

## **ANALISI DI FATTIBILITA' DI INDAGINI SUL LINO DELLA SINDONE DI TORINO MEDIANTE RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE**

**Giulio Fanti**

CISAS-Dipartimento di Ingegneria Meccanica Università di Padova  
Via Venezia 1, 35137 Padova - Italia  
tel.+39-49-8276804, fax+39-49-8276785, e-mail: <fanti@mail.dim.unipd.it>

**Ulf Winkler**

Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig, Abteilung Grenzflächenphysik  
Linnéstr. 5, D-04103 Leipzig, Germania  
Tel.: 0341/97-32511, E-Mail: pge94fpf@studserv.uni-leipzig.de<sup>[\*]</sup>

### **SOMMARIO**

Il presente lavoro discute la possibilità di eseguire future indagini sul lino della Sindone di Torino mediante risonanza magnetica nucleare (NMR).

Vengono considerate diverse tecniche di indagine quali la tradizionale spettroscopia statica in campi magnetici omogenei o non-omogenei o la tecnica del "Magic Angle Spinning (MAS)", ottenuta con rapida rotazione del campione, e metodi di misura più innovativi come la "Polarizzazione incrociata" che permette di ottenere un migliore rapporto segnale/rumore per misure di  $^{13}\text{C}$ .

Per dimostrare la fattibilità, tali tecniche sono state applicate a campioni di lino recente ed i risultati ottenuti, in termini di concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sono discussi anche in funzione degli effetti ambientali che potrebbero influenzare i risultati.

Vengono inoltre presentate e discusse altre tecniche di indagine che potrebbero essere sviluppate in futuro; tra queste il rilievo della concentrazione di altri atomi quali ad esempio il  $^{14}\text{N}$  o l'analisi comparata fra i risultati ottenuti dalla risonanza magnetica nucleare e quelli ottenuti da una mappatura della radioattività dell'intera Sindone di Torino.

### **ABSTRACT**

The possibility the develop future investigations on the Turin Shroud by means of the nuclear magnetic resonance (NMR) is discussed in the present work.

Various traditional techniques such as the static spectroscopy in homogeneous or non-homogeneous magnetic fields or the "Magic Angle Spinning (MAS)" technique and more innovative techniques such as the "Cross-Polarization", that allows a better signal-to-noise ratio in  $^{13}\text{C}$  atoms, are here considered and discussed.

These techniques are applied to recent linen samples to show the possibility to detect the  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  atoms concentration in the Turin Shroud.

Other investigation techniques, to be developed in future, are discussed; among them, the evaluation of other atoms such as  $^{14}\text{N}$  or a comparative analysis between NMR results and that obtained from the radioactivity mapping in the Shroud by means of a Geiger-Muller detector.

---

<sup>[\*]</sup> Per fini puramente accademici, il contributo individuale dei singoli autori è specificato come segue: G. Fanti (40%) ha organizzato lo svolgimento del lavoro ed ha controllato i risultati con U. Winkler (60%) che ha gestito le prove sperimentali.

## 1) INTRODUZIONE

Esistono alcuni quesiti riguardanti la Sindone di Torino (ST) a cui gli scienziati non sono ancora riusciti a dare una risposta scientificamente accettabile. Forse i due più importanti riguardano la datazione del lenzuolo e la spiegazione del meccanismo di formazione dell'immagine corporea.

Per quanto riguarda la datazione radiocarbonica<sup>[1]</sup>, sono sorti alcuni dubbi sui risultati che dichiarano il lenzuolo di epoca medievale. L'effetto dell'incendio di Cambery<sup>[2]</sup>, e la presenza di un rivestimento bioplastico<sup>[3]</sup>, possono infatti essere alcuni elementi che possono avere causato un errore sistematico anche di millenni nella datazione eseguita.

Per quanto riguarda invece i possibili meccanismi di formazione dell'immagine corporea, sono state fatte diverse ipotesi tra cui l'effetto di un fenomeno energetico legato alla Resurrezione<sup>[4]</sup>, l'effetto dell'aloè e mirra che ha interagito col sudore del corpo avvolto nel telo<sup>[5]</sup>, l'effetto chimico per contatto corpo-lenzuolo analogo a quello che si riscontra negli erbari<sup>[6]</sup>, la strinatura<sup>[7]</sup>, etc. Di tutte le ipotesi fatte, tranne la prima che non è facile da sostenere per problemi di sconfinamento scienza-religione, tutte le altre sono state dimostrate inaccettabili perché non permettono di riprodurre completamente le particolari caratteristiche dell'immagine corporea.

Per cercare di risolvere questi ed altri problemi è necessario sviluppare un'analisi che preveda lo sviluppo parallelo di diverse tecniche di analisi. Una tecnica che potrebbe fornire qualche informazione aggiuntiva può essere quella basata su indagini con risonanza magnetica nucleare applicata sia all'intero lenzuolo, sia a campioni di dimensioni limitate che forse dovranno essere prelevati dalla ST per ripetere la datazione radiocarbonica.

