UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CATANIA

DOTTORATO DI RICERCA IN FISICA

ANTONELLA ESPOSITO

La tecnica DPAA (Deep Proton Activation Analysis): un innovativo metodo per la caratterizzazione del corpo di monete antiche

Tutor: Prof.ssa F. Rizzo

Coordinatore: Prof. F. Riggi

TESI PER IL CONSEGUIMENTO DEL TITOLO

XVIII CICLO

Indice

Introduzione e metodi analitici **4**

XRF (X-Ray Fluorescence) ……..…….7

PIXE (Particle Induced X-ray Emission) ……...……9

Analisi mediante attivazione……..…10

NAA (Neutron Activation Analysis)……..13

PAA (Proton Activation Analysis)……..…….....17

Capitolo 1. **La moneta** **22**

1.1 Le monete d'argento nell'Impero Romano ……24

1.2 Arricchimento superficiale di argento ……27

1.3 Tecniche di "argentatura" ……31

1.3.1 La suberazione ……32

1.3.2 L'imbiancatura ……34

Capitolo 2. **Processi naturali di arricchimento superficiale** **41**

2.1 Segregazione ……41

2.2 Corrosione ……...45

2.2.1 Corrosione nelle leghe rame-argento ……47

2.3 Diffusione ……49

2.4 Patine ……..50

Capitolo 3. **DPAA (Deep Proton Activation Analysis)** **53**

3.1 Nucleo composto ……53

3.2 Metodo DPAA ……57

3.3 Calcolo della concentrazione ……61

3.3.1 Caso 1: $T_{1/2} \leq t_{IRR}$ ……....61

3.3.2 Caso 2: $T_{1/2} >> t_{IRR}$ ……65

Capitolo 4. Misure e risultati **67**

4.1 Misure qualitative ……67

4.1.1 Misure preliminari sugli elementi Sn e Cu ……68

4.1.2 Misure su altri elementi …….. .76

4.2 Misure quantitative …….. 84

4.2.1 Misure quantitative su monete romane argentate ……..……..……88

4.2.2 Attività residua nelle monete ……..……...98

4.2.3 Classificazione delle 5 monete analizzate (misura di aprile 2004)……..……..99

Conclusioni **102**

Appendice A. Codici di calcolo **106**

A.1 Il codice CASCADE……...…….106

A.1.1 Formazione del nucleo composto……...107

A.1.2 Decadimento del nucleo composto……108

A.1.3 Densità dei livelli nucleari……...109

A.1.4 Opzioni del programma……110

A.2 Perdita di energia di particelle cariche nella materia……..112

A.2.1 Range……115

A.2.2 Simulazione della distribuzione di range: il codice TRIM...……..….116

Appendice B. Strumentazione **119**

B.1 Controllo di corrente…..……..119

B.2 Sistema di rivelazione…….…….121

B.2.1 Taratura in energia ed efficienza…….122

B.2.2 Analisi degli spettri…….126

Appendice C. La struttura cristallina dei metalli 128

C.1 Genesi della struttura cristallina dei metalli……...129

C.2 Le leghe……...131

C.3 Le soluzioni solide……...133

C.4 La deformazione plastica dei metalli……134

C.5 Regola delle fasi e sistema a più componenti……136

C.6 Sistema binario eutettico……..139

C.6.1 Microstruttura di una lega eutettica…….140

Ringraziamenti 143

Bibliografia 145

Introduzione e metodi analitici

A partire dai primi anni Cinquanta, gli scienziati hanno mostrato un'attenzione sempre maggiore verso l'analisi scientifica dei reperti archeologici e delle opere d'arte. È, però, solo in anni recenti che l'attività nel campo delle scienze applicate ai Beni Culturali si è andata affermando nel quadro di una sempre più stretta interazione con archeologi, storici dell'arte e gestori del patrimonio culturale. Tale collaborazione permette di delineare un quadro più completo circa il reperto, rendendo possibile collegare il suo significato sociale passato con i risultati analitici ottenuti. Infatti, spesso, in mancanza di una documentazione storiografica, è il Bene stesso che assume il ruolo di documento storico.

I progressi realizzati nel campo delle indagini fisiche e chimiche, d'altra parte, consentono di poter effettuare approfonditi esami scientifici sulle opere d'arte, studiandone numerosi aspetti relativi alle caratteristiche micro e macroscopiche.

Le numerose indagini di laboratorio per l'analisi di campioni di interesse nel settore dei Beni Culturali vengono suddivise in due principali categorie:

- ANALISI DISTRUTTIVE
- ANALISI NON DISTRUTTIVE

Tutti i tipi di indagine che, per effettuare un'analisi, necessitano di un prelievo di una porzione, seppur piccola, del campione vengono accomunate con il nome di tecniche di tipo distruttivo. Con particolare riferimento allo studio della composizione elementale delle monete antiche e dei bronzi in generale, le tecniche distruttive di maggior uso sono costituite da analisi chimiche e matallografiche.

Negli ultimi anni, però, sempre più pressante è diventata l'esigenza di mettere a punto tecniche di analisi e strumenti di indagine che siano in grado di effettuare le determinazioni analitiche sul campione in studio in maniera non distruttiva e possibilmente "in situ", in modo da poter effettuare un'indagine nel luogo stesso nel quale si trova custodito il Bene. Le tecniche sviluppate rendono possibile la caratterizzazione delle materie prime impiegate per la realizzazione del Bene, risultando fondamentali anche nel predisporre interventi di conservazione e di restauro, e spesso consentono addirittura di determinarne la provenienza, permettendo così di arricchire le conoscenze storico-artistiche degli archeologi.

Nel caso specifico di manufatti metallici, la gran varietà di problemi da risolvere, legati alla caratterizzazione delle monete antiche, ha reso necessario lo sviluppo di una vastità di tecniche di indagine e, in genere, diverse sono anche le informazioni, di interesse numismatico e archeologico, che si riescono a trarre dai risultati delle differenti analisi. Innanzi tutto, diventa possibile ricavare informazioni sulla tecnologia di costruzione delle monete stesse, a partire dalle percentuali degli elementi maggiori; l'individuazione degli elementi in traccia, quali Sb, Ni, Hg, permette di individuare i siti di provenienza dei metalli da cui è costituita la lega; inoltre, dalla conoscenza della concentrazione degli elementi nobili, quali Sn, Ag e Au, è possibile delineare l'evoluzione economica del periodo storico di interesse.

Diverse tecniche, tuttavia, hanno messo in evidenza la presenza di effetti che contribuiscono in maniera significativa ad una variazione della composizione della lega specialmente nella parte superficiale delle monete. Si ritiene, in genere, che questo fenomeno sia attribuibile alle tecniche di costruzione o allo stato di conservazione delle monete stesse nel corso del tempo. Di conseguenza, le tecniche finora maggiormente utilizzate per la caratterizzazione di antichi oggetti metallici, XRF (X-Ray Fluorescence), analisi di attivazione protonica (PAA) e

neutronica (NAA), non ne consentono un'analisi appropriata, dal momento che, come si mostrerà di seguito, non risultano in grado di isolare il contributo superficiale da quello proveniente dalle regioni interne delle monete, che è maggiormente rappresentativo dell'originaria composizione della lega.

Per superare questa difficoltà è stata messa a punto una nuova tecnica di analisi, detta DPAA (Deep Proton Activation Analysis), che, senza risultare distruttiva, consente di determinare la sola composizione del corpo delle monete.

Nel seguito, ci soffermeremo sulla descrizione dei metodi d'indagine suddetti per un'analisi puramente non distruttiva dei bronzi antichi: XRF (X-Ray Fluorescence), PIXE (Particle Induced X-ray Emission), NAA (Neutron Activation Analysis) e PAA (Proton Activation Analysis).

Nel primo capitolo, si traccerà brevemente la storia delle monete durante il periodo dell'Impero Romano fino ai primi decenni del IV secolo d.C., cui appartengono le monete, del genere "*follis*", studiate in questo lavoro. L'ultima parte del capitolo sarà dedicata alle tecniche di argentatura che, nel corso dei secoli, sono state impiegate probabilmente per nascondere lo svilimento dell'intrinseco dei nominali argentei.

Il secondo capitolo sarà dedicato ai fenomeni naturali di corrosione e diffusione che, nel corso dei secoli, possono dar luogo ad alterazioni della composizione, soprattutto superficiale, delle monete e alla descrizione delle patine superficiali che possono generarsi durante i tempi archeologici.

Nel terzo capitolo di questo lavoro, si introdurrà l'innovativo metodo non distruttivo DPAA (Deep Proton Activation Analysis), messo a punto presso il laboratorio LANDIS (Laboratorio di Analisi Non Distruttive In Situ) dei Laboratori Nazionali del Sud di Catania. Particolare attenzione sarà incentrata sul calcolo della concentrazione degli elementi di interesse nei campioni.

Saranno presentati, infine, nell'ultimo capitolo, le misure effettuate su diversi campioni standard e i risultati ottenuti, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo, mentre l'ultima parte del capitolo sarà dedicata ai risultati quantitativi relativi ad autentiche monete romane del genere *follis*, risalenti ai primi decenni del IV secolo d.C.. I risultati ottenuti ci permetteranno di

delineare con maggiore sicurezza la storia e la situazione economica relativa al periodo storico considerato.

XRF (X-Ray Fluorescence)

I raggi X furono scoperti nel 1895 dal fisico tedesco Wilhelm Conrad Rontgen e, nel 1913-14, Moseley comprese che la frequenza della loro radiazione era caratteristica dell'elemento chimico emittente dal momento che variava con grande regolarità in funzione del numero atomico Z. Questa scoperta ha permesso, nel corso degli anni, lo sviluppo di tecniche di analisi spettrochimiche, tramite le quali gli elementi presenti in una specie sono identificati senza ambiguità mediante lo studio degli spettri X. In genere, per l'identificazione degli elementi leggeri (Si, Ca) o medi (Cr, Fe, Cu, Ag) si utilizzano le righe di emissione X della "serie K", che si generano nelle transizioni elettroniche allo stato ionizzato di energia minima 1S, mentre per gli elementi più pesanti (Au, Pb) si ricorre alle righe di emissione della "serie L", che si generano nelle transizioni agli stati ionizzati di energia immediatamente superiore. L'analisi qualitativa è di solito molto semplice, dal momento che raramente si verifica l'esatta sovrapposizione tra righe di emissione della serie L e quelle della serie K.

