

Attività ADAMO T3.3 – Valutazione dell’opportunità di dotarsi di una facility per tecniche neutroniche sulla base delle esigenze regionali

Nell’ambito del progetto ADAMO, il task 3.3 si propone di valutare l’applicabilità di tecniche neutroniche nel campo dei beni culturali, con particolare attenzione ai reperti archeologici presenti sul territorio regionale.

In quest’ottica sono stati individuati alcuni obiettivi principali:

- Valutazione dell’applicabilità di tecniche neutroniche su beni culturali di interesse regionale.
- Identificazioni delle facilities presenti sul territorio adatte agli scopi del progetto.
- Sviluppo di un protocollo di riferimento per diagnostiche con tecniche neutroniche sui reperti studiati nell’ambito del progetto ADAMO.

1. Valutazione dell’applicabilità di tecniche neutroniche su beni culturali di interesse regionale

Le tecniche neutroniche, inizialmente impiegate nel settore della fisica di base, sono ormai ampiamente utilizzate nel campo della scienza dei materiali. La possibilità di utilizzare i neutroni per indagini completamente non distruttive, ha reso le tecniche neutroniche uno strumento d’indagine sempre più rilevante per diagnostiche su beni culturali di natura diversa. Inoltre, grazie all’alta capacità di penetrazione attraverso strati profondi di materiale (fino a qualche cm), l’uso dei neutroni permette la caratterizzazione dell’intero artefatto, consentendo di studiare reperti il cui interno è di difficile accesso senza ricorrere a procedure di campionamento o di polverizzazione del reperto. Il numero di tecniche neutroniche applicate al campo dei beni culturali è cresciuto enormemente negli ultimi anni, mettendo in evidenza quanto sia importante combinare tecniche diverse per una caratterizzazione completa del reperto in esame.

L’analisi per attivazione neutronica, comunemente indicata con NAA (Neutron Activation Analysis), rappresenta una delle tecniche fondamentali per l’analisi qualitativa e quantitativa degli elementi in tracce nel campione. Basata sull’interazione neutrone-nucleo per la produzione di isotopi radioattivi, tale tecnica permette di determinare le concentrazioni elementali in un campione valutandone la radioattività indotta. I neutroni incidenti vengono infatti assorbiti da nuclidi target producendo isotopi radioattivi che decadono in nuclei figli con emissione di particelle beta e/o raggi gamma. Prima di raggiungere lo stato fondamentale i nuclei figli negli stati eccitati emettono altri raggi gamma, la cui misura permette di determinare la quantità di elementi nei campioni irraggiati.

Nel campo dei beni culturali l’analisi per attivazione neutronica rappresenta una delle tecniche di base per l’analisi di routine per elementi come Fe, Au, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Co, Ni, Na, K. Lo studio degli elementi in tracce è infatti di fondamentale importanza per individuare la provenienza dei materiali utilizzati e ricostruire la rete di relazioni tra le popolazioni. Inoltre l’analisi per attivazione neutronica è una delle poche tecniche in grado di superare uno dei limiti principali delle diagnostiche fino ad ora messe in campo: l’impossibilità di ottenere informazioni quantitative sugli elementi presenti in ciascun pigmento. La calibrazione relativa con standard di riferimento di cui sia nota la composizione permette, infatti, di ricavare informazioni quantitative piuttosto accurate sul campione. Oltre all’utilizzo di standard certificati, è possibile utilizzare campioni di riferimento che abbiano contenuti noti di ciascun elemento, semplificando notevolmente la procedura di calibrazione.

2. Identificazioni delle facilities presenti sul territorio adatte agli scopi del progetto

Il Frascati Neutron Generator (FNG) è una sorgente di neutroni veloci da 14MeV progettata e messa a punto nel Centro Ricerche di Frascati dell’ENEA per attività di ricerca nel campo della neutronica.

Il fascio di neutroni a 14 MeV di energia con intensità di 10^{11} s^{-1} viene prodotto mediante la reazione di fusione deuterio-trizio, realizzata attraverso un acceleratore lineare di deutoni ionizzati incidenti su un bersaglio di metallo contenente trizio.

