

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA**

*Università degli Studi di Firenze*



**SILVIA VETTORI**

Utilizzo di tecniche iperspettrali nel riconoscimento di fasi mineralogiche:  
applicazioni ai Beni Culturali ed a problematiche ambientali

**settore scientifico disciplinare: GEO/05 – GEO/09**

**Tutore:** Prof. Sandro Moretti

**Co-Tutore:** Prof. Pilario Costagliola

Coordinatore: Prof. Federico Sani

XXII CICLO

Firenze, 31 Dicembre 2009

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>pag. 1</b>
<b>1 - REMOTE SENSING: PRINCIPI GENERALI</b>	<b>pag. 3</b>
1.1 La spettroscopia	pag. 3
1.1.1 La spettroscopia infrarossa	pag. 5
1.2 Misure di Riflettenza	pag. 10
1.3 Il Telerilevamento	pag. 14
1.3.1 Sistemi di telerilevamento iperspettrali	pag. 15
<b>2 - MATERIALI E METODI</b>	<b>pag. 21</b>
2.1 Caso di studio: Basilica di Santa Maria Novella	pag. 21
2.1.1 Notizie storiche	pag. 21
2.1.2 I materiali	pag. 24
2.1.2.1 Marmo bianco	pag. 24
2.1.2.2 Verde di Prato	pag. 25
2.1.2.3 "Marmo rosso"	pag. 26
2.1.3 L'alterazione del marmo in opera	pag. 27
2.2 Metodi analitici	pag. 33
2.2.1 Preparazione dei campioni	pag. 33
2.2.2 Microscopia ottica a trasmissione	pag. 34
2.2.3 Microscopia ottica in riflessione	pag. 35
2.2.4 SEM-EDS	pag. 35
2.2.5 Diffrattometria a raggi X	pag. 35
2.2.6 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)	pag. 36
2.2.7 Fluorescenza a raggi X (XRF)	pag. 38
2.2.8 Indagini colorimetriche	pag. 38
2.2.9 Sistema Iperspettrale Multisensoriale – Hyper SIM-GA	pag. 40
2.2.10 Spettroradiometro FieldSpec Pro	pag. 44
2.3 Analisi dei dati iperspettrali	pag. 51
2.3.1 Elaborazione delle immagini	pag. 51
2.3.2 Interpretazione delle immagini	pag. 56
2.3.3 Normalizzazione degli spettri di riflettenza	pag. 58

<b>3 – PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI DATI</b>	<b>pag. 62</b>
3.1 Indagini in microscopia ottica	pag. 65
3.2 Indagini in diffrazione su polveri	pag. 70
3.3 Indagini in microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS)	pag. 71
3.4 Indagini in spettroscopia FT-IR	pag. 75
3.5 Indagini mediante Fieldspec Pro: in laboratorio ed “in situ”	pag. 78
3.6 Acquisizione e classificazione delle immagini Hyper SIM-GA	pag. 97
<b>4 - CONCLUSIONI</b>	<b>pag. 110</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>pag. 113</b>
<b>APPENDICE – A1</b>	
Indagini in Fluorescenza di raggi X	
A1.1 – Materiali e metodi	
A1.2 – Risultati	
A1.3 – Discussione dei dati	
<b>APPENDICE – A2</b>	
A2.1 – Caratterizzazione del campione di “crosta nera” di Santa Maria del Fiore	
A2.2 – Caratterizzazione del frammento “G4”	
A2.3 – Caratterizzazione del frammento “G5”	
<b>APPENDICE – A3</b>	
Elenco delle pubblicazioni e contributi a Convegni	

## INTRODUZIONE

Questo lavoro si inserisce all'interno di un progetto integrato di ricerca (SKY EYE), finanziato da Regione Toscana e dal Fondo sociale europeo, che intende fornire un contributo al miglioramento, conoscenza, monitoraggio e prevenzione del territorio e dell'ambiente mediante l'utilizzo di sensori multi/iperspettrali a terra o aviotrasportati. Gli obiettivi specifici riguardano sia le attività e lo sviluppo della ricerca scientifica e delle sue applicazioni, il supporto tecnico-scientifico agli enti pubblici, la promozione di attività di cooperazione scientifica, la formazione e la didattica avanzata. Si tratta di un progetto teso a realizzare una procedura standard di analisi che possa essere adottata a livello industriale e a formare esperti nei vari settori della filiera di ricerca scientifica (fisici, ingegneri, geologi, chimici, ...) e di produzione industriale. E' quindi un progetto di ricerca complesso, che implica un approccio multidisciplinare e che necessita di integrare informazioni e competenze assai diversificate tra loro. Fanno parte di questo progetto, oltre al Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, il Dipartimento di Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università di Firenze e la società di Finmeccanica Selex Galileo S.p.A., la principale azienda italiana nel settore avionico che ha, tra le altre, sede anche a Firenze.

La presente tesi di Dottorato ha come obiettivo principale la valutazione dello stato di degrado di monumenti nel campo dei Beni Culturali. Durante i tre anni di attività di ricerca è stato intrapreso anche lo studio e l'individuazione di coperture in cemento-amianto ("Eternit"), ancora in via di sviluppo e di sperimentazione. Queste attività prevedono il collaudo di un Sistema Iperspettrale Multisensoriale (Hyper SIM-GA) messo a punto da Selex Galileo S.p.A..

In particolare, il principale obiettivo di questo lavoro è stato quello di comprendere se strumenti, comunemente impiegati nel remote sensing, possano essere applicati con successo per valutare e caratterizzare lo stato di deterioramento di edifici e monumenti storici. Si tratta di fornire uno studio di fattibilità dell'applicazione di una determinata tecnica ad un tipo di problematica.

L'impiego di sensori iperspettrali nel settore dei Beni Culturali presenta alcuni significativi vantaggi, in quanto si tratta di un approccio non distruttivo, capace di fornire mappe areali (micro-macro scala) a relativamente basso costo ed in tempi brevi. Durante gli ultimi anni, il crescente interesse nei confronti di nuovi metodi, volti alla documentazione degli edifici storici utilizzando tecniche non-invasive, ha determinato una collaborazione interdisciplinare, tra enti e figure professionali diversificate, sempre più stretta nel campo della conservazione.

Da circa la metà degli anni novanta, una tecnica diagnostica iperspettrale non invasiva applicata al campo dei Beni Culturali per la valutazione dello stato di conservazione dei monumenti, è stata messa a punto da un gruppo dell'IFAC-CNR di Firenze. Trattasi di un LIDAR fluorosensore che opera nella regione spettrale dell'UV-VIS (300-800 nm), un sistema iperspettrale basato sulla fluorescenza indotta da laser. Vedremo in seguito che, per scopi di carattere mineralogico, questo ristretto intervallo spettrale di indagine, sterile nei confronti dei principali assorbimenti di minerali e rocce, fa del F-LIDAR una strumentazione poco versatile.

Purtroppo negli ultimi decenni il degrado del patrimonio storico e artistico del nostro paese ha subito una notevole accelerazione rispetto a quanto accadeva in passato, a causa dell'inquinamento atmosferico. Uno dei materiali di gran lunga più utilizzati nella realizzazione di opere d'arte è stato il marmo, presente sul nostro territorio in numerose varietà.

In opera, il marmo si degrada secondo un processo di tipo chimico, per dissoluzione della calcite a causa delle acque meteoriche ricche non solo di  $\text{CO}_2$ , ma anche di altri composti quali quelli dello zolfo e dell'azoto. I composti dello zolfo sono particolarmente dannosi: se l'atmosfera in cui si trova il monumento è inquinata per la presenza di  $\text{SO}_2$ , nei film di condensa delle pietre e negli aerosols si formerà dell'acido solforico che reagirà velocemente col carbonato di calcio portando alla formazione di gesso. I depositi di gesso costituiscono delle vere e proprie patine bianche poco coerenti, che si riscontrano nelle zone sottoposte a dilavamento ad opera dell'acqua meteorica. Dove invece l'acqua non dilava la superficie, il gesso si unisce al particolato atmosferico dando luogo alle cosiddette "croste nere", depositi nerastri che rappresentano un deterioramento sia strutturale che estetico, con conseguente perdita del modellato, delle superfici marmoree.

Tale studio si propone quindi di valutare lo stato di alterazione di superfici lapidee, più precisamente in marmo, mappando la distribuzione di gesso, associato o meno a "croste nere". La presenza di gesso, infatti, come vedremo, può essere dovuta anche a stucchi o malte, a seguito di interventi di sostituzione, o a prodotti protettivi e/o consolidanti.

Le indagini svolte sono state realizzate nell'ambito di una collaborazione instaurata tra il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, il CNR-ICVBC (Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali) e l'Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Il contributo di esperti di più settori disciplinari ha permesso di integrare più informazioni per migliorare le conoscenze relative alla tecnica iperspettrale e alle sue potenziali applicazioni.

In Appendice A3 si riporta l'elenco delle pubblicazioni (e/o contributi a congressi), con relativo testo, realizzate durante questi tre anni di ricerca.

## 1 – REMOTE SENSING: PRINCIPI GENERALI

### 1.1 – La spettroscopia

La spettroscopia è la scienza che studia l'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia, permettendo di ottenere informazioni sulla natura di sostanze, atomi o molecole. I meccanismi di interazione sono diversi: specificatamente, si possono avere fenomeni di riflessione, trasmissione ed assorbimento. A seconda del campo di indagine, la spettroscopia fa uso di sorgenti di radiazioni differenti: nell'analisi chimica e nello studio degli spettri vibrazionali delle molecole viene impiegata la spettroscopia nell'infrarosso; nell'analisi dei reticoli cristallini la spettroscopia a raggi X; nell'analisi della struttura della materia attraverso la distribuzione degli elettroni sulle molecole, la spettroscopia fotoelettronica (o PES); in quella dei gas ionizzati la spettroscopia di massa, ecc.

Quando un fascio di radiazioni attraversa un oggetto, può essere in parte assorbito dalle molecole che compongono il campione, diffuso o riflesso dalla superficie del campione, oppure può essere riemesso dal campione stesso ad una lunghezza d'onda diversa. Le varie discipline della spettroscopia concentrano la propria attenzione su una combinazione di questi fattori.

La radiazione elettromagnetica può essere trattata secondo due punti di vista. Secondo la teoria ondulatoria, una radiazione è costituita da un'onda magnetica ed una elettrica che si propagano oscillando su piani tra loro ortogonali e ortogonali anche rispetto alla loro direzione di propagazione (Fig. 1.1).

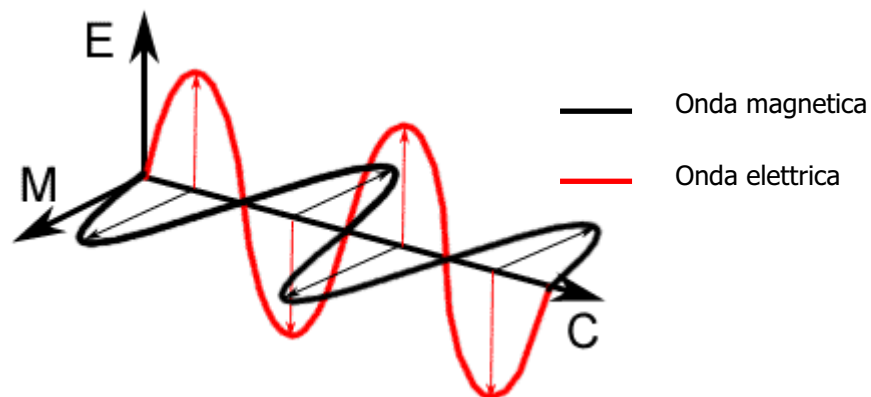


Fig. 1.1 – Radiazione elettromagnetica

I parametri descrittivi di un'onda sono:

- lunghezza d'onda,  $\lambda$ : distanza tra due massimi o due minimi;

- frequenza,  $\nu$ : numero di onde complete nell'unità di tempo;
- periodo,  $T$ : tempo necessario affinché un'onda completa passi per un punto;
- numero d'onda,  $n$ : numero di onde in un centimetro;
- ampiezza,  $A$ : altezza massima di una cresta;
- velocità di propagazione,  $c$ .

Queste grandezze sono tra loro correlate:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad n = 1/\lambda \quad \nu = c/\lambda \quad T = 1/\nu$$

Lo spettro della radiazione elettromagnetica è composto da diverse zone delimitate da lunghezze d'onda precise. Questa suddivisione origina cinque grandi gruppi: la frazione visibile, che occupa la parte centrale dello spettro e ha caratteristiche intermedie; la frazione ultravioletta e i raggi ionizzanti, caratterizzate da alte frequenze e corte lunghezze d'onda; infine la frazione infrarossa e le onde radio, caratterizzate da bassa frequenza e alte lunghezze d'onda (Fig. 1.2).

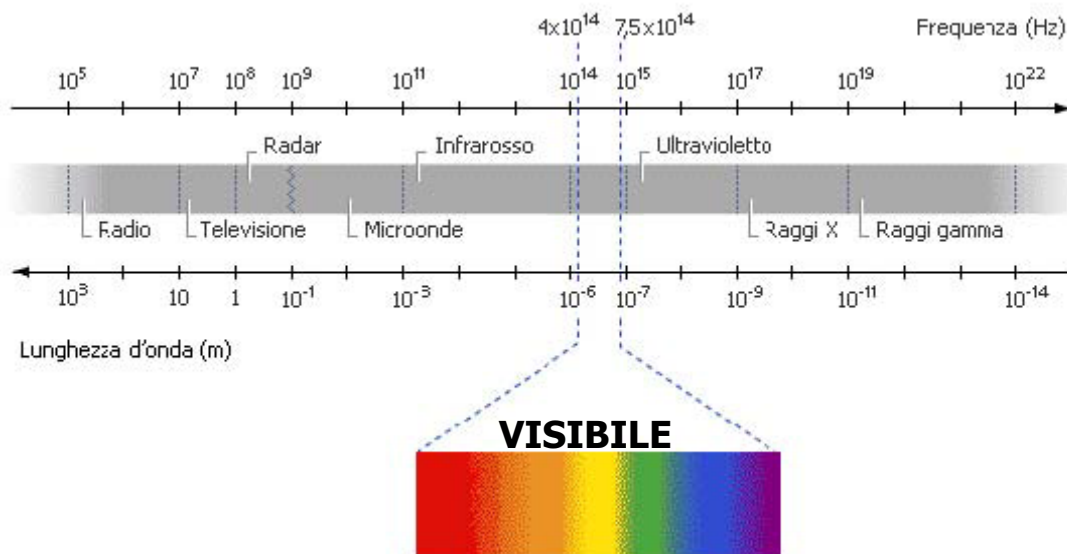


Fig. 1.2 – Spettro elettromagnetico e sua suddivisione in porzioni con le grandezze caratteristiche.

Secondo la teoria corpuscolare, la radiazione è costituita da un fascio di particelle (fotoni) che si propagano in linea retta con velocità costante attraverso lo spazio. Ciascun fotone è dotato di un'energia pari a:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hcn$$

dove  $h$  è la costante di Planck.

Questa relazione spiega quindi che l'energia di un fotone di una radiazione monocromatica (ovvero a frequenza singola) dipende solo dalla sua lunghezza d'onda (o dalla sua

frequenza). Un fascio di radiazioni potrà avere un'intensità più o meno forte a seconda della quantità di fotoni per unità di tempo e di area, ma l'energia quantica è sempre la stessa per una data frequenza della radiazione.

L'energia totale di una molecola è data dalla somma di vari contributi: energia nucleare ( $E_n$ ), elettronica ( $E_e$ ), vibrazionale ( $E_v$ ), rotazionale ( $E_r$ ) e traslazionale ( $E_t$ ). In una qualsiasi trasformazione chimica o fisica, che non interessi la fissione del nucleo, l'energia nucleare non varia. Tutte le altre componenti possono variare, in modo indipendente l'una dall'altra.

### 1.1.1 – La spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa si riferisce a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde (cfr. Fig. 1.2). E' un tipo di spettroscopia vibrazionale, cioè in grado di fornire informazioni riguardo la struttura ed i legami di una molecola attraverso lo studio delle vibrazioni che in essa avvengono quando viene investita da radiazione elettromagnetica.

In particolare dividiamo questa zona in:

- ❖ IR vicino (NIR)  $\rightarrow$  13000-4000  $\text{cm}^{-1}$  [corrispondono a  $\lambda$ : 769 – 2500 nm];
- ❖ IR medio (MIR)  $\rightarrow$  4000-200  $\text{cm}^{-1}$  [corrispondono a  $\lambda$ : 2500 – 50000 nm];
- ❖ IR lontano (FIR)  $\rightarrow$  200-10  $\text{cm}^{-1}$  [corrispondono a  $\lambda$ : 50000 – 100000 nm].

Affinché la radiazione infrarossa sia assorbita da una molecola, occorre che la radiazione abbia un'energia sufficiente ad indurre transizioni vibrazionali sulla molecola stessa. Uno spettro vibrazionale è caratteristico di un determinato minerale e/o di un determinato gruppo molecolare. Infatti, dal momento che è particolarmente dipendente dalle forze interatomiche presenti, esso rappresenta un formidabile strumento per sondare la struttura microscopica ed i legami entro il materiale.

Il fatto che una molecola vibri non assicura di per sé che la molecola mostrerà uno spettro IR, ossia che la molecola risulti IR attiva. Una molecola assorbe radiazione infrarossa quando vibra in modo tale che il suo momento dipolare elettrico cambi durante la vibrazione. Il momento dipolare elettrico  $\mu$  è una quantità vettoriale  $\mu = qd$ , dove  $q$  è la carica elettrica e  $d$  è la distanza di quella carica da un'origine definita di coordinate per la molecola. Al vibrare della molecola, la sua distribuzione di cariche, rispetto a questa origine, può cambiare o restare invariata a seconda della struttura della molecola stessa.

I modelli per spiegare le vibrazioni che avvengono in una molecola si basano sul concetto dell'oscillatore armonico della fisica classica (Fig. 1.3). Si immaginino gli atomi come uniti da



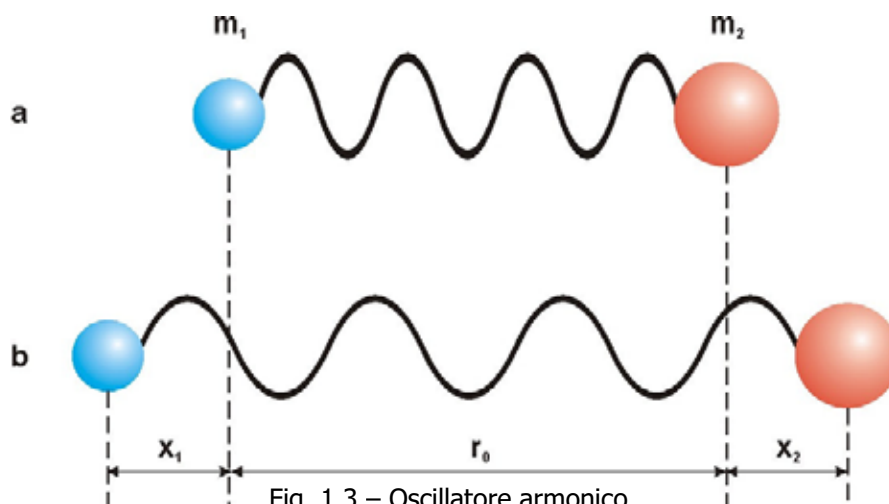
molle prive di peso che consentono agli atomi stessi di vibrare intorno alla posizione di equilibrio. Una volta messo in moto, il sistema oscillerà, o vibrerà avanti e indietro lungo l'asse determinato dalla molla, ad una certa frequenza, a seconda delle masse delle sfere e della rigidità della molla.

Un generico legame chimico tra due atomi può essere considerato come un semplice oscillatore armonico. Il legame è la molla, ed i due atomi o gruppi di atomi tenuti insieme dal legame sono le masse. Ogni atomo ha una massa diversa (più piccole sono le masse, maggiore sarà la frequenza alla quale oscillano), ed un singolo, un doppio, un triplo legame hanno diversi gradi di rigidità (più rigida è la molla, maggiore sarà la frequenza alla quale si ha l'oscillazione), così che ogni combinazione di atomi e legami ha quindi la sua frequenza armonica particolare.

Matematicamente, il comportamento del sistema è descritto dalla legge di Hooke:

$$\nu = 1/\pi c \sqrt{[k(m_1 + m_2)/m_1 * m_2]}$$

dove  $c$  è la velocità della luce,  $k$  rappresenta la costante elastica e  $m_1$  e  $m_2$  sono le masse degli atomi coinvolti.



I modi fondamentali in cui la molecola può vibrare sono due:

- ✓ STRETCHING (o allungamento): movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica. Può essere simmetrico o asimmetrico.

- ✓ BENDING (o piegamento): dovuto ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi del gruppo, uno rispetto all'altro.

E' la struttura della molecola a determinare le forme possibili di vibrazione. Si distinguono vibrazioni alle quali partecipa l'intera molecola e vibrazioni locali di un gruppo di atomi nella molecola (vibrazioni di gruppo).

Consideriamo una molecola generica costituita da  $n$  atomi. Per definire in modo completo il movimento nello spazio compiuto da ogni singolo atomo della molecola si fa riferimento alle tre coordinate dello spazio:  $x$ ,  $y$  e  $z$ . In altre parole, ciò equivale a dire che ogni atomo possiede 3 gradi di libertà. Il numero di gradi di libertà posseduti dall'intera molecola è uguale a  $3n$ , e in questo valore vengono compresi tutti i possibili movimenti della molecola: traslazioni, rotazioni e vibrazioni. I movimenti traslazionali, riguardano la molecola nel suo complesso, intesa come un corpo rigido, e possono essere descritti con il movimento del baricentro lungo le tre coordinate: la molecola avrà quindi tre gradi di libertà traslazionali. Anche i movimenti rotazionali possono avvenire intorno ai tre assi cartesiani, per cui si hanno anche tre gradi di libertà rotazionali, che nel caso di molecole lineari si riducono a due perché la molecola è bidimensionale (uno dei tre assi è normalmente assunto come asse molecolare).

I gradi di libertà vibrazionali si ricavano invece per differenza dai gradi di libertà totali  $3n$ :

$$\text{GRADI DI LIBERTA' VIBRAZIONALI}_{\text{molecole non lineari}} = 3n - (3+3)$$

$$\text{GRADI DI LIBERTA' VIBRAZIONALI}_{\text{molecole lineari}} = 3n - (3+2)$$

Generalmente il numero di frequenze fondamentali distinte nello spettro di assorbimento è inferiore al numero di modi vibrazionali normali<sup>1</sup> perché alcuni risultano "degeneri": ad una stessa frequenza possono corrispondere diversi modi. Ciò avviene a causa della simmetria della molecola o quando in una molecola esistono due o più gruppi identici.

In accordo a questa regola, la molecola di acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), che è una molecola non lineare con  $n = 3$ , dovrebbe avere tre gradi di libertà vibrazionali. In altre parole, dovrebbe essere soggetta a tre indipendenti tipi di vibrazioni (Fig. 1.4).

---

<sup>1</sup> I moti vibrazionali normali sono i moti armonici tra loro indipendenti che nel loro insieme danno le vibrazioni delle molecole. A ciascun moto normale è associata una coordinata normale, un grado di libertà.

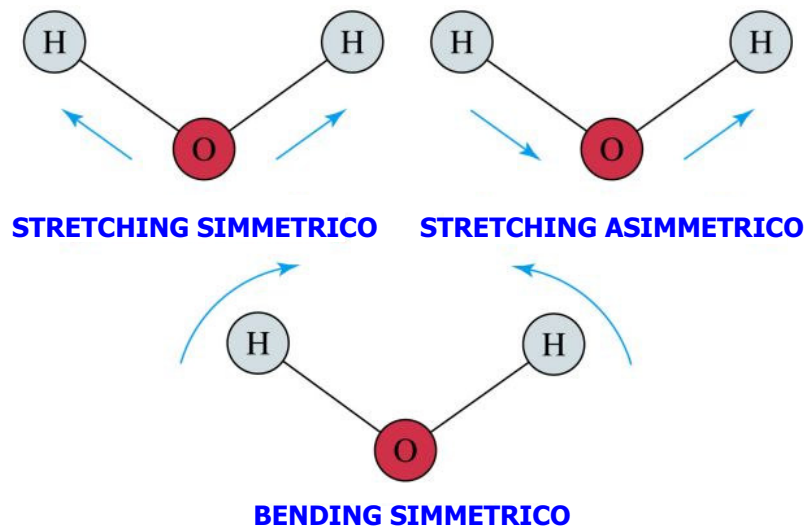


Fig. 1.4 – Modi vibrazionali della molecola d'acqua.

Nello spettro IR si riscontrano anche altre bande dovute agli overtones (in italiano "sovratoni") ed a combinazioni dei moti fondamentali sopra descritti. Gli overtones sono armoniche, cioè multipli interi delle frequenze fondamentali. Si possono avere primo, secondo, terzo, ... overtone; i primi sono abbastanza facili da identificare e sono molto utili da un punto di vista analitico. Le combinazioni, di debole intensità, corrispondono alla somma o alla differenza di due o più frequenze fondamentali.

La maggior parte degli assorbimenti in questa regione derivano da primi, secondi e terzi overtones, corrispondenti alle vibrazioni fondamentali dei legami -CH, -NH, -OH, -SH e delle loro bande di combinazione. Infatti, il moto di stretching dell'atomo di idrogeno, per via della sua piccola massa e quindi della grossa differenza con l'altro atomo coinvolto nel legame (generalmente ossigeno, carbonio o azoto), mostra una deviazione dal comportamento armonico particolarmente elevata. Questo implica che le bande di stretching fondamentali, situate nel medio infrarosso tra i 3000 e i 2400 cm<sup>-1</sup>, quindi al limite con la regione del NIR, inducono overtones e bande di combinazione nel pieno della zona NIR, rendendo quindi gli assorbimenti secondari relativi ai modi vibrazionali dell'idrogeno la caratteristica principale di uno spettro nel vicino infrarosso.

Dato che ogni legame diverso ha una differente frequenza di assorbimento e dato che lo stesso tipo di legame in due composti diversi si trova in un ambiente leggermente differente, in pratica non esistono due molecole di struttura diversa che mostrino il medesimo andamento di assorbimento IR, abbiano cioè il medesimo spettro IR. E' possibile (ed utile) suddividere lo spettro IR in alcune zone caratteristiche (Fig. 1.5):

- a) Zona dei gruppi funzionali. Si estende da  $3800$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  (corrispondenti a  $2630 - 7690\text{ nm}$ ) e comprende le bande di assorbimento dovute sia agli stiramenti dei legami che alle deformazioni. In particolare, tra  $3800$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  ( $2630 - 4000\text{ nm}$ ) si trovano gli stiramenti dei legami contenenti l'idrogeno (C-H, N-H, O-H, ecc.), mentre tra  $2500$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $4000 - 6250\text{ nm}$ ) si trovano quelli dei legami insaturi (C=C, C=O, N=O, ecc.). Da notare che la posizione delle bande in questa seconda zona, è piuttosto influenzata dall'intorno chimico del gruppo. Infine tra  $1600$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  ( $6250 - 7690\text{ nm}$ ) si trovano le bande dovute alle deformazioni dei gruppi.
- b) Zona delle impronte digitali. Si estende tra  $1300$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  (corrispondenti a  $7690 - 15385\text{ nm}$ ) e deve il suo nome al fatto che non esistono praticamente in questo range due composti diversi che abbiano lo stesso spettro. Infatti, le bande tipiche di questa zona sono principalmente dovute a vibrazioni "corali" di tutta la molecola (vibrazioni di scheletro) e pertanto sono altamente caratteristiche di quest'ultima.
- c) Zona del lontano IR. Si estende da  $650$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  (corrispondenti a  $15385 - 50000\text{ nm}$ ) e comprende stiramenti dei legami di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

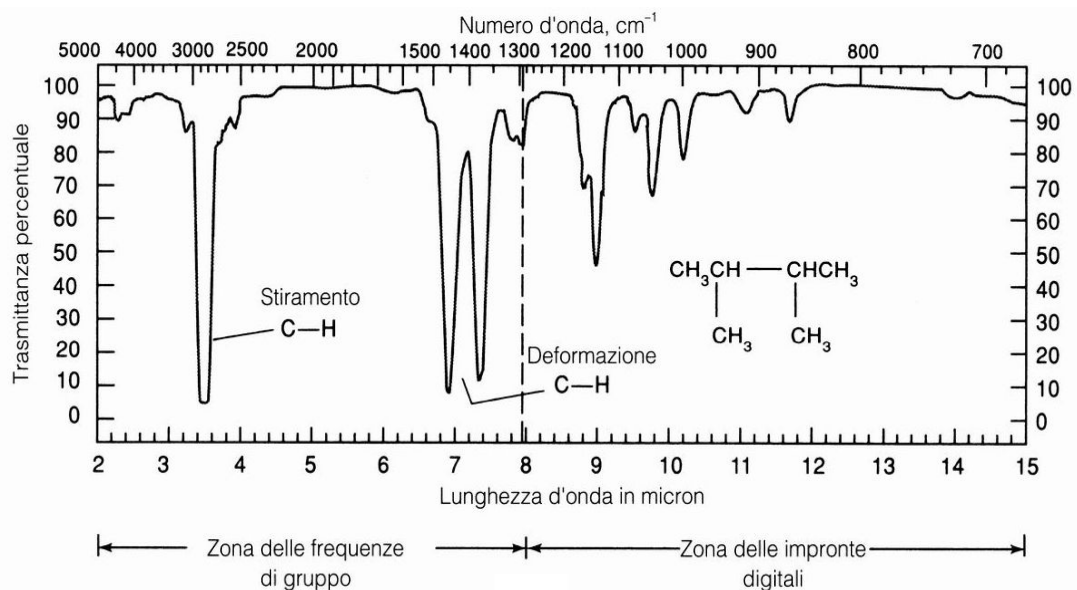


Fig. 1.5 – Esempio di suddivisione dello spettro nelle zone caratteristiche.

## 1.2 – Misure di Riflettanza

Come è già stato detto in precedenza, la radiazione incidente ( $R_i$ ) su una determinata superficie può essere assorbita, riflessa o trasmessa. Se applichiamo il principio di conservazione dell'energia, possiamo vedere che la relazione tra queste interazioni è quanto segue:

$$R_i = R_a + R_r + R_t$$

dove  $R_a$ ,  $R_r$  e  $R_t$  sono rispettivamente le energie della radiazione assorbita, riflessa e trasmessa.

Dato un intervallo dello spettro infinitesimale  $d\lambda$ , si definiscono assorbanza ( $\alpha$ ), riflettanza ( $\rho$ ) e trasmittanza ( $\tau$ ) spettrale i valori di queste energie per unità di lunghezza d'onda su quell'intervallo, riferiti all'energia dell'onda incidente:

$$\alpha = \frac{d\Phi_a}{d\Phi_0} \quad \rho = \frac{d\Phi_r}{d\Phi_0} \quad \tau = \frac{d\Phi_t}{d\Phi_0}$$

Dove  $\Phi_0$  è il flusso di energia radiante incidente relativo all'intervallo  $d\lambda$  e  $\Phi_a$ ,  $\Phi_r$  e  $\Phi_t$  sono rispettivamente il flusso assorbito, riflesso e trasmesso nello stesso intervallo (quantità di energia che attraversa una data superficie). Si tratta di grandezze adimensionali ( $0 < \alpha, \rho, \tau < 1$ ), la cui somma (per il principio di conservazione dell'energia) è uguale a 1. Ciò è dimostrabile facilmente, in quanto l'intero del raggio radiativo incidente si frammenta: una parte è riflessa una parte trasmessa e una parte assorbita.

Le proprietà ottiche ( $\alpha$ ,  $\rho$  e  $\tau$ ) descrivono il modo con cui un materiale interagisce con la radiazione e dipendono dalla natura fisica delle superfici, dal loro grado di rugosità ed in maniera indiretta dalla temperatura.

Poiché la maggior parte dei sistemi di telerilevamento opera nelle regioni in cui le lunghezze d'onda sono principalmente riflesse, la riflettanza è il parametro di nostro interesse. Nel caso dell'acquisizione di dati in riflettanza, ciò che viene misurato è l'intensità della luce riflessa rispetto all'intensità della luce incidente.

La curva di riflettanza di una superficie naturale, ovvero l'andamento della riflettanza in un determinato intervallo spettrale, varia molto in funzione delle condizioni ambientali (periodo dell'anno, condizione fisica e chimica della superficie) e di ripresa (geometria Sole – superficie – sensore), come illustra la figura 1.6.

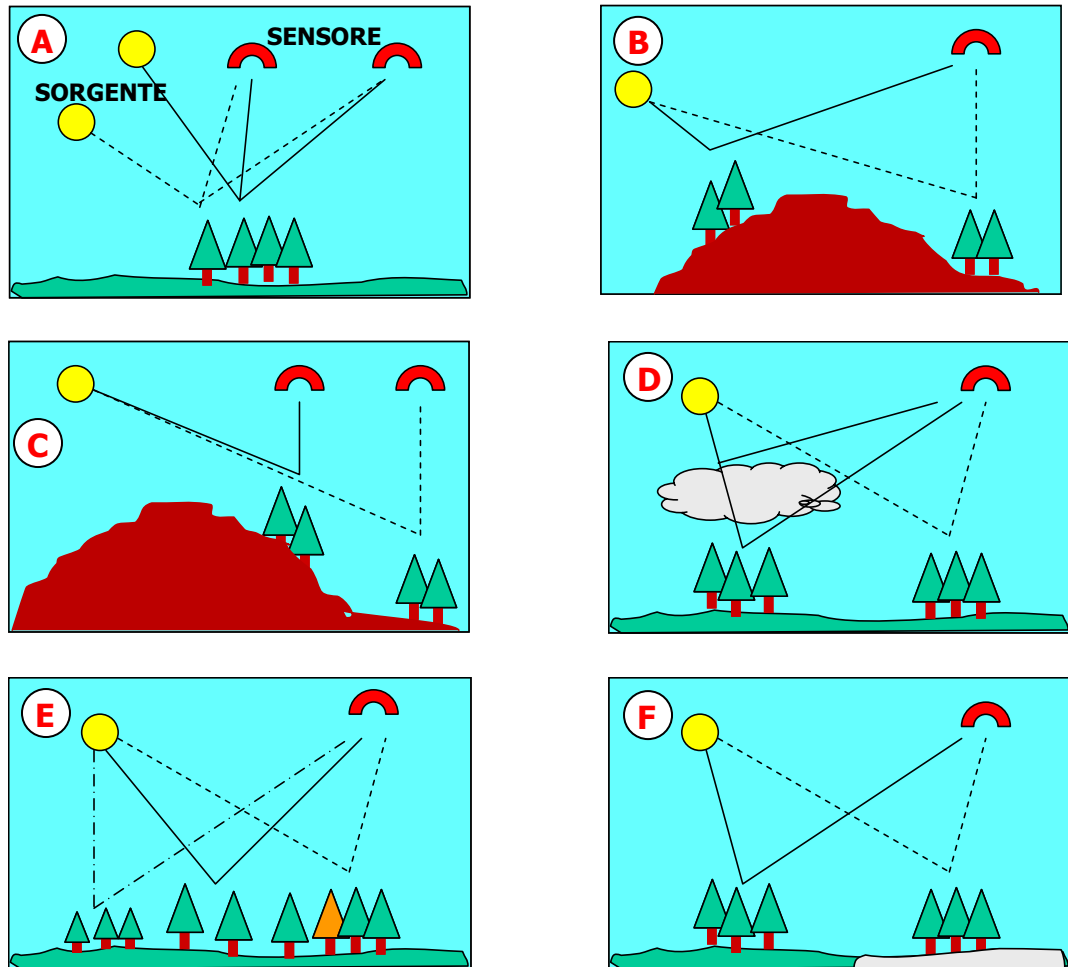


Fig. 1.6– Fattori che influenzano le curve di riflettanza. A) Geometria Sole – sensore; B) Esposizione; C) Pendenza; D) Atmosfera; E) Caratteristiche oggetto; F) Substrato.

Secondo il modello di natura empirica di Kubelka-Munk (K-M), il cui formalismo è stato dettagliatamente descritto da Wendlandt e Hecht, 1996, da Kortum, 1969 e da Frei e MacMeil, 1973, la riflettanza diffusa (definizione alla pagina successiva) di un mezzo omogeneamente suddiviso, poco assorbente e sufficientemente spesso da non essere attraversato dalla luce, dipende dal coefficiente di assorbimento  $K$  e dal coefficiente di dispersione  $S$  del mezzo. Per il calcolo, il mezzo è suddiviso in una infinità di strati omogenei e lambertiani (riflettenti la luce allo stesso modo in tutte le direzioni dello spazio), di modo che:

$$F(R_d) = (1 - R_d)^2 / 2R_d = K/S$$

dove  $F(R_d)$  = funzione di Kubelka-Munk, chiamata anche "funzione di remissione".

La teoria di K-M presenta alcune importanti limitazioni: a) non considera la riflessione speculare; b) assume che la riflessione sia diffusa (o isotropica); c) ignora l'ombreggiamento reciproco delle particelle (Clark and Roush, 1984).

Questa teoria è stata largamente utilizzata nello studio dei suoli (Barron e Torrent, 1986).

La figura 1.7 mette a confronto la riflettanza speculare con quella diffusa. Se la superficie del corpo è liscia allora la riflessione è di tipo speculare (la radiazione riflessa ha la medesima angolazione di quella incidente) e segue la seguente legge:

$$\alpha_i = \alpha_r$$

dove  $\alpha_i$  è l'angolo compreso tra il raggio incidente e la normale al piano (superficie riflettente) e  $\alpha_r$  è l'angolo compreso tra la normale e il raggio riflesso.

Se invece la superficie del corpo è scabra, allora la luce viene riflessa in modo diffuso (la radiazione viene riflessa ad angolazioni differenti) e segue la legge di Lambert o legge del coseno, vale a dire: "la luce viene riflessa in tutte le direzioni con intensità che decresce secondo il coseno a partire dalla normale e questo in modo indipendente dall'angolo di incidenza del raggio incidente":

$$I(\alpha) = I_0 \cdot \cos(\alpha)$$

dove  $I_0$  è l'intensità della luce diffusa in direzione perpendicolare alla superficie riflettente.



Fig. 1.7 – Natura della A) riflettanza speculare e B) diffusa.

In condizioni operative di campo (all'aperto), l'illuminazione del sole è fortemente direzionale e il target investigato è il più delle volte eterogeneo e non lambertiano. In queste condizioni, il valore della riflettanza varia in funzione dell'angolo di vista del sensore, dell'altezza e dell'azimut solare (Milton, 1987). Pertanto la riflettanza deve essere misurata in tutte le possibili direzioni della sorgente e del sensore. Ciò che ne risulta è la funzione di distribuzione della riflettanza bi-direzionale (BRDF – Fig. 1.8).

La misura della BRDF rappresenta, comunque, un problema particolarmente complicato (Nicodemus et al., 1977). Nella pratica si usa infatti il fattore di riflettanza bi-direzionale

(BRF), adimensionale, che utilizza, nella procedura di misura, la riflettanza standard di un pannello di riferimento<sup>2</sup> completamente riflettente (Milton, 1987).

L'uso della BRF, invece della BRDF, implica una serie di assunzioni, tra cui: a) l'irradianza (flusso di radiazione solare incidente su una superficie per unità di area) totale sia dominata dal flusso solare diretto, ignorando il contributo della radiazione riflessa dal cielo e dalle superfici adiacenti alla superficie di interesse; b) le proprietà di riflettanza del pannello di riferimento siano note e costanti nel corso delle misure; c) non si verifichino cambiamenti nella quantità e distribuzione dell'irradianza tra le misure del pannello di riferimento e del target. Per una dettagliata trattazione di questo argomento, si rimanda ai lavori di Milton (1987), Escadafal (1995).

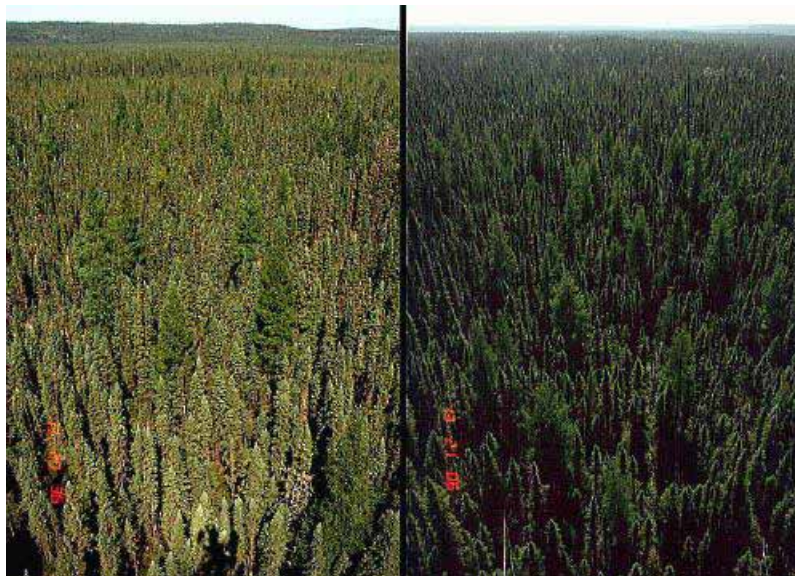


Fig. 1.8 – Esempio di BRDF, A) sole dietro l'osservatore; B) sole davanti all'osservatore. Si nota come la riflettanza di una superficie sia dipendente dalle geometrie di illuminazione e di osservazione.

<sup>2</sup> Ad esempio il monossido di magnesio, il solfato di bario e il politetrafluoroetilene (PTFE). Tra questi materiali, il PTFE (nome commerciale: Spectralon) è il più stabile nel tempo, oltre che quello la cui riflettanza si avvicina di più al 100%, su una vasta gamma di lunghezze d'onda che vanno dall'ultravioletto alle onde corte infrarosse (Weidner e Hsia, 1981).



### 1.3 – Il Telerilevamento

Il termine telerilevamento deriva dalla parola greca "*telos*", ovvero "da lontano" e dal termine "*rilevamento*", che indica genericamente un processo di acquisizione di informazioni. Il Telerilevamento (Remote Sensing), infatti, è quella disciplina che permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative di un oggetto, area o fenomeno tramite l'analisi di dati acquisiti da un dispositivo a distanza che non è in contatto fisico diretto con l'oggetto, l'area o il fenomeno investigato. La distanza tra il sensore che effettua la ripresa e le superfici osservate può variare da qualche metro (proximal sensing) fino a migliaia di chilometri (remote sensing) come nel caso di osservazioni effettuate dai satelliti geostazionari (36000 Km).

Uno degli scopi principali delle ricerche che si compiono con le tecniche di telerilevamento è quindi quello di comprendere, a distanza, quale sia la natura e lo stato delle superfici investigate e, possibilmente, con opportune elaborazioni, anche l'andamento di alcuni fenomeni non esclusivamente superficiali. Il telerilevamento è dunque una tecnica di indagine efficace, poiché permette di ottenere una visione sinottica del territorio, cioè con grande copertura spaziale delle riprese, che permette lo studio di una grande quantità di elementi in relazione spaziale fra di loro oltre alla rapidità nell'acquisizione dei dati e il loro relativo basso costo.

E' importante però ricordare che il telerilevamento non può e non deve essere considerato un'alternativa al lavoro di campagna, ma esso vuole essere uno strumento ausiliario, rapido e molto utile per effettuare una efficace analisi preliminare.

Gli strumenti impiegati nel telerilevamento si possono distinguere in sensori attivi e passivi (Fig. 1.9):

- ❖ I *sistemi attivi* forniscono un proprio segnale/stimolo e lo usano facendolo interagire con l'ambiente. Rivelano, cioè, la risposta riflessa da un oggetto irradiato da una fonte di energia propria. Per questo motivo essi devono essere in grado di emettere una considerevole quantità di energia, in ogni caso sufficiente ad illuminare il bersaglio. La radiazione emessa raggiunge l'oggetto in osservazione e la sua frazione riflessa viene rilevata e misurata dal sensore, come nel caso dei radar o dei lidar. Tra i vantaggi dei sensori attivi vi è la possibilità di effettuare misure ad ogni ora del giorno e della notte e, nel caso dei radar, anche in ogni condizione meteorologica.
- ❖ Gli *strumenti passivi*, invece, servono a rilevare la radiazione elettromagnetica proveniente dalla superficie terrestre sia per riflessione di energia solare che per emissione di energia propria. L'energia del sole riflessa ricade per lo più nella luce

visibile e nella regione dell'infrarosso vicino e medio e può avvenire solo quando il sole illumina l'oggetto in osservazione, pertanto non di notte; mentre l'energia emessa si colloca in una zona più avanzata dello spettro, quella dell'infrarosso lontano e termico e può essere invece misurata sia di giorno che di notte.

Da un punto di vista generale, sono tre i tipi di supporto su cui tali sensori possono essere montati: le piattaforme per le osservazioni al suolo, da mezzo aereo e da satellite. Particolarmente adatti ad una osservazione sinottica di aree vaste sono soprattutto i satelliti. Storicamente possiamo porre l'inizio del telerilevamento con lo sviluppo della tecnica fotografica, che per prima permise di ottenere immagini riprese a distanza. Queste apparecchiature sono ampiamente utilizzate per scopi cartografici ma trovano applicazione, ai fini interpretativi, nelle scienze della terra per lo studio della geomorfologia e più in generale per il monitoraggio ambientale.

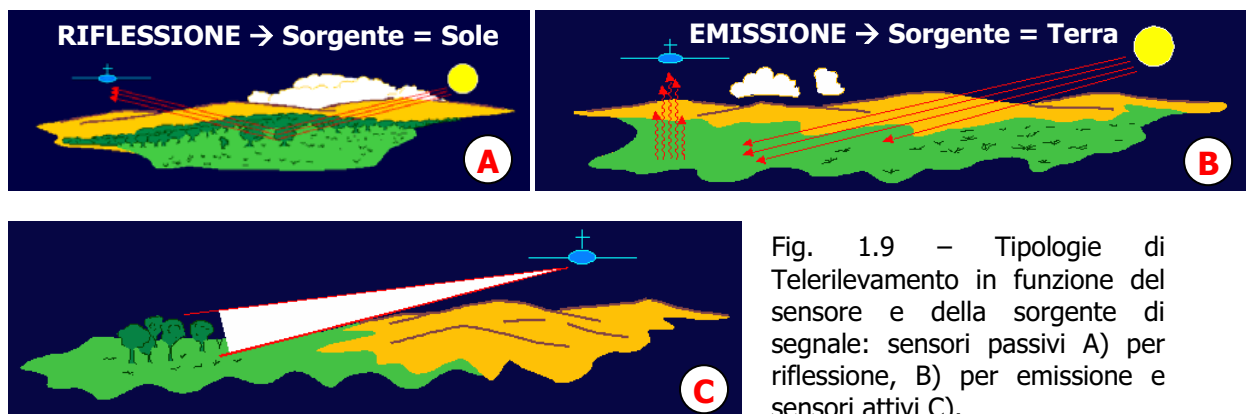


Fig. 1.9 – Tipologie di Telerilevamento in funzione del sensore e della sorgente di segnale: sensori passivi A) per riflessione, B) per emissione e sensori attivi C).

### 1.3.1 – Sistemi di Telerilevamento iperspettrale

Con l'avvento dei primi satelliti per l'osservazione della Terra, agli inizi degli anni '70, è divenuto possibile realizzare riprese regolarmente ripetute degli ecosistemi terrestri dallo spazio. Utilizzando le sole tecniche e metodologie del telerilevamento da satellite non sempre si riesce ad avere un quadro esauriente e preciso per una corretta individuazione d'elementi e materiali.

Maggiori potenzialità, nel campo del telerilevamento ambientale, sono oggi offerte dai più recenti sistemi "iperspettrali", generalmente capaci di acquisire simultaneamente in varie bande, per ciascun elemento dell'immagine (pixel), un intero spettro di energia solare riflessa dalla superficie terrestre nella regione dello spettro elettromagnetico compresa tra 0.40 e 2,50  $\mu\text{m}$  (400-2500 nm). Non a caso il suffisso "Iper" si riferisce non solo al grande numero

di bande spettrali con cui appunto viene acquisita una immagine quanto piuttosto per l'alta risoluzione spettrale e per la stretta vicinanza e contiguità delle bande stesse (larghezza di banda dell'ordine di  $0.01 \mu\text{m}$  vs  $0.1\text{-}0.2 \mu\text{m}$  dei sensori multispettrali). Grazie a quest'enorme quantità d'informazioni è possibile determinare la firma spettrale degli oggetti presenti nella scena, identificare e dunque discriminare la composizione chimico-fisica delle varie entità incluse nell'area d'interesse sfruttando il concetto di base per cui materiali diversi hanno una diversa riflettività alle lunghezze d'onda presenti nella luce solare. In particolare, un sensore iperspettrale ha quindi la possibilità di discriminare la composizione mineralogica dei vari materiali presenti nella scena grazie all'ampio intervallo spettrale ( $400\text{-}2500 \text{ nm}$ ) di cui dispone, in corrispondenza del quale cadono i principali assorbimenti di minerali e rocce. Quest'ultimi, quindi, presentano diagnostici pattern spettrali che consentono di mappare non solo la loro presenza, ma anche l'abbondanza relativa, in base alla relazione che lega l'intensità di un determinato picco di assorbimento con la concentrazione del materiale.

La tecnica iperspettrale è basata sull'acquisizione da parte di un sensore elettro-ottico di un "Cubo Spettrale" contenente sia le informazioni spaziali che spettrali della zona di interesse (Fig. 1.10).

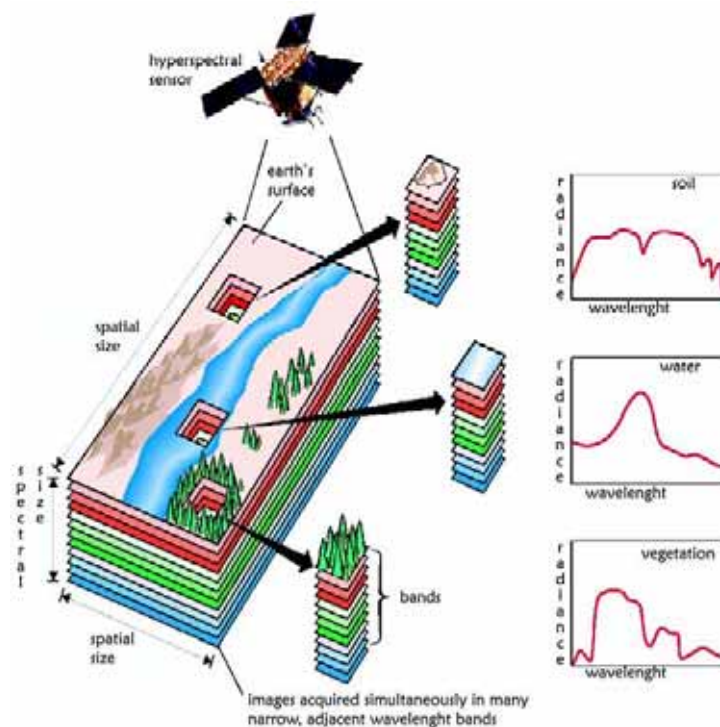


Fig. 1.10 – Concetto di iperspettralità. Per ciascun pixel dell'immagine si ottiene uno spettro completo "addizionando" l'informazione proveniente dalle numerose bande strette e contigue nel range spettrale che va da  $0.4$  a  $2.5 \mu\text{m}$ .

A partire dagli anni '80, il Dott. Alexander F.H. Goetz ed i suoi colleghi del Jet Propulsion Lab (JPL)<sup>3</sup> avviarono una rivoluzione nel telerilevamento sviluppando un nuovo potente strumento detto AVIRIS (Airborne Visible/InfraRed Imaging Spectrometer), il progenitore dei sistemi iperspettrali, che sfruttava le nuove tecnologie allora appena nate per trasferire ad una piattaforma aerea l'analisi spettrale che già si faceva a terra.

L'AVIRIS è dotato di 4 spettrometri con un totale di 224 rivelatori CCD e corrispondenti canali ognuno con una risoluzione spettrale di 10 nm. L'intervallo spettrale investigato raggiunge i 2500 nm, a partire da 380 nm.

Innumerevoli sono le applicazioni in cui è stato impiegato AVIRIS in tutti questi anni, dall'Ecologia alla Geologia, all'Idrologia, all'Urbanistica, a studi sull'atmosfera, ai rischi ambientali ed altre ancora. Una certa risonanza, a livello mondiale, riguarda l'utilizzo di AVIRIS a seguito del crollo delle Torri Gemelle nel 2001 (Clark et al., 2001). Il collasso di questi edifici ha comportato il rilascio di polveri, che per diversi giorni sono rimaste in sospensione nell'atmosfera e a cui migliaia di persone sono state esposte. Tra queste polveri è stata individuata la presenza di minerali asbestiformi, tra cui il crisotilo. AVIRIS è stato utilizzato per determinare la quantità di asbesto (tra crisotilo e amfibolo) presente.

Anche in Italia è recentemente maturato un interesse al monitoraggio di aree urbane e, più in generale, a problematiche di tipo ambientale. Nel 1991 il CNR ha dato avvio al progetto LARA (Laboratorio Aereo per Ricerche Ambientali) per l'acquisizione dei dati telerilevati da piattaforma aerea, allo scopo di offrire un valido supporto per le ricerche in campo ambientale.

Il progetto possiede e gestisce il sistema avanzato di ripresa elettronica a scansione MIVIS (Multispectral Infrared and Visible Imaging Spectrometer), capostipite di una nuova generazione di apparati sensoriali iperspettrali. Il MIVIS è un sistema a scansione che opera con una elevata risoluzione spaziale e spettrale. E' uno strumento modulare costituito da quattro spettrometri in grado di registrare simultaneamente la radiazione elettromagnetica proveniente dalla superficie terrestre nel campo del visibile, con 20 bande tra 0.43 e 0.83  $\mu\text{m}$  (430-830 nm), nell'infrarosso vicino con 8 bande tra 1.15 e 1.55  $\mu\text{m}$  (1150-1550 nm), nell'infrarosso medio con 64 bande tra 2.0 e 2.5  $\mu\text{m}$  (2000-2500 nm) e ulteriori 10 bande tra 8.2 e 12.7  $\mu\text{m}$  (8200-12700 nm) nel campo dell'infrarosso termico; per un totale di 102 canali con risoluzione spettrale di 1.2 nm nel VNIR (Very Near Infra Red) e 5.4 nm nello SWIR (Short Wave Infra Red).

---

<sup>3</sup> Il JPL del California Institute of Technology è un laboratorio, situato vicino a Pasadena in California (Stati Uniti), che sviluppa, progetta e costruisce le sonde spaziali senza equipaggio della NASA.

Lo strumento può essere considerato uno spettrometro ad immagine di seconda generazione le cui bande sono state scelte per soddisfare la necessità della ricerca per applicazioni avanzate in discipline scientifiche coinvolte in studi di telerilevamento ambientale, come la Geologia, l'Idrogeologia, la Pedologia, l'Agronomia, la Botanica, l'Oceanografia e le Scienze atmosferiche.

Negli ultimi anni abbiamo assistito all'avvento di sensori di questo tipo anche nel campo dei Beni Culturali, grazie ai vantaggi che questa tecnica può offrire (non distruttiva poiché non entra in contatto diretto con l'oggetto in esame, costi contenuti, rapida, ...).

La tecnica messa a punto dal gruppo CNR-IFAC di Firenze, un LIDAR (Laser Imaging Detection and Ranging) fluorosensore (che opera nella regione spettrale dell'UV-VIS, 300-800 nm), un sistema iperspettrale basato sulla fluorescenza indotta da laser, trova applicazione nel campo dei Beni Culturali fin dalla metà degli anni '90 (Raimondi et al., 1995). Un fascio laser ultravioletto viene indirizzato sulla superficie da investigare e un sistema ottico raccoglie il segnale retrodiffuso, comprensivo dell'emissione di fluorescenza (luce visibile) provocata dal laser e delle informazioni relative alle caratteristiche chimico-fisiche del target. Questo tipo di strumento necessita quindi di una sorgente di eccitazione esterna.

Il punto di osservazione può essere cambiato muovendo il fascio laser con uno specchio mobile. Un sistema di controllo, gestito da un computer, consente allo strumento di effettuare scansioni automatiche di grandi superfici. Per ogni pixel dell'immagine viene raccolto un intero spettro di fluorescenza nel range spettrale UV-VIS (300-800 nm), come sinteticamente illustrato nella figura 1.11.

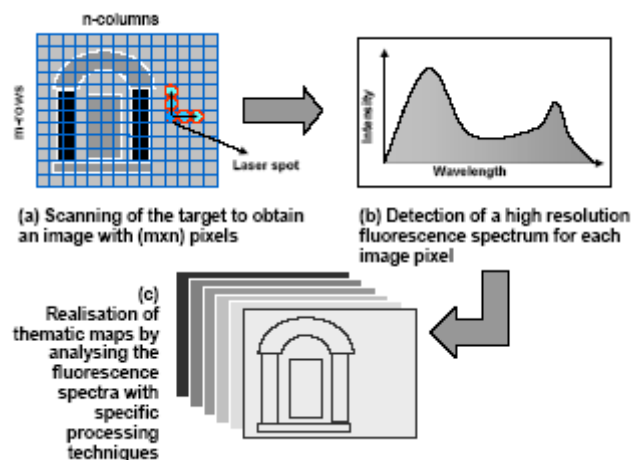


Fig. 1.11 – Processo di acquisizione della misura mediante un lidar fluorosensore iperspettrale a scansione (Raimondi et al., 2008).

Negli anni, molte sono state le applicazioni del lidar fluorosensore del gruppo CNR-IFAC a diversi monumenti, come: la Cattedrale e il Battistero di Parma (Lognoli et al. 2003), la Cattedrale di Lund in Svezia (Weibring, 2001), il sito archeologico romano di Adamclisi, in Romania (Cecchi et al., 2004), il Colosseo e la Cattedrale di San Giovanni in Laterano a Roma (Hällstrom et al., 2008).

Questa tecnica viene principalmente impiegata per l'individuazione e la caratterizzazione dei processi di biodeterioramento (Cecchi et al., 2000), dei materiali (litotipi) utilizzati per la costruzione dei monumenti (Raimondi et al., 1998; Cecchi et al., 2000) e dei trattamenti e patine protettive (Ballerini et al., 2001). Differenti tipi di organismi, a causa della loro attività metabolica, possono contribuire ad una accelerazione nei processi di deterioramento dei monumenti e contribuiscono al segnale nello spettro di fluorescenza in modo tale da poter essere non solo rilevati, ma anche discriminati. Relativamente al tipo di materiale lapideo impiegato nella costruzione di un determinato sito, l'informazione che si può estrarre da un segnale di fluorescenza è principalmente dovuto a tracce di impurità (manganese, piombo, europio, terbio) e a difetti reticolari (Hällstrom et al., 2009). Questi fattori costituiscono una buona fonte di informazione per il materiale investigato, perché possono essere messi in relazione a caratteristiche geochimiche e petrografiche, dando buone prospettive per l'identificazione dell'area di estrazione del materiale stesso (Pantani et al., 2000).

Quindi, mentre per lo studio di processi di biodeterioramento e di patine protettive il lidar fluorosensore è una tecnica assolutamente conveniente, risulta evidente come, per minerali e/o rocce, sia poco versatile, poiché carente nell'informazione analitica a causa del ristretto intervallo spettrale di indagine, sterile nei confronti dei principali assorbimenti delle fasi mineralogiche che tipicamente sono presenti nel vicino e medio IR. Come sarà descritto più dettagliatamente in seguito, l'intervallo spettrale di Hyper SIM-GA, il sistema iperspettrale, ancora in versione prototipale, che con questa tesi si intende collaudare, si spinge fino a 2500 nm (come AVIRIS e MIVIS). Questo ci permetterà, come vedremo, di registrare gli assorbimenti delle fasi mineralogiche oggetto di studio.

Le figure, riportate qui di seguito, mostrano le caratteristiche strumentali dei sistemi iperspettrali sopra descritti (ed una legenda con le definizioni dei termini in tabella).

### **LEGENDA:**

**Tipo** = tipo di strumentazione; **Modalità** = metodo di scansione; **Numero di canali** = campioni spettrali; **Copertura spettrale** = intervallo spettrale di indagine; **FOV** = Field Of View, massima ampiezza dell'area indagata nella direzione perpendicolare alla rotta di volo; **IFOV** = Instantaneous Field Of View, area al suolo sottesa alla proiezione di un elemento del detector; **Campionamento** = risoluzione spettrale; **Digitalizzazione** = risoluzione radiometrica.

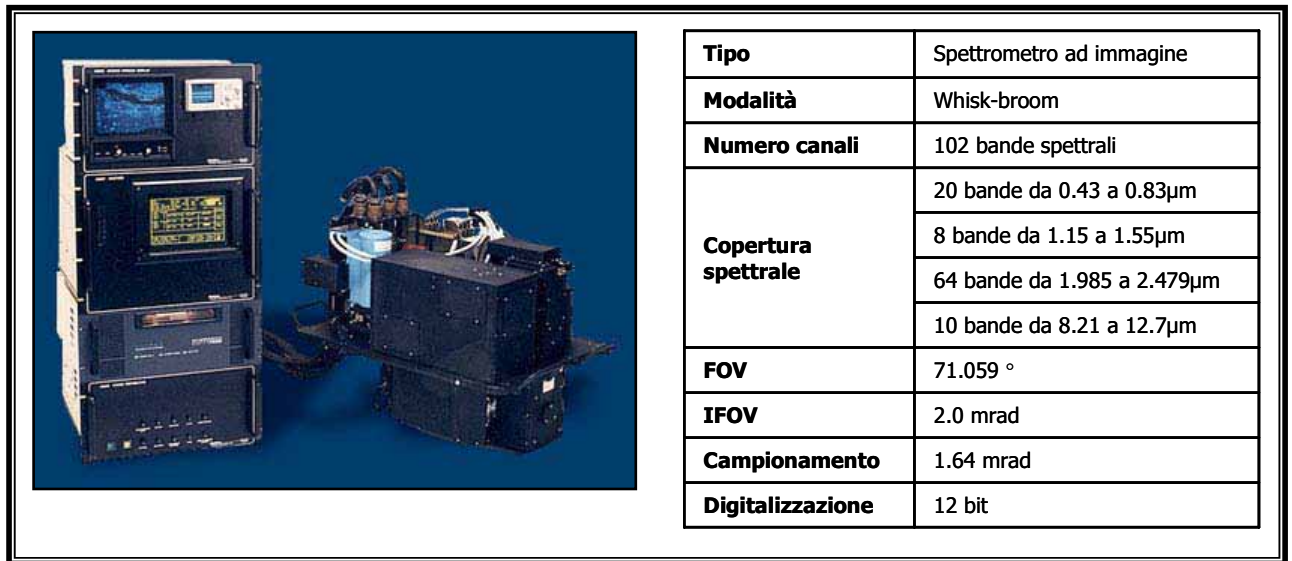


Fig. 1.12 – Sensore MIVIS e sue caratteristiche tecniche.

