



Analisi spettroscopiche non invasive delle lapidi

Lavinia de Ferri, Giulio Pojana

1 Tecniche analitiche

La caratterizzazione dei materiali lapidei e pittorici è stata svolta tramite spettroscopia vibrazionale (FT-IR in riflessione *non-contact* e Raman) ed elettronica (Riflettanza). Le analisi Raman sono state effettuate *in situ* utilizzando uno spettrofotometro portatile i-Raman 785S (B&W Tek Inc., Newark, DE, USA) che monta un laser a diodo a 785 nm a potenza variabile (3-300 mW) con intervalli dell'1%. La radiazione Rayleigh è bloccata da un filtro notch mentre la radiazione diffusa anelasticamente è dispersa da un reticolo olografico su un sensore CCD lineare a 2048 pixel a raffreddamento termoelettrico a 10°C. Lo spettrofotometro è collegato a un microscopio BAC 151B (B&W Tek) tramite fibre ottiche (1,5 m) e sonda BAC102 (B&W Tek).

Gli spettri sono stati raccolti con tempi di integrazione compresi tra 30 e 60 s e 3-5 cicli di accumulazione, nell'intervallo spettrale 170-3000 cm^{-1} , con una risoluzione spettrale nominale di 4,5 cm^{-1} , utilizzando obiettivi 10×, 20×, e 40×.

Gli spettri di riflettanza sono stati acquisiti tramite lo spettrofotometro Quest™ U (B&W Tek) con risoluzione ottica di circa 1,5 nm e rivelatore composto da una CCD lineare in silicio a 2048 pixel. Una sorgente di luce visibile è collegata a un fascio a Y di 7 fibre ottiche in vetro di silice, ciascuna con diametro di 200 μm , che si inseriscono in una sonda di riflessione SMA-905 con uno spot di raccolta di ~4

mm². Lo strumento è stato preliminarmente calibrato con uno standard certificato Labshere in teflon che diffonde il 99% della luce incidente. Gli spettri sono stati ottenuti disponendo la sonda a 45° rispetto alla normale alla superficie per escludere la componente di riflessione speculare, nella regione compresa tra 370 e 916 nm con tempi di acquisizione di 6 ms e mediando 248 cicli di acquisizione. Entrambi gli strumenti sono governati tramite il software proprietario *BWSpec4*.

Le misure FT-IR Sono state svolte *in situ* tra-

mite uno spettrofotometro FT-IR Cary 630 (Agilent Technologies) equipaggiato con un accessorio per la riflettanza diffusa (Diffuse Reflectance Accessory-DRA) con finestra in ZnSe, modificato da Madatec s.r.l. per lavorare non a contatto su superfici verticali. Lo strumento è stato calibrato con uno standard di oro sinterizzato e gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo 600-5500 cm⁻¹ con una risoluzione spettrale di 4 cm⁻¹ mediando 254 cicli di acquisizione, tramite il software proprietario *MicroLab PC*.

2 Discussione dei risultati

2.1 Spettroscopia virazionale

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi basata sul fenomeno scoperto dal fisico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (premio Nobel nel 1931): quando una radiazione monocromatica (laser) interagisce con un materiale, essa viene diffusa sia in modo elastico (radiazione Rayleigh) sia in modo anelastico (radiazione Raman). In quest'ultimo caso la differenza di energia tra la radiazione diffusa e quella incidente dipende dalla struttura molecolare del materiale. La spettroscopia Raman è una tecnica 'vibrazionale' poiché tale differenza di energia è pari a quella esistente tra livelli energetici vibrazionali delle molecole dei materiali, a cui i fotoni possono cedere o sottrarre energia. Ciò permette di identificare ogni composto in modo univoco sulla base della risposta spettrale.¹

