



Università degli studi di Roma “Tor Vergata”

Facoltà di Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche

Ciclo XXI

Metodologie per la rivelazione e il riconoscimento di impurezze
solide mediante sorgenti X -
Caratterizzazione di materiali complessi con applicazione al caso
della matrice solida dell'acqua

Dr. Dariush Hampai

2005-2008

Docente Guida

Prof.ssa MariaLetizia Terranova

Coordinatore

Bruno Crociani

Docenti

Prof. Sultan B. Dabagov

Dr. Augusto Marcelli

Dr. Giorgio Cappuccio

*Solamente un bagliore di conoscenza
Mi fosse donato
Avanzerei sulla Grande Via
Nulla temendo se non di deviare*

tratto da: "Tao Te King"

a Giacomo

Indice

Introduzione	ix
1 Introduzione sullo studio della frazione insolubile del particolato incluso nelle carote di ghiaccio estratte con perforazione su ghiacciai	1
1.1 Caratterizzazione dei carotaggi	2
1.2 Metodi di datazione	2
1.3 Le periodicità climatiche nel Quaternario	3
1.4 Meccanismi di deposizione di aerosol minerale	4
1.5 Caratteristiche del particolato insolubile	5
1.6 Studi sul particolato Antartico	5
1.7 Studi sul particolato Alpino	7
1.8 Campagna misure SSRL - 2008	8
2 Descrizione generale delle tecniche e delle metodologie	11
2.1 Spettroscopia di fluorescenza XRF	11
2.1.1 Spettroscopia di fluorescenza in riflessione totale TXRF	13
2.2 Imaging	15
2.3 Spettroscopia di assorbimento XAS	17
2.4 Interpretazione della spettroscopia XANES: la soglia <i>K</i> del ferro	20
2.4.1 Analisi dello stato di ossidazione	28
2.4.2 Analisi dello stato di coordinazione	30
3 CryoAlp. Studio del particolato insolubile presente nelle carote di ghiaccio	33
3.1 Il progetto CryoAlp	33
3.2 Misure della composizione elementare del particolato tramite fluorescenza X con Luce di Sincrotrone	35
3.3 Parametri sperimentali per le misure di fluorescenza X	39
3.4 Calibrazione	39
3.5 Normalizzazione	45
3.6 Risultati XRF	45
3.7 Risultati XAS	50
3.7.1 Campioni Glaciali	54
3.7.2 Campioni Interglaciali	58
3.7.3 Prima Comparazione Talos Dome	60
3.7.4 Campioni Colle del Lys	62
3.8 Conclusioni sulle misure a SSRL	64

Indice

3.8.1	Campione Talos Dome TD05-508	66
3.8.2	Campione Talos Dome TD05-1052	70
3.8.3	Campione Talos Dome TD05-1279	73
3.8.4	Campione Talos Dome TD05-1289	76
3.8.5	Campione Colle del Lys CDL03-971 μm 0.4	79
3.8.6	Campione Colle del Lys CDL03-1062 Replica 1	82
3.8.7	Campione Colle del Lys CDL03-1102	85
4	Prototipo di μ-fluorescenza X	89
4.1	Ottiche per raggi X	89
4.1.1	Ottiche a policapillari	91
4.2	Caratterizzazione di ottiche a policapillari	93
4.3	PolyCAD - un programma di ray tracing per lenti a policapillari	95
4.3.1	Confronto simulazioni di PolyCAD e risultati sperimentali	96
4.4	Prototipo per misure di μ -fluorescenza X	98
4.5	Analisi di mappature di μ -fluorescenza X	100
5	Conclusioni	103
A	Il laboratorio di ottiche per raggi X dei Laboratori Nazionali di Frascati	107
A.1	La μ -diffrazione; una applicazione strumentale delle ottiche policapillari	108
B	Fondamenti di ray tracing di capillari	111
B.1	Simulazione di una sorgente 3D	114
C	Il manipolatore micrometrico	117

Introduzione

Oggi le piú moderne tecniche spettroscopiche, se applicate allo studio di sistemi naturali sia mediante brillanti sorgenti a raggi X di luce di sincrotrone che con sorgenti convenzionali, permettono analisi chimico-fisiche fino a pochi anni fa probabilmente impossibili. Infatti, gli apparati sperimentali che utilizzano radiazione X emessa da sorgenti convenzionali rendono disponibili intensi flussi di fotoni, sufficienti all'applicazione di tecniche di analisi quali la fluorescenza e la diffrazione. Tuttavia negli ultimi due decenni lo sviluppo di ottiche a policapillari, quando combinate con sorgenti convenzionali, permettono l'ottenimento di fasci di raggi X di elevatissima brillantezza e spot di dimensioni micrometriche. Tale caratteristica é dovuta alla capacità delle lenti a policapillari di raccogliere e concentrare una ampia porzione dell'angolo solido della radiazione emessa. Questa capacità di concentrazione della radiazione X, consente di effettuare con una sorgente convenzionale misure di spettroscopia di fluorescenza e di imaging fino a pochi anni fa possibili solo con le sorgenti di luce di sincrotrone. Negli ultimi anni é iniziato anche lo sviluppo di apparati sperimentali portatili per esperimenti di fluorescenza e diffrazione soprattutto per applicazioni nella scienza dei materiali e per lo studio e la conservazione di beni culturali.

Presso i Laboratori Nazionali di Frascati dell'INFN con il mio contributo é stato progettato, sviluppato e realizzato, un sistema di micro-spettroscopia, discusso nella tesi nel §4, in grado di realizzare una mappatura in micro-fluorescenza X (μ XRF) con una risoluzione spaziale di circa $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Questo apparato permette anche di effettuare "Imaging" (con radiazione non coerente), mediante un ingrandimento dell'area in analisi per mezzo di lenti rifrattive (CRL).

Nonostante le straordinarie prospettive offerte dalle sorgenti convenzionali accoppiate a lenti a policapillari, solo le tecniche e le metodologie di indagine spettroscopiche, realizzate mediante sorgenti di radiazione di sincrotrone, permettono oggi il raggiungimento dei limiti tecnologici e fisici. Gli esperimenti che si avvantaggiano di queste potenzialità sono soprattutto quelli rivolti allo studio di campioni sottoposti a condizioni estreme quali: alte o basse temperature, alte pressioni, elevati campi magnetici. Esistono tuttavia altri esperimenti che sono oggi possibili solo con sorgenti di luce di sincrotrone e sono soprattutto quelli rivolto allo studio di aree molto piccole, (ad esempio submicrometriche) o di sistemi estramente diluiti (ad esempio micromolari) o in concentrazioni minime (pochi femtogrammi). Queste condizioni si incontrano in moltissime applicazioni, e particolarmente in quasi tutte le applicazioni di carattere ambientale. In queste ricerche é infatti necessario raccogliere dati chimico-fisici con elevato rapporto segnale/rumore su campioni caratterizzati da diluzioni estreme e/o in quantità minime del materiale, spesso composto da particelle di dimensioni micrometriche o submicrometriche (nanoparticelle e nano-sistemi). L'analisi degli inquinanti in traccia, ad esempio, sia per la caratterizza-

zione degli stati chimico-fisici degli inquinanti e su quantitativi inferiori a quelli utilizzati dai metodi chimici standard, é ancora oggi possibile solo tramite sorgenti di radiazione di sincrotrone.

Nell'ambito delle Scienze Ambientali, oggi é estremamente attuale per i problemi associati al clima e al riscaldamento globale, lo studio del trasporto atmosferico e il riconoscimento delle specie trasportate. I sistemi naturali che presentano fenomeni di accumulo del particolato aerotrasportato, consentono di raccogliere serie temporali che forniscono indicazioni storiche sulla circolazione e sulle condizioni climatiche presenti nel passato. Allo stesso tempo, la possibile individuazione delle sorgenti degli aerosol puó consentire di ricostruire i meccanismi ed i canali della circolazione atmosferica nel passato piú o meno recente.

I ghiacciai sono un naturale sistema di immagazzinamento di dati climatologici, che consente attraverso le precipitazioni di raccogliere in serie temporalmente ordinate le particelle provenienti dalla circolazione atmosferica. Tuttavia, quasi sempre le concentrazioni in gioco sono talmente basse e la loro analisi rappresenta comunque una sfida anche mediante l'uso delle piú sofisticate metodologie di indagine mediante l'uso di sorgenti di radiazione di sincrotrone.

Tra le diverse tecniche spettroscopiche, la spettroscopia di assorbimento (XAS) per le sue peculiari caratteristiche rappresenta una delle tecniche di elezione per queste indagini estreme. Essa consente di studiare un materiale mediante l'eccitazione di una singola specie atomica in esso contenuta, e fornisce informazioni precise sia sulla struttura locale attorno all'elemento atomico, selezionato come fotoassorbitore, che sulle sue proprietà elettroniche. Parte di questa tesi é dedicata allo studio dell'assorbimento X nella regione di soglia (XANES), una regione molto sensibile alle informazioni chimico-fisiche strutturali anche su campioni con concentrazioni estreme.

Il vantaggio fondamentale della luce di sincrotrone nello studio di questi campioni é la sua elevata brillantezza nella regione dei raggi X. Nessuna sorgente convenzionale puó garantire le brillanze delle sorgenti di radiazione di sincrotrone, tuttavia la possibilità di studiare sistemi con concentrazioni cosí piccole come quelle del particolato o per screening preliminari in situ é improbabile. Di conseguenza una parte di questa tesi é basata sulla progettazione, la realizzazione e i test di un prototipo da laboratorio per misure di micro-fluorescenza e imaging con raggi X.

In questi anni il mio lavoro si é dunque focalizzato sullo studio delle ottiche per raggi X, e in particolare sulle ottiche policapillari per la possibile utilizzazione come lenti confocali. La possibilità di combinare una o piú lenti policapillari in una configurazione confocale rende possibile la realizzazione di un apparato portatile di micro-spettroscopia, uno degli obiettivi primari di questa tesi. Contemporaneamente ho partecipato all'esperienza "Local vs. Global Climate Change - A XANES Investigation of Insoluble Components in Deep Ice Core of Glaciers of Italian Alps and Antarctica", presso il laboratorio di Luce di Sincrotrone di Stanford (SSRL) di cui ho curato l'analisi per i limiti delle metodologie sperimentali e acquisire l'esperienza necessaria in questo campo.

In questa tesi verranno dunque confrontate le prestazioni tecniche ottenibili mediante l'uso di sorgenti convenzionali con ottiche policapillari e quelle con fasci di raggi X con sorgenti di luce di sincrotrone. Tale confronto consente di delineare una strategia

ottimale per la caratterizzazione di particolato a bassissime concentrazioni elementali. La procedura messa a punto e che descriveremo nel capitolo §3 si basa su tre passi distinti:

- lo studio della sensibilità della tecnica e in particolare la reale capacità di riconoscere la presenza di piccole differenze (legate ad esempio alla procedura di preparazione di un campione) in campioni preparati in tempi diversi;
- l'identificazione chimico-cristallografico del materiale in esame, ad esempio mediante la combinazione di misure di fluorescenza e di assorbimento X;
- il riconoscimento mediante confronto di una o più tecniche di una evoluzione dei campioni in esame riconducibile a parametri fisici definiti (es. tempo, area sorgente, etc.).

1 Introduzione sullo studio della frazione insolubile del particolato incluso nelle carote di ghiaccio estratte con perforazione su ghiacciai

I ghiacci polari e i ghiacciai continentali sono archivi naturali di informazioni sul clima passato in grado di fornire registrazioni ambientali sui cambiamenti climatici. I carotaggi su ghiaccio forniscono, su ampie scale temporali, i dati piú diretti e di maggior risoluzione temporale dei parametri atmosferici. Dalle carote di ghiaccio si ottengono misure utili sia per la determinazione di caratteristiche climatiche di significato globale quali le concentrazioni di gas serra (CO_2 , CH_4) o stime di temperatura dal rapporto tra deuterio ed idrogeno (δD) nel ghiaccio, oppure caratteristiche di significato regionale come il contenuto atmosferico di aerosol.



Figura 1.1: Esempio di una sezione di carota di ghiaccio; questo campione é stato estratto presso il lago Vostok.

Le perforazioni che consentono di risalire indietro nel tempo per i periodi piú lunghi sono quelle ottenute in Groenlandia ed in Antartide. Tra queste, la perforazione del sito Vostok nell'Antartide orientale ha permesso di raggiungere strati di ghiaccio databili circa 450.000 anni (450 ka). Come esempio che permette di comprendere meglio l'importanza di questi studi, i dati ottenuti dalle perforazioni su ghiaccio a Vostok e Dome Fuji, rispettivamente di 420 e 340 mila anni (ka), mostrano una sostanziale similaritá delle ultime quattro terminazioni glaciali, suggerendo una comune storia evolutiva. Dai

dati ottenibili dalle analoghe perforazioni su ghiaccio e dalle perforazioni su fondale per la raccolta dei sedimenti marini, si é evidenziato come il clima degli ultimi 500.000 anni sia stato caratterizzato da una ciclicitá di periodo pari a circa 100.000 anni. Diversamente, durante la prima parte del quaternario, prima di un milione di anni fa (1 Ma), dominavano cicli di 41 mila anni (ka). Il periodo intermedio mostra un comportamento misto, in cui i dati marini mostrano entrambe le frequenze ed un'ampiezza inferiore del segnale climatico. Le ragioni delle diverse periodicitá, e piú in generale, i meccanismi di amplificazione che consentono a piccole variazioni nell'irraggiamento solare (uno dei fattori correlati alle frequenze osservate) di causare queste sensibili variazioni sul clima globale non sono tuttora ben comprese.

In questo quadro si colloca il programma italiano per le perforazioni glaciali in Antartide. Le perforazioni eseguite (Kohnen Station, Dronning Maud Land; EPICA collaboration, Dome C; Talos Dome) hanno consentito di ottenere carote ad alta risoluzione dell'ultimo periodo glaciale-interglaciale (Kohnen Station, Talos Dome) e, in maniera complementare, dell'intervallo temporale piú lungo finora mai ottenuto (Dome C). Nel 2004, la profonditá raggiunta dalla perforazione é pari a 3190 m, corrispondente ad un intervallo temporale che si spinge indietro dai giorni nostri fino a 740.000 anni.

1.1 Caratterizzazione dei carotaggi

In generale, la combinazione di misure chimiche, fisiche ed isotopiche, effettuate sui campioni di ghiaccio, consentono di determinare una stratigrafia del carotaggio, in corrispondenza dei dati ottenuti da sedimenti marini. I parametri misurati riflettono in vario modo le condizioni climatiche del periodo di deposizione. Ad esempio, le misure di conducibilitá elettrica sono determinate essenzialmente dalle variazioni nell'aciditá del ghiaccio, che a sua volta dipende in maniera complessa dalle condizioni climatiche. La dimensione dei grani cristallini del ghiaccio é influenzata dalla presenza delle polveri, poiché un numero maggiore di particelle solide porta ad un decremento delle dimensioni medie dei cristalli.

In Antartide la quantitá di polveri depositate aumenta invece sensibilmente in corrispondenza dei periodi freddi, a causa di un effetto combinato di aumentata ariditá e intensitá del vento.

La composizione isotopica del ghiaccio é utilizzata classicamente come indicatore di temperatura. Modelli isotopici consentono di prevedere infatti che il parametro δD dipende linearmente con la temperatura alle alte e medie latitudini.

1.2 Metodi di datazione

La datazione dei campioni avviene essenzialmente attraverso la comparazione delle ciclicitá osservate nei parametri misurati con gli stadi isotopici marini noti e i dati dei parametri orbitali terrestri. Considerando i fenomeni di assottigliamento degli strati ghiacciati, attraverso modelli di flusso del ghiaccio dipendenti però da parametri poco



Figura 1.2: Alcune sezioni di una carota di ghiaccio. È evidente nella prima uno strato di colore nerastro causata da deposizioni di aerosol di origine vulcanico, analoga a quelle osservate in uno dei nostri campioni: “Talos Dome 05 - 1279”.

conosciuti, si effettuano essenzialmente dei *best fit* utilizzando metodi MonteCarlo, con un numero limitato di parametri liberi (quattro parametri sono stati utilizzati nel caso della datazione di EPICA) per la scala temporale [1, 2].

La fonte principale di informazione cronologica deriva dal fatto che le frequenze dovute ai movimenti orbitali sono legati all'andamento del deuterio nel ghiaccio e dell'isotopo 18 dell'ossigeno atmosferico presente nelle bolle gassose intrappolate nel ghiaccio [3], e che riflette cambiamenti nel volume globale del ghiaccio e nel ciclo idrogeologico [4]. Un'analisi delle frequenze di tutti i parametri mostra la presenza di picchi corrispondenti alle componenti del parametro di insolazione di differenti periodi: 100, 41, 23 e 19 ka. Queste frequenze corrispondono al passaggio dell'orbita terrestre da una configurazione perfettamente circolare ad una fortemente ellittica e poi di nuovo ad una circolare in circa 100 mila anni, mentre l'obliquità e la precessione dell'asse terrestre hanno periodi rispettivamente di 41 mila e 21 mila anni. L'isolamento attraverso il filtraggio in frequenza dei segnali provenienti dalle stime di temperatura, con frequenze pari a quelle orbitali, permette dunque di comparare le intensità con quelle dell'insolazione stimata a diverse latitudini, e determinare, quindi, la scala temporale.

1.3 Le periodicità climatiche nel Quaternario

Esaminando i cambiamenti nelle ampiezze e nelle frequenze nel clima, uno dei paradossi del clima del Quaternario è la presenza dominante negli ultimi cicli climatici della periodicità di 100 ka, nonostante l'ampiezza dei cambiamenti nell'insolazione con questa frequenza sia piuttosto piccola. Questa periodicità compare improvvisamente nel

Quaternario. Sulla base delle stime di volume del ghiaccio, sono note due transizioni principali. La rivoluzione del medio Pleistocene (MPR) caratterizzata da un aumento nel volume del ghiaccio globale, ed un cambiamento nella periodicità dominante da 41 a 100 ka. La scala temporale di questo fenomeno di transizione è considerata all'incirca di 900 ka. Un secondo cambiamento climatico, l'evento mid-Brunhes (MBE), corrisponde approssimativamente alla transizione tra gli stadi marini 11 e 12 (Termination V), localizzata circa 430 ka fa. La MBE è caratterizzata da un ulteriore aumento delle variazioni nel volume ghiacciato, con quattro cicli glaciali-interglaciali di forte ampiezza con un periodo di 100 ka.

Il periodo intermedio tra la MPR e la MBE è, infine, caratterizzato da un quadro più complesso, come dimostrato sia dalle misure isotopiche marine che da registrazioni di temperatura della superficie marina, che indicano temperature estive fredde e relativamente stabili prima della MPR, seguite da ampie fluttuazioni tra la MPR ed MBE, seguite da variazioni ancora più intense nei periodi successivi.

Per tutti gli ultimi quattro cicli glaciali, malgrado alcune differenze, si osserva, all'incirca la stessa sequenza a "dente di sega", composta da caldi periodi interglaciali, seguiti da eventi interstadiali con temperature via via più fredde, culminanti con un rapido ritorno verso il successivo ciclo interglaciale.

1.4 Meccanismi di deposizione di aerosol minerale

Per quello che riguarda i ghiacci antartici, le condizioni climatiche prevalenti durante l'inverno australe attuale, consentono di spiegare le variazioni osservate, nei periodi glaciale/interglaciale della concentrazione di sodio, elemento che proviene principalmente da sale marino aerosol, e nella concentrazione delle polveri, corrispondente alla frazione di piccole dimensioni ($<2 \mu\text{m}$) dell'aerosol prodotto nelle aree continentali. Nel mese di settembre nell'atmosfera e nella neve, al polo Sud viene osservato un aumento stagionale dell'aerosol marino, fenomeno correlato alla massima estensione del ghiaccio marino. L'effetto della maggiore distanza della sorgente di aerosol viene ampiamente compensato dall'aumento dell'attività ciclonica e dalla migliore efficienza della circolazione atmosferica meridionale, probabilmente causata dal valore più elevato nel gradiente di temperatura tra l'oceano e l'Antartide. Le condizioni atmosferiche attuali possono quindi fornire un modello per le variazioni climatiche glaciali e supportano una evidente anticorrelazione tra le concentrazioni di polveri e di sodio in funzione delle temperature verificate nelle perforazioni.

Inoltre l'aridità continentale, la mobilitazione e il trasporto delle polveri sono prevalenti durante i periodi glaciali. La presenza di particelle di maggiori dimensioni, verificatesi perlomeno durante l'ultimo massimo glaciale, indica che la circolazione atmosferica alle latitudini meridionali era più turbolenta in quel periodo. Un minore contenuto di umidità atmosferica, portando ad un ridotto flusso idrogeologico, può aver significativamente contribuito al forte aumento della deposizione di polveri causato dalla minore efficienza nella rimozione degli aerosol atmosferici a latitudini più elevate da parte delle precipitazioni.

1.5 Caratteristiche del particolato insolubile

Lo studio della componente minerale dell'aerosol depositato può fornire, dunque, informazioni molto dettagliate sulla circolazione atmosferica. La componente minerale è, infatti, una componente attiva del sistema climatico, e ricopre diversi ruoli di mediazione negli scambi fisici e bio-geo-chimici tra atmosfera, superficie terrestre ed oceano. Cambiamenti nella quantità di polveri in atmosfera sono causati sia da modifiche nel clima (precipitazioni, intensità dei venti, bilancio dell'umidità su scala regionale), che da modifiche nella estensione delle sorgenti di polveri indotte da variazioni nella copertura di vegetazione con cause sia antropogeniche che climatiche.

La concentrazione e la composizione chimica degli aerosol deposti in aree remote variano principalmente in funzione della:

1. distanza dalla sorgente;
2. efficienza con cui le particelle vengono trasportate in atmosfera;
3. efficienza con cui le particelle vengono rimosse.

Nella regione antartica questo dipende dalla dimensione del vortice polare, dall'intensità della circolazione atmosferica e dal contributo relativo delle differenti sorgenti nella regione polare di deposizione. Al contrario, la chimica e la composizione isotopica del particolato sono necessarie per l'identificazione delle aree sorgenti del materiale eolico, in modo da ricostruire il regime di circolazione atmosferico durante il periodo di trasporto.

Le componenti delle polveri sono principalmente minerali, pollini, spore, ceneri organiche, diatomee e sali di provenienza marina; questi ultimi in atmosfera reagiscono formando composti solubili. In pratica la parte insolubile è l'unica che può essere considerata simile alla composizione della parte minerale in sé. La composizione dovrebbe corrispondere alla media sulle aree di superficie di asporto. A questo proposito, il materiale di origine vulcanica è chiaramente individuabile a causa della deposizione in strati di cenere molto sottili. In questi strati, ceneri vulcaniche e tephra sono stati osservati in forma di *glass shards* o singoli minerali in forma cristallina.

Lo studio delle fluttuazioni temporali e composizionali degli aerosol atmosferici, durante differenti condizioni climatiche, offre, dunque, la possibilità di individuare la loro connessione con i cambiamenti climatici.

1.6 Studi sul particolato Antartico

Normalmente gli studi sul carotaggio antartico si focalizzano principalmente sulle concentrazioni delle frazioni solubili e la misura degli isotopi stabili (ad esempio Nd e Sr), [5, 6], e non sul particolato insolubile. Studi recenti [7, 8, 9, 10] hanno affrontato la caratterizzazione delle polveri con l'utilizzo di sofisticate tecniche analitiche (PIXE), che consentono la rivelazione delle distribuzioni elementali in campioni con bassissime concentrazioni. In generale, comunque, per le difficoltà sia di separare il materiale senza

introdurre interferenze sia la distruzione della piú piccola quantitá di ghiaccio, poca letteratura é presente riguardo allo studio del particolato insolubile.

La tecnica PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) si basa sulla misura dello spettro di emissione X per fluorescenza, in seguito all'eccitazione mediante bombardamento con protoni ad alta energia. Principale vantaggio di questa tecnica é la capacitá di fornire una misura simultanea, con sensibilitá molto elevata, della concentrazione di differenti elementi anache a bassissime concentrazioni. Nel caso degli esperimenti realizzati [7] presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN, la soglia inferiore di rilevazione é attorno al magnesio, mentre la soglia superiore é determinata dalle caratteristiche del rivelatore (piú specificamente, dallo spessore attivo del materiale del rivelatore), fino a $Z=85$. La rivelazione di elementi con numero atomico inferiore al Mg, presenta la difficoltá aggiuntiva dovuta ad una efficienza intrinseca di emissione di fluorescenza X rapidamente decrescente con l'abbassarsi del numero atomico, a favore dell'emissione di elettroni.

I risultati ottenuti dai primi 2200 m della perforazione EPICA con questa tecnica, riguardanti un intervallo di circa 220.000 anni, hanno mostrato che gli elementi presenti corrispondono alle componenti piú significative individuate nella crosta continentale [11, 12]. Il silicio é l'elemento piú abbondante nella crosta terrestre, con concentrazioni relative molto variabili tra le differenti rocce. Tuttavia, la misura della concentrazione di questo elemento é affetta anche dalla presenza di diatomee di origine oceaniche. Il titanio é un elemento tipicamente presente nelle rocce, e praticamente sempre presente in tutti i minerali delle argille e del gruppo delle miche, che rappresentano gran parte delle polveri eoliche [12]. Il ferro rappresenta un elemento di fondamentale importanza, che controlla la produttivitá biologica oceanica, poiché agisce come sorgente di nutrienti per i sistemi biologici, e come agente di cattura del carbonio in atmosfera [13].

L'andamento in funzione del tempo, o della profonditá, delle concentrazioni di questi tre elementi, mostra un andamento molto simile a quello della misura della concentrazione di polveri totali, ossia alte concentrazioni durante i periodi freddi e concentrazioni basse o bassissime durante i periodi caldi. L'analisi delle correlazioni degli elementi, nei periodi glaciali, mostrano come i coefficienti angolari delle rette di regressione, per ogni coppia di elementi, siano sempre molto simili. Questo indica una assenza di cambiamenti nelle aree sorgenti durante i periodi freddi negli ultimi 220.000 anni. Una conferma si ha anche da misure isotopiche [14]. Viceversa, i periodi caldi mostrano correlazioni inferiori; questi risultati dipendono, tuttavia, anche dal livello di segnale, ovviamente inferiore rispetto ai periodi piú freddi.

I rapporti Fe/Si, Ti/Si e Ti/Fe permettono la valutazione della evoluzione delle polveri, principalmente durante i periodi freddi. Differenti tipi di minerali presentano differenti rapporti tra gli elementi principali. É noto che il trasporto di polveri lungo grandi distanze esercita una forte selezione, dipendente dal tipo dei minerali trasportati. La gran parte di particelle di maggior peso e con caratteristiche aerodinamiche sfavorevoli sono normalmente rimosse durante le prime centinaia di chilometri durante il trasporto. Entro una distanza di alcune migliaia di km, questo genere di selezione é probabilmente molto ridotta, per cui differenze nel trasporto di polveri tra 5000 e 8000 km non influenzano probabilmente la mineralogia. Le differenze tra i rapporti elementali misurate

durante i diversi periodi possono essere correlate con cambiamenti nelle aree sorgente. L'incremento della superficie delle aree sorgente derivante dall'espansione delle pianure da fiumi glaciali e l'aumento nell'esposizione della crosta corrispondente al decremento nel livello marino sono, insieme alla ridotta copertura vegetale, la ragione dei principali cambiamenti delle aree continentali. Quindi le maggiori superfici disponibili per l'erosione del vento aumentano la concentrazione atmosferica di polveri con un valor medio dei rapporti elementali maggiormente vicino alla composizione della crosta continentale [12]

Durante i periodi caldi, gran parte delle aree colpite dall'erosione del vento vengono coperte dalla risalita del livello del mare e dalla vegetazione e, quindi, le aree superficiali sono caratterizzate dalla formazione e dall'evoluzione dei suoli. Per queste ragioni la quantità di polveri presente in atmosfera diminuisce, ed i rapporti elementali sono determinati dall'estensione della copertura dei suoli e dai fenomeni di alterazione superficiale (*weathering*), dovuto a processi pedogenici.

1.7 Studi sul particolato Alpino

Così come per lo studio delle correlazioni tra le variazioni climatiche globali e le analisi delle carote di ghiaccio estratte con perforazioni profonde nella calotte polari, anche i ghiacciai alpini possono essere utilizzati per lo studio storico su scala locale della composizione chimica e delle condizioni fisiche dell'atmosfera, immagazzinato dall'accumulo delle precipitazioni nevose.

A differenza dei ghiacciai antartici, tuttavia, nella catena alpina i ghiacciai che conservano in maniera imperturbata la neve caduta si trovano solamente sopra la quota di 4000 metri s.l.m., dove la temperatura media si mantiene inferiore ai $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e l'accumulo di neve si può mantenere costante nell'arco degli anni. I siti adatti devono inoltre mostrare la presenza di selle o calotte, per ridurre le deformazioni della stratigrafia del ghiaccio dovute ai movimenti delle masse glaciali. In Italia sulle Alpi, uno dei pochi siti che presentano queste caratteristiche è il "Colle del Lys", a circa 4250 m, nel gruppo del monte Rosa, un bacino di alimentazione del Ghiaccio di Gorner, dove una zona semipianeggiante permette di ottenere un accumulo poco disturbato dai movimenti del ghiaccio, con flussi superficiali e profondi limitati.

Nel caso dei ghiacciai alpini, la datazione delle carote si basa sul rinvenimento di orizzonti di riferimento correlati ad eventi storici, come il picco di trizio dovuto alle esplosioni termonucleari in atmosfera negli anni '60, o la presenza di livelli di polveri ad alta concentrazione, dovute al trasporto di sabbie dal Nord Africa. Nel Colle del Lys in questo modo è stato valutato l'accumulo nevoso medio, pari a 1.6 m di acqua equivalente. Metodi complementari di datazione si basano su misure isotopiche in spettrometria di massa e misure chimiche, che riescono ad evidenziare la variabilità stagionale delle temperature. Anche in questo caso la composizione isotopica dell'ossigeno permette, grazie alla relazione lineare che lo caratterizza, di risalire alla temperatura dell'aria che ha formato la precipitazione nevosa, che varia stagionalmente. Allo stesso modo risulta

utile la misura della concentrazione dell'ammonio, legato alla fotochimica atmosferica e al trasporto delle masse d'aria arricchite di inquinanti negli strati bassi dell'atmosfera.

I trasporti invernali, di queste masse d'aria ad alta quota, sono limitati dall'abbassarsi dello strato limite planetario, corrispondente ad una inversione invernale termica ben definita. Pertanto nei mesi invernali si instaura alle alte quote una condizione di troposfera libera, mentre gli ioni ammonio e i nitrati derivanti dall'attività antropica seguono le variazioni in altitudine dello strato limite, che si alza al di sopra dei 5000 m, solo d'estate. In aggiunta sono stati evidenziati con chiarezza un serie di eventi estremi di trasporto eolico di materiale crostale a lunga distanza, dalle aree desertiche del Nord Africa tra il 1972 ed il 1996.

Le sorgenti di particolato riconosciute ad oggi sono quella di origine antropica, marina e crostale, differenziate nelle concentrazioni elementali. La sorgente marina viene riconosciuta dalla presenza di sodio, cloro e potassio in piccole quantità, ed i rapporti cloro/sodio forniscono valori tipici dell'acqua di mare. Elevate quantità di calcio e magnesio caratterizzano invece polveri di sorgente crostale, mentre solfati, nitrati ed ammonio caratterizzano polveri di origine antropica. Il potassio presenta un problema aperto, poiché sembra comportarsi in maniera diversa da calcio e magnesio. Ferro ed alluminio infine sono considerati elementi crostali indicatori dei depositi sahariani, e l'associazione con calcio e magnesio è importante per l'azione neutralizzante che questi elementi svolgono nei confronti del pH nevoso.

1.8 Campagna misure SSRL - 2008

Nel maggio 2008 presso lo Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, San Francisco, CA), sono stati misurati alcuni campioni naturali preparati presso il Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università di Milano "Bicocca". In particolare:

- particolato proveniente dalla perforazione di "Talos Dome" in Antartide (159°04' E, 72°46' S, 2316 m sul livello del mare), effettuata nel quadro della International Trans Antarctic Scientific Expedition (ITASE) [15].
- particolato proveniente dalla perforazione effettuata nel 2003 sul ghiacciaio del Lys (versante italiano del Monte Rosa, 45°93' N, 7°86' E, 4282 m sul livello del mare);
- standard mineralogici.

Lo studio della composizione chimico-mineralogica delle particelle è complesso, trattandosi potenzialmente di quarzo, feldspati, minerali delle argille, ovvero principalmente silicati. Pertanto, l'obiettivo degli esperimenti è sia la determinazione della composizione chimica che la natura mineralogica delle polveri filtrate. Le misure hanno avuto l'obiettivo di misurare le concentrazioni atomiche degli elementi presenti (Si, Al, Mg, K, Fe, Ti), da confrontare con i risultati ottenuti con la PIXE [7, 16] e gli spettri d'assorbimento XANES in corrispondenza di alcune soglie K di assorbimento dei metalli di transizione (in particolare Fe), da confrontare con spettri noti di minerali standard per il riconoscimento delle aree sorgenti.

La concentrazione di particelle in questi campioni é molto bassa e, comunque, compresa tra un massimo di 10^6 particelle con dimensioni comprese tra $1\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$ per cm^3 nelle sezioni a massima concentrazione del ghiacciaio del Lys (eventi sahariani), fino a 2000 particelle/ cm^3 , per i campioni antartici. Il rapporto superficiale particelle/ghiaccio nel ghiaccio naturale é stato stimato, mediante l'utilizzo di un contatore di particelle, dell'ordine di $3 \cdot 10^{-9} \sim 3 \cdot 10^{-8}$.

Tutti i campioni sono stati preparati e decontaminati in una camera pulita classe 1000, mediante l'utilizzo di una procedura standard che richiede un "lavaggio" in acqua MilliQ ripetuto per tre volte per ogni sezione di ghiaccio (sia esso ghiaccio alpino che antartico).

Successivamente la procedura ha comportato la fusione dei campioni in becker di vetro per i campioni alpini e in corning (tubi da centrifuga) per i campioni antartici.

La procedura di deposizione delle polveri su filtro in policarbonato é basata sull'utilizzo di un apparato di filtrazione usato per la preparazione dei campioni per le analisi PIXE e per la diffrazione X. Sono stati anche preparati alcuni campioni (nominati "bianchi") di riferimento con acqua ultrapura per valutare la contaminazione (tipicamente assente) e riconducibile al materiale utilizzato per la filtrazione.

I filtri con deposizione di standard minerali (ossidi di ferro e titanio) e di polveri alpine sono stati successivamente posti in Petri sterili. Per evitare che i filtri aderissero alle pareti (cariche elettrostatiche) delle Petri é stato fatto in modo che la membrana aderisse ad un foglietto di parafilm. I campioni antartici sono stati fissati su appositi telaietti in teflon e tutte le deposizioni sono state effettuate mediante una micropipetta in grado di dividere in modo preciso i volumi di campione fuso.

La preparazione delle deposizioni su wafer in silicio ha richiesto un procedimento di preparazione identico a quello di deposizione su membrane in policarbonato. La fase successiva di deposizione su wafer in silicio é basata su:

- un filtro posto in 5 ml di acqua milliQ all'interno di una provetta;
- un bagno ad ultrasuoni per 5 minuti per separare le polveri minerali dal filtro in policarbonato;
- un deposizione mediante micropipetta del liquido contenuto nelle provetta sul wafer in silicio posto su una piastra riscaldante.

Tutta la vetreria utilizzata per la filtrazione dei campioni é stata lasciata per un'intera notte in bagno acido (acido nitrico) e successivamente lavata e passata in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. I wafer in silicio sono stati lavati con acqua MilliQ, lasciati in bagno acido per una notte e, anche loro, successivamente lavati e chiusi in cuvette sterili (tutta questa procedura é stata realizzata dal gruppo dell'Universtá di Milano Bicocca che partecipa al progetto CryoAlp).

2 Descrizione generale delle tecniche e delle metodologie

In questa sezione verranno presentate le diverse tecniche utilizzate in questo lavoro di tesi. La prima è la spettroscopia di fluorescenza per raggi X (XRF), una tecnica comunemente utilizzata per la determinazione delle concentrazioni atomiche elementali. Tra queste tecniche troviamo i sistemi TXRF (Total Reflection X Ray Fluorescence) in cui il fascio di raggi X incide sul campione a basso angolo. Tale tecnica permette di migliorare notevolmente il livello minimo rivelabile (Minimum Detection Limit, MDL), avvicinandolo a quelli delle tecniche oggi più performanti.

La spettroscopia XAS (“X-ray Absorption Spectroscopy”) si basa sullo studio della forma spettrale dell’assorbimento fotoelettrico in funzione dell’energia dei fotoni incidenti. Questa tecnica permette di ottenere informazioni di carattere elettronico e sulla struttura locale intorno a un atomo eccitato in base all’energia dei fotoni incidenti selezionati.

La combinazione di queste tecniche differenti permette di identificare e studiare sostanze presenti in tracce nei materiali o in matrici solide.

2.1 Spettroscopia di fluorescenza XRF

La spettroscopia o spettrofotometria XRF è una tecnica analitica basata sull’analisi dell’emissione di luce di fluorescenza da un campione esposto a radiazione X. Durante il processo fotoelettrico, se l’energia E_0 della radiazione X incidente è maggiore dell’energia di soglia di assorbimento di un livello di core, gli elettroni sono eccitati dagli strati più interni, lasciando delle lacune. Questo stato eccitato è una configurazione instabile e successivamente gli elettroni degli stati più esterni transiscono ai livelli inferiori fino a colmare la lacuna creata nell’eccitazione (figura 2.1). Nel processo di riarrangiamento degli elettroni viene emessa radiazione X, detta fluorescenza X, la cui energia caratteristica è data in prima approssimazione dalla differenza tra le due energie di legame dei rispettivi livelli elettronici coinvolti nel processo.

In un campione in cui sono presenti differenti specie atomiche il fascio X incidente può eccitare tutte le specie la cui energia elettronica di legame è inferiore all’energia dei fotoni incidenti. Poiché i livelli elettronici differiscono per ogni elemento, ciascuna delle specie eccitate emetterà un segnale di fluorescenza alle lunghezze d’onda caratteristiche dell’elemento. L’analisi dello spettro della radiazione emessa, in funzione dell’energia dei fotoni uscenti dal campione, sarà pertanto caratterizzata dalla presenza di picchi di emissione, a differenti energie, caratteristici di ogni specie atomica presente.

L’intensità di emissione di ciascuna riga dipende principalmente da tre fattori:

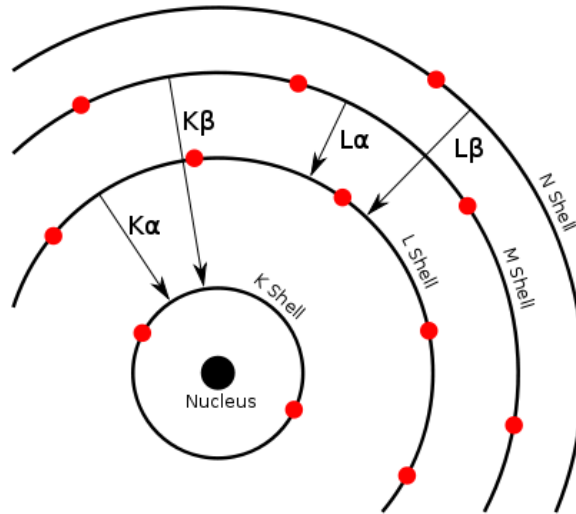


Figura 2.1: Schema delle possibili transizioni elettroniche, dai livelli ad energie maggiori a quelli delle lacune.

1. la sezione d'urto della fotoionizzazione, p_i , ossia la probabilità che un elettrone venga eccitato;
2. la probabilità f di transizione relativa degli elettroni da ciascuno dei livelli atomici superiori allo stato lasciato vacante;
3. la probabilità di emissione radiativa, ossia la probabilità che la transizione di diseccitazione determini l'emissione di un fotone di fluorescenza (ω).

L'emissione di un fotone di fluorescenza è un processo successivo all'assorbimento del fotone che determina l'emissione di un elettrone appartenente ad uno dei livelli profondi K, L, M, etc., e alla creazione di una lacuna in uno stato di core. Il valore del coefficiente di assorbimento è determinato dalla somma dell'assorbimento da parte di tutti i livelli con energia di legame inferiore all'energia dei fotoni incidenti. Ad esempio, nel caso in cui l'energia di eccitazione sia superiore alla soglia K, si ha per il coefficiente di assorbimento $\mu = \sigma\mu_K + \mu_{L1} + \mu_{L2} + \mu_{L3} + \mu_{M1} + \mu_{M2}\dots = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$, dove $\mu_{K\dots}$ sono i coefficienti di assorbimento parziali per i differenti livelli atomici K,L,M..., mentre la seconda uguaglianza considera che il coefficiente di assorbimento totale è costituito dalle sezioni d'urto elastica (τ) ed anelastica (coerente ed incoerente, σ_{coh} e σ_{inc}).

Si definisce il rapporto di assorbimento alla soglia r_K come la frazione del coefficiente di assorbimento atomico dovuta ad una particolare soglia di assorbimento, rispetto al coefficiente di assorbimento fotoelettrico dovuto alle rimanenti soglie. Il valore di r_K si può ricavare misurando la sezione d'urto di assorbimento prima e dopo la soglia.

$$r_K = \frac{\tau_K}{\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2}\dots} = \frac{\tau_{K+\Delta}}{\tau_{K-\Delta}} \quad (2.1)$$

dove $\tau_{K+\Delta}$ e $\tau_{K-\Delta}$ sono i valori del coefficiente di assorbimento fotoelettrico misurati prima e dopo la soglia di assorbimento. I valori del rapporto di assorbimento, costanti

in funzione dell'energia dei fotoni incidenti, sono tabulati per ciascuna specie atomica. Per la regione con numero atomico compreso tra 11 e 50 l'andamento per il livello K può essere espresso in prima approssimazione dall'equazione

$$r_K = 17.54 - 0.6608 \cdot Z + 0.01427 \cdot Z^2 - 0.00011 \cdot Z^3 \quad (2.2)$$

La probabilità che un fotone incidente ecciti elettroni da un livello K, è data da $p_K = (r_K - 1)/r_K$, una quantità che va successivamente moltiplicata per il coefficiente di assorbimento di massa μ per ottenere la probabilità complessiva.

Il secondo termine da considerare è la probabilità che, in seguito alla creazione di una vacanza di *core*, si osservi una transizione da un particolare livello elettronico. Questo valore $f_{K-L_{2,3}}$ varia per ogni soglia e per ogni elemento.

Il terzo fattore è la probabilità di emissione di un fotone di fluorescenza (ω), che prende in considerazione i due possibili meccanismi di transizione degli elettroni dai livelli superiori a quello vuoto: la contemporanea emissione di un fotone di fluorescenza, oppure l'emissione di un elettrone secondario, per effetto Auger, che viene poi emesso da un terzo livello atomico posto ad energie prossime all'energia di Fermi. I due meccanismi sono competitivi: se si definisce il parametro di resa di fluorescenza ω come la probabilità che venga emesso un fotone e allo stesso modo si definisce il parametro di resa in elettroni η , vale l'identità [8, 17]

$$\eta + \omega = 1 \quad (2.3)$$

In particolare, il parametro ω_K , che definisce la probabilità di emissione di un fotone K, è una funzione crescente del numero atomico. Nella regione degli elementi leggeri, con $Z < 30$, la probabilità di emissione radiativa è sempre sfavorita rispetto all'emissione non radiativa, e viceversa.

L'intensità finale delle righe di fluorescenza per la specie i -esima si può scrivere come

$$I_i \propto \mu(E) p_K f_{K-L_{2,3}} \omega_K \rho_i \quad (2.4)$$

dove ρ_i è la concentrazione della specie i nel campione [18]. La proporzionalità dell'eq 2.4 tiene conto di molti fattori: parametri geometrici, l'angolo di incidenza e di rivelazione ed effetti di matrice (fattore importante se il campione è spesso dove è necessario tener conto anche del fenomeno di riassorbimento delle emissioni secondarie da parte degli atomi circostanti). Nei campioni presi in esame in questo lavoro, poiché questi sono caratterizzati da concentrazioni particolarmente basse, è relativamente semplice ottenere, a partire dalle intensità misurate dei picchi di fluorescenza, le concentrazioni delle singole specie presenti.

2.1.1 Spettroscopia di fluorescenza in riflessione totale TXRF

Una evoluzione della spettroscopia XRF è la cosiddetta "Total Reflection X-ray Fluorescence" (TXRF): questa misura un segnale di fluorescenza X in particolari condizioni sperimentali, ossia quando la radiazione incidente viene fatta incidere con un angolo minore dell'angolo di Fresnel, ovvero in condizioni di riflessione totale esterna (si veda il §4.1). In tali condizioni il segnale misurato è principalmente emesso dalla superficie.

Considerando la legge di Snell, $\cos(\theta)/\cos(\theta_v) = n_v/n$, il fascio rifratto é deviato verso l'interfaccia. Quindi, posto $n_v=1$ e $n<1$ (§4.1), l'equazione di Snell é

$$\frac{\cos(\theta_v)}{\cos(\theta)} = n < 1 \tag{2.5}$$

ossia $\cos(\theta_v) < \cos(\theta)$ e, dato che, per piccoli angoli, la funzione coseno é monotona decrescente, $\theta < \theta_v$. Si definisce l'angolo critico o di Fresnel θ_c tale che $\cos(\theta_c) = n$. Dall'eq. 2.5, si ottiene $\cos(\theta) = 1$, ossia $\theta = 0$. Il fascio incidente viene, pertanto, totalmente riflesso. Considerando che il valore dell'indice di rifrazione nella regione dei raggi X é prossimo all'unitá, l'angolo critico per cui avviene la riflessione totale é piccolo. Nel caso in cui il materiale sia silicio con un fascio incidente di 10 keV, l'angolo critico é approssimativamente 0.17° , pari a circa 3 mrad.

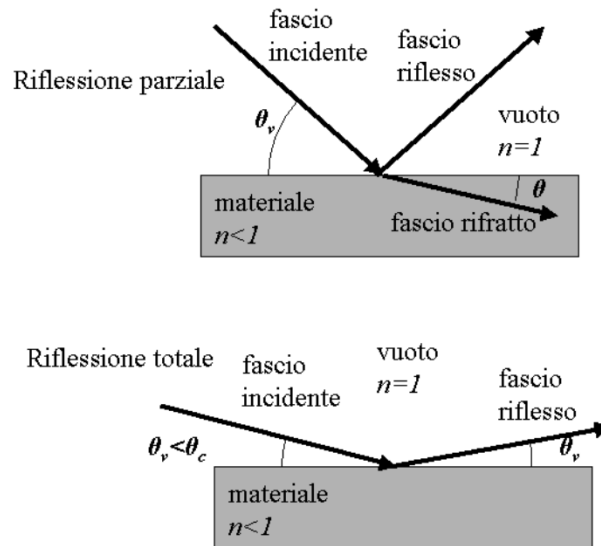


Figura 2.2: Rappresentazione schematica del fenomeno della riflessione totale esterna.

All'angolo della riflessione totale, il campo elettrico dovuto al fascio X costituisce nel materiale un'onda evanescente, che ha un andamento esponenzialmente decrescente nel materiale in funzione della profonditá z :

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-z/\xi} \tag{2.6}$$

e se definiamo ξ la profonditá di penetrazione del campo elettrico, questo é confinato su una regione $z < \xi$.

La tecnica TXRF, combina la fluorescenza X con il fenomeno della riflessione totale, e permette di ottenere la massima sensibilitá superficiale. In aggiunta, la componente di fascio incidente non interagente con il campione non viene diffusa elasticamente o inelasticamente dalla matrice, ma riflessa. In questo caso il segnale raccolto dal rivelatore di fluorescenza presenta contributi provenienti dalla diffusione elastica ed anelastica del fascio incidente che, sostanzialmente, determinano il segnale di fondo raccolto dal

rivelatore. La presenza di un fondo elevato, che si aggiunge al segnale di fluorescenza proveniente dal campione, di fatto riduce il valore limite di rilevabilità degli elementi in tracce (Minimum detection Limit, MDL), dato dall'equazione

$$MDL = C \cdot 3 \frac{\sqrt{B}}{S} \quad (2.7)$$

in cui C è la concentrazione dell'elemento di interesse, B il segnale di fondo ed S il segnale proveniente dal campione. La riduzione del segnale di fondo B è dunque fondamentale in quanto è l'unico parametro che può permettere di ottimizzare un esperimento a parità di rivelatore. Grazie all'utilizzo della TXRF ottenuta tramite sorgenti convenzionali, il miglior MDL di contaminanti di Fe su substrati di Si è di circa $5 \cdot 10^9$ atomi/cm², pari ad una concentrazione superficiale di 10^{-5} atomi contaminanti nel caso di un materiale puro compatibile con le attuali tecnologie elettroniche. Lo sviluppo tecnologico richiede però maggiori sensibilità ottenibili solo tramite l'utilizzo della radiazione di sincrotrone che spingendo questo limite fino a circa $9 \cdot 10^7$ atomi/cm² [19, 20].