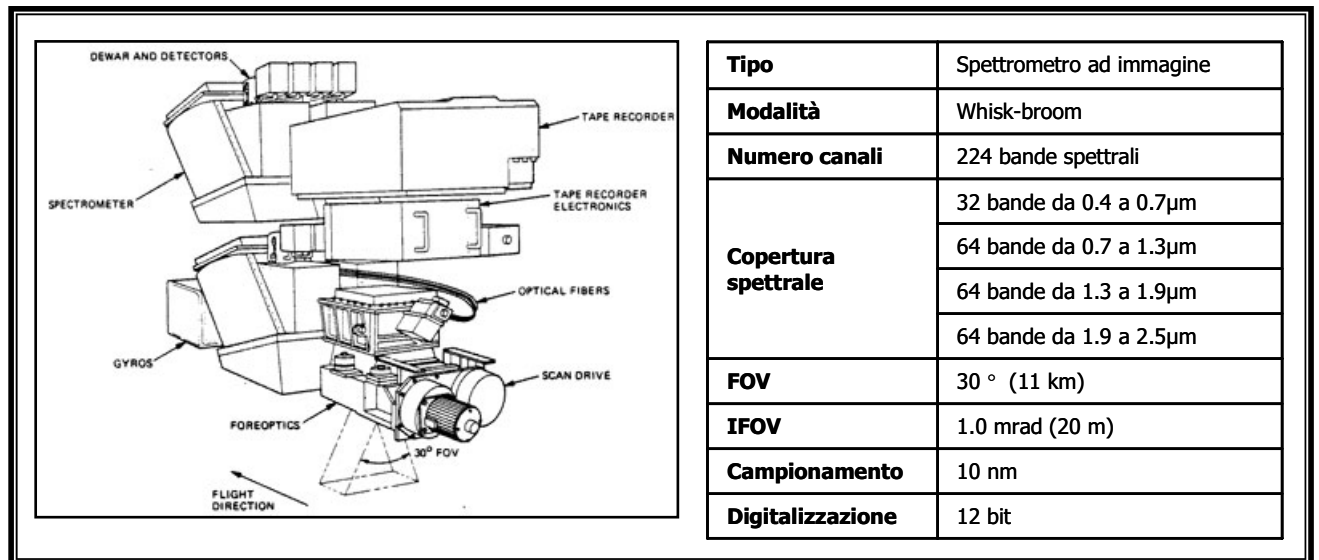


Fig. 1.13 – Rappresentazione schematica dell'AVIRIS sue caratteristiche tecniche.

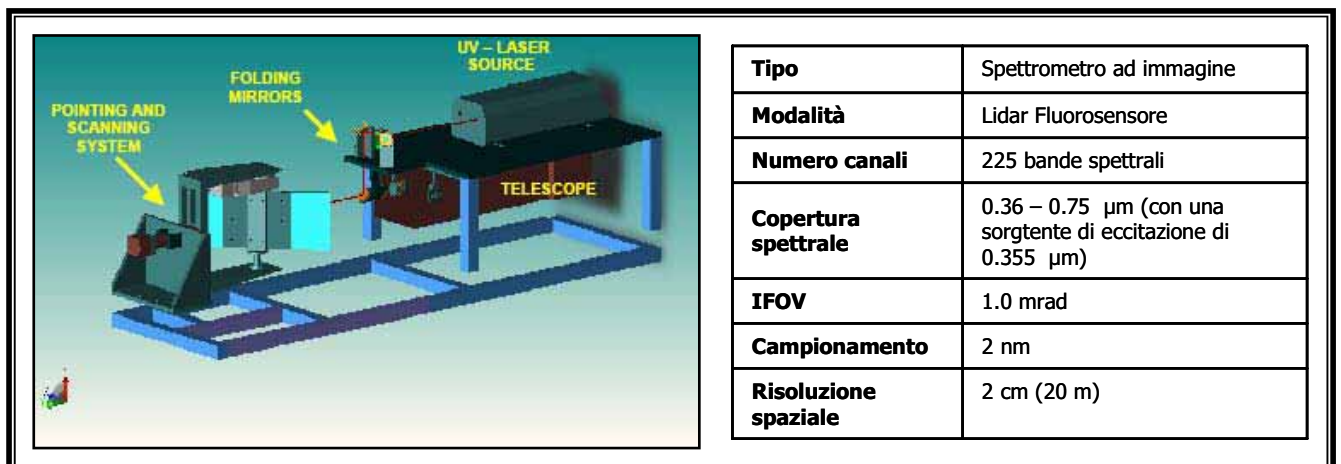


Fig. 1.14 – Assetto strumentale del F-LIDAR e sue caratteristiche tecniche.

## 2 – MATERIALI E METODI

### 2.1 – Caso di studio: Basilica di Santa Maria Novella

#### 2.1.1 – Notizie storiche

Santa Maria Novella è la prima, in senso cronologico, delle grandi basiliche fiorentine. Il nome "Novella" le viene dall'aver sostituito, sulla piazza, un oratorio del IX secolo, poi ricostruito e consacrato nel 1094 con cimitero, chiostro e campanile, chiamato Santa Maria delle Vigne. Nel 1221 questa chiesa e l'area circostante vengono assegnate ai frati domenicani, che subito iniziano la trasformazione. La costruzione di quella che sarà la sontuosa sede del potente Ordine domenicano inizia nel 1246 ad opera di due monaci architetti, frà Sisto Fiorentino e frà Ristoro da Campi, e completata nel 1360 sotto la direzione di frà Jacopo Talenti.

I due conversi, Sisto e Ristoro, ruotarono di 90 gradi l'orientazione della chiesa precedente (rivolta ad oriente) volgendola a sud, scelsero la pianta a "tau" con grande cappella rettangolare al centro del transetto, fiancheggiata da ambo i lati da due cappelle minori e divisero il vano ecclesiale in tre navate separate da fasci polistili su cui si impostano gli archi a sesto acuto e le volte a crociera con costoloni in vista (Fig. 2.1).

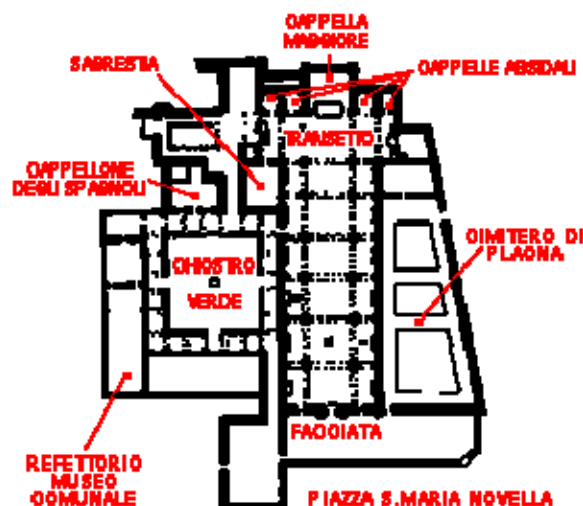


Fig. 2.1 – Pianta della chiesa di Santa Maria Novella.

L'intero complesso (chiesa + convento) raggiunse, attorno al 1375, la sua massima estensione, in virtù delle copiose donazioni di famiglie fiorentine.



A metà del XV secolo, la facciata della chiesa si presentava in parte priva del paramento lapideo esterno, circostanza che accumulava il complesso domenicano a Santa Maria del Fiore, Santa Croce e San Lorenzo.

Quando Giovanni Rucellai, ricco signore fiorentino, decise di finanziare il completamento della facciata, si avvale della partecipazione al progetto di Leon Battista Alberti, il quale, utilizzando gli stessi materiali, produsse uno dei suoi massimi capolavori riuscendo ad unificare il linguaggio architettonico gotico definito nella fascia inferiore, con quello rinascimentale di perfette proporzioni, e di ampio respiro che gli era proprio, nella parte superiore.

Nella disposizione di elementi architettonici e nell'intarsio lapideo della superficie a motivi geometrici in marmo bianco e verde, il progetto dell'Alberti richiama le qualità ornamentali generali del Battistero fiorentino di San Giovanni e specialmente della facciata duecentesca di San Miniato al Monte. Anche l'originale porta centrale trecentesca venne rimodellata dall'architetto, tramite le eccellenti opere di intarsio lapideo realizzate da Giovanni di Bertino. I lavori per la sistemazione definitiva della facciata (Fig. 2.2), iniziati intorno alla metà del XV secolo (1457-1458), furono conclusi tra il 1470 e il 1478.



Fig. 2.2 – Facciata della chiesa di Santa Maria Novella prima della recente campagna di restauro (2006).

Alla base della facciata si trovano gli avelli trecenteschi (Fig. 2.3) che, sia stilisticamente, sia concettualmente, seguono il modello di tradizione gotica secondo cui le sepolture gentilizie

dovevano essere disposte all'esterno delle chiese: tali sepolcri proseguono nel muro di recinzione dell'antico cimitero e lungo la via che da essi prende il nome. Strutturalmente gli avelli si identificano come delle nicchie archiacute bicrome (bianco-verde) che si addentrano al paramento lapideo, con alla base gli stemmi delle famiglie. Tra le famiglie qui rappresentate si riconoscono i Medici, gli Alberti, i Corsini, gli Acciaiuoli, i Gondi, i Panciatichi, ecc.

In uno di questi avelli, Giovanni Boccaccio ambientò una novella del Decamerone (VIII 9). Nel terzo avello lungo la parete destra della chiesa, partendo dalla facciata, venne sepolto il celebre pittore Domenico Ghirlandaio e sotto l'arco una volta era dipinto il suo ritratto al naturale.

Gli avelli erano veri e propri luoghi di sepoltura, per cui, non essendo interrati, a volte dalle fessure delle tombe si sprigionavano afori, per i quali la via degli Avelli era malamente nota. Il piccolo cimitero si apre a sinistra della basilica, in un terreno usato come luogo di sepoltura fino alla fine del XIX secolo. Nel recinto interno si ritrova il motivo degli avelli con stemmi scolpiti, anche se qui le lastre usate sono in pietraforte e in condizioni meno buone che nelle arche all'esterno.



Fig. 2.3 – Veduta degli avelli che costeggiano il muro di recinzione dell'antico cimitero.

Nel corso dei secoli, la basilica di Santa Maria Novella è stata oggetto di numerosi interventi conservativi e di vari completamenti, che hanno interessato non soltanto l'interno della chiesa, ma anche l'intera facciata e che si svolsero secondo i criteri ritenuti allora validi. In particolare, nel corso del '900, oltre alle normali opere di manutenzione, sulla facciata sono

stati eseguiti diversi restauri, limitati, talvolta, a singoli partizioni architettoniche. Secondo le fonti storiche si ha notizia che siano stati 3 gli interventi completi di restauro che hanno interessato la facciata:

- 1915 - ??;
- 1954 – 1969;
- 1979 – 1982.

Per quanto concerne i criteri conservativi adottati nell'eseguire i lavori, si può notare che i pezzi pericolanti generalmente sono stati abbattuti e che le ingenti sostituzioni realizzate hanno talora trascurato i materiali originali della facciata.

### **2.1.2 – I materiali**

Come spesso accadeva nelle vicende storiche delle chiese fiorentine, la facciata della chiesa di Santa Maria Novella è stata costruita a più riprese. A causa, quindi, delle diverse fasi di costruzione e a seguito degli interventi di sostituzione susseguitisi nel corso dei secoli, per ogni litotipo presente si osservano differenze composizionali, strutturali e tessiturali dovute alle diverse cave di estrazione e quindi, spesso, ad una diversa genesi.

In Santa Maria Novella, come in Santa Maria del Fiore, i litotipi sono tre (più precisamente tre nella "parte albertiana" della facciata e due – tarsie bianche e verdi – in quella trecentesca):

- ❖ marmo bianco;
- ❖ Verde di Prato;
- ❖ "marmo rosso".

#### **2.1.2.1 – Marmo bianco**

I marmi derivano dal metamorfismo (regionale o di contatto) di rocce sedimentarie carbonatiche, quali calcari e dolomie. Il processo metamorfico non comporta trasformazioni mineralogiche ma la ricristallizzazione dei carbonati preesistenti, ossia una riorganizzazione strutturale in cui la forma, le dimensioni e l'orientamento degli individui cristallini dipendono

dalle condizioni di temperatura e di pressione e dalla durata del processo metamorfico (Malesani et al., 2003).

La facciata di Santa Maria Novella, come la maggior parte delle chiese e dei monumenti fiorentini, è costituita da marmo bianco proveniente dalle cave delle Alpi Apuane, e secondariamente, se si trattasse dello stesso materiale impiegato per il Duomo di Firenze, anche dalla Montagnola Senese.

Il marmo bianco ordinario (impiegato, appunto, per i rivestimenti delle chiese fiorentine e, laddove il colore fosse bianco e non presentasse venature, anche per la statuaria) è costituito quasi interamente (circa al 99%) da calcite e può presentare tracce di minerali come quarzo, muscovite, albite e pirite. La microstruttura può variare da granoblastica poligonale con contatti tra i granuli di tipo rettilineo (porosità di circa 1%), a granoblastica con contatti tra i granuli di tipo suturato (porosità di circa 2.5%). La dimensione dei granuli è generalmente compresa tra i 200-500  $\mu\text{m}$  (Sartori, 2002).

I marmi della Montagnola Senese si sono formati nello stesso periodo di quelli apuani (Oligocene – Miocene Inf.), ma a temperature più basse, che implicano processi di ricristallizzazione più blandi e dunque anche dimensioni inferiori dei granuli. Il colore può variare da bianco a grigiastro fino a tonalità rosate e gialle.

### **2.1.2.2 – Verde di Prato**

Il Verde di Prato è costituito da serpentiniti. Queste sono rocce metamorfiche di basso grado la cui genesi è avvenuta in ambiente idrotermale a spese di rocce magmatiche intrusive di tipo peridotitico, costituite da olivine e pirosseni, che in seguito all'alterazione hanno portato principalmente alla formazione di serpentino, soprattutto sotto forma dei polimorfi antigorite e crisotilo, accompagnato spesso da magnetite. E' possibile e talora abbondante la presenza di cloriti, talco, magnesite, dolomite, calcite, brucite, tremolite o actinolite.

Le serpentiniti utilizzate a scopo ornamentale nell'architettura toscana delle province di Firenze, Prato, Lucca e Pistoia, provengono da complessi massivi caratterizzati da una notevole uniformità di composizione mineralogica e chimica, facenti parte dei cosiddetti "complessi ofiolitici" dell'Appennino ligure - toscano; in particolare dalla zona del Monte Ferrato a Prato, da cui il nome "Verde di Prato" (Giannini et al., 2004). Le serpentiniti massive presentano un colore che varia dal verde chiaro allo scuro, quasi nero, talora con riflessi bluastri.

### 2.1.2.3 – “Marmo rosso”

Il litotipo rosso, che erroneamente viene chiamato “marmo rosso”, è in realtà una roccia calcarea sedimentaria, leggermente marnosa, con tracce variabili di ossidi di ferro (Fratini et al., 1987). Recenti ricerche (Sartori, 2004) condotte sui paramenti esterni di importanti complessi architettonici fiorentini (Santa Maria del Fiore, Campanile di Giotto, Santa Maria Novella) al fine di riconoscere e classificare i “rossi”, hanno evidenziato che i due litotipi più ricorrenti sono le Marne del Sugame e il Rosso Ammonitico.

Le Marne del Sugame sono rocce sedimentarie e costituiscono una litofacies della formazione degli Scisti Policromi (o Scaglia Toscana) della Successione Toscana non metamorfica (Cretaceo Inf. – Oligocene). Il processo sedimentario che ha condotto alla loro formazione è consistito in una serie di deposizioni successive di fanghi carbonatici di origine biogenica (micriti o calcari microcristallini), derivanti da una riduzione meccanica di particelle di dimensioni maggiori. I minerali costituenti sono calcite, quarzo, feldspati, minerali argillosi (illite, caolinite, clorite, clorite – vermiculite) ed ematite. Il colore va dal rosso fegato al rosso violaceo, mentre la fratturazione, sempre intensa, è concoide nei litotipi più calcarei, mentre in quelli marnosi è presente una certa fissilità. Il contenuto di resti organogeni è generalmente molto abbondante e appare rappresentato quasi esclusivamente da una microfauna a foraminiferi planctonici, con gusci e scheletri calcitici. Le zone di estrazione delle Marne del Sugame sono a Monterantoli, presso Cintoia (Firenze) e a Monsummano (Pistoia).

Analogamente, anche la formazione del Rosso Ammonitico si colloca all’interno della Successione Toscana non metamorfica. Si tratta di calcari e calcari marnosi a grana fine, di colore variabile dal rosa al rosso scuro, fino al marrone rossastro, con fratturazione concoide. Immersi nella pasta di fondo, si osservano resti organogeni, rappresentati da embrioni di ammoniti, ostracodi, foraminiferi bentonici e radiolari calcitizzati. Tale microfauna segnala un’età molto più antica di quella delle Marne del Sugame. Il Rosso Ammonitico è presente in numerose zone della Toscana (Giannini et al., 2004), ma gli affioramenti sono di estensione limitata a causa dello spessore ridotto della formazione. Tra le principali caratteristiche ornamentali, le varie tonalità del colore rosso, l’aspetto nodulare e la presenza di giunti stilolitici.

### 2.1.3 – L'alterazione del marmo in opera

Tutti i processi di degrado dei materiali lapidei devono necessariamente essere messi sempre in relazione con le caratteristiche composizionali e tessiturali di ciascuna tipologia di roccia, la quale si altererà in maniera differente in rapporto a tali caratteristiche. E' necessario quindi conoscere e determinare sempre le proprietà mineralogico – petrografiche e fisico – chimiche dei materiali lapidei al fine di comprendere le fenomenologie di degrado alle quali saranno sottoposti.

La normativa differenzia l'alterazione dal degrado in base alle variazioni delle caratteristiche dei materiali lapidei e in funzione dell'uso che di essi se ne fa. L'alterazione non implica necessariamente un peggioramento delle caratteristiche del materiale sotto il profilo conservativo; al contrario il degrado comporta sempre un peggioramento (alveolizzazione, disgregazione, scagliatura, ecc.); entrambe possono avere cause naturali o antropiche.

Le cause del degrado, in analogia con quelle di alterazione naturale, possono essere divise principalmente in chimiche, fisiche e biologiche.

L'origine di ogni forma di degrado riguardante il marmo, trova quasi sempre spiegazione nella continua interazione del materiale con le sostanze con cui viene a contatto, prima fra tutte l'acqua, capace di veicolare sali solubili e sostanze altamente inquinanti.

Gli agenti inquinanti, presenti in notevoli concentrazioni nell'aria, svolgono un'azione pericolosa che porta a fenomeni come la dissoluzione e la formazione di croste nere e patine (Fig. 2.4).

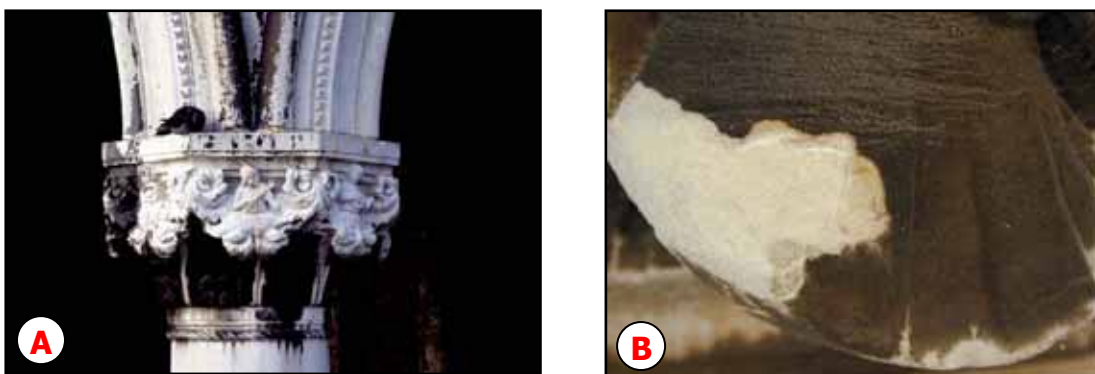
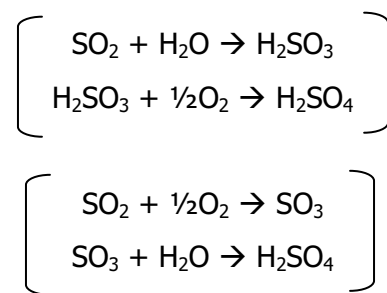


Fig. 2.4 – A) Esempio di dissoluzione: capitello in marmo bianco con evidenti zone bianche dilavate e interessate da una patina carbonatica di riprecipitazione. Le parti annerite corrispondono alle zone riparate, non sottoposte quindi al dilavamento. B) Particolare di una decorazione lapidea in marmo con zone nere coperte da croste; bianche, dove queste sono cadute trascinando con sé del marmo e grigie (sulle bianche) dove la crosta nera si sta riformando.

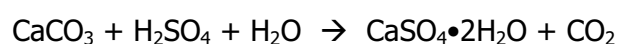
I danni principali sono dovuti all'aumento di sostanze gassose aggressive nell'atmosfera, quali ossidi di azoto e di zolfo, responsabili dell'erosione per corrosione dei materiali calcarei e in misura molto minore, in quanto più inerti, di quelli silicei.

In particolare, l'anidride solforica, in presenza di acqua (sottoforma di piogge acide, condensa, gocce o aerosol) e di catalizzatori (tra cui i più comuni carbone, ossidi ferro, cromo, rame, manganese, vanadio... vaganti per l'aria e soprattutto in occasione di nebbie), formerà acido solforico che reagirà velocemente col carbonato di calcio delle pietre calcaree e dei marmi, trasformandolo in gesso. A seguire le reazioni che descrivono tali processi (Lazzarini et al., 1986):



La diminuzione di pH dell'acqua meteorica (già ricca di anidride carbonica), dovuta alla formazione di acido solforico (e nitrico) fa aumentare la solubilità del carbonato di calcio, costituente principale di molti edifici e opere d'arte; esso si trasforma nel molto più solubile bicarbonato facilmente asportabile per dilavamento. Le parti più soggette a questo tipo di corrosione sono quelle più sporgenti, cornicioni ed elementi ornamentali per quanto riguarda gli edifici e, per esempio, i nasi di statue raffiguranti personaggi (Fig. 2.5). Oltre alla corrosione può verificarsi evaporazione di acqua con conseguente sviluppo di CO<sub>2</sub> e riprecipitazione, quindi, del carbonato (Lazzarini et al., 1986). Le croste di calcite secondaria, più dure del substrato stesso, col tempo tendono a cadere, lasciando la superficie sottostante decoesa e compromessa.

La presenza in atmosfera di anidride solforosa provoca anche la solfatazione dei materiali calcarei (trasformazione in gesso), che risulta essere la prima fase della formazione di "croste nere":



Nelle zone più riparate dalla pioggia battente o dal dilavamento di monumenti ed edifici storici, posti in ambiente urbano, tendono a formarsi depositi variamente coerenti e aderenti al supporto, chiamati "croste nere".

Dalla letteratura, sulla base dell'analisi di un gran numero di "croste nere" risulta che il componente in percentuale maggiore è generalmente il gesso, che spesso è mescolato a calcite di ricristallizzazione; il colore scuro deriva dall'inglobamento di particolato carbonioso che costituisce uno dei componenti principali, mentre alcuni ossidi metallici (prevalentemente di ferro) e alcuni silicati si trovano in percentuali molto minori.

Nella maggior parte dei casi si presentano come delle pellicole sottili e uniformi (Fig. 2.6) (da 0.5 a 2.3 mm di spessore); ma talvolta assumono un aspetto dendritico con spessore fino a 2 cm.

La "crosta nera" tende col tempo ad ispessirsi, ad indurirsi sempre di più e a divenire meno porosa; si accentua così la diversità di comportamento meccanico e termico tra di essa e la pietra sottostante.

Il danneggiamento estetico imputabile alle "croste nere" è l'aspetto meno allarmante del processo di degrado: il vero danno in realtà è legato ai fenomeni di rigonfiamento e di esfoliazione che avvengono durante la trasformazione della calcite in gesso (Fig. 2.7).



Fig. 2.5 – L'azione delle piogge acide risulta particolarmente evidente su questa statua realizzata in Westphalia (Germania); la foto A) è stata scattata nel 1908, la B) è del 1968: sono trascorsi solo 60 anni!.



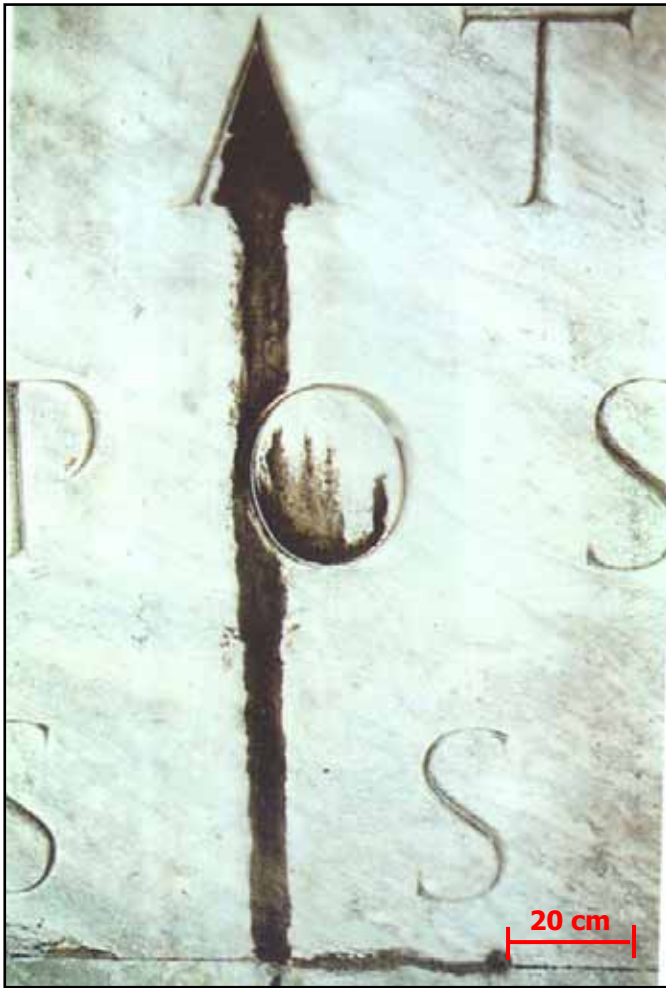


Fig. 2.6 – Colonna di Marc'Aurelio – particolare dell'epigrafe del 1587: l'acqua dilavante lungo la superficie viene deviata dall'incavo della A, per cui la zona sottostante non dilavata, appare come una colatura nera avente origine proprio dove l'acqua non ruscella.



Fig. 2.7 – Formazione delle "croste nere" ed esfoliazioni superficiali.

Altri sali che si trovano frequentemente sono gli ossalati. La loro presenza si manifesta con pellicole aderenti di colore che va dal giallo, all'arancio, al bruno e può avere differenti origini; le più accreditate sono: reazioni chimiche a carico di sostanze organiche utilizzate in passato come protettivi o a scopo estetico; residui di prodotti, estratti da piante contenenti acido ossalico, utilizzati per la lucidatura dei marmi; deposizione di particolato atmosferico, attività metabolica di licheni, funghi ed altri microrganismi.

Il marmo in opera, come quello in cava, subisce processi di alterazione di tipo meccanico dovuti a diversi fattori, non solo esterni, ma anche intrinseci al materiale e alla sua struttura interna. Uno dei problemi più frequenti del marmo è quello della disgregazione granulare, nota anche come decoesione intercristallina: tale forma di degrado è favorita dalla forte anisotropia dei carbonati ed è provocata essenzialmente dalle variazioni di temperatura o di pressione. Gli effetti risultanti sono la perdita di coesione della pietra (dando il cosiddetto "marmo cotto") con sensibili aumenti di porosità negli strati più esterni e caduta di materiale polverulento. Fenomeni di disgregazione e di fratturazione si hanno in occasione della precipitazione di un sale da una soluzione (a causa di una variazione della temperatura o dall'evaporazione dell'acqua) che, cristallizzando rapidamente e ciclicamente, possono creare tensioni all'interno del materiale (Lazzarini et al., 1986). I solfati sono i sali più frequenti e più importanti che interessano i problemi conservativi di svariate tipologie di opere lapidee nonché affreschi, rari sono i carbonati, mentre frequenti e dannosi sono i nitrati. A tali fenomeni, contribuiscono, inoltre, i cicli di gelo-disgelo che interessano l'acqua presente nei pori e che sono influenzati da molteplici fattori: le dimensioni dei pori, nonché la forma e la quantità, la velocità di raffreddamento dell'acqua e la frequenza dei periodi di congelamento (Cantisani, 2003).

Tra i processi di degrado del marmo vanno annoverati anche quelli biologici.

Sulle pietre esposte all'aperto, infatti, è quasi sempre presente una certa quantità di materia organica la cui provenienza può essere di varia natura: i trattamenti di restauro che per lungo tempo hanno visto l'uso di materiali tradizionali come cere ed oli, ma anche di materiali di nuova generazione e di sintesi come protettivi o consolidanti; escrementi di uccelli, ma anche resti di vecchie colonizzazioni biologiche e di biofilm, pollini e inquinamento atmosferico.

I più comuni agenti di biodeterioramento dei manufatti lapidei sono i microrganismi autotrofi (che si distinguono in chemiolitotrofi e fotoautotrofi), capaci di utilizzare sostanze inorganiche per sintetizzare le molecole organiche necessarie al loro fabbisogno nutrizionale. Gli organismi eterotrofi, invece, si instaurano sui resti organici inerti degli autotrofi; di

conseguenza, dal punto di vista dell'insediamento, essi vengono considerati agenti secondari del biodeterioramento.

In generale la colonizzazione biologica e l'intensità dei processi di biodeterioramento sono fortemente influenzati dalla disponibilità di acqua: per questo sono determinanti le caratteristiche del substrato, come la porosità e la permeabilità, oltre all'esposizione dell'oggetto rispetto alle condizioni ambientali in cui si trova.

I funghi sono organismi eterotrofi che necessitano di sostanze organiche per ricavarne energia e carbonio. Colonizzano i substrati lapidei in ambienti con umidità relativa e temperature elevate. La loro presenza si avverte dalla formazione di macchie più o meno superficiali e solitamente scure dovute al rilascio di pigmenti o alla presenza di micelio. I funghi esercitano sia un'azione meccanica che di tipo chimico sui materiali lapidei. L'azione chimica, dovuta al rilascio di acidi organici che, oltre a solubilizzare la pietra mediante una riduzione del pH, possono avere un'azione chelante nei confronti dei cationi metallici presenti nella pietra, ha un impatto più considerevole nei processi alterativi.

Alghe e cianobatteri sono i primi responsabili dei fenomeni di degrado delle pietre calcaree, dal momento che necessitano solo di luce, acqua, pochi composti inorganici e preferibilmente un substrato alcalino. Tra i primi organismi colonizzatori troviamo anche i licheni, associazione simbiotica tra un fungo ed un'alga o cianobatterio.

Il ruolo dei batteri e dei loro processi metabolici nella conservazione di pietre calcaree è stato studiato anche in vista di un loro possibile impiego nel campo del restauro: la naturale precipitazione di cristalli di carbonato di calcio da parte di alcuni tipi di microrganismi, infatti, è stata proposta come intervento conservativo nel restauro di monumenti (Perito et al., 2000).

## 2.2 – Metodi analitici

La complessità di uno studio di questo tipo è legata al fatto che tutte le informazioni fornite dai sensori iperspettrali dovranno essere integrate e validate da analisi di tipo "tradizionale". E' necessario, infatti, affiancare alla spettroscopia di riflettanza una o più tecniche elementari per confermare i dati precedentemente ottenuti, in modo da supportare l'interpretazione degli spettri acquisiti e individuare eventuali interferenze tra segnali di diversi elementi. Si tratta di trovare un protocollo di analisi tale da convalidare i risultati forniti dalla tecnica iperspettrale, verificarne la fattibilità ed, eventualmente, migliorarne le prestazioni. Risulta evidente quindi come, lo sviluppo di procedure analitiche di validazione sia un punto assai delicato e particolarmente importante. La tecnica è innovativa e sperimentale, sia da un punto di vista della strumentazione (Hyper SIM-GA è in una versione prototipale e ne esistono, in tutto, solamente due configurazioni) che del tipo di applicazione (ai Beni Culturali).

Inizialmente saranno trattati i diversi tipi di tecniche analitiche utilizzate volte sia a caratterizzare la composizione mineralogica e chimica delle varie tipologie di materiali presenti nella scena indagata, sia all'acquisizione dei dati iperspettrali. Un'altra parte sarà invece destinata alla descrizione del processo di elaborazione a cui un'immagine iperspettrale, una volta acquisita via remote sensing, deve essere sottoposta affinché possa essere impiegata per poter estrarre informazioni concernenti le caratteristiche (in termini di composizione minerochimica e di struttura fisica del materiale) del target investigato.

### 2.2.1 – Preparazione dei campioni

I campioni di marmo (in alcuni casi frammenti, talvolta polveri, "grattando" la parte superficiale del materiale lapideo) sono stati adeguatamente preparati prima di essere sottoposti alle analisi mineralogiche e chimiche.

Per ogni campione è stata ottenuta una polvere (previa macinazione con un mortaio di agata) per le analisi in XRD.

Alcuni frammenti sono stati scelti per l'analisi mineralogica in microscopia ottica in luce trasmessa e in luce riflessa. Per quanto riguarda le sezioni sottili, i frammenti vengono incollati su un apposito vetrino e assottigliati tramite abrasione fino ad ottenere uno spessore

ottimale di 30  $\mu\text{m}$ . Per l'osservazione in microscopia ottica in luce riflessa, invece, i frammenti sono stati inglobati in resina poliestere e successivamente lucidati tramite paste diamantate di granulometria decrescente (da 6.3 a 1  $\mu\text{m}$ ) con il supporto di un apposito lubrificante.

Parallelamente alle indagini diagnostiche sono state preparate in laboratorio delle miscele dei principali composti costituenti l'oggetto in esame (calcite, gesso, ossalati), addizionati o meno di differenti percentuali di carbone, al fine di simulare i depositi di alterazione e fornire degli standards per la calibrazione e la taratura dei sensori iperspettrali.

Le miscele sono state ottenute utilizzando come solvente l'isopropanolo ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ), sotto continua agitazione per 24 ore. Una volta omogeneizzate, le polveri sono state pressate su supporto di acido borico come si è soliti fare per la realizzazione di pastiche per fluorescenza con diametro 5 cm.

Per l'ottenimento dell'ossalato di calcio monoidrato è stata preparata una soluzione di  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (60gr) addizionato con 10 gr di acqua. Ad ebollizione sono stati aggiunti 10 gr di acido ossalico e l'ossalato che si viene a formare precipita immediatamente. Successivamente viene abbassata la temperatura ed interrotta l'agitazione. L'ossalato di calcio monoidrato ottenuto è stato lavato con acqua per eliminare l'acido e successivamente in etanolo per eliminare l'acqua. La polvere di ossalato, raccolta e posta in un essiccatore, è stata poi analizzata con lo FT-IR in pasticca KBr, per verificare la natura del preparato.

Come carbonato di Ca e solfato di Ca bi-idrato sono stati rispettivamente utilizzati Carlo Erba RPE (Reagente Puro Erba) e MERCK pro analisi, mentre il carbone (Activated Carbon, Decolorizing) è un prodotto standard Sigma-Aldrich.

### 2.2.2 – Microscopia ottica a trasmissione

Lo studio per microscopia in luce trasmessa è stato effettuato utilizzando un microscopio ottico in luce trasmessa polarizzata a nicol paralleli (//) e nicol incrociati (X), con ingrandimenti degli obiettivi da 2.5X a 40X. Si basa sull'osservazione di sezioni di campione portato ad uno spessore di circa 30  $\mu\text{m}$  in modo da diventare trasparente alla luce (da qui il nome sezione sottile), incollato su appositi vetrini (Raccomandazione NorMaL 10/82, 1982; 14/83, 1983 in revisione e UNI 11176, 2006 e UNI 10924, 2001).

La tecnica consente l'osservazione delle caratteristiche ottiche delle fasi mineralogiche presenti e dei loro rapporti tessiturali.

### **2.2.3 – Microscopia ottica in riflessione**

Alcuni frammenti, prelevati in facciata, sono stati inglobati in resina poliestere al fine di ottenere delle "cross sections" (sezioni trasversali), che sono state osservate tramite microscopio ottico in luce riflessa con lo scopo di caratterizzare la stratigrafia del deposito di alterazione e di fornire un ausilio all'indagine in microscopia elettronica a scansione. Un numero maggiore di frammenti, tal quali, è stato osservato in microscopia ottica in riflessione per una caratterizzazione generale. L'osservazione dei campioni in luce riflessa è stata effettuata con un microscopio Microscopio ottico Nikon Eclipse E600.

### **2.2.4 – SEM - EDS**

L'uso del microscopio elettronico a scansione è stato applicato ad alcune delle sezioni lucide, già osservate in microscopia ottica, previa opportuna metallizzazione a grafite. Questa analisi ha consentito il riconoscimento delle fasi presenti ed una più accurata e approfondita indagine stratigrafica dei frammenti, quindi la possibilità di comprendere lo stadio di avanzamento del degrado ed eventuali trattamenti utilizzati in facciata nel corso degli anni. Lo strumento impiegato è uno ZEISS EVO MA 15 con un sistema analitico in dispersione di energia e filamento a W. Le misurazioni sono state effettuate con un potenziale di accelerazione di 20 kV.

### **2.2.5 – Diffrazione a raggi X**

L'applicazione di questa metodologia analitica ha permesso di ottenere una caratterizzazione qualitativa delle fasi mineralogiche presenti.

Il campione (ridotto in polvere, previa macinatura) viene montato manualmente su una lastrina (in plexiglass o vetro o altro idoneo materiale) e posizionato nel porta-campioni dello strumento. Prima di effettuare l'analisi inoltre viene impostato un intervallo angolare e una idonea velocità di scansione a seconda del tipo di indagine che si intende effettuare.

Il diffrattometro impiegato è un PHILIPS PW 1050/37 con tubo ad anticatodo a rame e monocromatore a grafite, ed interfacciato con un software X PERT PRO, presso il

Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze. L'intervallo  $2\theta$  esplorato è compreso tra  $5^\circ$  e  $70^\circ$ , la velocità del goniometro di circa  $2^\circ/\text{minuto}$ . L'alimentazione del tubo è di 20 mA con un potenziale di accelerazione di 40 kV.

### 2.2.6 – Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

Nel campo della diagnostica per i Beni Culturali la spettroscopia IR ha un vasto utilizzo ed è affermata da molto tempo. È una tecnica di analisi qualitativa e semiquantitativa assai sensibile e che necessita di quantità di campione relativamente piccola.

Permette di individuare la natura chimica di tutte le sostanze organiche (oli, resine, colle, coloranti, ecc.) e di numerosissimi composti inorganici (carbonati, solfati, silicati, ossalati, alcuni pigmenti, ecc.).

La tecnica FT-IR presenta i migliori vantaggi nella zona del medio e lontano infrarosso, mentre, per la zona del vicino infrarosso, questo vantaggio non è così grande perché oltre al rumore proprio del rivelatore anche la sorgente dà un significativo contributo al rumore strumentale.

Nelle analisi per trasmissione viene misurato il rapporto  $I/I_0$  dove con  $I$  si intende l'intensità della radiazione dopo il passaggio nel campione e con  $I_0$  è indicata l'intensità originaria della radiazione. Quando si desidera registrare lo spettro IR di una sostanza opaca, è possibile eseguire una tecnica che non prevede l'attraversamento del campione da parte della radiazione, ma che si basa sul fenomeno della riflessione (rapporto di  $I_0/I$ ).

Lo strumento impiegato è un Perkin Elmer, FT-IR System 2000 (Fig. 2.8), presso i laboratori dell'Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (CNR -ICVBC) di Firenze che permette l'analisi di micro-campioni sia in cella di diamante (singoli grani prelevati sotto microscopio ottico con la punta di un ago) che in pasticca KBr (polvere). Gli spettri, quando effettuati con la tecnica della cella di diamante, vengono registrati solitamente da  $4000$  a  $370\text{ cm}^{-1}$  ( $2500 - 27030\text{ nm}$ ) con 32 scansioni ad una risoluzione spettrale di  $2\text{ cm}^{-1}$  (7260 punti di acquisizione per spettro); mentre con la tecnica della pasticca rimane costante il range di lavoro ( $4000 - 370\text{ cm}^{-1}$ ) e la risoluzione ( $2\text{ cm}^{-1}$ ) ma il numero delle scansioni diminuisce (solo 4), sufficienti comunque per una buona risoluzione, il che comporta anche tempi di lavoro notevolmente più bassi. In entrambi i casi le analisi sono state condotte per trasmissione.

Ciò ha permesso di confermare i risultati delle indagini diffrattometriche e, in alcuni casi, di individuare composti in tracce presenti sui campioni in polvere.

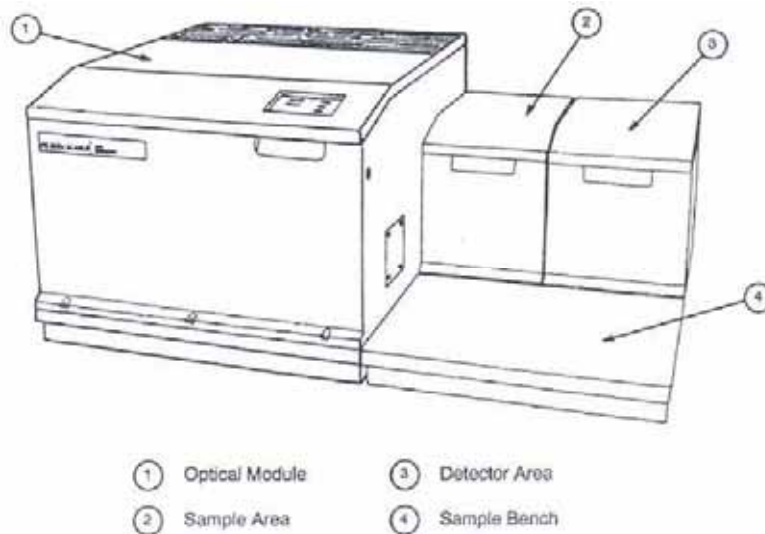


Fig. 2.8 – Parti principali da cui è costituito lo strumento FT-IR System 2000.

In particolare, le analisi mediante spettrofotometria infrarossa, utilizzando la tecnica della cella di diamante (Fig. 2.9), consentono di ottenere delle informazioni puntuali, impiegando quantitativi minimi di campione ( $\ll 0,5$  mg). Tramite questa tecnica è stato possibile effettuare dei micro-campionamenti stratigrafici dei singoli grani sui frammenti prelevati (per diverso grado di profondità nel frammento e colore ed opacità del grano), previa osservazione in microscopia ottica in luce riflessa, che hanno fornito delle informazioni importanti sulla composizione chimica e mineralogica dei depositi di alterazione del marmo.

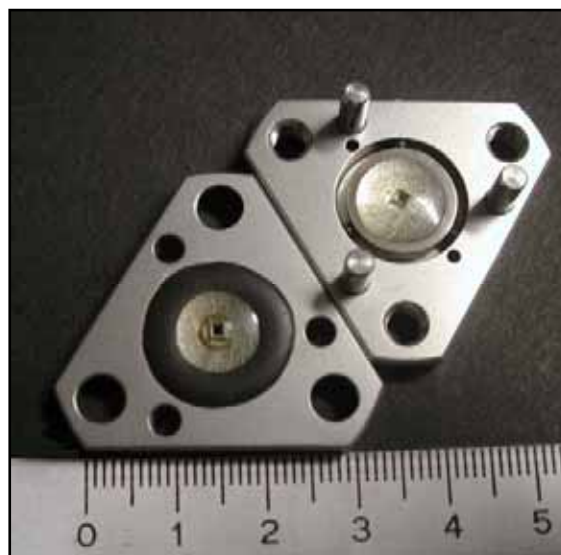


Fig. 2.9 – Cella di diamante.



### 2.2.7 – Fluorescenza a raggi X (XRF)

L'analisi per spettrometria di fluorescenza di raggi X fornisce la caratterizzazione qualitativa e quantitativa di elementi chimici presenti in un determinato materiale.

La geometria di tale spettrometria è la stessa di un diffrattometro: la dispersione dei raggi X secondari avviene tramite un cristallo analizzatore con "d" (distanza tra i piani reticolati del cristallo) noto. L'incognita della legge di Bragg in questo caso è rappresentata da  $\lambda$  che indica le lunghezze d'onda caratteristiche degli elementi chimici presenti nel campione.

Le misure XRF sono state realizzate con uno spettrometro PHILIPS PW 1480 a dispersione di lunghezza d'onda con tubo ad anticatodo Sc-Mo, presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze. Sono state sottoposte ad analisi le pasticche delle miscele standard preparate in laboratorio (cfr. par. 2.2.1) come verifica e validazione delle stesse, in funzione della taratura degli strumenti iperspettrali.

E' stato impiegato anche uno strumento portatile, per le indagini "in situ" sulle superfici marmoree degli "Avelli", con lo scopo di, misurando la quantità di S presente (in alcune zone opportunamente selezionate), avere una validazione "in situ" dell'effettiva concentrazione di gesso.

Per le caratteristiche tecniche, le condizioni operative ed i risultati delle misure si rimanda all'Appendice A1.

### 2.2.8 – Indagini colorimetriche

La necessità di effettuare misure cromatiche "in situ", come sarà più dettagliatamente specificato nei capitoli seguenti, è nata dal fatto che la risposta dei sensori iperspettrali può essere influenzata dalla presenza di sostanze colorate (ad esempio residui carboniosi di colore bruno-nero), con conseguente abbattimento del segnale (in termini di Profondità di Picco - PP) a parità di concentrazione. Tali misure sono state eseguite in corrispondenza dei punti di analisi effettuati mediante lo spettroradiometro portatile FieldSpec Pro (vedi caratteristiche tecniche al paragrafo 2.2.10); questi dati saranno poi confrontati con quelli ottenuti sulle miscele standard semplificate (con o senza aggiunta di carbone) al fine di trovare una correlazione tra componente cromatica (principalmente del fattore  $L^*$  = luminosità) e composizione (ad esempio contenuto in gesso) della superficie, efficienza della risposta spettrale.

Il colore è una questione di percezione e di interpretazione soggettiva. Poiché esiste una grande varietà di modi per esprimere un colore, risulta estremamente difficoltoso e impreciso descriverlo ad altre persone.

La colorimetria si basa sul fatto che persone diverse possono in generale convenire che radiazioni fisicamente differenti appaiono cromaticamente uguali, cioè possono essere d'accordo sulle uguaglianze tra sensazioni di colore. Scopo della colorimetria è esprimere il colore e i suoi attributi percettivi mediante numeri. Per fare questo è necessario stabilire una correlazione tra i vari attributi percettivi del colore e le grandezze della radiazione visibile.

Lo spazio di colore  $L^*a^*b^*$  (noto anche come CIELAB) è attualmente uno degli spazi di colore più diffusi per la misurazione del colore di un oggetto ed è ampiamente usato in tutti i campi. È uno degli spazi colorimetrici uniformi definiti nel 1976 dalla CIE (Commission Internationale d'Eclairage). In questo spazio di colori,  $L^*$  indica la luminosità mentre  $a^*$  e  $b^*$  le coordinate di cromaticità. La figura 2.10 rappresenta il solido dei colori per lo spazio  $L^*a^*b^*$ . In questo diagramma,  $a^*$  e  $b^*$  indicano le direzioni del colore:  $+a^*$  è la direzione del rosso,  $-a^*$  è la direzione del verde,  $+b^*$  è la direzione del giallo e  $-b^*$  è la direzione del blu.

I colori che stanno sull'asse  $L^*$ , cioè che hanno coordinate  $a^* = b^* = 0$ , sono i colori acromatici (bianco, nero, grigi) e i valori su questo asse vanno da zero (nero) a 100 (bianco). A partire dalle coordinate di due campioni in  $L^*a^*b^*$  (riferiti allo stesso bianco) si possono calcolare le differenze in valore assoluto per ognuna delle coordinate. La differenza complessiva, detta differenza di colore CIE 1976, è definita dalla seguente equazione:

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

I colorimetri sono strumenti in grado di fornire un'indicazione quantitativa del colore misurato e pertanto di rilevare differenze di colore anche piccole e di esprimerle sotto forma numerica, secondo degli standards internazionali.

Lo strumento utilizzato è un colorimetro della KONICA MINOLTA Chroma Meter CR-400.

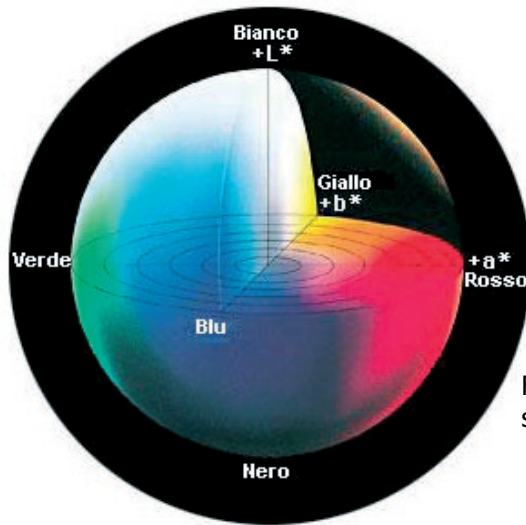


Fig. 2.10 – Rappresentazione del solido dei colori nello spazio colore  $L^*a^*b^*$ .

### 2.2.9 – Sistema Iperspettrale Multisensoriale - Hyper SIM-GA

Il sistema iperspettrale Hyper SIM-GA, messo a punto da Selex Galileo S.p.A. ed ancora in versione sperimentale, è un metodo di rilevazione di immagini totalmente passivo (cfr. par. 1.3). Avvalendosi del sistema di scansione "pushbroom"<sup>1</sup> (Fig. 2.11 e Tab. 2.1) che acquisisce immagini al nadir, lo strumento è caratterizzato da una testa ottica (Optical Head) che contiene due sensori elettro-ottici: si tratta di telecamere dotate di ottiche specializzate (spettrometri) che consentono di rilevare immagini, che coprono sia la banda del visibile/vicino infrarosso (Very Near Infra Red, VNIR: 400-1000 nm) che la banda del medio infrarosso (Short Wave Infra Red, SWIR: 1000-2450 nm), con un elevato numero di canali e quindi un'elevata risoluzione spettrale. Uno dei punti di forza del sistema è la modularità. Infatti le due camere (VNIR e SWIR) sono fisicamente separate e installate su di una stessa piastra di supporto meccanico che permette il co-allineamento dei rispettivi campi di vista. Questa scelta consente di realizzare strumenti estremamente compatti e leggeri compatibili sia con piccole piattaforme (inclusi UAV: Unmanned Aerial Vehicle e ULM: Ultra-Léger Motorisé) che con grandi aerei civili e militari.

<sup>1</sup> Si tratta di un metodo di scansione che prevede l'osservazione simultanea di un'intera riga dell'immagine mediante un vettore di elementi, uno per ciascun pixel della riga. Anziché lo specchio oscillante, come nel caso della scansione meccanica, si usa un array di rivelatori, detti CCD (Charged Coupled Device), situato nel piano focale del sistema di lenti.

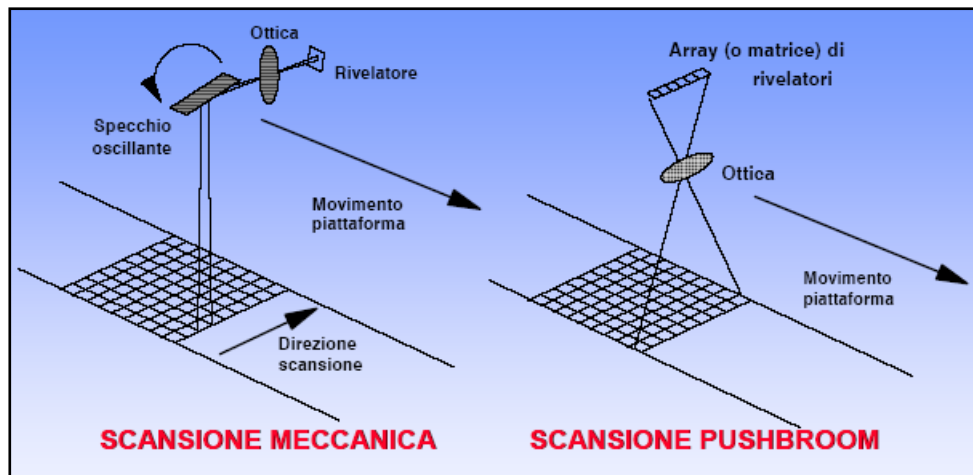


Fig. 2.11 – Tecniche di scansione meccanica e pushbroom a confronto.

	<b>SCANSIONE MECCANICA</b>	<b>SCANSIONE PUSHBROOM</b>
<b>VANTAGGI</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Rivelatori infrarosso medio e termico</li> <li>•Elevato campo di vista</li> <li>•Focalizzazione su area limitata (ottica più semplice)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•No parti mobili</li> <li>•Più semplice e affidabile</li> <li>•Maggiore fedeltà geometrica</li> <li>•Tempo di permanenza sul pixel (di integrazione) lungo (*)</li> <li>•Minor costo</li> </ul>
<b>SVANTAGGI</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Parti mobili</li> <li>•Distorsioni geometriche</li> <li>•Tempo di permanenza sul pixel breve (*)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Intercalibrazione dei rivelatori</li> <li>•No infrarosso termico</li> <li>•Limiti nelle dimensioni dell'array = limitato campo di vista</li> <li>•Focalizzazione sull'array (ottica più complessa)</li> </ul>

(\*) Ogni rivelatore acquisisce un determinato pixel di una riga dell'immagine. Ciò assicura tempi di integrazione più lunghi ovvero migliore risoluzione geometrica a parità di risoluzione radiometrica e spettrale.

Tab. 2.1 – Tecniche di scansione meccanica e pushbroom a confronto.

La testa ottica contiene anche uno strumento GPS/INS che acquisisce dati inerziali e GPS necessari per geo-referenziare e geo-rettificare le immagini riprese, correggendo le normali variazioni di assetto del velivolo durante le acquisizioni. Tutti i dati iperspettrali, presenti nelle immagini acquisite dalla testa ottica, vengono inviati ad un sistema di acquisizione (Server), che li processa e memorizza in hard-disks rimovibili. Il Server svolge anche compiti di interfaccia uomo-macchina.

Le specifiche nominali della testa ottica Hyper SIM-GA sono riportate in tabella 2.2 (cfr. con le caratteristiche degli altri strumenti iperspettrali descritti nel par. 1.3.1.).

La particolare configurazione strumentale e di acquisizione dati mediante sensore Hyper SIM-GA, consente infatti di impiegare lo strumento anche da postazione a terra fissa, in aggiunta

a quella su piattaforma aerea, a vantaggio di una maggiore flessibilità sperimentale nella fase di test e validazione dei risultati (Fig. 2.12).

Le immagini che vengono acquisite contengono informazioni sia di tipo spaziale (stessa informazione dimensionale fornita da una normale telecamera in bianco-nero che a colori) che di tipo spettrale (informazione sulla composizione del materiale presente nella scena che permette di classificarlo, mediante un'opportuna elaborazione dei dati acquisiti, in base alla sua specifica "firma spettrale").

	<b>VNIR</b>	<b>SWIR</b>
<b>Banda Spettrale</b>	400-1000nm	1000 –2450nm
<b>Campionamento Spettrale</b>	1.2nm	5.8nm
<b>Canali Spettrali</b>	512	256
<b>Pixel Spaziali</b>	1024	320
<b>IFOV per pixel</b>	0.722mrad	1.33mrad
<b>FOV</b>	±20.71°	±12.04°
<b>Risoluzione</b>	12 bit	14 bit
<b>Capacità memoria</b>	200GB	
<b>Autonomia</b>	1h	

Tab. 2.2 – Specifiche nominali di Hyper SIM-GA.



Fig. 2.12 – Modello prototipale di Hyper SIM-GA con configurazione sia da piattaforma aerea che a terra grazie all'ausilio del cavalletto.

Lo stesso sistema iperspettrale, in versione dimostratore, è stato già installato a bordo di diversi velivoli, tra cui un velivolo CASA-212 della spagnola INTA ed il P68 Viator del Consorzio Telaer. Il primo volo, avvenuto con successo, è datato 15 dicembre 2005 e prevedeva il sorvolo di aree della costa toscana appositamente predisposte con l'installazione di target di riferimento a terra e scelte in base a caratteristiche morfologiche e geologiche di interesse.

I tecnici di Selex Galileo S.p.A. hanno recentemente effettuato l'adattamento e l'ottimizzazione della configurazione di Hyper SIM-GA in termini di massa totale (testa ottica e batterie), tempo massimo di acquisizione, consumi di energia alla piattaforma ultraleggera di proprietà del Dipartimento di Scienze della Terra (FOLDER della GROPPA s.r.l., Fig. 2.13).

La testa ottica è appoggiata in corrispondenza di una botola creata appositamente al posto del sedile del passeggero e che viene aperta dal pilota dopo il decollo, prima dell'inizio dell'acquisizione. L'intero sistema, comprensivo delle camere VNIR e SWIR e del pancromatico, insieme con il computer portatile e l'alimentatore, viene alloggiato all'interno di un rack metallico fissato alla carlinga attraverso una piastra di raccordo. Questa piastra di supporto meccanico permette il co-allineamento dei campi di vista delle due camere iperspettrali. La figura 2.14 b illustra, sulla base dello schema di installazione della testa ottica nella botola, come sono orientati gli assi X (velocità), Y (campo di vista) e Z (nadir). Il rack è ammortizzato tramite vibra-shock, per prevenire il malfunzionamento degli hard-disks in seguito a fenomeni di shock meccanico durante il decollo e l'atterraggio. La configurazione finale pronta per il volo è visibile in figura 2.14 a.



Fig. 2.13 – Aereo ultraleggero di proprietà del Dipartimento di Scienze della Terra – Dipartimento della Protezione Civile.

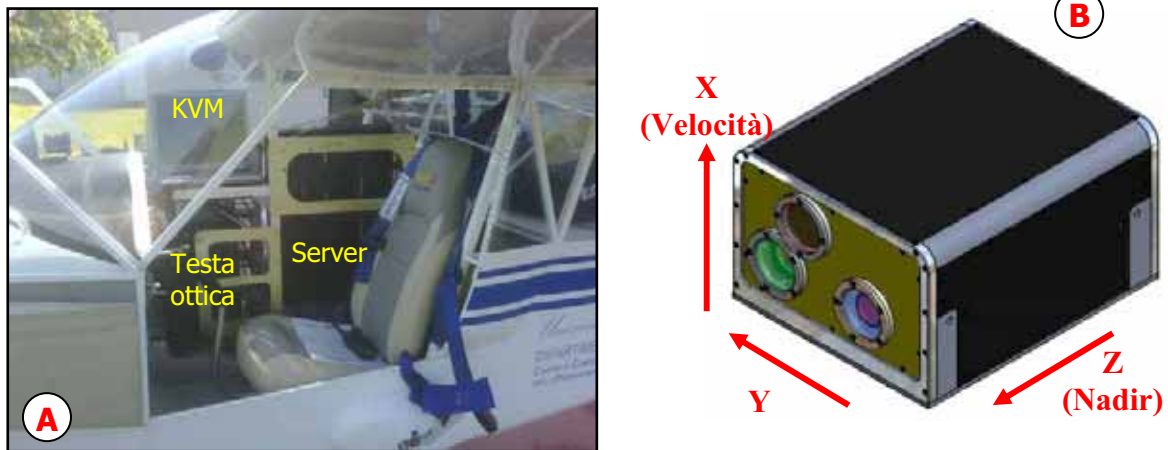


Fig. 2.14 – A) Configurazione finale dell'intero sistema all'interno dell'ultraleggero; B) Testa ottica del sistema Hyper SIM-GA.

### 2.2.10 – Spettrometro Fieldspec Pro

L'ASD (Analytical Spectral Devices) Fieldspec Pro (Fig. 2.15) è uno spettrometro<sup>2</sup> da campo che consente di effettuare misure di riflettanza e radianza (flusso radiante emesso da una sorgente estesa per unità di angolo solido e per unità di area proiettata su un piano normale alla direzione considerata), le cui caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 2.3.



<b>Intervallo spettrale</b>	350-2500 nm
<b>Risoluzione spettrale</b>	3-10 nm
<b>Numero di bande</b>	2151
<b>Intervallo di campionamento</b>	1.4 nm (350-1000 nm) 2 nm (1000-2500 nm)
<b>Frequenza di acquisizione</b>	10 spectra/sec

Tab. 2.3 – Caratteristiche tecniche.

Fig. 2.15 – Spettrometro portatile ASD Fieldspec 3 Pro Full-Range (350-2500 nm).

<sup>2</sup> Strumento costituito da un radiometro accoppiato ad un monocromatore, che misura l'energia radiante emessa da un corpo in un definito intervallo di lunghezza d'onda.

Il FieldSpec Pro è stato progettato per acquisire in continuo gli spettri in un intervallo di lunghezze d'onda (range spettrale) che va dal visibile (VIS), all'infrarosso vicino (VNIR), all'infrarosso medio o a onde corte (SWIR). All'interno di questo intervallo (350-2500 nm) è in grado di acquisire una media di 10 spettri al secondo (ASD Technical Guide, 2007).

Il campo di vista (Field Of View - FOV) è il diametro (di solito in gradi) che lo strumento è in grado di osservare a terra, ovvero la grandezza del campione che può essere osservato (Fig. 2.16). Dipende di solito dal tipo di ottica che viene montata sullo strumento e anche dalla distanza a cui ci si pone a fare la misura, come mostra la relazione seguente (ASD Technical Guide, 2007):

$$Y = 2 X \cdot \sin(A/2) / \cos(A/2)$$

dove A è l'angolo del campo di vista, X è la distanza dalla superficie e Y è il diametro del campo di vista (Fig. 2.16). Maggiore è la distanza dell'oggetto ripreso dalla sonda e maggiore è l'area investigata.

La fibra ottica nuda ha un campo di vista di 25° e sono disponibili anche le ottiche da 1°, 2°, 8° e 10° che permettono misure più puntuali.

La risoluzione spettrale è la più piccola caratteristica spettrale che lo spettrometro può risolvere e va nel caso del FieldSpec Pro da 3 a 10 nm; l'intervallo spettrale di campionamento invece è un intervallo in lunghezza d'onda tra i punti che misura lo spettrometro, in questo caso è 1.4 nm per la regione tra 350 e 1000 nm e 2 nm per la regione tra 1000 e 2500 nm.

Il range spettrale è l'intervallo di lunghezze d'onda che riesce ad acquisire in continuo e nel nostro caso va da 350 a 2500 nm.

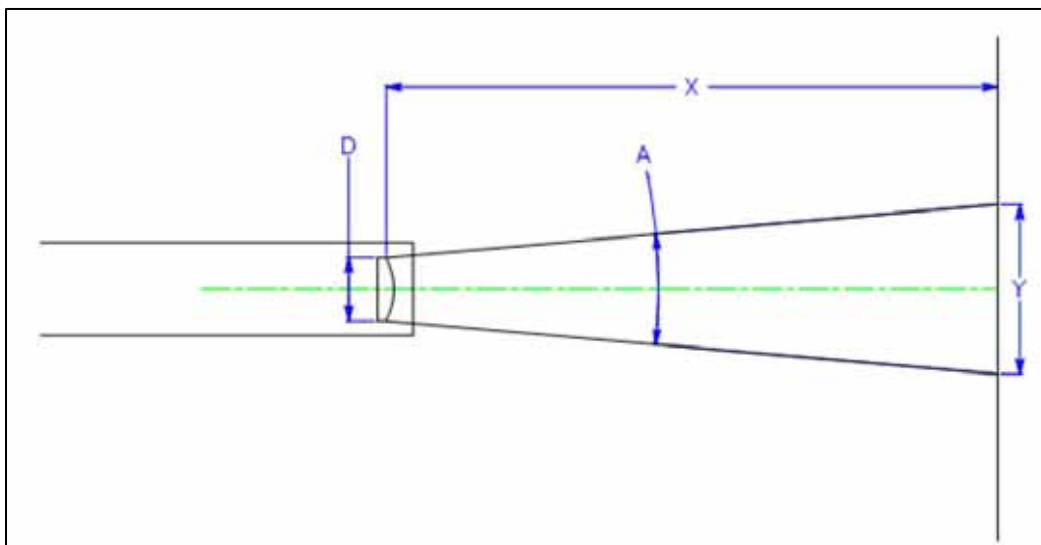


Fig. 2.16 – Campo di vista. D = effettivo diametro delle lenti; A = angolo del campo di vista; X = distanza dalla superficie; Y = diametro del campo di vista.