Gli spettri Raman acquisiti sulle lapidi del Sacro [figura 1a, tabella 1] collocate sulla parete

ovest, in corrispondenza delle lettere dipinte di rosso, mostrano picchi riferibili a calcite (CaCO₃), il componente principale della roccia con cui sono state realizzate le lapidi (pietra d'Istria), ematite (Fe₂O₃), componente del pigmento rosso, e gesso (CaSO₄·2H₂O). I segnali di quest'ultima fase minerale sono stati osservati solo sporadicamente, pertanto la sua presenza è stata attribuita a fenomeni alterativi di solfatazione in atto, anche se non se ne può escludere l'utilizzo come preparazione delle superfici da dipingere o la presenza all'interno di miscele di colore commerciali a base di ematite.²

In altri casi [figura 1a, tabella 1] gli spettri mostrano oltre ai picchi dell'ematite (Fe₂O₃) e della calcite (CaCO₃) anche i segnali della dolomite (Mg,Ca(CO₃)₂), attribuibile al supporto lapideo,³ una roccia carbonatica organogena microcristallina molto compatta contenente vene stilolitiche

arricchite in argille e ossidi di ferro, in corrispondenza delle quali tende ad esfoliarsi. Nei secoli tale materiale fu utilizzato in modo esten-

sivo a Venezia sia per la realizzazione di dettagli architettonici sia di strutture.⁴

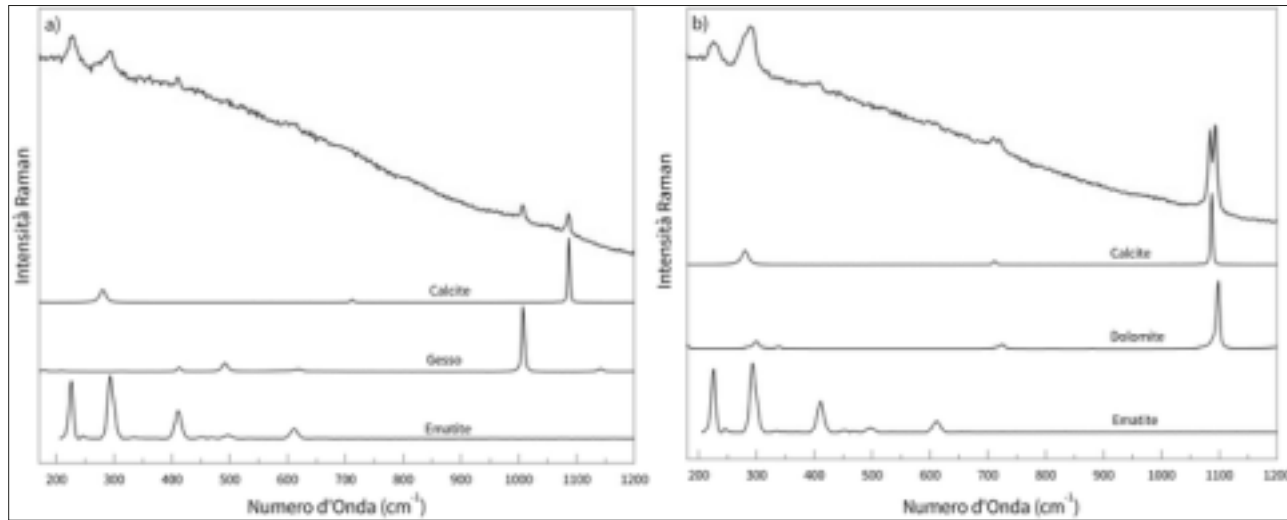


Figura 1 (a) Spettro Raman acquisito sulla prima lapide da sinistra, in corrispondenza della lettera «E» del cognome «PESSAGNO» e spettri di riferimento di Calcite,⁵ Gesso⁶ e Ematite⁷; (b): Spettro Raman acquisito sulla stessa lapide, lettera «F» del cognome «SFRISO», e spettri di riferimento di Calcite,⁸ Dolomite⁹ e Ematite¹⁰

