

PIXE applicata ai beni culturali

Alessandra Ciarla¹, Stefania Fadda² Monica Merri³, Giuseppina Modica⁴, Libera Nasti⁵

1. IIS Campus dei Licei "Ramadù" Cisterna di Latina (LT)
2. Liceo "Giorgio Spezia", Domodossola (VB)
3. Liceo Scientifico Statale "A. Einstein" Milano
4. IIS "Galilei-Campailla", Modica (RG)
5. Scuola secondaria di primo grado Tito Livio, Napoli e Accademia di Belle Arti, Napoli

ABSTRACT

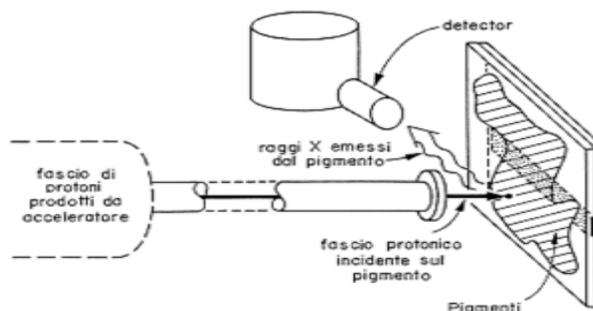
Sono state svolte misure con la tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) su pigmenti e pietra dura di cui si è indagata la composizione chimica, utilizzando una sorgente di protoni e un rivelatore al germanio. La tecnica PIXE si rivela molto utile per applicazioni ai beni culturali e anche per il monitoraggio di inquinanti ambientali come il particolato (PM₁₀ e di dimensione minore).

Le misure descritte nel presente articolo sono state condotte presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (Padova), afferenti all'INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare), nell'ambito del Piano INFN Docenti (PID) 2021.

PAROLE CHIAVE: PIXE, BENI CULTURALI

INTRODUZIONE

La tecnica PIXE (Particle induced X-ray emission) si basa sulla rivelazione dei raggi X emessi da un campione con lo scopo di determinarne la composizione. Il campione da analizzare viene bombardato con un fascio di particelle cariche. Nel nostro caso abbiamo inviato un fascio di protoni di energia di 2 MeV ottenuti tramite l'acceleratore AN2000.

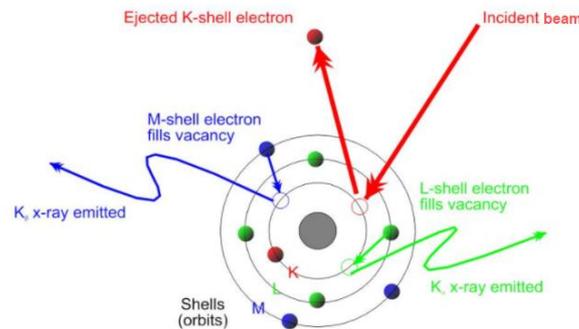


La tecnica PIXE (1)

Quando i protoni incidono sul campione rimuovono gli elettroni dalle shell più interne degli atomi del target. Tali atomi ionizzati si trovano in uno stato instabile e si

diseccitano in tempi molto brevi ($\sim 10^{-16}$ s) per raggiungere una nuova condizione di stabilità.

Questo avviene mediante un riarrangiamento degli elettroni negli orbitali atomici: un elettrone esterno va ad occupare la lacuna creata nella shell più interna con l'emissione di radiazione X di energia uguale alla differenza tra le energie dei due livelli elettronici.



Effetto del bombardamento da parte del fascio di H⁺(2)

Poiché le energie dei livelli elettronici sono caratteristiche di ogni specie atomica, le energie dei raggi X sono caratteristiche dell'elemento che li ha emessi. Una sorta di impronta digitale. Quindi è possibile dedurre la composizione del pigmento in analisi analizzando i raggi X emessi dal campione in studio. Nel nostro caso il rivelatore era al germanio raffreddato a -69°C.

Con la tecnica PIXE è possibile eseguire un'analisi qualitativa e quantitativa su ogni bersaglio con $Z > 11$ ossia dal sodio in poi, limitazione dovuta all'assorbimento dei raggi X meno energetici.