L'uso della luce di sincrotrone garantisce due fondamentali vantaggi per la TXRF: la disponibilità di un intenso e monocromatico flusso di fotoni, e la polarizzazione lineare del fascio. Quest'ultima caratteristica permette di ridurre ulteriormente la componente della radiazione incidente diffusa nella direzione del rivelatore. Questo poiché la diffusione è proporzionale al quadrato del coseno dell'angolo compreso tra il vettore di polarizzazione lineare e la direzione di raccolta della radiazione diffusa. La diffusione è quindi nulla nel caso in cui la raccolta dei fotoni avviene nella direzione del campo elettrico del fascio incidente. L'applicazione della luce di sincrotrone a tutte le problematiche delle scienze ambientali, in cui gli elementi di interesse sono spesso presenti in quantità minime, è dunque la conseguenza degli enormi vantaggi che essa può offrire.

2.2 Imaging

Fin dalla scoperta dei raggi X alla fine del XIX secolo, uno dei maggiori vantaggi offerti dalla radiazione X è stato, ed è, quello di poter visualizzare l'interno di sistemi non trasparenti alla luce visibile (figure 2.3). I meccanismi fisici che determinano il contrasto determinano il tipo di imaging: le radiografie per assorbimento, molto utilizzate in campo medico - diagnostico, la topografia X o imaging per diffrazione alla Bragg utilizzata per lo studio dei difetti delle strutture chimiche, il *phase imaging*, introdotto negli anni '70 utilizzando strumenti interferometrici in modo da rendere tridimensionale la radiografia per assorbimento. La luce di sincrotrone genera un fascio di radiazione X estremamente stabile e omogenea, nettamente superiore rispetto a quelle generate da sorgenti di raggi X convenzionali e che consentono di ottenere risoluzioni spaziali ed un contrasto non raggiungibile precedentemente.

L'imaging con radiazione X si divide in:

- imaging per assorbimento, che include l'utilizzo delle soglie di assorbimento (come per l'angiografia) e l'imaging tridimensionale (microtomografia);

- imaging a contrasto di fase in combinazione con la microtomografia (tomografia olografica);
- imaging tramite microfascio X, come la microtomografia di fluorescenza o di diffrazione;
- imaging di diffrazione alla Bragg.

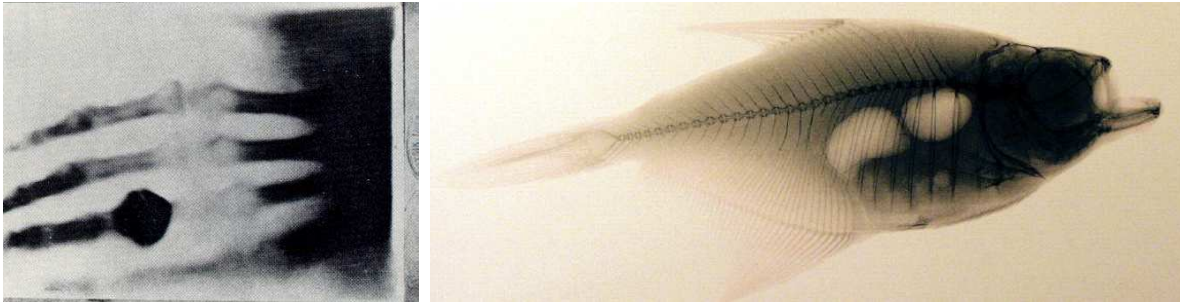


Figura 2.3: (Sinistra) Prima radiografia della mano della Sig.ra Berta Röntgen, moglie del Prof. Röntgen. (Destra) Immagine X di un pesce ottenuto tramite sorgente convenzionale e ottiche a policapillari [21].

Uno delle applicazioni dell'imaging fondamentale è lo studio di elementi in traccia. In campo biologico, la comprensione dei meccanismi e delle connessioni funzionali fra geni, proteine e ioni metallici sono dipendenti dalle concentrazioni degli elementi metallici e dal relativo stato di coordinazione. Queste strutture non sono cristalline e dunque le tecniche strumentali tradizionali non sono applicabili. Con lo sviluppo di sorgenti brillanti di radiazione X è possibile ottenere fasci sempre più piccoli permettendo di raggiungere risoluzioni micrometriche. In figura 2.4 è mostrata la mappatura in micro-fluorescenza di un carcinoma ovarico umano degli elementi C, I e Fe [22, 23]; si osservino le zone a diverse distribuzioni di concentrazione.

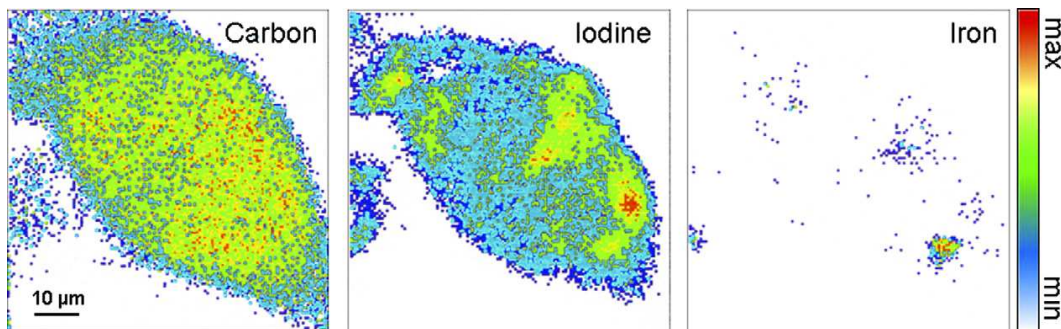


Figura 2.4: Mappatura in micro-fluorescenza per elementi di C, I e Fe per una cellula di carcinoma ovarico umano.

Anche lo studio delle superfici dei materiali richiede la conoscenza delle concentrazioni elementali, della speciazione e degli stati di coordinazione degli atomi assorbitori. Come

esempio applicativo, in figura 2.5 viene mostrato lo studio dell'assorbimento e dell'imaging di una testina di un disco magnetico hard disk. La figura mostra una immagine di microscopia per fotoemissione (XPEEM) e le relative soglie di assorbimento del C e del F [24, 25].

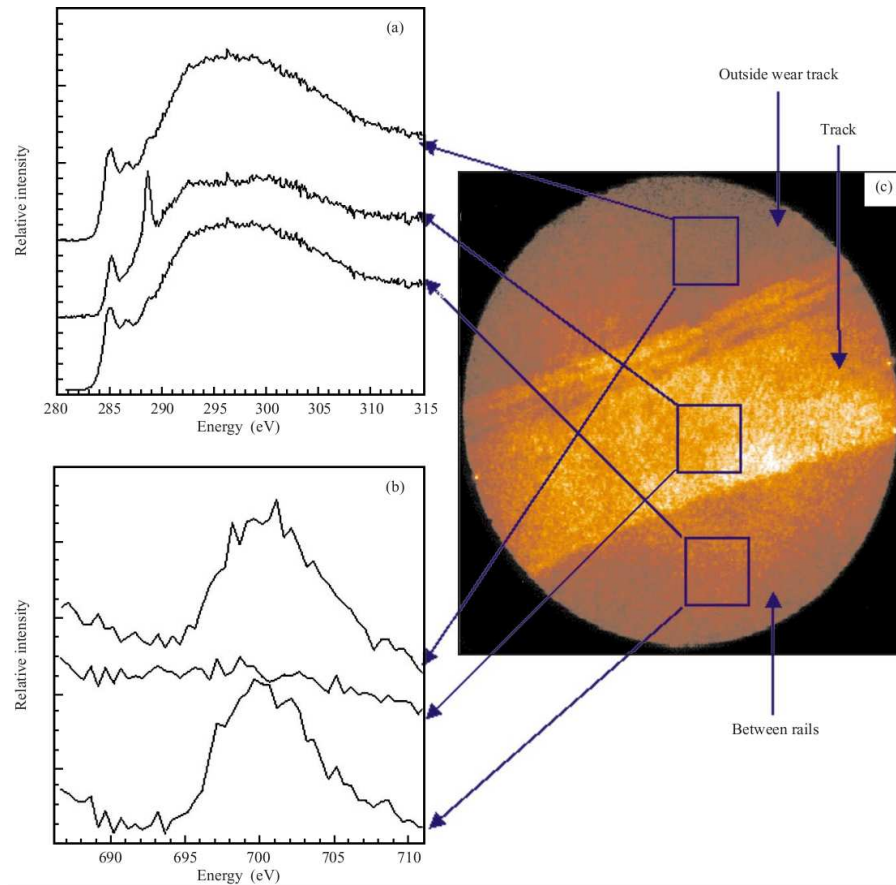


Figura 2.5: a) Spettro di assorbimento XANES alla soglia K del C; b) spettro di assorbimento XANES alla soglia K del F; c) immagine di microscopia X (area di $\sim 150 \mu\text{m}$) ottenuta su una testina per un disco magnetico di un hard disk.

2.3 Spettroscopia di assorbimento XAS

La spettroscopia XAS studia l'andamento del coefficiente di assorbimento di una sostanza in funzione dell'energia della radiazione X incidente. L'attenuazione dell'intensità del fascio incidente, quando attraversa un campione di spessore d è descritta dalla legge di Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (2.8)$$

dove μ è il coefficiente di assorbimento che dipende dall'energia della radiazione, dalla composizione e dalla densità del campione.

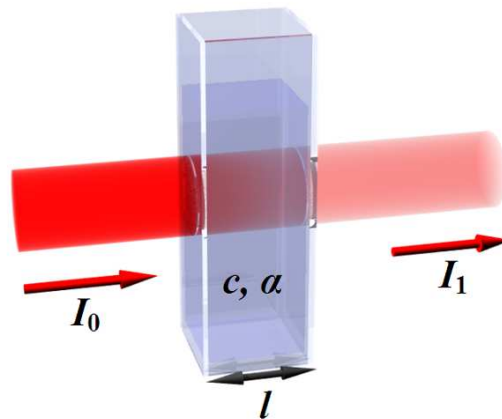


Figura 2.6: Schema illustrativo della legge di Beer Lambert: un fascio di luce di intensità I_0 attraversa uno spessore l di una soluzione a concentrazione c e ne emerge con intensità I_1 .

L'intervallo di energia piú comunemente utilizzato per gli esperimenti di assorbimento é compresa tra 1 a 50 keV da coprire i livelli di core dal Na al Gd. L'interazione radiazione-materia alle energie considerate é rappresentata in primo luogo dall'assorbimento fotoelettrico, in cui un fotone eccita un elettrone (fotoelettrone) da uno strato interno (elettrone di core) di un atomo (assorbitore) di energia opportuna. Un secondo meccanismo é la diffusione, elastica (diffusione Thomson) o anelastica (diffusione Compton).

La XAS si basa principalmente sullo studio dell'assorbimento fotoelettrico in funzione dell'energia: al crescere di questa, il coefficiente μ presenta un andamento decrescente, con alcune discontinuitá di tipo "gradino", note come "soglie di assorbimento" in corrispondenza delle energie dei livelli atomici. In uno spettro di assorbimento di radiazione X le soglie si trovano pertanto alle energie corrispondenti a quelle di legame degli elettroni appartenenti alle diverse specie atomiche presenti nel campione.

Osservando uno spettro ad alta risoluzione, il coefficiente mostra anche alcune strutture fini, determinate dalla struttura elettronica e atomica circostante l'atomo assorbitore. La regione appena al di lá della soglia di assorbimento é nota comunemente come XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e si estende in funzione della simmetria del sistema in esame da 50 a 100 eV dalla soglia stessa. Alla soglia di assorbimento il fotoelettrone con energia cinetica zero ha idealmente un cammino libero medio infinito che diminuisce rapidamente con l'aumentare della sua energia cinetica. Nella regione XANES il fotoelettrone con energie cinetiche maggiori di 5 eV e inferiori a circa 100-150 eV ha un piccolo cammino libero medio (circa 3 a 5 Å) dovuto a interazioni anelastiche con gli elettroni di valenza con eccitazioni di coppie elettrone-buca e di oscillazioni elettroniche collettive dette plasmoni. Inoltre in questa regione di energia cinetica del fotoelettrone, l'ampiezza di scattering elastico da parte degli atomi vicini all'atomo fotoassorbitore aumenta la probabilità di eventi di scattering multiplo: questo é il motivo fisico per cui le XANES sono dominate da risonanze chiamate risonanze di scattering

multiplo (MS). Queste sono sensibili alla geometria di coordinazione dell'atomo assorbente ovvero agli angoli e alle distanze di legame. Dal confronto tra gli spettri XANES sperimentali di diversi composti é possibile identificare diverse strutture locali intorno al sito dell'atomo assorbente.

La regione successiva a quella della risonanza di Scattering Multiplo che si estende tipicamente oltre i 50 eV dopo la soglia é comunemente nota come EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Il contributo dominante in questa regione energetica é dato dai cammini di Scattering Singolo (SS) del fotoelettrone.

Se l'energia del fotone incidente é superiore all'energia di legame dell'elettrone, l'eccesso di energia viene ceduto al fotoelettrone, che puó cosí interagire con gli atomi vicini, propagandosi come un'onda sferica. Questa puó essere retrodiffusa dagli atomi vicini, e interagire con sé stessa; l'ampiezza dell'interferenza del fotoelettrone con sé stesso sarà costruttiva e distruttiva, dando luogo ad un segnale oscillatorio. Il segnale EXAFS é quindi funzione delle distanze interatomiche, dell'intorno atomico locale e del disordine.

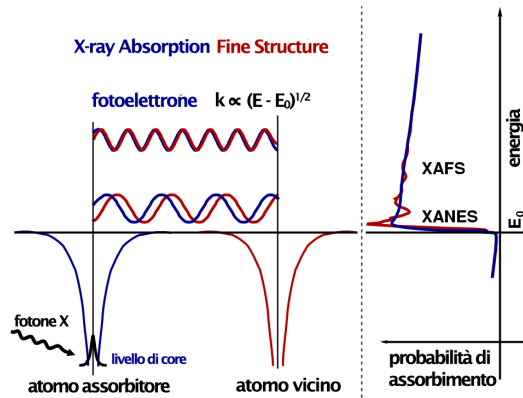


Figura 2.7: Schema che mostra l'origine fisica del segnale EXAFS.

Il coefficiente di assorbimento é descritto dalla “regola d’oro di Fermi”. Posto ψ_i la funzione d’onda elettronica dello stato iniziale, ossia dello stato di core, e ψ_f la funzione d’onda elettronica finale, determinata dalla sovrapposizione delle onde sferiche uscente e retrodiffusa, $\mu(E)$ é dato da:

$$\mu(E) = (4\pi^2\alpha n)E \sum_f |\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_f \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (2.9)$$

dove \hat{H} é l’operatore Hamiltoniano di interazione, $\rho(E_f)$ é la densità degli stati finali, n la densità atomica e α é la costante di struttura fine (circa 1/137). Al variare dell’energia, la relazione di fase tra le due componenti cambia, poiché dipende dalla lunghezza d’onda del fotoelettrone e dalla distanza interatomica. La variazione della relazione di fase in funzione dell’energia influenza l’ampiezza dello stato finale sul sito di core, dando luogo ad un fenomeno di interferenza che modula il coefficiente di assorbimento, generando cosí un segnale oscillatorio. La frequenza delle oscillazioni EXAFS dipende dalla distanza tra l’assorbitore e gli atomi diffusori, mentre l’ampiezza del segnale é sostanzialmente proporzionale al numero degli atomi diffusori che determinano l’intensità

dell'onda retrodiffusa sul sito del fotoassorbitore. Il segnale EXAFS $\chi(k)$ é definito come la differenza fra il coefficiente $\mu(k)$ in funzione del numero d'onda $k = \sqrt{(2m/\hbar^2)E_0}$ e il coefficiente di assorbimento atomico normalizzato ossia $\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0)/\mu_0$. Con alcuni passaggi [26, 8, 27], é possibile ottenere l'espressione classica del segnale

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} \sum_j N_j f_j(k, \pi) \frac{e^{-2\sigma_j^2 k^2}}{R_j^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda}} \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \quad (2.10)$$

dove S_0^2 é il fattore che tiene conto delle perdite anelastiche, N_j e R_j sono, rispettivamente, il numero degli atomi diffusori appartenenti alla j -esima sfera di coordinazione e la relativa distanza, $f_j(k, \pi)$ e $\delta_j(k)$ sono l'ampiezza di riflessione e la variazione di fase del fotoelettrone e σ_j^2 il fattore di Debye-Waller della copia assorbitore-diffusore.

Questa espressione contiene informazioni riguardante la distanza degli atomi primi vicini, ma non la relativa geometria in quanto l'approssimazione si basa sulla diffusione del fotoelettrone da parte di un singolo atomo. Questa approssimazione é essenzialmente valida a energie lontane dalla soglia, per le quali il cammino libero medio degli elettroni é relativamente corto (pochi Å) e l'energia del fotoelettrone é maggiore rispetto al potenziale di interazione, figura 2.8.

Nella regione prossima alla soglia, aumenta sia il cammino libero medio che la probabilità di diffusione a grande angolo. Questo comporta un aumento dei processi di diffusione multipla. Nella regione di soglia, il cammino libero medio é elevato ($\delta > 10$ Å) e sono presenti un numero molto elevato di cammini di scattering multiplo che rendono non pratica l'interpretazione in termini di struttura locale. Nella regione intermedia (Intermediate Multiple Scattering, IMS), $\delta \sim 5-10$ Å, invece i contributi di scattering multiplo sono limitati ed é possibile simulare anche la geometria locale del sistema.

Diverse sono le particolarità che caratterizzano la spettroscopia XAS. Tra le più importanti la selettività della specie atomica, dato che si può selezionare l'energia della singola soglia di assorbimento, la possibilità di determinare la struttura locale intorno all'atomo assorbitore e la possibilità di investigare anche le proprietà parziali e locali delle strutture elettroniche. Questo rende la XAS una sonda strutturale locale estremamente selettiva e accurata.

2.4 Interpretazione della spettroscopia XANES: la soglia K del ferro

In questo paragrafo verrà discussa una interpretazione della spettroscopia XANES, in particolare riferita alla soglia K del ferro. Una completa ed esaustiva discussione é presentata nella tesi di dottorato del Dr. Cibin [8].

Il ferro é l'elemento di transizione più abbondante nella terra, tanto che il suo ciclo bio-geo-chimico é un processo di rilevanza globale. La speciazione e la reattività del ferro sia immagazzinato nei minerali che associato con diverse fasi amorphe, determinano sia la sua disponibilità che la sua velocità di ricambio. I campioni discussi in questa tesi, che

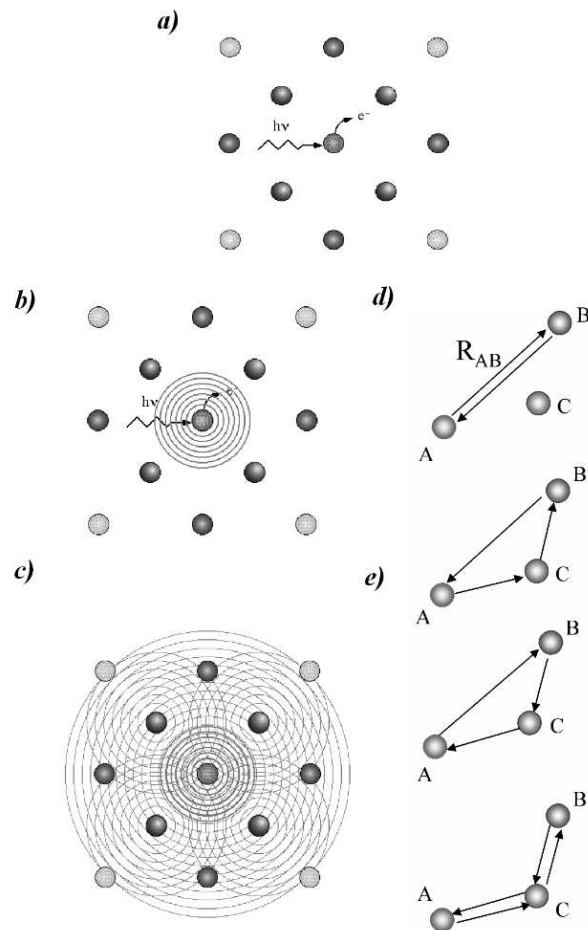


Figura 2.8: Rappresentazione schematica del processo di assorbimento. a) assorbimento del fotone; b) propagazione dell'onda sferica dell'elettrone emesso; c) retro-diffusione; schema di cammino di singolo scattering (d) ed esempi di cammini di scattering multiplo di ordine 3 e 4 (e).

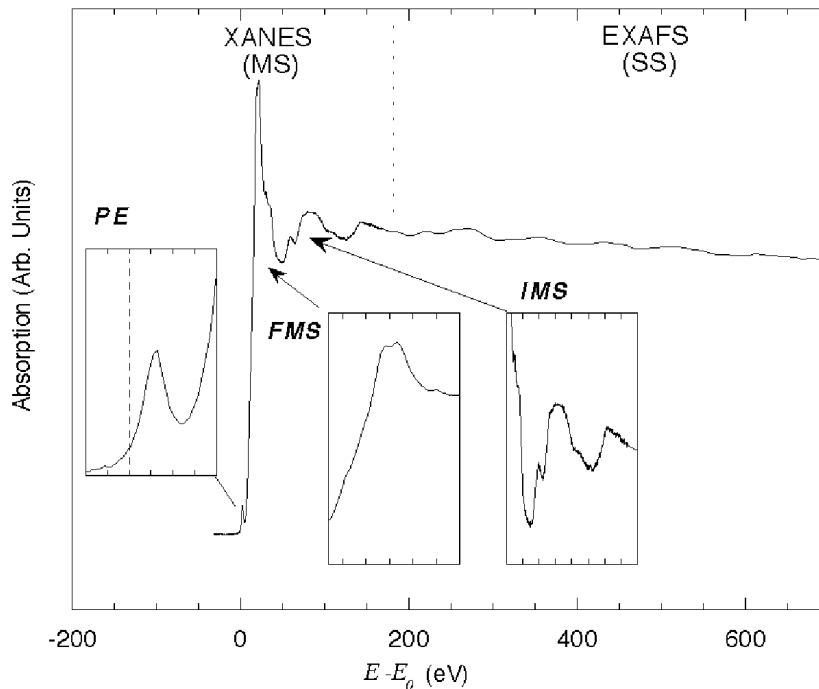


Figura 2.9: Esempio di uno spettro XAS con le diverse zone spettrali: la “pre-edge” (PE), la regione XANES di FMS, di IMS e di SS (EXAFS).

sono stati misurati a SSRL, sono focalizzati allo studio di minerali e di fasi solide ricche di ferro, comuni nel suolo e nei sedimenti.

Analisi dei materiali di riferimento

I composti del Fe appartengono a diverse classi di minerali, classificabili in base alle differenze in energia ed intensità nei massimi di assorbimento [28].

Come primo esempio viene illustrato l'assorbimento X per alcuni solfuri di riferimento. In figura 2.10 sono confrontati gli assorbimenti alla soglia K del Fe dei due polimorfi del bisolfuro del ferro (FeS_2): la pirite e la marcasite, dell'arsenopirite (FeAsS), della trilitite (FeS) e della pirrotite (Fe_{1-x}S). I primi 4 riferimenti presentano un punto di inflessione nel pre-edge a circa 7112 eV ed un flesso nel picco principale a circa 7118 eV; il quinto campione, la pirrotite, si distingue nettamente dagli altri, avendo un flesso del picco principale spostato ad energie più elevate. Lo spostamento della soglia per Fe e del massimo verso energie più elevate indicano un potere cationico, consistente con la presenza nella struttura di ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} , necessari per compensare le vacanze cationiche. Tuttavia, i solfuri, ad eccezione della pirrotite, presentano strutture molto simili, e la loro identificazione in un campione ignoto è complessa. I solfuri sono comunque facilmente distinguibili dagli ossidi, in quanto presentano strutture caratteristiche a basse energie.

Nella classe dei fosfati, gli assorbimenti dei minerali contenenti ferro presentano strutture del tutto simili (figura 2.11) indicando per il ferro un sito di legame simile.

Tra gli ossidi di riferimento (figura 2.12) le fasi di tipo spinello, ossia jacobsite, (Mn^{2+} ,

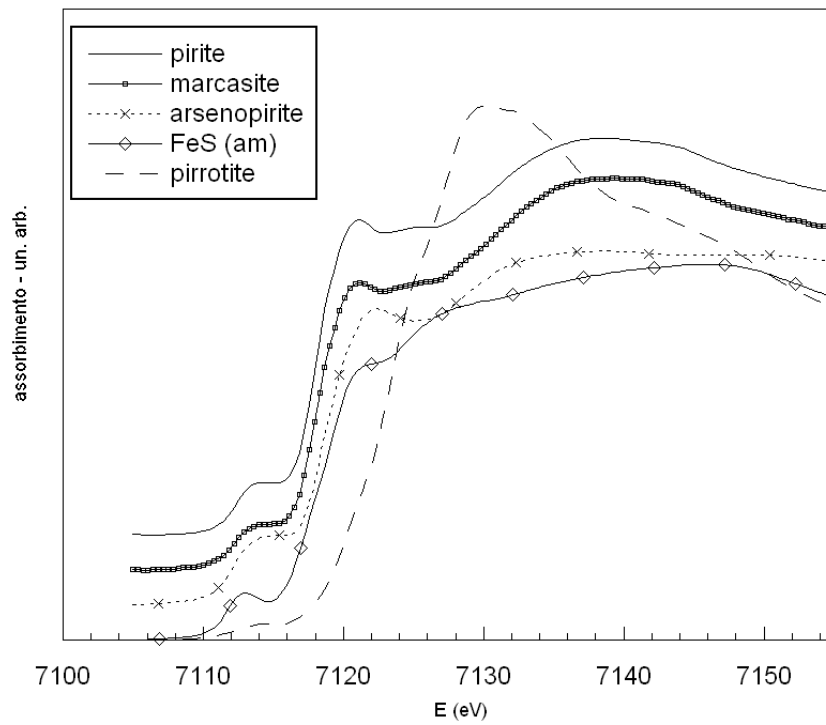


Figura 2.10: Spettri XANES del ferro in alcuni solfuri di riferimento.

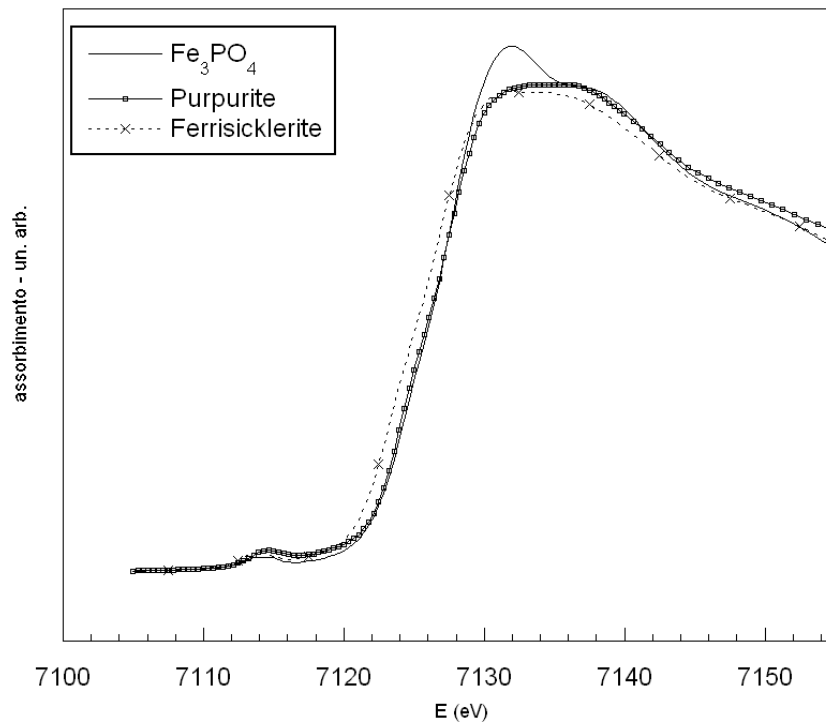


Figura 2.11: Spettri XANES del ferro in alcuni fosfati di riferimento.

Fe^{2+} , Mg^{2+}) $(\text{Mn}, \text{Fe})_2^3+ \text{O}_4$, maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e magnetite, Fe_3O_4 , contengono Fe con stato di ossidazione variabile sia nei siti ottaedrici che tetraedrici; questo comporta la presenza di un pre-edge ed oscillazioni multiple [28]. Anche se questi minerali presentano una variabilità, i loro spettri di assorbimento sono in generale riconoscibili rispetto a quelli dei fillosilicati.

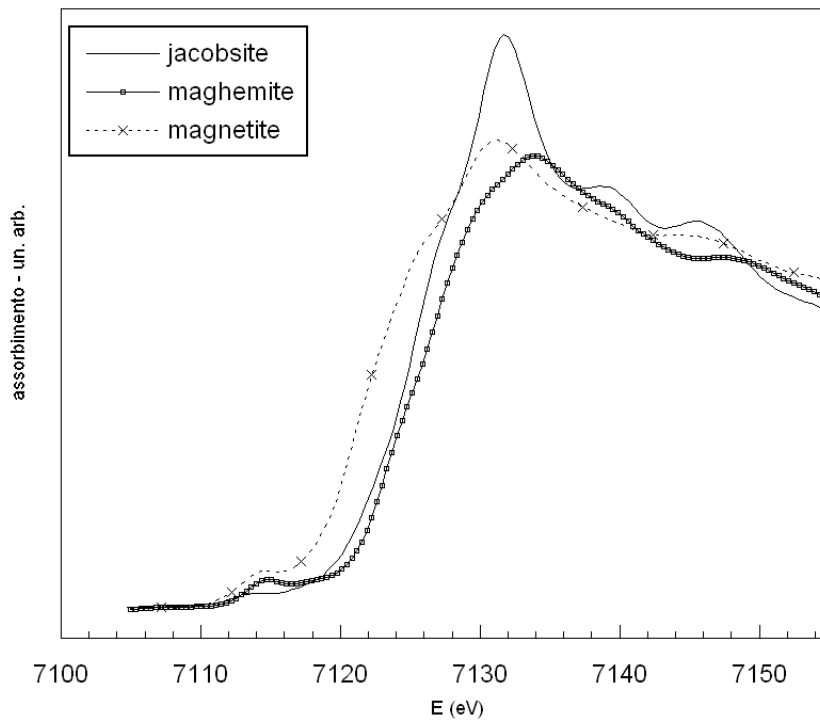


Figura 2.12: Spettri XANES del ferro di alcuni ossidi (spinelli) di riferimento.

In figura 2.13 sono mostrati gli assorbimenti di ruggine verde, una patina d'alterazione contenente idrossido di Fe^{2+} e Fe^{3+} in forma multipla con carbonato e solfato. Questi minerali sono prevalenti in suoli ridotti e forniscono prodotti dalla corrosione del ferro [29, 30, 31]. I riferimenti in esame, che sono della stessa classe minerale dell'idrocalcite e della piroaurite, contengono sia Fe^{2+} che Fe^{3+} ottaedrico in strati connessi da anioni interstrato e con legame idrogeno [32].

Riguardo sempre gli ossidi, i riferimenti con Fe^{3+} e gli ossi - idrossidi con Fe in coordinazione ottaedrica hanno caratteristiche poco distinguibili. In generale presentano soglie allargate e massimi nelle derivate intorno a i 7123-7127 eV. In particolare, la ferriidrite e la goethite, che sono entrambe fasi di ossi - idrossidi, hanno caratteristiche spettrali quasi identiche, mentre la lepidocrocite é simile, ma non identica. Di conseguenza, gli idrossidi di $\text{Fe}^{2+,3+}$ sono distinguibili da misture di ossidi di Fe^{3+} , ma l'identificazione dei singoli minerali nelle due classi é comunque difficile.

In figura 2.15 sono mostrati gli spettri di assorbimento di alcuni fillosilicati di riferimento. I fillosilicati con strutture diverse e con differenti quantità di Fe^{2+} e Fe^{3+} in ottaedro, mostrano energie di inflessione simili nei campioni con basse concentrazioni di

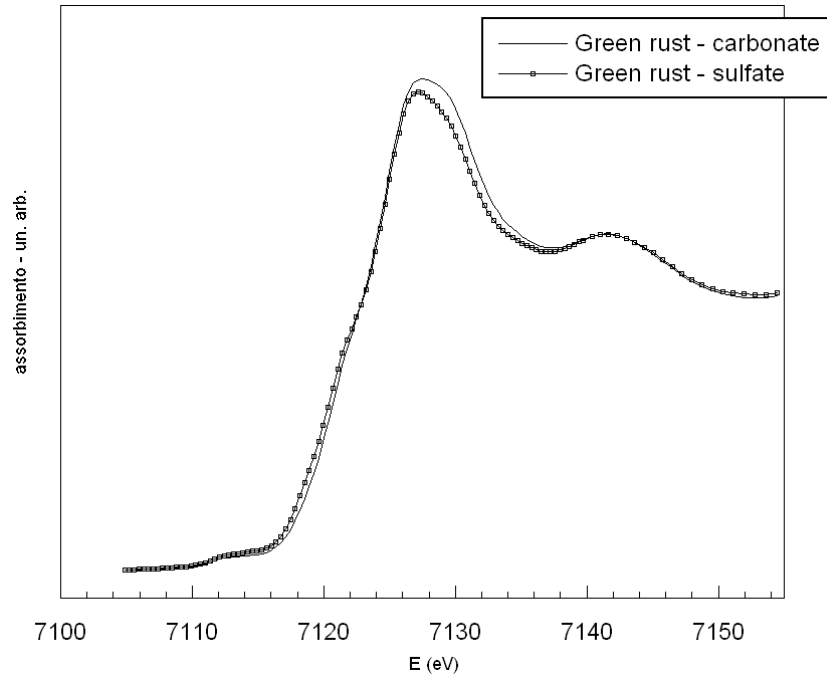


Figura 2.13: Spettri Fe-XANES di ossidi (ruggine verde) di riferimento.

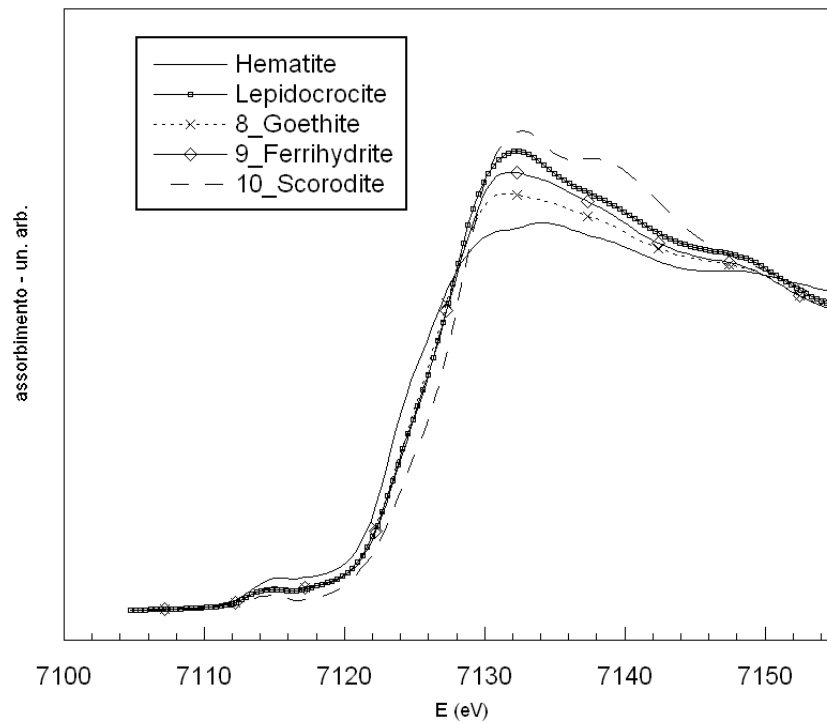


Figura 2.14: Spettri XANES del ferro in diversi ossidi di riferimento.

Fe e Fe^{2+} . A differenza degli altri campioni di riferimento, la clorite, che contiene un alto tenore di Fe^{2+} e Fe^{3+} é chiaramente differente. Le variazioni tra gli altri fillosilicati sono minime, ma indicano una notevole variabilit  delle caratteristiche spettrali di questo vasto gruppo di minerali.

Tra questi riferimenti, lo spettro del Fe dell'illite é unico, e pu  essere distinto dai minerali del gruppo della smettite. Lo spettro del Fe nell'illite é tra tutti quello pi  simile ai micacei dei sedimenti. Comunque, gli spettri XANES di tutti i fillosilicati sono notevolmente distinti da quelle degli idrossidi e degli ossidi, e ci  rende la spettroscopia XANES utile per una possibile identificazione e quantificazione del Fe nei suoli e nei sedimenti.

Nei fillosilicati, l'elemento di transizione pi  comune é il Fe: questo pu  essere presente in diversi stati di ossidazione e di coordinazione. La percentuale degli atomi di Fe nella struttura é estremamente variabile, dato che pu  sostituire sia il Si nel foglio tetraedrico, sia il Mg o l'Al nel foglio ottaedrico. Inoltre, pu  variare anche notevolmente il rapporto tra i due stati possibili di ossidazione del Fe stesso, ovvero $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Gli spettri di assorbimento XANES in questi sistemi sono pertanto il risultato della sovrapposizione del segnale proveniente da tutti gli atomi di Fe, sia in coordinazione tetraedrica che ottaedrica e nei due stati di ossidazione Fe^{2+} , Fe^{3+} .

L'analisi XAS applicata ai fillosilicati consente di fornire risposte dirette alla loro caratterizzazione, poich  sono ben evidenziabili una serie di caratteristiche spettrali, distintive di ciascuno dei parametri sopra elencati. La posizione della soglia di assorbimento dipende dalle propriet  elettroniche dell'atomo fotoassorbitore e, dunque, dallo stato di ossidazione; uno studio sulla posizione permette, quindi, di identificare lo stato di ossidazione del Fe. La forma spettrale é invece tipica della coordinazione atomica. La presenza e l'intensit  di una struttura di pre-soglia indicano, infine, uno stato o di coordinazione tetraedrica e/o ottaedrica distorta [28].

Solfuri	
Pirite	FeS_2
Marcasite	FeS_2
Arsenopirite	FeAsS
Troilite Amorfa	FeS
Pirrotite	Fe_{1-x}S
Fosfati	
Ferro Fosfato Sintetico	Fe_3PO_4
Purpurite	$(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$
Ferrisiklerite	$\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$
Ossidi	
Jacobsite	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+})(\text{Fe, Mn})_2^{3+}\text{O}_4$
Maghemite	$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$
Magnetite	Fe_3O_4
Ematite	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocite	$\gamma\text{FeO}(\text{OH})$
Goetite	$\alpha\text{FeO}(\text{OH})$
Ferridrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fillosilicati	
Clorite	$\text{Na}_{0.5}(\text{Al, Mg})_6(\text{Si, Al})_8\text{O}_{18}(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Illite	$(\text{K, H}_3\text{O})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$
Nontronite	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2^{3+}(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Smettite	$(\text{Na, Ca})\text{Al}_4(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Vermiculite	$(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabella 2.1: Tabella dei minerali di riferimento per la soglia K del ferro.

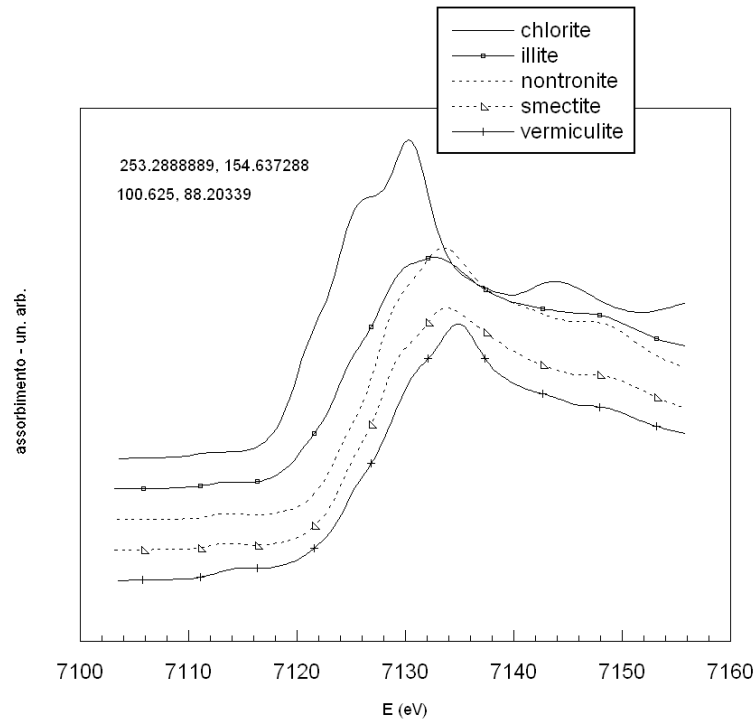


Figura 2.15: Spettri XANES del ferro di fillosilicati di riferimento.

2.4.1 Analisi dello stato di ossidazione

Numerosi sono i lavori basati sullo studio dello stato di ossidazione del Fe nei minerali, concentrati, prevalentemente, sull'analisi della regione di pre-soglia; questa presenta, infatti, delle strutture di intensità e posizione variabile a secondo dello stato dell'elemento assorbente. In generale questa analisi si è basata sulle procedure di estrazione del segnale, comunemente piuttosto debole rispetto alle strutture principali di soglia, e sui metodi di analisi delle strutture con best fit basati sull'adozione di opportune funzioni descrittive delle componenti spettrali del pre-edge. I risultati delle numerose ed approfondite investigazioni dirette a quest'analisi hanno portato alla determinazione di schemi di interpretazione, basati sulla rilevazione delle intensità e delle posizioni dei centroidi delle strutture di pre-edge in numerosi campioni standard di diversa coordinazione e stato di ossidazione per il Fe, utilizzabili nella determinazione di questi parametri nello studio di campioni dalla struttura locale dell'assorbente non nota. Per una trattazione completa si rimanda al riferimento [28].

Le analisi delle strutture di pre-soglia non sono tuttavia sempre possibili, in quanto le intensità delle strutture di pre-edge sono notevolmente inferiori a quelle delle strutture di soglia. Inoltre, come nel caso di materiale con concentrazioni bassissime in cui gli spettri di assorbimento hanno un rapporto di segnale/rumore sfavorevole, il segnale di pre-soglia risulta difficilmente leggibile, sia in intensità che in posizione del centroide per ogni struttura.

Tuttavia lo stato di ossidazione si riflette anch'esso sulla posizione della soglia del-

l'assorbitore; anche nel caso dei fillosilicati è possibile correlare la posizione in energia della soglia allo stato di ossidazione del Fe. In figura 2.16 sono riportati alcuni spettri di miche triottaedriche con differenti rapporti di $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Con il Fe nello stato essenzialmente di coordinazione ottaedrica, è evidente che la posizione della soglia nei fillosilicati si sposta in maniera continua un funzione dello stato di ossidazione, [8].

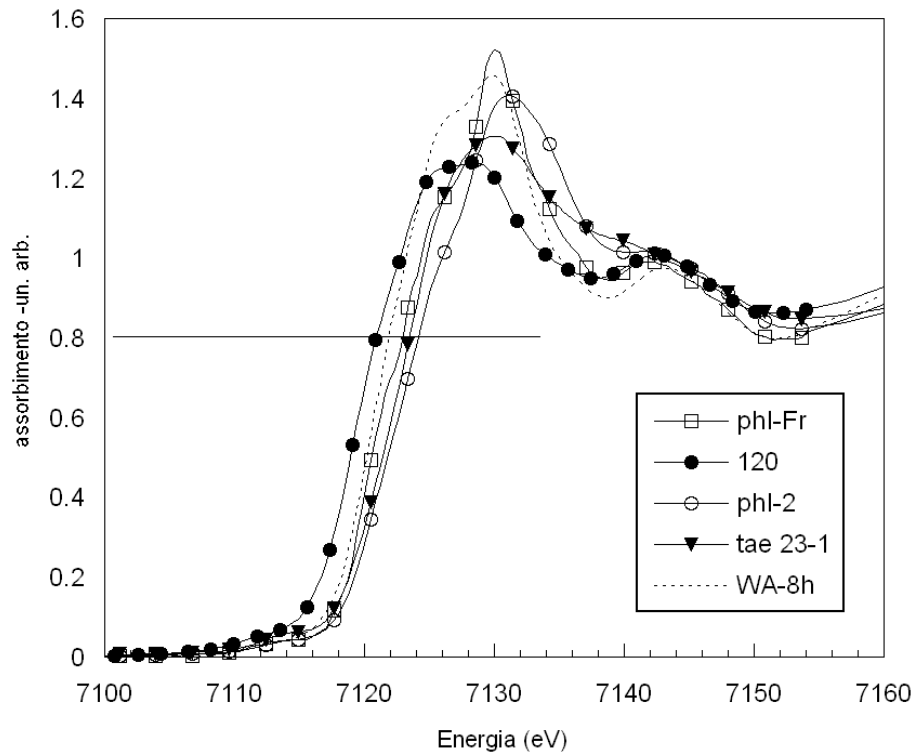


Figura 2.16: Spostamento della soglia di assorbimento in funzione dello stato medio di ossidazione del Fe, [8].

In figura 2.16 si riporta la variazione, in funzione del rapporto $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$, dell'energia corrispondente al valore di 0.8 del coefficiente di assorbimento normalizzato, come riportato in figura 2.16, calcolata per una serie di 10 miche triottaedriche con rapporto di Fe con stato di ossidazione variabile [33].

La posizione della soglia misurata in questo modo presenta un andamento monotono crescente in funzione della valenza del Fe. Ne risulta uno spostamento medio della soglia di circa 1 eV nei sistemi in cui predomina la componente spettrale del Fe^{2+} rispetto a quelli in cui prevale la componente spettrale di Fe^{3+} . In dettaglio, i campioni in cui predomina la componente spettrale del Fe^{2+} si concentrano nella regione a bassa energia (7120-7122 eV), mentre i campioni con la piú alta frazione di Fe^{3+} si concentrano nella zona attorno a 7124 eV. In alternativa allo studio della pre-soglia, come nel caso nostro di campioni a bassissima concentrazione, utilizzando il grafico 2.17 come curva di calibrazione è possibile dimostrare come sia possibile determinare, mediante la rilevazione della posizione in energia della soglia, lo stato di valenza del Fe in coordinazione ottaedrica nei fillosilicati.

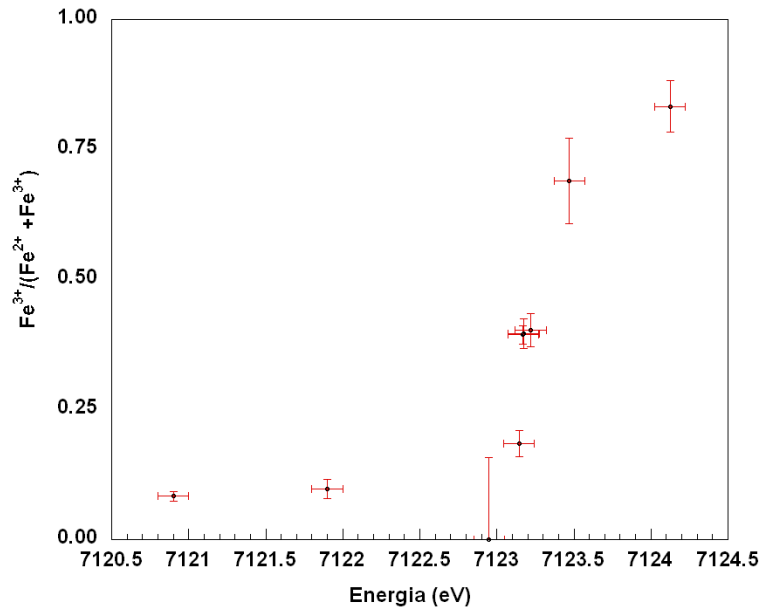


Figura 2.17: Plot di calibrazione per lo spostamento della soglia di assorbimento in funzione dello stato di ossidazione medio del Fe, [33].

2.4.2 Analisi dello stato di coordinazione

Limitatamente allo studio dei fillosilicati, il Fe può trovarsi in coordinazione tetraedrica (al posto di un Si) oppure ottaedrica (al posto del Mg o dell'Al). In tutti i campioni di riferimento studiati, la presenza di Fe in coordinazione tetraedrica è caratterizzata da una struttura marcata della pre-soglia, di una struttura molto intensa attorno ai 7150 eV e di una semplice oscillazione di lungo periodo nella regione IMS (tra 7180 e 7200 eV). Al contrario, nei campioni in cui il ferro è prevalentemente in coordinazione ottaedrica, il picco di pre-soglia è poco intenso e difficilmente estraibile come segnale, è presente una struttura stretta nella *white line*, è visibile un picco o una spalla attorno a 7140-7145 eV e la struttura della regione IMS presenta più oscillazioni.

