

Tecniche neutroniche applicate per la caratterizzazione non distruttiva di tessere antiche di mosaico

Marcucci G.¹, Di Martino D.¹, Clemenza M.¹, Scherillo A.²,
Cazzaniga C.², Gorini G.¹

¹ Dipartimento di Fisica "G. Occhialini", Università degli Studi di Milano Bicocca e INFN Sezione di Milano Bicocca

² ISIS Neutron and Muon Source, Didcot, UK

Campioni

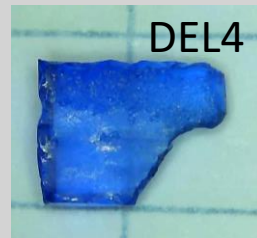
- 14 tessere di mosaico: vetro disomogeneo
- Provenienza ed età differente (Grecia, Siria, Italia)
- Differenti colorazioni e gradi di opacità



SYG3



DEL2



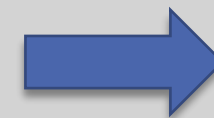
DEL4

0.5 cm

Obiettivi

Caratterizzazione della composizione del vetro:

- quantitativa
- non distruttiva
- di bulk
- contenuto delle fasi opacizzanti

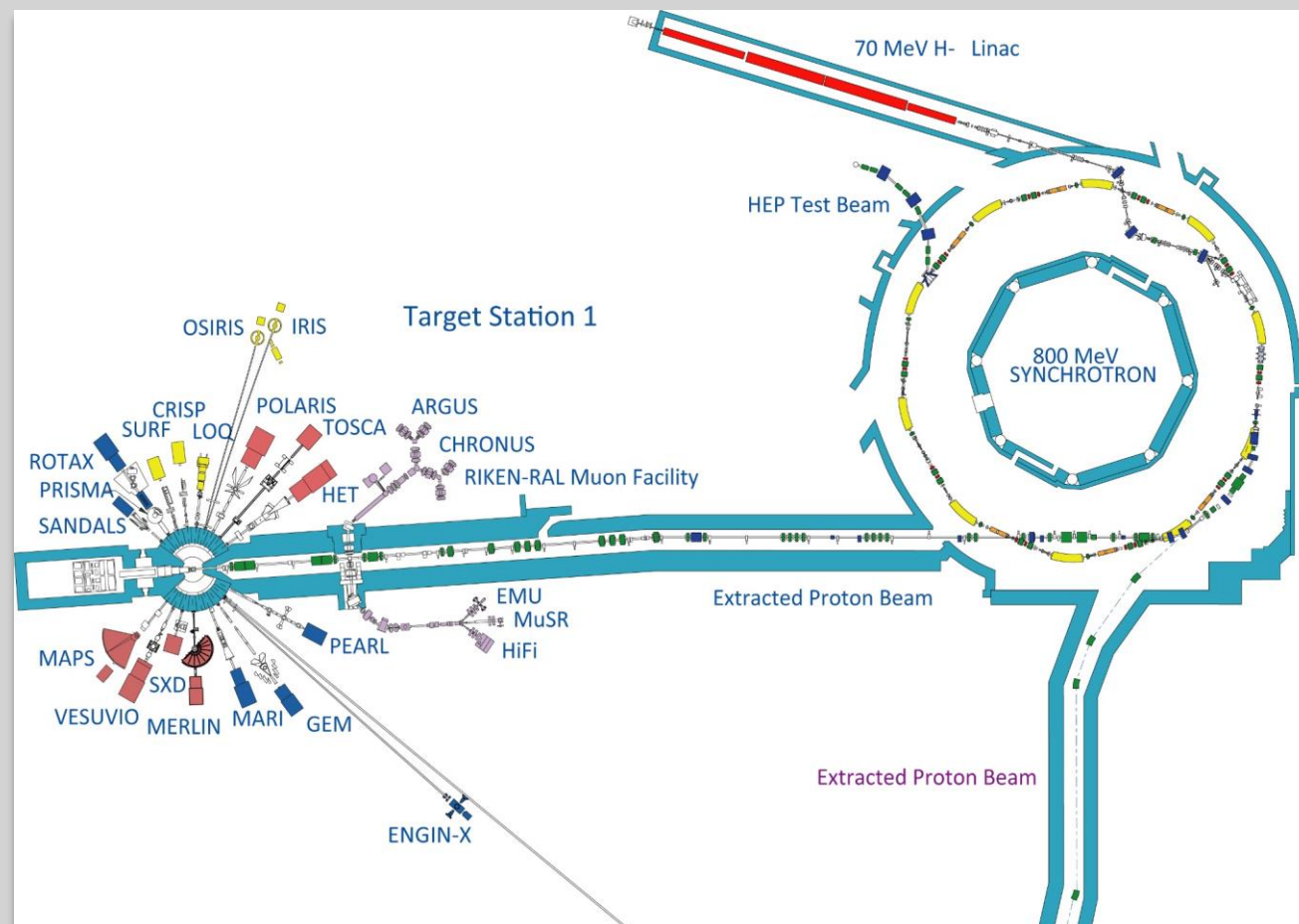
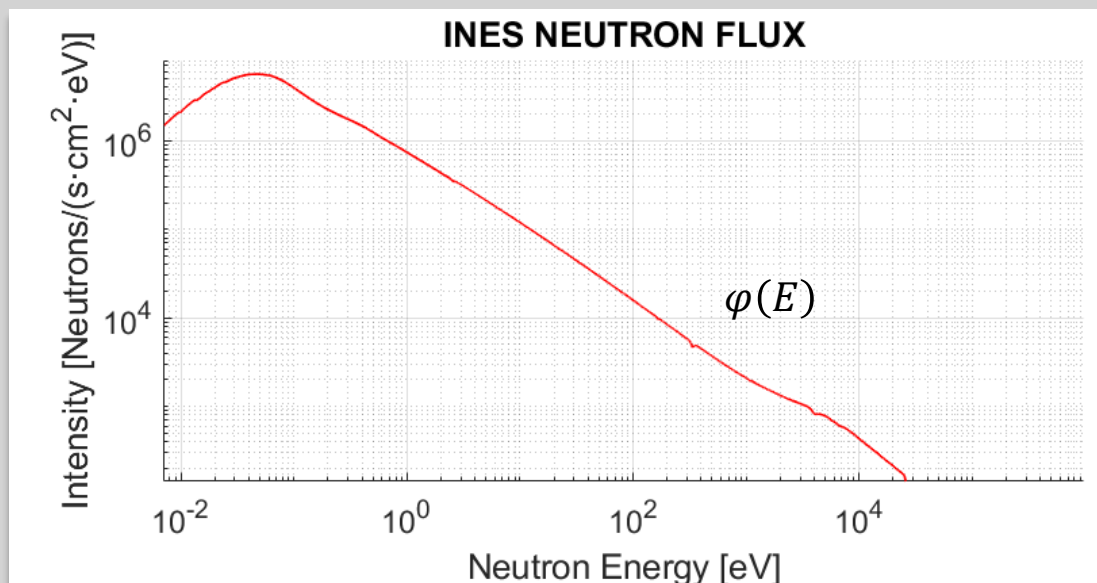


