

Spettroscopia Raman negli studi archeologici

L'identificazione chimica è una parte importante dello studio dei manufatti e delle opere d'arte archeologiche. Queste informazioni possono essere ottenute attraverso analisi Raman non distruttive direttamente all'interno dell'ambiente in cui vengono scoperti gli artefatti. Queste informazioni sono estremamente utili per costituire la base per l'identificazione di pigmenti, coloranti e vernici utilizzati; indicando così quando e come è stato realizzato un pezzo, dando un'idea del periodo di creazione e suggerendo l'autenticità dell'oggetto.

La spettroscopia Raman può essere utilizzata per misurare vibrazioni a frequenza più bassa (rispetto, ad esempio, FTIR) e questa regione al di sotto di 500 cm^{-1} fornisce informazioni dettagliate per la caratterizzazione di minerali e materiali inorganici, come i pigmenti. Analizzando lo spettro Raman, possiamo anche determinare le differenze nelle forme polimorfiche dei pigmenti.

Poiché gli spettrometri Raman sono diventati più piccoli, l'utilità della spettroscopia Raman nelle indagini archeologiche è aumentata. La portabilità dello strumento consente l'analisi in loco senza la necessità di rimuovere campioni e distruggere importanti siti archeologici. Strumenti Raman portatili come quelli della serie i-Raman® sono dotati di una sonda in fibra ottica, che consente di raggiungere facilmente i campioni in ambienti diversi, anche quelli che potrebbero essere fuori portata. La portabilità dello strumento e la sonda a fibra ottica possono essere utilizzate per misurare campioni di diverse forme e dimensioni, senza richiedere la preparazione del campione. La potenza del laser del sistema può essere regolata con incrementi dell'1%, consentendo l'utilizzo di una bassa potenza laser (3 mW). Tale versatilità con il controllo della potenza del laser rende questo sistema ideale nel lavoro con campioni difficili come i pigmenti scuri.

ANALISI

Uno studio recente ha utilizzato il Raman portatile nella caratterizzazione dei dipinti preistorici sull'Abri de los Chaparros (Albalate del Arzobispo, Teruel) nella Penisola Iberica[1]. Le pitture rupestri sono state trovate in rifugi all'aperto, rendendo le misurazioni Raman difficili a causa della luce solare e del vento, nonché della polvere e delle croste che si sono sviluppate sulla superficie che possono oscurare il segnale Raman dei pigmenti. Un cappuccio di

gommapiuma flessibile (càrol's cap) è stato progettato e utilizzato nello studio per ridurre al minimo queste interferenze ambientali sugli spettri Raman. Viene mostrato uno spettro raccolto alla luce del giorno dei punti delle dita nella grotta **Figura 1**, dove si possono osservare picchi di hematite (h) oltre a quelli attribuiti a croste contenenti whewellite (w) e gesso (g).

