

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA “GALILEO GALILEI”

LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Analisi elementale non distruttiva di campioni di interesse storico con tecniche di spettroscopia XRF

RELATORE:
PROF. MARCELLO LUNARDON

LAUREANDO:
ANITA ZAVA

MATRICOLA:
1097603

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

Indice

1	Introduzione	5
2	Metodo scientifico e beni culturali	7
2.1	Conservazione dei beni culturali	7
2.2	Esempi di metodologie diagnostiche	
	nucleari	9
2.2.1	Metodo del radiocarbonio	9
2.2.2	Diagnostica analitica	10
3	Analisi elementale	15
3.1	Strumentazione	15
3.2	Caratterizzazione dell'apparato di misura	19
	3.2.1 Misure con sorgente di americio	19
	3.2.2 Metalli noti	26
3.3	Materiali di possibile interesse storico-culturale	32
	3.3.1 Colori ad olio	32
	3.3.2 Terracotte	35
4	Conclusioni	43

Capitolo 1

Introduzione

“Cosa c’entra la fisica con i beni culturali?”

A dispetto di ciò che si potrebbe pensare, l’ambito scientifico e storico-artistico non sono due mondi a sé stanti: tra di essi, attraverso la necessità di indagine per la ricostruzione ed il mantenimento dei beni culturali, si instaura un legame profondo che porta al mutuo guadagno.

Mentre dettagli invisibili al solo occhio umano permettono di ricostruire i processi di realizzazione dei manufatti e di svelare la storia dell’uomo, gli strumenti si evolvono e si adattano a nuove tipologie di analisi, diventando contenuti in dimensioni, portatili, sempre più efficienti e rispettosi dei materiali in esame.

In questa tesi si vogliono illustrare alcune tra le principali metodologie fisiche utili per datare ed analizzare i beni culturali, in particolare ci si soffermerà sulla tecnica XRF, *X-Ray Fluorescence*, in grado di identificare la composizione elementare di un materiale sfruttando i raggi X caratteristici da esso emessi in seguito ad irraggiamento di raggi X.

Si effettuerà uno studio preliminare sulla strumentazione presente nel Laboratorio di Fisica della Laurea Magistrale (Dipartimento di Fisica e Astronomia) osservando spettri di materiali noti, quindi si riporteranno i risultati dell’analisi effettuata su campioni di potenziale interesse storico.

Capitolo 2

Metodo scientifico e beni culturali

2.1 Conservazione dei beni culturali

Con il termine “bene culturale” si definisce qualsiasi ente che compone il patrimonio culturale nazionale costituendo per esso una testimonianza dal valore storico e culturale. A causa del loro intrinseco valore di silenziosi osservatori del passato, l’interesse istituzionale nei confronti dei beni culturali è diretto alla loro tutela, conservazione e valorizzazione.

Il metodo scientifico ricopre un ruolo inaspettatamente importante all’interno del sistema di salvaguardia dei reperti storici: a differenza di quel che ci si può aspettare, esso non si limita ad applicare le conoscenze note esclusivamente all’intervento di restauro del manufatto, effettuando analisi preventive necessarie a regolare il lavoro del restauratore e fornendo materiali e tecniche adeguate per l’attività di ricostruzione, ma è in grado di ricavare dall’oggetto informazioni riguardanti il suo stato di degrado ed il suo valore storico, così come di regolare e tenere sotto controllo l’ambiente stesso in cui il manufatto è conservato.

Nella moderna concezione di patrimonio, il bene culturale risulta essere legato profondamente al luogo del suo recupero e della sua conservazione. Quest’ultimo è parte del contesto in cui il bene ha vissuto fino al suo ritrovamento ed oltre ad essere connesso ad esso dal punto di vista storico (e quindi essere luogo prediletto per il contesto da esso fornito anche dal punto di vista museologico), è importante per individuare la tipologia dei processi fisico-chimici subiti dal materiale nel corso del tempo e per tenere sotto controllo e limitare l’evoluzione dei processi di invecchiamento che esso subisce naturalmente.

Assumere il degrado dipendente da processi di interazione tra ambiente e manufatto porta a considerare il bene ed il suo contesto come un sistema unico. Per agevolare la manutenzione dell’ambiente di conservazione risulta essere necessaria la presenza di strumenti di analisi *in situ*, così come risulta importante

che i rilievi effettuati sui manufatti siano eseguiti direttamente nel luogo dove essi sono riposti.

La grande richiesta di questo tipo di interventi ha portato naturalmente allo sviluppo di tecnologie compatte dalle caratteristiche tecniche e dalla precisione sempre più simili a quelle degli apparati disponibili nei laboratori. Unitamente all'esigenza della portabilità della strumentazione, assume un valore fondamentale l'utilizzo di metodologie che producano il minimo impatto possibile sui manufatti sotto indagine.

È importante distinguere diversi tipi di indagine del reperto dal punto di vista delle conseguenze che esse provocano sullo stesso. Si individuano:

- **tecniche distruttive**, che non preservano l'integrità del manufatto e dei suoi componenti dal punto di vista strutturale e/o funzionale (indagini che prevedono prelievo di campioni dal manufatto);
- **tecniche paradistruttive**, che pur richiedendo il prelievo di campioni ne preservano l'integrità massimizzando le informazioni ottenute e riutilizzando gli stessi per indagini di diversa natura;
- **tecniche invasive**, che pur non intervenendo in alcun modo alla distruzione del materiale, contribuiscono al degrado dello stesso innescando o accelerando processi di alterazione microstrutturale con effetti rilevabili a lungo termine;
- **i metodi non invasivi** sono quelli che non comportano conseguenze fisico-chimiche sul manufatto in esame: essi non interferiscono con l'equilibrio termodinamico posseduto normalmente dal sistema manufatto-ambiente e non interferiscono quindi con il processo di invecchiamento presente naturalmente. Tutte le indagini visive sono non invasive.

È chiaro come il contributo della scienza e della tecnologia sia fondamentale ed eserciti una funzione di supporto in più ambiti relativi allo studio dei beni culturali.

Innanzitutto, dal punto di vista diagnostico, compito dello scienziato del restauro risulta essere quello di effettuare un'attenta valutazione della sostenibilità dell'impatto che un'indagine può avere sul manufatto: questa valutazione tiene conto della distruttività e dell'invasività del metodo diagnostico ed è effettuata in una fase progettuale iniziale prima di qualsiasi operazione. Stabilisce i tipi di intervento e l'ordine sequenziale in cui andranno compiuti, tenendo conto dell'impatto di ciascuno sull'oggetto studiato. L'analisi macro e micro strutturale, inoltre, permette la conoscenza dello stato di conservazione del materiale e dei processi di degrado in atto sullo stesso.

Dal punto di vista storico-artistico, attraverso metodi di datazione e di analisi strutturale, il contributo scientifico associato alle conoscenze degli storici permette di stabilire la collocazione temporale e territoriale del bene culturale e

la ricostruzione delle sue vicende storiche.

Dal punto di vista del restauro avviene il riconoscimento di interventi di ricostruzione precedenti, ed, attraverso trattamenti del tipo fisico-chimici, il trattamento, la pulitura delle superfici ed il loro ripristino tramite materiali adeguati. Dal punto di vista conservativo-ambientale l'analisi microclimatica, la disinfezione e la rimozione degli inquinanti permettono la creazione di un ambiente idoneo alla conservazione.

Tutte le fasi del processo di analisi, così controllate, permettono il raggiungimento dello scopo primo della conservazione del bene culturale: l'attuazione di processi e metodologie che contrastino l'invecchiamento naturale del manufatto affinché esso rimanga il più a lungo possibile disponibile all'uomo nel suo ruolo chiave di interprete del passato [1].

Prima di proseguire con la trattazione dell'esperienza sulla tecnica di analisi di fluorescenza X si illustrano, come esempi di tecniche diagnostiche ad oggi di uso comune, la datazione con il metodo del radiocarbonio ed un approfondimento sui metodi di diagnostica analitica, tra cui IBA (*Ion Beam Analysis*) e XRF (*X-Ray Fluorescence*).

2.2 Esempi di metodologie diagnostiche nucleari

2.2.1 Metodo del radiocarbonio

Insieme alla termoluminescenza ed alla dendrocronologia, il metodo del radiocarbonio è un importante componente della famiglia dei metodi di datazione, il cui scopo è attribuire un'età al manufatto in analisi.

È importante sottolineare come questa particolare famiglia di tipologie di indagini debba sempre essere affiancata dal supporto storico e contestuale e fornisca da sola solo in modo indicativo la datazione del reperto: nel caso di analisi di manufatti ricavati da viventi sarà in grado di stabilire l'età della morte dell'organismo da cui essi sono ricavati, ma non della loro lavorazione; nel caso delle terracotte sarà in grado di stabilire l'epoca della cottura, ma necessiterà della conoscenza del contesto di conservazione del materiale per sapere se esso è stato sottoposto ad altri trattamenti termici in grado di falsare la misurazione...

Il **metodo del radiocarbonio** si basa sulla misura della concentrazione residua dell'isotopo ^{14}C ed è applicabile solo ai reperti che siano realizzati almeno in parte in materiale di origine organica, sia animale che vegetale, e che abbiano un'età non più antica di 50mila anni.

La concentrazione di radiocarbonio è correlabile al tempo trascorso dalla morte dell'organismo utilizzato per la creazione del manufatto: attraverso il ciclo del

carbonio le concentrazioni delle quantità di ^{12}C , ^{13}C e ^{14}C assorbite da ogni essere vivente rimangono in rapporto costante durante la sua vita, e pari a quelle tipiche presenti nell'atmosfera. Con la sua morte l'organismo è escluso dallo scambio di materiale e la concentrazione del carbonio radioattivo, ^{14}C , diminuisce nel tempo secondo la legge di decadimento, dimezzandosi ogni 5730 anni [Fig. 2.1].

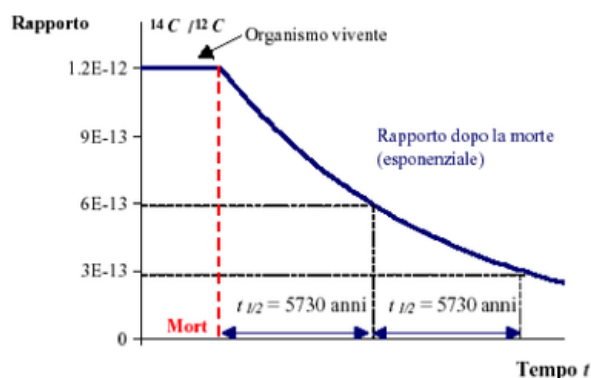


Figura 2.1: Rapporto tra ^{14}C e ^{12}C nel corso della storia di un organismo vivente

Il metodo, che valse a Willard Frank Libby il Nobel per la chimica del 1960, prevedeva la determinazione della quantità di ^{14}C presente nel materiale tramite la misura della radioattività di un campione prelevato, guadagnando un posto tra le tecniche di analisi distruttive. Al giorno d'oggi si è cercato di limitare la distruttività di tale metodologia affiancandola ad una misura diretta della concentrazione di ^{14}C effettuata tramite spettrometria di massa con acceleratore (AMS, *Accelerator Mass Spectrometry*), metodo ad alta risoluzione (1 radioisotopo ogni 10^{15} atomi di carbonio *in vivo*) per cui sono necessari solo pochi milligrammi, se non microgrammi, del campione [2].

2.2.2 Diagnostica analitica

La diagnostica analitica permette di analizzare la composizione atomica e molecolare di un campione ed è spesso affiancata da indagini morfologiche complementari. L'insieme delle sue tecniche, fondamentali per la ricostruzione del quadro storico artistico del manufatto, costituisce la famiglia di metodologie più impiegate per lo studio dei beni culturali in quanto esse risultano non distruttive e molto poco invasive.

Tra queste sono particolarmente valide le indagini basate sull'irraggiamento del reperto con fasci di diversa natura come l'analisi per attivazione neutronica,

l'analisi con fasci ionici e l'analisi di fluorescenza a raggi X.