Neutroni

Tecniche neutroniche @ ISIS Spallation Source (UK)

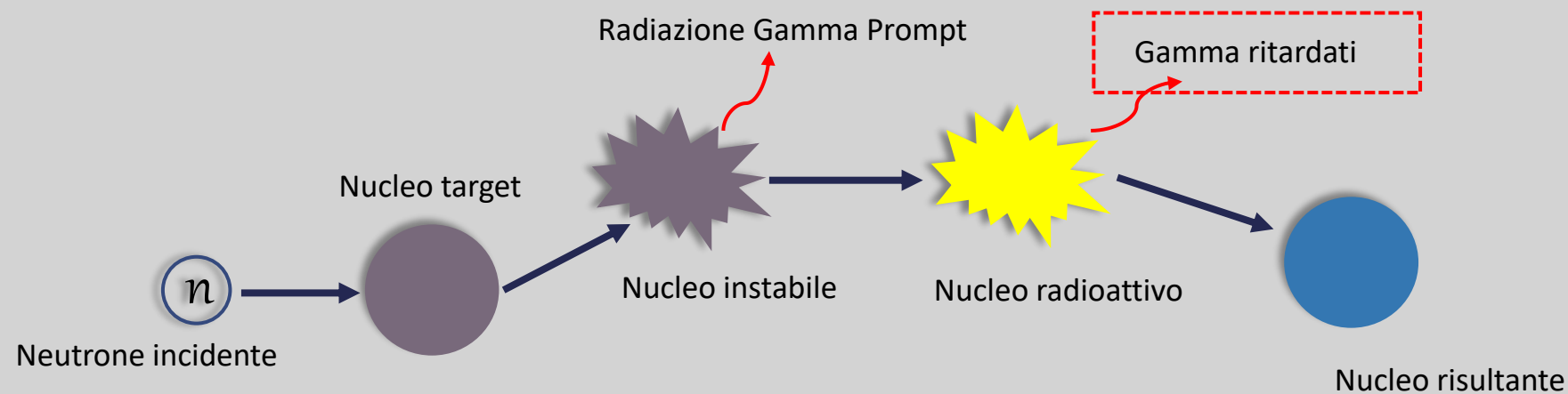
Italian Neutron Experimental Station (INES)