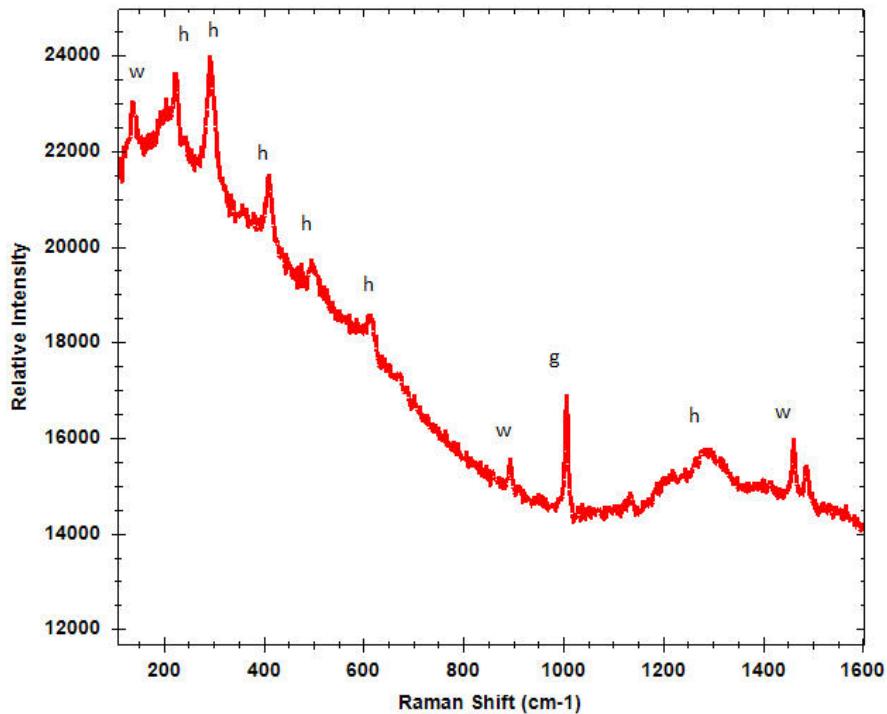


Figure 1. Spettro Raman dell'arte rupestre rupestre misurato in situ alla luce del giorno con picchi del pigmento ematite (h) e accrescimenti di gesso (g) e whewellite (w).

Gli spettrometri Raman portatili di B&W Tek vengono utilizzati anche per uno studio completo dei materiali utilizzati negli intonaci nelle volte della Sala dei Re dell'Alhambra, uno dei siti culturali più importanti della Spagna[2,3]. Questo lavoro, in corso da diversi anni, è lo studio del materiale degli intonaci, soffermandosi sulle tecnologie nell'applicazione degli

intonaci e sul degrado che hanno subito nei secoli. La figura 2 mostra uno schema della Sala dei Re con indicazione dell'ubicazione dello strumento Raman accoppiato a una testa di microscopio sull'impalcatura a 12 m da terra, nonché immagini della strumentazione e del videomicroscopio con tavolino motorizzato su treppiede.

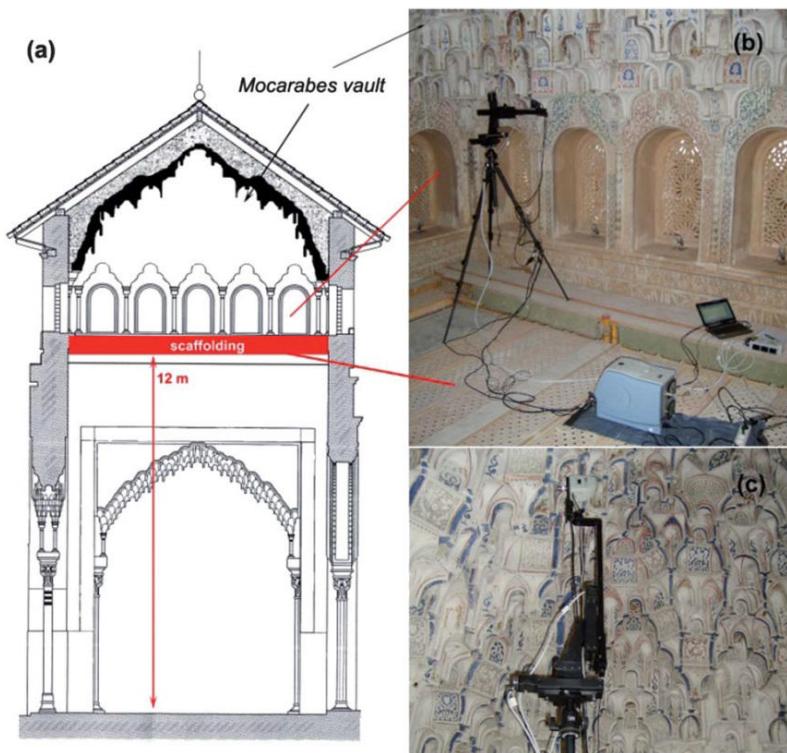


Figure 2. (a) Schema di una sezione verticale di una volta nella Sala dei Re con l'altezza del patibolo che tiene la strumentazione segnata. (b) lo strumento Raman completo sopra l'impalcatura e (c) i dettagli della sonda del microscopio sul treppiede. Riprodotto dal riferimento 2 con il permesso della Royal Society of Chemistry.

