



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Diagnostiche di Spettroscopia Atomica con possibilità di Stratigrafia sui Beni Culturali

Applicazioni nel progetto ADAMO

Roma 26 Giugno 2019



Società Italiana di Spettroscopia Neutronica

Roberta Fantoni, Violeta Lazic, Monia Vadrucchi, Valentina Nigro
***ENEA – Dip. Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare,
Div. Tecnologie per la sicurezza e la Salute***



1101 0110 1100
0101 0010 1101
0001 0110 1110
1101 0010 1101
1111 1010 0000



Sommario

1. Il Progetto ADAMO nel CoE del DTC
2. Le diagnostiche spettroscopiche con possibilità di stratigrafia non invasiva o microdistruttiva
3. Spettroscopia LIBS – applicazioni effettuate su campioni dai siti di ADAMO
4. Spettroscopia PIXE – applicazioni effettuate su campioni dai siti di ADAMO
5. Analisi per Attivazione Neutronica
6. La facility FNG ad ENEA Frascati – prospettive di utilizzo per ADAMO

ADAMO Tecnologie di Analisi, Diagnostiche e Monitoraggio per la conservazione e il restauro di Beni Culturali

Un Progetto di Ricerca nel Centro di Eccellenza (CoE)
del Distretto delle Tecnologie per la Cultura della
Regione Lazio

Partecipanti: ENEA, INFN, CNR, Uni. Roma Sapienza, Uni. Roma
Tor Vergata, Uni. Roma Tre, Uni. Tuscia (Viterbo)

Obiettivi

1. Trasferimento Tecnologico
2. Servizi alle imprese basati sulle *facility* offerte dai partner del DTC
3. Dimostrazioni su selezionati casi di studio
4. Sviluppo di prototipi e test di prodotti innovativi

Applicazioni integrate di strumentazione per
diagnostiche spettroscopiche remote, *in-situ*
e di laboratorio



A.D.A.M.O

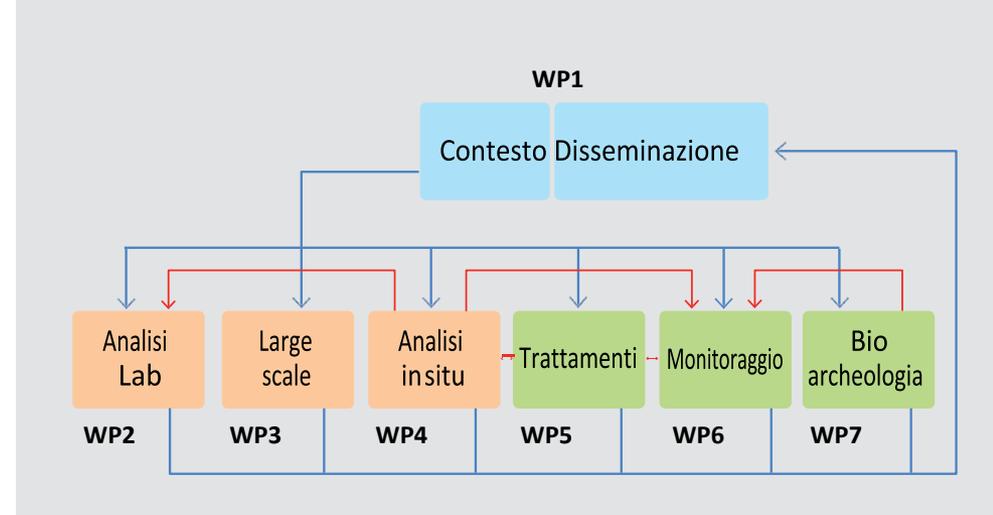
TECNOLOGIE DI ANALISI, DIAGNOSTICA E
MONITORAGGIO PER LA CONSERVAZIONE
E IL RESTAURO DI BENI CULTURALI

Oct. 2, 2018 – Jan 1, 2020

Progettoadamo.enea.it

Partner e Ruolo

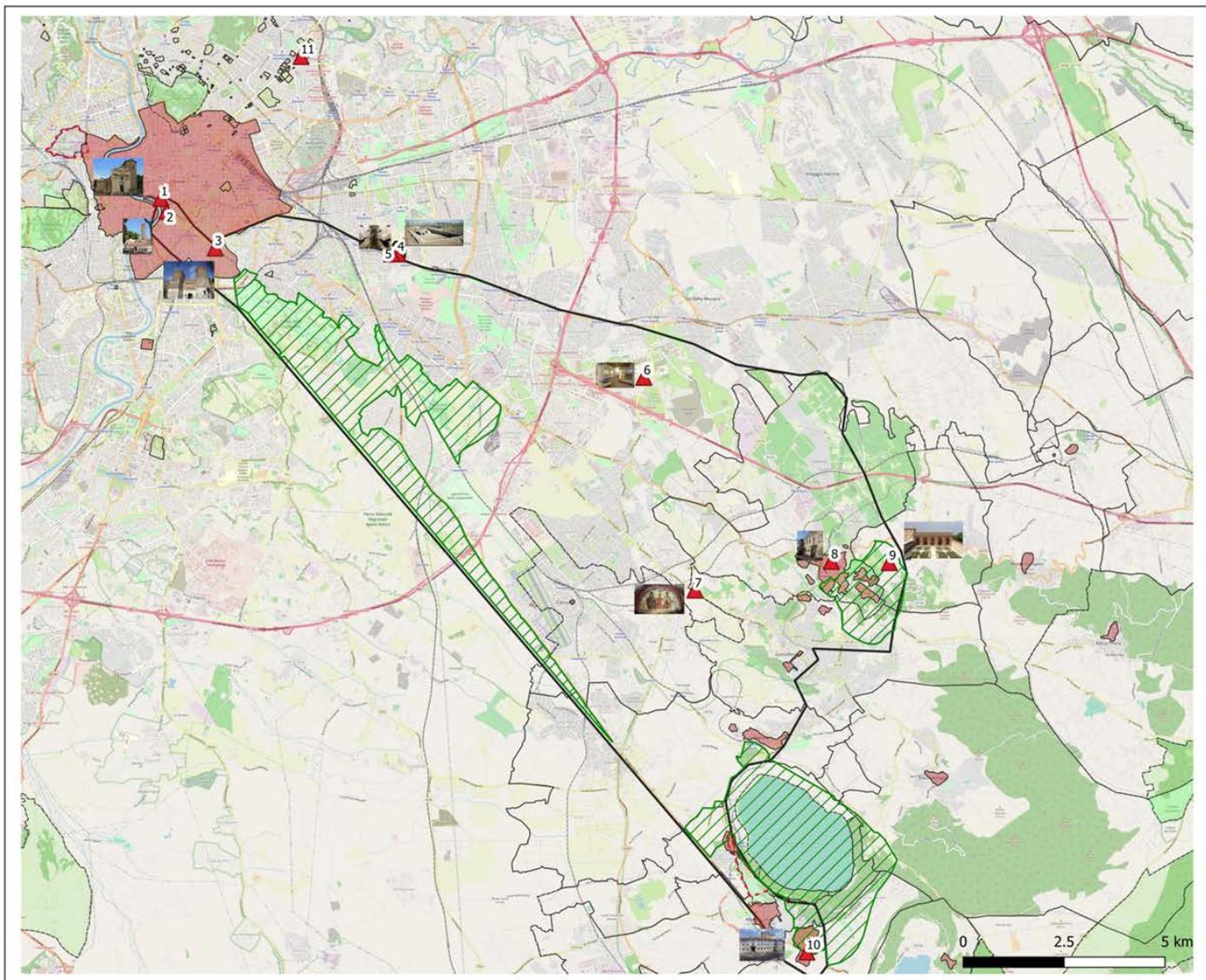
Tecniche di diagnostica e monitoraggio preferibilmente non invasive o micro-distruttive



WP0	Gestione del progetto	Roberta Fantoni ENEA
WP1	Costruzione, consolidamento e condivisione	Maria Prezioso RM2
WP2	Analisi e diagnostiche basate su tecnologie chimico fisiche	Maria Antonietta Ricci RM3
WP3	Analisi e diagnostiche tramite large scale facilities	Mariangela Cestelli Guidi INFN
WP4	Analisi e diagnostiche in-situ e remote	Mauro Missori CNR
WP5	Analisi di materiali per conservazione e restauro, e valutazione di trattamenti	Claudia Pelosi TUS
WP6	Sistemi avanzati per il monitoraggio ambientale	Marialaura Santarelli RM1
WP7	Bio-archeologia, antropologia e biologia ambientale	Laura Sadori RM1



Analisi di contesto e scelta dei siti per dimostrazioni



AREA DI STUDIO

DTC LAZIO
 DISTRETTO TECNOLOGICO
 BENI E ATTIVITÀ CULTURALI
 CENTRO DI ECCELLENZA

ADAMO
 UNIVERSITÀ DI ROMA, INGENUITÀ
 E INNOVAZIONE PER IL PATRIMONIO CULTURALE

StEMA Lab

Prof.ssa Maria Prezioso (Coord.)
 Ing. Angela D'Orazio (Ric.)
 Dott.ssa Maria Coronato (Ric.)
 Dott. Michele Pigiucci (PhD)
 Dott.ssa Sandra Leonardi (PhD)
 Dott. Alessandro Fessina

- ▲ INTERVENTI ADAMO
- ▲ 1 S. Nicola in Carcere
- ▲ 2 S. Maria in Cosmedin
- ▲ 3 Porta S. Sebastiano
- ▲ 4 Villa della Piscina
- ▲ 5 SS. Marcellino e Pietro
- ▲ 6 Museo APR
- ▲ 7 Ad Decimum
- ▲ 8 Palazzo Vescovile
- ▲ 9 Villa Mondragone
- ▲ 10 Palazzo Chigi
- ▲ 11 Villa Blanc

- Confine Area di Studio
- Beni singoli

Linee Archeologiche

- ▨ Decreti Archeologici
- ▨ SIC
- ▨ Area Parco
- ▨ Centri storici
- ▨ Confini comunali

@OpenStreetMap

Cartografia realizzata da S. Leonardi

Diagnostiche ottiche e spettroscopiche

Caratterizzazione di materiali per i Beni Culturali in ADAMO

Proprietà fisiche: morfologia, colore, elasticità, porosità ...

Proprietà chimiche: cristallografia, composizione molecolare e atomica.

Stratigrafia: distribuzione delle fasi, composizione interna e superficiale, coatings e degrado.

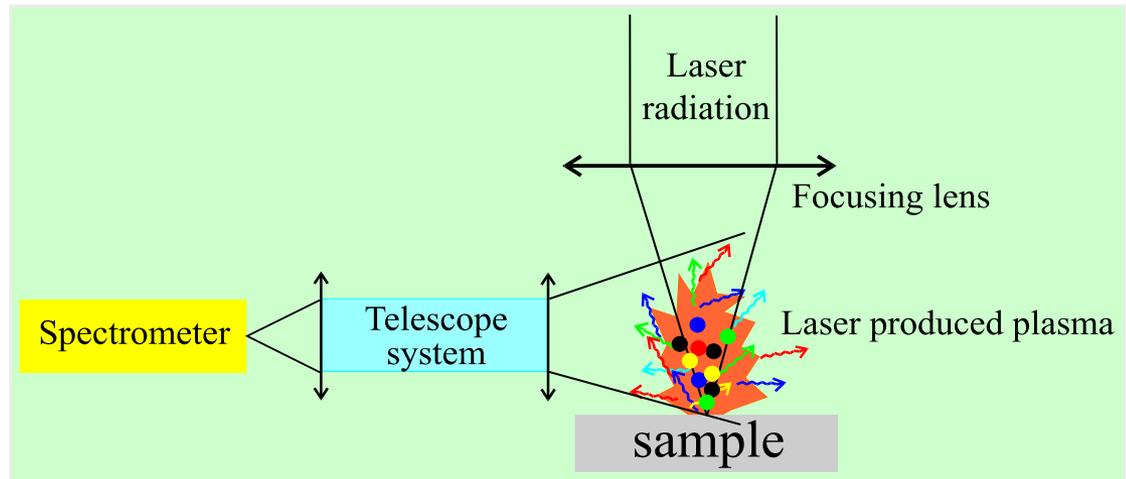
- Misure di riflettanza, tecniche multispettrali e iperspettrali.
- Riconoscimento di fasi cristalline (XRD, scattering neutronico)
- Misure di composizione molecolare (Spettroscopia Raman ed FT-IR, LIF, THz)
- Misure di composizione atomica (XRF, PIXE, LIBS, Spettroscopia neutronica)

Diverse tecniche di analisi elementale permettono stratigrafia, basandosi su strumentazione con differente livello di complessità, dalla scala di laboratorio/trasportabile sul campo, alle large scale facility e gli impianti nucleari.

