Come può la Fisica Nucleare aiutare lo studio dei Beni Culturali e il controllo dell'inquinamento?

Pier Andrea Mandò
Dipartimento di Fisica e Astronomia – Università di Firenze
& Sezione INFN di Firenze

(qui portavoce di tutto il Gruppo LABEC-
Laboratorio di tecniche nucleari per l'Ambiente e i BEni Culturali)

Cosa c’entra

la Fisica Nucleare

coi Beni Culturali?

Sono molte le tecniche, metodologie e strumenti della Fisica Nucleare che si usano per l'analisi dei Beni Culturali

Fra le più importanti:

Tecniche di analisi della composizione dei materiali utilizzati

Datazioni dirette o indirette

Ma queste informazioni servono a qualcuno?

E per fare cosa?

In effetti, servono molto agli storici dell'arte, agli archeologi, ai restauratori

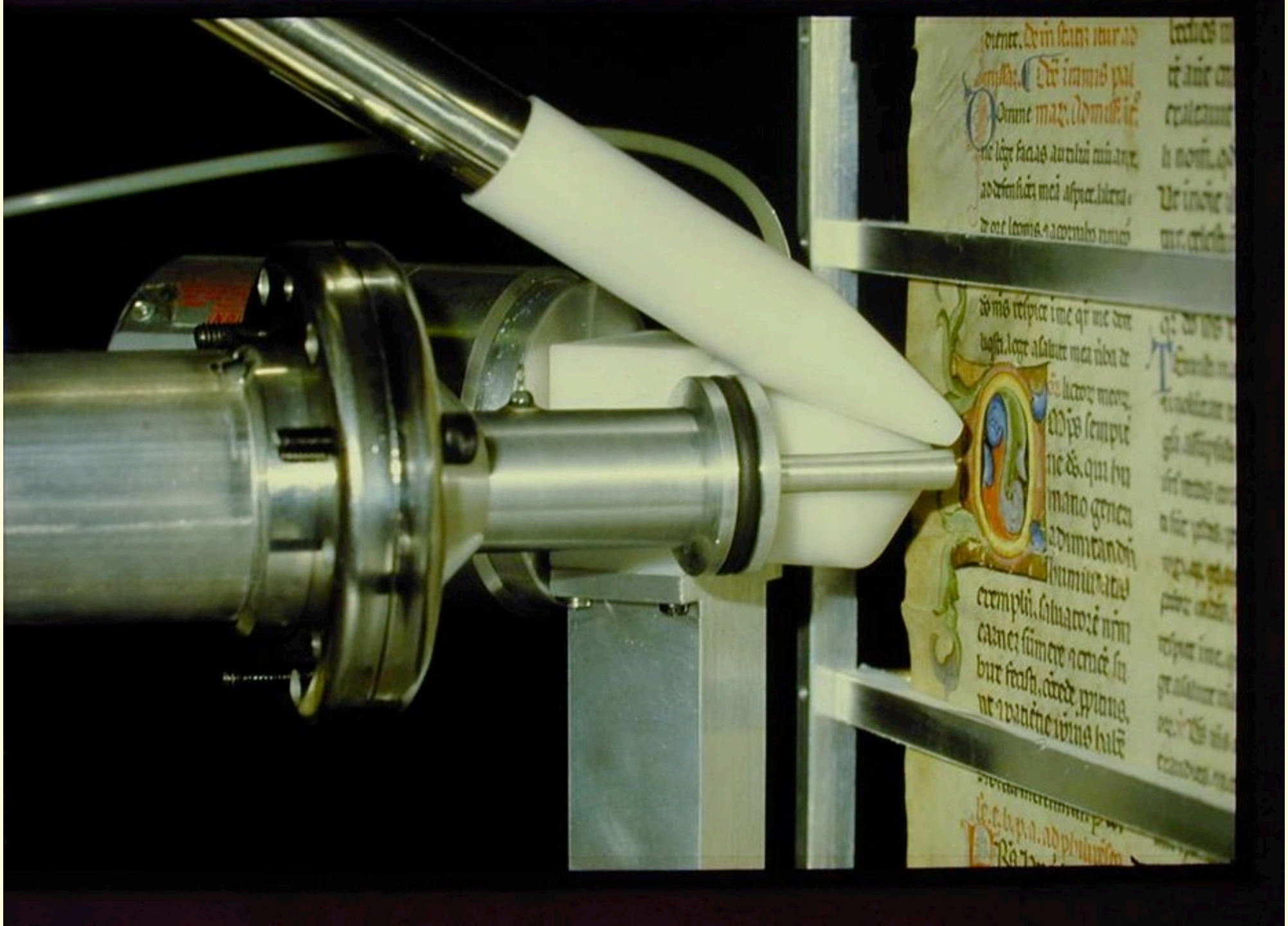
per arricchire e corroborare anche con dati oggettivi le interpretazioni basate su evidenze stilistiche (per gli storici) o di scavo (per gli archeologi), ad esempio

e per i restauratori, per intervenire con cognizione di causa negli interventi conservativi, sapendo quali sono i materiali originali da "proteggere"

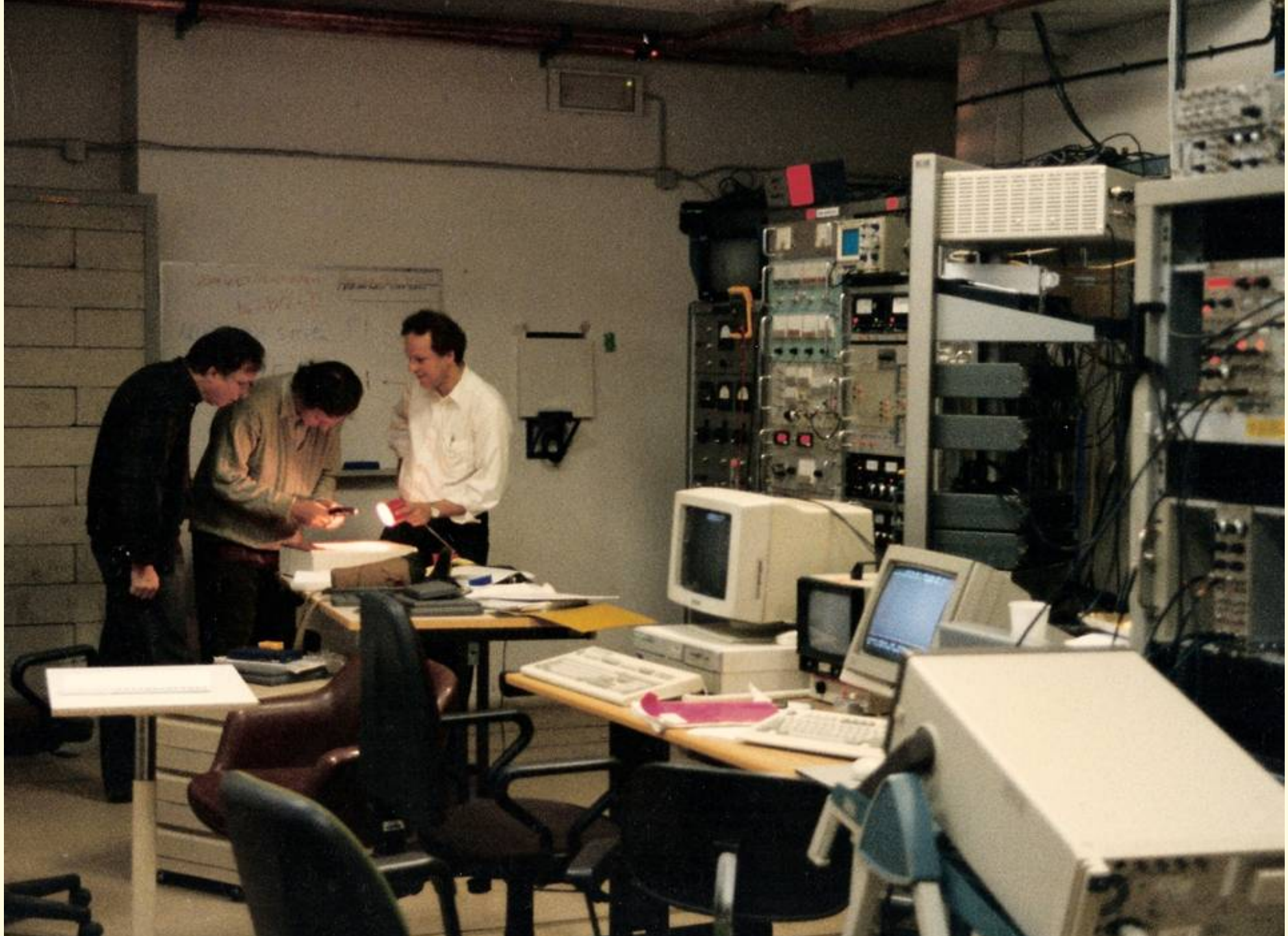
In Italia....

siamo stati pionieri della Ion Beam Analysis (IBA) applicata ai Beni Culturali

A Firenze abbiamo cominciato quasi 35 anni fa, usando un vecchio acceleratore Van de Graaff da 3 MV dell'INFN "ereditato" da misure di fisica nucleare fondamentale



≈ 1987



≈ 1992

≈ 1992

LABEC, Polo Scientifico di Sesto Fiorentino

INFN
LABEC
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratorio di tecniche nucleari
per l'Ambiente e i Beni Culturali

FLORENTINA STUDIORUM UNIVERSITAS

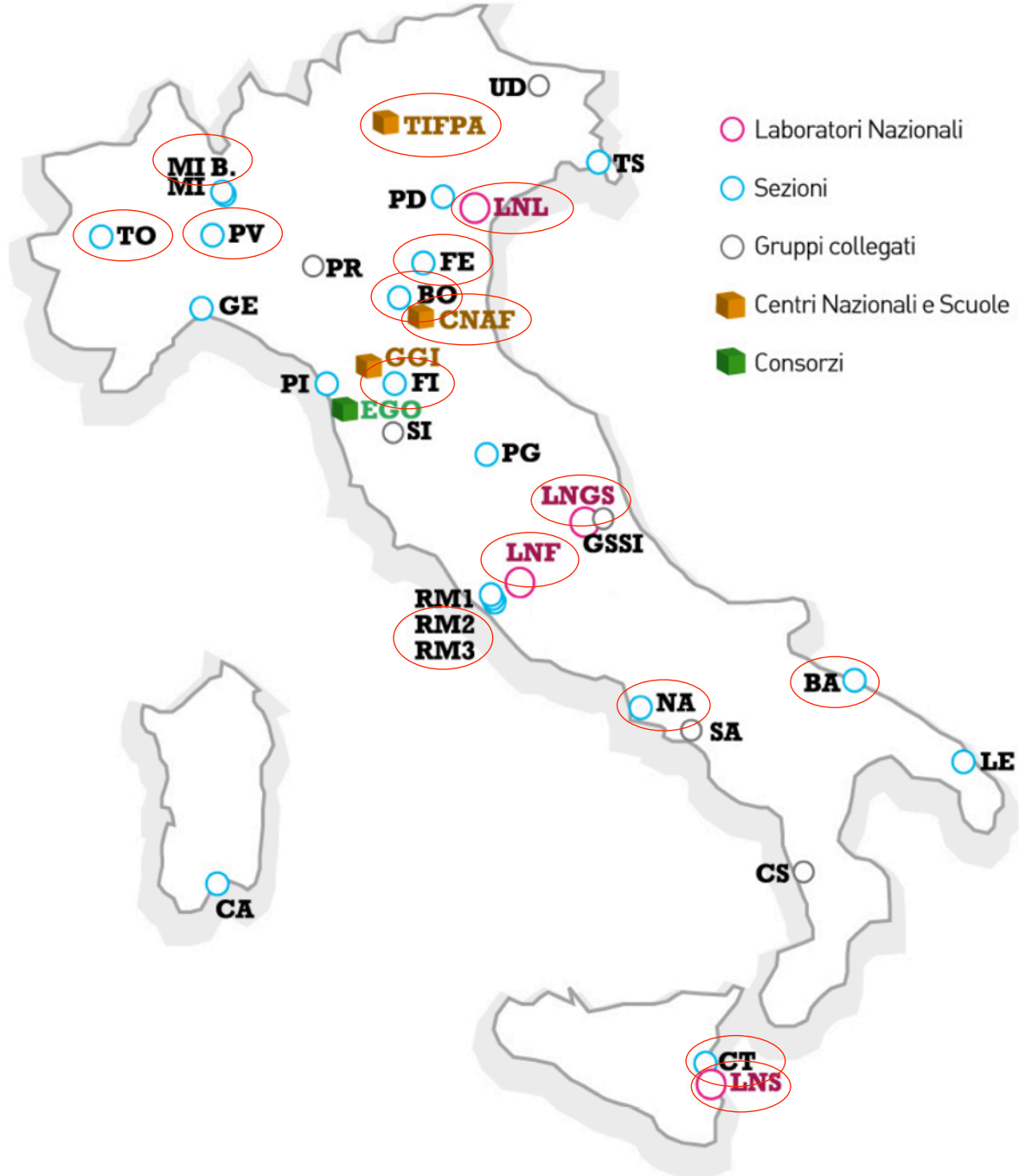
INFN
LABEC
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratorio di tecniche nucleari
per l'Ambiente e i Beni Culturali

Abbiamo lavorato e lavoriamo in stretto contatto con storici dell'arte e della scienza, archeologi, Istituti per la Conservazione, Sovrintendenze, e ovviamente anche altri scienziati, in Italia (CNR e molte Università) e nel mondo

Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France
Max Planck Institut für WissenschaftsGeschichte Berlin
Centro de Micro Análisis de Materiales Madrid
Centro Nacional de Acceleradores Sevilla
University of Surrey, Guildford
International Atomic Energy Agency
New York University Abu Dhabi
Universidad Nacional de San Martin, Buenos Aires

Istituto Nazionale di Fisica Nucleare

Cultural Heritage Network



strutture INFN attive in CHNet

INFN

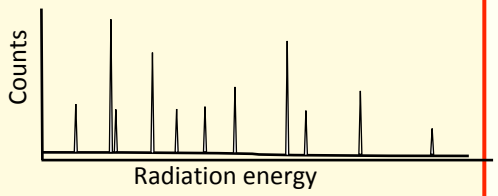
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare

INFN
LABEC
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratorio di tecniche nucleari
per l'Ambiente e i Beni Culturali

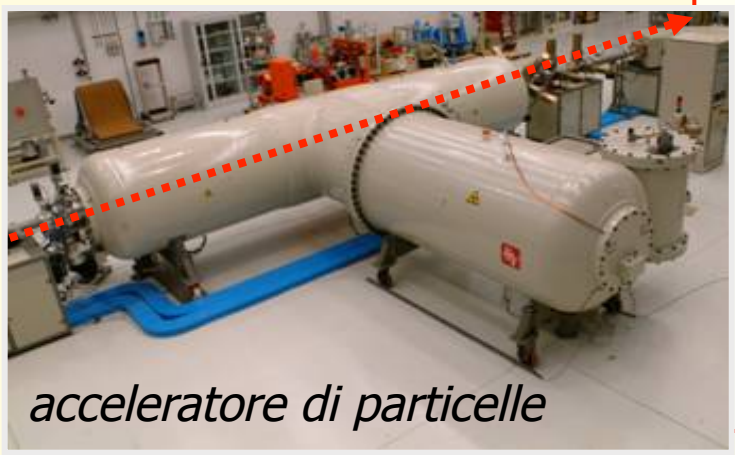
Ion Beam Analysis (IBA)

- Analisi di composizione dei materiali usando fasci di particelle cariche (tipicamente protoni di energia di qualche MeV)

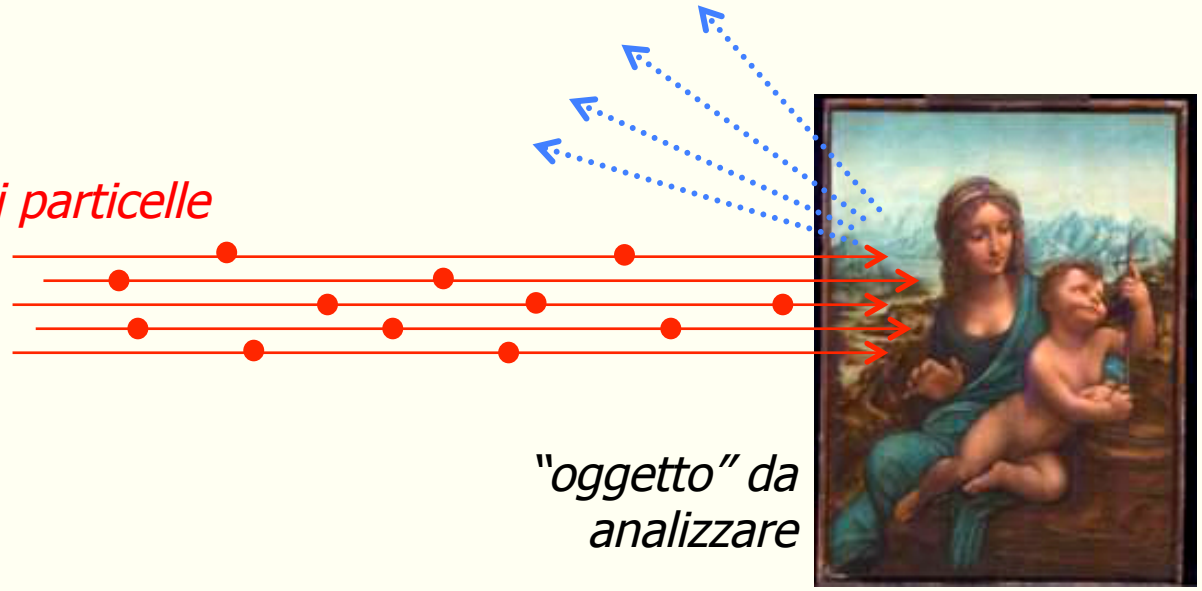
rivelazione delle radiazioni e analisi delle loro energie