Tra questo tipo di tecniche, quella oggi di più largo impiego nella caratterizzazione non distruttiva dei campioni di interesse nel settore dei Beni Culturali è l'XRF (X-Ray Fluorescence), con cui si indica il metodo di indagine fisica nel quale la radiazione ionizzante, che provoca l'emissione della fluorescenza caratteristica, è costituita ancora da raggi X. Utilizzando questa tecnica, è possibile effettuare un'analisi sia di tipo qualitativo che quantitativo. Infatti, si riescono ad ottenere, non solo informazioni sull'eventuale presenza degli elementi chimici nel campione, ma anche sulla loro concentrazione in peso.

Il sempre più frequente impiego del metodo XRF nel settore dei Beni Culturali, inoltre, ha fatto nascere l'esigenza di sviluppare una strumentazione portatile e compatta, in modo da operare direttamente nei luoghi in cui le opere sono custodite (musei o siti archeologici) e di intervenire anche nei casi in cui il Bene non sia mobile o non possa essere trasportato per ragioni di sicurezza. Un tipico sistema di analisi XRF è mostrato in figura I.1. Esso risulta costituito da una sorgente di eccitazione, che irraggia il campione di interesse, da un rivelatore,

che rivela la fluorescenza X emessa dal campione stesso, e da una catena elettronica, per mezzo della quale i segnali del rivelatore vengono poi convertiti, letti ed immagazzinati da un computer portatile, al fine di ottenere uno spettro in cui, ad ogni picco o serie di picchi, corrisponde un determinato elemento chimico.

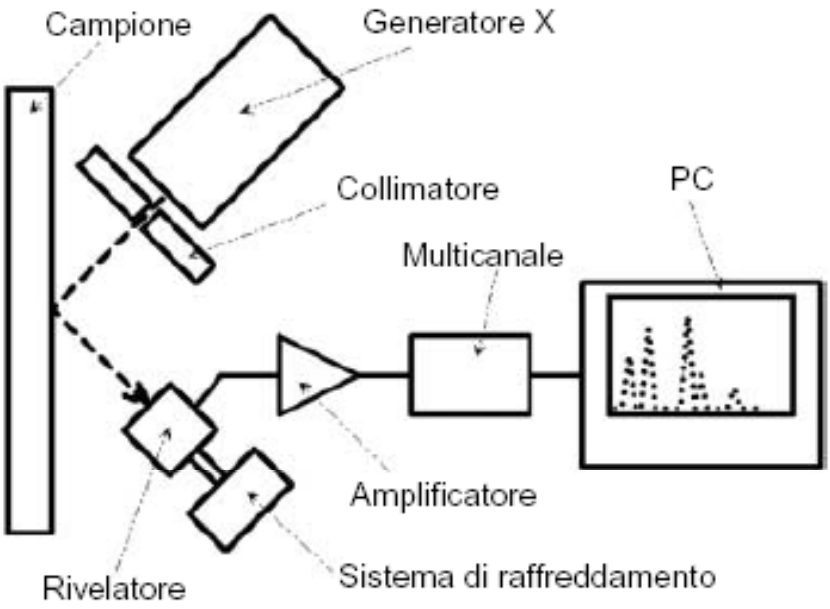

Figura I.1: schema a blocchi di uno spettrometro XRF

I raggi X primari possono essere prodotti da due tipi di sorgenti di eccitazione: le sorgenti radioattive (p.es: Fe-55, Cd-109, Am-241) o i tubi a raggi X. Le prime hanno la proprietà di garantire fasci X di eccitazione stabili e ben definiti in termini di intensità ed energia. Tuttavia, il trasporto dei radioisotopi è soggetto a misure di controllo molto severe che ne rendono difficoltoso il trasferimento al di fuori dei laboratori autorizzati alla detenzione. Ciò, in pratica, ne limita fortemente l'impiego in sistemi portatili. Si preferisce, quindi, l'utilizzo dei tubi a raggi X che presentano il notevole vantaggio di avere un'emissione solo se alimentati in tensione.

Un grande impulso alla tecnica XRF, soprattutto nell'ottica della possibilità di realizzazione di strumentazione portatile, si è avuto con lo sviluppo dei sistemi di rivelazione a stato solido (Si(Li) e HPGe), che hanno un ingombro molto ridotto ed offrono, oltretutto, elevate prestazioni in termini di risoluzione energetica (tipicamente 140 eV a 6 keV).

Tuttavia, questa tecnica presenta il limite di essere puramente superficiale. Infatti, solo alcune decine di micron del campione (5 ÷ 80 μm) sono interessate nelle analisi e non è possibile, quindi, effettuare uno studio di tipo stratigrafico. L'assunzione fondamentale, quindi, affinché si possa ottenere una buona analisi quantitativa, è che il campione mostri una composizione omogenea [1].

Questo non è, però, sicuramente il caso dei manufatti metallici e, in particolare, delle monete, la cui superficie può essere aggredita durante i tempi archeologici da diversi fenomeni naturali che ne rendono la composizione del tutto disomogenea e anche completamente differente da quella delle regioni più interne, come sarà illustrato nei prossimi capitoli.

PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

Un'accurata analisi degli elementi costituenti uno strato superficiale, di spessore inferiore a 10 μm, richiederebbe l'uso di un tipo di investigazione che garantisca un range di penetrazione finito. Questo non può essere il caso della tecnica XRF, a causa dell'andamento esponenziale che caratterizza l'assorbimento dei raggi X nella materia, né quello di una tecnica analitica ottica, che interessa solo uno spessore molto superficiale. Con il metodo PIXE, invece, in cui si utilizzano protoni o particelle α con energia dell'ordine del MeV, si ottengono buoni risultati in quest'ambito.

La proprietà caratterizzante di questa tecnica, infatti, consiste nel fatto che le particelle utilizzate hanno un range finito, come appare evidente dalla curva di Bragg (figura I.2), che mostra l'andamento della ionizzazione creata dalla particella incidente in funzione della sua posizione lungo il percorso nella materia.

La tecnica PIXE, d'altra parte, consente di effettuare sia analisi qualitative che quantitative. Tuttavia, a differenza del metodo di indagine XRF, l'analisi quantitativa con il metodo di emissione di raggi X indotta da particelle cariche risulta più complicata, dal momento che bisogna tener conto della perdita di energia delle particelle incidenti nel penetrare i campioni. Infatti, la sezione d'urto è una funzione lineare dell'energia e, pertanto, la produzione di fluorescenza X si riduce con la profondità, in relazione alla diminuzione di energia delle

particelle ionizzanti con lo spessore attraversato.

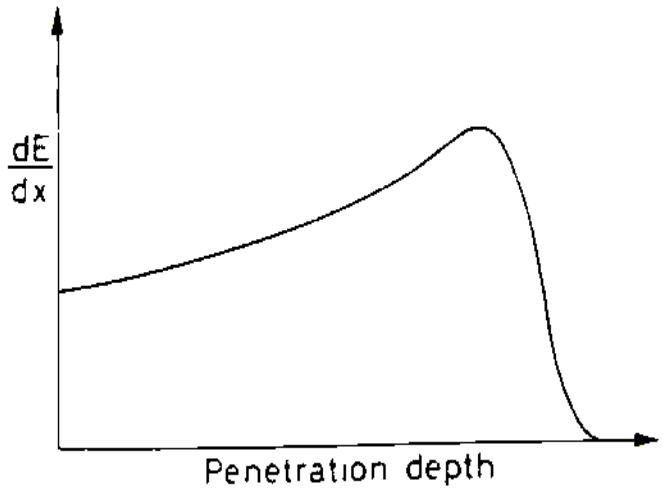

Figura I.2: curva di Bragg

Nella pratica, quindi, questa tecnica si utilizza di solito per lo studio di campioni talmente sottili che il fenomeno di perdita di energia risulti trascurabile, come, ad esempio, nella caratterizzazione di pigmenti pittorici nei dipinti o nelle ceramiche antiche di interesse archeologico e nell'analisi di ritocchi presenti nei monumenti su pietra [2].

In particolare, per quel che riguarda le monete antiche, il PIXE consente lo studio esclusivamente delle patine superficiali, dovute all'invecchiamento naturale o ad un trattamento finale superficiale, come descriveremo nei prossimi capitoli, che generalmente presentano uno spessore non superiore a 10 μm.

Analisi mediante attivazione

I metodi più accreditati per l'analisi della composizione dei manufatti metallici sono le tecniche di attivazione che consistono nell'irraggiamento di campioni da parte di particelle (cariche e neutre). La successiva misura delle emissioni gamma dei nuclei radioattivi prodotti permette di risalire alla quantità dei differenti elementi stabili presenti nel campione una volta noti

l'elemento radioattivo, la sezione d'urto di produzione dello stesso, l'energia e la probabilità di emissione dei fotoni.

In generale, i metodi di analisi vengono distinti in base al tipo di particelle utilizzate: si parla quindi di analisi di attivazione con neutroni termici, con neutroni veloci, attivazione con particelle cariche e, infine, con fotoni.

Le reazioni nucleari occupano ovviamente un ruolo centrale in tutti i metodi di analisi per attivazione. La figura I.3 schematizza una tipica reazione nucleare con formazione di nucleo composto seguita dall'emissione di particelle e raggi gamma "pronti" e dalla produzione di un nucleo finale radioattivo. La reazione può essere scritta come segue:

$$a + A \rightarrow [X] \rightarrow b + B + Q \qquad \text{(I.1)}$$

o, in forma ridotta, *A(a,b)B*, dove *a* è la particella proiettile, *A* il nucleo bersaglio, *[X]* il nucleo composto in uno stato eccitato, *B* il nucleo prodotto, *b* è la particella uscente o la radiazione e *Q* tiene conto dell'ammontare di energia rilasciata (*Q>0,* reazione esoenergetica) o assorbita (*Q<0,* reazione endoenergetica) durante la reazione.