L'analisi per attivazione neutronica NAA (*Neutron Activation Analysis*) consiste nell'esposizione di un campione ad irraggiamento di neutroni termici: a partire dagli isotopi all'interno del materiale si formano nuovi radioisotopi per cattura dei neutroni termici. Questi tornano allo stato fondamentale decadendo per emissione di particelle o per emissione di raggi gamma caratteristici, permettendo così di ricavare informazioni riguardanti la tipologia e la quantità di elementi presenti nel campione tramite l'osservazione dello spettro gamma emesso dallo stesso [3].

Le analisi con fasci ionici IBA (*Ion Beam Analysis*) si basano sull'analisi delle emissioni indotte in un campione da un fascio incidente di particelle cariche elettricamente, ad esempio protoni o particelle alfa, prodotto in genere da grandi acceleratori (si ricorda l'acceleratore AGLAE, *Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire* [Fig. 2.2], posto nel basamento del Louvre, completamente dedicato ai beni culturali [1]).

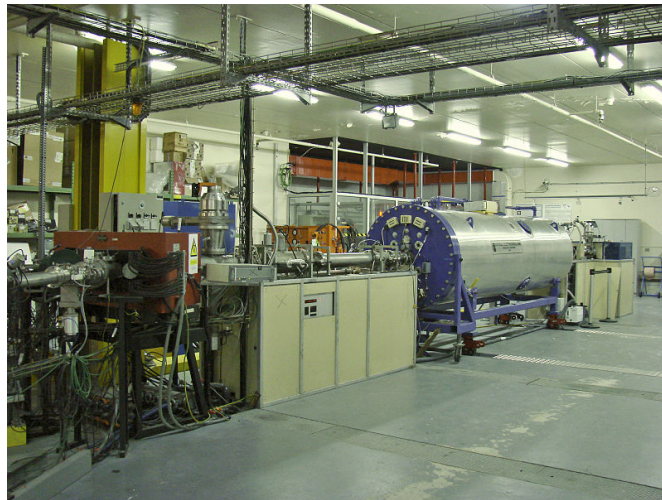


Figura 2.2: AGLAE, *Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire* [4]

Le radiazioni emesse, tipicamente formate da raggi X, γ e particelle, attraverso la loro energia sono associabili in maniera univoca alla presenza di determinate specie atomiche all'interno del manufatto. Ricavando lo spettro di emissione del campione irraggiato si può quindi stabilire da quali elementi esso è composto ed in quale quantità.

Per avere ulteriori informazioni sulla composizione del materiale viene sfruttata, oltre all'analisi di queste radiazioni, anche l'osservazione dell'energia delle particelle del fascio retrodiffuse elasticamente dal materiale stesso [5].

A seconda del tipo di analisi, le tecniche IBA vengono distinte in:

- **PIXE**, *Particle Induced X-ray Emission*, che studia i raggi X emessi dal campione per effetto dell'eccitazione prodotta dai fasci di particelle cariche;
- **PIGE**, *Particle Induced Gamma-ray Emission*, che studia i raggi γ emessi dai nuclei eccitati tramite fasci di particelle;
- **RBS**, *Rutherford Backscattering Spectrometry*, che studia l'energia delle particelle retrodiffuse.

Le **analisi di fluorescenza a raggi X o XRF (*X-Ray Fluorescence*)**, sfruttando l'osservazione degli X caratteristici emessi dal campione, risultano simili alla PIXE, ma differiscono da essa per il fascio incidente. Nel caso della XRF infatti, questo fascio non è costituito da particella cariche, ma dai meno invasivi raggi X [6].

Analogamente alle tecniche IBA queste tecniche possono essere realizzate direttamente *in situ* grazie alla strumentazione di dimensioni sempre più contenute offerta dalla nuove tipologie di rivelatori.

La XRF, essendo quasi del tutto rispettosa del materiale e facilmente effettuabile per la sua portabilità si affianca spesso ad altre tipologie di diagnostica analitica, come ad esempio la PIXE - alfa e la spettroscopia Raman, ma è in grado di fornire un primo spettro di informazioni autonomamente.

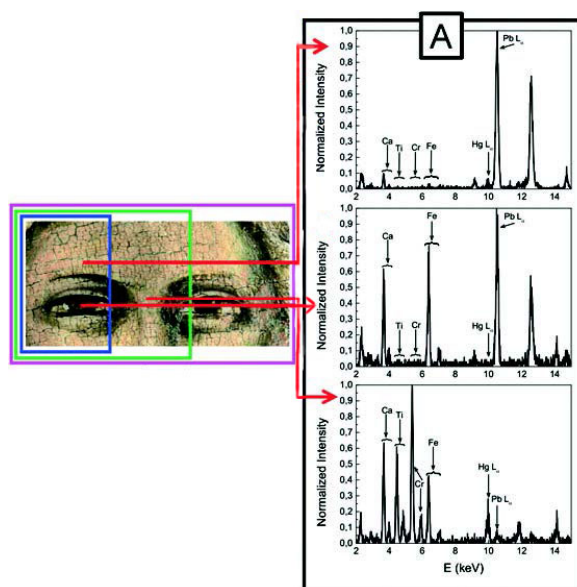


Figura 2.3: Esempio di spettro XRF di un particolare del volto di Cristo di *Eterno ed Angeli*, Giotto.

A dimostrazione di ciò si vuole citare lo studio XRF di *Eterno ed Angeli* [7] [Fig. 2.4], dipinto a tempera ed oro su tavola realizzato da Giotto, cimasa del Polittico Baroncelli della chiesa di Santa Croce a Firenze, oggi conservata al Museo d'Arte di San Diego, California.



Figura 2.4: *Eterno ed Angeli*, Giotto, ca 1328. Tempera su tavola. Museo d'Arte di San Diego.

Tramite l'analisi XRF, affiancata da un processo di mappatura della superficie, si è potuta individuare la composizione elementale del dipinto. Creando livelli di distribuzione relativi ai singoli elementi si è potuti giungere a diverse conclusioni:

- lo spettro relativo all'argon mostra innanzitutto una distribuzione regolare e la correttezza del funzionamento della strumentazione [Fig. 2.5 - a];
- si ipotizzano le diverse fasi della realizzazione del dipinto: sopra ad uno strato base, comune a tutta la tavola (Sr, Ca) si individuano gli elementi caratteristici dei pigmenti utilizzati dall'artista, in particolare Fe, Hg, Pb [Fig. 2.5 - e, g, h];
- è visibile un intervento di restauro sulla parte destra del volto del Cristo, effettuato con composti di Ti e Cr [Fig. 2.2 - b, c]. I due elementi, oltre ad essere scorrelati dal resto dell'opera risultano essere tipici di colori utilizzati in epoche successive alla realizzazione del dipinto.

Per svolgere l'analisi riportata nello studio è stata utilizzata una strumentazione basata sullo spettrometro XRF portatile ELIO, prodotto da XGLab SRL, con capacità di mappazione elementare.

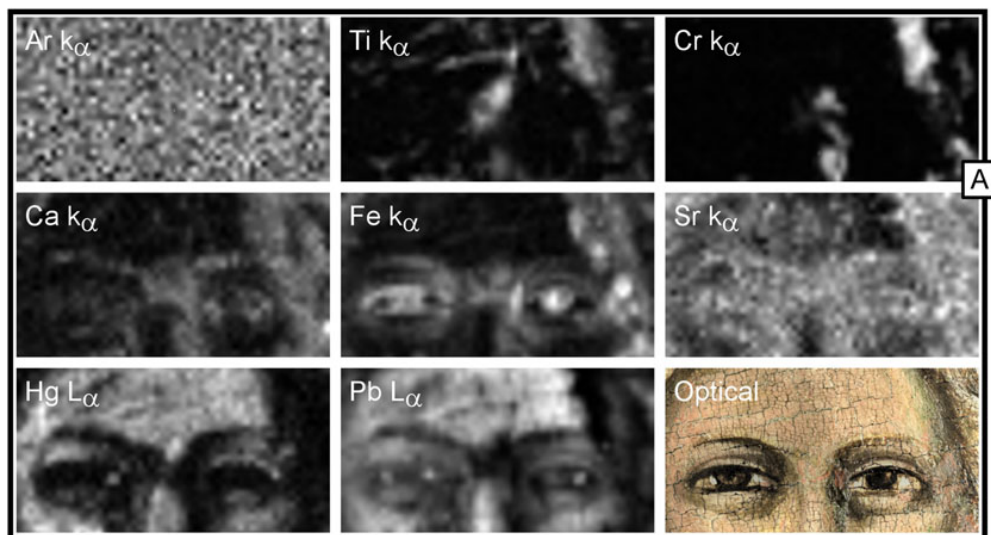


Figura 2.5: Mappatura elementare del volto di Cristo, particolare di *Eterno ed Angeli*. Nell'ultimo riquadro in basso a destra frammento del dipinto originale; dall'alto a sinistra: distribuzione degli elementi Ar (a), Ti (b), Cr (c), Ca (d), Fe (e), Sr (f), Hg (g), Pb (h).

Capitolo 3

Analisi elementale

Dopo aver affrontato gli aspetti generali di alcune metodologie di analisi utilizzate nel campo dei beni culturali, in questo lavoro di tesi è stata approfondita la tecnica XRF tramite un'esperienza di laboratorio volta a determinare la composizione elementale di alcuni campioni di potenziale interesse storico. Per ottenere questo tipo di informazione si è proceduto inizialmente prendendo conoscenza del funzionamento e delle caratteristiche dell'apparato sperimentale disponibile in laboratorio. In particolare, effettuando misure dello spettro di ^{241}Am , si è calibrato lo strumento, è stata verificata la sua stabilità a breve termine (nell'arco della stessa giornata) e a più lungo termine (a distanza di qualche giorno) ed è stato ricavato l'andamento dell'efficienza e della risoluzione relativa del rivelatore.

Appurate queste proprietà si è attuata una prima verifica della correttezza dei risultati analizzando i dati raccolti dagli spettri di fluorescenza X di materiali metallici noti.

Si è quindi proceduto con l'analisi di materiali di potenziale interesse storico: colori ad olio e terracotte.

3.1 Strumentazione

Per effettuare l'analisi XRF ci si è serviti di un apparato sperimentale messo a disposizione dal Dipartimento di Fisica e Astronomia presso il Laboratorio di Fisica della Laurea Magistrale.

I suoi componenti fondamentali sono due: un generatore di raggi X a stato solido e un rivelatore a fotodiodo Si-PIN raffreddato tramite un sistema termoelettrico.

Il **generatore di raggi X, COOL-X Pyroelectric X-Ray Generator** prodotto dalla Amptek [8] [Fig. 3.1], è costituito da un cristallo piroelettrico in tantalio di litio. Le sostanze piroelettriche sono capaci di presentare cariche

di polarizzazione superficiale quando riscaldate: ciò consente al materiale di generare una differenza di potenziale al proprio interno se sottoposto ad un ciclo termico.

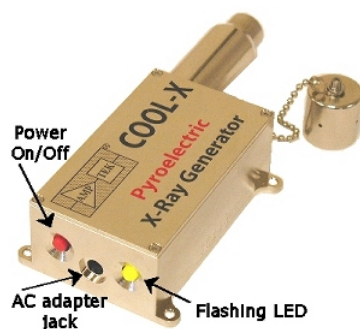


Figura 3.1: Generatore di raggi X, *COOL-X Pyroelectric X-Ray Generator*. Amptek

Nella prima fase del ciclo avviene il raffreddamento e, per una specifica orientazione del cristallo, la conseguente apparizione di carica negativa sulla superficie: una differenza di potenziale di circa 35 keV consente di accelerare gli elettroni liberi presenti nel gas a bassa pressione in cui il cristallo è immerso. Essi colpiscono un anodo metallico in rame posto a massa, producendo raggi X di fluorescenza e fotoni per frenamento.

Arrivati alla temperatura minima, si passa alla fase di riscaldamento: l'eccesso di carica sulla superficie sarà positivo e gli elettroni verranno accelerati verso il cristallo stesso producendo, in modo analogo al precedente, raggi X di fluorescenza e fotoni per frenamento.

Tramite l'osservazione degli spettri ottenuti durante un ciclo termico completo si possono distinguere le due fasi del processo: i raggi X emessi per fluorescenza saranno caratteristici rispettivamente del rame (raffreddamento) e del tantalio (riscaldamento), ovvero dei materiali con cui gli elettroni interagiscono nelle due fasi. Durante l'analisi dati degli spettri acquisiti, si dovrà tenere conto della presenza di questi picchi, caratteristici della strumentazione stessa.