Nel campo della diagnostica dei beni culturali la tecnica PIXE ha i seguenti vantaggi:

- **Multielementarità e sensibilità:** la tecnica consente infatti di determinare in modo contemporaneo e sensibile, in un unico ciclo di misura, tutti gli elementi presenti nel bersaglio
- **Non distruttività e ridotti tempi di misura:** l'elevato valore delle sezioni d'urto di ionizzazione consente di utilizzare correnti ridotte del fascio ionico sonda e di ridurre, quindi, sia i tempi di misura (tipicamente pochi minuti), e, soprattutto, il danno indotto sul materiale.

I limiti principali della tecnica PIXE sono:

- “cecità” agli elementi con numero atomico $Z < 11$, quindi, in particolare, agli elementi organici. In questo caso, infatti, le energie dei raggi X prodotti sono

talmente piccole che questi vengono assorbiti prima di poter interagire con il rivelatore.

- non fornisce informazioni dirette sui legami chimici e struttura molecolare e cristallina
- non fornisce informazioni dirette sulla stratigrafia e la distribuzione in profondità degli elementi.

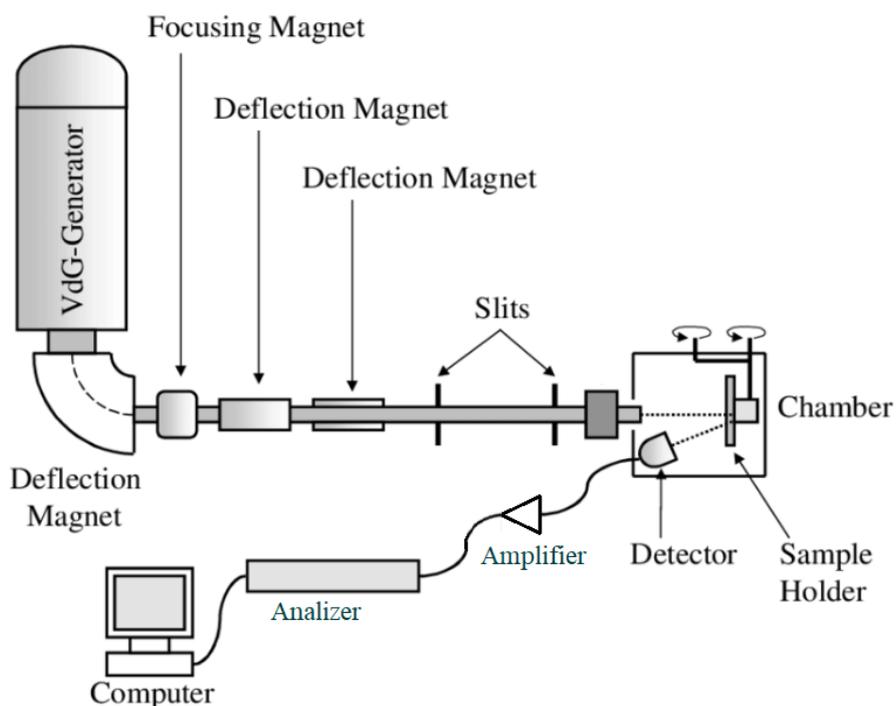
Apparato sperimentale

L'esperimento è stato realizzato usando un fascio di protoni (H^+) prodotto dall'acceleratore Van der Graaf orizzontale AN 2000. All'interno di AN2000 possono essere prodotti ed accelerati in fasci collimati protoni e particelle α .

I protoni vengono emessi da una sorgente (bottiglia), posta sul terminale a tensione positiva. Vengono in seguito accelerati lungo l'asse principale del generatore ed indirizzati verso una delle 5 camere di reazione disponibili, mediante dei dipoli magnetici che ne deviano la traiettoria secondo la legge di Lorentz.

La tensione terminale dell'acceleratore, che sfrutta la legge di Coulomb e le proprietà caratteristiche dei materiali dielettrici e conduttori per produrre un'elevata differenza di potenziale ai propri capi, raggiunge i 2MV, e consente dunque di produrre protoni dotati di energia pari a 2MeV.