Mediante la Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) si può misurare la concentrazione di atomi in un campione se essi sono caratterizzati da un nucleo con spin diverso da zero; per esempio gli atomi <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N e <sup>15</sup>N presentano queste caratteristiche e sono presenti nel lino della ST.

La NMR si basa sull'allineamento degli spin degli atomi in esame mediante applicazione di un campo magnetico esterno intenso e costante, sovrapposto ad un secondo campo magnetico impulsivo, di direzione ortogonale al primo e oscillante con frequenze capaci di eccitare i nuclei degli atomi.

Il metodo, non invasivo, è applicabile al lino della ST senza possibilità di danneggiamento del lenzuolo: l'interazione magnetica, che può raggiungere al massimo 14 T (il Tesla, [T] è l'unità di misura nel SI per l'induzione magnetica), interessa un'energia dell'ordine di  $10^{-24}$ - $10^{-25}$  J che è trascurabile rispetto all'energia dovuta all'interazione termica a temperatura ambiente, che è dell'ordine di  $10^{-20}$ - $10^{-21}$  J.

## 2) POSSIBILI TIPI DI ANALISI NMR

In base all'esperienza acquisita in campo medico e biologico<sup>[8]</sup>, sembra sia possibile utilizzare il metodo della risonanza magnetica nucleare per eseguire qualche approfondimento scientifico sulla ST. Scopo del presente lavoro è quello di verificare sperimentalmente, su campioni di lino recente, se sono possibili diversi tipi di analisi tra cui:

-1) la tomografia NMR sull'intero lenzuolo, in analogia a quanto viene fatto in medicina sul corpo umano, che permette di evidenziare la variazione di concentrazione di atomi prescelti in funzione della posizione. La costruzione di spettrometri che lavorano in un campo di  $4T^{[8]}$ , adatti allo scopo, è tecnicamente possibile.

-2) misure di NMR in campioni di dimensioni dell'ordine del centimetro. Per misurazioni di questo tipo, esistono già strumenti in grado di generare campi magnetici fino a 14 T. Ovviamente maggiore è l'intensità del campo magnetico generato, maggiore è la risoluzione ottenibile del segnale acquisito (l'intensità del segnale ha infatti una dipendenza quadratica dal campo magnetico

e dal tempo di acquisizione: se per esempio si vuole aumentare il segnale di un fattore 10, il tempo di acquisizione deve essere 100 volte superiore).

Esistono due tipi di strumenti:

- a) strumenti capaci di lavorare in campi magnetici non omogenei per acquisire informazioni relative alla distribuzione spaziale di particolari atomi;
- b) strumenti che acquisiscono il segnale in campi magnetici ad elevata omogeneità che servono per evidenziare la concentrazione di particolari atomi caratteristici di un composto chimico.

A causa dell'interazione fra i nuclei analizzati e l'ambiente chimico circostante, spesso si evidenzia una traslazione della frequenza di risonanza caratteristica dei particolari atomi analizzati: la cosiddetta traslazione chimica. In genere la traslazione si misura parti per milione (ppm) definite come:

$$[ppm] = \frac{w_s - w}{w_s} 10^6 \quad (1)$$

essendo  $w$  la frequenza misurata di un picco dello spettro e  $w_s$  la frequenza di risonanza di un campione di riferimento. La traslazione chimica teorica<sup>[9]</sup> per gli atomi di  $^1\text{H}$  è variabile da  $-1$  ppm a  $12$  ppm, mentre quella per gli atomi di  $^{13}\text{C}$  è variabile da  $-10$  ppm a  $240$  ppm.

Le analisi proposte potrebbero essere utilizzate per studiare i seguenti aspetti sulla ST:

- a) studio della distribuzione spaziale della concentrazione del  $^{13}\text{C}$ , mediante tomografia NMR, da eseguirsi prima di una eventuale ripetizione della radiodazione carbonica, in modo da potere scegliere correttamente la locazione degli eventuali campioni da analizzare;
- b) studio preventivo mediante NMR, a più elevata accuratezza della concentrazione del  $^{13}\text{C}$  di  $^{14}\text{N}$ , etc., eseguito sugli eventuali campioni destinati alla radiodazione per ottenere una datazione di più elevata qualità;
- c) esecuzione di una tomografia NMR per evidenziare la distribuzione spaziale di  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$  lungo l'intero lenzuolo; il confronto fra la concentrazione di un certo tipo di atomi in corrispondenza dell'immagine corporea rispetto alla concentrazione media del lenzuolo permetterà di deporre a favore o contro le attuali ipotesi che assumono l'esistenza di una sorgente di energia (per esempio neutronica) posta all'interno del lenzuolo come causa di formazione dell'immagine<sup>[4]</sup>;
- d) datazione del lino della ST (indipendente dall'analisi radiocarbonica) mediante i risultati ottenuti al punto (b) anche per altri tipi di atomi (essa è basata sul fatto che la cellulosa del lino reagisce nel tempo con l'ambiente, anche a causa di luce e di fonti di calore aggregando gruppi chimici detti cromofori<sup>[11]</sup> che sono all'origine del suo ingiallimento): si prevede che sia possibile ottenere qualche risultato confrontando le concentrazioni di atomi presenti in lini recenti e antichi. Non è ancora stata evidenziata la risoluzione e l'accuratezza ottenibile dal metodo.
- e) simulazione sperimentale degli effetti di incendi caratteristici sulla concentrazione di  $^{13}\text{C}$  in campioni di lino, e analisi del coefficiente di distribuzione dell'acqua nella struttura del tessuto mediante NMR.