Gli sviluppi successivi di FNG hanno consentito di estendere sensibilmente lo spettro di energia dei neutroni prodotti utilizzando la reazione di fusione deuterio-deuterio per produrre neutroni a 2.5 MeV con un'intensità di 10^9 s^{-1} .

In Fig.1 è mostrato lo schema del Frascati Neutron Generator.

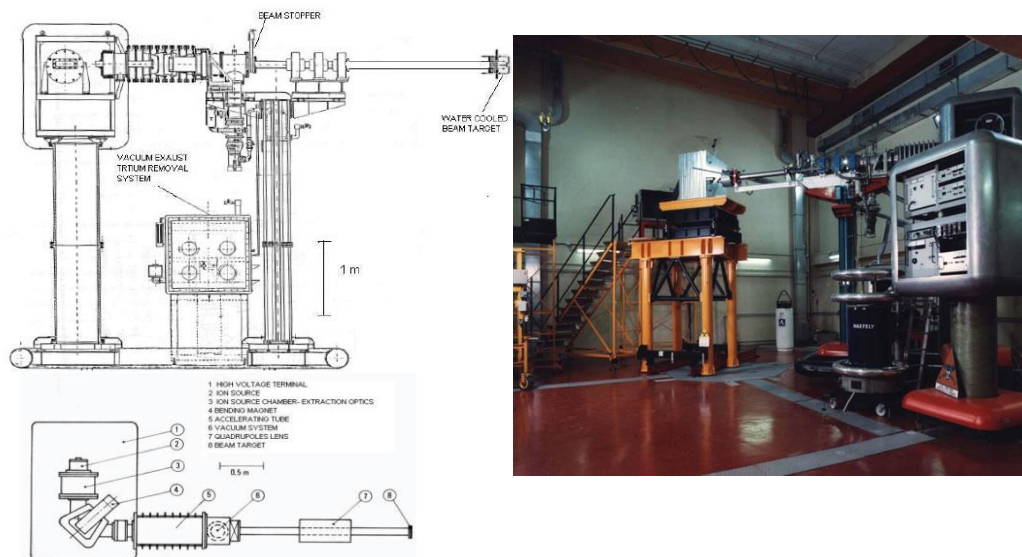


Figura 1 (a) Vista laterale e dall'alto del Frascati Neutron Generator.
(b) Foto del Frascati Neutron Generator presso ENEA C.R. Frascati.

Studi di fattibilità che permettano di valutare i limiti rappresentati dall'utilizzo di neutroni a 14MeV sono stati pensati e messi a punto con la collaborazione dello staff di FNG (Dr. Mario Pillon, Dr. Maurizio Angelone, Dr. Stefano Loreti e Dr. Antonino Pietropaolo). Attraverso Fast Neutron Activation Analysis (FNAA), basata sull'utilizzo di neutroni veloci con energia compresa tra 100 keV e alcune decine di MeV, ci aspettiamo infatti di riuscire ad individuare elementi come Mg, Al, Si, Cl, K, Ca e Fe.

3. Sviluppo di un protocollo di riferimento per diagnostiche con tecniche neutroniche sui reperti studiati nell'ambito del progetto ADAMO.

Presso ENEA C.R. Frascati sono stati eseguiti test di fattibilità per l'utilizzo della sorgente di neutroni per diagnostiche nel campo dei beni culturali attraverso Fast Neutron Activation Analysis, grazie al supporto del Dr. Mario Pillon. In questo modo è stato possibile individuare il protocollo ideale di misura e evidenziare punti di forza e eventuali criticità/limiti di FNG per lo studio di reperti archeologici.

Lo studio di fattibilità è stato articolato in 3 fasi:

- i. Valutazione della tipologia di campioni

Le caratteristiche della sorgente di neutroni e del rivelatore al Germanio impongono la scelta di campioni con alcune caratteristiche fondamentali:

- dimensioni ridotte:
allo stato attuale possono essere studiati campioni con dimensioni massime 7cm x 7cm e spessore 1cm.
- numero limitato di pigmenti con composizione relativamente semplice:
l'utilizzo di neutroni veloci a 14MeV e l'impossibilità di selezionare la zona di indagine può rendere piuttosto complessa l'analisi degli spettri gamma. Per questo motivo, in questa prima fase, è necessario selezionare campioni con pochi pigmenti caratteristici.

ii. Analisi preliminare sui campioni

In generale informazioni quantitative possono essere ottenute solo attraverso calibrazione relativa, generalmente effettuata irraggiando simultaneamente il campione e lo standard di riferimento. Il confronto delle aree dei picchi degli spettri gamma acquisiti dopo un tempo definito permette di calcolare la quantità di ciascun elemento presente nel campione.