emissione di radiazioni (raggi X o γ, particelle…)
di energie caratteristiche

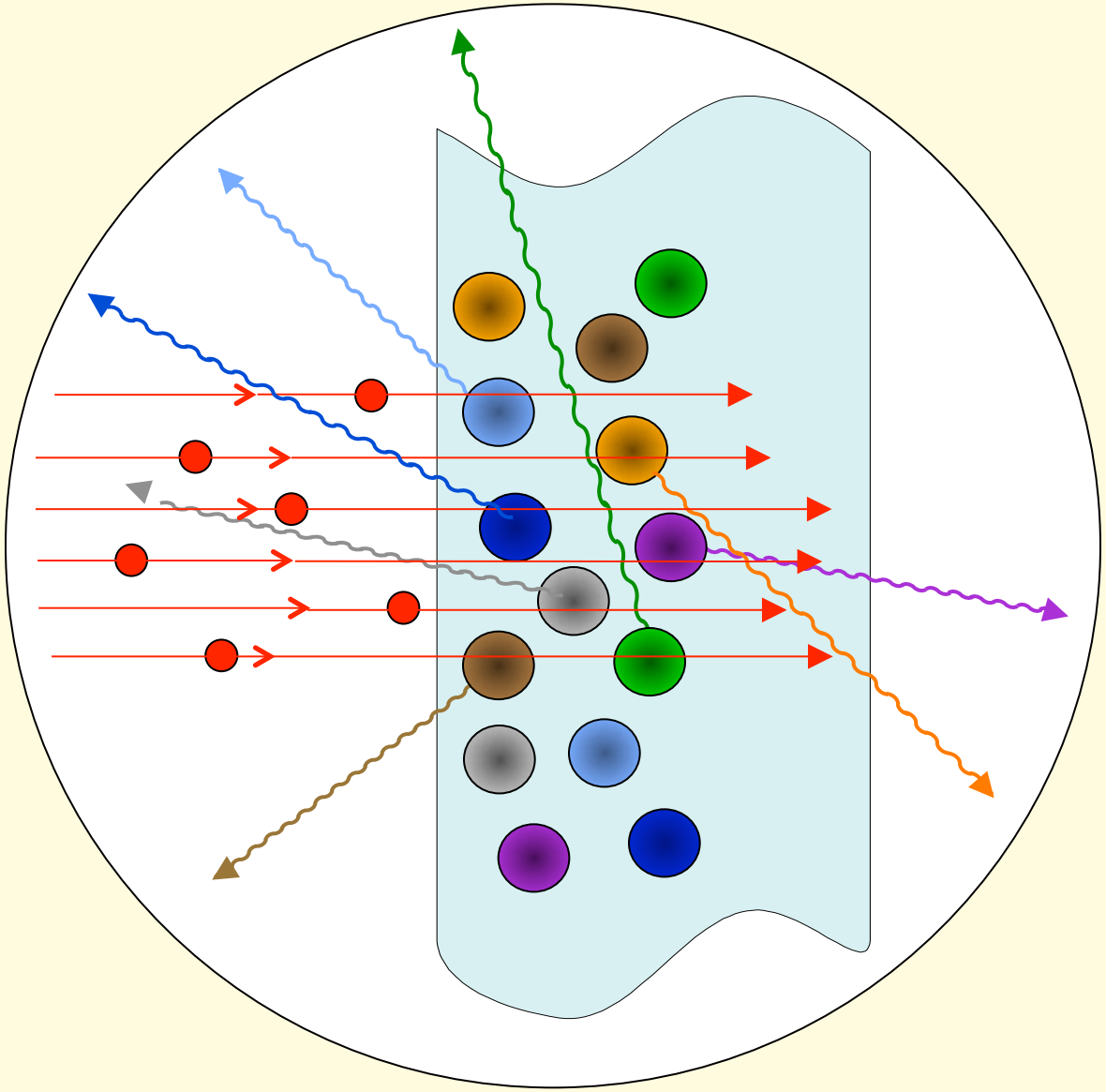


fascio di particelle

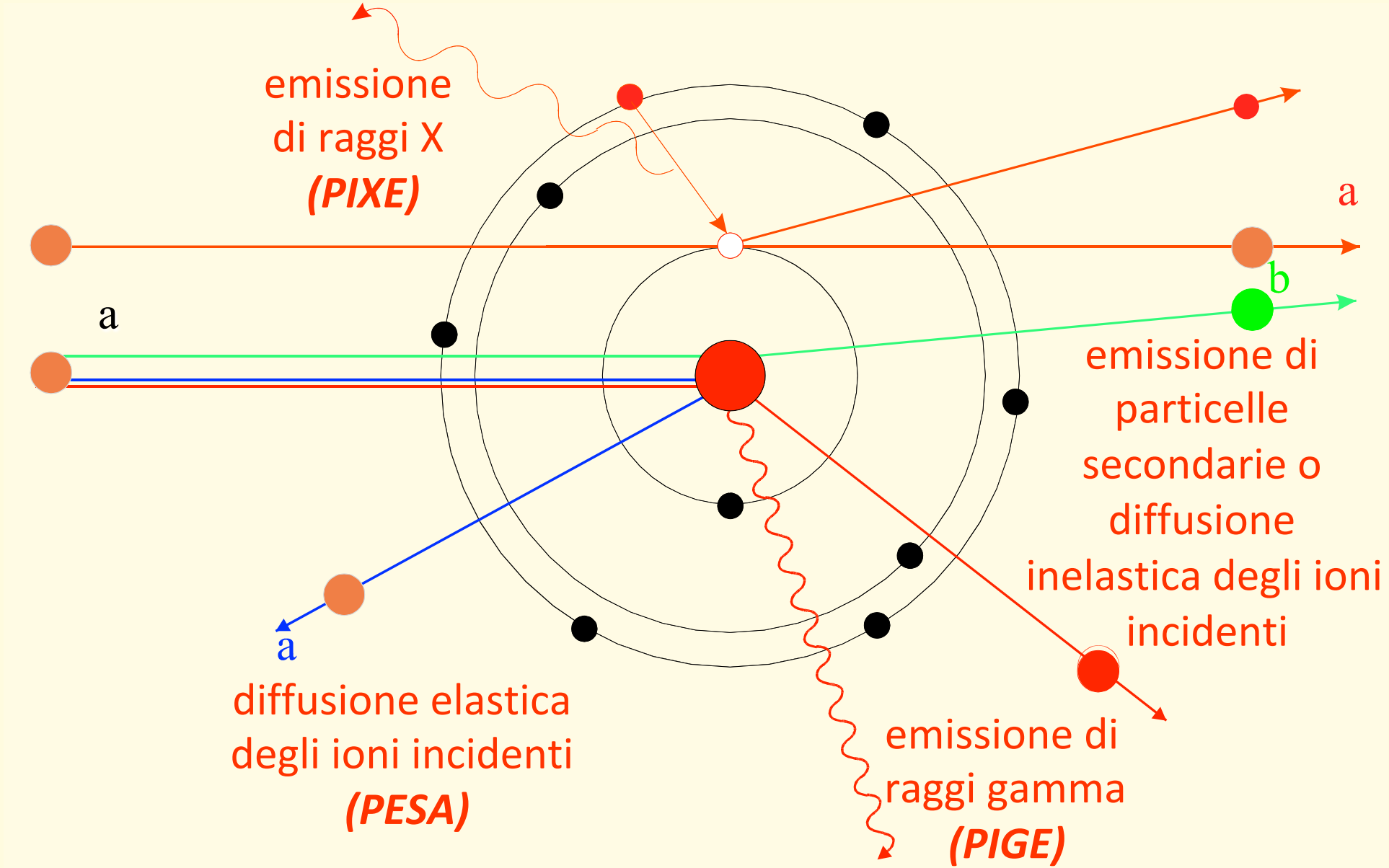


"oggetto" da analizzare

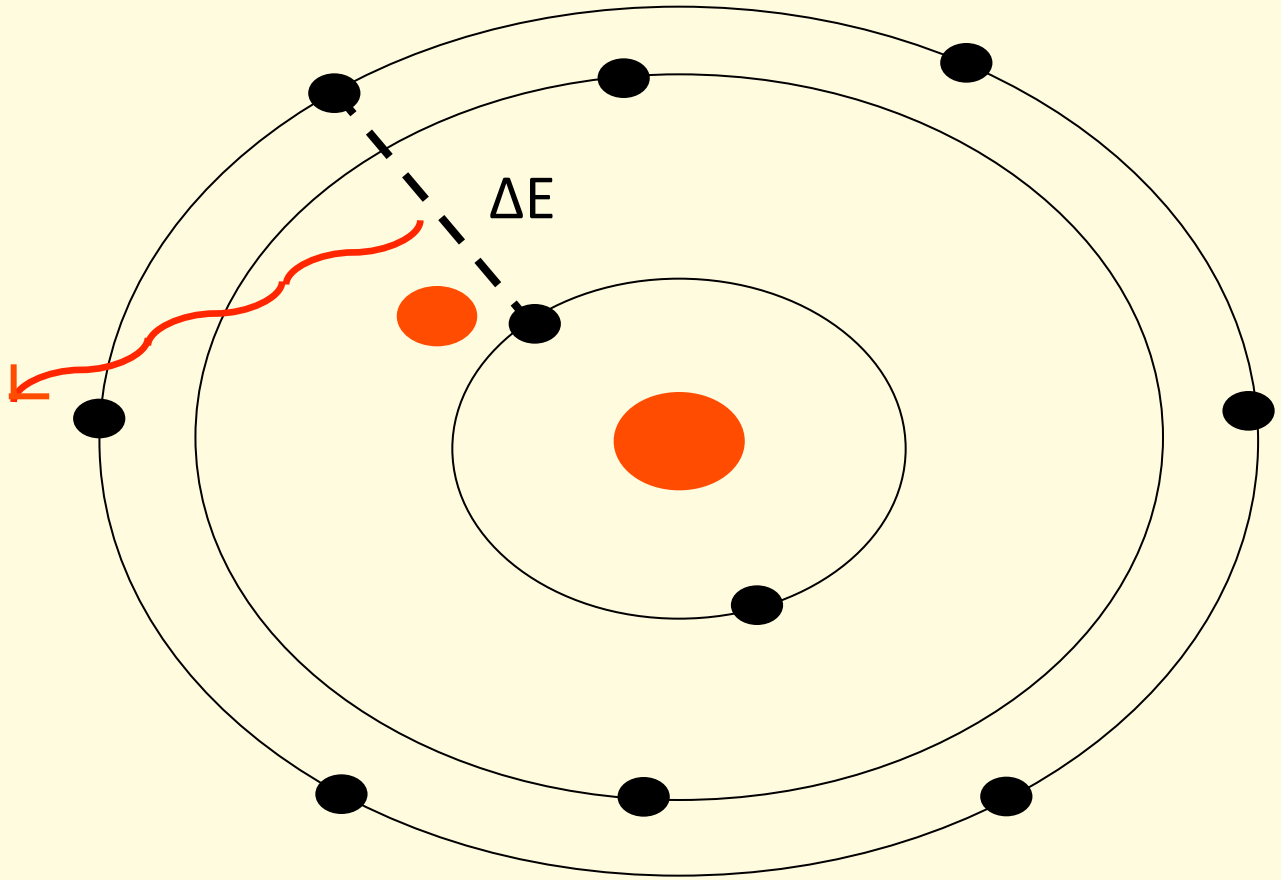
Ion Beam Analysis (IBA)



Ion Beam Analysis (IBA)



PIXE: *Particle Induced X-Ray Emission*



raggio X

$E_X = \Delta E$

l'energia del raggio X è caratteristica dell'elemento
(es. sodio, silicio, calcio, ferro, piombo, etc…)

Punti di forza delle tecniche IBA

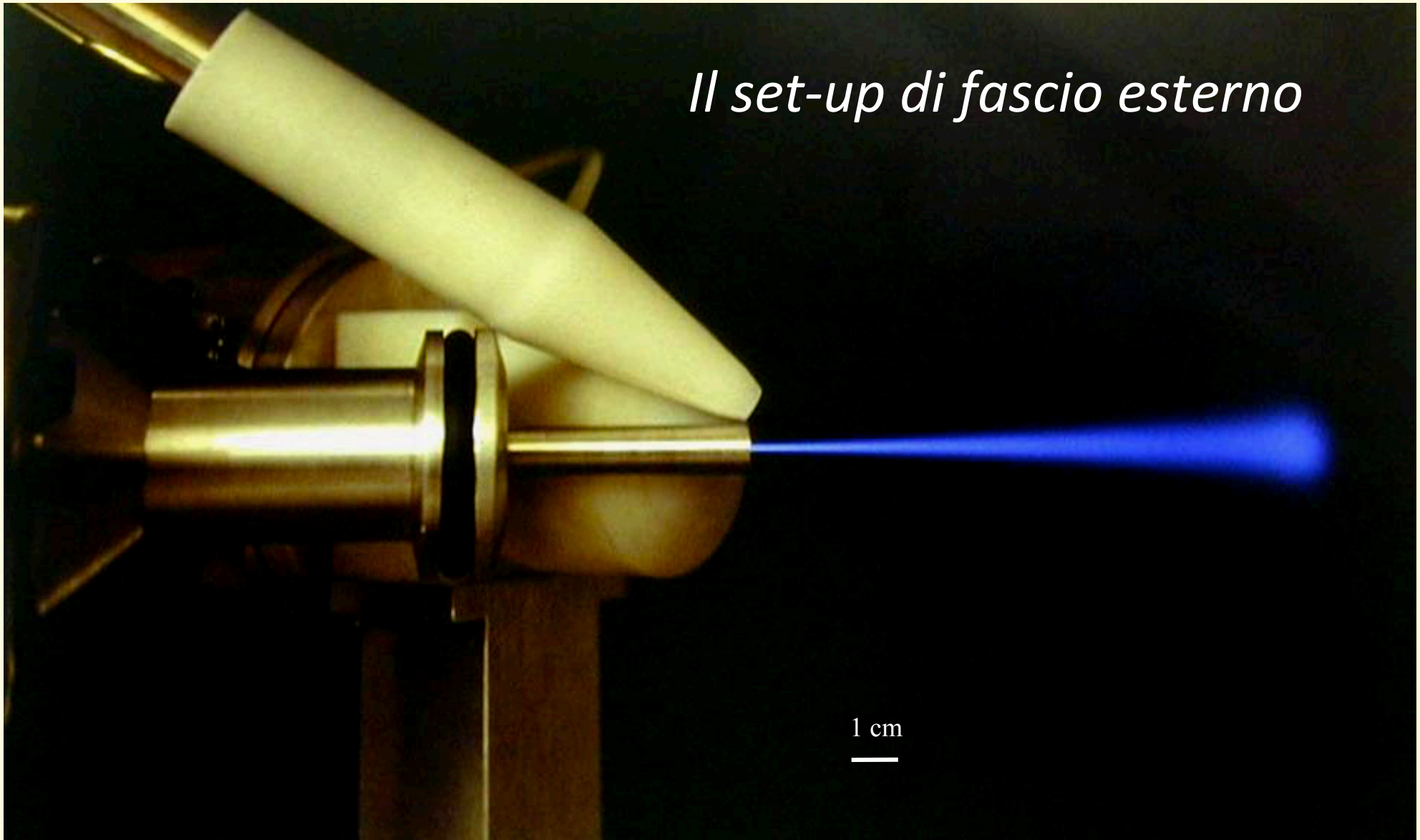
ampia “multielementalità” specialmente se si sfruttano emissioni di radiazioni diverse utilizzando più rivelatori durante una stessa misura

analisi quantitativa e estremamente sensibile

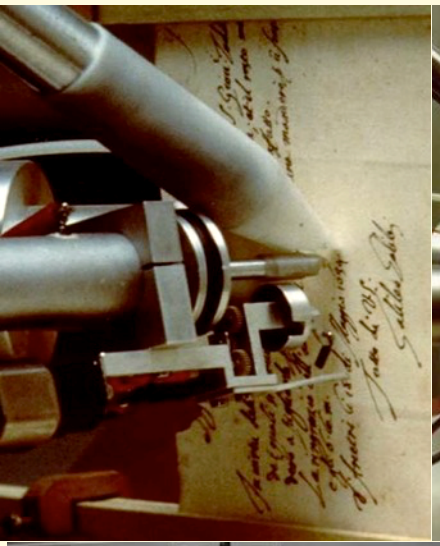
ASSOLUTA non distruttività e NESSUN danno (sufficienti fasci debolissimi)

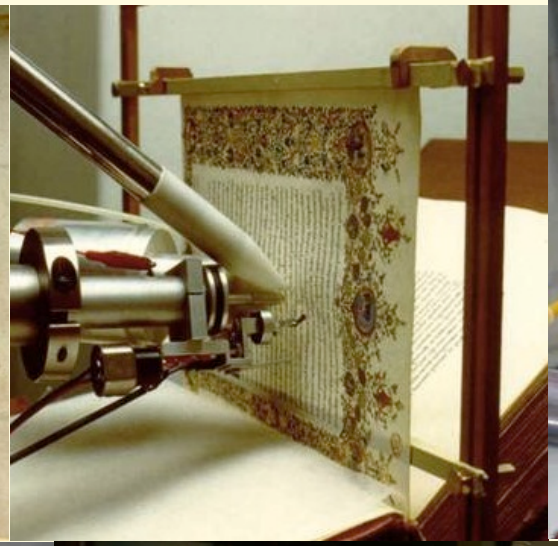
“mappatura” della distribuzione spaziale degli elementi e anche sulla eventuale struttura stratigrafica

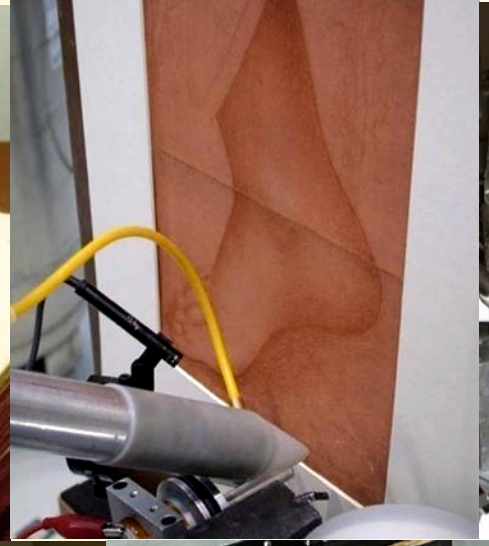
Un sistema di misura essenziale per le analisi nel campo dei beni culturali

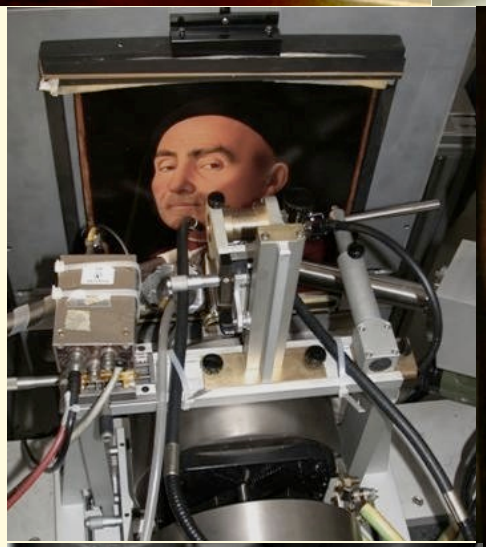


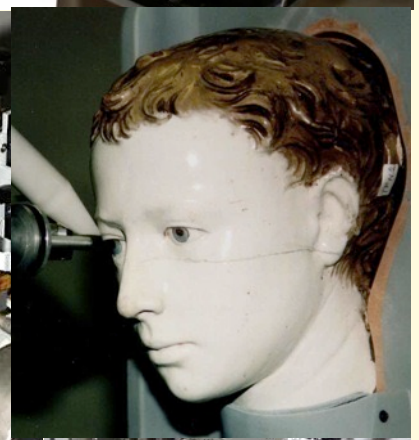
Usando set-up di fascio esterno si può misurare senza arrecare alcun danno la composizione quantitativa di qualunque tipo di opera



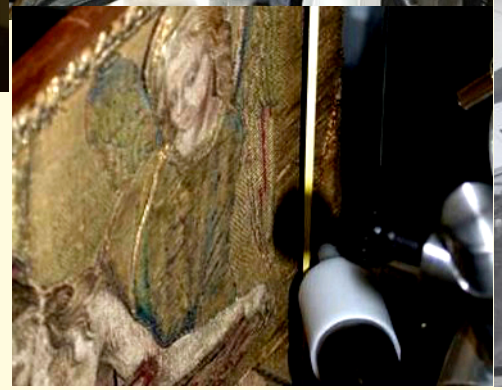








IBA (Ion Beam Analysis)



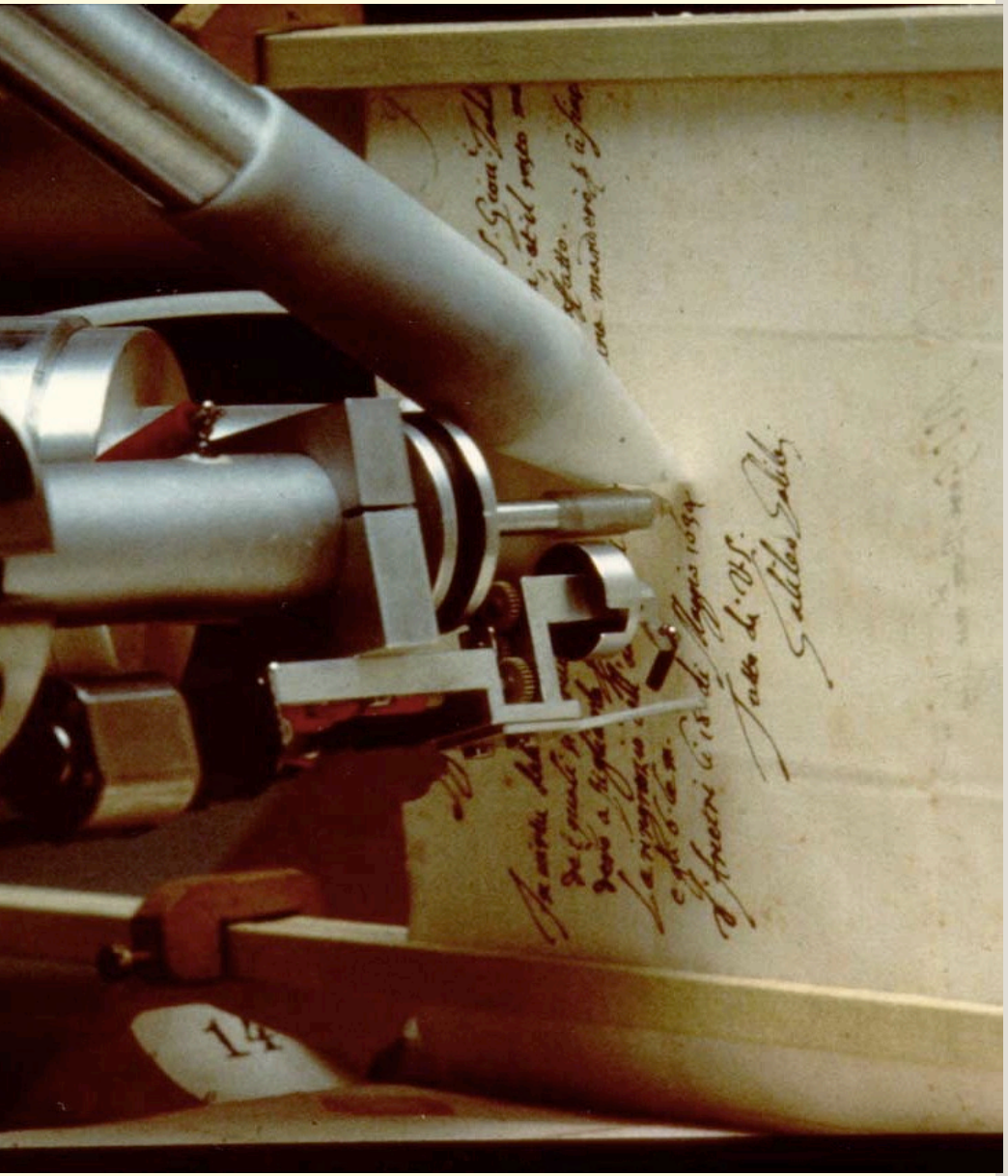
Una carrellata delle tante misure fatte al LABEC nel corso degli anni