Lo spettro di fotoni ottenuti per frenamento risulta essere continuo, con energia di end point pari a circa 35 keV. Risulta importante considerare la sua ampiezza in quanto, per favorire l'emissione di fluorescenza X all'interno del materiale analizzato, è necessario che l'energia del raggio incidente sia paragonabile all'energia di legame dell'elettrone: la probabilità di indurre l'effetto fotoelettrico, e quindi la fluorescenza, è infatti fortemente piccata in corrispondenza di tale energia.

Confrontando i valori di energia di legame degli elementi e lo spettro di emissione della sorgente si è in grado di comprendere quali elementi possono essere studiati, verificando quali elettroni possono essere rimossi e quindi provocare la fluorescenza.

L'apparato sarà in generale meno efficiente per energie sempre più alte.

Il funzionamento del **rivelatore di raggi X, XR100-CR**, prodotto dalla Amptek [9] [Fig. 3.2], si basa sul semiconduttore da cui è costituito: al passaggio di una particella ionizzante, si creano all'interno del materiale delle coppie elettrone-lacuna, che vengono separate da un campo elettrico e raccolte agli elettrodi.



Figura 3.2: Rivelatore di raggi X, *XR100-CR*. Amptek

Utilizzare un semiconduttore raffreddato permette di ridurre il rumore derivante dall'agitazione termica del rivelatore stesso e quindi di migliorare la risoluzione energetica.

Il rivelatore disponibile in laboratorio ha una superficie di 7 mm^2 , uno spessore di $300 \text{ }\mu\text{m}$ ed è raffreddato ad una temperatura di -30°C tramite effetto termoelettrico.

Il rivelatore è controllato tramite un sistema chiamato **PX2CR, Power Supply & Shaping Amplifier for XR100-CR** [Fig. 3.3], fornito dalla ditta produttrice Amptek [10].



Figura 3.3: PX2CR, Power Supply & Shaping Amplifier for XR100-CR e rivelatore XR100-CR. Amptek

Questo sistema fornisce le basse tensioni necessarie ad alimentare il preamplificatore del rivelatore, l'alta tensione per polarizzare il silicio, l'alimentazione al sistema di raffreddamento del silicio ed un amplificatore atto a formare il segnale del silicio con shaping time fissato a $St=12\ \mu s$ e guadagno variabile attraverso un potenziometro esterno, già calibrato sul valore ottimale (in modo da poter osservare il picco dei 59 keV dell'americio a fondo scala).

Come misura preventiva di radioprotezione, rivelatore e sorgente sono racchiusi all'interno di un contenitore con schermatura in piombo: l'accensione della sorgente X ed il posizionamento del materiale da sottoporre ad analisi sono fatti attraverso guide controllate dall'esterno.

Si può notare come i componenti principali dell'apparato siano di dimensione ridotta: il ridotto ingombro delle apparecchiature permesso dalla tecnologia odierna facilita la creazione di strumentazione abbastanza maneggevole da essere in grado di eseguire le misurazioni per cui è predisposta direttamente *in situ* [Fig. 3.4].

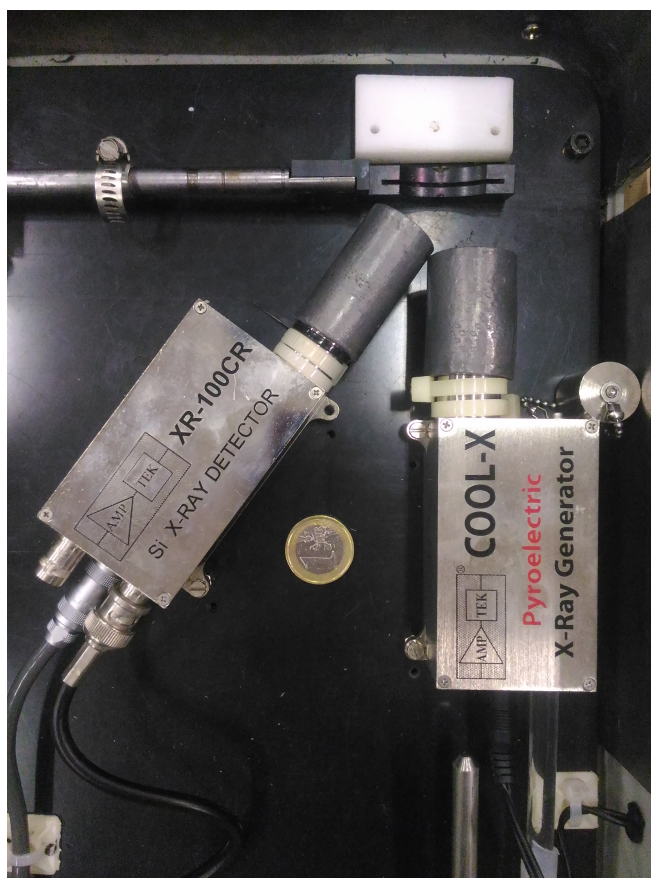


Figura 3.4: Confronto dimensioni dell'apparato sperimentale con una moneta

3.2 Caratterizzazione dell'apparato di misura

3.2.1 Misure con sorgente di americio

Le prime prese dati sono state effettuate senza utilizzare la sorgente di raggi X, ma servendosi della sorgente radioattiva di ^{241}Am posizionata direttamente davanti al rivelatore in modo che lo stesso fosse in grado di captare il numero maggiore possibile di fotoni.

L'utilizzo di questa sorgente permette di ottenere informazioni riguardanti prettamente il rivelatore e di confrontarle in modo semplice con la grande mole di dati disponibili su di esso tramite letteratura [11]. Ci si aspetta di osservare uno spettro come quello in figura 3.5, in cui si visualizzano in maniera definita picchi X e Gamma di diversa energia ed intensità.

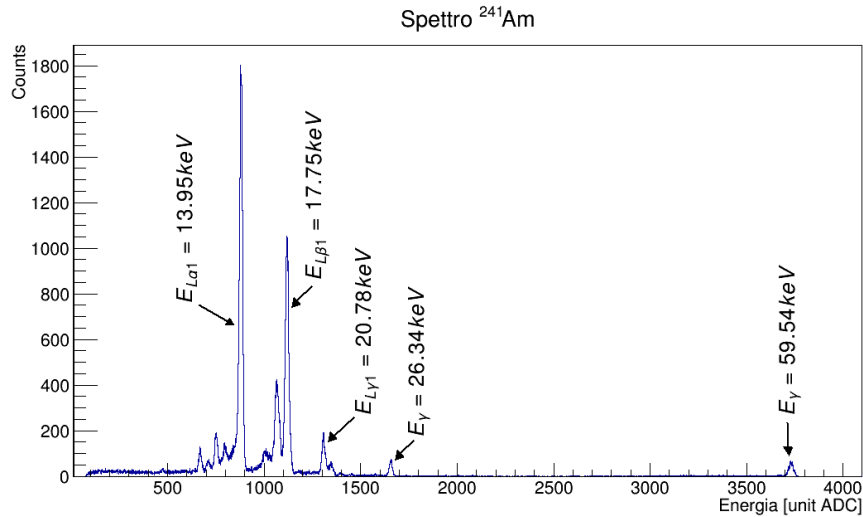


Figura 3.5: Spettro ^{241}Am

I picchi relativi all'emissione di raggi X sono tipici di energie basse, mentre quelli dovuti ad emissione gamma sono in numero maggiore per energia crescente: si può individuare il passaggio da un tipo all'altro di emissione tra i 20 e i 25 keV, infatti l'ultimo X di intensità rilevabile è circa a 21 keV, il primo gamma a 26 keV. Ci si aspetta che l'intensità dei picchi sia influenzata dall'efficienza dell'apparato: essa tende a calare con il crescere dell'energia rilevata, infatti il picco di 59.54 keV il quale per letteratura è associato ad una probabilità di emissione del 35.78% è nettamente meno popolato del picco a 13.95 keV che ha probabilità di emissione di 11.60% [11][12].

Verrà effettuato lo studio dello spettro di americio cercando di individuare l'andamento dell'efficienza, la stabilità dell'apparato e la calibrazione canale-energia.

Stabilità

Ci si è assicurati della stabilità dell'apparato effettuando 100 set di prese dati consecutive da 300 secondi ciascuna.

Si è creato un grafico del tipo (#set, canale) ove il numero del set è equiparabile ad un'indicazione temporale, e con canale si intende il valore ottenuto come media analizzando il picco dei 13.95 keV dell'americio tramite un fit gaussiano, dato in unità di ADC.

L'andamento dei dati è pressoché costante, ma, con il passare delle ore (il tempo di acquisizione totale è infatti stato di 8 ore e 20 minuti), è possibile notare un lieve drift delle medie verso l'alto [Fig. 3.6].

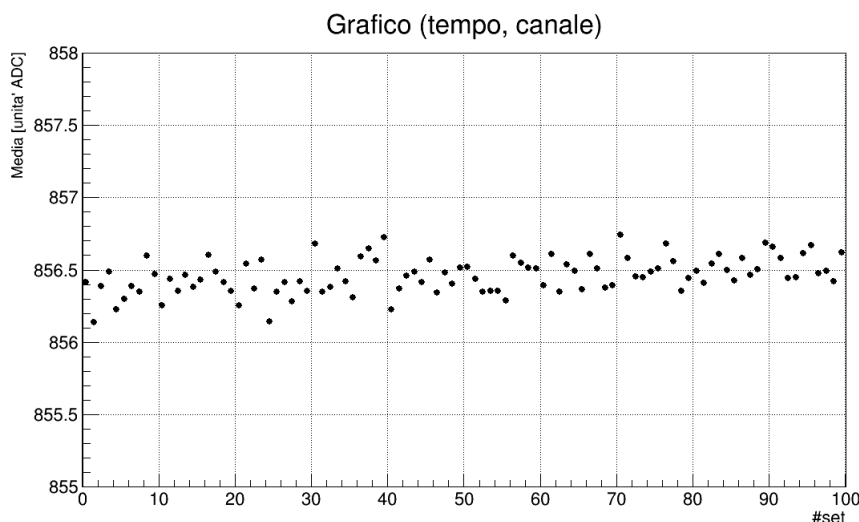


Figura 3.6: Andamento del picco dei 13.95 keV nel tempo

Si è quindi diviso il campione in due parti ottenendo due campioni da 50 set di prese dati per verificare se il drift, probabilmente di natura elettronica, sia statisticamente significativo. Per ciascuno di essi si è creato un grafico analogo al precedente ed un nuovo istogramma (canale, counts) in cui si osserva che la distribuzione del canale corrispondente alla media del picco dei 13.95 keV ha un andamento gaussiano.

Si può verificare la consistenza statistica dei singoli fit gaussiani relativi al picco dei 13.95 keV con gli istogrammi di figura 3.7 e 3.8 (b) confrontando l'errore dei singoli centroidi gaussiani con il valore RMS degli istogrammi stessi. Considerato ad esempio come valore indicativo della media del picco dei 13.95 keV quello ottenuto dal terzo set di dati ($Mean_{\#3} = 856.47 \pm 0.12$ un. ADC), uno dei più vicini alla media $Mean_{13.95} = 856.46 \pm 0.01$ un. ADC, vediamo che il suo errore, $Err_{\#3} = 0.12$ un. ADC, risulta essere comparabile ai valori $RMS_I = 0.13$ e $RMS_{II} = 0.10$. L'errore sulla media dei singoli fit gaussiani è

quindi compatibile alla dispersione delle medie negli istogrammi. Si può notare inoltre che i valori di media relativi agli istogrammi sono rispettivamente 856.42 ± 0.02 un. ADC e 856.50 ± 0.01 un. ADC, ovvero molto simili. Ciò indica che il lieve drift osservato non influisce a livello statistico e che la strumentazione è coerente sul breve termine.