Tabella 1: Posizione dei picchi Raman (cm^{-1}) dei composti individuati e relative attribuzioni

Composto	Raman shift (cm^{-1})	Attribuzione	Ref.
Calcite (CaCO_3)	279	T(Ca , CO_3) modi di vibrazione esterni tra lo ione Ca^{2+} e il gruppo $(\text{CO}_3)^{2-}$	11
	709	$(\text{CO}_3)^{2-}$ bending simmetrico	
	1084	ν_1 $(\text{CO}_3)^{2-}$ stretching simmetrico	
Dolomite ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$)	171	T(Ca , Mg , CO_3) modi di vibrazione esterni tra gli ioni $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ e il gruppo $(\text{CO}_3)^{2-}$	12
	721	$(\text{CO}_3)^{2-}$ bending simmetrico	
	1093	ν_1 $(\text{CO}_3)^{2-}$ stretching simmetrico	
Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1006	ν_1 $(\text{SO}_4)^{2-}$ stretching simmetrico	13
	222	Fe-O stretching simmetrico	14
Ematite (Fe_2O_3)	243	Fe-O bending simmetrico	
	290	Fe-O bending simmetrico	
	408	Fe-O bending simmetrico	

Analogamente alla spettroscopia Raman, anche la spettroscopia Infrarossa è una tecnica analitica vibrazionale, in questo caso basata sull'assorbimento della radiazione con lunghezze d'onda comprese tra ~ 1 e $100 \mu\text{m}$ (10000 - 100cm^{-1}), la cui energia può eccitare transizioni vibrazionali e/o rotazionali nei composti costituenti i materiali indagati.¹⁵ Il segnale acquisito è derivato da processi di interferenza (Interferometro di Michelson) all'interno del set-up strumentale viene elaborato tramite analisi di Fourier (FT).

La strumentazione utilizzata per lo studio in oggetto lavora in riflessione diffusa, una modalità particolarmente adatta nel caso di superfici scabre, e basata sul fenomeno della diffusione, durante la quale le radiazioni colpiscono le particelle di materiale e inducono le possibili transizioni vibro-rotazionali. Lo spettro generato mostra, di conseguenza, bande di assorbimento a cui possono essere associate bande di riflessione, ol-

tre a distorsioni nei rapporti di intensità tra strutture ad alta e a bassa frequenza (se confrontato con un tipico segnale in trasmissione).

Gli spettri acquisiti [figura 2] mostrano i picchi tipici della calcite, ma il confronto con uno standard analitico di carbonato di calcio ha permesso di identificare una seconda serie di picchi attribuibili ad un materiale organico¹⁶ [tabella 2] a cui possono probabilmente essere attribuiti anche altri picchi di minore intensità rispetto a quelli riportati in Tabella 2, collocati al di sotto di 2000cm^{-1} (1980 , 1273 , 795cm^{-1}). Pur non essendo stato possibile identificare con esattezza la natura di tale composto, è stato ipotizzato si possa trattare di un legante o di un colorante rosso; quest'ultima tesi sembra essere avvalorata anche dai risultati FORS riportati in seguito.

I picchi tipici della calcite sono stati interpretati sulla base degli studi presenti in letteratura¹⁷ ma all'interno del materiale esaminato è presen-

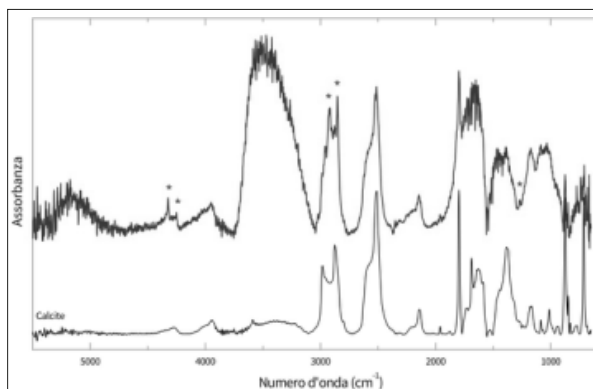


Figura 2 Spettro FT-IR in riflessione diffusa (iscrizione celebrativa, parete sud, lettera «l» della parola «PIETATE») e spettro di CaCO_3 standard