Per questo motivo devono essere preparati campioni di riferimento con contenuto noto di alcuni dei pigmenti presenti nel reperto da irraggiare. E' quindi necessario che l'analisi per attivazione neutronica sia preceduta da un'analisi preliminare con tecniche complementari che permettano di avere informazioni qualitative sugli elementi presenti nell'artefatto.

iii. Test di fattibilità

a) Test di fattibilità con il solo standard:

Un primo test è stato fatto su un campione standard preparato stendendo un pigmento puro a base di ferro quale l'ocra rossa (derivata da ematite Fe_2O_3), su un supporto di intonachino ($\text{CaCO}_3(\text{OH})_2$). In Fig.2 è mostrato il campione di riferimento preparato presso ENEA e INFN Frascati.



Figura 2 Campione di riferimento per l'ocra rossa su intonachino.

Il campione è stato irraggiato per 3600s con neutroni a 14MeV, quindi prelevato e posizionato all'interno di un pozzetto in piombo ad una distanza di 10cm dal rivelatore al Germanio Iperpuro HPGe. Gli spettri gamma vengono raccolti con due run di acquisizione consecutivi, da 1800s e 10000s, rispettivamente, per monitorare l'andamento della radioattività indotta nel tempo e determinare la presenza di radionuclidi con tempo di dimezzamento diverso. La misura viene ripetuta dopo circa 24 ore con un tempo di acquisizione di 10000s. In Fig.3 è riportato un esempio di spettro gamma per il campione di riferimento.

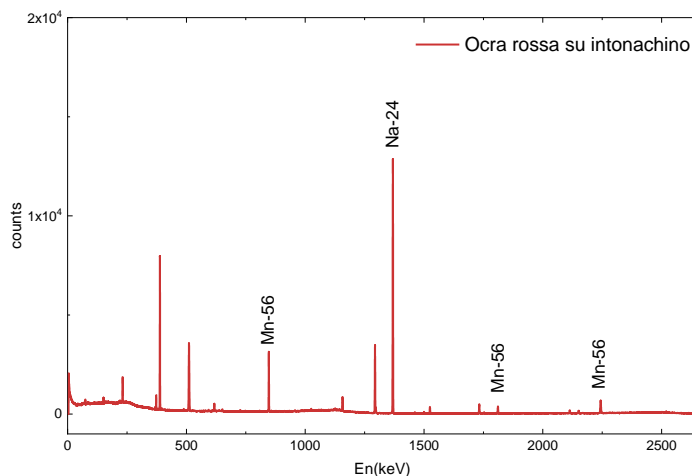


Figura 3 Spettro gamma per campione di riferimento per l'ocra rossa con tempo di acquisizione di 10000s dopo irraggiamento con neutroni a 14MeV.

La formazione di ^{56}Mn conferma la presenza di Fe nel campione, mettendo in evidenza la possibilità di rivelazione del Fe tramite FNAA.

b) Test di fattibilità con frammento di affresco e standard relativo:

Le prime misure effettuate sullo standard con composizione nota hanno permesso di definire un protocollo di misura attraverso cui ricavare informazioni quantitative sul campione in esame. Irraggiando contemporaneamente un frammento di affresco e il relativo standard di riferimento con un fascio di neutroni nelle stesse condizioni di energia e flusso/tempo, è possibile ottenere informazioni quantitative dal rapporto delle attività di un dato elemento.