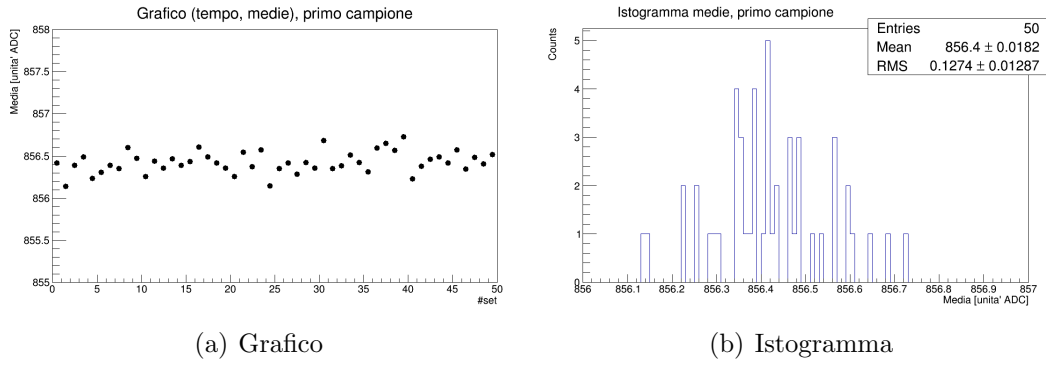


Figura 3.7: Primo campione

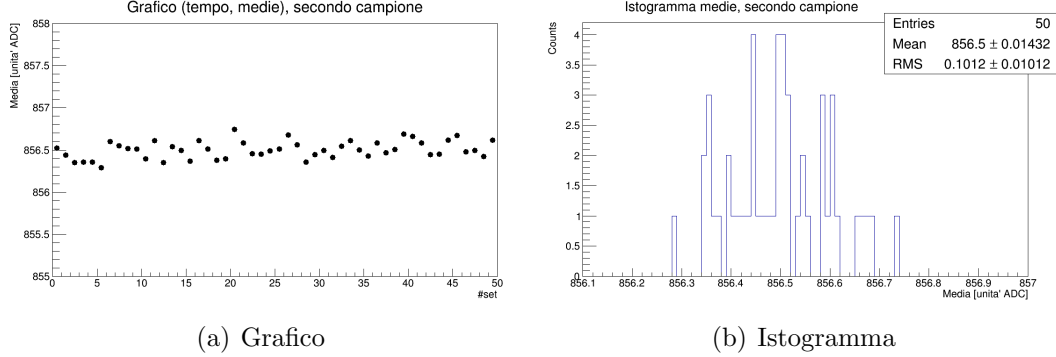


Figura 3.8: Secondo campione

Confrontando gli spettri di americio raccolti nella stessa giornata si nota che lo spettro risulta essere spostato di una trentina di canali quando si imposta l'acquisizione automatica degli spettri. Questo shift è quindi da attribuirsi al software di acquisizione del sistema: il coefficiente angolare dei fit risulta essere molto simile quindi la proporzionalità tra il canale e l'energia è mantenuta.

Calibrazione in energia e risoluzione energetica

Sfruttando la coerenza dei set, poiché i dati raccolti nel breve termine risultano essere consistenti tra loro, si è creato uno spettro somma dei primi 50 set raccolti, così da avere uno spettro di maggiore statistica e si è proceduto con l'analisi.

Si è effettuato un fit gaussiano sui picchi di intensità più alta. Supponendo che canale ed energia siano legati attraverso una relazione lineare del tipo $E = a + b \cdot \text{canale}$, si è effettuata una prima calibrazione in energia considerando come Energia E il valore dato dalla letteratura e come canale il centroide ottenuto tramite il fit gaussiano del picco ad esso relativo. Nella tabella 3.1 si riassumono le caratteristiche dei fit gaussiani effettuati.

Energia [keV]	Canale [unità ADC]	Sigma [keV]
13.95	856.54 ± 0.02	7.97 ± 0.03
17.75	1094.60 ± 0.02	8.57 ± 0.03
20.78	1284.75 ± 0.07	8.70 ± 0.13
26.34	1632.26 ± 0.09	8.66 ± 0.16
59.54	3706.51 ± 0.11	11.77 ± 0.17

Tabella 3.1: Centroidi gaussiani per calibrazione canale-energia

I parametri ottenuti effettuando il fit lineare nel grafico (Canale, Energia) relativi alla calibrazione risultano essere:

$$a = 0.234 \pm 0.009 \text{ keV}$$

$$b = (1.5999 \pm 0.0004) \cdot 10^{-2} \frac{\text{keV}}{\text{unità ADC}}$$

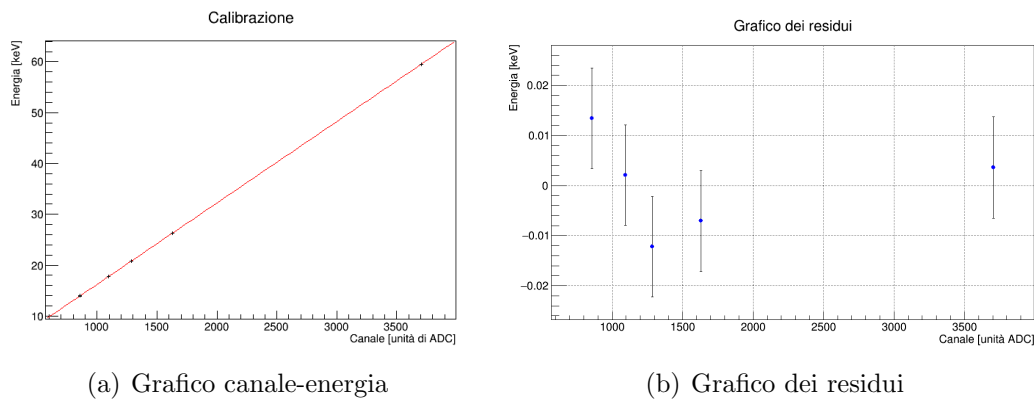


Figura 3.9: Calibrazione

Come evidenziato dal grafico dei residui [Fig. 3.9 - b] il rivelatore mostra una buona linearità su tutto il range di energie considerato. Il grafico calibrato è riportato in figura 3.10.

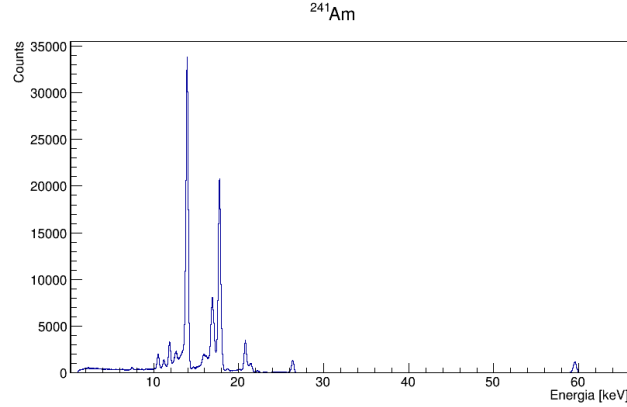


Figura 3.10: Spettro ^{241}Am

Per quanto riguarda efficienza e risoluzione relativa si è proceduto con dei multifit dei picchi relativi all'emissione di raggi X e Gamma di cui è nota la probabilità di decadimento assoluta attorno a cinque intervalli di energia in particolare: 13-14 keV, 16-18 keV, 20-22 keV, 26 keV e 59 keV. I valori di probabilità di decadimento sono dati dall'articolo [11].

Osservando in particolare il picco Gamma dei 59 keV si è notato che il rivelatore presenta una funzione di risposta con una coda lineare all'esterno della zona di picco, maggiore alla sua sinistra che alla sua destra. Si è approssimata questa coda come un'arcotangente ($y = a + b * \arctg[c(x - d)]$). La funzione d'onda così ottenuta è stata utilizzata per i fit gaussiani multipli in ognuno degli intervalli.

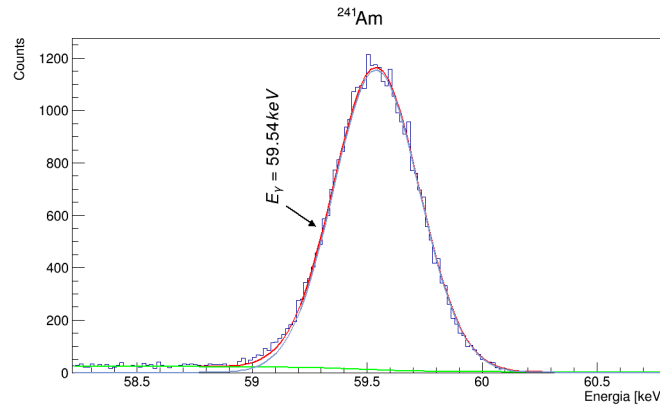
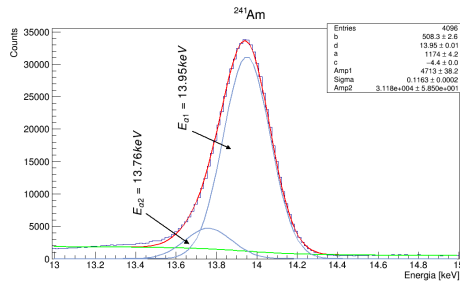


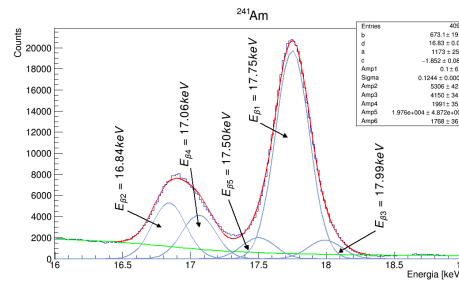
Figura 3.11: Esempio funzione di risposta sul picco dei 59.54 keV

Si può pensare che la coda sia causata da un effetto di scattering compton a bassi angoli o altri effetti indesiderati di raccolta incompleta di carica nel rivelatore.

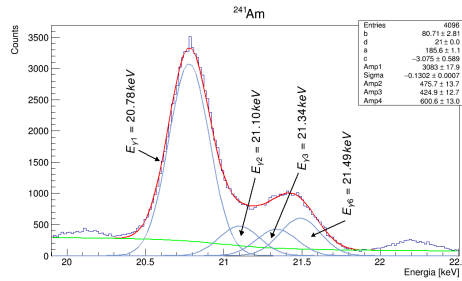
Nel realizzare i multifit gaussiani si sono presi in considerazione i picchi con intensità relativa più alta e si è cercato di determinare a priori il maggior numero di parametri possibili: si sono fissate le medie, note attraverso la letteratura [11], e si è assunto che la sigma avesse un valore comune tra tutte le gaussiane di un certo intervallo. Tutti i centroidi relativi ad emissioni X si riferiscono a righe L dello spettro di americio.



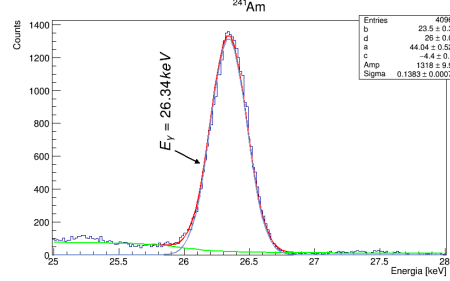
(a) Multifit 13-14 keV



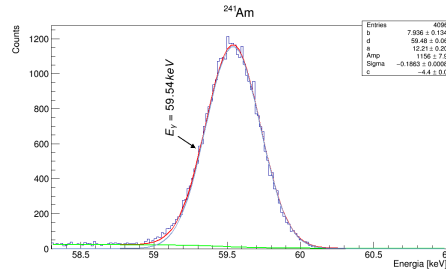
(b) Multifit 16-18 keV



(c) Multifit 20-22 keV



(d) Multifit 26 keV



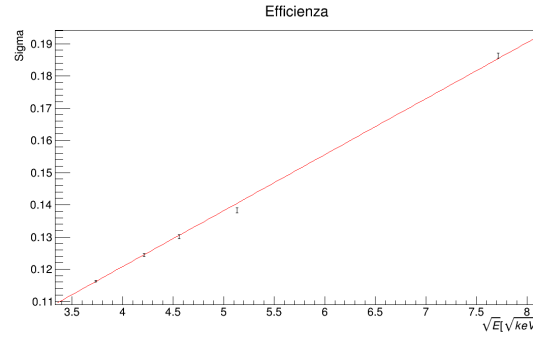
(e) Multifit 59 keV

Figura 3.12: Multifit

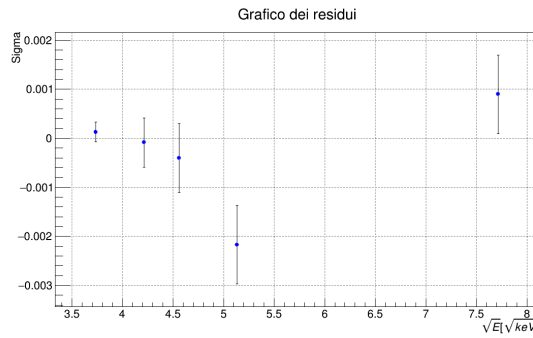
Per ciascun intervallo si è considerato il picco di energia con intensità maggiore e la sigma del fit ad esso associato, creando un grafico del tipo $(\sqrt{E}, \sigma_E)$. Ci si aspetta che l'andamento sia del tipo lineare, infatti la relazione tra le due grandezze é: $\frac{\sigma_E}{E} = \frac{k}{\sqrt{E}}$, ove k indica un coefficiente numerico in unità di $\sqrt{E}$.