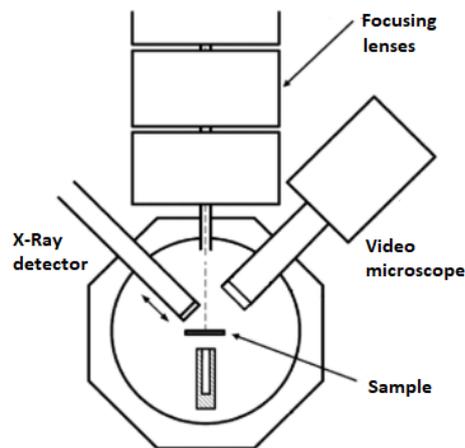
La corrente stimata del fascio impiegato nell'esperimento è prossima a 5.000nA.



Setup sperimentale

Il canale di misura utilizzato è dotato di una camera a vuoto (Camera 1) in cui viene inserito il campione da analizzare. Il portacampioni mobile è controllato a distanza da un sistema ad alta precisione che consente di posizionare i vari bersagli in corrispondenza del fascio incidente senza togliere il vuoto dalla camera e senza riaprirla ad ogni cambio di bersaglio.

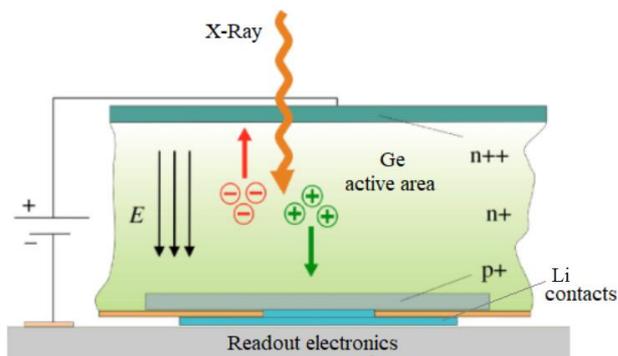
Una telecamera posta su un lato della camera consente all'operatore di controllare la posizione del campione e del fascio, prima di avviare il processo di acquisizione.



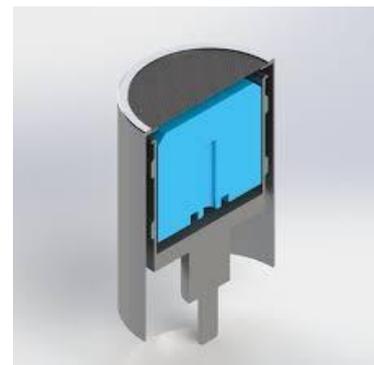
Setup sperimentale: dettaglio della camera di reazione.

La rilevazione dei raggi X prodotti è stata effettuata mediante un sensore a stato solido al Ge, raffreddato a -69° con azoto liquido.

I rivelatori di radiazioni HPGe sono grandi diodi al germanio polarizzati inversamente. Il germanio può essere drogato "n" o "p" a seconda della concentrazione di atomi donatori o accettori nel cristallo. Due zone del cristallo drogate in modo diverso costituiscono il diodo. Il diodo è collegato ad un circuito di amplificazione e filtraggio del segnale, attraverso un contatto di litio. Il cristallo può essere tagliato o molato in qualsiasi forma, ma il campo elettrico interno risulta più regolare se il cristallo ha la forma di un disco o di un cilindro cavo. (3)



Struttura del sensore al germanio



Sensore al germanio (3)

Il fotone ad alta energia penetra nel volume sensibile del cristallo di germanio e interagisce con il materiale semiconduttore, producendo coppie elettrone-lacuna. Il

numero di coppie elettrone-lacuna è proporzionale all'energia della radiazione incidente.

Poiché il diodo al germanio può avere uno spessore della zona di svuotamento dell'ordine del centimetro, esso è in grado di assorbire totalmente fotoni ad alta energia (fino ad alcuni MeV).