Lo strumento è stato configurato con tre detectors separati a seconda della lunghezza d'onda investigata:

- VNIR: 350-1000 nm;
- SWIR1: 1000-1830 nm;
- SWIR2: 1830-2500 nm.

L'intervallo VNIR utilizza un insieme di 512 fotodiodi (in silicio) che opera a temperatura ambiente, con un reticolo fisso come elemento dispersivo.

Invece, il rilevatore InGaAs (Arseniuro di Gallio e di Indio), a singolo elemento raffreddato termo-elettricamente, è usato nei due spettrometri SWIR1 e SWIR2, con griglie mobili che oscillano di 15° e che, attraverso i rilevatori, scansionano rapidamente lo spettro. Attraverso il movimento delle griglie, i rilevatori vengono sottoposti a diverse lunghezze d'onda: ogni spettrometro ha 600 canali e ogni canale ha un intervallo spettrale di campionamento di 2 nm (Fig. 2.17).

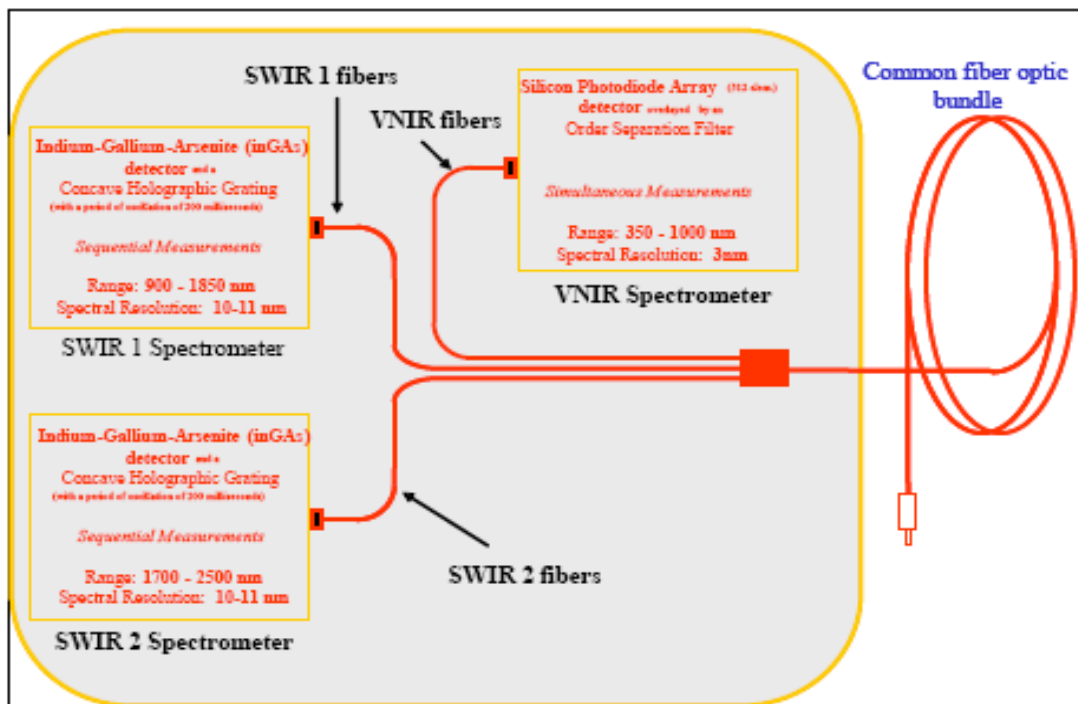


Fig. 2.17 – Rappresentazione schematica della struttura interna di uno spettroradiometro ASD Fieldspec Pro (ASD Technical Guide, 2007).

Questo strumento è stato concepito per campagne di telerilevamento per identificare, direttamente sul campo, i vari materiali in base alle loro firme spettrali che, essendo caratteristiche, permettono di riconoscerli in maniera univoca. Grazie alla notevole risoluzione spettrale, conseguenza dell'elevato numero di bande, le misure di riflettanza raccolte con il Fieldspec Pro consentono di accrescere le conoscenze sulle proprietà spettrali dei materiali e

di metterle in relazione con le altre loro caratteristiche. Le informazioni puntuali così ottenute servono nell'interpretazione delle immagini iperspettrali acquisite sotto le stesse condizioni di illuminazione, ossia lo stesso giorno alla stessa ora, oltre che per la loro calibrazione e validazione. La qualità delle misure viene influenzata da vari fattori come ad esempio le fonti di illuminazione, le caratteristiche atmosferiche, il campo di vista dello strumento e altre variabili temporali come le nuvole e la temperatura.

Il Fieldspec Pro ha dimensioni ridotte, e per questo è facilmente trasportabile, ed è fornito di batterie, zaino e computer portatile per l'uso sul terreno, sfruttando la radiazione solare, ma può in alternativa essere utilizzato in laboratorio predisponendo un'opportuna apparecchiatura d'illuminazione. Presso il Dipartimento di Scienze della Terra è stato infatti allestito un impianto dedicato (Fig. 2.18) formato da due lampade alogene-tungsteno (24V; 70 W), collegate ad un alimentatore di corrente stabilizzata (TTi EX354D; Dual Output; 35V; 4A; 280W). Le lampade sono posizionate lateralmente rispetto al campione, ad una distanza di 60 cm da esso e inclinate di 45°. La fibra ottica è posta in posizione nadirale, ad un'altezza di 5-10 cm al di sopra del campione, determinando un campo di vista sul tavolo ottico di circa 2-4.5 cm in diametro.

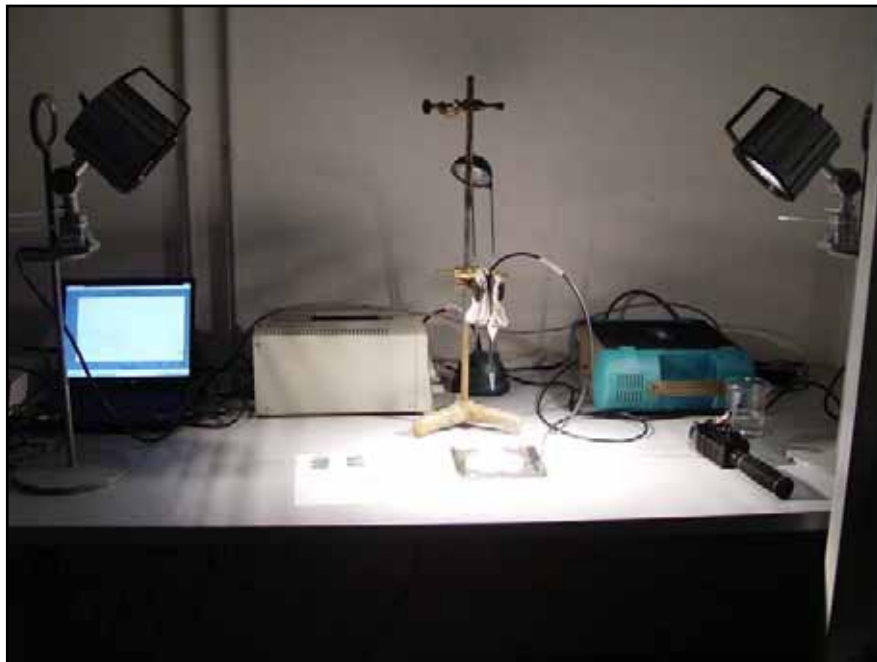


Fig. 2.18 – Sistema di illuminazione allestito presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze.

Lo spettroradiometro, grazie all'impiego di un dispositivo auto-illuminante, applicabile alla fibra ottica, detto "sonda a contatto" (Fig. 2.19), può essere utilizzato sul terreno anche

indipendentemente dalle condizioni di illuminazione solare. Questo accessorio permette di effettuare misure a contatto diretto con l'oggetto di ripresa mediante una lampada alogena da 5 W e, posto a contatto con il campione, è caratterizzato da un campo di ripresa ellittico di dimensioni 12mm x 10mm (Fig. 2.20).

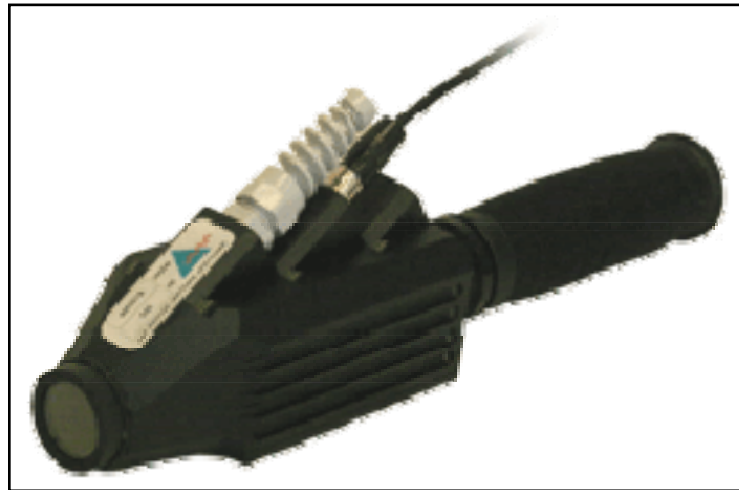


Fig. 2.19 – Sonda a contatto.

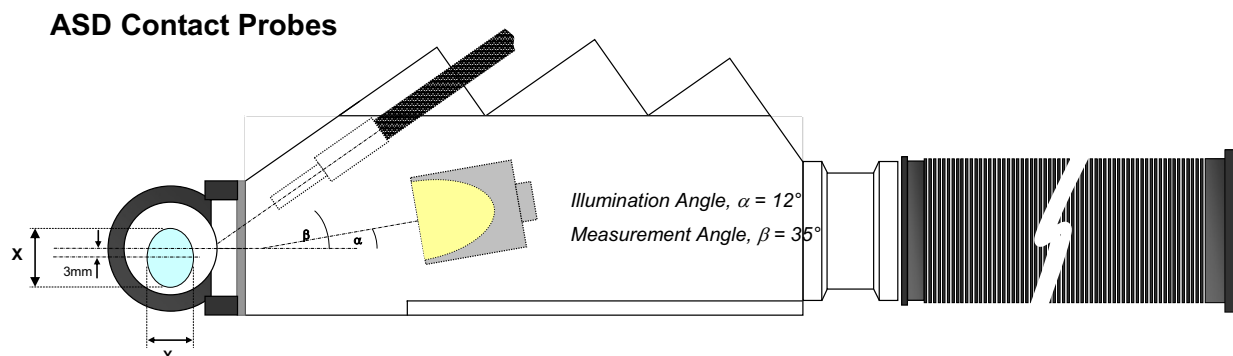


Fig. 2.20 – Modello interno della sonda a contatto.

Il Fieldspec Pro riesce ad elaborare due tipologie di misure: il digital number (DN) (i numeri 16-bit che rappresentano l'output di ogni detector) e la riflettanza, definita come il rapporto tra l'intensità della luce riflessa dalla superficie del campione e quella della luce incidente. Lo spettro di riflettanza viene ottenuto istantaneamente come rapporto tra lo spettro di un materiale di riferimento e lo spettro del campione. Il materiale o pannello di riferimento (o "bianco") è lo Spectralon, una resina termoplastica (PTFE: politetrafluoretilene) che possiede approssimativamente un valore di riflettanza circa 1 per tutto l'intero range spettrale investigato (350-2500 nm). Durante una campagna di misure è consigliabile ripetere il bianco

ogni qual volta cambino le condizioni di illuminazione, temperatura, umidità o di copertura luminosa.

Per migliori risultati, lo Spectralon dovrebbe essere posizionato nelle stesse condizioni di distanza e di angolo dalla fibra ottica che saranno usati per il campione durante le misure (ASD Technical Guide, 2007).

Gli spettri così ottenuti mostreranno le lunghezze d'onda nelle ascisse e la riflettanza nelle ordinate.

Una caratteristica operativa importante dello strumento è la possibilità di scegliere il numero di spettri da mediare, durante la raccolta di un dato su un determinato materiale, prima di acquisire quello definitivo. In condizioni di cielo stabile e sereno, è consigliabile utilizzare un numero massimo di 100 acquisizioni, mentre se le condizioni atmosferiche sono instabili è opportuno scendere anche a 10 misure, in quanto il numero di acquisizioni è direttamente proporzionale ai tempi di registrazione del dato. Questa operazione permette di acquisire una firma più rappresentativa per ciascuna superficie, poiché attenua il rumore strumentale.

Prima di iniziare a lavorare, a seconda delle condizioni di luce, è necessario ottimizzare (aggiustare la sensibilità dello strumento in base alle condizioni di illuminazione) lo strumento. Si tratta, quindi, di ottimizzare regolarmente i detectors, sotto condizioni di campo, per evitare la saturazione.

Successivamente si esegue la Dark Current, che si riferisce alla corrente generata all'interno del detector in assenza di altri fotoni esterni. La Dark Current si aggiunge al segnale generato dalla misura della radiazione ottica esterna ed è diversa dal rumore perché è relativamente stabile e varia con la temperatura (ASD Technical Guide, 2007).

Una volta terminata l'ottimizzazione, si effettua la calibrazione del pannello bianco.

Nel caso di una cattiva calibrazione si può notare uno scalino (un brusco salto che interrompe la continuità dello spettro) a 1000 nm in corrispondenza del passaggio tra il primo e il secondo sensore. La soluzione a questo problema è quella di rimanere stabili con la sonda ed aspettare una nuova acquisizione.

Il software RS<sup>3</sup>, in dotazione con lo strumento, consente di effettuare le operazioni e i comandi (sopra descritti) da effettuare per la raccolta degli spettri di riflettanza (Tab. 2.4).

Il programma ViewSpec Pro versione 5.6 (anch'esso in dotazione) permette di visualizzare gli spettri, una volta acquisiti e salvati, e di esportarli come files nel formato desiderato (ASD Technical Guide, 2007).

<b>Software RS3</b>	<b>Descrizione del comando</b>
<b>Adjust Configuration</b>	Scelta del tipo di ottica, del tipo di misura e del tipo di scansioni
<b>Opt</b>	Ottimizzazione
<b>Dark Current</b>	Definizione del tempo di integrazione dello strumento
<b>White Reference</b>	Calibrazione del bianco
<b>Control-Spectrum Save</b>	Salvataggio degli spettri

Tab. 2.4 – Descrizione dei comandi del software RS<sup>3</sup>.

Il diagramma di flusso che segue (Fig. 2.21) schematizza il tipo di impiego e di correlazione di tutte le tecniche finora illustrate. Come sarà spiegato meglio nei prossimi capitoli, sia il Fieldspec Pro (con l'ausilio delle indagini colorimetriche) che Hyper SIM-GA sono stati applicati "in situ" con lo scopo di ottenere una mappa della distribuzione del gesso presente sulle porzioni in marmo degli Aveli della chiesa di Santa Maria Novella. La fluorescenza a raggi X portatile è stata impiegata, oltre che in laboratorio, "in situ" per misurare effettivamente la quantità di gesso, facendo da ponte tra le analisi di tipo "tradizionale" effettuate sui frammenti prelevati e quelle ottenute impiegando sensori iperspettrali.

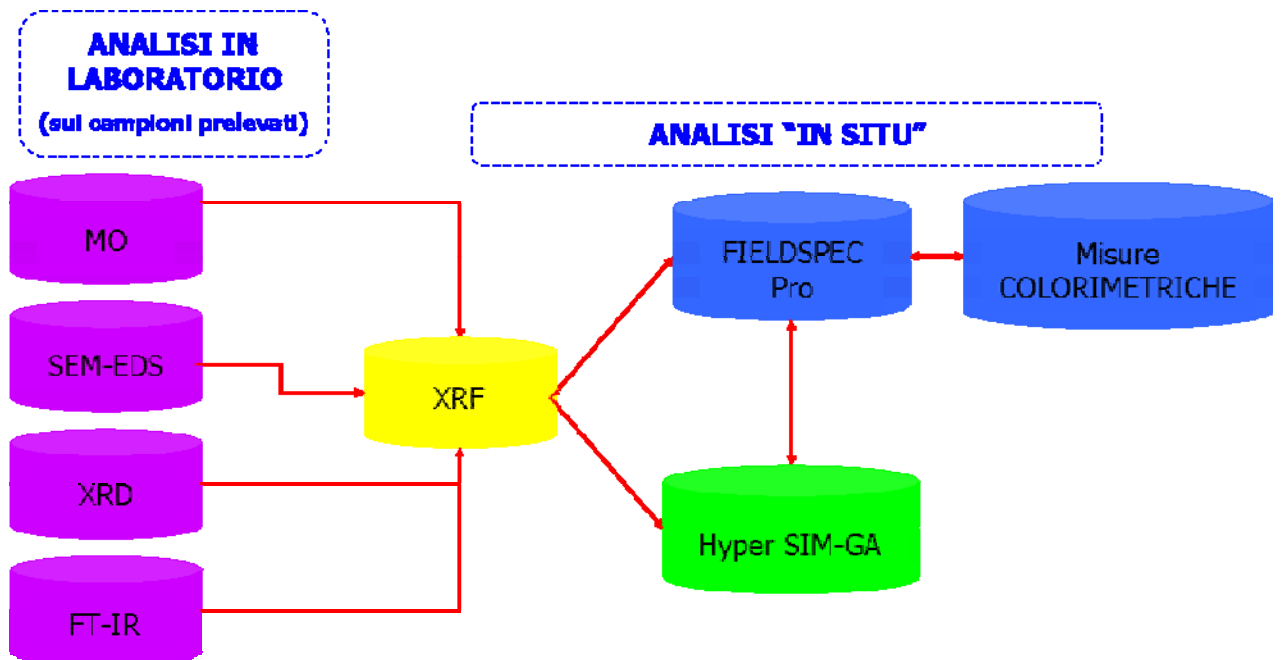


Fig. 2.21 – Schema di lavoro.

## 2.3 – Analisi dei dati iperspettrali

### 2.3.1 – Elaborazione delle immagini

Le immagini acquisite via remote sensing, oltre che ad essere impiegate per un'interpretazione visuale con lo scopo di discriminare meglio le forme contenute, possono essere utilizzate per estrarre informazioni concernenti gli elementi presenti nella scena.

Inizialmente l'immagine subisce una pre-elaborazione che consiste in una serie di trattamenti effettuati per correggere eventuali errori verificatisi durante l'acquisizione dei dati. La figura 2.22 schematizza la procedura di correzione dei dati telerilevati.

Il passaggio da dati grezzi (Digital Number), acquisiti da aereo con spettrometri ad immagine di tipo push-broom (come Hyper SIM-GA), ad immagini di radianza al sensore, è inevitabilmente connessa ad una corretta procedura di calibrazione del sensore, sia in termini di risposta spettrale (intervallo e risoluzione spettrale) che radiometrica (conversione del segnale digitale in unità fisiche elettromagnetiche) (Barducci e Pippi, 1997; 2001).

La calibrazione radiometrica invece serve a convertire la risposta del sensore in unità fisiche assolute ossia nel valore di radianza al sensore. Ciò comporta che siano determinati i valori della corrente di buio del sensore insieme ai coefficienti di guadagno (costituita dai coefficienti di conversione da segnale digitale in unità fisiche di radianza al sensore –  $W/m^2 \cdot sr \cdot nm$  – watt su metro quadro su steradiante su nanometro) per ogni elemento fotosensibile che compone il sensore utilizzato. Il segnale medio di buio dipende fortemente dal tipo di sensore, dall'elettronica di acquisizione, dalla temperatura di lavoro e da possibili effetti di interferenza elettromagnetica (Barducci et al., 2002). Per determinare la corrente di buio in laboratorio si devono eseguire misure ripetute nel tempo del segnale di buio cioè in assenza di illuminazione, in modo da poter calcolare la sua statistica indipendentemente per ogni elemento fotosensibile del rivelatore a matrice.

Il secondo passo riguarda la calibrazione di "flat field" che ha lo scopo di rimuovere tutti quei modelli di rumore di tipo "coerente" che degradano seriamente la qualità di un'immagine. Si tratta di misurare e quindi correggere le variazioni locali di sensibilità dei singoli elementi fotosensibili del rivelatore. Questo profilo di correzione dovrebbe essere determinato prima dell'acquisizione attraverso misure in laboratorio, oppure direttamente durante la ripresa, attraverso una procedura dedicata. In laboratorio è prassi comune utilizzare come riflettore standard un pannello di Spectralon e/o una sfera integratrice ed una sorgente primaria di irradianza, costituita da una o più lampade a incandescenza (alogene) la cui alimentazione

sia controllata. Qualsiasi inaccuratezza nella calibrazione radiometrica si riflette nella presenza di strisciate lungo la direzione di volo. Questo tipo di disturbi è presente nelle immagini acquisite da qualunque sensore, indipendentemente dalle sue caratteristiche tecniche e da come l'immagine viene formata. Tale effetto può essere quasi del tutto eliminato ricorrendo ad un oculato filtraggio delle immagini.

Quando non è possibile calibrare il sensore in un laboratorio vengono effettuate le cosiddette correzioni vicarie utilizzando misure in campo eseguite in aree test appositamente attrezzate in concomitanza con l'acquisizione del sensore montato su aereo o satellite. L'idea di base della calibrazione vicaria è quella di ricavare i dati di corrente di buio e di guadagno di ogni elemento fotosensibile del rivelatore dal confronto tra i dati di radianza al sensore calcolati e quelli simulati utilizzando una opportuna modellizzazione basata su un codice di trasferimento radiativo quale il MODTRAN (vedi in seguito), in cui vari parametri atmosferici e la riflettanza della superficie osservata risultano noti in quanto misurati.

A questo punto le immagini sono radiometricamente corrette, cioè ad ogni pixel è associato uno spettro di radianza al sensore in unità fisiche elettromagnetiche (Barducci et al., 2002).

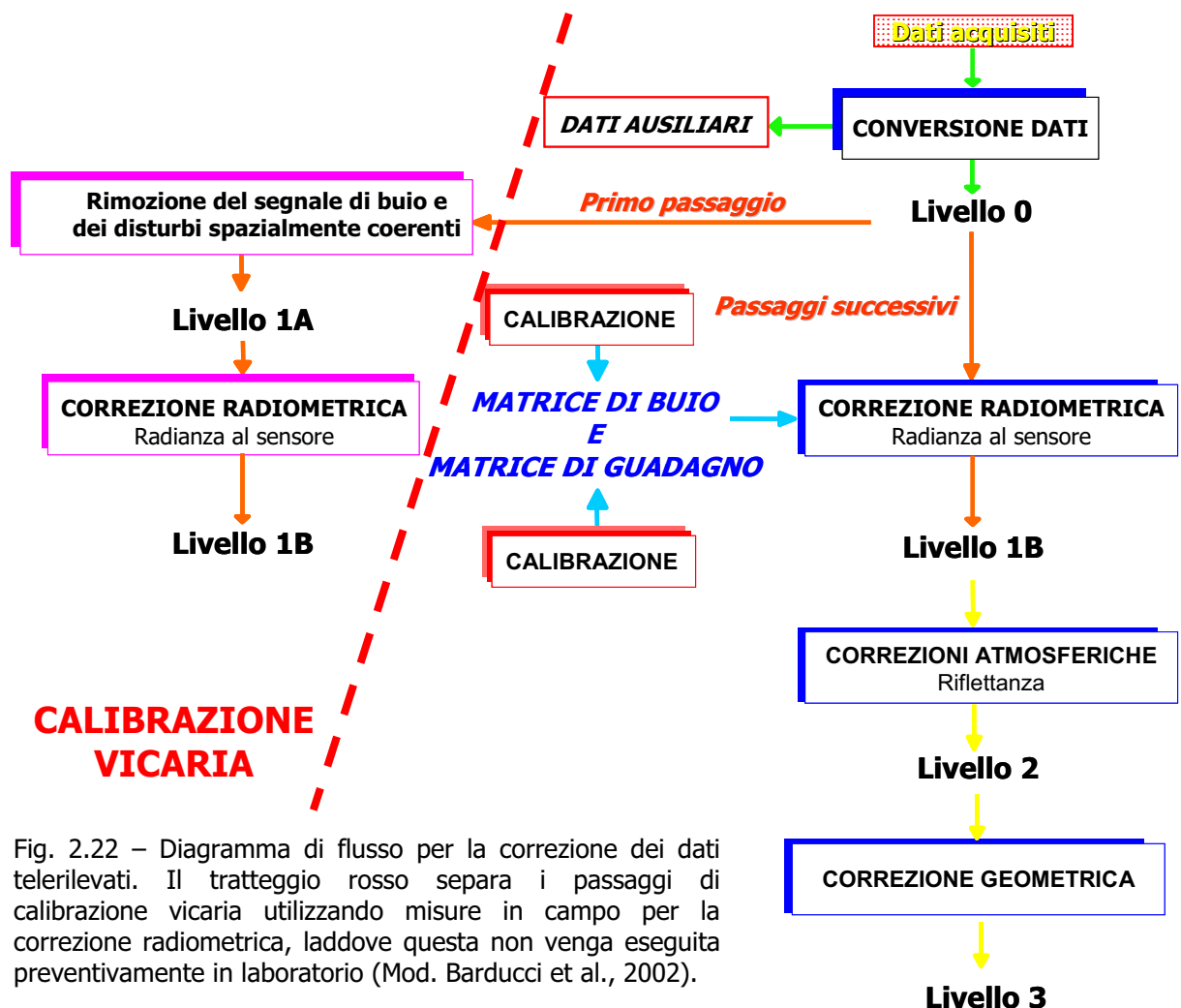


Fig. 2.22 – Diagramma di flusso per la correzione dei dati telerilevati. Il tratteggio rosso separa i passaggi di calibrazione vicaria utilizzando misure in campo per la correzione radiometrica, laddove questa non venga eseguita preventivamente in laboratorio (Mod. Barducci et al., 2002).

Il segnale che il sensore acquisisce è un segnale complesso, cioè è la risultante di molteplici componenti che influenzano la propagazione dell'energia, sotto forma di onde elettromagnetiche, dalla sorgente al sensore stesso. La radiazione solare viene parzialmente assorbita e diffusa, così come la superficie terrestre viene irradiata sia direttamente dal Sole che per diffusione attraverso l'atmosfera circostante. Quindi la superficie osservata riflette verso il sensore parte della radiazione incidente; tale radiazione a sua volta viene assorbita e diffusa ed a questa si aggiunge la radiazione diffusa dall'atmosfera proveniente sia dal Sole che da altri punti della superficie terrestre (Fig. 2.23). Pertanto, tutte le immagini acquisite sono "contaminate" dalla presenza dell'atmosfera e delle particelle sospese in essa, siano esse polveri, acqua, gas ed una certa influenza la dà anche il tipo di illuminazione.

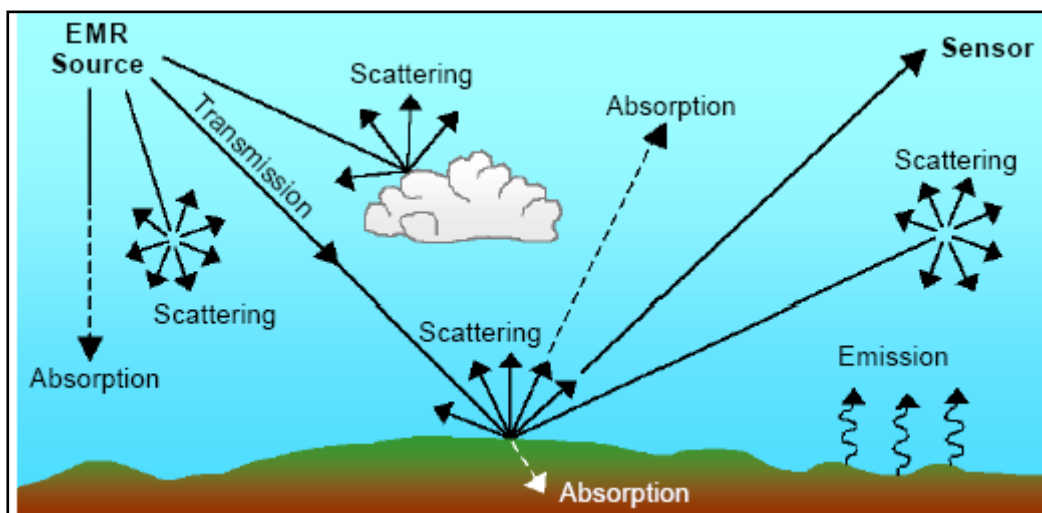


Fig. 2.23 – Tipiche interazioni della radiazione elettromagnetica in atmosfera e sulla superficie terrestre.

Le correzioni atmosferiche sono necessarie per il corretto utilizzo dei dati telerilevati e diventano indispensabili all'aumentare dell'altezza di volo, poiché la lunghezza dei percorsi di andata e ritorno delle onde elettromagnetiche nell'atmosfera é tale da produrre significative alterazioni nel segnale ricevuto dal sensore.

Pertanto nella comunità scientifica si sono sviluppati modelli che, basandosi su particolari algoritmi di correzione atmosferica, sono in grado di rimuovere con notevole accuratezza dai dati spettrali il contributo dell'atmosfera (principalmente dovuto alla diffusione dell'aerosol ed all'assorbimento del vapor d'acqua).

Tra i metodi di correzione atmosferica più diffusi, FLAASH e ATCOR sono i più utilizzati. La fondamentale differenza fra i due sistemi sta che in ATCOR (ATmospheric CORrection) viene presa in considerazione la morfologia del rilievo, e di conseguenza il risultato che si ottiene è



più esatto rispetto a FLAASH (Fast Line-of-sight Atmospheric Analysis of Spectral Hypercubes) in cui si considera esclusivamente il valore medio dell'altitudine dell'immagine.

Entrambi i programmi adottano, come modello di simulazione di calcolo del trasferimento radiativo, i codici del MODTRAN (acronimo di MODerate resolution TRANsmittance code) (Anderson, 1995). I parametri di ingresso del MODTRAN vengono dedotti dai dati di volo ed in parte dalle misure di validazione effettuate al suolo in corrispondenza del sorvolo. Si eseguono così campagne di misura a terra (in concomitanza con il volo aereo), nel corso delle quali si rilevano parametri quali la temperatura e la riflettanza del suolo e vengono effettuati lanci di radiosonde per la misura dei profili verticali di temperatura, pressione, umidità relativa, e direzione del vento. Inoltre consente all'utente di definire la configurazione dell'atmosfera con cui effettuare la modellizzazione (Fig. 2.24).

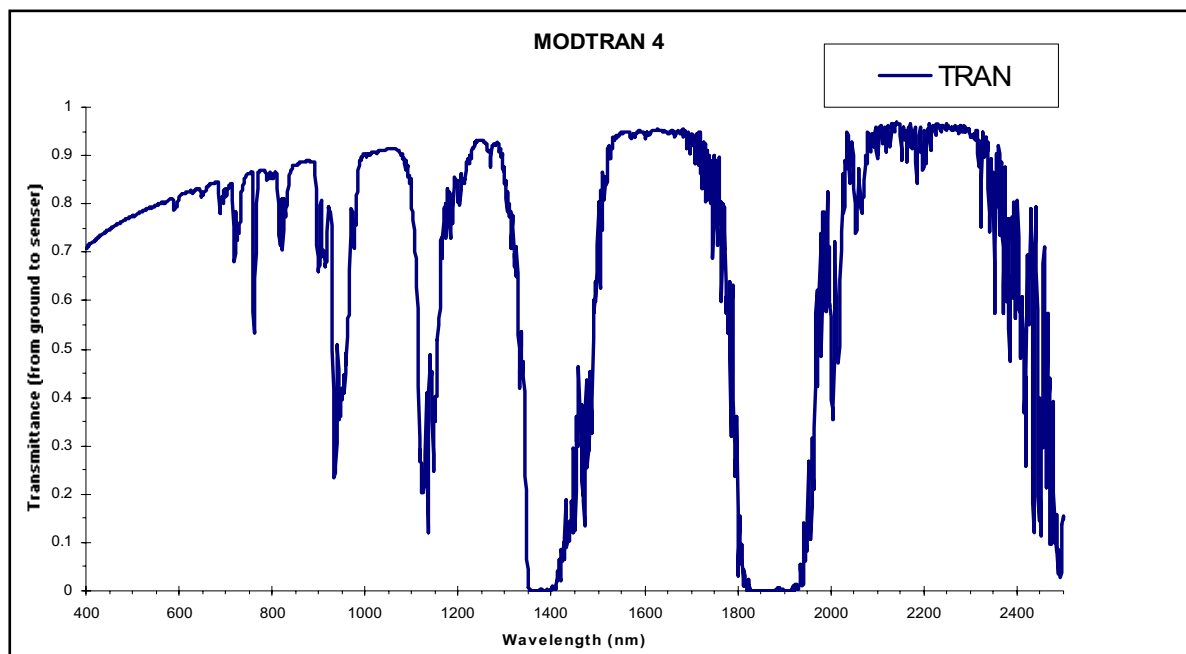


Fig. 2.24 –Trasmittanza totale nella ricostruzione del modello MODTRAN.

Questi strumenti di correzione atmosferica vengono impiegati per ottenere la riflettanza esatta del suolo, eliminando tutti gli effetti che l'atmosfera apporta in più sull'immagine.

A tale risultato si può arrivare anche mediante l'impiego di algoritmi empirici, tra i quali l'ELM – Empirical Line Method (Kruse et al., 1985). Tale metodo richiede di poter disporre di misure di riflettanza prese sul campo per convertire l'immagine di radianza in riflettanza. Si assume implicitamente l'ipotesi che l'atmosfera sia uniforme all'interno della scena, sebbene secondo Gao et al.,1998 i costituenti atmosferici, e quindi la loro influenza sul percorso radiativo, possono variare di molto anche in brevi distanze. Utilizzando l'immagine di

radianza e i valori di riflettenza "a terra" delle aree di riferimento, si stabilisce una relazione lineare tra radianza e riflettenza per ogni banda dell'immagine. I target di riferimento per essere utilizzabili devono soddisfare alcune condizioni: ampio range di riflettenza, risposta stabile nel tempo, superfici lambertiane.

La radianza di un pixel registrata dal sensore, e quindi l'inclinazione della retta di calibrazione (Fig. 2.25), dipende anche dalla riflettenza dei pixel adiacenti (Leone A. e Perona G., 1995). A causa dell'aerosol parte della radianza riflessa da un pixel ad alta riflettività viene diffusa nell'angolo di vista di un pixel adiacente a minore riflettività, generando un aumento apparente della luminosità di quest'ultimo. L'effetto di adiacenza, oltre a dipendere dalla differenza di riflettenza, varia con lo spessore dello strato di aerosol, e con le proprietà ottiche di quest'ultimo. L'intersezione della retta di calibrazione con l'asse delle ordinate rappresenta il contributo di radianza atmosferica, che quindi può essere rimosso. Al fine di valutarne correttamente la pendenza è bene che i target coprano un ampio range di riflettenza: per questo motivo solitamente si sceglie di utilizzarne uno di colore bianco ed uno nero (o scuro) ed uno intermedio tra i due.

Riportando su diagramma cartesiano in ascisse la riflettenza ed in ordinate la radianza, si ricava un'equazione che permette di calcolare per qualsiasi valore di radianza misurata al sensore la corrispondente riflettenza a terra (Fig. 2.25).

I dati spettrali della scena saranno così automaticamente ricampionati.

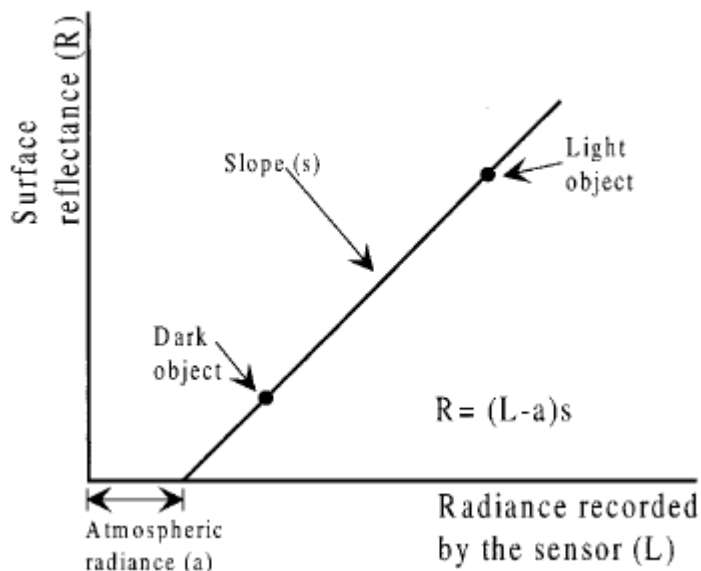


Fig. 2.25 – Parametri di conversione per ottenere la riflettenza per ciascuna banda dell'immagine utilizzando valori di riflettenza di target noti (da Smith e Milton, 1999).

Il Livello 3 della figura 2.22 indica che le immagini sono state corrette per le distorsioni geometriche di tipo strumentale. Le correzioni geometriche dell'immagine acquisita servono per due scopi: eliminare gli artefatti che modificano artificialmente la forma e/o la disposizione degli oggetti nell'immagine e trasformare l'immagine in una mappa di radianza (riflettanza, etc.) associata alle coordinate geografiche.

Ottenuta quindi un'immagine convertita in riflettanza viene effettuata l'analisi dei dati mediante i vari algoritmi di classificazione spettrale.

Con "classificazione" si intende l'applicazione di algoritmi per cui ad ogni pixel dell'immagine viene assegnato un valore, in base alle somiglianze spettrali, in termini di presenza di un materiale piuttosto che un altro, ed in un secondo momento la sua abbondanza relativa.

### **2.3.2 – Interpretazione delle immagini**

Il processo di classificazione consente di identificare nell'immagine i pixels caratterizzati da risposte spettrali molto simili e di raggrupparli in categorie che rappresentano le classi osservabili nella scena investigata.

Le tecniche di classificazione possono essere distinte principalmente in due gruppi: "unsupervised" e "supervised". La procedura non controllata ("unsupervised") non richiede la conoscenza a priori degli elementi da discriminare sulla scena, ma si basa esclusivamente sul valore dei pixels dell'immagine, aggregando i dati in cluster<sup>3</sup>. Le tecniche controllate ("supervised") sfruttano invece la definizione a priori delle classi tematiche di interesse, presumono cioè la conoscenza della realtà a terra, individuando sull'immagine delle aree il più possibile omogenee rappresentative di tutte le classi esistenti<sup>4</sup>. In questo modo si ottengono gli spettri tipici di ogni classe (training set), con i quali si può effettuare la classificazione dell'intera scena, che avviene per confronto tra i pixels dell'immagine e le risposte spettrali delle classi di interesse, secondo un criterio di somiglianza prescelto (algoritmo di classificazione). Il processo si basa dunque sull'uso di aree note di pixels per "allenare" l'algoritmo di classificazione ad identificare altri pixels con caratteristiche simili.

Questi due sistemi rispondono ad esigenze di classificazione diverse: quando è importante mettere in relazione i gruppi di pixels con categorie di copertura effettivamente presenti sulla

<sup>3</sup> Insieme di pixels contigui attribuiti alla medesima classe.

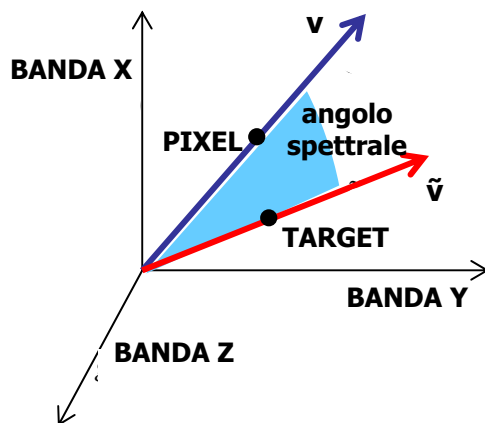
<sup>4</sup> Per ogni classe dovrebbero essere presi almeno  $10 \times N$  pixels, dove  $N$  è il numero delle bande utilizzate per la classificazione.

scena, il metodo guidato permette di definire delle classi informative di estrema utilità. Quando invece si devono analizzare superfici poco conosciute e scarsamente accessibili, la tecnica non guidata consente di eseguire in via preliminare un'analisi esplorativa dell'immagine, definendo i gruppi di pixels in termini di classi spettrali (Mather, 1999).

Una volta scelta, sulla base delle esigenze di studio, la tecnica da utilizzare, la selezione dell'algoritmo generalmente si fonda su una serie di fattori tra cui la disponibilità, la facilità d'uso e l'accuratezza ottenuta.

Il metodo SAM (Spectral Angle Mapper) è uno degli algoritmi di classificazione spettrale più usato (Kruse et al., 1993) in applicazioni di tipo geologico. Tale tecnica determina la somiglianza tra due spettri, uno dei quali di riferimento (costituito da una ROI – Region Of Interest – identificata sull'immagine o da risposte spettrali ottenute in campo o in laboratorio). Gli spettri vengono trattati come due vettori (indicati genericamente come  $\mathbf{v}$  e  $\tilde{\mathbf{v}}$ ) in uno spazio di dimensionalità pari al numero di bande e viene calcolata la distanza angolare, come illustra la figura 2.26 (ad esempio è riportata una rappresentazione tridimensionale). Ciascun pixel è classificato in funzione di quanto il vettore che caratterizza il suo spettro è parallelo a quello di riferimento.

Il numero dei pixels assegnati ad una specifica classe è funzione della soglia utilizzata per generare la classificazione. Tutti quei pixels con valori di angolo spettrale più basso di quello definito dalla soglia saranno classificati, altrimenti rimarranno non classificati (neri).



$$SAM(\mathbf{v}, \tilde{\mathbf{v}}) = \cos^{-1} \left( \frac{\langle \mathbf{v}, \tilde{\mathbf{v}} \rangle}{\|\mathbf{v}\|_2 \|\tilde{\mathbf{v}}\|_2} \right)$$

Fig. 2.26 – Rappresentazione schematica del principio matematico su cui si basa la tecnica SAM. Calcola la somiglianza tra lo spettro di riferimento (target) e lo spettro del campione (pixel) esprimendo il risultato come angolo spettrale in radianti. Più piccolo è l'angolo e più c'è corrispondenza tra gli spettri.

Il vantaggio che comporta l'uso di questo classificatore risiede nell'invarianza dell'angolo di separazione tra gli spettri rispetto a diverse condizioni di illuminazione della scena: dal momento che l'algoritmo confronta l'angolo compreso tra i vettori della classe di riferimento

e del pixel da classificare, considerandone quindi solo la direzione e non la lunghezza (il modulo), qualsiasi fattore moltiplicativo che ne rappresenta l'intensità della risposta non influisce sulla soglia di separazione; questa caratteristica fa in modo che pixels appartenenti alla medesima classe, ma illuminati in modo differente, vengano riconosciuti come analoghi dal classificatore SAM (Shrestha, 2002).

La classificazione genera un numero di immagini di output tante quanti sono i target di riferimento impiegati (Rules Images). Per ciascun elemento di queste immagini (pixel) è attribuito un valore, in radianti, che indica la corrispondenza tra gli spettri (quello incognito e di riferimento).

Comunque, il classificatore SAM non è efficace nel rilevare i falsi positivi. Questa limitazione è particolarmente evidente quando un elemento è presente in basse concentrazioni, poiché il SAM non adotta integralmente il concetto di miscela (Carvalho and Menezes, 2000).

Come vedremo nei prossimi capitoli, sulle immagini acquisite con Hyper SIM-GA sono stati sperimentati anche algoritmi di unmixing (basati su assunzioni lineari e non), volti ad una valutazione della stima dell'abbondanza dei materiali presenti nella scena indagata. Ciò è stato possibile grazie all'attività congiunta con il Dr. L. Capobianco, del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Siena. Qui di seguito si riporta solo una breve descrizione dei due algoritmi impiegati, per maggiori dettagli e approfondimenti si rimanda al lavoro di Kwon e Nasrabadi, 2005.

La formulazione dell'algoritmo Orthogonal Subspace Projection (OSP) utilizza come assunzione base l'ipotesi che ogni campione possa essere descritto come una miscela lineare dei vari endmembers. Gli effetti del metodo OSP possono essere suddivisi in due passi principali. Innanzitutto, per ogni pixel un operatore matematico annulla la presenza delle firme del background, in modo tale che nel pixel ci sia solo traccia della firma da rivelare. Il secondo passo dell'algoritmo è invece rappresentato da un filtro che massimizza il rapporto segnale rumore in uscita.

E' stato testato anche il Kernel Orthogonal Subspace Projection (KOSP) la versione non lineare e kernel-based dell'OSP (Kwon e Nasrabadi, 2005).

### **2.3.3– Normalizzazione degli spettri di riflettanza**

La forma generalmente convessa delle curve di riflettanza e le caratteristiche delle bande stesse, che appaiono generalmente larghe e profonde, rendono difficile la loro identificazione

e valutazione (Leone, 2000). L'identificazione e la quantificazione delle bande di assorbimento, in termini di posizione, profondità, ampiezza, FWHM (Full Width at Half Maximum), area e asimmetria, è possibile dopo aver sottoposto lo spettro ad un processo di normalizzazione.

L'utilizzo dello spettro di riflettanza originale è poco raccomandabile poiché la profondità, l'area e l'asimmetria di una banda sono fortemente influenzati dalla sua posizione sul background.

Il procedimento di normalizzazione, noto come tecnica di "convex-hull" e sviluppato da Green e Craig (1985), è mirato ad eliminare la forma convessa della riflettanza acquisita. Il continuum (o hull) è definito analogamente all'adattamento di un elastico sopra lo spettro (Fig. 2.27).

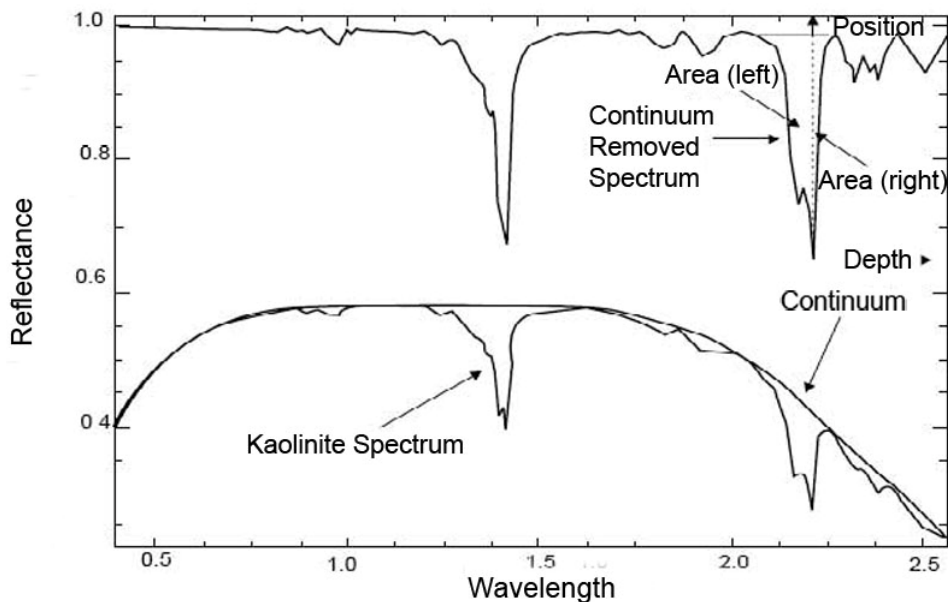


Fig. 2.27 – Spettro di riflettanza prima e dopo la normalizzazione (da Van der Meer, 1995, mod.).

In letteratura, i procedimenti di normalizzazione sono riferiti come "convex-hull differences" (Groove et al., 1992) o "convex-hull quotiens" (Van der Meer, 1995). Nel primo caso, la differenza tra la hull e lo spettro originale viene sottratta da una costante (es. 100); oppure, come nel caso della "convex-hull quotiens", il rapporto tra lo spettro originale e la hull viene moltiplicato per cento (Fig. 2.28). Il vantaggio della tecnica "convex-hull differences" è rappresentato dal fatto che la profondità delle bande rimane costante sia prima che dopo la rimozione del continuo; al contrario, con la tecnica "convex-hull quotiens", a parità di profondità di due bande in uno spettro con ancora il background, la rimozione del continuo

comporterà un incremento, in termini di profondità di picco, preferenziale per quella banda che ha rilevato una maggiore quantità di sostanza.

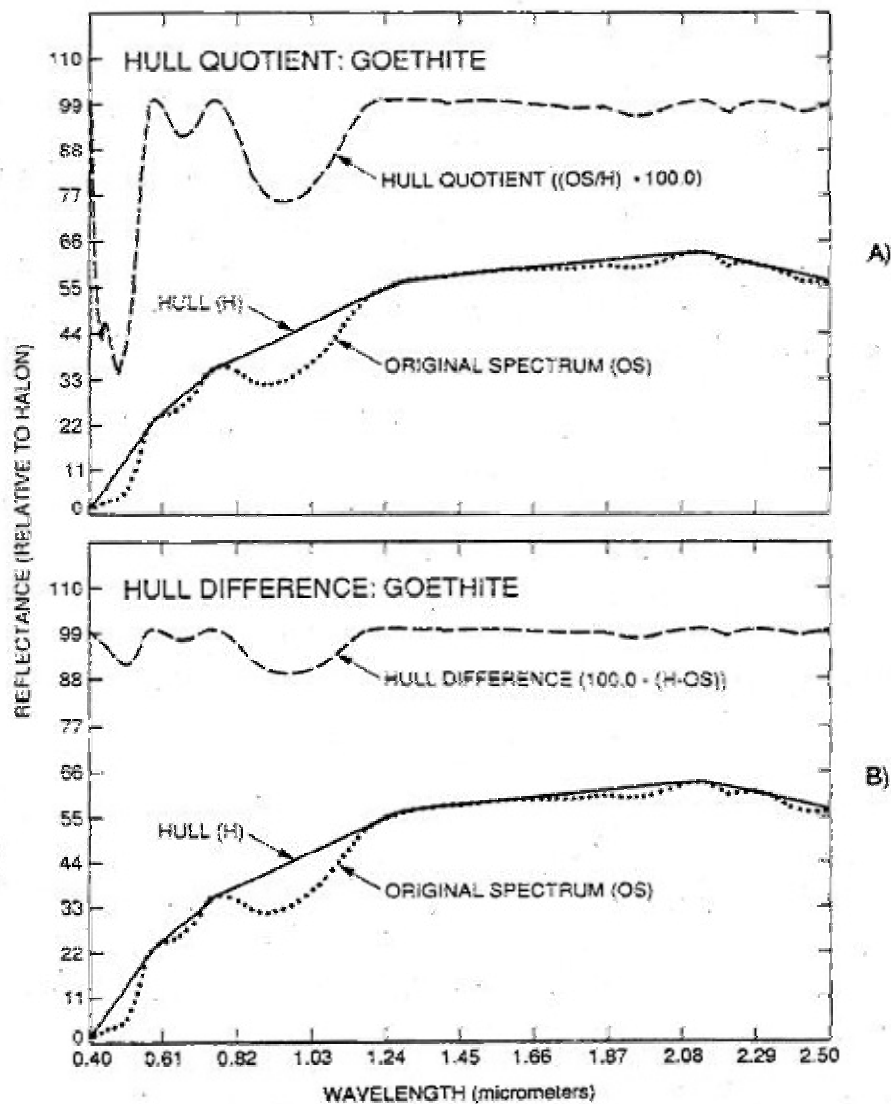


Fig. 2.28 – Spettro in riflettanza della goethite prima e dopo la rimozione del continuo tramite le due tecniche di normalizzazione a confronto: A) "convex-hull quotients", B) convex-hull differences" (da Groove et al., 1992).

Gli spettri di riflettanza acquisiti in questo lavoro di tesi sono stati normalizzati adottando la tecnica della "convex-hull quotients", da cui:

$$R'_{(\lambda)} = R_{b(\lambda)} / R_{c(\lambda)}$$

dove  $R_b$  è la riflettanza della banda di assorbimento a una certa lunghezza d'onda e  $R_c$  è la riflettanza del continuum (convex-hull) alla stessa lunghezza d'onda. Una volta che lo spettro

è normalizzato è possibile calcolare la Profondità di Picco ( $D_b$ ) sottraendo al valore 1 il valore di riflettanza  $R'_{(\lambda)}$  (Clark & Roush, 1984):

$$D_{b(\lambda)} = 1 - R'_{(\lambda)}$$

È importante ricordare che la profondità di un picco di assorbimento è strettamente legata all'abbondanza dell'assorbitore e alla granulometria del materiale investigato.

La normalizzazione degli spettri consente, quindi, di:

- correggere gli effetti di shifts nei minimi locali di riflettanza dovuti allo scattering (Morris et al., 1982);
- identificare con semplicità la posizione delle bande di assorbimento e, successivamente, quantificarne le caratteristiche come la profondità, l'ampiezza, l'area e l'asimmetria;
- mettere in relazione più campioni sullo stesso riferimento (Kokaly, 2001).



### 3 – PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI DATI

Con il presente lavoro si è tentato di valutare e caratterizzare lo stato di deterioramento di monumenti, mappando la distribuzione di gesso, mediante l'impiego di sensori iperspettrali, capaci di discriminare la composizione mineralogica dei vari materiali presenti in una determinata scena, grazie all'ampio intervallo spettrale di indagine di cui si avvalgono (400-2500 nm) dove cadono i principali assorbimenti di minerali e rocce. Il gesso si trova spesso come prodotto di alterazione delle superfici marmoree e la sua firma spettrale, molto caratteristica e nota, è ben distinguibile, come vedremo, da quella della calcite nel range spettrale di interesse.

Il lavoro di ricerca di questi anni è risultato piuttosto articolato e complesso, caratterizzato da un approccio multidisciplinare che ha visto la necessità di integrare informazioni e competenze assai diversificate tra loro. Come già accennato nell'Introduzione, questa tesi di dottorato si propone di fornire uno studio di fattibilità di una procedura, di un protocollo di indagine all'avanguardia nel campo del monitoraggio dello stato di conservazione di monumenti ed edifici storici.

Il sito di interesse, come descritto nel paragrafo 2.1, è la facciata della Chiesa di Santa Maria Novella ed in particolare gli archi sepolcrali in marmo ("Avelli") adiacenti alla facciata che, in alcuni punti, si presentano piuttosto compromessi. Tale scelta è stata motivata anche dallo stile architettonico relativamente regolare, non troppo modellato, che presenta la Basilica. Questo ha permesso, almeno in prima approssimazione, di limitare gli effetti direzionali della radiazione solare dovuti alla posizione dell'osservatore nell'impiego di sensori iperspettrali.

Una prima parte del lavoro si è concentrata sulla caratterizzazione generale dei materiali che costituiscono il paramento lapideo. Infatti, sebbene distinti fenomeni di deterioramento siano fortemente evidenti anche da un attento esame visivo "in situ", la superficie degli Avelli è stata preventivamente investigata prelevando alcuni frammenti per le analisi di tipo "tradizionale" (XRD, MO, FT-IR, etc...).

Le figure che seguono (Fig. 3.1 a, b e c), indicano i punti di prelievo (di frammenti e/o polveri) in corrispondenza degli "Avelli" oggetto dell'indagine.



Fig. 3.1 a – Punti di campionamento in corrispondenza dell'Avello a sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella.



Fig. 3.1 b – Punti di campionamento in corrispondenza degli Avelli a sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella.



Fig. 3.1 c – Punti di campionamento in corrispondenza degli Avelli a destra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella.

La maggior parte di questi campioni è stata raccolta "grattando" la parte superficiale del materiale lapideo ed asportando sia lo strato di deposito che una parte sottostante. La polvere, così ottenuta e miscelata, non ci permette di effettuare un'indagine stratigrafica approfondita del deposito di alterazione.

E' emersa, quindi, la necessità di effettuare altri campionamenti (Fig. 3.2 – seconda fase di indagine, ad integrazione della prima) e, nello specifico, di prelevare frammenti dalla superficie analizzando sia la superficie interna del campione, meno alterata, che quella esterna.

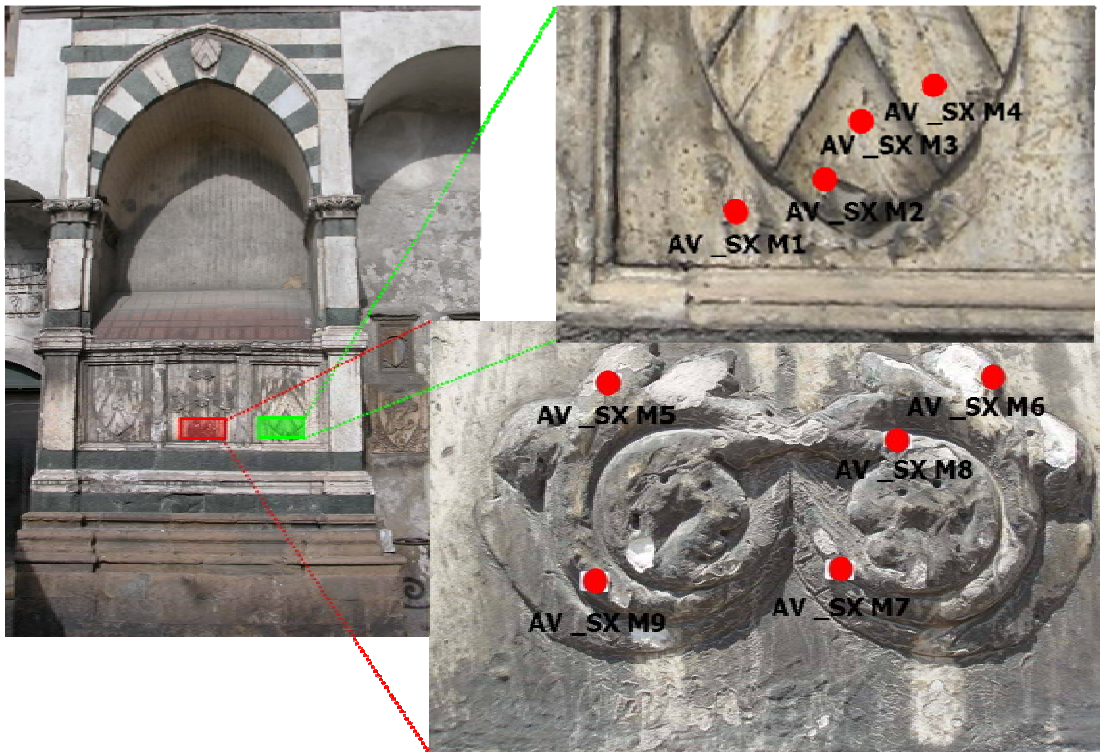


Fig. 3.2 – Integrazione di alcuni punti di campionamento, durante la seconda fase di indagine, su due aree visibilmente alterate dell’Avello a sinistra della facciata della chiesa.

### 3.1 – Indagini in microscopia ottica

I campioni osservati in microscopia ottica in luce trasmessa (Tab. 3.1) sono costituiti prevalentemente da granuli di calcite di dimensioni dell’ordine delle centinaia di micron e di forma poligonale. La tessitura è di tipo granoblastica ed i limiti tra i contatti risultano suturati. Associate alla calcite si trovano spesso vene di quarzo intercristalline (Fig. 3.3). Il campione AV\_SX7 presenta, a diretto contatto con i cristalli di calcite, sul lato della superficie esposta, una pellicola di color marrone-ocra (Fig. 3.4).

La natura e la tessitura (detta saccaroide, nel caso specifico) di questi frammenti indicano che la roccia impiegata per gli Aveli della chiesa di Santa Maria Novella corrisponde, con tutta probabilità, a quella del marmo bianco proveniente dalle cave delle Alpi Apuane (cfr. par. 2.1.2.1).

La decoesione tra i grani di calcite, particolarmente evidente per quei frammenti prelevati in corrispondenza dell’Avello alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a), indica uno

stato di degrado per il marmo in avanzamento (Fig. 3.5). Nel caso, invece, dei campioni provenienti da alcune porzioni degli Aveli a destra rispetto alla facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 c), il marmo si presenta più compatto ed in buono stato di conservazione (Fig. 3.6).

<b>PUNTI DI CAMPIONAMENTO</b>	<b>POSIZIONE</b>
<b>AV_SX1</b>	<b>Avello SX</b> (cfr. Fig. 3.1a)
<b>AV_SX7</b>	<b>Avello SX</b> (cfr. Fig. 3.1a)
<b>AV_DX3</b>	<b>Avello dx</b> (cfr. Fig. 3.1c)
<b>AV_DX4</b>	<b>Avello dx</b> (cfr. Fig. 3.1c)
<b>AV_DX5</b>	<b>Avello dx</b> (cfr. Fig. 3.1c)

Tab. 3.1 – Frammenti prelevati sia dall’Avello a sinistra che da quelli a destra rispetto alla facciata della chiesa di Santa Maria Novella da cui sono state ottenute delle sezioni sottili per l’osservazione in microscopia ottica in luce trasmessa.

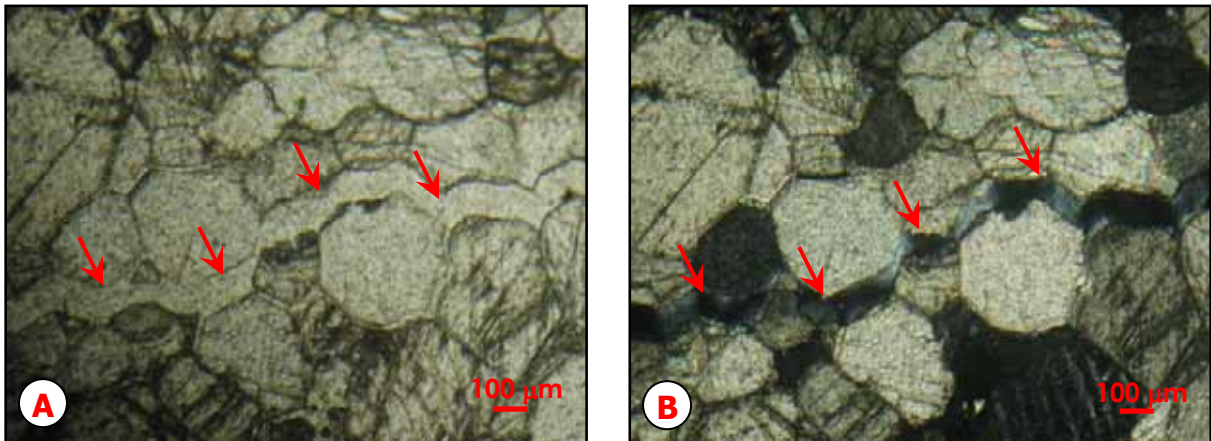


Fig. 3.3 – Campione AV\_DX5, prelevato dagli Aveli a destra della facciata della chiesa (Fig. 3.1c), secondo Avello, primo scudo, in alto. A) Nicols //; B) Nicols X. Le frecce rosse indicano la vena intercrystallina di quarzo.