- 22.8 m dal moderatore (acqua @ 316 K)
- Flusso neutronico termico – epitermico



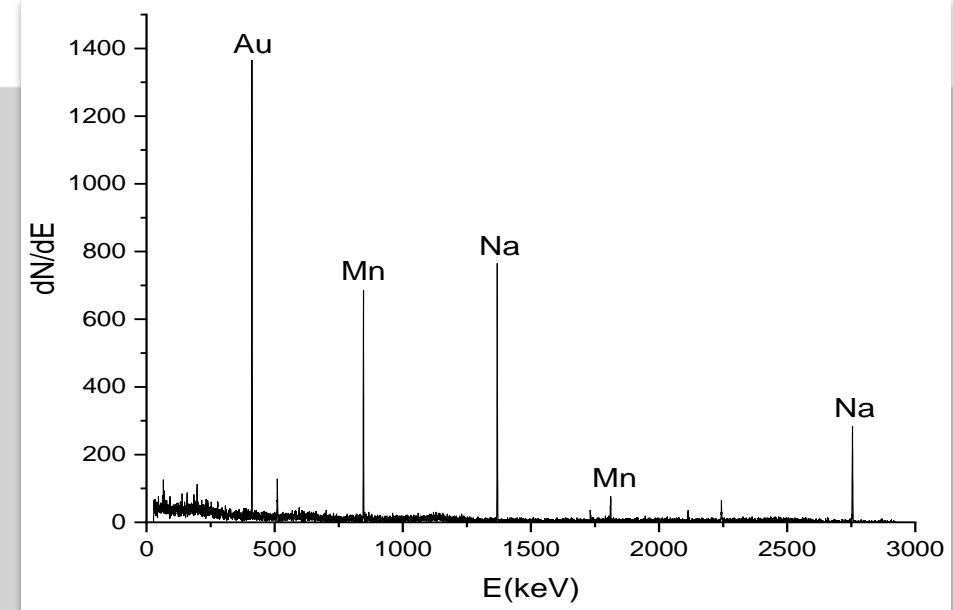
Neutron Activation Analysis

- Analisi qualitativa e **quantitativa** multi-elementale di elementi maggioritari (>1%), minoritari (0.1%-1%) e presenti in traccia (<0.1%)
- Caratterizzazione di **bulk**
- Irraggiamento del campione con fascio di neutroni: conversione nuclei stabili in radioattivi
- Decadimento radioattivo: rivelazione dei raggi gamma (ritardati) emessi $\left(\frac{dN}{dt}\right)_{decay} = -\lambda N$



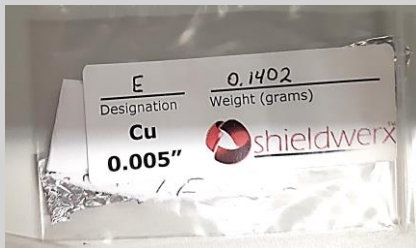
Neutron Activation Analysis

- Analisi degli spettri gamma raccolti con HPGe: riconoscimento dei nuclidi responsabili dei picchi tramite database <http://nucleardata.nuclear.lu.se> (tempo di dimezzamento λ , branching ratio I_γ , radiazione emessa ...)