Sotto l'influenza di un campo elettrico, elettroni e lacune migrano verso gli elettrodi, dove producono un impulso che può essere misurato mediante un circuito esterno.

Questo impulso trasporta l'informazione relativa all'energia della radiazione incidente originale. Il numero di tali impulsi per unità di tempo fornisce inoltre informazioni sull'intensità della radiazione.

Il segnale analogico proveniente dal diodo viene raccolto da un convertitore analogico-digitale che, mediante un set di comparatori, è in grado di discriminare ed acquisire attraverso canali diversi gli impulsi dotati di energia differente.

Un software dedicato analizza il segnale digitale e mostra i conteggi relativi a ciascuna differente energia, come in figura.

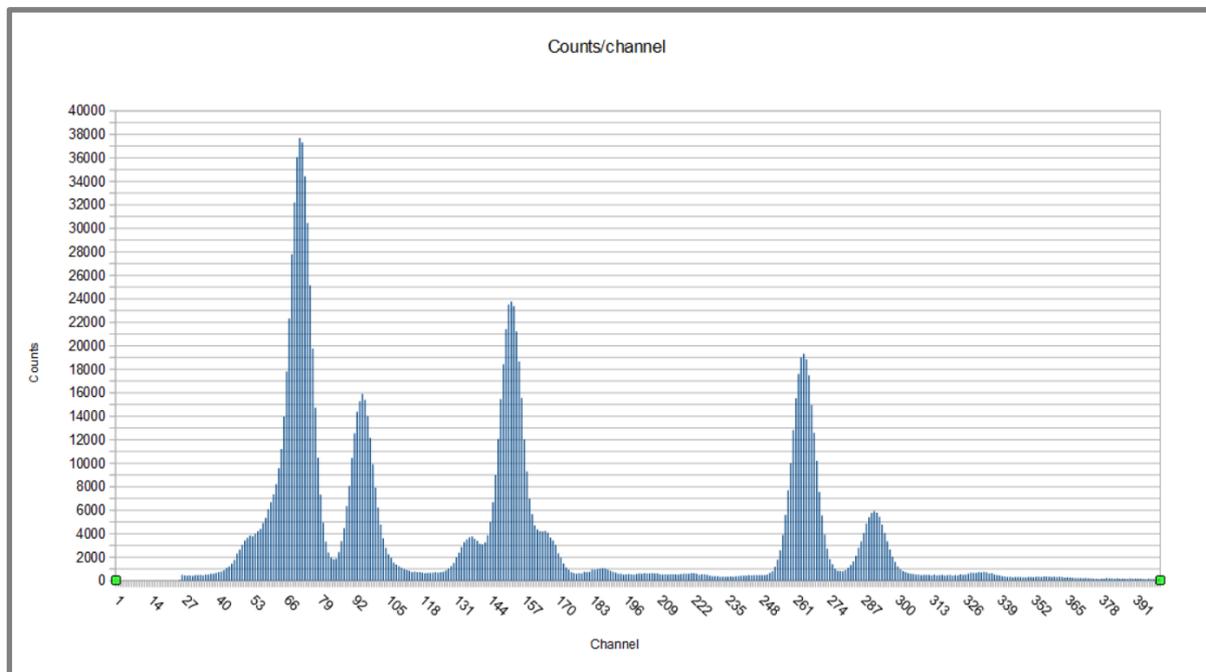


Grafico dei conteggi effettuati su ciascun canale

Processo di misura

Operando la calibrazione dell'apparato sperimentale su materiali noti (Nero di Manganese e Bianco di Titanio) si individua la retta di calibrazione, che consente di associare ad ogni canale del convertitore analogico digitale la corrispondente energia. Si può dunque procedere all'analisi dei campioni di colore raccolti sulla tavoletta in esame.



Paletta dei campioni da sottoporre ad analisi

Una volta posizionato il portacampioni, attraverso il sistema micrometrico di regolazione, in modo che il fascio di protoni incida in modo corretto su ciascun colore, si avvia la rilevazione, misurando l'energia dei raggi X emessi dalla sostanza in esame.