Sia nel caso di miche triottaedriche che di miche diottaedriche, gli spettri di campioni ad alta concentrazione di Fe nel piano ottaedrico (maggiore di 0.5) presentano una doppia struttura di soglia con intensità confrontabile, la cui seconda componente compare a basse energie rispetto al picco delle miche con Fe a basse concentrazioni. La seconda componente a basse energie è spiegabile con la maggiore probabilità di trovare una coppia Fe-Fe nella prima shell di coordinazione rispetto alle miche con bassa concentrazione di Fe (in cui si ha solamente Fe-Mg, nel caso triottaedrico, o Fe-Al, nel caso diottaedrico). In base alla regola di Natoli, [34, 35], lo spostamento verso basse energie è imputata alla maggiore distanza Fe-Fe in cui a distanze di legame maggiore corrispondono spostamenti delle strutture ad energie inferiori.

Nei fillosilicati la distribuzione dei siti ottaedrici sono tali da poterli classificare come diottaedri e triottaedri (figura 2.18). Il foglio ottaedrico è caratterizzato da tre siti cationici: uno è coordinato da un anione in configurazione "trans" e prende il nome di

$M1$, mentre i due siti rimanenti $M2$ ed $M3$ presentano i gruppi anionici in configurazione “cis”. Se i due siti sono equivalenti in simmetria, prendono entrambi il nome di $M2$. Nelle miche triottaedriche il sito $M1$ è occupato, mentre è vacante in quelle diottaedriche; inoltre presenta una carica minore anche nelle miche triottaedriche, ad indicare che le sostituzioni eterovalenti prodotte dalle sostituzioni di cationi con carica maggiore di $2+$, si concentrano nei siti cis-ottaedrici. Nel caso in cui tutti i tre siti M siano occupati dalla stessa specie, o da una distribuzione statisticamente omogenea di differenti specie ioniche, si parla di miche omo-ottaedriche; se esiste, invece, una ripartizione ordinata delle specie in due siti, le miche vengono identificate come meso-ottaedriche, ed infine, se ognuno dei siti cristallografici differenti è occupato da tre specie ioniche diverse, ci si trova nel caso di miche etero-ottaedriche.

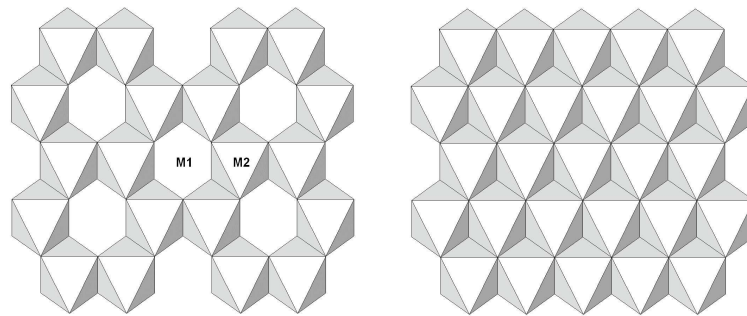


Figura 2.18: Rappresentazione semplificata degli strati ottaedrici nei fillosilicati: a sinistra, il foglio delle miche diottaedriche, a destra quello delle miche triottaedriche.

La sensibilità dello XANES alla geometria locale dell'atomo assorbitore, il Fe in questo caso, può consentire di individuare le differenti configurazioni che si possono presentare: a) la natura tri-di-ottaedrica del foglio; b) le differenti distorsioni della struttura; c) l'intorno chimico nelle prime sfere di coordinazione.

In figura 2.19 sono raffigurati due spettri XANES per due miche, una diottaedrica (muscovite) e una triottaedrica (flogopite). Confrontando la soglia e la regione compresa tra 7130 e 7230 eV, la flogopite presenta una serie di strutture sulla white line e sulla regione IMS assenti o comunque minori in intensità nel caso della muscovite. Questo è dovuto alla presenza di una differente struttura di seconda sfera di coordinazione, poiché si hanno 6 cationi Mg^{2+} al centro degli ottaedri circostanti il Fe nel caso della flogopite (triottaedrica) e solamente 3 cationi Al^{3+} nel caso della muscovite. Questo determina un'ampiezza delle oscillazioni nella regione XANES evidentemente differente, a causa della diversa ampiezza di back-scattering dei cationi secondi vicini all'assorbitore.

Per quanto riguarda la distribuzione dei cationi all'interno del foglio ottaedrico, è stato dimostrato che è possibile la formazione di differenti configurazioni per la distribuzione degli atomi di Fe consentendo di classificare i campioni in base al numero di coppie Fe-Fe. In particolare, la prima possibile configurazione è quella in cui gli atomi di Fe sono sostanzialmente isolati, circondati da cationi Al o Mg: in questo caso si evidenzia prevalentemente una tendenza alla formazione di coppie Fe-Al o Fe-Mg invece che Fe-

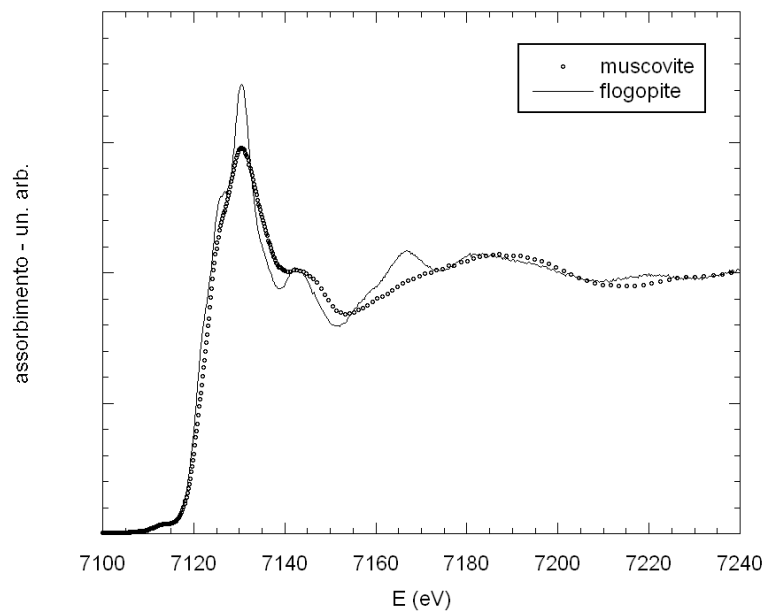


Figura 2.19: Confronti tra spettri XANES di una mica triottaedrica (flogopite) e una mica diottaedrica (muscovite).

Fe. Un successivo tipo di configurazione é quella in cui si formano “clusters” di coppie isolate di ottaedri adiacenti centrati su cationi Fe; per ultimo una configurazione con una forte tendenza al “clustering”, in cui il numero di coppie Fe-Fe comincia ad essere significativamente superiore a quello corrispondente ad una distribuzione casuale.

3 CryoAlp. Studio del particolato insolubile presente nelle carote di ghiaccio

In questo capitolo vengono presentati i risultati delle analisi di fluorescenza e assorbimento X su particolato insolubile presente nelle carote di ghiaccio antartico e alpino, ottenuti presso il laboratorio di Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (maggio 2008). Tutte le analisi discusse ed illustrate in questo capitolo sono state effettuate da me durante l'esperimento CryoAlp, sia per le misure di fluorescenza che di assorbimento X.

I campioni misurati sono stati preparati al Dipartimento DisaT dell'Università di Milano Bicocca, in particolare dal Dr. Marco Sala [36].

3.1 Il progetto CryoAlp

Nel caso di materiali naturali unici e così delicati come i campioni di ghiaccio naturale provenienti da ghiacciai, si richiede l'uso di una strumentazione dedicata per rivelare segnali deboli associati a concentrazioni particolarmente basse e effettuare indagini su scala microscopica su campioni fortemente disomogenei, la realizzazione di esperimenti di spettroscopia X con luce di sincrotrone.

Con l'obiettivo di sviluppare nuove metodiche di ricerca sull'ambiente della criosfera alpina e in particolare per studiare campioni di ghiaccio naturale e con il contributo dell'EIM e dell'INFN, è stata disegnata e realizzata una camera sperimentale dedicata a indagini spettroscopiche interdisciplinari nell'ambito del progetto CryoAlp (figura 3.1) [37]. Questa strumentazione è stata disegnata per essere utilizzata con diverse sorgenti di radiazione di sincrotrone, ma compatibile anche con l'uso di sorgenti convenzionali.

L'apparato dedicato ad esperimenti di microscopia e spettroscopia con radiazione di sincrotrone, in grado di lavorare in diverse regioni spettrali si basa su una camera sperimentale da alto vuoto in acciaio, disegnata e realizzata tenendo conto dei diversi parametri sperimentali indispensabili per realizzare questi esperimenti, di dimensioni relativamente contenute e in grado di offrire la massima flessibilità di installazione. Poiché i campioni sono sistemi naturali contenenti impurezze in quantità minime ed elementi in traccia, l'ambiente sperimentale deve garantire condizioni estreme di "pulizia". Fondamentale, quindi, è stata la scelta dei materiali e delle procedure per limitare la contaminazione ambientali durante gli esperimenti e consentire la rivelazione di impurità presenti in concentrazioni minime.

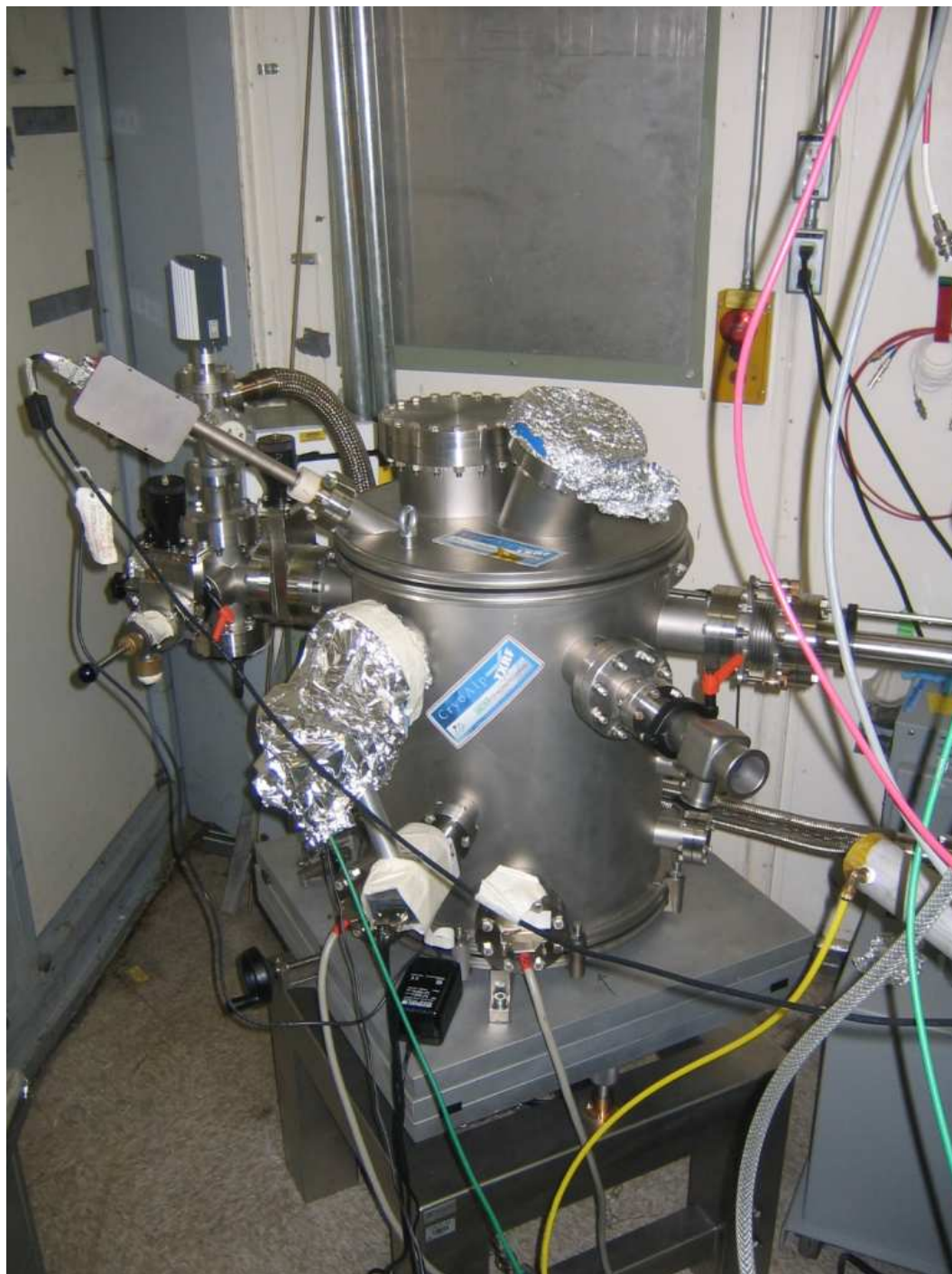


Figura 3.1: Camera da vuoto del progetto CryoAlp, installata presso la beamline BL 10-2 (SSRL). A destra é visibile il braccio magnetico che consente il trasporto in vuoto dei campioni da una pre-camera fredda (loadlock) (a sinistra) al centro della camera sperimentale di misura.

L'attuale configurazione della camera consente di effettuare analisi e rivelazione di impurezze in traccia con metodiche di XRF, TXRF, XAS e GIXAS. Per queste tecniche, la disponibilità di un sistema micrometrico, compatibile con condizioni sperimentali particolari (i.e. alto vuoto e basse temperature), sono necessarie per la realizzazione di esperimenti di spettroscopia. Le maggiori difficoltà di questa sperimentazione sono infatti legate non solo alla necessità di posizionare con una elevata precisione ed in condizioni di alto vuoto un campione macroscopico, ma anche alla necessità di disporre di un numero di gradi di libertà adeguato a consentire la mappatura di una superficie complessa tipica di campioni naturali. Si è pertanto realizzato un originale sistema di microanalisi basato su un manipolatore micrometrico (figura 3.2 e sezione C), per risolvere gli specifici problemi dell'analisi dei campioni di ghiaccio.

La versatilità dell'apparato consente non solo misure nella regione X, ma anche esperimenti di criospettroscopia in vuoto.

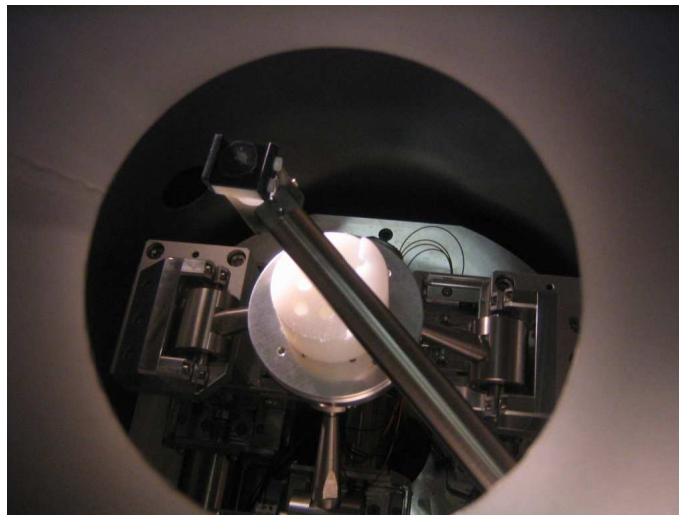


Figura 3.2: Immagine del portacampione, del sistema di posizionamento micrometrico e del braccio con controllo magnetico che consente di trasportare in vuoto il campione al centro della camera.

3.2 Misure della composizione elementare del particolato tramite fluorescenza X con Luce di Sincrotrone

Le misure di spettroscopia di fluorescenza X e di assorbimento di raggi X con Luce di Sincrotrone sono state effettuate presso lo “Stanford Synchrotron Radiation Lightsource” (SSRL), alla beam-line 10-2 (figura 3.3), le cui caratteristiche della linea sono riassunte nella tabella 3.1.

Il fascio X è monocromatizzato con l'uso di una coppia di cristalli di Si in riflessione,

Source:	30-pole, 1.45-Tesla Wiggler ID End Station		
BL Spec.:	energy range	spot size	angular acceptance
	focused 4500 - 30000 eV	0.2 x 0.43 mm	1.5 mrad
	unfocused 4500 - 45000 eV	2.0 x 20.0 mm	1.5 mrad
Optics:	Bent cylinder, Rh-coated, single crystal Si, M_0 mirror Radii: 1500 m (adjustable) x 32.9 mm Cut off energy: 22 keV, Mean angle of incidence: 2.7 mrad		
Monochrom.:	Si(111) $f=90^\circ$ or Si(220) $f=90^\circ$ Liquid nitrogen-cooled, upward reflecting, double-crystal monochromator		
Absorption:	508 micron Be, 4.4 m He, 205 micron graphite (fixed), 1016 micron graphite		
Instrum.:	Detector, ion chambers, current amplifiers, sample positioners, PMTs		

Tabella 3.1: Caratteristiche della beam-line 10-2 a SSRL.

tagliati parallelamente al piano reticolare (111). La scelta di questi piani, rispetto a cristalli di Si (220), sebbene offra una minore risoluzione in energia ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$), garantisce un flusso proporzionalmente maggiore, che nel caso di campioni particolarmente diluiti è fondamentale per ottenere il miglior rapporto segnale/rumore.

Per tutti gli esperimenti la calibrazione dell'energia del fascio incidente è stata ottenuta tramite la misura di assorbimento di una lamina di ferro. In particolare, è stata comparata la misura della prima inflessione dello spettro del Fe^0 con il valore tabulato $E = 7111.1$ eV, [38]. La riproducibilità stimata della beamline è di 0.1 eV.

Gli spettri di fluorescenza e di assorbimento sono stati raccolti acquisendo il segnale di fluorescenza X nella camera sperimentale in vuoto, normalizzato per il valore dell'intensità incidente, misurata utilizzando una camera di ionizzazione contenente una miscela di aria e azoto a temperatura ambiente.

Il rivelatore è stato posto ad un angolo di 45° rispetto al piano orizzontale. Questa geometria consente di effettuare sia misure ad incidenza normale che ad incidenza radente. L'elemento sensibile è posto ad una distanza di circa 2 cm dalla superficie illuminata del campione, posizionato al centro della camera, per quanto una distanza inferiore consentirebbe di raccogliere l'emissione X da parte del campione con un maggiore angolo solido, aumentando dunque il flusso misurato e in linea di principio riducendo il rapporto segnale/rumore. Questa distanza è stata scelta per motivi di sicurezza, ovvero per evitare contatti tra la superficie del campione ed il detector durante le manovre di allineamento e di calibrazione del manipolatore. Il rivelatore (figura 3.4) è stato posto nel piano orizzontale in direzione perpendicolare alla direzione del fascio incidente, con una ulteriore rotazione di circa 5° nella direzione del fascio. La piccola rotazione aggiuntiva è stata introdotta per minimizzare il contributo del fascio diffuso generato dal fascio che, attraversando il campione viene successivamente assorbito e parzialmente diffuso

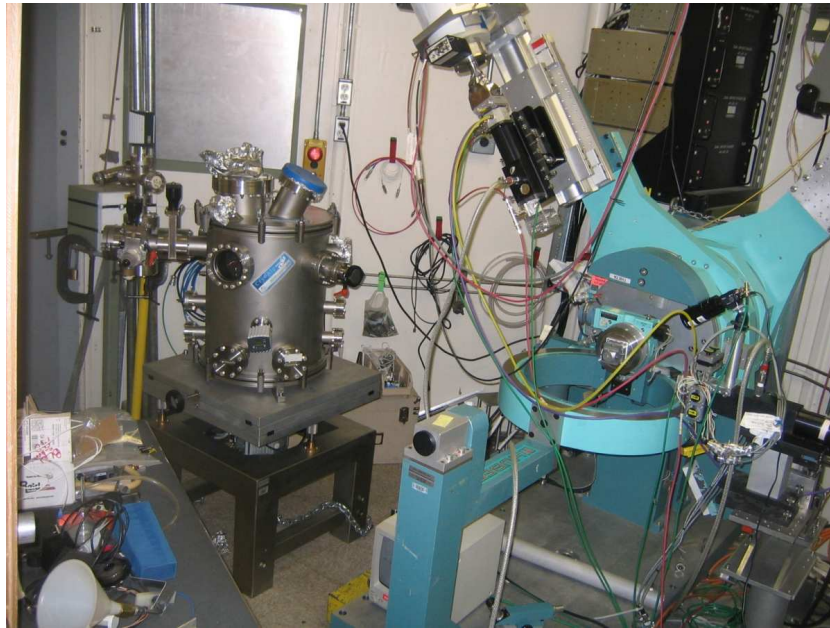


Figura 3.3: Foto della beamline BL10-2 e dell'apparato sperimentale.

da un assorbitore in alluminio, posto sul fondo della camera sperimentale. L'uso di un collimatore in tantalio è stato inoltre indispensabile per ridurre il contributo proveniente dalla radiazione diffusa dalle pareti interne alla camera sperimentale.

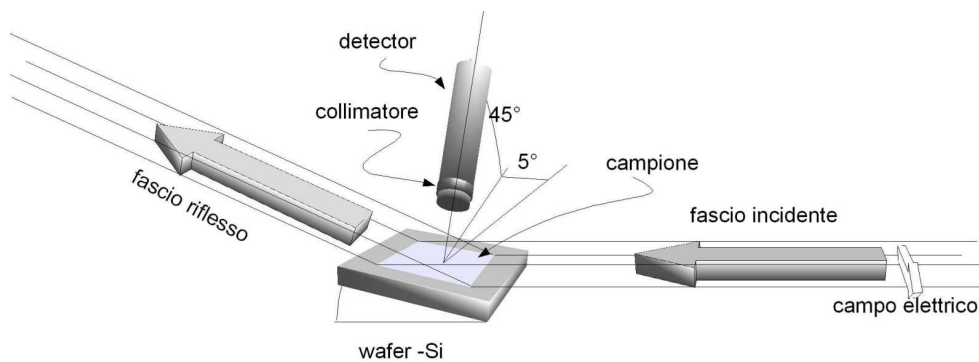


Figura 3.4: Schema della geometria dell'apparato sperimentale nella modalità di Total X-Ray Reflection Fluorescence (TXRF) ([8]).

Durante la prima fase di misure, la geometria sperimentale è stata scelta in modo da operare con la tecnica della TXRF. Tuttavia, la presenza di alcuni contaminanti, quali ad esempio la presenza eccessiva di calcio, aumentata anche nei supporti trattati con la stessa procedura di preparazione dei campioni, ci ha suggerito di abbandonare questa tecnica. L'analisi del segnale di fluorescenza in condizioni normali e non in riflessione totale ha fornito ottimi risultati, e anche per i materiali con bassissime concentrazioni (pochi microgrammi) si è ottenuto un elevato rapporto segnale rumore.



Figura 3.5: Immagine della luce di sincrotrone su una targhetta fluorescente (modalità di TXRF). Sono visibili tre diverse “macchie” rettangolari, due dovute alla “luce” trasmessa, una fra il campione e il portacampione (quella piú bassa) e quella passante sopra il campione (macchia centrale). La terza (quella piú in alto) ‘e data dalla riflessione dei raggi X dalla superfici del campione.

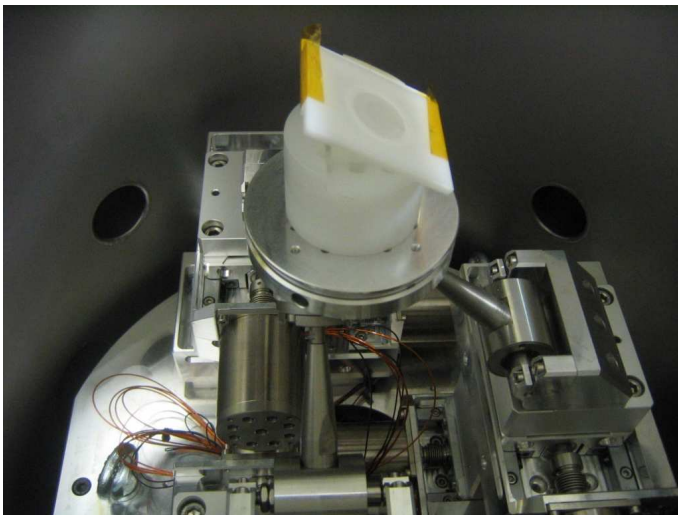


Figura 3.6: (Sinistra) Il campione, depositato su un supporto polimerico, é posto a 45° circa rispetto alla radiazione incidente. (Destra) Il campione, depositato su un substrato di silicio 100, é posizionato con un angolo di incidenza minore di un grado, per ottenere la condizione di riflessione totale del fascio (figura 3.5).

3.3 Parametri sperimentali per le misure di fluorescenza X

Gli spettri di fluorescenza sono stati acquisiti con eccitazione da parte di un fascio X incidente monocromatico di energia pari a 10 keV. Con questa energia è possibile eccitare la soglia K degli elementi presenti con numero atomico pari o inferiore a 30, corrispondente all'atomo di zinco. Il valore di 10 keV è anche compatibile con risultati precedenti [8] ottenuti sulla beam-line 6-2 di SSRL.

La BL 10-2 è una linea ottimizzata per la diffrazione X ad alta risoluzione e spettroscopia X; tuttavia l'apparato sperimentale, un goniometro Huber a 6 cerchi, è montato su un tavolo dotato di movimentazione verticale. Tale movimentazione permette di allineare il fascio monocromatizzato. Infatti poiché entrambi gli specchi focheggianti si trovano prima del monocromatore, la posizione della radiazione X è variabile in altezza in funzione dell'energia. La maggiore difficoltà è stata invece quella di mantenere costanti le condizioni sperimentali tra gli esperimenti di fluorescenza ad alta energia e quelli di assorbimento alla soglia K del Fe.

3.4 Calibrazione

Il trattamento dei dati di fluorescenza X deve tener conto della correzione dell'intensità per gli effetti di riduzione dell'efficienza del rivelatore a bassa energia dovuta:

- all'efficienza del rivelatore;
- all'efficienza di fluorescenza che varia in funzione della soglia di emissione, dell'energia dei fotoni incidenti e del numero atomico dell'elemento emettitore [39, 18, 40];
- al fattore di assorbimento di soglia (determina la frazione dei fotoni assorbiti alla soglia di interesse) [41];
- all'intensità relativa di riga, che determina la probabilità di emissione di una particolare riga di fluorescenza (nel nostro caso specifico K-L_{2,3} [42]).
- del coefficiente di assorbimento di massa di ogni elemento in funzione dell'energia incidente (nel nostro caso 10 keV) [43];

Ulteriori fattori di correzione, normalmente considerati dall'analisi quantitativa della fluorescenza per i campioni ad elevate concentrazioni, nel nostro caso non sono necessari, poiché i campioni in esame sono estremamente diluiti e gli spessori attivi sono molto inferiori rispetto alla lunghezza di assorbimento dei fotoni X alle lunghezze d'onda considerate.

Nelle figure 3.7, 3.8 e 3.9 sono graficati i singoli fattori correttivi, mentre nella figura 3.10 è mostrato il parametro di correzione globale.

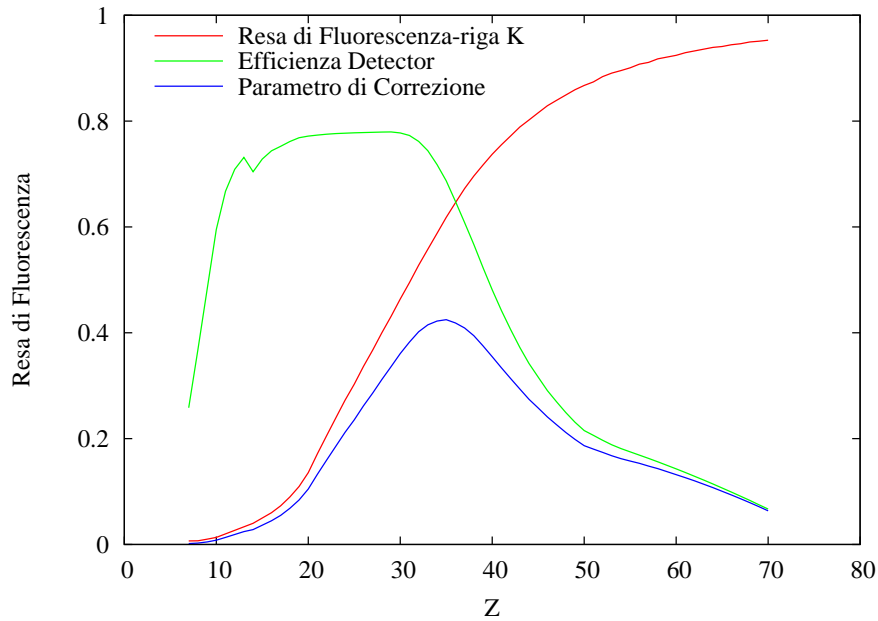


Figura 3.7: In questa figura sono rappresentati, in funzione del numero atomico Z , l'efficienza del detector [44], l'efficienza dell'emissione di fluorescenza (*fluorescence yield*) della riga K [40] e il parametro di correzione combinato dell'emissione di fluorescenza e dell'efficienza del detector.

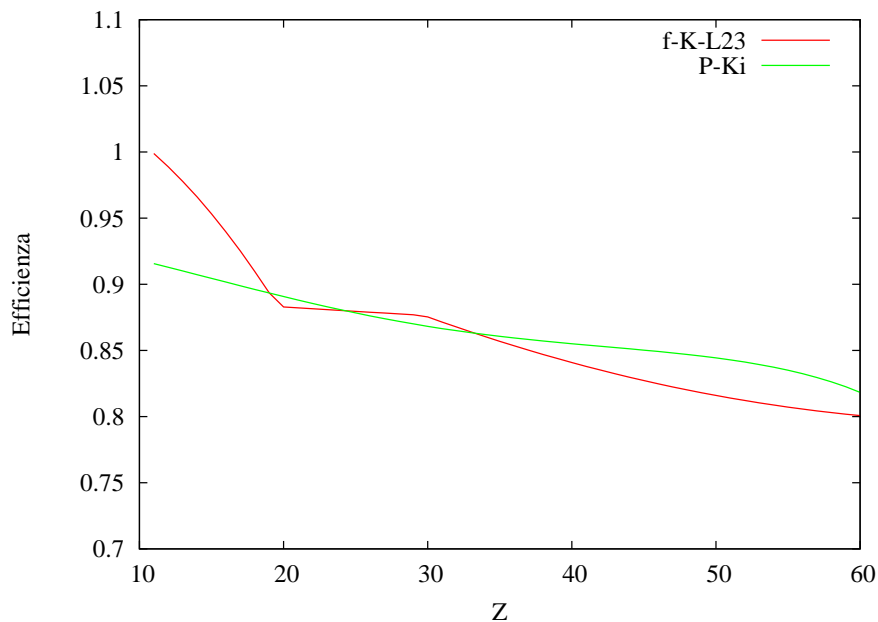


Figura 3.8: Andamento del fattore di assorbimento di soglia P_{Ki} [41] e dell'intensità di riga f_{K-L23} [42].

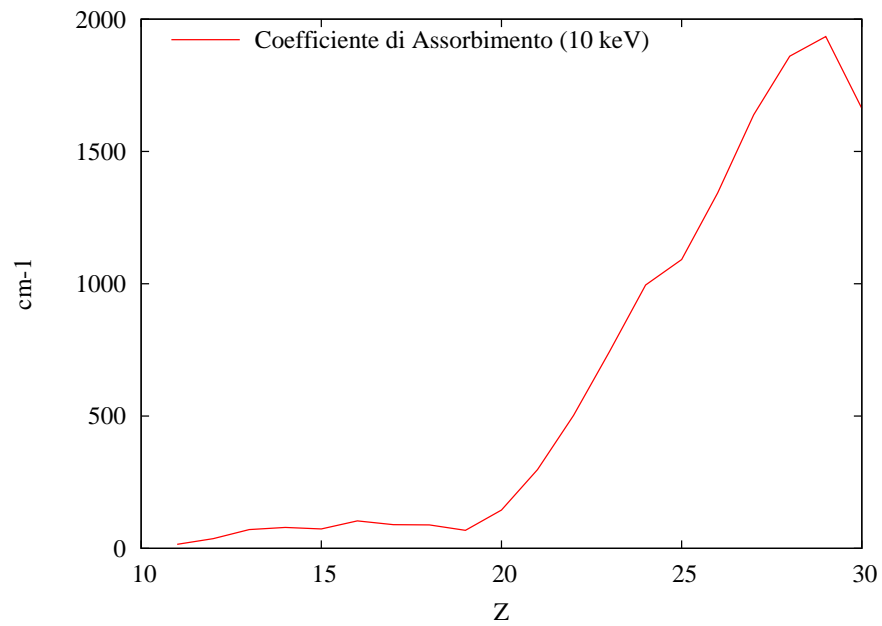


Figura 3.9: Andamento del coefficiente di assorbimento per radiazione di 10 keV [43].

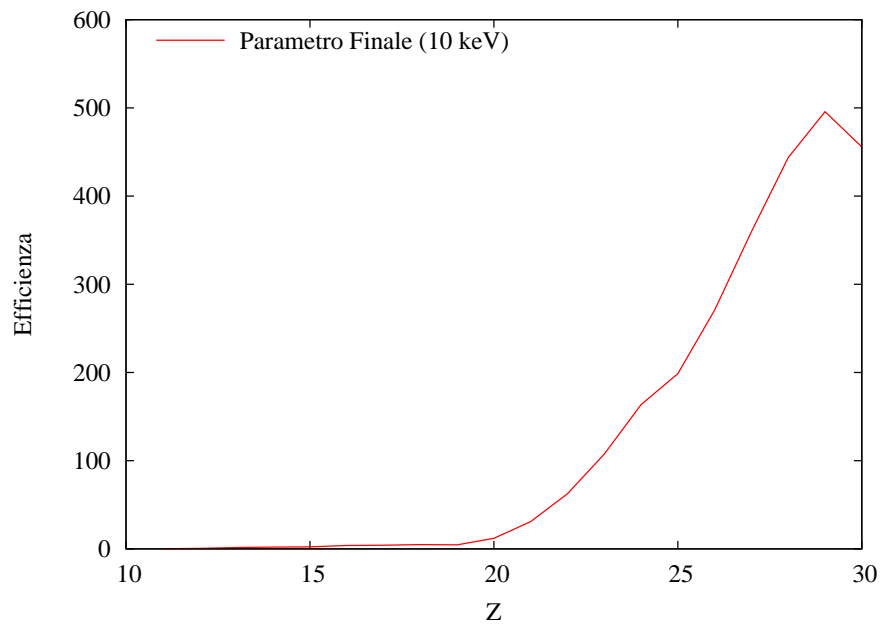


Figura 3.10: Andamento del parametro complessivo di correzione.

Per controllare la presenza di contaminazioni data la bassissima concentrazione del particolato sono state eseguite varie misure di fluorescenza X sui filtri di nuclepore, trattati con acqua ultrapura nelle stesse condizioni sperimentali dei filtri utilizzati per i campioni (fascio incidente di energia 10 keV e tempo di conteggio 600 secondi). Nelle figure 3.11 e 3.12 sono riportati gli spettri di fluorescenza assieme i fit (ottenuti tramite il software “PyMCA”[45]) delle componenti spettrali di due campioni “bianchi” di riferimento, preparati con la stessa procedura di diluizione dei campioni CDL03 1102 e CDL03 975 (campioni alpini). Si noti che il numero massimo di conteggi non supera il valore di 500 per i metalli “pesanti”, ad eccezione dello zinco e del rame. In questo specifico caso, questo risultato é legato a una contaminazione dell’apparato, determinato dalla ghiera di ottone della flangia di tenuta del detector.

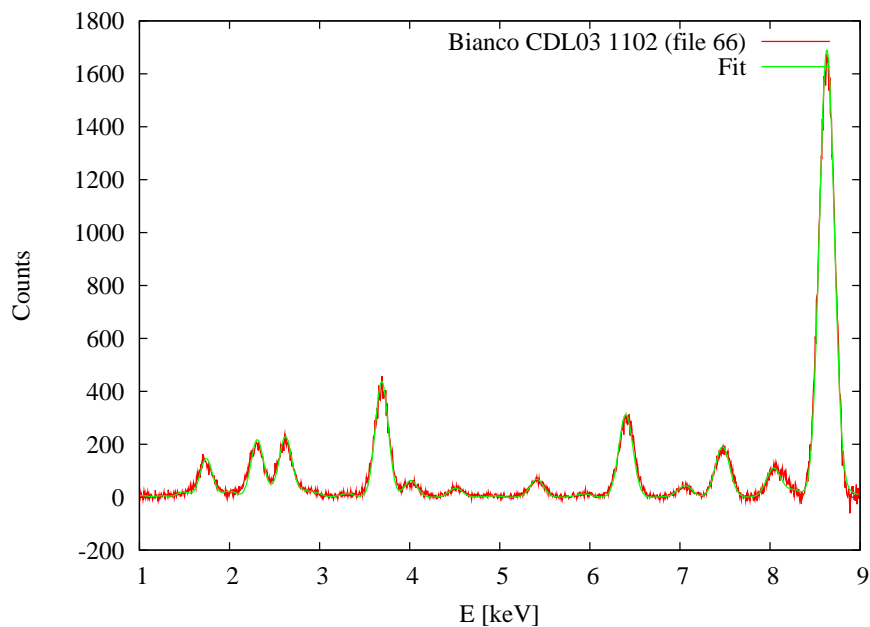


Figura 3.11: Spettro in fluorescenza del filtro “bianco”, ottenuto con la stessa procedura di preparazione del campione CDL03-1102, per la stima del segnale di fondo (sia lo spettro sperimentale che il fit sono successivi alla sottrazione del fondo).

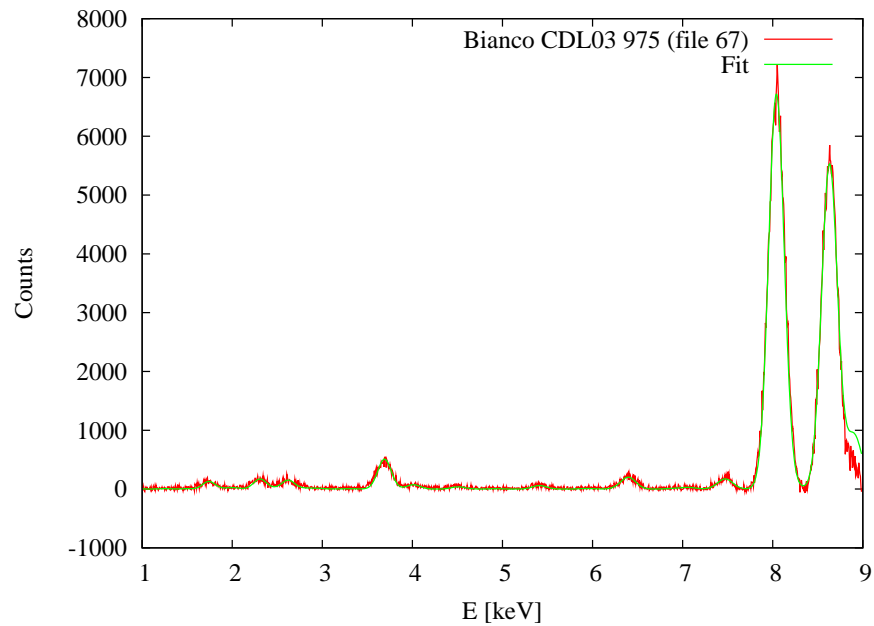


Figura 3.12: Spettro in fluorescenza del filtro “bianco” di riferimento, ottenuto con la stessa procedura di diluizione per la preparazione del campione CDL03-975, per la stima del segnale di fondo (sia lo spettro sperimentale che il fit sono successivi alla sottrazione del fondo).

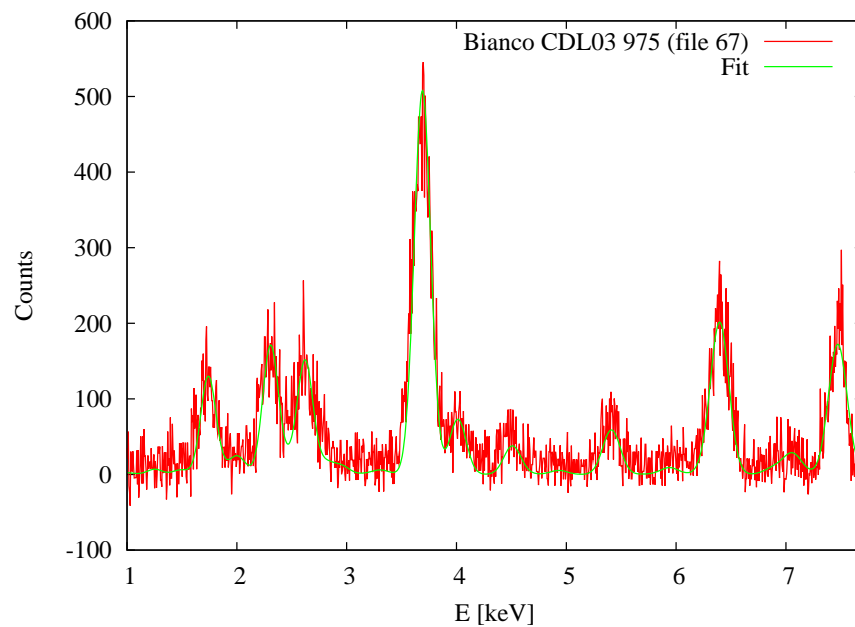


Figura 3.13: Ingrandimento della figura 3.12, per mettere in evidenza il contributo degli elementi piú leggeri.

Elemento	CDL03 1102 (File 66)		CDL03 975 (File 67)	
	Area	Err.	Area	Err.
Mg	221.15102	82.73225	309.84096	78.71612
Al	364.70281	35.83762	112.87822	30.55972
Si	2160.75548	42.87031	1956.92737	40.00205
S	1702.07684	25.05347	1369.19773	22.38008
Cl	1782.47566	25.19939	1209.61320	21.04027
K	95.19011	11.53090	43.80050	9.49989
Ca	1264.03453	11.48173	1521.85216	12.15220
Ti	19.26556	0.89845	22.23689	0.89845
Cr	14.96549	0.41771	13.59829	0.39753
Mn	0.65472	0.24263	0.26258	0.21796
Fe	42.90415	0.45045	28.23014	0.39137
Ni	16.46758	0.24788	15.73059	0.26816
Cu	8.57214	0.23803	557.29409	1.15991
Zn	146.64981	0.73500	508.87424	1.27474

Tabella 3.2: Risultati dei fit dei “bianchi” dei campioni CDL03 1102 e CDL03 975. La presenza di elementi pesanti, quali cromo, nichel, rame e zinco sono riconducibili al contributo delle pareti della camera sperimentale (acciaio da vuoto, AISI316LN). La presenza eccessiva del rame e dello zinco é invece riconducibile a una contaminazione della ghiera di ottone della flangia di tenuta del detector.

3.5 Normalizzazione

La necessità di interpretare i risultati ha suggerito l'identificazione di un parametro in grado di confrontare le concentrazioni degli elementi nei vari campioni. Una volta stimate le concentrazioni, sono state ottenute le percentuali degli elementi dopo la correzione con il fattore di figura 3.10. In seguito è stato preso come riferimento il silicio e in figura 3.14 è riportata la sua concentrazione nei campioni in modo da poter valutare la sua massima variazione di concentrazione nei campioni.

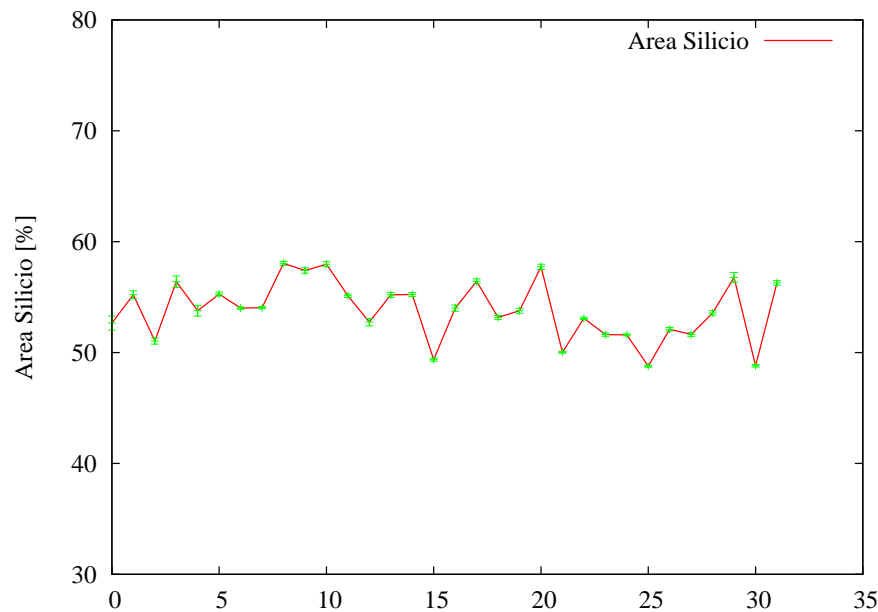


Figura 3.14: Concentrazione percentuale di silicio nei campioni Talos Dome e Colle del Lys. L'andamento è sostanzialmente costante intorno al 53.8 %.

L'andamento della concentrazione del silicio è sostanzialmente costante con un valore medio di 53.8% e una deviazione standard di circa $\sigma \sim 2.5\%$. L'errore massimo è (uguale a 3 volte la deviazione standard) di $\sim 7.5\%$. Questo comportamento ci permette di normalizzare tutti i campioni rispetto alla variazione del silicio, con un errore massimo del $\pm 7.5\%$.

3.6 Risultati XRF

I particolati insolubili misurati presso lo Stanford Synchrotron Radiation Lightsource sono campioni ottenuti da carotaggi dei ghiacciai antartici ed alpini ("Talos Dome" in Antartide e ghiacciaio del Lys nelle Alpi). In particolare, il materiale dei ghiacci artici provengono dal periodo "glaciale - interstadiale" ed "interglaciale" o "holocenico". In tabella 3.3 sono riportati tutti i campioni, mentre nelle tabelle 3.4, 3.5 e 3.6 sono riportati

i risultati delle analisi. In questo caso tutti i valori sono riferiti alla concentrazione di silicio (vedi §3.5).

Talos Dome - Periodo Interglaciale - Holocene					
Numero File	Campione	Quantità	Età da	a	Note
43	TD05-508A2→514A1	6.4 μg	7616.24	7743.98	
38	TD05-588A2→593A2	3.4 μg	9329.08	9439.34	
46	TD05-652A2→657A2	5.4 μg	10817	10942.4	
Talos Dome - Periodo Glaciale - Interstadiale					
Numero File	Campione	Quantità	Età da	a	Note
36	TD05-1008A2→1010A2	3.5 μg	35062.7	35214.2	
42	TD05-1052A2→1055A1	2.4 μg	38441.4	38672	
45	TD05-1092A2→1094A2	4.2 μg	41991.6	42150.8	
34	TD05-1176A2→1179A1	9.4 μg	48269.9	48600.6	
35	TD05-1240A2→1242A2	7.6 μg	56091	56373.7	
44	TD05-1278A2→1283A2	6.6 μg	62323.3	63596.5	R1 (3 Dep. per ripetibilità)
37	TD05-1278A2→1283A2	6.6 μg	62323.3	63596.5	R2 (3 Dep. per ripetibilità)
39	TD05-1278A2→1283A2	6.6 μg	62323.3	63596.5	R3 (3 Dep. per ripetibilità)
41	TD05-1279	10 μg	62578.5	62578.5	(Probabile vulcanico)
40	TD05-1289A1→1291A2	14.4 μg	65316	65927.2	
Colle del Lys					
Numero File	Campione	Quantità	Età da	a	Note
33	CDL03-945→965	18 μg	1976.44	1975.96	
54	CDL03-971	19 μg	1975.88	1975.88	(Sahariana; FILTRO 0.4 μm)
57	CDL03-971	19 μg	1975.88	1975.88	(Sahariana; FILTRO 0.2 μm)
61	CDL03-975→977	19 μg	1975.82	1975.77	(Probabile sahariana)
58	CDL03-1033→1044	16 μg			
55	CDL03-1062→1066	9 μg	1974.25	1974.17	R1 (3 Dep. per ripetibilità)
60	CDL03-1062→1066	9 μg	1974.25	1974.17	R2 (3 Dep. per ripetibilità)
62	CDL03-1062→1066	9 μg	1974.25	1974.17	R3 (3 Dep. per ripetibilità)
56	CDL03-1102→1105	19 μg	1973.51	1973.43	(Probabile sahariana)

Tabella 3.3: Caratteristiche dei campioni analizzati.