Fondamentale per noi è stata la collaborazione con l’Opificio delle Pietre Dure di Firenze

Nikon

723961 23-11-99

CANBE



Una lettera di Galileo durante l'analisi PIXE con fascio esterno al vecchio acceleratore di Firenze

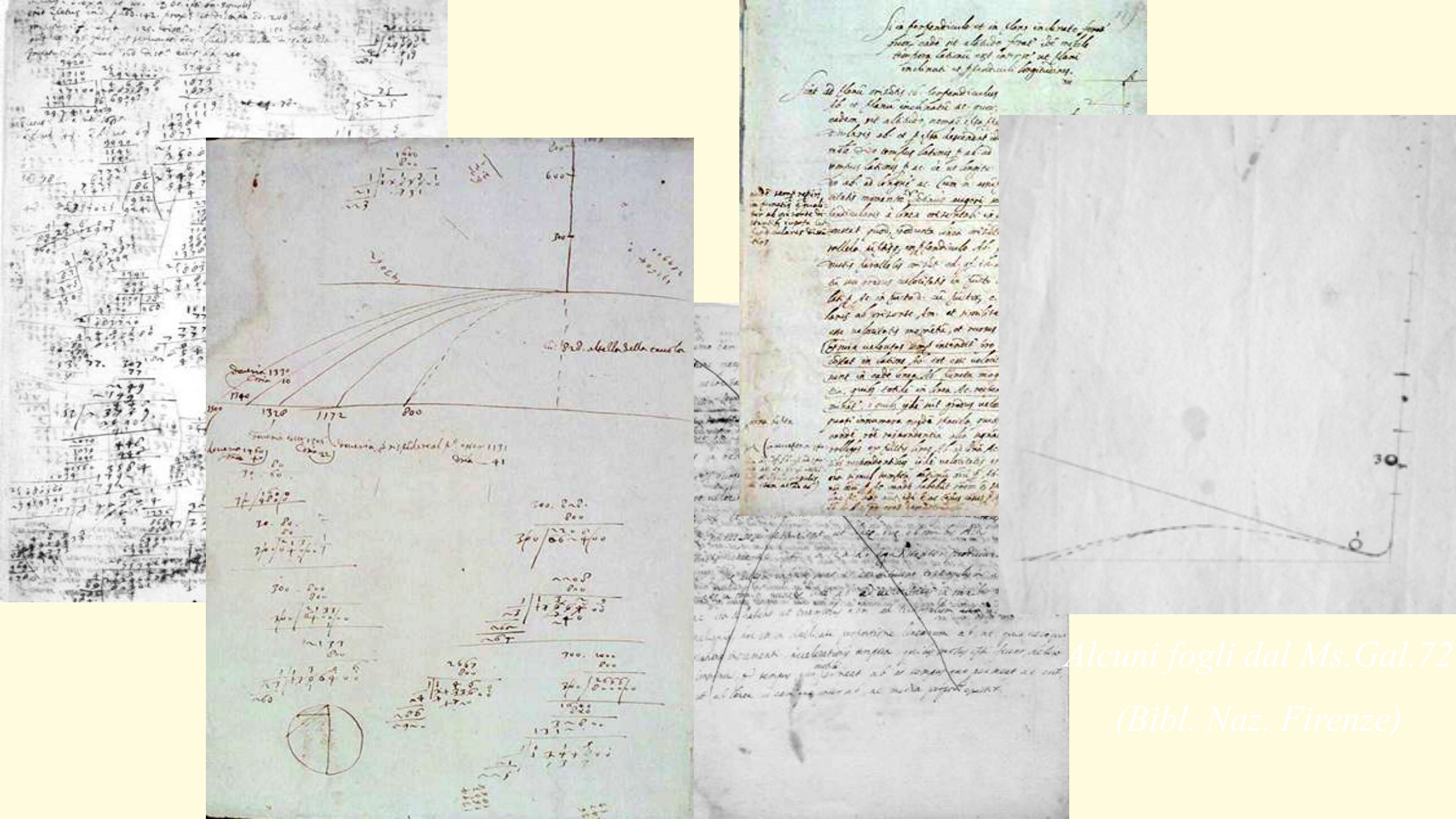
Analisi di documenti di interesse storico

(INFN FI, Biblioteca Nazionale di Firenze, Museo Galileo, MPI Berlin)

Misure PIXE per determinare quantitativamente la composizione di inchiostri antichi

Contributo importante alla ricostruzione cronologica degli appunti di Galileo sul moto

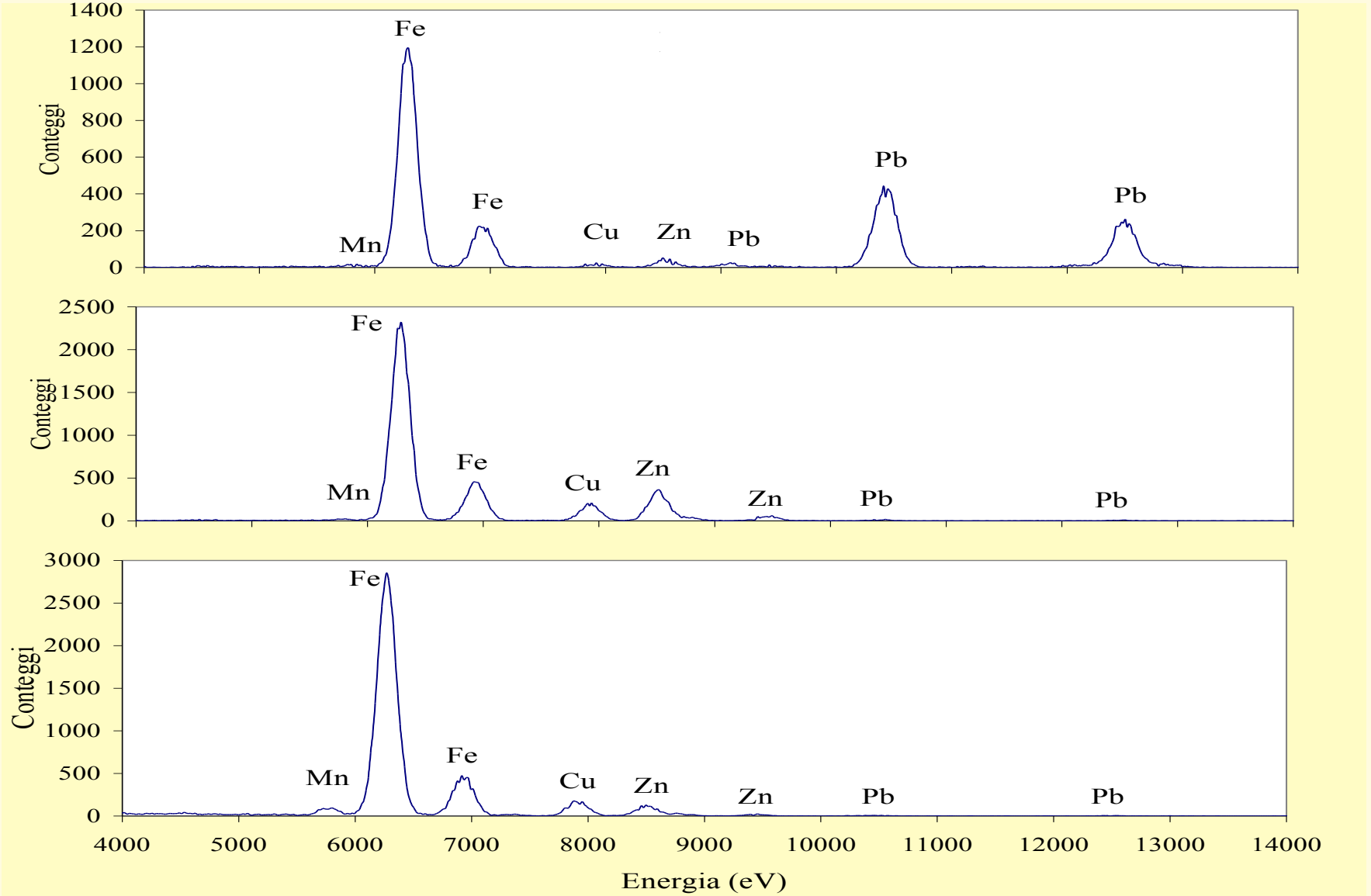
Confronto della composizione dell'inchiostro negli appunti (non datati) con quella di documenti datati (lettere, etc.)



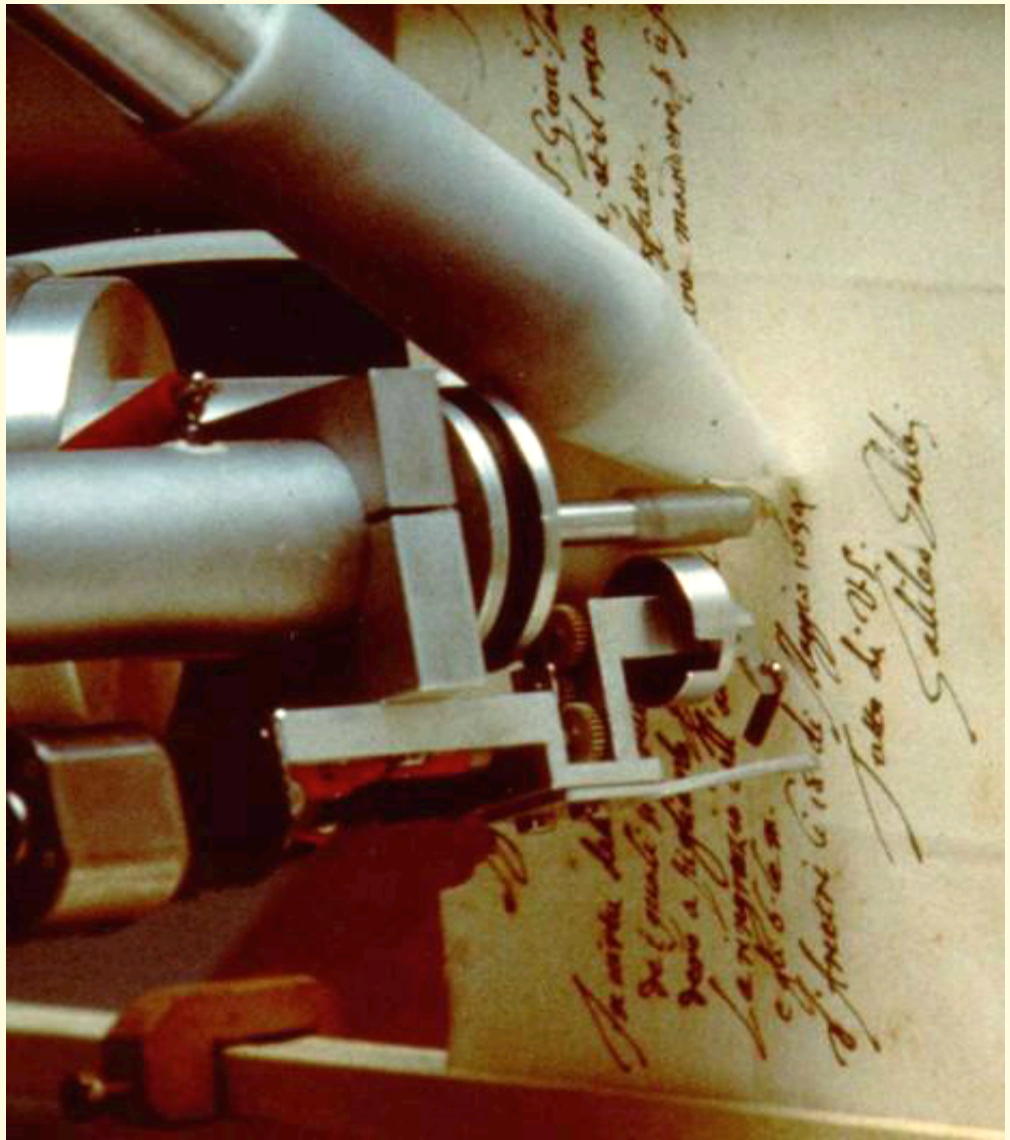
Alcuni fogli dal Ms.Gal.72

(Bibl. Naz. Firenze)

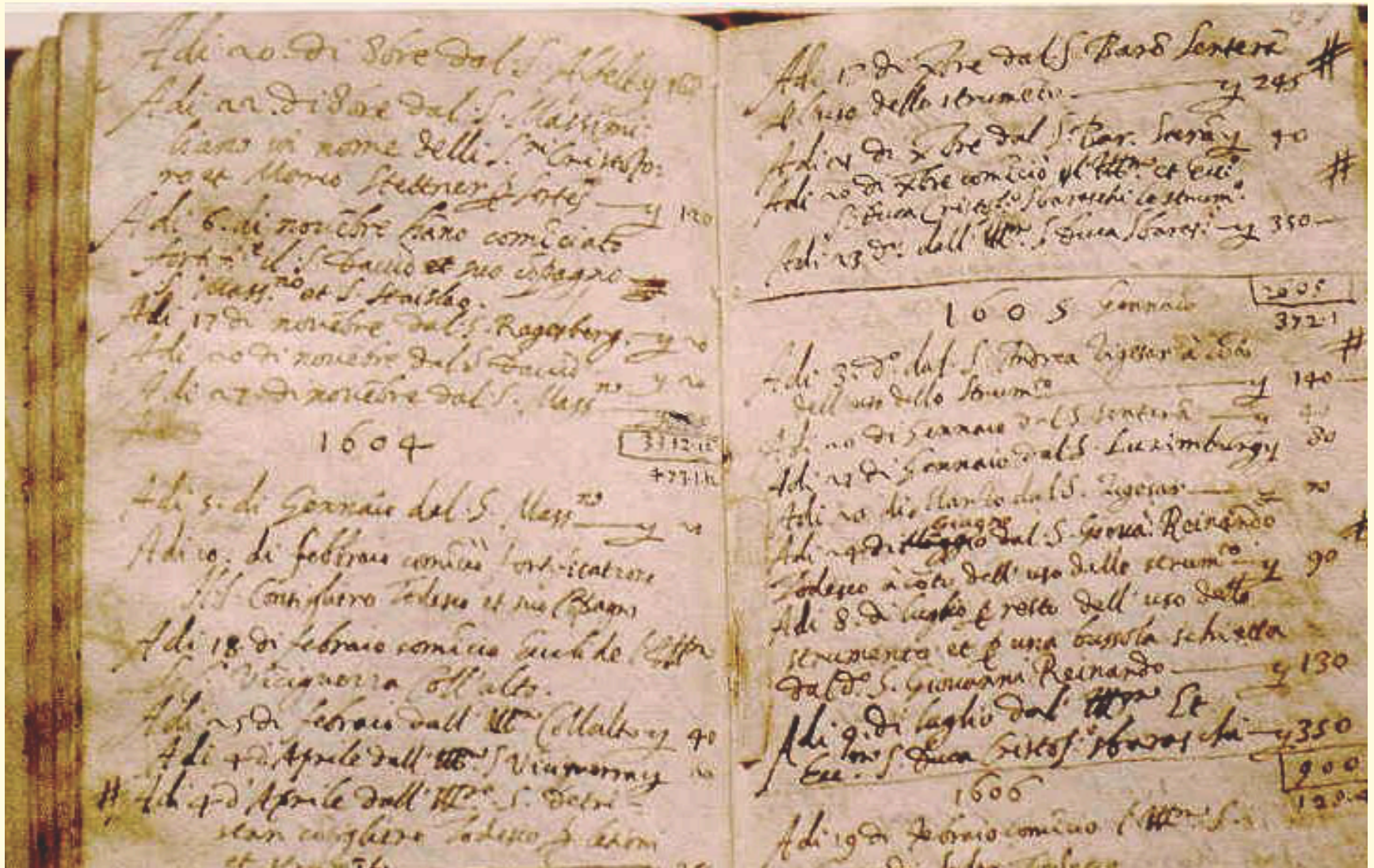
Come si discriminano inchiostri diversi con PIXE

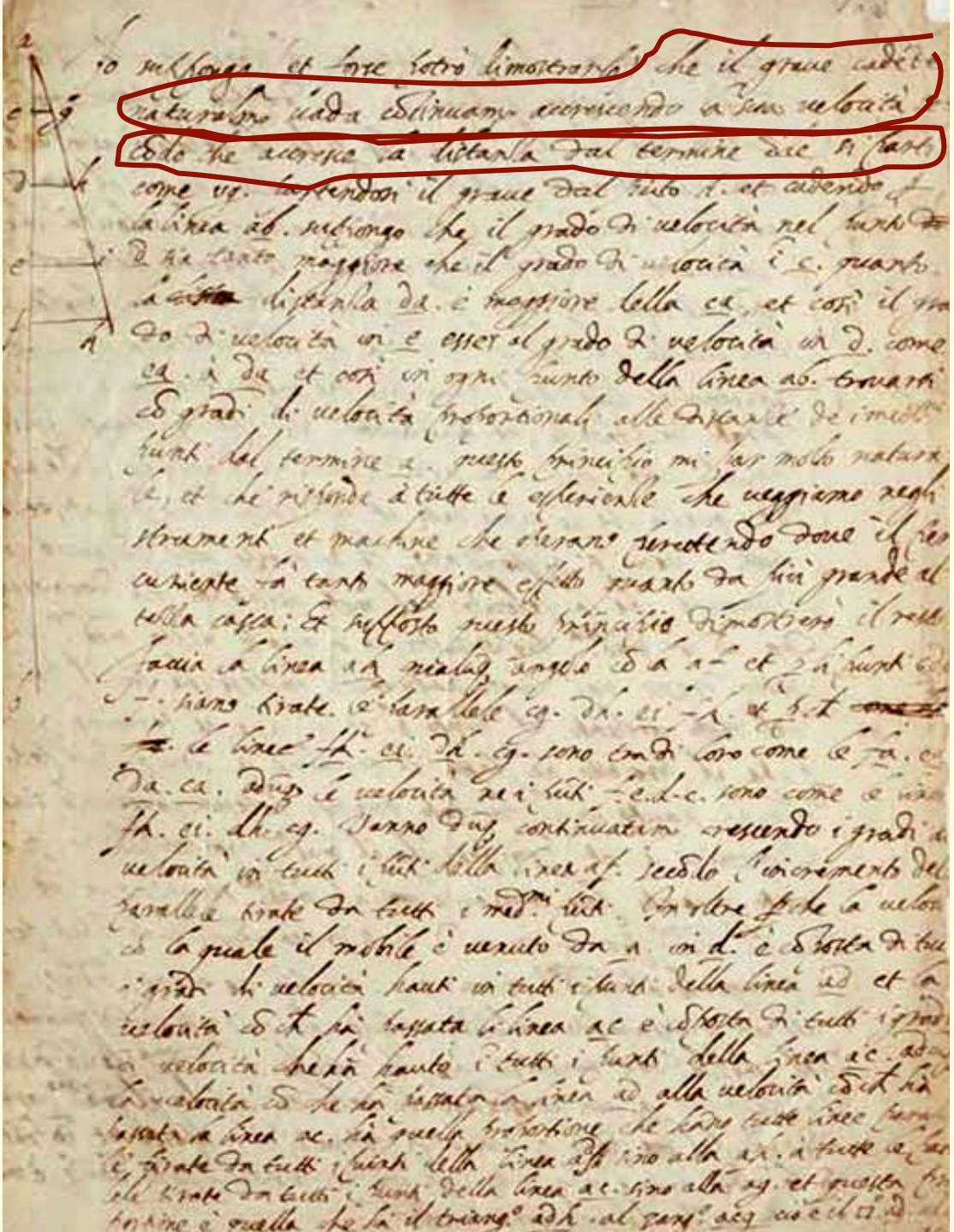


Analisi PIXE preliminare di lettere scritte da Galileo



Un “database” prezioso di inchiostri datati: il libro dei conti di Galileo (Ms.Gal.26)





v(s), v(t), s(t)