La spettroscopia LIBS – fondamenti

Generazione del segnale LIBS:

1. Ablazione indotta dal laser della superficie del campione
2. Espansione e raffreddamento del plasma
3. Acquisizione risolta in tempo del segnale di emissione risolto spettralmente
4. Applicazione analitica in condizioni di LTE (selezione della finestra di acquisizione dati)
5. Stratigrafia con successive ablazioni nello stesso punto



Tecnica micro-distruttiva per analisi elementale qualitativa e quantitativa

L'ablazione di meno di 1 μg di campione può essere sufficiente per l'analisi, perciò il micro campionamento effettuato via laser è considerato essenzialmente una tecnica non distruttiva. La preparazione del campione è minima o nulla.

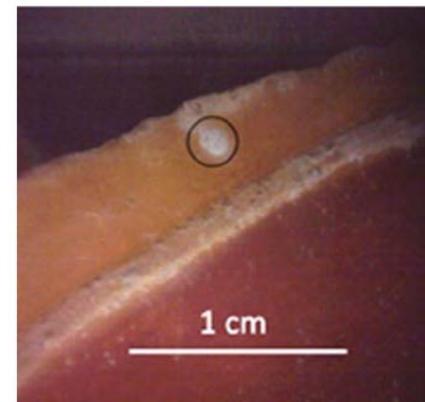
**Utilizzabile per applicazioni sui BC, sia su
superfici dipinte che su metalli**

LIBS analisi quantitativa – Curve di calibrazione

La condizione di LTE (stessa temperatura e densità elettronica) è richiesta per trasformare le intensità in concentrazioni atomiche.

L'uso di **Curve di calibrazione (*)**, avendo a disposizione campioni di riferimento con la medesima matrice e diverse concentrazioni delle specie da determinare nell'intervallo di interesse.

Piccole deviazioni dall'LTE possono essere corrette sfruttando gli spettri acquisiti.



Analisi quantitative e stratigrafia sono state eseguite mediante LIBS su diversi frammenti di ceramica provenienti dal sito archeologico di Teotihuacan (Mexico) relativi al periodo 150 b.C–350 a.D. I risultati sul campione Patlachique 7 (smaltatura marrone, con ridipinture rosse e bianche (°)).

Element	Bulk (ppm)	Red				White		Brown			
		LIBS	XRF	SEM-EDS	ICP-OES	LIBS	SEM-EDS	LIBS	XRF	SEM-EDS	ICP-OES
Fe	25,291	1.59 ± 0.16	1.70	2.49	1.24	0.85 ± 0.06	0.84	1.07 ± 0.10	1.12	–	1.01
Sr	286	1.08 ± 0.25	1.08	–	1.50	1.27 ± 0.19	–	1.55 ± 0.27	0.71	1.14	0.69
Si	183,400*	0.96 ± 0.11	–	0.97	–	0.71 ± 0.08	1.07	0.92 ± 0.10	–	1.05	–
Mg	5041	0.96 ± 0.19	0.99	0.71	1.65	0.54 ± 0.09	0.62	0.75 ± 0.13	0.73	0.77	0.94
Mn	428	1.62 ± 0.35	2.0	–	1.24	3.4 ± 0.70	–	1.56 ± 0.33	1.09	–	1.01
Ca	16,703	0.81 ± 0.08	–	1.48	1.35	0.72 ± 0.10	1.67	0.97 ± 0.11	–	1.15	0.75
Al	78,900*	0.98 ± 0.18	–	0.93	–	0.88 ± 0.17	0.69	1.08 ± 0.22	–	0.84	–
Ti	4637	0.89 ± 0.09	0.96	1.27	1.01	0.87 ± 0.09	0.89	1.01 ± 0.09	0.94	1.22	0.88
Na	7200*	0.57 ± 0.05	–	0.49	–	0.42 ± 0.03	0.65	0.62 ± 0.05	–	0.60	–
K	25,900*	0.56 ± 0.10	0.97	–	–	0.36 ± 0.05	–	0.45 ± 0.07	1.06	–	–
Ba	563	0.96 ± 0.11	–	–	1.27	0.96 ± 0.07	–	1.15 ± 0.12	–	–	0.75

LIBS quantitativa analisi– procedura Calibration Free

La procedura **Calibration Free** (^) assume l'analisi qualitativa completa del campione (ovvero che le concentrazioni dei campioni in traccia non rilevabili siano trascurabili nell'intervallo di interesse) e usa la proprietà di chiusura per normalizzare le intensità.



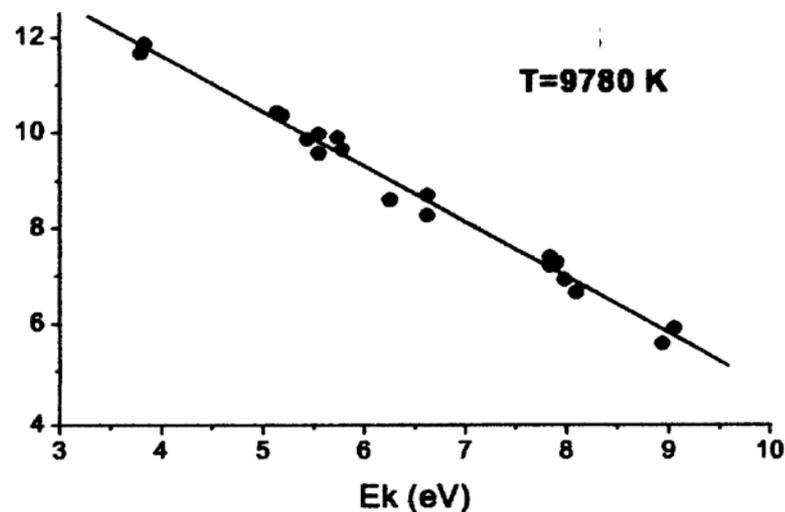
Analisi di un frammento di bronzo romano*

La costante sperimentale K si ricava dalla proprietà di chiusura:

$$q_{\alpha} = \ln \left(\frac{C_{\alpha} K}{U_{\alpha}(T)} \right)$$
$$\sum_{\alpha} C_{\alpha} = \frac{1}{K} \sum_{\alpha} U_{\alpha}(T) e^{q_{\alpha}} = 1$$

C_{α} è la concentrazione di ciascun atomo e q_{α} si determina con un Boltzman plot per ciascun elemento, assumendo la temperatura corrispondente ad LTE, come intercetta sull'asse y avendo prefissato il coefficiente angolare.

(^) M. Corsi *et al.* Eur. Phys. J. **D 13**, 373-377 (2001)



Temperatura del plasma calcolata sulle righe di Cu I per il bronzo (bulk) contenente: 70% Cu, 7% Sn, 2% Ca, 0.3% Si, 0.2% Fe, 0.04% Al, 0.02% Ni, 0.015% V

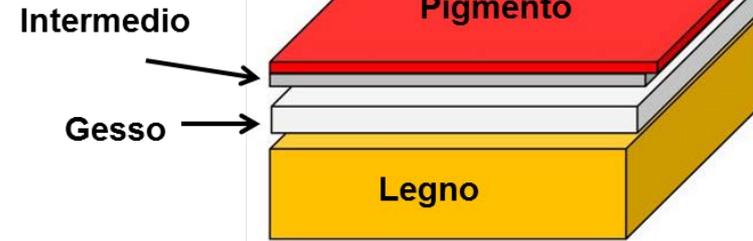
(*) F. Colao *et al.* Spectrochim. Acta **B 57** (2002) 1219-1234

Stratigrafia LIBS a distanza per i BC

Misure su provini di riferimento multistrato



Scopo: confronto delle varie tecniche di profilometria nel progetto COBRA: LIBS / PIXE / THz-TDS



Pigmento **realgar**: As, C, Fe

Pigmento **cuprite**: Cu, C, Fe

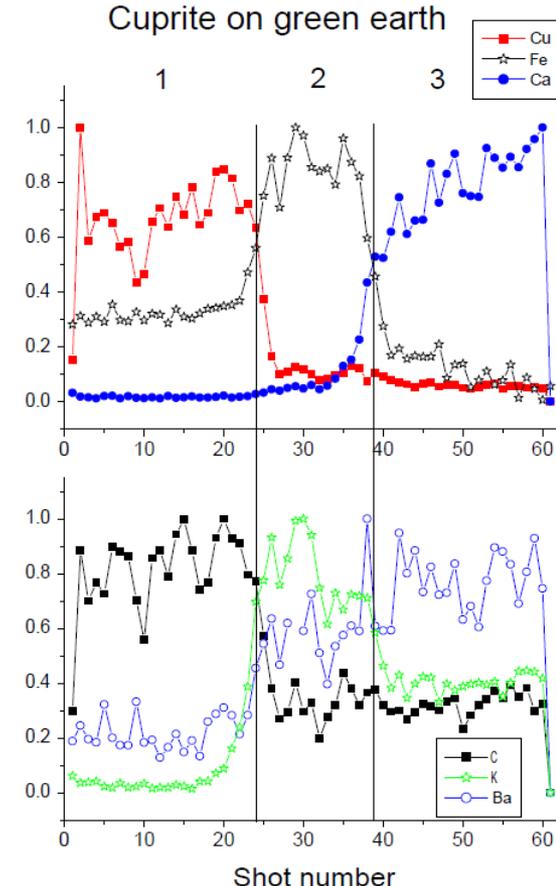
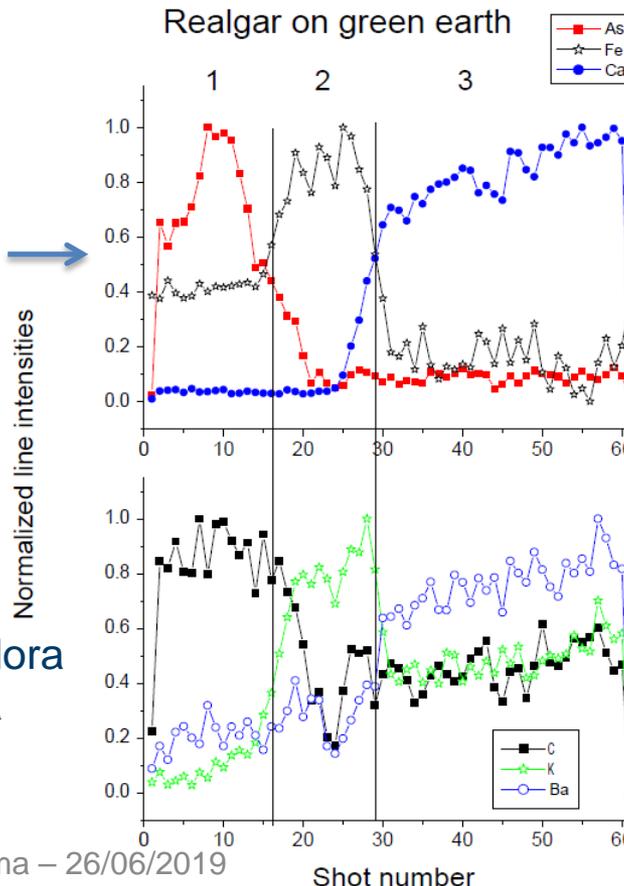
Intermedio **terra verde + olio di lino**: molto Fe, Mn, Si, K

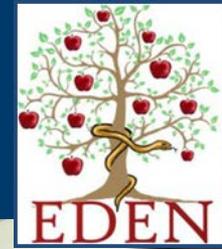
Esempi dati →

Intermedio **litofono + olio di lino**: Ba, Zn, Fe, Na

Gesso: Ca, Mg, Ba, Al, Ti, Pb, poco Zn, Na, Li

Provini realizzati da M. Auxiliadora Gomez Moron nell'ambito della collaborazione ENEA-UPO.