- Valutazione del contenuto elementare:

$$m(g) = \frac{\lambda n_{counts}}{I_\gamma \varepsilon} \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_{irr}}) e^{-\lambda t_{wait}} (1 - e^{-\lambda t_{meas}})} \frac{1}{\int \sigma(E) \phi(E) dE} \frac{M_a}{N_{AV}}$$



Flusso neutronico di INES

Sezione d'urto (n,γ) da database

<http://atom.kaeri.re.kr>

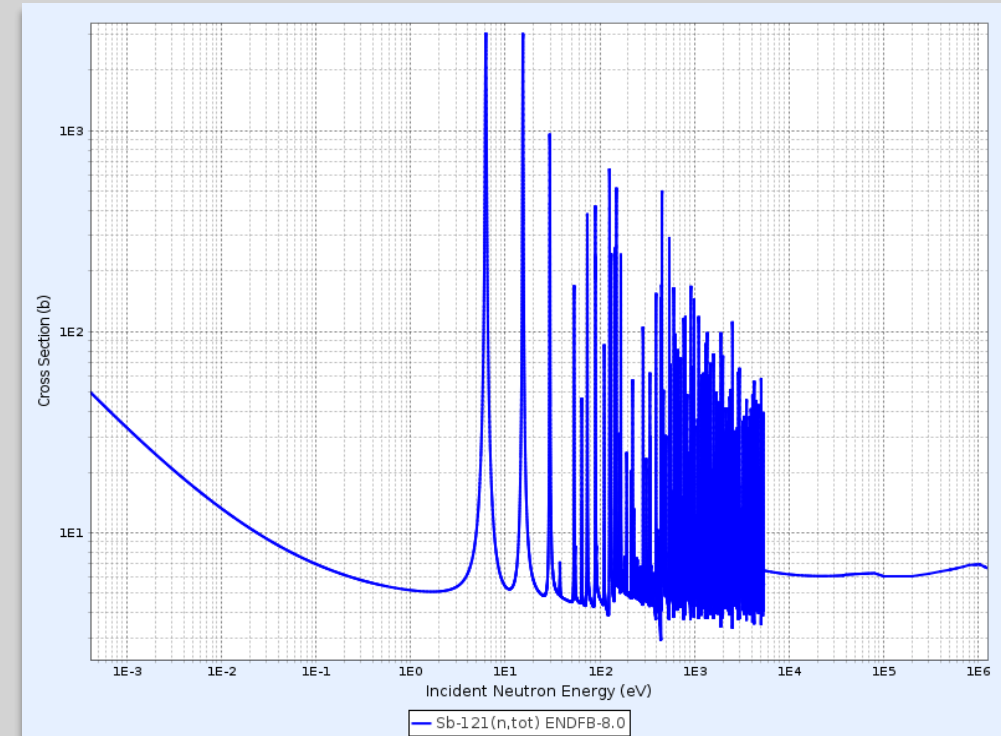
Neutron Activation Analysis

Campione	Colore	Massa (mg)	Fasi cristalline (da precedenti analisi Raman)	NAA wt%					
				Na	Mn	As	Sb	Au	Cu
DEL1	blu	24,98	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	7,07 ± 0,19	0,196 ± 0,007	n.d.	4,701 ± 0,009	n.d.	n.d.
DEL2	rosso	29,25	CuO ₂ , Sn ₃ O ₂ (OH) ₂ , CaCO ₃	7,36 ± 0,16	0,093 ± 0,002	0,015 ± 0,001	0,057 ± 0,002	n.d.	8,6 ± 0,5
DEL3	verde	6,91	CaCO ₃	7,24 ± 0,17	0,128 ± 0,004	n.d.	1,89 ± 0,10	n.d.	n.d.
DEL4	azzurro	5,71	MgCaSi ₂ O ₆	10,1 ± 0,3	0,014 ± 0,002	0,752 ± 0,021	0,409 ± 0,014	n.d.	n.d.
DAFNI	rosso/oro	3,56	X	11,1 ± 0,3	0,352 ± 0,011	n.d.	n.d.	0,0318 ± 0,0014	n.d.
SVR24	rosa	4,01	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	7,11 ± 0,23	0,092 ± 0,006	0,362 ± 0,014	8,1 ± 0,3	0,0068 ± 0,0007	n.d.
SVR25	verde	22,5	Sn ₂ O	2,37 ± 0,06	0,025 ± 0,001	0,052 ± 0,002	0,654 ± 0,012	n.d.	n.d.
SVR26	rosso	1,8	X	8,11 ± 0,24	0,448 ± 0,018	0,036 ± 0,003	0,054 ± 0,004	n.d.	n.d.
SVR27	rosso	7,25	X	8,71 ± 0,23	0,234 ± 0,007	0,030 ± 0,002	0,070 ± 0,004	n.d.	n.d.
SVP27	verde	18,48	X	5,38 ± 0,15	0,012 ± 0,001	0,0032 ± 0,0004	0,0030 ± 0,0003	n.d.	n.d.
SVP46	verde	1,63	CaMn ₂₊ (CO ₃) ₂	9,4 ± 0,3	0,133 ± 0,007	n.d.	0,045 ± 0,004	n.d.	n.d.
SVP57	nero	4,95	CaSbO ₆ , Na ₂ SO ₄	19,2 ± 0,5	2,88 ± 0,06	n.d.	4,10 ± 0,12	n.d.	n.d.
SYG2	verde	14,7	X	15,5 ± 0,4	0,019 ± 0,001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SYG3	verde	34,36	Sn ₂ O	1,96 ± 0,05	0,0057 ± 0,0003	0,0036 ± 0,0003	0,0049 ± 0,0005	n.d.	n.d.