Tabella 2 Posizione dei picchi FT-IR (cm^{-1}) individuati tramite misure FT-IR in riflettanza diffusa dei composti presenti e relative attribuzioni

Composto	Numero d'onda (cm^{-1})	Attribuzione	Ref.
Calcite (CaCO_3)	4251	$3\nu_3$	19
	3949	$2\nu_3 + \nu_1$	20
	2985	non attribuito	21
	2877	$2\nu_3$	19
	2583	non attribuito	20
	2517	$\nu_3 + \nu_1$	21
	2145	non attribuito	22
	1960	non attribuito	/
	1792	$\nu_1 + \nu_4$	23
	1386	ν_3 - CO_3^{2-} stretching asimmetrico	24
	1175	non attribuito	25
	1088	ν_1 - CO_3^{2-} stretching simmetrico	26
	874	ν_2 - CO_3^{2-} bending asimmetrico	27
713	ν_4 - CO_3^{2-} bending simmetrico	28	
Materiale organico	4327	CH_2 , combinazione di modi di stretching e bending	29
	4253	CH_2 , combinazione di modi di stretching e bending	
	3021	CH_2 stretching	
	2958	CH_2 stretching	
	2924-2917	CH_2/CH_3 stretching	
2853-2846	CH_2/CH_3 stretching		

te un'elevata quantità di acqua [figura 2], responsabile delle ampie e intense bande a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (ν OH) e $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ (δ OH). L'estensione dell'intervallo spettrale fino a 5500 cm^{-1} ha inoltre permesso di osservare picchi riferibili al al primo

($2\nu_3$) e secondo *overtone* ($3\nu_3$) della banda di *stretching* asimmetrico del gruppo $(\text{CO}_3)^{2-}$ e la banda di combinazione del primo *overtone* dello stesso modo con il modo di *stretching* simmetrico ($2\nu_3 + \nu_1$).¹⁸

2.2 Analisi FORS

Mediante la tecnica della spettroscopia di riflettanza (Reflectance Spectroscopy, RS) si misura il fattore di riflettanza spettrale percentuale di una superficie, ovvero il rapporto percentuale tra il flusso radiante riflesso e quello di un riferimento perfettamente diffusivo, calcolato per ogni lunghezza d'onda della radiazione incidente e applicando una correzione per condizioni di totale assorbimento. Le curve riportano variazioni della riflettanza o dell'assorbanza, dando conseguentemente indicazioni sulle transizioni elettroniche eccitate in molecole o ioni in particolari stati di ossidazione o geometrie di coordinazione.

Le analisi FORS hanno confermato la presenza di ematite (Fe_2O_3) [figura 3a, tabella 3] in corrispondenza del colore rosso delle lettere. I segnali tipici di questo pigmento sono risultati essere più o meno marcati a seconda dello stato di conservazione delle superfici: le strutture dell'ematite sono maggiormente definite in cor-

rispondenza di aree alterate [figura 3a], come sul cognome «PETTITO», e meno evidenti nel caso di superfici in buono stato di conservazione, come nel caso del cognome «SABATELLI». Le derivate prime delle curve [figura 3b] permettono di notare variazioni nella posizione del flesso che si sposta da circa 586 nm, posizione tipica dell'ematite, a circa 609 nm, probabilmente dovuto a un secondo pigmento/colorante: pigmenti che possono dar luogo a simili variazioni sono il vermiglione o i rossi di piombo, le cui sezioni d'urto Raman sono però particolarmente elevate e avrebbero prodotto picchi caratteristici anche in basse concentrazioni non osservati. Sulla base dei risultati ottenuti tramite spettroscopia FT-IR in riflessione diffusa si è ipotizzato che il colore rosso sia stato ottenuto tramite una miscela di ematite con un colorante organico che tende a degradarsi più facilmente rispetto all'ematite, o che quest'ultimo sia stato aggiunto in un secondo momento ad integrazione di aree degradate.