Z	26		27		28		29		30		31		32	
	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.
12	8.18009	1.14940	4.03700	0.45518	2.69318	0.39224	4.92432	0.72994	5.63923	0.78698	3.81366	0.23564	8.20957	0.15005
13	18.36958	0.70431	24.97633	0.39522	25.67193	0.34633	17.58664	0.50769	22.66496	0.56504	24.61146	0.20271	32.78814	0.14436
14	100.00000	1.20803	100.00000	0.63469	100.00000	0.54884	100.00000	0.92154	100.00000	0.91378	100.00000	0.31961	100.00000	0.20718
16	8.44019	0.29147	5.56616	0.12233	2.19190	0.08036	4.90007	0.17509	7.22265	0.20515	5.55595	0.06125	0.95399	0.02103
17	13.60987	0.34197	5.43803	0.11949	3.69603	0.09156	9.17251	0.21711	10.96931	0.23649	4.97604	0.05797	1.55730	0.02380
19	24.56034	0.41686	28.79588	0.22947	36.09100	0.22237	26.14443	0.32467	25.61915	0.31936	28.12285	0.11455	28.49933	0.07418
20	7.06036	0.14413	3.21148	0.05515	14.57424	0.08757	7.43473	0.11156	5.14126	0.09707	5.37103	0.03380	4.09311	0.01947
22	1.52373	0.02778	1.31780	0.01332	1.95176	0.01372	1.34893	0.01987	1.23604	0.01917	1.56526	0.00729	1.47522	0.00455
24	0.23141	0.00755	0.12843	0.00299	0.10705	0.00239	0.14254	0.00464	0.23014	0.00559	0.05568	0.00115	0.04260	0.00065
25	0.07392	0.00508	0.07688	0.00234	0.17760	0.00266	0.05419	0.00329	0.06542	0.00358	0.07472	0.00113	0.09874	0.00077
26	6.03304	0.02444	6.94738	0.01373	8.23854	0.01279	4.30415	0.01576	6.01305	0.01825	6.58427	0.00668	7.33041	0.00459
28	1.41091	0.00939	0.45608	0.00289	0.37418	0.00225	1.01214	0.00615	0.94986	0.00590	0.03544	0.00051	0.02099	0.00027
29	0.03316	0.00256	0.01204	0.00088	0.01329	0.00071	0.02123	0.00161	0.02145	0.00173	0.03110	0.00052	0.00869	0.00021
30	0.37012	0.00600	0.14163	0.00204	0.13609	0.00165	0.27893	0.00395	0.20244	0.00366	0.10671	0.00095	0.08310	0.00049
Z	33		34		35		36		37		38		39	
	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.
12	8.54449	0.14087	2.58667	0.19781	2.87690	0.30306	3.06646	0.27202	3.96468	0.20506	4.06679	0.61683	3.72247	0.31542
13	33.54561	0.13506	20.42819	0.17538	18.29792	0.23851	20.21497	0.22443	25.16302	0.18013	17.77394	0.38474	22.54628	0.24768
14	100.00000	0.19191	100.00000	0.29966	100.00000	0.41983	100.00000	0.38381	100.00000	0.28319	100.00000	0.63669	100.00000	0.39639
16	0.97714	0.01962	5.40553	0.05622	8.25235	0.09479	5.85538	0.07565	4.88485	0.05099	10.03763	0.16493	6.66335	0.08286
17	1.47166	0.02162	3.20990	0.04653	5.76765	0.08266	4.50006	0.06883	2.98100	0.04313	15.84356	0.19261	5.37109	0.07627
19	28.77436	0.06877	28.48947	0.10806	27.98756	0.15031	26.09698	0.13379	28.08864	0.10103	22.36044	0.21416	26.11409	0.13796
20	2.71529	0.01553	4.41447	0.02931	2.74026	0.03540	5.71611	0.04187	7.52240	0.03393	11.26029	0.09145	7.69271	0.04836
22	1.32278	0.00401	1.38813	0.00647	1.64913	0.00985	1.28526	0.00807	1.66587	0.00661	1.74822	0.01557	1.70850	0.00944
24	0.04343	0.00060	0.04613	0.00100	0.07114	0.00165	0.04978	0.00134	0.04797	0.00098	0.12297	0.00318	0.09312	0.00174
25	0.07599	0.00065	0.05909	0.00096	0.04947	0.00134	0.05269	0.00122	0.08340	0.00104	0.07070	0.00251	0.08298	0.00153
26	7.48175	0.00432	6.15151	0.00607	6.34323	0.00862	5.52165	0.00738	6.79856	0.00599	5.94198	0.01249	6.86584	0.00840
28	0.02251	0.00025	0.04266	0.00050	0.04627	0.00074	0.06379	0.00075	0.02593	0.00041	0.23785	0.00227	0.08240	0.00088
29	0.01105	0.00021	0.01049	0.00037	0.01387	0.00062	0.00987	0.00052	0.02929	0.00045	0.02046	0.00137	0.01534	0.00063
30	0.04337	0.00036	0.05665	0.00071	0.11571	0.00135	0.07847	0.00107	0.16789	0.00096	0.09505	0.00248	0.19658	0.00151

Tabella 3.4: Risultati degli spettri di fluorescenza X normalizzati al silicio (I parte).

Z	40		41		42		43		44		45		46	
	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.
12	2.37982	0.21835	3.42123	0.20348	4.20687	0.43214	2.96838	0.33327	1.97002	0.26786	4.94617	0.34734	2.63848	0.29953
13	25.98543	0.19801	26.71202	0.18184	20.24843	0.31421	19.65799	0.24048	26.59222	0.21681	23.48404	0.26206	18.33243	0.23097
14	100.00000	0.30791	100.00000	0.27754	100.00000	0.52061	100.00000	0.40097	100.00000	0.32854	100.00000	0.41664	100.00000	0.40444
16	5.63574	0.05803	2.02993	0.03898	9.00791	0.12518	4.52728	0.07546	6.19859	0.06683	7.20187	0.09085	4.62043	0.07411
17	4.87067	0.05455	3.37387	0.04441	12.45945	0.13995	5.49972	0.07866	6.26373	0.06603	9.28285	0.09914	7.76716	0.08813
19	30.26456	0.11217	40.05844	0.11804	25.06779	0.17965	22.00702	0.12945	29.69271	0.11950	28.17087	0.15123	27.61274	0.14412
20	3.03011	0.02616	15.46750	0.04575	6.71871	0.06062	12.15739	0.05858	5.60079	0.03532	5.55021	0.04511	6.66754	0.04661
22	1.34137	0.00644	2.27324	0.00747	1.59954	0.01209	2.28262	0.01091	1.55979	0.00745	1.32832	0.00890	1.35163	0.00862
24	0.07143	0.00115	0.03972	0.00092	0.06217	0.00208	0.06427	0.00161	0.06052	0.00127	0.07722	0.00173	0.06531	0.00154
25	0.07185	0.00105	0.19683	0.00138	0.05295	0.00178	0.09596	0.00162	0.07164	0.00121	0.05706	0.00144	0.04191	0.00124
26	6.79513	0.00646	8.92303	0.00670	5.53296	0.00995	7.37586	0.00884	6.89262	0.00696	5.73712	0.00811	3.82033	0.00650
28	0.04431	0.00051	0.03593	0.00044	0.08599	0.00120	0.06389	0.00083	0.13804	0.00098	0.06084	0.00084	0.06098	0.00080
29	0.00647	0.00038	0.00850	0.00033	0.01789	0.00091	0.22815	0.00138	1.63213	0.00273	0.01785	0.00069	0.01177	0.00062
30	0.53758	0.00163	0.07012	0.00067	0.09644	0.00176	0.32562	0.00190	1.41489	0.00293	0.06861	0.00126	0.20602	0.00159
Z	47		54		55		56		57		60		62	
	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.
12	11.34742	0.13016	9.18351	0.15343	8.60058	0.24460	9.37179	0.13960	11.76356	0.16210	6.79164	0.25377	7.89050	0.27965
13	38.28766	0.11786	32.48625	0.13887	33.97702	0.21274	33.66515	0.12520	38.40631	0.13682	32.52671	0.21770	33.41170	0.24489
14	100.00000	0.16061	100.00000	0.19970	100.00000	0.29616	100.00000	0.17527	100.00000	0.18194	100.00000	0.30570	100.00000	0.34375
16	0.90820	0.01695	1.21588	0.02232	3.27584	0.04700	0.98095	0.01924	2.15881	0.02599	3.82278	0.05162	3.26763	0.05468
17	1.81336	0.01982	1.87951	0.02494	3.72103	0.04852	1.55036	0.02113	4.00767	0.03040	4.32993	0.05317	4.09720	0.05810
19	29.65179	0.05777	32.02047	0.07518	32.37036	0.11195	35.04678	0.06907	34.05387	0.07082	31.02384	0.11334	32.75772	0.13078
20	8.55568	0.02000	2.90757	0.01691	2.39586	0.02417	3.59426	0.01619	5.56986	0.01980	2.79194	0.02596	2.82333	0.02925
22	1.38616	0.00343	1.38126	0.00426	1.45901	0.00651	1.35649	0.00373	1.30593	0.00387	1.47022	0.00677	1.43786	0.00749
24	0.04881	0.00058	0.11795	0.00089	0.07501	0.00119	0.03148	0.00056	0.01245	0.00057	0.06766	0.00119	0.06917	0.00131
25	0.08277	0.00061	0.07878	0.00072	0.07024	0.00106	0.07769	0.00063	0.09141	0.00071	0.07714	0.00112	0.07054	0.00120
26	7.58144	0.00356	6.98656	0.00432	7.49842	0.00653	8.05094	0.00405	7.59470	0.00411	8.68577	0.00725	7.53581	0.00762
28	0.03199	0.00027	0.02687	0.00029	0.04859	0.00055	0.00996	0.00022	0.00956	0.00024	0.02913	0.00049	0.03470	0.00055
29	0.07125	0.00034	0.00908	0.00023	0.01949	0.00047	0.01266	0.00022	0.01513	0.00026	0.01887	0.00047	0.05973	0.00068
30	0.13373	0.00048	0.07279	0.00047	0.20265	0.00111	0.07866	0.00043	0.06111	0.00046	0.30102	0.00131	0.18577	0.00123

Tabella 3.5: Risultati degli spettri di fluorescenza X normalizzati al silicio (II parte).

Z	66		67		70		72		77		78	
	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.	Area	Err.
12	10.23489	3.82886	15.83303	4.02243	7.95173	0.30654	0.19262	0.20535	5.44228	0.18038	3.90450	0.31738
13	16.87849	1.65857	5.76814	1.56162	20.34886	0.21979	22.65933	0.43838	27.98470	0.16289	18.11714	0.21223
14	100.00000	1.98404	100.00000	2.04413	100.00000	0.37455	100.00000	0.78108	100.00000	0.24632	100.00000	0.35889
16	78.77230	1.15948	69.96671	1.14363	5.75180	0.07397	5.87652	0.14589	2.24415	0.03506	8.33587	0.08402
17	82.49317	1.16623	61.81186	1.07517	8.34658	0.08433	4.42839	0.14320	3.82403	0.04095	13.23530	0.09751
19	4.40541	0.53365	2.23823	0.48545	22.44621	0.12260	30.28952	0.28651	39.06976	0.10341	20.97262	0.11325
20	58.49966	0.53138	77.76743	0.62098	11.97559	0.05468	1.96189	0.05789	14.92773	0.04004	6.54315	0.04077
22	0.89161	0.04158	1.13632	0.04591	2.21347	0.01008	1.23163	0.01631	2.17004	0.00654	1.27012	0.00750
24	0.69260	0.01933	0.69488	0.02031	0.06585	0.00149	0.00349	0.00184	0.03263	0.00084	0.04821	0.00132
25	0.03030	0.01123	0.01342	0.01114	0.09537	0.00149	0.03839	0.00238	0.18985	0.00124	0.04769	0.00119
26	1.98561	0.02085	1.44257	0.02000	7.07879	0.00810	7.62705	0.01784	8.86962	0.00594	4.80069	0.00628
28	0.76212	0.01147	0.80384	0.01370	0.06919	0.00080	0.02703	0.00127	0.02475	0.00036	0.05875	0.00078
29	0.39672	0.01102	28.47802	0.05927	0.07883	0.00088	0.96109	0.00513	0.01200	0.00031	0.07691	0.00091
30	6.78697	0.03402	26.00374	0.06514	0.25506	0.00161	0.82641	0.00561	0.08728	0.00064	0.23499	0.00162

Tabella 3.6: Risultati degli spettri di fluorescenza X normalizzati al silicio (III parte).

3.7 Risultati XAS

Anche gli esperimenti di spettroscopia X di assorbimento (XAS) sono stati effettuati presso lo Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) alla beamline 10-2 (tabella 3.1).

Gli spettri XAS sono stati raccolti acquisendo il segnale di fluorescenza X, normalizzato al valore dell'intensità incidente, misurata utilizzando una camera di ionizzazione contenente aria a temperatura ambiente. Il segnale è stato acquisito variando l'intervallo energetico con un passo costante di 10 eV nella regione di pre-soglia (compresa tra 6880 e 6990 eV), seguito da una acquisizione nella regione di soglia con passo di 0.35 eV fino a 7140 eV, ed infine conclusa da una acquisizione con passo ad energia variabile, ma costante in numero d'onda k , fino all'energia di 7350 eV. Gli spettri sono stati acquisiti con un tempo di integrazione per punto di 5 s, con un numero di ripetizioni variabile tra 1 e 10, dipendente dalla concentrazione dell'elemento nel campione. Di seguito saranno presentati i risultati delle concentrazioni elementali degli spettri XRF insieme agli spettri di assorbimento.

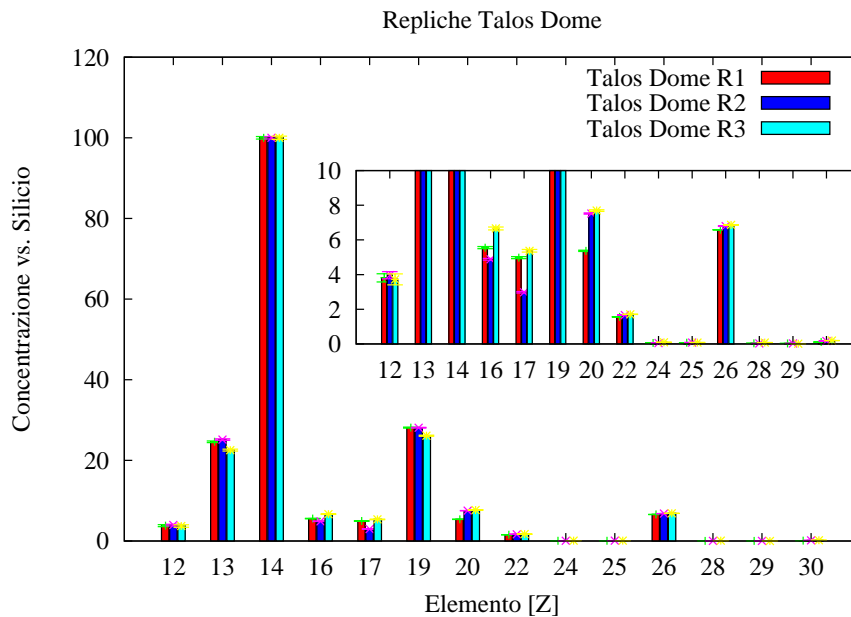


Figura 3.15: Spettro di fluorescenza delle repliche del campione antartico. Tutte le concentrazioni sono confrontabili entro l'errore introdotto dal riferimento alla concentrazione del silicio.

Sono stati considerati due campioni (uno antartico, TD05-1278A2 \rightarrow 1283A2, e uno alpino, CDL03-1062 \rightarrow 1066) ripetuti in 3 repliche ciascuno, in modo da valutarne la ripetibilità delle misure e testare il procedimento di preparazione dei campioni. La prima serie di repliche riguardano il campione antartico. In figura 3.15 vengono riportati i risultati della fluorescenza. Si notano solo scostamenti delle concentrazioni, in qualche caso superiori agli errori calcolati dal fit. Questo è probabilmente dovuto al fatto che gli

spettri sono normalizzati al silicio (si veda il §3.5) ed è necessario, pertanto, considerare anche l'errore relativo al silicio preso come standard. Nelle repliche, un secondo contributo legato alla maggiore o minore presenza di qualche elemento, è invece riconducibile al setup sperimentale. Il diametro dei supporti polimerici è di circa 2 cm mentre il fascio incidente ha dimensioni di circa $1 \times 3 \text{ mm}^2$. Se i campioni non sono uniformemente distribuiti sul supporto, è possibile illuminare aree con diverse concentrazioni e, dunque, possono emergere piccole differenze tra i risultati.

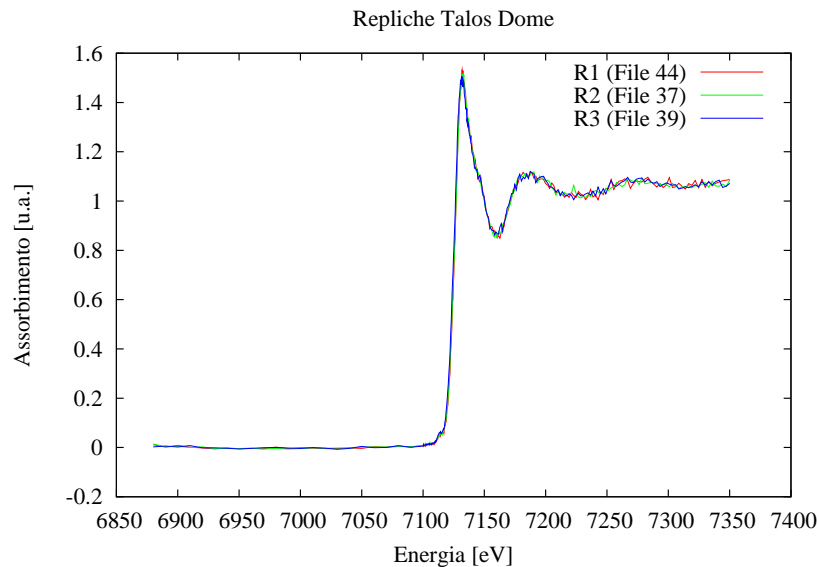


Figura 3.16: Spettri di assorbimento delle repliche del campione antartico.

Comunque, la buona ripetibilità ottenuta dalla fluorescenza è confermata anche dall'assorbimento X. La sensibile presenza di rumore non consente, tuttavia, determinare la coordinazione e lo stato di ossidazione. Confrontando gli spettri nelle figure 3.16 e 3.17, ad eccezione di un leggero spostamento dell'energia di soglia per la replica "R3", gli andamenti sono sostanzialmente identici. Questo spostamento può essere imputabile o ad una non perfetta omogeneità nella deposizione del campione sul filtro polimerico, o ad una diversa illuminazione del campione, in quanto come sottolineato prima il fascio ha dimensioni più piccole del campione.

Il secondo caso preso in esame sono le repliche dei ghiacci alpini, in particolare il campione CDL03-1062 \rightarrow 1066. In figura 3.18 sono mostrate le concentrazioni delle 3 repliche. A differenza del caso antartico, questi campioni risultano molto simili e le concentrazioni sono quasi sempre confrontabili anche entro l'errore stimato dal fit. Questa differenza (campioni antartici e alpini) può essere riconducibile ad una maggiore omogeneità del particolato nella fase di deposizione.

Tale ipotesi è ulteriormente avvalorata dall'analisi degli spettri XAS mostrati nelle figure 3.19 e 3.20 per le 3 repliche. A differenza della figura 3.17, nei campioni alpini le soglie si sovrappongono tutte molto bene, mentre c'è una discordanza sul picco di soglia è visibile solo per la replica R3.

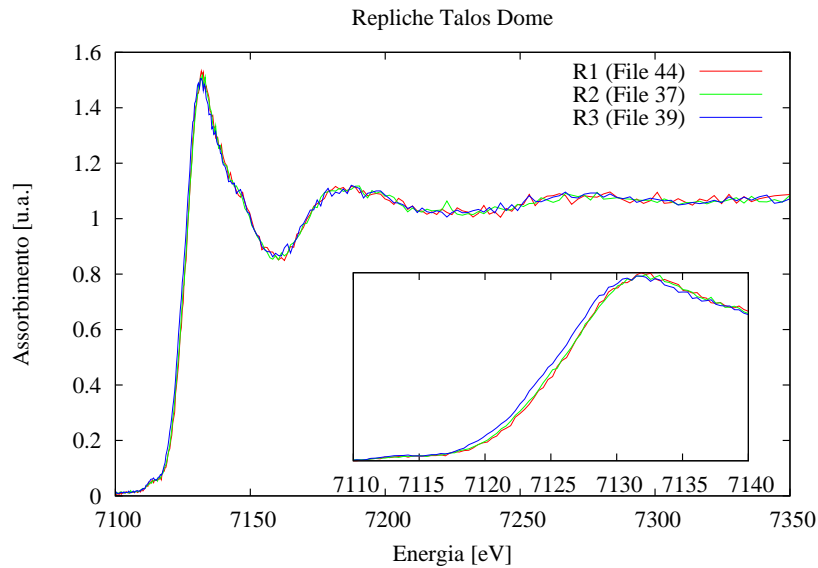


Figura 3.17: Due ingrandimenti degli spettri di assorbimento delle repliche del campione antartico: il primo riguarda la soglia e la prima oscillazione completa, il secondo mostra la soglia e il picco alla soglia. L'unica anomalia presente è un leggero spostamento della replica R3 di circa 0.84 eV, riconducibile a fattori di deposizione e di non omogeneità di illuminazione determinato dalle piccole dimensioni del fascio di raggi X.

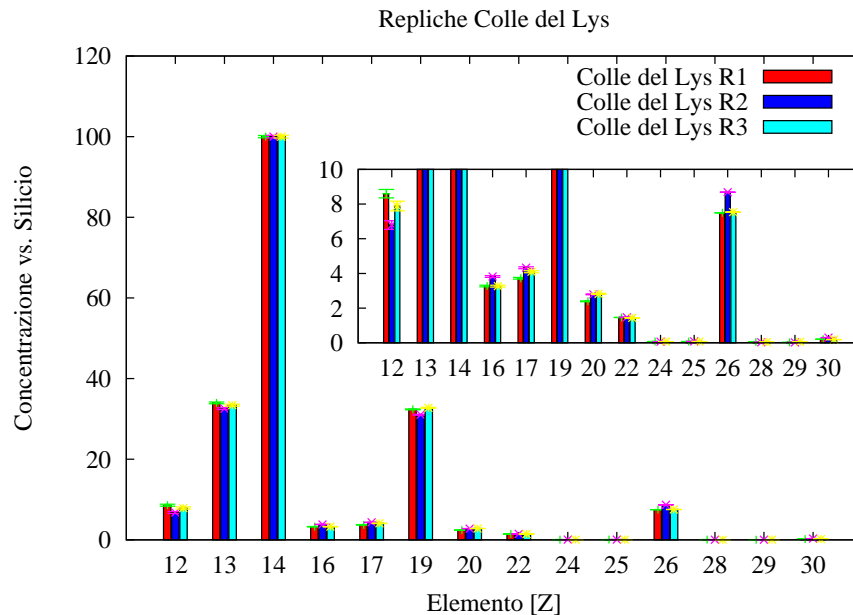


Figura 3.18: Spettri di fluorescenza delle repliche del campione alpino. A differenza del campione antartico, le concentrazioni delle repliche alpine sono molto simili.

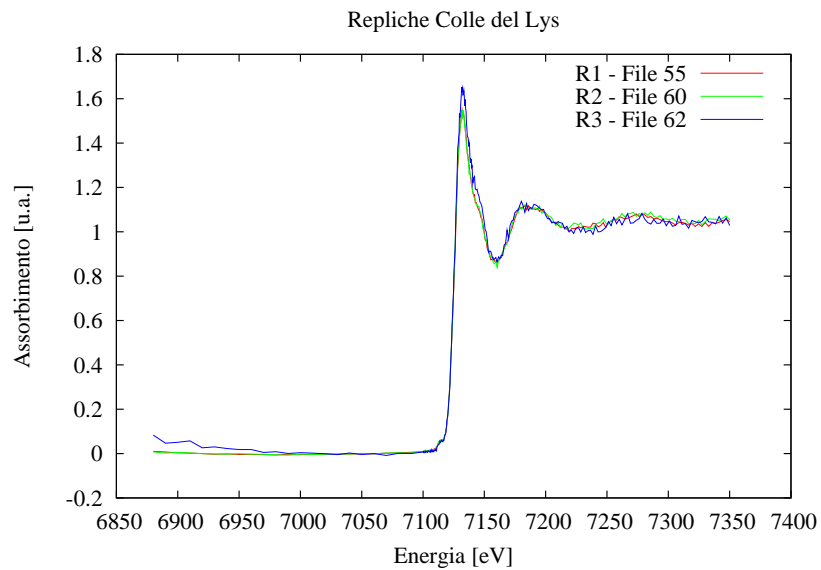


Figura 3.19: Spettri di assorbimento delle repliche del campione alpino.

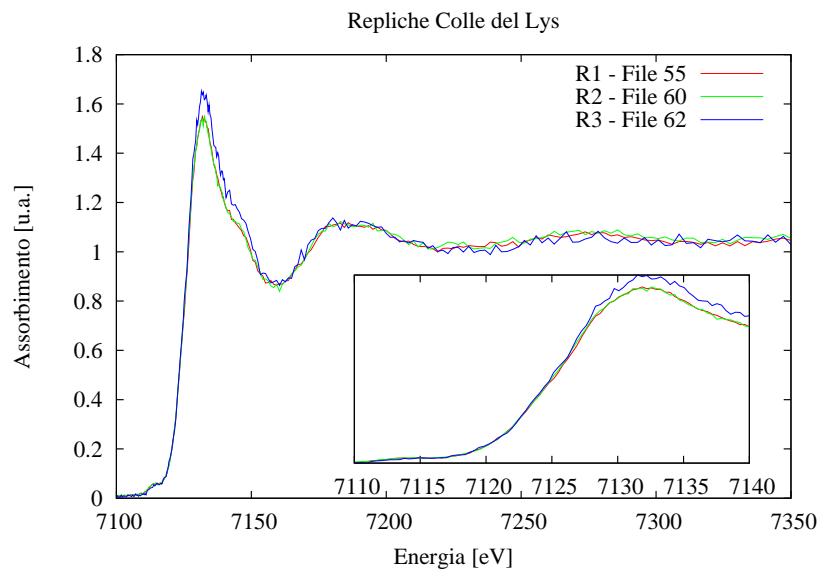


Figura 3.20: Due ingrandimenti degli spettri di assorbimento delle repliche del campione alpino: il primo riguarda la soglia e la prima oscillazione completa, il secondo evidenzia la soglia e il picco della soglia. A differenza della figura 3.17, nei campioni alpini le soglie si sovrappongono tutte molto bene, mentre il picco di soglia risulta piú intenso solo per la replica R3.

3.7.1 Campioni Glaciali

Una serie di campioni riguarda il periodo noto come “Glaciale” o “Interstadiale”. Come descritto nel §1.4, nelle fasi glaciali, il clima estremamente secco comporta un ridotto flusso idrogeologico, causa principale del contributo al forte aumento della deposizione di polveri causato dalla minore efficienza nella rimozione degli aerosol atmosferici a latitudini piú elevate da parte delle precipitazioni.

In figura 3.21 viene riportata la concentrazione per i campioni glaciali normalizzati al silicio. È ben evidente una anomalia nel campione 1279A1→A2. C'è una maggiore presenza di ^{20}Ca , circa 3 volte maggiore che negli altri campioni, il 20% in piú di ^{19}K e di ^{26}Fe . Al contrario, c'è meno ^{16}S e ^{17}Cl (circa il 20-30% in meno).

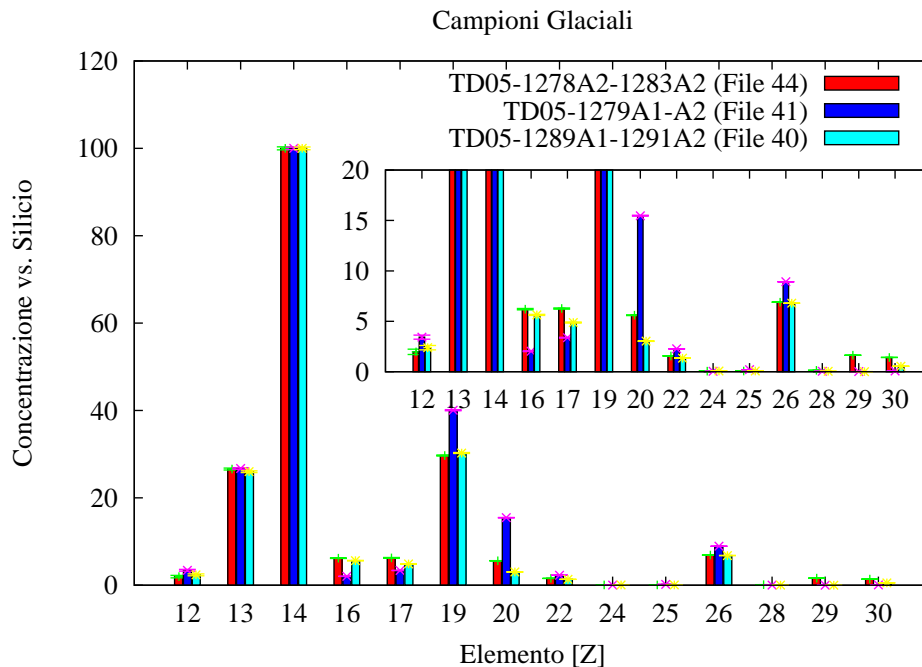


Figura 3.21: Spettri di fluorescenza dei campioni glaciali. Il campione vulcanico, TD05-1279, presenta numerose differenze, ossia una presenza maggiore di ^{19}K , ^{20}Ca e ferro (26) ed una minore quantità di ^{16}S e ^{17}Cl .

Le anomalie del campione vulcanico sono messe in evidenza anche dalla spettroscopia di assorbimento (figure 3.22 e 3.23). Le differenze del campione 1279A1, rispetto agli altri due glaciali, sono principalmente alla soglia, con una minore altezza del picco e lo spostamento delle strutture di scattering multiplo nella regione “IMS”. Viceversa, gli altri due campioni non mostrano differenze sostanziali.

I campioni del periodo interstadiale misurati sono 5. Osservando lo spettro XRF in figura 3.24, alcuni elementi del TD05-1052A2 risultano maggiormente presenti rispetto agli altri. In particolare, la presenza di ^{17}Cl , fino a tre volte piú alta rispetto al TD05-1176A2, e dello ^{16}S , mentre la concentrazione di Fe è praticamente la stessa.

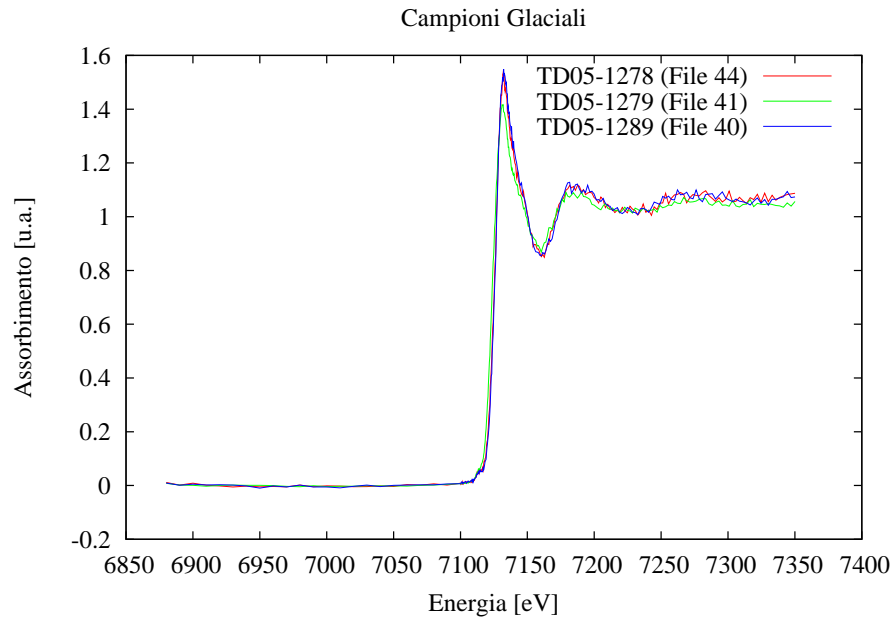


Figura 3.22: Spettri di assorbimento dei campioni glaciali.

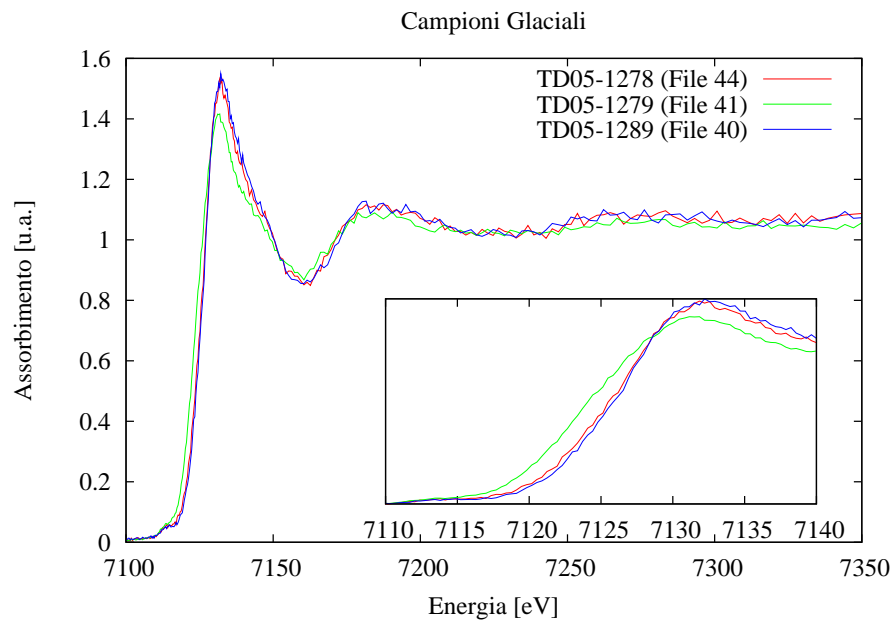


Figura 3.23: Spettri di assorbimento dei campioni glaciali, nella zona di pre-edge, della soglia e nella regione IMS. È evidente la differenza del campione vulcanico (TD05-1279) rispetto agli altri con un netto spostamento della soglia, un picco di soglia di minore intensità ed un generale spostamento delle oscillazioni nella regione IMS.

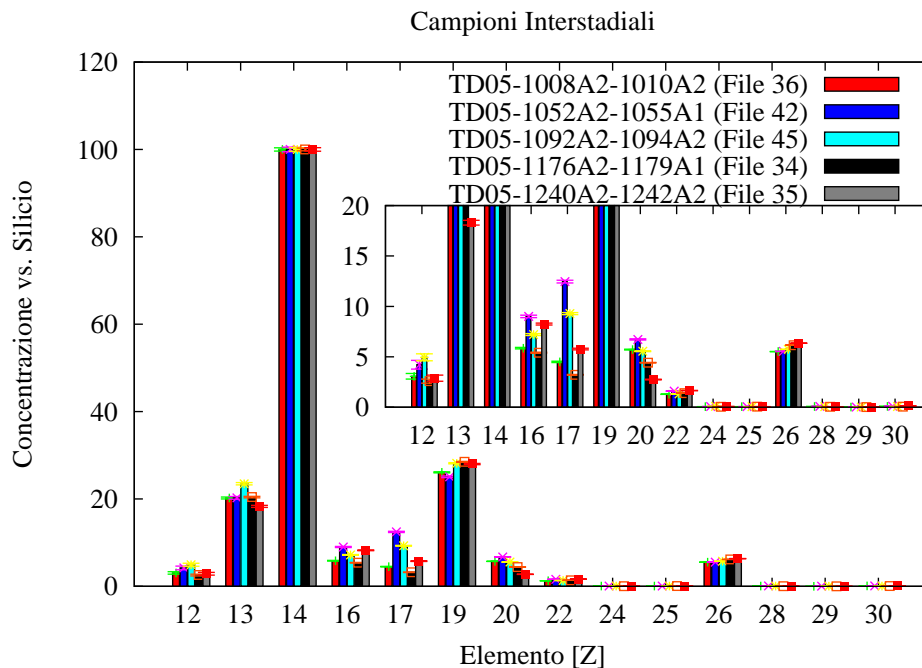


Figura 3.24: Spettri di fluorescenza dei campioni interstadiali. Le concentrazioni sono abbastanza simili, con piccole differenze solo per lo ^{16}S e il ^{17}Cl .

Anche in questo caso, come per i campioni glaciali, le differenze nella fluorescenza sono piú evidenti nello spettro di assorbimento. Nelle figure 3.25 e, in particolar modo, nella 3.26, é visibile una diversa oscillazione nella regione IMS. Il TD05-1008A2 ha invece una piccola differenza alla soglia. Nonostante la normalizzazione dello spettro, sia il picco di soglia che la successiva oscillazione sono diverse. Tuttavia, a differenza di quanto osservato nel campione vulcanico per i campioni glaciali, la soglia é praticamente la stessa in tutti e 5 i campioni.

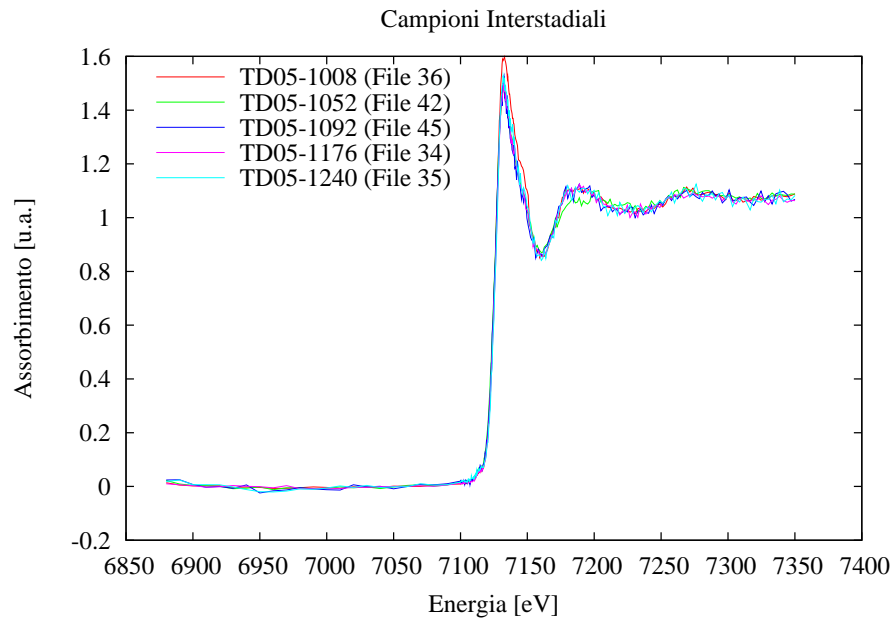


Figura 3.25: Spettri di assorbimento dei campioni interstadiali.

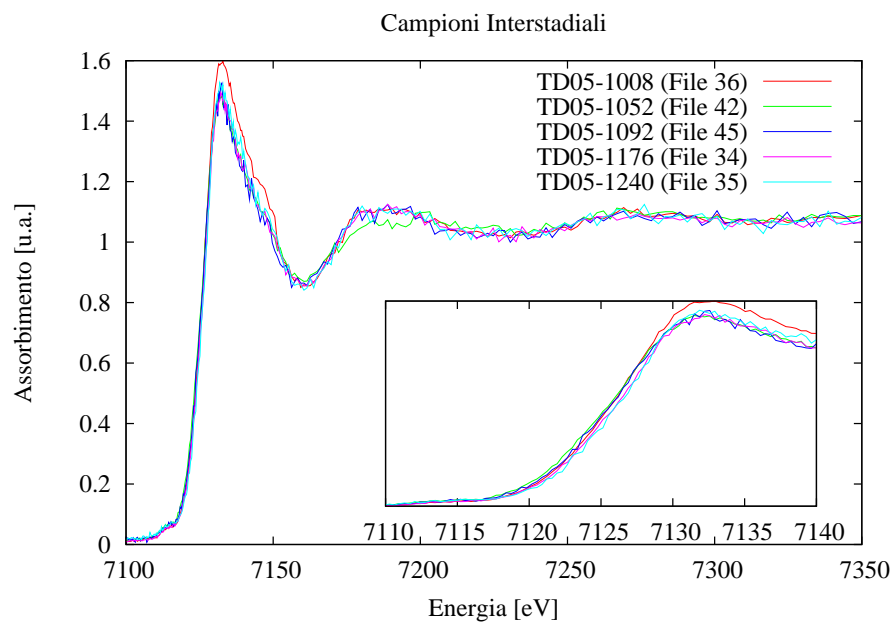


Figura 3.26: Spettri di assorbimento dei campioni interstadiali, nella zona di pre-soglia, della soglia e nella regione IMS. La posizione della soglia é la stessa per tutti i campioni, mentre il campione TD05-1008 ha un picco di soglia piú intenso e nella zona intermedia (IMS) le oscillazioni del TD05-1052 appaiono differenti rispetto alle altre.

3.7.2 Campioni Interglaciali

Per il periodo olocenico o interglaciale, abbiamo preso in considerazione solo 3 campioni. In figura 3.27 sono rappresentati i loro spettri XRF. Il TD05-588A2 presenta una notevole differenza nello ^{16}S e nel ^{17}Cl , mentre il TD05-652A2 presenta una concentrazione maggiore di ^{19}K e una minore quantità di ^{20}Ca .

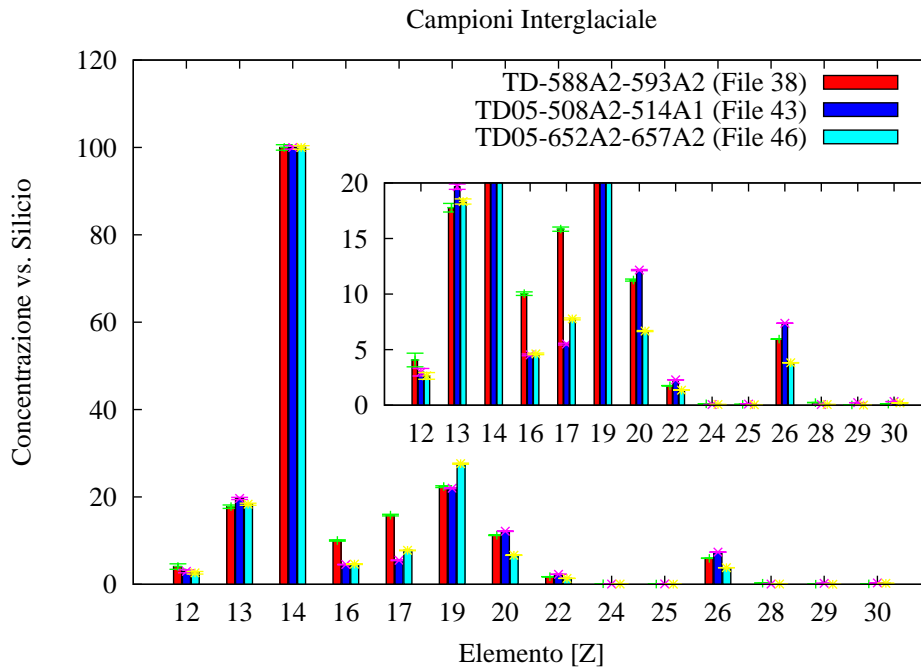


Figura 3.27: Spettri di fluorescenza dei campioni interglaciali. Qui, le differenze sono nelle concentrazioni dello ^{16}S , del ^{17}Cl , elementi piú abbondanti nel TD05-588, del ^{19}K piú abbondante nel TD05-652, e nel ^{20}Ca meno presente nel TD05-652.

Al contrario dei campioni glaciali ed interstadiali, gli spettri di assorbimento olocenici, figure 3.28 e 3.29, non presentano differenze sostanziali alla soglia del ferro. In particolare, entro il rumore le misure di assorbimento sono identiche.

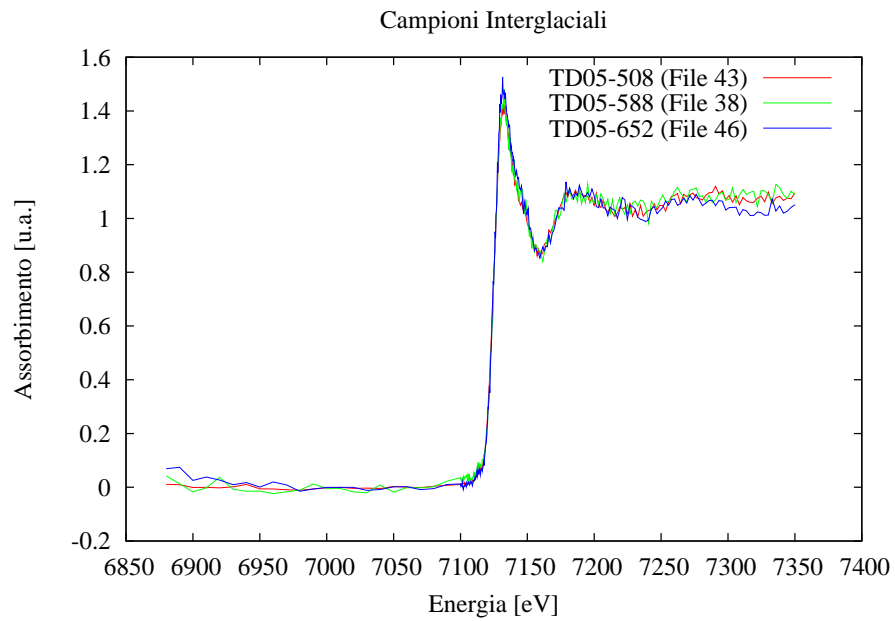


Figura 3.28: Spettri di assorbimento dei campioni interglaciali.

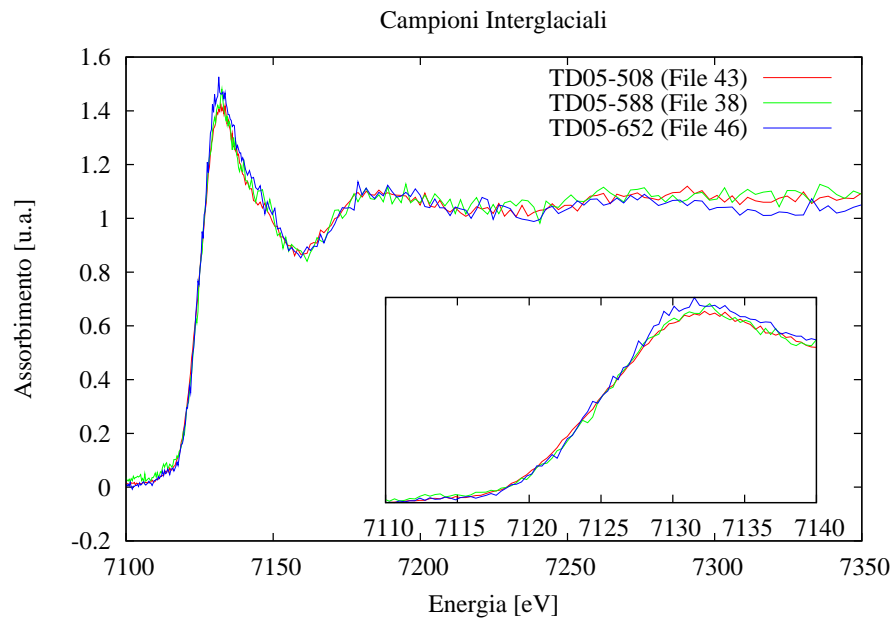


Figura 3.29: Spettri di assorbimento dei campioni interglaciali nella zona di pre-edge, soglia e nella regione IMS. Entro il rumore, tutti gli spettri mostrano le stesse caratteristiche.

3.7.3 Prima Comparazione Talos Dome

Avendo acquisito un numero elevato di campioni, abbiamo preso in considerazione solo alcuni campioni significativi per ogni periodo, in particolare due campioni glaciali, uno dei quali vulcanico, uno interstadiale ed uno olocenico. In figura 3.30 sono confrontate le loro concentrazioni. I campioni glaciali presentano una piú alta concentrazione di ^{13}Al , mentre il campione vulcanico (TD05-1279) ha concentrazioni inferiori di ^{16}S e ^{17}Cl , presenti, invece, in misura maggiore nel campione interstadiale. Una notevole differenza nei due glaciali é invece nel ^{19}K e nel ^{20}Ca , elementi contenuti in maggiore concentrazione nel campione vulcanico.

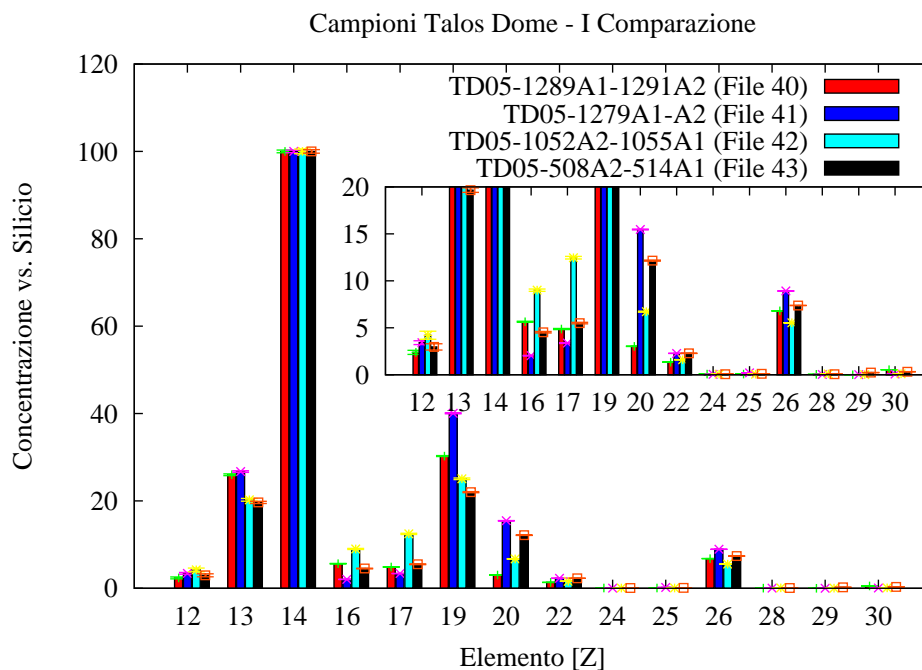


Figura 3.30: Spettri di fluorescenza di alcuni campioni significativi per ogni periodo: due campioni glaciali, uno dei quali é vulcanico, uno interstadiale ed uno olocenico. Le differenze piú evidenti sono nel contenuto di ^{16}S , ^{17}Cl , ^{19}K , ^{20}Ca e ^{26}Fe .