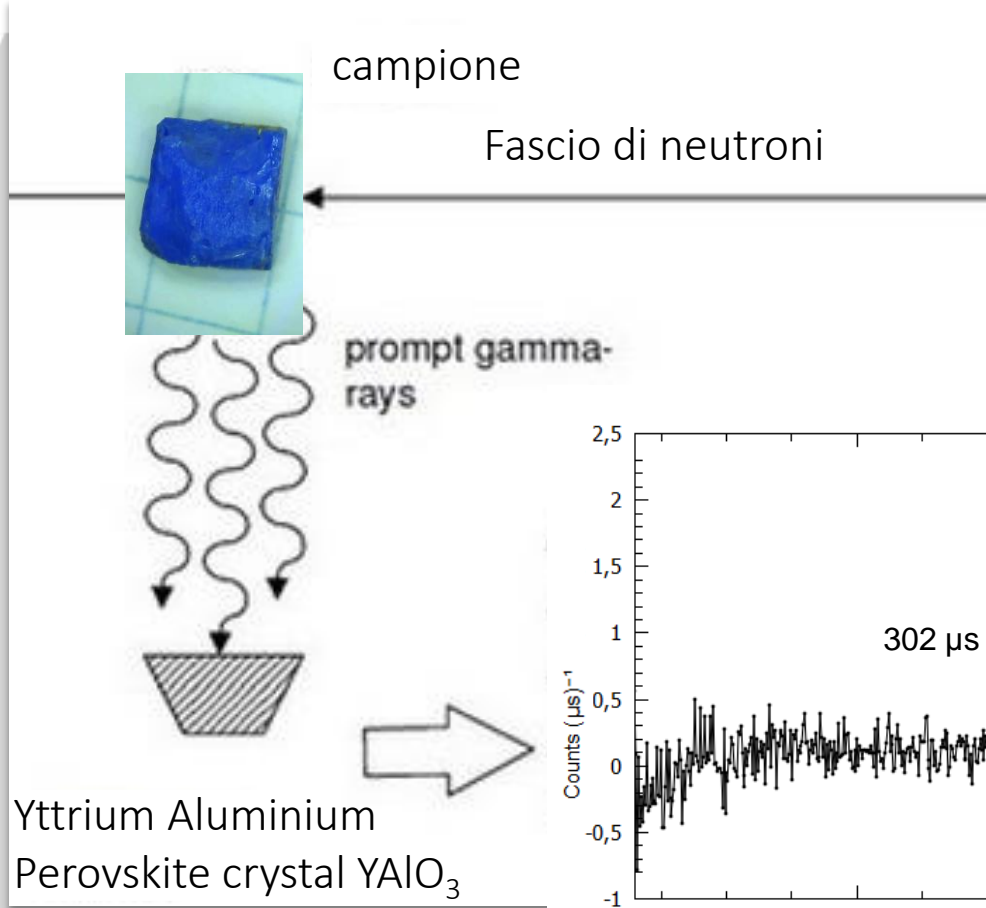
n.d.= concentrazioni inferiori al detection limit