### 3) APPARATO SPERIMENTALE

Gli esperimenti sono stati effettuati con spettrometri NMR tipo Bruker-MSL500 e Bruker-MSL300 presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università di Lipsia.

Gli spettrometri NMR funzionano tramite un criomagnete e generano un campo magnetico rispettivamente di 11,7 T e 7 T all'interno della bobina .

L'induzione magnetica all'interno della bobina è praticamente da considerare costante in quanto la possibile variazione di  $10^{-5}$  T è trascurabile (il campo magnetico costante è indotto da corrente continua nella bobina superconduttiva).

La frequenza di risonanza degli atomi di  $^1\text{H}$  diviene quindi rispettivamente di 500 MHz e 300 MHz. Dalla relazione (1), si ha che la risoluzione spettrale (differenza di due linee adiacenti nel diagramma in frequenza) di 1 ppm corrisponde ad una differenza di frequenza di 500 Hz e di 125 Hz rispettivamente per la spettroscopia  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  con lo spettrometro Bruker-MSL500.

Le dimensioni ottimali dei campioni da inserire all'interno della bobina di tali spettrometri è di  $0,5\text{-}1\text{ cm}^3$ , o, nel caso di campione di lino, di circa 20 mg.

La qualità delle misure di intensità ottenute con lo spettrometro NMR tipo Bruker-MSL500 è la seguente:

- incertezza di ripetibilità:  $\pm 1\%$ ;
- incertezza di riproducibilità :  $\pm 5\%$
- incertezza per effetti sistematici non corretti (es. umidità ambientale) :  $\pm 10\%$ .
- incertezza di riproducibilità della traslazione chimica:  $\pm 1\text{ppm}$ .

### 4) RISULTATI

Sono state eseguite, presso l'Università di Lipsia, prove sperimentali su campioni di lino recente con lo scopo di eseguire un'analisi di fattibilità evidenziando l'accuratezza dei risultati ottenibili in funzione del tempo di esposizione dei campioni a campi magnetici.

Infatti un limite all'analisi mediante NMR, è il tempo relativamente elevato (anche di ore o giorni) necessario ad ottenere risoluzioni sufficienti, soprattutto per tipi di atomi la cui concentrazione è relativamente bassa nel lino.

I risultati di seguito descritti si riferiscono all'analisi dei soli isotopi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ; altre analisi, per esempio su isotopi  $^{14}\text{N}$ , anche se interessanti dal punto di vista scientifico, saranno eventualmente considerate in lavori futuri perché richiedono tecniche di elaborazione del segnale più sofisticate in quanto il segnale acquisito è assai più debole e mescolato al rumore di fondo.

#### 4.1) Spettroscopia statica di nuclei degli isotopi $^1\text{H}$

Solo i nuclei degli isotopi  $^1\text{H}$  forniscono un segnale chiaramente distinguibile in campioni di lino. Sono infatti sufficienti pochi secondi per ottenere un segnale rilevabile dagli strumenti.

Si possono utilizzare 4 scansioni della durata di 1 s ciascuna; il tempo ottimo di una scansione è ca. 5 volte il tempo  $T_1$  di rilassamento longitudinale (tempo necessario allo spin per tornare nella posizione di equilibrio termico dopo l'eccitazione).

I risultati ottenuti evidenziano che la larghezza del picco è dell'ordine di 15 ppm, eccessiva perché comparabile con l'entità della traslazione chimica che può variare (nel caso di atomi  $^1\text{H}$ ) da -1 a 12 ppm. Per questo motivo la spettroscopia statica per atomi  $^1\text{H}$ , che è altamente influenzata dall'ambiente chimico, è poco applicabile.

Se invece si utilizza la tecnica di rotazione rapida del campione oggetto della misurazione (mediante il metodo del Magic Angle Spinning, MAS<sup>[10]</sup>, si possono ottenere risultati migliori con bande spettrali più

ristrette. Sarebbe quindi possibile eseguire una tomografia NMR nell'intera ST con lo scopo di eseguire un rilievo della distribuzione spaziale dei nuclei  $^1\text{H}$ .

Amesso che la concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  differisca in corrispondenza dell'immagine corporea rispetto al quella del lenzuolo di più che 10%, sarebbe possibile ottenere una "immagine NMR" che potrebbe essere confrontata con le immagini ottiche comunemente ottenute.