Nelle figure 3.31 e 3.32 sono confrontati gli spettri di assorbimenti XAS. Nonostante il rapporto segnale rumore non sia ottimale, a causa delle concentrazioni troppo basse del particolato, é riconoscibile il segnale di pre-soglia nel campione glaciale TD05-1289A1. Il valore di soglia é differente per tutti e quattro i campioni, a partire dal campione vulcanico (TD05-1279A1) per finire all'altro campione glaciale (TD05-1289A1). Anche la soglia presenta diverse intensità, mentre nella regione intermedia si hanno notevoli somiglianze, se non fosse che l'interstadiale (TD05-1052A2) presenta una oscillazione di minore ampiezza.

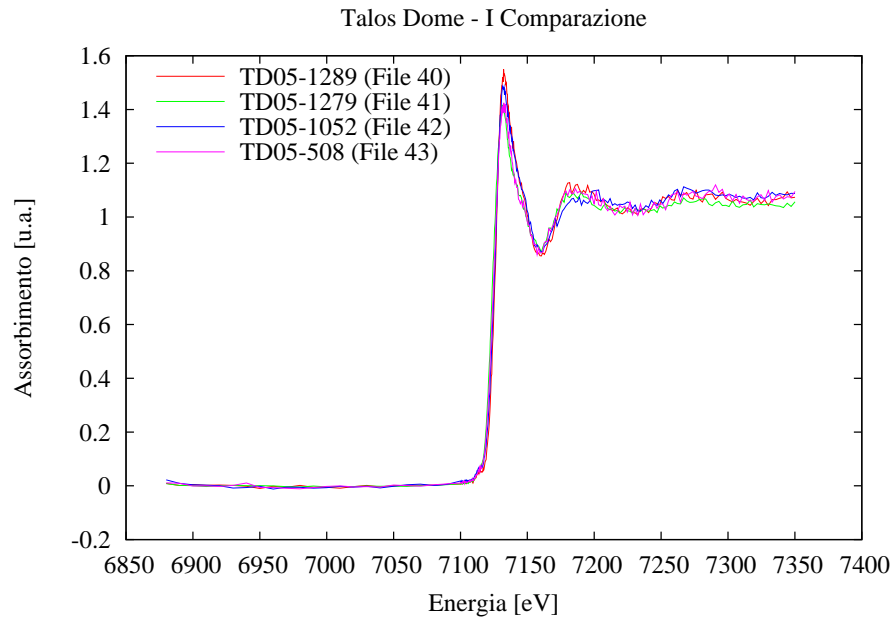


Figura 3.31: Spettri di assorbimento di alcuni campioni del carotaggio di Talos Dome.

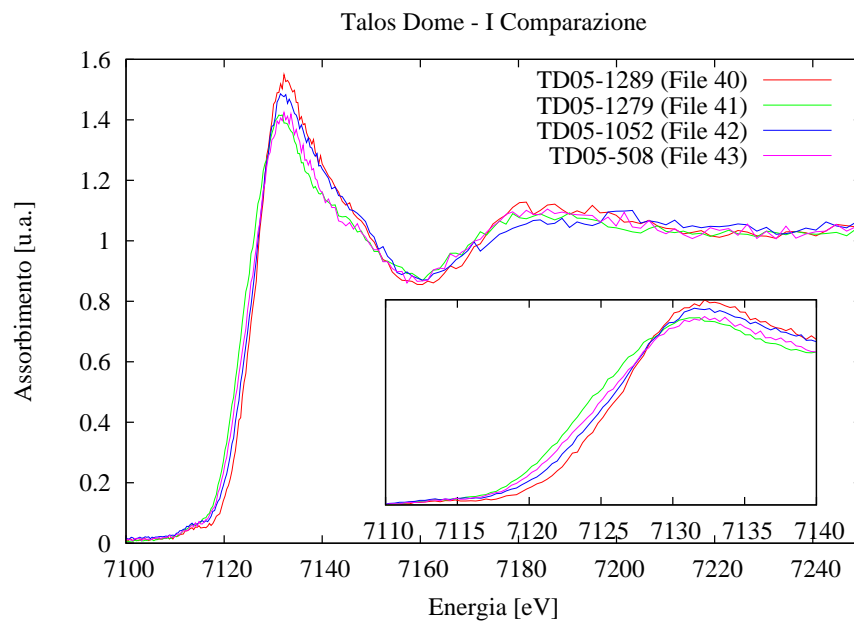


Figura 3.32: Spettri di assorbimento di alcuni campioni del carotaggio di Talos Dome, nella zona di pre-soglia, soglia e IMS. La posizione della soglia é differente per ogni campione, cosí come l'intensitá del picco di soglia e le oscillazioni (in posizione ed intensitá) delle oscillazioni della regione intermedia di scattering multiplo (IMS).

3.7.4 Campioni Colle del Lys

In figura 3.33, vengono mostrate le concentrazioni dei campioni del ghiacciaio del Lys. Trascurando piccole variazioni di ^{12}Mg , ^{13}Al e ^{19}K , gli elementi rivelati sono sostanzialmente costanti per tutti i campioni.

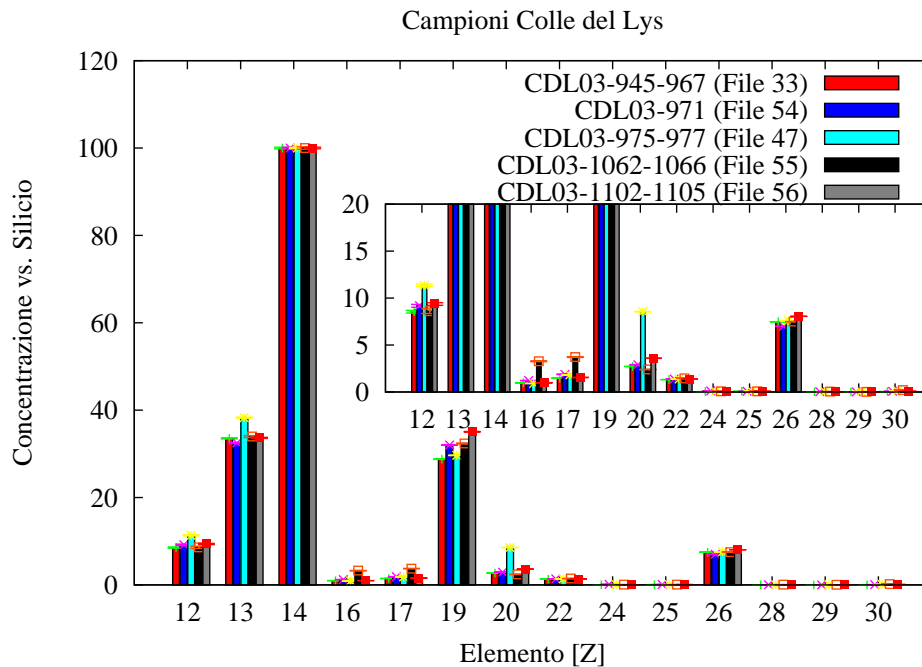


Figura 3.33: Spettri di fluorescenza dei campioni alpini. Le concentrazioni misurate sono simili, fatta eccezione per una concentrazione maggiore del ^{20}Ca nel campione CDL03-975.

Nelle figure 3.34 e 3.35, sono confrontati gli esperimenti XAS sui campioni del Lys. Gli andamenti sono simili, ad eccezione del CDL03-945. Sfortunatamente il rapporto segnale rumore di questa misura non è sufficientemente elevato. Tuttavia è possibile osservare uno spostamento della soglia, un picco di soglia più basso ed un andamento differente del segnale nella regione IMS. Queste differenze devono comunque essere confermate da ulteriori acquisizioni con un più elevato rapporto segnale/rumore.

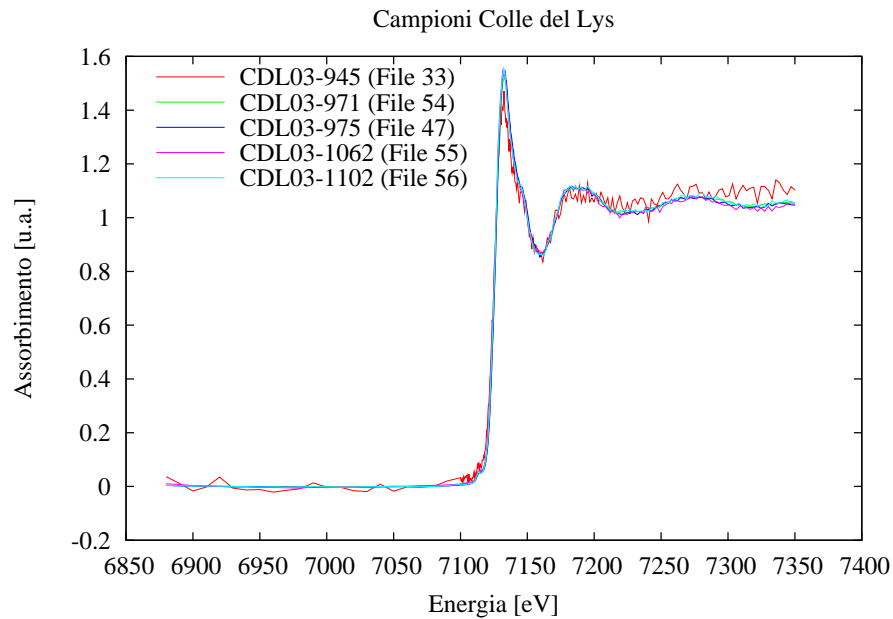


Figura 3.34: Spettri di assorbimento dei campioni alpini.

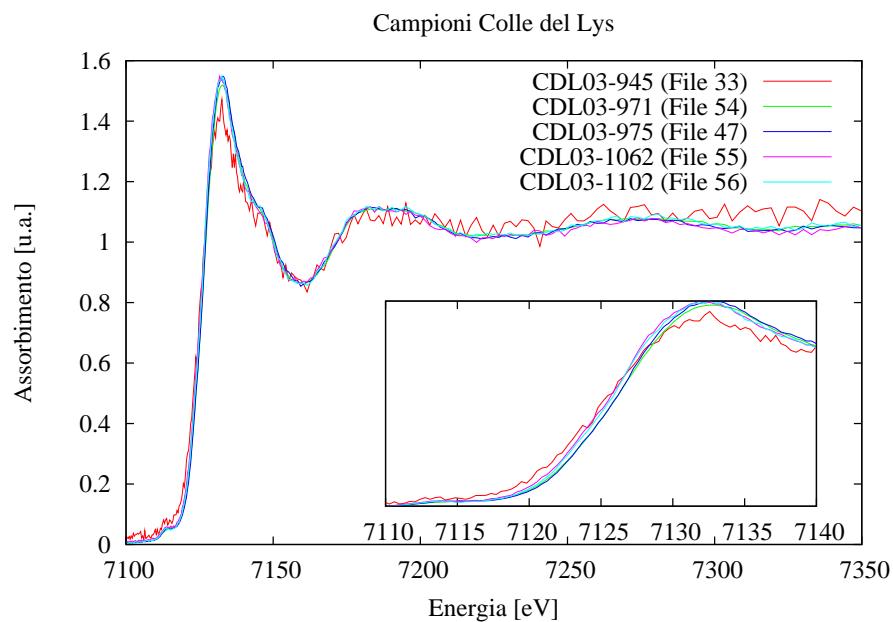


Figura 3.35: Spettri di assorbimento dei campioni alpini nella zona di pre-soglia, di soglia e nella regione di IMS. La soglia del campione CDL03-945 è leggermente spostata così come la posizione del campione CDL03-975. Inoltre, sia l'intensità di picco che le prime oscillazioni nella regione IMS del CDL03-945 sono minori rispetto agli altri campioni.

3.8 Conclusioni sulle misure a SSRL

L'analisi di uno stesso campione preparato in piú "run" di misura consente di capire quanto sia importante caratterizzare anche la preparazione dei campioni stessi; dall'altro mostra la sensibilità dell'apparato sperimentale, che é uno degli obiettivi del lavoro di questa tesi.

Le repliche, sia quella relativa a Talos Dome che quella dei ghiacciai alpini, hanno evidenziato piccole differenze, ma significative, sia negli spettri di fluorescenza che in quelli di assorbimento. In figura 3.15 e 3.18 sono mostrati gli spettri di fluorescenza sia per le repliche del Talos Dome che per il Colle del Lys; in particolare, per il primo set si notano variazioni nelle concentrazioni di S, Cl e Ca, superiori all'errore di valutazione del Si come parametro di riferimento. Negli spettri dei ghiacciai alpini, invece, le differenze nelle concentrazioni sono molto minori e riguardano solo il Fe e il Si.

Anche gli spettri di assorbimento (figure 3.16 e 3.17 per le repliche di Talos Dome e 3.19 e 3.20 per il Colle del Lys) mostrano differenze. Nella replica 3 del Talos Dome si osserva uno spostamento della soglia, evidenziando una presenza possibile di concentrazione di Fe^{2+} maggiore che negli altri due. Nelle repliche dei campioni alpini, invece, mentre le posizioni delle soglie sono le stesse e lo stato di ossidazione del ferro é lo stesso, le strutture indicano differenze sulla struttura locale intorno al sito del ferro stesso.

Queste differenze indicano le potenzialità dell'apparato sperimentale. Piccole differenze di elementi mineralogici, seppur in bassissime concentrazioni, sono stati evidenziati sia negli spettri di fluorescenza che in quelli di assorbimento. Rimane comunque da capire se le differenze osservate sono dovute alla preparazione dei campioni o a possibili disomogeneità della deposizione del campione, disomogeneità che possono essere valutate e misurate solo effettuando misure in diverse posizioni del campione.

Successivamente é necessario confrontare gli spettri di assorbimento con quelli di materiali di riferimento, in particolar modo di fillosilicati e di miche.

Nella precedente campagna di misure, [8], sono stati acquisiti come campioni di riferimento spettri di illite e caolinite, del gruppo dei fillosilicati. In entrambi i casi, gli spettri sono caratterizzati dalla presenza di un singolo picco principale, attorno all'energia di 7135 eV seguito da una spalla posta a 7150 eV, da un profondo minimo a 7160 eV e da una prima ampia oscillazione con un massimo tra 7180 e 7200 eV. Dal punto di vista della coordinazione, la struttura di pre-soglia presente in entrambi i campioni mostra una intensità compatibile solo con una coordinazione ottaedrica. Il limitato rapporto segnale-rumore impedisce di determinare le coordinazioni e lo stato di ossidazione; tuttavia un confronto con la tetraferrihogopite mostra immediatamente come la presenza di ferro tetracoordinato con ossigeno sia incompatibile con l'ipotesi di una coordinazione tetraedrica.

In figura 3.36 si riporta il confronto tra gli spettri di miche diottaedriche e triottaedriche con concentrazioni variabili di ferro in coordinazione ottaedrica e differenti stati di ossidazione. In tutti i casi le posizioni e le intensità relative delle strutture ricalcano da vicino le caratteristiche sopra elencate, per quanto piccole differenze confermino come l'interpretazione degli spettri nella famiglia dei fillosilicati possa avvantaggiarsi delle similitudini strutturali a medio raggio e dalla comune presenza di una simmetria

planare, mentre, paradossalmente, renda difficile la distinzione tra i gruppi all'interno della famiglia, come é invece immediato con l'uso della diffrazione. Ciò é causato dalla minore sensibilità della tecnica spettroscopica all'ordine a lungo raggio.

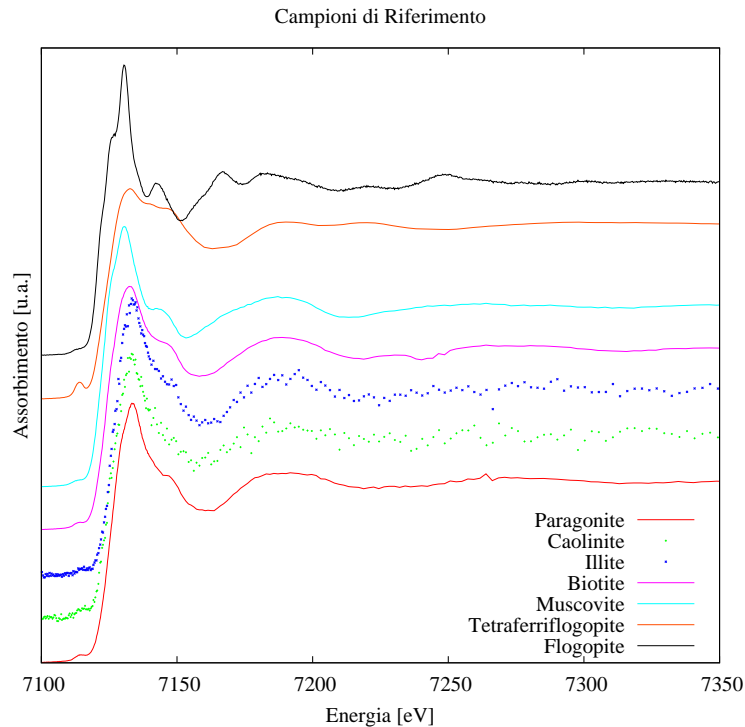


Figura 3.36: Confronto tra gli spettri XANES ottenuti sui campioni standard a bassa concentrazione e fillosilicati di riferimento per il riconoscimento degli stati di ossidazione e la coordinazione.

In figura 3.37 sono confrontati gli spettri dell'illite e della paragonite, della biotite e della caolinite. Dal punto di vista dello stato di ossidazione prevalente nei due campioni standard, si osserva come la posizione della salita della soglia dell'illite sia a 7127 eV e corrisponda ad uno stato di ossidazione 3+. La caolinite mostra, invece, una soglia, ad un'energia di 7126 eV, che indica una parziale presenza di ferro con stato di ossidazione 2+. Il confronto dello spettro dell'illite con quello della paragonite contenente solo Fe^{3+} e il confronto dello spettro della caolinite con quello di una biotite con rapporto $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ approssimativamente pari a 1:1 evidenzia la validità di questo risultato. Per quanto riguarda l'ordinamento cationico all'interno dello strato ottaedrico, infine, l'assenza delle strutture evidenti nella flogopite, ne conferma in entrambi i casi la natura diottaedrica.

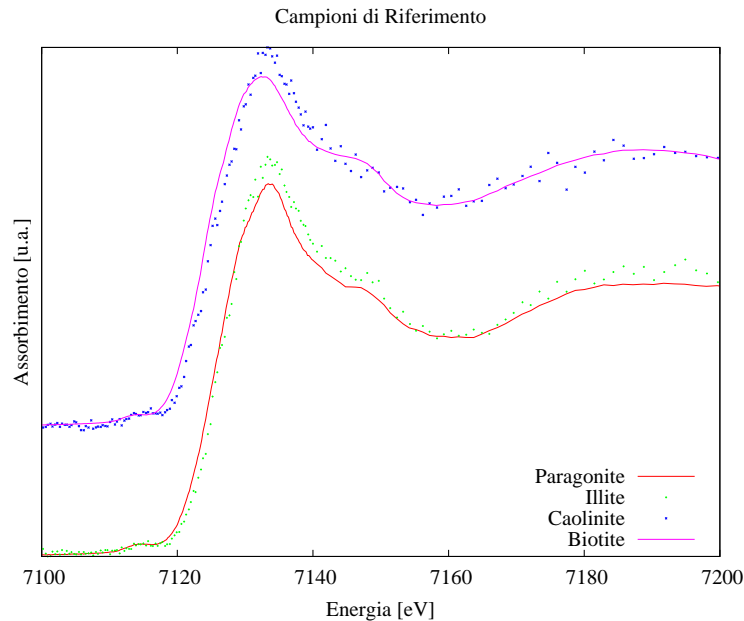


Figura 3.37: Confronto tra gli spettri della caolinite e dell'illite a bassa concentrazione con quelli di una paragonite con Fe^{3+} e di biotite con $\text{Fe}^{2+/3+}$, in coordinazione ottaedrica.

3.8.1 Campione Talos Dome TD05-508

La comparazione del campione interglaciale con i campioni di riferimento mostra che il comportamento del ferro è simile alla biotite. In particolare dalle figure 3.40 e 3.42 si nota una soglia simile, con la stessa intensità della white line attorno a 7132 eV con una doppia componente (circa 2.5 eV di separazione). Inoltre la successiva spalla attorno a 7150 eV si discosta dalla biotite presentando una intensità minore e nella regione IMS è presente una struttura differente intorno ai 7180 eV, con distanza Fe-O potenzialmente più lunga.

La posizione della soglia, simile alla biotite, suggerisce che lo stato di ossidazione del ferro presente è essenzialmente una miscela di Fe^{3+} e Fe^{2+} [33].

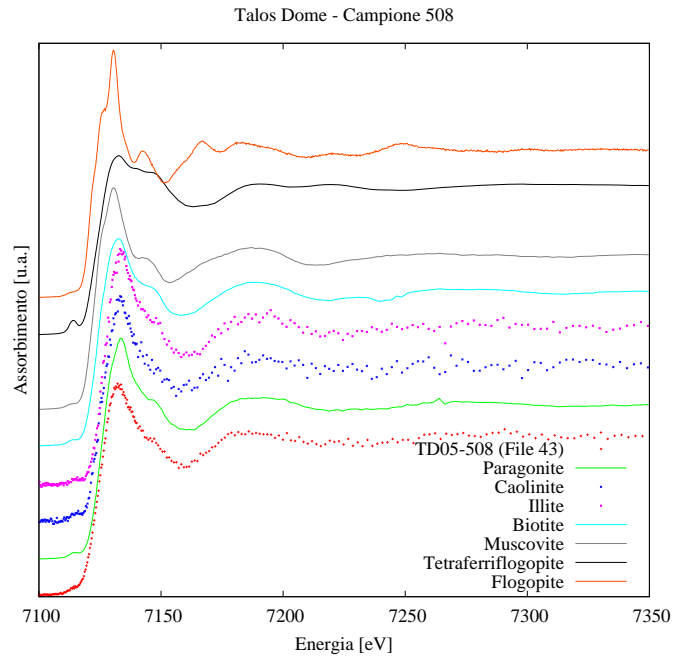


Figura 3.38: Spettro di assorbimento di un campione interglaciale (TD05-508) confrontato con alcuni campioni di riferimento.

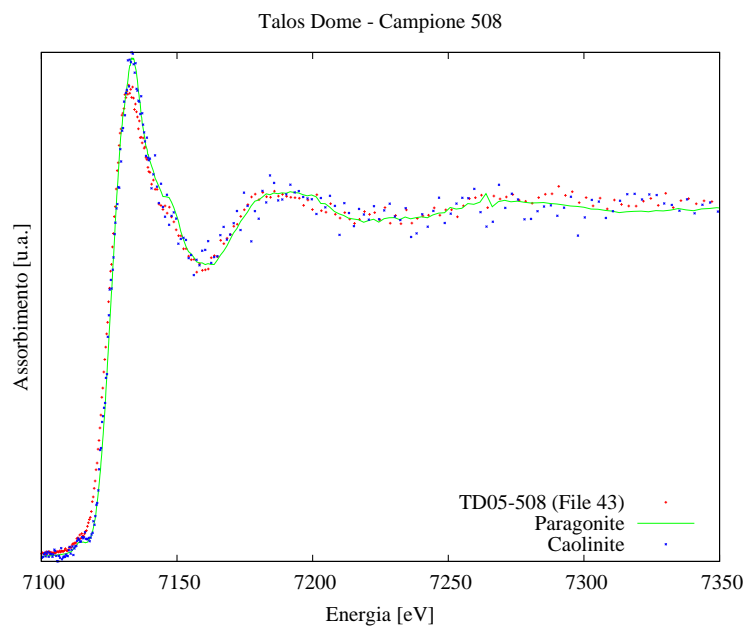


Figura 3.39: Sovrapposizione degli spettri di assorbimento del campione interglaciale con la paragonite e la caolinite. Si notano differenze nella pre-soglia, nella soglia e nell'intensità del picco di soglia.

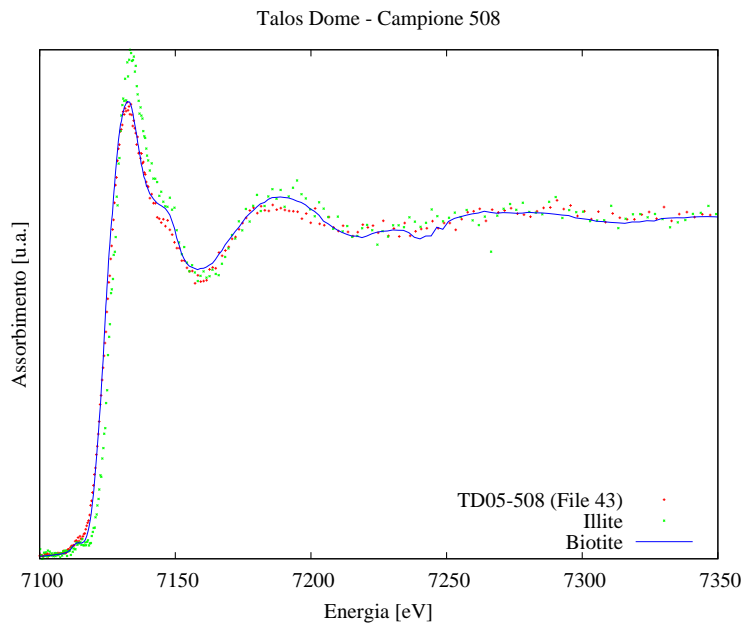


Figura 3.40: Sovrapposizione degli spettri di assorbimento del campione interglaciale con l'illite e la biotite. Il campione misurato è simile alla biotite nella posizione della soglia, dell'intensità di picco e nelle oscillazioni nella regione di IMS.

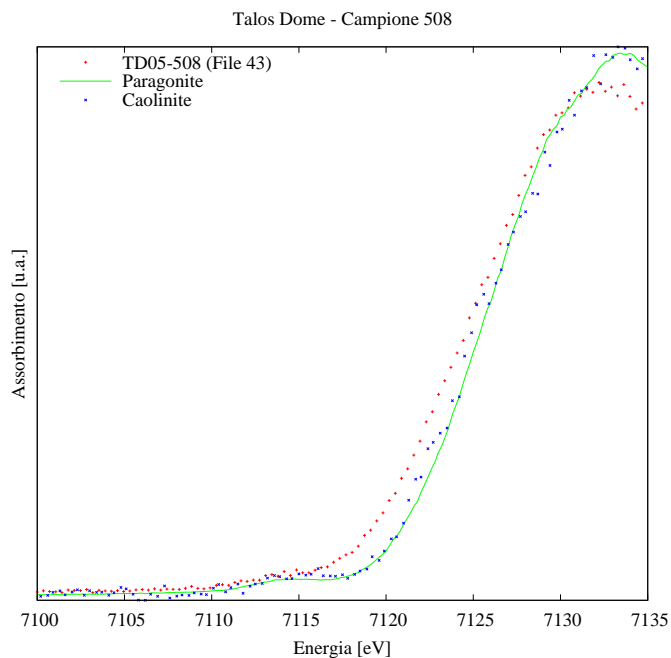


Figura 3.41: Confronto degli spettri di assorbimento nella regione di soglia del campione interglaciale con la paragonite e la caolinite. La pendenza e la posizione della soglia del campione sono chiaramente diverse dai riferimenti.

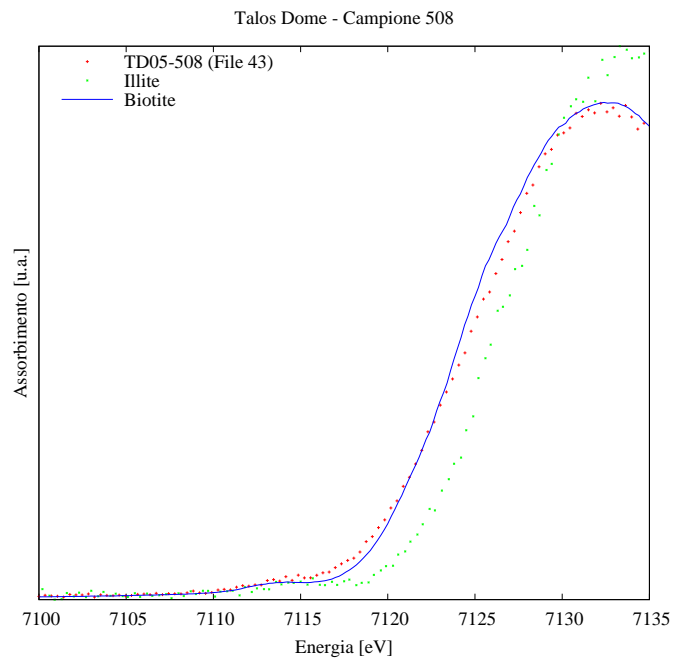


Figura 3.42: Confronto degli spettri di assorbimento nella regione di soglia del campione interglaciale con l'illite e la biotite. L'andamento della soglia del campione é simile a quella della biotite, come il picco in posizione ed intensità. Tuttavia l'andamento della soglia della biotite suggerisce la presenza di piú strutture, che non sono risolte nello spettro del campione.

3.8.2 Campione Talos Dome TD05-1052

Lo stesso confronto con la biotite se effettuata per il campione interstadiale (TD05-1052) mostra un chiaro spostamento della soglia verso energie piú alte (figura 3.47). Lo stato di ossidazione risulta di tipo Fe^{3+} . L'analisi della forma di soglia mostra un andamento simile alla paragonite; tuttavia, si ha anche una chiara doppia struttura della white line (figura 3.46). Questo comportamento si ritrova negli spettri di miche con diverse concentrazioni di ferro nel piano ottaedrico, [33]. Sia nel caso di miche triottaedriche che di miche diottaedriche, gli spettri di campioni ad alta concentrazione di Fe nel piano ottaedrico (maggiore di 0.5) presentano una doppia struttura di soglia con intensit  confrontabile, la cui seconda componente compare a basse energie rispetto al picco delle miche con Fe a basse concentrazioni che presentano, invece, una sola componente. La seconda componente a basse energie   spiegabile con la maggiore probabilit  di trovare una coppia Fe-Fe nella prima shell di coordinazione rispetto alle miche con bassa concentrazione di ferro (in cui si ha solamente Fe-Mg, nel caso triottaedrico, o Fe-Al, nel caso diottaedrico). Lo spostamento verso basse energie   imputata alla maggiore distanza Fe-Fe in qui a distanze di legame maggiore corrispondono spostamenti delle strutture ad energie inferiori.

Lo spettro TD05-1052 mostra anche una intensit  piú elevata rispetto alla paragonite nella regione di salita (intorno ai 7120 eV). Anche questo comportamento   ritrovato nei campioni ad alta concentrazione di ferro.

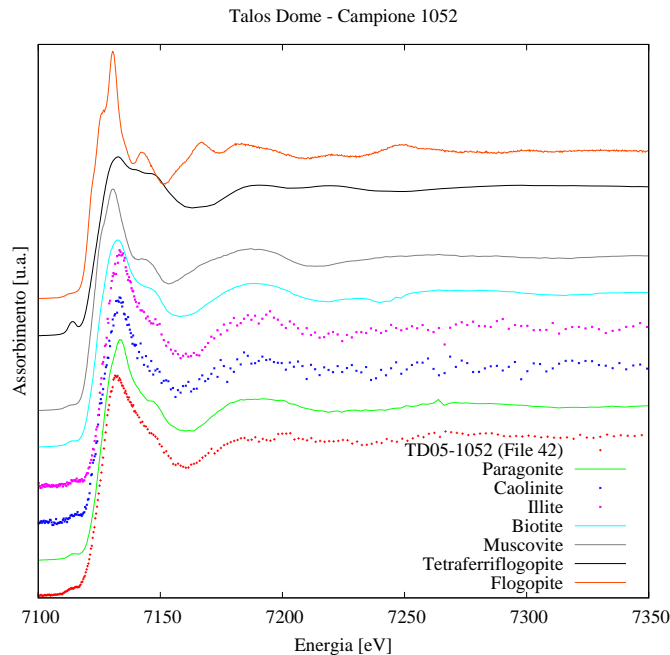


Figura 3.43: Confronto dello spettro di assorbimento di un campione interstadiale (TD05-1052) con quello dei campioni di riferimento.

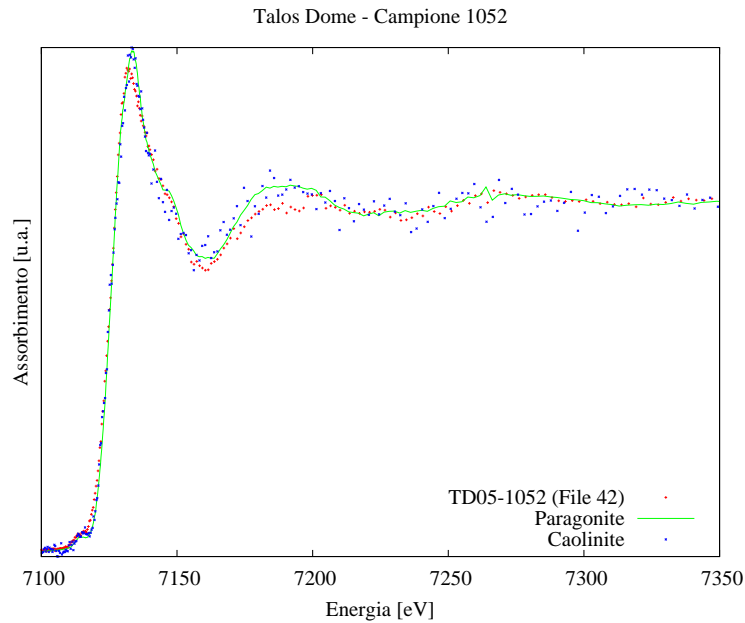


Figura 3.44: Spettro di assorbimento del campione interstadiale confrontato con quelli della paragonite e della caolinite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono abbastanza simili sia alla paragonite che alla caolinite, mentre diverso è l'andamento nella regione IMS.

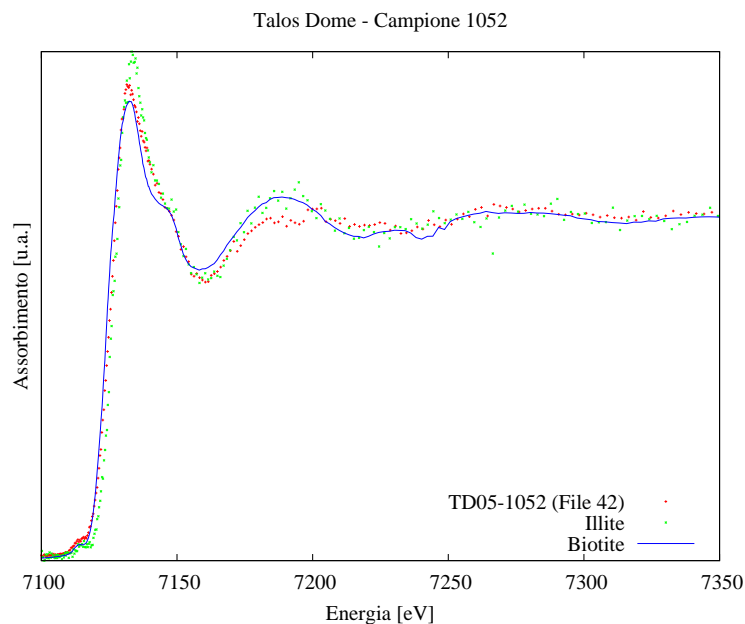


Figura 3.45: Spettro di assorbimento del campione interstadiale confrontato con quello dell'illite della biotite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) e nella regione IMS sono diverse rispetto ai campioni di riferimento.

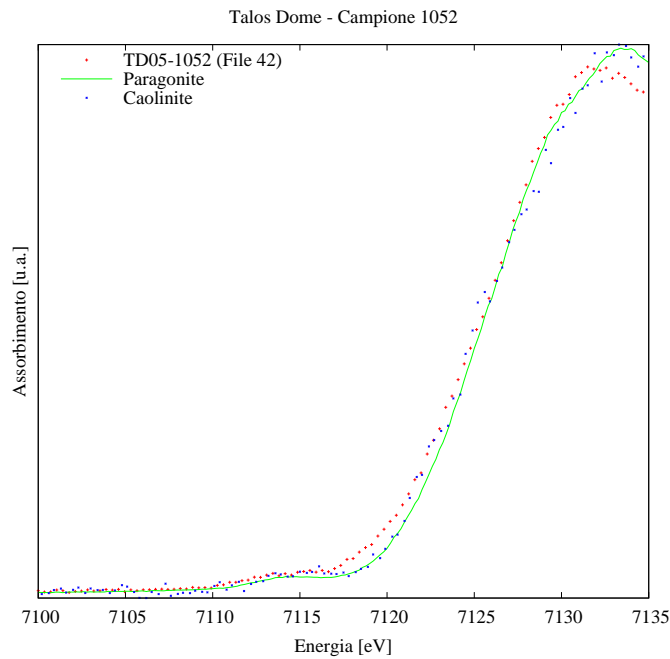


Figura 3.46: Andamento nella regione di soglia del campione interstadiale rispetto alla paragonite e alla biotite. Ad eccezione della zona del pre-edge, l'andamento del campione è simile alla caolinite.

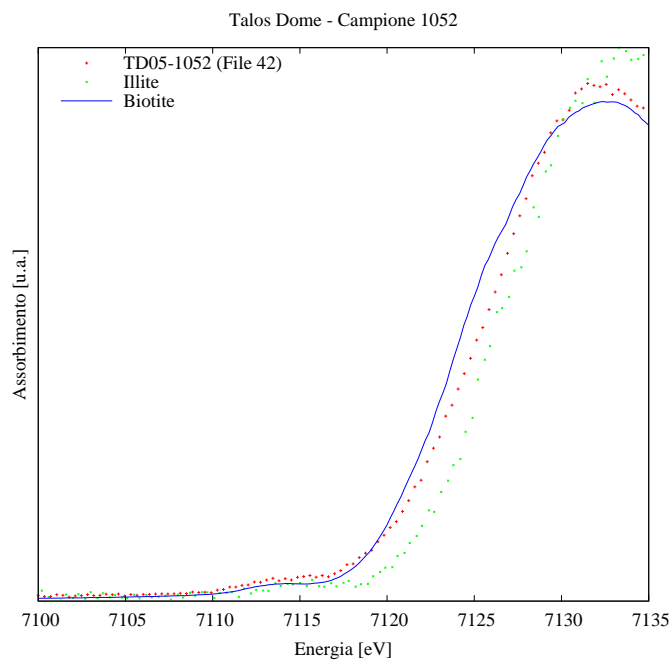


Figura 3.47: Andamento nella regione di soglia del campione è diversa sia in posizione che in intensità di picco rispetto agli spettri dei campioni di riferimento.

3.8.3 Campione Talos Dome TD05-1279

Il campione di origine vulcanica presenta le stesse caratteristiche rispetto al campione TD05-1052. Dalle figure 3.51 e 3.52 é evidente il comportamento del ferro rispetto a quello della biotite, con una miscela di Fe^{3+} e Fe^{2+} . In particolare, il picco di soglia presenta ancora una chiara doppia struttura (circa 2.5 eV), in cui la prima componente é anche piú intensa della seconda. Insieme alla rapida salita di soglia (7118 eV), questo indica una elevata concentrazione di ferro intorno all'assorbitore.

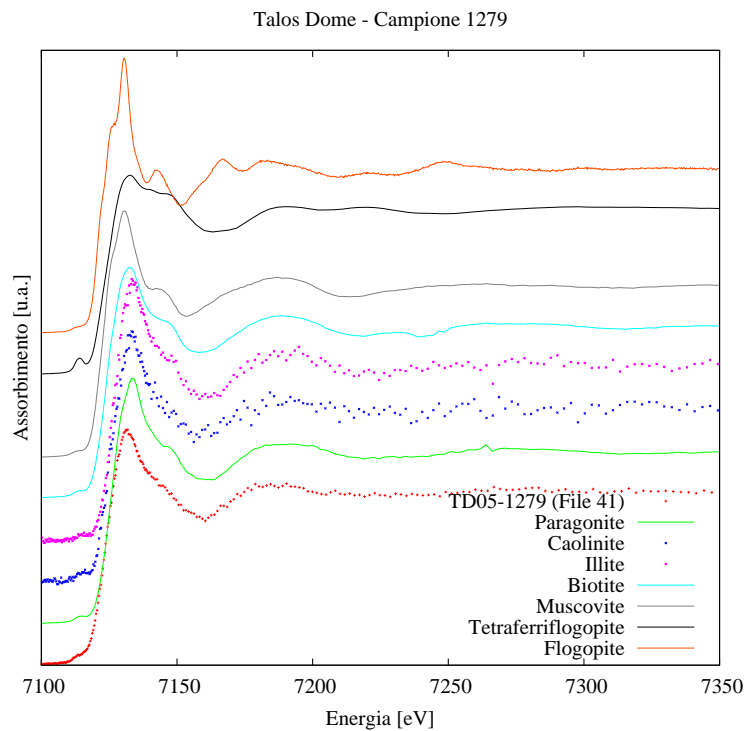


Figura 3.48: Spettro di assorbimento di un probabile campione glaciale di origine vulcanica (TD05-1279) confrontato con alcuni campioni di riferimento.

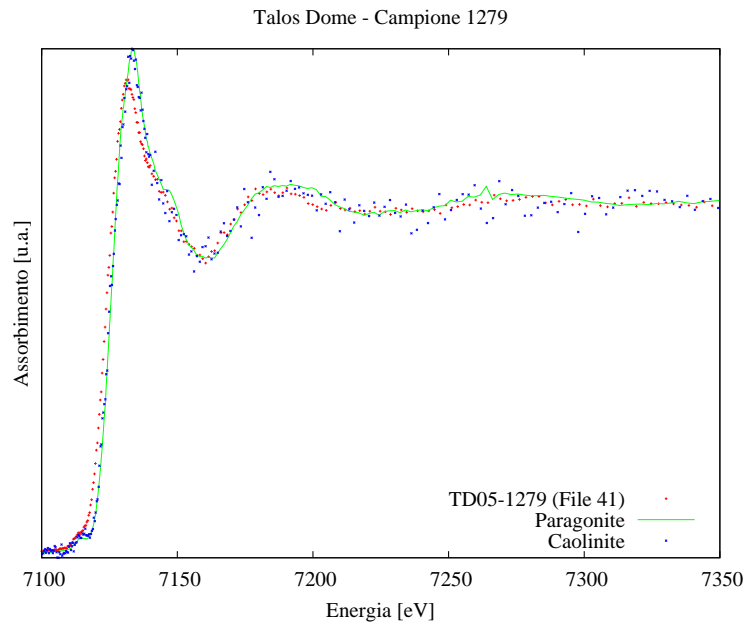


Figura 3.49: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione vulcanico con la paragonite e la caolinite. Si notano differenze nella regione di pre-soglia, di soglia e nell'intensità di picco di soglia.

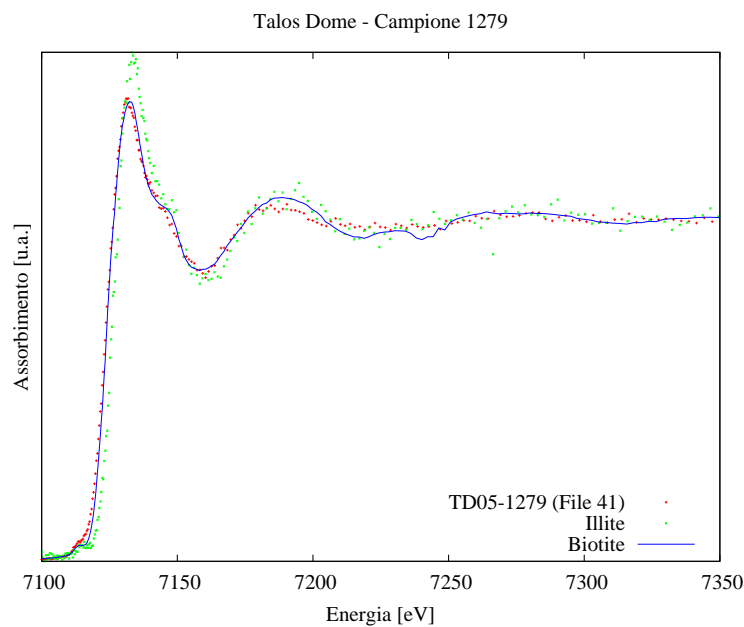


Figura 3.50: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione vulcanico dall'illite e dalla biotite. Il campione misurato è simile alla biotite nella posizione della soglia, dell'intensità di picco e nelle oscillazioni nella regione di IMS.

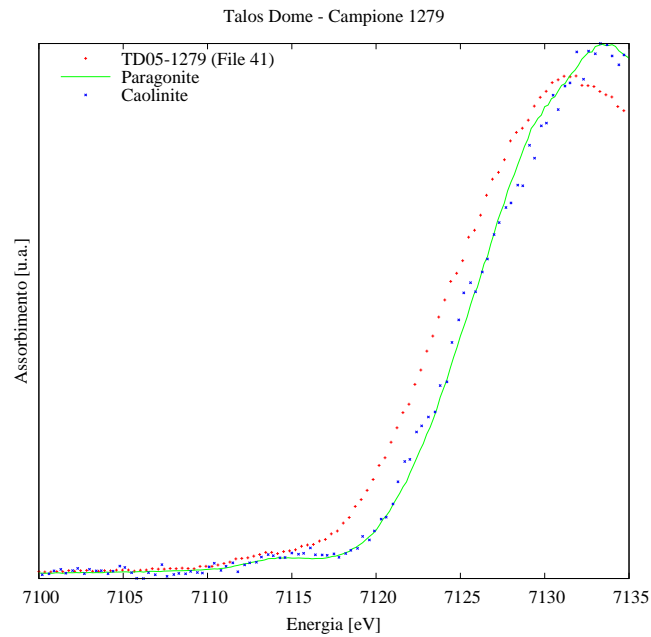


Figura 3.51: Confronto tra gli spettri di assorbimento nella regione di soglia del campione vulcanico dalla paragonite e dalla caolinite. La pendenza e la posizione della soglia del campione sono diverse da quelle dei riferimenti.

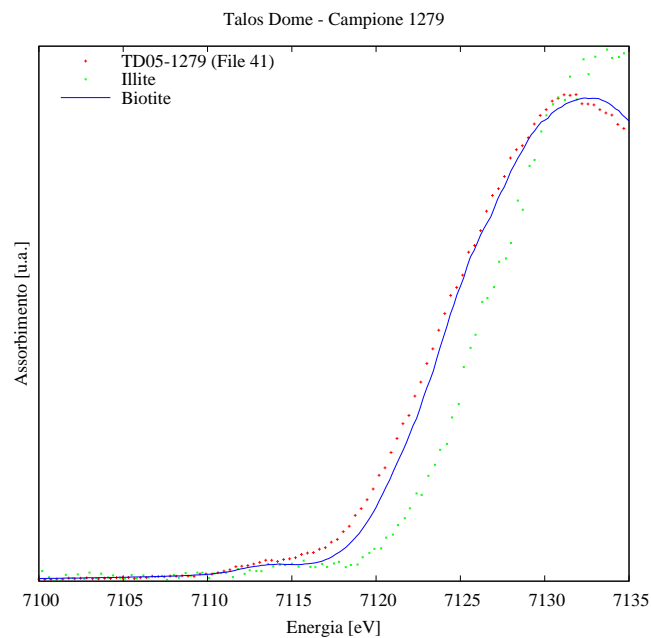


Figura 3.52: Confronto tra gli spettri di assorbimento sulla regione di soglia del campione vulcanico dall'illite e dalla biotite. L'andamento della soglia del campione è simile a quella della biotite, come lo è il picco (posizione ed intensità), a parte un leggero spostamento in energia.

3.8.4 Campione Talos Dome TD05-1289

Il campione glaciale (TD05-1289) presenta anch'esso le medesime caratteristiche del campione interstadiale, a parte per la piú alta concentrazione di Fe^{3+} . Infatti, dalle figure 3.56 e 3.57 é evidente l'andamento della soglia simile a quella della paragonite. La presenza delle due strutture nel picco (circa 2 eV di differenza) della white line conferma anche la piú alta concentrazione di Fe nei siti ottaedrici. Al contrario del campione interstadiale, il glaciale ha anche una salita a basse energie simili alla paragonite, confermando lo stato prevalente di ossidazione 3+.