Un software dedicato costruisce un grafico cumulando i dati raccolti (vedi immagini sottostanti) e si evidenzia, già dopo pochi secondi, la curva caratteristica, con i picchi marcati che si distinguono dal rumore sottostante, in corrispondenza delle frequenze tipiche degli elementi presenti nel colore analizzato.

Dopo pochi minuti, si ottengono valori statisticamente affidabili.

I grafici ottenuti (vedi foto dopo le tabelle dati) mostrano sull'asse delle ascisse il canale digitale che ha registrato il fotone e sull'asse delle ordinate il numero dei conteggi.

Mediante la retta di calibrazione preventivamente costruita, risulta possibile risalire, a partire dal numero del canale in corrispondenza del quale si rileva il picco nel grafico ottenuto, all'energia dei fotoni X rilevati da quel canale.

Consultando la tabella di riferimento che, per ciascun elemento, raccoglie i valori dell'energia emessa in corrispondenza delle transizioni degli elettroni dalle shell più esterne a quelle rimaste libere a seguito del bombardamento effettuato con gli H⁺, risulta dunque possibile individuare da quale particolare elemento siano stati emessi i fotoni.

Tabella: Elemento/Energia fotoni emessi (5)

Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
3	Li Lithium				
4	Be Beryllium	0.108			
5	B Boron	0.183			
6	C Carbon	0.277			
7	N Nitrogen	0.392			
8	O Oxygen	0.525			
9	F Fluorine	0.677			
10	Ne Neon	0.849			
11	Na Sodium	1.040			
12	Mg Magnesium	1.254	1.302		
13	Al Aluminium	1.486	1.557		
14	Si Silicon	1.740	1.837		
15	P Phosphorus	2.010	2.139		
16	S Sulfur	2.309	2.465		
17	Cl Chlorine	2.622	2.812		
18	Ar Argon	2.958	3.190		
19	K Potassium	3.314	3.590		
20	Ca Calcium	3.692	4.013	0.341	0.345
21	Sc Scandium	4.093	4.464	0.395	0.400
22	Ti Titanium	4.512	4.933	0.452	0.458
23	V Vanadium	4.953	5.428	0.510	0.518
24	Cr Chromium	5.415	5.947	0.572	0.582
25	Mn Manganese	5.900	6.492	0.637	0.648
26	Fe Iron	6.405	7.059	0.705	0.718
27	Co Cobalt	6.931	7.649	0.775	0.790
28	Ni Nickel	7.480	8.267	0.849	0.866
29	Cu Copper	8.046	8.904	0.928	0.947
30	Zn Zinc	8.637	9.570	1.012	1.035
31	Ga Gallium	9.251	10.267	1.098	1.125
32	Ge Germanium	9.886	10.982	1.188	1.218
33	As Arsenic	10.543	11.726	1.282	1.317

Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$
34	Se Selenium	11.224	12.497	1.379	1.419
35	Br Bromine	11.924	13.292	1.481	1.526
36	Kr Krypton	12.648	14.112	1.585	1.636
37	Rb Rubidium	13.396	14.961	1.692	1.751
38	Sr Strontium	14.165	15.835	1.806	1.871
39	Y Yttrium	14.958	16.739	1.924	1.998
40	Zr Zirconium	15.775	17.668	2.044	2.126
41	Nb Niobium	16.615	18.625	2.169	2.260
42	Mo Molybdenum	17.480	19.606	2.292	2.394
43	Tc Technetium	18.367	20.626	2.423	2.535
44	Ru Ruthenium	19.279	21.656	2.558	2.683
45	Rh Rhodium	20.216	22.724	2.697	2.834
46	Pd Palladium	21.177	23.818	2.838	2.990
47	Ag Silver	22.163	24.941	2.983	3.150
48	Cd Cadmium	23.173	26.093	3.133	3.315
49	In Indium	24.210	27.275	3.286	3.487
50	Sn Tin	25.271	28.485	3.444	3.663
51	Sb Antimony	26.359	29.725	3.604	3.842
52	Te Tellurium	27.473	30.993	3.768	4.029
53	I Iodine	28.612	32.294	3.938	4.221
54	Xe Xenon	29.775	33.620	4.110	4.418
55	Cs Cesium	30.973	34.982	4.285	4.619
56	Ba Barium	32.194	36.378	4.466	4.828
57	La Lanthanum	33.442	37.797	4.647	5.038
58	Ce Cerium	34.720	39.256	4.839	5.262
59	Pr Praseodymium	36.027	40.749	5.035	5.492
60	Nd Neodymium	37.361	42.272	5.228	5.719
61	Pm Promethium	38.725	43.827	5.432	5.961
62	Sm Samarium	40.118	45.414	5.633	6.201
63	Eu Europium	41.542	47.038	5.849	6.458
64	Gd Gadolinium	42.996	48.695	6.053	6.708