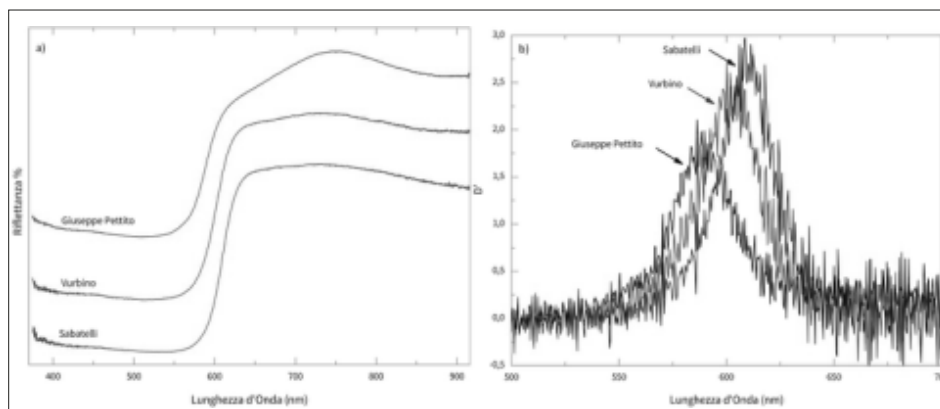


Figura 3 (a). Spettri FORS acquisiti in corrispondenza delle iscrizioni «SABATELLI», «VRBINO» e «PETTITO»; (b). derivate prime degli spettri

Tabella 3 Principali bande di assorbimento di ossidi/idrossidi di Ferro (ematite/gotheite)

Lunghezza d'onda (nm)	Transizione		Ref.
550-580 ⁱ	$6t_{1u} (O^{2-} \text{ or } OH^-) \rightarrow 2t_{2g} (Fe^{3+})$	Ligand-to-metal charge transfer transition	33
545 ^a	$2(^6A_{1g}) \rightarrow 2(^4T_{1g} (^4G))$	Electron pair transition	34
412-425 ^a	$^6A_{1g} \rightarrow ^4A_{1g}, ^4E_g$	d-d transitions	35
481 ^a	$2(^6A_{1g}) \rightarrow 2(^4T_{1g})$		
650 ^a	$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$		
850-885 ^a	$^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$		