Gli spettri Raman sono stati misurati sulle decorazioni delle volte di stalattiti dell'Alhambra senza prelevare campioni, mantenendo così l'integrità di questo importante sito del patrimonio culturale pur potendo studiare un'area più ampia del sito. Queste decorazioni sono costruite in gesso e decorate in molti colori che riflettono lo stile islamico. Sono stati individuati diversi pigmenti tipici dell'antichità, e dai

dettagli degli spettri dei lapislazzuli si può anche identificare l'origine geografica. Il blu è un colore predominante nell'arte islamica e ha origine dal minerale lazurite per formare il pigmento di lapislazzuli. La **figura 3** mostra spettri di decorazioni blu nella volta e pigmenti blu naturali e sintetici, che hanno tutti il caratteristico picco del minerale lazurite a 548 cm^{-1} .

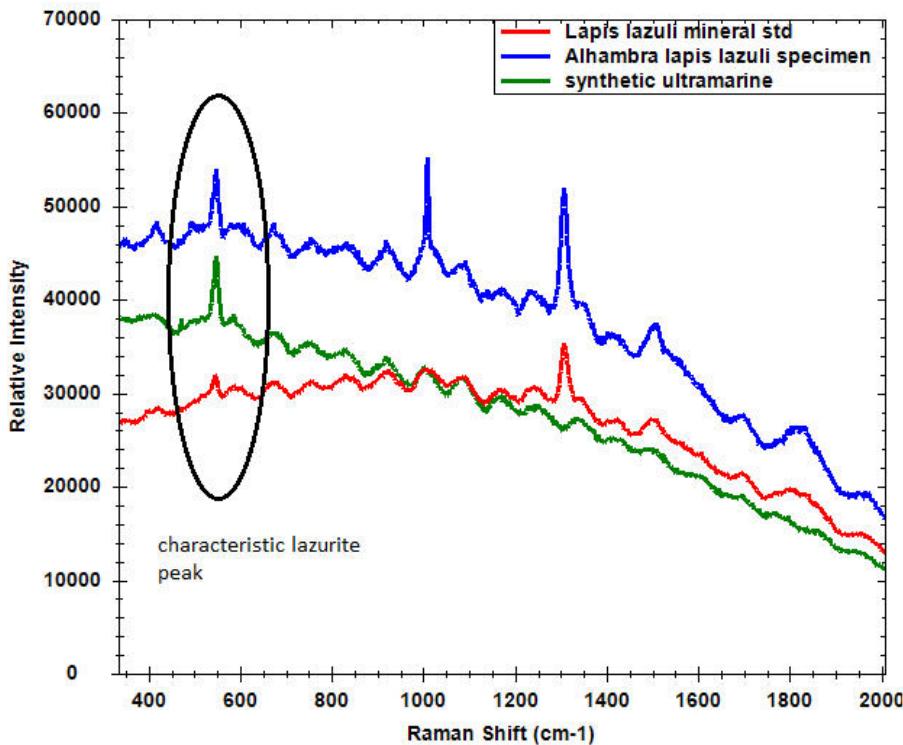


Figure 3. Spettri Raman di pigmenti blu, tutti con un caratteristico picco di lazurite a 548 cm⁻¹.

I pigmenti cinabro e minio forniscono il colore rosso nelle decorazioni delle volte. Questi sono stati trovati in diverse parti delle volte e sembrano essere usati insieme in alcuni motivi decorativi. Gli spettri del cinabro sono stati raccolti sui substrati di gesso. Dai dati raccolti si possono identificare non solo i

pigmenti, ma anche il degrado che stanno subendo. La colorazione bianca dovuta al prodotto di degradazione calomelano è presente e rilevabile negli spettri Raman del cinabro come si vede in Figura 4, che includono anche il segnale a 1009 cm⁻¹ dal gesso su cui vengono applicati i pigmenti.