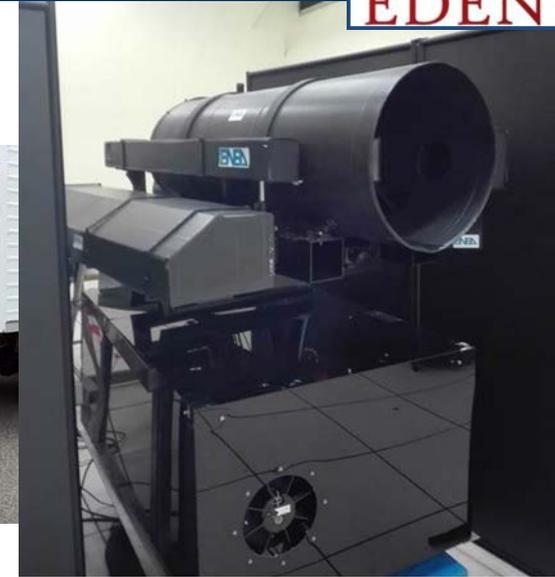




Integrate Laser Scanner for remote surface analysis and stratigraphy

ILS: Strumento integrato remoto per LIBS (exc. @1064 nm), Raman (exc. @ 355 nm) e LIF (exc. @ 355 nm).

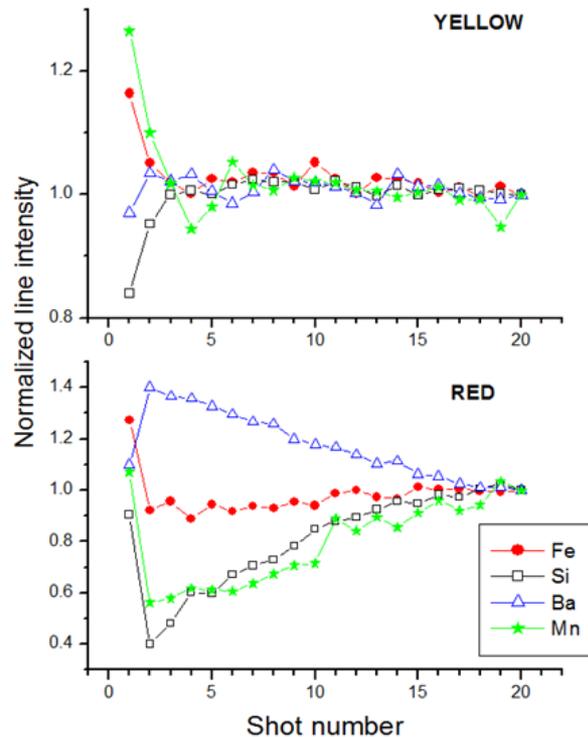
Sviluppato per applicazioni di Security (rivelazione remota di tracce di esplosivi), nel progetto EDEN (FP7), utilizzato con successo su superfici di BC: ceramiche, monete.



Caratteristiche nelle misure LIBS

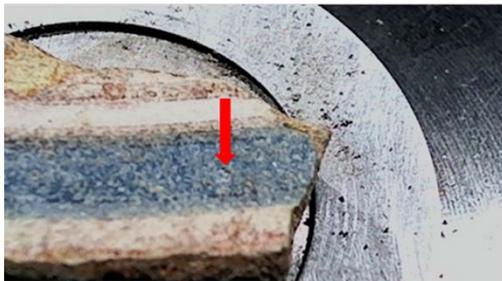
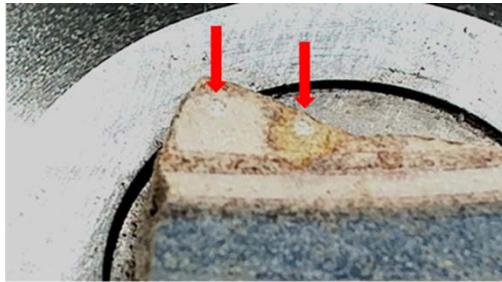
- Distanza di misura: 10.5 m (intervallo 8- 30 m)
- Due fotocamere a colori (overview e dettagli)
- Selezione dell'area esaminata
- Controllo remoto via Wi-Fi
- Acquisizione di un intero spettro LIBS (200-850 nm) per singolo impulso laser
- Stratigrafia: 20 spari laser in 6 punti per campione.

Stratigrafia sul frammento di ceramica Tlalmimilolpa 39 dal sito archeologico di Teotihuacan esaminato remotamente in laboratorio



LIBS remoto su campioni di ceramiche

Frammenti da un «butto» di Tarquinia (XIII-XIX sec.)



Motivazione misura remota: Uso diffuso delle ceramiche su pareti monumentali nell'area Mediterranea.

Smaltatura	Bianco	Blu	Giallo	Marrone chiaro
Cu, Ag, Al, Ca, Mg, Mn, Fe, Sr, Na, Li, K	Cu, Ag, Pb, Sn	Co, Pb, Si, Al, Mg, Fe	Cu, Ag, Mg, Mn, Li, K, Rb	Cu, Ag

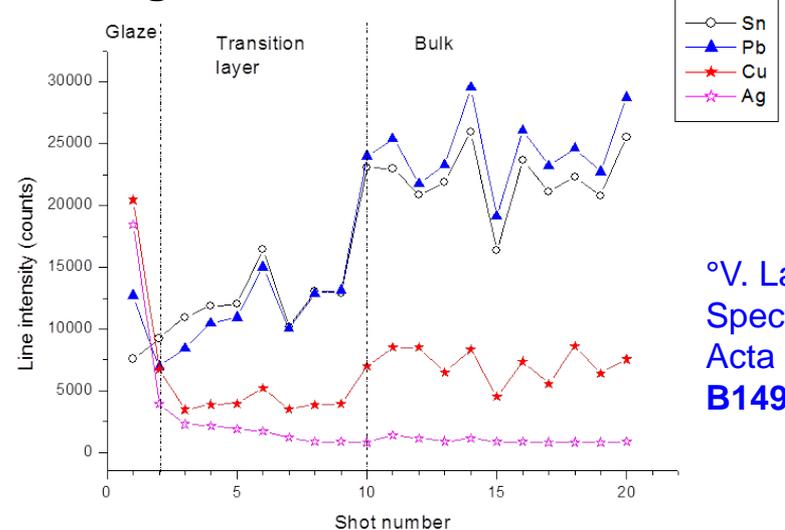
Foto di un frammento dalla camera on-line; crateri LIBS indicati dalle frecce

Risultati: Il pigmento blu è uno smaltino a base di cobalto, probabilmente detto "saffre".

La smaltatura ricca in rame/argento sullo strato superficiale e nel lustro giallo suggerisce una possibile datazione del frammento al XVI° secolo*, secondo la ricetta per la ceramica di Piccolpasso.

*F. Colao et al. *Spectrochim. Acta* (2002): **B57** 1219-1234

Stratigrafia LIBS remota su un'area bianca



°V. Lazic et al. *Spectrochim. Acta* (2018): **B149**, 1-14

Lo studio completo confronta dati LIBS, PIXE e XRF per diversi campioni di BC°

Misure di laboratorio su frammenti di affresco romano dalla «Villa della Piscina»

Motivazioni della scelta del sito:

- Importante per la fruizione del Parco archeologico di Centocelle, la villa è attualmente interrata ma i frammenti sono in un deposito e le ricostruzioni potranno essere fruibili, anche virtualmente
- Sono stati recuperati frammenti di affreschi da diverse pareti, si vuole supportare con dati analitici l'assegnazione dei frammenti a ciascuna parete



Scopo del lavoro

- Determinazione della tavolozza dei pigmenti di una parete del II sec. dC, mediante spettroscopia Raman ed FT-IR, LIF e XRF su 34 campioni
- Caratterizzazione delle malte con microprelievi
- Origine geografica e possibile datazione dei materiali
- Tecnologie di realizzazione (microscopia ottica e SEM, tecniche stratigrafiche)

Risultati sui pigmenti*:

Composizione: Cinabro, terre (ematite e magnetite, goetite, celadonite), malachite, blu egizio, calcite e dolomite, nero fumo

Provenienza: Celadonite (terra verde) dalla zona di Verona

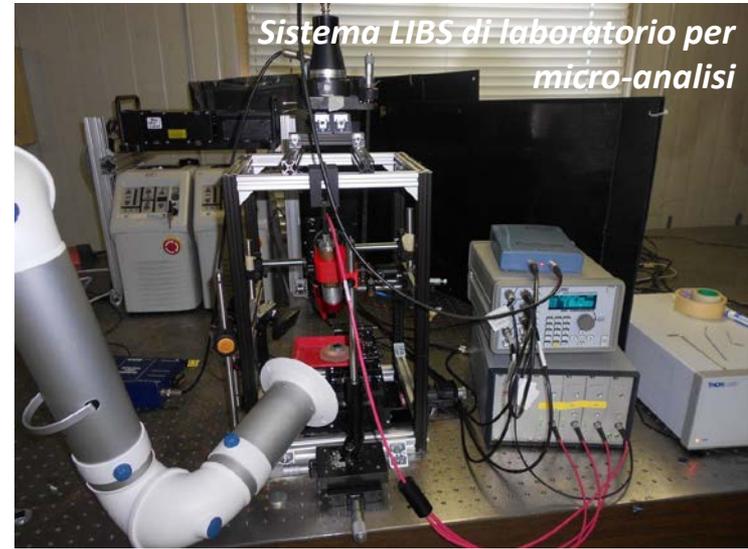
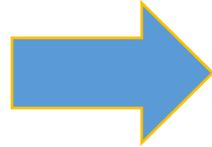
Gruppi partecipanti: UniRoma3, INFN, ENEA

*M. Sbroscia et al.
TECHNART2019

Misure LIBS su frammenti di affresco romano dalla «Villa della Piscina»

Caratteristiche del set-up

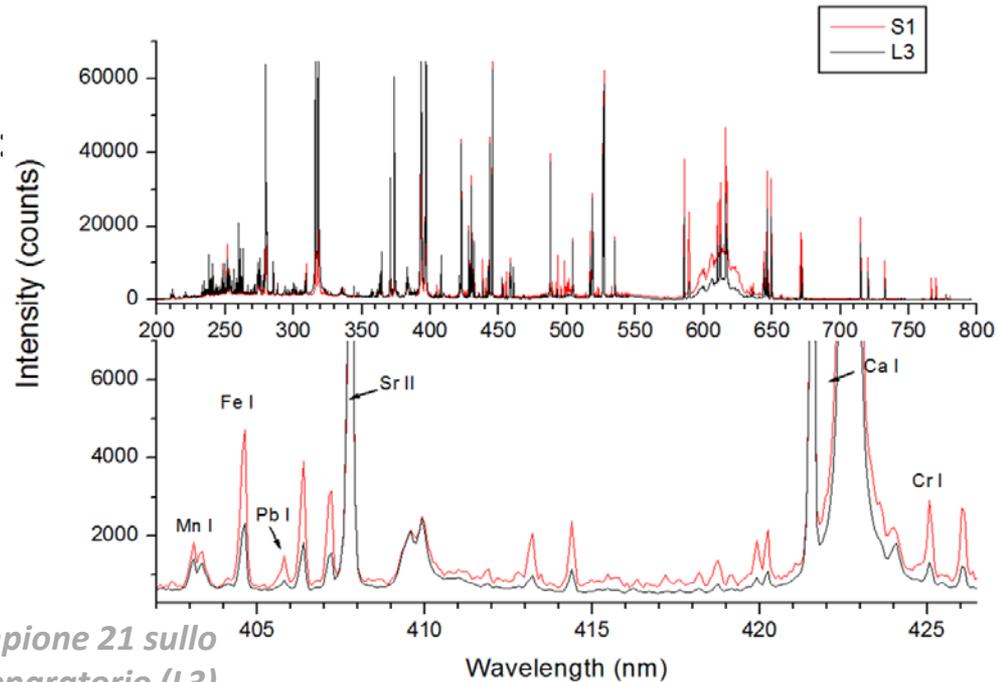
- 2 laser: 6 ns, 10 Hz, 2x300 mJ @1064 nm, 2x200 mJ@532 nm
- Spettrometri: 4, range 200-790 nm
- Tavola X-Y motorizzata
- Camera a colori e laser di puntamento per la scelta precisa del punto di misura



