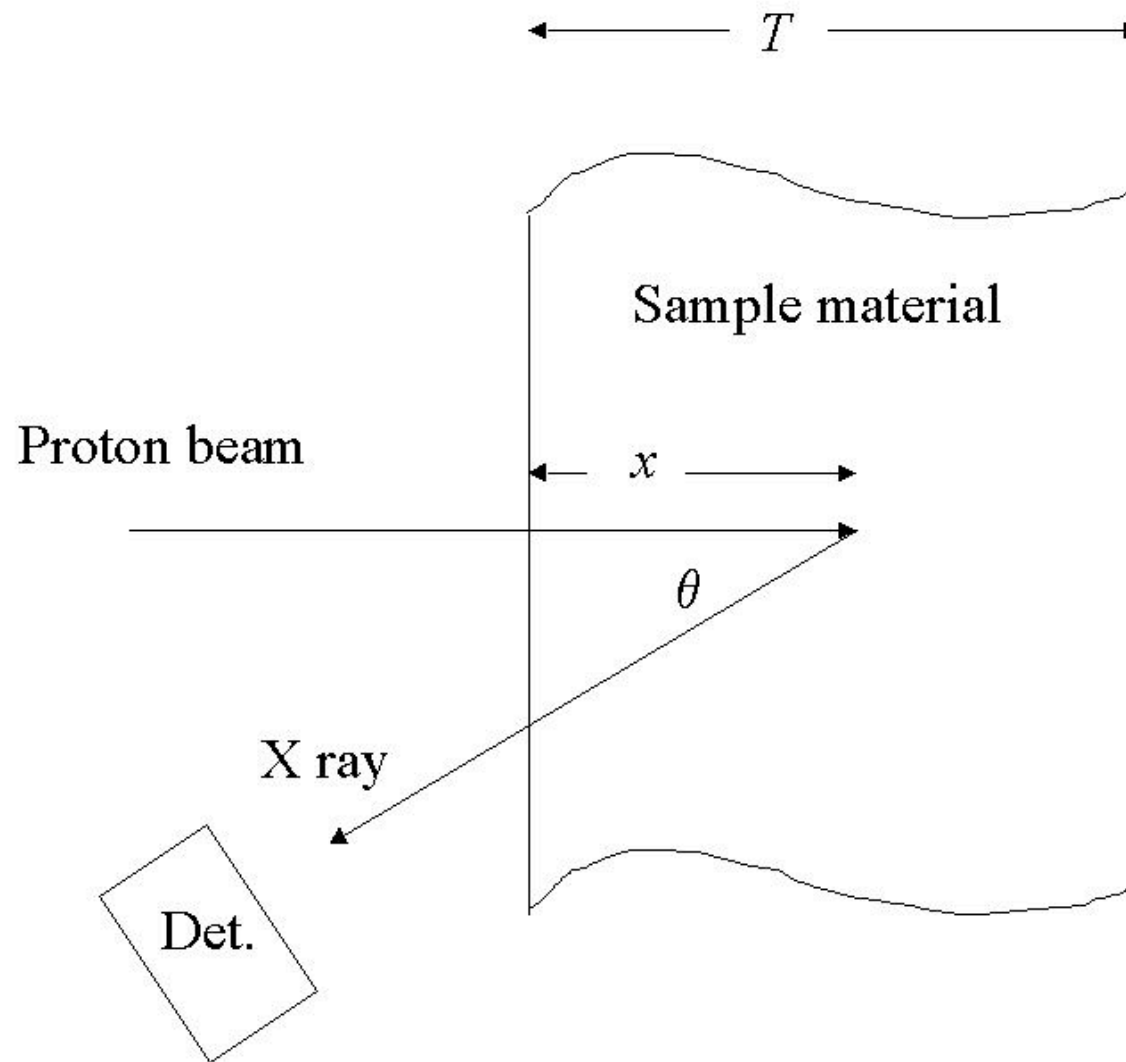
## SMALL

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 $\gamma$ -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

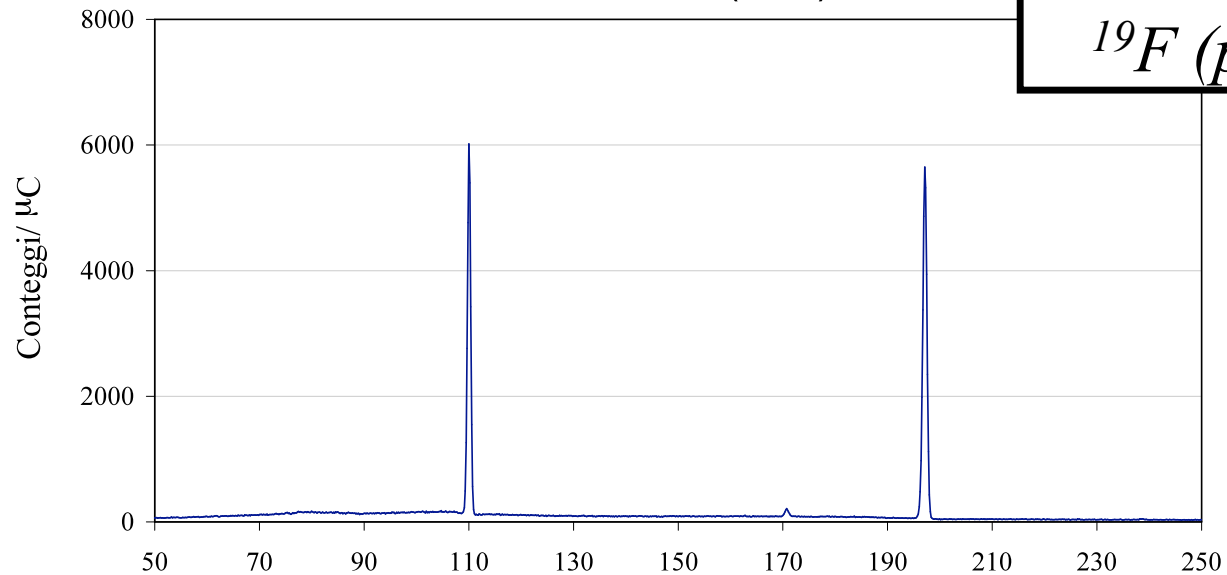
- *i livelli di energia dei nuclei sono caratteristici di ogni isotopo*



- *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*

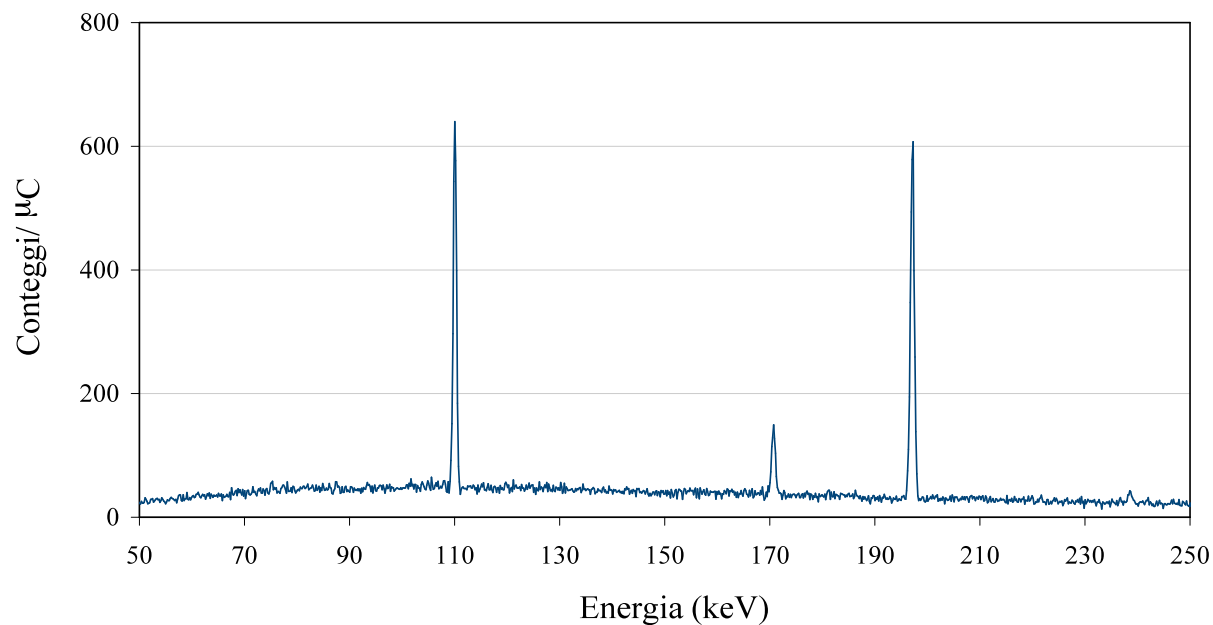


Filtro di Teflon (CF<sub>2</sub>)

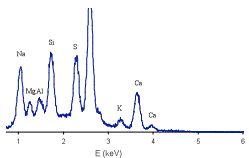


<i>Reaction</i>	<i>E <math>\gamma</math> (keV)</i>
$^{19}\text{F} (p, p'\gamma) ^{19}\text{F}$	110, 197

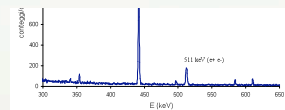
standard sottile LiF



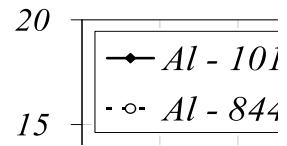
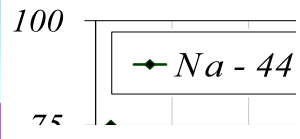
## Spettri PIGE (fluoro)



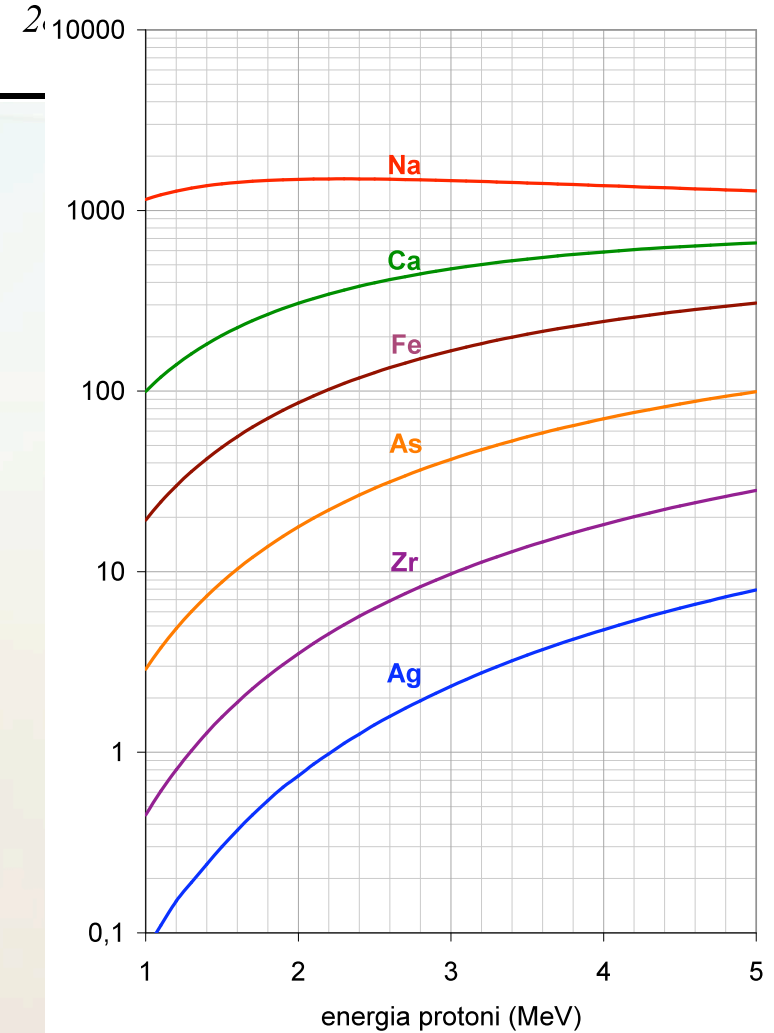
<i>Reaction</i>	<i>E <math>\gamma</math> (keV)</i>
$^{23}\text{Na} (p, p\gamma) ^{23}\text{Na}$	441



# Confronto PIXE-PIGE (sodio)



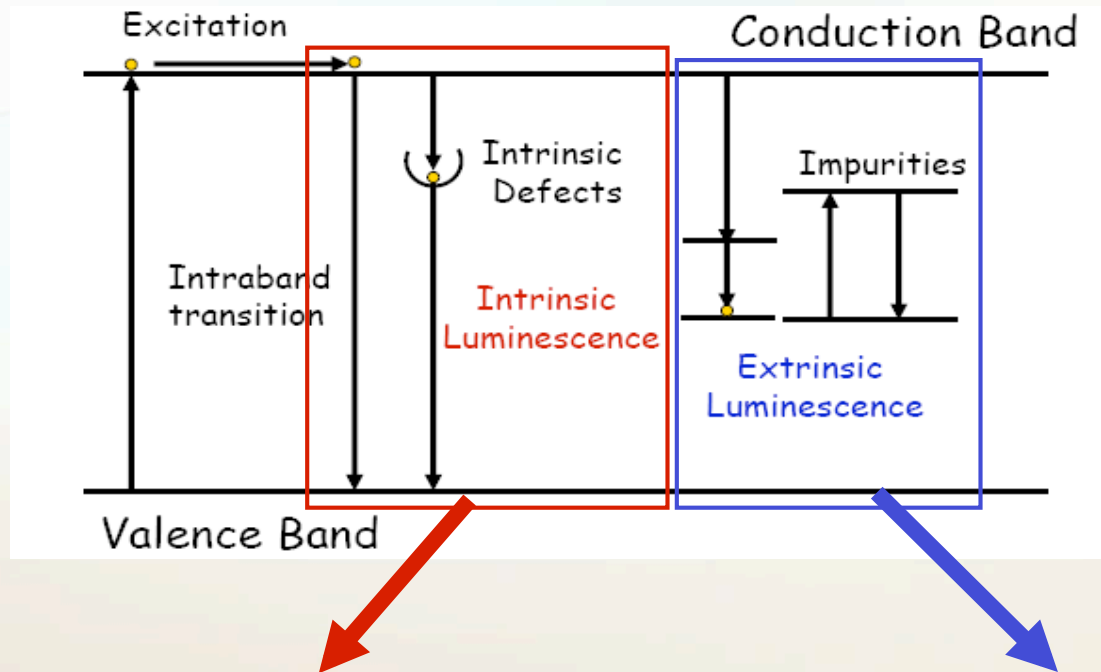
Reaction	$E \gamma$ (keV)
$^{23}\text{Na} (p, p\gamma) ^{23}\text{Na}$	441
2; sezioni d'urto <b>di produzione X</b> (serie K)	4