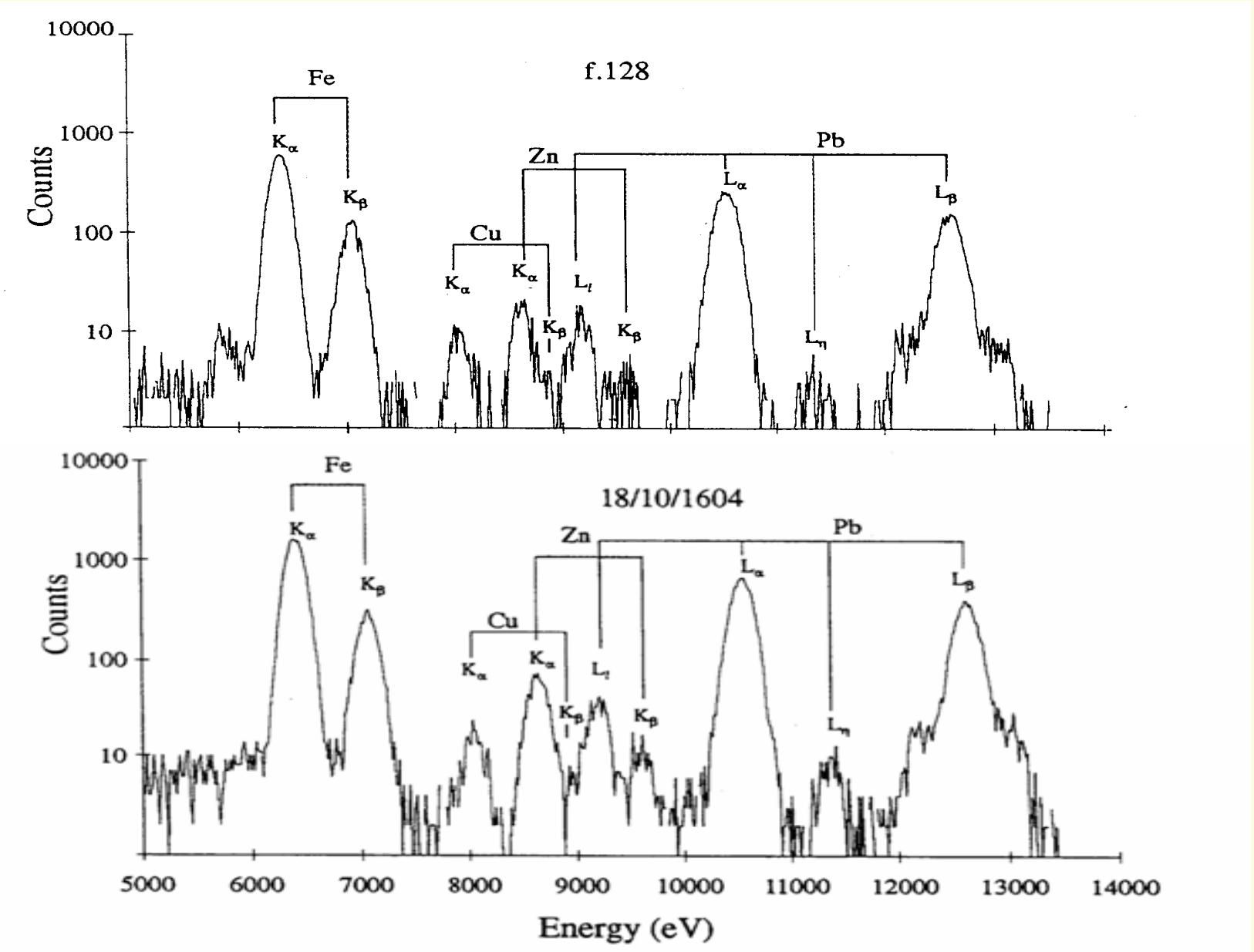
Foglio 128

il “punto di partenza”

...che il grave cadente naturalmente vada continuamente accrescendo la sua velocità....

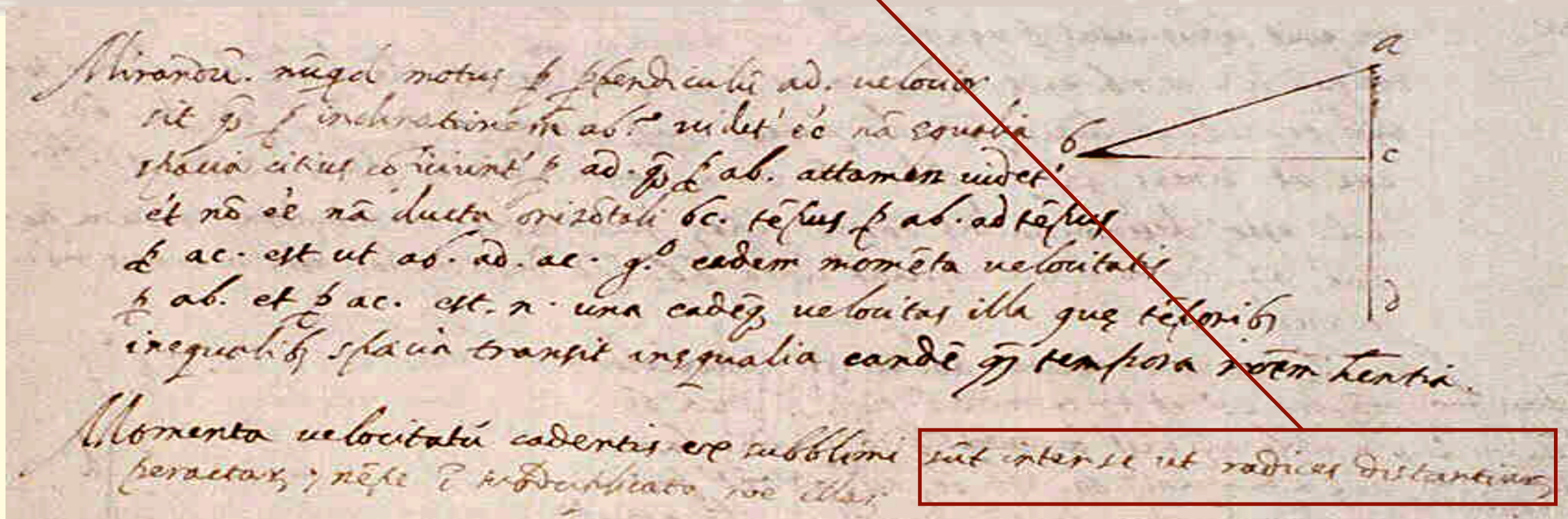
...secondo che accresce la distanza dal termine onde si partì....

“Datazione” del f.128

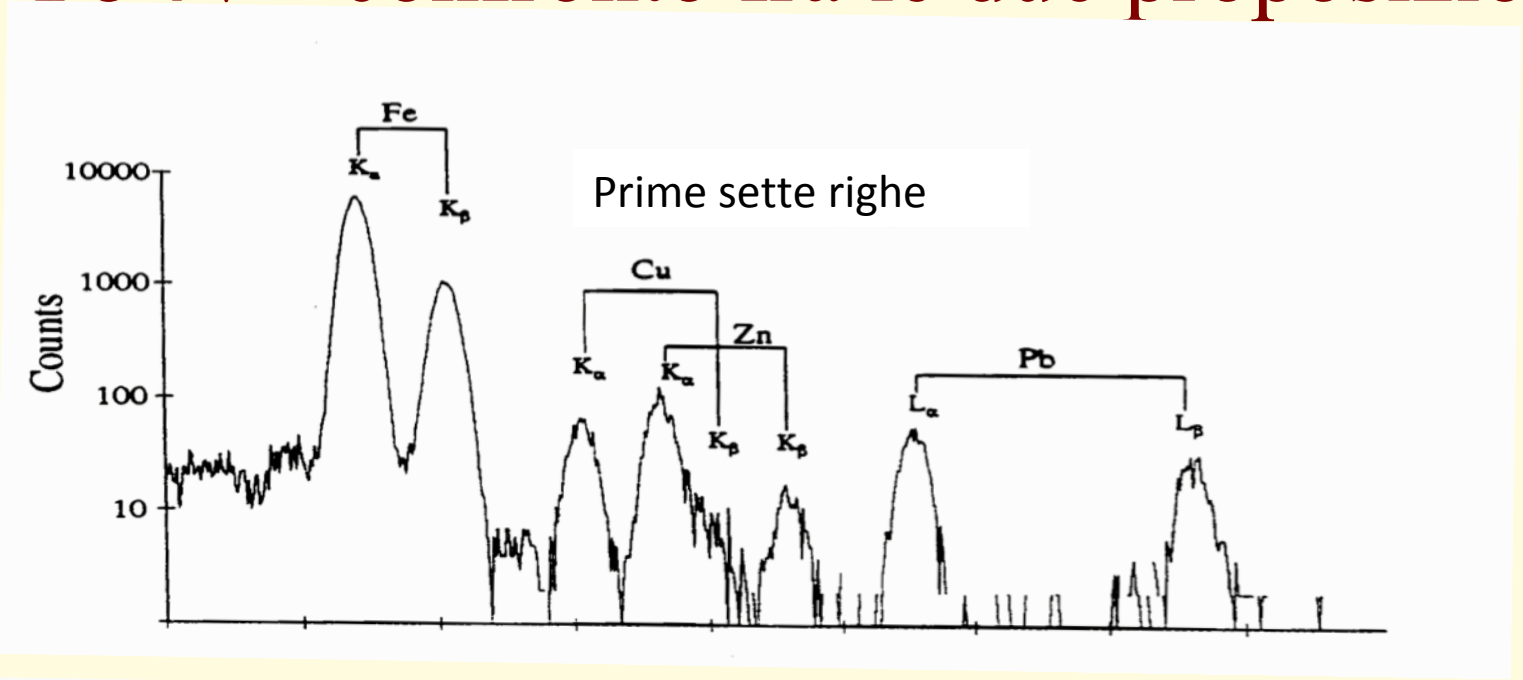


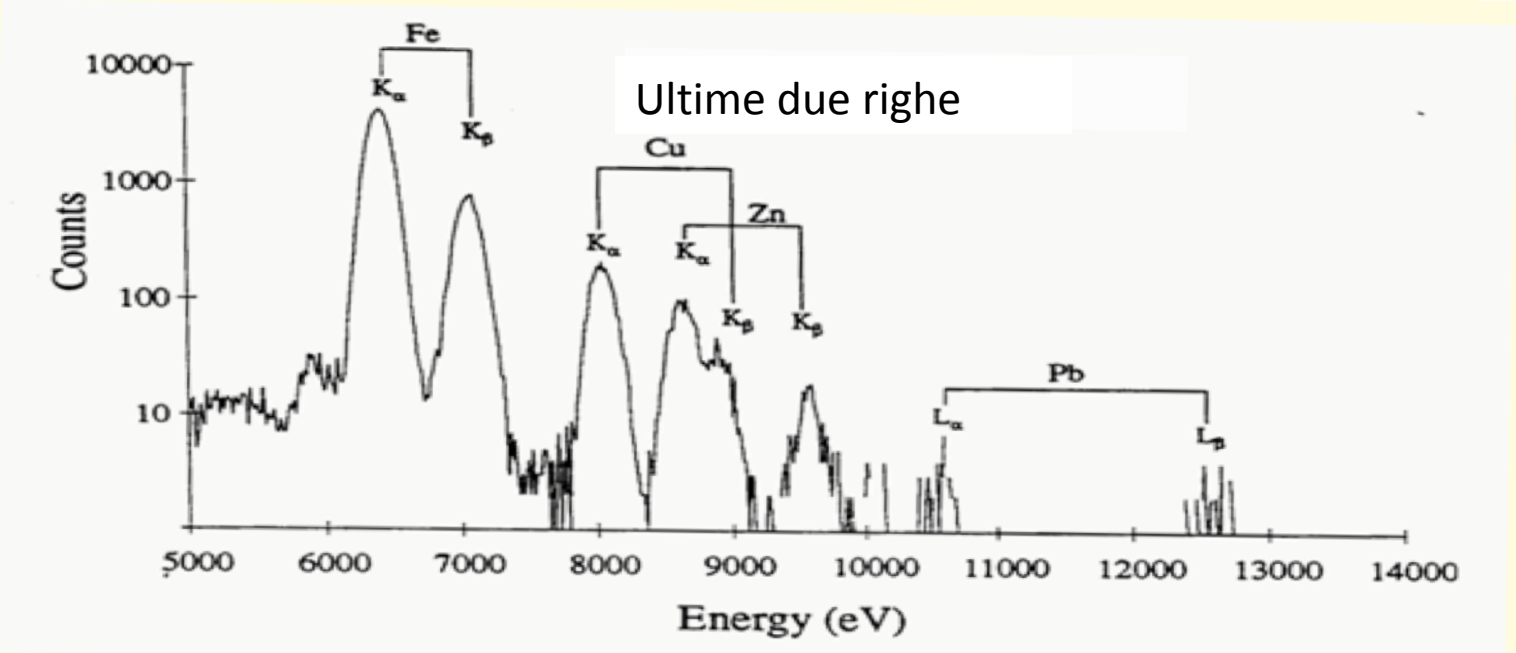
v(s), v(t), s(t)
Foglio 164v – il “risultato finale”

...sunt inter se ut <u>radices distantiarum</u>...



F. 164v - confronto fra le due proposizioni





Leonardo

Madonna dei fusi

versione ex-Reford

(collezione privata)

Olio su tavola, 50 x 36

Presumibilmente dipinto nel 1501

La struttura “a strati”

dei dipinti

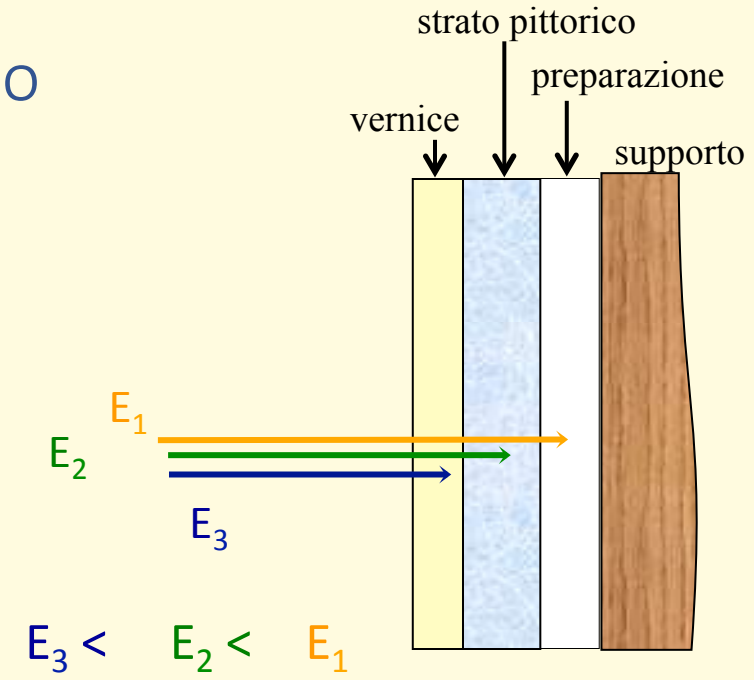
Come discriminare i contributi dagli “strati” a differente profondità?

PIXE differenziale

Consiste nell'effettuare misure sullo stesso punto con fasci di energia differente

A energie differenti, lo spessore dopo il quale le particelle si fermano (*range*) cambia

→ cambia quindi anche la profondità "sondata"



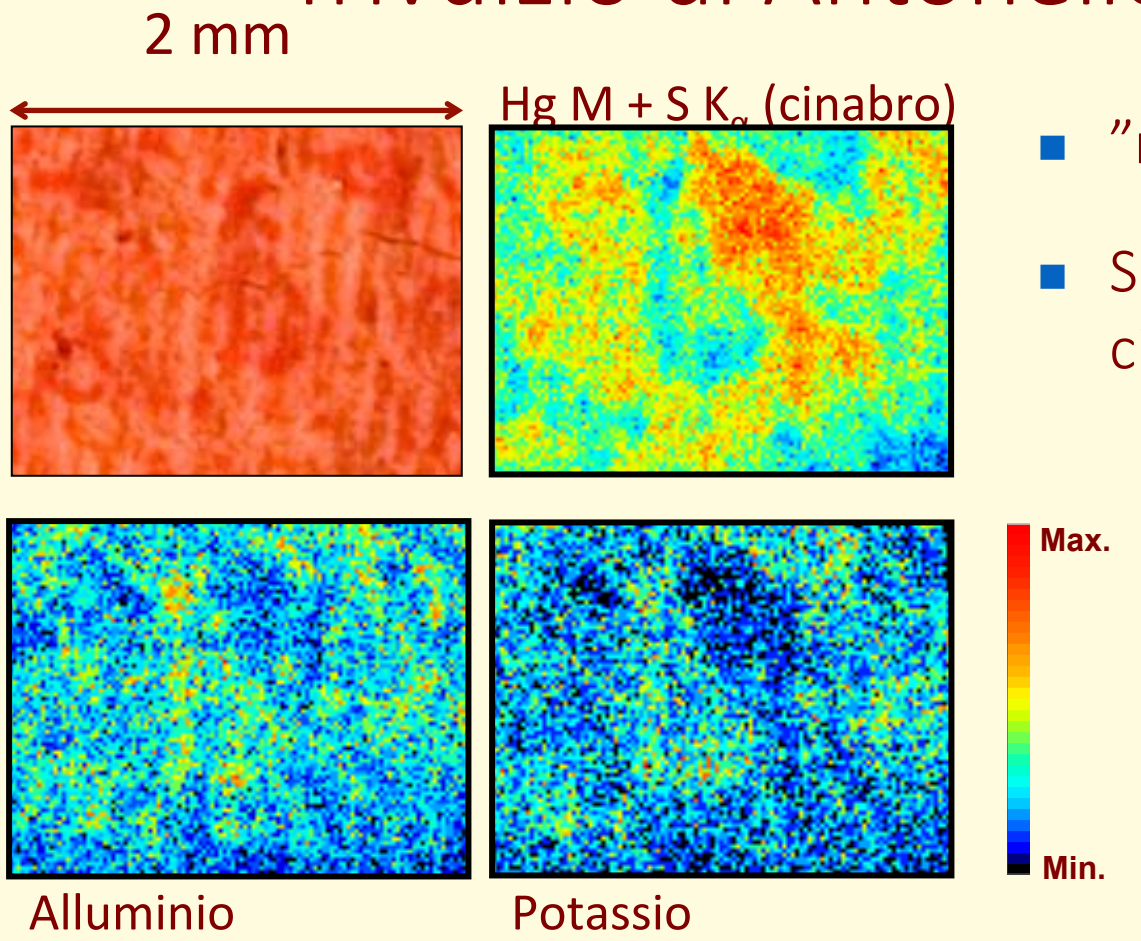
Confrontando gli spettri X ottenuti alle differenti energie, si ottiene un'informazione sulla struttura stratigrafica

Si può anche ottenere un microfascio esterno (fino a 10 µm di sezione), e con sistemi a scansione si possono ricavare mappe di distribuzione degli elementi sulla superficie dell'opera

come nella microsonda elettronica, ma con due vantaggi cruciali:

- molto maggior sensibilità (elementi in traccia)
- ancor più importante per i BBCC, il "bersaglio" non è in vuoto: → non c'è bisogno di prelievi

Un esempio: l'area del mantello nel Ritratto Trivulzio di Antonello da Messina



- "macchie" in superficie con Al e K
- Sovrapposte a uno strato sottostante di cinabro

Ipotesi di una lacca rossa sopra il mantello dipinto con cinabro.