Neutron Resonance Capture Analysis

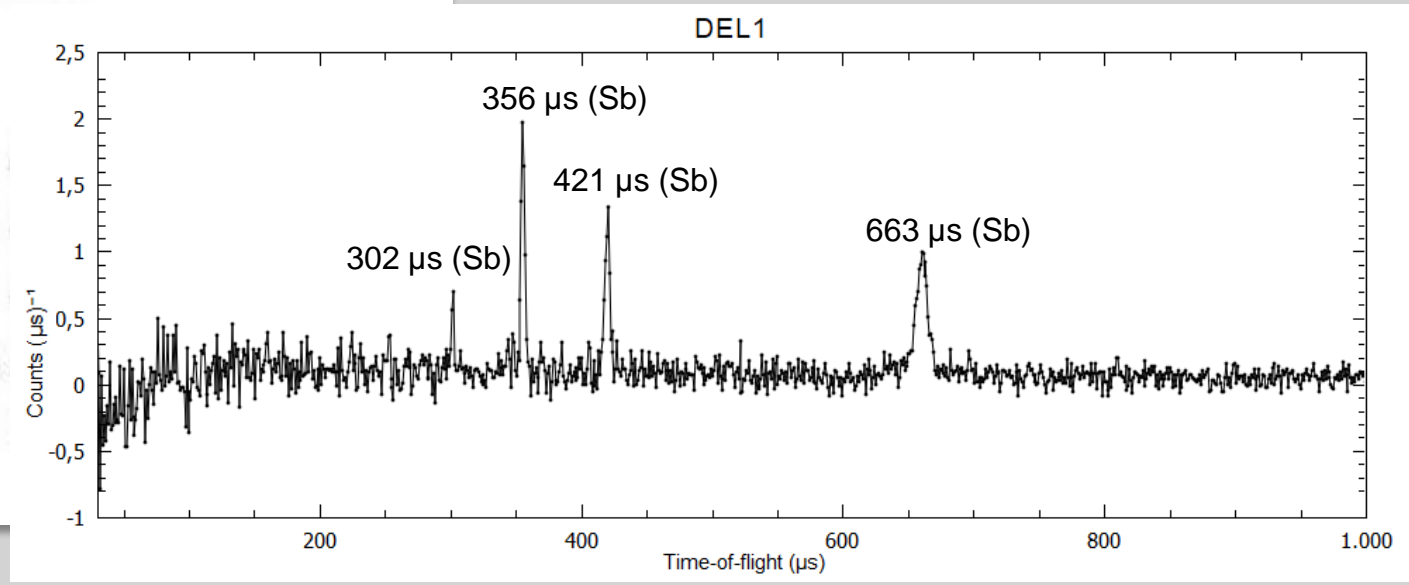
- Risonanze nucleari caratteristiche per ogni isotopo, solitamente nel range energetico epitermico
- Cattura dei neutroni con energia pari alla risonanza dell'isotopo: emissione di gamma prompt
- Tecnica Time-of-Flight
- Qualitativa (semi-quantitativa)



Neutron Resonance Capture Analysis

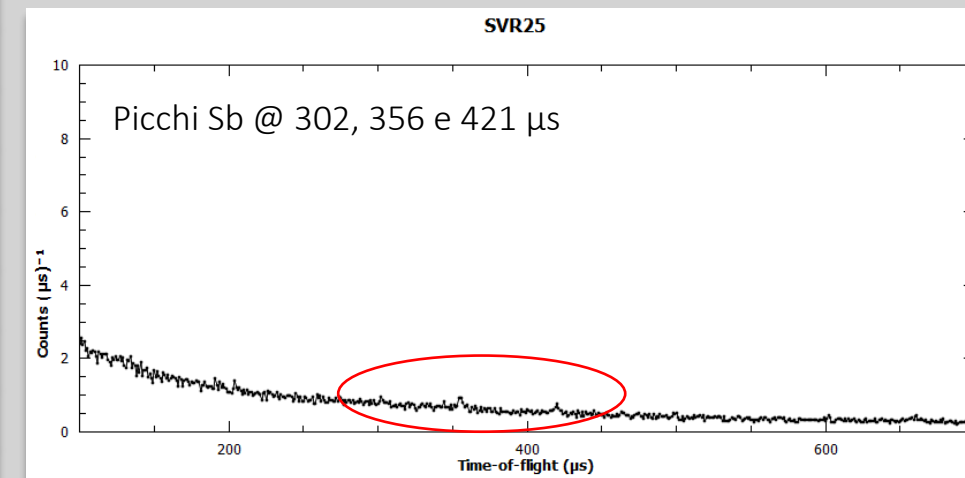
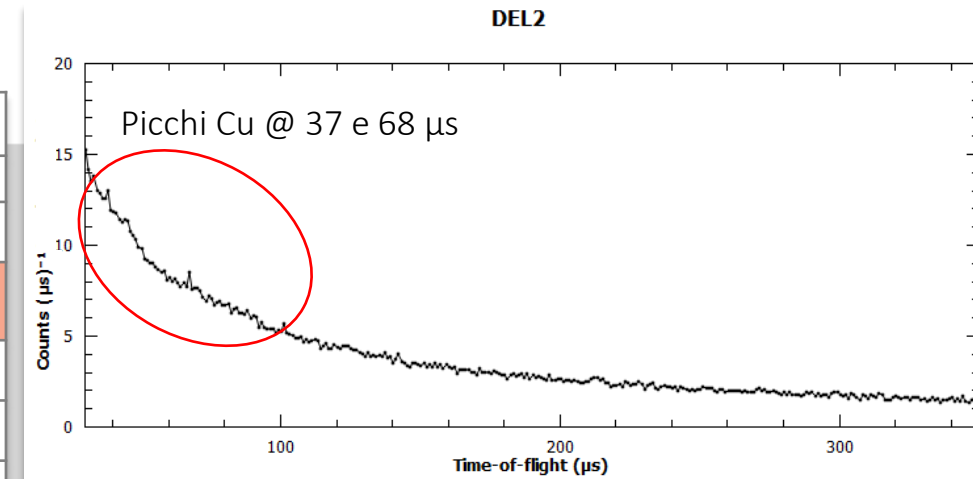