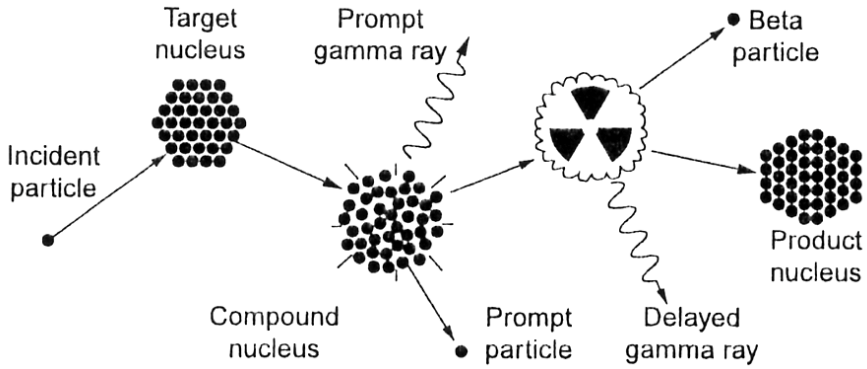

Figura I.3: schema di un processo nucleare che avviene mediante l'interazione di un neutrone incidente, protone o altre particelle cariche, con un nucleo bersaglio [3].

Come abbiamo accennato, nelle applicazioni delle analisi di attivazione il nucleo prodotto *B* è

radioattivo e, quindi, decade in un nucleo figlio spesso generato in uno stato eccitato, dal quale quest'ultimo decade a sua volta per emissione di uno o più raggi gamma prima di giungere allo stato fondamentale. Le misure di questi raggi gamma forniscono le informazioni necessarie alla determinazione delle abbondanze degli elementi stabili nel campione irraggiato, come sarà ampiamente discusso in seguito.

Negli ultimi decenni, è diventata sempre più importante e diffusa l'applicazione di questo tipo di analisi nell'ambito del patrimonio culturale, in particolare per la determinazione della provenienza dei reperti archeologici di diversa natura. Le analisi di attivazione sono diventate tecniche complementari agli altri metodi di analisi fisiche e chimiche, ergendosi qualche volta a tecnica di riferimento, dal momento che si sono mostrate preziose lì dove gli altri metodi sono risultati inefficienti.

Innanzi tutto, infatti, queste tecniche permettono un minore tempo di analisi, la possibilità di un'analisi multielementare e una notevole precisione e sensibilità. D'altra parte, le condizioni di irraggiamento, in particolare il tempo di esposizione e il flusso di particelle incidenti, possono accrescere la sensibilità e i limiti di rivelabilità dei nuclei nel campione in un ampio range. Il limite di rivelabilità degli elementi dipende dal background spettrale. Esso è dovuto all'attività misurata dal detector derivante dalla radiazione cosmica e dal materiale radioattivo naturale presente nel rivelatore stesso, oltre che dalla componente di fondo Compton determinata dai raggi gamma di più alta energia emessi dal campione in studio. In genere, il limite di rivelabilità ottenuto con le tecniche di attivazione è basso e difficilmente ottenibile con altri metodi di indagine, così come la precisione e la riproducibilità (generalmente compresa tra 5 e 10%) delle misure, che risultano spesso migliori di quelli dei classici metodi chimici.

Anche gli errori analitici, infine, attribuibili alla calibrazione e all'interferenza spettrale, dovuta all'influenza di altri radionuclidi che possono produrre un picco di energia vicino a quello dell'elemento di interesse, possono essere spesso rimossi selezionando, per ciascun elemento di interesse, dei picchi fotoelettrici che non siano perturbati dall'attività di nessun altro elemento.

Tuttavia, tali tecniche sono ancora abbastanza costose se confrontate con gli altri metodi di indagine, sebbene la molteplicità delle applicazioni e l'introduzione, negli ultimi anni, in commercio di nuove sorgenti di attivazione stiano contribuendo a ridurne notevolmente i costi.

Vediamo di seguito in dettaglio le caratteristiche dei processi di attivazione neutronica e protonica.

NAA (Neutron Activation Analysis)

Il processo di attivazione neutronica consiste nella produzione di un radioisotopo attraverso l'assorbimento di neutroni da parte dei nuclei stabili presenti nel materiale da analizzare [3-4].

L'idea che le reazioni nucleari indotte dai neutroni potessero essere utilizzate per analisi quantitative è nata a Georg Hevesy e Hilde Levy nel 1936: esponendo sali di terra rara a una sorgente di neutroni Ra(Be), essi osservarono che la maggior parte delle terre rare diventavano radioattive e la radiazione emessa dai diversi elementi decresceva secondo differenti costanti di tempo. Da tale scoperta si comprese la possibilità di identificare gli elementi presenti in miscele di campioni attraverso misure delle differenti radiazioni e delle vite medie di ciascun elemento radioattivo.

Tra il 1950 e il 1960, si assistette alla costruzione di reattori nucleari con flussi di neutroni tali da consentire una adeguata sensibilità per la tecnica NAA. In più, si cominciò a rendere più sofisticata la strumentazione utilizzata per le misure nucleari, mentre centinaia di esperimenti furono condotti per misurare i parametri base (sezione d'urto delle reazioni, vite medie, abbondanza di raggi gamma e branching ratio) associati alle reazioni nucleari.

La possibilità di sfruttare la tecnica NAA come metodo archeologico si deve ad Oppenheimer nel 1954, che suggerì questo metodo come possibile modo per stabilire la provenienza delle ceramiche archeologiche. Nello stesso periodo, la tecnica fu impiegata anche per la caratterizzazione delle monete antiche.

Le misure iniziali furono, però, ostacolate dalla scarsa risoluzione dei sistemi di rivelazione disponibili ma, con l'avvento dei rivelatori Ge[Li] nei primi anni '60, la strumentazione fu in grado di offrire una risoluzione molto migliore e un notevole apporto alle applicazioni archeologiche. A partire dal 1970, infatti, il ricorso alla tecnica NAA diventò fondamentale per gli archeologi al fine di determinare la provenienza di ceramiche, monete e ossidiane. Ormai, dai primi anni '90, il metodo NAA è quello maggiormente indicato per questo tipo di studi.

I reattori basati sulla fissione di ^{235}U offrono la più intensa sorgente di neutroni correntemente disponibile per le tecniche di attivazione neutronica. Lo spettro dei neutroni in un reattore

consiste di tre parti, mostrate in figura I.4: nella regione di alte energie, i neutroni mostrano ancora la maggior parte della loro energia originale dalla fissione (circa 2–6 MeV) e sono detti "neutroni veloci". Essi perdono energia rapidamente tramite scattering elastici con un materiale "moderatore" nel reattore, quale acqua o grafite. I neutroni, nel range di energie compreso tra 0.5 e 1 MeV, sono comunemente chiamati "neutroni epitermici": in questa regione, la distribuzione di neutroni va approssimativamente come 1/E. Sotto le energie di 0.5 eV, infine, i neutroni sono detti "termici" e mostrano all'incirca la tipica distribuzione di velocità di Maxwell–Boltzmann.

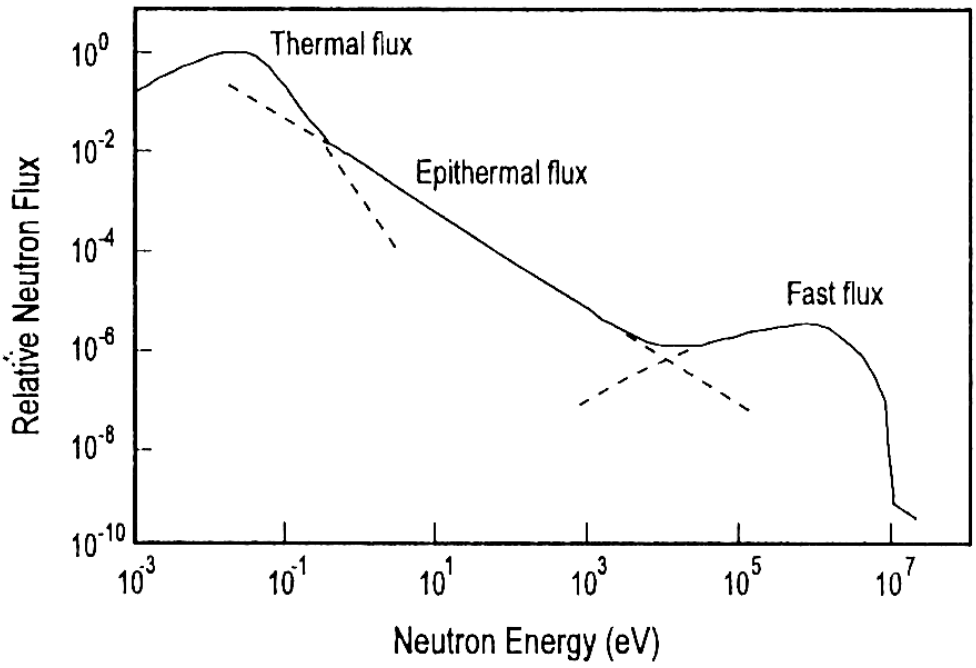

Figura I.4: tipico spettro energetico di neutroni da un reattore a fissione nucleare [3].

Il processo generalmente utilizzato nelle analisi di attivazione neutronica consiste nella cattura, da parte dei nuclei di interesse nel campione, di neutroni termici (con energia di ~ 0.025 eV). In generale, si sfruttano reazioni del tipo:

$$n + {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*} \begin{array}{l} \xrightarrow{\beta} {}^{A+1}_{Z+1}Y^{*} \rightarrow {}^{A+1}_{Z+1}Y + \gamma \\ \xrightarrow{\gamma} {}^{A+1}_{Z}X \end{array} \qquad \text{(I.2)}$$

Tali reazioni, infatti, esistono per la maggior parte degli elementi e, essendo generalmente esoenergetiche, richiedono una soglia di energia pari a zero, per cui possono aver luogo anche con neutroni di energia circa nulla (neutroni termici ed epitermici).

Il nucleo ${}^{A+1}_{Z}X^{*}$ si diseccita emettendo γ e/o β^-. Le particelle β^- e gli eventuali fotoni di decadimento non sono emessi istantaneamente ma con la legge esponenziale che è legata alla costante di decadimento dell'elemento ${}^{A+1}_{Z}X$.