CONDIZIONI DI CAMPIONAMENTO USATE:

- Acquisizione singolo impulso
- Energia laser sul campione 30 mJ
- Frequenza di ripetizione 2 Hz
- Diametro dello spot focale: 0.23 mm
- 100 impulsi laser in ciascun punto selezionato

Spessore ablato per shot 1.2 micron

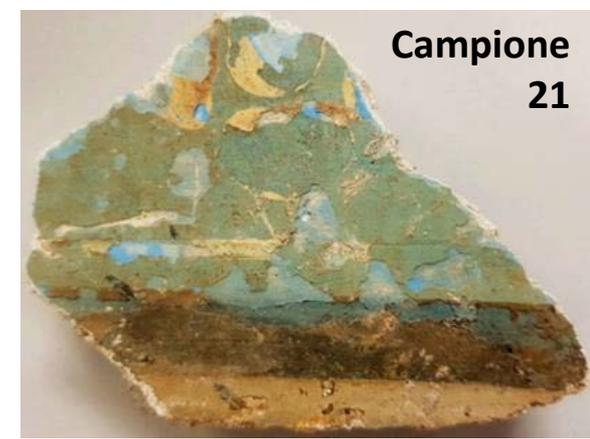


Tipici spettri LIBS ottenuti nella zona beige del campione 21 sullo stato più esterno (S1) e sul bianco preparatorio (L3)

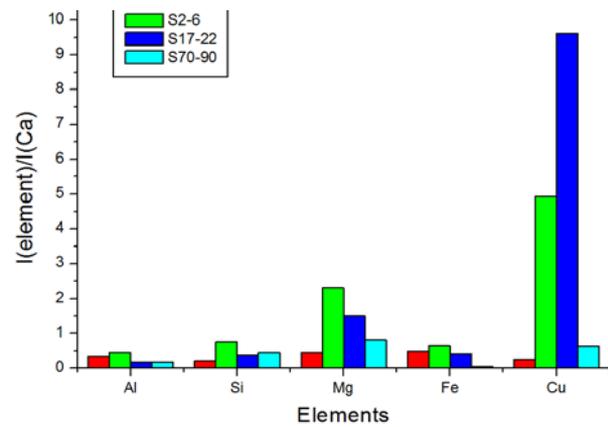
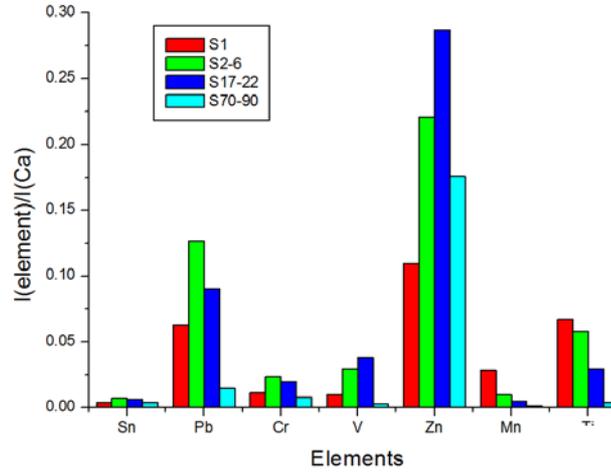
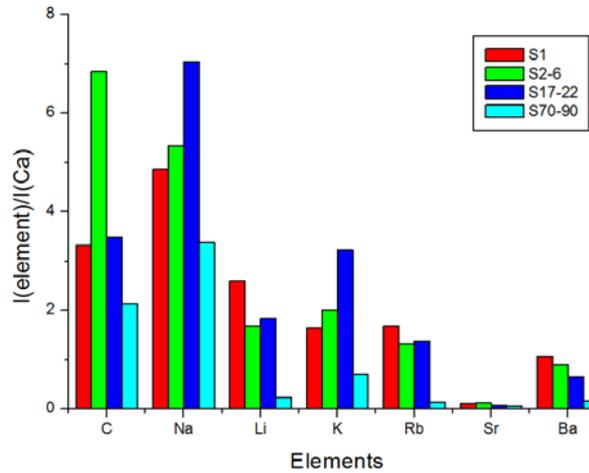
Stratigrafia LIBS sui frammenti di affresco romano dalla «Villa della Piscina»

Composizione e realizzazione

Analisi qualitativa e stratigrafia in corrispondenza dei diversi colori – Esempio VERDE

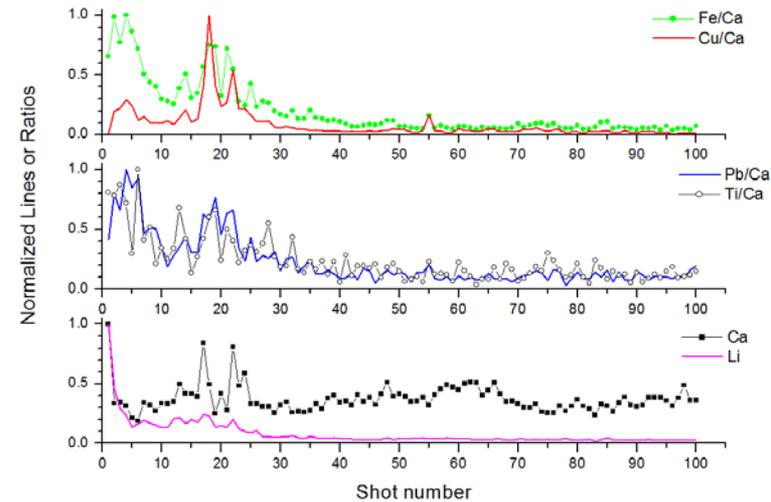


Campione 21



Superficie: ↑ Mn, Li, Rb, Ti, Ba
Verde: ↑ Fe, Si, Al, Sn, Mg, Cr, C, Pb, Cu, Ti
Azzurro: ↑ Cu, Na, K, V, Zn
Bulk: ↑ Ca, Zn, Mg

Celadonite (Fe>Cu)
 Blu egizio (Cu>Fe)
 2 strati di pittura sovrapposti, collasso del primo strato al 20° shot



Stratigrafia LIBS sui frammenti di affresco romano dalla «Villa della Piscina»



Questioni aperte sui pigmenti:

- Ipotesi dell'uso caolino come sbiancante dalla rivelazione di tracce di TiO_2 (fase anatasio) sugli spettri Raman in corrispondenza di colori chiari

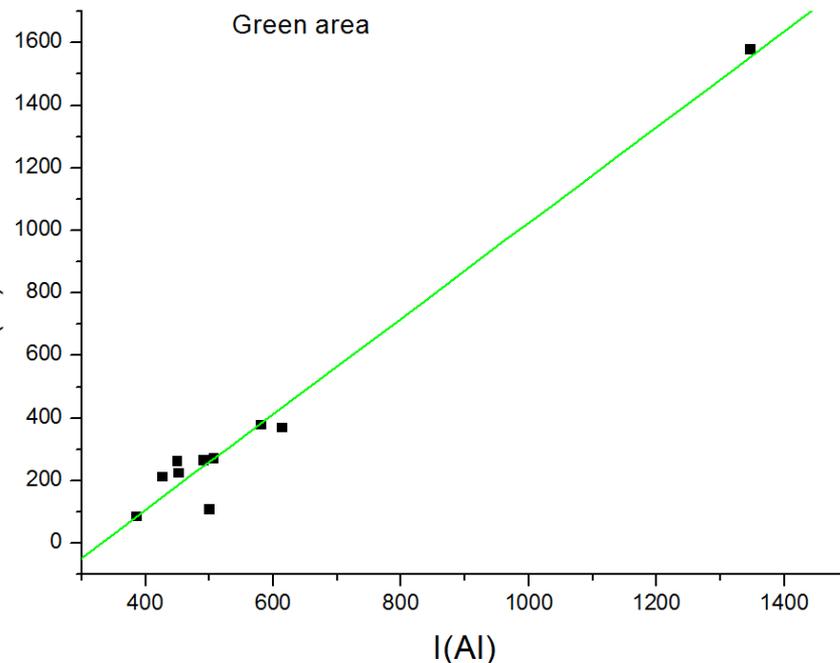
Il caolino è un silicato idrato di allumina $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

TiO_2 impurezza nel caolino?



Correlazione Ti-Al

Colore	Shots	R (Al-Ti)	Note
Beige	1-5	0.94	Strato bianco da S6
Marrone	1-7	NO	
Giallo	1-12	0.98	
Bianco	1-5	0.69	Inizio nuovo strato
Azzurro	1-5	0.98	Pigmento sottile
Verde	1-12	0.98	

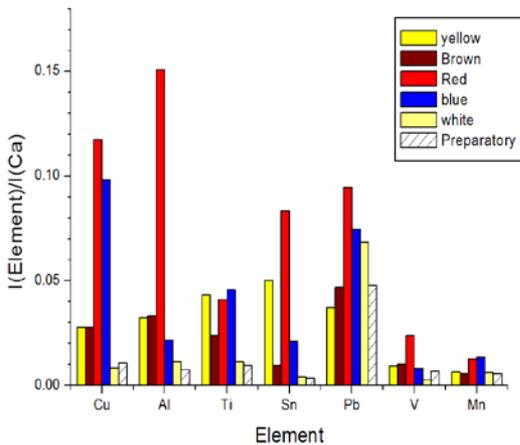
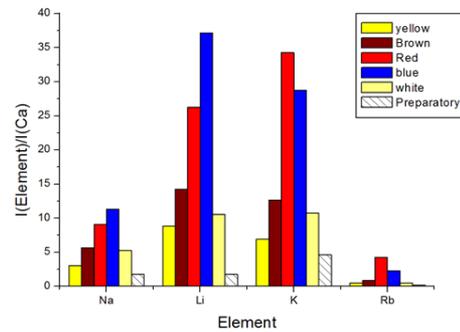
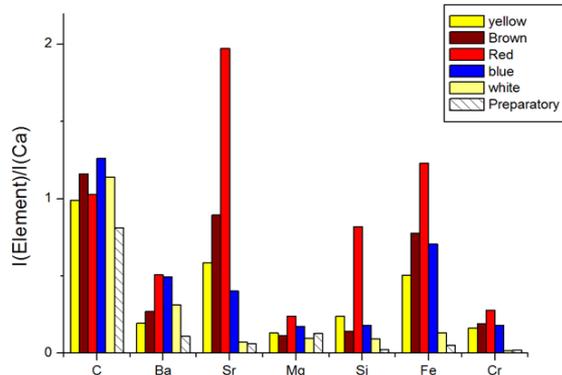


Alta correlazione Ti-Al nei pigmenti, eccetto quello marrone

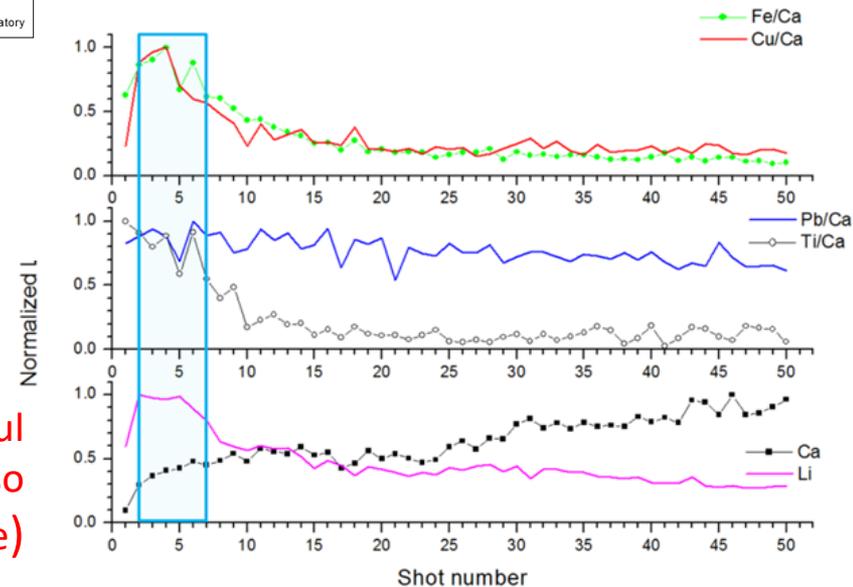
Stratigrafia LIBS sui frammenti di affresco romano dalla «Villa della Piscina»

Questioni aperte sui pigmenti:

- Problema del piombo non associabile ad alcun pigmento specifico sugli spettri Raman: contaminazione superficiale o presente come impurezza nella matrice di calcite?