In figura 1 è riportato un esempio dei risultati ottenuti su un campione di lino recente (della ditta "Johann Jatzwauk - Lausitzer Laden", Hoyerswerda/Germania) di 20 mg, analizzato con  $^1\text{H}$  NMR con spettrometro MSL500; il segnale indicato in figura è stato ottenuto da una media di 4 scansioni tipiche. Una scansione tipica è di 1 s (corrispondente a 5 volte il tempo di rilassamento dell'atomo considerato che è dell'ordine di 200 ms).

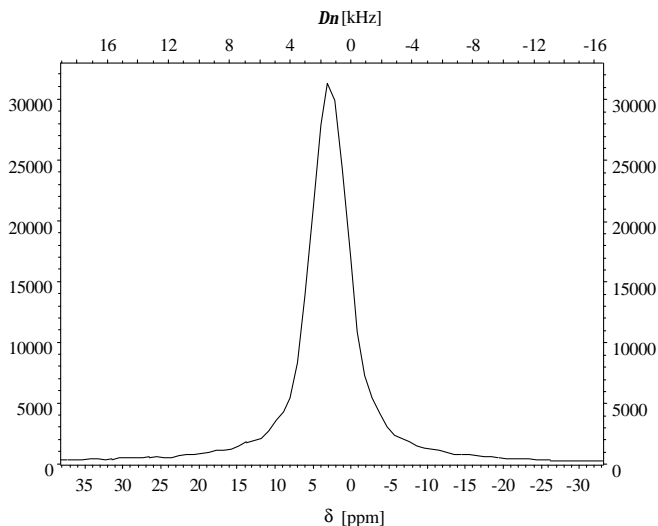


Fig.1: Spettro di un campione di lino di 20 mg analizzato con  $^1\text{H}$  NMR nello spettrometro MSL500 dopo 4 scansioni di 1 s ciascuno. La traslazione chimica  $d$  è indicata sia in ppm che in variazione di frequenza di risonanza  $Dn$  in kHz rispetto alla traslazione chimica aspettata per misure con spettrometro MSL500. I valori dell'intensità sono dati in unite arbitrarie. Il rapporto segnale rumore è di 500. Il grafico corrisponde alla trasformata di Fourier del "decadimento libero indotto" acquisito nel dominio del tempo.

I valori indicati in figura 1 sono espressi in unità arbitrarie (non è usuale a utilizzare particolari unità di misura nelle acquisizioni NMR); per ottenere l'informazione riguardante la percentuale effettiva degli atomi  $^1\text{H}$  lino rispetto alla massa totale del campione analizzato, è necessario eseguire un'analisi comparata con campioni di concentrazione nota. Tale analisi potrà essere eseguita in un successivo studio.

#### 4.2) Spettroscopia statica di isotopi $^1\text{H}$ : misurazione dei tempi di rilassamento

Per gli isotopi  $^1\text{H}$  possono essere misurati i tempi di rilassamento (tempo necessario allo spin per tornare nella posizione di equilibrio termico dopo l'eccitazione).

Tali rilievi<sup>[10]</sup>, eseguiti mediante acquisizione dell'intensità del segnale in funzione della durata di una scansione, sono possibili anche in campi magnetici non omogenei quali sono quelli utilizzati per la tomografia.

I tempi di rilassamento dipendono dall'intensità del campo magnetico applicato; il tempo di rilassamento inoltre aumenta in campioni di lino preriscaldati (le misure hanno avuto luogo dopo il riscaldamento a temperatura ambiente).

Nello spettrometro MSL500 si sono misurati i seguenti tempi di rilassamento:

- in campioni di lino normale:  $0,7 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$ .
- in campioni riscaldati a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  per 1200 s (tale temperatura non causa variazioni osservabili della superficie del campione di lino):  $1,0 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$ ;
- in campioni riscaldati a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  per 100 s (il riscaldamento ottenuto ruotando il campione per 60 s ha causato una strinatura regolare di colore bruno):  $1,3 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$ ;

#### 4.3) Spettroscopia statica di isotopi $^1\text{H}$ : analisi di effetti sistematici

E' stato riscontrato che l'umidità del campione di lino e dell'ambiente è un parametro che può influenzare in modo non trascurabile le misure di spettroscopia statica di isotopi  $^1\text{H}$ : gli atomi di idrogeno presenti nell'acqua possono infatti alterare i rilievi effettuati.

Per confermare tale ipotesi, anche evidenziata dai risultati discussi nel §4.2, è stata fatta un'analisi, su diversi campioni di lino. Sono stati definiti i seguenti campioni di lino:

- campione A: lino non trattato a temperatura ambiente;
- campione B: lino riscaldato a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  per 1200 s;
- campione C: lino riscaldato a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  per 2400 s;
- campione D: lino riscaldato a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  per 60 s.