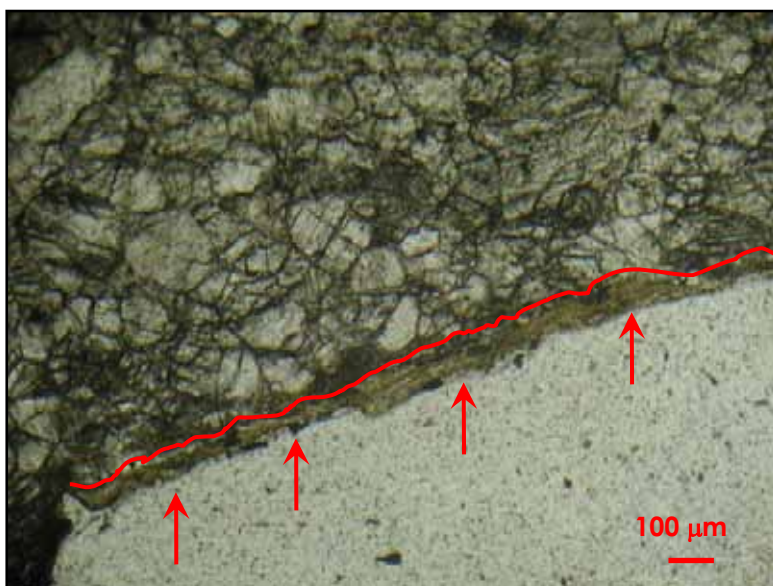


Fig 3.4 – Campione AV\_SX7, a Nicols //. La linea rossa delimita il contatto tra i cristalli di calcite e la pellicola superficiale indicata dalle frecce rosse.

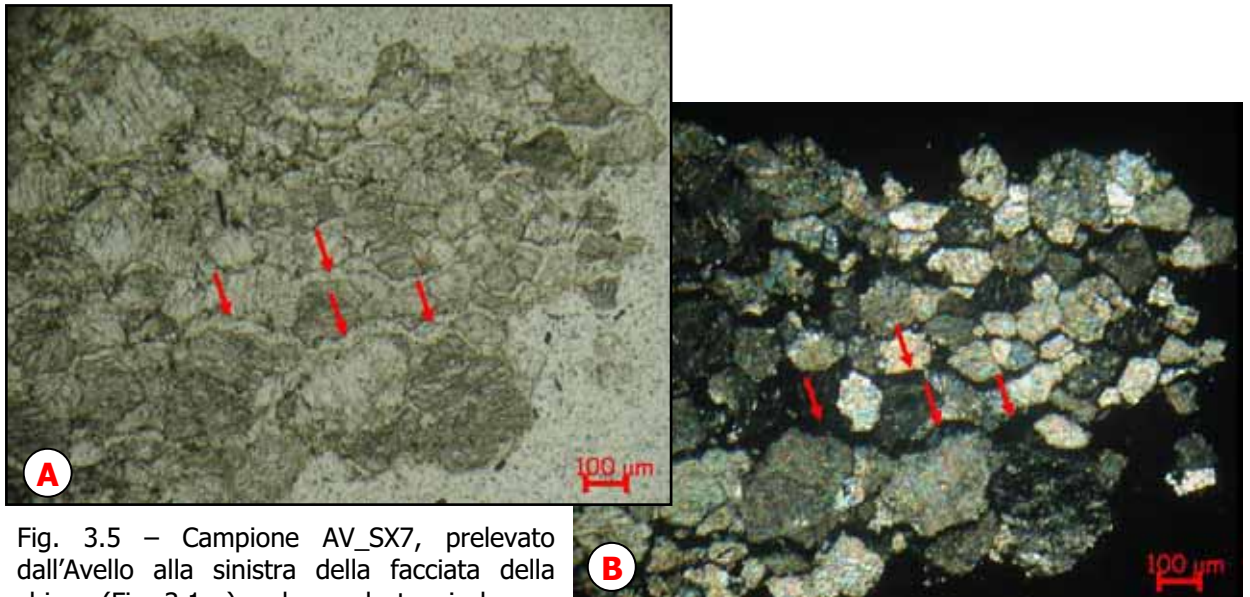


Fig. 3.5 – Campione AV\_SX7, prelevato dall’Avello alla sinistra della facciata della chiesa (Fig. 3.1 a), colonna destra, in basso. Le frecce rosse indicano le zone dove si osserva una perdita di coesione tra i grani. A) Nicols //; B) Nicols X.

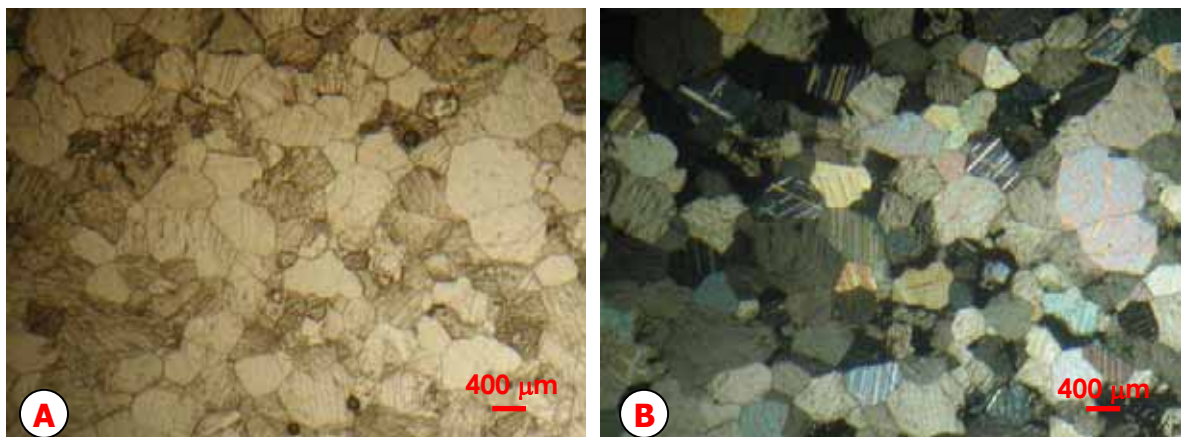


Fig. 3.6 – Campione AV\_DX4, prelevato dagli Aveli a destra della facciata della chiesa (Fig. 3.1c), secondo Avello, primo scudo, in basso. A) Nicols //; B) Nicols X.

In microscopia ottica in luce riflessa sono stati osservati 12 frammenti tal quali (sia la parte esterna – superficiale - che quella interna del substrato originale) e caratterizzati in termini di colore e conformazione dei grani costituenti il deposito di alterazione (es. Fig. 3.7). Otto di questi (Tab. 3.2) sono stati inglobati in sezione trasversale (cross-sections) per la caratterizzazione della stratigrafia dei depositi: sei provenienti dall’Avello a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.2) e due dal gruppo di stemmi situati alla sinistra dell’Avello stesso (Fig. 3.8).

I campioni si presentano, nelle sezioni trasversali, sistematicamente costituiti da strati diversi. A diretto contatto con la calcite inalterata (strato bianco trasparente), posta in posizione più interna, si osserva uno strato di alterazione composto, a sua volta, da strati generalmente ben distinguibili in base al loro colore e alla loro tessitura. La parte più esterna, superficiale è caratterizzata da uno strato grigio-nero che sovrasta uno grigio-ocra. Talvolta, tra quest'ultimo e la calcite si trova uno strato ocra.

A titolo di esempio, si riporta in figura 3.9 la cross-section del campione AV\_SX M2 che presenta tutti e quattro gli strati, prima descritti (dalla superficie verso l'interno):

- ❖ grigio-nero;
- ❖ grigio-ocra;
- ❖ ocra;
- ❖ bianco trasparente.

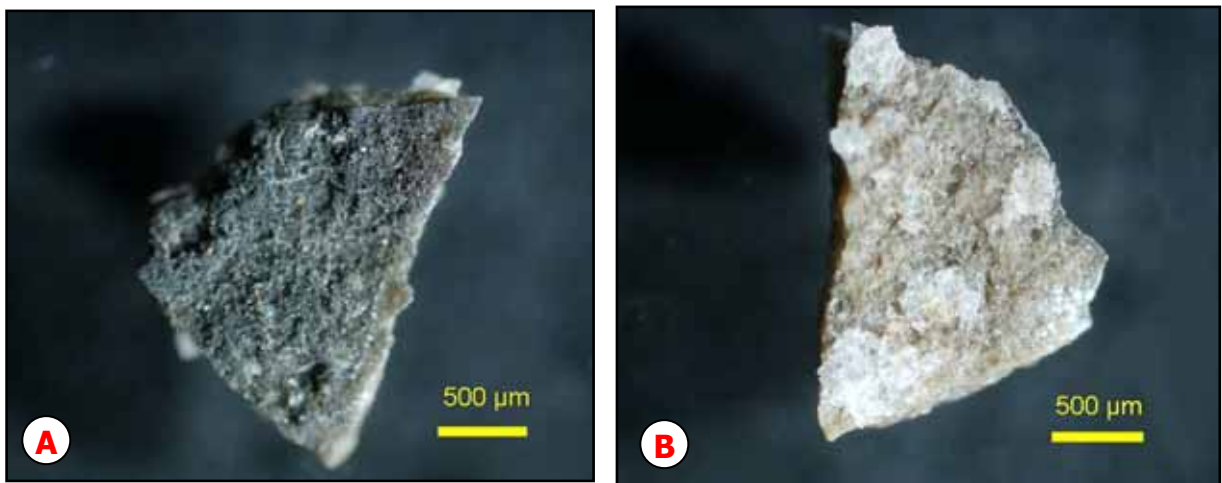


Fig. 3.7 – Campione AV\_SX M2, prelevato dall'Avello alla sinistra della chiesa (Fig. 3.2), porzione inferiore di uno scudo (da sinistra, terzo stemma). A) parte esterna del frammento; B) parte interna del frammento.

<b>PUNTI DI CAMPIONAMENTO</b>	<b>POSIZIONE</b>
<b>AV_SX M1</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M2</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M3</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M5</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M7</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M8</b>	Avello SX (cfr. Fig. 3.2)
<b>AV_SX M11</b>	<b>gruppo di stemmi a sinistra dell'Avello</b>
<b>AV_SX M12</b>	<b>gruppo di stemmi a sinistra dell'Avello</b>

Tab. 3.2 – Frammenti prelevati dall'Avello alla sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella e da un gruppo di stemmi situati a sinistra dell'Avello da cui sono state ottenute delle sezioni trasversali per l'osservazione in microscopia ottica in luce riflessa.

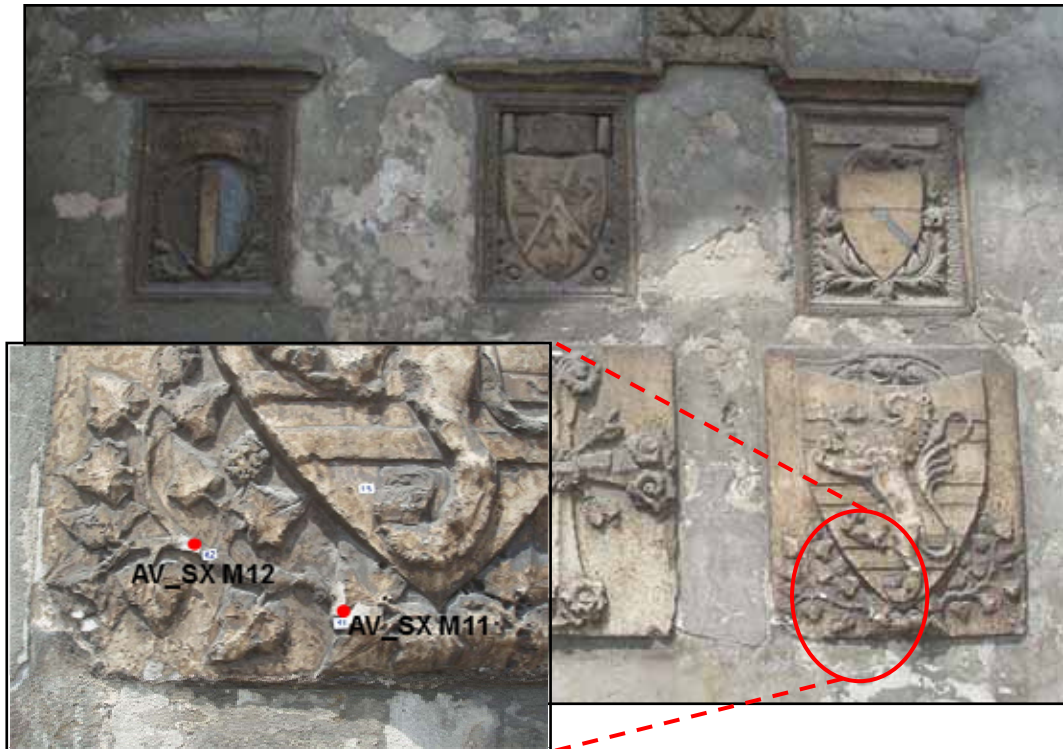


Fig. 3.8 – Particolare di due punti di prelievo in corrispondenza del gruppo di stemmi situati a sinistra dell’Avello di figura 3.1 a.

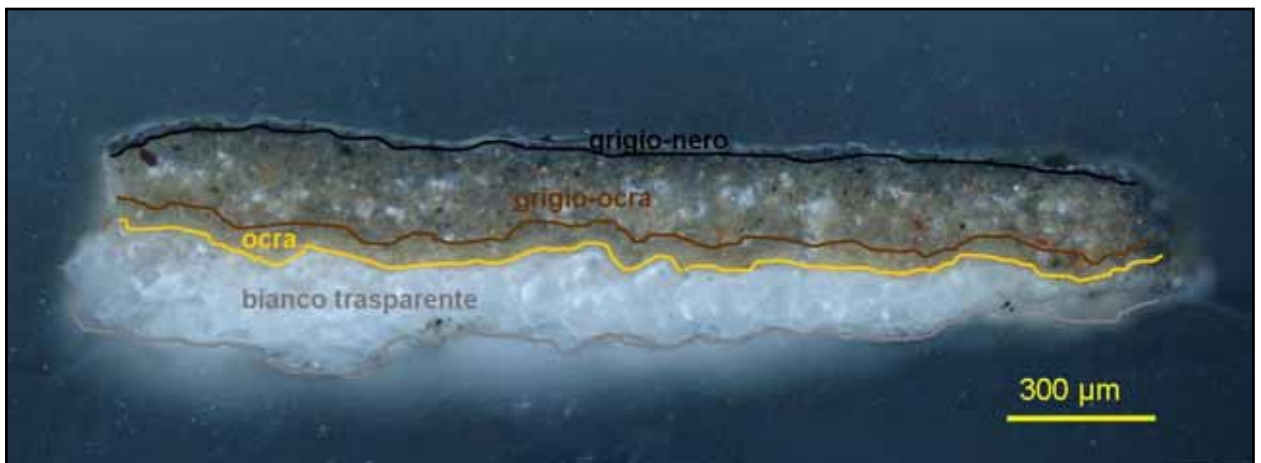


Fig. 3.9 – Campione AV\_SX M2, in sezione trasversale, con la differenziazione dei 4 strati osservati.

I campioni presentano una struttura tipica delle “croste nere”, come confermato dalla microanalisi puntuale effettuata al SEM-EDS (i cui risultati saranno mostrati più avanti), ma, come ci aspettavamo, lo spessore dello strato di alterazione è variabile, così come quello dei singoli livelli in cui è stato distinto. Alcuni frammenti, infatti, possono non presentare contemporaneamente tutti gli strati precedentemente osservati (Fig. 3.10).



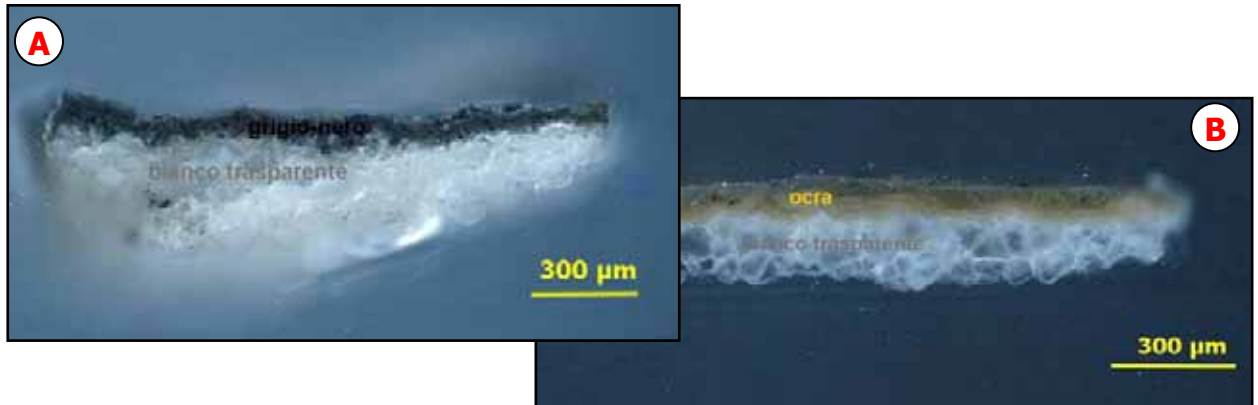


Fig 3.10 – A) Campione AV\_SX M7, prelevato dall’Avello alla sinistra della facciata della chiesa (Fig. 3.2); B) Campione AV\_SX M11, prelevato dal gruppo di stemmi a destra dell’Avello in figura 3.1 a. Nel primo caso si osserva la sola presenza dello strato grigio-nero a contatto con la calcite cristallina, nell’altro lo strato grigio-ocra e ocra.

### 3.2 – Indagini in diffrazione su polveri

Le analisi diffrattometriche, eseguite su tutti i campioni, sia frammenti che polveri, (ad eccezione di quelli prelevati durante la seconda campagna di campionamento, vedi Fig. 3.2) ha permesso di ottenere una caratterizzazione generale, qualitativa, delle fasi mineralogiche presenti. La calcite risulta essere la fase prevalente, con gesso e quarzo subordinati; in quantità minori sono stati rilevati anche: feldspati, mica e dolomite (Tab. 3.3 a, b e c).

Dalle tabelle che seguono, risulta evidente come il gesso sia marcatamente più presente sull’Avello a sinistra della facciata della chiesa (Fig. 3.1 a), rispetto agli altri Aveli investigati.

Punti di CAMPIONAMENTO	POSIZIONE	XRD					
		CALCITE	GESO	QUARZO	FELDSPATI	MICA	DOLOMITE
1C	Avello sx	XX	X				
2C	Avello sx	XXX	tracce	tracce			
4C	Avello sx	XXX					
8C	Avello sx	XXX	X				
13C	Avello sx	XXX	X				
AV_SX1	Avello sx	XX	X	X	X		
AV_SX2	Avello sx	XXX					
AV_SX3	Avello sx	XX	X	X			
AV_SX4	Avello sx	XX	tracce	tracce	tracce		
AV_SX5	Avello sx	XX	X	tracce			
AV_SX7	Avello sx	XX	X				

Tab. 3.3 a – Dati mineralogici relativi ai campioni prelevati in corrispondenza dell’Avello alla sinistra della facciata della chiesa (Fig. 3.1 a). xxx = molto abbondante; xx = abbondante; x = comune; tracce.

Punti di CAMPIONAMENTO	POSIZIONE	XRD					
		CALCITE	GESSO	QUARZO	FELDSPATI	MICA	DOLOMITE
23C	Avelli sx	XXX					
24C	Avelli sx	XX	tracce			tracce	
AV_SXBis1	Avelli sx	XX	X		tracce (ortoclasio)		
AV_SXBis2	Avelli sx	XX					
AV_SXBis3	Avelli sx	XX		tracce			
AV_SXBis4	Avelli sx	XX		tracce			

Tab. 3.3 b – Dati mineralogici relativi ai campioni prelevati in corrispondenza degli Avelli alla sinistra della facciata della chiesa (Fig. 3.1 b). xxx = molto abbondante; xx = abbondante; x = comune; tracce.

Punti di CAMPIONAMENTO	POSIZIONE	XRD					
		CALCITE	GESSO	QUARZO	FELDSPATI	MICA	DOLOMITE
25C	Avelli dx	XXX	tracce				tracce
26C	Avelli dx	XXX					tracce
AV_DX1	Avelli dx	XX	X	tracce			
AV_DX2	Avelli dx	XX	tracce	tracce			
AV_DX3	Avelli dx	XXX					
AV_DX4	Avelli dx	XXX					
AV_DX5	Avelli dx	XX		tracce			

Tab. 3.3 c – Dati mineralogici relativi ai campioni prelevati in corrispondenza degli Avelli a destra della facciata della chiesa (Fig. 3.1 c). xxx = molto abbondante; xx = abbondante; x = comune; tracce.

### 3.3 – Indagini in microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS)

L'analisi di dettaglio eseguita mediante microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS), ha permesso di ottenere importanti informazioni composizionali e morfologiche, integrando i risultati ottenuti dalla microscopia ottica.

La microanalisi puntuale (Spectrum 1, 2 e 3 – Fig. 3.11) effettuata sullo strato superficiale, osservato in microscopia ottica in luce trasmessa nel campione AV\_SX7 (cfr. Fig. 3.4), ha evidenziato la presenza di calcio e ossigeno (confrontabili con quelli dello Spectrum 4,

acquisito sui cristalli di calcite – Fig. 3.11), silicio e ferro, oltre che minori quantità di magnesio, alluminio, fosforo, zolfo, cloro, potassio, bromo e antimonio.

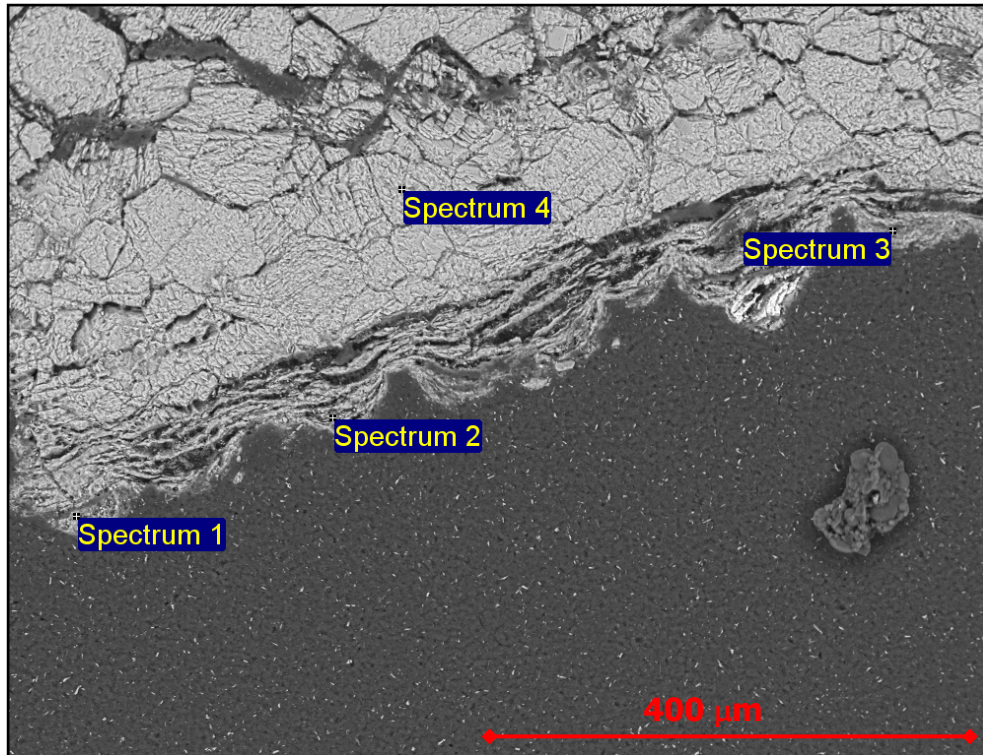


Fig. 3.11 – Campione AV\_SX7. Immagine del contatto tra i cristalli di calcite e lo strato superficiale in elettroni secondari. Sono indicati i punti di microanalisi.

<b>MICROANALISI</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>Br</b>	<b>Sb</b>	<b>TOTALE</b>
<b>Spectrum 1</b>	40.9	0.5	1.7	8.8	0.7	1.0	0.9	0.8	41.9	2.8			100.0
<b>Spectrum 2</b>	53.3	0.4	1.1	6.3	0.9	0.7	0.5	0.6	33.8	1.8	0.6		100.0
<b>Spectrum 3</b>	59.7			3.2	3.1		7.2		20.4	3.5	3.0		100.0
<b>Spectrum 4</b>	62.3	0.3							35.8			1.6	100.0

**n.b. tutti i risultati sono espressi in wt%**

Tab. 3.4 – Analisi EDS con tutti gli elementi rilevati (e normalizzati) della pellicola rinvenuta nel frammento AV\_SX7 e del marmo sottostante.

Le indagini di dettaglio attraverso microanalisi puntuale e raster di aree micrometriche sul campione AV\_SX M2 (Fig. 3.12) hanno permesso di caratterizzare composizionalmente gli strati individuate precedentemente in microscopia ottica in luce riflessa.

In elettroni retrodiffusi il primo e il secondo strato (a partire dalla superficie) non sono distinguibili, mentre è possibile discriminare lo strato ocra, che somiglia molto ad una pellicola che aderisce al substrato cristallino. Dalla tabella 3.5 si nota come, a partire dalla superficie, le percentuali di zolfo e di calcio siano piuttosto elevate oltre a quantità minori e

variabili di alluminio, silicio, ferro e potassio. Procedendo verso l'interno, lo zolfo diminuisce sensibilmente (Spectrum 4 e 5), mentre il calcio, come l'ossigeno, aumentano. I risultati offerti dallo Spectrum 6 (esclusivamente calcio e ossigeno), suggeriscono che si tratta del substrato originario e inalterato del marmo.

Le zone descritte rappresentano una stratigrafia tipica e ricorrente delle "croste nere": gesso e particolato atmosferico con residui carboniosi (parte nera), la cui diminuzione, procedendo verso l'interno, conferma che si è raggiunto lo strato di marmo inalterato. La pellicola interposta tra lo strato di alterazione e il marmo, che ricorda molto quella che si ritrova nel campione AV\_SX7 precedentemente descritta, sia per composizione (elevato contenuto di calcio e percentuale di S variabile) ma soprattutto per l'aspetto, potrebbe consistere in un trattamento applicato sulla superficie marmorea. Per una conferma di quanto supposto, abbiamo effettuato un'analisi qualitativa delle fasi presenti su questo strato, avvalendoci della spettroscopia FT-IR (vedi paragrafo successivo).

Sono stati analizzati al SEM-EDS anche altri due campioni, rispettivamente AV\_SX M7 e AV\_SX M11 (cfr. Fig. 3.10), caratterizzati, il primo, solo dallo strato grigio-nero a diretto contatto con quello bianco trasparente, il secondo invece, da quello ocra e bianco trasparente. Sul campione AV\_SX M7 sono stati eseguiti due rasters in corrispondenza dello strato grigio-nero (Figg. 3.13 e 3.14) che hanno evidenziato una quantità considerevole di zolfo, calcio ed ossigeno, costituenti principali del gesso, mentre la presenza di silicio, alluminio, magnesio e ferro può essere dovuta a particolato atmosferico che si è depositato sulla superficie.

Sul campione AV\_SX M11 (cfr. Fig. 3.8) sono stati effettuati un raster ed un punto di microanalisi (Fig. 3.15). Lo strato più superficiale (Spectrum 1) rivela la presenza di elevate quantità di calcio, zolfo e ossigeno, silicio in percentuale considerevole, mentre alluminio e ferro in quantità irrisorie. Questo strato (grigio-ocra), quindi, risulterebbe costituito da gesso associato a fasi che costituiscono, comunemente, il particolato atmosferico. Lo Spectrum 2, corrispondente allo strato ocra, mette in evidenza, come per il campione AV\_SX M2, un contenuto inferiore di zolfo, ma discrete quantità di calcio e ossigeno (oltre che alluminio, silicio e ferro in quantità variabili). Anche in questo caso, si rimanda alla caratterizzazione mediante FT-IR illustrata nel paragrafo successivo.

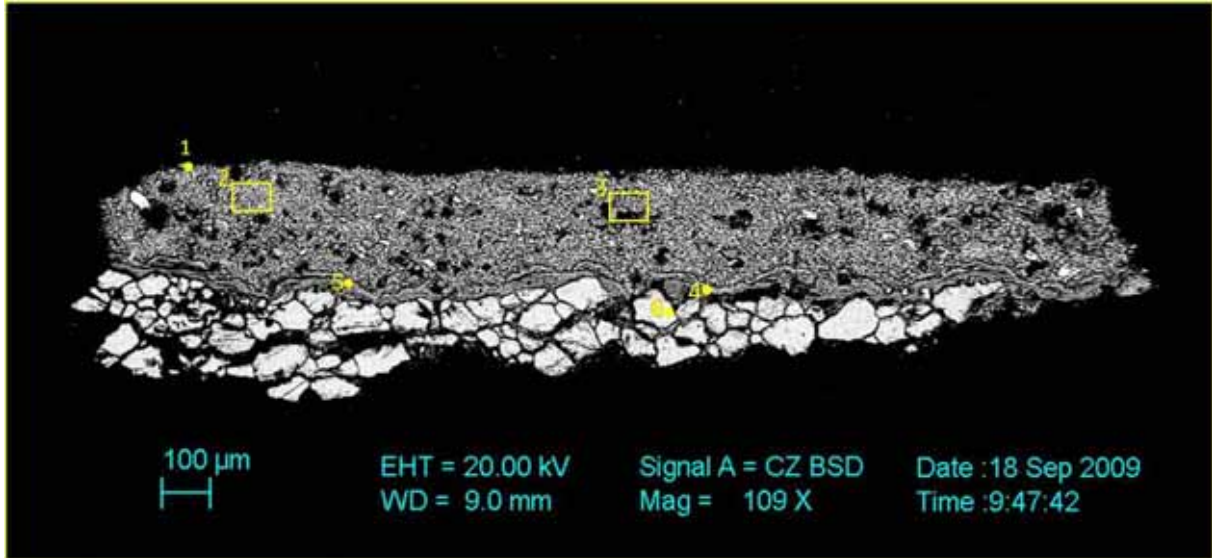
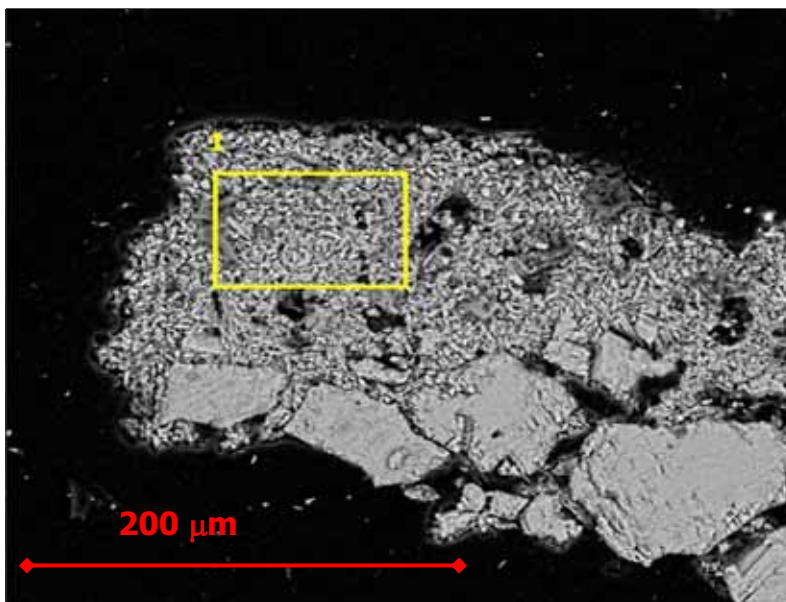


Fig. 3.12 – Immagine ad elettroni retrodiffusi (backscattered) del campione AV\_SX M2, in sezione trasversale. In giallo i punti di microanalisi e raster di aree (2 e 3).

<b>MICROANALISI</b>	<b>O</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>TOTALE</b>
<b>Spectrum 1</b>	61.6		2.0	7.1		12.1	0.8	14.7	1.8	100.0
<b>Spectrum 2</b>	55.8	0.4	1.3	6.5		15.4	0.4	19.0	1.3	100.0
<b>Spectrum 3</b>	55.2	0.8	1.7	11.1		12.7	0.5	15.6	2.4	100.0
<b>Spectrum 4</b>	57.0	0.6	2.1	5.8		1.6	1.0	29.9	2.0	100.0
<b>Spectrum 5</b>	58.3	0.7	2.7	8.4	0.5	5.2	0.9	20.5	2.8	100.0
<b>Spectrum 6</b>	40.3							59.7		100.0

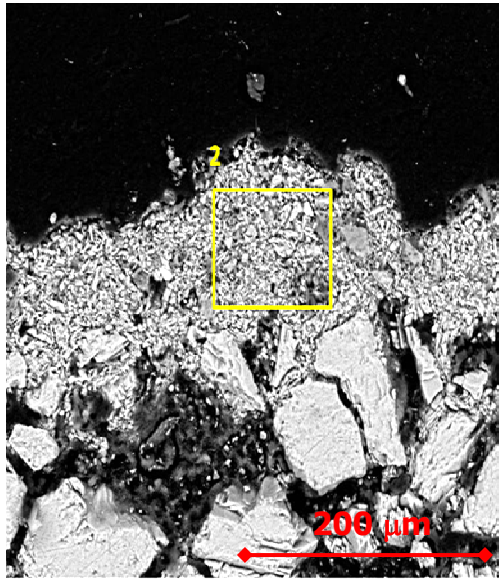
**n.b. tutti i risultati sono espressi in wt%**

Tab. 3.5 – Campione AV\_SX M2: analisi EDS con tutti gli elementi rilevati e (normalizzati).



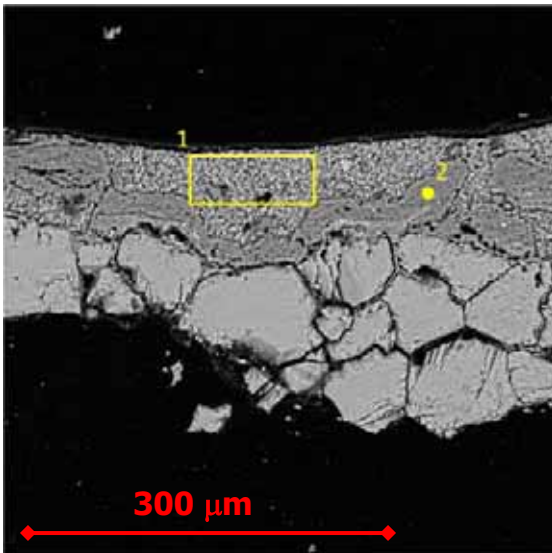
<b>ELEMENTO</b>	<b>wt%</b>
<b>O</b>	<b>55.4</b>
<b>Na</b>	<b>0.7</b>
<b>Mg</b>	<b>0.6</b>
<b>Al</b>	<b>1.8</b>
<b>Si</b>	<b>6.7</b>
<b>S</b>	<b>13.8</b>
<b>K</b>	<b>0.6</b>
<b>Cl</b>	<b>0.7</b>
<b>Ca</b>	<b>18.0</b>
<b>Fe</b>	<b>1.6</b>
<b>TOTALE</b>	<b>100.0</b>

Fig. 3.13 – Analisi raster EDS dello strato grigio-nero del campione AV\_SX M7, porzione a sinistra della sezione trasversale (cfr. Fig. 3.9 a).



ELEMENTO	wt%
O	56.1
Na	0.5
Mg	1.2
Al	1.9
Si	7.2
S	12.9
K	0.7
Cl	0.4
Ca	17.0
Fe	2.3
<b>TOTALE</b>	<b>100.0</b>

Fig. 3.14 – Analisi raster EDS dello strato grigio-nero del campione AV\_SX M7, porzione centrale della sezione trasversale (cfr. Fig. 3.9 a).



ELEMENTO	Spectrum 1	Spectrum 2
O	55.7	55.6
Mg		0.5
Al	0.5	2.4
Si	5.4	6.6
S	17.3	0.5
Cl		0.6
K		1.0
Ca	20.6	29.8
Fe	0.4	2.9
<b>TOTALE</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>

n.b. tutti i risultati sono espressi in wt%.

Fig. 3.15 – Analisi raster e microanalisi puntuale EDS dello strato grigio-ocra ed ocra del campione AV\_SX M11, porzione centrale della sezione trasversale (cfr. Fig. 3.10 b).

### 3.4 – Indagini in spettroscopia FT-IR

Le indagini spettrali mediante FT-IR sono state effettuate su tutti i campioni sia della prima campagna di campionamento (cfr. Figg. 3.1 a, b e c), come conferma e approfondimento delle analisi diffrattometriche, sia sui frammenti della seconda fase di indagine (cfr. Fig. 3.2).

Le analisi condotte sui campioni (per la maggior parte polveri) della prima fase di indagine sono in completo accordo con i risultati ottenuti in diffrazione a raggi X (cfr. Tab. 3.3) ed indicano che sono presenti, in quantità variabile: calcite, gesso, silicati, ossalato di calcio (monoidrato) e fosfati in tracce.

Dai frammenti prelevati durante la seconda fase di indagine, grazie ai micro campionamenti stratigrafici (a diverso grado di profondità nel frammento), effettuati con la punta di un ago sotto microscopio ottico, e alla tecnica della cella di diamante, come illustrato nel paragrafo 2.2.6, è stato possibile indagare puntualmente i costituenti dei frammenti che si differenziavano per aspetto (grano bianco trasparente, grano giallo-ocra, grano nero), appartenenti agli strati distinti in microscopia ottica a luce riflessa (cfr. Fig. 3.9), integrando così le informazioni composizionali ottenute dalla microanalisi al SEM-EDS. Le ipotesi sostenute sono state sostanzialmente confermate e confortate dalle analisi FT-IR (Tab. 3.6): per i grani bianchi trasparenti si tratta di calcite, con presenza, talvolta, di tracce di gesso (quindi del marmo inalterato); lo strato giallo bruno-ocra è costituito da ossalato di calcio e gesso, mentre per i grani grigio-nero bruni (appartenenti allo strato generalmente più superficiale) si tratta per lo più di gesso con tracce di materiale organico (quindi depositi di particolato atmosferico e gesso formatosi per solfatazione a scapito del marmo). Il secondo strato a partire dalla superficie (cfr. Fig. 3.9) non è altro che uno strato intermedio, di passaggio con graduale diminuzione dei residui carboniosi e degli elementi che costituiscono il particolato atmosferico, ma sempre con una discreta quantità di gesso, vista la percentuale in peso di zolfo rinvenuta dalla microanalisi puntuale e raster (cfr. paragrafo precedente).

A titolo di esempio, in figura 3.16 sono riportati gli spettri caratteristici, relativi al campione AV\_SX M2, rispettivamente del grano grigio-nero appartenente allo strato più superficiale (Fig. 3.16 a); del grano giallo-ocra (Fig. 3.16 b) e di quello bianco trasparente appartenente al substrato della roccia inalterato (Fig. 3.16 c).

<b>GRANO BIANCO TRASPARENTE</b>	<b>GRANO GIALLO BRUNO-OCRA</b>	<b>GRANO GRIGIO- NERO</b>
<b>CALCITE</b>	<b>OSSALATO DI CALCIO</b>	<b>GESSO</b>
<b>tracce di GESSO</b>	<b>GESSO</b>	<b>tracce di MATERIALE ORGANICO</b>
	<b>tracce di FOSFATI</b>	

Tab. 3.6 – Costituenti principali dei diversi grani (campionati sotto microscopio ottico) appartenenti agli strati dei depositi di alterazione ottenuti dall'analisi FT-IR in cella di diamante.

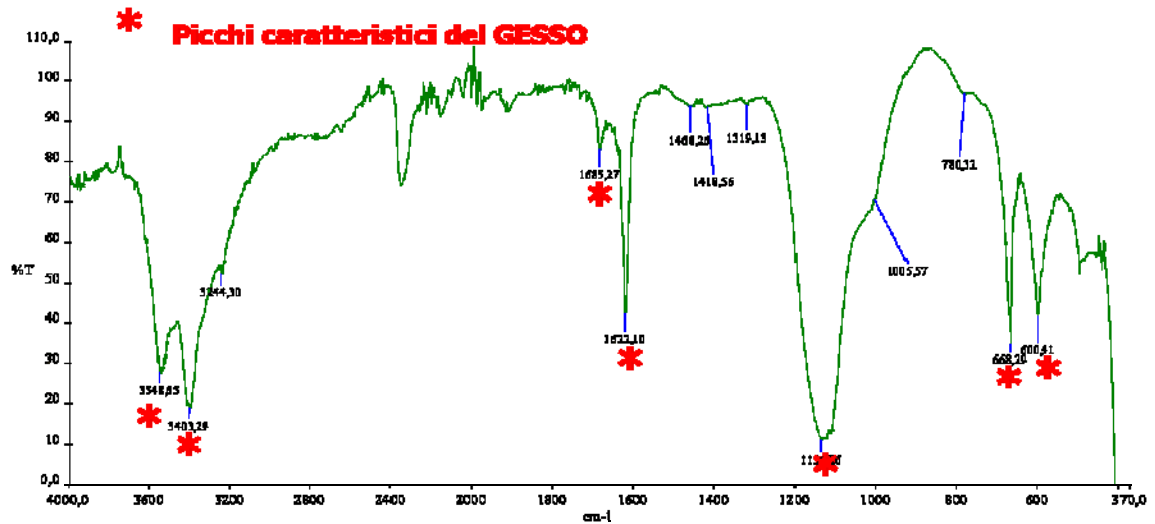


Fig. 3.16 a – Analisi FT-IR in trasmissione (T %) mediante la tecnica in cella di diamante del grano grigio-nero prelevato dallo strato più superficiale del campione AV\_SX M2.

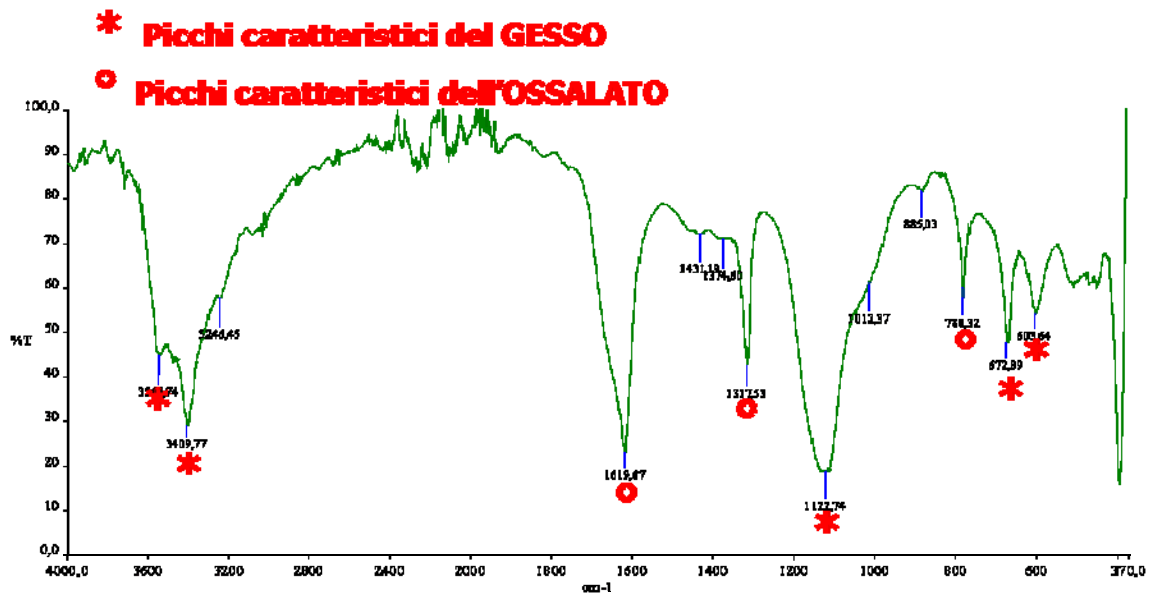


Fig. 3.16 b – Analisi FT-IR in trasmissione (T %) mediante la tecnica in cella di diamante del grano giallo-ocra prelevato dal terzo strato (a partire dalla superficie) del campione AV\_SX M2.

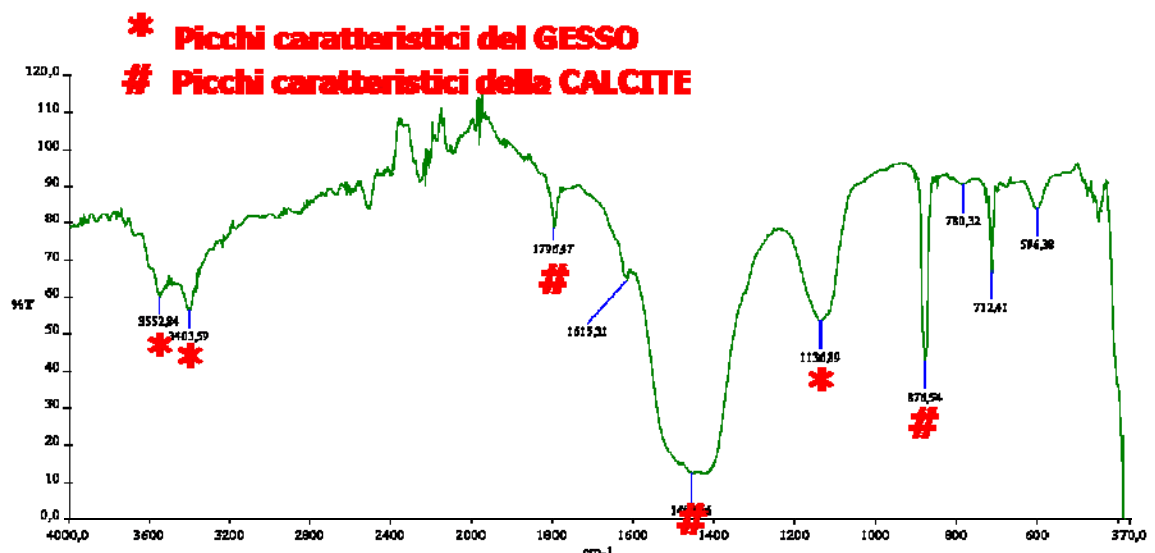


Fig. 3.16 c – Analisi FT-IR in trasmissione (T %) mediante la tecnica in cella di diamante del grano bianco prelevato dallo strato più interno del campione AV\_SX M2.



E' importante sottolineare che tutte queste considerazioni sono relative a campioni prelevati dall'Avello situato a sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella (Fig. 3.1 a), già visibilmente più alterato e con evidente presenza di "croste nere" rispetto, ad esempio, agli Avelli a destra della facciata (Fig. 3.1 c). Anche le indagini mineralogiche su questi ultimi (Tab. 3.3 c) rivelano una scarsa presenza di gesso e anche l'osservazione in microscopia ottica in luce trasmessa indica che il marmo è più "sano", compatto e in buono stato di conservazione.

Riassumendo quindi, sull'Avello più alterato (Fig. 3.1 a), il gesso presente in quantità consistenti, lo troviamo, assieme alle particelle atmosferiche, sulle "croste nere", ed associato all'ossalato di calcio come evidenza che l'area è stata soggetta a "scialbatura"<sup>1</sup>. Ciò non stupisce dal momento che anche in facciata sono state ritrovate scialbature, come trattamento protettivo del materiale lapideo, costituite da calce, ossalati e gesso (Malesani, com. pers.). La presenza poi di fosfati, riportata dalle analisi FT-IR, ci suggerisce che, nel corso dei vari interventi di restauro eseguiti nel XX secolo, possano essere stati effettuati trattamenti delle superfici con fosfonati utilizzati quali detergenti per rimuovere, ad esempio, le "croste nere" (Malesani, com. pers.).

### **3.5 – Indagini mediante Fieldspec Pro: in laboratorio ed "in situ"**

Allo scopo di verificare la risposta di alcune fasi mineralogiche nell'intervallo spettrale di 350-2500 nm in relazione alla loro concentrazione, sono state effettuate misure di riflettanza utilizzando lo spettrometro portatile Fieldspec Pro. Questo ha permesso di tarare e calibrare lo strumento e calcolare il limite di rilevabilità delle sostanze analizzate.

I dati acquisiti sono stati visualizzati e analizzati in ENVI v. 4.3 ("Environment for Visualizing Images"), un software dedicato all'analisi spettrale e all'imaging processing.

---

<sup>1</sup> Il termine scialbatura, così come il verbo "scialbare", deriva dal latino "exalbare" che equivale a "imbiancare", "intonacare". Nel linguaggio comune significa quello che appare esteriormente. Questo termine assume molti significati a seconda che venga utilizzato nell'ambito delle varie tecniche pittoriche, nell'affresco, nelle pitture murali, come sinonimo di calce o intonaco fine o nella copertura di ceramiche come sinonimo di rivestimento.

Per prima cosa è stata realizzata una libreria spettrale<sup>2</sup> delle miscele dei principali composti che si ritrovano nelle patine di alterazione (calcite, gesso, ossalati).

Ciò è stato possibile, poiché i pattern di riflettanza di calcite e gesso presentano dei picchi di assorbimento ben distinti tali da essere discriminati l'uno dall'altro nelle regioni spettrali del VNIR e SWIR (come mostrano gli spettri estratti dalla libreria spettrale USGS Mineral Spectral Library splib04 - Clark et al., 1993) (Fig. 3.17).

E' importante sottolineare che quanto detto a proposito del F-LIDAR nel paragrafo 1.3.1, appare piuttosto evidente osservando la figura che segue. Tale strumentazione opera su un intervallo spettrale che arriva fino a 800 nm (0.8  $\mu\text{m}$ , secondo l'unità di misura con cui è espressa in figura la lunghezza d'onda) e come possiamo notare non si registra alcun assorbimento né per il gesso, né per la calcite in questo range.

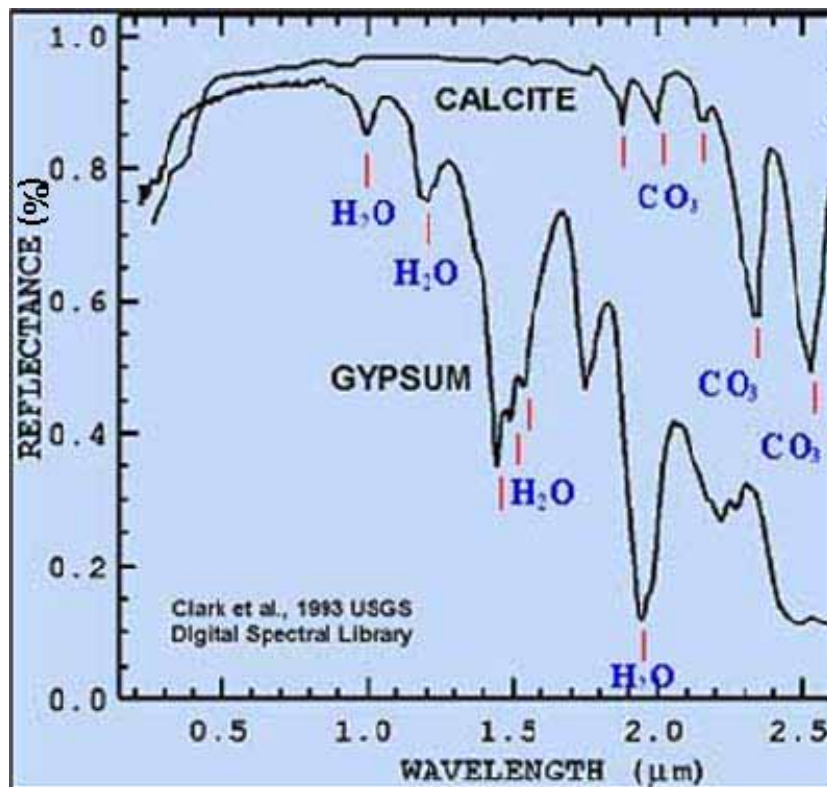


Fig. 3.17 – Firme spettrali di calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) con indicate le principali bande di assorbimento, dovute alla molecola  $\text{CO}_3^{2-}$  per quanto riguarda la calcite ed alla molecola di acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) per il gesso.

<sup>2</sup> Il procedimento per la creazione ex-novo delle librerie avviene attraverso una serie di funzioni del software Envi v. 4.3, che eseguono il comando "Spectral Library Builder". Successivamente si sceglie la funzione "First Input Spectrum" e da Import si sceglie il file relativo alla firma spettrale. Tale operazione è stata eseguita singolarmente per ogni firma.

Le principali bande di assorbimento per il solfato di calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nell'intervallo spettrale di 350-2500 nm, sono imputabili ai modi vibrazionali della molecola di acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), presente nella struttura cristallina del gesso. Le frequenze vibrazionali fondamentali dello ione solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), infatti, come è noto da studi Raman (Kohlrausch, 1943), sono a 10190 nm ( $\nu_1$ ), 22170 nm ( $\nu_2$ ), 9060 nm ( $\nu_3$ ) e 16310 nm ( $\nu_4$ ), cioè praticamente tutte nel medio IR.

La molecola di acqua, che è una molecola non lineare con  $N=3$ , dovrebbe avere 3 gradi di libertà vibrazionali, essere soggetta, in altre parole, a tre indipendenti tipi di vibrazioni:  $\nu_1$ , stiramento (stretching) O-H simmetrico,  $\nu_3$ , stiramento asimmetrico O-H e  $\nu_2$ , piegamento (bending) H-O-H. I diversi assorbimenti mostrati nello spettro sono dovuti a particolari combinazioni e/o overtones dei tre tipi di vibrazioni. Ovunque l'acqua sia presente, appaiono due caratteristiche bande intorno a 1400 nm (armonica del modo stretching,  $2\nu_3$ ) e a 1900 nm (combinazione dei modi bending e stretching,  $\nu_2 + \nu_3$ ). La presenza simultanea di entrambe le bande a 1400 e 1900 nm è diagnostica della presenza di molecole d'acqua indissociate nella struttura, in diverse forme (acqua di idratazione o intrappolata nel reticolo cristallino) (Hunt et al., 1971; Clark et al., 1990).

Per quanto riguarda il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), la calcite, come la maggior parte dei carbonati, presenta dei picchi di assorbimento alla fine della regione del vicino infrarosso, tra 1900 e 2550 nm dovute ad armoniche e combinazioni di toni dei modi vibrazionali dello ione carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  (Hunt e Salisbury, 1971). Nei carbonati, esistono quattro modi vibrazionali del legame C-O nello ione planare  $\text{CO}_3^{2-}$ : l'allungamento simmetrico a 9407 nm (symmetrical stretch,  $\nu_1$ ); la curvatura fuori dal piano a 11400 nm (out-of-plane bend,  $\nu_2$ ); l'allungamento simmetrico a 14150 nm (symmetrical stretch,  $\nu_3$ ) e la curvatura nel piano a 14700 nm (in-plane bend,  $\nu_4$ ).

Le due bande più intense si verificano tra 2500 e 2550 nm ( $\nu_1 + 2\nu_3$ ) e tra 2300 e 2350 nm ( $3\nu_3$ ). Tre bande più deboli si verificano, invece, tra 2120 e 2160 nm ( $\nu_1 + 2\nu_3 + \nu_4$  o  $3\nu_1 + 2\nu_4$ ), tra 1970 e 2000 nm ( $2\nu_1 + 2\nu_3$ ) e tra 1850 e 1870 nm ( $\nu_1 + 3\nu_3$ ). La posizione delle bande, all'interno dei predetti intervalli, varia con la composizione dei carbonati.

Le caratteristiche di riflettanza, in termini di Profondità di Picco (PP), sono influenzate da vari fattori: tessitura, granulometria, rugosità della superficie investigata, concentrazione, colore (grado di "nerezza", cioè variazione di luminosità, valutata in base al valore del parametro colorimetrico  $L^*$ ).

Come affermato all'inizio di questo paragrafo, allo scopo di effettuare una calibrazione e taratura dello strumento portatile Fieldspec Pro e calcolare il limite di rilevabilità del solfato di calcio, sono state effettuate misure di riflettanza spettrale delle miscele semplici calcite-gesso preparate in laboratorio (cfr. par. 2.2.1) a % in peso progressivamente crescenti in gesso (su un totale di 2 g di preparato).

In prima battuta, le misure sono state eseguite all'aperto, come illustra la figura 3.18, utilizzando l'ottica da 1° ad una distanza di circa mezzo metro. Per le varie considerazioni che seguono, è stato tenuto conto del comportamento del tripletto caratteristico a 1445 nm per il gesso e del picco di assorbimento a 2300 nm per la calcite. Da notare anche che, quando si realizzano misure di campo, tutte le informazioni (in termini di picchi di assorbimento) che cadono in corrispondenza delle lunghezze d'onda a 1400 e 1900 nm sono completamente coperte dagli effetti del vapor d'acqua atmosferico.

E' da precisare che ciascuno spettro è riportato in legenda (Fig. 3.18) in funzione della sua percentuale in peso di gesso (il restante valore percentuale è ovviamente costituito da calcite, es. 90 wt% in legenda = 90 wt% gesso e 10 wt% calcite).

La figura 3.19 mostra come il gesso sia rilevabile anche a basse concentrazioni (3 wt% gesso, spettro rosso, che corrisponde al 97 wt% di calcite), mentre il segnale della calcite svanisce a percentuali ancora elevate (spettro verde, 60 wt% gesso, quindi 40 wt% calcite). Sulle stesse miscele sono state condotte misure di riflettanza anche in laboratorio, utilizzando però il dispositivo auto-illuminante della sonda a contatto. Come si evince dalla figura 3.20 che riporta la libreria spettrale di tali misure, le considerazioni sui limiti di rilevabilità sono analoghe alle misure effettuate all'aperto.

Osservando l'andamento della concentrazione (di gesso) rispetto alla Profondità di Picco a 1445 nm (Fig. 3.21), si nota una relazione ben descritta da un'equazione di secondo grado, che mostra, tra l'altro, un buon coefficiente di correlazione.

La curva è stata realizzata con i dati di riflettanza ricavati in laboratorio.

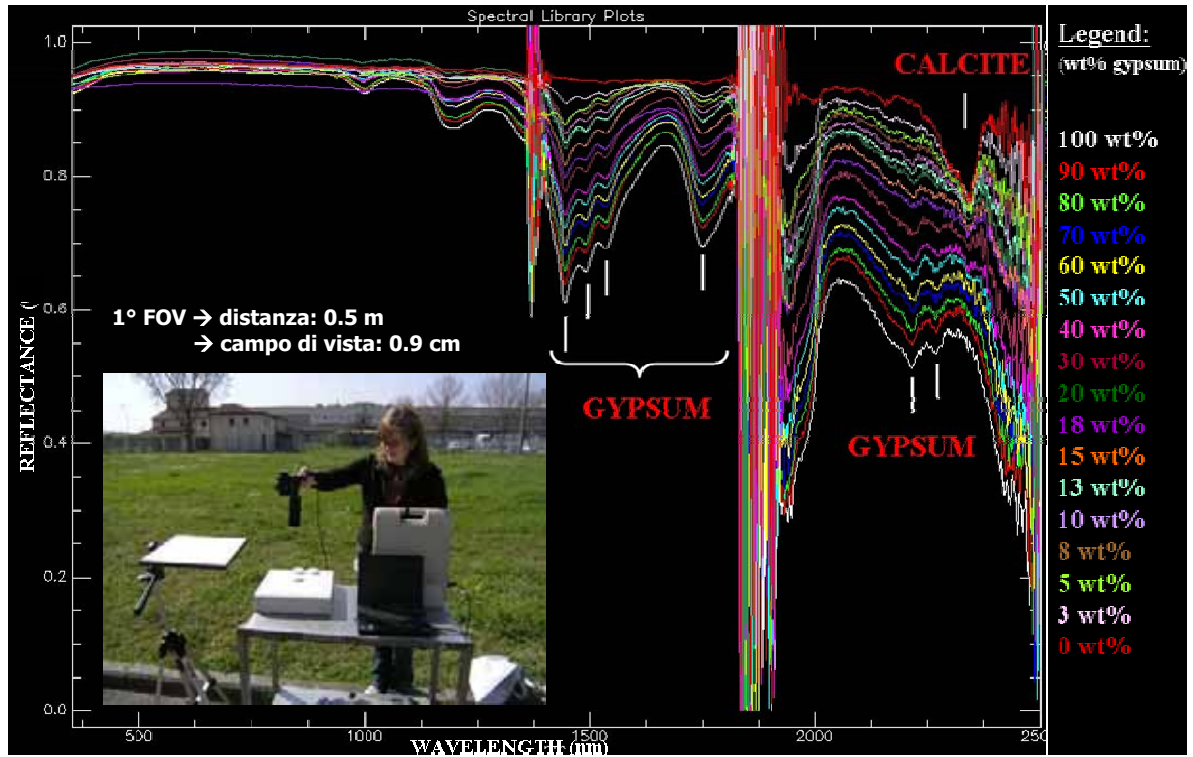


Fig. 3.18 – Spettri di riflettanza delle miscele di polveri di calcite-gesso a % in peso progressivamente crescenti in gesso raccolti utilizzando FieldSpec Pro, all'aperto, con l'ottica da 1°.

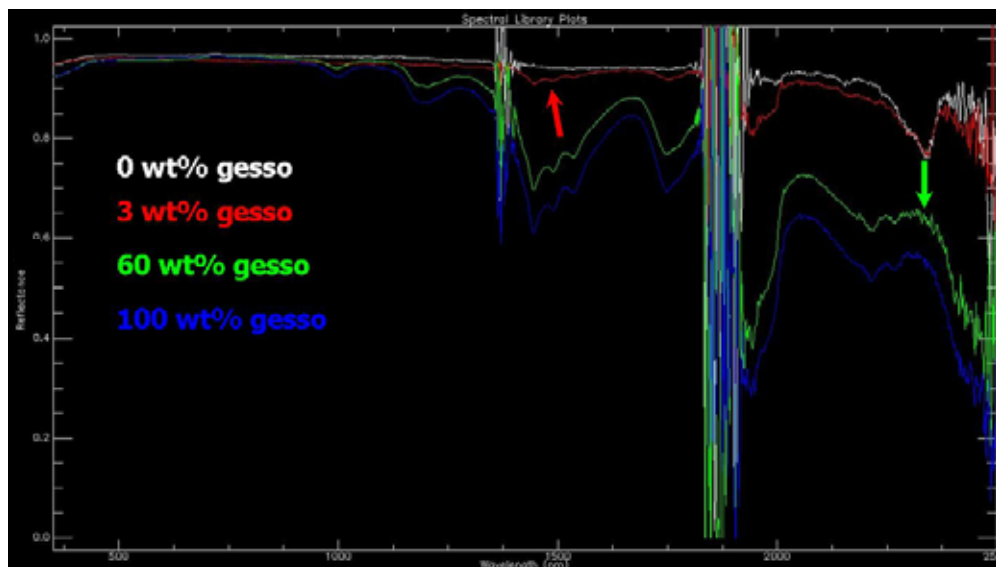


Fig. 3.19 – Spettri di riflettanza di alcune miscele a dimostrazione dei limiti di rilevabilità per le due sostanze esaminate. In bianco: 0 wt% gesso (calcite pura); rosso: 3 wt% gesso; verde: 60 wt% gesso; blu: 100 wt% gesso (gesso puro). Le frecce indicano gli assorbimenti, in un caso (rossa) del gesso e nell'altro (verde) l'assenza del picco della calcite.