Picchi NRCA dell'antimonio per il campione DEL1: dalle analisi di attivazione neutronica Sb 4,7 wt%



Neutron Resonance Capture Analysis

Campione	Colore	Massa (mg)	Raman -fasi	NRCA	NAA wt%		
					Sb	As	Cu
DEL1	blu	24,98	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	Sb	4,701 ± 0,009	n.d.	n.d.
DEL2	rosso	29,25	CuO ₂ , Sn ₃ O ₂ (OH) ₂ , CaCO ₃	Cu	0,057 ± 0,002	0,015 ± 0,001	8,6 ± 0,5
DEL3	verde	6,91	CaCO ₃	n.p.	1,89 ± 0,10	n.d.	n.d.
DEL4	azzurro t.	5,71	MgCaSi ₂ O ₆	As	0,409 ± 0,014	0,752 ± 0,021	n.d.
DAFNI	rosso/oro	3,56	X	n.p.	n.d.	n.d.	n.d.
SVR24	rosa	4,01	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	Sb	8,1 ± 0,3	0,362 ± 0,014	n.d.
SVR25	verde	22,5	Sn ₂ O	Sb	0,654 ± 0,012	0,052 ± 0,002	n.d.
SVR26	rosso	1,8	?	n.p.	0,054 ± 0,004	0,036 ± 0,003	n.d.
SVR27	rosso	7,25	X	n.p.	0,070 ± 0,004	0,030 ± 0,002	n.d.
SVP27	verde	18,48	?	n.p.	0,0030 ± 0,0003	0,0032 ± 0,0004	n.d.
SVP46	verde	1,63	CaMn ₂₊ (CO ₃) ₂	n.p.	0,045 ± 0,004	n.d.	n.d.
SVP57	nero	4,95	CaSbO ₆ , Na ₂ SO ₄	n.p.	4,10 ± 0,12	n.d.	n.d.
SYG2	verde	14,7	X	n.p.	n.d.	n.d.	n.d.
SYG3	verde	34,36	Sn ₂ O	n.p.	0,0049 ± 0,0005	0,0036 ± 0,0003	n.d.



n.p. = no peaks

Conclusioni e prospettive future

- Da analisi NRCA solo valutazione qualitativa elementale: riscontrata presenza di Sb nei campioni DEL1, SVR24 e SVR25, di As nel campione DEL4 e di Cu in DEL2.
- Risultati confermati dalle analisi NAA (dato quantitativo):
 - DEL1 Sb = 4,7 wt% SVR24 Sb = 8 wt% SVR25 Sb = 0,7 wt%
 - DEL4 As = 0,8 wt% DEL2 Cu = 8,6 wt%

Futuri studi tramite diffrazione neutronica verranno effettuati per valutare in maniera non distruttiva la presenza e concentrazione a livello di bulk delle fasi mineralogiche legate agli opacizzanti.

Grazie per l'attenzione!

106° Congresso Nazionale SIF - Marcucci G., Di Martino D., Clemenza M., Scherillo A., Cazzaniga C., Gorini G.

Si ringraziano STFC, ISIS e CNR per il beamtime e il finanziamento alla campagna sperimentale.