I campioni B e C mostrano un ingiallimento delle fibre di lino, mentre il campione D mostra in breve tempo una strinatura uniforme di colore marrone. Si sono ottenuti i seguenti risultati:

- campione A: intensità del segnale pari a  $1000 \pm 50$  unità;
- campione B: intensità del segnale pari a  $150 \pm 15$  unità;
- campione C: intensità del segnale pari a  $100 \pm 15$  unità;
- campione D: intensità del segnale pari a  $100 \pm 15$  unità.

Questo risultato fa ipotizzare che almeno l'80% del segnale di  $^1\text{H}$  NMR di un campione non trattato sia causato dalla presenza di acqua o di altre componenti volatili contenute nella struttura chimica del lino. Nel caso quindi si volesse eseguire un'analisi NMR sulla ST, sarebbe necessario controllare, oltre che la temperatura, anche l'umidità ambientale almeno per qualche decina di ore prima dell'acquisizione dati.

#### 4.4) Spettroscopia statica di isotopi $^{13}\text{C}$

L'analisi della concentrazione di atomi  $^{13}\text{C}$  non è solo interessante dal punto di vista chimico per spiegare la struttura molecolare del campione analizzato, ma è anche molto importante se si intende eseguire una ricerca multidisciplinare sulla effettiva concentrazione di  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$  ai fini di una datazione di campioni di lino.

Per gli atomi di  $^{13}\text{C}$ , la traslazione chimica dello spettro può variare da  $-10$  a  $240 \text{ ppm}^{[9]}$ ; tuttavia la concentrazione naturale di tali atomi è solo l'1% degli atomi di carbonio.

Dato che il rapporto giromagnetico è di solo  $6,7 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ , (si confronti tale valore con quello relativo agli isotopi  $^1\text{H}$  che è di  $2,7 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) il segnale risultante è assai debole (esso è proporzionale alla terza potenza del rapporto giromagnetico).

Prove sperimentali statiche hanno dimostrato la non facile applicabilità del metodo in quanto, per ottenere un rapporto segnale/rumore pari a 2 sono necessarie 10 ore di acquisizione del segnale. Se inoltre si desidera migliorare il rapporto segnale/rumore di un fattore 2 (rapporto S/R=4), risulterebbe necessario un tempo di acquisizione di 40 ore, dato che la relazione S/R-tempo è quadratica

#### 4.5) Polarizzazione incrociata di isotopi $^{13}\text{C}$

Si possono ottenere risultati migliori se si utilizza la “Cross Polarisation”<sup>[10]</sup> o “Polarizzazione incrociata” che si basa sull’eccitazione contemporanea di nuclei  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ; mediante la doppia eccitazione, il segnale degli atomi di  $^{13}\text{C}$  risulta quindi amplificato.

L’amplificazione dipende dalla composizione chimica del campione ed in particolare dalla posizione e dalla struttura atomica. Per questo motivo il rapporto delle intensità di due linee dello spettro in genere non è identico al rapporto delle concentrazioni dei nuclei appartenenti (la traslazione chimica non cambia).

La polarizzazione incrociata permette anche una analisi qualitativa di cambiamenti nella struttura chimica del campione dopo eventuali trattamenti, mediante il confronto delle intensità di linee della stessa posizione in spettri diversi.

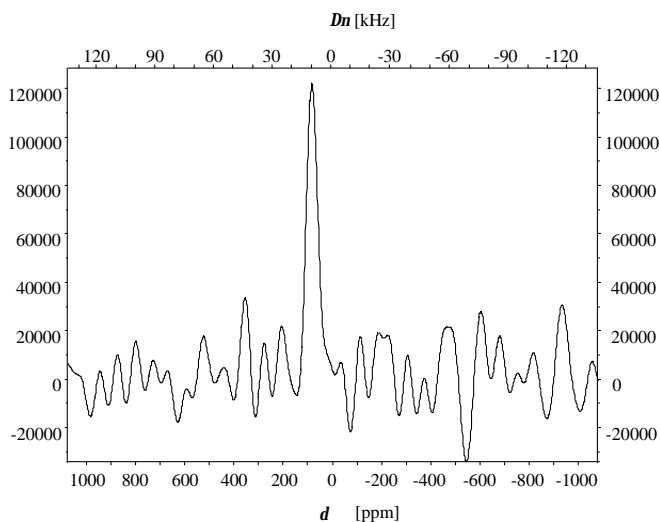


Fig.2: Spettro di un campione di lino di 20 mg analizzato con  $^{13}\text{C}$  Polarizzazione incrociata NMR nello spettrometro MSL500 dopo 408000 scansioni di 3 s ciascuna. La traslazione chimica  $d$  è indicata sia in ppm che in variazione di frequenza di risonanza  $Dn$  in kHz rispetto alla traslazione chimica aspettata per misure con spettrometro MSL500. Il picco ha una posizione di 83 ppm ed una larghezza di ca. 100 ppm. Il rapporto segnale rumore è di 6. Il grafico corrisponde alla trasformata di Fourier del “decadimento libero indotto” acquisito nel dominio del tempo.