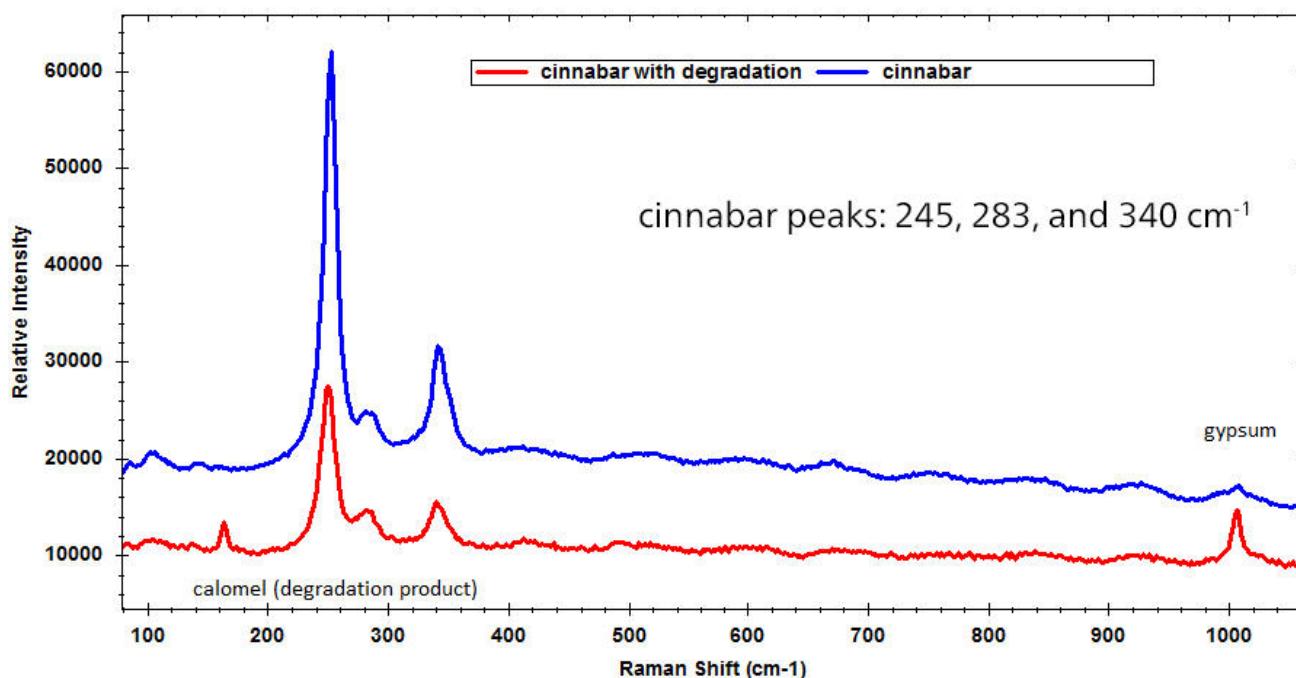


Figure 4. Spettri Raman del pigmento cinabro in buone condizioni e che mostrano segni di degrado.

Molte delle parti dorate delle decorazioni hanno subito il decadimento e non sono così ampiamente presenti, quindi l'analisi in situ è spesso l'unico mezzo per caratterizzare queste regioni campione limitate (e spesso di difficile accesso)[3]. Le aree nere nelle volte

vicino alla doratura sono coerenti con ossidi di stagno, suggerendo che nella doratura fosse usato foglio di stagno al posto dell'oro, forse durante restauri successivi.