Z	Element	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\beta_1$	$M\alpha_1$	$M\beta_1$
65	Tb Terbium	44.482	50.385	6.273	6.975	1.240	1.269
66	Dy Dysprosium	45.999	52.113	6.498	7.248	1.293	1.325
67	Ho Holmium	47.547	53.877	6.720	7.526	1.348	1.383
68	Er Erbium	49.128	55.674	6.949	7.811	1.404	1.448
69	Tm Thulium	50.742	57.505	7.180	8.102	1.462	1.503
70	Yb Ytterbium	52.388	59.382	7.416	8.402	1.526	1.573
71	Lu Lutetium	54.070	61.290	7.655	8.710	1.580	1.630
72	Hf Hafnium	55.790	63.244	7.899	9.023	1.646	1.700
73	Ta Tantalum	57.535	65.222	8.146	9.343	1.712	1.770
74	W Tungsten	59.318	67.244	8.398	9.672	1.775	1.838
75	Re Rhenium	61.141	69.309	8.652	10.010	1.843	1.906
76	Os Osmium	63.000	71.414	8.911	10.354	1.907	1.978
77	Ir Iridium	64.896	73.560	9.175	10.708	1.980	2.052
78	Pt Platinum	66.831	75.750	9.442	11.071	2.050	2.127
79	Au Gold	68.806	77.982	9.713	11.443	2.123	2.203
80	Hg Mercury	70.818	80.255	9.989	11.824	2.195	2.281
81	Tl Thallium	72.872	82.573	10.269	12.213	2.271	2.363
82	Pb Lead	74.970	84.939	10.551	12.614	2.342	2.444
83	Bi Bismuth	77.107	87.349	10.839	13.023	2.423	2.526
84	Po Polonium	79.291	89.803	11.131	13.446	2.499	2.614
85	At Astatine	81.516	92.304	11.427	13.876	2.577	2.699
86	Rn Radon	83.785	94.866	11.727	14.315	2.654	2.784
87	Fr Francium	86.106	97.474	12.031	14.771	2.732	2.868
88	Ra Radium	88.478	100.130	12.339	15.236	2.806	2.949
89	Ac Actinium	90.884	102.846	12.652	15.713	2.900	3.051
90	Th Thorium	93.351	105.605	12.968	16.202	2.996	3.149
91	Pa Protactinium	95.868	108.427	13.291	16.703	3.082	3.240
92	U Uranium	98.440	111.303	13.614	17.220	3.171	3.336
93	Np Neptunium	101.059	114.234	13.946	17.751	3.250	3.435
94	Pu Plutonium	103.734	117.228	14.282	18.296	3.339	3.534
95	Am Americium	106.472	120.284	14.620	18.856	3.438	3.646