Nel caso dell’analisi della ST quindi si può ottenere una doppia informazione eseguendo uno studio comparativo di più parti del lenzuolo:

- a) analisi dell’ampiezza del picco relativo agli atomi di  $^{13}\text{C}$  per valutare la concentrazione;
- b) analisi della posizione del picco per valutare possibili variazioni della struttura chimica del lino.

In figura 2 è riportato un primo risultato (che certamente potrà essere migliorato dopo la messa a punto di una procedura ottima, ora in fase di studio) nel quale si evidenzia un rapporto segnale/rumore pari a 6. Tale risultato è stato ottenuto dopo 408000 scansioni della durata di 3 s ciascuna.

Lo spettro evidenzia una linea di picco con una traslazione chimica di  $80\pm 5$  ppm ed una larghezza di  $100\pm 10$  ppm (la maggiore incertezza relativa alla larghezza del picco dipende anche dall’effetto di “leakage” tipico delle trasformate di Fourier).

La traslazione chimica prevista per soli legami carbonio-ossigeno è di 48-85 ppm<sup>[9]</sup>, per legami triplici di carbonio-carbonio è di 75-95 ppm<sup>[9]</sup>; segnali relativi a legami di solo di carbonio-carbonio sono situati fra 5-60 ppm<sup>[9]</sup> e segnali relativi a legami doppi di carbonio-carbonio fra 105-145 ppm<sup>[9]</sup>.

## 5) ALTRE POSSIBILI TECNICHE DI INDAGINE

Il presente lavoro ha analizzato preliminarmente alcune tecniche di risonanza magnetica nucleare applicate a campioni di lino per verificare la fattibilità di future analisi sulla ST. Sono tuttavia possibili ulteriori sviluppi e sono in programma altre sperimentazioni, che richiedono attrezzature più costose non previste in questa analisi preliminare.

### 5.1) Altri tipi di indagine NMR possibili

Si prevede possano essere messe a punto tecniche innovative di analisi NMR per studiare diversi aspetti scientifici di interesse per la ST. Tra questi ci sono:

- a) sperimentazione su campioni di lino per determinare la concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  mediante MAS NMR (Magic Angle Spinning)<sup>[10]</sup>. Mediante tale tecnica è possibile ridurre la larghezza della banda del picco corrispondente alla frequenza caratteristica riducendo l'effetto sistematico dovuto alla "traslazione chimica". Esiste tuttavia il problema economico dovuto alla necessità di costruire appositi rotori capaci di fare ruotare opportunamente campioni di lino di piccole dimensioni (dell'ordine del centimetro) nello spettrometro.
- b) simulazione degli effetti di incendi sulla variazione percentuale di  $^{13}\text{C}$  del lino: si possono utilizzare ambienti con CO e CO<sub>2</sub> arricchita di  $^{13}\text{C}$  e di catalizzatori quali cationi d'argento (che erano presenti nell'ambiente circostante la ST durante l'incendio di Chambery). Se si utilizza la tecnica di arricchimento di  $^{13}\text{C}$ , oltre ad un incremento del rapporto segnale/rumore, è possibile anche un'analisi di eventuali mutazioni della struttura chimica del lino conseguenti all'incendio.
- c) osservazione dell'effetto del rivestimento bioplastico<sup>[3]</sup> sulle fibre di lino: si può indurre biologicamente la generazione di rivestimenti bioplastici utilizzando campioni di lino nuovo immersi in ambiente arricchito di  $^{13}\text{C}$ ; i risultati della concentrazione degli atomi di  $^{13}\text{C}$  dovrebbero poi essere confrontati con quelli ottenuti da campioni nuovi privi di rivestimento bioplastico. I vantaggi sono identici a quelli descritti al punto b).
- d) osservazione dell'effetto di radiazioni sulla concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ : le radiazioni alfa, beta e gamma appaiono poco influenti sulla variazione della concentrazione di atomi; le radiazioni neutroniche invece potrebbero effettivamente indurre variazioni rilevanti, ma l'utilizzo di esse non è attualmente disponibile.  
Potrebbe in futuro essere interessante proseguire su questo tipo di analisi per approfondire gli studi riguardanti la verifica della teoria dell'impressione dell'immagine corporea della ST causata da una sorgente neutronica<sup>[4]</sup>.
- e) analisi dell'effetto di possibili radiazioni neutroniche<sup>[4]</sup> o di radiazioni alfa sulla composizione chimica del lino: per eseguire un tale studio si prevede di utilizzare un lenzuolo di lino recente diviso in 6 parti uguali di area pari a circa 1 m<sup>2</sup>; i primi 2 pezzi sono i campioni di confronto; 2



di essi vengono assoggettati a radiazioni neutroniche e 2 vengono assoggettati a radiazioni alfa di diversa intensità nella zona centrale; si esegue poi una misura di concentrazione di  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  - NMR per evidenziare i possibili gli effetti della radiazione nell'ambiente chimico di questi nuclei, per esempio si determina il rapporto tra legami singoli e doppi di carbonio e si esegue un confronto con i corrispondenti risultati ottenuti in campioni influenzati da sorgenti termiche.