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

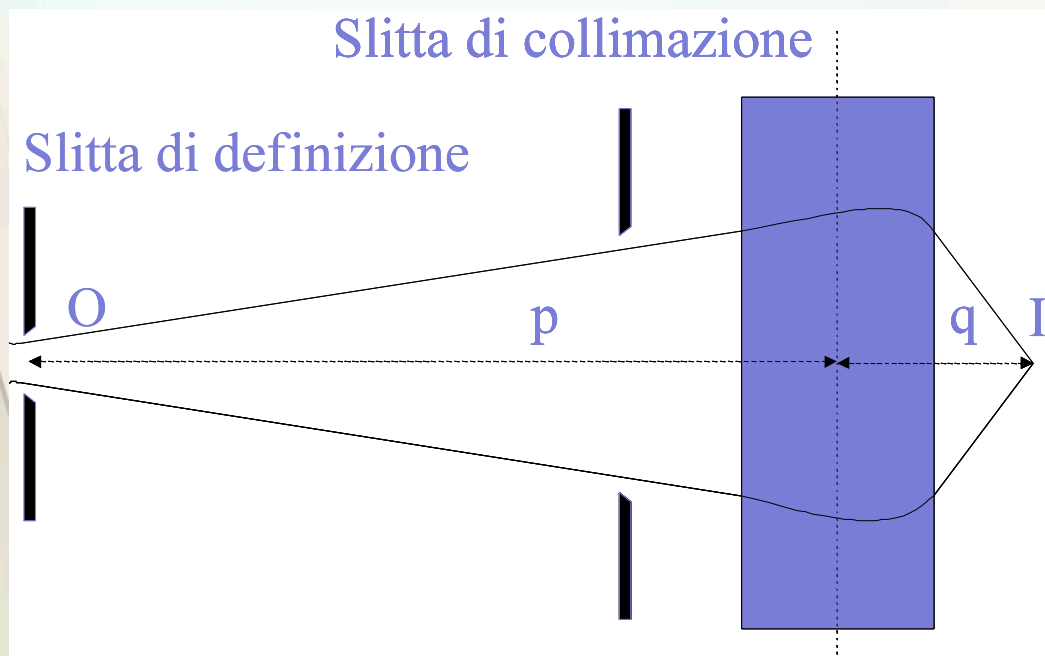
Informazioni su difetti  
nel cristallo, presenza  
di impurezze

# Sintesi caratteristiche tecniche IBA

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

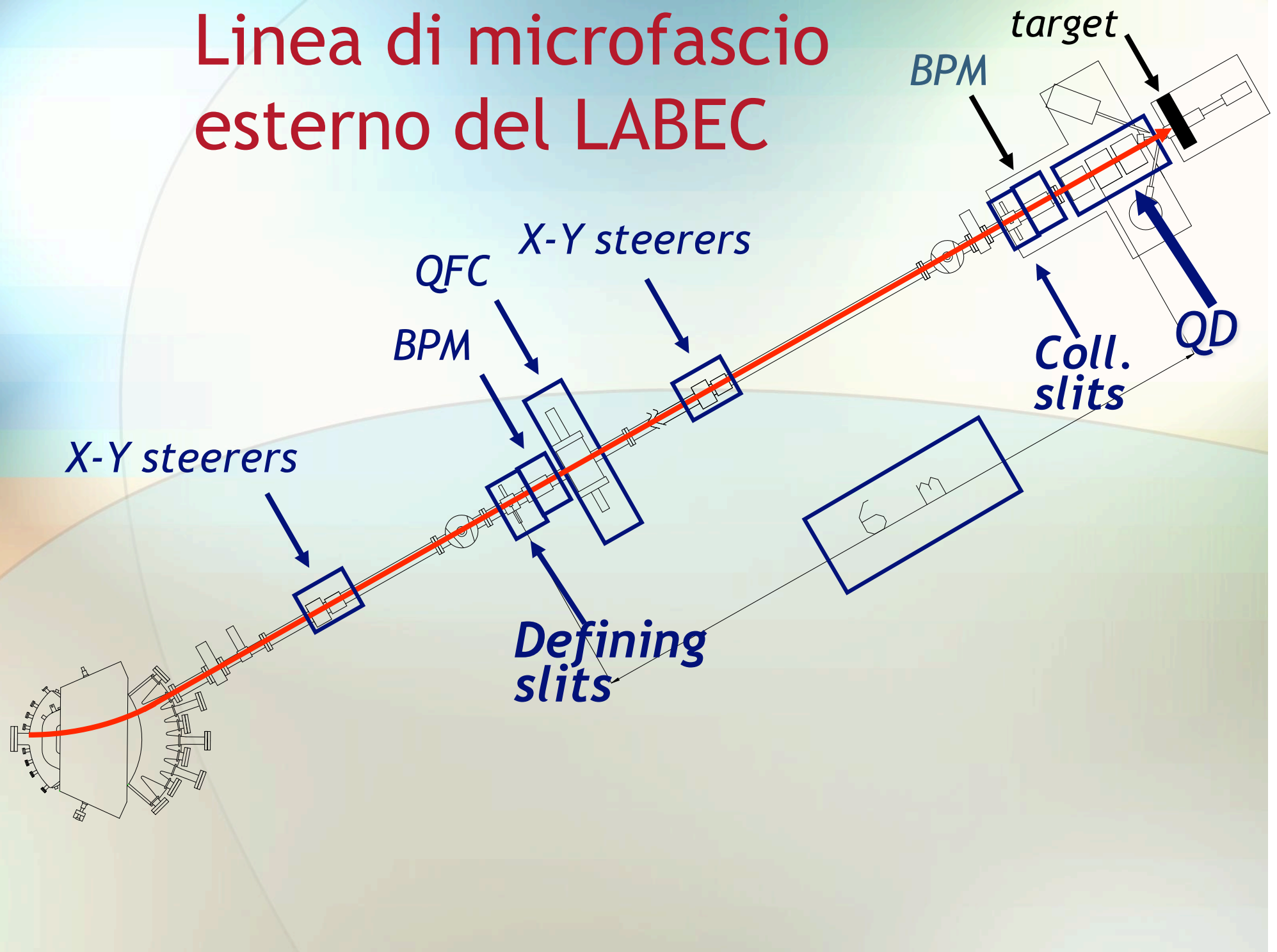
# Possibilità di “alta” risoluzione spaziale

Utilizzando sistemi di focheggiamento forte (quadrupoli magnetici), è possibile ottenere fasci di particelle delle dimensioni minori dei  $\mu\text{m}$



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

# Linea di microfascio esterno del LABEC

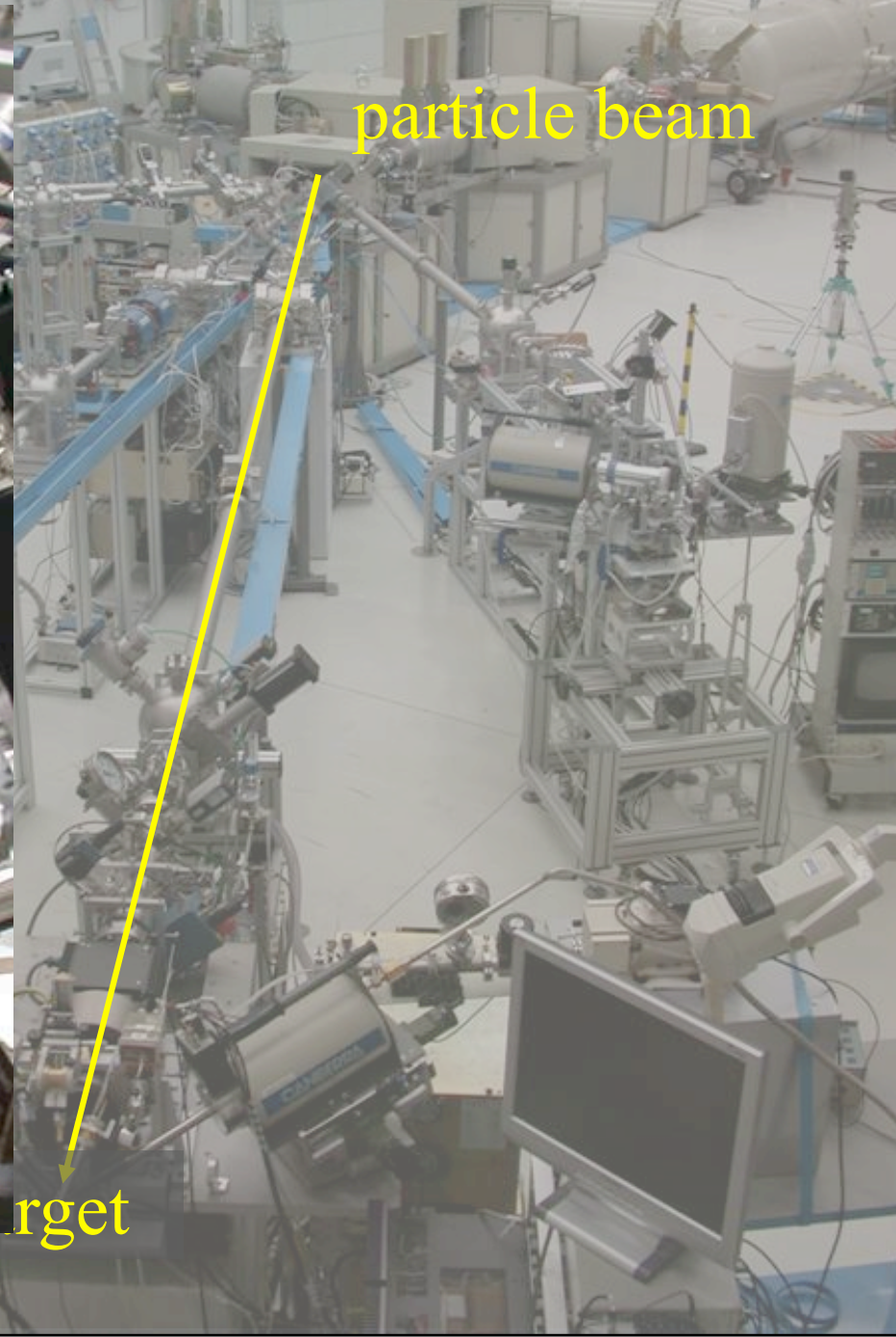
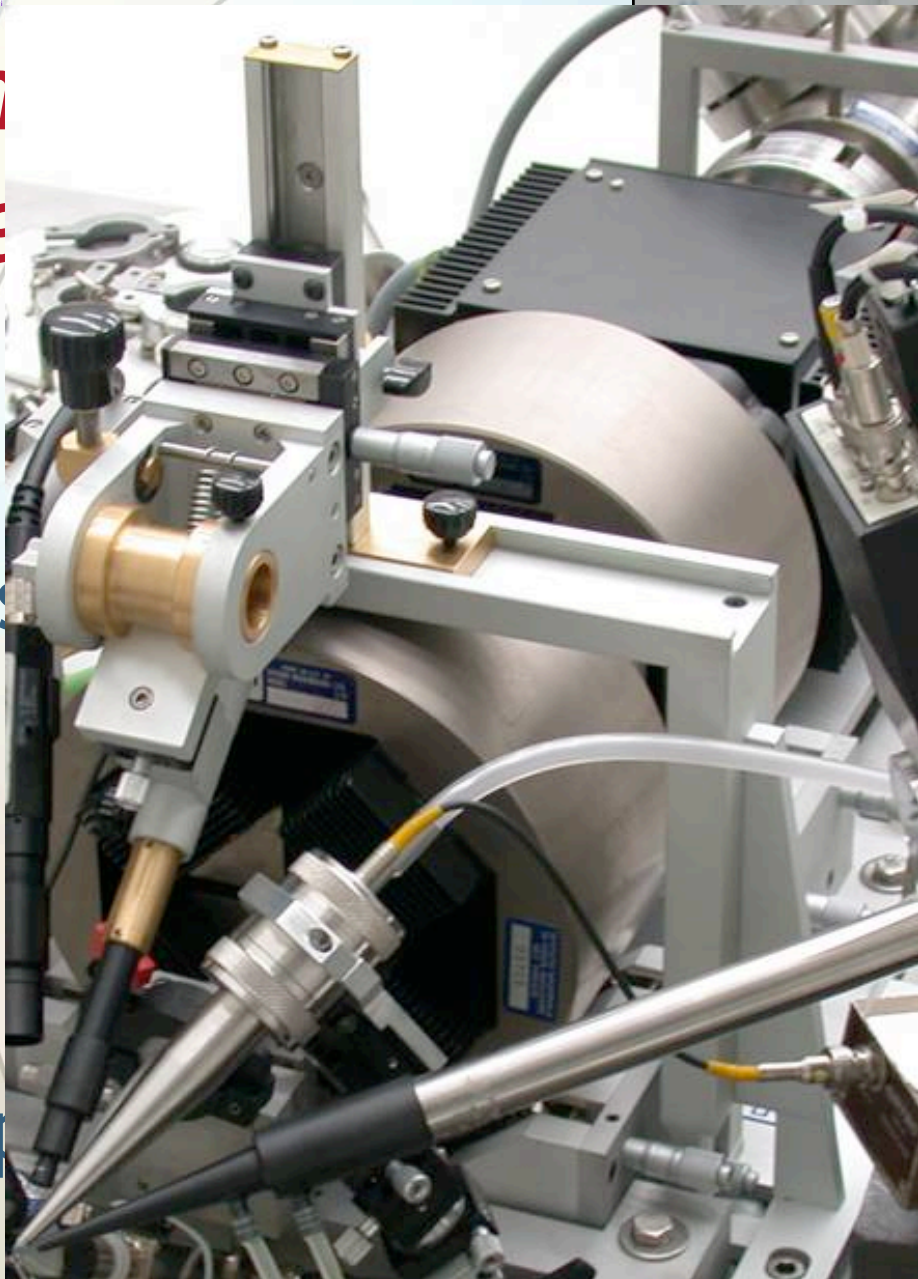