Fino al XIX secolo, le lacche erano preparate con coloranti organici "supportati" da allume di potassio

L'effetto "a macchioline" dovuto forse a un addensamento della lacca durante l'essiccamento

X Ray Fluorescence (XRF)

Nella XRF si induce, come nella PIXE, l'emissione di raggi X dagli atomi ionizzando un orbitale interno

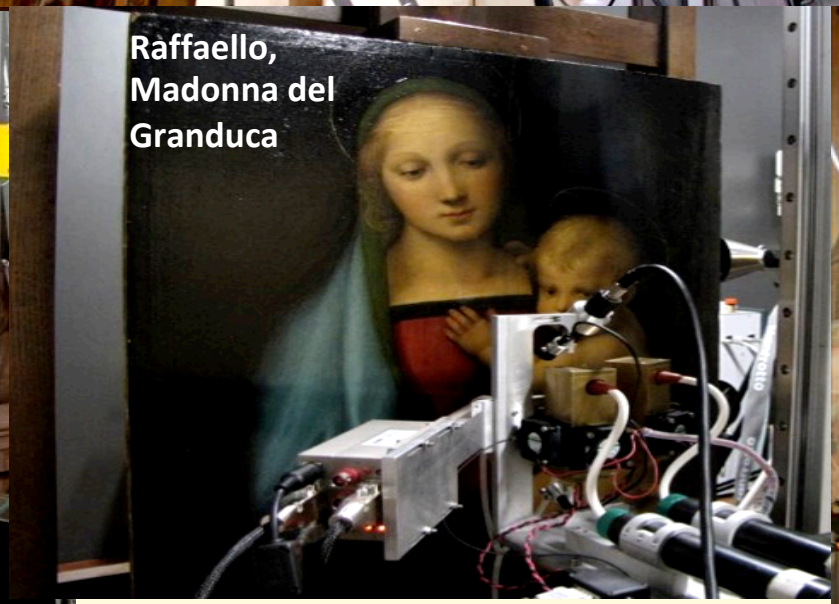
Però, ciò che induce la ionizzazione non è un fascio di ioni ma un fascio di radiazione elettromagnetica incidente

Effetto fotoelettrico - ionizzazione orbitali interni - emissione X caratteristici

Per la ionizzazione si possono usare ad es. raggi X "primari" emessi da un semplice mini-tubo a raggi X, delle dimensioni di qualche cm

Ha degli svantaggi rispetto alle tecniche IBA (meno quantitativa, meno sensibile per la rivelazione di elementi leggeri…)

ma si può rendere TRASPORTABILE!

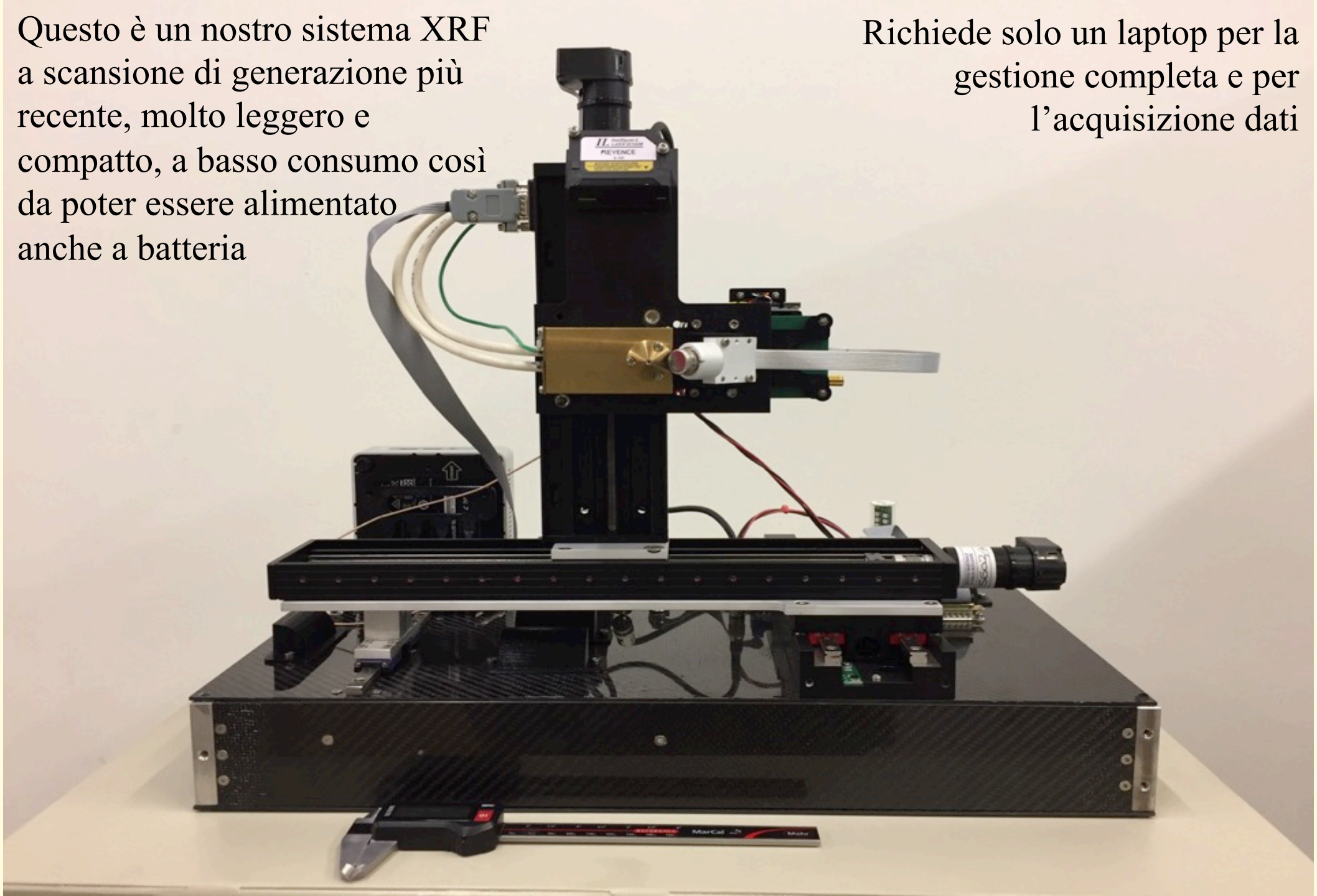


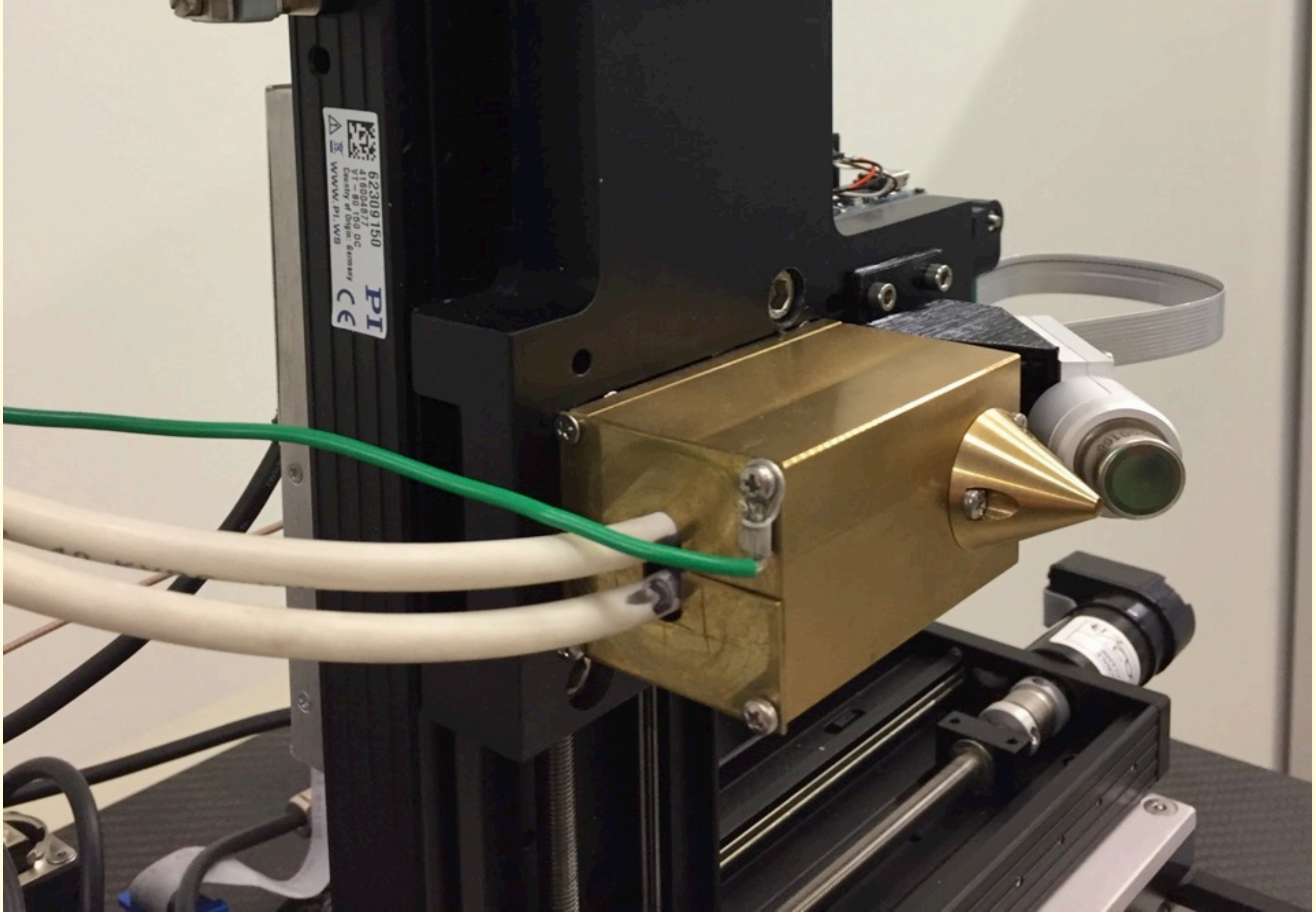
XRF (X Ray Fluorescence)

Un sistema XRF a scansione della rete INFN- CHNet è installato in permanenza all'Opificio delle Pietre Dure a Firenze

Questo è un nostro sistema XRF a scansione di generazione più recente, molto leggero e compatto, a basso consumo così da poter essere alimentato anche a batteria