Calibrazione e retta di regressione

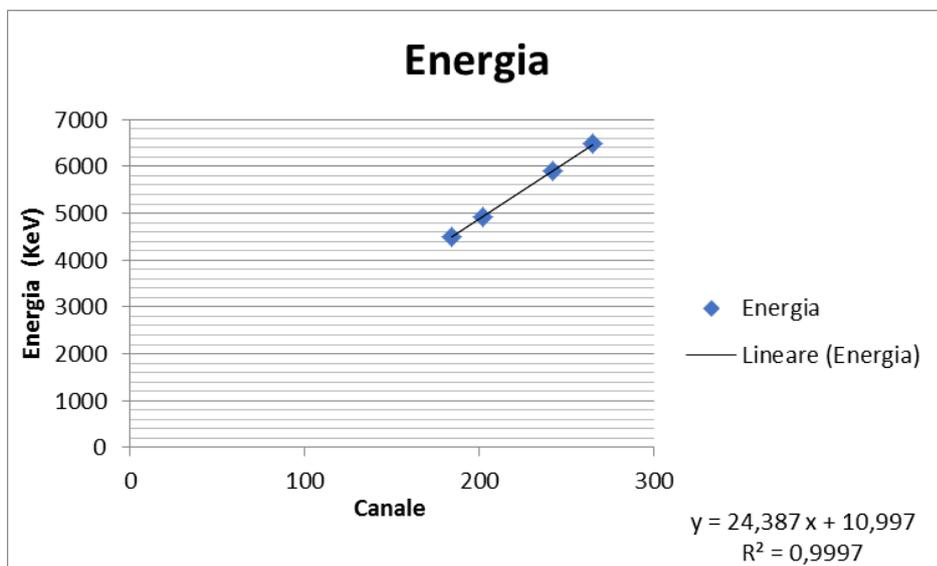
Il primo step nella rilevazione delle misure è costituito dall'individuazione della curva di calibrazione attraverso l'analisi della corrispondenza tra canali ed energia di due materiali noti: il "nero di manganese" ed il "bianco di titanio".

La retta di regressione individuata ci ha permesso di correlare il numero del canale (x) del convertitore AD all'energia caratteristica (y) dei fotoni emessi dall'elemento, caratterizzando così lo strumento di misura.

Bersaglio	Canale picco, energia (KeV)	Canale picco, energia (KeV)
Bianco di titanio	184 ± 5	202 ± 5
	4.508	4.932

Bersaglio	Canale picco, energia (KeV)	Canale picco, energia (KeV)
Nero di manganese	242 ± 5	265 ± 5
	5.893	6.489

Canale	Energia (KeV)
184	4.508
202	4.932
242	5.893
265	6.489



Retta di calibrazione:

$$E = a \cdot C + b$$

Risultati sperimentali

I risultati sperimentali sono nella seguente tabella in cui si riportano i bersagli, i canali picco e l'energia associata a ciascun campione.

Bersaglio	<i>Canale picco, energia (KeV)</i>					
Nero di manganese	242 ± 5	265 ± 5	/	/	/	/
	5.893	6.489				
Bianco di titanio	184 ± 5	202 ± 5	242 ± 5	265 ± 5		
	4.508	4.932	5.893	6.489		
Milori Blue	262 ± 5	288 ± 5	/	/	/	/
	6.404	7.038				
Giallo cobalto	135 ± 5	284 ± 5	314 ± 5	/	/	/
	3.305	6.9	7.673			
Alizarin	61 ± 2	161 ± 5	262 ± 5	288 ± 5	328 ± 5	366 ± 5
	1.4994	3.9394	6.404	7.038	8.014	8.94
Azzurrite	330 ± 5	365 ± 5	655 ± 5	690 ± 5	/	/

	8.063	8.795	15.993	16.85		
Caput Mortuum	262±5	288±5	330±5	/	/	/
	6.404	7.038	8.063			
Rosso cinabro	91±2	408±5	486±5	/	/	/
	2.23	9.96	11.869			
Indigo Blu	60±2	104±5	261±5	368±5	/	/
	1.5	2.573	6.4	8.8		
Blutstein	70±2	135±5	150±5	262±5	288±5	/
	1.79	3.305	3.671	6.404	7.038	
Roter Balus	70±2	135±5	182±5	261±5	288±5	/
	1.79	3.305	4.452	6.4	7.038	
Algerin	70±2	262±5	288±5	/	/	/
	1.79	6.404	7.038			
Terra di Ercolano	94±2	150±5	242±5	262±5	288±5	/
	2.305	3.671	5.893	6.404	7.038	

Lapislazzuli	70±2	93±2	150±5	262±5	288±5	/
	1.79	2.280	3.671	6.404	7.038	

Per la propagazione dell'errore sull'energia, si stima che le misure siano affette da un errore di $\pm 0.1 \text{KeV}$.