# Linea di

m  
e

Pos

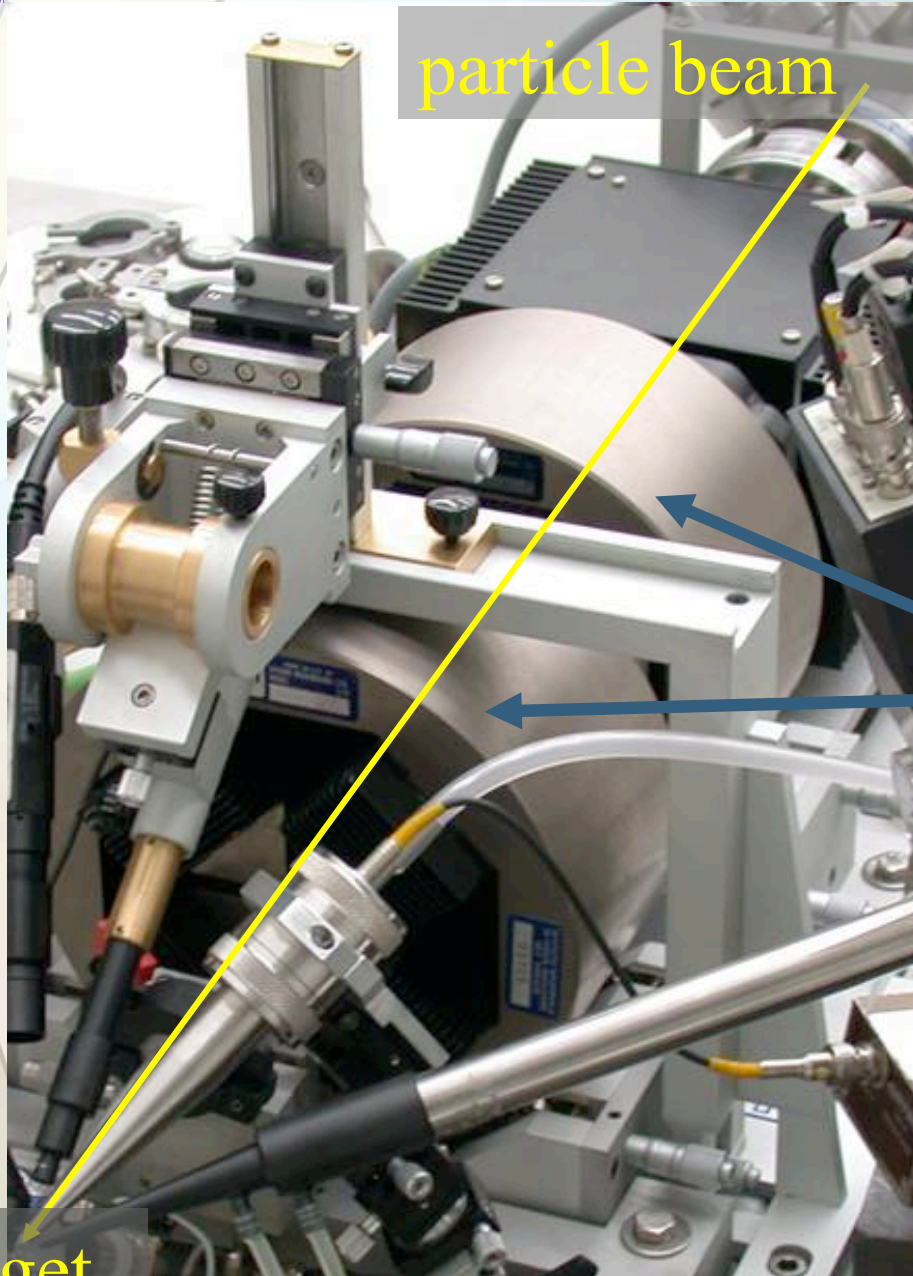
Sp



particle beam

target





particle beam

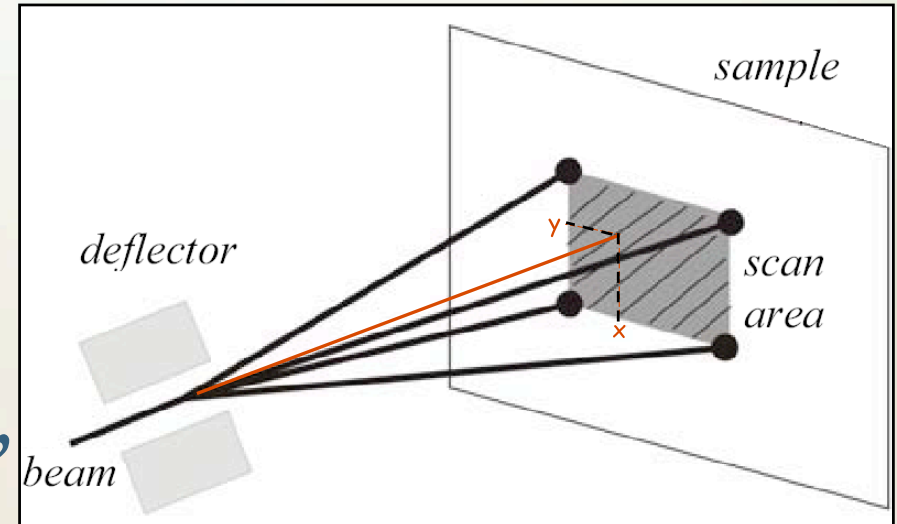
target

*Lente di  
foccheggiamento*

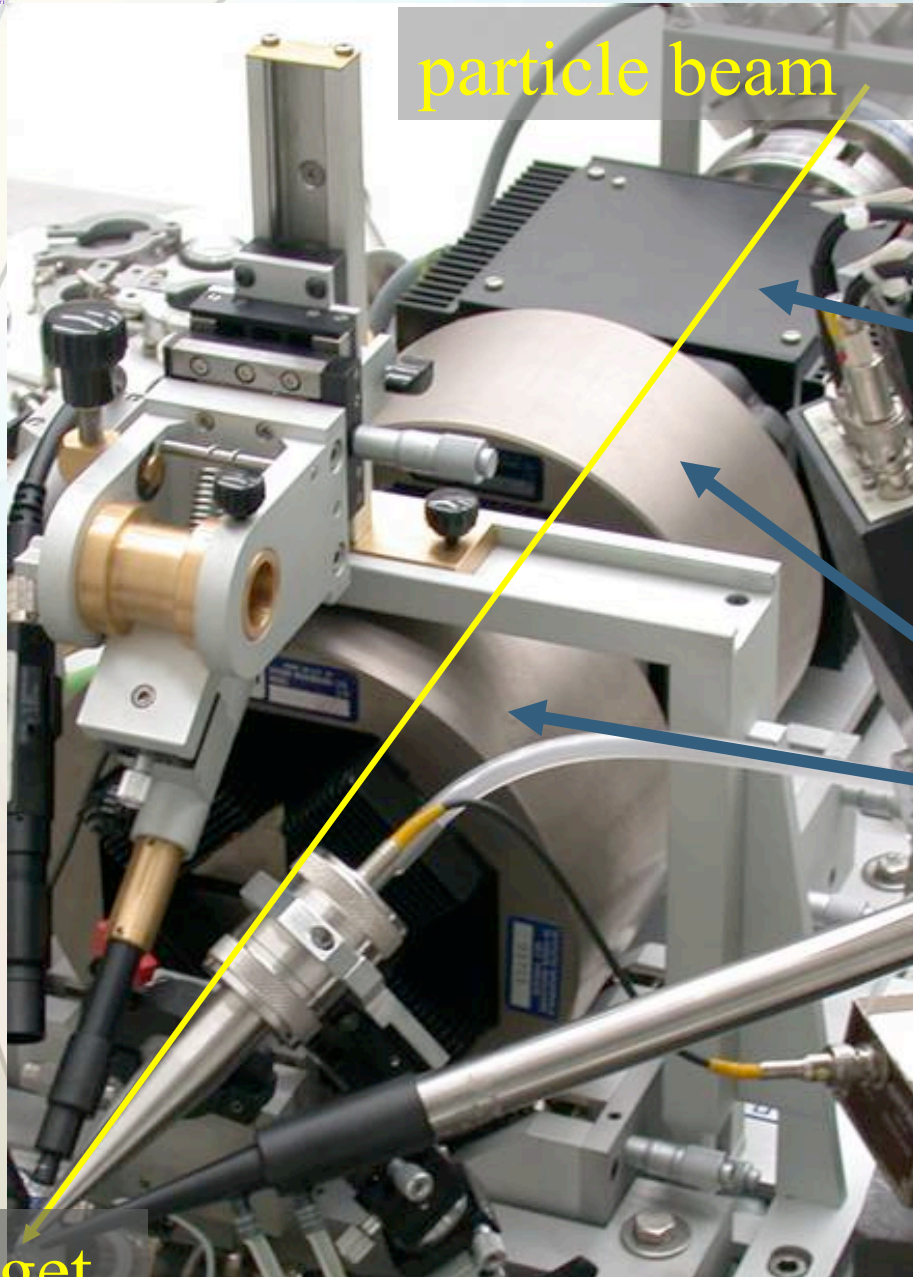
# Mappatura elementale grazie a sistemi di scansione

- 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  $\gamma$ ...) 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*



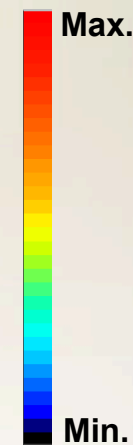
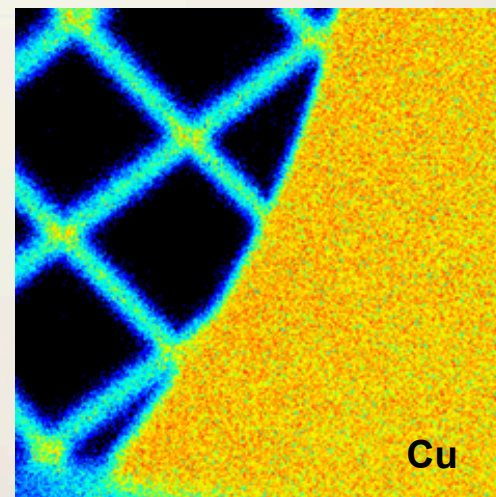
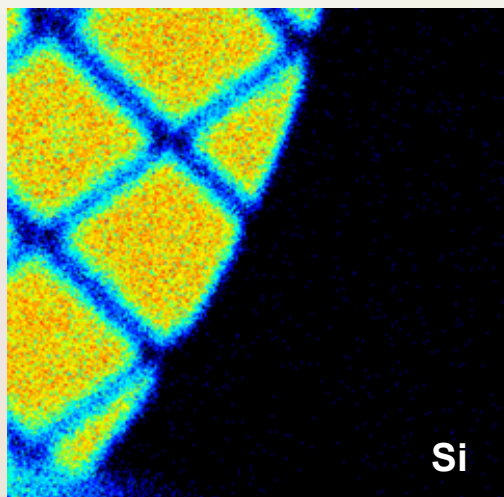
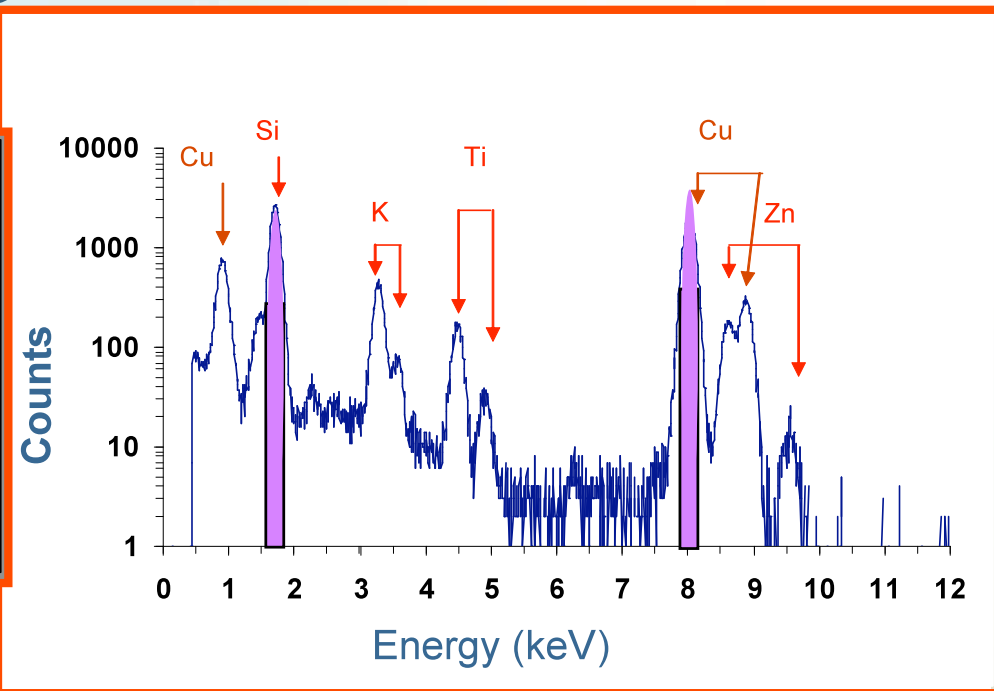
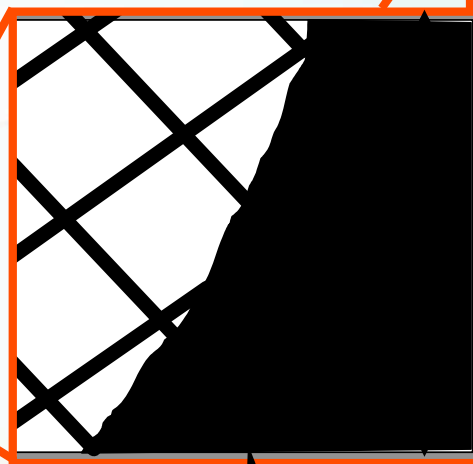
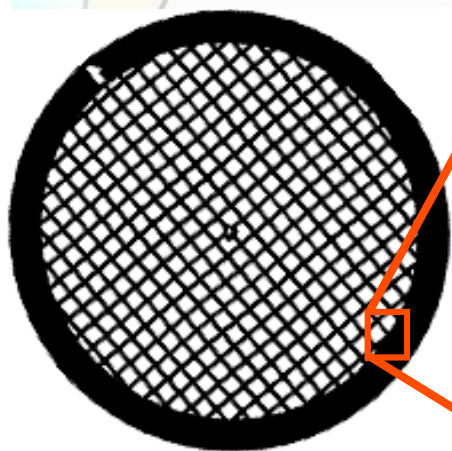
particle beam