$\sqrt{E}$ [$\sqrt{\text{keV}}$]	Sigma [keV]
3.735 ± 0.001	0.1163 ± 0.0002
4.213 ± 0.001	0.1244 ± 0.0005
4.559 ± 0.001	0.1302 ± 0.0007
5.132 ± 0.001	0.1383 ± 0.0007
7.716 ± 0.001	0.1863 ± 0.0008

Tabella 3.2: σ_E in funzione di $\sqrt{E}$



(a) Fit lineare



(b) Grafico dei residui

Figura 3.13: Andamento $(\sqrt{E}, \sigma)$

Poichè il fit lineare risulta abbastanza corretto $[\sigma_E = (0.051 \pm 0.001)keV + (0.0174 \pm 0.0002)\sqrt{keV} \cdot \sqrt{E}]$, è possibile procedere ricavando l'area dei centroidi relativi ai picchi con maggiore intensità a partire dalla loro ampiezza e dalla loro sigma parametrizzata, confrontandola con il valore di probabilità di emissione assoluta, ricavare l'andamento dell'efficienza relativa [Fig. 3.14].

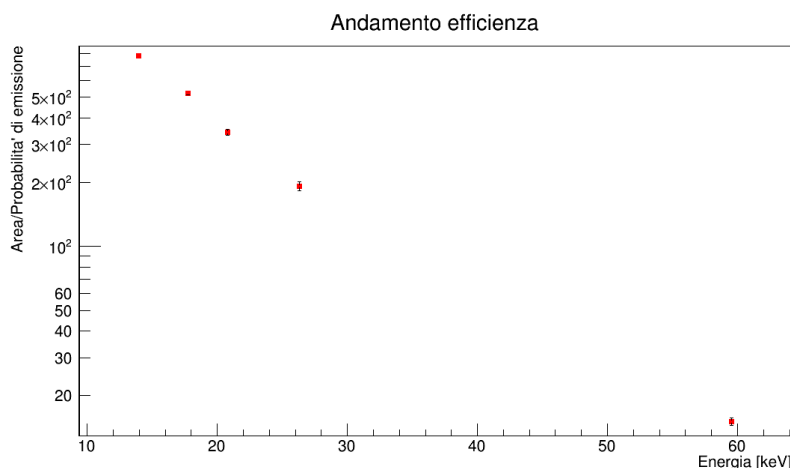


Figura 3.14: Andamento efficienza

Nella regione indagata l'andamento dell'efficienza sembra poter essere assimilato ad una funzione esponenziale.

3.2.2 Metalli noti

Ottenuti i primi dati relativi all'americio, che evidenziano la stabilità dell'apparato e da cui possiamo ricavare la calibrazione in energia, utilizzando la corsia scorrevole di cui è dotato l'apparato sperimentale, si sono effettuate delle misure di fluorescenza su uno dei campioni di materiale noto a diverse posizioni per individuare la posizione in cui l'efficienza dell'irraggiamento risulta essere maggiore.

Questa misurazione preventiva consente di conoscere subito la posizione ottimale su cui basare le successive prese dati in modo da avere una maggiore quantità di dati a parità di tempo di esposizione ai raggi X.

Preso il campione d'oro, si è individuata una posizione centrale osservando il campione prima della chiusura dell'apparato con lo schermo di piombo e prima dell'accensione del generatore, chiamandola punto 0. Si sono presi cinque set di dati, a 0 cm, ± 0.5 cm e ± 1 cm, ciascuno per un tempo pari a 600 secondi. Poiché il flusso di raggi X emessi non è costante del tempo, per effettuare un confronto sull'efficienza dell'apparato si è deciso di normalizzare le area dei

picchi relativi all'elemento noto (Au) con l'area dei picchi caratteristici della strumentazione dovuti al rame ed al tantalio della sorgente di raggi X: questi ultimi sono infatti considerati dipendenti solo dalla strumentazione e non dalla posizione del campione analizzato.

Tramite la calibrazione ottenuta dall'analisi dell'americio si individuano in particolare i picchi di 9.71 keV e 11.44 keV caratteristici delle righe $L_{\alpha 1}$ ed $L_{\beta 1}$ dell'oro; si è deciso di prendere come area di riferimento della sorgente il picchi di 8.05 keV corrispondente alla riga $K_{\alpha 1}$ del rame.

L'area è stata ricavata attraverso la funzione integral di root ed è pari al numero di conteggi sottesi dal picco analizzato. L'errore sull'area è stato attribuito seguendo la statistica poissoniana.

Poiché ad una prima analisi l'andamento è parso crescente andando verso distanze negative, si è deciso di effettuare un'ulteriore acquisizione a -1.5cm .

Si presentano in seguito i dati complessivi.

Distanza [cm]	$Area_{Au}$ [counts]	$Area_{Cu}$ [counts]	Resa $\frac{\text{counts}}{\text{counts}}$
-1.5 ± 0.03	225 ± 15	331 ± 18	0.68 ± 0.06
-1.0 ± 0.03	353 ± 19	299 ± 17	1.18 ± 0.09
-0.5 ± 0.03	340 ± 18	293 ± 17	1.16 ± 0.09
0 ± 0.03	310 ± 17	301 ± 17	1.03 ± 0.08
0.5 ± 0.03	256 ± 16	265 ± 16	0.97 ± 0.08
1.0 ± 0.03	188 ± 14	265 ± 16	0.71 ± 0.07

Tabella 3.3: Distanza

Ove il valore della resa è ottenuto tramite la formula: $\frac{Area_{Au}}{Area_{Cu}}$. L'andamento dell'efficienza in funzione della distanza è visibile nel grafico in figura 3.15.

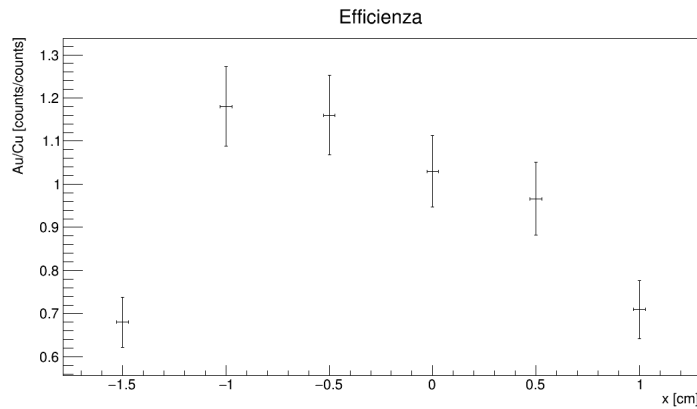


Figura 3.15: Efficienza (x, efficienza)

La resa risulta essere maggiore posizionando la guida un centimetro più distante dalla posizione zero. Le misure effettuate successivamente sono state fatte seguendo questo risultato.

L'analisi è proseguita acquisendo lo spettro di fluorescenza di campioni metallici noti, in particolare oro, ferro, piombo e zirconio, e con il tracciamento del fondo dato al vetrino stesso su cui i campioni erano posizionati e dalle caratteristiche dell'apparato sperimentale.

Osservando quest'ultimo spettro, calibrato attraverso i dati ottenuti con l'americio, si visualizzano diversi picchi [Fig. 3.16 - a].

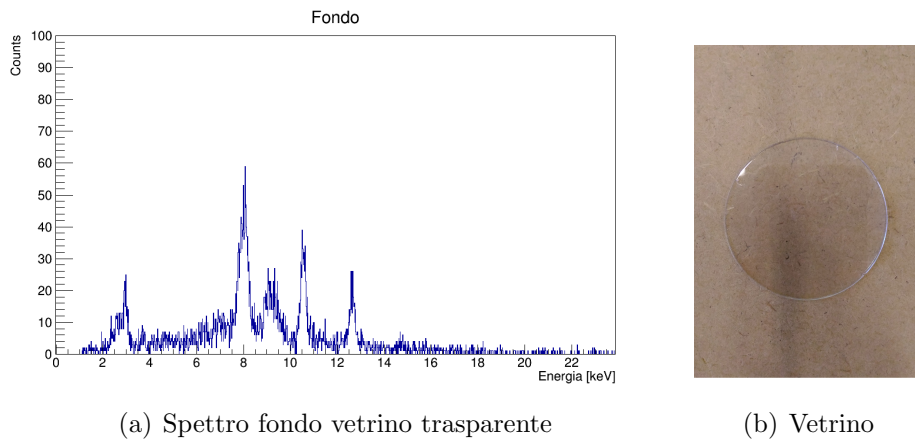


Figura 3.16: Vetrino trasparente

Attraverso un fit gaussiano si sono individuate le energie ad essi corrispondenti. Servendosi quindi della calibrazione canale-energia e delle tabelle relative all'emissione X di diversi elementi [13], si è cercato di ricondurre ciascuno dei picchi alla sua origine [Tab. 3.4].

Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
2.91 ± 0.01	3.10 ± 0.25	Ar	2.9	0.1
7.82 ± 0.01	7.55 ± 0.53	?		
8.08 ± 0.01	11.07 ± 0.58	Cu	8.05	2.12
9.01 ± 0.02	4.42 ± 0.33	Cu	8.91	4.47
9.34 ± 0.02	3.69 ± 0.31	Ta	9.34	0
10.53 ± 0.01	8.10 ± 0.38	Pb	10.55	1.41
12.62 ± 0.01	5.05 ± 0.30	Pb	12.61	0.71

Tabella 3.4: Analisi fondo dato da vetrino trasparente

Per cercare di avere la risoluzione ottimale di ciascun picco si sono utilizzati i risultati del fit (σ_E , $\sqrt{E}$) fissando per ogni fit il valore della sigma, lasciando

libero il valore dell'ampiezza e limitandosi a settare il parametro della media sul valore di energia riportato dalla letteratura. Procedere in questo modo ha permesso di distinguere all'interno degli spettri centroidi molto prossimi gli uni agli altri, tanto da essere visualizzati dallo strumento come un unico picco. Un esempio di ciò è osservabile in corrispondenza degli 9 keV: esso infatti la somma dei picchi rilevati a 9.01 keV e 9.34 keV associati rispettivamente alle righe $K_{\beta 1}$ e $L_{\beta 1}$ di rame e tantalio.

Per quanto riguarda la riga $K_{\beta 1}$ del rame, si nota però come la corrispondenza tra il valore rilevato, 9.01 keV, ed il valore nominale, 8.91 keV, non sia molto buona probabilmente a causa di uno shift artificiale del centroide dovuto al programma di fit. Si è quindi fissato il valore dell'energia al valore nominale eseguendo di nuovo il fit ed ottenendo la figura 3.17. Si ipotizza la presenza di un ulteriore contributo al picco totale ad un energia prossima ai 9.1 keV, non rilevabile dalla strumentazione.

Il picco corrispondente agli 8 keV risulta essere formato da due centroidi, uno di media 8.08 keV ed uno di media 7.82 keV. A quest'ultimo non è stato possibile associare nessun elemento noto dalla letteratura. Si ipotizza che il picco sia dovuto ad un backscattering o ad una compensazione del programma con cui è stato eseguito il fit, impostato per ricostruire il segnale principale.