Bibliografia

- Bracci, Susanna et al. «Multidisciplinary Approach for the Study of an Egyptian Coffin (late 22nd/early 25th dynasty). Combining Imaging and Spectroscopic Techniques». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 2015, 511-22.
- Cheilakou, Eleni et al. «Identification of Pigments on Byzantine Wall Paintings from Crete (14th century AD) Using non-Invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)». *Journal of Archaeological Science*, 41, 2014, 541-55.
- Corradini, Martina. *Caratterizzazione di pigmenti in polvere per il ritocco pittorico tramite tecniche d'indagine spettrofotometriche* [tesi di laurea triennale]. Venezia: Università Ca' Foscari Venezia, 2017.
- Elias, Mady et al. «The Colour of Ochres Explained by Their Composition». *Materials Science and Engineering B*, 127(1), 2006, 70-80.
- Fassina, Vasco et al. «Weathering of Marble in Relation to Atmospheric Pollution and Man-Made Intervention on the Church Façade of S. Maria del Giglio in Venice». Cesáreo, Sáiz-Jiménez (ed.), *Air Pollution and Cultural Heritage*. London: CRC Press, 2004, 117-25.
- Gunasekaran, Sethu et al. «Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure». *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9), 2006, 892-9.
- RRUFF™ Project Website, RRUFF Sample Data [online]: <http://rruff.info/calcite/display=default/R040070>; <http://rruff.info/dolomite/display=default/R040030>; <http://rruff.info/gypsum/display=default/R040029>; <http://rruff.info/hematite/display=default/X050102>.
- Jehlička, Jan et al. «Fast Detection of Sulphate Minerals (Gypsum, Anglesite, Baryte) by a Portable Raman Spectrometer». *Journal of Raman Spectroscopy*, 40(8), 2009, 1082-6.
- Larkin, Peter. *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- Legodi, Matshisa A.; de Waal, Danita. «The Preparation of Magnetite, Goethite, Hematite and Maghemite of Pigment Quality from Mill Scale Iron Waste». *Dyes and Pigments*, 74, 2007, 161-8.
- Liu Yang et al. «Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite, and Anhydrite» [online]. *40th Lunar and Planetary Science Conference* (The Woodlands, Texas, 23-27 March 2009). URL <https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2009/pdf/2128.pdf>.
- Lodi, Giulia Carolina et al. «Spectroscopic Characterization of Historical Building Materials. The Case Study of the Biblioteca Nazionale Marciana (Venice, Italy)». *Journal of Raman Spectroscopy*, 49, 2018, 351-61.
- Mortimore, Joanne L. et al. «Analysis of Red and Yellow Ochre Samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by Vibrational Spectroscopy and Other Techniques». *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2004, 1179-88.
- Poli, Tommaso et al. «Surface Finishes and Materials. Fiber-Optic Reflectance Spectroscopy (FORS) Problems in Cultural Heritage Diagnostics» [online]. *e-preservation Science*, 6, 2009, 174-9. URL <http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2009/Pol-03-07-2008.pdf>.

Skoog, Douglas A. et al. *Fondamenti di chimica analitica*. Napoli: EdiSES, 2015.
Torrent, José; Barrón, Vidal. «The Visible Diffuse Reflectance Spectrum in Relation to the Color and Crystal Properties of Hematite». *Clays and Clay Minerals*, 51(3), 2003, 309-17.

Note

- 1 Vedi Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*.
- 2 Vedi Corradini, *Caratterizzazione di pigmenti*.
- 3 Vedi Fassina et al., «Weathering of Marble».
- 4 Vedi Lodi et al., «Spectroscopic Characterization».
- 5 <http://rruff.info/calcite/display=default/R040070>.
- 6 <http://rruff.info/gypsum/display=default/R040029>.
- 7 <http://rruff.info/hematite/display=default/X050102>.
- 8 <http://rruff.info/calcite/display=default/R040070>.
- 9 <http://rruff.info/dolomite/display=default/R040030>.
- 10 <http://rruff.info/hematite/display=default/X050102>.
- 11 Vedi Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 12 Vedi Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 13 Vedi Jehlička et al., «Fast Detection».
- 14 Vedi Legodi, de Waal, «The Preparation».
- 15 Vedi Skoog, *Fondamenti*.
- 16 Vedi Bracci et al., «Multidisciplinary Approach».
- 17 Vedi Poli et al., «Surface Finishes».
- 18 Vedi Poli et al., «Surface Finishes».
- 19 Vedi Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 20 Vedi Mortimore et al., «Analysis of Red and Yellow Ochre».
- 21 Vedi Poli et al., «Surface Finishes».
- 22 Vedi Poli et al., «Surface Finishes».
- 23 Vedi Poli et al., «Surface Finishes»; Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 24 Vedi Poli et al., «Surface Finishes»; Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 25 Vedi Poli et al., «Surface Finishes».
- 26 Vedi Poli et al., «Surface Finishes»; Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 27 Vedi Poli et al., «Surface Finishes»; Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 28 Vedi Poli et al., «Surface Finishes»; Gunasekaran et al., «Raman and Infrared Spectra».
- 29 Vedi Bracci et al., «Multidisciplinary Approach».