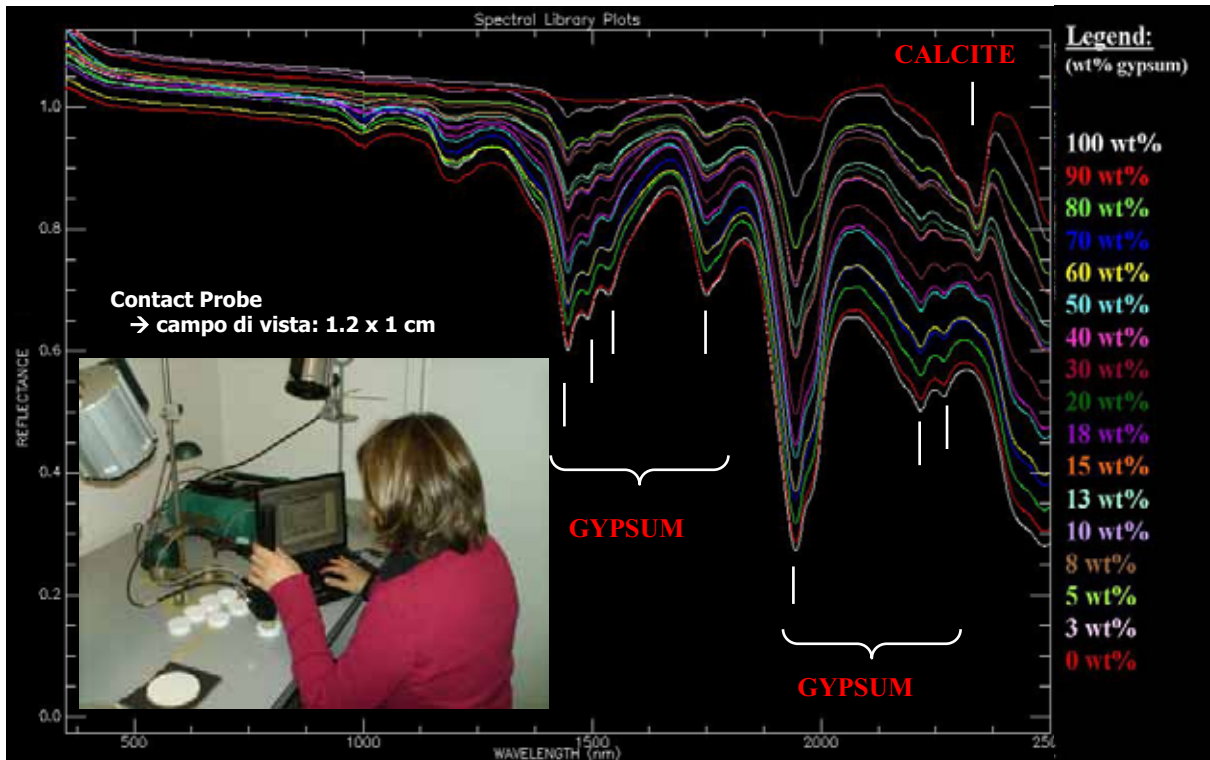


Fig. 3.20 - Spettri di riflettanza delle miscele di polveri di calcite-gesso a % in peso progressivamente crescenti in gesso raccolti utilizzando la sonda a contatto (con geometria di illuminazione e di ripresa fissa), accessorio del Fieldspec Pro.

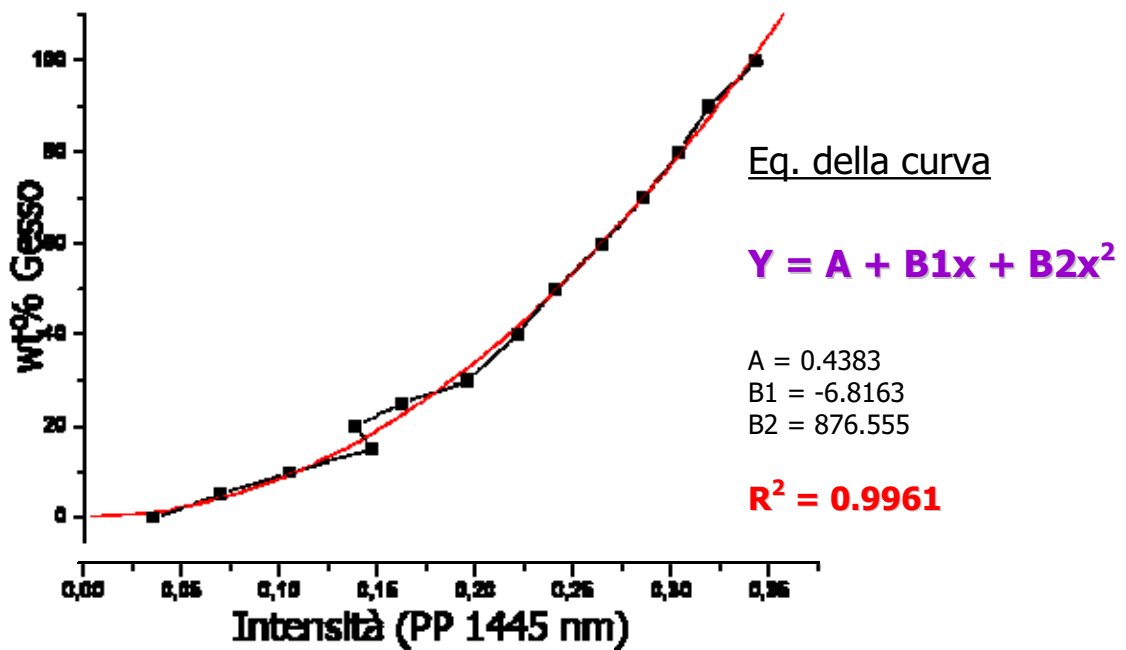


Fig. 3.21 – Andamento della concentrazione (wt% gesso) vs la riflettanza (PP 1445nm, segnale più intenso del tripletto caratteristico del gesso, cfr. Fig. 3.17) per il set di standard (miscele calcite-gesso).

Dalle analisi FT-IR ed in microscopia elettronica a scansione, si nota spesso la presenza di ossalato di calcio monoidrato (whewellite,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), associato ai depositi di alterazione a gesso.

Per studiarne il comportamento spettrale, anche in relazione agli altri due costituenti principali la nostra scena di indagine (calcite e gesso), l'ossalato di calcio è stato sintetizzato in laboratorio, e ne è stata raccolta la firma spettrale con il Fieldspec Pro per la prima volta, almeno fino a 2500 nm e a quanto risulta dalla letteratura odierna, poiché assente dai comuni database di librerie spettrali.

La figura 3.22 riporta calcite, gesso e ossalato di calcio monoidrato a confronto, per osservare le eventuali interferenze. E' stato precedentemente affermato che per le considerazioni sulla presenza o meno di gesso e sulla sua relativa abbondanza è stato valutato il comportamento del tripletto caratteristico compreso tra 1445 e 1536 nm. Si nota infatti che al picco di assorbimento a circa 1940 nm (Fig. 3.22), il più intenso per il gesso, si sovrappone il contributo, piuttosto considerevole, dell'ossalato di calcio. Nell'intervallo spettrale del tripletto, invece, non solo la calcite non mostra assorbimenti, ma anche l'ossalato presenta un picco più moderato. Prove di laboratorio ci hanno comunque confortato del fatto che a concentrazioni più basse del 100% è ininfluente sul tripletto.

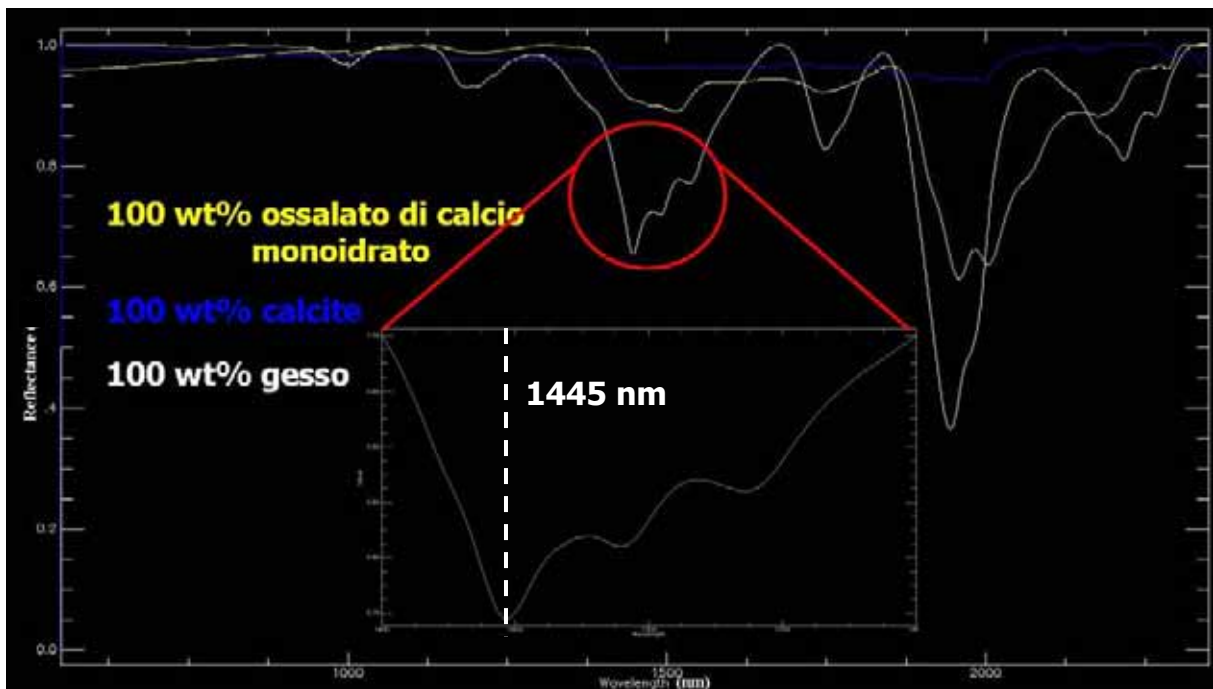


Fig. 3.22 – Spettri di riflettanza dei tre costituenti principali la scena d'indagine: calcite, gesso, ossalato di calcio monoidrato. Si riporta un ingrandimento del tripletto caratteristico del gesso.

Se si confrontano, infatti, gli spettri, ad esempio, della miscela 50 wt% ossalato di calcio e 50 wt% gesso con quella del 50 wt% gesso e 50 wt% calcite (Fig. 3.23) è possibile osservare come le Profondità di Picco siano sostanzialmente corrispondenti, nell'intervallo di lunghezza d'onda del tripletto. L'unico contributo sembrerebbe essere dato da un allargamento del picco a 1940 nm.



Fig. 3.23 – Spettri di riflettanza delle miscele 50 wt% gesso e 50 wt% calcite (spettro verde) e 50 wt% gesso e 50 wt% ossalato di calcio (spettro rosso). Il tratteggio rosso mette in evidenza il probabile contributo dell'ossalato di calcio nella miscela con il gesso, rapporto 1:1.

Un altro parametro che si è detto influenzare la riflettanza è il colore, in particolare nel nostro caso il grado di "nerezza" dato dai residui carboniosi. In laboratorio, si è cercato di "simulare" questo fenomeno realizzando un set di miscele standard (su pasticche per fluorescenza di 5 cm di diametro) con percentuali in peso progressivamente crescenti di carbone (da 0% a 5%) a parità di concentrazione di calcite-gesso (Fig. 3.24).

Tali prove hanno, in effetti, messo in evidenza che al diminuire della luminosità ( $L^*$ ), cioè all'aumentare della percentuale di carbone (ovvero all'aumentare dei residui carboniosi) (Fig. 3.25), si assiste anche ad una considerevole riduzione di intensità del segnale del gesso (PP a 1445 nm), a parità di concentrazione. Tale riduzione è marcatamente pronunciata già ad un piccolo incremento di carbone (Fig. 3.26).





Fig. 3.24 – Realizzazione di un set di standard (miscele con wt% di carbone crescenti a parità di concentrazione calcite-gesso) allo scopo di simulare la "nerezza" data dai depositi carboniosi.

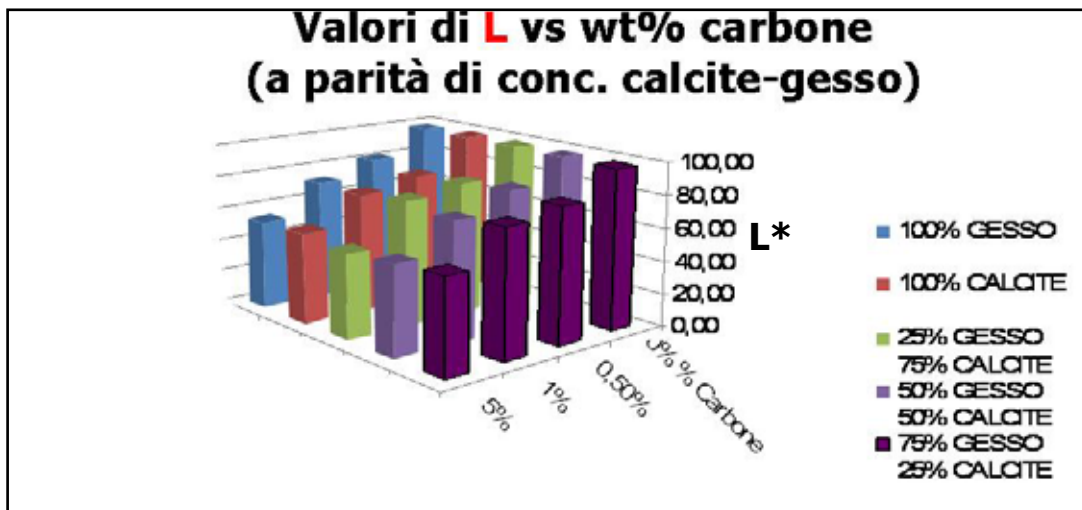


Fig. 3.25 – Diminuzione del paramentro  $L^*$  (luminosità) in relazione all'aumento della wt% di carbone (a parità di concentrazione di calcite-gesso).

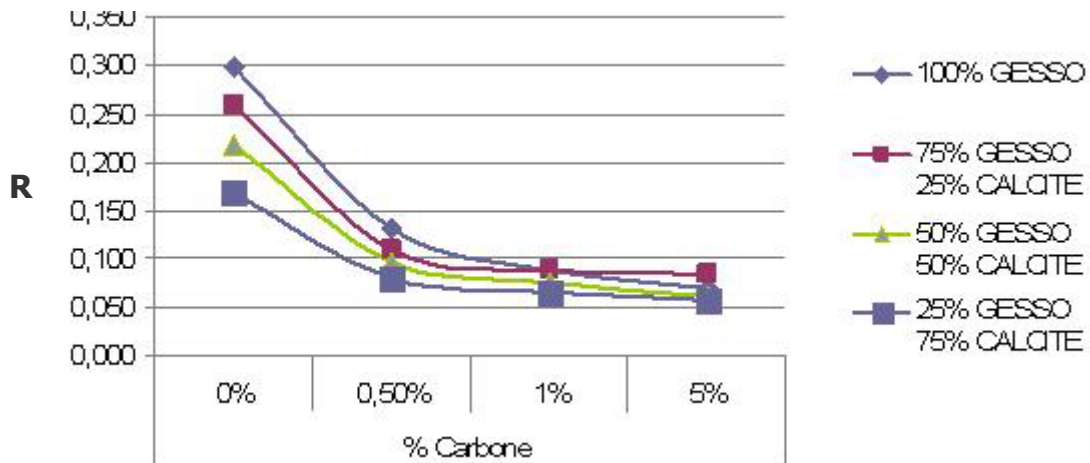


Fig. 3.26 – Valori della Profondità di Picco (R) rispetto alla wt% di carbone crescente (a parità di concentrazione di calcite-gesso) sulle miscele standard realizzate in laboratorio.

Si è reso necessario quindi, affinché la concentrazione di gesso non fosse sottostimata, effettuare una correzione del dato di riflettanza misurato direttamente "in situ", in base alla relazione che descrive questo abbattimento del segnale.

Inizialmente, è stata calcolata la percentuale di riduzione dell'intensità del segnale, relativamente al picco a 1445 nm del gesso, sulla base della risposta spettrale delle miscele standard realizzate in laboratorio (Tab. 3.7). Come si può notare, le miscele con percentuali in peso progressivamente crescenti di carbone (da 0% a 5%) a parità di concentrazione di calcite-gesso, mostrano un abbattimento del segnale compreso tra il 50% e l'80% (già il solo incremento di carbone dello 0.5 wt% abbatte il segnale di circa il 50%).

Sulla base dell'andamento descritto in figura 3.27 dalla percentuale di riduzione del segnale a 1445 nm dovuto alla luminosità, per le miscele standard esaminate, è stato ottenuto un polinomio di terzo grado.

wt% gesso	% Riduzione dell'intensità del segnale			
	0% Carbone	0,5% Carbone	1% Carbone	5% Carbone
25	0	52,9	61,1	66,9
50	0	55,8	65,5	72,0
75	0	57,8	65,5	67,8
100	0	55,3	70,7	76,4

Tab. 3.7 – Percentuali di riduzione dell'intensità del segnale (a 1445 nm) per le miscele standard.

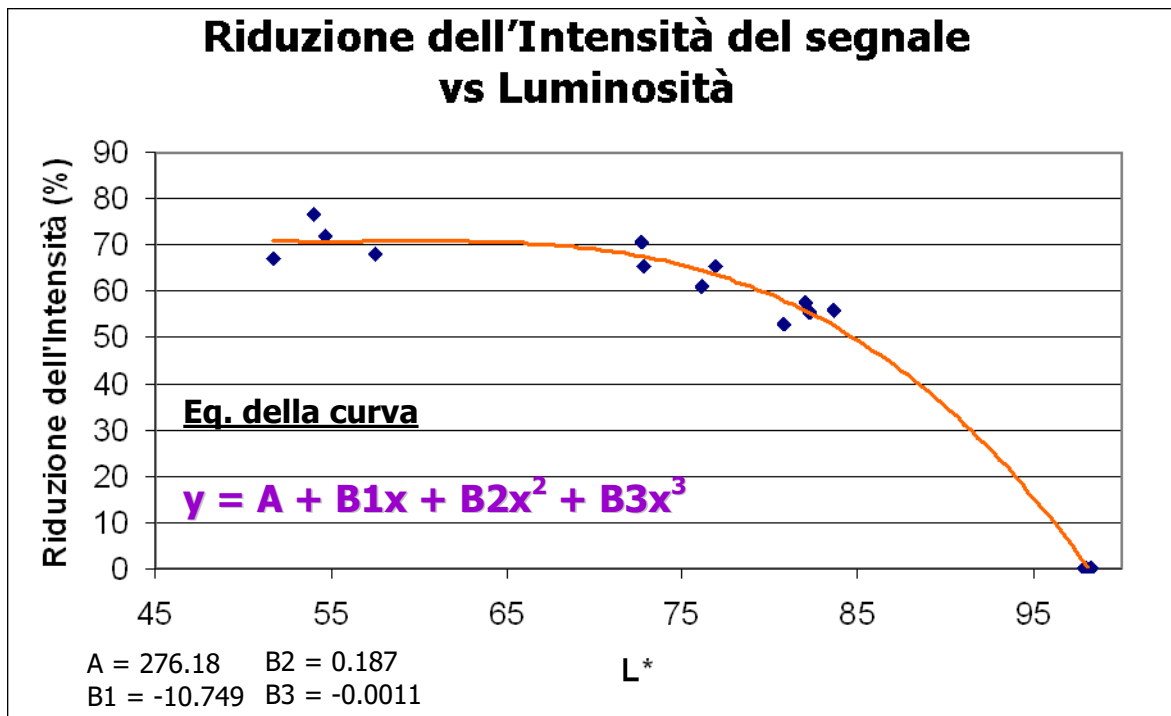


Fig. 3.27 – Andamento della percentuale di riduzione dell'intensità del picco a 1445 nm del gesso rispetto alla luminosità, per le miscele standard con wt% progressivamente crescenti di carbone a parità di concentrazione di calcite-gesso.

Anche la granulometria e il grado di cristallinità influiscono sulla Profondità di Picco delle misure di riflettanza. La figura 3.28 mette a confronto le firme spettrali di un cristallo di gesso macinato a differenti granulometrie (8 mm, 425  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  e 25  $\mu\text{m}$ ) con quella del prodotto puro di laboratorio. A parte la possibile presenza di impurità, possiamo notare come lo spettro dello standard 100 wt% (in magenta) sia compreso tra quello dei 75 e dei 25  $\mu\text{m}$ , nella regione spettrale del tripletto caratteristico (1400-1600 nm). Analizzando alcune sezioni sottili, in microscopia ottica in luce trasmessa, di "croste nere" formatesi sulla facciata della chiesa di Santa Maria Novella, è stato osservato che le dimensioni medie dei cristalli di gesso si aggirano intorno ai 40-50  $\mu\text{m}$  (Fratini, com. pers.). Ciò potrebbe confermare che lo standard di riferimento e il gesso presente "in situ" hanno firme spettrali (in termini di Profondità di Picco) confrontabili e quindi confortarci del fatto che il comportamento osservato e le considerazioni finora descritte per il gesso "sintetico" sono grossomodo valide anche per il materiale naturale che si rinviene "in situ".

Per quanto riguarda la calcite, la firma spettrale del materiale sintetico di laboratorio è stata confrontata con quella ottenuta da un provino di marmo (quindi un confronto tra la risposta spettrale di un campione di polvere pressata e uno di roccia), com'è riportato in figura 3.29, e notiamo che, per quest'ultimo, gli assorbimenti sono senza dubbio più pronunciati e intensi, pur non mostrando, anche in questo caso, interferenze a 1445 nm dove cade il picco

più intenso del tripletto caratteristico del gesso. Non avendo alcuna informazione sul comportamento spettrale dell'ossalato di calcio precipitato, non è stato possibile fare alcuna assunzione.

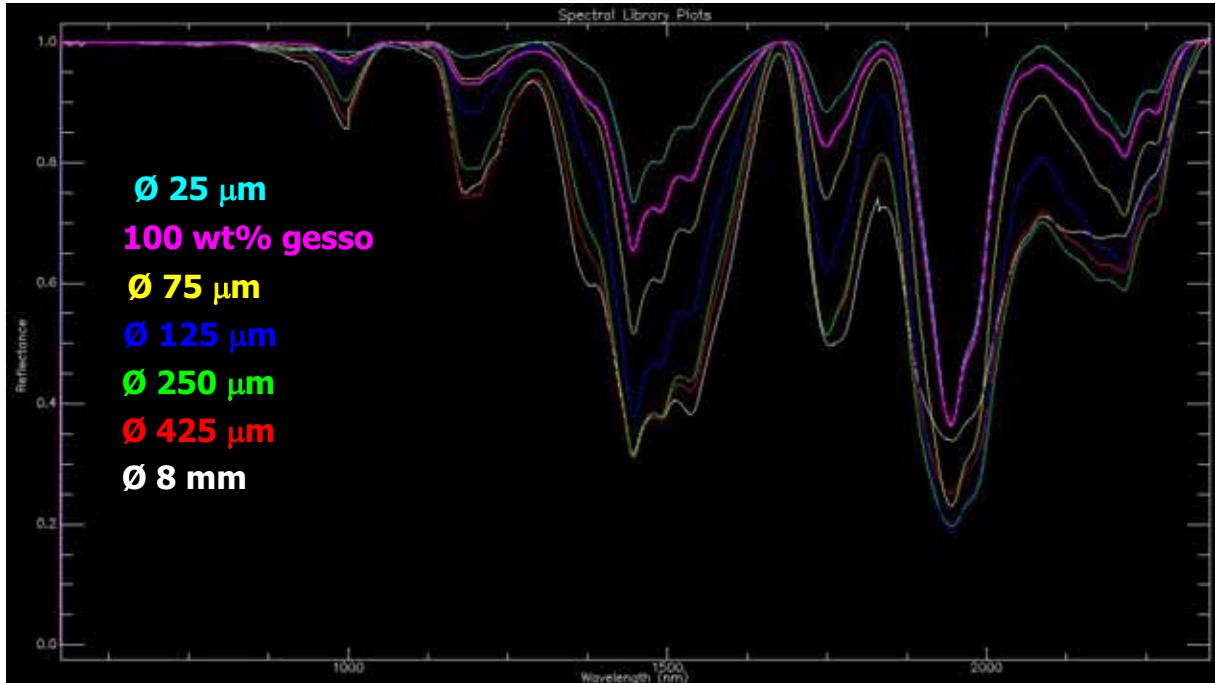


Fig. 3.28 – Spettri di riflettanza di gesso a differenti granulometrie a confronto con quello dello standard di laboratorio (in magenta).



Fig. 3.29 – Firma spettrale della calcite pura di laboratorio (in rosso) e di un marmo (in verde).

Il prelievo di alcuni frammenti dagli Aveli è stato accompagnato da misure puntuali di riflettanza, in corrispondenza delle stesse aree, utilizzando lo spettroradiometro portatile Fieldspec Pro.

Grazie al dispositivo della sonda a contatto, si è proceduto effettuando un griglia (con una maglia di 5 cm) di misure puntuali (con uno spot ellittico di dimensioni 1.2 x 1 cm) raccolte al centro di ogni cella, con lo scopo di ottenere delle mappe della distribuzione del gesso da confrontare poi con quelle ottenute dai dati acquisiti dal sensore Hyper SIM-GA.

Sono state così investigate sei aree, in particolare degli Aveli situati alla sinistra della facciata della chiesa (Figg. 3.30 e 3.31).



Fig. 3.30 – Aree indagate mediante Fieldspec Pro in corrispondenza dell’Avello a sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella.

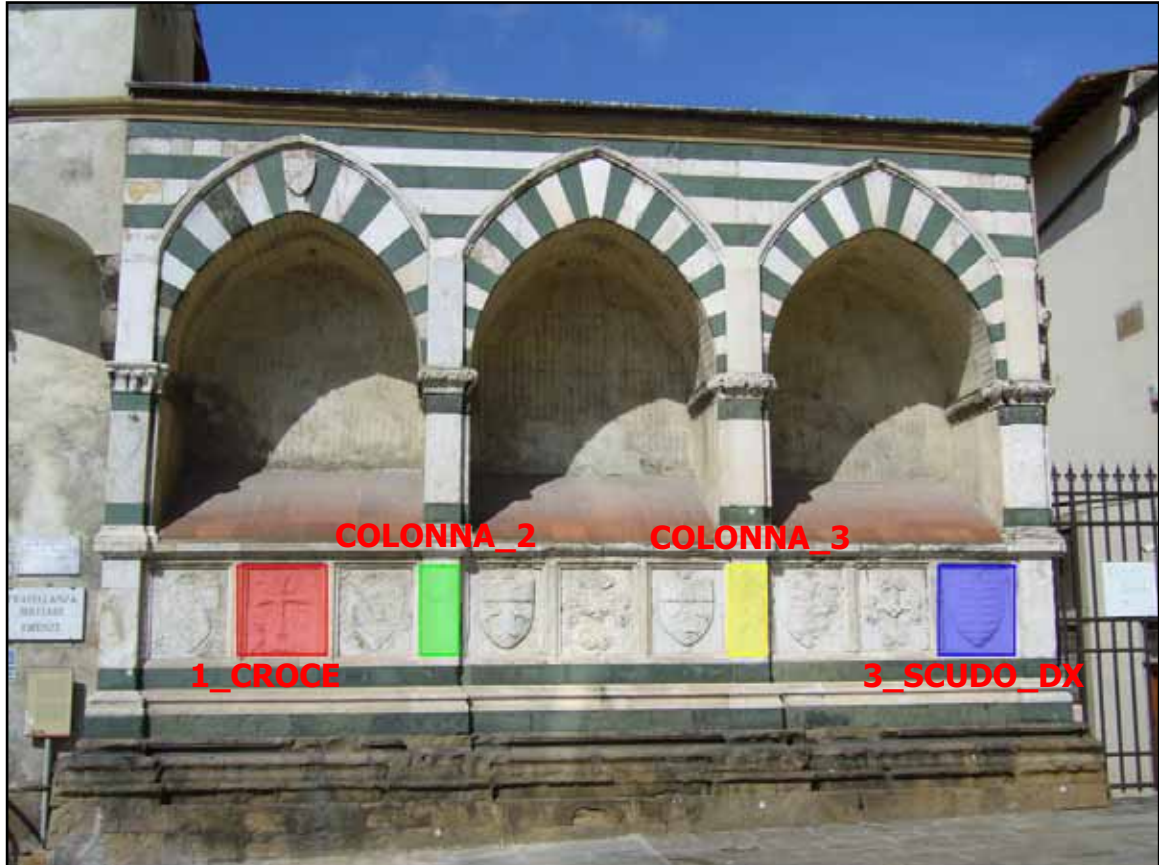
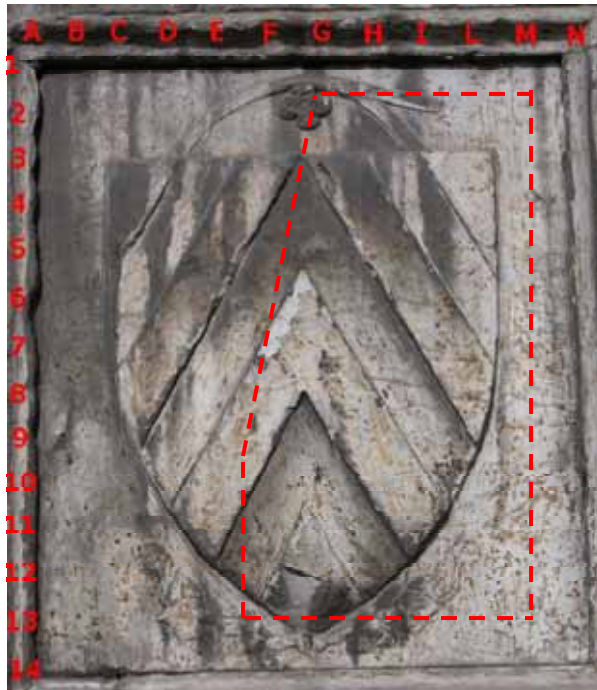


Fig. 3.31 – Aree indagate mediante Fieldspec Pro in corrispondenza degli Avelli a sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella.

Da quanto detto finora, risulta evidente che il segnale misurato direttamente "in situ" non possa essere utilizzato tal quale per le considerazioni relative alla stima dell'abbondanza di gesso in facciata, ma debba essere corretto, tenendo conto di ciò che può influenzare la Profondità di Picco. Per questo, oltre alle misure di riflettanza, sono state eseguite delle misure colorimetriche (principalmente del fattore  $L^*$  = luminosità) per una porzione dello "scudo\_dx" (cfr. Fig. 3.30) e per due colonne ed un altro scudo: "colonna\_2", "colonna\_3" e "3\_scudo\_dx" (cfr. Fig. 3.31).

Le misure di riflettanza (in termini di Profondità di Picco a 1445 nm) sulle porzioni degli Avelli di cui si disponeva anche delle misure colorimetriche (in termini di luminosità), sono state corrette in base alla relazione descritta in precedenza (Fig. 3.27). E' risultata, però, evidentemente una sovrastima irragionevole dell'abbattimento del segnale, dato che la percentuale di gesso stimata (dopo la correzione) risulta decisamente elevata (addirittura dell'ordine del 300-500%). La figura 3.32 mostra per la porzione destra dello "scudo\_dx" tali dati. Questo potrebbe dipendere dal fatto che le miscele sintetiche (polveri pressate e omogeneizzate) preparate in laboratorio, si comportano in maniera diversa da ciò che avviene "in situ", dove si ha a che fare con una maggiore superficie specifica in cui le

particelle carboniose si depositano sulle asperità e scabrosità del gesso che si forma a scapito del marmo. "In situ", infatti, si avrà una migliore cementazione, gesso e residui carboniosi saranno tra loro maggiormente saldati, con una conseguente minor diffusione a favore della riflessione.



<b>GESSO wt%</b>						
	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
<b>1</b>						
<b>2</b>		<b>120</b>	<b>129</b>	<b>101</b>	<b>109</b>	<b>203</b>
<b>3</b>		<b>164</b>	<b>11</b>	<b>104</b>	<b>121</b>	<b>128</b>
<b>4</b>		<b>446</b>	<b>300</b>	<b>47</b>	<b>155</b>	<b>275</b>
<b>5</b>		<b>349</b>	<b>415</b>	<b>386</b>	<b>258</b>	<b>247</b>
<b>6</b>		<b>383</b>	<b>381</b>	<b>678</b>	<b>393</b>	<b>414</b>
<b>7</b>		<b>634</b>	<b>414</b>	<b>516</b>	<b>141</b>	<b>282</b>
<b>8</b>		<b>602</b>	<b>216</b>	<b>458</b>	<b>469</b>	<b>345</b>
<b>9</b>		<b>581</b>	<b>512</b>	<b>347</b>	<b>231</b>	<b>224</b>
<b>10</b>	<b>342</b>	<b>571</b>	<b>437</b>	<b>706</b>	<b>330</b>	<b>286</b>
<b>11</b>	<b>459</b>	<b>553</b>	<b>411</b>	<b>196</b>	<b>259</b>	<b>423</b>
<b>12</b>	<b>182</b>	<b>414</b>	<b>129</b>	<b>93</b>	<b>243</b>	<b>300</b>
<b>13</b>	<b>628</b>	<b>195</b>	<b>391</b>	<b>186</b>	<b>115</b>	<b>197</b>
<b>14</b>						

Fig. 3.32 – La tabella a destra mostra le percentuali in peso di gesso stimate (per ciascuna cella della griglia, es. F10, G10...), dopo la correzione dei dati di riflettanza raccolti "in situ", in base alla relazione descritta dalle miscele standard calcite-gesso addizionate con wt% di carbone (cfr. Fig. 3.27), per la porzione dello scudo evidenziata dal tratteggio.

Emerge quindi la necessità che la relazione che descrive l'abbattimento del segnale sia fornita dalla "risposta" di materiali naturali, piuttosto che da standards sintetici.

Ad oggi, con i dati a disposizione è stato possibile ottenere la relazione espressa in figura 3.33 sulla base dei valori in tabella 3.8. Per tracciare questo andamento sono stati presi: lo standard di laboratorio costituito dal materiale puro (100 wt% gesso), che chiaramente è il nostro riferimento in termini di massima luminosità (cioè non affetto da abbattimento del segnale); un campione prelevato "in situ" (successivamente alle due campagne di campionamento effettuate) da una "crosta nera" (Avello in Fig. 3.1 a) in corrispondenza della cella G4 (relativamente alla griglia di misure di riflettanza – con maglia di 5 cm – Appendice A2.2) e la porzione di cresta (SMF2 in Fig. 3.33) di una "crosta nera" della Cattedrale di Santa Maria del Fiore di Firenze, gentile prestito dell'Opera di Santa Maria del Fiore (cfr. Appendice A2.1).

Le quantità di gesso espresse in tabella 3.8, ad eccezion fatta dello standard di laboratorio che è nota, sono state determinate al SEM-EDS (dalla wt% S è stata ricalcolata la wt% di gesso). Per il frammento prelevato dall'Avello di Santa Maria Novella è stata calcolata la percentuale in peso di gesso facendo una media dei primi 100 µm di spessore (Appendice A2.2), mentre la "crosta nera" di Santa Maria del Fiore è stata alloggiata tal quale nella camera portacampioni del SEM-EDS ZEISS EVO MA 15 e, sulla porzione di cresta, sono state realizzate mappe dello S, da cui poi si è ricavato il valor medio (Appendice A2.1).

<b>CAMPIONE</b>	<b>wt% Gesso</b>	<b>L*</b>	<b>% Rid. Intensità</b>
<b>Standard di laboratorio</b>	<b>100</b>	<b>97,93</b>	<b>0</b>
<b>G4 (scudo_dx)</b>	<b>94</b>	<b>37,8</b>	<b>37,35</b>
<b>SMF - abside</b>	<b>65</b>	<b>72,82</b>	<b>16,82</b>

Tab. 3.8 – Valori di luminosità e percentuali di riduzione dell'intensità del segnale (a 1445 nm) per i tre endmembers che costituiscono la "nuova" relazione che descrive l'abbattimento del segnale di Fig. 4.2.

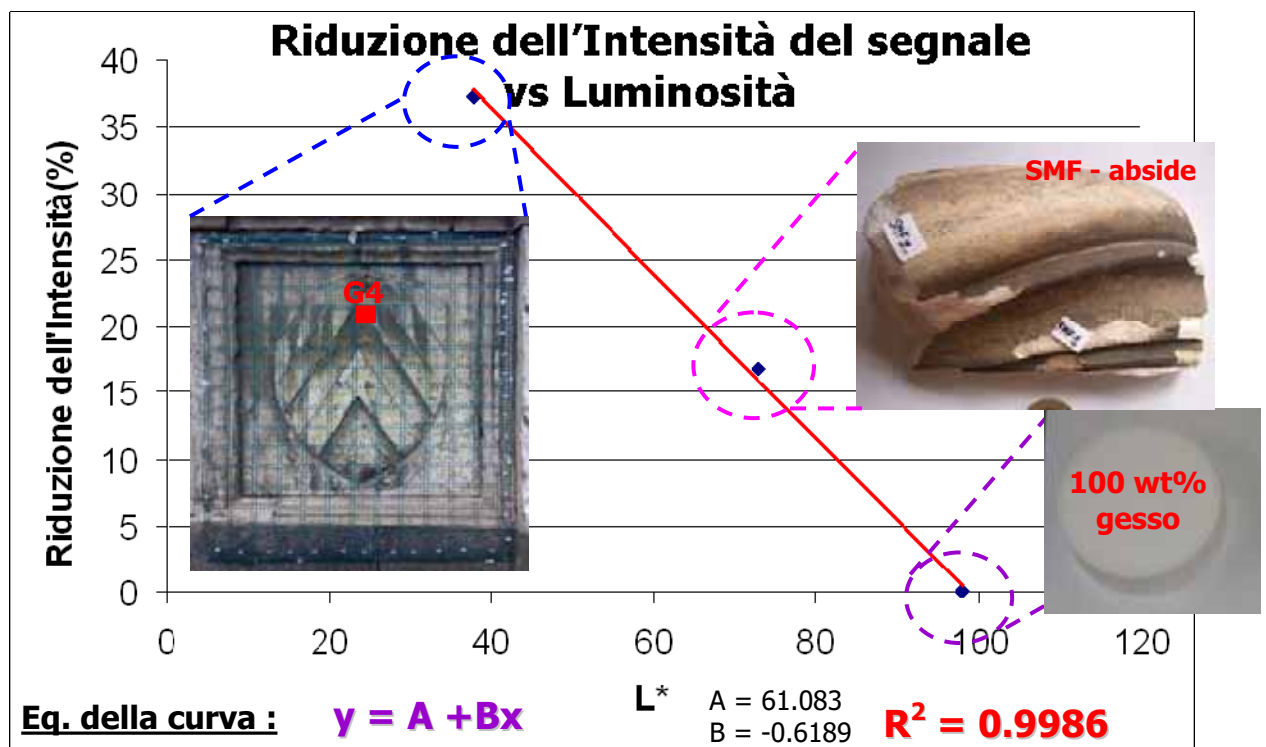


Fig. 3.33 - Andamento della percentuale di riduzione dell'intensità del picco a 1445 nm del gesso rispetto alla luminosità, utilizzando la "risposta" spettrale di materiali naturali.

Sulla base dei dati Fieldspec Pro così corretti (Fig. 3.33), si riportano le mappe di distribuzione di gesso sulle porzioni degli Aveli investigate, ottenute mediante il metodo della



“contour line” (linee di contorno) lineare che, basandosi sul principio della triangolazione di Thiessen<sup>3</sup>, unisce punti di ugual valore.

Accanto a ciascuna mappa, si riporta la relativa tabella con i valori di percentuale in peso di gesso ricalcolati in base alla relazione di Fig. 3.33.

Come ci indicavano anche le analisi di tipo “tradizionale”, il gruppo dei tre Avelli situati alla sinistra della facciata della chiesa (Figg. 3.34, 3.35 e 3.36) sono caratterizzati da un marmo più “sano” con percentuali di gesso (ad eccezion fatta per la “colonna\_2” di figura 3.34) che prevalentemente sono dell’ordine dell’ 1 wt%. Lo “scudo\_dx”, in figura 3.37, visibilmente più alterato, presenta percentuali di gesso decisamente superiori.

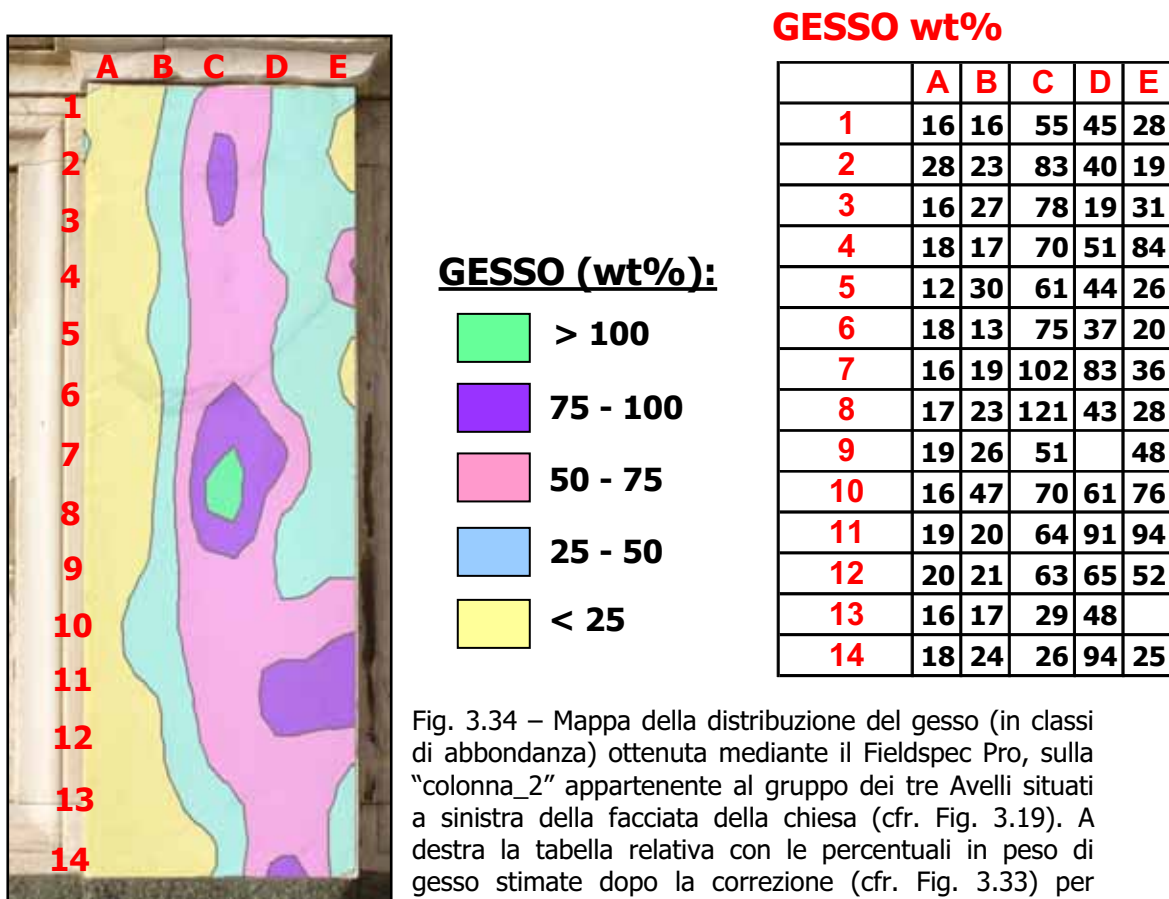


Fig. 3.34 – Mappa della distribuzione del gesso (in classi di abbondanza) ottenuta mediante il Fieldspec Pro, sulla “colonna\_2” appartenente al gruppo dei tre Avelli situati a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.19). A destra la tabella relativa con le percentuali in peso di gesso stimate dopo la correzione (cfr. Fig. 3.33) per ciascuna cella della griglia di misure.

<sup>3</sup> Il piano viene suddiviso attraverso una triangolazione, che collegherà in triangoli (il più equiangoli possibili – secondo Delaunay) i punti noti. Ad un punto compreso tra due di valore noto, viene attribuito un valore proporzionale intermedio al valore dei due punti adiacenti.

**GESSO wt%**

	A	B	C	D	E
1	1	2	2	3	2
2	2	2	1	9	1
3	1	1	1	2	1
4	1	3	1	1	1
5	1	0	1	1	0
6	1	1	1	1	1
7	1	1	2	1	1
8	1	3	1	1	1
9	3	1	1	2	1
10	7	1	2	1	1
11	2	2	5	4	1
12	1	3	7	3	1
13	2	3	4	2	2
14	8	1	1	3	6

**GESSO (wt%):**

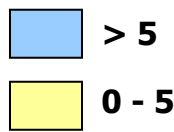


Fig. 3.35 – Mappa della distribuzione del gesso (in classi di abbondanza) ottenuta mediante il Fieldspec Pro, sulla "colonna\_3" appartenente al gruppo dei tre Avelli situati a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.19). A sinistra la tabella relativa con le percentuali in peso di gesso stimate dopo la correzione (cfr. Fig. 3.33) per ciascuna cella della griglia di misure.



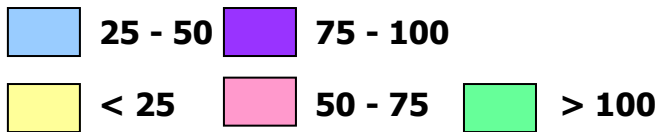
**GESSO wt%**

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L	M	N
1	1	1	2	4	3	13	7	4	2	2	1	1
2	1	0	0	0	1	0	0	0	1	1	1	1
3	1	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1
4	2	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	2
5	1	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3
6	0	1	1	1	1	0	0	0	1	1	1	3
7	6	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1
8	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1
9	2	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	2	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
11	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3
12	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	3
13	4	1	1	1	1	0	0	0	0	1	0	2
14	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1

**GESSO (wt%):**



Fig. 3.36 – Mappa della distribuzione del gesso (in classi di abbondanza) ottenuta mediante il Fieldspec Pro, sul "3\_scudo\_dx", appartenente al gruppo dei tre Avelli situati a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.19). A destra la tabella relativa con le percentuali in peso di gesso stimate dopo la correzione (cfr. Fig. 3.33) per ciascuna cella della griglia di misure.

**GESSO (wt%):****GESSO wt%**

	F	G	H	I	L	M
1						
2		20	25	20	23	44
3		32	2	21	23	34
4		57	54	9	30	52
5		69	82	71	55	55
6		75	74	130	79	78
7		143	78	113	34	75
8		117	43	88	111	84
9		110	130	71	59	70
10	67	112	103	138	64	62
11	87	107	79	37	69	83
12	36	39	25	17	57	76
13	109	38	76	36	27	50
14						

Fig. 3.37 – Mappa della distribuzione del gesso (in classi di abbondanza) ottenuta mediante il Fieldspec Pro, su una porzione dello "scudo\_dx", appartenente all'Avello situato a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.18). A destra la tabella relativa con le percentuali in peso di gesso stimate dopo la correzione (cfr. Fig. 3.33) per ciascuna cella della griglia di misure.

Si può notare che alcune zone presentano valori che superano il 100 wt% di gesso (cfr. aree in verde chiaro, Figg. 3.34, 3.37). Ciò potrebbe essere dovuto o ad effetti di superficie o alla presenza di altre fasi che contribuiscono in maniera significativa al picco di assorbimento a 1445 nm, tale da conferire una sovrastima del gesso.

Pur preferendo di gran lunga una validazione attraverso analisi "in situ" (per misurare la reale concentrazione di gesso presente da confrontare con la stima offerta dalla prestazione dei sensori iperspettrali) mediante tecniche non distruttive e non invasive, ad oggi disponiamo di un'analisi SEM-EDS su di un frammento (prelevato in corrispondenza della cella G5 – Fig. 3.37) in cui è stata misurata una percentuale in peso di gesso del 65% (Appendice A2.3). Tale risultato è in perfetta coerenza con il valore misurato dal Fieldspec Pro, proprio al centro di quella cella, che è di 69 wt% (cfr. Fig. 3.37).

Sfortunatamente, le misure "in situ" effettuate mediante XRF portatile, per il momento, non hanno fornito una buona validazione, dei dati di riflettanza, sulla reale concentrazione di gesso presente, pur mostrando una discreta coerenza dei dati (vedi Appendice A1).

### 3.6 –Acquisizione e classificazione delle immagini Hyper SIM-GA

Sono state raccolte immagini con Hyper SIM-GA per il caso di studio della Basilica di Santa Maria Novella (in particolare, come si è detto, relativamente agli archi sepolcrali adiacenti alla facciata della chiesa) in tre date differenti:

- ✓ 17-10-2007
- ✓ 08-05-2008
- ✓ 16-10-2009

Durante l'ultima campagna di acquisizione, sono state poste nella scena alcune delle miscele standard composte sia dai materiali di laboratorio considerati "puri" (utili nel caso di target detection<sup>4</sup> e per la calibrazione dei sensori) sia da miscele degli stessi materiali con percentuali controllate (necessarie per valutare le performance degli algoritmi di unmixing<sup>5</sup>). Le immagini, una volta acquisite, subiscono una serie di trattamenti per correggere eventuali errori verificatisi durante la raccolta dei dati. La figura 3.38 illustra il flusso di elaborazione che segue una consueta immagine iperspettrale telerilevata (trattato con maggior accuratezza e dettaglio nel paragrafo 2.3.1).

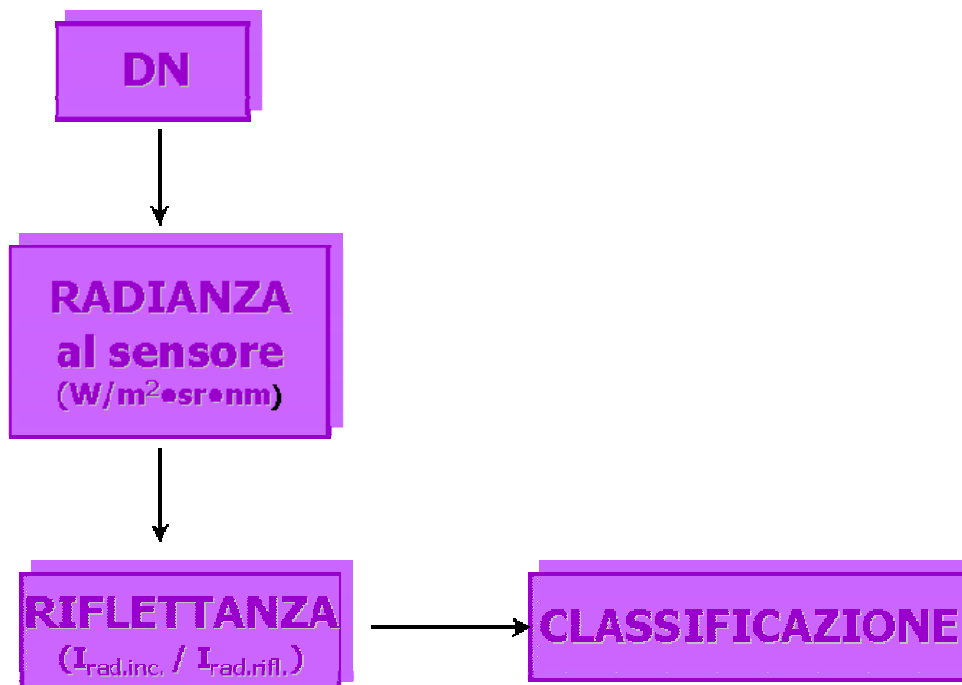


Fig. 3.38 - Diagramma di flusso molto schematico del processo di elaborazione di un'immagine iperspettrale telerilevata. DN = Digital Number.

<sup>4</sup> Ricerca la presenza o meno, nella scena, dei diversi endmembers per ogni pixel.

<sup>5</sup> Stima dell'abbondanza dei vari endmembers: non solo indica se un certo materiale è presente o meno nella scena, ma anche in che misura.

La fase di pre-elaborazione che implica il passaggio da dati grezzi (Digital Number) a radianza è stato effettuato internamente alla Società di Finmeccanica Selex Galileo S.p.A., che ha messo a punto un processore dedicato allo sviluppo di procedure di calibrazione radiometrica per la conversione del segnale digitale in unità fisiche elettromagnetiche di radianza al sensore. La procedura è stata sviluppata in IDL (Interface Description Language) e prevede un scambio di input/output con il tool software PARGE utilizzato per la correzione geometrica e ortorettificazione delle immagini Hyper SIM-GA.

Selex Galileo ha provveduto anche alla risoluzione di alcuni problemi riscontrati, sia di natura strumentale come la presenza di pixel difettosi (stimati dell'ordine dello 0.2%) che sperimentale legati alla geometria di acquisizione.

La riflettanza è stata ottenuta mediante il calcolo dell'Empirical Line Method (cfr. paragrafo 2.3.1), ovvero di una regressione lineare realizzata banda per banda nello spazio bidimensionale spettro misurato vs spettro di riferimento. Nel caso specifico, avendo a disposizione nell'immagine stessa dei pannelli colorati (grigio, verde e bianco – Spectralon), di cui sono note a priori le caratteristiche spettrali, si è proceduto utilizzando i valori di riflettanza di tali pannelli come termini di riferimento nell'impiego dell' algoritmo empirico sopra citato. L'utilizzo di tale algoritmo è stato confortato anche dal fatto che la vicinanza tra il sensore ed il target osservato non ha reso necessario l'impiego di modelli di compensazione atmosferica.

La figura 3.39 mostra le immagini di riflettanza acquisite con Hyper SIM-GA per le porzioni degli Avelli investigate (riportate in toni di grigio che indicano la variazione di riflettanza da 0 a 1). Le due immagini hanno la prima evidente differenza nella distanza di acquisizione, che determina una risoluzione più bassa per l'immagine acquisita con distanza maggiore. Infatti, a parità di IFOV, si ha una risoluzione di circa 1 cm (ogni singolo pixel dell'immagine ha dimensioni pari a 1 x 1 cm) alla distanza di 10 m e di circa 2 cm a 20 m, nel VNIR; mentre nello SWIR, di 1.5 cm a 10 m di distanza e 3 cm a 20 m.

L'immagine acquisita ad una distanza di 20 m presenta una integrazione maggiore al sensore (cioè integra l'informazione di più pixels, a scapito della qualità del dato) che determina, sia dal punto di vista delle capacità discriminative - nel caso di rivelazione di target e anomalie -, sia dal punto di vista dell'accuratezza nella stima delle abbondanze, nel caso dell'unmixing, una perdita di informazione.

Su entrambe le immagini è stata eseguita una prima classificazione mediante l'applicazione dell'algoritmo di target detection SAM (cfr. par. 2.3.2).

Date le differenti caratteristiche dei due dati di partenza (dovute alle condizioni di acquisizione), verranno utilizzate tecniche differenti, adatte a ciascun tipo di dato. In particolare, tecniche lineari appaiono adatte all'immagine acquisita a minor distanza dal target, mentre per l'altra immagine, piuttosto compromessa dalla distanza di acquisizione, sono state sperimentate tecniche non-lineari.

Riassumendo, gli algoritmi testati sono:

- ❖ SAM (Spectral Angle Mapper) → *target detection*
  - ❖ OSP (Orthogonal Subspace Projection)
  - ❖ KOSP (Kernel Orthogonal Subspace Projection)
- } → *unmixing supervised*



Fig. 3.39 – Immagini Hyper SIM-GA in toni di grigio, con riportate le dimensioni di ciascun pixel in relazione alla distanza di acquisizione, degli Avelli situati alla sinistra della facciata della chiesa.

La scelta di un approccio di questo tipo nella classificazione delle due immagini lo si può forse comprendere meglio se si osservano gli scatterplot tridimensionali del dato (Fig. 3.40), cioè la distribuzione spettrale di ciascun pixel su una terna di bande opportunamente scelte. Vale a dire che per ciascuna banda (intesa come canale spettrale – ad es. nello SWIR, Hyper

SIM-GA dispone di 256 bande spettrale, ognuna delle quali ha una determinata ampiezza in termini di intervallo di lunghezza d'onda esplorato) è riportato il valore di riflettanza (da 0 a 1) misurato su ogni pixel in quel particolare intervallo di lunghezza d'onda. Si riportano, in questo caso, anche le misure raccolte con il Fieldspec Pro (effettuate contemporaneamente alle acquisizioni delle immagini Hyper SIM-GA) dei principali componenti puri: calcite, gesso ed ossalato di calcio. Avendo infatti a disposizione le firme spettrali misurate con entrambi gli strumenti (Hyper SIM-GA e Fieldspec Pro), risulta possibile il confronto diretto tra di essi, così da poter effettuare una verifica fra gli spettri dei due elementi dopo l'operazione di trasformazione da radianza in riflettanza mediante Empirical Line Method.

Possono essere svariati i motivi per cui si utilizzano diagrammi di questo tipo. Nel nostro caso sono serviti per visualizzare come si distribuisce il dato spettralmente e quindi verificare eventuali correlazioni presenti.

Nonostante la notevole distanza tra i numeri di banda (10, 105, 210 – delle 256 bande dell'immagine acquisita nello SWIR), l'immagine relativa al dato acquisito a maggior distanza mostra una evidente correlazione tra le bande (distribuzione a "tubo"): i pixels si assomigliano tra loro, il dato appare come "stirato" in una sola direzione, dando l'idea che, essendoci una forte integrazione al sensore (a causa della distanza di acquisizione), l'immagine sia mediamente composta da un solo materiale (che nel caso specifico potrebbe essere dato dalla calcite, che ha un angolo spettrale simile all'angolo spettrale medio del dato – inclinazione del "tubo").

Le immagini relative ai dati iperspettrali raccolti a distanza minore, invece, presentano una variabilità maggiore, in cui sembra che lo spazio possa essere descritto come una specie di poligono a 3-4 vertici (grazie alla maggiore risoluzione data dalla distanza ravvicinata tra il target e la scena di indagine). Ogni vertice rappresenta un ipotetico elemento puro, che "tira" verso di sé i dati. L'ipotesi di un mixing lineare<sup>6</sup> non è quindi insensata.

Anche cambiando la terna di visualizzazione (diverse combinazioni di proiezioni), il risultato non cambia.

---

<sup>6</sup> In un modello lineare si assume che ogni spettro di riflettanza osservato, per un dato pixel, sia generato da un mixing lineare di un numero ridotto di firme spettrali, gli Endmembers.

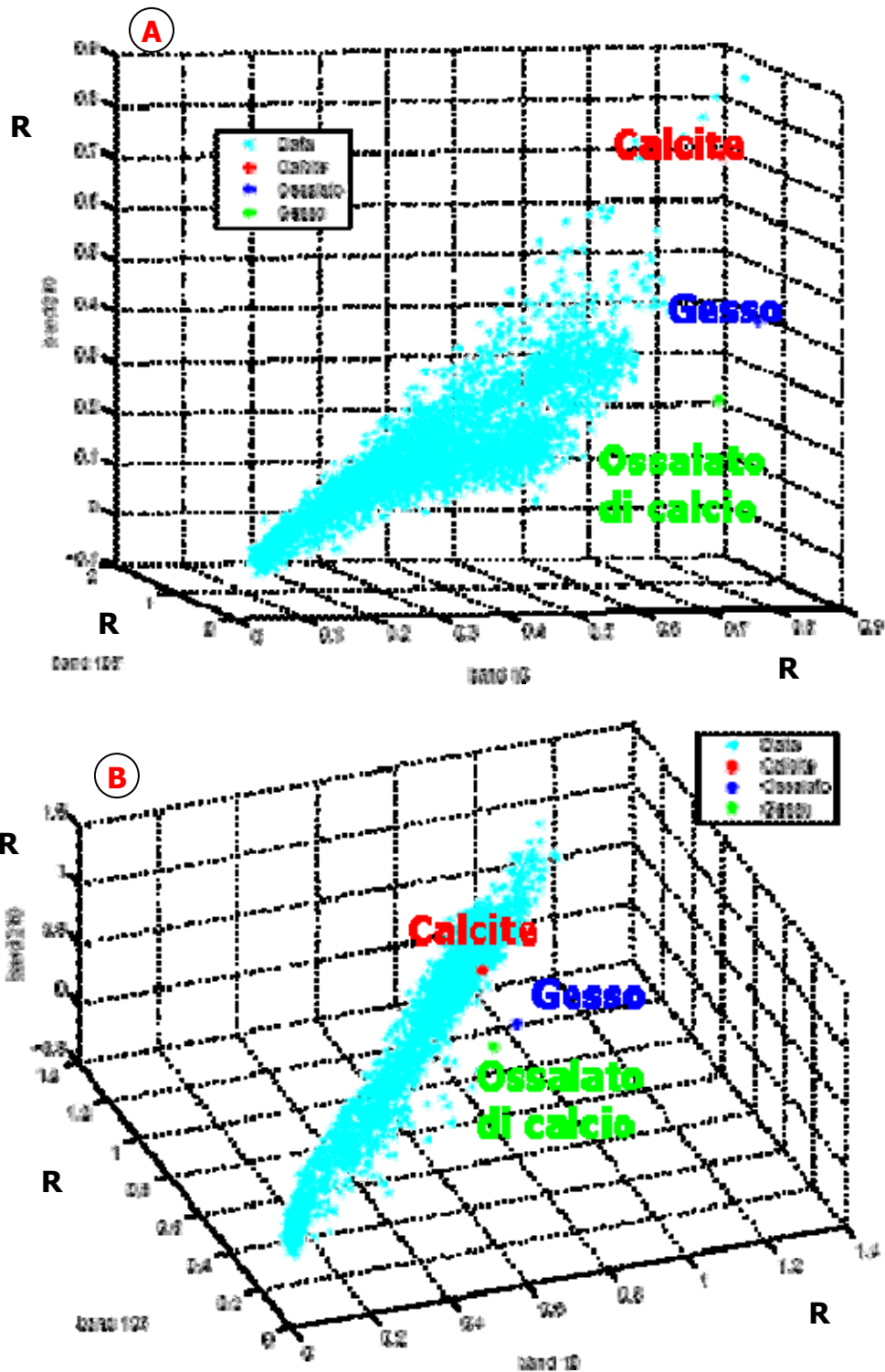


Fig. 3.40 – Distribuzioni spettrali dei pixel dell'immagine acquisita nello SWIR sulla terna di bande [10, 105, 210] per A) l'immagine acquisita a minor distanza e B) l'immagine acquisita a distanza maggiore (cfr. Fig. 3.39). Ogni dato è espresso in riflettanza con valori tra 0 e 1.



Sulla scena, prima di acquisire l'immagine, sono state poste alcune pasticche tra gli standards preparati in laboratorio sia dei materiali puri (calcite, gesso ed ossalato di calcio) che delle miscele di questi. Come vedremo, si sono rivelate utili nel caso di target detection e per la calibrazione dei sensori, e necessarie per valutare la performance degli algoritmi di unmixing.

Da sinistra verso destra (seguendo la numerazione), come illustrano le figure 3.41 e 3.42, le pasticche rappresentano:

- 1) 100 wt% calcite;
- 2) 100 wt% ossalato di calcio;
- 3) 100 wt% gesso;
- 4) 10 wt% gesso – 90 wt% calcite;
- 5) 25 wt% gesso – 75 wt% calcite;
- 6) 50 wt% gesso – 50 wt% calcite;
- 7) 50 wt% gesso – 50 wt% ossalato di calcio;
- 8) [75 wt% gesso – 25 wt% calcite] – 1 wt% carbone;
- 9) [75 wt% gesso – 25 wt% calcite] – 5 wt% carbone;
- 10) 80 wt% gesso – 20 wt% calcite;
- 11) 90 wt% gesso - 10 wt% calcite.



Fig. 3.41 - Avello a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a) dove sono visibili le pasticche standard posizionate sulla scena prima dell'acquisizione dell'immagine Hyper SIM-GA.