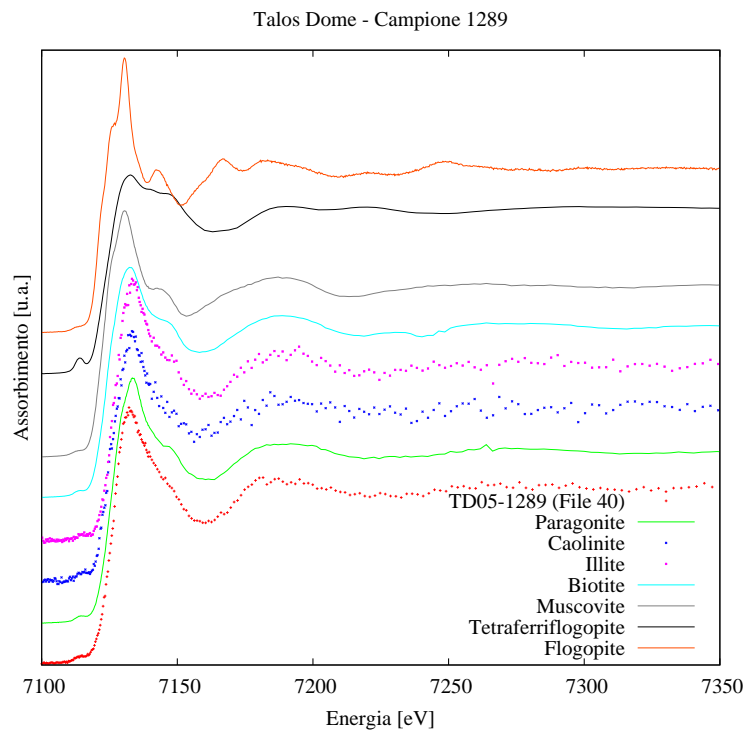


Figura 3.53: Spettro di assorbimento di un campione glaciale (TD05-1289) confrontato con alcuni spettri di campioni di riferimento.

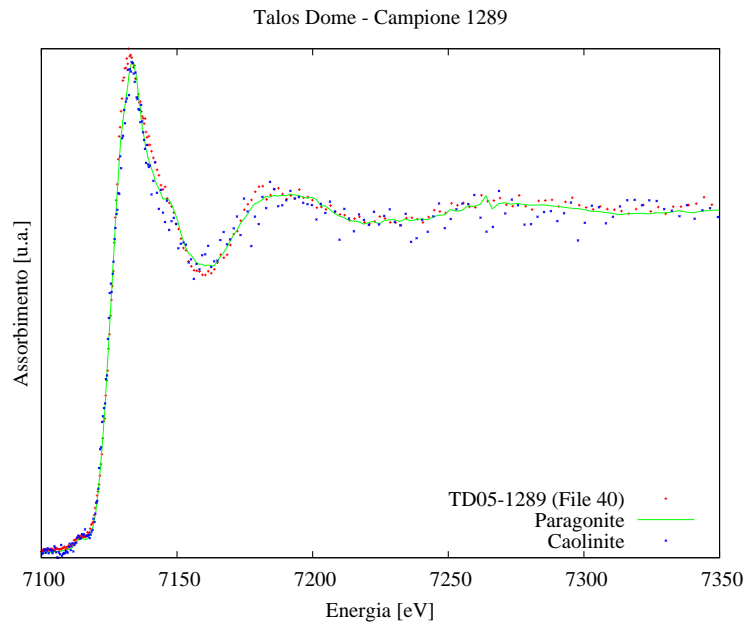


Figura 3.54: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione glaciale con la paragonite e la caolinite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono simili sia a quello della paragonite che a quello della caolinite.

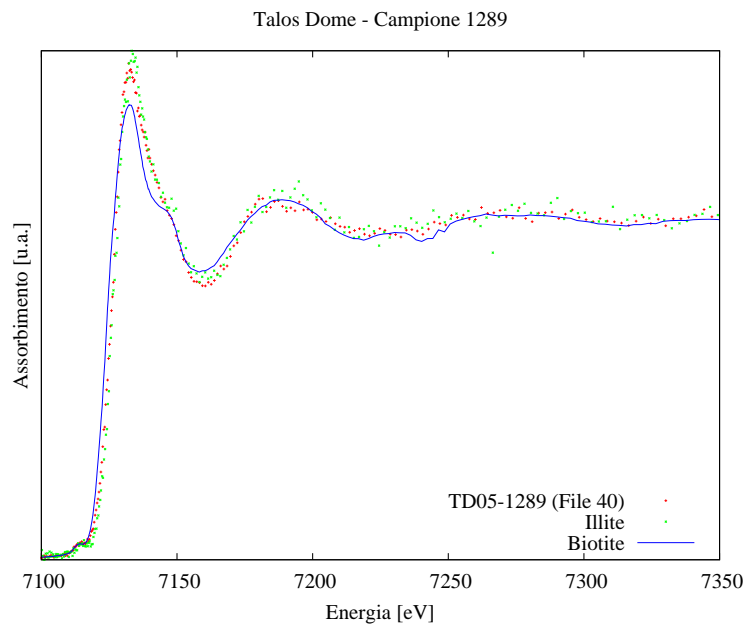


Figura 3.55: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione glaciale con l'illite e la biotite. Gli andamenti sono completamente differenti.

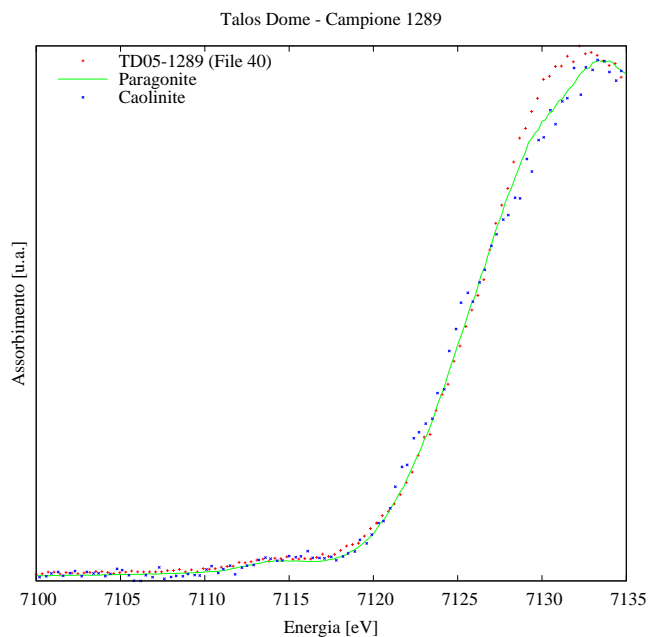


Figura 3.56: Andamento della soglia del campione glaciale rispetto a quello della paragonite e della caolinite. L'andamento del campione è simile alla paragonite, se non per la presenza di due strutture (con differenza in energia di circa 2 eV) sul picco della white line. A differenza del campione interstadiale, il campione glaciale ha un andamento di soglia molto simile alla paragonite, anche a basse energie.

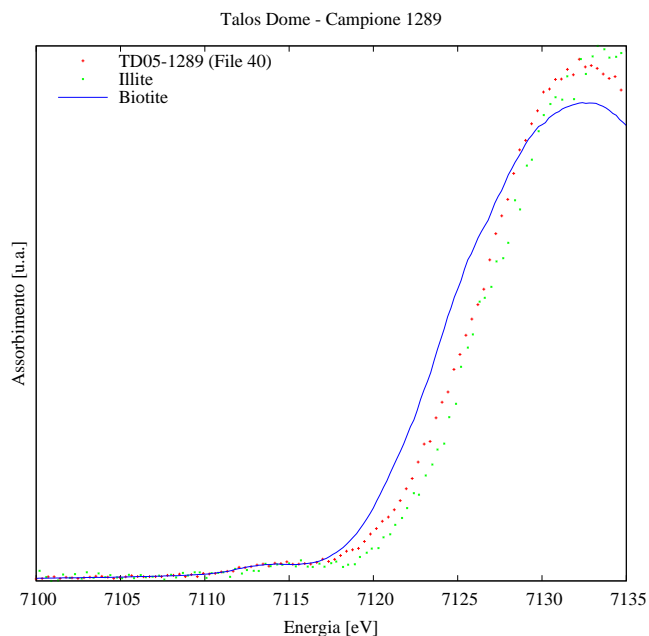


Figura 3.57: Per il campione glaciale l'andamento della soglia è diversa rispetto ai campioni di riferimento.

3.8.5 Campione Colle del Lys CDL03-971 μm 0.4

Il campione alpino sahariano (CDL03-971) presenta uno spettro complesso, in cui l'andamento della soglia, sia in posizione che in pendenza, può essere associato a un diottaedro con ferro nello stato di ossidazione 3+, come la paragonite (figure 3.59 e 3.61). Tuttavia anche la forma della white line suggerisce la presenza di due strutture. La struttura nella regione IMS è simile alla paragonite, tranne per un leggero spostamento a circa 7170 eV. Nelle miche, questo suggerisce una distanza lievemente maggiore fra il ferro e gli ossigeni adiacenti.

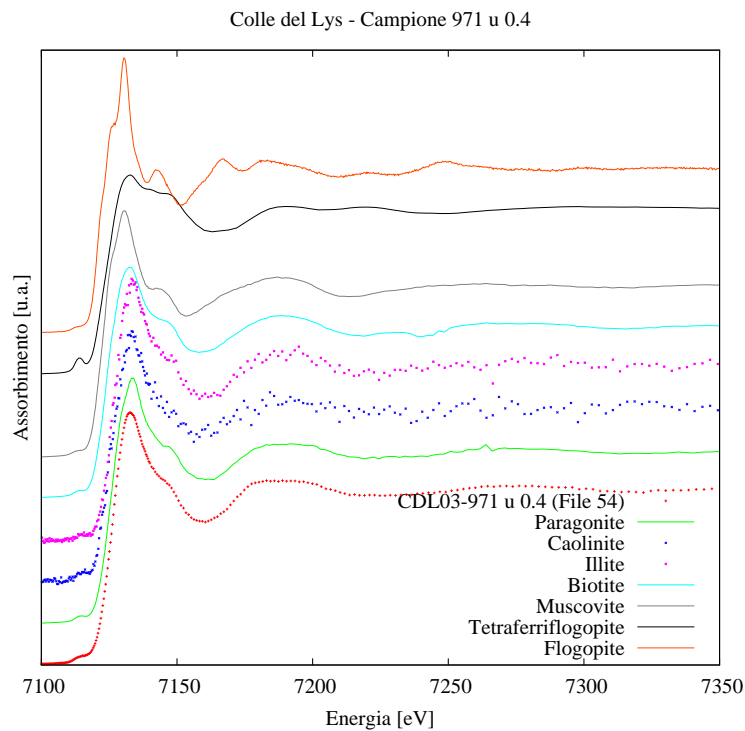


Figura 3.58: Confronto tra gli spettri di assorbimento di un campione sahariano (CDL03-971) e dei campioni di riferimento.

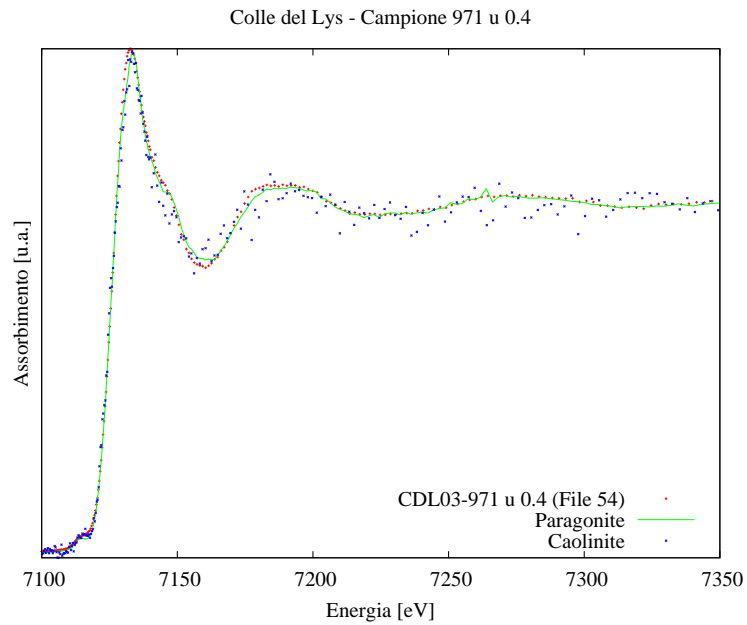


Figura 3.59: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione sahariano con la paragonite e la caolinite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono abbastanza simili sia alla paragonite che alla caolinite, anche nell'andamento della regione IMS.

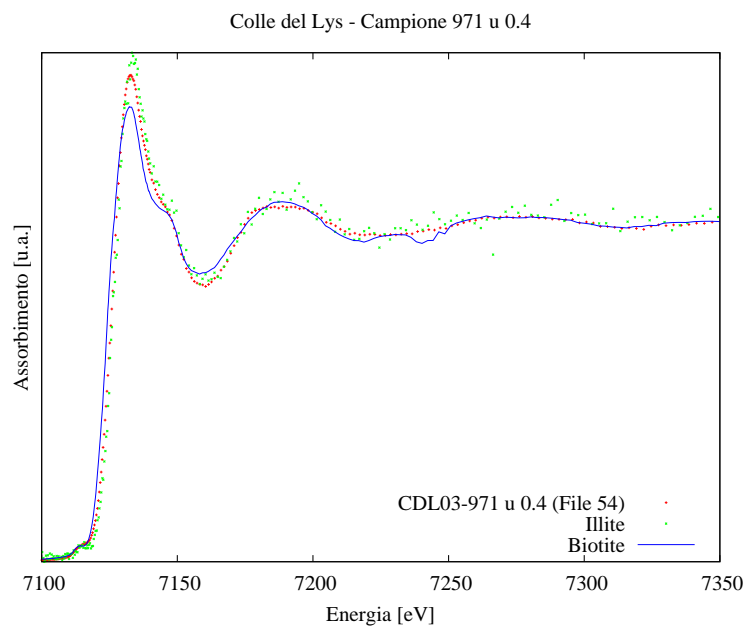


Figura 3.60: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione sahariano con l'illite e la biotite. L'andamento della soglia è completamente differente.

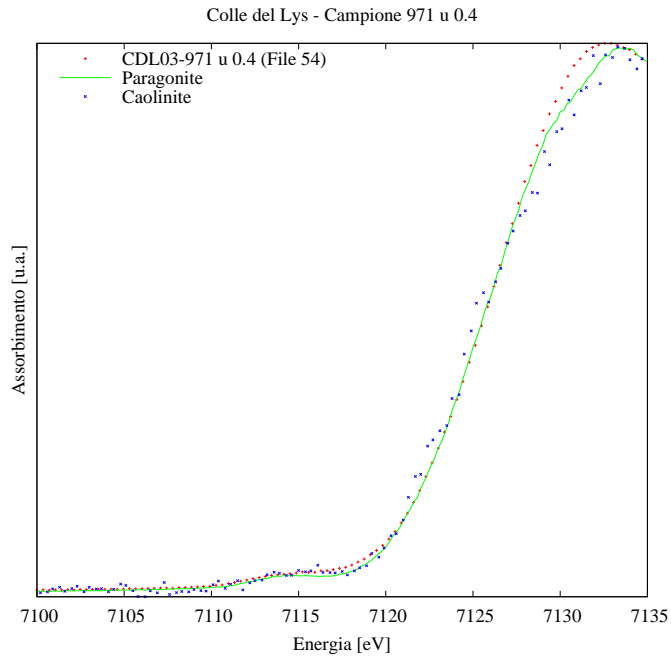


Figura 3.61: Confronto della soglia del campione sahariano rispetto alla paragonite e alla caolinite. L'andamento del campione è simile alla paragonite, tranne per la presenza di due strutture (con differenza in energia minore di 2 eV) sulla white line e per una lieve differenza nella parte iniziale della soglia.

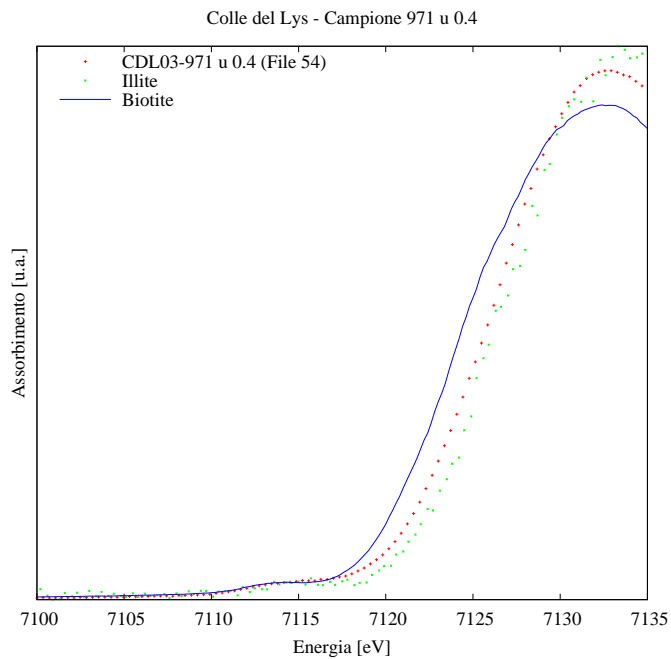


Figura 3.62: Confronto della soglia del campione con due campioni di riferimento.

3.8.6 Campione Colle del Lys CDL03-1062 Replica 1

Come per il campione sahariano, anche per un altro campione candidato a evento sahariano (CDL03-1062) lo stato di ossidazione del ferro é chiaramente di tipo 3+ (figure 3.66 e 3.67). Sia la soglia che la posizione e l'andamento sono simili alla paragonite e completamente differenti dalla biotite. Tuttavia, il picco della white line presenta due strutture ancora piú marcate, anche rispetto ai campioni antartici. In particolare la distanza tra le due strutture é 3 eV, la massima rispetto a tutti gli altri campioni analizzati. In figura 3.64 é presente sia una spalla a 7150 eV che una struttura a 7170 eV analoghe alla paragonite, indicando una distanza simile fra il centro assorbitore e gli ossigeni vicini.

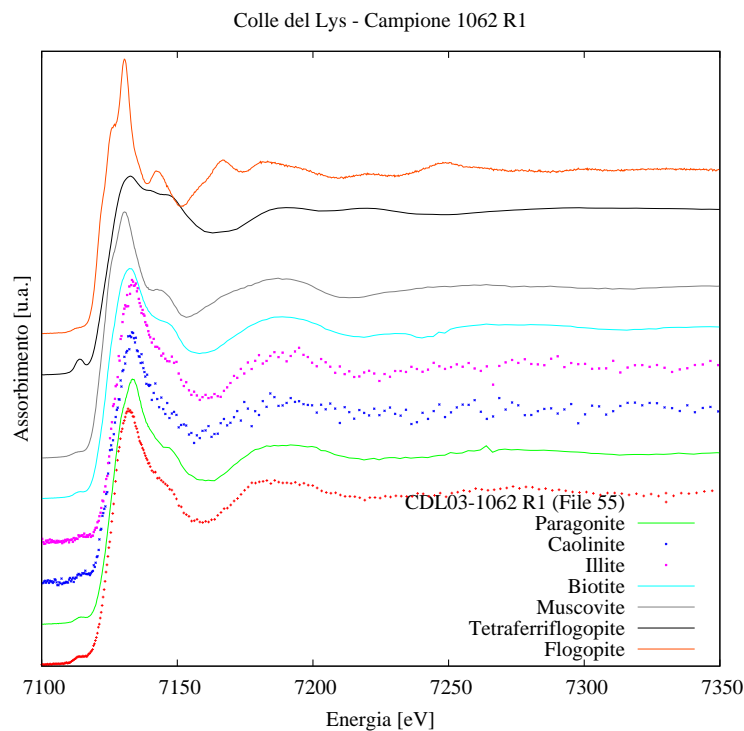


Figura 3.63: Spettri di assorbimento di un campione di un probabile evento sahariano (CDL03-1062) confrontato con alcuni campioni di riferimento.

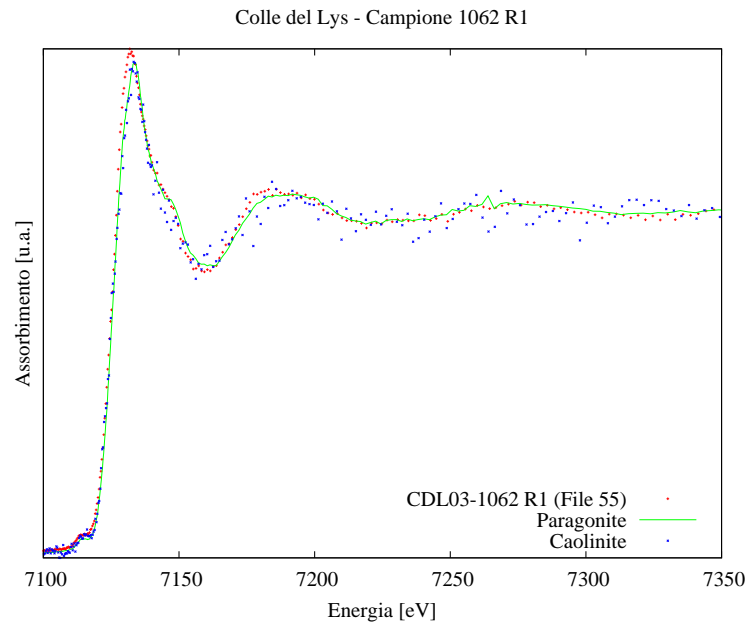


Figura 3.64: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione di un probabile evento sahariano dalla paragonite e dalla caolinite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono simili sia alla paragonite che alla caolinite, così come l'andamento della regione IMS.

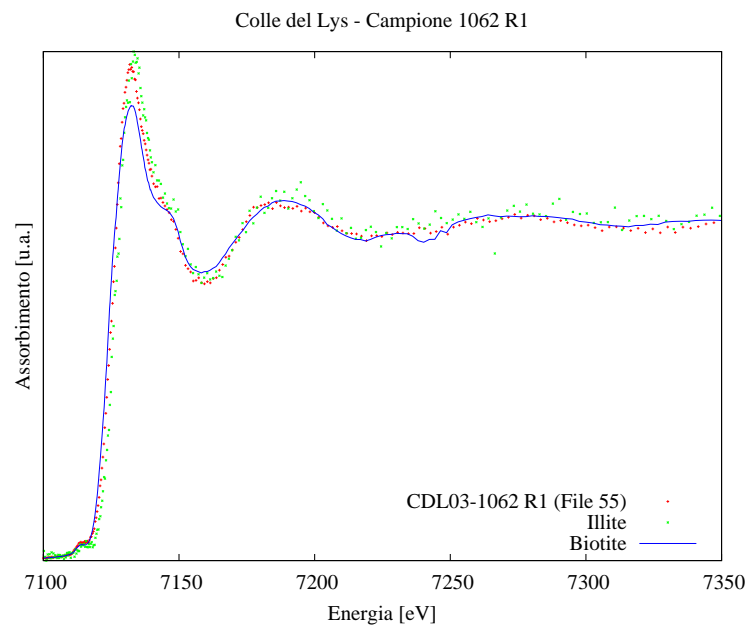


Figura 3.65: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione di un probabile evento sahariano dall'illite e dalla biotite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) appaiono differenti mentre la regione IMS mostra andamenti confrontabili.

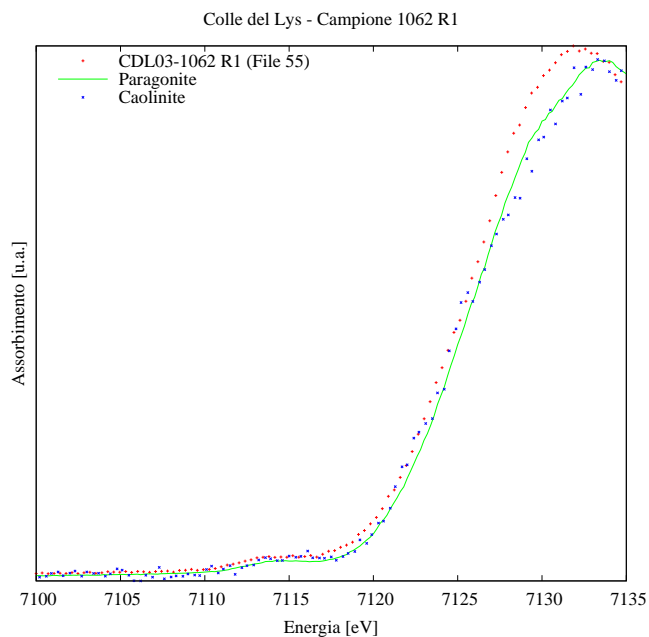


Figura 3.66: Confronto della soglia del campione di un probabile evento sahariano rispetto alla paragonite e alla caolinite. L'andamento del campione è simile alla paragonite, se si esclude la presenza di due strutture (con differenza in energia di circa 3 eV) sulla white line e per una lieve differenza nella parte iniziale della soglia.

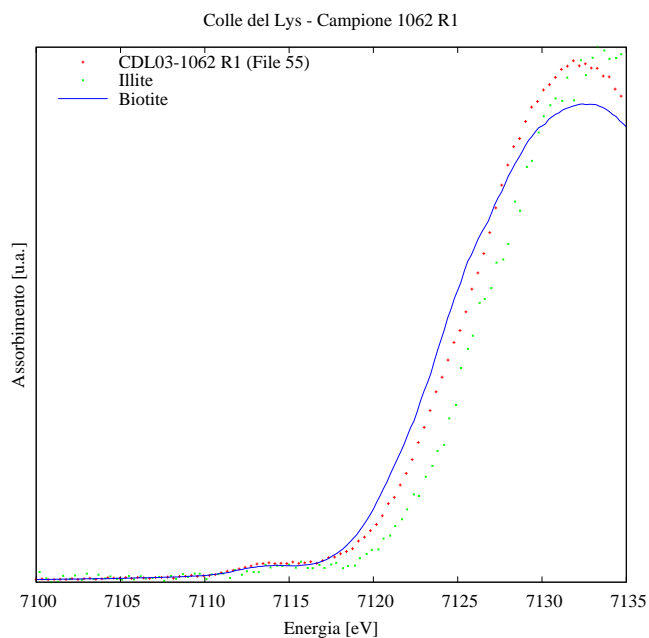


Figura 3.67: L'andamento della soglia del campione di un probabile evento sahariano è diverso rispetto alle soglie dei campioni di riferimento sia in posizione che in intensità di picco.

3.8.7 Campione Colle del Lys CDL03-1102

Il campione alpino non sahariano (CDL03-1102) presenta un andamento simile agli altri alpini, ma con differenze significative. Dalle figure 3.71 e 3.72 si denota immediatamente che il ferro ha uno stato di ossidazione di tipo 3+; tuttavia la soglia è spostata rispetto alla paragonite e alla caolinite di circa 1 eV, indicando una debole presenza di Fe^{2+} . Anche questo campione presenta una white line con due strutture, come per il probabile campione di evento sahariano, con uno spostamento di 3 eV. È presente una spalla a 7150 eV, simile alla paragonite, e una serie di strutture a partire da 7170 eV, anch'esse simili sia alla paragonite che alla caolinite.

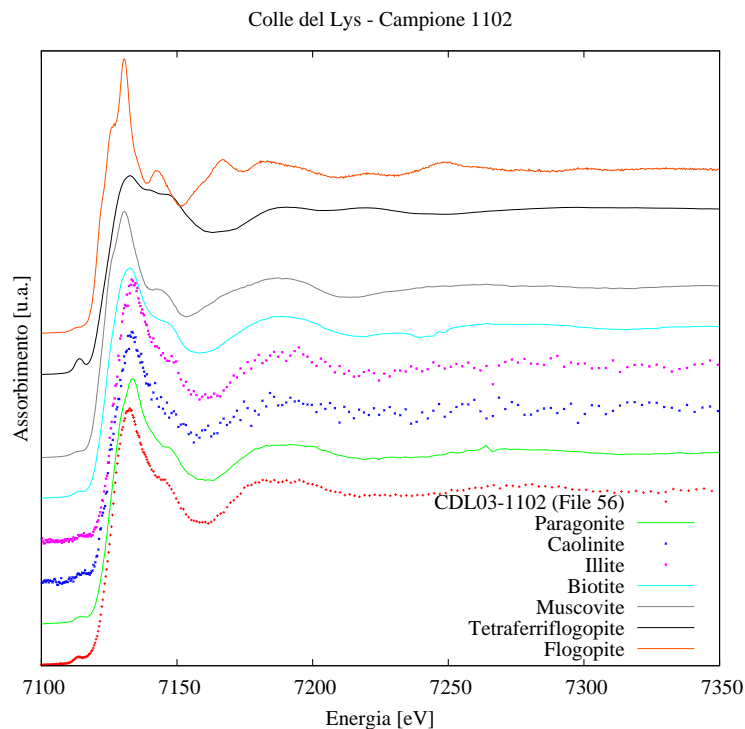


Figura 3.68: Spettri di assorbimento di un campione alpino (CDL03-1102) e alcuni campioni di riferimento.

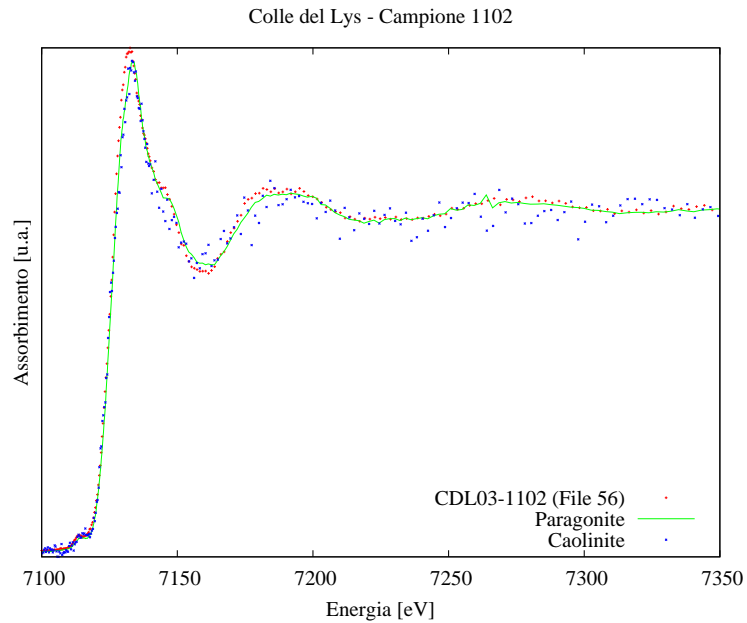


Figura 3.69: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione alpino con la paragonite e la caolinite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono abbastanza simili sia alla paragonite che alla caolinite, così come lo è l'andamento nella regione IMS.

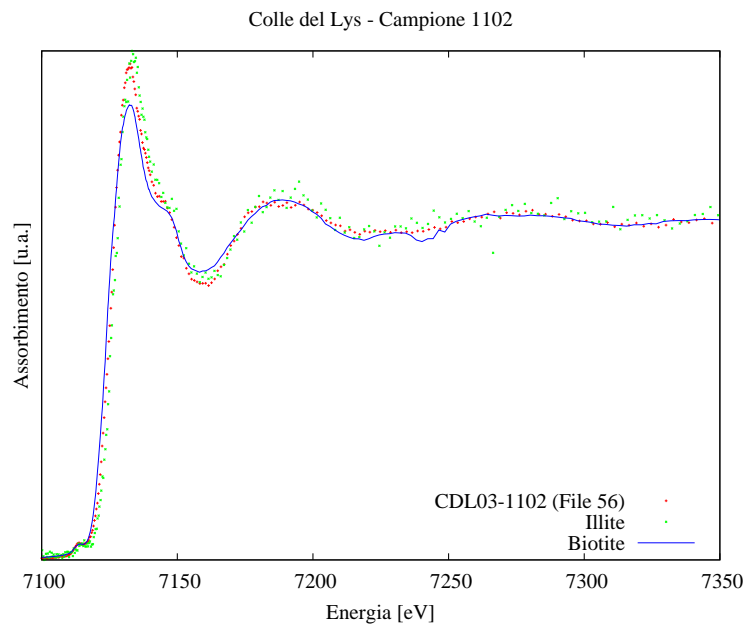


Figura 3.70: Confronto tra gli spettri di assorbimento del campione alpino con l'illite e la biotite. L'andamento della soglia (posizione ed intensità di picco) sono differenti mentre nella regione IMS si nota un andamento simile all'illite.

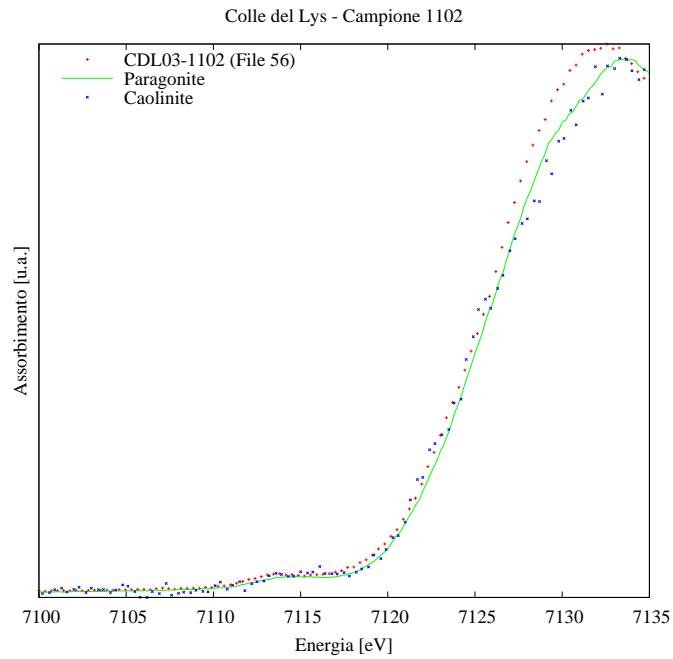


Figura 3.71: Andamento della soglia del campione alpino rispetto alla paragonite e alla caolinite. L'andamento è simile alla paragonite, tranne per la presenza di due strutture (con una differenza in energia di circa 3 eV); lo spostamento in energia della soglia indica una presenza minima di Fe^{2+} .

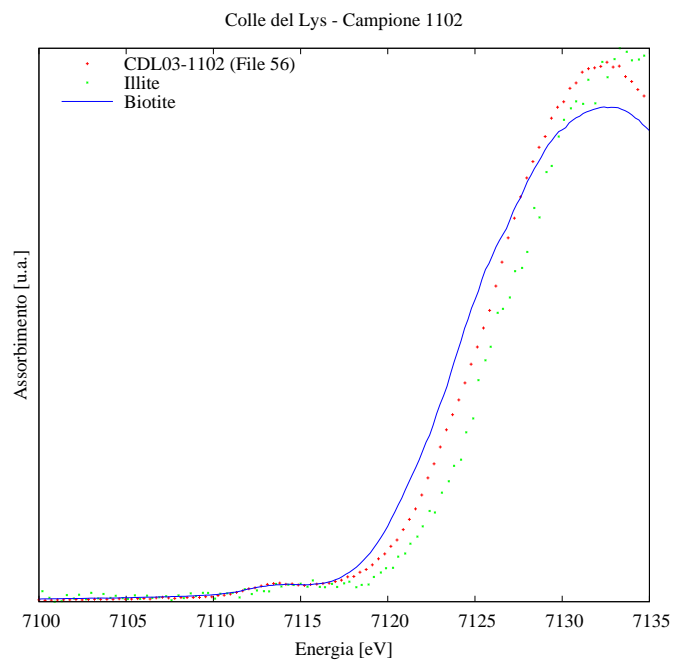


Figura 3.72: L'andamento della soglia del campione alpino è diversa rispetto ai campioni di riferimento sia in posizione che in intensità di picco.

4 Prototipo di μ -fluorescenza X

Nella prima parte di questo capitolo viene dapprima introdotta la tematica delle ottiche per raggi X e delle lenti a policapillari; in particolare, poi vengono introdotte le metodologie di caratterizzazione dei policapillari, procedimento essenziale per la scelta delle lenti per la configurazione confocale. Nella seconda parte viene descritto il prototipo portatile per la micro fluorescenza X e per l'imaging, realizzato presso i Laboratori Nazionali di Frascati (si veda la sezione A), e vengono presentati i risultati preliminari ottenuti.

Parte del mio lavoro durante il periodo di dottorato é basato sulla progettazione e realizzazione del prototipo portatile per la micro-spettroscopia e per l'imaging. La reale difficoltà nell'utilizzo delle ottiche policapillari é il loro allineamento (come esempio, per la K_α del rame l'angolo critico é poco meno di 4 mrad): per questo attualmente é in fase di progettazione un sistema che mantenga la configurazione confocale delle lenti allo stato ottimale. Tutte le analisi discusse ed illustrate in questo capitolo, sia per la caratterizzazione sia per le simulazioni che per la fluorescenza, sono state effettuate da me durante l'esperimento di MicroX.

4.1 Ottiche per raggi X

L'impossibilità di realizzare lenti per raggi X é stato fino 2-3 decenni fa uno dei maggiori ostacoli all'utilizzazione delle sorgenti a raggi X convenzionali. I progressi nelle ottiche per radiazione X nel corso degli ultimi 30 anni sono anche il risultato della disponibilità di sorgenti di luce di sincrotrone sempre piú brillanti che hanno consentito di progettare, testare e utilizzare ottiche sempre piú efficienti.

L'indice di rifrazione per tutti i materiali, che interagiscono con un fascio X, é pari circa all'unità e, comunque, ogni materiale assorbe una parte di questa radiazione. L'indice di rifrazione complesso, per un fascio X che interagisce con una superficie, può essere scritto come

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{r_0\lambda^2}{2\pi}N(f_1 - if_2) \quad (4.1)$$

dove δ é la deviazione dell'indice di rifrazione dall'unità, β é l'indice di assorbimento, f_1 e f_2 sono la parte reale ed immaginaria del fattore di scattering atomico, N é il numero di atomi per volume ed r_0 é il raggio classico dell'elettrone. I fattori di scattering atomico sono tabulati e facilmente reperibili, [46]. Considerando solo la parte reale della 4.1 e che δ é dell'ordine di $10^{-5} \div 10^{-6}$, si può ricavare l'angolo di critico θ_c (noto anche come angolo di Fresnel), definito come, per esempio [47]

$$\theta_c \sim \sqrt{2\delta} \sim \lambda \quad (4.2)$$

Nel dominio X, l'angolo critico é circa $10^{-2} \div 10^{-3}$ radianti; in pratica i raggi X sono riflessi solo ad angoli ad incidenza radente. Una piú precisa trattazione teorica del fenomeno prende in considerazione anche gli effetti di assorbimento.

In generale, una superficie riflettente puó essere considerata come una porzione o sezione di un sistema olografico, ovvero un sistema per il quale per ogni raggio emesso da una sorgente viene riflesso nel relativo punto immagine o secondo punto focale. La figura 4.1 mostra l'interferogramma (o ologramma) prodotto dalla sovrapposizione di un'onda sferica divergente dalla sorgente con un'onda sferica che converge nel punto immagine. Tale interferogramma é composto da una serie di ellissoidi confocali.

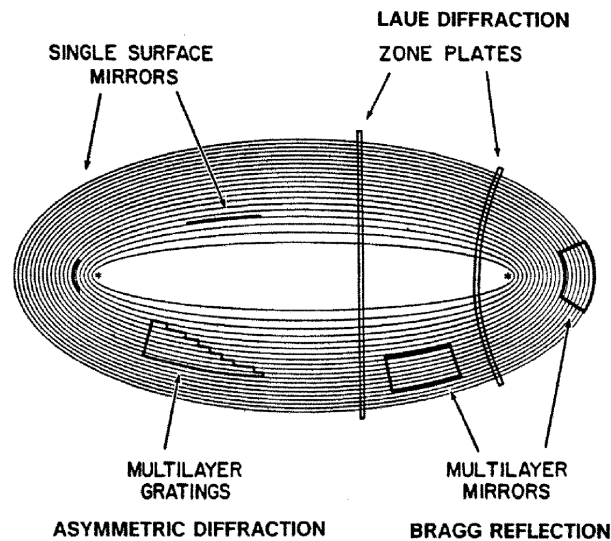


Figura 4.1: Sezione di un sistema di ellissoidi confocali che diffrangono onde sferiche emesse da un punto focale in onde sferiche convergenti nel secondo punto focale. Il sistema é assialmente simmetrico. Dalla referenza [48].

Ciascuna linea in figura rappresenta nell'interferogramma un nodo di un modello d'onda stazionaria. Possiamo considerare ciascuno di questi nodi come uno specchio che produce una immagine perfetta del punto di origine. Il cammino ottico aumenta di una lunghezza d'onda λ quando si passa da un nodo a quello adiacente, e i contributi da tutti gli specchi sono in fase. Per applicazioni pratiche, non é necessario, e di solito non é auspicabile, fabbricare una serie completa di ellissoidi, ma é sufficiente considerare solo una piccola sezione. Alcune delle possibili sezioni sono indicate nella figura 4.1:

1. Specchi a superficie singola;
2. Specchi a multistrato;
3. Reticoli a multistrato;
4. Anelli circolari o ellittici (*Zone Plate*), ottenuti nella direzione perpendicolare o obliqua degli ellissoidi.

Gli ellissoidi diventano paraboloidi se la sorgente viene posta all'infinito; in modo analogo, muovendo anche il punto immagine all'infinito, il sistema si trasforma in una serie di piani. Gli specchi a singola superficie o a multistrato sono analoghi a cristalli riflettenti di Bragg (Reflecting Bragg Crystals), i reticoli a multistrato sono equivalenti a cristalli tagliati asimmetricamente, le Zone Plate sono simili a reticoli di trasmissione, mentre le Zone Plate spesse rappresentano piani cristallini ottenuti da diffrazione alla Laue.

Gli specchi a superficie singola hanno come principale caratteristica quella di essere ottimizzati per radiazione ad incidenza radente. Questa condizione impone due requisiti: il primo é che la rugosità di una superficie sia estremamente piccola (ossia dell'ordine del nanometro) mentre il secondo riguarda il costo, che é tipicamente molto elevato e nella maggior parte dei casi non accettabile. Infatti per utilizzare l'intero fascio con uno specchio ad incidenza radente, lo specchio deve essere molto lungo ($\sim 1 - 2$ m).

Gli specchi basati su strutture a multistrati possono essere di varie forme: i piú noti sono gli specchi di Schwarzschild, di Wolter e di Kirpatrick-Baez. Se il periodo d degli strati varia si ottengono i cosiddetti specchi di Göbel, in grado di collimare radiazioni monocromatiche divergenti o di focalizzare fasci paralleli.

Vere e proprie lenti per raggi X sono le cosiddette Zone Plate. Queste hanno generalmente forma circolare e sono costituite da una serie di anelli sottili, sempre piú piccoli a mano a mano che ci si allontana dal centro della lente. Tali anelli, costituiti da materiali trasparenti ai raggi X, diffondono la luce in modo tale che il fascio in uscita viene focalizzato in un punto (punto focale) che cambia posizione sull'asse della lente al variare dell'energia (Sistema Dispersivo).

Una completa trattazione di questi sistemi ottici é disponibile nei riferimenti [47, 49, 50].

4.1.1 Ottiche a policapillari

Nella zona spettrale dei raggi X il vuoto rappresenta una regione dello spazio piú densa della materia ordinaria, quindi quando i raggi X si propagano entro un capillare di vetro con angolo di incidenza α inferiore all'angolo critico θ_c , non subiscono effetti di assorbimento poiché si trasmettono in un regime di "riflessione totale esterna". Per i materiali vetrosi l'angolo critico é dato da [51]:

$$\theta_c[mrad] = \frac{\omega_0}{\omega} \sim \frac{30}{E[keV]} \quad (4.3)$$

essendo ω_0 e ω , rispettivamente la frequenza di plasma del materiale superficiale e la frequenza della radiazione incidente e l'energia dei fotoni X incidenti. Come esempio pratico, nel caso di un tubo per raggi X con catodo di rame ($E \sim 8$ keV) $\theta_c = 3.75$ mrad pari a $\sim 0.215^\circ$ (un quinto di grado).

La possibilitá di deflettere raggi X da parte di una superficie mediante il fenomeno della riflessione totale esterna fu discussa per la prima volta da Compton nel 1923 [52] e realizzata da Jentsch nel '29 [53]. La possibilitá di "canalizzare" raggi X mediante singoli capillari fu presentata da Hirsh e Keller nel 1951 introducendo il concetto di "guida di luce per raggi X" [54]. Nel 1974 Mallozzi, utilizzando un monocapillare in

vetro, realizzarono il primo esperimento di canalizzazione e di focalizzazione di raggi X [55].

Tuttavia i valori di rugosità, che per angoli di incidenza $\alpha < \theta_c/2$ devono essere inferiori a 50 \AA , non hanno consentito un immediato sviluppo applicativo delle ottiche policapillari. Solo verso la metà degli anni '80, Kumakhov, utilizzando un fascio di 6000 monocapillari con diametro interno di 360 micron, propose in Russia la prima macro-lente per raggi X lunga circa 1 m ottenendo, per la prima volta, un incremento della densità nel punto focale di 12 volte all'energia di 4 keV [56]. Successivamente furono realizzate le prime ottiche a policapillari per raggi X formate da fasci di monocapillari (0.5 mm di diametro) ciascuno contenente svariate migliaia di canali aventi diametri compresi tra 6 e 10 micron [57].

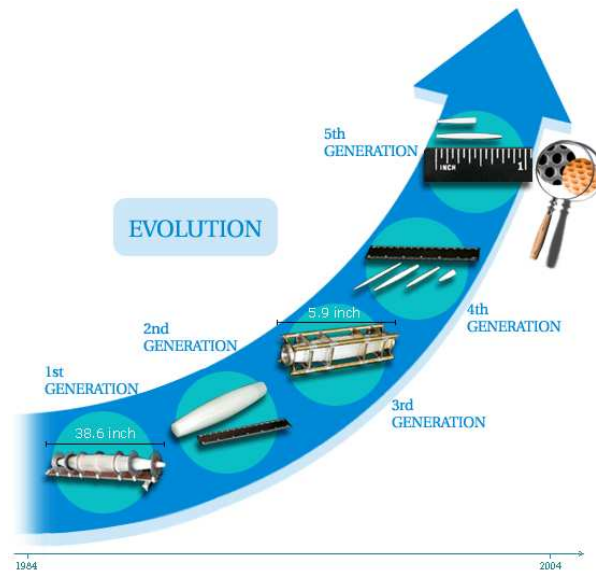


Figura 4.2: Schema dell'evoluzione delle lenti a policapillari dal 1984 ad oggi. Si parte da una lente di prima generazione, di cui è mostrato il prototipo lungo un metro, fino a quelle di quinta generazione, grandi poco più di un pollice e con canali di diametro submicrometrico, [59].

Tali ottiche sono tipicamente formate da migliaia di capillari in vetro ognuno dei quali contenente alcune centinaia di canali lungo i quali si possono propagare i raggi X. A seconda della forma, le lenti policapillari sono in grado di focalizzare raggi X oppure di trasformare raggi X divergenti in paralleli e viceversa minimizzando l'assorbimento della radiazione [58, 59]. Dopo alcuni anni di ricerche (figura 4.2) nuove tecnologie di produzione hanno permesso lo sviluppo di micro-policapillari con un raggio medio di un paio di millimetri, una lunghezza dell'ordine di pochi centimetri e una dimensione dei canali sub-micrometrica. In questi ultimi anni l'uso di lenti policapillari negli strumenti per misure di diffrazione X, di fluorescenza X, ecc., sta diventando sempre più diffuso e in un prossimo futuro, questa tecnologia sarà con molta probabilità la più comunemente

utilizzata nell'ambito della strumentazione aerospaziale, astrofisica, medica, biologica, ecc... [60].

Prendendo in considerazione un capillare, le possibili traiettorie di un fotone al suo interno sono due per il caso di un regime di riflessione totale esterna (nota anche come TER), vedi figura 4.3. La prima traiettoria, quando il vettore di direzione del fotone giace su un piano assiale del capillare, è nota come traiettoria "meridiana" e rappresenta il caso ideale. L'altra possibile traiettoria è di tipo a spirale. In questo caso, più il percorso fra un urto ed un altro con la parete del capillare è breve, più piccolo è l'angolo di incidenza con il capillare. Questa condizione consente di trasportare la radiazione anche "piegando" un capillare fino a 30° [57, 51].