sistema di deflessione del fascio

Lente di focheggiamento

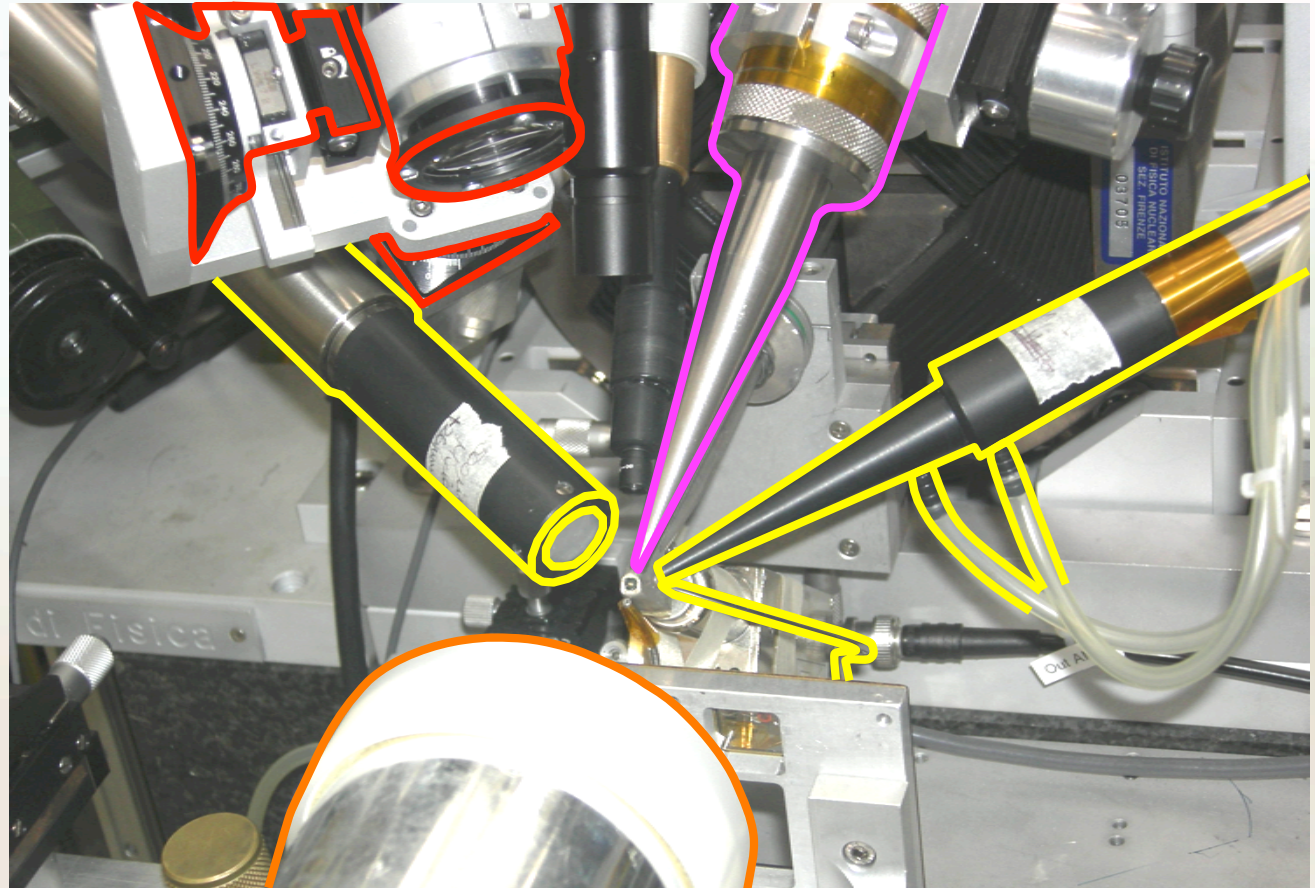
target

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



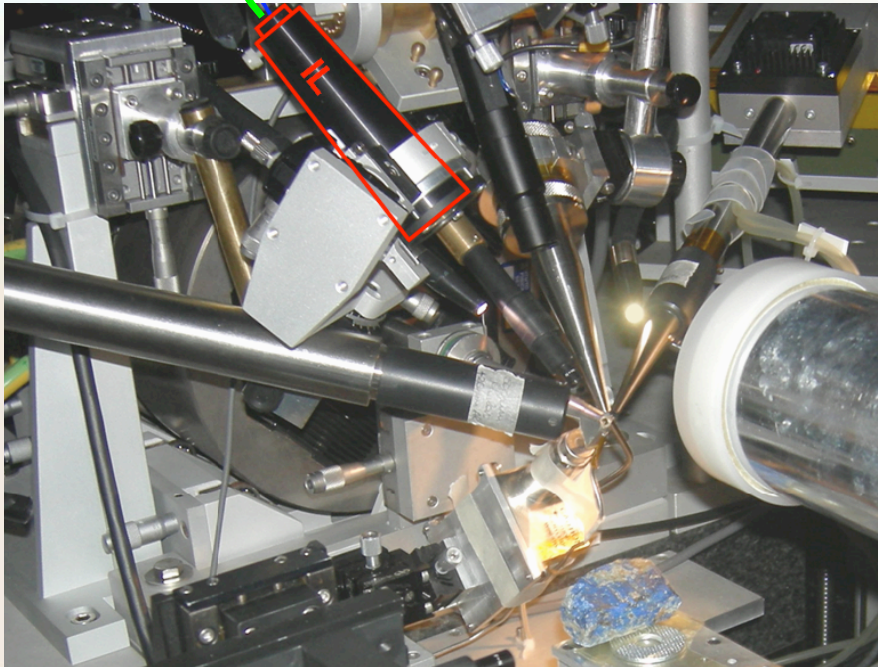
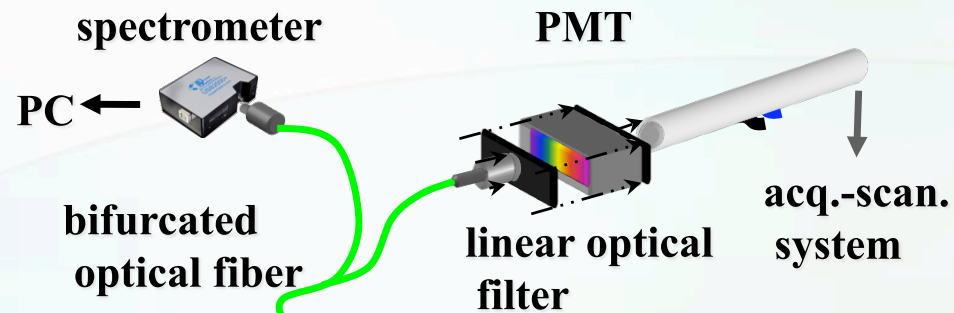
# Set up di rivelazione al punto misura del microfascio esterno

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*

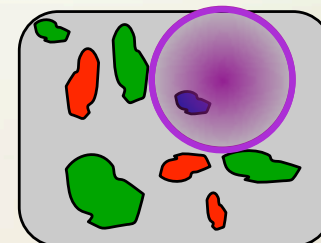
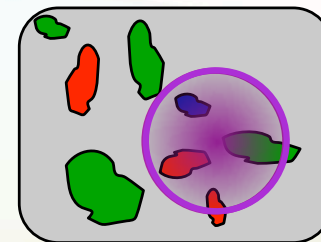
La IBA con fascio esterno  
consente di determinare in modo  
completamente non distruttivo  
la composizione quantitativa di  
qualunque materiale con la possibilità  
di mappatura elementale a una  
risoluzione spaziale fino a  $\sim 10 \mu\text{m}$

# 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:*

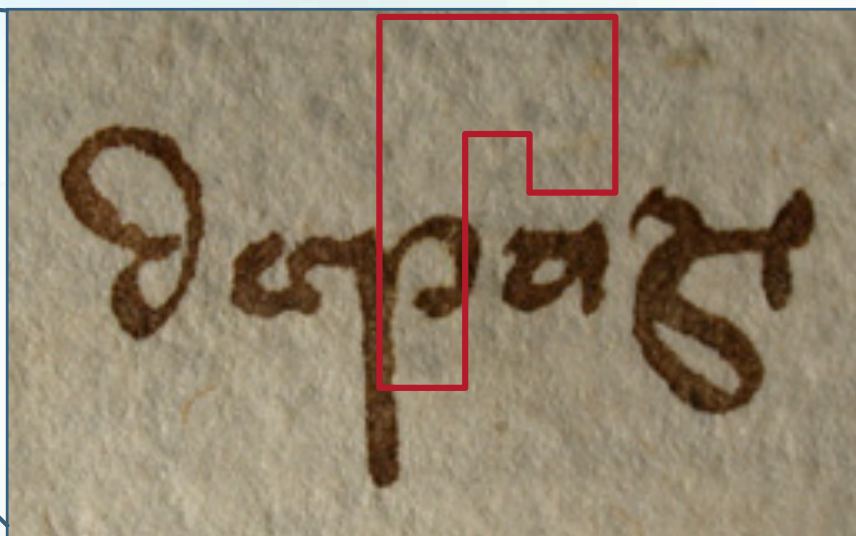
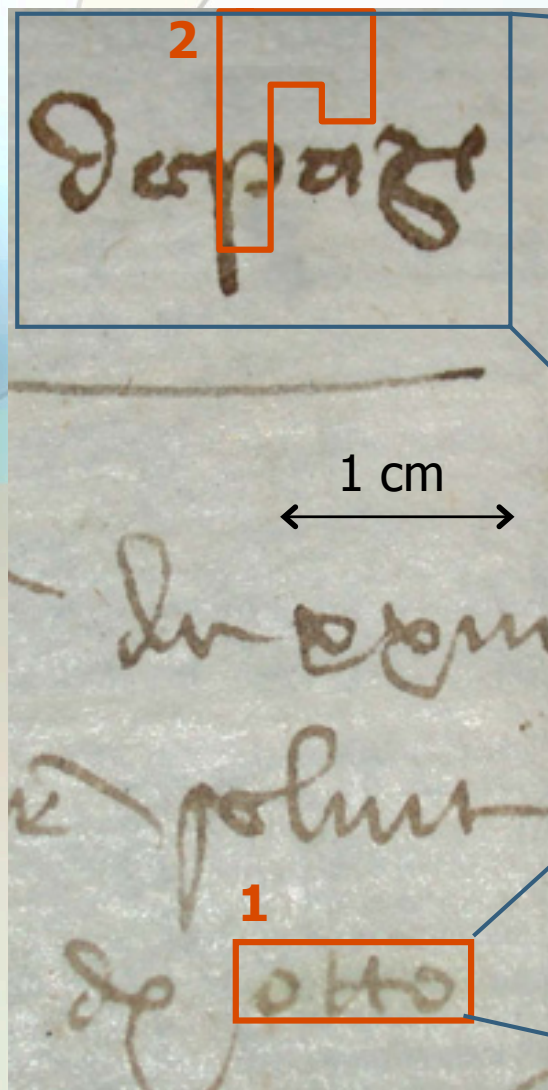
- *mescolare informazioni provenienti da materiali differenti*
- *includere nell'area analizzata zone "anomale", non rappresentative*



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



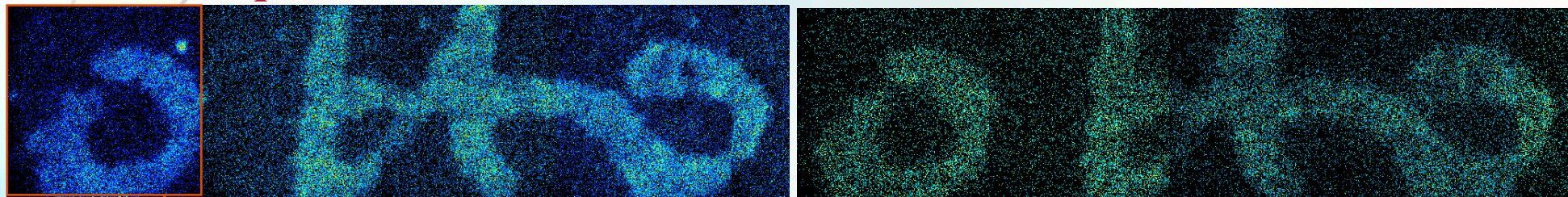
# Analisi a scansione su manoscritti antichi (inchiostro metallo-gallico)



# Zona (1)



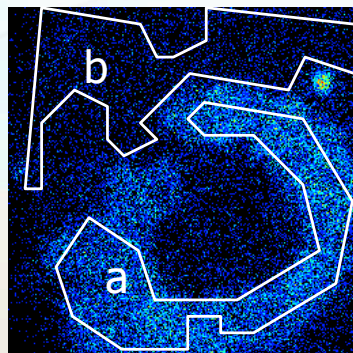
*Fe X map*



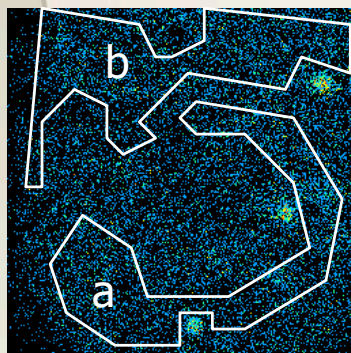
*S X map*

*Cu X map*

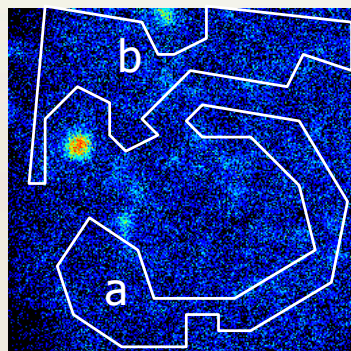
*Fe*



*Si*

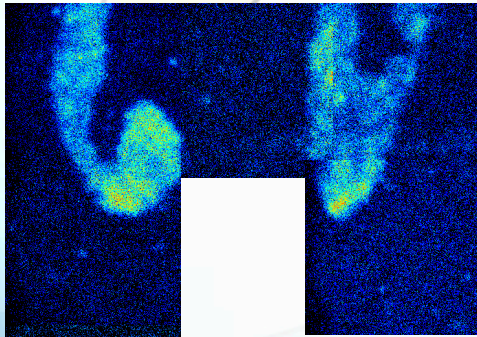
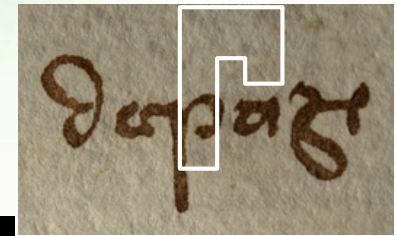