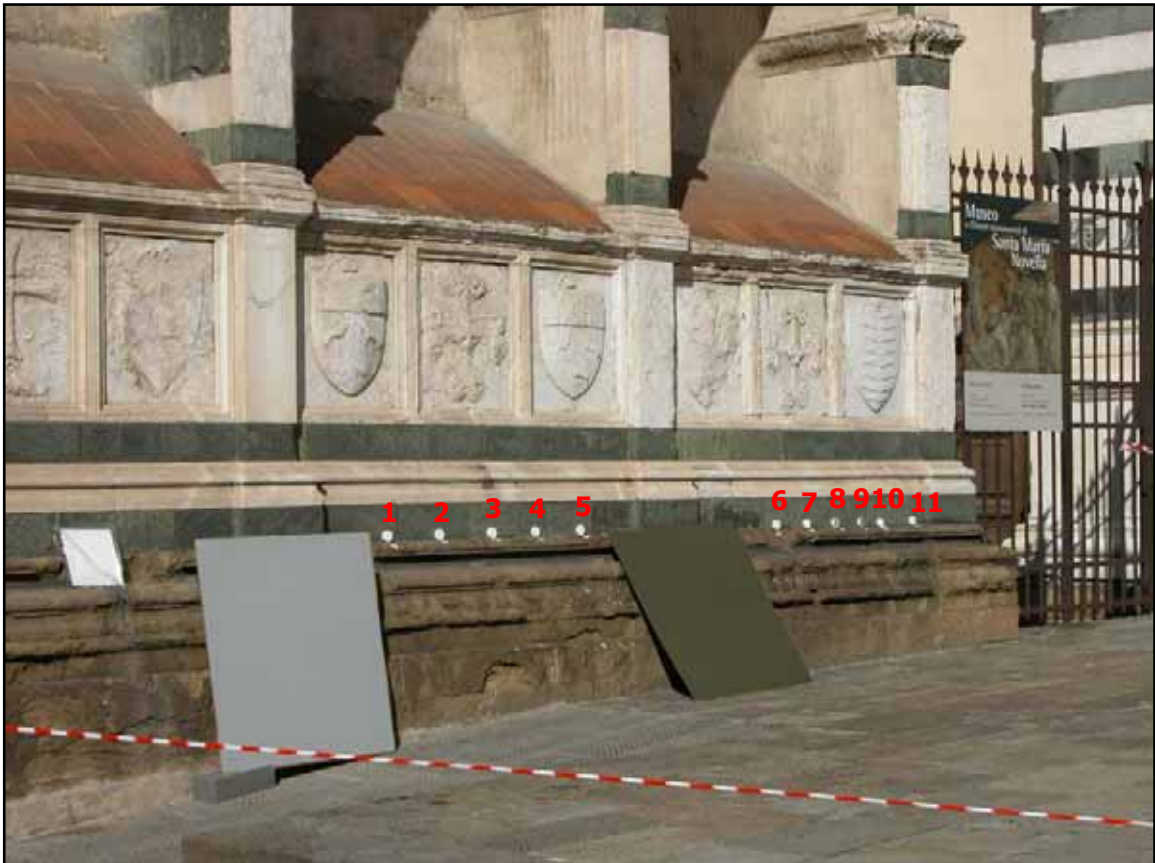


Fig. 3.42 - Gruppo di tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 b) dove sono visibili le pasticche standard posizionate sulla scena prima dell'acquisizione dell'immagine Hyper SIM-GA.

Le immagini acquisite da Hyper SIM-GA sono state ricampionate spazialmente ("ritagliate" per mettere in evidenza la porzione della scena costituita interamente da marmo) e spettralmente (selezionando come "bad bands" quelle bande che generano solo rumore perché coperte dagli effetti atmosferici. In questo modo tali bande saranno escluse da ogni tipo di elaborazione).

Il metodo SAM (Spectral Angle Mapper) è uno degli algoritmi di classificazione spettrale più usato in applicazioni di tipo geologico. Tale tecnica determina la somiglianza tra lo spettro di riferimento e lo spettro del campione, esprimendo il risultato come angolo spettrale in radianti. Ha quindi la capacità di discriminare, in virtù della soglia utilizzata per generare la classificazione, la presenza di un materiale piuttosto che un altro presente sulla scena.

La figura 3.43 mostra i risultati SAM per le due porzioni investigate, da un punto di vista puramente qualitativo, mettendo in evidenza le aree più simili agli spettri di riferimento e quindi con una maggiore probabilità che quel materiale sia presente. Come spettri di riferimento sono state prese le firme spettrali dei materiali puri (calcite, gesso ed ossalato di calcio) estraendole direttamente dall'immagine, dai pixel che cadono in corrispondenza delle

pastiche stesse. Il numero di pixels attribuiti ad una specifica classe è funzione della soglia utilizzata che in questo caso è di 0.1 rad, scelta arbitrariamente, dopo una serie di ragionevoli tentativi. La massima tolleranza, in termini di angolo spettrale, che è possibile attribuire alla soglia è, comunque, di 0.2 rad, che corrisponde esattamente alla differenza angolare (valutando la somiglianza, mediante la SAM, tra gli spettri delle miscele standard calcite-gesso) che c'è tra lo spettro di laboratorio di calcite pura e quello di gesso puro.

La scelta di aver utilizzato, quindi, una soglia a 0.1 rad non è né un errore né un atteggiamento approssimativo: si tratta di un valore cautelativo, impiegato comunemente, soprattutto durante i primi tentativi di classificazione. Inoltre, la messa a punto di un algoritmo di sogliatura automatica è sicuramente importante, ma successivo ed addirittura superfluo se a monte non viene eseguita la valutazione di tutti quegli aspetti che fanno parte del sistema che si intende validare.

Tutti i pixels con valori di angolo spettrale più basso della soglia definita saranno classificati, altrimenti (in nero) rimarranno non classificati.

Un risultato di questo tipo, classico esempio di target detection, dà indicazioni sulla presenza o meno di un dato endmember piuttosto che un altro (e non sulla sua quantità relativa): per il gruppo dei tre Avelli (Fig. 3.43 b) la presenza di gesso appare molto limitata e localizzata prettamente sulla seconda colonna (rettangolo bianco in figura).

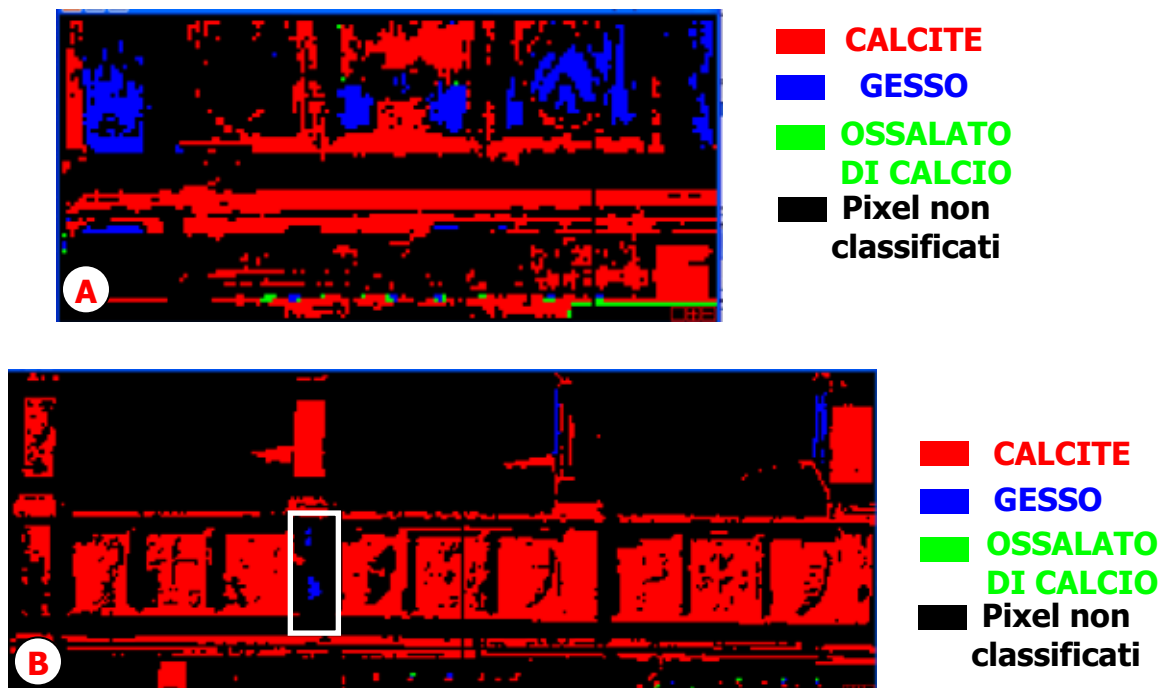


Fig. 3.43 – Risultati SAM sulla presenza o meno di un dato materiale utilizzando 0.1 rad come soglia. A) Avello alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a); B) gruppo di tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 b). Il rettangolo bianco mette in evidenza la probabile presenza di gesso sulla colonna.

Aver posto nella scena le pasticche dei materiali puri e misti, ha permesso di generare un risultato SAM tale da assumere un significato di carattere "semiquantitativo", utilizzando, per guidare la classificazione, le firme spettrali delle medesime miscele (non solo dei tre costituenti puri come nel caso precedente). Laddove sia possibile, infatti, è sempre preferibile utilizzare come spettri di riferimento per generare la classificazione le firme spettrali degli endmembers estratte direttamente dall'immagine iperspettrale (piuttosto che quelle raccolte con un altro sensore, a causa dei possibili diversi guadagni e risposte spettrali tra i due). Ciò è avvenuto nel caso dell'immagine del singolo Avello acquisita a minore distanza, mentre è risultato più complesso ed azzardato per l'altra immagine, come sarà spiegato poco più avanti.

Si è proceduto, quindi, estraendo dai pixels dell'immagine in corrispondenza delle miscele 3, 4, 5, 6, 7, 10 e 11 (vedi elenco a pag 102 e Figg. 3.41 e 3.42) la firma spettrale. Le soglie utilizzate per determinare le varie classi (vedi tabella allegata alla Fig. 3.44) corrispondono ai valori di angolo spettrale SAM dei pixel di ciascuna miscela ricavati dall'immagine "rule"<sup>7</sup> del gesso puro. In altre parole, le classi sono state discriminate in base al valore di angolo, espresso in radianti, rinvenuto sui pixel che individuano le miscele sull'immagine "rule" del gesso: più piccolo è l'angolo e più simile al relativo spettro di riferimento (in questo caso, il gesso puro) sarà un determinato pixel. Ad esempio, in corrispondenza della miscela 10 wt% gesso (90 wt% calcite) è stato individuato un valore di angolo spettrale di 0.16 rad, mentre su quella 25 wt% gesso (75 wt% calcite) di 0.13 rad. Tutti i pixels che mostreranno valori compresi tra 0.13 e 0.16 rad, saranno attribuiti alla classe 10-25 wt% di gesso (Fig. 3.44).

---

<sup>7</sup> Le "Rules Images" sono le immagini risultanti dall'elaborazione SAM (in toni di grigio), tante quante sono le unità prescelte, cioè gli spettri di riferimento (gli endmembers) che guidano la classificazione. I pixel più scuri rappresentano valori di angolo spettrale più bassi e di conseguenza più simili al relativo spettro di riferimento. Come in questo caso, le immagini "rules" possono essere utilizzate per generare classificazioni a posteriori, avvalendosi di differenti soglie in base alle quali i pixel vengono assegnati alle varie classi.

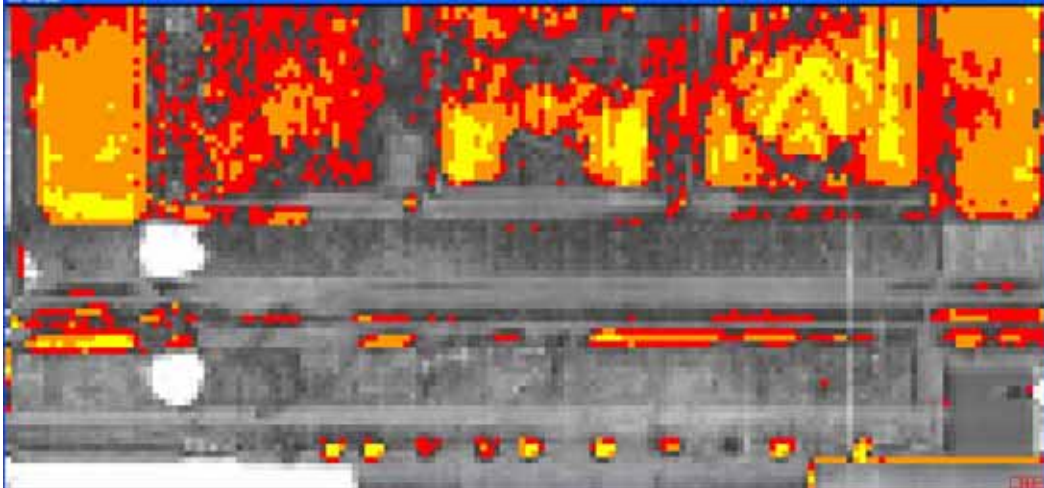


Fig. 3.44 – Risultati SAM “semiquantitativi”, discriminando tre classi a diverse wt% di gesso, per l’Avello alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a).

<b><i>CLASSI (wt% gesso)</i></b>	<b><i>RANGE SAM</i></b>
<b>10-25</b>	<b>0.13-0.16</b>
<b>25-50</b>	<b>0.09-0.13</b>
<b>50-100</b>	<b>0.00-0.09</b>

Il diagramma che segue (Fig. 3.45) illustra, appunto, i valori di angolo spettrale SAM dei quattro pixels di ciascuno standard, ricavati dall’immagine “rule” del gesso puro, per l’immagine acquisita a distanza minore (cfr. Fig. 3.44). Si può notare che sono ben discriminabili gli andamenti delle soglie corrispondenti agli standard 100 wt% gesso, 50 wt% gesso (50 wt% calcite), 25 wt% gesso e 10 wt% gesso. Per le altre miscele si crea un po’ di confusione, in alcuni casi i valori di soglia sono sovrapposti o si intrecciano con quelli di altri standards (da notare il “particolare” andamento – in viola - della mistura 50 wt% gesso-50 wt% ossalato, esattamente simmetrico a quello della stessa percentuale di gesso ma con calcite al posto di ossalato – in ciano). Questo può dipendere da errori nelle pesate e nell’omogenizzazione durante la preparazione delle miscele, oppure dal cosiddetto “effetto di adiacenza” di cui potrebbero essere affetti i nostri pixels nell’immagine. Infatti, perché una ROI (Region of Interest) sia rappresentativa di un endmember dovrebbe essere costituita almeno da una matrice di 4x4 pixel (Alparone, com. pers.) perché non risenta degli effetti di ciò che gli sta intorno. Nell’immagine acquisita a distanza minore, i nostri endmembers sono rappresentati da 4 pixel in tutto, cioè una matrice 2x2. Ciò si amplifica quando i nostri endmembers sono rappresentati non da elementi puri, ma dalle miscele dei medesimi.

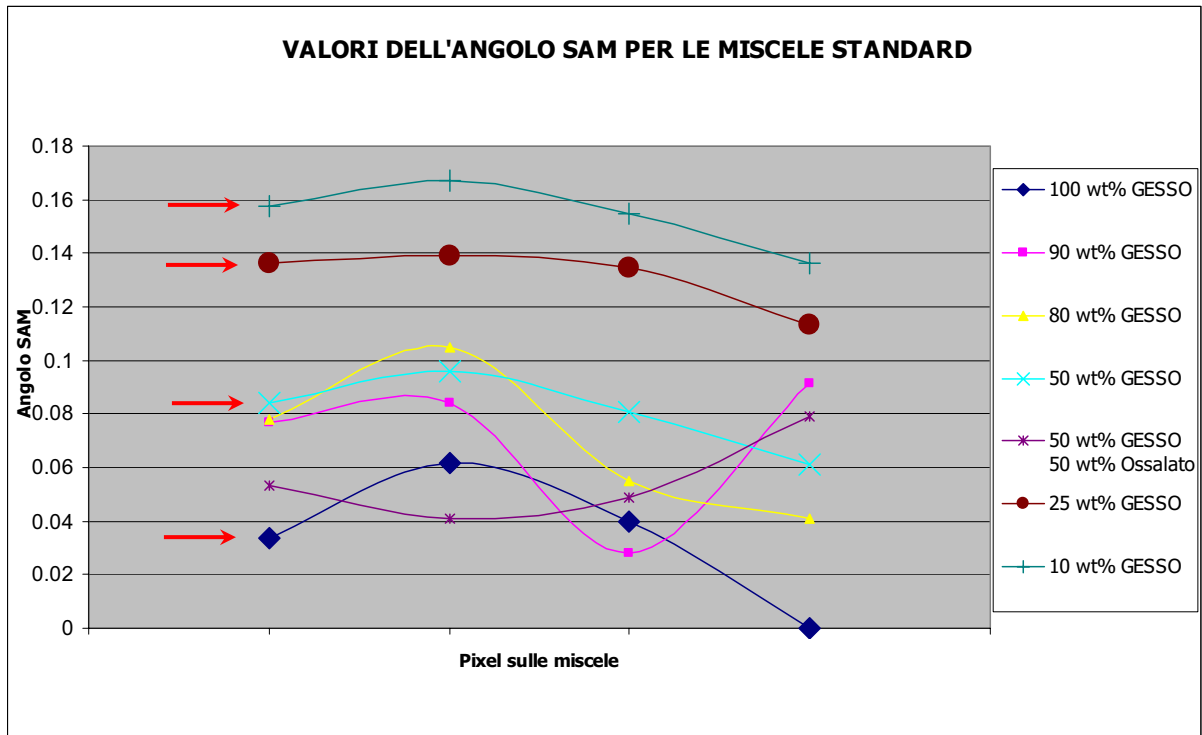


Fig. 3.45 – Valori di angolo SAM dei quattro pixel che cadono su ciascuna miscela standard posizionata sulla scena al momento dell’acquisizione dell’immagine. Le frecce rosse indicano le soglie, tra loro, discriminabili, ed utilizzate per la classificazione.

Per l’immagine acquisita alla distanza di 20 m (cfr. Fig. 3.39), vi è addirittura un solo pixel che cade in corrispondenza degli standard posti nella scena ed è per questo motivo che l’applicazione della SAM con l’approccio “semiquantitativo” avrebbe rischiato di non assumere un carattere né troppo fisico, né reale.

Se ne evince che la distanza di acquisizione, per l’accuratezza e affidabilità nella stima dell’abbondanza, gioca un ruolo fondamentale: sarebbe auspicabile ridurre tale distanza, in modo da avere un numero di pixels puri decisamente superiore, oppure disporre di standards di riferimento di dimensioni maggiori.

Grazie alla collaborazione del Dr. L. Capobianco del Dipartimento di Ingegneria dell’Informazione dell’Università di Siena, sono stati testati, su entrambe le immagini, alcuni tipi di algoritmi di unmixing basati su modelli lineari e non.

A seguire i risultati dell’analisi OSP per l’immagine acquisita a minor distanza che raffigura il singolo Avello a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.39). Sono state discriminate quattro classi di abbondanza di gesso e per generare tali risultati sono state impiegate, come misure di riferimento, le firme spettrali raccolte dal Fieldspec (con l’ottica da 1°) direttamente “in situ” sulle miscele, nel primo caso (Fig. 3.46), quelle estratte dall’immagine Hyper SIM-GA (sempre in corrispondenza delle miscele), nel secondo (Fig. 3.47).

Per l'immagine a più bassa risoluzione di acquisizione, è stata sperimentata la tecnica KOSP, la versione non lineare del metodo OSP. Anche in questo caso, sono state distinte quattro classi di abbondanza di gesso, ma sono state impiegate come misure di riferimento solamente le firme spettrali dei pixel dell'immagine sulle miscele (Fig. 3.48). Si può notare una certa coerenza di questo dato con il risultato SAM mostrato in figura 3.43 b, secondo il quale il gesso risulta presente, per lo più, sulla seconda colonna (da sinistra).



Fig. 3.46 – Risultati dell'algoritmo OSP, discriminando quattro classi a diverse wt% di gesso, per l'Avello alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a). Come spettri di riferimento sono state utilizzate le misure Fieldspec raccolte "in situ" contemporaneamente all'acquisizione dell'immagine.

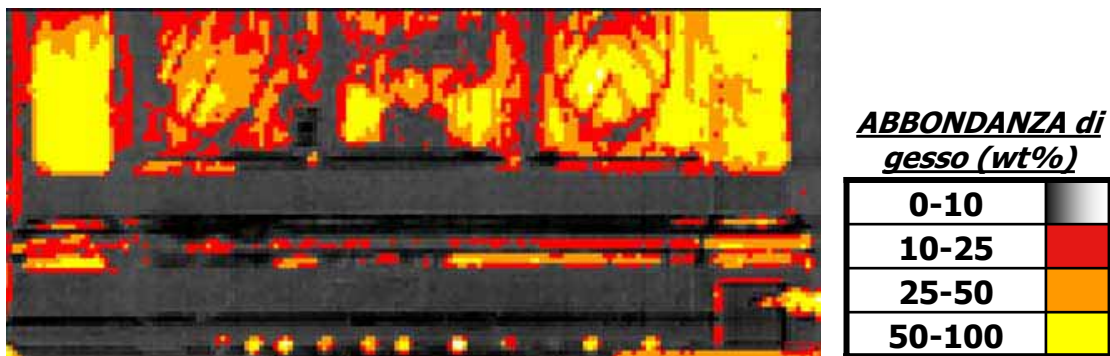


Fig. 3.47 – Risultati dell'algoritmo OSP, discriminando quattro classi a diverse wt% di gesso, per l'Avello alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a). Come spettri di riferimento sono stati utilizzati gli spettri estratti dai pixel dell'immagine in corrispondenza delle miscele.

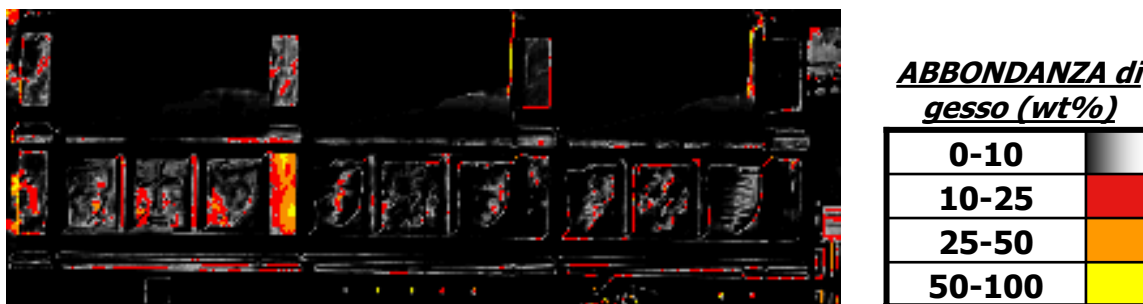


Fig. 3.48 – Risultati dell’algoritmo non lineare KOSP, discriminando quattro classi a diverse wt% di gesso, per il gruppo di tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 b). Come spettri di riferimento sono state utilizzate le misure Fieldspec raccolte “in situ” contemporaneamente all’acquisizione dell’immagine.

I due algoritmi di unmixing sperimentati (OSP e KOSP), nonostante forniscano dei valori “buoni”, visivamente ragionevoli, non sono ancora affidabili, mancando un sistema di validazione “in situ” attendibile. In tutte le immagini è evidente, tuttavia, come le pasticche siano state correttamente rivelate, comprese le miscele dei singoli materiali puri (il margine di errore aumenta nel caso dell’immagine KOSP, e per la distanza di acquisizione e per la non linearità dell’algoritmo).

Dal confronto con i risultati ottenuti attraverso le analisi “tradizionali” sui campioni prelevati e con le mappe di distribuzione di gesso mediante il Fieldspec Pro, si nota una buona ed incoraggiante coerenza: i dati sono correlabili tra loro. La maggior presenza di gesso si riscontra sull’Avello singolo di figura 3.1 a, con una buona corrispondenza tra la SAM e l’OSP (Figg. 3.44 e 3.46) e la mappa di Fig. 3.37.

Per il gruppo dei tre Avelli di figura 3.1 b, invece, il marmo si presenta in condizioni decisamente migliori ed il gesso è localizzato sulla “colonna\_2” (vedi Fig. 3.43 b). Addirittura si può notare una buona correlazione tra il KOSP (Fig. 3.48) e la mappa di Fig. 3.34.

Come ribadito più volte, trattandosi di uno studio di fattibilità, della sperimentazione di un sistema di monitoraggio, ad oggi sarebbe forse troppo azzardato spingerci oltre la constatazione di una buona corrispondenza e coerenza tra i dati iperspettrali e quelli ottenuti dalle analisi “tradizionali”. Questo emerge anche dal fatto di non aver ancora messo a punto e perfezionato una procedura di validazione “in situ” tale da poter confermare (misurando la reale concentrazione di gesso presente) i risultati ottenuti dalle tecniche iperspettrali. Infatti, le misure effettuate con XRF portatile (Appendice 1), non hanno per il momento confermato le nostre aspettative.



## 4 – CONCLUSIONI

Il degrado del patrimonio artistico e storico italiano sta molto a cuore alla comunità scientifica in continua e fervente ricerca di nuove tecnologie e strumentazioni nel campo del monitoraggio, diagnostica e prevenzione.

L'identificazione dei prodotti di alterazione ed inquinanti, unitamente alla loro distribuzione sulle superfici marmoree costituisce parte integrante dell'attività di investigazione che si conduce nella preparazione di un piano di conservazione e restauro. La principale alterazione che interessa il marmo esposto in un ambiente urbano è la trasformazione della calcite in solfati di Ca, dovuta alla reazione con SO<sub>2</sub> atmosferico in presenza di umidità. La presenza di gesso su superfici di questo tipo, può comunque essere riconducibile anche a trattamenti di conservazione precedenti o a stucchi o malte, a seguito di interventi di sostituzione.

Questo lavoro di ricerca si propone di verificare la fattibilità dell'applicazione di tecniche iperspettrali per valutare lo stato di degrado di monumenti nel campo dei Beni Culturali. Questa tecnica, altamente diagnostica soprattutto per l'ampio intervallo spettrale di indagine (400-2500 nm), ha la caratteristica di essere non distruttiva, rapida, a costi relativamente contenuti e consente di ottenere grandi mappe areali tematiche. Il carattere sperimentale che assume questa tesi non dipende solo dal tipo di applicazione, ma anche dal sensore iperspettrale che si è inteso collaudare. Si tratta della versione prototipale del Sistema Iperspettrale Multisensoriale (Hyper SIM-GA) messo a punto da Selex Galileo S.p.A. L'attività di studio ha previsto l'impiego anche di uno spettroradiometro portatile, Fieldspec Pro, operante nel medesimo intervallo spettrale (400-2500 nm) di Hyper SIM-GA e che consente di ottenere misure puntuali.

Il sito di interesse è la Chiesa di Santa Maria Novella, ed in particolare gli archi sepolcrali in marmo ("Avelli") alla sinistra della facciata (Figg. 3.1 a e b), visibilmente alterati, in alcuni casi anche con evidente presenza di "croste nere".

Le indagini svolte su alcuni frammenti prelevati indicano che il marmo dell'avello di figura 3.1 a, è decisamente più alterato ed il gesso è presente in quantità più consistenti rispetto alle altre zone investigate. Tendenzialmente lo troviamo, assieme alle particelle carboniose, sulle "croste nere" ed associato all'ossalato di calcio come evidenza che l'area è stata soggetta a "scialbatura".

In corrispondenza delle stesse aree è stata condotta anche una campagna di misure di riflettanza eseguite mediante lo spettroradiometro Fieldspec Pro. Grazie al dispositivo della sonda a contatto, si è proceduto effettuando un griglia (con una maglia di 5 cm) di misure

puntuali con lo scopo di ottenere delle mappe della distribuzione del gesso (interpolando i valori secondo un metodo opportuno) da confrontare poi con quelle ottenute dalle immagini acquisite dal sensore Hyper SIM-GA. La Profondità di Picco delle misure di riflettanza è influenzata da vari fattori (concentrazione, granulometria, rugosità della superficie, ...), ma quello che ha maggiormente inciso, in relazione alla scena investigata, è il colore, in particolare il grado di "nerezza" dato dal particolato carbonioso. In laboratorio è stato osservato che, a parità di concentrazione (es. gesso), al diminuire della luminosità si assiste ad una considerevole diminuzione nell'intensità del segnale del gesso. Grazie alle misure colorimetriche (principalmente del fattore  $L^*$  = luminosità) eseguite "in situ", è stato possibile stabilire una relazione che descrive l'abbattimento del segnale, in modo da poter correggere il dato misurato ed evitare così che la concentrazione di gesso non fosse sottostimata. Si è visto, però, come tale correzione debba essere fornita dalla risposta spettrale di materiali naturali. Le mappe di distribuzione di gesso prodotte confermano le indagini minero-chimico-petrografiche svolte sui frammenti.

Per quanto riguarda i dati acquisiti con il sensore Hyper SIM-GA durante l'ultima campagna (2009), si è notato un sostanziale miglioramento nella catena di calibrazione rispetto alle precedenti acquisizioni. Notevoli miglioramenti si possono sicuramente apportare prestando attenzione alla distanza di acquisizione, soprattutto se vogliamo ottenere maggiore affidabilità negli algoritmi di unmixing per la stima dell'abbondanza. Si è visto infatti, confrontando le due immagini acquisite una a distanza di circa 10 m e l'altra a 20 m (cfr. Fig. 3.39), che l'immagine ottenuta a maggiore distanza è penalizzata in termini di risoluzione con conseguente perdita di informazione e di accuratezza: il metodo di unmixing non lineare appare il più indicato. Per l'altra immagine, invece, acquisita ad una distanza inferiore (10 m) si possano utilizzare metodi con ipotesi lineare. La target detection effettuata con la SAM offre dei risultati ragionevoli, attendibili e, in prima approssimazione, corretti (se si confrontano tali risultati con le indicazioni fornite dalle analisi sui frammenti e con le mappe ottenute dal Fieldspec Pro). Senza dubbio, disporre nella scena endmembers puri e misture degli stessi con percentuali controllate (quando sono noti i costituenti principali dell'oggetto in esame) è stata una valida intuizione: si sono rivelati utili nel caso di target detection e per la calibrazione dei sensori, e necessarie per valutare la performance degli algoritmi di unmixing. Si tratta di una procedura da portare avanti contemporaneamente alla messa a punto di un algoritmo che prenda in considerazione le firme spettrali da laboratorio.

I risultati sono sicuramente promettenti ed incoraggianti, le prestazioni del sensore sono buone e l'approccio intrapreso è corretto, il sistema messo a punto va nella direzione giusta.

E questo ci è suggerito dal fatto che i dati ottenuti dalle diverse tecniche e metodiche sono tra loro correlabili e coerenti, se pur con qualche incertezza data da una non esatta validazione "in situ" mediante XRF portatile.

Sicuramente sono necessari ulteriori approfondimenti sia per quanto riguarda lo sviluppo e il perfezionamento di una validazione "in situ" (preferibilmente con tecniche non distruttive, anche se analisi al SEM-EDS su frammenti rappresentativi hanno conferito un buona attendibilità), il miglioramento delle condizioni di acquisizione e della catena di calibrazione per il sensore Hyper SIM-GA ed uno studio più completo su tutti quei fenomeni che possono creare interferenze sulla determinazione della quantità di gesso (in relazione alla Profondità di Picco a 1445 nm, segnale più intenso del tripletto caratteristico del gesso) con il Fieldspec Pro come il colore, la granulometria e la presenza di altre fasi.

**BIBLIOGRAFIA**

Anderson G.P. (1995) – FASCODE/MODTRAN/LOWTRAN: Past/Present/Future. 18th Annual Review Conference on Atmospheric Transmission Models, Hanscom AFB, 6-8 Giugno 1995.

ASD Analytical Spectral Devices (2007) – Technical Guide. Boulder, CO, 96.

Ballerini G., Bracci S., Pantani L. e Tiano P. (2001) – Lidar remote sensing of stone cultural heritage: detection of protective treatments. *Opt. Eng.* 40, 1579-1580.

Barducci A. e Pippi I. (1997) – Environmental monitoring of the Venice lagoon using MIVIS data. *Proceedings of the International Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS '97, Vol. II, 888-890*

Barducci A e Pippi (2001) – Analysis and rejection of systematic disturbances in hyperspectral remotely sensed images of the Earth. *Applied Optics*, 40 (9), 1467-1477.

Barducci A., Guzzi D., Marcoionni P., Pippi I. e Poggesi M. (2002) – Tecniche avanzate di telerilevamento da aereo per l'osservazione della Terra. *AIT informa*, 24, 25-31.

Barron V. e Torrent J. (1986) – Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. *J. Soil Sci.*, 37, 499-510.

Cantisani E. (2003) – I marmi apuani: correlazione tra caratteristiche mineralogiche, petrografiche, fisiche e fenomeni di degrado. Tesi di Dottorato in Scienze per la Conservazione dei Beni Culturali, Università degli Studi Firenze.

Carvalho Júnior O.A. e Menezes P.R. (2000) - Spectral Correlation Mapper (SCM): An Improving Spectral Angle Mapper. *Summaries of the Ninth JPL Airborne Earth Science Workshop, vol. 1, AVIRIS Workshop, R. Green, Ed., Pasadena, CA, JPL Publ. 00-18, 65-74.*

Cecchi G., Pantani L., Raimondi V., Tomaselli L., Lamenti G., Tiano P. e Chiari R. (2000) – Fluorescence lidar technique for the remote sensing of stone monuments. *J. Cult. Heritage*, 1, 29-36.

Cecchi G., Lognoli D., Mochi I., Palombi L., Raimondi V., Tirelli D. e Trambusti M. (2004) - A fluorescence lidar experiment at the archaeological site of Adamclisi, Dobruja (Romania). Report tecnico del progetto finanziato dalla comunità europea Culture 2000 project Ref. CLT 2003/A1/RO-515.

Clark R.N. e Roush T.L. (1984) – Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *J. Geophys. Res.*, 89, 6329-6340.

Clark R.N., King T.V.V., Klejwa M. e Swayze G.A. (1990) - High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.*, 95, 12653-12680.

Clark R.N., Swayze G.A., Gallagher T.V.V. e Calvin W.M. (1993) – The U.S. Geological Survey, Digital Spectral Library: Version 1: 0.2 to 3.0 microns. Open File Report 93-592, U.S. Geological Survey, 1340.

Clark R.N., Green R.O., Swayze G.A., Hoefen T.M., Livo K.E., Pavi B., Sarcher C., Boardman J. e Vance J.S. (2001) - Environmental studies of the World Trade Center area after the September 11, 2001 attack. Open File Report OF-01-0429, U.S. Geological Survey.

Escadafal R. (1995) – La mesure de la reflectance spectrale sur le terrain: utilisation des radiometers et spectroradiomètres portables. Coloquio Internacional "Propiedades espectrales y teledeteccion de los suelos y rocas del visible al infrarrojo medio", La Serena, 24-27 Aprile, 1995, 125-152.

Fratini F., Manganelli Del Fà C., Tiano P., Matteoli U., Camaiti M. (1987) – Indagine conoscitiva sullo stato di conservazione dei materiali lapidei presenti sulla facciata di Santa Maria del Fiore". "Due granduchi, tre re e una facciata", Opera di Santa Maria del Fiore, Alinea Ed., Firenze.

Frei R.W. e MacMeil J.D. (1973) – Diffuse reflectance in environmental problem-solving. CRC Press, Cleveland, Ohio.

Gao B.C., Goetz A.F.H. e Zamudio J.A. (1998) - Retrievals of surface reflectance from AVIRIS data. *IEEE Transaction in Geoscience and Remote Sensing*, 29, 669-672.

Giannini A., Giuntini L., Rossi I. (2004) – *Materiali storici – relazione storica*”. Piano regionale delle attività estrattive di recupero delle aree scavate e di riutilizzo dei residui recuperabili, Giunta regionale, Dipartimento politiche territoriali e ambientali.

Green A.A. e Craig M.D. (1985) – Analysis of aircraft spectrometer data with logarithmic residuals. Proc. Airborne Imaging Spectroscopy Workshop, 8-10 Aprile 1985, JPL-Public. 85-41, 111-119.

Grove C.I., Hook S.J. e Paylor II E.D. (1992) – Laboratory reflectance spectra of 160 minerals, 0.4 to 2.5 micrometers. JPL-Public.92-2, 406.

Hällström J., Barup K., Raimondi V., Palombi L., Lognoli D., Cecchi G., Grönlund R., Johansson A. e Svamberg S. (2008) – Remote fluorescence lidar imaging of monuments: the Coliseum and the Lateran baptistery in Rome. Proceedings del “LACONA VII 2007 Lasers in the Conservation of Artworks”, Madrid, 17-21 Settembre 2007, edito da Castillejo M. et al., Taylor and Francis, in press.

Hällström J., Barup K., Grönlund R., Johansson A., Svamberg S., Palombi L., Lognoli D., Raimondi V., Cecchi G. e Conti C. (2009) – Documentation of soiled and biodeteriorated facades: a case study on the Coliseum, Rome, using hyperspectral imaging fluorescence lidars. J. Cult. Heritage, 10, 106-115.

Hunt G.R. e Salisbury J.W. (1971) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. II. Carbonates. Modern Geology, 2, 23-30.

Hunt G.R., Salisbury J.W. e Lenhoff C.J. (1971) – Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks. IV. Sulphides and Sulphates. Modern Geology, 3, 1-14.

Kohlrausch K.W.F. (1943) – Ramanspektren. Hand-Und Jahrbuch der Chermischen Physik, 9, 6, 399. Luptig Akademische Vereagagesellschaft.

Kortum G. (1969) – Reflectance spectroscopy. Sprinter-Verlag, New York.

Lazzarini L. e Laurenzi Tabasso M. (1986) – Il restauro della pietra. CEDAM, Ed.

Leone A. e Perona G. (1995) - Scattering atmosferico e variazioni delle componenti spaziali nelle immagini tele rilevate. 1° corso avanzato AIT-CSEA "Telerilevamento delle risorse terrestri", 1995.

Lognoli D., Cecchi G., Mochi I., Pantani L., Raimondi V., Chiari R., Johansson T., Weibring P. Edner H. e Svamberg S. (2003) – Fluorescence lidar imaging of the cathedral and baptistry of Parma. *Applied Physics*, B 76, 457-465.

Kokaly R.F. (2001) – Investigating a physical basis for spectroscopic estimates of leaf nitrogen concentration. *Rem. Sensing Environ.*, 75, 153-161.

Kruse F.A., Raines G.L. e Watson K. (1985) - Analytical techniques for extracting geologic information from multichannel airborne spectroradiometer and airborne imaging spectrometer data. *Proceedings, International Symposium on Remote Sensing of Environment, Fourth Thematic Conference, "Remote Sensing for Exploration Geology"*, San Francisco, California, 1-4 Aprile, 1985, 309-324.

Kruse F.A., Lefkoff A.B., Boardman J.W., Heidebrech K.B., Shapiro A.T., Barloon P.J. e Goetz A.F.H. (1993) - The Spectral Image Processing System (SIPS) – Interactive Visualization and Analysis of Imaging Data. *Rem. Sensing Environ.*, 44, 145-163.

Kwon H. e Nasrabadi N.M. (2005) - Kernel orthogonal subspace projection for hyperspectral signal classification. *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on*, 43 (12), 2952–2962.

Leone A.P. (2000) – Spettrometria e valutazione della riflettanza spettrale dei suoli nel dominio ottico 400-2500 nm. *AIT informa*, 19, 3-28.

Malesani P., Pecchioni E., Cantisani E. e Fratini F. (2003) – Geolithology and provenance of materials of some historical buildings and monuments in the centre of Florence (Italy). *Episodes*, 26 (3), 250-255.

Mather P. (1999) - Computer Processing of Remotely-Sensed Images: An Introduction. Second Edition, John Wiley & Sons, United Kingdom.

Milton E.J. (1987) – Principles of field spectroscopy. *Int. J. Remote Sens.*, 12, 1807-1827.

Morris R.V., Neely S.C. e Mendell W.W. (1982) – Application of Kubelka-Munk theory of diffuse reflectance to geologic problems: the role of scattering. *Geophys. Res. Lett.*, 9, 113-116.

Nicodemus F.E., Richmond J.C., Hsia J.J., Ginsberg I.W. e Limperis T. (1977) – Geometrical considerations and nomenclature for reflectance. *NBS Monogr. (U.S.)*, 160, 1-52.

Pantani L., Ballerini G., Cecchi G., Edner H., Lognoli D., Johansson T., Raimondi V., Svanberg S., Tiano P., Tomaselli L. e Weibring P. (2000) – Experiments on stony monument monitoring by laser-induced fluorescence. *J. Cult. Heritage*, 1, 345-348.

Perito B., Biagiotti L., Daly S., Galizzi A., Tiano P. e Mastromei G. (2000) – Bacterial genes involved in calcite crystal precipitation. In "Of Microbes and Art. The role of Microbial Communities in the degradation and protection of Cultural Heritage", edito da Ciferri O., Tiano P. e Mastromei G.

Raimondi V., Masotti L., Cecchi G. e Pantani L. (1995) – Remote sensing of cultural heritage: a new field for lidar fluorosensors. *Proceedings del 1<sup>st</sup> International Congress su: "Science and technology for the safeguard of cultural heritage in the Mediterranean basin"*, Catania, 27 Novembre-2 Dicembre 1995, Palermo, Tipolitografia Luxograph s.r.l., vol. II, 935-938.

Raimondi V., Cecchi G., Pantani L. e Chiari R. (1998) – Fluorescence lidar monitoring of historic buildings. *Applied Optics*, 37, 1089-1098.

Raimondi V., Palomobi L., Lognoli D., Cecchi G. e Casotti L. (2008) – Design and development of a new high speed performance fluorescence imaging lidar for the control of indoor and outdoor cultural heritage. *Proceedings del "LACONA VII 2007 Lasers in the Conservation of Artworks"*, Madrid, 17-21 Settembre 2007, edito da Castillejo M. et al., Taylor and Francis, in press.



Sartori R. (2002) – Pietre e "marmi" di Firenze. Notizie storiche, antiche cave, genesi e presenza nei monumenti. Alinea Ed., Firenze.

Sartori R. (2004) – La facciata di Santa Maria del Fiore. Notizie storiche e geologiche relative ai "Marmi Rossi" presenti. In Bollettino degli Ingegneri, n° 1-2, Firenze.

Shrestha D.P. (2002) - Image transformation and geo - statistical techniques to enhance and map soil features: an application in assessing sedimentation problem in Southern Nepal. Proceedings (CD-ROM) of the 23th Asian conference on remote sensing, ACRS 2002, 25-29 Novembre 2002, Kathmandu.

Smith G. M. e Milton E. J. (1999) - The use of empirical line method to calibrate remotely sensed data to reflectance. Int. J. of Remote Sens., 20, 2653-2662.

Van der Meer F. (1995) – Imaging spectrometry and Ronda peridotites. PhD Thesis, University of Wageningen, NL.

Weibring P., Johansson T., Edner H., Svamberg S., Sudnér B., Raimondi V., Cecchi G. e Pantani L. (2001) – Fluorescence lidar imaging of historical monuments. Applied Optics, 40, 6111-6120.

Weidner V.R. e Hsia J.J. (1981) – Reflection of pressed polytetrafluoroethylene powder. J. Opt. Soc. Am., 71, 856-861.

Wendlandt W.W.M. e Hecht H.G. (1966) – Reflectance spectroscopy. John Wiley, New York.

## **APPENDICE – A1**

## **A1 - Indagini in Fluorescenza di raggi X**

### **A1.1 – Materiali e metodi**

Per le analisi "in situ" eseguite sulla facciata di Santa Maria Novella è stato impiegato uno strumento portatile LITHOS 3000 con anodo in Mo (righe  $K\alpha$  17.5 KeV e  $K\beta$  19.6 KeV), grazie alla collaborazione instaurata con l'Opificio delle Pietre Dure di Firenze. E' stato utilizzato con l'intento di misurare, direttamente "in situ", lo S da cui poter poi ricavare la percentuale in peso di gesso presente sulla superficie.

Le misure con lo strumento portatile sono state effettuate mediante erogazione di un flusso ad He nella camera (fino a saturazione) per ridurre l'assorbimento, da parte dell'aria, del fascio primario e della radiazione di fluorescenza dello zolfo che, essendo di bassa energia (righe  $K\alpha$  2.31 KeV e  $K\beta$  2.46 KeV), sarebbe stata fortemente attenuata.

Per valutare la fattibilità di tale applicazione, sono state per prima cosa effettuate delle misure in laboratorio sulle miscele standard calcite-gesso con concentrazioni di gesso progressivamente crescenti (cfr. par. 2.2.1). Sono stati eseguiti alcuni tentativi, modificando i parametri nel set up dello strumento, per migliorare le condizioni operative e sono state inoltre effettuate misure in triplicato, per ciascuno standard, dove era stata rilevata per confronto degli spettri una marcata differenza fra la prima misura e la seconda. Negli altri casi, invece, sono state acquisite solo due misure. La curva di calibrazione è stata tracciata utilizzando i valori ottenuti nella prima misura, effettuata al centro del provino dove la camera per l'elio poteva accostare in maniera ottimale con il provino stesso formando uno spazio quasi completamente chiuso e dove quindi l'atmosfera era presumibilmente satura del gas e quindi priva di aria. Le condizioni operative hanno previsto l'impiego di un collimatore 5 (133.2 mm<sup>2</sup> irraggiati), la corrente del fascio a 40  $\mu$ A ed un tempo di conteggio per ogni misura di 300 s.

Per il calcolo del MDL (Minimum Detection Limit) è stato valutato il background in corrispondenza del picco dello zolfo per stimare la minima concentrazione di zolfo rilevabile (prendendo in considerazione tutti quei picchi che superano di un  $3\sigma$  il background stesso). Tale valore è risultato essere intorno all' 1 wt% in gesso.

"In situ" (Fig. 1) è stata ripetuta la misura del 50 wt% in gesso, per testare la riproducibilità del dato, ma con un set up di misura modificato rispetto alla retta di calibrazione realizzata in laboratorio. E' stato ridotto il collimatore (da 133.2 a 59 mm<sup>2</sup> irraggiati) per limitare gli effetti dovuti alla non perfetta planarità dell'area di misura. Ciò ha indotto ad aumentare la corrente

di fascio (da 40 a 100  $\mu\text{A}$ ) in modo da bilanciare parzialmente la riduzione di conteggi. Il valore del MDL in questo caso è risultato essere intorno al 2 wt% in gesso. Le misure sono state effettuate su alcune aree degli Avelli a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Figg. 3.30 e 3.31 – precedentemente investigate mediante analisi di tipo “tradizionale”, indagini colorimetriche e misure di riflettanza), opportunamente scelte in base a diversi valori di luminosità e di concentrazione in gesso stimata (dalle misure Fieldspec Pro).



Fig. 1 – Misure “in situ” su alcune aree degli Avelli di Santa Maria Novella effettuate mediante XRF portatile.

## A1.2 – Risultati

I risultati delle misure effettuate in laboratorio offrono una discreta linearità nella risposta, dato il buon coefficiente di correlazione (Fig. 2), confrontabile (a garanzia, quindi delle buone prestazioni dello strumento portatile) con quella data dallo strumento “fisso” (Fig. 3).

“In situ”, la concentrazione dello zolfo sulle superfici analizzate, è stata stimata solo sulla base del valore ottenuto sullo standard del 50 wt% di gesso (a causa delle differenti condizioni operative adottate “in situ” rispetto a quelle di laboratorio – cfr. par. precedente – non è stato possibile impiegare la retta di calibrazione per ricavare la percentuale in peso di gesso). Ciò ha permesso quindi di ottenere dei valori del tutto indicativi.

In molte aree non è stato rilevato il picco relativo allo zolfo (L12, B8, C8, D12, B11, C12, E9, F7, L8). La concentrazione più alta di gesso è stata riscontrata nel punto G5 (in corrispondenza di una crosta nera) ed è valutabile intorno al 40 wt% circa. In M11 e H9 si rileva invece circa il 20 wt% mentre in I4 il gesso è presente in concentrazioni dell'ordine del 15 wt%. L'area del B4, infine, ha messo in evidenza una concentrazione di solfato intorno al limite di rilevabilità (ca 2 wt%).

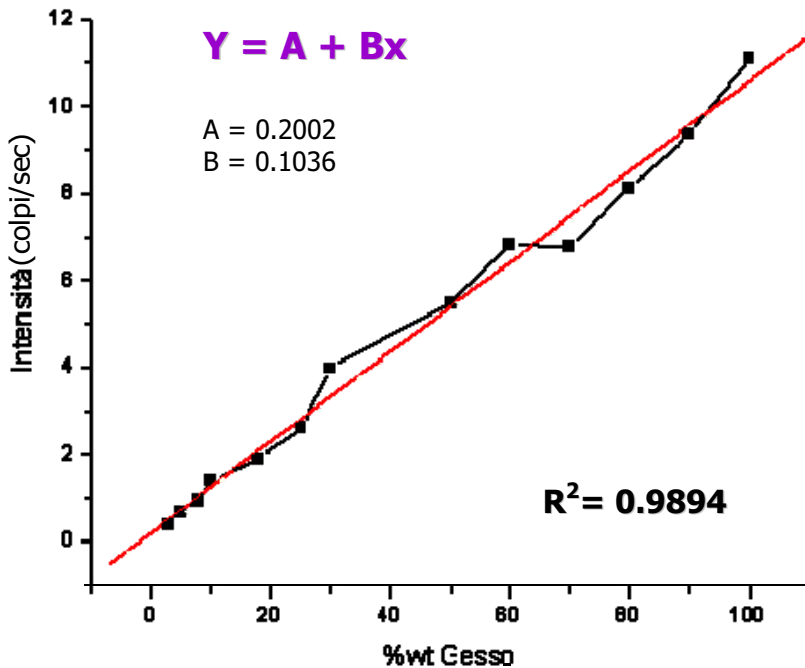


Fig. 2 – Retta di calibrazione dell'intensità del picco dello S (espresso in numero di colpi al secondo) rispetto alla wt% di gesso, per le misure eseguite sulle miscele standard calcite-gesso mediante XRF portatile, fornito dall'Opificio delle Pietre Dure di Firenze.

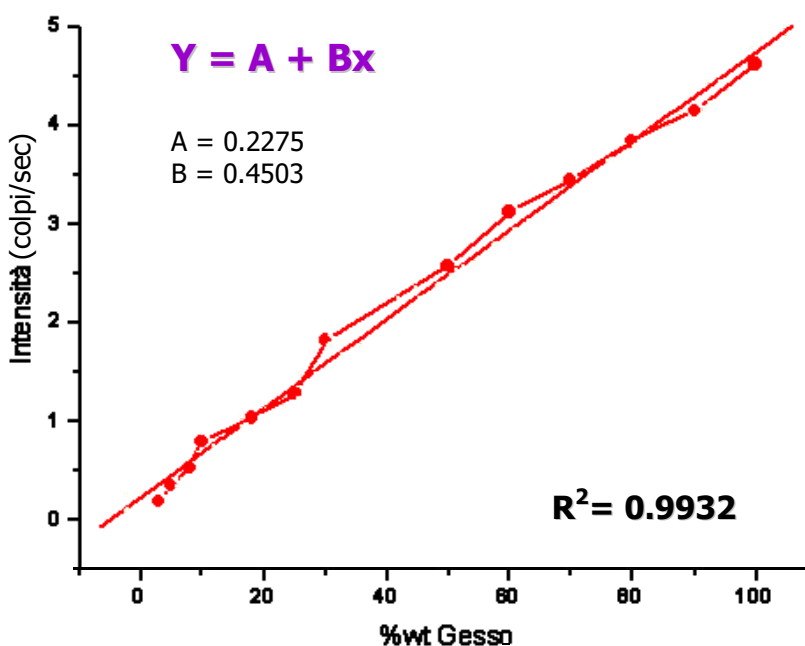
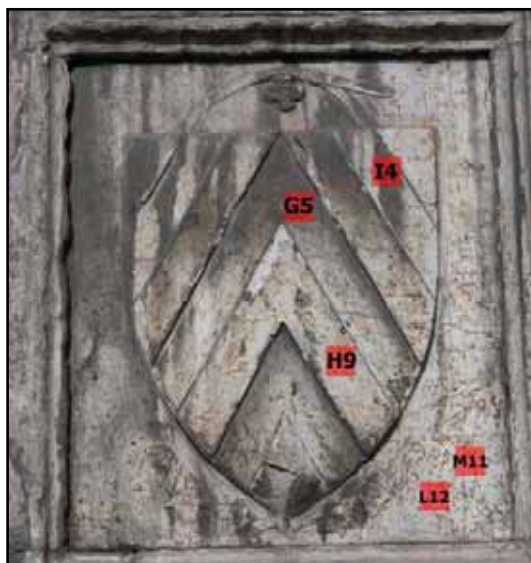
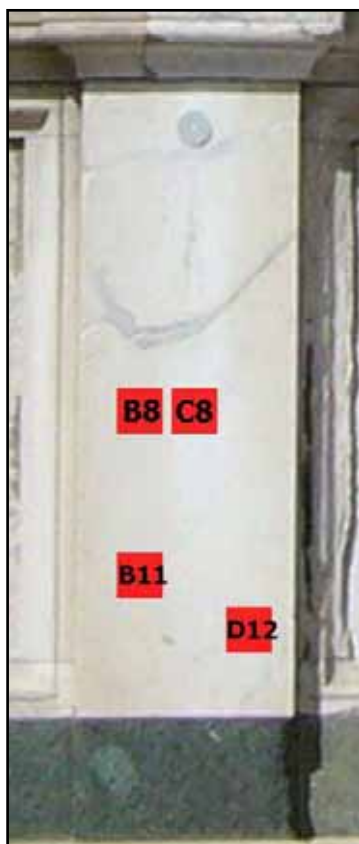


Fig. 3 – Retta di calibrazione dell'intensità del picco dello S (espresso in numero di colpi al secondo) rispetto alla wt% di gesso, per le misure eseguite sulle miscele standard calcite-gesso mediante XRF "fissa" del Dipartimento di Scienze della Terra – Firenze.



<b>SCUDO_DX</b>	
<b>punti analisi</b>	<b>XRF (wt% gesso)</b>
<b>G5</b>	<b>40</b>
<b>I4</b>	<b>15</b>
<b>H9</b>	<b>20</b>
<b>L12</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>M11</b>	<b>20</b>

Fig. 4 – Misure XRF in corrispondenza dello scudo di destra appartenente all'Avello alla sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella (Fig. 3.1 a).



<b>COLONNA_2</b>	
<b>punti analisi</b>	<b>XRF (wt% gesso)</b>
<b>B8</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>C8</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>D12</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>B11</b>	<b>&lt; 2</b>

Fig. 5 – Misure XRF in corrispondenza della seconda colonna (da sinistra) appartenente al gruppo dei tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella (Fig. 3.1 b).



<b>COLONNA_3</b>	
<b>punti analisi</b>	<b>XRF (wt% gesso)</b>
<b>B4</b>	<b>2</b>
<b>C12</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>E9</b>	<b>&lt; 2</b>

Fig. 6 – Misure XRF in corrispondenza della terza colonna (da sinistra) appartenente al gruppo dei tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella (Fig. 3.1 b).



<b>3_SCUDO_DX</b>	
<b>punti analisi</b>	<b>XRF (wt% gesso)</b>
<b>F7</b>	<b>&lt; 2</b>
<b>L8</b>	<b>&lt; 2</b>

Fig. 7 – Misure XRF in corrispondenza dello scudo (ultimo stemma da sinistra) appartenente al gruppo dei tre Avelli alla sinistra della facciata della chiesa di Santa Maria Novella (Fig. 3.1 b).

### **A1.3 – Discussione dei dati**

Sfortunatamente, le misure "in situ" effettuate mediante XRF portatile, per il momento, non hanno fornito una buona validazione dei dati di riflettanza, sulla reale concentrazione di gesso presente, essendo dei valori del tutto indicativi. Questo è dipeso fortemente dall'assenza di una retta di calibrazione attendibile ed affidabile "in situ". La taratura effettuata in laboratorio, infatti, non è stata utilizzata "in situ" a causa della diversa configurazione dello strumento durante l'acquisizione delle misure. E' servita principalmente, quindi, per verificare le prestazioni dello strumento, a confronto con quello "fisso", e la linearità nella risposta all'aumentare della concentrazione (di gesso).

Confrontando le percentuali di gesso stimate dalle indagini mediante Fieldspec Pro (cfr. Figg. 3.34, 3.35, 3.36 e 3.37) con i valori, se pur indicativi, ottenuti dalla fluorescenza portatile (cfr. Figg. 4, 5, 6 e 7), a parità di area (spot) investigata dai due strumenti, si può notare una discreta coerenza: laddove il Fieldspec Pro rileva una maggiore percentuale di gesso (cfr. Fig. 3.37 "scudo\_dx", che si presenta anche visibilmente più alterato con evidenti "croste nere") anche l'XRF portatile ne rileva di più, rispetto alle altre zone degli Avelli in cui si registrano valori al di sotto del limite di rilevabilità.



## **APPENDICE – A2**

## A2.1 - Caratterizzazione del campione di "crosta nera" di Santa Maria del Fiore

Saranno qui di seguito riportati i risultati delle analisi condotte su un campione di "crosta nera" della Cattedrale di Santa Maria del Fiore (Fig. 1), gentilmente fornito in prestito dall'Opera di Santa Maria del Fiore.

Sono stati eseguiti dei micro campionamenti (Fig. 1), due nella parte sottostante la crosta nera (SMF1 e SMF2), uno dal substrato originale (SMF3) ed infine è stato prelevato un piccolo frammento dallo strato nero più superficiale (SMF4). La tabella 1 illustra i risultati delle indagini diffrattometriche: la calcite risulta essere la fase prevalente con gesso e quarzo subordinati e tracce di muscovite. Il gesso è più abbondante sulla porzione di campione prelevata dalla zona più superficiale della "crosta nera".

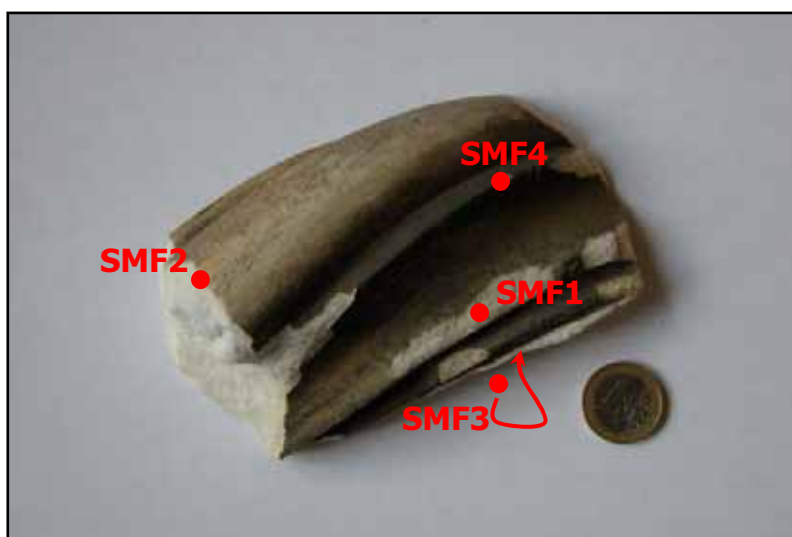


Fig. 1 – Campione di "crosta nera" proveniente dall'abside della Cattedrale di Santa Maria del Fiore di Firenze. Sono indicati i punti di prelievo di materiale per le analisi.

<b>Punti di CAMPIONAMENTO</b>	<b>XRD</b>			
	<b>CALCITE</b>	<b>GESSO</b>	<b>QUARZO</b>	<b>MUSCOVITE</b>
<b>SMF1</b>	xxx	x	x	
<b>SMF2</b>	xxx	x	x	tracce
<b>SMF3</b>	xxx		x	
<b>SMF4</b>	xxx	xx	x	tracce

Tab. 1 - Dati mineralogici relativi ai prelievi sul campione di "crosta nera" dall'abside della Cattedrale di Santa Maria del Fiore di Firenze. xxx = molto abbondante; xx = abbondante; x = comune; tracce.

Il campione è stato poi alloggiato tal quale nella camera portacampioni del microscopio elettronico a scansione di cui dispone il Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze e sulla porzione di cresta (Fig. 2), sono state realizzate mappe dello S su quattro aree contigue dalle dimensioni circa di 600 x 400  $\mu\text{m}$  ciascuna. Le figure che seguono (Figg. 3, 4, 5 e 6) mostrano le immagini in elettroni secondari delle aree investigate con la relativa mappa dello S in toni di grigio (gli addensamenti più chiari corrispondono ad una maggiore concentrazione di S).

In tabella 2 si riportano le concentrazioni (wt%) di S rilevate nelle quattro aree appena illustrate. Dalla percentuale di zolfo, in base alla formula stechiometrica del gesso, è stata calcolata la percentuale in peso di gesso, assumendo che tutto lo zolfo appartenesse al gesso, appunto. Si è poi ricavato il valor medio.



Fig. 2 – Campione di "crosta nera" proveniente dall'abside della Cattedrale di Santa Maria del Fiore di Firenze. Il quadrato rosso indica l'area investigata al SEM-EDS con i quattro sites of interest.

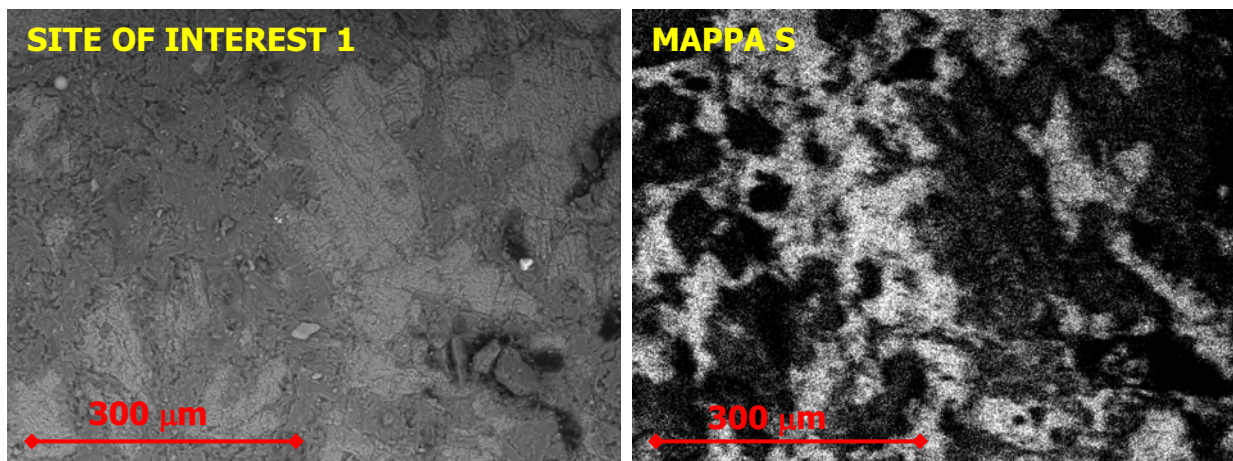


Fig. 3 – Site of interest 1. Immagine ad elettroni secondari di un'area di circa 600 x 400  $\mu\text{m}$  e la corrispondente mappa dello S in toni di grigio.

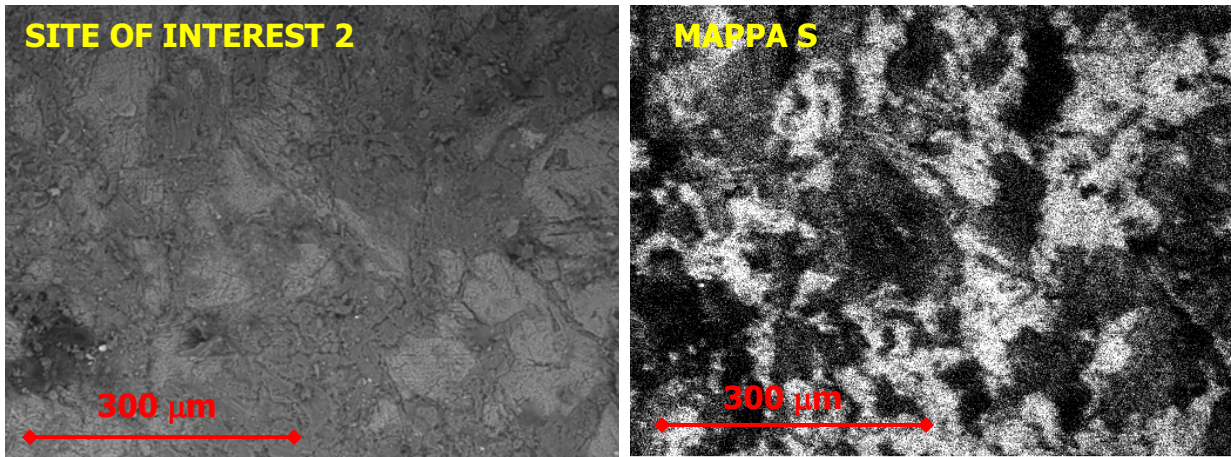


Fig. 4 – Site of interest 2. Immagine ad elettroni secondari di un'area di circa 600 x 400 mm e la corrispondente mappa dello S in toni di grigio.