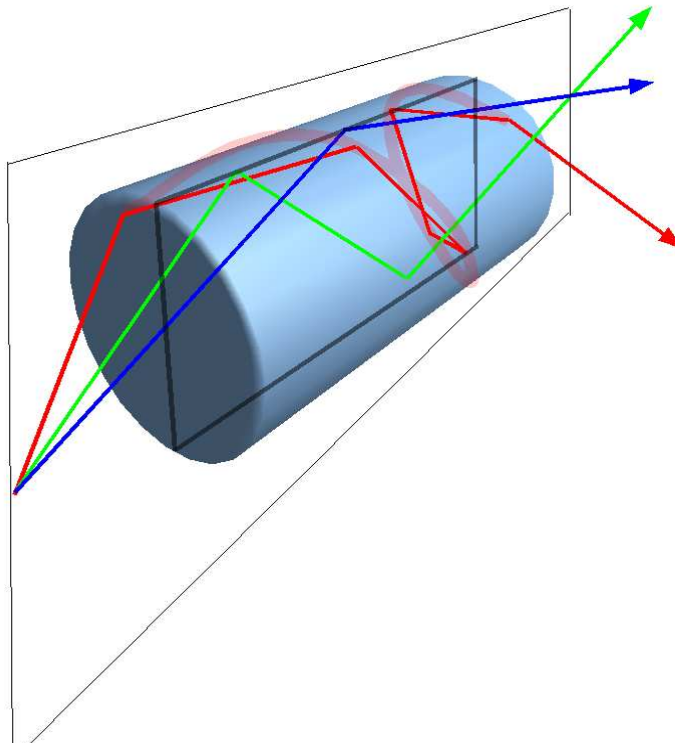


Figura 4.3: Schema della propagazione della radiazione X in un capillare. Le traiettorie verde e blu sono "meridiane", ossia giacciono su un piano assiale. La traiettoria rossa è di tipo a spirale.

4.2 Caratterizzazione di ottiche a policapillari

Un importante settore di ricerca è la caratterizzazione delle ottiche a policapillari. A causa del valore estremamente piccolo dell'angolo critico e della elevata divergenza di un tubo per raggi X, per utilizzare al meglio una lente o una semi-lente a policapillari è necessario effettuare un allineamento estremamente accurato sulla sorgente. Se si pone

una lente di fronte ad un tubo per raggi X senza allineamento è comune, utilizzando una targhetta fluorescente, di non osservare alcuno spot in uscita.

La procedura che consente la caratterizzazione di una lente policapillare avviene in due parti [61, 62, 63, 64, 65]. Il primo passo è quello di effettuare una misura integrata (ossia ottenere un conteggio tramite lo scintillatore). La montatura che sostiene l'ottica è un Gimbal [66] che permette di ruotare il piano perpendicolare all'asse ottico mantenendo il centro della montatura fisso. Tenendo l'ingresso della lente fisso e ruotandola (vedi figura 4.4) è possibile allineare la lente con la sorgente. Variando la distanza della lente dalla sorgente è possibile risalire dal massimo ottenuto al primo fuoco. Questa misura permette, inoltre, di stimare la superficie di ingresso della lente, ossia consente di valutare le imperfezioni superficiali o di stabilire se ogni fascio di capillari è ben allineato, ecc...

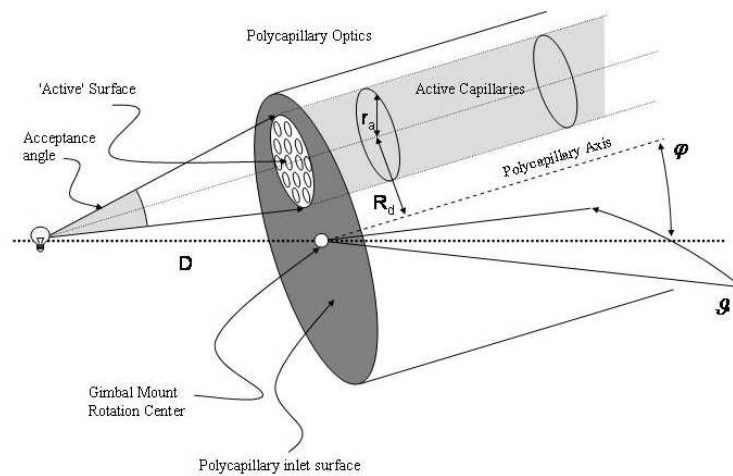


Figura 4.4: Descrizione dell'allineamento angolare di una lente a policapillari. L'asse sorgente-centro del Gimbal (che è fisso per costruzione) è fissato; la scansione è ottenuta muovendo la lente nello spazio φ, θ .

Per evidenziare l'importanza di una caratterizzazione di un policapillare, riporto un risultato di scansione in angolo per un capillare cilindrico di vecchia generazione in cui sono ben visibili le imperfezioni strutturali della lente stessa, [65]. In figura 4.5 vengono mostrate due immagini in cui sono rappresentate le distribuzioni di intensità misurate con uno scintillatore posto a circa 18 cm (vicino al piano focale - 4.5a) e a 11 cm (figura 4.5b). Questi risultati mettono in evidenza le strutture fisiche e geometriche del capillare stesso: sono ben evidenti un set di picchi di intensità, di forma approssimativamente sferica e disposizione esagonale. Questi dati riflettono perfettamente la struttura reale del policapillare, che è costruito assemblando una serie di policapillari in strutture esagonali ed incamiciati con protezioni di vetro. Questo capillare è stato costruito tramite una vecchia procedura, ossia prendendo fasci di capillari, incamiciarli con protezioni di vetro e poi assemblarli in un unico policapillare. Oggigiorno, per evitare aree meno intense dovute alla presenza di camicie di vetro, si tende a costruire fasci di policapillari monolitici.

Il secondo passo è quello di acquisire mediante i sensori CCD, diverse immagini dello spot in uscita al variare della distanza del rivelatore dalla lente. Questa misura fornisce

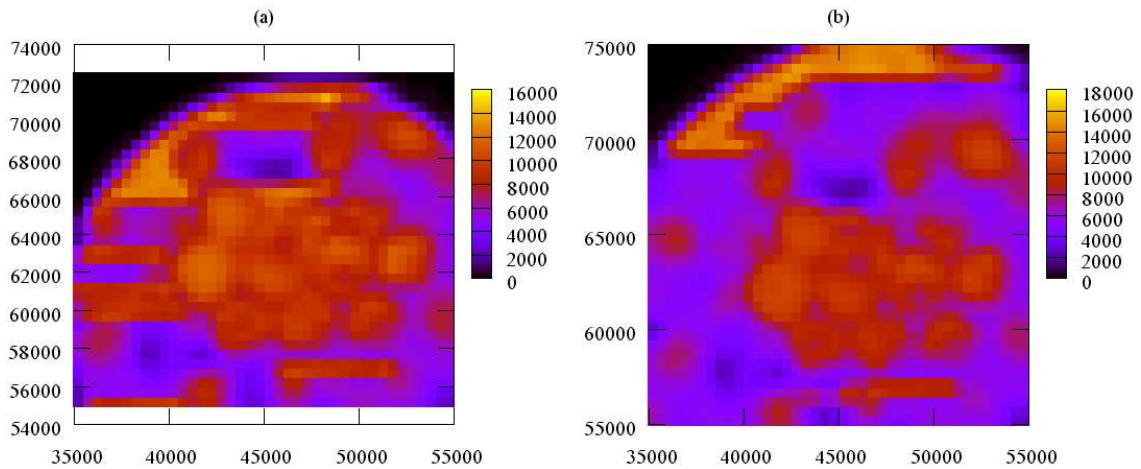


Figura 4.5: Misura in angolo della distribuzione di intensità di un policapillare cilindrico: (a) lo scintillatore è posto a circa 18 cm, che è il fuoco della lente; (b) lo scintillatore è posto a circa 11 cm. In entrambe le immagini sono visibili le strutture sferiche intrinseche del capillare, dovute alla procedura di produzione.

molteplici proprietà dell'ottica, dalle caratteristiche dello spot in uscita quali forma del picco, asimmetrie, ecc...

4.3 PolyCAD - un programma di ray tracing per lenti a policapillari

Lo sviluppo di nuove tipologie di capillari ha reso necessario lo sviluppo di un programma CAD in grado di simulare i processi di propagazione di raggi X attraverso queste lenti, per consentire di valutare i parametri del sistema ottico e ottimizzarli.

I primi ray-tracing per ottiche a policapillari sono stati sviluppati agli inizi degli anni novanta [67, 68, 69]. Tuttavia le simulazioni avevano un numero eccessivo di approssimazioni, quali simmetrie cilindriche e traiettorie “meridiane”, approssimazioni buone solo per fasci di capillari cilindrici o concentratori monocapillari.

Attualmente i più avanzati e completi ray-tracing per ottiche a policapillari sono 4. Il primo [70, 71] traccia il fotone all'interno di un capillare, includendo i fattori di assorbimento e di rugosità. Il secondo [72] e il terzo [73, 74] utilizzano il software Shadow, adattandolo alla propagazione in un capillare. L'ultimo [75, 76] utilizza simulazioni di tipo MonteCarlo per la propagazione di radiazione X in policapillari.

In questa tesi riporto lo stato dello sviluppo di un software di ray tracing specifico per le ottiche a policapillari, chiamato “PolyCAD”, che ho scritto in collaborazione con il Dr. Cibin e il Prof. Dabagov. Questo software permette di simulare monocapillari e policapillari con qualsiasi tipo di forma. Il suo vantaggio risiede nella soluzione analitica

e non approssimata del profilo ottico: l'algoritmo di base è un sistema di equazioni, costituite dalla traiettoria del fotone e la superficie del capillare opportunamente descritta. Questo algoritmo consente di descrivere in maniera del tutto analitica la traiettoria del fotone all'interno di un qualsiasi capillare con qualsiasi forma, grazie ad un vincolo imposto al sistema di equazioni in cui è definito il raggio del capillare punto per punto. Il confronto dei risultati di PolyCAD con gli altri algoritmi mostra alcune differenze [68, 70, 72, 75, 69], dovuto al fatto che PolyCAD introduce meno approssimazioni rispetto agli altri software. Infatti PolyCAD è un programma espressamente disegnato per il ray racing nelle ottiche a policapillari, mentre gli altri o utilizzano ray tracing già in essere, come Shadow, che sono più generici e meno flessibili, oppure sfruttano approssimazioni come capillari con profilo cilindrico o sferico a raggio costante. Lo stato attuale del software prevede la simulazione di lenti e semilenti con profilo cilindrico, conico, ellittico e parabolico, mentre è in fase di sviluppo l'introduzione del raggio variabile di ogni capillare.

Per maggiori dettagli riguardo le basi teoriche del ray tracing e delle sue potenzialità, si rimanda il lettore alle sezioni B e B.1

4.3.1 Confronto simulazioni di PolyCAD e risultati sperimentali

Il software PolyCAD è un programma scritto in linguaggio FORTRAN per piattaforme Windows (e in fase di sviluppo per piattaforme Linux). L'interfaccia grafica è ottenuta mediante il pacchetto "Japi" [77]. In figura 4.6 è mostrato una schermata di PolyCAD. L'algoritmo di calcolo utilizzato è un semplice sistema tra l'equazione oraria del fotone e la superficie del capillare: tale sistema consente, in linea di principio, di simulare qualunque forma di capillare.

Come esempio, riportiamo il comportamento di una semi-lente utilizzata presso la linea di luce di sincrotrone di BESSY [78]. Questa lente focalizza una radiazione di 8 keV ad una distanza di ~ 74 mm. I parametri della lente sono: raggi di entrata ed uscita rispettivamente di 8.5 and 6.3 mm, lunghezza di ~ 47 mm. La forma è una forma ellissoidale, ideale per un'ottica per raggi X (figura 4.1). In figura 4.7 sono riportate la simulazione e la forma sperimentale dello spot sul punto focale. In particolare la distanza focale in uscita risulta di ~ 60 mm. Questa discrepanza è dovuta al fatto che la simulazione considera una geometria ellissoidale ideale. In pratica, è sufficiente che nella fase di produzione della lente, o meglio durante la fase di liquefazione del materiale vetroso, la trazione laterale non sia applicata correttamente, affinché l'ottica si discosti dalla sua forma ideale. Al contrario, l'accordo tra le dimensioni degli spot è buono, circa 0.4 mm di raggio, con un coefficiente di trasmissione molto simile (circa 35 %).

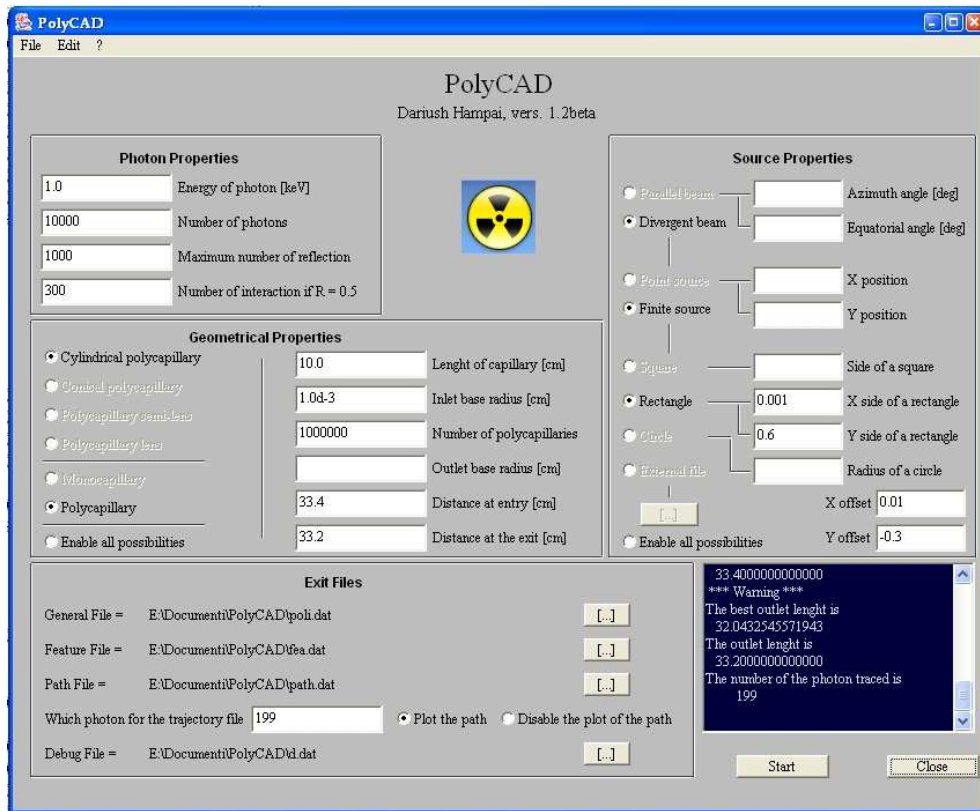
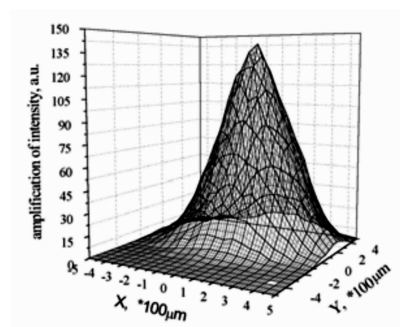
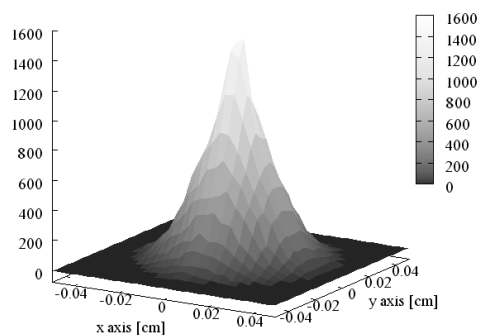


Figura 4.6: Menù del programma di simulazione PolyCAD.

Photon density distribution

Figura 4.7: Confronto dei risultati della distribuzione di intensità di una semi-lente sul fuoco: (sinistra) simulazione; (destra) risultati sperimentali [78] ottenuti con luce di sincrotrone. Lo spot in entrambi i casi ha dimensione di ~ 0.4 mm.

4.4 Prototipo per misure di μ -fluorescenza X

L'analisi spettroscopica mediante la fluorescenza, ed in particolare della micro fluorescenza (μ XRF), è una tecnica che negli ultimi anni ha visto un rapido sviluppo, in particolar modo per la sua natura non distruttiva [79, 80]. Con l'eccezione della luce di sincrotrone, con la quale è possibile ottenere micro spot, è tutt'oggi molto difficile effettuare spettroscopia μ XRF con strumenti portatili.

Il rapido sviluppo, negli ultimi trent'anni, di ottiche per raggi X, hanno consentito l'utilizzo anche di sorgenti convenzionali nella spettroscopia di fluorescenza in regioni micrometriche. In particolare, le lenti a policapillari consentono di aumentare la brillantezza di una sorgente e offrono quindi un'alternativa per esperimenti da laboratorio [51, 81, 82, 83, 84]. La combinazione di un'ottica a policapillari (con uno spot della sorgente minore di $50 \mu\text{m}$) garantisce il flusso necessario all'analisi elementare. Confrontando la densità di radiazione di un pinhole o di un monocapillare [85] con ottiche a policapillari ottimizzato, quest'ultimo offre un guadagno di almeno due ordini di grandezza (in questo caso si parla di rapporto di intensità sul punto focale con e senza l'ottica) [51]. La migliore configurazione per la micro analisi in grado di ottenere un flusso ottimale è quella "confocale" con due lenti a policapillari. La prima ottica converge la radiazione sul campione, mentre la seconda permette la rivelazione delle emissioni secondarie degli elementi [81]). Uno strumento di micro spettroscopia basato su queste ottiche consente di realizzare anche una mappatura elementare [86, 87]. Il nostro obiettivo è stato quello di realizzare un prototipo in grado di effettuare contemporaneamente in situ "X-imaging" e micro fluorescenza, utilizzando una lente rifrattiva (CRL) in grado di ingrandire l'area illuminata del campione [88] (in figura 4.8 è mostrato lo schema).

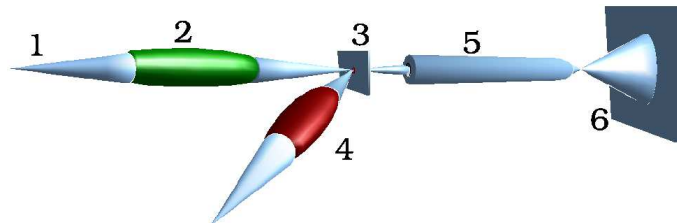


Figura 4.8: Schema del prototipo LNF: 1 - radiazione X; 2 and 4 - la prima e la seconda lente policapillare; 3 - il campione; 5 - la lente rifrattiva (CRL) per l'imaging; 6 - il detector CCD.

Il laboratorio per raggi X dei LNF è stato pensato per la ricerca e lo sviluppo di ottiche per raggi X, ed in particolar modo per le lenti a policapillari [89]. Al momento, la sorgente di radiazione X usata è un tubo di Cu di 50 W (Oxford Apogee) con uno spot di dimensioni di circa $50 \mu\text{m}$. Altre tre sorgenti, due della Oxford da 50 W con catodo al molibdeno e al tungsteno, e una della Unisantis (potenza 30 W e spot sul catodo di molibdeno di $\sim 10 \mu\text{m}$) sono in fase di collaudo. In dotazione esistono 4 differenti rivelatori: due sensori CCD per imaging della Photonic Science (il primo è un FDI 1.61:1 con area attiva di $4 \times 3 \text{ mm}^2$ e risoluzione di $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$, mentre il secondo è un FDI 1:1.61 con area attiva di $14.4 \times 10.8 \text{ mm}^2$ e risoluzione di $10.4 \times 10.4 \mu\text{m}^2$), uno

scintillatore della Saint Gobain e un rivelatore SDD (silicon Drift Detector) con area attiva di 5 mm^2 [90, 91].

Il primo microscopio X realizzato [61, 62] era costituito da una sorgente X non coerente, una semi-lente (che trasforma un fascio divergente in uno quasi-parallelo) e un sensore CCD. La scelta di una semi-lente consente di ridurre l'effetto "alone" poiché la stima della divergenza residua dell'ottica è di circa 1.4 mrad. La risoluzione ottenibile in questo sistema è limitata dalla sensibilità del CCD. In figura 4.9, è mostrata una immagine di una mesh d'oro 1000, caratterizzata da una griglia con "buchi" di dimensioni di $19 \mu\text{m}$ e fili di $6 \mu\text{m}$. Poiché la divergenza residua dell'ottica determina sempre una zona in cui la densità di radiazione è maggiore il campione è stato posizionato a circa 45 cm dalla lente [65].

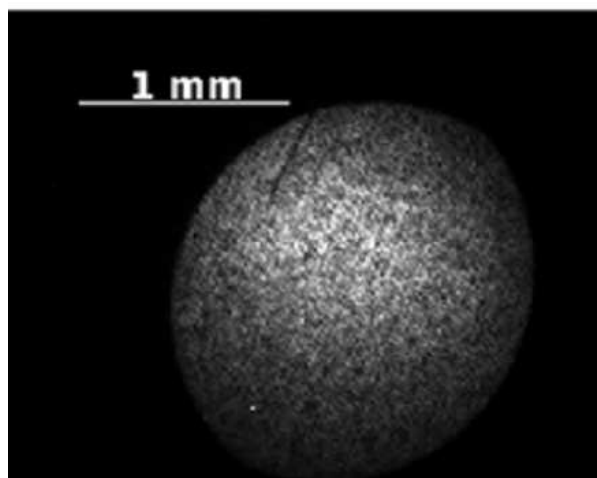


Figura 4.9: Immagine ad alta risoluzione di una griglia d'oro (1000), ottenuta con un CCD della Photonic Science FDI 1.61:1 [65].

Sostituendo la semi-lente con due lenti a policapillari, una fra la sorgente e il campione e l'altra in modalità confocale tra il campione e il rivelatore (in questo caso un SDD), è possibile effettuare misure di micro fluorescenza. Negli ultimi anni, sono stati pubblicati molti tentativi di progettare e realizzare prototipi basati sulla confocalità di due ottiche a policapillari [81, 82, 83]. L'innovazione di questo apparato è legata alla possibilità di realizzare un prototipo portatile per acquisire immagini negli X in contemporanea alla micro fluorescenza.

Al momento attuale, il miglior compromesso ottenuto utilizza una prima lente con uno spot di dimensione di circa $90 \mu\text{m}$ e una trasmissione di circa 50%, combinata con una seconda con uno spot di $100 \mu\text{m}$ e una trasmissione di circa 42 %. In figura 4.10 mostriamo la prima analisi elementare effettuata con questo prototipo su un campione di ossa umane in polvere del periodo neolitico. Lo spot sul campione è di circa $90 \mu\text{m}$ e, grazie alla combinazione policapillari - detector SDD, si è ottenuto un ottimo rapporto segnale/rumore anche con soli 60 secondi di acquisizione (Cfr. [92]).

Come ulteriore applicazione delle ottiche policapillari si veda l'esperimento PolyX nella sezione A.1.

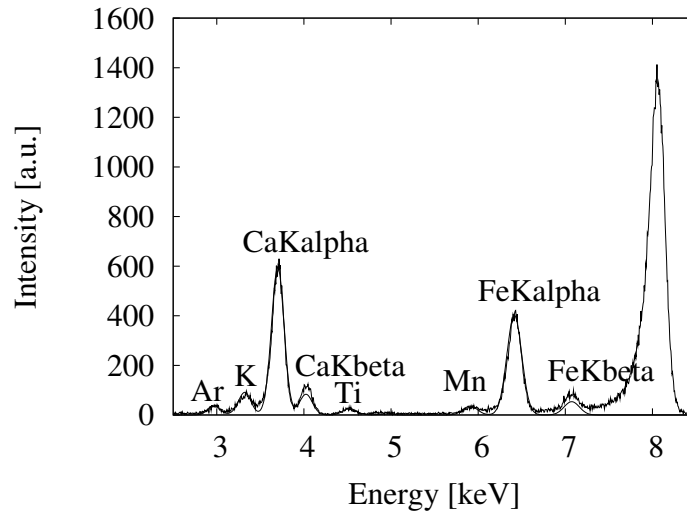


Figura 4.10: Fluorescenza di un osso di un campione in polvere di un uomo neolitico, ottenuto con una configurazione confocale con due lenti a policapillari.

4.5 Analisi di mappature di μ -fluorescenza X

Il prototipo di un apparato per la fluorescenza equipaggiato con sorgenti convenzionali, sviluppato presso i Laboratori Nazionali di Frascati, presenta nella fase attuale solo misure di spettroscopia di fluorescenza. È prevista, in futuro, una modifica e l'introduzione di una lente rifrattiva, in grado di ingrandire la porzione di campione illuminata dalla radiazione incidente. In figura 4.11 è mostrata una foto del prototipo nella posizione dell'area confocale è costantemente controllata da un sensore laser di distanza a triangolazione ottica con risoluzione statica di 10 μm .

Il sistema prevede l'utilizzo di un tubo a microfocalizzazione della Oxford (modello Apogee) con catodo al rame (50 W di potenza, 50 KV in tensione e 1 mA in corrente). Lo spot della sorgente sul catodo ha dimensioni di circa $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, valore che può variare in base alla tensione e alla corrente applicata.

I parametri delle lenti utilizzate sono: spot focale di 90 μm e trasmissione di circa 50% per la prima lente, mentre per la seconda spot di 100 μm e trasmissione di circa 42%. In figura 4.11, la disposizione confocale è di 90° , con il campione posto a 45° rispetto alla radiazione incidente. Per effettuare misure di imaging, lo spot sul campione deve essere il più possibile simmetrico e privo di deformazioni; pertanto si è scelto di ridurre al minimo (in quanto limitati dagli ingombri fisici del sensore laser e dei supporti delle ottiche) l'angolo fra la radiazione incidente ed il campione.

Come primo campione in esame abbiamo considerato uno standard di 100 μg di Fe_2O_3 su un substrato di silicio, preparato come i campioni antartici e alpini, §1.8. Abbiamo realizzato una mappatura in micro fluorescenza di 21×21 step del campione in un'area di $4 \times 4 \text{ mm}^2$, ossia a step di $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. La dimensione dello step è circa 4 volte più grande dell'area di interazione confocale; tuttavia, come primo test, abbiamo preferito di evitare di sovrapporre le code dello spot di radiazione sul campione. In figura 4.12, è

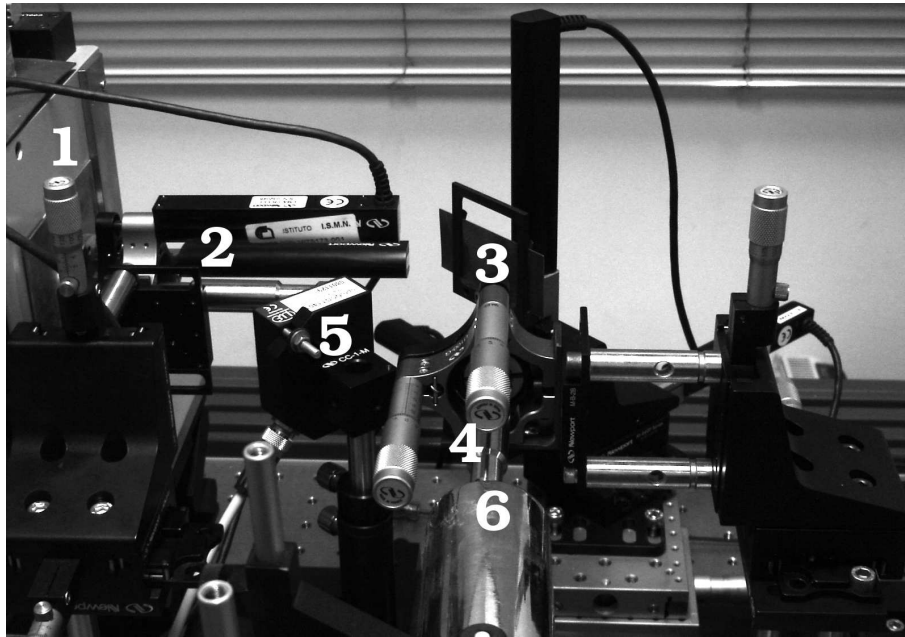


Figura 4.11: Prototipo di un apparato per misure di micro fluorescenza sviluppato presso i Laboratori Nazionali di Frascati; 1 - sorgente a raggi X; 2 - prima lente a policapillari; 3 - campione; 4 - seconda lente a policapillari; 5 - profilometro laser (risoluzione statica di $10 \mu\text{m}$); 6 - Rivelatore.

mostrata la mappatura in fluorescenza dello standard. La tonalità di rosso rappresenta il ferro, mentre in verde, in traccia come contaminante, riportiamo il manganese. In figura 4.13, è mostrata l'immagine dello standard ingrandita al microscopio ottico, il confronto con la figura 4.12 mostra che le strutture del ferro sono simili anche nei minimi dettagli. Ad esempio, la struttura in basso a destra nella figura 4.13, formazione che ha trasversalmente una dimensione minore ai $100 \mu\text{m}$, è visibile anche in figura 4.12.

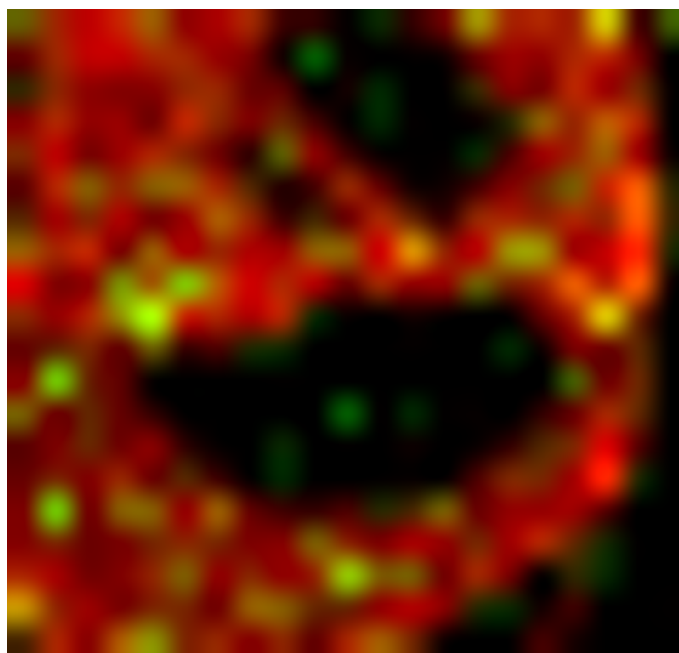


Figura 4.12: Mappatura di micro fluorescenza di un campione standard di Fe_2O_3 . In rosso é rappresentato il ferro, mentre in verde é rappresentata la distribuzione di manganese. La presenza di quest'ultimo elemento indica una contaminazione avvenuta durante la preparazione del campione.

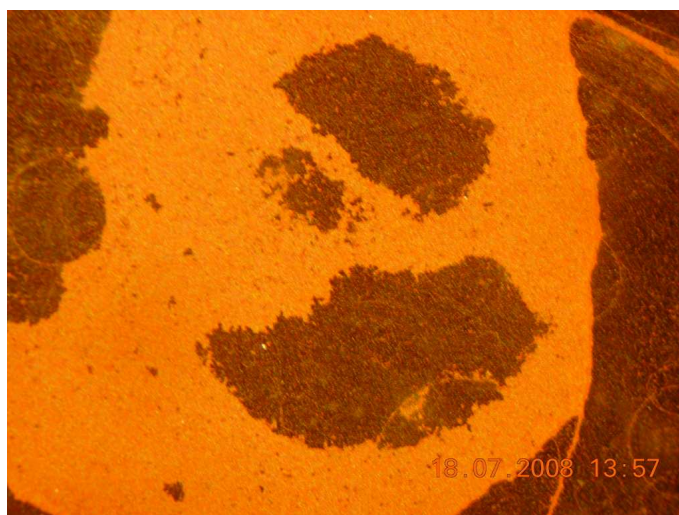


Figura 4.13: Ingrandimento dell'immagine in luce visibile dello standard Fe_2O_3 .

5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono presentati e discussi i risultati ottenuti mediante la messa a punto di due diversi apparati di misura progettati e costruiti sia per l'analisi elementale che per la spettroscopia di assorbimento con raggi X, in grado di analizzare in particolare campioni contenenti concentrazioni estremamente piccole, fino a qualche femtogrammo, di determinati elementi atomici quali ad esempio il ferro o il manganese. Il lavoro eseguito nella tesi è consistito principalmente:

- nella realizzazione di esperimenti di fluorescenza e di spettroscopia di assorbimento con raggi x effettuate a Stanford presso il laboratorio di luce di sincrotrone di SSRL e delle relative analisi del particolato insolubile presente in matrici di ghiaccio provenienti da carotaggi Antartici e Alpini.
- nella progettazione e realizzazione di un prototipo per un apparato portatile dedicato a misure di micro-spettroscopia, equipaggiato con sorgenti di raggi X convenzionali, basato su ottiche policapillari di ultima generazione;

Per quello che riguarda gli esperimenti di fluorescenza e di spettroscopia di assorbimento con raggi X questa attività si è svolta nell'ambito del progetto CryoAlp. Gli esperimenti prevedono l'uso di sorgenti di Luce di Sincrotrone, anche se l'obiettivo finale del progetto, e dunque in parte anche di questo lavoro, è la messa a punto di una tecnica per la caratterizzazione dei materiali ghiacciati con sorgenti convenzionali e con luce di sincrotrone.

Grazie alla strumentazione descritta nel §2, è possibile realizzare sia l'analisi elementale che esperimenti di spettroscopia (XAS) su microparticolato di origine glaciale. In particolare mediante esperimenti di fluorescenza a raggi X sia in configurazione di riflessione totale (TXRF) che ad incidenza normale, è stata completata l'analisi elementale in un ampio intervallo di elementi, ovvero tra il sodio ed il nichel ($10 < Z < 28$).

Questi accurati esperimenti hanno permesso di rivelare la presenza di contaminazione nei supporti di nucleopore dei campioni, trattati e preparati in tempi diversi con le stesse procedure di preparazione del particolato. La presenza di contaminazione di calcio (figure 3.11 e 3.12) ha orientato la scelta della configurazione sperimentale a preferire una configurazione tradizionale rispetto alla configurazione di riflessione totale. L'analisi del segnale di fluorescenza in questa configurazione ha fornito risultati importanti e un ottimo rapporto segnale rumore anche per i campioni con le più basse concentrazioni.

In aggiunta all'analisi elementale, questo studio è stato focalizzato, per la prima volta, all'analisi spettroscopica alla soglia K del ferro nella regione XANES. Questa tecnica si caratterizza per la sua specificità strutturale ed elettronica anche in sistemi a basso

ordine strutturale. Con questa tecnica é stato possibile ottenere, con intervalli di acquisizione variabili tra alcune decine di minuti ad alcune ore, spettri di assorbimento con rapporto segnale/rumore sufficiente a determinare sia lo stato di ossidazione del Fe (prevalentemente 3+), sia la sua coordinazione. Questo studio é il primo di questo tipo mai realizzato su materiale proveniente da carotaggi Alpini (il periodo analizzato si riferisce agli anni 70) e Antartici di diversi periodi, da 65000 a 7000 anni fa.

L'analisi effettuata dimostra l'accuratezza della tecnica in relazione a misure ripetute su uno stesso campione. Tuttavia in un numero limitato di esperimenti realizzati in un particolare set di misure, a partire dallo stesso campione, é stato possibile mettere in evidenza alcune piccole differenze negli spettri di assorbimento alla soglia del ferro. Rimane da chiarire l'origine di queste differenze molto probabilmente dovute alla presenza di disomogeneità nella deposizione del particolato, disomogeneità che vengono messe in evidenza quando un fascio di dimensioni piú piccole del campione, lo illumina in posizioni diverse.

Dall'analisi presentata in questa tesi, tranne che per i campioni antartici del periodo interglaciale e nel campione di origine vulcanica in cui la coordinazione é triottaedrica, il tipo di ordinamento assunto dal Fe sui piani ottaedrici é prevalentemente diottaedrico. Questa tecnica consente dunque un riconoscimento preliminare della famiglia mineralogica di appartenenza, nel nostro caso riconducibile alla famiglia dei fillosilicati, fondamentale per il riconoscimento delle aree sorgenti.

L'analisi dei campioni di origine antartica mostra un andamento molto chiaro. In riferimento alla figura 3.32, i campioni interglaciali mostrano la presenza di ferro sia nello stato di ossidazione Fe^{3+} che Fe^{2+} con una concentrazione di ferro simile alla biotite e in una coordinazione triottaedrica. Andando indietro nel tempo (ovvero nei periodi interstadiali e glaciali) si osserva una maggiore concentrazione di Fe^{3+} ed una coordinazione del ferro diottaedrica. In particolare, la presenza di due strutture nel picco della "white line" nello spettro XANES indica una elevata concentrazione di ferro compatibile con la presenza di coppie Fe-Fe nella seconda sfera di coordinazione, in sostituzione delle coppie Fe-Mg (coordinazione triottaedrica) o Fe-Al (coordinazione diottaedrica).

L'uso della spettroscopia XANES é dunque un metodo originale e molto potente per l'analisi e l'identificazione chimica e mineralogica del particolato. Tuttavia la metodologia teorica e simulazioni basate sul calcolo dei cammini di scattering multiplo sono abbastanza complesse e la tecnica XANES non é in grado di offrire una metodologia interpretativa standard e quantitativa come ad esempio nel caso della spettroscopia EXAFS. Tuttavia, in presenza di un sufficiente rapporto segnale/rumore, le strutture XANES consentono una interpretazione accurata e il riconoscimento, basato su una tecnica di confronto, dei materiali sottoposti ad analisi, aggiunta alla determinazione di caratteristiche cristallo-chimiche quali la coordinazione dell'elemento in esame e il suo stato di ossidazione. Questo lavoro di analisi sul particolato ha permesso comunque di definire una prima metodologia interpretativa degli spettri XANES alla soglia del ferro e di iniziare, sulla base dei dati ottenuti, la costruzione di un archivio di spettri necessario per le future analisi di particolato provenienti dalle stesse carote o da altre carote di ghiaccio. La disponibilità di un ampio database é infatti attualmente fondamentale per qualsiasi riconoscimento di particolato sulla base di spettri XANES e il successivo

riconoscimento delle aree sorgenti.

I risultati ottenuti da questa prima analisi sistematica del particolato glaciale sono in ottimo accordo con alcuni dati preliminari ottenuti in precedenti sessioni di misura anche se, realizzate con fasci di raggi X aventi diverse caratteristiche. L'eccellente accordo supporta la correttezza dell'interpretazione presentata in questo lavoro di tesi.

Per quello che invece riguarda il lavoro svolto ai Laboratori Nazionali di Frascati è stato progettato e realizzato uno strumento "portatile" in grado di effettuare misure di micro-fluorescenza e imaging con sorgenti di raggi X convenzionali. L'elemento innovativo di questo apparato sperimentale, che rende possibile anche acquisizioni di mappe elementali, è l'utilizzo di lenti a policapillari, che consentono di ottenere una brillantezza molto elevata, ovvero di concentrare la radiazione X emessa dalla sorgente, con un guadagno di flusso sul fuoco del sistema ottico di almeno due ordini di grandezza.

Con questo sistema sono state raccolte le prime mappe elementali su campioni di riferimento utilizzati per calibrazioni con sorgenti di luce di sincrotrone. Sebbene preliminari, i risultati ottenuti dimostrano che è possibile raccogliere mappe di fluorescenza con una risoluzione di $200 \times 200 \mu\text{m}$ (anche se lo strumento ha uno spot di dimensioni notevolmente inferiori, $100 \times 100 \mu\text{m}$), confrontabili con quelle ottenibili con sorgenti di Luce di Sincrotrone. I risultati ottenuti sono estremamente significativi e rendono possibile la realizzazione di strumenti portatili in grado di effettuare misure di mapping in fluorescenza e di imaging per un gran numero di esperimenti in situ e applicazioni nella scienza dei materiali, in chimica, nelle scienze della Terra, in mineralogia, in biologia e certamente in futuro anche per applicazioni di carattere biomedico o spaziale.

Il successo nelle analisi chimiche e cristallografiche di questi esperimenti, ancorché limitati nel numero, consente di dimostrare chiaramente le potenzialità delle spettroscopia XRF, μXRF e XANES in campo geologico-geodinamico. I risultati suggeriscono anche la rilevanza in queste ricerche della futura disponibilità di prototipi portatili da utilizzare in situ per la caratterizzazione del materiale contenuto nelle carote di ghiaccio e la necessità di nuove campagne di misure organiche e sistematiche in grado di aumentare il numero campioni studiati per una analisi più accurata nel tempo dei diversi periodi glaciali e interglaciali. In aggiunta, è auspicabile, l'estensione degli esperimenti e dell'analisi XANES alle soglie di altri elementi, in particolare se possibile di Mg, Al, Ti, Ca e Si, atomi caratteristici dei minerali sedimentari di elevata diffusione.

A Il laboratorio di ottiche per raggi X dei Laboratori Nazionali di Frascati

Dal 1999 presso i Laboratori Nazionali di Frascati é operativo un laboratorio per lo studio e la caratterizzazione di ottiche per raggi X (resp. Prof. S.B. Dabagov) con particolare riguardo all'utilizzo di lenti policapillari. Questo laboratorio é stato realizzato dall'INFN inizialmente tramite il finanziamento del Progetto Polyx (2000-2003, Resp. G. Cappuccio) e dal MIUR-CNR tramite il Progetto FISR Impianti Innovativi Multiscopo (2003-2006, Resp. G. Cappuccio). Attualmente l'attività di ricerca e sviluppo, sotto la responsabilità del Prof. S.B. Dabagov, si svolge nell'ambito del progetto di Gruppo V "MicroX" (INFN) finalizzato alla realizzazione di un microscopio a raggi X.

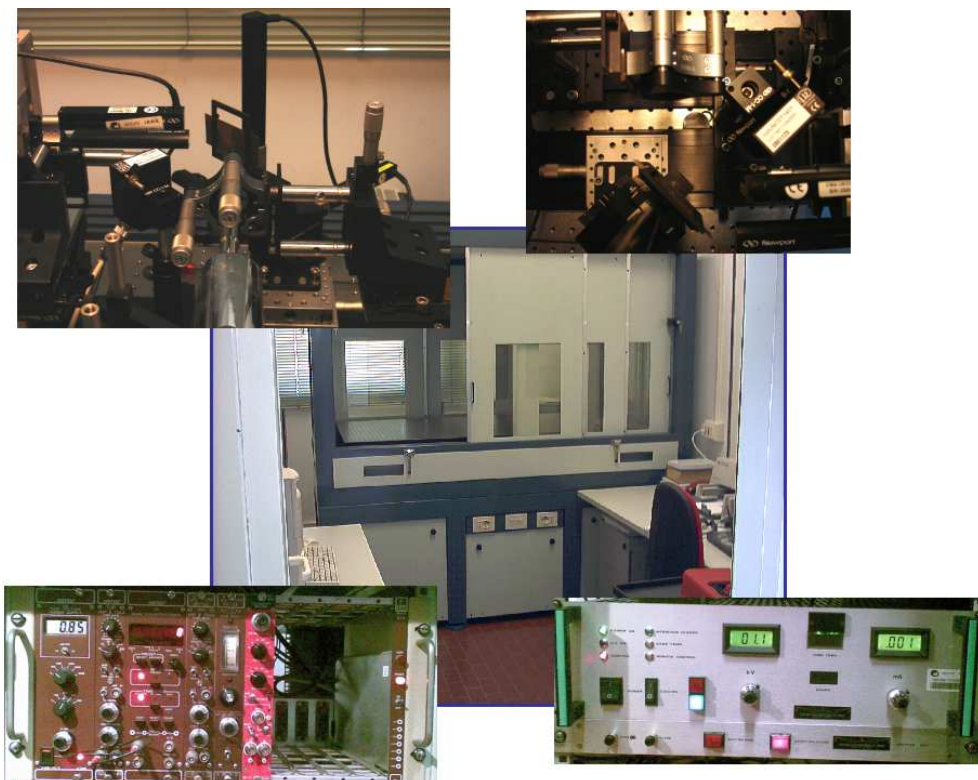


Figura A.1: Laboratorio di ottiche per raggi X.

Nel laboratorio sono sistemati in un cabinet di protezione dei raggi X (figura A.1),

realizzato dalla ditta OET (Officine Elettrotecniche di Tenno), una serie di strumenti: tavolo ottico della Newport, su supporti antivibranti pneumatici, una unità di vuoto (Mini-TASK della Varian, con limite a 10^{-7} mbar), attuatori lineari micrometrici in remoto e tavole rotanti, movimentati tramite unità di controllo MM4006 e meccanica di precisione (stages, supporti ottici, ecc...) della Newport.

L'elettronica di conteggio è costituita da una catena della Ortec (Amplificatore a Singolo Canale, mod. 590A, e unità di conteggio, mod. 994), più una terza unità che consente di amplificare e discriminare il segnale in energia (CAEN, mod. N968). A completamento della strumentazione elettronica, sono presenti un oscilloscopio e un generatore di segnale della Tetronix, un generatore di corrente ed un frequenzimetro.

Le sorgenti in dotazione sono 4. Le prime 3 sono delle sorgenti con microspot della Oxford da 50 W (modello Apogee - catodi in Rame, Molibdeno e Tungsteno) con le seguenti caratteristiche: dimensioni dello spot sul catodo $\sim 45 \times 45 \mu\text{m}^2$, tensione di 50 KV e intensità di corrente 1 mA. La 4° sorgente è anch'essa una microsorgente con spot dell'ordine di $\sim 20 \times 20 \mu\text{m}^2$, realizzata dalla Unisantis, con tensione massima 30 KV e intensità di corrente 1 mA.

I rivelatori a nostra disposizione sono di 3 tipi. Il primo è uno scintillatore Na(Tl) della Saint Gobain, il secondo sono due sensori CCD della Photonic Science (FDI 1:1.16 e FDI 1.16:1, con aree del sensore attive e risoluzione rispettivamente di $4 \times 3 \text{ mm}^2$ con $3.5 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ e $14.4 \times 10.8 \text{ mm}^2$ con $10.4 \times 10.4 \mu\text{m}^2$). Il terzo detector è un prototipo SDD realizzato dal Politecnico di Milano con un'area effettiva di 5 mm^2 , [90, 91].

A.1 La μ -diffrazione; una applicazione strumentale delle ottiche policapillari

Le lenti policapillari per raggi X possono venire applicate ad un'ampia gamma di strumenti e di metodologie analitiche potendo con vantaggio sostituire ad esempio le "Zone Plate" usate come lenti in microscopia X, oppure gli "Specchi di Göbel" usati in diffrattometria X. Per questi motivi e la concomitante presenza, presso i Laboratori Nazionali di Frascati dell'INFN, di una stazione di diffrazione X [93] è stato attivato un progetto di caratterizzazione e di utilizzo di ottiche policapillari in diffrattometria utilizzando sia sorgenti convenzionali sia radiazione di sincrotrone. Lo strumento a disposizione è un diffrattometro a due cerchi tipo "Bragg Brentano" per polveri e film sottili. La geometria para-focalizzante del diffrattometro, a seguito di alcune caratteristiche del campione (trasparenza, campione piatto, etc.), determina sempre effetti di defocalizzazione sul rivelatore che si manifestano con una perdita di risoluzione a seguito dell'allargamento dei picchi nello spettro raccolto.

Per ovviare a questi problemi, particolarmente nel caso di films sottili policristallini, è utile trasformare mediante una semi-lente policapillare il fascio divergente in uscita dal tubo a raggi X in un fascio parallelo e quindi raccogliere il fascio parallelo diffratto con una lente cilindrica anteposta al rivelatore. Per realizzare questa geometria sono stati posti rispettivamente di fronte al tubo e al rivelatore dei supporti cinematici con due assi

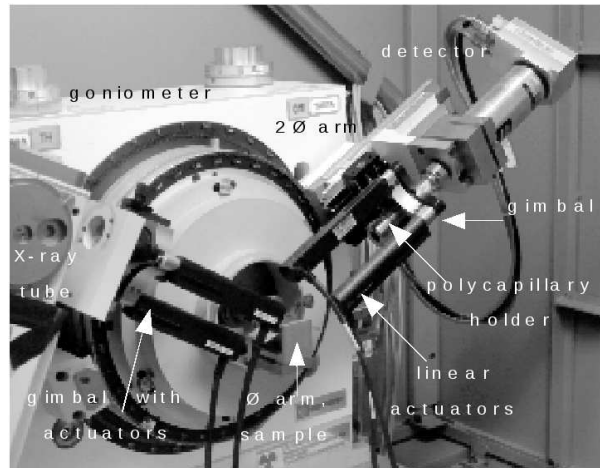


Figura A.2: Lenti policapillari montate su diffrattometro per polveri Bragg-Brentano.

di rotazione ortogonali (gimbal) a controllo remoto mediante attuatori micrometrici (figura A.2). L'allineamento dei policapillari, posti in un contenitore al centro dei "gimbal", è stato realizzato con successo utilizzando una procedura analoga a quella descritta nel §4.2 mediante un apposito programma di gestione sviluppato usando "LabView". Come test si è analizzato il picco di diffrazione del Silicio a $2\theta = 28.443^\circ$ che ha mostrato una diminuzione del valore fwhm, accompagnata però da una asimmetria di forma a dimostrazione del fatto che la configurazione confocale di due ottiche policapillari rende l'allineamento ancora più critico. Attualmente, una parte del lavoro è volta in questa direzione.

B Fondamenti di ray tracing di capillari

Il comportamento di un capillare é abbastanza semplice ed é ampiamente trattato in letteratura [94]. L'intensitá totale della radiazione in uscita $I(\theta)$ funzione dell'angolo formato dal fotone uscente e l'asse del capillare stesso, é data dal contributo di ogni "famiglia di fotoni" che si propaga all'interno del capillare. Una famiglia é definita dal numero di interazioni con la superficie del capillare:

$$I(\theta) = I_0(\theta) + I_1(\theta) + \dots + I_N(\theta) \quad (\text{B.1})$$

dove N é il numero massimo di riflessioni.