*Ca*

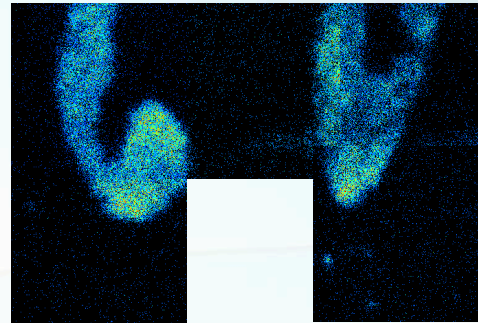


- *si distinguono facilmente le zone su cui fare l'analisi, in questo caso la zona delle scritte (a) da quella del supporto cartaceo nudo (b)*
- *si ha la possibilità di escludere disomogeneità presenti nella carta (visibili nelle mappe del Ca e Si)*

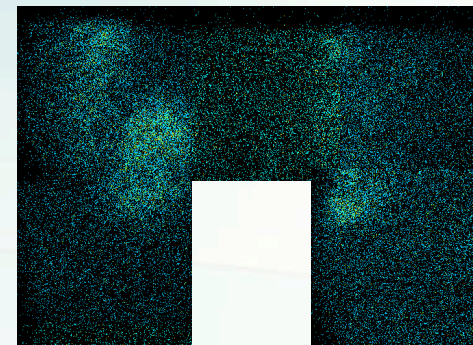
## Zona (2)



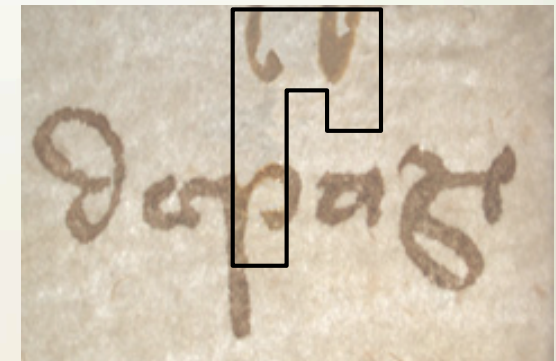
*Fe X map*



*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

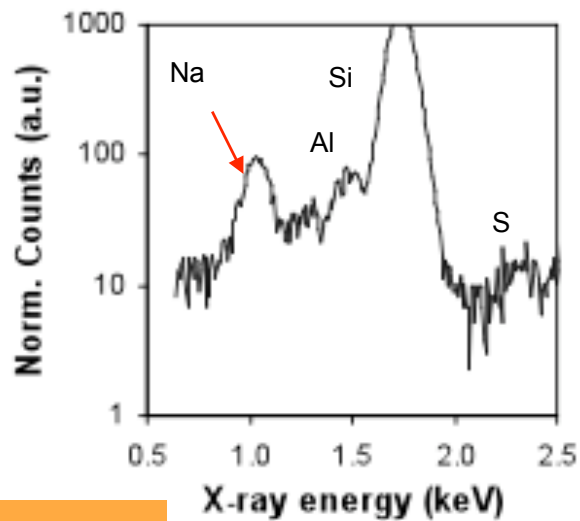
Villa Adriana  
Edificio con tre esedre



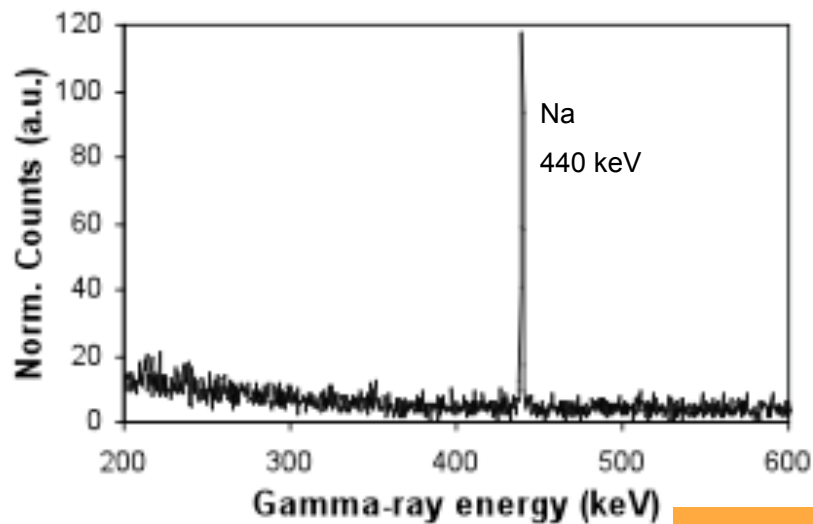
Confronto **PIXE-PIGE** permette di evidenziare differenze di composizione fra **superficie** e **bulk**

Sodio  
spessore sondato in vetro:

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

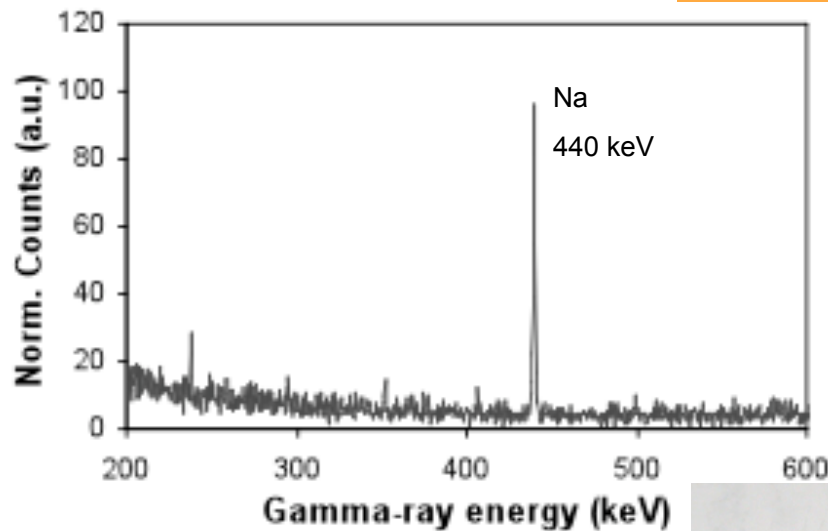
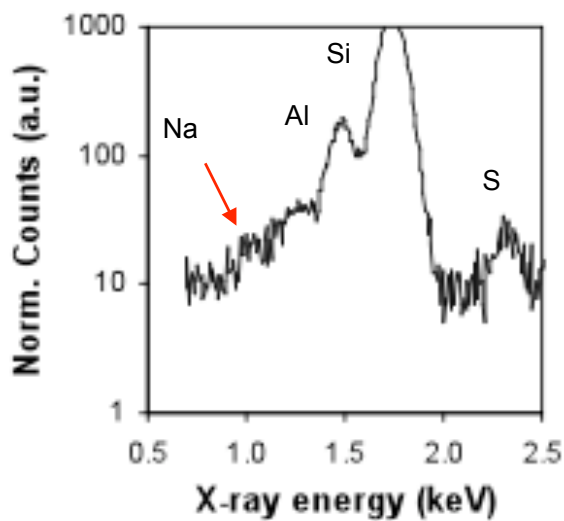


**PIXE**



**PIGE**

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



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



# Tessere di pasta vitrea di Villa Adriana

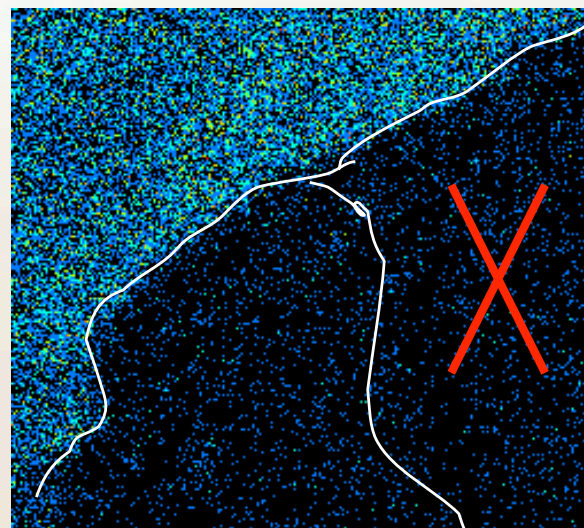
Villa Adriana  
Edificio con tre esedre



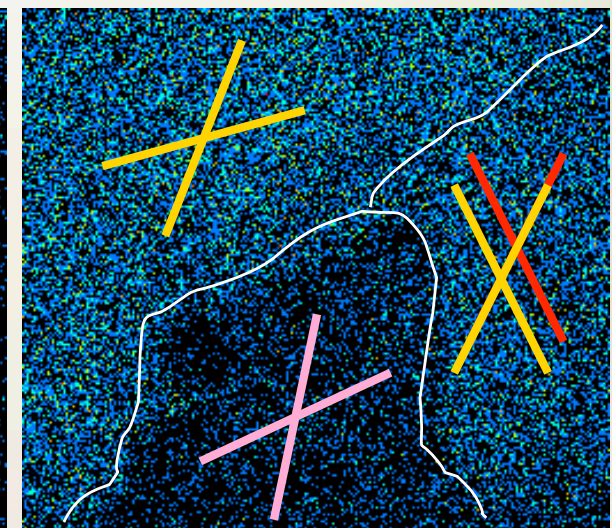
Confronto PIXE-PIGE permette di evidenziare differenze di composizione fra **superficie** e **bulk**

Sodio  
spessore sondato in vetro:

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



Na - mappa X



Na - mappa  $\gamma$

# 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*

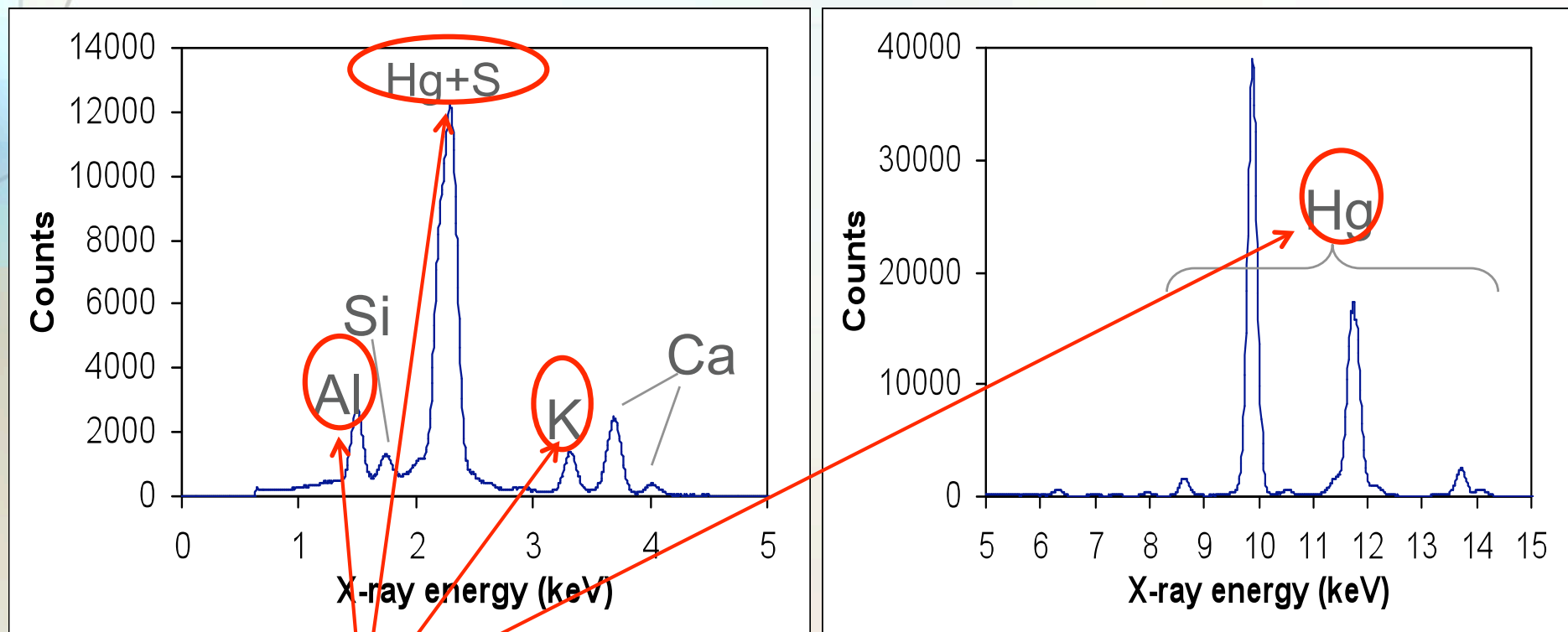


***Imaging composizionale con  
PIXE a scansione, per la prima  
volta su un dipinto "vero"  
(misure svolte alla facility di microfascio esterno)***