Se sono noti la sezione d'urto di produzione dell'isotopo ${}^{A+1}_{Z}X$, il flusso di neutroni impiegato e la percentuale in natura dell'isotopo precursore, si può risalire, dalla misura dell'attività indotta nel campione, alla concentrazione della specie atomica stabile di interesse facendo uso della seguente formula [3]:

$$A = \left(\frac{m}{M} N_A \vartheta \right) \left(\Phi_{th} \sigma_{th} + \Phi_{epi} I \right) P_\gamma \varepsilon S D C \qquad \text{(I.3)}$$

dove m è la massa del campione, M il peso atomico (g mol^{-1}), N_A il numero di Avogadro, ϑ l'abbondanza isotopica, P_γ è la branching ratio, ε l'efficienza del rivelatore all'energia del raggio gamma misurato, S è il "fattore di irraggiamento" $\left(1 - e^{-\lambda T_i}\right)$, D il "fattore di decadimento" $\left(e^{-\lambda T_d}\right)$ e C il "fattore di conteggio" $\left(1 - e^{-\lambda T_c}\right)$, Φ_{th} e Φ_{epi} sono i flussi di neutroni termici ed epitermici rispettivamente, σ_{th} e I sono le sezioni d'urto termica ed epitermica.

Nella figura I.5, è mostrato l'andamento della sezione d'urto per la reazione *(n,γ)*, che coinvolge neutroni termici ed epitermici, in funzione dell'energia dei neutroni incidenti.

Ad energie superiori a 0.5 eV, le curve di sezione d'urto sono caratterizzate, per la maggior parte dei nuclidi bersaglio, dalla presenza di picchi di risonanza, associati alle energie degli stati eccitati del nucleo composto. Nella maggior parte dei casi, i valori delle sezioni d'urto termiche e di risonanza sono simili. Tuttavia, il numero di neutroni termici è molto maggiore di quello dei neutroni epitermici, cosicché l'attivazione con neutroni termici tiene conto della maggior parte dell'attività indotta nei campioni.

Per eliminare, nella determinazione della concentrazione tramite la (I.3), l'indeterminazione con cui sono noti i parametri nucleari e sperimentali che vi compaiono, si ricorre spesso a misure relative. Terminato l'irraggiamento, quindi, si confrontano le attività indotte, A_i, nel campione incognito e in uno standard di riferimento, la cui composizione sia nota con esattezza, e si ricava la concentrazione incognita degli elementi di interesse, c_{sam}, tramite la [3]:

$$c_{sam} = c_{std} \frac{W_{std}}{W_{sam}} \frac{A_{sam}}{A_{std}} \tag{I.4}$$

dove W_i sono i pesi di campione incognito e standard, rispettivamente.

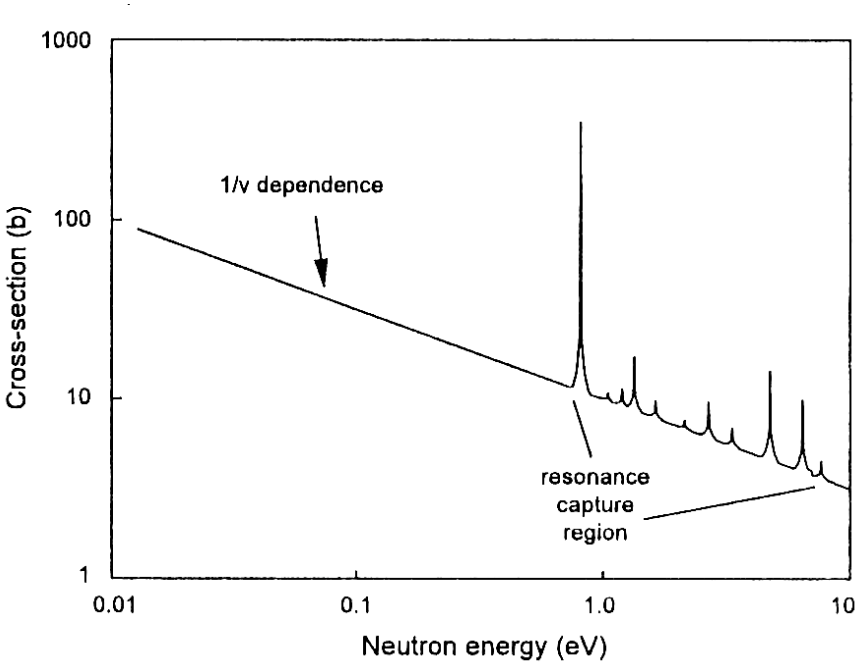

Figura I.5: sezione d'urto in funzione dell'energia per una tipica reazione *(n,γ)* che coinvolge neutroni termici ed epidermici [3].

Alcuni elementi non possono, però, essere rivelati utilizzando le suddette reazioni *(n,γ)*, se non con scarsa sensibilità: è il caso, ad esempio, dell'azoto. Infatti, l'isotopo ottenuto tramite reazione *(n,γ)*, ^{16}N, ha una vita media di 7.4 s, una sezione d'urto di produzione di 0.00002 b e un'abbondanza isotopica di 0.37%. Nel caso in cui, quindi, l'isotopo prodotto abbia vita media estremamente bassa e una piccola sezione d'urto, le reazioni nucleari indotte da neutroni veloci (14 MeV) possono aprire nuove prospettive. In questo caso, le reazioni a cui si ricorre sono del tipo *(n,p), (n,α), (n,2n)*. Così, nel caso dell'esempio sopra riportato, con neutroni di energia pari a 14 MeV [5] si ottiene la reazione ${}^{14}_{7}N(n,2n){}^{13}_{7}N$. L'isotopo ^{13}N ha una vita media di 10 m e una sezione d'urto di 5.67 mb.

Infine, la tecnica NAA risulta utilissima per l'analisi degli elementi in tracce presenti in un campione spesso, ad esempio una moneta, in quanto sia i proiettili (neutroni) che le radiazioni da rivelare (raggi gamma) possono attraversare grandi spessori di materiale senza subire, praticamente, assorbimento.

Da quanto detto appare chiaro che le analisi basate sull'attivazione neutronica forniscono informazioni sulla composizione del campione in tutta la sua estensione. Esse non sono in grado, pertanto, di fare una distinzione tra la composizione della superficie e dell'interno, cosa che, nel caso delle monete antiche, come vedremo nei prossimi capitoli, risulta di fondamentale importanza per un'esatta determinazione della loro originaria composizione elementale [3].

PAA (Proton Activation Analysis)

Il bombardamento con particelle cariche, in particolare protoni, è una tecnica complementare all'attivazione neutronica e spesso permette un tipo di analisi con sensibilità maggiori e più specifiche.

Anche in questo caso, come nel caso di attivazione neutronica, possono subentrare problemi di interferenza, dal momento che un radioisotopo può essere prodotto tramite diversi processi su differenti elementi progenitori. Tuttavia, questa interferenza non è determinante, poiché

dipende dall'energia delle particelle incidenti e, quindi, è sempre possibile trovare le condizioni di attivazione più opportune (tipo di particelle ed energia), in modo tale che questi effetti risultino trascurabili.

Analogamente al caso di attivazione neutronica, inoltre, per una determinazione quantitativa delle concentrazioni degli elementi di interesse in un campione, si fa ricorso, piuttosto che a misure assolute, a misure relative, cioè riferite ad uno standard di riferimento la cui composizione sia nota con esattezza. In questo caso, quindi, dal confronto delle attività indotte in entrambi, campione incognito e standard, è possibile risalire alla frazione in peso, W_y, di un dato elemento di interesse nel campione tramite la [6]:

$$W_y = \frac{T_y / F_y}{T_s / F_s} \frac{W_s R_s}{R_y} \tag{I.5}$$

in cui T_y/T_s è il rapporto tra i rate di conteggio relativi all'elemento di interesse nella moneta e nello standard, W_s la frazione in peso dell'elemento di interesse nello standard, R_i il range dei protoni nello standard e nella moneta e F_s/F_y il rapporto tra le attività dei fogliolini, utilizzati come monitor della carica, posti davanti allo standard e al campione incognito. Quest'ultima grandezza, proporzionale al rapporto tra le cariche totali, è solitamente utilizzata per una normalizzazione delle misure.

La tecnica PAA è stata ampiamente impiegata per lo studio di differenti reperti di interesse archeologico, in particolare di monete antiche. Lo spessore analizzato con tale metodo dipende fortemente dal range dei protoni nella materia, vale a dire dalla loro energia incidente e della composizione del campione.

Tabella I.1: Principali reazioni nucleari per la determinazione di rame e argento in monete d'oro, utilizzando protoni da 30 MeV.

Target element	Nuclear reaction	$T_{1/2}$
Au	$^{197}Au(p,pn)^{196}Au$	6,1d
	$^{197}Au(p,3n)^{195}Hg^{m}$	40h
	$^{197}Au(p,3n)^{195}Hg^{g}$	9,5h
Cu	$^{63}Cu(p,pn)^{62}Cu$	9,8m
	$^{63}Cu(p,n)^{63}Zn$	38m
	$^{63}Cu(p,2n)^{62}Zn$	9,3m
Ag	$^{107}Ag(p,pn)^{106}Ag^{g}$	24m
	$^{107}Ag(p,pn)^{106}Ag^{m}$	8,3d
	$^{107}Ag(p,p2n)^{105}Ag^{g}$	40d

I primi esperimenti in tal senso [6] hanno cercato di fornire informazioni sulla composizione delle monete antiche, utilizzando protoni da 30 MeV. In particolare, si sono determinate le percentuali di rame ed argento nelle monete d'oro di alta purezza (>98% Au) dell'epoca romana (46 a.C. – 388 d.C.). Le principali reazioni utilizzate per tali studi sono elencate nella Tabella I.1.

In questo lavoro non si è prestata, però, attenzione al problema di distinguere la composizione superficiale da quella interna. Alcune delle reazioni proposte, infatti, mostrano una produzione di radioisotopi solo negli strati superficiali delle monete, con un massimo nell'andamento della sezione d'urto di produzione intorno a 300 μm di profondità.

La reazione $^{63}Cu(p,n)^{63}Zn$, d'altra parte, mostra il massimo della produzione di radioisotopi a circa 1000 μm di profondità nelle monete di alta purezza (Au>98%) studiate. Di conseguenza, in monete con spessore di 1 mm o in cui la concentrazione di oro risultasse minore – e, di conseguenza, il range dei protoni più esteso – tale reazione sarebbe inapplicabile, dal momento che il massimo dell'attivazione interesserebbe la superficie retrostante della moneta o sarebbe completamente esterna alla stessa.