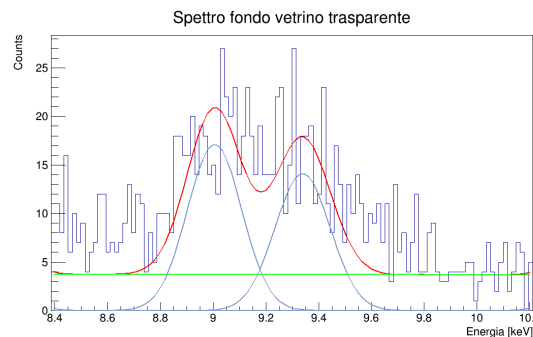


Figura 3.17: Picco dei 9 keV: è visibile la distinzione in due centroidi

Il fondo riconduce alla presenza di rame e tantalio, elementi su cui è basato il funzionamento della sorgente di raggi X, di piombo, con cui l'apparato stesso è isolato dall'esterno per protezione da irraggiamento, e di argon, dovuto alla presenza di aria. Si nota che nello spettro non sono identificabili picchi relativi ad elementi leggeri, come idrogeno, azoto e carbonio in quanto gli X sono troppo energetici e vengono bloccati dalla finestra di protezione del rivelatore. Si è proceduto quindi all'analisi dei metalli noti tenendo conto della presenza del fondo e ottenendo il grafico dell'emissione X netta del materiale. Tutti gli spettri sono stati ottenuti tramite acquisizione dati di 30 minuti nella posizione ottimale individuata in precedenza.

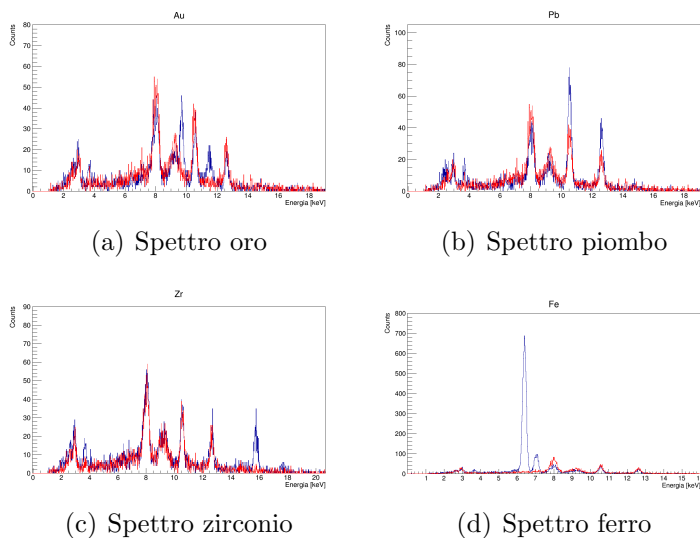


Figura 3.18: Spettri elementi noti (blu) a confronto con il fondo (rosso)

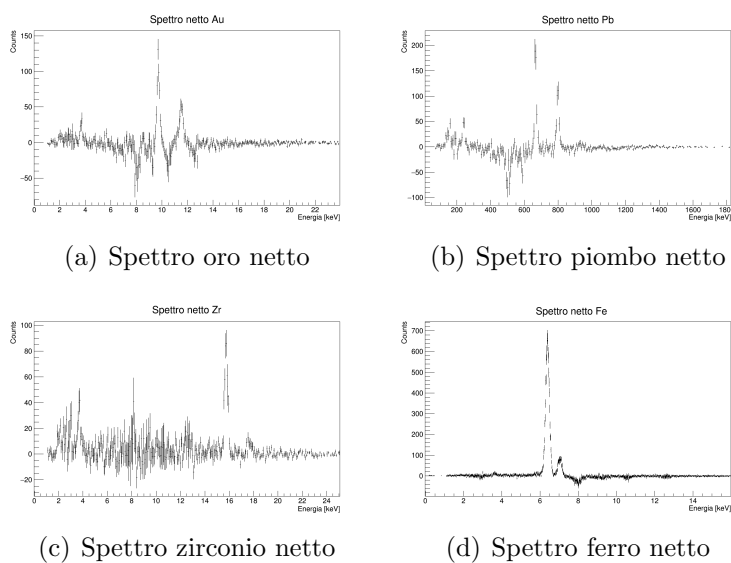


Figura 3.19: Spettri netti elementi noti

Nei grafici in figura 3.18 (a, b, c, d) si riportano gli spettri dell'elemento analizzato confrontato con il fondo.

Sottraendo canale per canale il fondo dallo spettro dell'elemento, si ricavano spettri netti, da cui partire per l'analisi dei picchi caratteristici [Fig. 3.19].

Questi spettri sono il risultato della sottrazione del fondo (vetrino trasparente) al segnale totale: nei punti in cui il segnale di fondo risulta essere maggiore del segnale totale a causa di effetti di schermatura dovuti alla presenza del campione stesso, nello spettro netto si visualizza un picco negativo. È necessario prestare attenzione quando ciò accade in quanto può succedere di assumere come centroidi relativi ad elementi presenti nei materiali, segnali derivanti dal processo di sottrazione.

Nella tabella 3.5 si riporta l'analisi relativa ai picchi individuati nell'osservazione degli spettri netti dei diversi materiali.

Elemento	Energia [keV]	Area	E_{nom} [keV]	Compatibilità
Au	2.01 ± 0.03	2.37 ± 0.62	2.12	3.48
	8.51 ± 0.08	0.9 ± 1.2	8.49	0.25
	9.707 ± 0.009	30.97 ± 2.01	9.71	0.22
	11.51 ± 0.02	16.23 ± 1.38	11.44	3.13
Pb	2.36 ± 0.03	5.83 ± 1.09	2.34	0.63
	10.53 ± 0.01	31.98 ± 2.85	10.55	1.41
	12.64 ± 0.01	20.31 ± 2.19	12.61	2.12
Zr	15.75 ± 0.01	13.43 ± 0.73	15.78	2.12
	17.62 ± 0.03	1.33 ± 0.28	17.67	1.58
Fe	6.389 ± 0.001	160.01 ± 1.65	6.40	1.09
	7.035 ± 0.004	21.17 ± 0.71	7.06	2.32

Tabella 3.5: Analisi elementi noti

Le medie dei centroidi risultano rispecchiare in modo per lo più soddisfacente i valori di energia aspettati dalla letteratura: in generale la compatibilità è buona, se non ottima.

Alcuni dei fit, però, in particolare quelli corrispondenti al picco dei 2.01 keV e 8.51 keV dell'oro e dei 17.62 keV dello zirconio, a causa dell'area molto piccola e paragonabile al suo errore risultano essere poco statisticamente significativi e forniscono pertanto informazioni molto approssimative.

Poiché il risultato per i centroidi ad alta statistica è in generale corretto si procede con l'esperienza.

3.3 Materiali di possibile interesse storico-culturale

Si è scelto di analizzare due tipi di materiale diversi: colori ad olio e terracotte.

- Soprattutto a partire dal quindicesimo secolo, i **colori ad olio** sono diventati un materiale tipicamente utilizzato nella realizzazione di quadri e dipinti: l'individuazione di un elemento sulla tela permette di ricostruire i componenti del colore stesso e risalire al suo autore o all'epoca della sua esecuzione permettendo anche l'autenticazione. I prodotti in commercio al giorno d'oggi riportano sulla confezione il nome dello specifico pigmento che conferisce alla tinta la tipica colorazione: è semplice risalire ad informazioni indicative sui suoi elementi caratterizzanti. Si è scelto quindi di analizzare alcuni campioni di colore come esempio, cercando una conferma dei dati ottenuti dalla letteratura [14].
- Le **terracotte** sono state prese in esame come campione storico-culturale. Con l'analisi si è cercato di risalire agli elementi associati alla loro composizione, identificando uguaglianze e differenze tra i due campioni a disposizione. Si è cercato inoltre di individuare tracce di cloro sulla loro superficie, associabili alla loro permanenza in mare prima del ritrovamento.

3.3.1 Colori ad olio

Si sono selezionati tre tra i colori ad olio presenti in laboratorio: blu cobalto, rosso cadmio medio e bianco di titanio.

Sulla confezione di ciascuno di essi sono riportati i nomi dei pigmenti contenuti dal colore. Da ciò si sono potute ricavare informazioni relative alla composizione chimica degli stessi, in modo da avere un'idea su cosa si sarebbe visto nello spettro prima della misura XRF [14].

- Il **blu cobalto** contiene i pigmenti PB29, PW4 e PW6. Il pigmento PB29 può essere ottenuto in natura dal lapislazzuli o essere ricavato sinteticamente da polisolfuro di sodio, potassio, litio o alluminio-silicato d'argento; il pigmento PW4 è formato di ossido di zinco; il PW6 da diossido di titanio. Nello spettro ci si aspetta di vedere con sicurezza i picchi relativi a titanio, zinco e zolfo, insieme ad uno degli elementi indicati tra le proposte della realizzazione del pigmento PB29.

3.3. MATERIALI DI POSSIBILE INTERESSE STORICO-CULTURALE³³

- Il **rosso cadmio** contiene il pigmento PR108, che è associato alla presenza di cadmio, selenio e zolfo.
- il **bianco titanio** contiene i già citati PW4 e PW6, associati ad ossido di zinco e diossido di titanio.

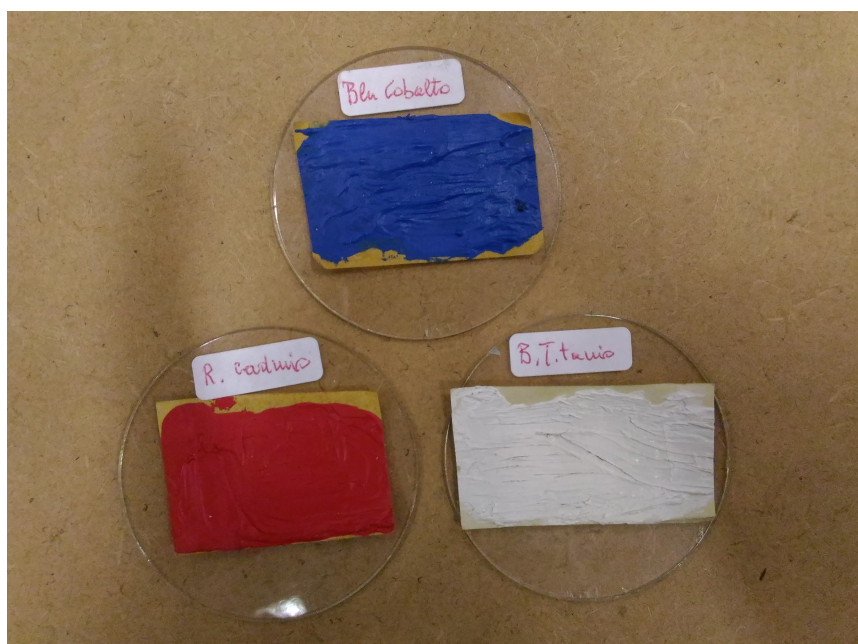
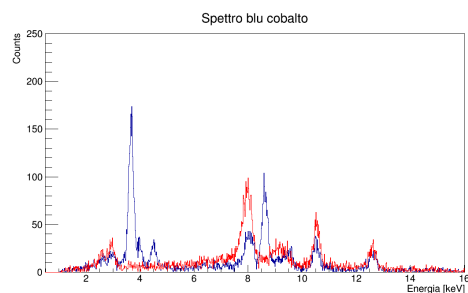
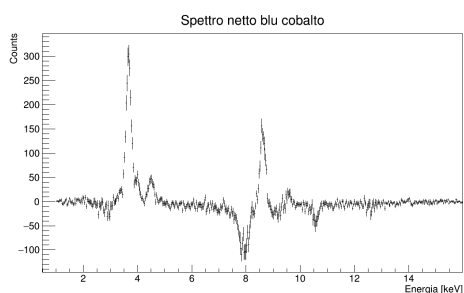


Figura 3.20: Campioni colori ad olio

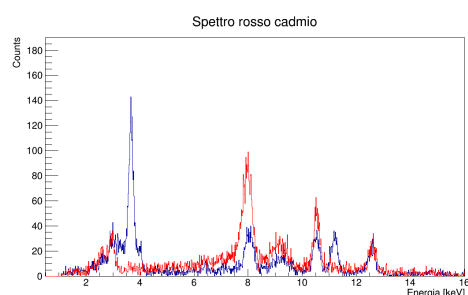
Si è proceduto con l'acquisizione degli spettri dei tre colori, riportati nei grafici sottostanti prima a confronto con il fondo e quindi come segnale netto [Fig. 3.21, a pagina seguente].