Esempio GIALLO

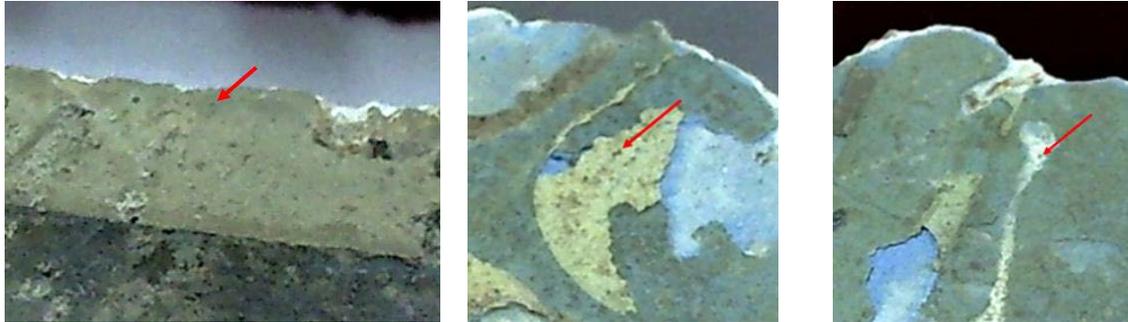


Stessi risultati sul pigmento rosso (ematite)

1. Il pigmento giallo contiene sia Fe (goetite) che Cu.
2. La concentrazione di Pb è la stessa che nel bulk.
3. Ti fa parte dello strato decorativo (sbiancante)

La spettroscopia LIBS – in breve

Composizione atomica di strati esterni – sistemi di laboratorio e trasportabili, possibile uso remoto



Vantaggi /svantaggi nell'analisi atomica

- Analisi di laboratorio micro-distruttive con danni non rivelabili ad occhio nudo (diametro crateri dell'ordine di 10 micron)
- Analisi qualitativa di tutti gli elementi del sistema periodico, inclusi quelli leggeri, dai componenti principali fino a livello di tracce (ppm)
- Possibilità di analisi quantitativa mediante curve di calibrazione – per gli affreschi standardizzazione sul Ca della matrice di CaCO_2 .
- Stratigrafia con penetrazione fino a diverse centinaia di micron, secondo la durezza del materiale analizzato (su affresco 100 shot \approx 120 micron, misurati al microscopio ottico)
- Adatta ad analisi di correlazione e studi di provenienza (tracce)

Dimostratore PIXE basato su acceleratore lineare di protoni



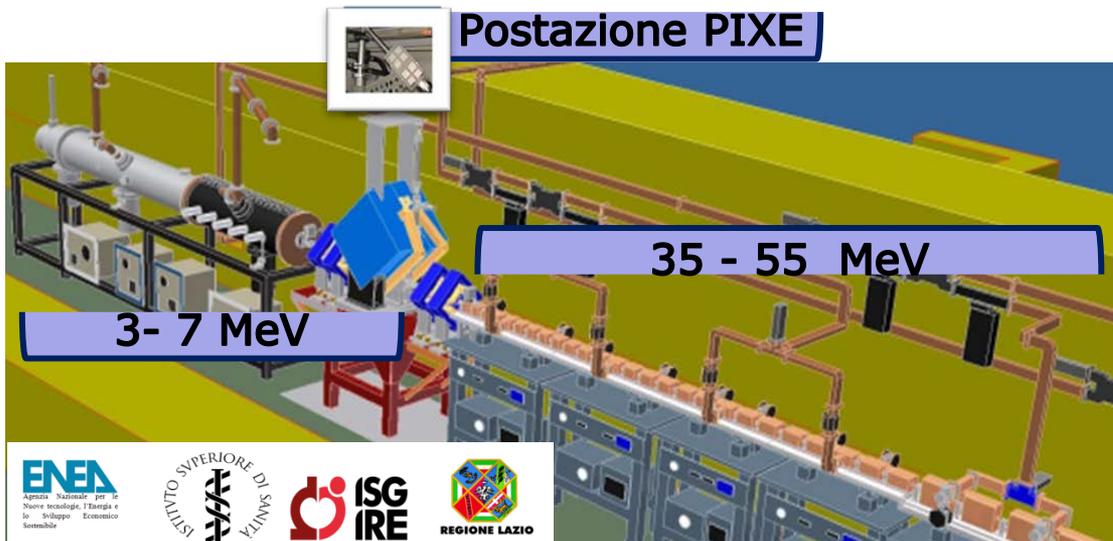
PIXE: Particle Induced X-ray Emission

Analisi dello spettro di raggi X emessi dal campione in seguito ad irraggiamento con protoni.

L' **indagine non distruttiva** fornisce informazioni quali-quantitative sulla **composizione atomica** della superficie del campione in esame.

L'impiego di **diverse energie** di fascio permette di sondare **diverse profondità** nel campione in esame.

Acceleratore TOP-IMPLART presso APAM (ENEA Frascati)



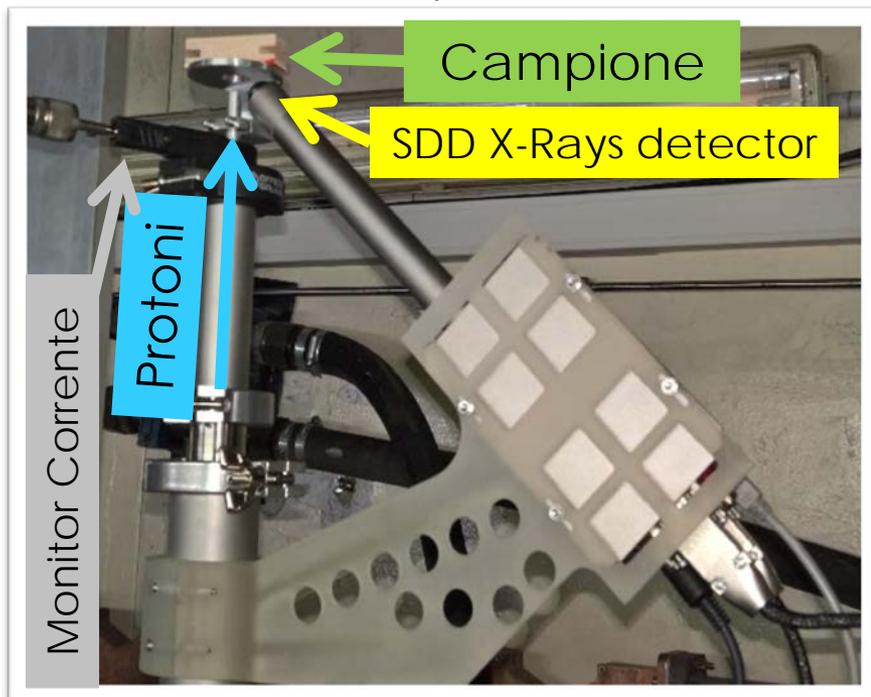
Acceleratore «full LINAC» per applicazioni oncologiche (protonterapia)

Fascio impulsato di protoni di energia e intensità modulabile

Set-up di misura PIXE

Il setup per l'analisi PIXE, stato realizzato con la collaborazione di INFN-LABEC (Firenze) sulla linea di fascio estratta verticalmente (Emax 7KeV), consiste in:

- Collimatore grafite-titanio
- Finestra di estrazione Upilex 7.5 μm (diametro 300 μm)
- Rivelatore SDD KETEK GmbH mod. AXAS-A -X2614 (risoluzione 130 eV FWHM a 5.9 keV)



Particolare del porta-campione e collimatore

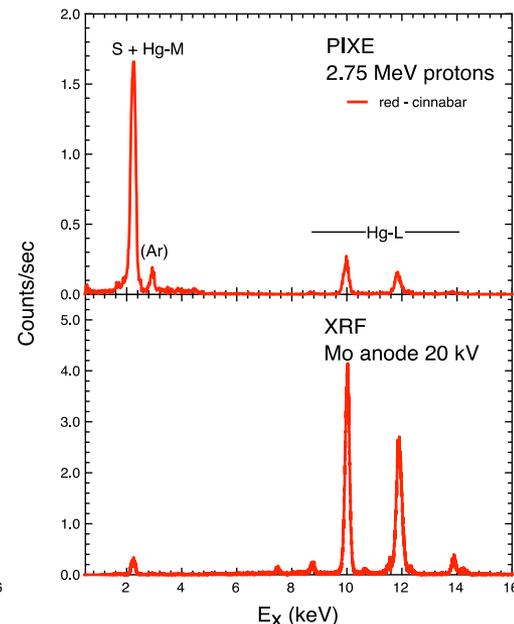
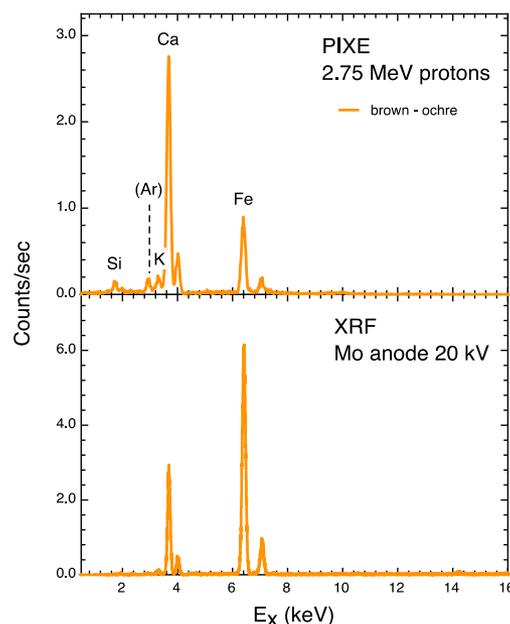
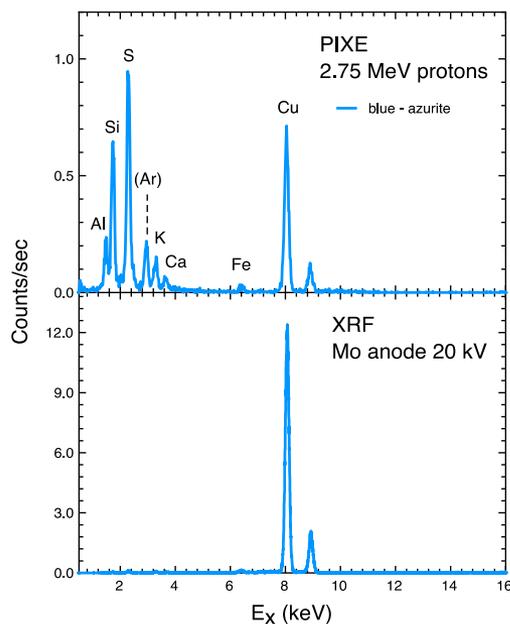


Test su pigmenti e confronto analisi XRF

Misure effettuate su campioni in gesso rivestiti di pigmenti (Azzurrite, Ocre, Cinabro) realizzati dall'Opificio delle pietre dure