CONCLUSIONI

La spettroscopia Raman portatile rappresenta uno strumento prezioso per lo studio dei siti archeologici, in quanto consente di eseguire analisi in situ con impatto minimo degli studi su importanti siti culturali. La flessibilità di utilizzo della sonda a fibre ottiche e del videomicroscopio montato su treppiede con uno strumento leggero riduce la necessità del campionamento e aumenta la capacità di effettuare misure rappresentative su quelle che possono essere

arie molto grandi di campioni. Con la potenza del laser regolabile su livelli bassi, c'è flessibilità e controllo per lavorare con campioni di pigmenti scuri difficili. Il contenuto informativo della spettroscopia Raman aiuta nella comprensione dei materiali utilizzati nella costruzione e nel restauro di importanti siti archeologici e nella comprensione del degrado che si sta verificando che dovrebbe aiutare nei lavori di conservazione e restauro.

RINGRAZIAMENTI

Si apprezza con gratitudine la condivisione della ricerca svolta dai gruppi il cui lavoro è qui evidenziato. Vorrei ringraziare il Prof. Antonio Hernanz dell'Universidad Nacional de Educación a Distancia di

Madrid, il Prof. María José Ayora Canada dell'Universidad de Jaén e Arturo Prudencio di Microbeam.

RIFERIMENTI

1. "Caratterizzazione spettroscopica di croste interstratizzate con pitture preistoriche conservate in ricoveri di arte rupestre a cielo aperto", A. Hernanz et al, J. Raman Spectrosc., 2014 45(11), 1236-1243. doi 10.1002/jrs.4535
2. "Indagine microspettroscopica Raman in situ non invasiva di intonaci policromi nell'Alhambra", A. Dominguez-Vidal, MJ de la Torre-López, R. Rubio-Domene, MJ Ayora-Canada, Analista, 2012, 137(24), 5763-9. doi: 10.1039/c2an36027f.
3. "L'oro nell'Alhambra: studio di materiali, tecnologie e processi di degrado su intonaci decorativi dorati", MJ de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, MJ Campos-Sunol, R. Rubio-Domene, U. Schade e MJ Ayora-Canada, J. Raman Spectrosc., 2014, 45(11), 1052-1058. doi 10.1002/jrs.4454

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Spettrometro Raman portatile i-Raman Plus 785H

i-Raman® Plus 785H fa parte della nostra serie di spettrometri Raman portatili insignita di premi ed è dotato della nostra innovativa tecnologia spettrometrica intelligente. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico e un intervallo dinamico elevato per garantire prestazioni eccezionali con il minimo rumore, anche in caso di tempi di integrazione che arrivano fino a 30 minuti. In questo modo è possibile misurare anche segnali Raman deboli.

Lo strumento i-Raman Plus 785H si caratterizza per la combinazione unica di ampia gamma spettrale ed elevata risoluzione con configurazioni che consentono di effettuare misure da 65 cm^{-1} a 2.800 cm^{-1} . La base piccola, la leggerezza e il consumo ridotto di energia permettono di eseguire analisi Raman dappertutto, a livello di ricerca. i-Raman Plus è dotato di sonda a fibra ottica per un campionamento facile ed è utilizzabile con un supporto per cuvette, un videomicroscopio, un tavolo scorrevole XYZ con supporto per sonda, nonché con il nostro software per l'analisi multivariata BWIQ® e il software per l'identificazione BWID®. Con lo strumento i-Raman Plus, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi qualitativa e quantitativa.



Testina di campionatura per sistema Raman con videomicroscopio (785 nm)

Testina di campionatura per sistema Raman con videomicroscopio per l'impiego con le sonde Raman di B&W Tek per laboratorio e industria. Con illuminazione a LED coassiale per l'orientamento dell'obiettivo e videocamera per l'osservazione del campione. Compatibile con obiettivi per microscopio standard. La sonda non è inclusa ed è disponibile separatamente. La lente dell'obiettivo non è inclusa ed è disponibile separatamente. Configurazione da 785 nm.