Infine, per ottenere le stime quantitative della concentrazione di ciascun elemento di interesse nelle monete nel lavoro di ref. [6], si è confrontata l'attività indotta nelle monete stesse con

quella ottenuta in standard di riferimento puri, costituiti dagli stessi elementi che si vogliono determinare ed irraggiati nelle stesse condizioni sperimentali. In questo caso, il range dei protoni varia fortemente tra standard puro e moneta, in relazione alla considerevole differenza di composizione. Quindi, in tal caso, diventa cruciale ricorrere alla correzione del range nella formula (I.5), al fine di ottenere un'esatta stima della composizione elementale dei campioni. D'altra parte, però, questo genera l'esigenza di una precisa conoscenza della profondità di penetrazione dei protoni nelle monete, cosa che non può essere nota con esattezza a priori.

Più recentemente, per analoghi esperimenti sono stati utilizzati protoni con energia incidente pari a 11 MeV [7]. In questo caso, il range dei protoni, stimato tramite il programma di simulazione TRIM, è di circa 300 μm in un tipico bronzo e mostra una variazione anche del 20% al variare delle percentuali degli elementi principali, stagno e rame, (figura I.6). Di conseguenza, appare chiaro come questa tecnica consenta di determinare la composizione solo degli strati superficiali delle monete antiche che, come è stato più volte accennato, può non essere rappresentativa dell'originaria composizione. Inoltre, data la velocità con cui i protoni perdono la loro energia all'interno del campione, l'attivazione prodotta da queste particelle non risulta omogenea.

Concludendo, è evidente che tutti i metodi di indagine analitica finora impiegati nell'ambito del patrimonio culturale risentono, in modo più o meno evidente, di inevitabili effetti superficiali, quando applicati allo studio della composizione elementare delle monete antiche.

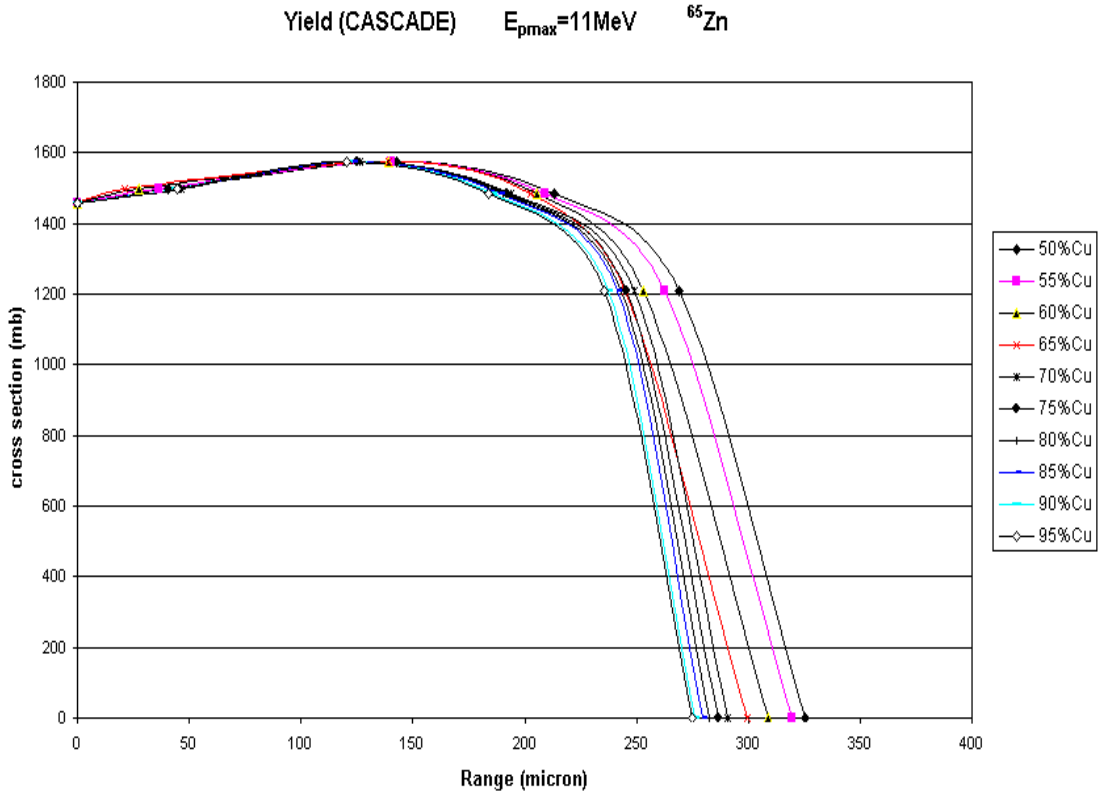

Figura I.6: sezione d'urto di produzione della reazione ^{65}Cu(p,n)^{65}Zn in funzione del range dei protoni di energia 11 MeV, al variare della concentrazione dei componenti principali (stagno e rame) in un tipico bronzo.

A dimostrazione di ciò, in un accurato lavoro [7] sono stati confrontati i valori delle concentrazioni di differenti elementi di interesse presenti in cinque monete romane di bronzo, misurati tramite analisi PIXE, PAA e FNAA (Fast Neutron Activation Analysis). Appare evidente che le tecniche PIXE e PAA forniscono talvolta risultati molto discordanti rispetto a quelli ottenuti con l'attivazione neutronica (Tabella I.2).

Questo non è ovviamente imputabile ai metodi analitici stessi quanto piuttosto alla disomogeneità dei campioni in studio, dal momento che le due tecniche, come è stato mostrato in questo capitolo, interessano esclusivamente la superficie delle monete. D'altro canto, la tecnica FNAA, pur avendo rappresentato finora il metodo di indagine più appropriato per la caratterizzazione delle monete antiche, non è esente da fenomeni superficiali.

Tabella I.2: concentrazioni ottenute tramite analisi PIXE, PAA e FNAA su cinque monete romane [7].

Method	*Fe*	*Ni*	*Zn*	*As*	*Ag*	*Sn*	*Sb*	*Au*	*Pb*
Coin 1									
PIXE[a]	0.17	0.008	0.13	–	0.07	0.08	0.10	–	0.19
PAA	0.14	⩽0.01	0.11	0.044	⩽0.3	0.056	0.08	⩽0.05	0.09
FNAA	0.14	0.008	0.11	0.045	0.03	0.055	0.115	⩽0.0002	0.065
Coin 2									
PIXE[a]	0.06	0.016	11.0	–	0.04	0.63	0.16	–	0.39
PAA	0.70	⩽0.02	10.8	0.038	⩽0.3	0.68	0.10	⩽0.1	0.30
FNAA	0.55	0.015	10.5	0.032	0.04	0.60	0.11	0.07	0.31
Coin 3									
PIXE[a]	0.85	0.02	8.8	–	–	1.20	0.28	–	1.17
PAA	0.36	⩽0.05	12.0	0.052	⩽0.3	0.26	0.16	⩽0.05	0.20
FNAA	0.21	0.026	12.3	0.051	0.04	0.25	0.24	0.0005	0.17
Coin 4									
PIXE[a]	0.45	0.041	0.22	0.95	–	21.5	0.85	–	9.55
PAA	0.12	⩽0.1	0.14	0.08	⩽0.3	9.45	0.10	⩽0.05	9.65
FNAA	0.09	0.03	0.37	0.08	0.07	4.5	0.10	0.003	12.6
Coin 5									
PIXE[a]	0.16	0.073	0.12	0.15	–	5.25	0.26	–	22.0
PAA	0.11	⩽0.1	0.35	0.12	⩽0.3	5.6	0.11	⩽0.05	15.4
FNAA	0.14	0.035	0.35	0.12	0.07	3.1	0.11	0.027	16.2

Da quanto detto appare evidente l'esigenza di sviluppare la nuova tecnica non distruttiva DPAA (Deep Proton Activation Analysis), oggetto del presente lavoro, che consente di confinare le analisi esclusivamente alla regione interna delle monete, la cui composizione rappresenta più da vicino quella originaria.

Capitolo 1

La moneta

A partire dal III secolo d.C. dell'Impero Romano, prese avvio un lento e continuo cambiamento monetario che portò alla progressiva diminuzione della percentuale di metalli nobili, in particolare di argento, nelle monete, sebbene il valore nominale delle stesse restasse alto ed esse conservassero un aspetto brillante grazie a diversi processi di argentatura. Dopo una breve introduzione storica, il capitolo sarà incentrato sulla descrizione dettagliata di alcune delle tecniche di argentatura più in uso nel periodo imperiale che richiedevano una profonda conoscenza della metallurgia da parte degli antichi romani. Tale volontaria alterazione della composizione superficiale delle monete antiche costituisce, insieme ai fenomeni corrosivi naturali, uno dei motivi predominanti che ci hanno spinto a mettere a punto la nuova tecnica DPAA, oggetto di questo lavoro, allo scopo di analizzare esclusivamente il corpo centrale delle monete.

Un florido commercio internazionale era attivo nel bacino del Mediterraneo ben prima che

"nascesse" la moneta vera propria, verso la fine del VII secolo a.C. nelle colonie greche dell'Asia Minore [8]. L'economia era fondata sullo scambio in natura, secondo le spontanee esigenze della domanda e dell'offerta, diretto sia verso i prodotti di prima utilità, quali derrate alimentari, che verso oggetti di valore, quali stoffe, armi, gioielli.

La moneta si inserì, dunque, in un'economia già ben organizzata che aveva dimostrato di poter prescindere da questo mezzo di scambio.

Lo studio delle società antiche ci dimostra come l'introduzione della moneta fu la conclusione di un lungo processo di ricerca di un mezzo che potesse soddisfare esigenze diverse, adeguandosi a diverse realtà, e costituire il controvalore di oggetti di varia natura, riassumendo in sé molteplici requisiti:

- la possibilità di essere rapidamente riconosciuto nel suo valore;
- la capacità di poter raggiungere con precisione l'ammontare desiderato, in virtù della molteplicità di nominali;
- la non deperibilità;
- la capacità di conferire un valore di riferimento per lo scambio di servizi in sé non determinabili.

Fino alla conquista romana, con le grandi eccezioni di Atene e Corinto, la moneta restò confinata nelle regioni dei rispettivi centri di emissione e raramente si ritrovò in contesti lontani dai luoghi di origine. In questi casi, comunque, si mantenne sempre lungo le direttrici di note rotte commerciali.