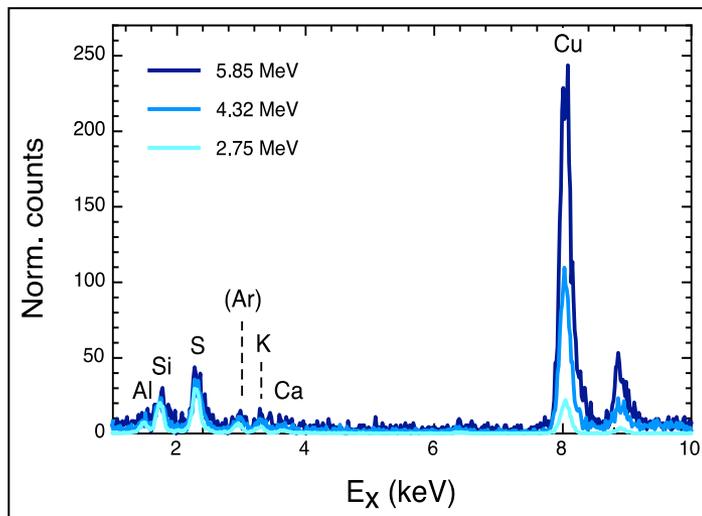


Gli spettri PIXE ottenuti con protoni da 2.75 MeV sono stati comparati con quelli acquisiti con il Sistema di Spettrometria di Fluorescenza-X (XRF) del LABEC



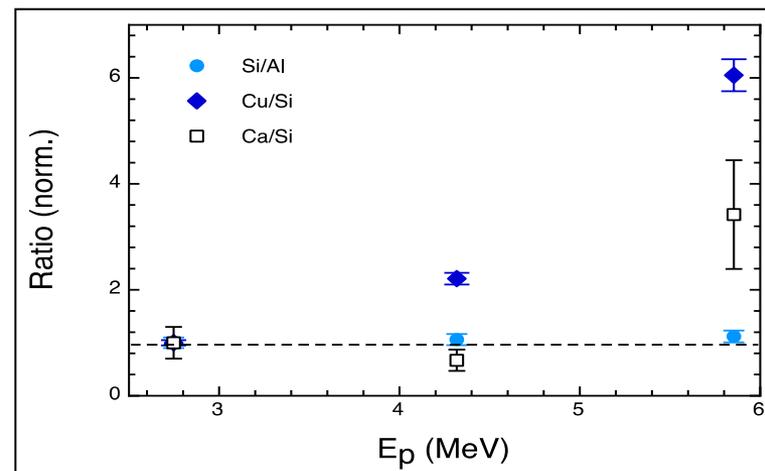
Analisi PIXE differenziale

Il campione di azzurrite è stato sondato a diverse profondità sfruttando le diverse energie di fascio disponibili



Le misure a tre distinte energie di protoni indicano una presenza evidente di uno strato di lapislazzuli (Si e Al) applicato allo strato di azzurrite (Cu)

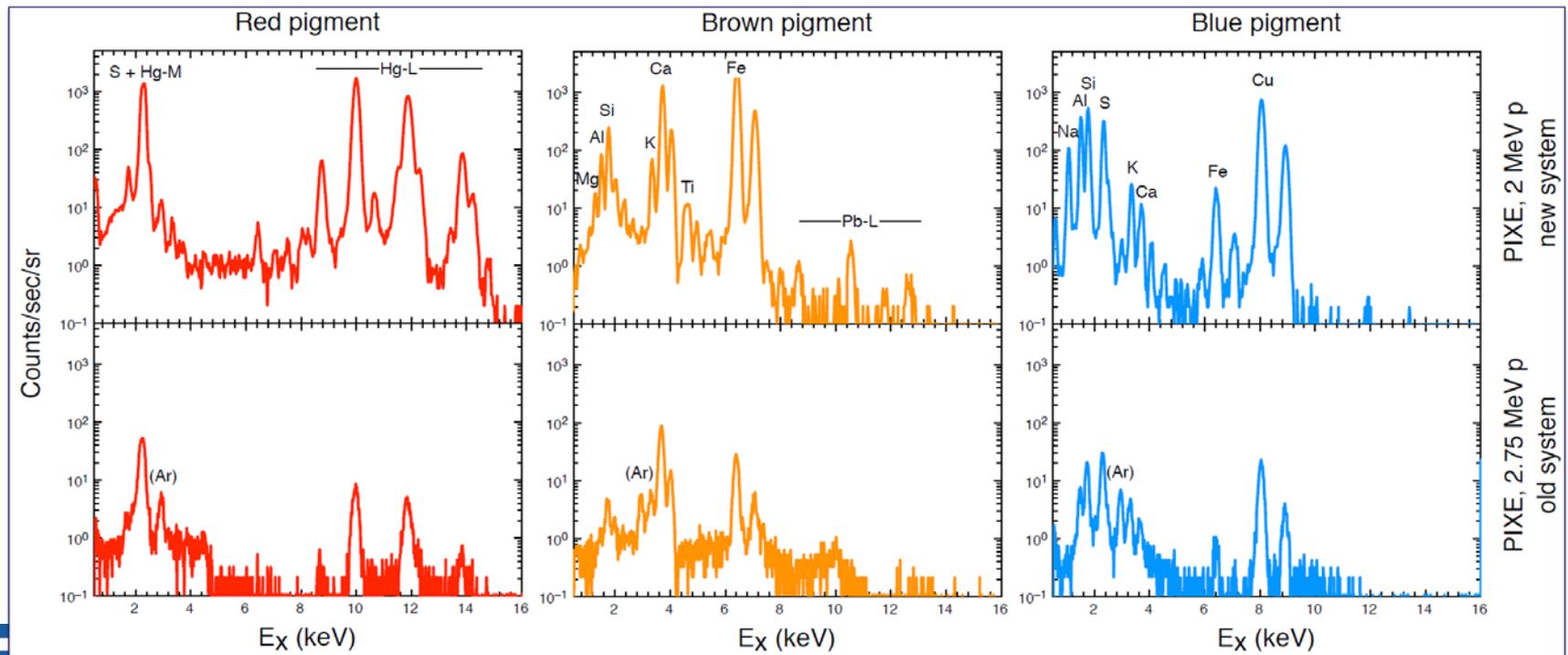
Il rapporto di emissione dei diversi elementi in funzione dell'energia (i.e. profondità) evidenzia la maggiore presenza di azzurrite negli strati più profondi.



Test di calibrazione – nuovo set-up

Il sistema PIXE per il progetto ADAMO si basa su un rivelatore FAST Silicon Drift (Amptek XR-100SDD) con un'area attiva di 50 mm² (500 μm spessore attivo/ 12.5 μm finestra di Be), dotato di un filtro costituito da un foglio di Mylar spesso 560 μm con un'apertura centrale (diametro 1.6 mm – pari al 4% dell'area attiva).

Il miglioramento ottenuto rispetto al precedente rivelatore PIXE su TOP-IMPLART si osserva sugli spettri PIXE dei medesimi campioni di riferimento (pigmenti su gesso).



Analisi PIXE di Frammenti dalla Villa della Piscina

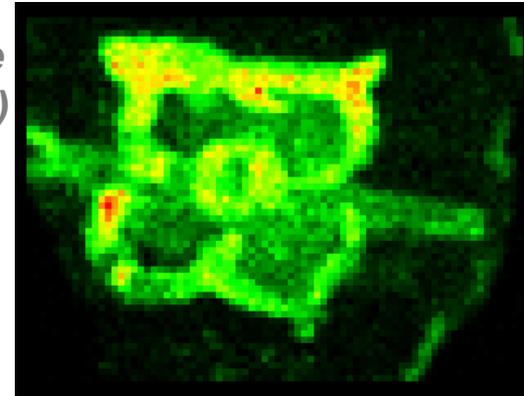
L'analisi PIXE sul frammento esaminato conferma la composizione di tre pigmenti e del fondo bianco: il bruno e il giallo sono ossidi di Ferro (ematite / goetite, contenenti diverse quantità del metallo).

Invece le foglioline grigie contengono Cu. La presenza di Si assieme al Cu supporta l'uso di blu egizio. Ca è presente nel fondo bianco (calcite, cioè carbonato di Ca), in forma di granuli con un forte assorbimento.

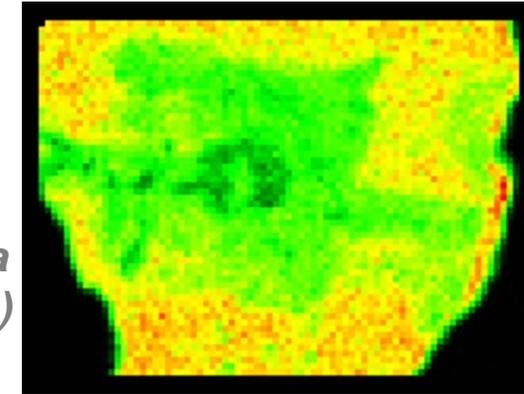
Campione 33



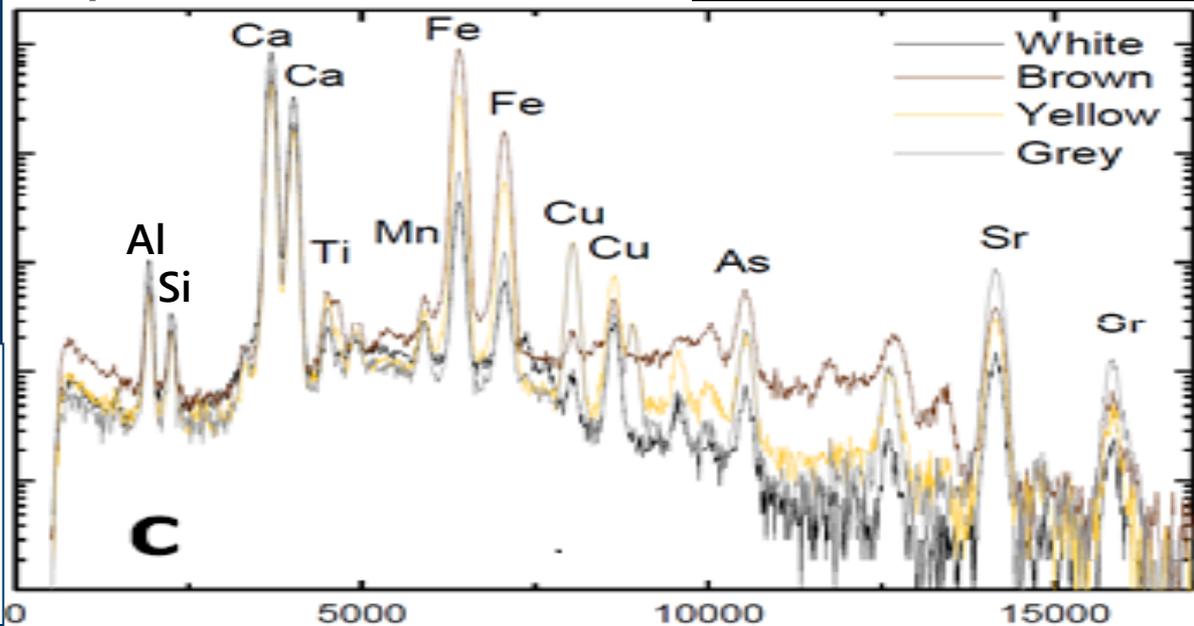
Mappa XRF: Fe (ematite)



Mappa XRF: Ca (calcite)



Spettro PIXE @ 3MeV



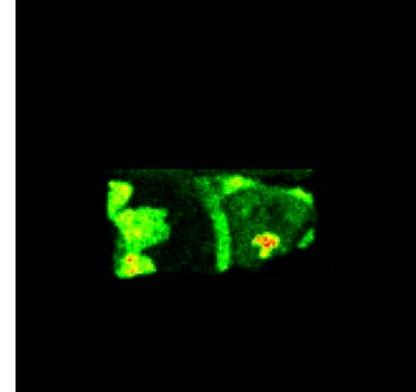
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratorio di tecniche nucleari
per l'Ambiente e i Beni Culturali



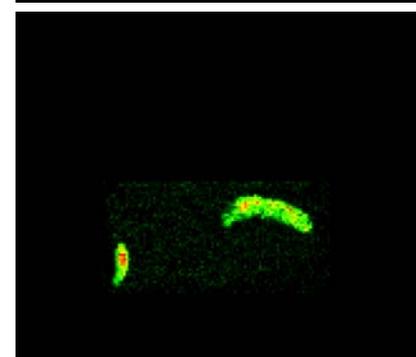
Analisi PIXE di Frammenti dalla Villa della Piscina

Si tratta di un frammento che su base di considerazioni stilistiche era stato assegnato allo stesso gruppo del frammento 33. La composizione rivelata mediante l'analisi PIXE è del tutto consistente con questa assegnazione, si evidenzia il Fe (ematite) nei colori rosso e bruni mentre il Cu domina nelle zone grigie (blu egizio).