### 5.2) Mappatura della radioattività della ST:

Nel caso si approfondisse lo studio riguardante il punto (d), sarebbe auspicabile affiancare la ricerca ad uno studio di misure di radioattività ottenute con rivelatori dello sfavillio tipo Geiger-Muller, disponibili presso l'Università di Liscia. Tali rivelatori sono caratterizzati da una risposta in frequenza, dell'ordine del kHz.

Nel caso si volesse proseguire su questa analisi parallela di fattibilità, potrebbero essere inseriti campioni di lino in opportuni acceleratori (disponibili per esempio presso Hahn-Meitner-Institut Berlin) per assoggettarli a diverse quantità di radiazioni neutroniche e successivamente fare rilievi di concentrazione di atomi mediante NMR e mediante analisi di radioattività.

Verificata la fattibilità, potrebbero essere utilizzati anche rivelatori Geiger-Muller portatili per eseguire mappature bidimensionali di radioattività sulla ST.

Mediante computer si potrebbe quindi ricostruire una mappa bidimensionale, con risoluzione dell'ordine di dieci centimetri quadrati della diversa radioattività eventualmente presente nel lenzuolo.

Se dovesse risultare una radioattività quasi uniforme e simile a quella dei normali campioni di lino l'ipotesi della teoria radiante della formazione dell'immagine potrebbe cadere, viceversa se si dovesse trovare una maggiore radioattività in corrispondenza dell'immagine ed una minore in corrispondenza dei lati del lenzuolo, risulterebbe una prova a favore di tale teoria.

## **6) COMMENTI**

Lo studio di fattibilità ha evidenziato i seguenti aspetti:

-a) E' operativamente possibile eseguire analisi di risonanza magnetica nucleare su atomi  $^1\text{H}$ : il segnale corrispondente è caratterizzato da un rapporto segnale rumore superiore a 20, ma l'umidità ambientale e del tessuto è un parametro che può indurre effetti sistematici anche dell'80%. E' perciò necessario mantenere la ST in ambiente controllato per almeno diverse ore prima di un'eventuale acquisizione. Anche se l'analisi della concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  non sembra per il momento di primaria importanza ai fini degli studi scientifici sulla ST, rispetto all'analisi della concentrazione di atomi  $^{13}\text{C}$  o  $^{14}\text{N}$ , essa è da eseguirsi in quanto di più facile esecuzione e potrebbe forse mettere in luce nuovi aspetti scientifici ancora non considerati. Il segnale relativo agli atomi  $^1\text{H}$  è infatti molto più forte di quello relativo ad altri atomi costituenti il lino della ST.

In alternativa l'analisi della concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  potrebbe essere utilizzata per monitorare il contenuto di acqua nel lino durante altre acquisizioni NMR.

-b) E' operativamente possibile eseguire analisi di risonanza magnetica nucleare su atomi  $^{13}\text{C}$ : anche se il segnale corrispondente è caratterizzato da un rapporto segnale rumore pari a 6, sono in fase di messa a punto tecniche innovativa basate sulla Polarizzazione incrociata che possono migliorare la qualità dei risultati.

L'analisi della concentrazione degli atomi  $^{13}\text{C}$  potrebbe essere di aiuto in un eventuale studio multidisciplinare futuro basato sulla radiodazione al  $^{14}\text{C}$ .

-c) Sarebbe importante riuscire a mettere in evidenza la distribuzione della concentrazione di atomi  $^{14}\text{N}$  nella ST, poiché questo risultato potrebbe cercare di confermare o meno l'ipotesi della formazione dell'immagine corporea in seguito ad un "lampo di energia"<sup>[4]</sup>.

E' in fase di studio la possibilità di evidenziare la concentrazione di atomi caratterizzati da un segnale più debole quale ad esempio quello emesso da atomi di  $^{14}\text{N}$ ; si pensa, per tale scopo, di utilizzare il metodo della Polarizzazione incrociata con atomi  $^1\text{H}$  e  $^{14}\text{N}$ . La Polarizzazione incrociata  $^{13}\text{C}$ - $^{14}\text{N}$  è invece più difficile da eseguirsi in campioni di lino non arricchiti di  $^{13}\text{C}$  poiché la concentrazione di tali atomi appare insufficiente ad evidenziare il segnale.

-d) Dai risultati preliminari è emersa la necessità di avere a disposizione campioni della ST per tempi prolungati (anche qualche decina di ore).

Da una parte si sta studiando la possibilità di utilizzare tecniche che permettano di ottenere gli stessi risultati in tempi più brevi, cercando di ridurre gli effetti del rumore presente nel segnale acquisito.