Per questo test di fattibilità è stato scelto il campione 19 proveniente dalla Villa della Piscina di Centocelle (Fig.4(a)), su cui era stata già fatta una caratterizzazione preliminare combinando tecniche diverse. Lo standard di riferimento è stato preparato utilizzando 2 pigmenti tra quelli che ci aspettiamo di ritrovare nel nostro campione, l'ocra gialla ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e il blu egizio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ o $\text{CaOCuO}(\text{SiO}_2)_4$). Al fine di eliminare il contributo dell'intonachino, le polveri vengono disposte su un substrato di PVC sagomato con forma e dimensioni del frammento che vogliamo studiare. Un secondo film di PVC viene utilizzato per sigillare lo strato di polvere, come mostrato in Fig.4(b).

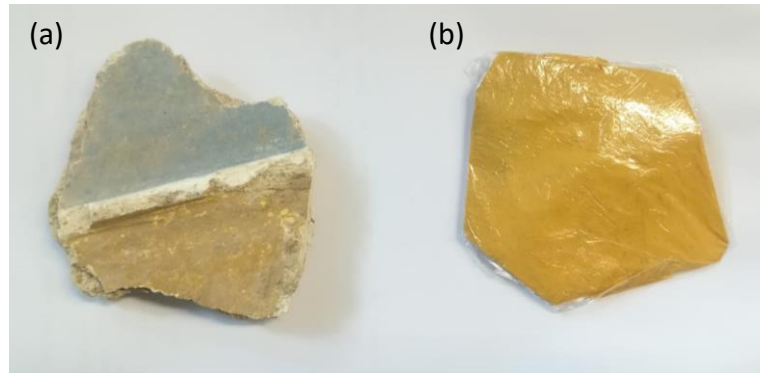


Figura 4 (a) Frammento di affresco proveniente dalla Villa della Piscina (campione n°19) e (b) standard di riferimento per due pigmenti, ocra gialla e blu egizio

Lo standard di riferimento viene quindi posizionato sopra il frammento di affresco e, insieme, vengono allocati davanti al fascio di neutroni, così da garantire la stessa fluenza per il reperto e lo standard.

Il frammento di affresco e il riferimento relativo sono stati irraggiati con neutroni a 14MeV per 7000s con flusso a 5cm di circa 10^7 n·cm⁻²·s⁻¹. Gli spettri gamma del campione e dello standard vengono raccolti posizionandoli ad una distanza di 10cm dal rivelatore al Germanio HPGe, contando campione e standard per 700s subito dopo l'irraggiamento. Dopo aver aspettato un tempo necessario al decadimento dei radionuclidi con tempo di dimezzamento breve, vengono fatti due nuovi run di acquisizioni da 1000s e 2500s ad una distanza di 10cm dal rivelatore.

In Fig.5 e Fig.6 è riportato il confronto tra gli spettri gamma per il campione e lo standard di riferimento subito dopo l'irraggiamento (Fig.5) e dopo circa 1h dall'irraggiamento (Fig.6) con tempi di acquisizione di 700s e 2500s, rispettivamente.