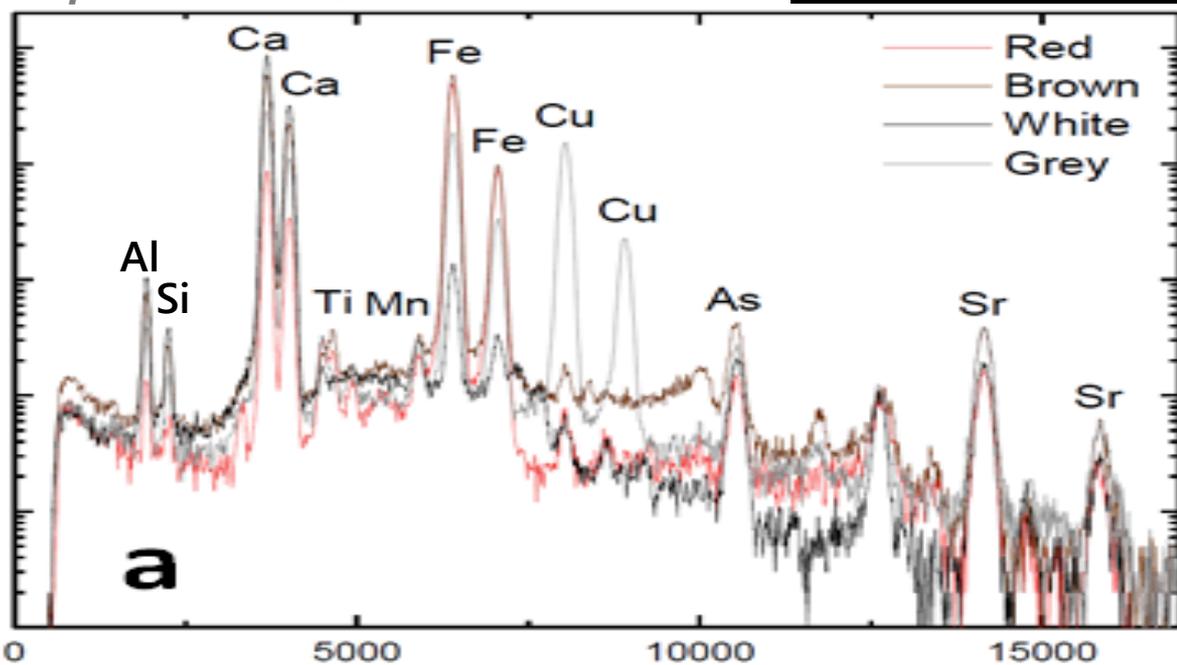
*Mappa XRF: Fe
(ematite)*



*Mappa XRF: Cu
(blu egizio)*



Spettro PIXE @ 3MeV



Istituto Nazionale di Fisica Nucleare
Laboratorio di tecniche nucleari
per l'Ambiente e i Beni Culturali

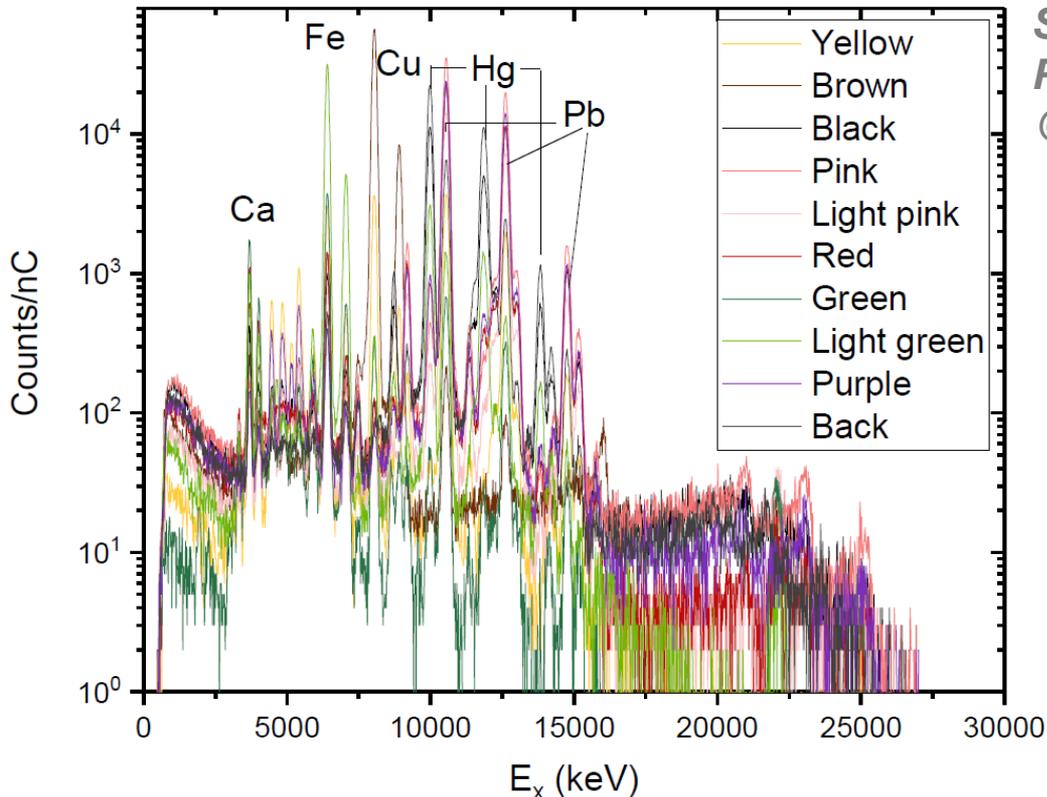


Misure di laboratorio su frammenti di cuoi da parati Palazzo Chigi di Ariccia

- Il palazzo ha una collezione unica di cuoi da parati, con frammenti disponibili anche per i prelievi
- I cuoi da parati sono tipici del periodo, con tre grandi scuole: Andalusia, Veneziana e Olandese
- Interesse per la tecnica di decorazione con metalli e pigmenti



**Spettro
PIXE
@3MeV**



**Cuoio con decorazioni floreali
Pigmenti a base di Hg, Pb, Cu e Fe**

Analisi PIXE di Frammenti di cuoi decorati da Villa Chigi di Ariccia

Questo cuoio decorativo è ornato con pagliuzze d'argento. Il colore dorato è ottenuto con un composto a base di rame sovrapposto allo strato sottile di argento.

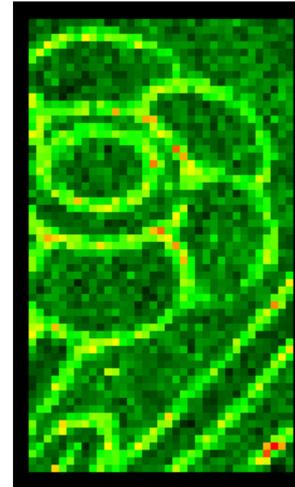
Lo strato rossiccio invece è caratterizzato dalla presenza di tracce di Pb, che potrebbero però essere legate al processo di lavorazione (utensili).

I contorni neri sono dipinti con un pigmento a base di Fe e Mn (come la terra d'ombra) e Pb (forse da galena). Nella mappa dell'Ag si nota il forte assorbimento sulle righe nere.

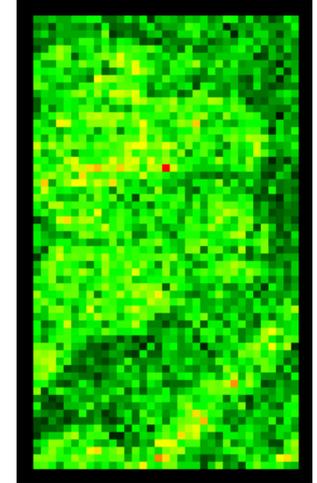
Frammento di cuoio decorato



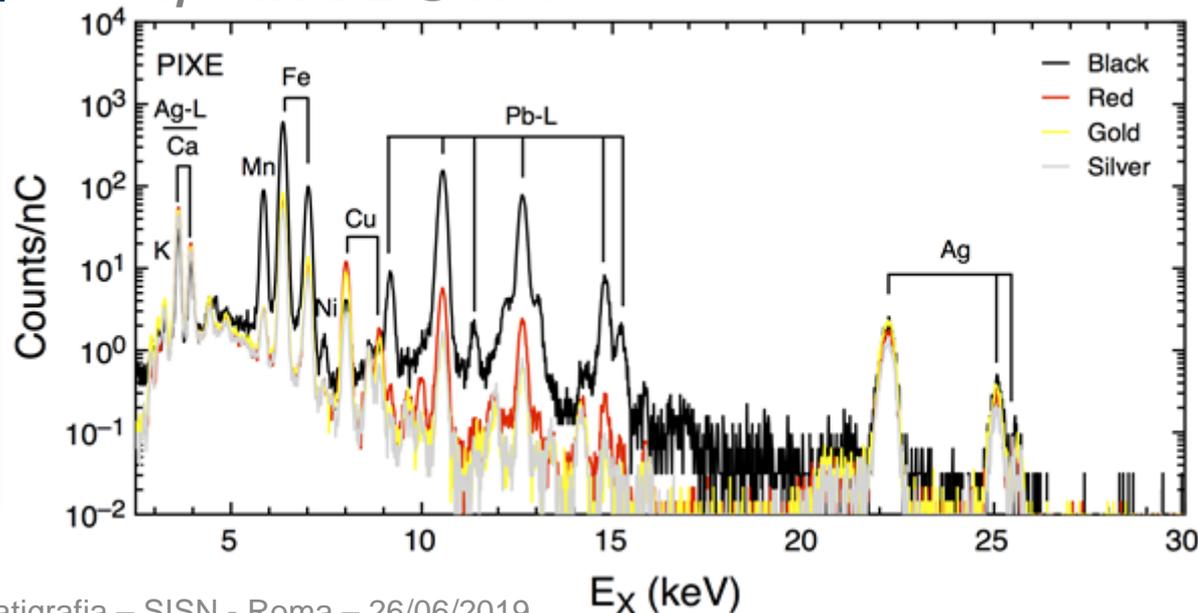
Mappa XRF: Fe



Mappa XRF: Ag

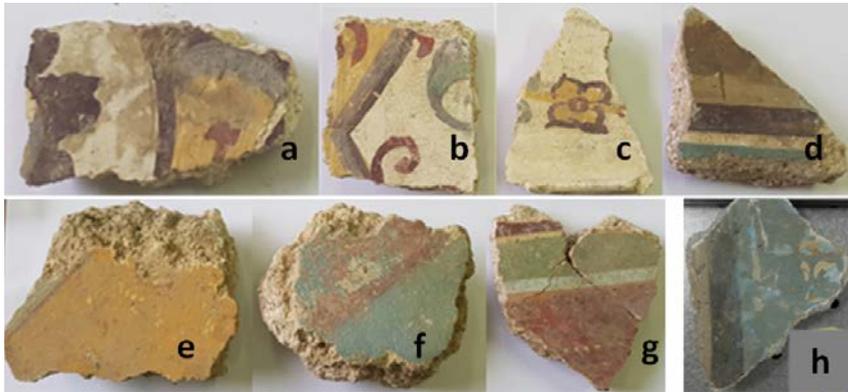


Spettri PIXE @3MeV



La spettroscopia PIXE-PIGE

Composizione atomica di strati esterni – large scale facility
(impianti di fisica di alta energia)



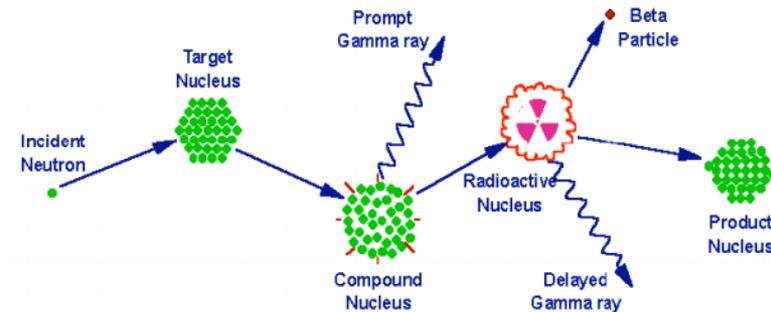
Vantaggi /svantaggi nell'analisi atomica

- Non distruttivo, non attiva la superficie
- Analisi qualitative e quantitative, previa calibrazione dei detectors (in corso)
- Penetrazione in funzione dell'energia dei protoni e della densità del materiale (picco di Bragg)
- Rivela gli elementi con significativa emissione di raggi X provenienti da un singolo strato
- Può esserci riassorbimento della radiazione X emessa in strati profondi

Analisi per Attivazione Neutronica

Tecniche di Attivazione Neutronica

Interazione dei neutroni con i nuclei per produrre isotopi radioattivi, le cui quantità sono usate per determinare le concentrazioni elementali in un campione



- Analisi quantitativa e qualitativa degli elementi in tracce
- Uso di profili composizionali delle tracce per individuare la provenienza dei materiali utilizzati
- Nessuna interferenza con la matrice perché i campioni sono trasparenti alla sonda
- Analisi di routine di elementi come il Fe, Au, Co, Ni, Na, K, etc.