L'intensitá $I_m(\theta)$ é strettamente dipendente dal coefficiente di riflessione R_0 :

$$I_0(\theta) = R_0; \theta \in (-\theta_0, \theta_0) \quad (\text{B.2a})$$

⋮

$$I_N(\theta) \propto R_0^N; \theta \in (-\theta_N, \theta_N) \quad (\text{B.2b})$$

Integrando l'intensitá totale su uno schermo posto dopo un capillare, $I(\theta)$, su tutti i piani ed assumendo una simmetria assiale, si ottiene:

$$I_{tot}(\theta) = \int \int d\phi d\theta \frac{dI}{d\theta} \propto \int d\phi \left\{ \sum_{i=0}^N I_i(\theta) \right\} = 2\pi \left\{ \sum_{i=0}^N I_i(\theta) \right\} \quad (\text{B.3})$$

In figura B.1 é simulato il tipico comportamento di un singolo capillare. Ponendo uno schermo in $P1$, vicino al fuoco $f2$ che caratterizza la famiglia di fotoni con due riflessioni, vediamo che lo spot osservato é quello piú piccolo ottenibile. Si puó notare, inoltre, che la famiglia di fotoni con due riflessioni ha 5 differenti aree di interazione. Tuttavia, ponendo lo schermo in altre zone lontane dal fuoco $f2$, ad esempio in $P2$, lo spot non ha una forma complessa con aree piú o meno intense.

La superficie interna del capillare puó essere divisa in un insieme di aree discrete in accordo con il numero $(1, 2, \dots)$ di riflessioni di ogni traiettoria. Posto l'origine del sistema di riferimento (x, y, z) al centro dell'uscita del capillare in modo che l'asse z giaccia sull'asse ottico, ogni area lungo la superficie puó essere definita come:

$$x(\theta) \simeq f \times \theta, \quad (\theta \ll 1) \quad (\text{B.4})$$

dove f é la distanza tra la fine del capillare e lo schermo. Considerando (vedi figura B.2) solo la propagazione superiore, ogni area ha un angolo massimo θ ed una porzione

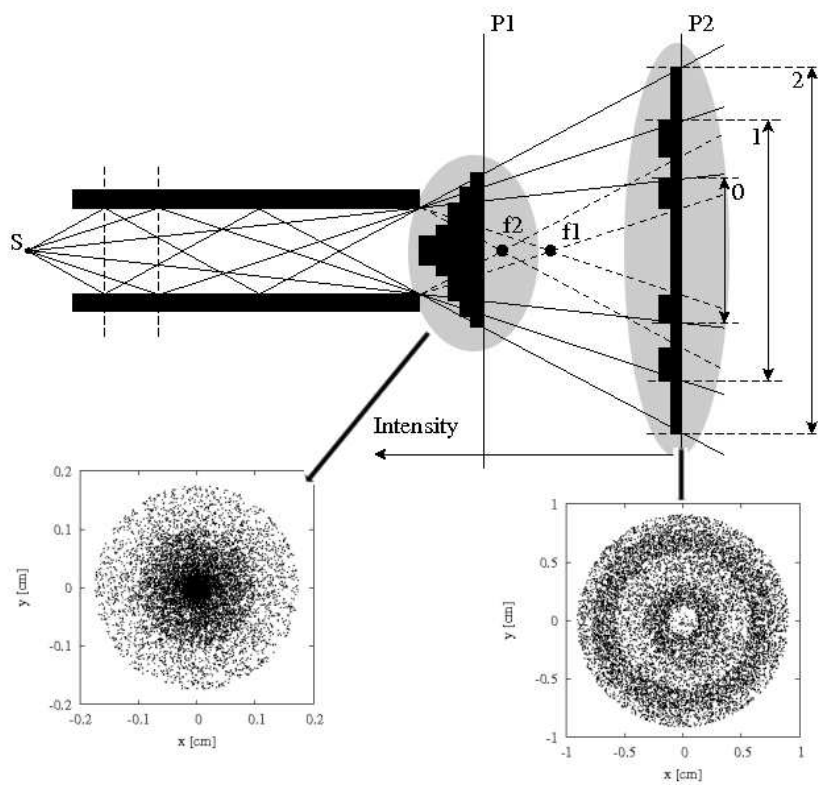


Figura B.1: Distribuzione di densità per un monocapillare cilindrico con sorgente allineata all'asse ottico. Al variare della distanza di raccolta, la forma dello spot simulato é in accordo con la definizione di intensità data dall'equazione B.1.

di interazione sullo schermo:

$$x_m(\theta) \rightarrow \left(-\frac{d}{2} + f\theta_{m-1}, \frac{d}{2} + f\theta_m\right); \quad R_0^m \quad (\text{B.5})$$

dove d é il diametro del capillare e R_0^m é il coefficiente dopo m riflessioni.

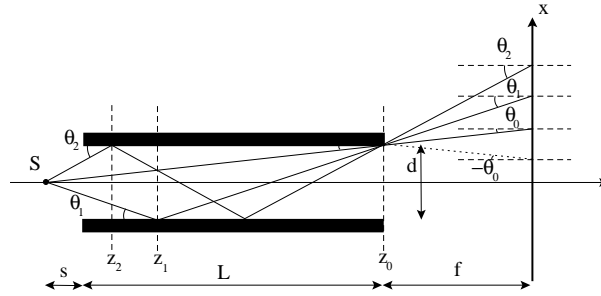


Figura B.2: Descrizione geometrica di un monocapillare cilindrico di lunghezza L , con distanza dalla sorgente s e distanza dallo schermo f e raggio del capillare interno d . In figura é mostrato il massimo angolo di uscita per ogni famiglia di riflessione. I raggi che entrano tra z_0 e z_1 effettuano una riflessione, tra z_1 e z_2 ne effettuano due, e cosí via.

Il massimo angolo per la famiglia di fotoni che effettua m riflessioni puó essere valutato come:

$$\theta_m = \frac{2m+1}{2} \frac{d}{s+L}; \quad \Delta\theta_{m,m-1} = \frac{d}{s+L} \quad (\text{B.6})$$

La differenza tra due angoli massimi consecutivi é costante e dipende solo dalle proprietá del sistema. Quando queste caratteristiche sono fissate, il numero massimo di riflessioni puó essere calcolato come:

$$\begin{aligned} N &= \frac{\theta_c - \theta}{\Delta\theta} = \frac{(d/2s) - d/[2(s+L)]}{d/(s+L)} = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{s+L}{s} - 1 \right) = \frac{L}{2s} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Dato che non si puó avere piú di una riflessione, l'equazione B.7 diventa:

$$N = \left[\frac{L}{2s} \right] + 1 \quad (\text{B.8})$$

Questa equazione (B.8) afferma che il numero massimo di riflessioni dipende unicamente dalla lunghezza e dalla distanza dalla sorgente. Questa equazione é valida solo se la sorgente é posizionata sull'asse ottico del capillare, mentre rappresenta solo una buona approssimazione se la sorgente é vicina all'asse ottico. In generale, quando le sorgenti sono fuori asse, alcune aree all'interno di un capillare non interagiscono con i fotoni [56].

B.1 Simulazione di una sorgente 3D

Per far vedere quali siano le capacità di questo ray tracing, mostro una simulazione del comportamento di un policapillare cilindrico nel caso in cui la radiazione incidente impatti su strutture tridimensionali. In particolare le strutture sono due sfere di diverse dimensioni, in cui la struttura più grande è posta fra la più piccola e il policapillare, nascondendo la seconda sfera alla lente stessa (figura B.3).

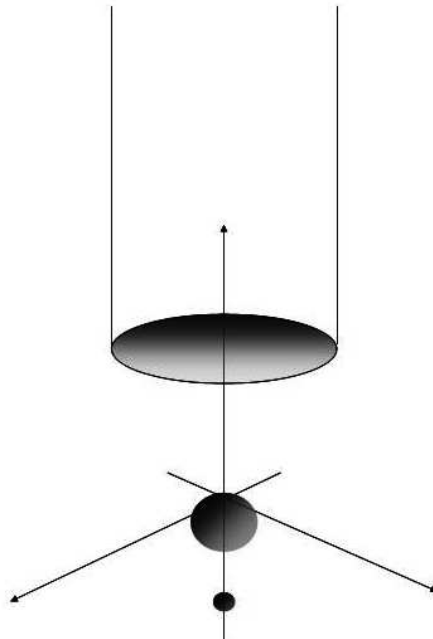


Figura B.3: Descrizione geometrica della simulazione di due sfere allineate lungo l'asse del capillare. In particolare la sfera più grande nasconde la sfera più piccola alla lente cilindrica.

Per la simulazione abbiamo utilizzato i seguenti parametri: 2 sfere-sorgenti con raggi di $S_1 = 0.3$ cm e $S_2 = 0.1$ cm che emettono isotropicamente fotoni da 1 keV. La distanza di S_1 dalla lente è di 30 cm, mentre S_2 è posto a 40 cm. Il policapillare ha una lunghezza di 10 cm, raggio di 1 cm e con raggio di singolo canale pari a $0.9 \mu\text{m}$.

La figura B.4 mostra varie distribuzioni di intensità al variare della posizione dello schermo dall'uscita del capillare: tali immagini consentono di valutare la forma dello spot, le dimensioni e la posizione del fuoco. In figura B.4a è mostrata l'intensità di distribuzione in funzione della sola distanza lente - schermo in uscita per le sorgenti S_1 e S_2 , avendo posto sia l'asse x che l'asse y uguali a zero. La sfera S_2 è completamente nascosta dalla S_1 : in questo caso è presente solo una piccola gobba imputabile alla presenza di S_2 , ma a "priori" non è possibile valutare la posizione focale e quindi il punto coniugato alla sfera stessa. Per stabilire a cosa sia dovuta questa gobba, ho simulato solo la sfera S_1 (figura B.4b) e ho sottratto (figura B.4c) la distribuzione di intensità ottenuta a quella mostrata in figura B.4a: a circa 40 cm di distanza è presente un picco

di intensit , esattamente al punto coniugato della sfera piccola. In figura B.4d   mostrata la distribuzione di intensit  per la sola sfera S_2 : confrontando le immagini B.4c e B.4d   possibile stabilire che la sfera S_2 si trova esattamente ad una distanza di 40 cm dalla lente.

Questa simulazione dimostra che grazie alle lenti a policapillari   possibile effettuare misure tomografiche, poich  ogni struttura-sorgente viene focalizzata solo ponendo uno schermo sulla posizione del proprio punto coniugato.

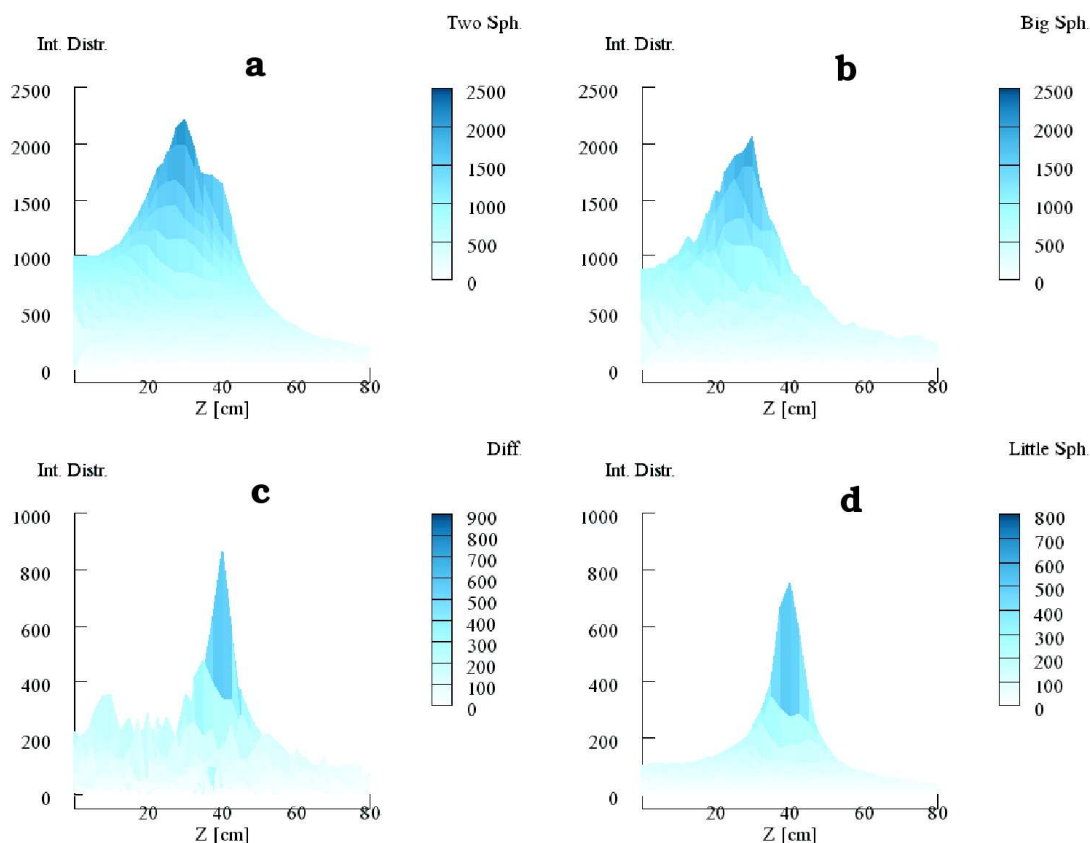


Figura B.4: Distribuzione di intensit  per: (a) 2 sorgenti; (b) la sorgente grande. (c) Sottrazione delle distribuzioni di intensit  fra le simulazioni con le due sorgenti e solo con la sfera S_1 . (d) Distribuzione di intensit  solo per la S_2 . Confrontando le ultime due immagini   evidente che la posizione focale calcolata e simulata   la stessa come per le relative intensit .

C Il manipolatore micrometrico

Il sistema di movimentazione micrometrica sviluppato si basa su una meccanica remozizzata a sei gradi di libertà compatibile con esperimenti di microscopia e spettroscopia in alto vuoto. Le caratteristiche di questo sistema sono: dimensioni compatte, un ampio campo di posizionamento in grado di garantire un'elevata precisione di posizionamento lungo l'intera traiettoria, possibilità di eseguire mappature di superfici con geometrie complesse, compatibilità con ambiente di alto vuoto e una temperatura di esercizio fino a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [95]. La combinazione di queste caratteristiche rende questo sistema unico nel suo genere e in grado di realizzare esperimenti non convenzionali su campioni con superfici irregolari, in condizioni di temperatura controllata e in vuoto.

Gradi di libertà	6
Assi	x, y, z, θ, ϕ e ψ
Intervalli in traslazione	$\pm 2.5\text{ cm } (x,y), \pm 1.25\text{ cm } (z)$
Intervallo di rotazione / tilting	$\pm 5^{\circ} (\theta, \phi$ e $\psi)$
Tolleranze	$\pm 10\text{ }\mu\text{m } (x,y,z)$
	$\pm 10\mu\text{rad } (\theta, \phi$ e $\psi)$
Vuoto limite	10^{-7} mbar
Range di temperatura di lavoro	$-50 / 80\text{ }^{\circ}\text{C}$
Carico massimo	1 Kg

Tabella C.1: Dati tecnici principali del manipolatore.

Il manipolatore è un prototipo sviluppato in collaborazione con la MICOS GmbH (Friburgo), caratterizzato da una testa portacampioni mossa da sei motori indipendenti, in grado di traslare liberamente e di ruotare attorno a un asse non vincolato (figura C.1). Con questo sistema l'operatore è in grado di scegliere una qualsiasi traiettoria continua di movimento. La testa può descrivere superfici comunque complesse con una precisione traslazionale micrometrica e una precisione angolare dell'ordine del microradiante. Il manipolatore realizzato è il primo del suo genere compatibile con condizioni di lavoro in alto vuoto e contemporaneamente operativo a temperature fino a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, in grado quindi di manipolare un campione a bassa temperatura. Successivi apparati derivati da questo prototipo sono stati installati presso industrie ottiche di precisione Italiane ed Europee e in altri laboratori di luce di sincrotrone.

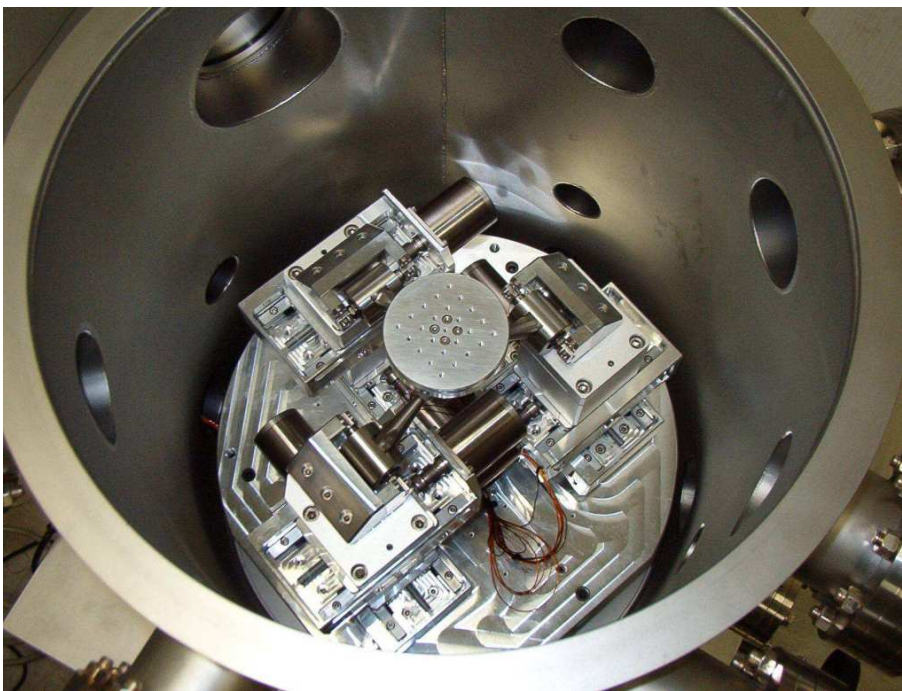


Figura C.1: Manipolatore micrometrico installato all'interno della camera sperimentale.

Bibliografia

- [1] O. Watanabe, J. Jouzel, S. Johnsen, F. Parrenin, H. Shoji and N. Yoshida, "Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles", *Nature* **422**, 509 - 512 (2003)
- [2] F. Parrenin, J. Jouzel, C. Waelbroeck, C. Ritz, J.M. Barnola, "Dating the Vostok ice core by an inverse method", *J. Geophys. Res.* **106**, 31837 (2001).
- [3] J.R. Petit et al., "Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica", *Nature* **399**, 429-436 (1999).
- [4] M. Bender, T. Sowers and L.D. Labeyrie, "The Dole effect and its variation during the last 130,000 years as measured in the Vostok core", *Glob. Biogeochem. Cycles* **8**, 363-376 (1994).
- [5] C. Barbante, C. Turetta, G. Capodoglio, P. Cescon, S. Hong, J.P. Candelone, K. Van de Velde and C.F. Boutron, "Trace element determination in polar snow and ice. An overview of the analytical process and application in environmental and paleoclimatic studies. Environmental Contamination in Antarctica - A challenge to Analytical Chemistry", S. Caroli, P. Cescon, D.W.H. Walton editors, Elsevier Science B.V., 55-86 (2001).
- [6] F.A.M. Planchon, F.C. Boutron, C. Barbante, E.W. Wolff, G. Cozzi, V. Gaspari, C.P. Ferrari and P. Cescon, "Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta* **450**, 193-205 (2001).
- [7] F. Marino, V. Maggi, G. Ghermandi, D. Ceccato and R. Cecchi, "The PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) analytical technique to detect insoluble atmospheric microparticles archived in the EPICA-Dome C ice-core (Antarctica): paleoclimatic implications", 19th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes, Frascati Physics series XXXII, 189-212 (2003).
- [8] G. Cibin, Tesi di Dottorato in Geodinamica, Università di Roma 3, XIX Ciclo (2006).
- [9] G. Cibin, A. Marcelli, V. Maggi, M. Sala, F. Marino, B. Delmonte, S. Albani and S. Pignotti, "First combined TXRF and GI-XAS characterization of aeolian dust archived in Antarctica and Alpine deep ice cores, submitted to *Spec. Chim. Acta B* (2008).

-
- [10] F. Marino, G. Calzolari, S. Caporali, E. Castellano, M. Chiari, F. Lucarelli, V. Maggi, S. Nava, M. Sala and R. Udisti, "PIXE and PIGE techniques for the analysis of Antarctic ice dust and continental sediments", *Nucl. and Instr. Meth. B* **266**, 2396-2400 (2008).
- [11] S.R. Taylor and S.M. McLennan, "The continental crust: its Composition and Evolution", Blackwell Scientific Publications, 312 (1985).
- [12] K.H. Wedepohl, "The composition of the continental crust", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1217-1232 (1995).
- [13] P.W. Boyd, "The role of iron in the biogeochemistry of the Southern Ocean and equatorial Pacific: a comparison of in situ iron enrichments", *Deep-sea research II* **49**, 1803-1821 (2002).
- [14] I. Basile, F.E. Grousset, M.Revel, J.R. Petit, P.E. Biscaye and N.I. Barkov, "Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2,4 and 6", *Earth and Planet. Sci. Lett.* **146**, 573-589 (1997).
- [15] M. Frezzotti, M. Pourchet, O. Flora, S. Gandolfi, M. Gay, S. Urbini, C. Vincent, S. Becagli, R. Gragnani, M. Proposito, M. Severi, R. Traversi, R. Udisti and M. Fily, "Spatial and temporal variability of snow accumulation in East Antarctica from traverse data", *Journal of Glaciology* **51**, 113-124 (2005).
- [16] F. Marino, "Geochemical Characterization of the EPICA Dome C Ice Core Dust by Major Trace Elements PIXE Analysis and its Paleoclimatic Implications", Phd Thesis (2006).
- [17] R. Jenkins, "X-ray Fluorescence Spectrometry", Ed. John Wileys & Sons.
- [18] G. Lachance and F. Claisse, "Quantitative X-ray fluorescence Analysis- Theory and Applications", Ed. John Wiley & Sons, (1995).
- [19] K. Baur, S. Brennan, B. Burrow, D. Werho and P. Pianetta, "Laboratory and synchrotron radiation total-reflection X-ray fluorescence: new perspectives in detection limits and data analysis", *Spectrochimica Acta B* **56**, (2001).
- [20] N. Takara, "Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy for microcontamination analysis on silicon wafer surfaces", Phd thesis, Stanford University (1997).
- [21] O.V. Mikhin, V.D. Geveler, A.V. Priladyshev and S.B. Dabagov, "Novel high flux X-ray source: a laboratory synchrotron", *Frascati Phys. Series* **33**, 303-313 (2003).
- [22] R. Lobinski, C. Moulin, R. Ortega, "Imaging and speciation of trace elements in biological environment", *Biochimie* **88** 1591-1604 (2006).

- [23] R. Ortega, "Intracellular distributions of the anthracycline 4 -iodo-4 -deoxydoxorubicin and essential trace metals using nuclear microprobe analysis", *Polycyclic Aromatic Compd.* **21** 99-108 (2000).
- [24] J. Stöhr, S. Anders, "X-ray spectro-microscopy of complex materials and surfaces", *J. Res. Develop.* Vol. **44** (2000).
- [25] S. Anders, T. Stammler, W. Fong, C.-Y. Chen, D.B. Bogy, C. S. Bhatia, and J. Stöhr, *J. Tribol.* **121**, 961 (1999).
- [26] *Atti della I Scuola Nazionale di Luce di Sincrotrone e Ricerca Chimica*, Santa Marcherita di Pula, 1990.
- [27] J.J. Rehr and R.C. Albers, "Theoretical approaches to X-ray absorption fine structures", *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621-654 (2000).
- [28] M. Wilke, F. Farges, P.E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin "Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study", *Am. Min* **86**, 714-730 (2001).
- [29] F. Trolard, J-M.R.Genin, M. Abdelmoula, G. Bourrie, B. Humbert, A. Herbillon, "Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies". *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1107-1111 (1997).
- [30] J.M.R. Genin, G. Bourrie, F. Trolard, M. Abdelmoula, A. Jaffrezic, P. Refait, V. Maitre, B. Humbert and A. Herbillon, "Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe²⁺-Fe³⁺ green rusts: Occurrences of the mineral in hydromorphic soils", *Env. Sci. Technol.* **32**, 1058-1068 (1998).
- [31] J.M.R.Genin, P. Refait, G. Bourrie, M. Abdelmoula and F. Trolard "Structure and stability of the Fe²⁺-Fe³⁺ green rust fougérite mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions", *Applied Geochemistry* **16**, 559-570 (2001).
- [32] J.D. Bernal, D.T. Dasgupta, A.L. Mackay, "The oxides and hydroxides of iron and their structural inter- relationships", *Clay Minerals Bulletin* **4**, 15-30 (1959).
- [33] F. Tombolini, M.F. Brigatti, A. Marcelli, G. Cibin, A. Mottana, G. Giuli, "Local and average Fe distribution in trioctahedral micas: Analysis of Fe K-edge XANES spectra in the phlogopite - annite and phlogopite - tetraferriphlogopite joins on the basis of single-crystal XRD refinements", *Eur. J. Mineral.* **14**, 1075-1085 (2002).
- [34] C.R. Natoli, in *EXAFS and Near Edge Structure*, Vol. **27** of Springer Series in Chemical Physics, p. 43 (1983).
- [35] M. Benfatto, C.R. Natoli, A. Bianconi, J. Garcia, A. Marcelli, M. Fanfoni and I. Davoli, "Multiple-scattering regime and higher-order correlations in x-ray-absorption spectra of liquid solutions", *Phys. Rev.* **B34**, 5774 - 5781 (1986).

- [36] M. Sala, Tesi si Dottorato, Università di Milano "Bicocca", Ciclo XXI (2008).
- [37] S. Pignotti, "Il ruolo della criosfera alpina nel ciclo idrologico", SLM n.7 (2003).
- [38] G.P. Williams, "Electron binding energies", X-ray Data Booklet. Ed. by A. Thompson and D. Vaughan (Lawrence Berkeley Labs, Berkeley), (2001).
- [39] M.O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells", J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307 (1979).
- [40] J.B. Kortright, "Fluorescence yields for K and L shells", X-ray Data Booklet, 1-38 (2001).
- [41] C. Poehn, J. Wernisch and W. Hanke, "Least squares fits of fundamental parameters for quantitative X-ray analysis as a function of Z ($11 < Z < 83$) and E ($1\text{keV} < E < 50\text{keV}$)", X-ray Spectrom. **14**, 120-124 (1985).
- [42] T.P. Schreiber and A.M. Wims, "Relative intensity factors for K, L and M Shell X-ray analysis", X-ray Spectrom. **11**, 42-45 (1982).
- [43] J.H. Hubbell and S.M. Seltzer, "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients", National Institute of Standards and Technology.
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>
- [44] KETEK GmbH, München (DE) MPI/PNS SDD detector manual (2006).
- [45] <http://pymca.sourceforge.net/>
- [46] <http://www-cxro.lbl.gov>
- [47] J. Hrdý, "X-ray Optics for Synchrotron Radiation"
- [48] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, and B. Lengeler, "A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays", Nature Vol. **384**, 49-51, (1996).
- [49] A. Marcelli, "Design per canali di radiazione di sincrotrone", I Scuola Nazionale di Luce di Sincrotrone e Ricerca Chimica, Santa Marcherita di Pula, 1990.
- [50] E. Spiller, "X-Ray Optics", Adv. in X-ray Anal. **42**, 297-397 (2000).
- [51] S.B. Dabagov, "Channeling in Neutron Particles in micro- and nanocapillaries", Physics Uspekhi **46** (10), 1053-1075 (2003).
- [52] A.H. Compton, "Total reflection of X-rays", Philos. Mag. **45**, 1121-1131 (1923).
- [53] F. Jentsch, Opetische versuch mit Roentgenstrahlen, Phys. Z. **30**, 268-273 (1929).
- [54] P.B. Hirsh, J. Kellar, "An X ray micro-beam technique: I - Collimation", Proc. Phys. Soc. London Scr., Vol. **B64**, 369-374 (1951).

-
- [55] P.J. Mallozzi, H.M. Epstein, et.al., "Laser generated plasmas as a source of X-rays for medical applications", J. Appl. Phys. **45**, 1891-1895 (1974).
- [56] M.A. Kumakhov, Russian Patent 1322888 (1984).
- [57] M.A. Kumakhov and F.F. Komarov, "Multiple reflection from surface X-ray optics", Phys. Rep., Vol. **191** (5), 289-350 (1990).
- [58] M.A. Kumakhov, "X-ray capillary optics. History of development and present status", Proc. SPIE, Vol. **4155**, 2-12 (2000).
- [59] UNISANTIS Europe GmbH, www.unisantis.com
- [60] A.A.V.V., in "Selected Papers on Kumakhov Optics and Application 1998-2000", Part II, "Application of capillary optics", Proc. SPIE, Vol. 4155, 100-150 (2000).
- [61] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio and G. Cibin, "X-ray propagation through hollow channel: PolyCAD - a ray tracing code", Nucl. Instr. Meth. **B244**, 481-488 (2006).
- [62] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio, G. Cibin and V. Sessa, "Modeling of X-ray transport through polycapillary optics", Nucl. Instr. Meth. **A589**, 85-89 (2007).
- [63] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio and G. Cibin, "X-ray propagation through polycapillary optics studied through a ray tracing approach", Spec. Acta B, Vol. **62**, 608-614 (2007).
- [64] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio, G. Cibin and V. Sessa, "Modeling of X-ray transport through polycapillary optics", Nucl. Instr. Meth. A, Vol. **589**, 85-89 (2007).
- [65] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio, G. Cibin and V. Sessa, "X-ray polycapillary characterization and 3D imaging properties", Proc. Spie Vol. **6634**, 6634N (2007).
- [66] www.newport.com
- [67] S.A. Hoffman, D.J. Thiel and D.H. Bilderback, "Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators", Nucl. Instr. Meth., Vol. **A347**, 384-389 (1994).
- [68] D.J. Thiel, "Ray-tracing analysis of capillary concentrators for macromolecular crystallography", J. Synchrotron Rad., Vol. **5**, 820-822 (1998).
- [69] *Optics of Beams*, M. A. Kumakhov, (Moscow, IROS, 1994).
- [70] Q.F. Xiao, I.Y. Ponomarev, I. Kolomitsev and J.C. Kimball, "Numerical simulations for capillary -based X-ray optics", Proc. SPIE, Vol. **1736**, 227-238 (1992).

-
- [71] Q.F. Xiao and S.V. Poturaev, "Polycapillary-based X-ray optics", Nucl. Instr. Meth., Vol. **A 347**, 376-383 (1994).
- [72] G.J. Chen, F. Cerrina, K.F. Voss, K.H. Kim and F.C. Brown, "Ray-tracing of X-ray focusing capillaries", Nucl. Instr. Meth., Vol. **A 347**, 407-411 (1994).
- [73] A. Liu, "Simulation of X-ray propagation in straight capillary", Math. and Comp. Simul., Vol. **65**, 251-256 (2004).
- [74] A. Liu and Y. Lin, "Simulation of X-ray transmission in capillaries with different profiles", Math. and Comp. Simul., Vol. **66**, 577-584 (2004).
- [75] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams and A. Rindby, "A detailed ray-tracing code for capillary X-ray optics", X-Ray Spectrom., Vol. **24**, 27-37 (1995).
- [76] P. Engström, A. Rindby and L. Vincze, "Capillary optics", ESRF Newsletter - Instrumentation Reports, 30-31 (July 1996).
- [77] www.japi.de
- [78] S. Shcherbinin, W. Leitenberger, A. Erko and S.B. Dabagov, "Polycapillary lens as a condenser of synchrotron radiation", BESSY Annual Report 2002, 383-384 (2002).
- [79] "ICXOM 2005", Frascati, Italy, September 25-30, 2005; Spect. Acta B Vol. 62, (6-7), 515-720 (2007)
- [80] "ICXOM 2007", Kyoto, Japan, September 16-21, 2007; submitted to Spect. Acta B (2007).
- [81] N. Zoeger, C. Strelt, P. Wobrauschek, C. Jokubonis, G. Pepponi, P. Roschger, J. Hoffstaetter, A. Berzlanovich, D. Wegrzynek, E. Chinea-Cano, A. Markovicz, R. Simon and G. Falkenberg, "Determination of the elemental distribution in human joint bones by SR micro XRF", X-Ray Spect. **37** (1), 3-11 (2008).
- [82] K. Nakano and K. Tsuji, "Development and application of confocal 3D-micro-XRF spectrometer", ICXOM 2007, submitted to Spectrochimica Acta B (2007).
- [83] M. Bielewski, J. Himbert, M. Betti and R. Simon, "Application of the confocal-XRF for 3D analysis of elements distribution in hot environmental particles", ICXOM 2007, submitted to Spectrochimica Acta B (2007).
- [84] Lin Xiao Yan, Wang Zhi Hong, Chu Xue Lian, Sun Tian Xi and Ding Xun Liang, "Investigation of a Tabletop Confocal Micro X-Ray Fluorescence Setup", Chin. Phys. Lett. **24** (12), 3368-3370 (2007).
- [85] W. Chang, J. Kerner and E. Franco, "Analytical Micro X-ray Fluorescence Spectrometer", Adv. in X-Ray Analysis, Vol **44**, 325 - 328 (2001).

-
- [86] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio, A. Longoni, T. Frizzi, G. Cibin, V. Guiglielmotti and M. Sala, "Elemental mapping and microimaging by x-ray capillary optics", *Optics Letters* Vol. **33**, Iss. 23, 2743-2745 (2008).
- [87] D. Hampai, S.B. Dabagov, G. Cappuccio, A. Longoni, T. Frizzi, G. Cibin, V. Guiglielmotti, M. Sala and V. Sessa, "X-ray microfocusing by polycapillary optics", *Proc. of Spie* Vol. **7707**, 70770U (2008).
- [88] G. Cappuccio, S.B. Dabagov, D. Hampai, Yu.I. Dudchik and F.F. Komarov, "A spherical compound refractive lens to control x-ray beams ", *Proc. Spie* Vol. **6634**, 6634M (2007).
- [89] G. Cappuccio, G. Cibin, S.B. Dabagov, A. Esposito, D. Hampai, A. Marcelli, V. Sessa, C. Veroli, M.A. Kumakhov and R.V. Fedorchuk, LNF Activity Report 2004, 181 - 182 (2004). www.lnf.infn.it/rapatt
- [90] R. Alberti, C. Fiorini, C. Guazzoni, T. Klatka and A. Longoni, "Elemental mapping by means of an ultra-fast XRF spectrometer based of a novel high performance monolithic array of silicon detectors", *Nucl. Instr. Meth.* **B580** (2), 1004-1007 (2007).
- [91] R. Hartmann, D. Hauff, P. Lechner, R. Richter, L. Struder, J. Kemmer, S. Krisch, F. Scholze and G. Ulm, "Low energy response of silicon pn-junction detector", *Nucl. Instr. Meth.* **A377**, 346 - 351 (1996).
- [92] S. Joschek, B. Nies, R. Krotz and A. Gopferich, "Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural bone", *Biom.* **21**, 1645 - 1658 (2000).
- [93] E. Burattini, S. Simeoni, G. Cappuccio, P. Maistrelli, "The high-resolution powder diffraction station PO.DI.STA. is running at Adone", *Rev Sci. Instr.* **63** (1), 1002-1005 (1992).
- [94] S.B. Dabagov and A. Marcelli, "The single reflection regime of X-rays traveling into a monicapillary", *App. Opt.*, Vol. **38** (36), 7494-7497 (1999).
- [95] A. Marcelli G. Cibin and A. Raco, "Progetto e realizzazione di un manipolatore micrometrico a sei gradi di libert  per spettroscopia a bassa temperatura in alto vuoto", INFN, Laboratori Nazionali di Frascati, Internal Report LNF - 04 / 6(IR), (2004).

Elenco delle figure

1.1	Esempio di una sezione di carota	1
1.2	Esempio di stratigrafia di una carota	3
2.1	Schema Emissione XRF	12
2.2	Schema TXRF	14
2.3	Esempi di Imaging	16
2.4	Imaging su campione umano	16
2.5	Imaging su superficie	17
2.6	Schema Legge Beer Lambert	18
2.7	Schema segnale EXAFS	19
2.8	Schema dei processi di diffusione	21
2.9	Esempio di spettro XAS	22
2.10	Spettro XAS dei solfuri	23
2.11	Spettro XAS dei fosfati	23
2.12	Spettro XAS degli ossidi	24
2.13	Spettro XAS degli ossidi	25
2.14	Spettro XAS degli ossidi	25
2.15	Spettro XAS dei fillosilicati	28
2.16	Studio dello stato di ossidazione del ferro	29
2.17	Studio dello stato di ossidazione del ferro	30
2.18	Struttura foglio ottaedrico	31
2.19	Confronto tra diversi fogli ottaedrici	32
3.1	Progetto CryoAlp	34
3.2	Progetto CryoAlp - Interno	35
3.3	BL 10-2	37
3.4	Geometria CryoAlp	37
3.5	Immagine TXRF	38
3.6	Immagine configurazioni XRF - TXRF	38
3.7	Parametri di calibrazione I parte	40
3.8	Parametri di calibrazione II parte	40
3.9	Parametri di calibrazione III parte	41
3.10	Parametro di calibrazione	41
3.11	Bianco CDL03 1102	42
3.12	Bianco CDL03 975	43
3.13	Bianco CDL03 975 - Ingrandimento	43
3.14	Calibrazione con il Silicio	45

3.15	XRF delle repliche Talos Dome	50
3.16	XAS delle repliche Talos Dome	51
3.17	Ingrandimento XAS delle repliche Talos Dome	52
3.18	XRF delle repliche Colle del Lys	52
3.19	XAS delle repliche Colle del Lys	53
3.20	Ingrandimento XAS delle repliche Colle del Lys	53
3.21	XRF Campioni Glaciali	54
3.22	XAS Campioni Glaciali	55
3.23	Ingrandimento XAS Campioni Glaciali	55
3.24	XRF Campioni Interstadiali	56
3.25	XAS Campioni Interstadiali	57
3.26	Ingrandimento XAS Campioni Interstadiali	57
3.27	XRF Campioni Interglaciali	58
3.28	XAS Campioni Interglaciali	59
3.29	Ingrandimento XAS Campioni Interglaciali	59
3.30	XRF Campioni Talos Dome	60
3.31	XAS Campioni Talos Dome	61
3.32	Ingrandimento XAS Campioni Talos Dome	61
3.33	XRF Campioni Colle del Lys	62
3.34	XAS Campioni Colle del Lys	63
3.35	Ingrandimento XAS Campioni Colle del Lys	63
3.36	Confronto campioni di riferimento	65
3.37	Confronto stati di ossidazione dei campioni di riferimento	66
3.38	Spettro di assorbimento TD05-508	67
3.39	Spettro di assorbimento TD05-508	67
3.40	Spettro di assorbimento TD05-508	68
3.41	Spettro di assorbimento TD05-508 - Soglia	68
3.42	Spettro di assorbimento TD05-508 - Soglia	69
3.43	Spettro di assorbimento TD05-1052	70
3.44	Spettro di assorbimento TD05-1052	71
3.45	Spettro di assorbimento TD05-1052	71
3.46	Spettro di assorbimento TD05-1052 - Soglia	72
3.47	Spettro di assorbimento TD05-1052 - Soglia	72
3.48	Spettro di assorbimento TD05-1279	73
3.49	Spettro di assorbimento TD05-1279	74
3.50	Spettro di assorbimento TD05-1279	74
3.51	Spettro di assorbimento TD05-1279 - Soglia	75
3.52	Spettro di assorbimento TD05-1279 - Soglia	75
3.53	Spettro di assorbimento TD05-1289	76
3.54	Spettro di assorbimento TD05-1289	77
3.55	Spettro di assorbimento TD05-1289	77
3.56	Spettro di assorbimento TD05-1289 - Soglia	78
3.57	Spettro di assorbimento TD05-1289 - Soglia	78
3.58	Spettro di assorbimento CDL03-971	79

3.59	Spettro di assorbimento CDL03-971	80
3.60	Spettro di assorbimento CDL03-971	80
3.61	Spettro di assorbimento CDL03-971 - Soglia	81
3.62	Spettro di assorbimento CDL03-971 - Soglia	81
3.63	Spettro di assorbimento CDL03-1062	82
3.64	Spettro di assorbimento CDL03-1062	83
3.65	Spettro di assorbimento CDL03-1062	83
3.66	Spettro di assorbimento CDL03-1062 - Soglia	84
3.67	Spettro di assorbimento CDL03-1062 - Soglia	84
3.68	Spettro di assorbimento CDL03-1102	85
3.69	Spettro di assorbimento CDL03-1102	86
3.70	Spettro di assorbimento CDL03-1102	86
3.71	Spettro di assorbimento CDL03-1102 - Soglia	87
3.72	Spettro di assorbimento CDL03-1102 - Soglia	87
4.1	Schema Ellissoidi Confocali	90
4.2	Evoluzione lenti a policapillari	92
4.3	Schema della propagazione in un capillare	93
4.4	Geometria delle misure in angolo	94
4.5	Caratterizzazione di un policapillare	95
4.6	Schermata di PolyCAD	97
4.7	Confronto dati sperimentali e PolyCAD	97
4.8	Schema prototipo LNF	98
4.9	X-imaging	99
4.10	Primo risultato in fluorescenza	100
4.11	Prototipo μ XRF	101
4.12	μ XRF di Fe_2O_3	102
4.13	Immagine nel visibile di Fe_2O_3	102
A.1	Laboratorio di ottiche per raggi X	107
A.2	μ -diffrazione X	109
B.1	Comportamento di un monocapillare per un sistema con massimo 2 ri- flessioni	112
B.2	Descrizione geometrica di un monocapillare cilindrico	113
B.3	Schema simulazione con sorgenti 3D	114
B.4	PolyCAD - simulazione con sorgenti 3D	115
C.1	Progetto CryoAlp - Manipolatore micrometrico	118

Elenco delle tabelle

2.1	Tabella Minerali di Riferimento	27
3.1	Caratteristiche BL 10-2	36
3.2	Risultati XRF dei “bianchi” dei campioni CDL03-1102 e CDL03-975 . . .	44
3.3	Campioni misurati a SSRL	46
3.4	Risultati degli spettri di fluorescenza X - I parte	47
3.5	Risultati degli spettri di fluorescenza X - II parte	48
3.6	Risultati degli spettri di fluorescenza X - III parte	49
C.1	Tabella caratteristiche manipolatore	117

Indice analitico

- μ XRF, 98
- Angolo di Fresnel, 14, 89
- Campione CDL03-1062 R1, 82
- Campione CDL03-1102, 85
- Campione CDL03-971, 79
- Campione TD05-1052, 70
- Campione TD05-1279, 73
- Campione TD05-1289, 76
- Campione TD05-508, 66
- Campioni del Lys, 62
- Campioni glaciali, 54
- Campioni interglaciali, 58
- Campioni interstadiali, 54
- Coefficiente di Assorbimento, 17
- Coefficiente di assorbimento di massa, 39
- Colle del Lys, 8
- Comparazione Talos Dome, 60
- CryoAlp, 33
- EIM, 33
- EXAFS, 19
- Fattore di assorbimento di soglia P_{Ki} , 39
- Fluorescence yield, 12, 39
- INFN, 33
- Intensità relativa di riga f_{K-L23} , 39
- Intermedio Scattering Multipli, 20
- MDL, 15
- Ottiche Policapillari, 91
- PolyCAD, 95
- Probabilità di transizione relativa, 12
- Repliche Colle del Lys, 51
- Repliche Talos Dome, 50
- Scattering Multiplo, 19
- Scattering Singolo, 19
- Sezione d'urto di fotoionizzazione, 12
- Specchi di Göbel, 91
- Specchi Multilayers, 91
- SSRL, 8, 35
- Talos Dome, 8
- TER, 93
- TXRF, 13
- X-imaging, 98
- XANES, 18
- XAS, 17, 20
- XRF, 11
- Zone Plate, 91

Ringraziamenti

ossia “riportando tutto a casa”

*chi trova un amico
trova un tesoro*

antico detto popolare

Una tesi non é una vera tesi se non sono presenti i ringraziamenti a tutte quelle persone che hanno contribuito a questo lavoro. La ricerca scientifica si basa sull'affiatamento di un gruppo, e quasi mai sul “genio” di un singolo.

Voglio ringraziare prima di tutto la Prof.ssa Maria Letizia Terranova, per avermi accolto all'interno del gruppo MINAS, per gli insegnamenti ricevuti e per essermi sempre stata vicina nei momenti di difficoltà.

La mia formazione professionale nella ricerca non sarebbe quella di oggi se non avessi incontrato sei anni fa il Dr. Giorgio Cappuccio. É a lui che devo le qualità di un ricercatore: la costanza della ricerca quotidiana, la forza interiore indispensabile per superare i mille insuccessi, la pazienza di saper attendere e l'umiltà di capire che dopo ogni traguardo bisogna solo rimboccarsi le maniche e continuare a guardare avanti.

Uno speciale ringraziamento va al Prof. Sultan B. Dabagov che mi ha introdotto allo studio delle ottiche per raggi X, in particolare alle lenti policapillari e mi ha introdotto nell'ambiente scientifico internazionale.

Questa tesi non sarebbe completa se non ringraziassi il Dr. Augusto Marcelli: innanzitutto mi ha introdotto allo studio dell'assorbimento X, poi nel progetto CryoAlp, nel progetto di una linea di luce di sincrotrone X-IR, nel progetto IKNO... ed é stato per me non solo un responsabile, ma un amico ed un confidente, sempre vicino anche nei momenti piú difficili.

In parte di questa tesi c'è anche il contributo del Dr. Giannantonio Cibin: un collega insostituibile, un ricercatore come pochi, ma soprattutto un amico in laboratorio e fuori. L'algoritmo fondamentale su cui si basa PolyCAD é una intuizione di Giannantonio. La sua lontananza é una grande perdita, non solo per la sua amicizia, ma per la “mancanza” nella ricerca italiana: oggi é un ricercatore dei Laboratori di Luce di Sincrotrone di Diamond (UK) ed é incredibile vedere come le università italiane formino personale altamente specializzato per poi lasciarlo andare via.

Il progetto CryoAlp é realizzato in gran parte grazie al supporto dell'IMONT (ora EIM) per conto del quale é stata sviluppata la strumentazione utilizzata per gli esperimenti condotti presso lo Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL). Nell'ambito del progetto CryoAlp, il Dr. Stefano Pignotti é il riferimento prezioso che ha consentito il raggiungimento di tanti risultati.

Debbo ringraziare anche il prof. Valter Maggi (DisaT-Bicocca), il dr. Marco Sala, la dr.ssa Federica Marino e la dr.ssa Barbara del Monte che hanno svolto un ruolo centrale nella preparazione e nell'analisi dei campioni di particolato intrappolato nel ghiaccio. Un particolare ringraziamento va a Marco che ha preparato tutti i campioni misurati a SSRL e con il quale, insieme a Giannantonio, ho passato tante ore insonni sulla bemaline.

Ringrazio tutto il personale dello Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) (P. Pianetta, H. Tompkins, J. Leonard, D. Near, M. Latimer, A. Aranda, G. Kerr, S. Brennan), per l'assistenza tecnica e logistica e il prezioso supporto scientifico. Parte di questa ricerca¹ é stata, infatti, condotta presso la Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, una facility nazionale condotta dalla Stanford University per conto dello U.S. Department of Energy.

Ringrazio inoltre tutto il personale dei Laboratori Nazionali di Frascati (Antonio Grilli, Agostino Raco, Giacomo Viviani, Marco Pietropaoli, Antonietta Frani) per il loro costante supporto tecnico altamente qualificato in grado di risolvere qualsiasi problema spesso con una semplicitá disarmante. Ringrazio poi Luigi Casano, Emanuele Pace, Antonio de Sio, Francesco Celani, Mariangela Cestelli Guidi, Massimo Piccinini e Benjamin Robouch.

Ringrazio anche tutti i colleghi del MINAS dell'Universitá di Tor Vergata; in particolare la "socia", alias Valeria Guglielmotti, con la quale ormai ho stretto legami di lavoro e ricerca e soprattutto di amicizia profonda. Assieme al gruppo MINAS, devo menzionare il Dip. di Energetica dell'Universitá di Roma "Sapienza", ringraziando il Dr. Marco Rossi.

Infine ringrazio tutte le persone che in questi anni mi sono state vicino, i miei amici, come Alessandro e Maurya, i ragazzi del "corso", i miei allievi e i miei istruttori, le famiglie, quella vera e quella acquisita, mia moglie Francesca, il nuovo arrivato... Giacomo Sepehr, e tutti quelli che certamente ho scordato, ma sono sinceramente nel mio cuore.

¹Portions of this research were carried out at the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, a national user facility operated by Stanford University on behalf of the U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences. The SSRL Structural Molecular Biology Program is supported by the Department of Energy, Office of Biological and Environmental Research, and by the National Institutes of Health, National Center for Research Resources, Biomedical Technology Program.