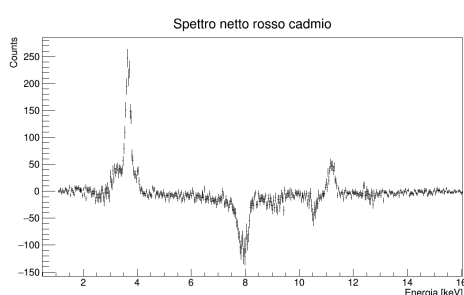
(a) Spettro blu cobalto



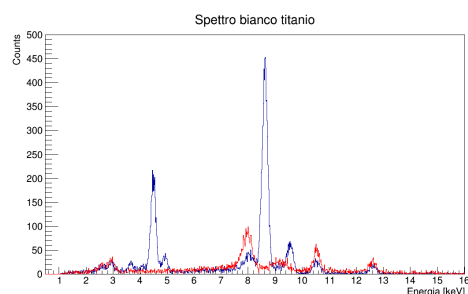
(b) Spettro netto blucobalto



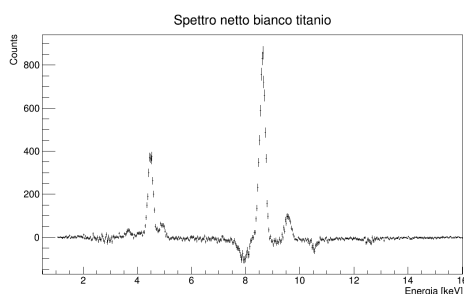
(c) Spettro rosso cadmio



(d) Spettro netto rosso cadmio



(e) Spettro bianco titanio



(f) Spettro netto bianco titanio

Figura 3.21: Colonna di sinistra: spettri dei colori ad olio (blu) a confronto con il fondo (rosso); colonna di destra: spettri netti

Analogamente a quanto fatto per l'analisi dei metalli noti e del segnale di fondo, si è effettuata l'analisi dei picchi negli spettri di ciascun colore cercando di individuare l'elemento ad essi associato [Tab. 3.6].

Colore	Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
Blu	3.668 ± 0.003	34.01 ± 0.81	Ca	3.69	2.11
	3.98 ± 0.01	5.12 ± 0.39	Ca	4.01	2.12
	4.52 ± 0.04	4.01 ± 0.35	Ti	4.51	0.71
	8.617 ± 0.004	17.85 ± 0.69	Zn	8.64	2.14
	9.58 ± 0.02	1.32 ± 0.43	Zn	9.57	0.45
Rosso	3.19 ± 0.02	8.61 ± 1.00	Cd	3.13	2.68
	3.41 ± 0.03	8.05 ± 0.89	Cd	3.32	2.87
	3.666 ± 0.004	51.51 ± 1.55	Ca	3.69	2.23
	3.96 ± 0.01	7.53 ± 0.7	Ca	4.01	3.54
	11.20 ± 0.01	13.04 ± 0.9	Se	11.22	1.41
Bianco	3.67 ± 0.01	3.63 ± 0.34	Ca	3.69	1.41
	4.489 ± 0.002	46.11 ± 0.91	Ti	4.51	2.06
	4.90 ± 0.01	7.00 ± 0.43	Ti	4.93	2.12
	8.619 ± 0.001	109.28 ± 1.42	Zn	8.64	2.09
	9.566 ± 0.006	12.54 ± 0.61	Zn	9.57	0.03

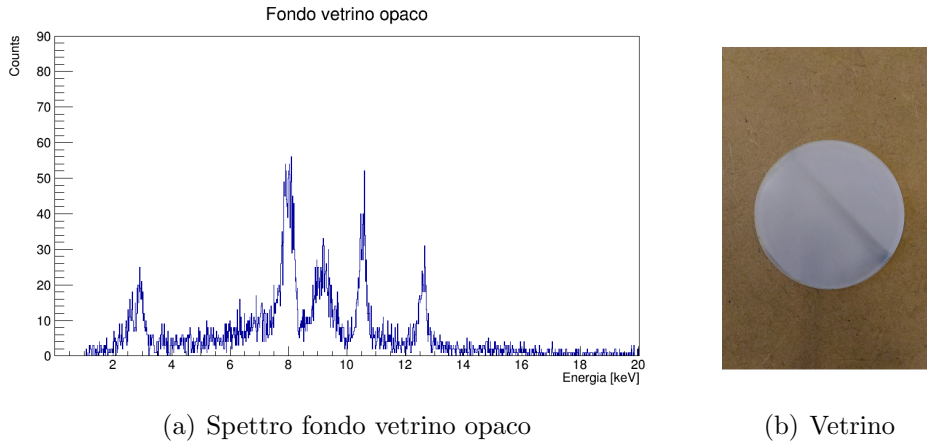
Tabella 3.6: Analisi spettri colori ad olio

I picchi rilevati sono in accordo con gli elementi aspettati, riusciamo soprattutto ad identificare la presenza degli elementi caratterizzanti titanio e Zinco nel colore blu, del cadmio nel rosso e di titanio e zinco nel bianco. In tutti i colori si nota la presenza di calcio, probabilmente elemento componente della base a cui i pigmenti sono stati aggiunti o del supporto su cui sono stati stesi. Nel colore blu non riusciamo ad identificare altri elementi parte del pigmento PB29: la presa dati necessitava probabilmente di un tempo di acquisizione maggiore.

La compatibilità tra i picchi degli elementi individuati ed il loro valore nominale risulta essere più buona che ottima, ciò è dovuto presumibilmente al fatto che l'errore associato alle medie dei centroidi è piuttosto piccolo.

3.3.2 Terracotte

Poiché il vetrino su cui sono posti i campioni risulta essere diverso da quello utilizzato per i campioni di metalli noti, opaco invece che trasparente, prima di procedere si è effettuata una nuova presa dati del fondo.

**Figura 3.22:** Fondo: vetrino opaco

Effettuando fit gaussiani dei picchi si sono identificati gli elementi presenti nel fondo, così come fatto per il vetrino trasparente [Tab. 3.7].

Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
2.92 ± 0.01	5.36 ± 0.34	Ar	2.9	1.41
7.81 ± 0.01	15.57 ± 0.81	?		
8.07 ± 0.01	20.19 ± 0.84	Cu	8.05	1.41
8.89 ± 0.01	5.51 ± 0.36	Cu	8.91	1.41
9.28 ± 0.01	5.99 ± 0.37	Ta	9.34	4.24
10.54 ± 0.01	12.25 ± 0.50	Pb	10.55	0.71
12.64 ± 0.01	7.11 ± 0.38	Pb	12.61	2.12

Tabella 3.7: Analisi fondo dato da vetrino opaco

L'analisi di questo spettro risulta essere del tutto analoga a quella dello spettro relativo al vetrino trasparente. Anche se presentano le stesse problematiche e gli stessi picchi, nell'analisi dei materiali incogniti si è considerato comunque il fondo dato dal vetrino opaco, acquisito nella stessa giornata in cui si sono ottenuti gli spettri dei campioni.

Per effettuare l'analisi delle terracotte [Fig. 3.22], vista la strumentazione non portatile del laboratorio, si è dovuto ottenere un campione da ciascuno dei due materiali attraverso un intervento distruttivo.



Figura 3.23: Terracotte



Figura 3.24: Campioni in analisi: campione B a sinistra, A a destra

Il danno al materiale di partenza è stato minimo e si sono ricavati campioni con una superficie di circa 1 cm^2 ed uno spessore di un paio di millimetri. Aver ricavato i campioni in questo modo ha permesso di analizzarne la sezione e non la superficie esterna, vittima di erosione ed esposizione all'ambiente.

Tramite una prima analisi visiva si può innanzitutto stabilire una prima differenza tra i due campioni dovuta al colore: il primo di essi, campione A, è grigio chiaro, il secondo, campione B, risulta avere una colorazione giallastra [Fig. 3.23].

Ci si aspetta quindi che i materiali rivelino un diverso spettro di elementi.

Si è proceduto all'analisi in maniera del tutto simile alle precedenti con tempo di acquisizione pari a 1800 secondi: si riportano quindi a pagina seguente gli spettri dei due campioni confrontati con il fondo e lo spettro netto [Fig. 3.25].

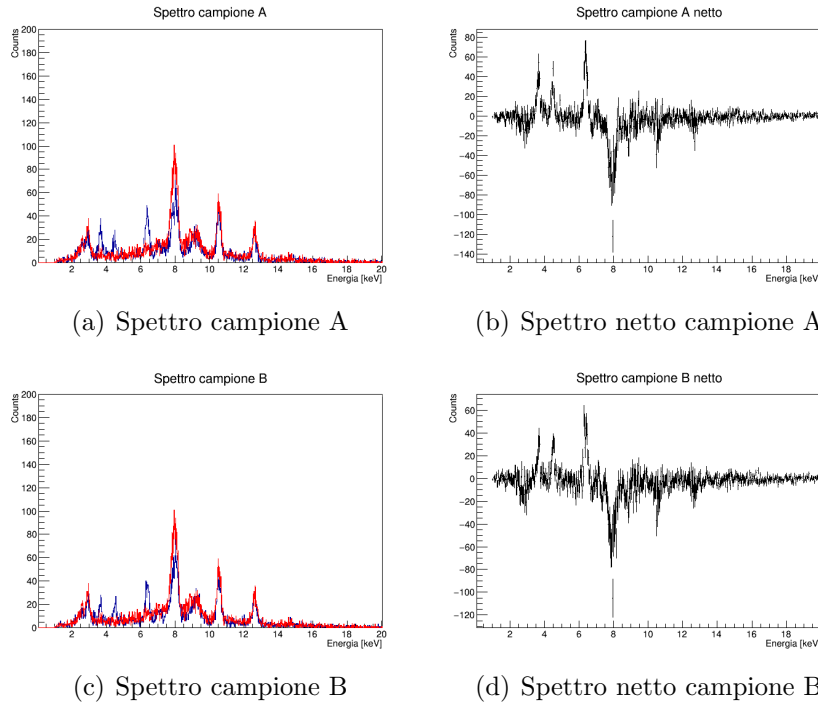


Figura 3.25: Spettri campione A e B con vetrino come supporto

Si riescono ad identificare elementi come calcio, titanio e ferro, ma non risulta possibile capire da cosa derivi la differenza di colorazione tra i due campioni. Alcune delle righe individuate, pur corrispondendo a righe di bassa intensità dello spettro di alcuni elementi risultano avere poca statistica: tramite l'osservazione del valore dell'area è facile notare come non siano statisticamente significative. Un esempio di ciò è visibile per il picco dei 4.01 keV relativo al calcio nel campione B [Tab. 3.8].

Campione	Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
A	3.66 ± 0.01	8.82 ± 1.66	Ca	3.69	2.12
	3.98 ± 0.04	1.48 ± 0.52	Ca	4.01	0.73
	4.49 ± 0.01	6.92 ± 0.66	Ti	4.51	1.41
	6.39 ± 0.01	14.27 ± 1.01	Fe	6.40	0.71
B	3.66 ± 0.01	5.92 ± 0.72	Ca	3.69	2.12
	4.01 ± 0.01	0.16 ± 0.60	Ca	4.01	0
	4.51 ± 0.01	6.04 ± 0.63	Ti	4.51	0
	6.39 ± 0.01	11.39 ± 0.95	Fe	6.40	0.71

Tabella 3.8: Analisi spettri dei campioni A e B ottenuti dall'acquisizione su vetrino

Per provare a diminuire il rumore di fondo ed ottenere un segnale netto più definito si è provato a posizionare il campione su un supporto dato da un sottile stecchino di legno e si è effettuata nuovamente l'acquisizione, aumentando anche il tempo presa dati da 30 a circa 45 minuti.