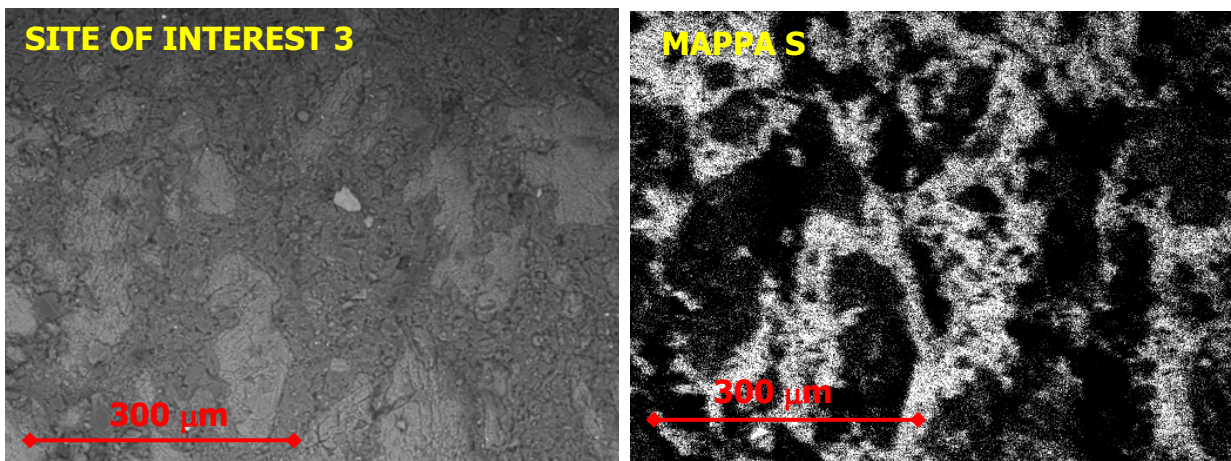


Fig. 5 – Site of interest 3. Immagine ad elettroni secondari di un'area di circa 600 x 400 mm e la corrispondente mappa dello S in toni di grigio.

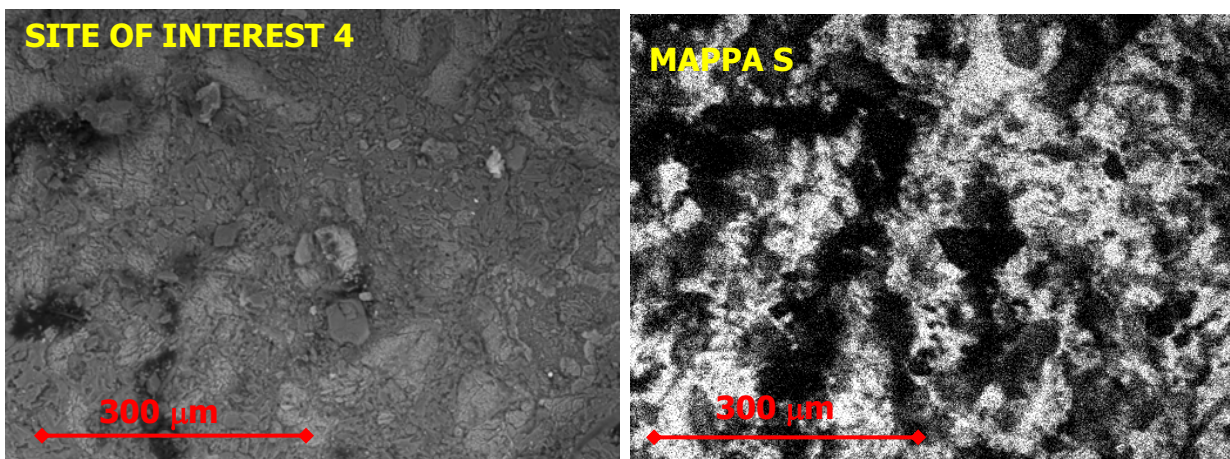


Fig. 6 – Site of interest 4. Immagine ad elettroni secondari di un'area di circa 600 x 400 mm e la corrispondente mappa dello S in toni di grigio.

<b>MAPPE</b>	<b>S wt%</b>	<b>Gesso wt%</b>	<b>Gesso wt% (valore medio)</b>
<b>Site of interest 1</b>	<b>12,18</b>	<b>65,41</b>	<b>65</b>
<b>Site of interest 2</b>	<b>11,52</b>	<b>61,87</b>	
<b>Site of interest 3</b>	<b>12,83</b>	<b>68,90</b>	
<b>Site of interest 4</b>	<b>12,13</b>	<b>65,14</b>	

Tab. 2 – Contenuto di S delle aree investigate, da cui poi è stato ricavata la concentrazione di gesso.

In corrispondenza della porzione di cresta analizzata al SEM-EDS è stato valutato anche il parametro colorimetrico di luminosità, che ha un valore di  $L^* = 72.82$ , ed è stato raccolto lo spettro di riflettanza con il Fieldpsec Pro, utilizzando il dispositivo auto-illuminante della sonda a contatto. Sono stati acquisiti 4 spettri e quello riportato in figura 7 è lo spettro medio, con una Profondità di Picco (a 1445 nm, picco più intenso del tripletto del gesso) pari a 0.18692.

Questi dati ci hanno consentito di ricavare la percentuale di riduzione del segnale di riflettanza a 1445 nm dovuta alla luminosità, determinante per stabilire la relazione (dell'abbattimento del segnale fornito dalla risposta spettrale di materiali naturali) che è stata utilizzata per correggere le misure di riflettanza acquisite "in situ", affinché la concentrazione di gesso non venisse sottostimata.

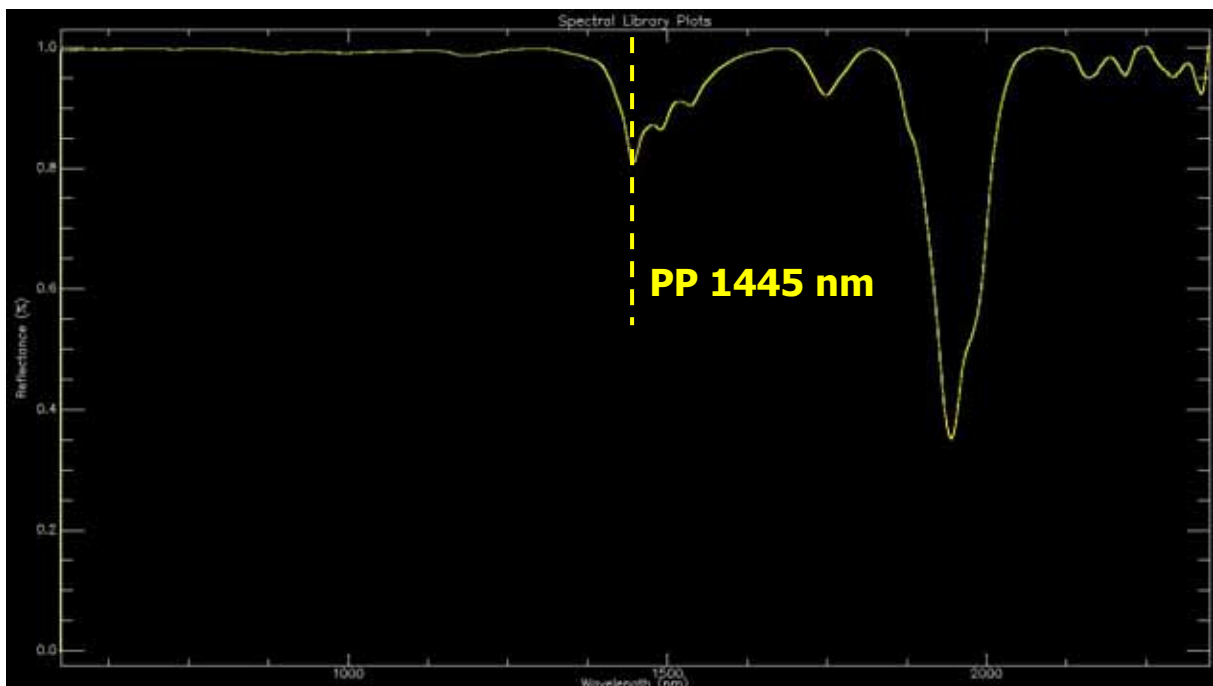


Fig. 7 – Misura di riflettanza della cresta del campione (cfr. Fig. 2), in corrispondenza della stessa area su cui si è misurato il parametro colorimetrico  $L^*$  e sono state acquisite le mappe dello S al SEM-EDS.

## A2.2 – Caratterizzazione del frammento "G4"

I risultati ottenuti dalle analisi sul frammento prelevato dalla cella G4 (dalla griglia di misure sull'Avello a sinistra della facciata della chiesa – Fig. 3.1 a) sono stati impiegati per tracciare l'andamento della percentuale di riduzione dell'intensità del picco a 1445 nm del gesso rispetto alla luminosità, assieme a quelli del campione di "crosta nera" della Cattedrale di Santa Maria del Fiore, precedentemente descritto.

L'analisi in microscopia ottica in luce riflessa ha evidenziato la presenza di uno strato di alterazione, a contatto con la calcite inalterata, a sua volta costituito da strati generalmente ben distinguibili in base al loro colore. La parte più esterna, superficiale è caratterizzata da uno strato grigio-nero che sovrasta uno grigio-ocra. Tra quest'ultimo e la calcite si trova uno strato ocra (Fig. 8).

In questo caso, la percentuale in peso di gesso, determinata al SEM-EDS, è stata calcolata facendo una media dei primi 100  $\mu\text{m}$  di spessore. Sono stati effettuati tre profili verticali (ad intervalli costanti di profondità di circa 20  $\mu\text{m}$ ) di misure, attraverso la microanalisi puntuale, della percentuale di S nel frammento (Fig. 9).

La tabella 3 riporta il valore medio della percentuale di S dei tre profili, per i primi 100  $\mu\text{m}$  di spessore, ed il corrispondente risultato di percentuale in peso in gesso.

Assieme al parametro colorimetrico di luminosità per la cella G4 ( $L^* = 37.8$ ), la quantità di gesso così calcolata è servita per valutare la riduzione del segnale di riflettanza (a 1445 nm).

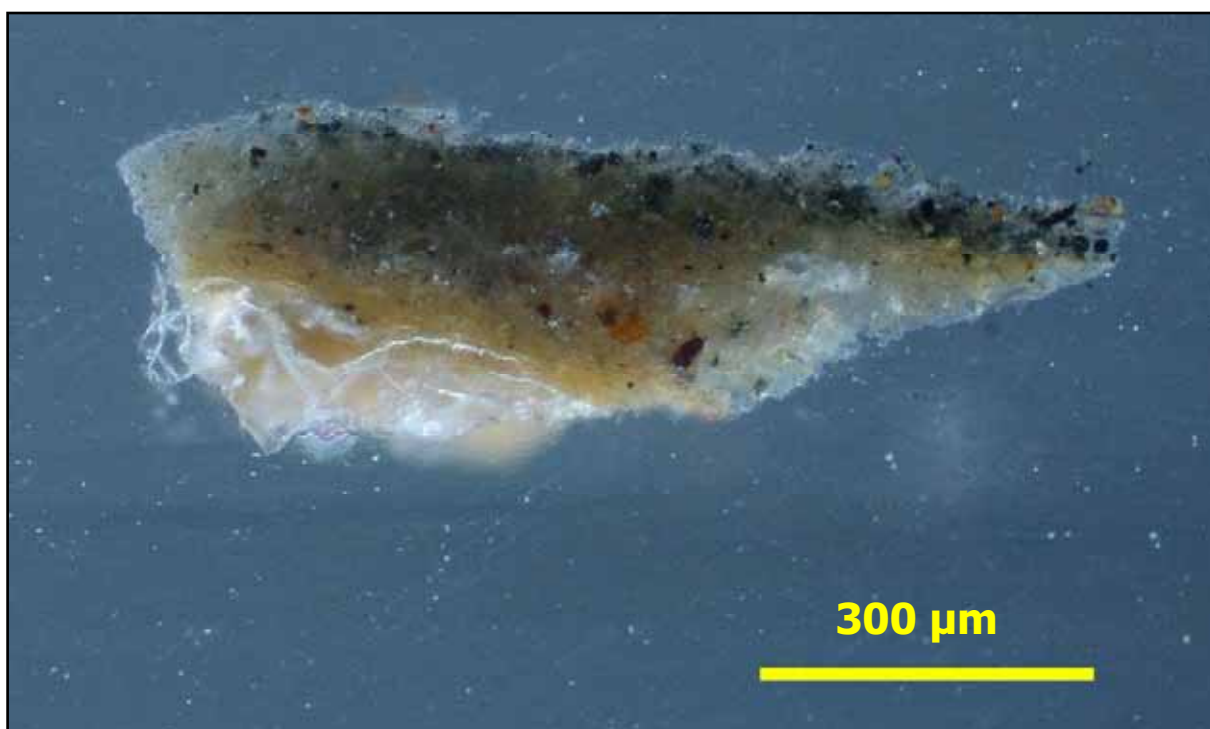


Fig. 8 – Sezione trasversale del frammento prelevato in corrispondenza della cella G4 dall'Avello a sinistra della facciata della chiesa (Cfr. Fig. 3.1 a). In microscopia ottica in luce riflessa si osserva la stratificazione dello strato di alterazione a contatto con la calcite cristallina.

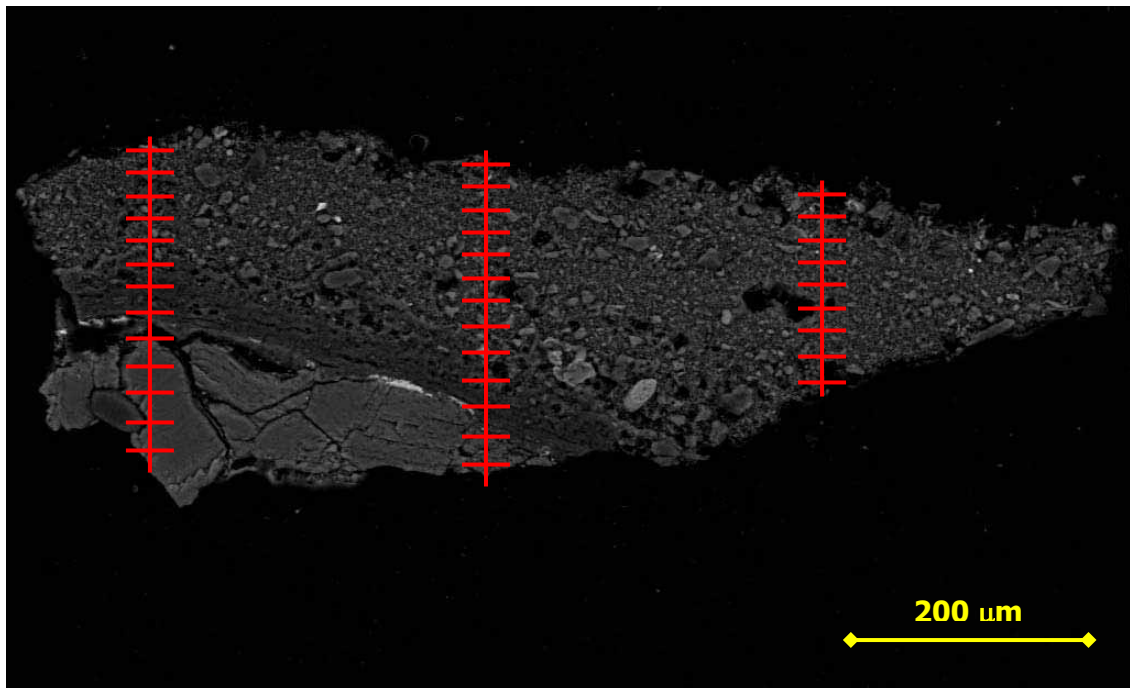


Fig. 9 – Immagine ad elettroni secondari del frammento (in sezione trasversale) prelevato in corrispondenza della cella G4. Ogni linea rossa orizzontale indica un punto di microanalisi.

<b>MICROANALISI</b>	<b>S wt%</b>	<b>Gesso wt% (valore medio)</b>
<b>Primi 100 <math>\mu\text{m}</math> (media dei 3 profili)</b>	<b>17,4</b>	<b>94</b>

Tab. 3 - Contenuto di S medio dei primi 100  $\mu\text{m}$ , da cui poi è stato ricavata la concentrazione di gesso.

### A2.3 – Caratterizzazione del frammento "G5"

In corrispondenza della cella G5 (dalla griglia di misure sull'Avello a sinistra della facciata della chiesa – Fig. 3.1 a) è stato prelevato un frammento, impiegato per validare il risultato della percentuale di gesso stimata dal Fieldspec Pro.

Dall'osservazione in microscopia ottica in luce riflessa, dopo essere stato inglobato in sezione trasversale, si nota, a diretto contatto con la calcite cristallina inalterata, uno strato di alterazione grigio-nero di spessore variabile (Fig. 10) (cfr. par. 3.1).

Le indagini di dettaglio eseguite al SEM-EDS attraverso cinque raster di aree micrometriche hanno permesso di caratterizzare lo strato di alterazione (Fig. 11).



Fig. 10 – Frammento prelevato in corrispondenza della cella G5 dall'Avello a sinistra della facciata della chiesa (cfr. Fig. 3.1 a). In microscopia ottica in luce riflessa si osserva uno strato di alterazione grigio-nero a diretto contatto con la calcite cristallina.

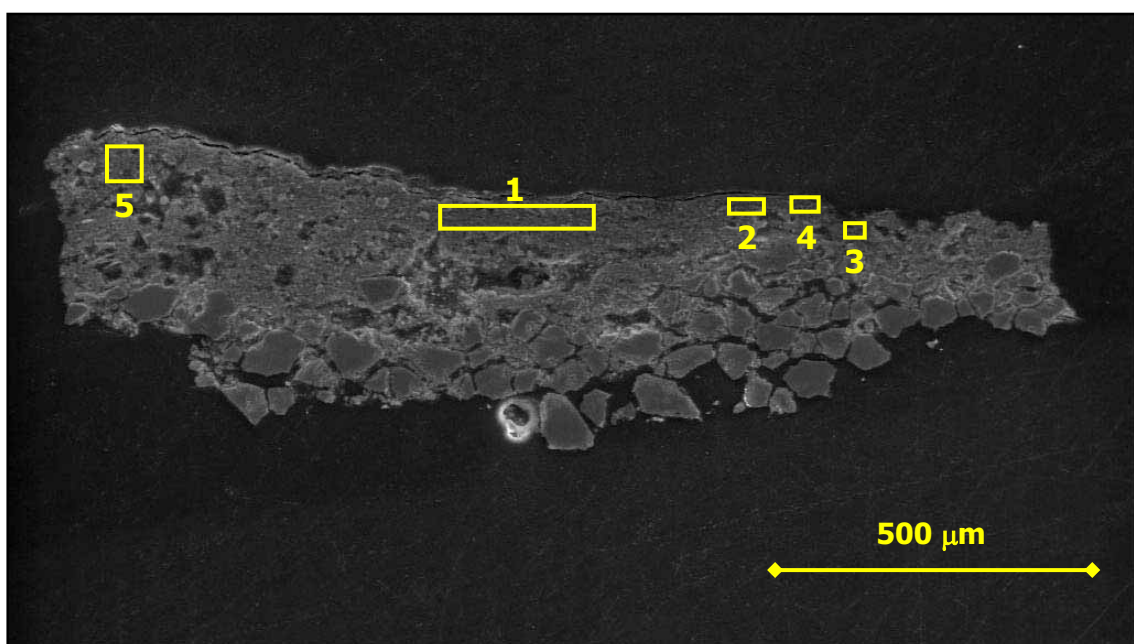


Fig. 11 – Analisi raster dello strato grigio-nero per il frammento prelevato in corrispondenza della cella G5. Immagine ad elettroni secondari.



Dalla percentuale di zolfo delle cinque aree, in base alla formula stechiometrica del gesso, è stata calcolata la percentuale in peso di gesso per ciascuna area, e poi ricavato il valore medio. La tabella 4 riporta tali percentuali. Come si può notare dalla figura 3.37, tale risultato è in perfetta coerenza con il valore misurato dal Fieldspec Pro, proprio al centro di quella cella, che è di 69 wt%.

<b>MICROANALISI</b>	<b>S wt%</b>	<b>Gesso wt%</b>	<b>Gesso wt% (valore medio)</b>
<b>Area 1</b>	<b>13,9</b>	<b>74,4</b>	<b>65</b>
<b>Area 2</b>	<b>12,6</b>	<b>67,9</b>	
<b>Area 3</b>	<b>12,7</b>	<b>67,9</b>	
<b>Area 4</b>	<b>12,5</b>	<b>67,2</b>	
<b>Area 5</b>	<b>9,1</b>	<b>49,0</b>	

Tab. 4 – Contenuto di S delle aree investigate, da cui poi è stato ricavata la concentrazione di gesso.

## **APPENDICE – A3**

## Elenco delle pubblicazioni e contributi a Convegni

1. Vettori S., Benvenuti M., Chiarantini L., Costagliola P., Montanari M., Moretti S., Ticci F. e Alparone L. (2007) – Mapping of asbestos-cement (“Eternit” type) roofing sheets by hyperspectral data analysis. Epitome. Geoitalia 2007. Rimini. 12-14 Settembre 2007. (vol. 2, 2007, p. 79). ISBN/ISSN: 1972-1552.
2. Vettori S., Benvenuti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S. e Pecchioni E. (2007) - Employment of techniques of hyperspectral analysis in the Cultural Heritage. Epitome. Geoitalia 2007. Rimini. 12-14 Settembre 2007. (vol. 2, 2007, p. 470). ISBN/ISSN: 1972-1552.
3. Vettori S., Benvenuti M., Camaiti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S. e Pecchioni E. (2008) - Application of Hyperspectral analysis to cultural heritage: a new evaluation approach to the deterioration status of hystorical buildings. First SIMP-AIC Joint Meeting, Sestri Levante (GE), 7-12 Settembre 2008.
4. Vettori S., Benvenuti M., Camaiti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S. e Pecchioni E. (2008) - Assessment of the deterioration status of historical buildings by hyperspectral imaging techniques. Proceedings volume of the International Workshop – SMW08, IN SITU MONITORING OF MONUMENTAL SURFACES (CNR-ICVBC), Firenze, 27-29 Ottobre 2008.
5. Catani F., Chiarantini L., Garfagnoli F., Innocenti L., Mattiangeli L., Moretti S., Venerandi F. e Vettori S. (2009) - Studying soils threats using visible and near infrared spectral analysis. Proceedings volume of the 6th EARSeL Imaging Spectroscopy SIG Workshop, Tel Aviv, Israele, 16-18 Marzo 2009.
6. Vettori S., Benvenuti M., Camaiti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S. e Pecchioni E. (2009) – A new evaluation approach to the deterioration status of hystorical buildings by hyperspectral imaging techniques. In: Epitome. Geoitalia 2009. Rimini. 9-11 Settembre 2009. (vol. 3, 2009, p. 165). ISBN/ISSN: 1972-1552.

7. Garfagnoli F., Chiarantini L., Innocenti L., Moretti S. e Vettori S. (2009) - VNIR-SWIR spectral analysis and mapping of soil properties: preliminary results from the Chianti area. *Epitome. Geoitalia 2009*. Rimini. 9-11 Settembre 2009. (vol. 3, 2009, p. 113). ISBN/ISSN: 1972-1552.
8. Benvenuti M., Camaiti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S., Paba F., Pecchioni E. e Vettori S., (2009) – A portable hyperspectral device for monitoring the chemical and mineralogical composition of historical buildings surfaces. *Abstract book. CULTURAL HERITAGE Cairo 2009*. Il Cairo (Egitto). 6-8 Dicembre 2009.
9. Camaiti M., Benvenuti M., Chiarantini L., Costagliola P., Moretti S., Paba F., Pecchioni E. e Vettori S. (2010) – Hyperspectral sensors and the conservation of monumental buildings. *Invited lecture. EGU (European Geosciences Union) General Assembly 2010 sessione GI9*. Vienna (Austria). 2-7 Maggio 2010. Sottomesso.
10. Garfagnoli F., Chiarantini L., Innocenti L., Moretti S. e Vettori S. (2010) – Areal prediction of terrain parameters through VNIR and SWIR imaging spectrometry: preliminary results from Tuscany (Italy). *IGARSS (International Geoscience and Remote Sensing Symposium) 2010*. Honolulu, Hawaii (USA). 25-30 Luglio 2010. Sottomesso.

## Mapping of asbestos-cement (“Eternit”-type) roofing sheets by hyperspectral data analysis

Vettori S.<sup>1</sup>, Benvenuti M.<sup>1</sup>, Chiarantini L.<sup>2</sup>, Costagliola P.<sup>1</sup>, Montanari M.<sup>3</sup>, Moretti S.<sup>1</sup>, Ticci F.<sup>4</sup>,  
Alparone L.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Firenze

<sup>2</sup>Galileo Avionica S.p.A., Società di Finmeccanica

<sup>3</sup>Ufficio SIT, Comune di Follonica (GR)

<sup>4</sup>Ufficio Ambiente, Comune di Follonica (GR)

<sup>5</sup>Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università degli Studi di Firenze

Asbestos is the name of a group of fibrous silicates which have outstanding physical properties (high tensile strength, chemical and thermal stability, high flexibility, low electrical conductivity, and large surface area), but, unfortunately, a carcinogenic nature as well. Since January 2005, the use and production of asbestos is prohibited within Italy (Law No.257/92) and the whole European Union. About  $32 \cdot 10^6$  tons of asbestos materials are residue still in “Eternit”, a brand of roofing and panelling material made of asbestos fibres and cement widely used for decades in many Italian urban and industrial areas. Detailed mapping of asbestos-containing roofs from industrial and private buildings has been promoted by Italian Law (D.M. 101/2003) and is currently undertaken by regional environmental protection agencies. Application of hyperspectral imaging for urban area analysis and mapping appear to be particularly intriguing in terms of efficiency and cost reduction.

The present study proposes a systematic procedure to recognize Eternit-type (i.e., containing Asbestos fibres + Cement, AC) roofing sheets and to evaluate their deterioration status. We applied hyperspectral data imaging to distinguish AC-made roofs from other types. For this purpose we employed the Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA), recently assembled by Galileo Avionica S.p.A.. SIM-GA is a modular avionic hyperspectral system, mainly composed of two electrooptical heads (EOH) in VNIR and SWIR spectral range (from  $0.4 \mu\text{m}$  to  $2.5 \mu\text{m}$ ) and a digital acquisition system with a four times better resolution than instruments currently available (eg. MIVIS). In this “modular” approach the two EOHs are physically separated but co-aligned on a common plate. This concept allows a flexible application-specific configuration of the instrument and therefore the possibility to use it on different platforms (including Unmanned Air Vehicles and ultralight aircrafts). The system has been embarked for the first

flight on Dec 15, 2005 on a CASA 212 plane. The flight plan included the coastal region of Tuscany, in particular over the urban and industrial area of Follonica (Grosseto). Contemporary on-ground reference measurements (e.g.: spectral radiance and reflectance) have been made for post-flight data verification and calibration.

Laboratory analyses of AC samples representing various levels of deterioration were performed by means of a portable spectroradiometer ASD FielSpec FR (Full-Range Analytical Spectral Devices by FieldSpec Pro) which allows to collect reflectance spectra (350-2500 nm range) performing spot analyses. These spectral measurements have been used to built up a spectral library needed for the validation of airborne data calibration as well as for a preliminary evaluation of instrumental limits of detection of asbestos fibers.

We compared different methods used in the literature for the analysis of hyperspectral (PCA, ICA, SAM, etc.). Unmixing algorithms to obtain the abundances of the component of interest have been tested for the identification/mapping and the quantitative estimate of asbestos fibers in AC. A fast non-iterative procedure is proposed to solve the unmixing problem: the non-negative abundance vector of each spectral pixel is found in a finite number of operations. This procedures allowed to obtain a preliminary AC mapping of the Follonica area.

## Employment of techniques of hyperspectral analysis in the Cultural Heritage

Vettori S.<sup>1</sup>, Benvenuti M.<sup>1</sup>, Chiarantini L.<sup>2</sup>, Costagliola P.<sup>1</sup>, Moretti S.<sup>1</sup>, Pecchioni E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Firenze

<sup>2</sup>Galileo Avionica S.p.A., Società di Finmeccanica

The effects of atmospheric pollution on the chemical alteration of monuments and historic buildings in urban areas is a topic of considerable interest. In Italy, white marbles (WM) have been widely employed in the realization of works of art and monumental buildings. Chemical alteration of WM may occur through the dissolution of calcite in acidic environment. Water moisture deposited at the WM surface may in fact combine with sulphur species, derived from the combustion of fossil fuels, forming acid species that readily reacts with WM-calcite to give as a final product solid phases such as gypsum. The latter typically may form a crust of variable thickness on marble surfaces. In some cases, gypsum combines with atmospheric particulate to form the well known “black crust”, that represents an aesthetic and structural damage of marble surfaces.

The present study intends to verify whether devices routinely used for remote sensing may be successfully applied to monitor the deterioration status of historic monuments and buildings by mapping distribution of gypsum and other alteration products. One major advantages of such remote sensing techniques is that they are non-destructive, and may produce large areal maps at relatively low costs. In particular, we attempted to employ the Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA) recently assembled by Galileo Avionica S.p.A., the main avionic italian company, to monitor the alteration progress on facades of historical buildings. The SIM-GA may collect “hyperspectral” images of objects with a high spatial resolution (about 1 cm at 100 of distance). It consists of two electrooptical heads (VNIR: 0.4-1.0  $\mu\text{m}$  and SWIR: 1.0-2.5  $\mu\text{m}$ ) with a four times better resolution than instruments currently available (e.g. MIVIS). The hyperspectral sensor SIM-GA operates in the solar reflected range of 0.4-2.5  $\mu\text{m}$ . Since each mineralogical phase is characterised by a peculiar reflectance spectrum, the SIM-GA allows to recognise the mineralogical composition of the collected hyperspectral images.

As a test area we have chosen the Santa Maria Novella church in Florence. The church facade is entirely made of WM, green serpentinites and red marly limestones. A preliminary set of analyses were performed using a portable hyperspectral device (Full-Range Analytical Spectral

Devices by FieldSpec Pro) which allows to collect reflectance spectra (350-2500 nm range) of small areas (1-4 cm in diameter). A set of standards with variable calcite to gypsum ratios permitted to calibrate the instrument and therefore to calculate the detection limits for the Calcium sulphate (about 3 wt% gypsum) in this “simple” mixture. We also used this instrumental device in an outdoor environment, the marble sepulchral arches (“Aveli”) located on the western side of the Santa Maria Novella church. Spot analyses were made in different points of the marble surfaces, showing variable degrees of chemical alteration. Reflectance spectra have been compared with diffraction spectra obtained from XRD analyses of microsamples. First results indicate that the hyperspectral device is able to detect low gypsum contents in “complex” natural mixtures as well.



## APPLICATION OF HYPERSPECTRAL ANALYSIS TO CULTURAL HERITAGE: A NEW EVALUATION APPROACH TO THE DETERIORATION STATUS OF HISTORICAL BUILDINGS

S. Vettori<sup>1</sup>, M. Benvenuti<sup>1</sup>, M. Camaiti<sup>2</sup>, L. Chiarantini<sup>3</sup>, P. Costagliola<sup>1</sup>, S. Moretti<sup>1</sup>, E. Pecchioni<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Earth Sciences, University of Florence, Italy;*

<sup>2</sup>*ICVBC Institute – CNR, Florence, Italy;*

<sup>3</sup>*Galileo Avionica S.p.A., Finmeccanica Company.*

Corresponding author's email address: [silvia.vettori@unifi.it](mailto:silvia.vettori@unifi.it)

The effects of atmospheric pollution are the main factors responsible for the accelerating damage observed on monuments and historic buildings located in urban areas and industrial sites. Carbonate matrices exposed to atmospheric pollution are often strongly weathered and may form gypsum patinae and/or “black crusts”, which represent an aesthetic, structural and surface damage of marbles and, more in general, carbonate surfaces.

The present study intends to verify whether instruments routinely used for remote sensing may be successfully applied to evaluate and characterize the deterioration status of historic monuments and buildings by mapping the distribution of gypsum, either associated with “black crusts” or present in other materials like mortar, plaster, etc... Given the distinctive spectral features of minerals and rocks, qualitative and quantitative measurements of the mineral composition in complex matrices can be obtained by airborne hyperspectral imaging. Major advantages of a such technique include its non-destructive nature and the capability of producing large areal maps at relatively low costs.

We employed the Galileo Avionica Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA) to detect the weathered progress on facades of historical buildings. SIM-GA consists of two electro-optical heads. The first one operates in the VNIR region (0.4 - 1.0 microns) providing 512 spectral channels with a spectral sampling of 1.2 nm; the second head operates in the SWIR bands (1.0 - 2.5 microns) providing 256 spectral channels with a spectral sampling of 6.3 nm. The Instantaneous Field of View (IFOV), which determines the pixel size, is 0.7 mrad in the VNIR range and 1.3 mrad in the SWIR bands, whereas the Field Of View (FOV), which determines the swath wide, is 40° in the VNIR and 24° in the SWIR. The collected signals are digitalised respectively at 12 bit and 14 bit in the VNIR and SWIR ranges. A set of reflectance measurements were performed using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FR Pro) in the 350-2500 nm spectral range on small areas (1-4 cm in diameter), for a feasibility check of such application as well as for calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view.

The Santa Maria Novella church in Florence has been chosen as a case study. In particular, we have investigated the marble sepulchral arches (“Avelli”) aside the church facade. Preliminary spot analysis were made in different points of the “Avelli”: results are encouraging, showing that the hyperspectral instrument is potentially capable of detecting gypsum contents in “complex” natural mixtures as well. We performed two sampling campaigns on October 2007 and May 2008 using SIM-GA placed at a distance of about 10 m from “Avelli” with a pixel size of about 0.7 cm in the VNIR and about 1.3 cm in the SWIR.

Data processing and calibration have been already accomplished, whereas the selection of the most suitable algorithm for the identification and estimation of gypsum abundance on the “Avelli” facade from spectral results is still in progress. We plan to compare different methods, used in literature (SAM, SFF, UNMIX, PCA, etc...) to identify the best procedure in relation to our case study and to obtain the abundances of the component(s) of interest. The validation of the map will be achieved by in situ analysis performed portable devices (e.g. XRF).

# ASSESSMENT OF THE DETERIORATION STATUS OF HISTORICAL BUILDINGS BY HYPERSPETRAL IMAGING TECHNIQUES

4

**Silvia Vettori<sup>1</sup>, Marco Benvenuti<sup>1</sup>, Mara Camaiti<sup>2</sup>, Leandro Chiarantini<sup>3</sup>, Pilario Costagliola<sup>1</sup>, Sandro Moretti<sup>1</sup>, Elena Pecchioni<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Earth Sciences, University of Florence, Italy, [silvia.vettori@unifi.it](mailto:silvia.vettori@unifi.it)*

<sup>2</sup> *ICVBC Institute – CNR Florence, Italy, [m.camaiti@icvbc.cnr.it](mailto:m.camaiti@icvbc.cnr.it)*

<sup>3</sup> *Selex Galileo S.p.A.- Finmeccanica Company, Florence, Italy, [leandro.chiarantini@selexgalileo.com](mailto:leandro.chiarantini@selexgalileo.com)*

## **Abstract**

The present study intends to verify whether hyperspectral instruments routinely used for remote sensing may be successfully applied out of its usual contest to evaluate and characterize the deterioration status of historic monuments and buildings by mapping the distribution of gypsum. Major advantages of a such technique include its non-destructive nature and the capability of producing large areal maps at relatively low costs.

The Selex Galileo Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA) has been employed. It consists of two electro-optical heads, operating in the VNIR and SWIR spectral range (0.4 – 2.5 microns). A set of reflectance measurements were performed using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FR Pro) in the 350-2500 nm spectral range on small areas (1-4 cm in diameter), for a feasibility check of such application as well as for calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view.

The Santa Maria Novella church in Florence has been chosen as a case study. In particular, the marble sepulchral arches (“Avelli”) aside the church facade has been investigated. Our results are encouraging, showing that the hyperspectral instruments are potentially capable of discriminating areas covered by gypsum or calcite, investigating the reflectance behavior of these two minerals in the VNIR and SWIR spectral range. The spatial resolution, placing the SIM-GA device at a distance of about 10 m from “Avelli”, was about 0.7 cm in the VNIR and about 1.3 cm in the SWIR. Actually, the selection of the most suitable algorithm for the identification and estimation of gypsum on the “Avelli” facade from spectral results is still in progress. Currently, the SAM (Spectral Angle Mapper) algorithm has been employed and, even if with some limitations, it has been possible to obtain a map of gypsum distribution. In order to validate the map, a comparison with both in situ analyses performed by portable devices (e.g. XRF, FieldSpec) and in the laboratory (e.g. XRD, OM, FTIR, etc...) have to be performed.

## **1. Remote Sensing: general principles**

Remote sensing is the science of obtaining and interpreting information from a distance, using sensors that are not in physical contact with the object being observed.

Among the remote sensing techniques the reflected solar sensing systems discriminate materials that have differing patterns of wavelength-specific absorption, which relate to the chemical compositions and physical structure of the material. These properties are usually investigated by remote sensing techniques allowing minerals and rocks identification and their relative abundance to be mapped.

Hyperspectral remote sensors collect image data simultaneously in hundreds of narrow, adjacent spectral bands. These measurements make it possible to derive a continuous spectrum for each image cell. Hyperspectral images indeed can be partitioned into "pixels" and sampled to obtain a reflectance image in every wavelength. Stacking the images one behind another band width gives us a reflectance curve for each pixel. The stacked image structure is the common format used to contain hyperspectral data (hypercube) (Fig.1). The output datacube contains a spectroscopic signature for each image pixel. The difference between multispectral and hyperspectral technique is the far greater spectral resolution of the latter achieved by splitting the reflected solar irradiance into many more channels. Although most hyperspectral sensors measure hundreds of wavelengths, it is not the number of measured wavelengths that defines a sensor as hyperspectral. Rather it is the narrowness and contiguous nature of the measurements. Thus, even a sensor that measured only 20 bands could be considered hyperspectral if those bands were contiguous and, say, 10 nm wide.

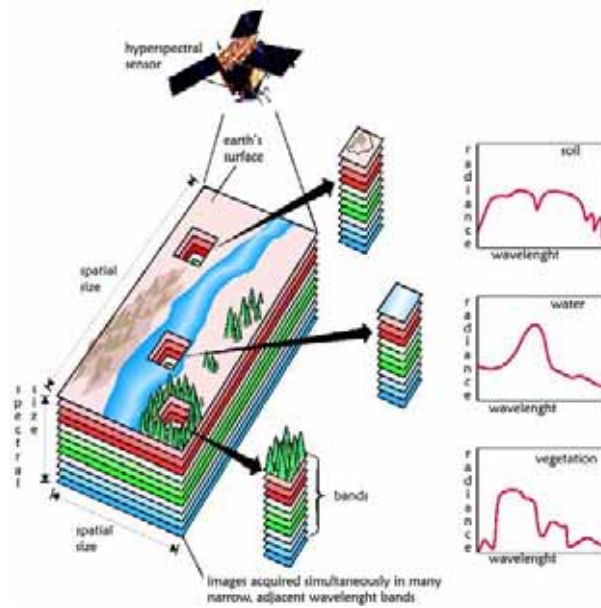


FIGURE 1. The concept of hyperspectral imagery. Image measurements are made at many narrow contiguous wavelength bands, resulting in a complete spectrum for each pixel.

The image radiance values, measured by a sensor, must be corrected (calibrated) to reflectance by removing several effects (e.g. atmospheric effects, topography, etc...) by commonly-used empirical correction methods, applied directly to the raw hyperspectral image. After these adjustments, the image spectra can be compared with field or laboratory reflectance spectra (collected by instruments called spectrometers) in order to recognize and map surface materials.

Hyperspectral imagery has been used to detect and map a wide variety of materials having characteristic reflectance spectra. For example, hyperspectral images have been used by geologists for mineral mapping (1, 2) and to detect soil properties including moisture, organic content, and salinity (3). Vegetation scientists have successfully used hyperspectral imagery to identify vegetation species (2), study plant canopy chemistry (4) and detect vegetation stress (5). On the other hand, hyperspectral imaging techniques, to this day, are employed in industrial applications in the NIR range (Near InfraRed) for materials classification (e.g. cellulose-based materials such as pulp, paper and cardboard) (6); to develop new knowledge, technologies and systems for the detection and prevention of various types of contamination in food safety engineering; in medical sciences (e.g. studying the pathogenesis of diabetic retinopathy) (7) and pharmaceutical operations.

The present study intends to verify whether devices routinely used for remote sensing may be successfully applied to evaluate and characterize the deterioration status of historic monuments and buildings by mapping the distribution of gypsum, either associated with “black crusts” or present in other materials like mortar, plaster, etc.... One major advantage of such remote sensing techniques is that they are non-destructive, and may produce large areal maps at relatively low costs. With this aim, the hyperspectral technique is applied out of its usual contest, leading to some simplifications in the signal correction such as the atmospheric effects, since the instrument and the image subject (for example a facade) are relatively close each other. Moreover, this technique is a new evaluation approach to Cultural Heritage and no other applications of this method are mentioned in literature.


### 1.1 SIM-GA HYPER System

The Selex Galileo Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA) has been employed to detect the weathered progress on facades of historical buildings. SIM-GA, utilizing the pushbroom concept to acquire images at Nadir, consists of two electro-optical heads (EOH). The first one operates in the VNIR region (0.4 - 1.0 microns) providing 512 spectral channels with a spectral sampling of 1.2 nm; the second head operates in the SWIR bands (1.0 - 2.5 microns) providing 256 spectral channels with a spectral sampling of 6.3 nm. In this modular approach the two EOHs are physically separated but co-aligned on a common plate. This concept allows a flexible application-specific configuration of the instrument and therefore the possibility to

use it on different platforms (including Unmanned Air Vehicles and ultralight aircrafts). In our specific case study SIM-GA on an earth platform was used (Fig. 2).

The Instantaneous Field of View (IFOV), which determines the pixel size, is 0.7 mrad in the VNIR range and 1.3 mrad in the SWIR bands, whereas the Field Of View (FOV), which determines the swath wide, is 40° in the VNIR and 24° in the SWIR . The collected signals are digitalized respectively at 12 bit and 14 bit in the VNIR and SWIR ranges.

A set of reflectance measurements were performed using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FR Pro) in the 350-2500 nm spectral range on small areas (1-4 cm in diameter), for a feasibility check of such application as well as for calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view.



	VNIR	SWIR
<i>Spectral range</i>	400-1000 nm	1000-2400 nm
<i>Spectral Sampling</i>	≈ 1.2 nm	5.4 nm
<i># Spectral Pixels</i>	500	256
<i># Spatial pixels</i>	1024	320
<i>IFOV per pixel</i>	0.7 mrad	1.3 mrad
<i>GSD @ 1000 m</i>	0.7 m	1.3 m
<i>Swath @ 1000 m</i>	715 m	415 m
<i>FOV</i>	± 19°	± 12 °
<i>Focal Length</i>	17 mm	22.5 mm
<i>F# (min. value)</i>	2.0	2.0
<i>Digital Resolution</i>	12 bits	14 bits
<i>Sensor</i>	CCD	CMT
<i>Detector pitch</i>	12µm	30µm
<i>Max frame rate</i>	57 fps	> 100 fps

FIGURE 2. SIM-GA on earth platform and its instrumental equipments.

## 2. A new evaluation approach to the deterioration status of historical buildings

The effects of atmospheric pollution on the chemical alteration of monuments and historic buildings in urban areas is a topic of considerable interest. In Italy, carbonate matrices (white marbles, travertines, etc...) have been widely employed in the realization of works of art and monumental buildings. Water moisture deposited at the carbonate surface may in fact combine with sulfur oxides, derived from the combustion of fossil fuels, forming acid species that readily react with calcite to give gypsum. The latter typically forms a crust of variable thickness on marble surfaces. In some cases, gypsum combines with atmospheric particulate to form the well known “black crust”, that represents an aesthetic and structural damage of marble surfaces (Fig. 3) (8, 9).

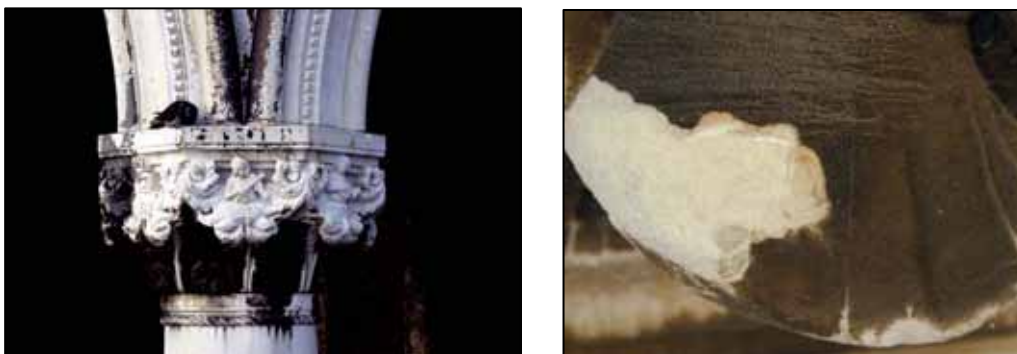


FIGURE 3. Black crusts are the areas where atmospheric deposition accumulates along with the products of the chemical transformation of materials. They are present on wetted surfaces not subjected to intense washing-out.

Referring to USGS (U.S. Geological Survey) library, it is possible to note that calcite and gypsum signatures are different enough, in the VNIR and SWIR spectral range (0.4 – 2.5 µm), to be discriminated

one from the other (Fig. 4). Therefore, at least in principle, it would have been possible to discriminate areas covered by gypsum or calcite, in relation to their respective spectral signatures. So, we prepared a set of compressed pellets of powders as standards with variable but known calcite to gypsum ratios, using Ca-carbonate (Carlo Erba, RPE – Reagente Puro Erba) and Ca-sulfate dihydrate (MERCK, pro analysi). Reflectance measurements were obtained by using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FR Pro) thus permitting to calibrate the instrument and afterward for calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view. These measurements have been also allowed to calculate the detection limits for the Ca-sulfate dihydrate (about 3 wt% gypsum) and for Ca-carbonate (about 50wt% calcite) in this “simple” mixture. This evaluation (signal to noise ratio) has been obtained choosing as diagnostic peaks the major absorption band at 2.337  $\mu\text{m}$  for calcite, the group of bands between 1.45  $\mu\text{m}$  and 1.55  $\mu\text{m}$  for gypsum (Fig. 5).

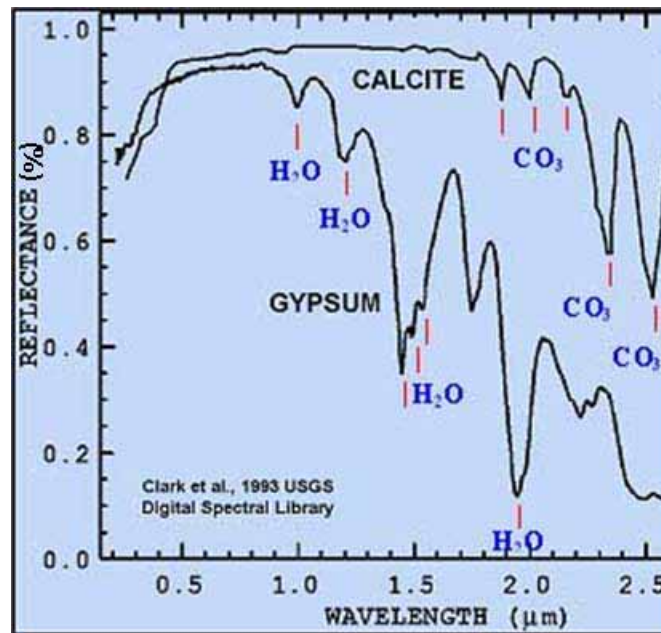


FIGURE 4. Calcite and gypsum spectra by USGS (U.S. Geological Survey) library. In carbonates, the observed absorptions are due to the planar  $\text{CO}_3^{2-}$ , with the major absorption band at 2.337  $\mu\text{m}$ , whereas gypsum can be spectrally distinguished by its  $\text{H}_2\text{O}$  bands.

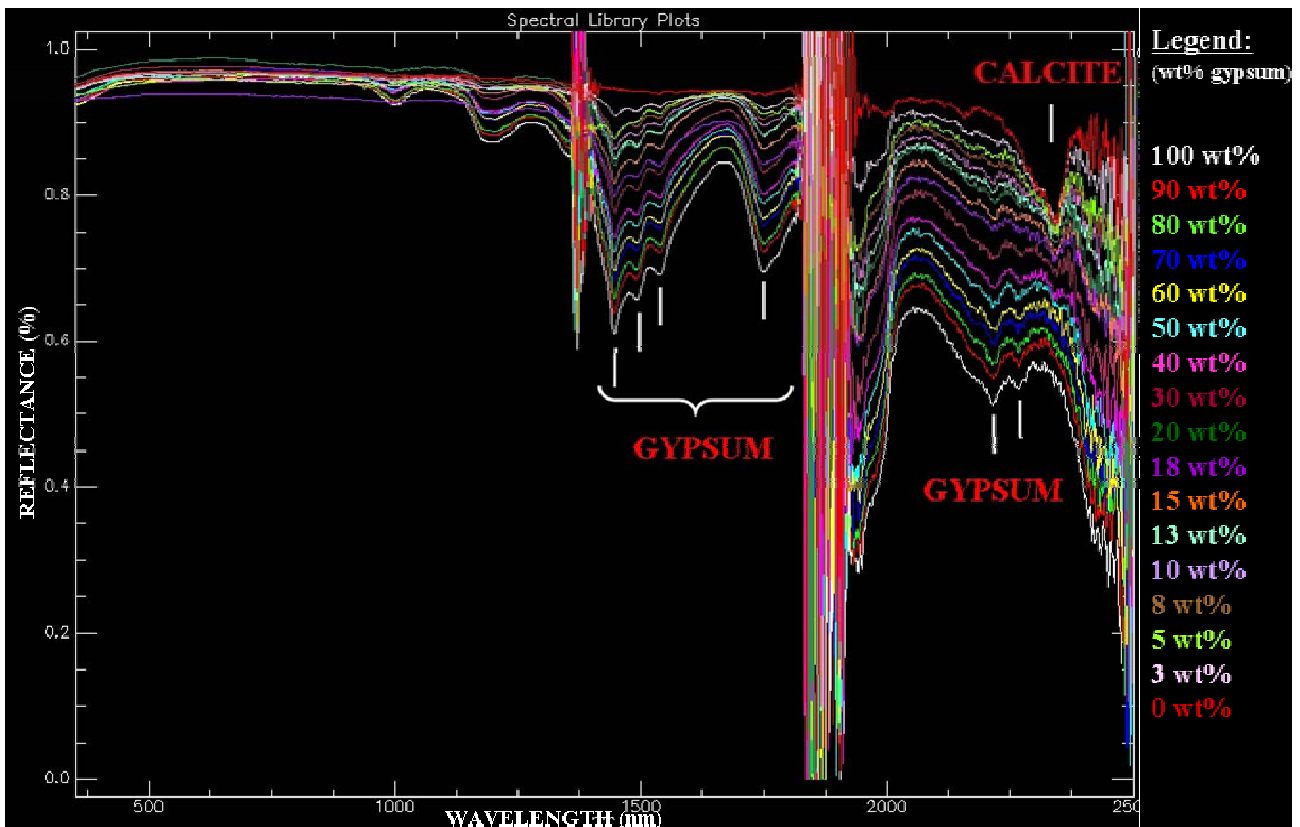


FIGURE 5. Reflectance spectra (the plot of the reflectance - the ratio of radiant energy reflected by a body to the energy incident on it – as a function of wavelength) of powder standards with variable but known calcite to gypsum ratios performed by using ASD-FieldSpec FR Pro device in the 350-2500 nm spectral range. The major absorptions of calcite and gypsum are indicated by white lines.

### 3. A case study: Santa Maria Novella church

The Santa Maria Novella church in Florence has been chosen as a case study. The Dominican friars, Sisto da Firenze and Ristoro da Campi, began to build the church in 1246 on the site of the 10th-century Dominican oratory of S. Maria delle Vigne. The nave and aisles went up in 1279 and the building was finished in the middle of the 14th century with the campanile and the Sacristy by Jacopo Talenti. The marvelous facade was remodelled between 1456 and 1470 by Leon Battista Alberti who created the splendid portal and everything above it. The church facade is entirely made of white marbles, green serpentinites and red marly limestones.

In particular, the marble sepulchral arches (“Aveli”) aside the church facade has been investigated (Fig. 6). Spectral reflectance is generally retrieved considering the observed target as a Lambertian and homogeneous diffuser for which the upward radiance can explicitly be expressed as a function of surface reflectance (10, 11). But, the error resulting from assuming Lambertian reflection for a natural target can be large (12, 13). In fact, many natural surfaces, especially rough surfaces, exhibit preferential directions for the reflection of solar radiation; in other words, the measured reflectance of such a surface depends not only on the nature and structure of the surface, or the intensity and position of the source of light, but also on the relative position of the observer. For this reason, we choose “Aveli” as case study that are not much inlaid and moulded.

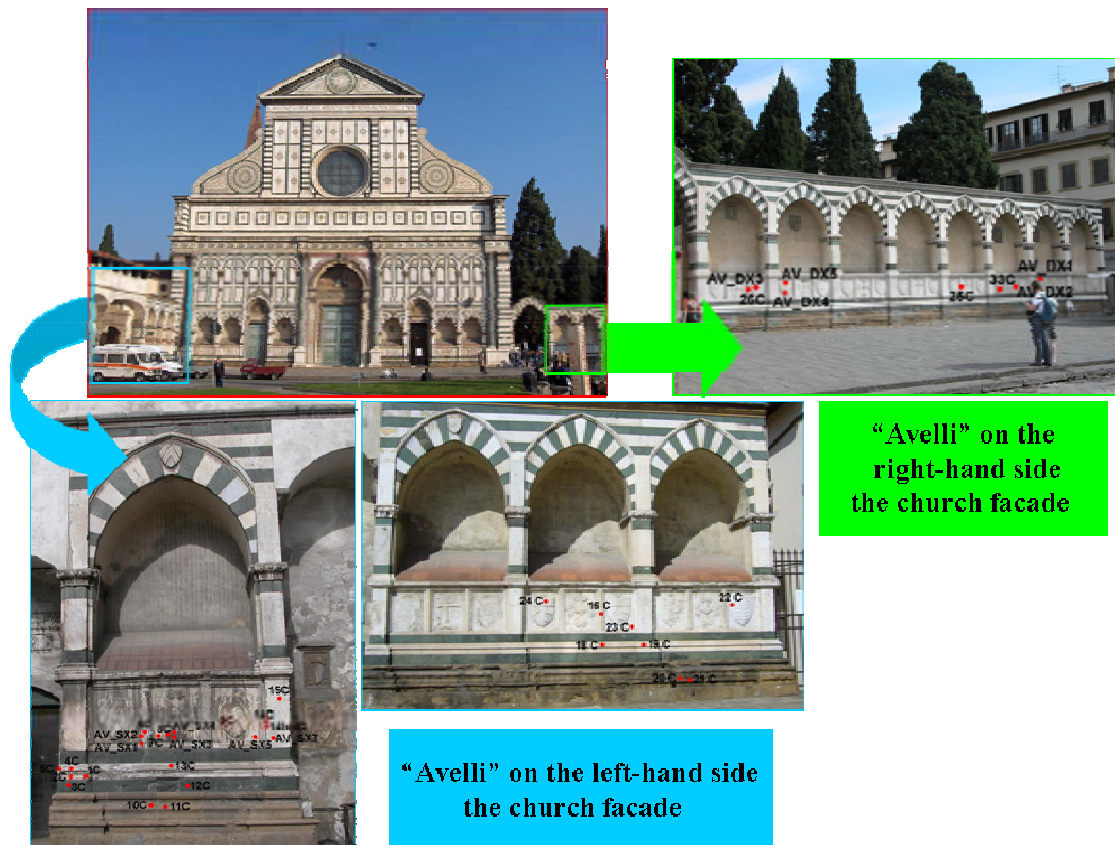


FIGURE 6. Marble sepulchral arches (“Aveli”) on the left-hand side (azure panel) and on the right-hand side (green panel) the church facade. Different red points (and their relative abbreviations) indicate preliminary spot analysis performed by ASD-FieldSpec FR Pro.

Although distinct phenomena of deterioration are strongly evident also by visual on-site inspection, the facade was previously investigated by FieldSpec device and by sampling some fragments for traditional analyses (XRD, OM, FTIR, etc...). These analyses demonstrate that “Aveli” surfaces are locally covered by gypsum patinas (Fig. 7), even if not always as black crusts. X-ray diffraction analyses indicate that most samples contain varying amounts of calcite, gypsum, quartz. Others phases identified in small amounts include: feldspar, mica and dolomite. In thin-sections marble surfaces appear quite disintegrated with micro-cracking and loss of cohesion along grains.

Preliminary spot analysis, made in different points of the “Aveli” by FieldSpec device, demonstrate the possibility of detecting gypsum in “complex” mixtures, with the strongest spectral features between 1450 nm and 1550 nm and at 1750 nm.

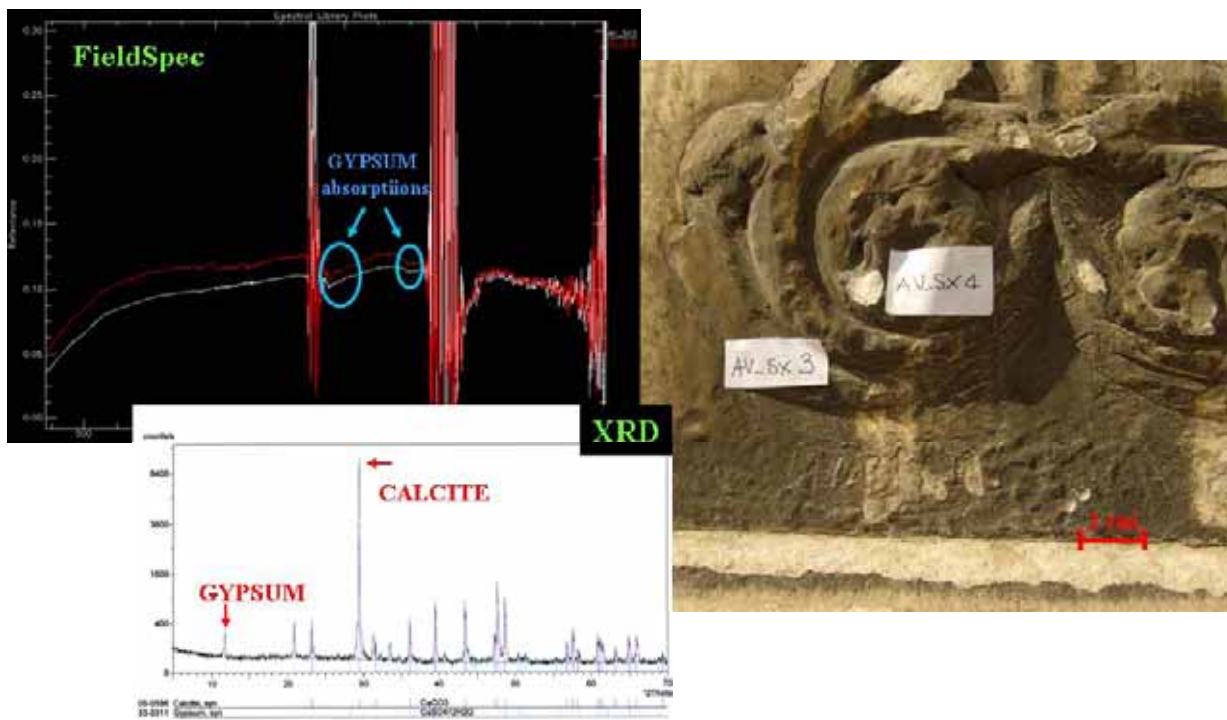


FIGURE 7. X-Ray Diffraction pattern (bottom) and FieldSpec spectra (at the top) of “AV\_SX3” and “AV\_SX4” samples (shown in the photograph on the right).

We performed two sampling campaigns on October 2007 and May 2008 using the SIM-GA device placed at a distance of about 10 m from “Avelli” with a correspondent pixel size of about 0.7 cm in the VNIR and about 1.3 cm in the SWIR.

In order to directly compare hyperspectral image spectra with reference reflectance spectra, the encoded radiance values in the image must be converted to reflectance. The Empirical Line Method accessed through the ENVI (the “Environment for Visualizing Images”, a software for the visualization, analysis, and presentation of all types of digital imagery) main menu bar. Using the image radiance and ground reflectance values for the target areas, a linear equation relating radiance to reflectance can be derived for each image band. This regression line, based upon the bright and dark targets, is used to predict the surface reflectance spectrum for each pixel.

The selection of the most suitable algorithm for the identification and estimation of gypsum abundance on the “Avelli” facade is still in progress; spectral analysis methods, usually employed for this purpose, compare pixel spectra with a reference spectrum (often called “target”). Target spectra can be derived from a variety of sources, including spectral libraries, regions of interest within a spectral image, or individual pixels within a spectral image. The step ahead consists in comparing different methods, used in literature (SAM, SFF, UNMIX, PCA, etc...) to identify the best procedure in relation to our case study and to obtain the abundances of the component(s) of interest. Currently, a map of gypsum distribution by the Spectral Angle Mapper (SAM) classification has been realized. The SAM is an automated method for comparing known reflectance spectra (or end member) to each pixel of the image (14). This technique treats target spectra and image spectra as vectors in n-dimensional spectral space, where “n” is the number of bands in the image. Each spectrum defines a point in spectral space, and this point can also be treated as the end of a vector that begins at the origin of the coordinate system. The angle between a pair of vectors is a measure of the similarity of the spectra; smaller spectral angles indicate greater similarity. This method is not affected by solar illumination factors between spectra that may be due to topographic or sensor gain effects, because these factors change the length of the spectral vector, but not its orientation. Furthermore, the SAM algorithm considers only major pixel components, so subpixel abundances may not be detected. SAM provides output in the form of rule-based images that quantify the similarity between a pixel and end-member spectra. The number of pixels displayed as a specific class is a function of the threshold used to generate the classification. After some attempts, we used a threshold of 0.20 rad for Maximum Angle. All the pixels with spectral angle values lower than the defined threshold will be classified, otherwise will remain unclassified.



In SAM several different user inputs for end members can be entered for classification. Images were classified using reflectance spectra of powders standards with variable but known calcite to gypsum ratios (Fig. 5) as reference spectra (end members). Thus, the identification of a class rather than another for each pixel of the image provides evidence that the angle between these two vectors (unknown pixel and end member) is the smallest, the closest match.

Figure 8 illustrates the result of SAM classification. For example, the pixel corresponding to the area where the fragment “13C” was sampled (Fig. 9), after processing with SAM technique, provides the smallest spectral angle (0.074 rad) for the class “0 wt% gypsum” and therefore it has been assigned to this class (that is 100 wt% calcite). Figure 10 shows, instead, the smallest spectral angle for “90 wt% gypsum class” (0.100 rad). This pixel, in fact, has been assigned to “90 wt% gypsum class”.