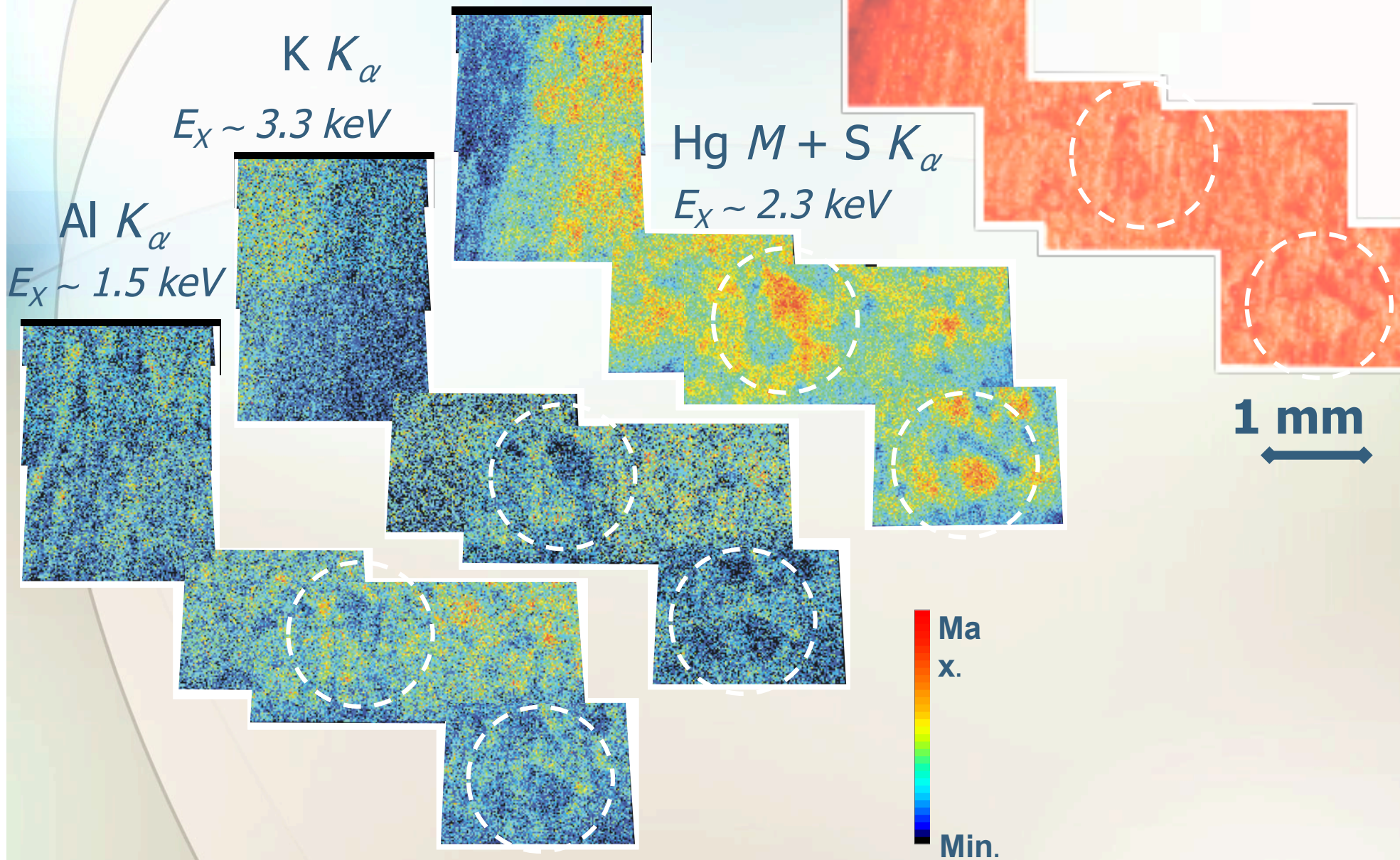
# Esempi di spettri PIXE

*Spettri dei raggi X  
da una singola area di 2x2 mm<sup>2</sup>*

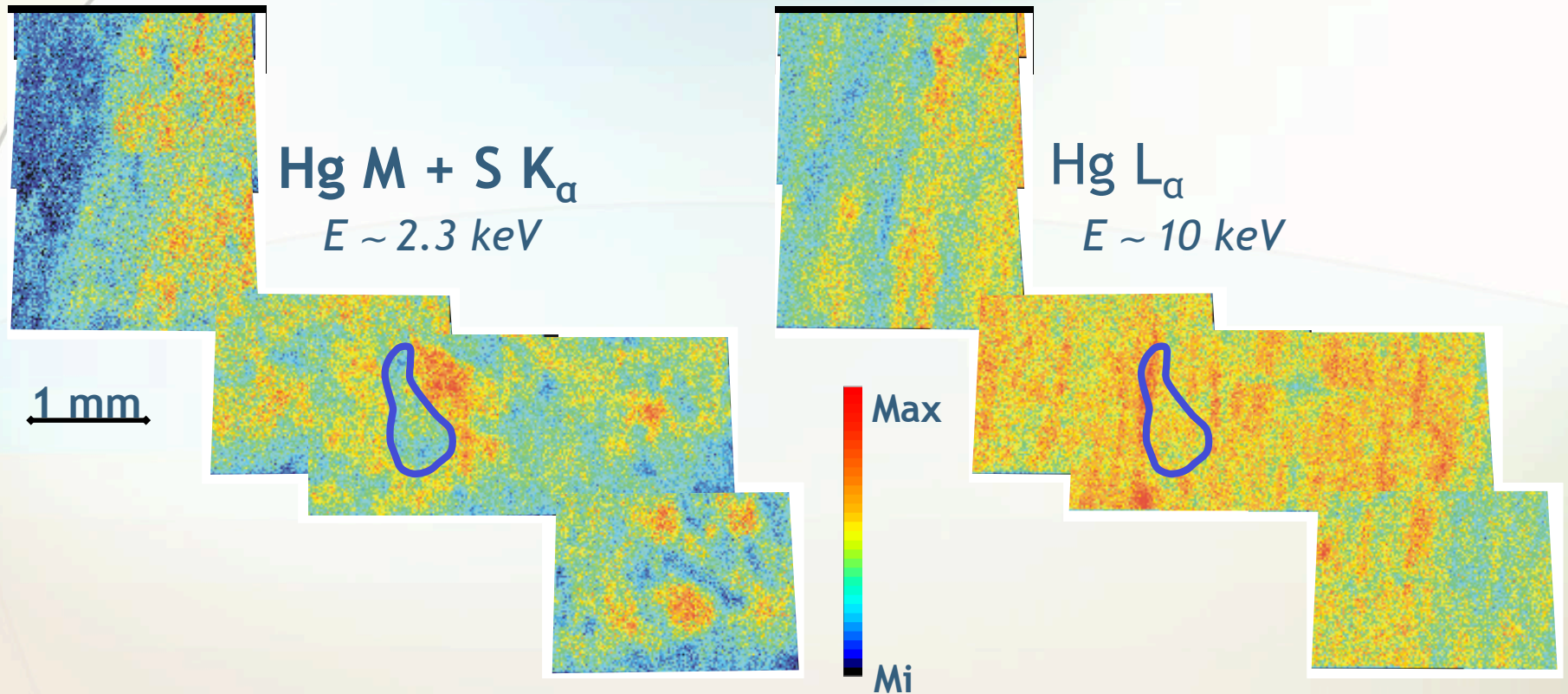


*La distribuzione spaziale può dare informazioni  
su struttura e composizione degli strati pittorici*

# Al, K e Hg...



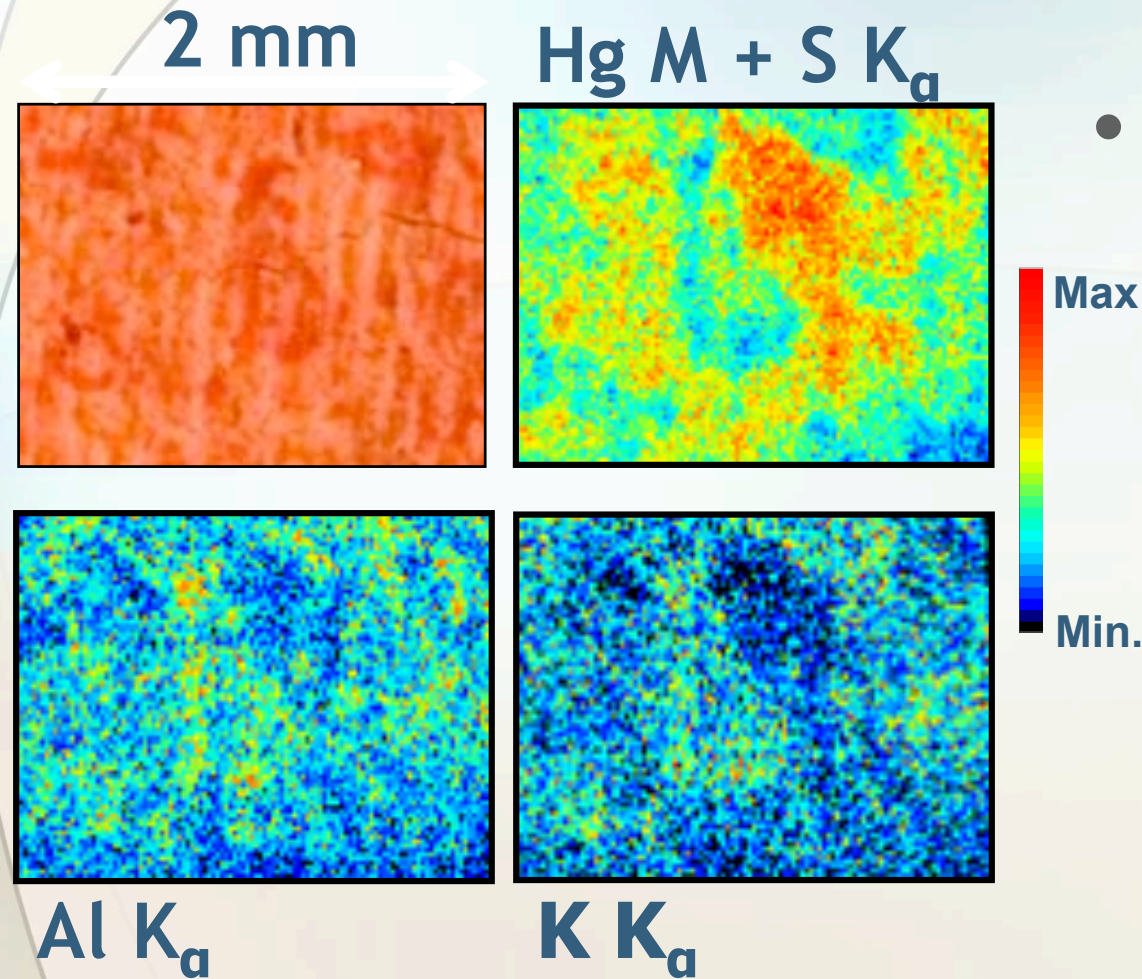
# Hg: righe M e L



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

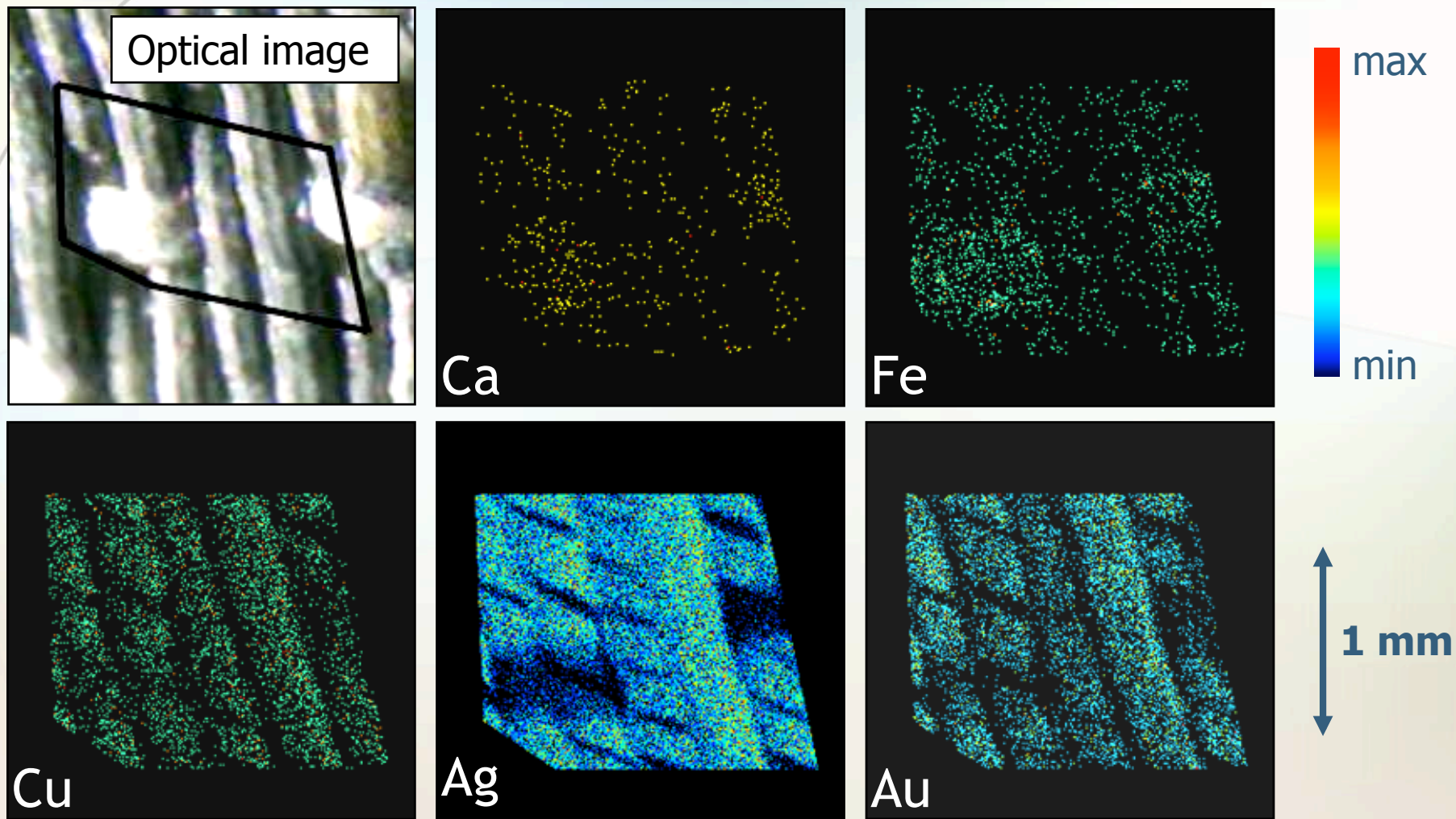


## Obiettivi delle analisi:

- 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

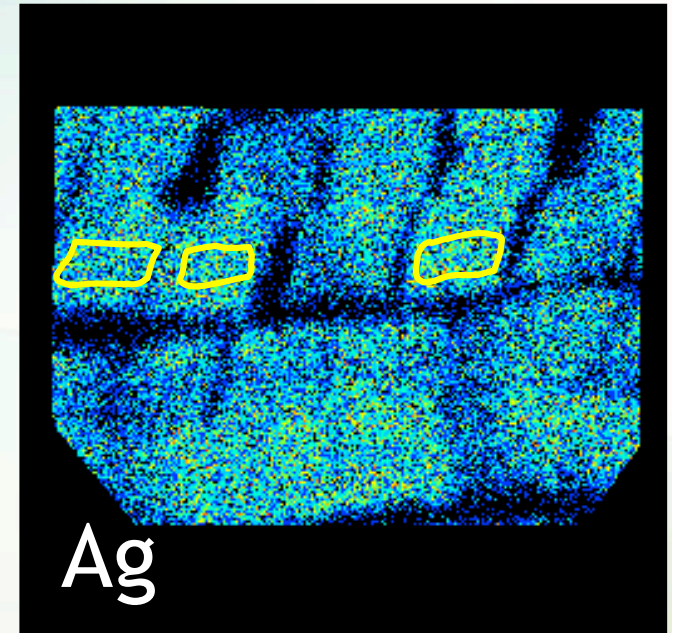
1) Selezione delle zone  
perpendicolari al fascio (per  
evitare effetti dovuti a una  
differente geometria di misura)