Il primo esempio di moneta romana è costituito semplicemente da pani di bronzo, il così detto *aes rude* (rame rozzo, non lavorato), rame a pezzi informi di varia grandezza che venivano spezzati a seconda delle necessità: il loro valore, infatti, dipendeva dal peso. Verso la seconda metà del VI secolo a.C., accanto all'*aes rude* fece la sua comparsa l'*aes signatum* (rame contrassegnato), costituito da pani di rame fuso, di forma più o meno rettangolare, che presentavano su una o entrambe le facce delle semplici raffigurazioni (figura 1.1). Tuttavia,

tecnicamente le monete vere e proprie, come noi le intendiamo, fecero la loro comparsa solo negli ultimi decenni del IV secolo a.C., allorché su un pezzo di metallo pregiato pre-pesato l'autorità politica cominciò ad apporre il proprio sigillo per garantirne peso e titolo [8].

Figura 1.1: aes signatum, IV secolo a.C..

La storia delle monete, d'altra parte, coincide con quella della civiltà, dal momento che vi è un'impressionante concordanza tra gli alti e bassi del convivere tra uomini e la qualità, migliore o deteriore, delle monete usate quotidianamente. I periodi più oscuri, infatti, sono anche caratterizzati da monete misere di peso e di concentrazione di elementi nobili, mentre l'opulenza è sempre testimoniata dalla bellezza dei coni.

Generalmente, in epoca romana le monete d'oro furono scarsamente impiegate ed utilizzate solo per gli scambi più importanti, mentre alle monete di bronzo furono affidate le più comuni transazioni nei mercati locali. Tuttavia, storicamente è sempre stato l'argento il metallo caratteristico della monetazione: con esso si producevano i pezzi che costituivano il cuore della circolazione monetaria, dal momento che furono impiegati non solo per le transazioni maggiori, ma anche per i pagamenti di stato.

1.1 Le monete d'argento nell'Impero Romano

Secondo Plinio, Roma coniò la sua prima moneta d'argento nel 269 a.C.. I risultati ottenuti nell'ambito dell'analisi del numerario argenteo antico permettono di concludere che tanto il

mondo ellenico quanto la Roma repubblicana utilizzarono, per la maggior parte delle emissioni delle proprie monete d'argento, una lega con un elevato contenuto di fino (circa il 98% di argento). Questi risultati confermano l'ipotesi, largamente accettata, che nel mondo antico, la lega impiegata fosse generalmente di ottima qualità [8], dal momento che alle origini la moneta era un equivalente reale del suo valore e la concorrenza tra le varie monete avrebbe inevitabilmente messo al bando ogni moneta alterata in modo apprezzabile.

In epoca imperiale, però, quando lo stato romano fu in grado di coniare monete in regime di sostanziale monopolio, questo stato di cose cambiò radicalmente, in quanto furono emesse e imposte al mondo antico monete più o meno alterate nel contenuto di fino.

Dalla riforma di Nerone (63 d.C.) in poi, infatti, la monetazione d'argento subì un progressivo, anche se non continuo, processo di svilimento fino a quando il rame divenne l'elemento maggioritario e la percentuale di argento si abbassò notevolmente [9].

Dalla morte di Commodus nel 192 d.C. e per tutto il regno dei Severi, durato circa 30 anni, l'impero romano cominciò ad essere dilaniato da guerre civili. Questa situazione politica costrinse gli imperatori romani all'espansione dell'esercito, mentre le continue spedizioni militari danneggiavano le finanze dell'impero. In questa epoca, le armi assorbirono buona parte del budget imperiale e tale orientamento politico e militare influenzò anche la politica finanziaria e l'economia monetaria dei successivi imperi.

Per far fronte alla sempre maggiore richiesta di monete da parte dell'esercito, infatti, Aureliano avviò la riorganizzazione della distribuzione geografica delle zecche, già cominciata nel 271 d.C. e completata in occasione della sua riforma del 274 d.C. [8]. Si assistette, così, ad un potenziamento delle officine ed al conseguente decentramento delle emissioni (figura 1.2) che portò ad un aumento della massa monetaria circolante.

La principale caratteristica del III secolo, infatti, fu l'aumento della produzione di monete d'argento, ampiamente testimoniata da diversi scavi. Tuttavia, poiché le guerre in questo lungo periodo furono soprattutto difensive o civili, esse non produssero nessun profitto. Di conseguenza, l'aumento delle monete preziose in circolazione non fu dovuto ad un arricchimento delle casse dell'Impero, quanto piuttosto può essere attribuito ad una semplice manipolazione delle monete già in circolazione: l'impero romano ritirò, cioè, dalla circolazione le vecchie monete di argento che avevano un alto grado di finezza, mentre quelle nuove

coniate in questo periodo apparvero sempre più impoverite dell'elemento nobile. Questo periodo fu, pertanto, caratterizzato da un quasi continuo cambiamento monetario, sia in peso ma soprattutto nella finezza, sebbene il valore nominale delle monete non variò con la stessa rapidità.

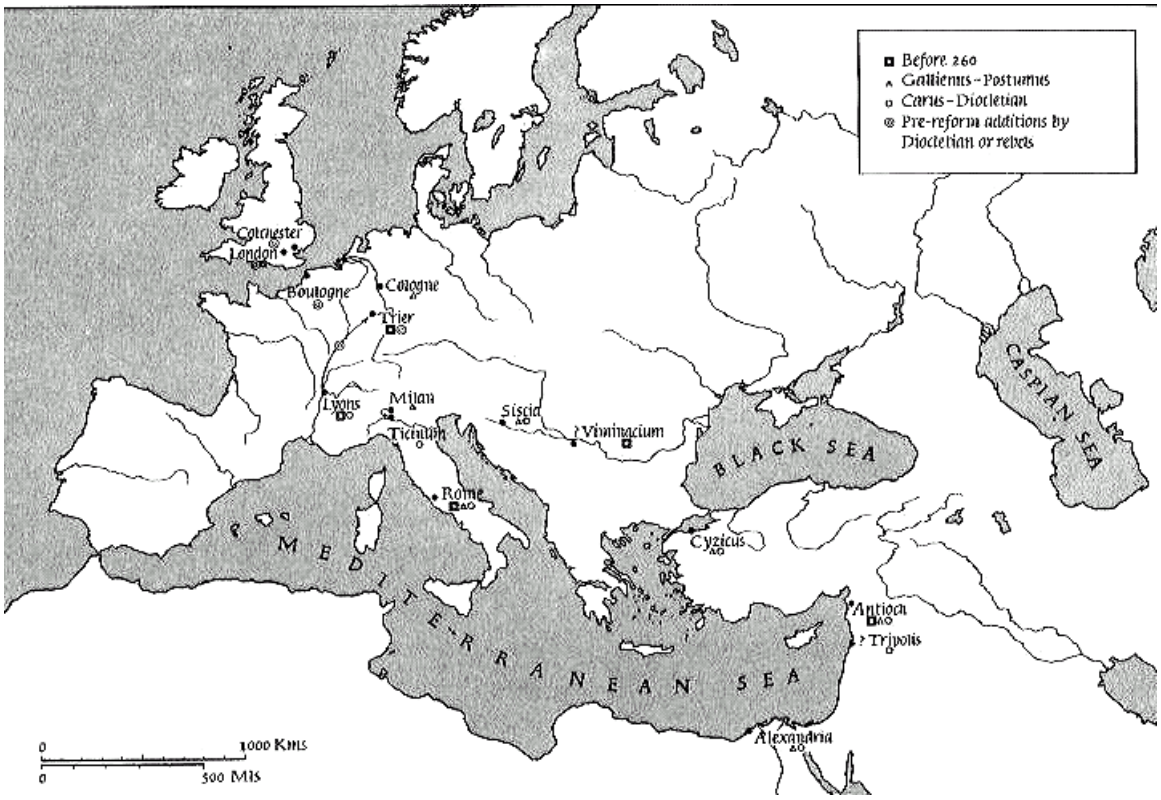

Figura 1.2: zecche del III secolo d.C..

Il primo sostanziale cambiamento del sistema monetario si ebbe con Settimio Severo (193–211 d.C.), quando la finezza del *denarius* fu gradualmente ridotta fino a raggiungere il 50%. Caracalla (211-217 d.C.) proseguì ulteriormente nella stessa direzione introducendo l'*antoniniano,* allo scopo di riorganizzare la nuova situazione economica. Con l'introduzione di questa moneta cominciò una circolazione monetaria così detta "fiduciosa": il valore dichiarato, cioè, non corrispondeva all'effettivo contenuto di metallo nobile ma la moneta veniva accettata solo per imposizione dell'autorità. La finezza dell'antoniniano arrivò al 40% nelle ultime emissioni da parte di Decio Traiano (249-251 d.C.) e, nel periodo successivo, l'impoverimento in argento

proseguì molto più rapidamente giungendo ad una finezza di appena 5% nelle emissioni del 266 d.C.. Nel frattempo, l'antoniniano sostituì definitivamente il *denarius* come moneta standard di argento sebbene, alla fine del regno di Gallieno (260-268 d.C.), il contenuto di argento fosse diminuito addirittura fino al 2.5%. E' con l'imperatore Claudio il Gotico (268-270 d.C.) che il valore intrinseco dell'antoniniano raggiunse il suo minimo.

Ad un certo punto, quindi, le monete d'argento arrivarono ad un tale grado di svalutazione che furono impiegate in sostituzione di quelle di bronzo per i commerci minori e gli scambi di tutti i giorni. A questo punto, il sistema monetario risultò irreversibilmente alterato.

L'ultimo tentativo di ristabilire la situazione economica e riportare in auge la moneta d'argento si deve a Diocleziano (284-305 d.C.) con l'introduzione di nuove monete di argento (*nummus*) e di rame (*follis*). Tuttavia, l'inflazione del III secolo aveva prodotto una situazione insanabile. Il mercato dell'argento era drasticamente crollato e le nuove monete coniate da Diocleziano, sebbene di fattura migliore rispetto alle precedenti, si rivelarono del tutto inutili [8].

Nonostante, però, il modestissimo valore intrinseco, in tutto questo lasso di tempo le monete, continuarono a conservare un brillante aspetto argenteo grazie ad un processo di imbiancatura prima e di argentatura vera e propria poi ottenute con tecniche che prevedevano una profonda conoscenza della metallurgia, come descriveremo nei prossimi paragrafi.