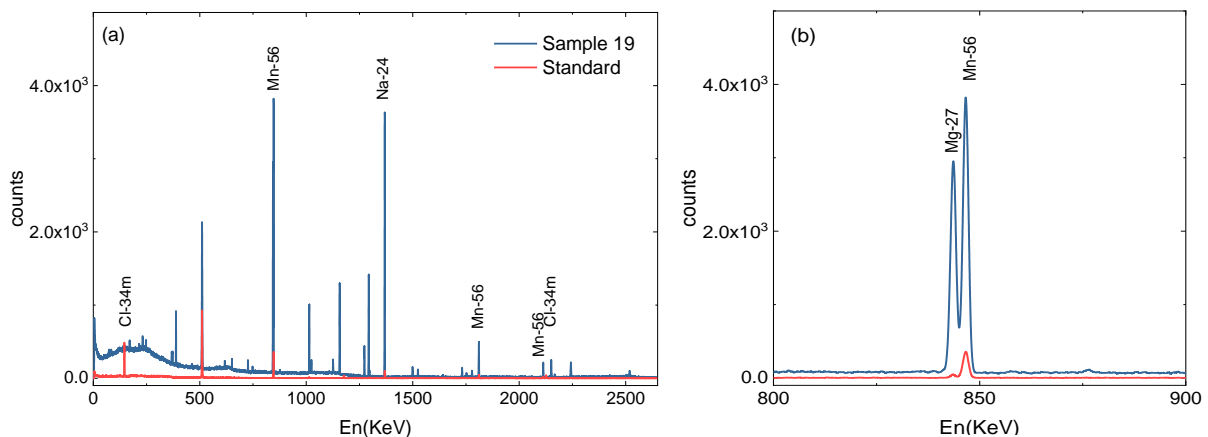


Figura 5 (a) Spettro gamma per il campione 19 e lo standard di riferimento con tempo di acquisizione $t_{hl}=700s$. (b) Ingrandimento nella regione tra 800 e 900 keV sui picchi del ⁵⁶Mn e del ²⁷Mg.

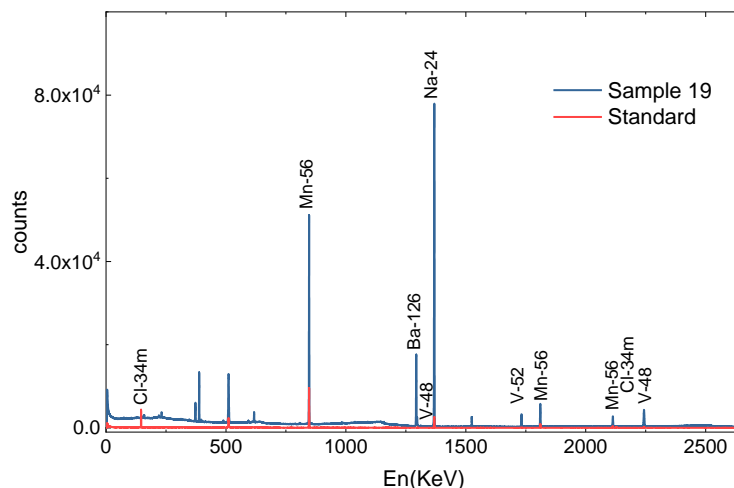


Figura 6 Spettro gamma per il campione 19 e lo standard di riferimento con tempo di acquisizione $t_n=2500s$.

Dagli spettri gamma raccolti possiamo confermare con certezza la presenza di Fe sia nel frammento di affresco che nello standard grazie alla formazione del ^{56}Mn .

La formazione di ^{27}Mg con un tempo di dimezzamento breve (circa 9 minuti) (Fig.5 (b)) indica con grande probabilità la presenza di Al sia nel campione che nello standard di riferimento, confermata dalla presenza del ^{24}Na (Fig.5(a) e Fig.6).

Il ^{24}Cl che osserviamo nello spettro per lo standard di riferimento è probabilmente dovuto alla presenza del PVC ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)_n utilizzato come substrato per il pigmento.

4. Conclusioni

Sono stati effettuati due test preliminari su FNG utilizzando un campione standard di oca rossa su intonachino, nel primo caso, e un frammento di affresco (campione 19) con relativo standard di riferimento per l'oca gialla e il blu egizio, nel secondo caso.

E' stato definito un protocollo ideale per poter effettuare misure di attivazione neutronica con neutroni veloci:

- i. Analisi preliminare sul campione per individuarne i pigmenti di interesse
- ii. Preparazione dello standard di riferimento con contenuto noto di pigmento e forma/dimensioni confrontabili con quelle del reperto archeologico.
- iii. Irraggiamento simultaneo del campione e del relativo standard
- iv. Stima della quantità di ciascun elemento attraverso il confronto delle attività nel campione e nel riferimento.

Attraverso Fast Neutron Activation Analysis è stato possibile determinare la presenza di Fe tramite il ^{56}Mn sia nel frammento di affresco che nel campione di riferimento. Possiamo quindi attribuire la presenza del Fe nel campione al pigmento e informazioni quantitative potranno essere ottenute dal rapporto delle aree dei picchi degli spettri gamma. L'analisi è in fase di sviluppo.

Nonostante alcuni limiti sperimentali è stato dimostrato come tale tecnica possa essere utilizzata per determinare la presenza di elementi come Fe, Mg, Al, Na e Cl, permettendo di ottenere informazioni quantitative sugli elementi presenti attraverso la calibrazione relativa con uno standard di riferimento.