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

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



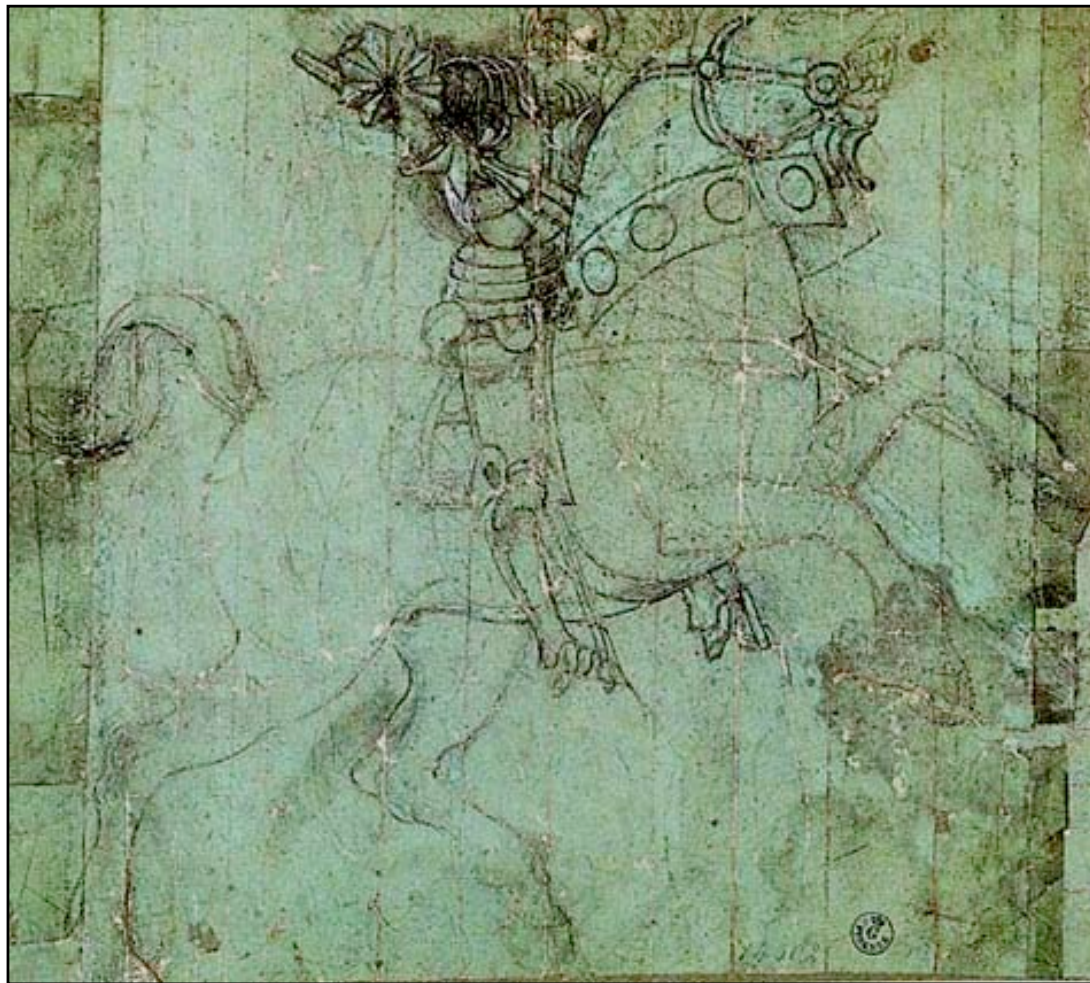
*lega Ag/Cu coperta  
da Au (fluttuazioni  
di Au dovute a  
differente logorio)*



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



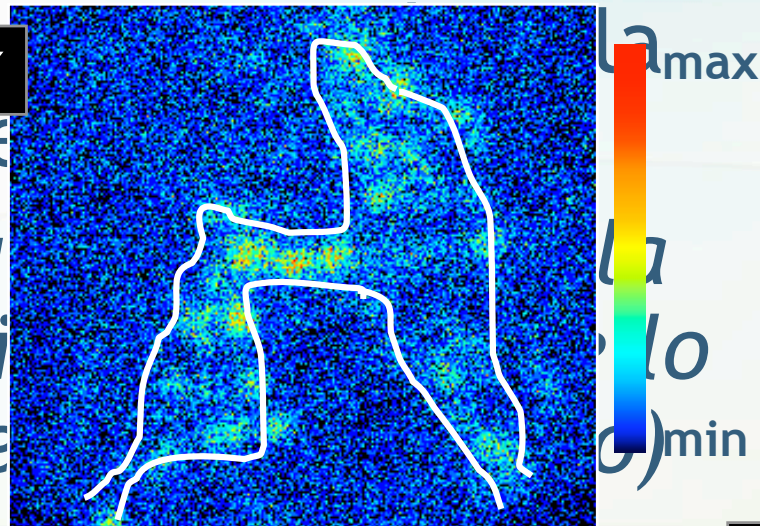
**LEONARDO DA VINCI**  
**STUDIO DI DRAPPEGGIO**

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



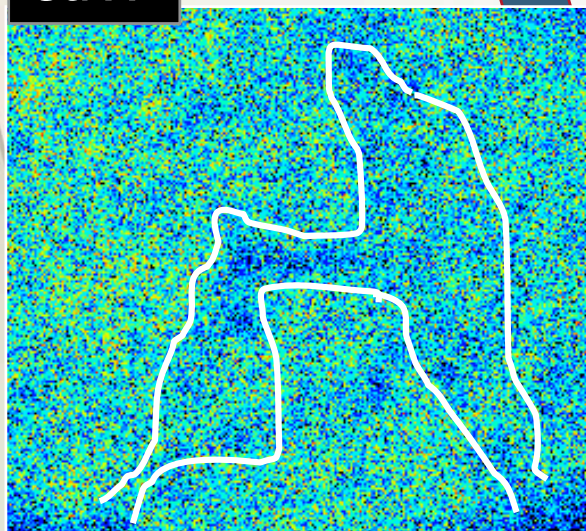
**FILIPPINO LIPPI - STUDIO**  
*Firenze, Opificio delle Pietre Dure*  
punta metallica + carta preparata

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

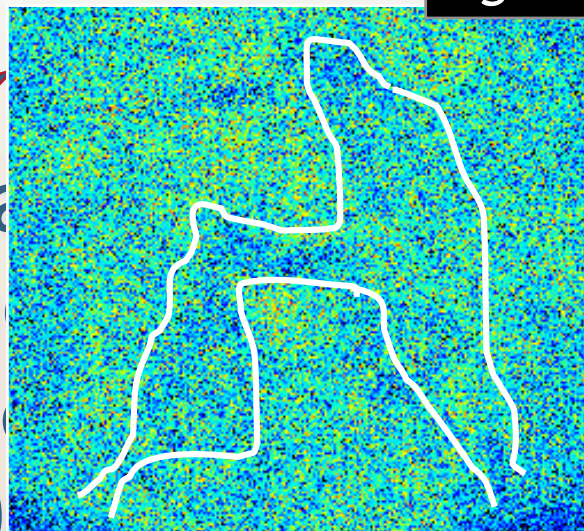


2 mm

**Ca X**



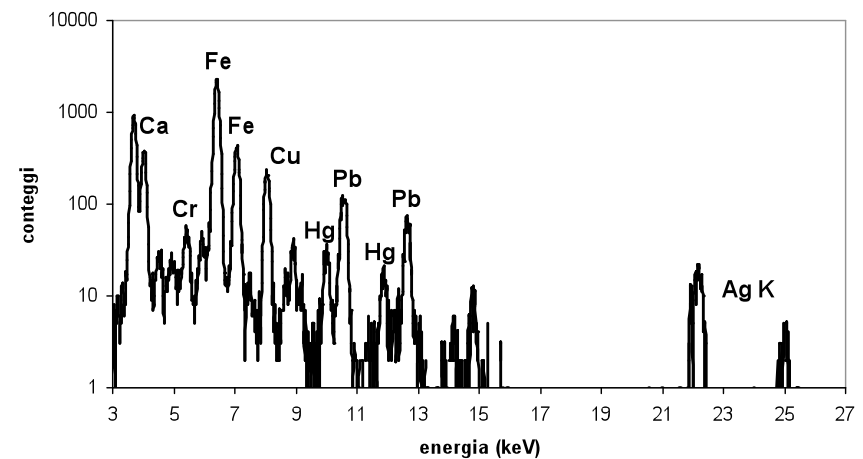
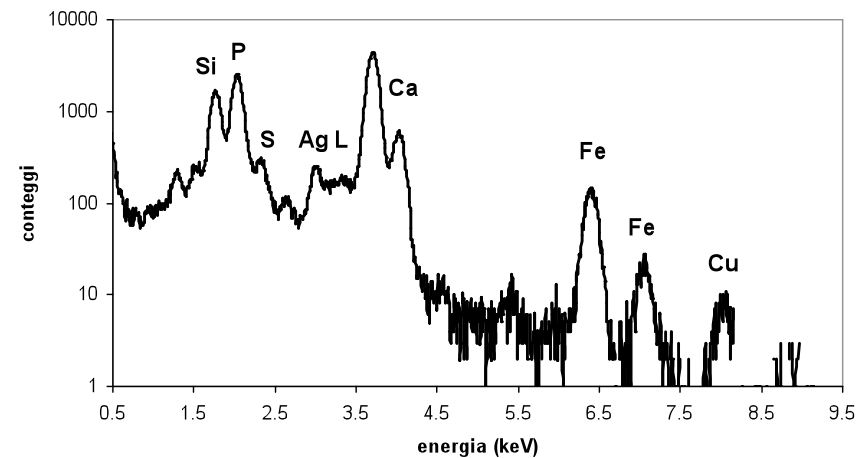
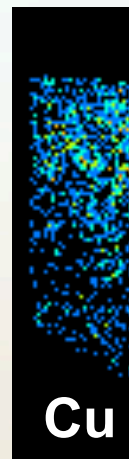
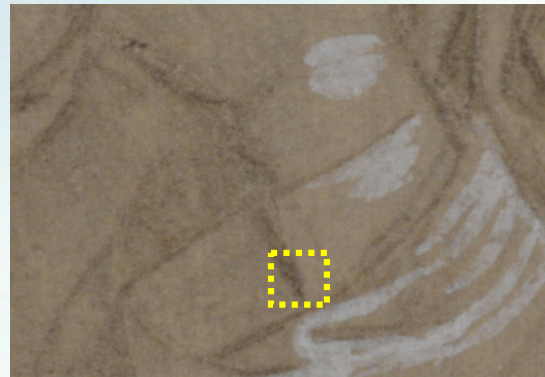
**Hg X**



*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*  $\text{CaCO}_3$

*pirite*  $\text{FeS}_2$

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

*wollastonite*  $\text{CaSiO}_3$

*feldspato*  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

*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

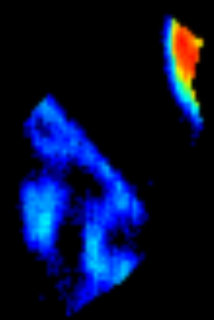
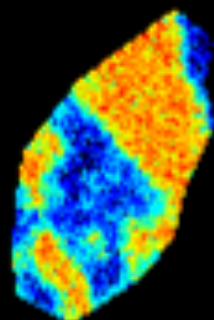
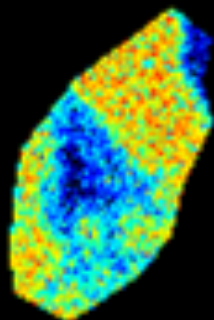
LAZURITE (Na and S)

PIXE  
PIGE  
IL

PIGE Na

PIXE S

IL

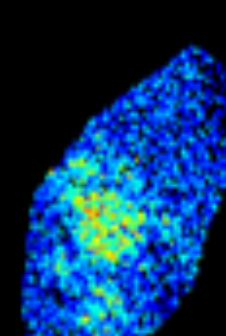
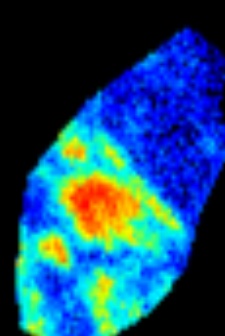
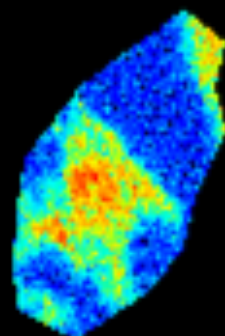
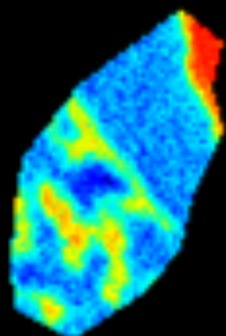


PIXE Ca

PIXE Mg

PIXE K

PIGE F



DIOPSIDE (Ca e Mg)