Richiede solo un laptop per la gestione completa e per l'acquisizione dati



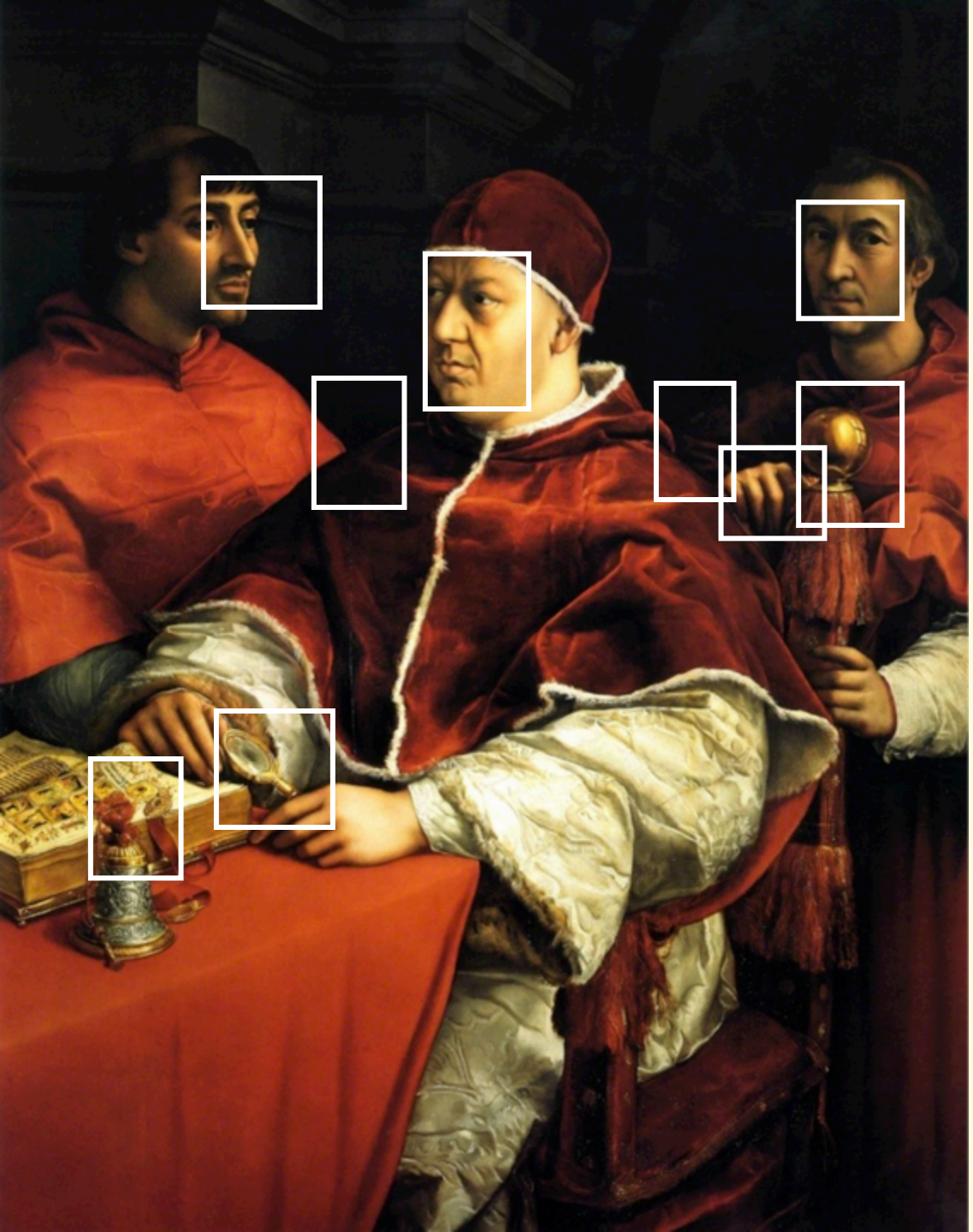

62309150
PI
WWW.PI.WS

Raffaello

Papa Leone X con due cardinali

Olio su tavola, 155 x119 cm^2, 1518

Galleria degli Uffizi, mentre era in restauro all'OPD



Visible

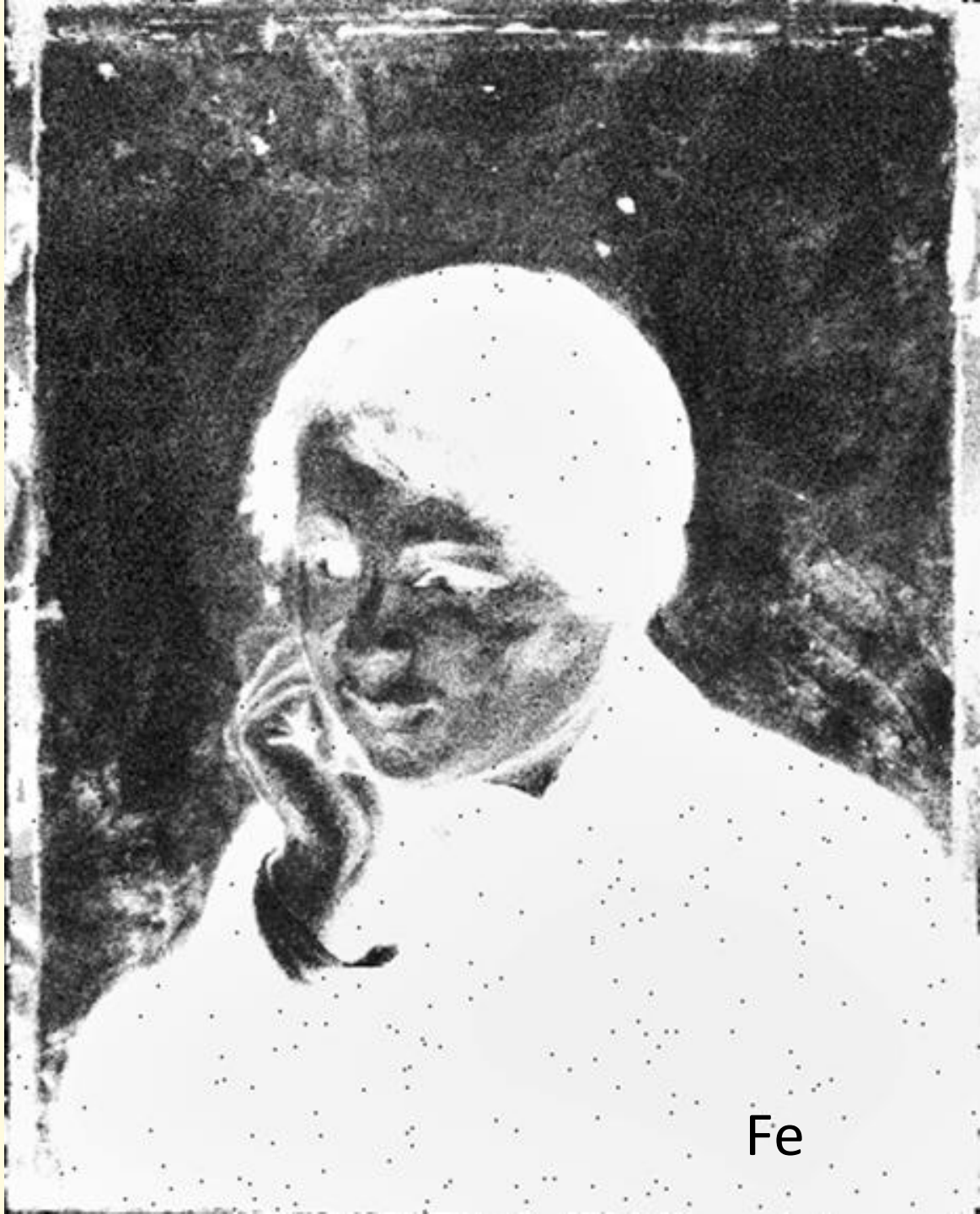
Ca

Cu

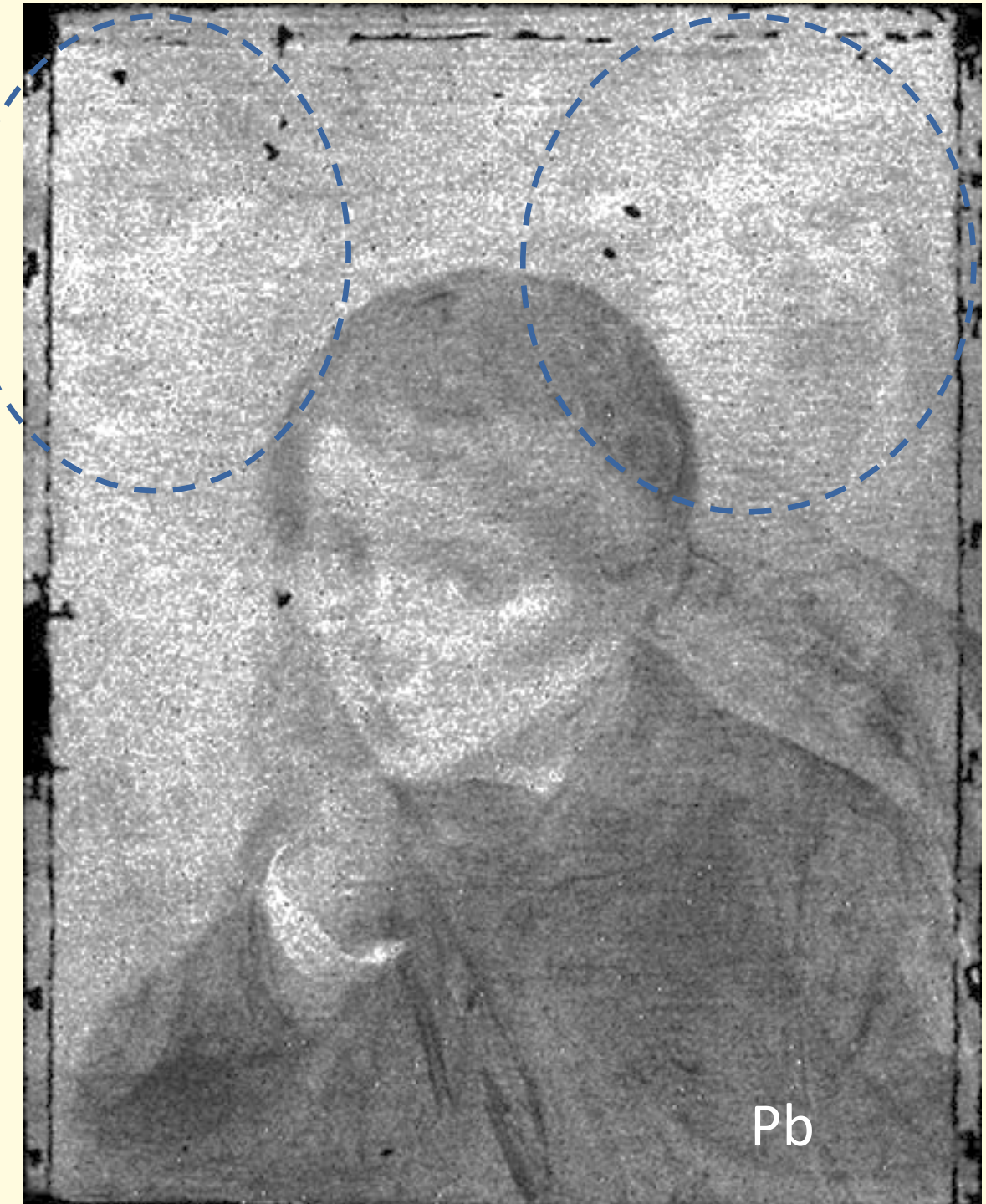
Fe

Hg

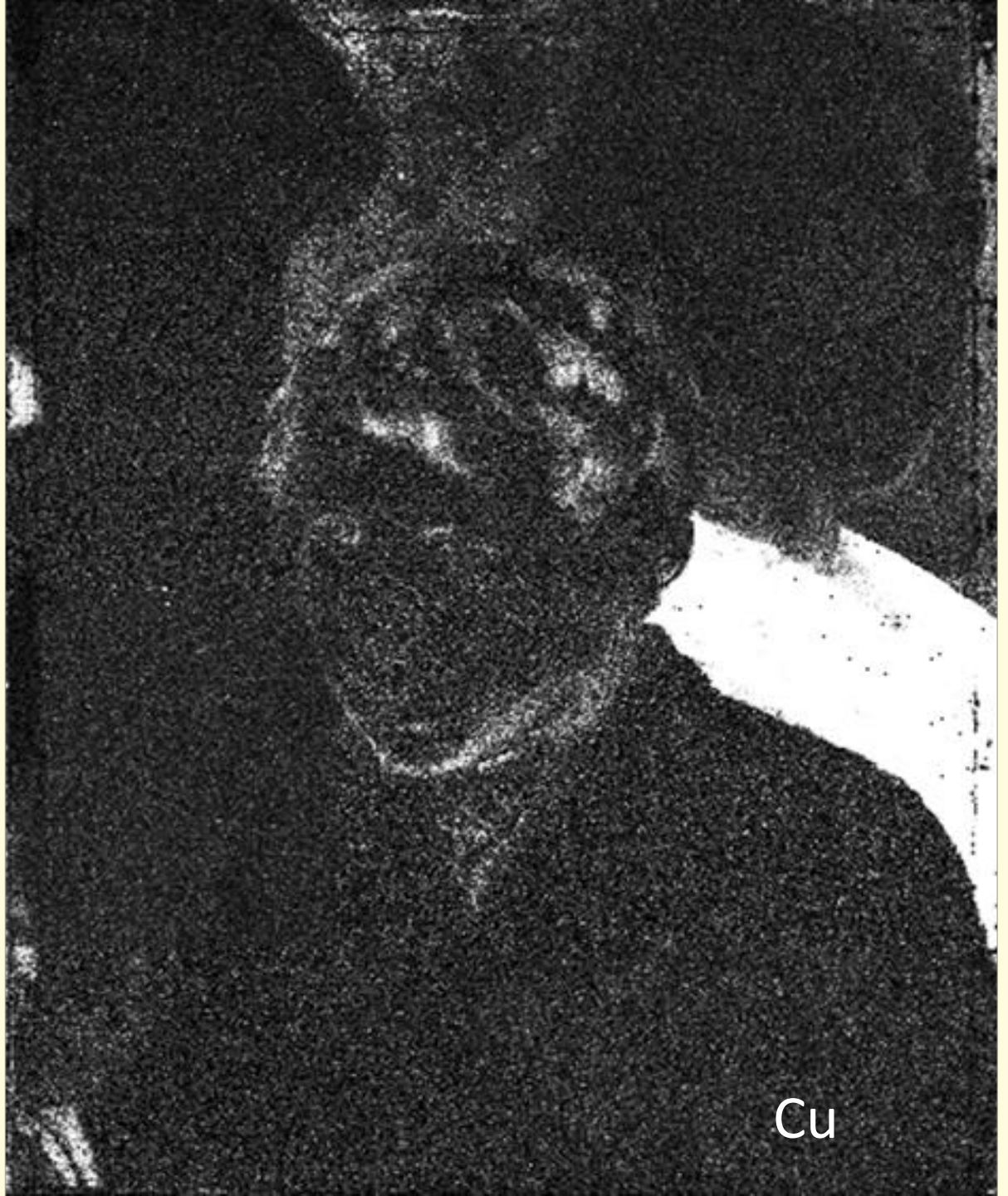
Pb



Fe


Pb

Sb


Cu

Radiocarbonio (^{14}C)

Principio delle datazioni col ^{14}C

Il ^{14}C, isotopo radioattivo del carbonio, si forma continuamente in alta atmosfera (15-18 km) per reazioni dei neutroni (prodotti come effetto secondario dai raggi cosmici) con ^{14}N.

L' "equilibrio dinamico" fra ritmo di formazione e ritmo di decadimento (vita media 8200 anni) porta a una concentrazione atmosferica di circa 10^{-12} (circa uno ogni mille miliardi di carbonio è ^{14}C), sotto forma di molecole $^{14}CO_2$

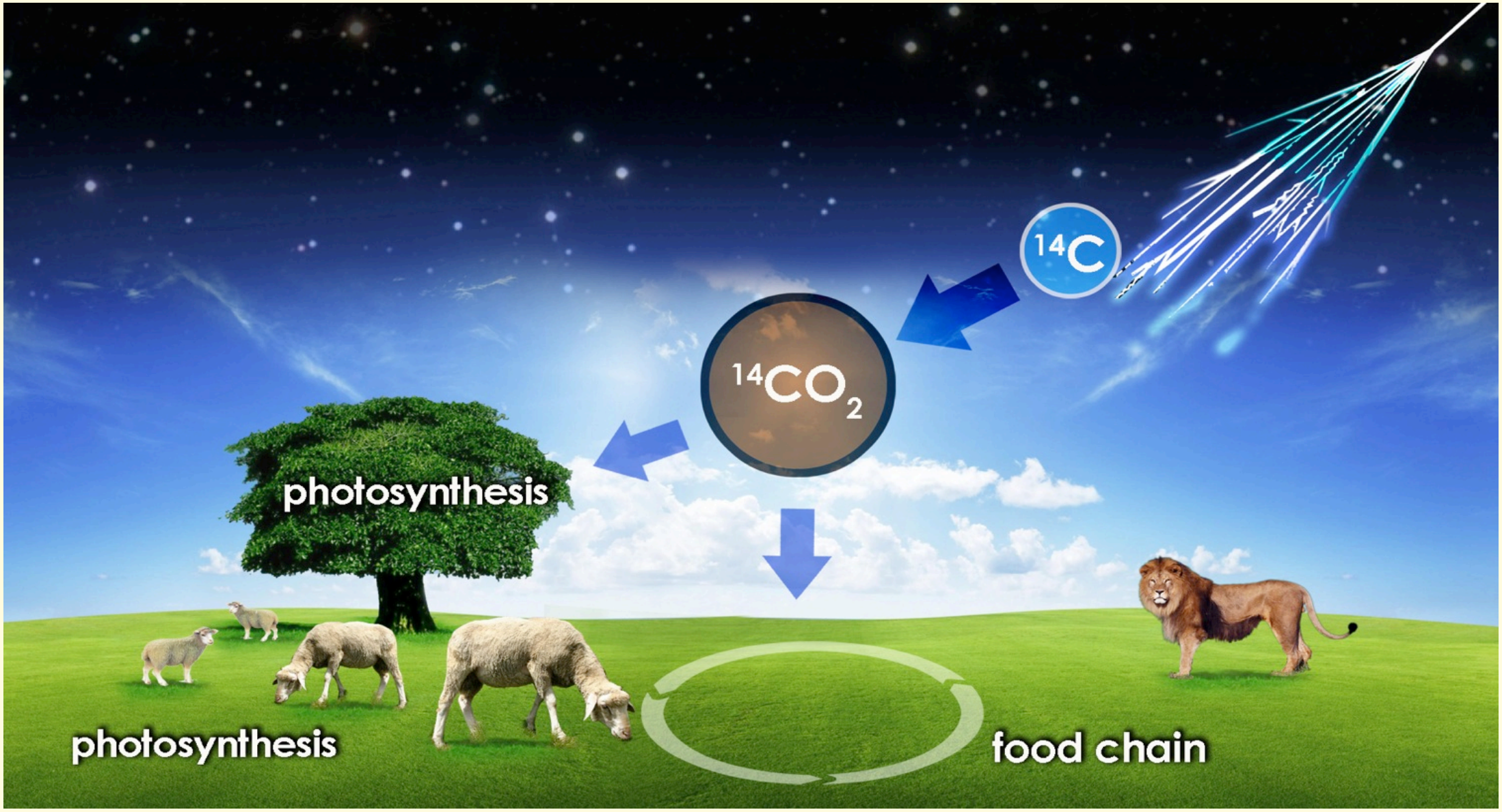
Principio delle datazioni col ^{14}C

La $^{14}CO_2$ che si forma in alta atmosfera rapidamente si diffonde, e un'uguale concentrazione c'è anche a livello suolo (dove però non c'è formazione diretta).

Principio delle datazioni col ^{14}C

A livello suolo, a causa degli scambi metabolici con l'atmosfera (fotosintesi, cicli alimentari) tutti gli organismi viventi, finché tali, hanno nei propri tessuti la stessa concentrazione di ^{14}C che c'è in atmosfera

Principio delle datazioni col ^{14}C



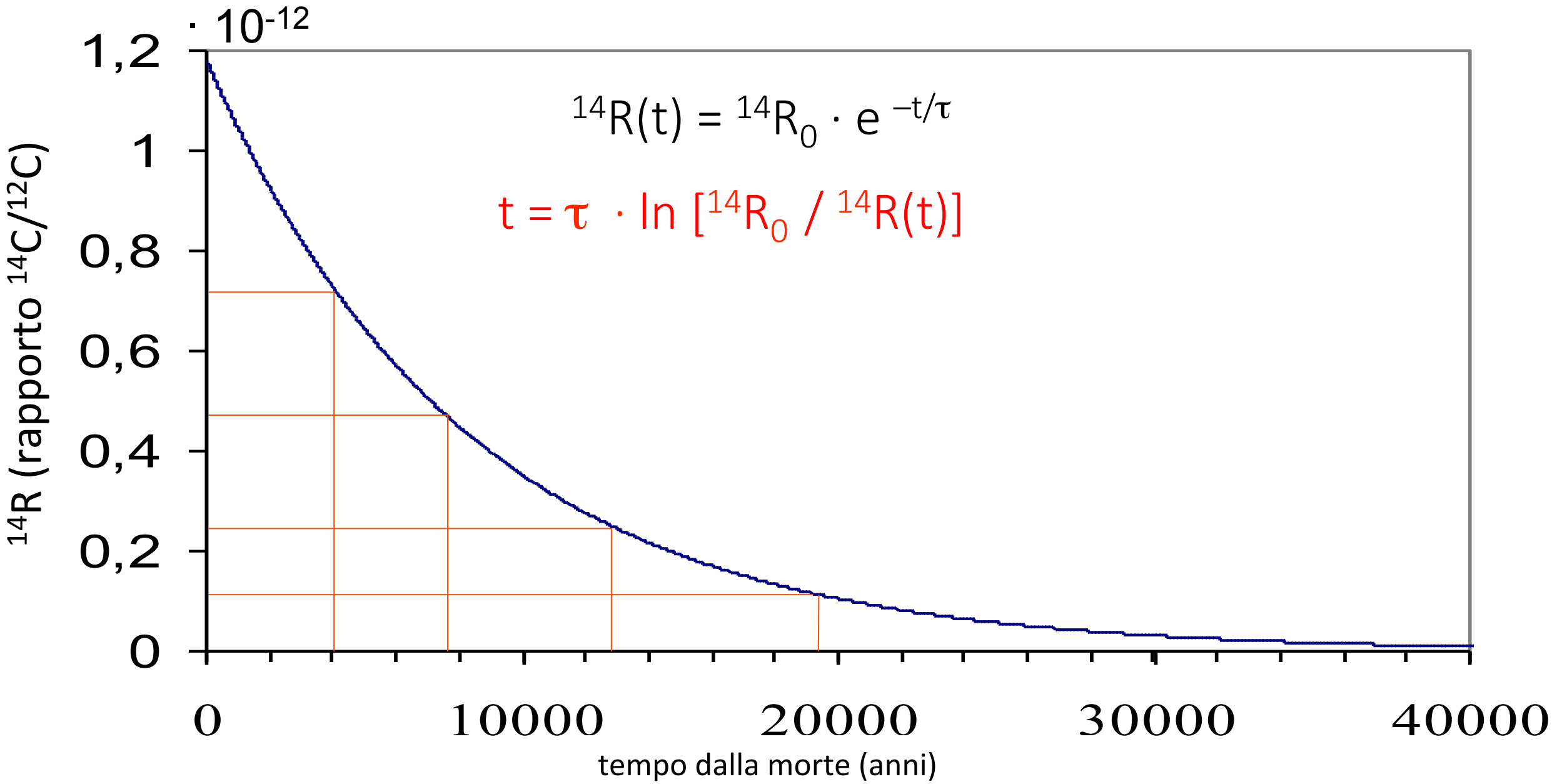
Principio delle datazioni col ^{14}C

A partire dalla morte di un organismo, la diminuzione per decadimento radioattivo degli isotopi di ^{14}C non è più “compensata” da alcun nuovo apporto per vie metaboliche

Principio delle datazioni col ^{14}C

Perciò, la concentrazione del ^{14}C nei resti di un organismo, dopo la morte progressivamente diminuisce

Principio delle datazioni col ^{14}C



La misura di concentrazione di radiocarbonio è la chiave per datare tutti i reperti di origine organica
(data ≡ tempo dalla morte dell'organismo di origine):

ricostruzione cronologica assoluta di sequenze archeologiche

problemi di autenticità di opere d'arte

compatibilità di reliquie con la loro presunta attribuzione

Come si misurano concentrazioni residue così piccole di ^{14}C?

Con metodi e strumenti della Fisica Nucleare: in particolare, usando acceleratori di particelle, con la tecnica della

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

La sfida dell' AMS

raggiungere un'enorme sensibilità selettiva al ^{14}C
pur mantenendo alta precisione

Infatti, occorre misurare concentrazioni di ^{14}C bassissime
con piccola incertezza

(ad es.: un errore del +/- 0.5% sulla concentrazione corrisponde

a +/- 40 anni sull'età)

La spettrometria di massa con acceleratore ci riesce

Misura del ^{14}C con AMS

Sensibilità a concentrazioni fino a 10^{-15}

→ sono databili reperti risalenti fino a circa cinquantamila anni fa

.. e bastano piccolissime quantità di materiale

(pochi milligrammi, o anche meno)

Le applicazioni tradizionali delle datazioni col ^{14}C sono in Archeologia, o per reperti storici

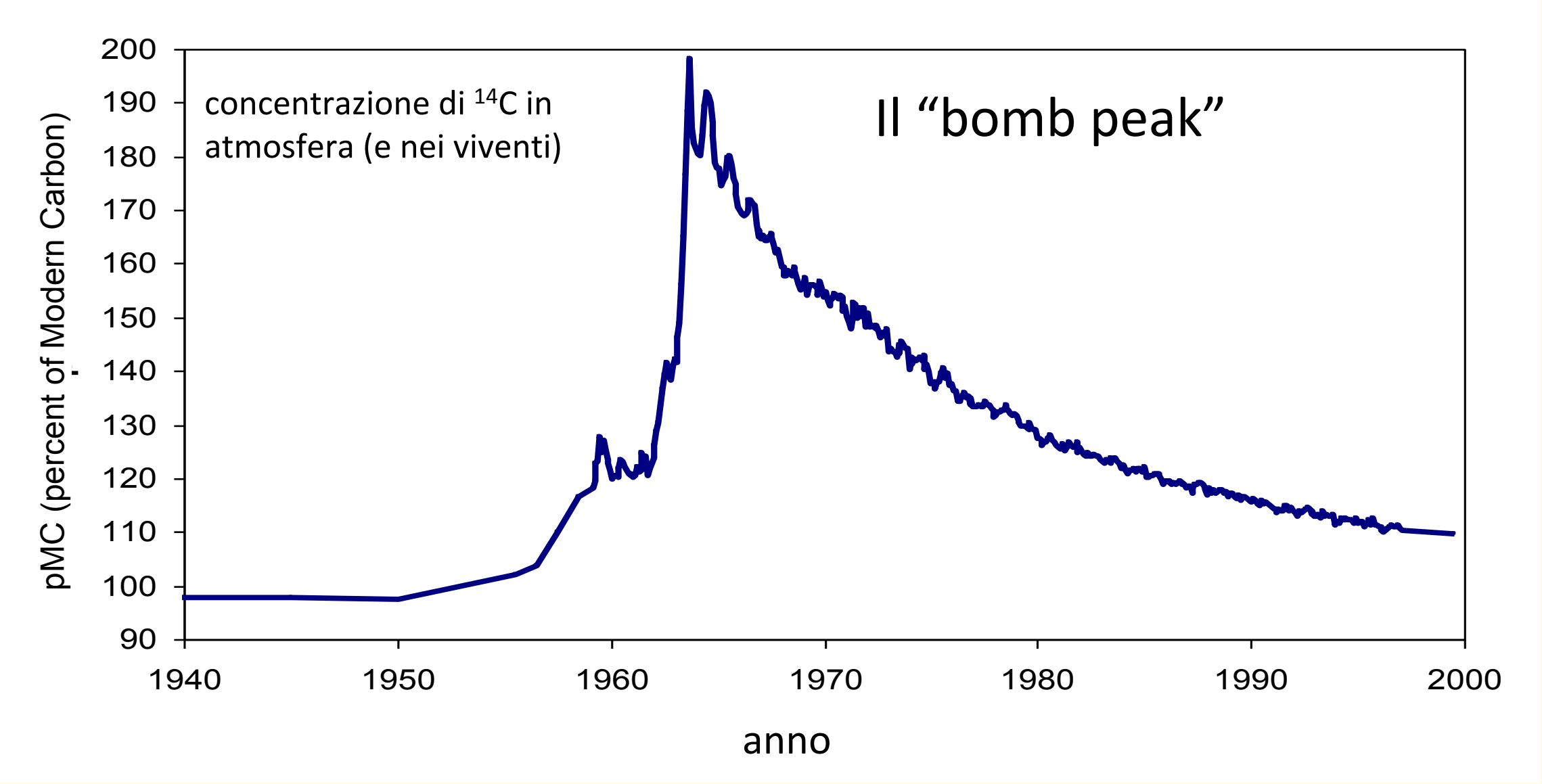
In ogni caso, in problemi dove si ha a che fare con “roba” vecchia

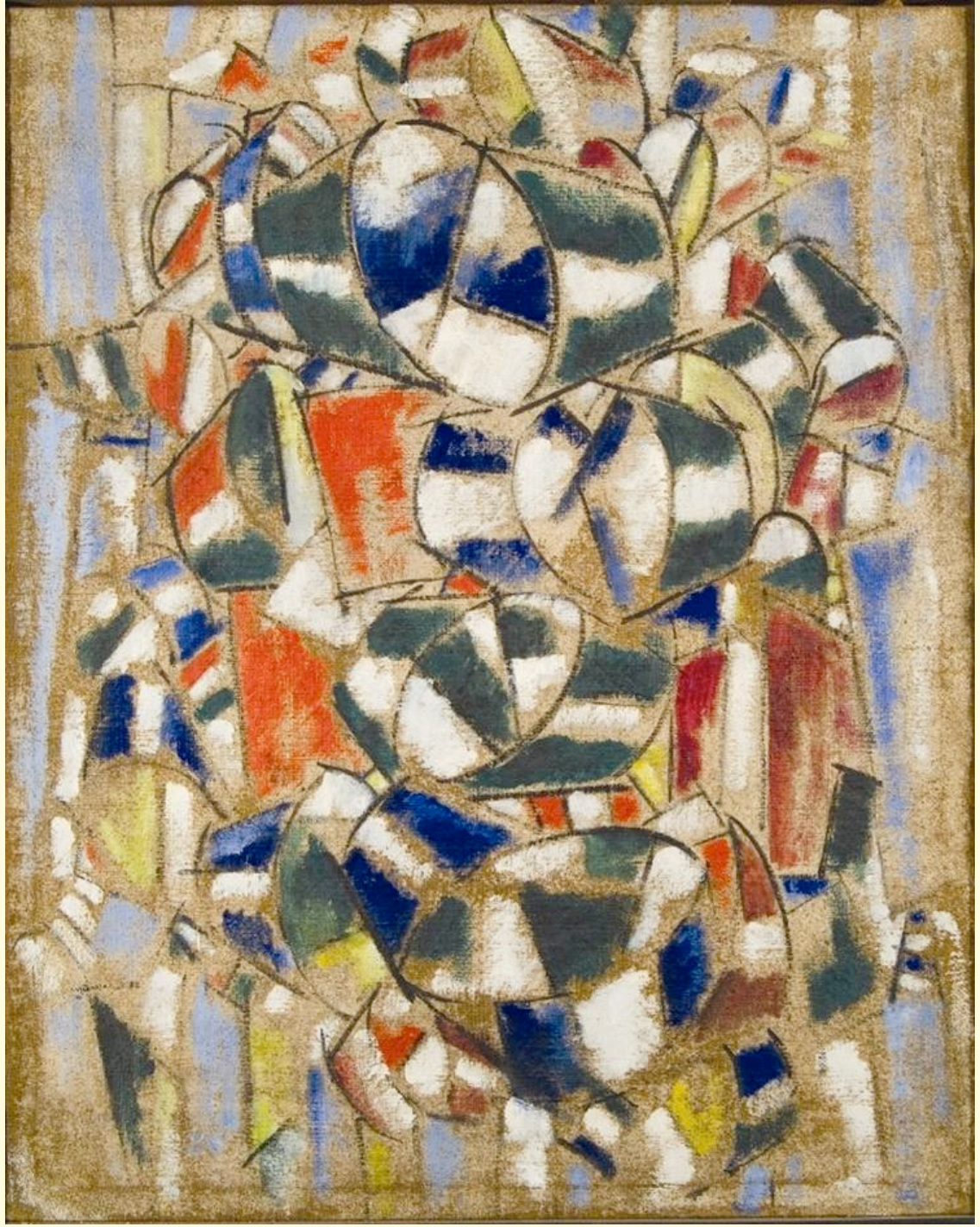
(o molto vecchia!)