1.2 Arricchimento superficiale di argento

L'arricchimento superficiale in argento delle monete di epoca imperiale è stato testimoniato da diverse analisi effettuate tramite tecniche distruttive chimiche e matallografiche. Più recentemente, invece, sono stati impiegati diversi metodi di indagini non distruttivi accoppiati che hanno permesso di evidenziare la presenza di uno strato arricchito di argento sulla superficie delle monete antiche, senza tuttavia arrecare danno alle stesse.

In uno di questi lavori [10], sono state analizzate 218 monete d'argento romane la cui coniazione copre il periodo che va dal 30 a.C., epoca di Augusto, a circa il 300 d.C., durante il regno di Diocleziano. Le analisi sono state effettuate accoppiando la tecnica XRF, con la quale si riesce ad analizzare uno spessore dell'ordine di 30 μm nel caso di una lega rame/argento, al

metodo EPMA (Electron Probe Micro-Analysis), nel qual caso lo spessore di moneta analizzato si limita ai soli primi strati superficiali (circa 3 μm). In tal modo, è stato possibile effettuare uno studio stratigrafico dei campioni.

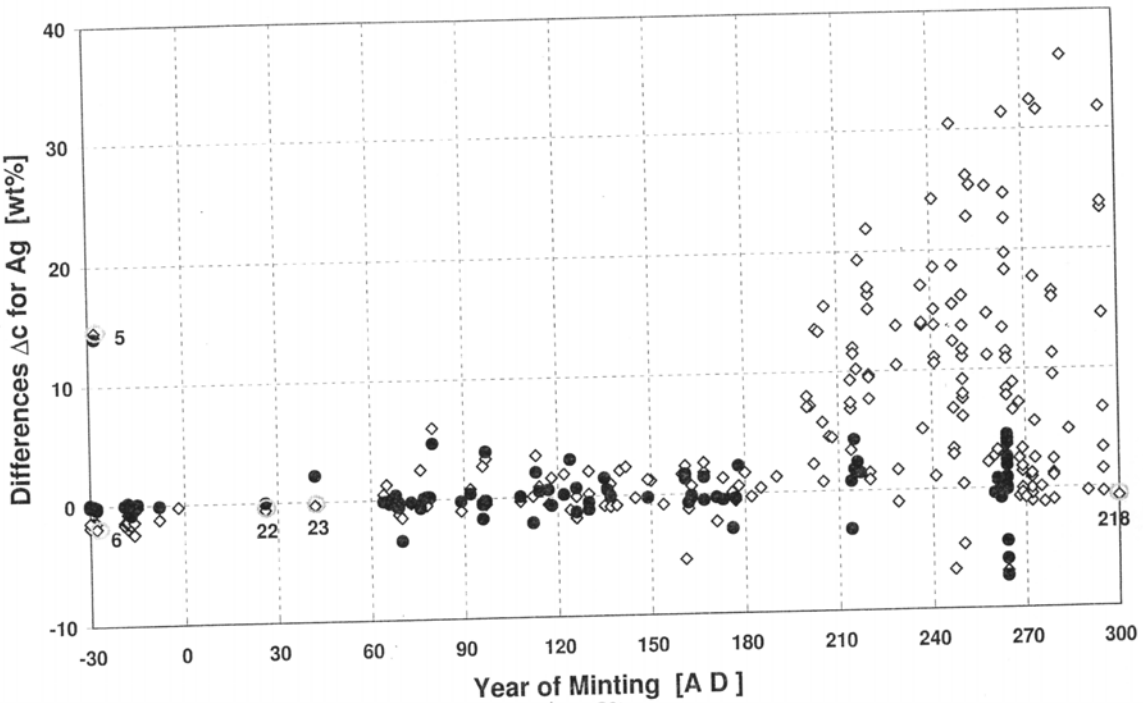

Figura 1.3: differenze del contenuto di argento sulla superficie delle monete di argento dell'Impero Romano, in funzione dell'anno di conio. (♦): differenze Δc_{E-X} tra lo strato di 3 μm analizzato tramite la tecnica EPMA e quello di 30 μm analizzato con XRF; (●):differenze Δc_{o-r} tra il lato rovescio e dritto delle monete, determinato per lo strato di spessore 30 μm. Sono evidenziati: quinarii di Augusto (n. 5 e 6), denarii di Tiberio (n. 23), "argenteus" di Diocleziano (n. 218).

Nella figura 1.3 sono mostrati, in funzione dell'anno di emissione delle monete, i valori della grandezza $\Delta c_{E-X} = c_{EPMA} - c_{XRF}$, differenza delle concentrazioni misurate con le due tecniche, che da' una stima dell'arricchimento in argento dello strato superficiale di 3 μm rispetto allo spessore 30 μm, e della grandezza $\Delta c_{o-r} = c_{obv} - c_{rev}$ che da' informazione, invece, sulla differenza tra il contenuto di argento presente sul lato dritto e rovescio di ogni singola moneta e, quindi, sull'omogeneità delle monete. Si può notare dal grafico che si possono distinguere

fondamentalmente tre periodi:

1. il primo periodo coincide con il regno di Augusto (31 a.C.–14 d.C.). La media dei valori di $\Delta c_{o\text{-}r}$ per 19 *denarii* ammonta a +0.06%. Di conseguenza, il dritto e il rovescio di questi denarii mostrano composizione generalmente equivalente indicando una ragionevole omogeneità delle monete. La media dei valori di $\Delta c_{E\text{-}X}$, d'altra parte, è minore di zero (-1.3%), il che si può spiegare tramite una contaminazione della superficie delle monete che assorbirebbe la radiazione Ag-L_α, rivelata dalla tecnica EPMA, piuttosto che la radiazione Ag-K_α, rivelata, invece, dall'analisi XRF. Di conseguenza, il contenuto di argento stimato tramite la prima tecnica risulta costantemente minore di quello ricavato con l'XRF.

2. Il secondo periodo copre un tempo più lungo (60 d.C.–190 d.C.) durante il quale si susseguirono ben 12 imperatori. Per le 68 monete appartenenti a questo periodo, l'omogeneità sembra piuttosto deteriorata ($\Delta c_{o\text{-}r}$=-0.1%), mentre non esiste ancora evidenza dell'arricchimento superficiale ($\Delta c_{E\text{-}X}$=+0.5%).

3. L'ultimo periodo, infine, durante cui si alternarono al potere 29 imperatori, spazia tra il 200 d.C. e il 300 d.C.. Le 134 monete di argento esaminate mostrano una disomogeneità ancora maggiore rispetto al precedente periodo ($\Delta c_{o\text{-}r}$=-0.3%). La differenza $\Delta c_{E\text{-}X}$, d'altra parte, cresce fortemente a partire dalle monete di Settimio Severo, risalenti al periodo intorno al 200 d.C., dal momento che quasi la metà delle monete del III secolo mostrano una differenza maggiore del 10%, mentre 16 monete presentano un arricchimento di circa il 20% e 6 monete del 30%.

Una differenza del 10% può essere spiegata se lo strato superficiale ha un arricchimento in argento almeno del 10% e uno spessore di circa 3 μm, che corrisponde allo spessore analizzato dalla tecnica EPMA. Ma tale differenza può anche essere indicativa di uno strato superficiale maggiormente arricchito, se quest'ultimo risulta più sottile o molto più spesso di 3 μm. Una stima prudente porta ad affermare che solo le monete con strati arricchiti di argento spessi da circa 1 μm fino a 10 μm possono essere studiate con i metodi accoppiati XRF e EPMA. Nel caso in cui le monete presentino uno strato arricchito di argento più spesso, ad esempio dello spessore di 100 μm, le differenze suddette risulterebbero sempre nulle.

Nella figura 1.4, infine, i risultati relativi alla percentuale di argento presente nello spessore superficiale di 30 μm delle 218 monete romane, determinati tramite la tecnica XRF suddetta, sono confrontati con i risultati ottenuti sul core delle stesse monete tramite analisi distruttive [11-12].

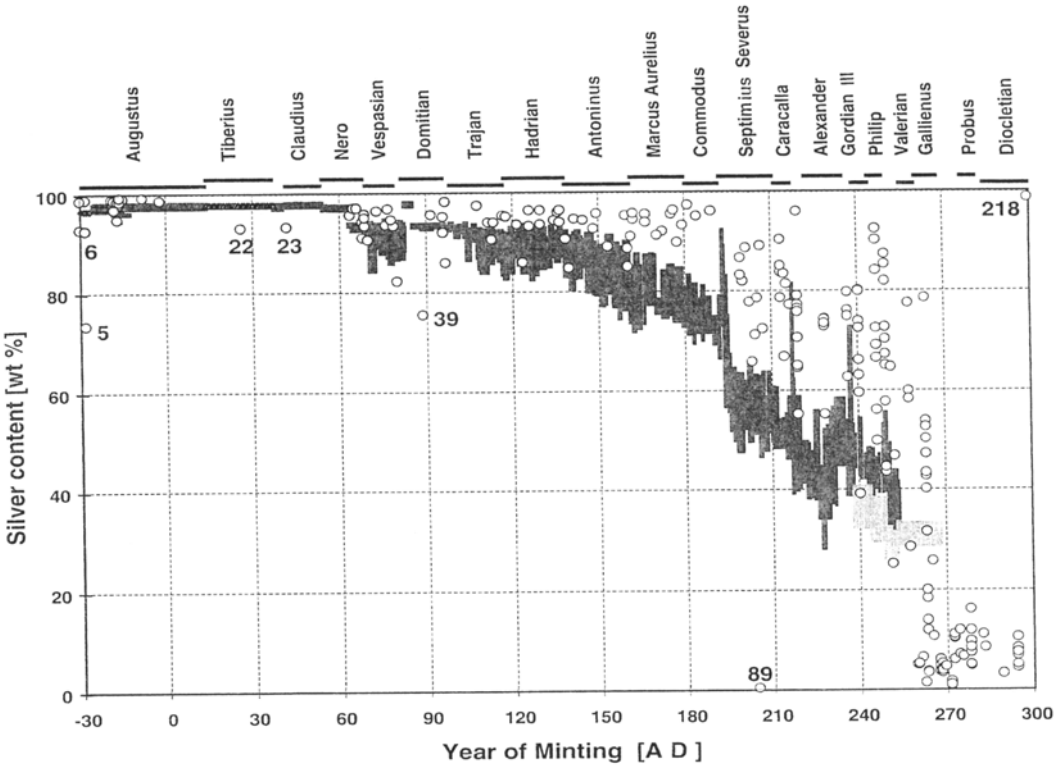

Figura 1.4: (o): contenuto di argento nello strato superficiale (spessore pari a 30 μm) di 218 monete dell'Impero Romano, in funzione del loro anno di conio; (barre nere): contenuto di argento del core [11]; (barre grigie): contenuto di argento del core [12].