Dall'altra parte si evidenzia la possibilità di eseguire prove relativamente veloci sull'intera ST, ma, nello stesso tempo di eseguire prove più prolungate su eventuali campioni di dimensioni ridotte, eventualmente destinati ad una successiva radiodating carbonica.

## CONCLUSIONI

E' stata sviluppata un'analisi di fattibilità riguardante la possibilità di eseguire future indagini sul lino della ST mediante risonanza magnetica nucleare.

Sono state prese in considerazione diverse tecniche di indagine quali la spettroscopia statica, la tecnica del "Magic Angle Spinning - MAS", ottenuta con rapida rotazione del campione, e la tecnica più innovativa della "Polarizzazione incrociata" che permette di ottenere un migliore rapporto segnale/rumore.

E' stato inoltre rilevato il tempo di rilassamento di atomi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  soggetti a impulsi magnetici.

Tali tecniche sono state applicate a campioni di lino recente di dimensione dell'ordine del centimetro quadrato ed i risultati ottenuti, in termini di concentrazione di atomi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  sono discussi anche in funzione degli effetti ambientali che potrebbero influenzare i risultati.

In particolare le misurazioni con atomi  $^1\text{H}$ , eseguite tramite tecniche tradizionali, hanno evidenziato un rapporto segnale rumore superiore a 20, mentre le misurazioni con atomi  $^{13}\text{C}$  eseguite mediante "Polarizzazione incrociata" hanno evidenziato un rapporto segnale rumore pari a 6. Quest'ultimo risultato potrà essere migliorato con le nuove tecniche ancora in fase di ottimizzazione.

E' stata rilevata una traslazione chimica degli atomi analizzati, compatibile con quanto previsto in bibliografia.

L'incertezza relativa delle misure effettuate è intorno al 10% se vengono tenuti sotto controllo gli effetti sistematici evidenziati: in particolare la diversa concentrazione di acqua assorbita dalle fibre di lino e l'umidità ambientale potrebbero variare anche dell'80% i risultati relativi alla concentrazione di  $^1\text{H}$ .

Sono state poi presentate e discusse altre tecniche di indagine che potrebbero essere sviluppate in futuro; tra queste il rilievo della concentrazione di altri atomi quali ad esempio il  $^{14}\text{N}$  o l'analisi comparata fra i risultati ottenuti dalla risonanza magnetica nucleare e quelli ottenuti da una mappatura della radioattività dell'intera ST.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Collegio dei Laureati delle Facoltà di „Chimica e Mineralogia“ e di „Fisica e Scienze Terrestri“ dell'Università di Lipsia per il supporto tecnico e finanziario fornito durante le prove

sperimentali.

Si ringrazia la Prof.ssa Emanuela Marinelli del Collegamento pro Sindone di Roma per avere messo in contatto l'Università di Padova con l'Università di Lipsia ed avere auspicato lo svolgimento del lavoro.

## **BIBLIOGRAFIA**

- 1) J. B. Rinaudo: "Nouveau mécanisme de formation de l'image sur le Linceul de Turin, ayant pu entraîner une fausse radiodation médiévale", L'Identification Scientifique de l'Homme du Linceul, Jésus de Nazareth, Actes du Symposium Scientifique International, Rome 1993, F.-X. De Guibert, Paris 1995, pp. 293-299.
- 2) D.A Kouznetsov, A.A. Ivanov: "Effects of fires and biofractionation of carbon isotopes on results of radiocarbon dating of old textiles: the Shroud of Turin", Journal of Archaeological Science, 1996, 23, pp. 109-121.
- 3) L. A. Garza-Valdes: "Bio-plastic coating on the Shroud of Turin, a preliminary report", Typescript, San Antonio, Texas, Sept. 11, 1993, pp. 1-12.
- 4) T.J Phillips: "Shroud irradiated with neutrons?" Nature, Vol. 337, February 16, 1989, p. 594.
- 5) S. Rodante- Formazione naturale delle impronte sindoniche: sudore di sangue, aloe e mirra - Typescript, Symposium Scientifique International de Paris sur le Linceul de Turin, 7-8 Septembre 1989, pp. 1-9.
- 6) J.Volkringer: "Le probleme de l'empreinte devant la Science", Parigi 1942,1981.
- 7) D. Pesce: "E l'uomo creò la Sindone", ediz. Dedalo, Bari, 1982.
- 8) K.H. Hausser und H.R.Kalbitzer: "NMR für Mediziner und Biologen", Springer-Verlag Berlin/Heidelberg 1989.
- 9) Bruker Almanac 1996.
- 10) Atta-ur-Rahman, Nuclear Magnetic Resonance, Basic Principles, Springer-Verlag New York 1986
- 11) Griesbeck, A. G.; Henz, A.; Peters, K.; Peters, E.-M.; Schnering, H. G., "Photoelektronentransfer-induzierte Makrocyclisierung von N-Phthaloyl-omega-aminocarbonsäuren" Angew. Chem. 1995, 107, 498 (Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 474).