Fotografia del grafico conteggi/canale fornito dal software di acquisizione.

Di seguito

Bersaglio	Elementi trovati
Nero di manganese	Manganese
Bianco di titanio	Manganese, Titanio
Milori Blue	Ferro
Giallo cobalto	Potassio, Cobalto
Alizarin	Alluminio, Ferro

Azzurrite	Rame, Zirconio, Niobio
Caput mortum	Ferro, Rame
Rosso cinabro	Zolfo, Mercurio (o Arsenico?)
Indigo blu	Alluminio, Cloro, Ferro, Rame
Blutstein	Silicio, Potassio, Ferro
Roter Balus	Silicio, Potassio, Titanio, Ferro
Algerin	Silicio, Ferro
Terra di Ercolano	Zolfo, Potassio, Manganese, Ferro
Lapislazzulo (omogeneo in varie zone)	Silicio, Zolfo, Potassio, Ferro

Conclusioni

Le misure con la tecnica PIXE svolte presso i laboratori INFN di Legnaro hanno dato informazioni sulla composizione chimica di diversi pigmenti e di una pietra dura (lapislazzulo) che sono stati sottoposti all'analisi.

In alcuni casi le informazioni ricavate sui componenti risultavano ambigue e dunque si è rivelato cruciale il confronto interdisciplinare con lo storico dell'arte al fine di sciogliere i dubbi sull'effettiva composizione chimica della tavolozza dell'artista.

In particolare l'aiuto dell'esperto ha consentito di dirimere la questione relativa alla composizione chimica del *Rosso Cinabro*, nel quale apparivano fotoni di energia pari a $11.9 \pm 0.1 \text{ KeV}$. Tale risultato lasciava incerta l'attribuzione, tra Arsenico e Mercurio.

Solo il parere dell'esperto ci ha consentito di escludere l'uso dell'Arsenico nella preparazione dei pigmenti considerati e di confermare la presenza del Mercurio.

Il campione di lapislazzuli appariva visivamente disomogeneo e, per tale ragione, è stato testato in più posizioni, raccogliendo però dati che hanno indicato una sostanziale omogeneità dal punto di vista chimico.

Ringraziamenti

Le autrici di questo articolo ringraziano sentitamente tutto lo staff del PID 2021 e in particolare la dott.ssa Silvia Miozzi e il dott. Andrea Gozzelino.

Bibliografia e sitografia

Tecniche nucleari di analisi e datazione dei beni culturali con l'acceleratore tandetron del CEDAD L. Calcagnile CEDAD – Centro di Datazione e Diagnostica

Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento Conservation Science in Cultural Heritage <https://conservation-science.unibo.it>

“Review of the Physics of Semiconductor Detectors” documentazione relativa ai prodotti Ortec, <https://www.ortec-online.com>

“Micro-PIXE studies on Romanian archaeological and geological gold samples”, B. Constantinescu , R. Bugoi , D. Ceccato, [https://www1.inl.infn.it > contributions > pdfs_2005](https://www1.inl.infn.it/contributions/pdfs_2005):

Riferimenti per le immagini

- (1) *La chimica dei materiali per i beni culturali* di L. Nodari, Università degli Studi Padova
<http://wwwdisc.chimica.unipd.it/antonio.toffoletti/pubblica/Scuola-Perf-2011-12/Luca-Nodari-Didatt-Chimica.pdf>
- (2) https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-characteristic-X-ray-formation-after-the-incident-electron-beam-kicks_fig18_330534026
- (3) <http://bsi.lv/en/products/hpge-detectors-spectrometers/p-type-hpge-coaxial-detectors-gcdx/>
- (4) *Tecniche di fisica nucleare per i beni culturali* P.A.Mandò, Villa Gualino 12-5-2011.
- (5) *PeriodicTable and Xray Energies*, <https://www.bruker.com>