Analisi per Attivazione Neutronica

Tecniche di Attivazione Neutronica

M.D. Glascock and H. Neff, "Neutron activation analysis and provenance research in archeology", *Meas. Sci. Technol.* 14, 1516-1526 (2003)

Neutroni incidenti assorbiti da nuclidi target
producendo isotopi radioattivi



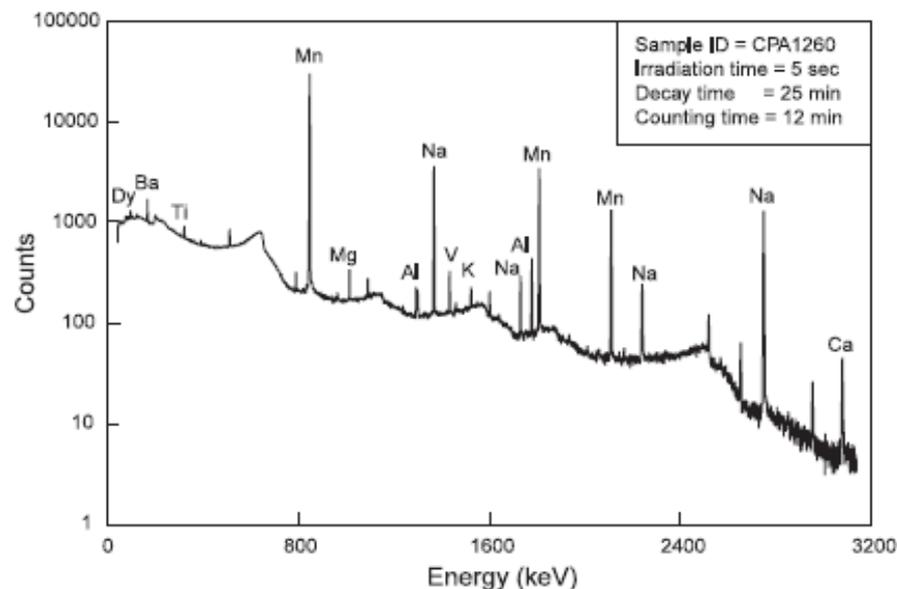
Decadimento dei nuclei radioattivi in nuclei
figli con emissione di particelle beta



Emissione di uno o più raggi gamma da parte
dei nuclei figli in stati eccitati prima di
raggiungere lo stato fondamentale



Misure di raggi gamma per determinare la
quantità di elementi nei campioni irradiati



Esempio di spettro gamma per un campione di ceramica reso radioattivo con NAA e rivelato con un rivelatore a germanio

Analisi per Attivazione Neutronica

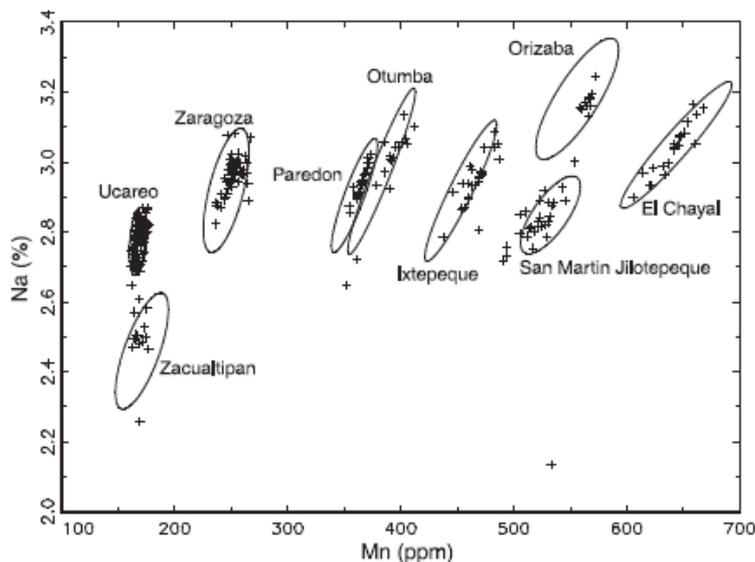
Composizione atomica di strati interni – large scale facility (impianti nucleari)

Vantaggi /svantaggi nell'analisi atomica:

- Permette analisi profonde, tipicamente contenuto di recipienti chiusi
- Sensibile anche agli elementi leggeri, tipicamente materiali organici in recipienti metallici o ceramici
- Consente analisi isotopiche
- Fornisce dati quantitativi



**Studi di provenienza
dall'analisi delle tracce
Es: Ossidiana**



Plot bivariato Na vs Mn
di 421 artefatti di
ossidiana dal sito di
Chichen Itza

*[M.D. Glascock and
H. Neff, Meas. Sci.
Technol. 14, 1516-
1526 (2003)]*

Analisi per Attivazione Neutronica

Metodi di Calibrazione

- **Calibrazione Relativa:**

Acquisizione di spettri gamma per il campione e per lo standard nelle stesse condizioni sperimentali



Calcolo delle aree dei picchi per il campione e lo standard



Confronto tra le aree dei picchi nei due spettri misurati per calcolare la massa dell'elemento di interesse

Standard certificati forniti dal National Institute for Standards and Technology (standard non certificati forniti da altre fonti come lo United States Geological Survey)

- **Calibrazione Assoluta:**

Valori dei parametri fisici per calcolare il fattore di proporzionalità tra l'area del picco nello spettro gamma e la quantità di un elemento forniti in letteratura

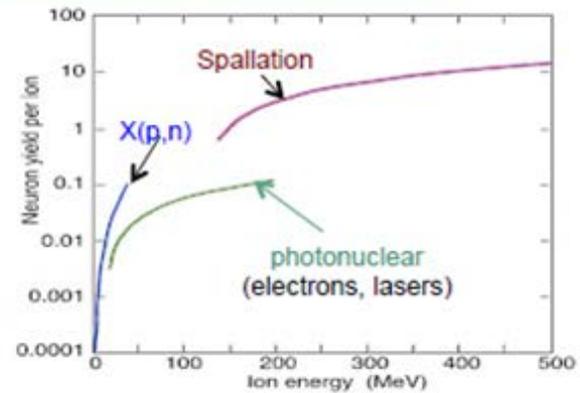
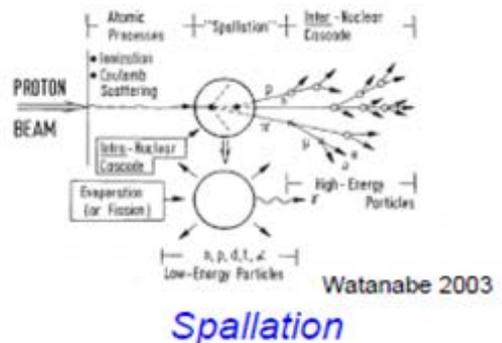
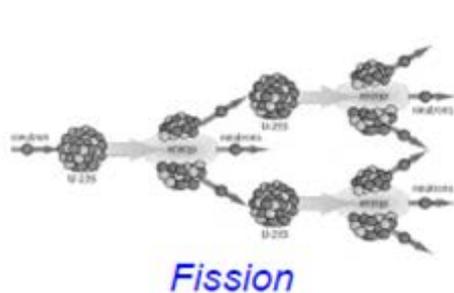
Frascati Neutron Generator - FNG

Neutron Production Mechanisms

Reactions	Neutron Production Examples
Fission	$^{235}\text{U} + n \rightarrow A^* + B^* + x n; \langle x \rangle \sim 2.5$
Spallation	$p + ^{184}\text{W} \rightarrow A^* + B^* + x n, \langle x \rangle \sim 20$
Fusion	$d + t \rightarrow \alpha(3.5\text{MeV}) + n(14.1\text{MeV})$ $d + d \rightarrow ^3\text{He} + n(2.4\text{MeV})$
Charged particle reaction	$B + p \rightarrow B + n, H + H \rightarrow He + n$
(n,xn)	$^9\text{Be} + n \rightarrow ^8\text{B}^* + 2n$
Excited-state decay	$^{13}\text{C}^{**} \rightarrow ^{12}\text{C}^* + n, ^{130}\text{Sn}^{**} \rightarrow ^{129}\text{Sn}^* + n$

ILL (FR)
ISIS (UK)

Frascati Neutron Generator - FNG



Analisi per Attivazione Neutronica @ FNG

Frascati Neutron Generator (FNG)



S. Fiore et al., *The Frascati Neutron Generator: Present Activities and Future Upgrades*, IEEE NSS/MIC/RTSD (2016)

A. Pietropaolo et al., J. Phys.: Conf. Ser. 1021 (2018)

1. **Delayed-Gamma Neutron Activation Analysis (DGNAA o semplicemente NAA)** ✓
2. **Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA)**

Da implementare

Analisi per Attivazione Neutronica @ FNG

Delayed-Gamma Neutron Activation Analysis (DGNAA) & Prompt-Gamma Neutron Activation Analysis (PGNAA) @ FNG

Possibili Applicazioni:

- Campioni con dimensioni di 4-5 cm (monete, frammenti di ceramiche, piccoli oggetti, pietre preziose, semi...)
- Conoscenza *a priori* degli elementi che ci si aspetta di trovare
- Mg, Al, Si, Cl, K, Ca e Fe facilmente determinati attraverso 14 MeV NAA



Frammento di brocca
Ionica
(Kalabaktepe, Mileto)

*M. Akurgal et al.,
Ergänzungsheft der
Jahreshefte, Austrian
Archaeological Institute,
Vienna (2002)*



Punta di freccia celtica
(Oppidum di Manching, Monaco)

*F. E. Wagner et al., Hyperfine
Interactions 237,30 (2016)*

Monete Tibetane

*M. Stefanik et al., Rad. Phys.
Chem., 155, 304-309 (2019)*



Roberta.Fantoni@enea.it,
Violeta.Lazic@enea.it, Monia.Vadrucci@enea.it, Valentina.Nigro@enea.it

Co-authors for PIXE

M. Chiari^{2,3}, L. Giuntini^{2,3},
A. Mazzinghi^{2,3}, L. Picardi¹,
C. Ronsivalle¹, B. Sorrentino³

¹ENEA Frascati, Development of Particle Accelerators and Medical Applications, Via E. Fermi, 45, Frascati, Rome, Italy

²INFN Florence, Laboratorio BENI Culturali, via Sansone 1, 50019, Sesto Fiorentino, Florence, Italy

³Department of Physics and Astronomy, University of Florence, 50019-Sesto Fiorentino, Italy

Ringraziamenti:

Sovrintendenza Capitolina: P. Gioia, E. Loreti

Archeologhe: S. Falzone, C. Gioia

Museo Palazzo Chigi Ariccia: F. Petrucci