Qualche anno fa tuttavia abbiamo proposto e applicato con successo una idea originale per sfruttare misure di ^{14}C per la scoperta di

falsi di arte contemporanea

Sfruttare l'effetto delle esplosioni nucleari in atmosfera durante la guerra fredda





Fernand Léger, Contraste de Formes

olio su tela, 92x73 cm

si presumeva dipinto nel 1913-14

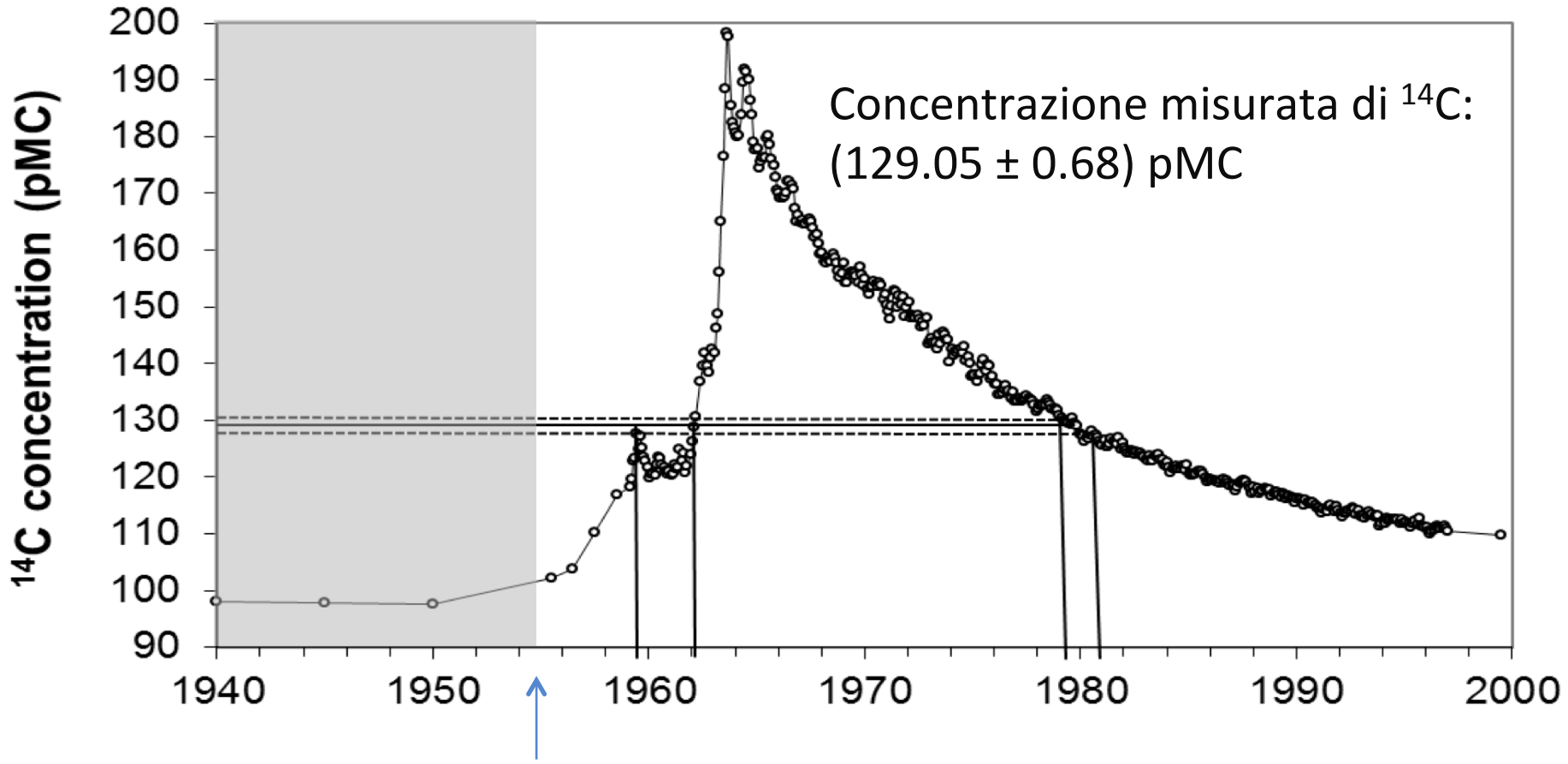
acquistato da Peggy Guggenheim per la Venice Foundation alla fine degli anni ‘60

mai esposto al pubblico a causa di sospetti subito insorti che si trattasse di un falso

(notevolissimo esempio di correttezza)

La tela era stata prodotta con piante di cotone tagliate nel

1959, o 1962, o 1979-80



morte di Léger → il dipinto è <u>falso</u>

Studio degli aerosol atmosferici

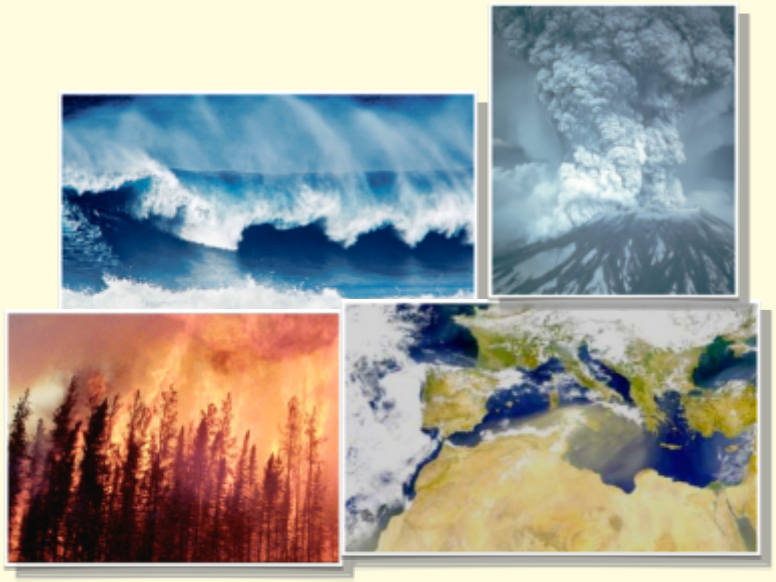
Il “famigerato” PM, cioè le polveri fini…

(PM sta per Particulate Matter)

Aerosol atmosferici

Particelle sospese in aria con diametro < 100 μm

Concentrazioni in aria: da ~100 ng/m^3 fino a ~100 µg/m^3



naturali

Sorgenti

antropiche

Aerosol primario: immesso direttamente in atmosfera in forma solida

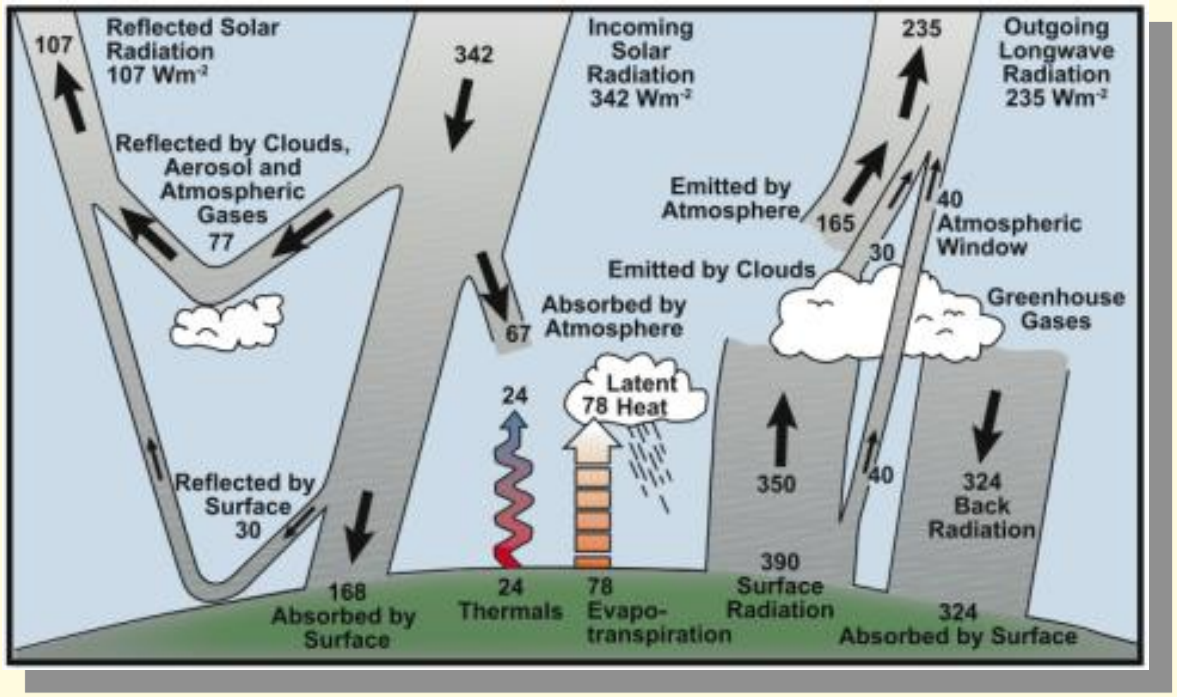
Aerosol secondario: gas che si aggregano in atmosfera anche a grossa distanza dal punto di emissione

Effetti sull'ambiente

- Riduzione della visibilità
- Effetti sul clima:

✓ effetti diretti (raffreddamento)

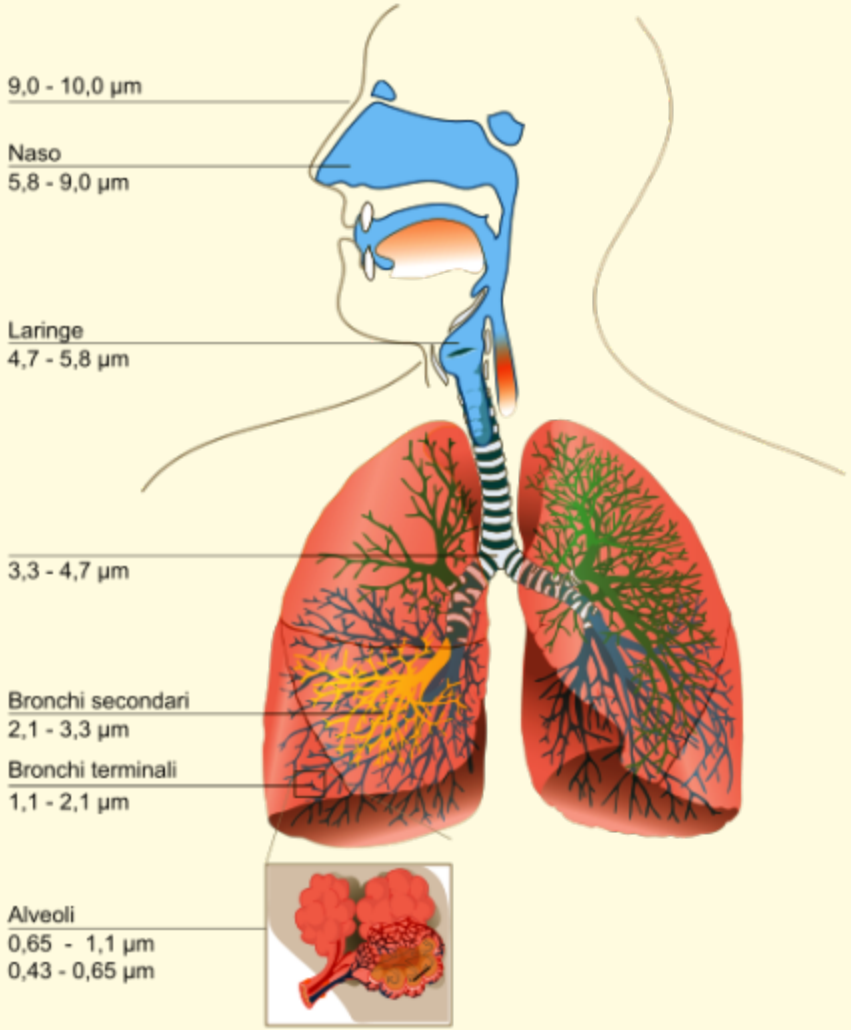
✓ effetti indiretti (formazione nubi…)



Effetti sui beni culturali

- Danneggiamento estetico
- Reazioni chimiche e interazioni fisiche con i materiali:
  - ✓ formazione di croste nere
  - ✓ cristallizzazione di sali solubili

Effetti sulla salute



- Effetti chiaramente relazionati alla diversa penetrazione delle particelle all'interno dell'apparato respiratorio.
- Correlazione statisticamente rilevante tra esposizioni al particolato e funzioni polmonari ridotte, tumori polmonari, mortalità per malattie cardiopolmonari e elevati tassi di mortalità prematura.

Cosa è necessario per studiare l'aerosol, e a cosa serve

Molti dati affidabili riguardanti:

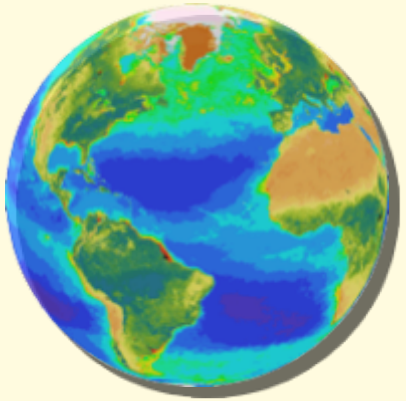
- concentrazione e la composizione del PM
- la sua distribuzione dimensionale
- le proprietà ottiche
- l'evoluzione temporale e spaziale

Identificazione e quantificazione delle sorgenti emettitrici del PM attraverso **modelli a recettore**

OUTPUT

Contributo alle politiche di abbattimento per migliorare la qualità dell'aria

Contributo ai modelli per determinare il ruolo dell'aerosol atmosferico nei cambiamenti climatici



Perché sono utili le tecniche IBA?

Le campagne di raccolta dell'aerosol producono un grandissimo numero di campioni con pochissima massa (~10-300 $\mu g/cm^2$)

Sono necessarie tecniche di analisi veloci, molto sensibili, quantitative, multielementali

Le tecniche IBA, in particolare la PIXE, hanno queste caratteristiche!

- **Tempi di misura molto brevi** (*~ 60 sec contro decine di minuti o ore*): centinaia di campioni analizzabili in un giorno

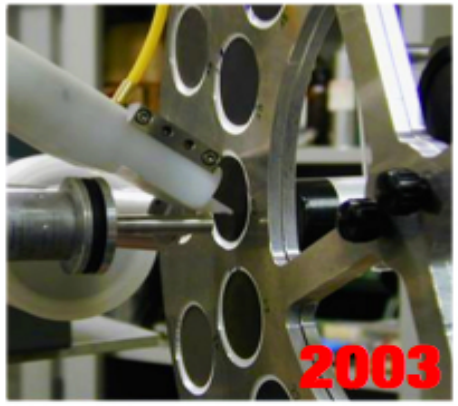
- **Rivelazione di tutti gli elementi della polvere naturale**: studio del trasporto dell'aerosol dai deserti alle zone abitate (es. dal Sahara ai paesi europei, soprattutto mediterranei), ruolo nei cambiamenti climatici

- **Possibilità di analizzare campioni con piccola quantità di materia**: campioni raccolti con alta risoluzione temporale (per es. 1 ora invece delle tradizionali 24 ore)

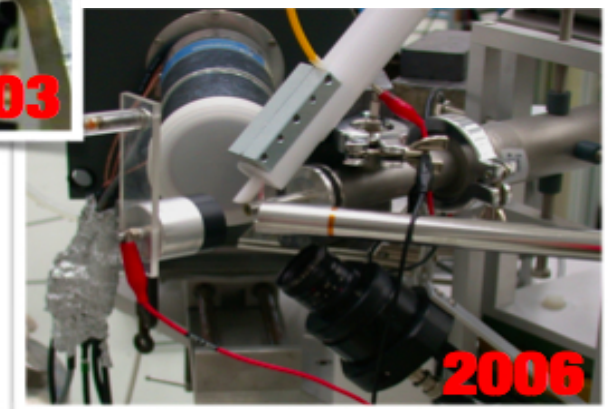
- **Nessun pre-trattamento del campione**: importante quando si abbia a che fare con campioni con quantità di massa molto piccola

È naturalmente necessario l’uso di un appropriato set-up sperimentale che sfrutti appieno le potenzialità della tecnica PIXE