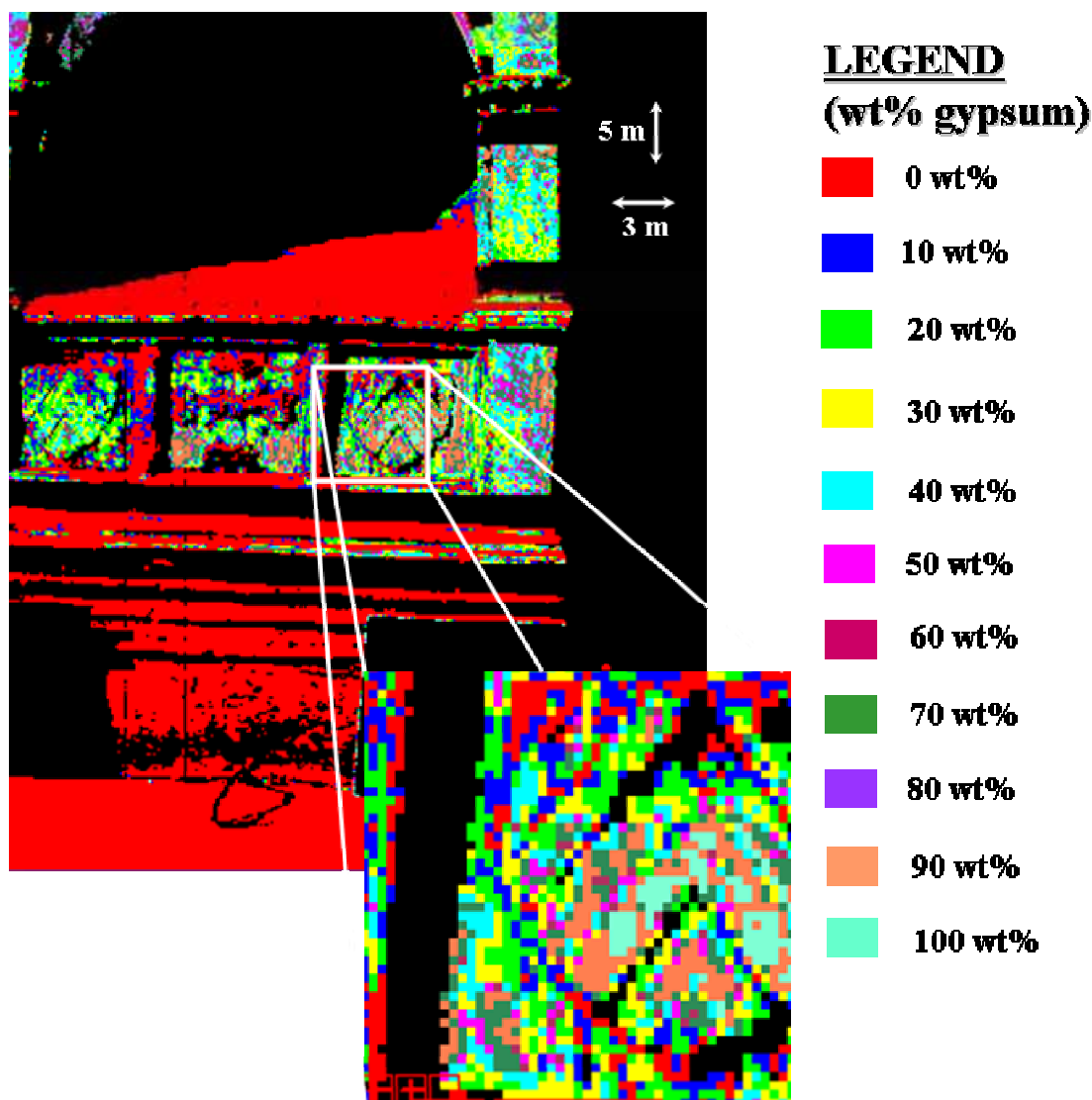
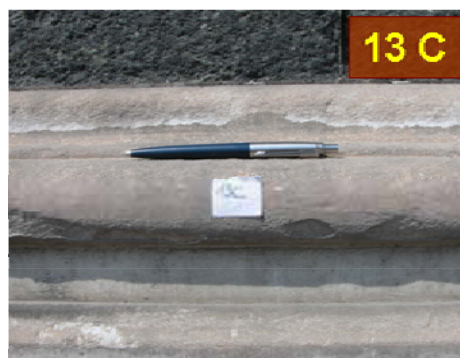
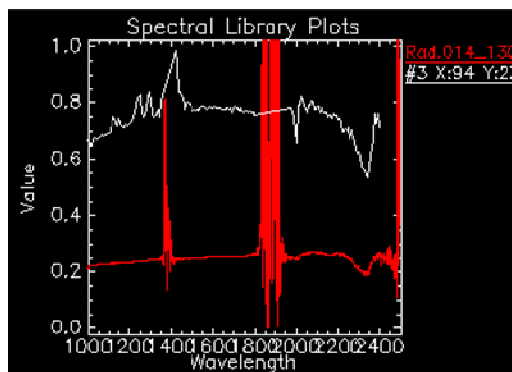


FIGURE 8. Gypsum distribution obtained by SAM classification of the hyperspectral image in the SWIR spectral range of “Avello” located on the left in respect to church facade. It has been used a value of 0.20 (rad) as threshold. Each pixel measures about 1.3 cm. In black, pixels remain unclassified.

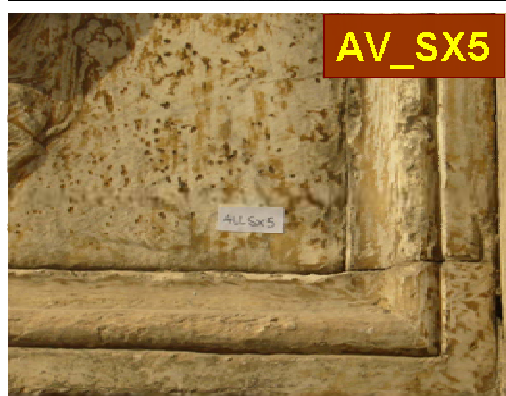
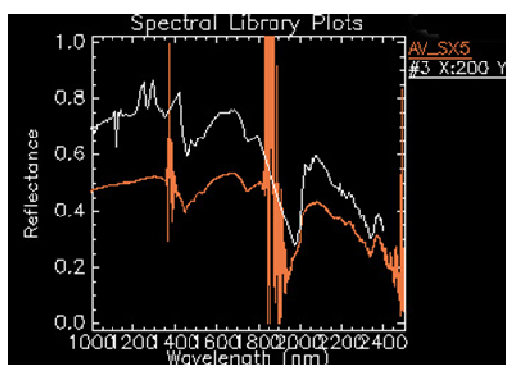
In order to validate the map, a comparison with both in situ analyses performed by portable devices (e.g. XRF, FieldSpec) and in the laboratory (e.g. XRD, OM, FTIR, etc...) have to be performed. Preliminary qualitative analysis, carried out with XRD and FieldSpec data, is in good agreement with such assignments. In the first case (Fig. 9) both techniques detect calcite, but not gypsum on the surface by reflectance measurement. For the fragment “AV\_SX5”, XRD and FieldSpec results are in good agreement with hyperspectral SIM-GA mapping, detecting gypsum in both cases.



wt% Gypsum	Maximum Angle (rad)
0 wt%	0.074
10 wt%	0.108
20 wt%	0.113
30 wt%	0.141
40 wt%	0.155
50 wt%	0.168
60 wt%	0.183
70 wt%	0.194
80 wt%	0.204
90 wt%	0.215
100 wt%	0.234

13C	Calcite	Gypsum
XRD	XXX	trace
FIELDSPEC	XXX	

FIGURE 9. (at the top on the left) Reflectance spectrum (white) of a hyperspectral pixel acquired by SIM-GA compared with FieldSpec reflectance spectrum (red) on the same area (sample “13C”). FieldSpec and XRD analyses do not detect gypsum in the “13C” area (see the table at the bottom right; XXX=abundant). The upper table shows the Maximum Angle values, for the SAM classification, expressed in radians with a value of 0.20 (rad) as threshold. Minimum angle values, that indicate greater similarity, have been found for the “0 wt% class” to which has been assigned the pixel in the SIM-GA image.



wt% Gypsum	Maximum Angle (rad)
0 wt%	0.198
10 wt%	0.162
20 wt%	0.157
30 wt%	0.136
40 wt%	0.128
50 wt%	0.122
60 wt%	0.116
70 wt%	0.112
80 wt%	0.111
90 wt%	0.100
100 wt%	0.111

AV_SX5	Calcite	Gypsum	Quartz
XRD	XXX	XX	trace
FIELDSPEC	XXX	XX	

FIGURE 10. (at the top on the left) Reflectance spectrum (white) of a hyperspectral pixel acquired by SIM-GA compared with FieldSpec reflectance spectrum (orange) on the same area (sample “AV\_SX5”). FieldSpec and XRD analyses are in good agreement, detecting gypsum in both cases (see the table at the bottom right; XX=quite abundant, XXX=abundant). The upper table shows the Maximum Angle values, for the SAM classification, expressed in radians with a value of 0.20 (rad) as threshold. Minimum angle values, that indicate greater similarity, have been found for the “90 wt% class” to which has been assigned the pixel in the SIM-GA image.

#### 4. Evaluation of methodology used

Even if results are encouraging, showing that the hyperspectral instrument is potentially capable of detecting gypsum contents in “complex” mixtures as well, the identification of the best procedure (e.g. the selection of the most suitable algorithm for the identification and estimation of the component(s) of interest) to our case study is still in progress. The main aim, now, is to identify the most suitable algorithm(s) between different methods used in the spectral analysis. SAM classifier, in fact, is not effective for the false positive detection (Fig. 8, red bricks and pavement have been assigned to the “0 wt% gypsum class” that is 100 wt% calcite). This limitation causes errors mainly when an element occurs with low quantity since SAM method does not adopt the mixture concept integrally. In order to correct this limitation, another approach to matching target and pixel spectra, for example, by examining specific absorption features in the spectra is helpful. Absorption band, in fact, suffers less interference from any other elements that might be present (15).

Moreover, another important aim is to individuate the best procedure of validation in situ of a gypsum distribution map by using, for example, a portable XRF device for quantifying sulfur on the facade surface.

#### REFERENCES

1. R.N. Clark, G. A. Swayze, and A. Gallagher, 1992, *Mapping the mineralogy and lithology of Canyonlands, Utah with imaging spectrometer data and the multiple spectral feature mapping algorithm*. In Summaries of the Third Annual JPL Airborne Geoscience Workshop, JPL Publication 92-14, v. 1, 11-13.
2. R.N. Clark and G. A. Swayze, 1995, *Mapping minerals, amorphous materials, environmental materials, vegetation, water, ice, and snow, and other materials: The USGS Tricorder Algorithm*. In Summaries of the Fifth Annual JPL Airborne Earth Science Workshop, JPL Publication 95-1, v. 1, 39-40.
3. E. Ben-Dor, K. Patin, A. Banin and A. Karnieli, 2001, *Mapping of several soil properties using DAIS-7915 hyperspectral scanner data. A case study over clayey soils in Israel*, International Journal of Remote Sensing.
4. J.D. Aber and M. E. Martin, 1995, *High spectral resolution remote sensing of canopy chemistry*. In Summaries of the Fifth Annual JPL Airborne Earth Science Workshop, JPL Publication 95-1, v. 1, 1-4.
5. R. N. Merton, 1999, *Multi-temporal analysis of community scale vegetation stress with imaging spectroscopy*, Ph.D. Thesis, Geography Department, University of Auckland, New Zealand, p.492.
6. P. Tatzert, M. Wolf and T. Panner, 2005, *Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range*, *Real-Time Imaging*, **11**, 99-107.
7. Q. L. Li, Y. Q. Xue, G. H. Xiao and J. F. Zhang, 2008, Study on microscope hyperspectral medical imaging method for biomedical quantitative analysis, *Chinese Science Bulletin*, **53-9**, 1431-1434.
8. E. Pecchioni and F. Fratini, 2001, *Il marmo bianco apuano nelle opere d'arte*, In *L'Informatore del Marmista - Mensile di Tecnologie ed Applicazioni Lapidee*, 471, Ed. Zusi, 36-44.
9. L. Lazzarini and M. Laurenzi Tabasso, 1986, *Il restauro della Pietra*, Ed. Cedam Padova.
10. A. Barducci and I. Pippi, 1994, *Atmospheric Effects Evaluation for the AVIRIS Image-Data Correction or Retrieval*, Recent Advances in Remote Sensing and Hyperspectral Remote Sensing, Proc. SPIE, EUROPTO Series, **2318**, 10-16.
11. J. Qiu, 2001, *An improved model of surface BRDF-atmospheric coupled radiation*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, **39-1**, 181-187.
12. J. V. Martonchik, D. J. Diner, B. Pinty, M. M. Verstraete, R. B. Myneni, Y. Knyazikhin and R. Gordon, 1998, *Determination of Land and Ocean Reflective, Radiative, and Biophysical Properties Using Multiangle Imaging*, IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, **36-4**, 1266-1281.
13. C. Miesch, X. Briottet and Y. Kerr, 2002, *Bidirectional reflectance of a rough anisotropic surface*, International Journal of Remote Sensing, **23-15**, 3107-3114.
14. F. A. Kruse, A. B. Lefkoff, J. W. Boardman, K. B. Heidebrecht, A. T. Shapiro, J. P. Barloon and A. F. H. Goetz, 1993a, *The spectral image processing system (SIPS) – Interactive visualization and analysis of imaging spectrometer data*, Remote Sensing of Environment, **44**, 145-163.
15. O. A. Carvalho Junior and P. R. Menezes, 2000, *Spectral Correlation Mapper (SCM): An Improving Spectral Angle Mapper*. In Summaries of the Ninth JPL Airborne Earth Science Workshop, JPL Publication 00-18, v. 1, 65-74.

## STUDYING SOIL THREATS USING VISIBLE AND NEAR INFRARED SPECTRAL ANALYSIS

F. Catani<sup>a</sup>, L. Chiarantini<sup>b</sup>, F. Garfagnoli<sup>a</sup>, Innocenti L.<sup>a/c</sup>, L. Mattiangeli<sup>a</sup>,  
S. Moretti<sup>a</sup>, F. Venerandi<sup>a</sup>, S. Vettori<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences, University of Firenze, Via La Pira 4, 50121 Firenze, Italy – (filippo.catani, francesca.garfagnoli, luca.innocenti, lucia.mattiangeli, sandro.moretti, silvia.vettori)<sup>a</sup>@unifi.it

<sup>b</sup> Selex Galileo S.p.A., Via Einstein 35, 50013 Campi Bisenzio, Italy - leandro.chiarantini@selexgalileo.com

<sup>c</sup> ARPAT - Tuscany Regional Agency for Environmental Protection - luca.innocenti@unifi.it

**KEY WORDS:** Chianti area, hyperspectral remote sensing, FieldSpec, SIM-GA, soil properties, digital mapping, imaging sensor simulator.

### ABSTRACT:

In this study, imaging spectrometry and hyperspectral remote sensing are tested as instruments for rapid mapping of soil properties over large areas. In particular, the studies carried out in order to relate soil chemical and physical properties to their spectral features are exposed; these tests, performed both in the field and in laboratory, are ancillary and preparatory for image analysis from air-borne sensors. The obtained data will be useful for assessing the risk of occurrence for typically agricultural practice-related soil threats (compaction, erosion, landslides, organic matter decline, contamination, salinization, ect.). The study was carried out in the Chianti hillsides, to the south of Firenze, where soils with agricultural suitability have a high economic value connected to the production of internationally famous wines and olive oils. Technical features of the hyperspectral sensors, as well as details on a simulating procedure for imaging sensors, are also provided.

### 1. INTRODUCTION

Imaging spectroscopy is a new remote sensing tool that, combining VNIR and SWIR reflectance spectroscopy of every pixel in a spatial image with high spectral resolution, contiguous placement of bands and good spatial resolution, may allow rapid and effective assessment and mapping of soil properties, reducing times and expenses of sampling and laboratory analyses.

In the last decades, the advent of modern satellite- or air-borne hyperspectral imaging systems opened interesting perspectives on the possibility of identifying a wide variety of materials on the earth surface, otherwise non-detectable through present-day, large band, low spectral resolution satellite-borne multispectral systems (Vane & Goetz, 1988; Green, 1998).

Imaging spectrometry in the VNIR and SWIR spectral ranges by means of remote sensors provides simultaneously many narrow, contiguous spectral bands and high-resolution reflectance spectra, thus allowing identification and mapping of a wide range of surface materials (Goetz et al., 1985).

The use of field-portable spectroradiometers allows direct reflectance measurements, that can be used to study of the relationships between soil chemical and physical properties and reflectance, or as “ground truth” for validation and calibration of remotely sensed multispectral and hyperspectral data (Deering, 1989; Escadafal, 1994) and thus for the evaluation of potential application of remote sensing to the study of soil threats (e. g.: erosion, landslides).

Since pedogenesis modifies chemical, mineralogical and physical properties, thus producing typical spectral signatures that are

detectable though remote sensing (Fisher, 1991), absorption features in soils result from the overlapping bands from different mineral components (clays, carbonates, iron oxides, water) and organic matter.

The preliminary results and possible perspectives of a study (carried out inside the Tuscany Region Project SKY-EYE and the EU FP-7 Project DIGISOIL), focused on finding the most appropriate techniques for rapid mapping over large areas of threat-linked soil properties, are here exposed.

## 2. INSTRUMENTS AND METHODS

The main instruments available for this research are the field portable spectroradiometer ASD FieldSpec Pro and the imaging sensor SIM-GA, whose precise technical specifications are summarized in table 1. The Galileo Avionica Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA), operating since 2006, is a modular pushbroom avionic hyperspectral imager, composed by two electro-optical heads in VNIR and SWIR spectral range (from 0.4  $\mu\text{m}$  to 2.5  $\mu\text{m}$ ) and a digital acquisition system, which acquires images with a continuous spectral sampling up to over 700 channels. On the basis of this modular approach, the two optical heads are physically separated but co-aligned on a common plate and to a common inertial/GPS unit. This concept allows a flexible application-driven configuration of the instrument and its installation both on a static scanning platform for ground-based applications as well as on airborne platforms, including ultralight aircrafts. In the framework of DIGISOIL and SKY-EYE Projects, the SIM-GA configuration has been updated for the foreseen flight activity and ground-based campaigns on ground plots. The system performances and characterisation, as well as data acquisition capabilities and operability on board of the FOLDER ultralight plane of the Earth Science Dept. of the University of Firenze, have been improved in terms of total budget for available acquisition

time, total mass (SIM-GA + batteries) and power reductions.

SIM-GA		
	VNIR Spectrometer	SWIR Spectrometer
Spectral Range	400-1000nm	1000-2500nm
Spectral Sampling	1.2nm	5.8nm
Spectral bands	512	256
Spatial pixels	1024	320
I/FOV	0.7mrad	1.33mrad
FOV	$\pm 19.8^\circ$	$\pm 12^\circ$
GSD@H=1000m	0.7m	1.33m
SWATH@H=1000m	700m	425m
Digital resolution	12 bit	14 bit
Sensor	Frame transfer CCD	CMT cooled @200K
Operating Rate	54Hz	27 Hz
Operating Data Rate	54MB/s	4.2MB/s
Total Data Rate	58.2MB/s	
H/v	27s	

ASD FieldSpec	
FOV	25°
Spectral Range	350-2500 nm
Spectral Resolution	3-10 nm
N° Bands	2151
Sampling Interval	1.4 nm (350-1000 nm) 2 nm (1000-2500 nm)
Freq. of acquisition	10 spectra/sec

Table 1. SIM-GA and FieldSpec main technical specifications.

Reflectance measurements were performed, both in the field and in laboratory, using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec 3 Pro), operating in the 350-2500 nm spectral range. The collected data are used to gain in understanding the spectral characteristics of soils, to relate them with soil properties (such as moisture content, CaCO<sub>3</sub> content, organic matter content and texture) and to use this knowledge to assist in interpreting hyperspectral imagery (calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view). For this objective, some experimental calibration relationships, based on laboratory data, have been retrieved, showing very smaller errors with respect to ground field measurements.

For laboratory soil spectral measurements, a dedicated nadir viewing set-up, including two halogen-tungsten lamps (24 V; 70 W), connected with a stabilized power supply device (TTi EX354D; Dual Output; 35V; 4A;

280W), was used. Lamps are located laterally with respect to the sample, at a distance of 60 cm and inclined at 45°. Optic fibre is in nadir position, at a height of 5-10 cm above the sample, resulting in a table-projected field of view diameter of 2-4,5 cm. For outdoor spectral measurements, when low or unsteady sun illumination occurred, an ASD contact probe with a 5W lamp was used, allowing an elliptic footprint sampling of about 12mm×10 mm.

Moreover, an end-to-end software tool (implemented in ENVI-IDL environment), for generation of simulated data from remote sensing optical and infrared instruments, is being developed and tested. The simulator is conceived as an aid to the specification and early development of new earth observation instruments, with the aim of evaluating their capability to meet the user's requirements for defined applications and of tuning the new sensor concepts to those applications, through a process of cost/performance trade-off. High resolution imagery is used as simulation input, along with the sensor specifications. The implemented tool is based on three different core modules: (1) the scenario simulator (2) the instrument simulator and (3) the atmospheric simulator. The input data to the simulator can be either airborne reflectance images at high spatial, spectral and radiometric resolution or synthetic images. Moreover, detailed specifications of the airborne/space-borne instrument to simulate (spatial and spectral response, sampling, transfer function, noise, viewing geometry, quantization, etc.) are necessary as specific input parameters as well.

### **3. STUDY AREA LOCALIZATION, GEO-PEDOLOGIC OUTLINE AND LAND USE**

The study area is located in central Italy, in the famous Chianti Region, on the hillsides about 20-30 km south of Firenze. Soils with agricultural suitability have a high economic value connected to the production of internationally famous wines and olive oils.

Thus, soil threats, such as erosion and landslides, may determine remarkable economic losses, which must be considered in farming management practice. Almost all the agriculturally suitable terrains are devoted mainly to vineyards, olive groves and annual crops. The test site is the Virginio river basin. It has a length of about 23 km for a basin area of around 60,3 km<sup>2</sup>. Geological formations outcropping in the area are Pliocene to Pleistocene marine and lacustrine sediments in almost horizontal beds. The soils developed in this area mostly belong to the Inceptisols, Entisols and Alfisols orders (Soil Survey Staff, 1999).

A typical Mediterranean climate prevails with a dry summer, followed by intense and sometimes prolonged rainfalls in autumn, decreasing in winter. Erosion and landslides affect each type of land use.

### **4. SAMPLING CRITERIA**

In the test site we selected 8 points of measurement, where we acquired a total of about 250 spectra, in the period comprised between July and September 2008, both in bare fibre and ASD contact probe mode and collected samples for laboratory analyses (maximum depth: 5 cm). The locations of soil samples were identified using a GPS unit. Spectral measurements were repeated in laboratory. Since sedimentary deposits in the study area are characterized by lateral-vertical facies variations (alternation of lenticular clayey-silty, sandy and pebbly centimetric to metric levels), we performed measurements and sampling only in those areas where the horizons with the most uniform grain size cropped out, in order to avoid the occurrence, for instance, of large (centimetric-decimetric) carbonate or sandstone pebbles, which might cause problems related to the representativity of laboratory samples. For every point of measurement, two spectra were acquired: one from a height of 20 cm and one from a height of 1 m, in order to test the influence of the sample representativity on the model, since

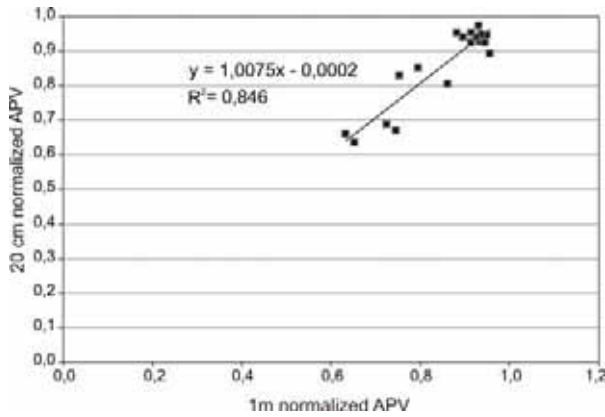


Figure 1. Relation between normalized absorption peak values (at 1460 nm) of spectra acquired from 20 cm and 1 m above the soil.

the dimension of the area “viewed” by the instrument increases with increasing fibre-target distance, provided that the field of view is kept constant (25° for the bare fibre). Figure 1, for instance, outlines the close relation between spectral features with different height of acquisition. The influence of the changed shooting geometry (i.e.: different amount of electromagnetic energy reaching the sensor, changed dimension of soil sample area) is negligible.

## 5. DATA ANALYSIS

For all the following parameters (except organic matter content) the band-depth analysis was applied (Clark & Roush, 1984). This analysis consists of the calculation of absorption band depth relative to the reflectance continuum across the interval; the continuum can be considered as the reflectance of the background absorption and scattering materials in the absence of the specific physicochemical absorption.

In order to verify the influence of grain size on reflectance, the laboratory bare-fibre reflectance spectra of soil crushed samples (separated using sieves: 4750 µm, 425 µm, 250 µm, 75 µm) were acquired. The results are showed in figure 2, where absolute reflectance values at 1630 nm are plotted relative to grain size, confirming, for a certain lithology, an exponential increasing of reflectance with the decrease of grain size, as

found by many authors (Bower & Hanks, 1965; Stoner & Baumgardner, 1980; Palacios-Orueta & Ustin, 1998).

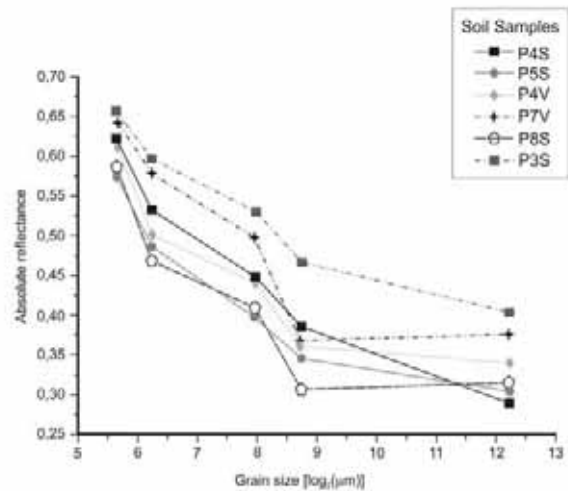


Figure 2. 1630 nm absolute reflectance values versus grain size.

Due to absorption of electromagnetic energy by water, soil moisture causes a drop of total reflectance throughout the entire 400-2500 nm spectrum (Bowers & Hanks, 1965).

The collected samples have been weighted in the field and then stored in plastic bags, carried to laboratory and oven-dried for 24 hours at 105°C, in order to determine weight loss due to natural soil moisture.

Then, weight percentages of 5, 10, 15, 20 and 25 % of water were added to dried samples sieved over a 425 µm sieve and the reflectance spectra were acquired in laboratory, using artificial illumination. In

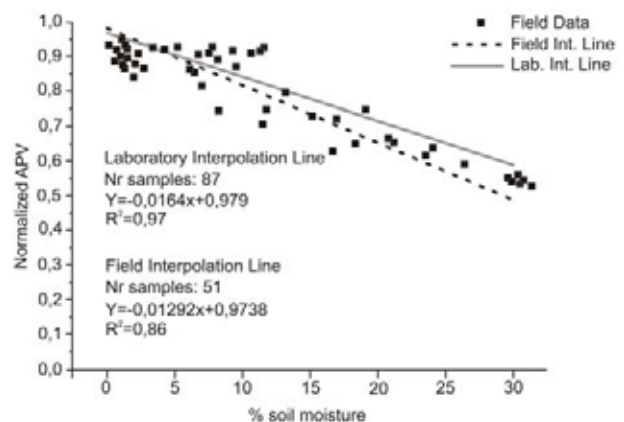


Figure 3. Normalized absorption peak values (at 1460, after Bower & Hanks, 1965) versus soil moisture (%).

figure 3 the 1460 nm normalized absorption peak depth values are plotted versus the water content. A satisfying agreement is showed between field and laboratory data, while figure 4 evidences the close relationship between moisture-related 1940 nm and 1460

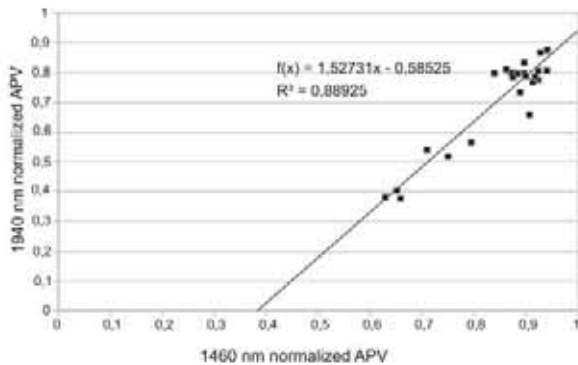


Figure 4. Comparison between normalized absorption peak depths for typical soil water spectral features at 1940 nm and 1460 nm.

nm absorption peaks depth values.

Calcium carbonate in soils generally causes increase of soil reflectance (Girard & Girard, 1989) and shows absorption bands in the SWIR region, the more evident near 2300 and 2350 nm (Hunt & Salisbury, 1971).

In our study, the portion of natural soil samples passing through the 425-micron sieve was mixed with increasing amounts of a standard calcite powder (purity higher than 98%). The total concentration of  $\text{CaCO}_3$  was

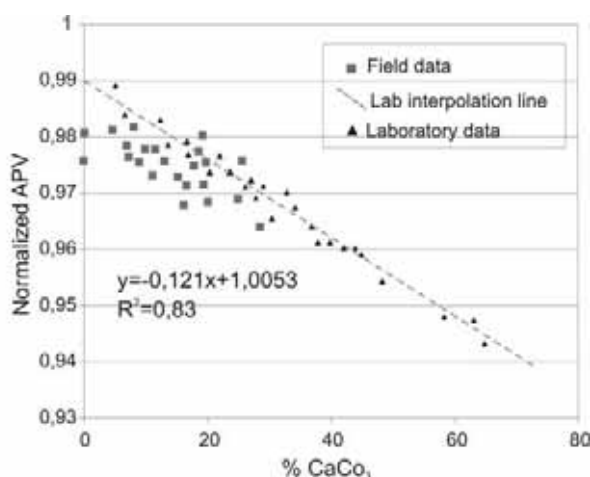


Figure 5. Normalized absorption peak values (at 2436 nm) vs calcium carbonate content (%). Field data acquired in contact probe mode, in order to reduce noise in spectrum tails.

calculated by adding the natural  $\text{CaCO}_3$  content in the samples, determined with calcimetry. The comparison between laboratory and field data is shown in figure 5, where normalized absorption peak depth values are plotted versus  $\text{CaCO}_3$  percentage, showing a very good agreement between field and laboratory data.

Soil organic carbon (SOC) deeply influences soil reflectance and colour and represents a crucial indicator of soil erosion and of soil water holding capacity and permeability (Palacios-Orueta & Ustin, 1998; Palacios-Orueta et al., 1999). As organic matter content increases, reflectance decreases through the whole spectral interval 400-2500 nm (Hoffer & Johannsen, 1969; Palacios-Orueta & Ustin, 1998). Moreover, according to Stoner & Baumgardner (1981) and with Latz et al. (1984), organic matter should cause a decrease in slope and a concave or linear shape of the spectrum in the range 500-800 nm. In this study, 15 soil samples from the test site were crushed and sieved over a 200

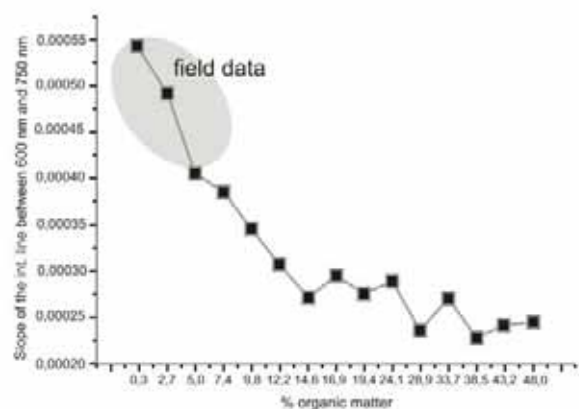


Figure 6. Slope of the interpolation line between 600 nm and 750 nm versus SOC content.

$\mu\text{m}$  sieve and analyzed for SOC content using the Walkley-Black method (Walkley & Black, 1934). The results showed extremely low contents of organic matter (<0,5%). Then, pulverized material, passing through the 425-micron sieve, was added with known and increasing amounts of an agricultural fertilizer with 48% of organic matter. Spectral data showed a decrease of the slope of the interpolation line between 600 nm and 750



nm, confirming the flattening effect produced by organic matter on soil spectra (figure 6).

## 6. PRELIMINARY CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

In the framework of high resolution imagery-based SKY-EYE and DIGISOIL projects, this study preliminarily explores the relationships between spectral and physicochemical data of about 250 soil samples for the Chianti area, with the aim of finding the best-fitting spectral predictors of soil properties, that might be extracted from SIM-GA or other air-/spaceborne sensors. Obtained results are almost encouraging for future activity, which will include hyperspectral images acquisition and ground-truth campaign in the Chianti area. Further efforts will be dedicated to other laboratory experiments and data treatment; in particular, a spectroscopy/XRD-based procedure for quantitative evaluation of clay mineral content and a multivariate statistical approach to SOC content analysis, based on a partial least square regression technique, using ParLes 3.1 (Viscarra-Rossell R.A., 2007) are being attempted.

## REFERENCES

- Bowers, S.A., Hanks, A.J., 1965. Reflection of radiant energy from soil. *Soil Science*, 100, pp. 130-138.
- Clark, R.N., Roush, T.L., 1984. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research*, 89, pp. 6329-6340.
- Deering, D.W., 1989. Field measurements of bidirectional reflectance. In: Asrar, G. (ed.), *Theory and Applications of Optical Remote Sensing*. Wiley and Sons, New York, p. 14-61.
- Escadafal, R., 1994. Soil spectral properties and their relationships with environmental parameters: examples from arid regions. In: Hill, J., Mégier, J. (eds.), *Imaging Spectrometry - a tool for environmental observations*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 71-87.
- Fisher, A.W., 1991. Mapping and correlating desert soils and surfaces with imaging spectrometry. In: *Proceedings of the third airborne visible/infrared imaging spectrometer (AVIRIS) Workshop*, JPL Publication, 91, pp. 23-32.
- Girard, M.C., Girard, C.M., 1989. *Télédétection Appliquée. Zones tempérées et intertropicales*. Masson, Paris, 260 p.
- Goetz, A.F.H., Vane, G., Solomon, J.E., Rock, B.N., 1985. Imaging Spectrometry for Earth Remote Sensing. *Science*, 228 (4704), pp. 1147 - 1153.
- Green, R.O., 1998. Imaging spectrometry and the Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer AVIRIS. *Remote Sensing of Environment*, 65, pp.227-345.
- Hoffer, R.M., Johannsen, C.J., 1969. Ecological potentials in spectral signature analysis. In: Johnson, P.L. (ed.), *Remote sensing in ecology*. University of Georgia Press, Athens, pp. 1-29.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W., 1971. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks - 11: Carbonates. *Modern Geology*, 2, pp. 23-30.
- Latz, K., Weismiller, R.A., Van Scoyoc, G.E., Baumgardner, M.F., 1984. Characteristic variations in spectral reflectance of selected eroded alfisols. *Soil Science Society of America Journal*, 48, pp. 1130-1134.

Palacios-Orueta, A., Ustin, S.L., 1998. Remote sensing of soil properties in the Santa Monica Mountains – I: Spectral Analysis. *Remote Sensing of Environment*, 65, pp. 170-183.

Palacios-Orueta, A., Pinzon, J.E., Ustin, S.L., Roberts, D.A., 1999. Remote sensing of soil properties in the Santa Monica Mountains – II: hierarchical foreground and background analysis. *Remote Sensing of Environment*, 68, pp. 138–151.

Soil Survey Staff, 1999. Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. *Agriculture Handbook*, 436. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 871 p.

Stoner, E.R., Baumgardner, M.F., 1980. Physicochemical, site, and bi-directional reflectance factor characteristics of uniformly moist soils. LARS Technical Report 111679, Purdue University, West Lafayette, IN, USA.

Stoner, E.R., Baumgardner, M.F., 1981. Characteristic variations in reflectance from surface soils. *Soil Science Society of America Journal*, 45, pp.1161-1165.

Vane, G., Goetz, A.F.H., 1988. Terrestrial imaging spectroscopy. *Remote Sensing of Environment*, 24(1), pp. 1-29.

Viscarra Rossel, R.A., 2007. Robust modelling of soil diffuse reflectance spectra by bagging-partial least squares regression. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15, pp. 39-47.

Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, pp. 29-37.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the SKY-EYE Project, granted by the Regional Government of Tuscany and by the DIGISOIL Project. The DIGISOIL project is financed by the European Commission under the 7th Framework Programme for Research and Technological Development, Area “Environment”, Activity 6.3 “Environmental Technologies”. This paper reflects the author’s views. The European Commission is not liable for any use that may be made of the information contained therein.

## A NEW EVALUATION APPROACH TO THE DETERIORATION STATUS OF HISTORICAL BUILDINGS BY HYPERSPECTRAL IMAGING TECHNIQUES

S. Vettori<sup>1</sup>, M. Benvenuti<sup>1</sup>, M. Camaiti<sup>2</sup>, L. Chiarantini<sup>3</sup>, P. Costagliola<sup>1</sup>, S. Moretti<sup>1</sup>, E. Pecchioni<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Earth Sciences, University of Florence, Italy;*

<sup>2</sup>*ICVBC Institute – CNR, Florence, Italy;*

<sup>3</sup>*Selex Galileo S.p.A., Finmeccanica Company.*

Corresponding author's email address: [silvia.vettori@unifi.it](mailto:silvia.vettori@unifi.it)

The effects of atmospheric pollution are the main factors responsible for the accelerating damage observed on monuments and historic buildings located in urban areas and industrial sites. In Italy, carbonate matrices (white marbles, travertines, etc...) have been widely employed in the realization of works of art and monumental buildings.

The present study intends to verify whether instruments routinely used for remote sensing may be successfully applied to evaluate and characterize the deterioration status of historic monuments and buildings by mapping the distribution of gypsum, either associated with “black crusts” or present in other materials like mortar, plaster, etc... Given the distinctive spectral features of minerals and rocks, qualitative and quantitative measurements of the mineral composition in complex matrices can be obtained by hyperspectral imaging. Major advantages of a such technique include its non-destructive nature and the capability of producing large areal maps at relatively low costs.

The Selex Galileo Multisensor Hyperspectral System (SIM-GA) has been employed to detect the weathered progress on facades of historical buildings. SIM-GA, utilizing the pushbroom concept to acquire images at Nadir, consists of two electro-optical heads (EOH). The first one operates in the VNIR region (0.4 - 1.0 microns) providing 512 spectral channels with a spectral sampling of 1.2 nm; the second head operates in the SWIR bands (1.0 - 2.5 microns) providing 256 spectral channels with a spectral sampling of 6.3 nm.

In our specific case study a ground based configuration of the instrument was used.

The Instantaneous Field of View (IFOV), which determines the pixel size, is 0.7 mrad in the VNIR range and 1.3 mrad in the SWIR bands, whereas the Field Of View (FOV), which determines the swath wide, is 40° in the VNIR and 24° in the SWIR. The collected signals are digitalised respectively at 12 bit and 14 bit in the VNIR and SWIR ranges. A set of reflectance measurements were performed using a portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FR Pro) in the 350-2500 nm spectral range on small areas (1-4 cm in diameter), for a feasibility check of such application as well as for calibration and validation reference points in the SIM-GA field of view.

The Santa Maria Novella church in Florence has been chosen as a case study. In particular, we have investigated the marble sepulchral arches (“Aveli”) aside the church facade. Preliminary spot analysis were made in different points of the “Aveli”. Results indicate that the hyperspectral instrument is potentially capable of detecting gypsum contents in “complex” natural mixtures as well, with the strongest spectral features between 1450 nm and 1550 nm and at 1750 nm.

The selection of the most suitable algorithm for the identification and estimation of gypsum abundance on the “Aveli” facade is still in progress although preliminary maps of Ca-sulphate distribution and abundances have been already prepared.

In order to validate the quality of the map, a comparison with both in situ analyses performed by portable devices (e.g. XRF, FieldSpec) and in the laboratory (e.g. XRD, OM, FTIR, etc...) are in progress.

**VNIR-SWIR spectral analysis and mapping of soil properties: preliminary results from the Chianti area.**

F. Garfagnoli, L. Innocenti, S. Moretti, L. Chiarantini and S. Vettori

In the framework of high resolution imagery-based SKY-EYE and DIGISOIL projects, imaging spectrometry and hyperspectral remote sensing are tested as instruments for rapid mapping of soil properties over large areas. In particular, the studies carried out in order to relate soil chemical and physical properties to their spectral features are exposed; these tests, performed both in the field and in laboratory, on about 250 soil samples, are ancillary and preparatory for image analysis from SIM-GA or other air-borne sensors. The obtained data will be useful for assessing the risk of occurrence for typically agricultural practice-related soil threats (compaction, erosion, landslides, organic matter decline, contamination, salinization, ect.). The study was carried out in the Chianti hillsides, to the south of Firenze, where soils with agricultural suitability have a high economic value connected to the production of internationally famous wines and olive oils. The showed obtained results are almost encouraging for future activity, which will include hyperspectral images acquisition and ground-truth campaign in the Chianti area. Further efforts will be dedicated to other laboratory experiments and data treatment; in particular, a spectroscopy/XRD-based procedure for quantitative evaluation of clay mineral content and a multivariate statistical approach to SOC content analysis are being attempted. Technical features of the hyperspectral sensors, as well as details on a simulating procedure for imaging sensors, are also provided.

## A PORTABLE HYPERSPECTRAL DEVICE FOR MONITORING THE CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF HISTORICAL BUILDINGS SURFACES

M. Benvenuti<sup>1</sup>, M. Camaiti<sup>2</sup>, L. Chiarantini<sup>3</sup>, P. Costagliola<sup>1</sup>, S. Moretti<sup>1</sup>, F. Paba<sup>1</sup>, E. Pecchioni<sup>1</sup>, S. Vettori<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Earth Sciences Department, University of Florence, Italy;*

<sup>2</sup> *CNR–Inst. for Conservation and Enhancement of Cultural Heritage, Sesto Fiorentino, Italy;*

<sup>3</sup> *Selex Galileo S.p.A., Finmeccanica Company.*

Corresponding author's email address: m.camaiti@icvbc.cnr.it

The modern strategies for the preservation of outdoor cultural assets are addressed to the individuation of suitable parameters which allow a continuous and/or remote control of the conservation state of the objects in order to plan timely conservative interventions.

Hyperspectral instruments, routinely used for remote sensing, might play a crucial role in the characterization of the components in exposed stone surfaces, and therefore contribute to understand their conservation state, providing a new evaluation approach to Cultural Heritage. Major advantages of a such technique include its non-destructive nature and its capability of producing large areal maps at relatively low costs. Remote sensors, which discriminate materials on the basis of their different patterns of wavelength-specific absorption, are in fact successfully used for identifying minerals and rocks<sup>1</sup>, as well as detecting soil properties including moisture, organic content and salinity<sup>2</sup>.

In this study gypsum is used as precursor symptom of damage, as it mainly is due to the reaction between carbonate matrices (i.e. marble) and atmospheric pollution (SO<sub>x</sub>). A portable hyperspectral device (ASD-FieldSpec FP Pro spectroradiometer) operating in the 350-2500 nm spectral range, has been used for checking the validity of the technique for a qualitative and quantitative characterization of gypsum in a complex matrix as that found in the façade of Santa Maria Novella church (Florence – Italy), where “black crusts” are alternated to gray/beige or white ones. The strongest signals between 1450-1550 nm and at 1750 nm are used for identification and estimation of gypsum. Systematic reflecting measures on small areas (1-2 cm in diameter) of the façade, in particular a grid of spot analyses on the marble sepulchral arches (“Avelli”) located on the left side of the church façade, have been performed by FieldSpec device using the contact probe in order to create a gypsum distribution map, as well as calibration and reference points for Hyperspectral Imaging Systems (i.e. the Selex Galileo Multisensor Hyperspectral System, SIM-GA, which operates in the VNIR and SWIR regions, respectively between 400-1000 nm and 1000-2500 nm)<sup>3</sup>. Small fragments have been also sampled from representative zones of the façade for FT-IR, XRD and SEM-EDS analysis, in order to validate the results obtained with the hyperspectral device.

The results show that the hyperspectral technique is a valid tool for detecting the gypsum content in complex matrix; however, it has to be considered that in the case of alteration areas constituted by gypsum associated to particulate (the so called “black crusts”), the whole spectrum intensity may be reduced and, in particular, the major absorptions of gypsum could be significantly lowered. As a consequence, the detection of gypsum may be hindered.

---

<sup>1</sup> R.N. Clark and G.A. Swayze, 1995, “Mapping minerals, amorphous materials, environmental materials, vegetation, water, ice, and snow, and other materials: The USGS Tricorder Algorithm”, in “Summaries of the Fifth Annual JPL Airborne Earth Science Workshop”, JPL Publication 95-1,1,39-40

<sup>2</sup> E. Ben-Dor, K. Patin, A. Banin and A. Karnieli, 2002, “Mapping of several soil properties using DATS-7915 hyperspectral scanner data. A case study over clayey soils in Israel”, *International Journal of Remote Sensing*, 23(6), 1043-1062

<sup>3</sup> S. Vettori, M. Benvenuti, M. Camaiti, L. Chiarantini, P. Costagliola, S. Moretti, E. Pecchioni, 2008, “Assessment of the deterioration status of historical buildings by Hyperspectral Imaging techniques”, in Proceedings of the “In situ Monitoring of Monumental Surfaces –SMS/08” Congress, Edifir-Edizioni Firenze 2008, 55-64

M. Camaiti<sup>1</sup>, M. Benvenuti<sup>2</sup>, L. Chiarantini<sup>3</sup>, P. Costagliola<sup>2</sup>, S. Moretti<sup>2</sup>, F. Paba<sup>2</sup>, E. Pecchioni<sup>2</sup>, S. Vettori<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *CNR–Inst. for Conservation and Enhancement of Cultural Heritage, Sesto Fiorentino, Italy;*

<sup>2</sup> *Earth Sciences Department, University of Florence, Italy;*

<sup>3</sup> *Selex Galileo S.p.A., Finmeccanica Company, Florence, Italy.*

Corresponding author's email address: [m.camaiti@icvbc.cnr.it](mailto:m.camaiti@icvbc.cnr.it)

The continuous control of the conservation state of outdoor materials is a good practice for timely planning conservative interventions and therefore to preserve historical buildings.

The monitoring of surfaces composition, in order to characterize compounds of neo-formation and deposition, by traditional diagnostic campaigns, although gives accurate results, is a long and expensive method, and often micro-destructive analyses are required.

On the other hand, hyperspectral analysis in the visible and near infrared (VNIR) region is a very common technique for determining the characteristics and properties of soils, air, and water in consideration of its capability to give information in a rapid, simultaneous and not-destructive way.

VNIR Hypespectral analysis, which discriminate materials on the basis of their different patterns of absorption at specific wavelengths, are in fact successfully used for identifying minerals and rocks<sup>1</sup>, as well as for detecting soil properties including moisture, organic content and salinity<sup>2</sup>.

Among the existing VNIR techniques (Laboratory Spectroscopy - LS, Portable Spectroscopy - PS and Imaging Spectroscopy - IS), PS and IS can play a crucial role in the characterization of components of exposed stone surfaces. In particular, the Imaging Spectroscopic (remote sensing), which uses sensors placed both on land or airborne, may contribute to the monitoring of large areas in consideration of its ability to produce large areal maps at relatively low costs.

In this presentation the application of hyperspectral instruments (mainly PS and IS, not applied before in the field of monumental building diagnostic) to quantify the degradation of carbonate surfaces will be discussed. In particular, considering gypsum as the precursor symptom of damage, many factors which may affect the estimation of gypsum content on the surface will be taken into consideration.

Two hyperspectral sensors will be considered:

1) A portable radiometer (ASD-FieldSpec FP Pro spectroradiometer), which continuously acquires punctual reflectance spectra in the range 350-2500 nm, both in natural light conditions and by a contact probe (fixed geometry of shot). This instrument is used on field for the identification of different materials, as well as for the definition of maps (e.g geological maps) if coupled with other hyperspectral instruments.

2) Hyperspectral sensor SIM-GA (Selex Galileo Multisensor Hyperspectral System), a system with spatial acquisition of data which may be used on an earth as well as on an airborne platform. SIM-GA consists of two electro-optical heads, which operate in the VNIR and SWIR regions, respectively between 400-1000 nm and 1000-2500 nm<sup>3</sup>.

Although the spectral signature in the VNIR of many minerals is known, the co-presence of more minerals on a surface can affect the quantitative analysis of gypsum. Different minerals, such as gypsum, calcite, weddellite, whewellite, and other components (i.e. carbon particles in black crusts) are, in fact, commonly found on historical surfaces. In order to illustrate the complexity, but also the potentiality of hyperspectral sensors (portable or remote sensing) for the characterization of stone surfaces, a case study, the Facade of Santa Maria Novella in Florence – Italy, will be presented.

## References

- <sup>1</sup> R.N. Clark and G.A. Swayze, 1995, "Mapping minerals, amorphous materials, environmental materials, vegetation, water, ice, and snow, and other materials: The USGS Tricorder Algorithm", in "Summaries of the Fifth Annual JPL Airborne Earth Science Workshop", JPL Publication 95-1,1,39-40
- <sup>2</sup> E. Ben-Dor, K. Patin, A. Banin and A. Karnieli, 2002, "Mapping of several soil properties using DATS-7915 hyperspectral scanner data. A case study over clayey soils in Israel", *International Journal of Remote Sensing*, 23(6), 1043-1062
- <sup>3</sup> S. Vettori, M. Benvenuti, M. Camaiti, L. Chiarantini, P. Costagliola, S. Moretti, E. Pecchioni, 2008, "Assessment of the deterioration status of historical buildings by Hyperspectral Imaging techniques", in Proceedings of the "In situ Monitoring of Monumental Surfaces –SMS/08" Congress, Edifir-Edizioni Firenze 2008, 55-64

## AREAL PREDICTION OF TERRAIN PARAMETERS THROUGH VNIR AND SWIR IMAGING SPECTROMETRY: PRELIMINARY RESULTS FROM TUSCANY (ITALY)

F. Garfagnoli\*, L. Chiarantini\*\*, L. Innocenti\*, S. Moretti\* and S. Vettori\*

\*University of Florence, Department of Earth Sciences, Via La Pira, 4 – 50121 – Florence, Italy

\*\* Galileo Avionica S.p.A Via Albert Einstein, 35 – 50013 Campi Bisenzio – Florence, Italy

Compared to conventional methods of soil analyses, reflectance spectroscopy is known in the soil science community for a large number of advantages [1, 2, 3, 4], such as rapidity, time and money saving and efficiency in inferring information on soils when a large number of samples and analyses is required. In the framework of high resolution imagery-based EU FP7 DIGISOIL Project, imaging spectrometry is tested as an instrument for rapid mapping of soil properties over large areas.

This study was carried out in the Mugello hillsides, north of Firenze (Tuscany, Italy), where soils with agricultural suitability have a high economic value connected to the production of internationally famous wines and olive oils. In detail, the aim of this research is to set up a soil inference procedure, in order to retrieve some physico-chemical parameters of soil surface from airborne hyperspectral data in the 400-2500 nm spectral range. Between April and July 2009, different airborne campaigns were performed for testing sensors and the acquisition system (SIM-GA: Multisensorial Hyperspectral System Galileo Avionica), carried on board of the University of Firenze ultralight aircraft, through the collection and calibration of a hyperspectral geocoded reflectance dataset. The studied soil parameters are iron oxides and calcium carbonate content; moreover, a quantitative evaluation of clay minerals is attempted. A DIGISOIL campaign was carried out on September 2009 in the Mugello test site. Five flight paths about 350 m wide and 3-5 km long were planned according to availability and position of ploughed bare soils. Some cultivated parcels (vineyards, olive groves, corn and alfalfa) were also present at the time of the campaign. The approximate SIM-GA pixel resolution was 0,6 m (VNIR) and 1,2 m (SWIR) from a height of flight of about 900 m. An ASD portable spectroradiometer was used during the airborne campaign for the characterization of atmospheric conditions (solar radiance and irradiance) and for reflectance measurements on reference targets as well as for laboratory and open field measurements. About 80 soil samples were collected and laser scanner images of some of the surveyed terrain parcels were acquired. Soil samples were used for the characterization and estimation of investigated chemical



parameters through traditional laboratory analyses. The inversion strategy (Fig. 1) from spectral calibrated radiance data acquired during airborne campaigns to reflectance is based on semi-empirical (ELM) and physically-based models (FLAASH). GPS/inertial data recorded from the aircraft, as well as ground control points and an accurate digital elevation model of the area, have also been used for ortho-georeferentiation, coregistration and 3D elaboration of the images (Fig. 2). Abundance inversion algorithms for the retrieval of soil parameters (CaCO<sub>3</sub>, Fe oxides and clay minerals contents) spatial distribution from reflectance are based mainly on partial least square regression (PLSR) modeling, in the attempt of establishing the best possible predictive relations between soil chemical/physical parameters and their spectral characteristics. For CaCO<sub>3</sub>, a model based on band-depth analysis is also proposed, while for clay minerals, the inversion algorithms are based on quantitative data resulting from synchrotron diffraction images analyzed with a Rietveld method performed by the University of Trento (Italy). The obtained data, such as interpreted maps of CaCO<sub>3</sub>, clay minerals and iron oxides areal distribution for bare soils in the Mugello test area, thanks to the high accuracy (due to SIMGA high spectral and spatial resolution), will be useful for assessing the risk of occurrence for typically agricultural practice-related soil threats (compaction, erosion, landslides, organic matter decline, contamination, salinization, ect.) or hazards connected with the presence of polluting substances, starting from the remotely-sensed images, with a considerable save of time and money. Spectral reflectance geocoded data from airborne campaigns, spectral libraries of soil measurements, chemical XRD and XRF analyses on soil samples are also provided as ancillary data.

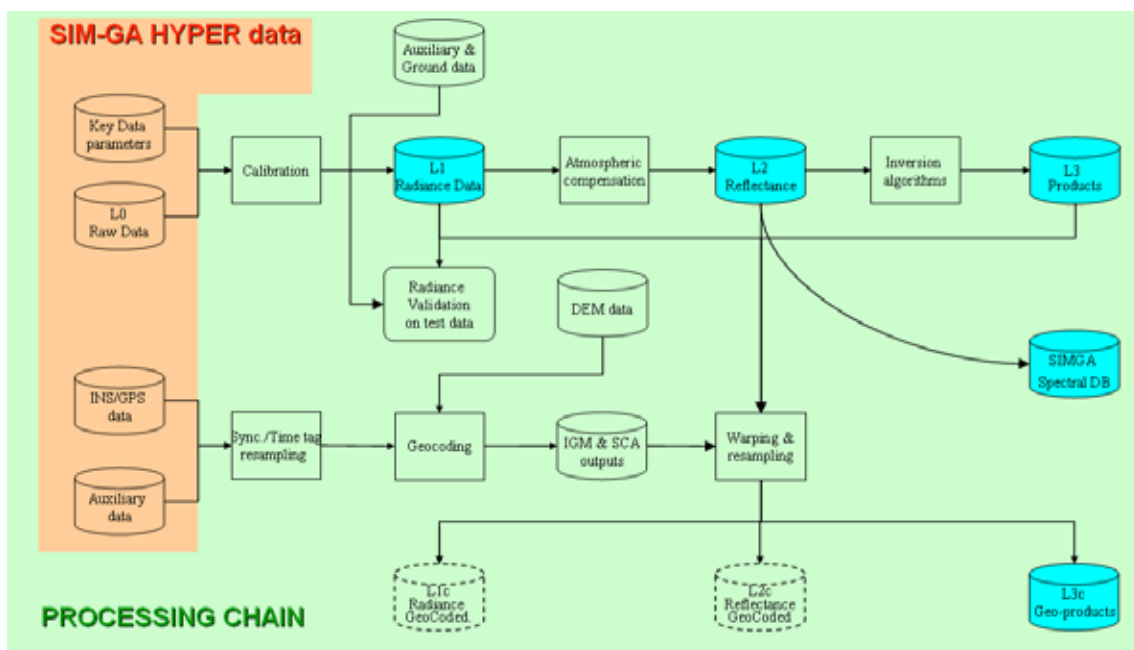


Fig. 1 – SIM-GA data processing workflow.

A potential up-scaling of the information will be evaluated according to data coming from satellite-borne sensors.

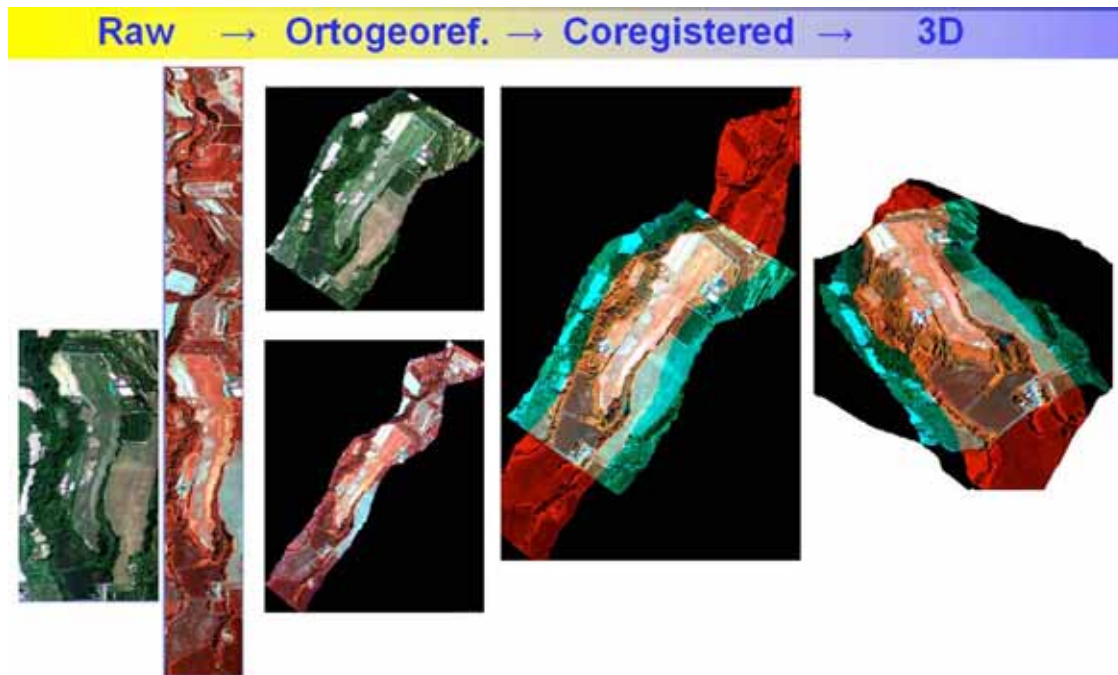


Fig. 2 – SIM-GA data geocoding steps.

## REFERENCES

- [1] Fisher, A.W., 1991. Mapping and correlating desert soils and surfaces with imaging spectrometry. In: *Proceedings of the third airborne visible/infrared imaging spectrometer (AVIRIS) Workshop*, JPL Publication, 91, pp. 23-32.
- [2] Vane, G., Goetz, A.F.H., 1988. Terrestrial imaging spectroscopy. *Remote Sensing of Environment*, 24(1), pp. 1-29.
- [3] Green, R.O., 1998. Imaging spectrometry and the Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer AVIRIS. *Remote Sensing of Environment*, 65, pp.227-345.
- [4] Goetz, A.F.H., Vane, G., Solomon, J.E., Rock, B.N., 1985. Imaging Spectrometry for Earth Remote Sensing. *Science*, 228 (4704), pp. 1147 – 1153.

*Desidero ringraziare tutti coloro che hanno contribuito alla stesura di questo lavoro.*

*Prima di tutto un sincero e doveroso ringraziamento va al Prof. Sandro Moretti e al Prof. Pilario Costagliola per la fiducia, la pazienza e la possibilità che mi hanno offerto nell'intraprendere uno studio di questo tipo, innovativo e nonostante le difficoltà, assolutamente stimolante. Grazie per i consigli, le preziose osservazioni e le critiche che, se pur talvolta accettate con difficoltà, mi hanno sicuramente aiutato a maturare sia nell'ambito scientifico che in quello personale.*

*In secondo luogo vorrei ringraziare chi ha preso parte e ha contribuito, con l'apporto delle proprie competenze, a questo progetto: il Dott. Leandro Chiarantini di Selex Galileo S.p.A., la Dr. Mara Camaiti e la Dott.ssa Francesca Paba del CNR-ICVBC (Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali) di Firenze, il Prof. Luciano Alparone del Dipartimento di Elettronica e Telecomunicazioni dell'Università di Firenze, il Dr. Luca Capobianco del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione dell'Università di Siena, il Dott. Simone Porcinai e il Dott. Andrea Cagnini dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze, il Dr. Ivan Pippi e la Dott.ssa Donatella Guzzi del CNR-IFAC (Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara").*

*Un sentito ringraziamento va al Prof. Orlando Vaselli e al Prof. Marco Benvenuti per il sostegno, supporto, incoraggiamento ed affetto durante questi anni.*

*Ringrazio l'Arch. Maria Bonelli, l'Opera di Santa Maria Novella, l'Ordine dei Padri Domenicani e la Fratellanza Militare, che mi hanno permesso di svolgere l'attività di studio sulla facciata della chiesa di Santa Maria Novella con grande pazienza e disponibilità.*

*Infine vorrei ringraziare tutti i tecnici ed il personale del Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze: Pierluigi Parrini, Dott. Mario Paolieri e Maurizio Ulivi, Dr. Daniele Borrini, Dr. Franco Tassi e Giordano Montegrossi, Dr. Antonella Buccianti. Un grazie particolare alla Dott.ssa Elena Pecchioni per i suoi consigli, la sua vicinanza ed il suo affetto che vanno al di là della semplice collaborazione lavorativa.*

*Ringrazio di cuore i "compagni di viaggio" che si sono susseguiti in questi anni e mi hanno accompagnato in questo progetto: Guido, Lucia, Luca e ed in particolar modo Francesca.*

*Un affetto speciale mi lega alle persone della ex biblioteca di Mineralogia: Laura, Barbara, Nadia, Francesco, Francesca, Gabriele e Luca. Con loro ho trascorso tanti bei momenti, ho condiviso tappe importanti della mia vita e li ringrazio di cuore per ciò che rappresentano per me.*

*Cosa dire dei miei amici e compagni di (ciclo) di dottorato: Laura, Andrea, Stefano e Chiara! Grazie per il sostegno e l'incoraggiamento continuo e costante negli ultimi mesi, ma soprattutto per la loro sincera amicizia.*

*Ed infine un GRAZIE profondo e sincero ai miei genitori che mi hanno sempre sostenuto ed appoggiato nelle mie scelte; a Nicolò, per il suo amore, la sua cura e la sua infinita pazienza...messi a dura prova soprattutto negli ultimi mesi.*

*A tutti i miei amici più vicini...che sono tanti...grazie per avermi ascoltato e spronato ad andare avanti, per l'affetto sincero, per il tempo e le preghiere che mi avete donato.*

*Mi considero davvero una persona fortunata.*

*Spero tanto di non aver dimenticato nessuno...*