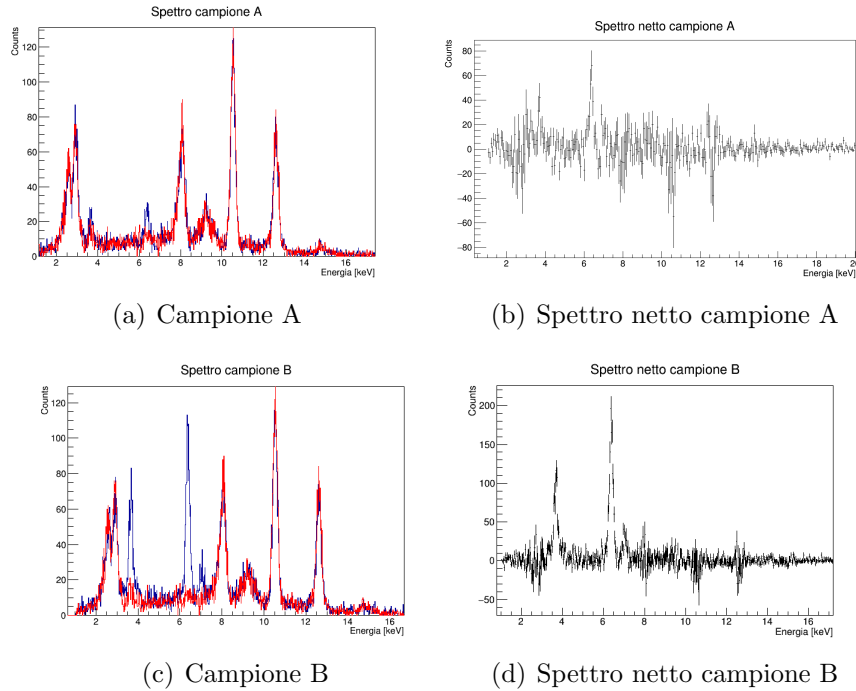


Figura 3.26: Spettri campione A e B con stecchino come supporto

La tabella 3.9 contenente i dati relativi all'analisi dei centroidi è riportata a pagina seguente.

Si nota che con il cambio di supporto la riga identificata come titanio sparisce: si ipotizza che questo elemento sia presente non nel vetrino (in quanto nello spettro del fondo, noto, non appare) ma nei componenti utilizzati per incollare il campione allo stesso.

Si visualizzano, di piccola intensità, righe relative al potassio ($E = 3.31$ keV) e al ferro ($E = 7.06$ keV), non rilevate precedentemente.

Poiché non si individuano tra i due campioni particolari differenze dal punto di vista della composizione elementale, si è cercato di differenziare i due campioni tramite altri criteri.

Utilizzando in particolare le aree dei centroidi relativi agli elementi principali (Ca, Fe), è possibile stabilire il rapporto con cui questi sono stati rilevati dalla strumentazione: l'area sottesa dalla gaussiana dei diversi fit può essere infatti associata alla quantità dell'elemento presente nel materiale.

Campione	Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
A	3.29 ± 0.04	3.94 ± 1.21	K	3.31	0.49
	3.71 ± 0.02	7.68 ± 1.60	Ca	3.69	0.89
	6.38 ± 0.02	14.82 ± 1.77	Fe	6.40	0.89
	7.01 ± 0.04	4.17 ± 1.32	Fe	7.06	1.21
B	3.35 ± 0.02	3.90 ± 0.63	K	3.31	1.79
	3.68 ± 0.01	23.99 ± 1.60	Ca	3.69	0.71
	6.373 ± 0.004	40.98 ± 1.38	Fe	6.40	2.51
	7.02 ± 0.01	3.90 ± 0.63	Fe	7.06	2.83

Tabella 3.9: Analisi spettri dei campioni A e B; acquisizione su stecchino

Il rapporto $\frac{Ca}{Fe}$ rivela, per entrambe le tipologie di supporti, un valore di 0.5 [Tab. 3.10]. Si ipotizza che questi elementi siano presenti in quantità 1 : 2 all'interno di tutti e due i campioni.

Campione	Vetrino: $\frac{Area_{Ca}}{Area_{Fe}}$	Stecchino: $\frac{Area_{Ca}}{Area_{Fe}}$
A	0.62 ± 0.12	0.52 ± 0.12
B	0.52 ± 0.08	0.59 ± 0.04

Tabella 3.10: Confronto $\frac{Ca}{Fe}$

Una volta assicuratisi dell'esistenza di questa relazione si è effettuato un confronto tra le acquisizioni effettuate sui campioni che utilizzavano lo stecchino come supporto.

Normalizzando l'area dei diversi picchi all'area del centroide relativo alla riga $L_{\alpha 1}$ del piombo, ben definita per l'acquisizione su stecchino e pari a $Area_{Pb} = 34.88 \pm 0.75$ si possono ricavare informazioni sull'intensità relativa dei picchi di emissione: il campione B risulta essere avere una statistica molto maggiore a quella del campione A nonostante il tempo di acquisizione sia stato lo stesso. Si può notare la differenza di intensità dei picchi come confronto tra le aree relative ai centroidi di ferro e calcio normalizzate al piombo in tabella 3.11. Si ipotizza che la differenza di resa dei campioni sia dovuto alla geometria degli stessi.

Campione	$\frac{Area_{Fe}}{Area_{Pb}}$	$\frac{Area_{Ca}}{Area_{Pb}}$
A	0.42 ± 0.05	0.22 ± 0.05
B	1.17 ± 0.05	0.68 ± 0.05

Tabella 3.11: Confronto intensità dei centroidi relativi a Fe e Ca normalizzati al Pb

Si è provato ad esporre all'analisi XRF l'esterno del campione B ottenendo gli spettri in figura 3.27, analizzati in tabella 3.12.

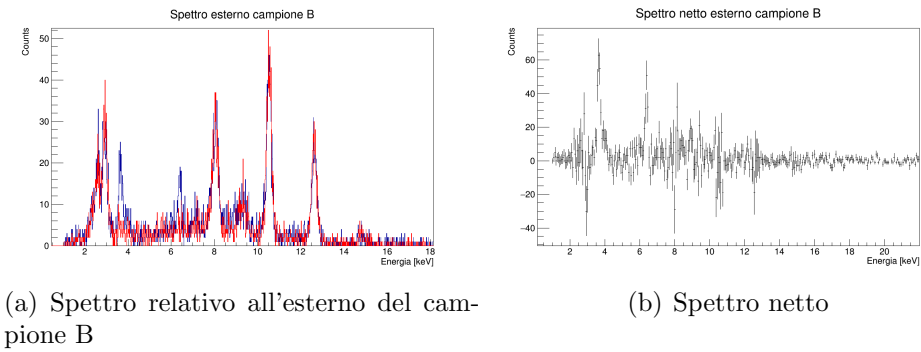


Figura 3.27: Esterno campione B

Campione	Energia [keV]	Area	Elemento	E_{nom} [keV]	Compatibilità
Esterno	2.59 ± 0.06	1.59 ± 1.60	Cl	2.62	0.49
	3.67 ± 0.01	13.78 ± 1.31	Ca	3.69	1.41
	3.98 ± 0.03	3.86 ± 0.85	Ca	4.01	0.95
	6.38 ± 0.01	9.60 ± 1.23	Fe	6.40	1.41
	7.11 ± 0.06	2.57 ± 0.97	Fe	7.06	0.82

Tabella 3.12: Analisi spettro relativo all'esterno del campione B

Pur riuscendo ad individuare il centroide relativo alle righe K_{alpha} del cloro, il dato non è sufficiente per affermare la presenza dell'elemento all'interno del campione: osservando l'area del picco si nota che esso non è statisticamente significativo. Esso potrebbe essere prodotto dalla differenza segnale-fondo oppure dato da fluttuazioni della strumentazione.

Risulta evidente invece la variazione del rapporto $\frac{Area_{Ca}}{Area_{Fe}}$: dallo 0.5 ottenuto dagli spettri relativi alla sezione dei campioni si passa ad un valore $\frac{Area_{Ca}}{Area_{Fe}} = 1.44 \pm 0.23$, ovvero la quantità di calcio rilevato sulla superficie del campione risulta maggiore della quantità di ferro.

Si può supporre che tale variazione sia dovuta all'esposizione del campione al calcio disciolto nell'acqua marina.

Capitolo 4

Conclusioni

Si è riusciti a determinare la stabilità e la correttezza del comportamento dell'apparato sperimentale sul breve e lungo periodo. Le analisi relative ai materiali noti hanno evidenziato una buona corrispondenza con le aspettative teoriche: grazie a questa precisione si è riusciti ad individuare in modo abbastanza soddisfacente i principali componenti elementali dei colori ad olio e delle terracotte.

Per quanto riguarda queste ultime, per avere risultati migliori, sarebbe stata necessaria un'esposizione maggiore all'irraggiamento o una sorgente di X più forte, in modo da rendere più evidenti i picchi relativi ai suoi elementi caratteristici.

Anche se non è stato possibile individuare differenze consistenti tra i campioni A e B, si è riusciti a distinguere l'esterno e l'interno del campione osservando il rapporto tra calcio e ferro.

Servendosi esclusivamente dell'analisi spettroscopica non è stato possibile associare i cocci al luogo in cui il materiale di cui sono formati è stato estratto: per fare ciò sarebbero serviti ulteriori campioni di matrice nota con cui effettuare un confronto.

Da questa analisi si è comunque potuta evincere la precisione e l'utilità di procedimenti fisici per ricavare informazioni su materiali e quindi la loro applicabilità ai beni culturali.

Bibliografia

- [1] F. Mercuri, F. Scudieri *Scienza e diagnostica dei beni culturali* in [http : //www.treccani.it/enciclopedia/scienza – e – diagnostica – dei – beni – culturali%28XXI – Secolo%29/](http://www.treccani.it/enciclopedia/scienza-e-diagnostica-dei-beni-culturali/28XXI-Secolo/), consultato il 09.11.2017
- [2] A. Chruscinska *et al.*, *Dating methods - luminescent dating and accelerator mass spectrometry*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 30-32
- [3] V. Hnatowicz *et al.*, *Neutron beam analytical methods*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 23-24
- [4] Accélérateur Grand Louvre d’analyse élémentaire, [https : //it.wikipedia.org/wiki/Acc%C3%A9l%C3%A9rateur_Grand_Louvre _d%27analyse_%C3%A9l%C3%A9mentaire](https://it.wikipedia.org/wiki/Acc%C3%A9l%C3%A9rateur_Grand_Louvre_d%27analyse_%C3%A9l%C3%A9mentaire), consultato il 09.11.2017
- [5] B. Contantinescu *et al.*, *Ion beam analytical methods*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 5-6
- [6] D.L. Balabanski *et al.*, *Complementary methods: γ -beam techniques, X-Ray Fluorescence (XRF) and nuclear magnetic resonance (NMR)*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 39-40
- [7] A. Galli *et al.* *Discovering the material palette of the artist: a p-XRF stratigraphic study of the Giotto panel ‘God the Father with Angels’*, X-Ray Spectrometry, 2017, DOI 10.1002/xrs.2751
- [8] COOL-X X-Ray Generator, [http : //amptek.com/products/cool – x – pyroelectric – x – ray – generator/](http://amptek.com/products/cool-x-pyroelectric-x-ray-generator/), consultato il 17.11.2017
- [9] XR-100CR Si-PIN X-Ray Detector, [http : //amptek.com/products/xr – 100cr – si – pin – x – ray – detector/#7](http://amptek.com/products/xr-100cr-si-pin-x-ray-detector/#7), consultato il 15.11.2017

- [10] PX2CR: Power Supply & Shaping Amplifier for the XR-100CR,
http : //amptek.com/products/px2cr – power – supply – shaping – amplifier – for – the – xr – 100cr/, consultato il 17.11.2017
- [11] L. Ferreux, M. C. Lépy, J. Plagnard *Measurement of ^{241}Am L X-ray emission probabilities*, Applied Radiation and Isotopes 66 (2008) 715-721, 2008
- [12] Table of Isotopes decay data,
http : //nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA = 950241, consultato il 15.11.2017
- [13] XFR Spectra,
http : //www.xfrresearch.com/xrf – spectra/, consultato il 19.11.2017
- [14] Color of Art Pigment Database,
http : //www.artiscreation.com/Color_index_names.html#.WghgBlvWzIU, consultato il 12.11.2017
- [15] B. Contantinescu, V. Moise, *Preservation of cultural heritage*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 54-58
- [16] W. Kutschera, *Importance of nuclear physics for cultural heritage study and preservation*, in “*Nuclear physics for cultural heritage*”, 2016, DOI:10.1071/978-2-7598-2091-7, pp. 2-4