Evoluzione del set-up PIXE del LABEC per studi sull'aerosol

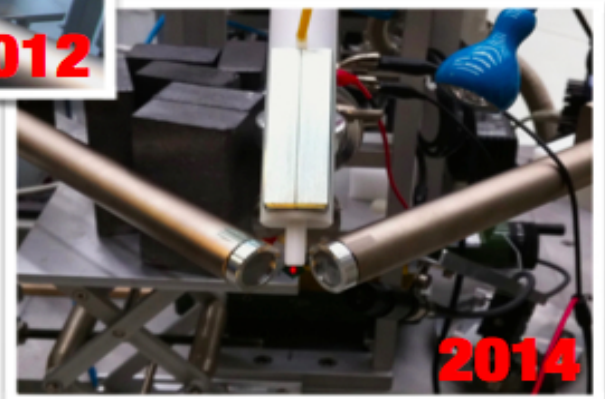


2 Si(Li):
10 mm^2, 3 mm
80 mm^2, 5 mm



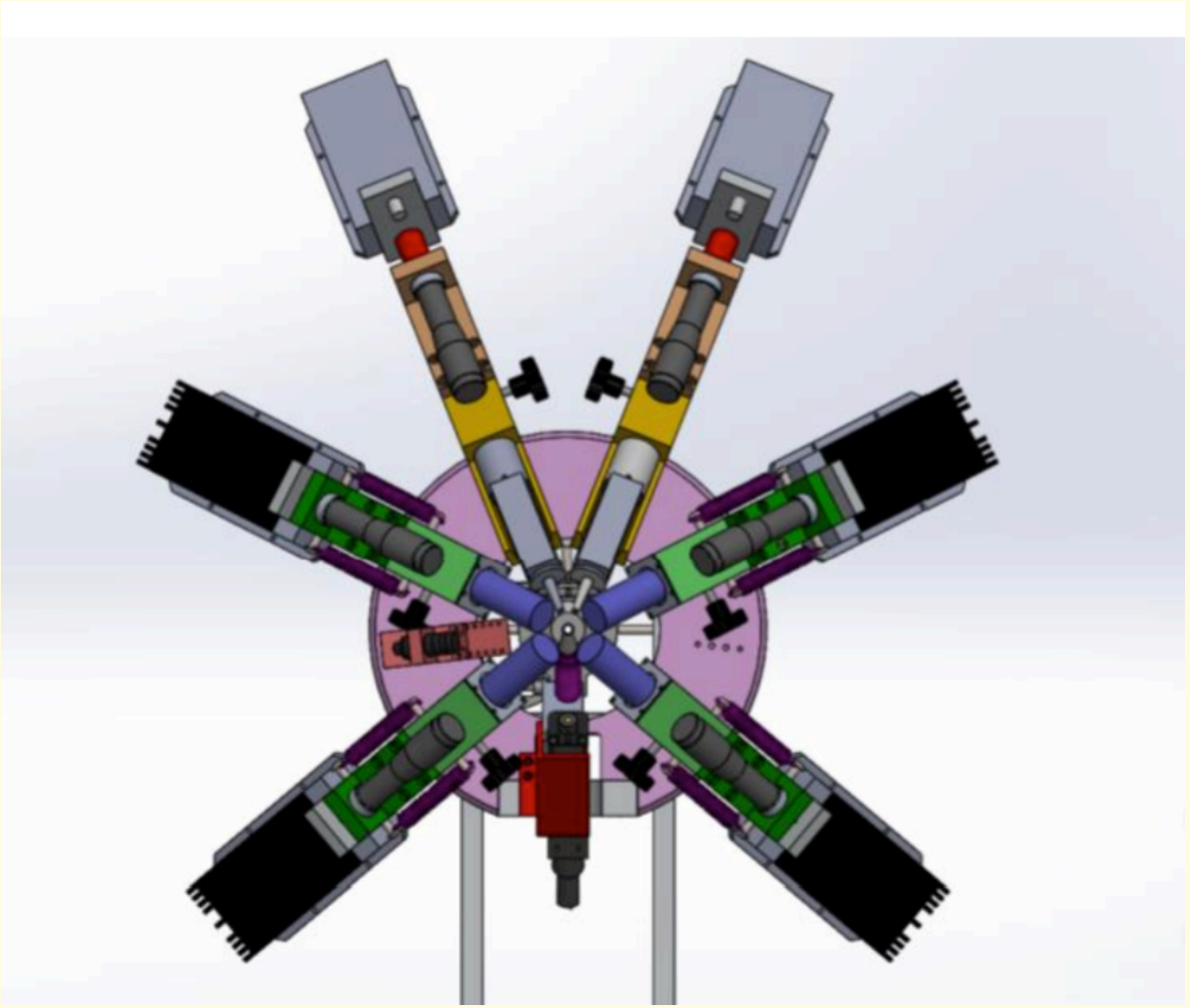
SDD: 7 mm^2, 0.3 mm
Si(Li): 80 mm^2, 3 mm

2 SDDs: 7 mm^2, 0.3 mm
80 mm^2, 0.5 mm



3 SDDs:
30 mm^2, 0.5 mm
2x 80 mm^2, 0.5 mm

Nuovo set-up di misura in costruzione al Labec



LABEC (sia per le analisi sui Beni Culturali, che per quelle dell’inquinamento ambientale) partecipa a numerosissimi progetti regionali, nazionali ed europei

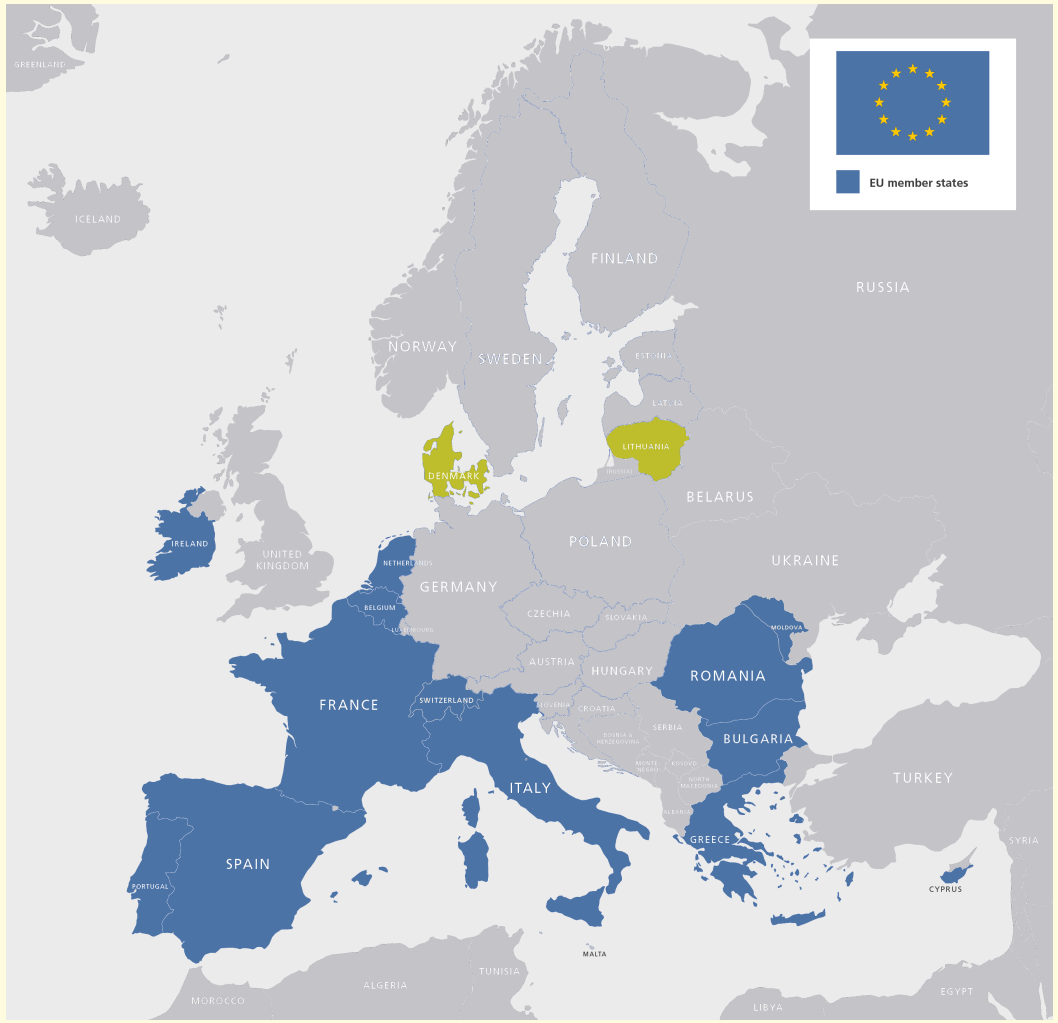
4CH

EU Competence Centre

19 Istituti di 13 stati membri

Durata del progetto
01/01/2021 - 31/12/2023

INFN: CNAF, FI-LABEC, LNF, LNGS e LNL



Infrastruttura europea RADIATE

- Progetto H2020 (durata 1/2019 - 12/2022, budget € 9.9M) con lo scopo di sviluppare ulteriormente la tecnologie con fasci ionici (Ion Beam Analysis e Implantation, Accelerator Mass Spectrometry) e rafforzare la cooperazione tra 14 infrastrutture europee e 4 PMI
- Mira a unificare tutte le facility IBA europee creando un unico centro virtuale europeo (ionbeamcenters.eu.) per tutte le tecnologie con fasci ionici
- Offre ai ricercatori del mondo accademico e dell'industria un accesso facile, flessibile ed efficiente alle facility IBA partecipanti
- LABEC ha messo a disposizione 900 ore di fascio e accesso gratuito alle linee IBA, in particolare quelle con fascio esterno per applicazioni a **beni culturali e ambiente**

Infrastruttura di ricerca ACTRIS

- ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace Gas Research Infrastructure, www.actris.eu) è un'infrastruttura di ricerca europea (22 nazioni); piena operatività dal 2025
- Missione: armonizzare e migliorare conoscenza e qualità dei dati sui costituenti dell'atmosfera e sui processi di formazione, con misure in situ/ remoto in ambiente naturale e in atmosfere controllate
- Il LABEC è sede dell'Elemental Mass Calibration Center (EMC^2), unità dell'European Center for Aerosol Calibration che offrirà supporto operativo alle strutture nazionali associate ad ACTRIS (buone prassi, validazione dati…) e servizi per la caratterizzazione chimica - composizione elementale - di campioni di particolato atmosferico

VAISAL

ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO

Valutazione ambientale e impatto sanitario di inquinanti organici emergenti quali ritardanti di fiamma bromurati, sostanze perfluoroalchiliche e inquinanti inorganici tossici in ambienti di lavoro

- Crescente diffusione di contaminanti emergenti causata dai cambiamenti tecnologici (soprattutto rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche, RAEE)
- Effetti avversi non ancora noti in quanto tali composti non sono sufficientemente caratterizzati (comportamento ambientale, tossicità, capacità di bioaccumulo)
- Le autorità competenti hanno bisogno di raccogliere informazioni per valutare il rischio e sviluppare normative a riguardo

AIRUSE

http://airuse.eu/en/

- Identificare somiglianze e differenze nella composizione e nelle sorgenti del PM10 e PM2.5 e nei loro contributi nel sud Europa **(5 città: Atene, Firenze, Milano, Barcellona, Porto)**

- Una volta identificate le sorgenti, **sviluppare, testare e proporre misure specifiche** per abbattere il particolato nelle aree urbane del Sud Europa, **per soddisfare gli standard di qualità dell'aria e avvicinarsi alle linee guida del WHO**

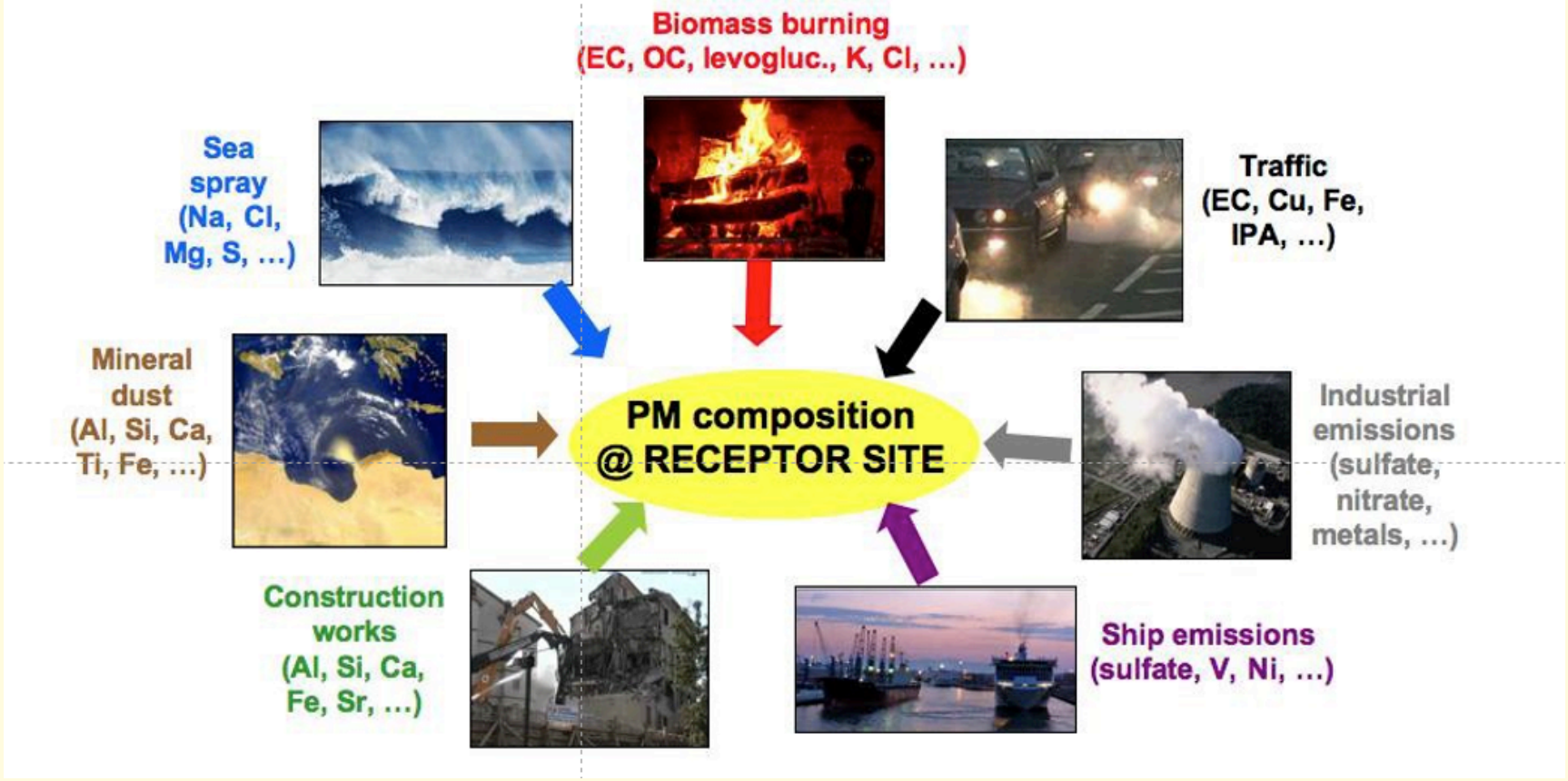
Misure specifiche di mitigazione del PM

idaea CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas · AICE jtc Universitat Jaume I · University of Birmingham · Demokritos National Centre for Scientific Research · Università degli Studi Firenze Dipartimento di Fisica e Astronomia · universidade de aveiro · ARPA Lombardia Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente Settore Monitoraggi Ambientali

Identificazione delle sorgenti del particolato

Idea di base dei modelli a recettore

Le particelle di particolato mantengono la composizione elementale/chimica caratteristica della loro origine: la composizione del PM in un sito "recettore" è una combinazione delle composizioni del PM emesso dalle diverse sorgenti.



7400 campioni analizzati al LABEC

ANALISI STATISTICA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

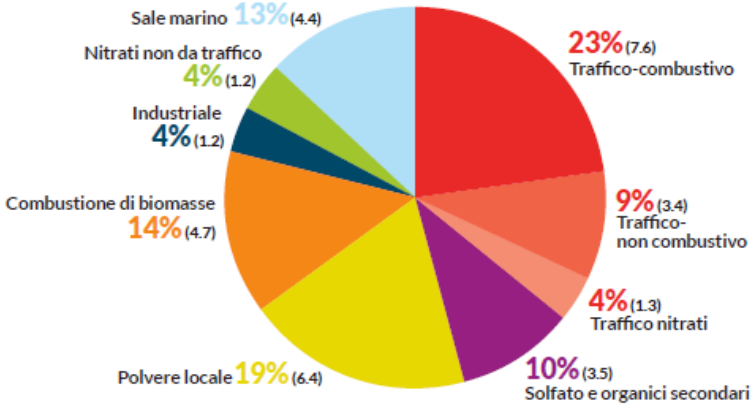
(PMF, Positive Matrix Factorization) su campioni giornalieri e orari

IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI

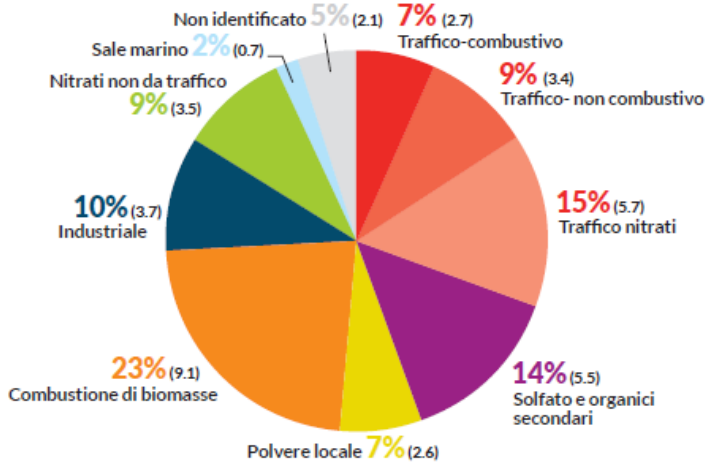
AIRUSE

PM10
Contributi
nelle medie annuali

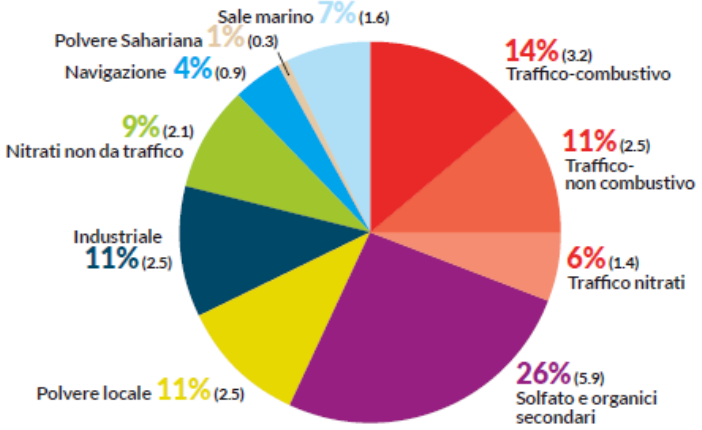
Porto traffico



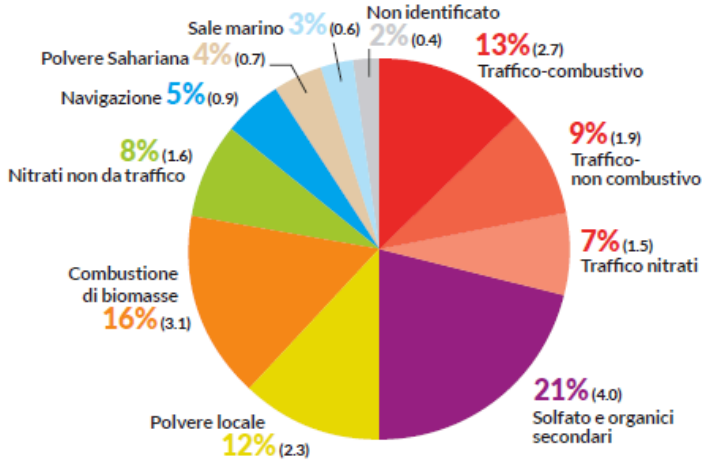
Milano fondo urbano



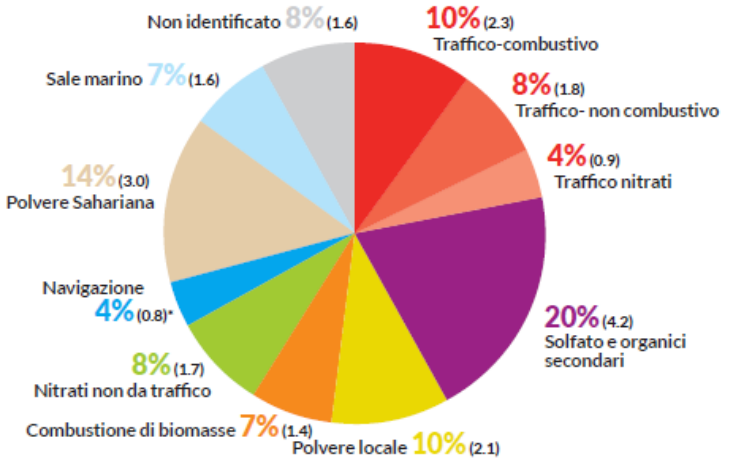
Barcellona fondo urbano



Firenze fondo urbano



Atene sub urbano



I risultati finali sono stati utilizzati dalla Regione Toscana per elaborare il nuovo Piano regionale per la Qualità dell'Aria e le nuove linee guida per la redazione dei Piani di Azione Comunali PAC

Alcuni comuni toscani hanno utilizzato i risultati di AIRUSE per la redazione dei loro piani di azione comunale (PAC)

il Piano Strategico per la Mobilità Sostenibile approvato dal Consiglio dei Ministri il 17/4/2019 cita i risultati del progetto

I risultati del progetto sono stati consegnati alla Direzione Generale Ambiente della Comunità Europea, che ha citato il progetto in diverse pubblicazioni. Più volte sulle pagine web ufficiali della Comunità Europea si cita AIRUSE.

Grazie e scusate la lunghezza!

mando@fi.infn.it