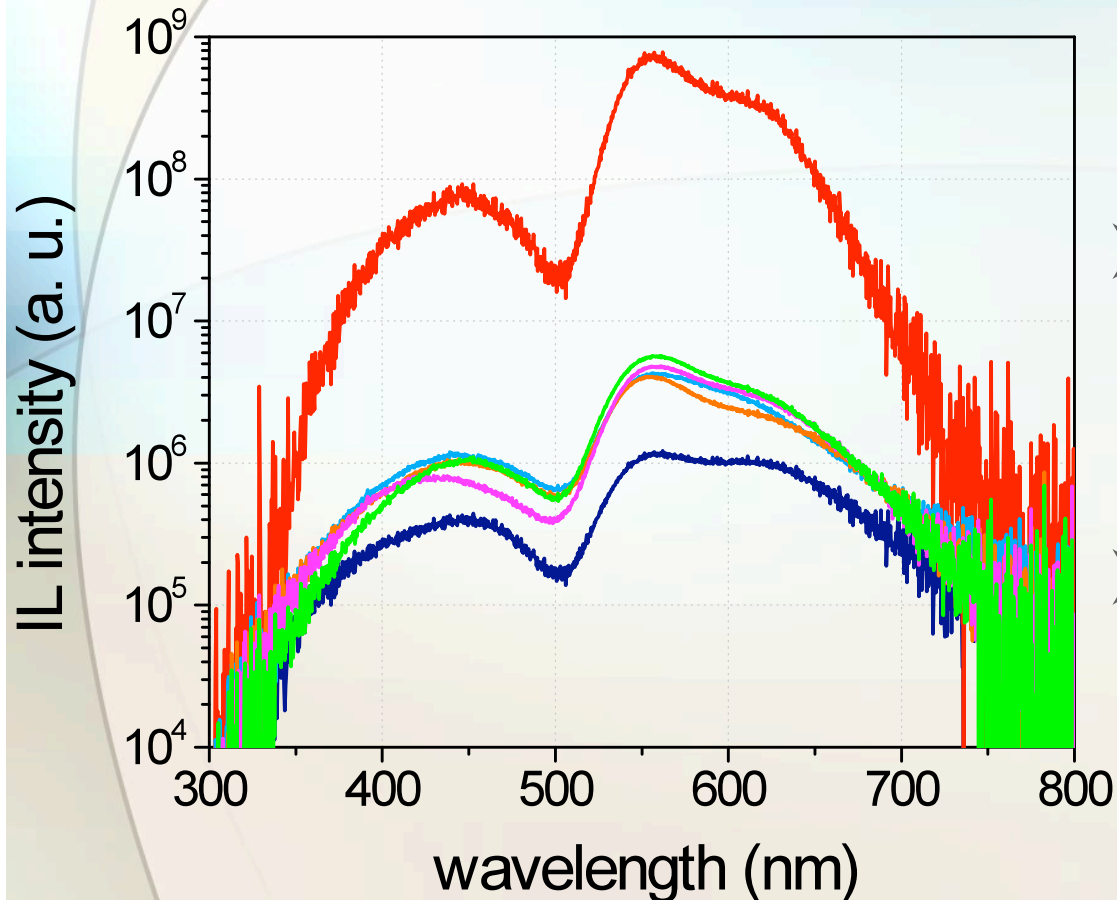
FLOGOPITE (Mg, K e F)



# Primi risultati

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

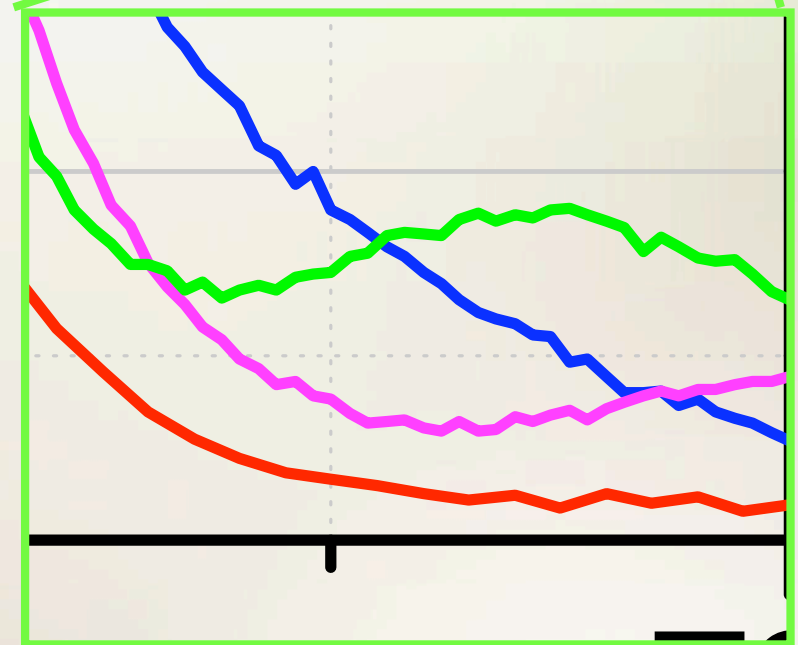
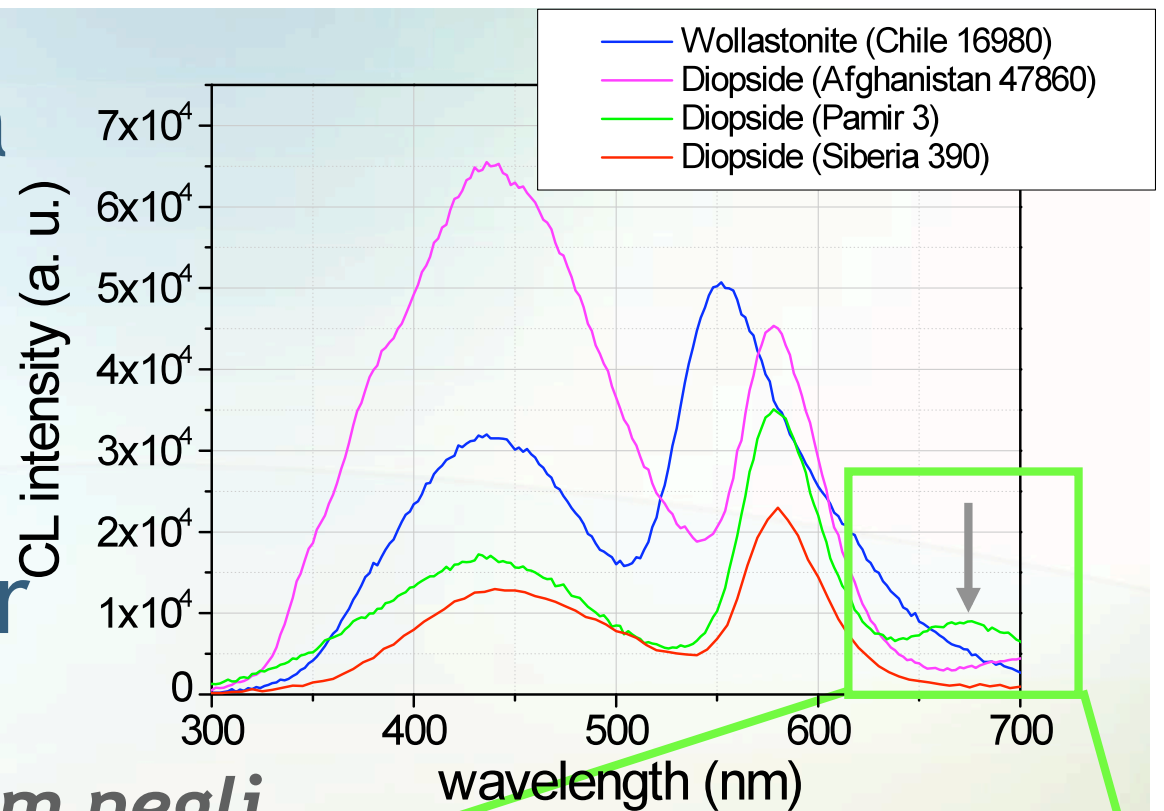
- *Minerale presente solo nel lapislazzuli cileno*
- *Spettro IL tipico, differente da tutti gli altri minerali accessori*



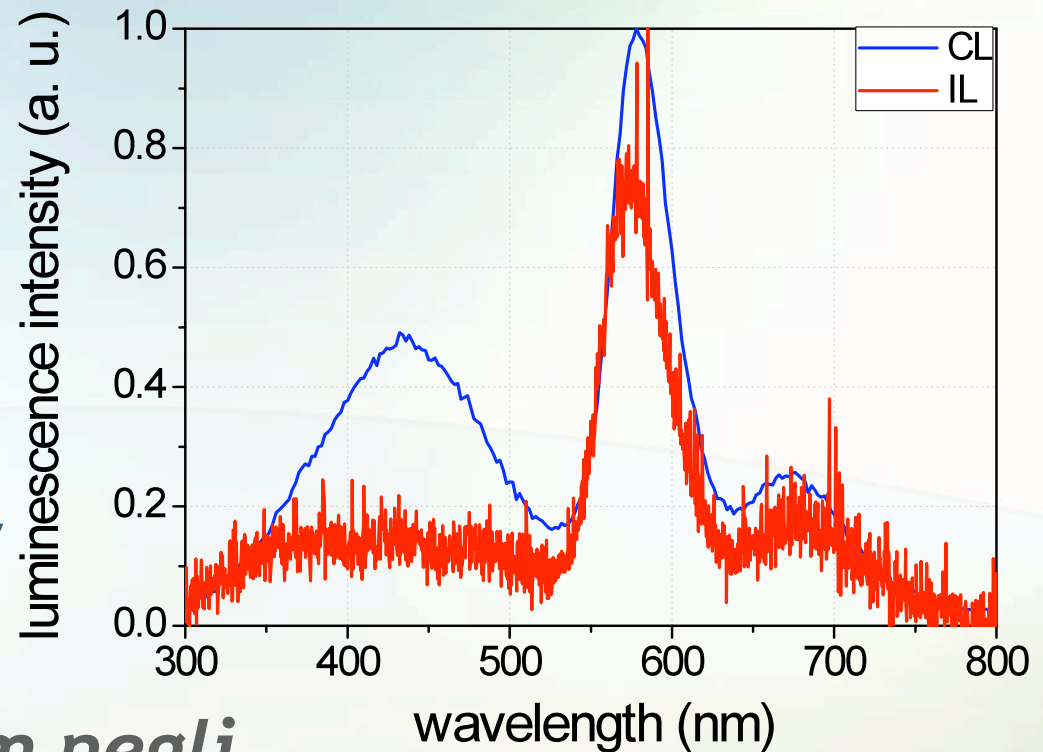
Una misura IL sul lapislazzuli cileno consente una identificazione rapida e univoca

## 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

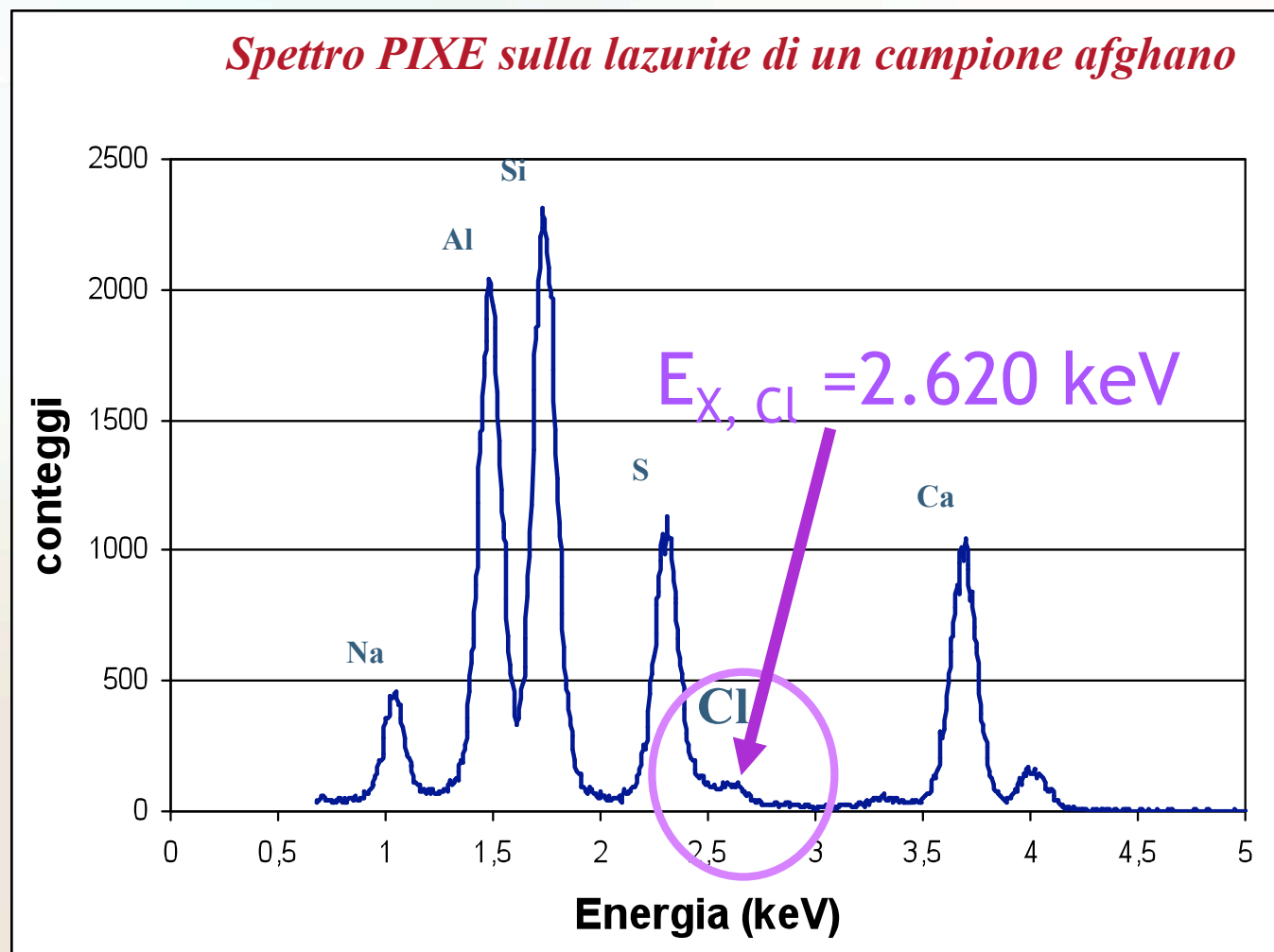


*L'emissione a 690 nm negli  
spettri CL e IL è stata  
osservata solo nei campioni  
del Pamir e potrebbe  
rappresentare un criterio di  
attribuzione della  
provenienza*

# 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>