Appare chiaro che i denarii del periodo di Augusto mostrano un alto grado di finezza e nessun arricchimento superficiale, in quanto il contenuto di argento risulta pari al 98% in tutto il corpo della moneta, mentre il contenuto medio di rame è di solo lo 0.5%. Una leggera diminuzione del contenuto di argento nel core si riscontra nel secondo periodo (60 – 190 d.C.): la percentuale di argento diminuisce a circa il 93.4% mentre per il rame risulta di circa il 5.1%. Una maggiore differenza, infine, tra il contenuto di argento interno e quello superficiale è più evidente nelle monete del terzo periodo (III secolo d.C.), in accordo con quanto precedentemente detto: la percentuale di argento del corpo centrale delle monete decresce da

circa l'80% tra il 190 – 210 d.C. (sotto Settimio Severo) fino a meno del 10% durante gli anni 270 – 300 d.C. (Probus, Diocleziano), mentre in corrispondenza cresce il contenuto di rame. Al contrario, la percentuale di argento superficiale continua a mantenersi significativamente più alta.

1.3 Tecniche di "argentatura"

Diverse analisi metallografiche hanno mostrato chiaramente come fosse stato possibile nell'antichità che un nominale argenteo subisse uno svilimento dell'intrinseco, evidentemente allo scopo di economizzare sull'uso dei metalli preziosi. La prima preoccupazione delle autorità emittenti era, però, quella di mantenere inalterata la fiducia del pubblico cercando di far apparire, quindi, i nuovi tipi simili quanto più possibile ai precedenti. A tale scopo, si faceva ricorso a tecniche di imbiancatura e argentatura [13-16].

Un comune problema dei numismatici è quello relativo alla legalità o meno di un pezzo "placcato" o bagnato in argento. Ci si trova, cioè, di fronte al problema di determinare se questo svilimento dell'intrinseco rientrava in operazioni di carattere inflazionistico o era il prodotto di comuni falsari. Ulteriore incertezza che riguarda lo strato superficiale sbiancato deriva dal dover decidere se tale strato era inteso originariamente, se cioè è una proprietà volontariamente prodotta al momento del conio per conferire alla moneta un aspetto brillante e un valore apparente ben al di sopra di quello reale, o se, invece, esso è il risultato di fenomeni naturali, quali processi di corrosione selettiva e arricchimento superficiale durante i secoli (figura 1.5), oppure se, infine, questo aspetto brillante è solo un'accidentale conseguenza delle normali regole di fabbricazione adottate per impoverire le leghe di argento.

Sfortunatamente, inoltre, la placcatura di argento è meno preservata di quella d'oro e la corrosione all'interfaccia tra l'argento e il metallo di base può distruggere l'evidenza di come la placcatura sia stata applicata. La situazione è complicata dal fatto che molte delle superfici metalliche bianche su monete così dette "argentate" sono in realtà prodotte da stagno o da piombo [14].

Il preferibile approccio metallurgico al problema dei numismatici consiste nella determinazione degli attuali materiali che costituiscono la superficie e l'interno delle monete e

nell'individuazione di un eventuale legame tra tali zone: la composizione e la struttura dei metalli degli strati superficiali, cioè, possono essere confrontate con quelle del "core" della moneta, al fine di determinare se essi abbiano origine separata o derivino dai costituenti delle leghe di base [14-16]. Nel primo caso si parla di *suberazione* delle monete, mentre nel secondo caso si parla di processi di *imbiancatura*.

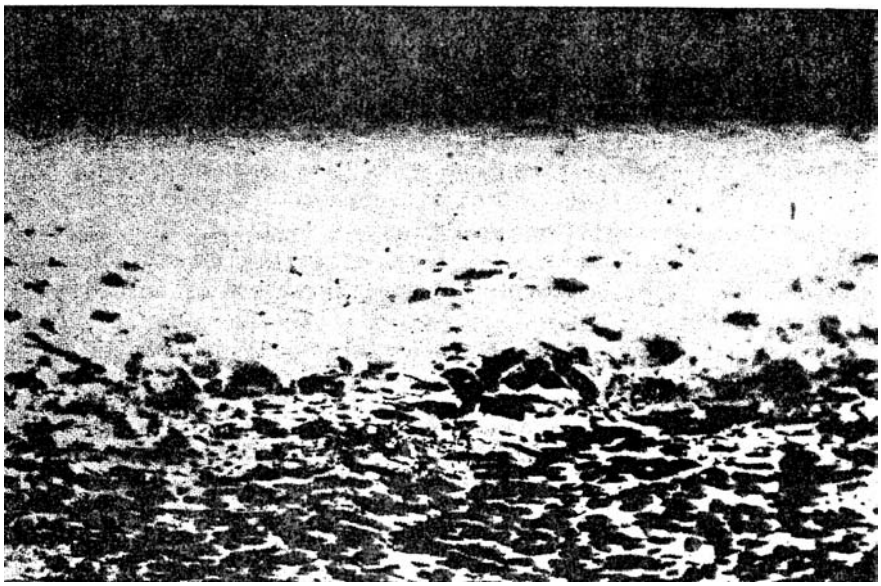

Figura 1.5: sezione di un denarius corroso. Percentuale media di argento attuale: 53%. Percentuale di argento nel core: 45%. Lo strato di argento appare evidente sull'iniziale lega di grani di rame (in nero). Un sottile strato corroso separa le due regioni.

1.3.1 La suberazione

La suberazione è uno dei metodi più antichi, utilizzato già per le monete del IV secolo a.C., con cui si cercò di conservare alto il valore nominale delle monete di argento nonostante il modestissimo valore intrinseco [17].

In genere, un'importante caratteristica delle monete argentate prodotte nei primi periodi è che lo strato di argento superficiale risulta molto più spesso di quello presente sulle monete romane dei periodi tardo imperiali: uno spessore di 100 – 200 μm contro i 5 μm delle superfici di

argento delle monete placcate del IV secolo d.C. [14]. Per risalire alle tecniche utilizzate dagli antichi, la mancanza di fonti ha reso necessario il ricorso alla metallografia che ha fornito una serie di risposte di notevole interesse.

Il primo metodo di suberazione sembra consistesse nell'immergere un dischetto di rame riscaldato in argento fuso, ripetendo l'operazione più volte allo scopo di eliminare le tracce delle tenaglie utilizzate per l'operazione e distribuire in modo uniforme il metallo prezioso sul tondello. Un sistema più complesso era basato sulla foderatura del dischetto di rame tramite una lamina di argento. In tal caso, la lamina di metallo nobile lo fasciava come un incarto ed il punto o i punti di sutura che venivano a trovarsi su una delle due facce venivano saldati utilizzando una lega eutettica. Un ulteriore forte riscaldamento e il colpo di conio avrebbero cancellato ogni irregolarità alla superficie.

Il dischetto di rame poteva, inoltre, anche essere ricoperto da due lamine di argento preventivamente scodellate, una per il dritto e l'altra per il rovescio della moneta, e la linea di contatto sui bordi saldata o tramite una lega eutettica o per forte riscaldamento dopo la coniazione (figura 1.6) [14-16].

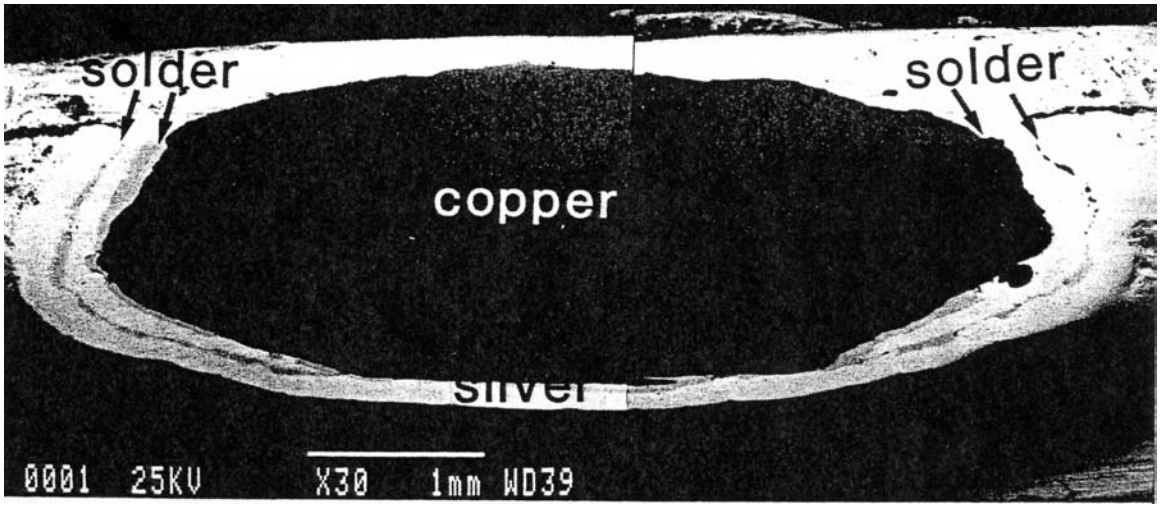

Figura 1.6: sezione lucida della superficie di una moneta di Bisanzio (400 a.C.), in cui sono evidenti le tracce di saldante lungo le linee di contatto delle due lamine di argento con cui è stata foderato il core di rame [16].

Altri metodi proposti in passato, quali quello di cospargere con lega eutettica in polvere le superfici e poi scaldarle fino al punto di fusione di questa, non sembrano credibili dal momento che resterebbe il problema di come mantenere la polvere aderente al dischetto di rame e, comunque, sulla moneta ne resterebbero evidenti le tracce. Allo stesso modo, l'argentatura tramite amalgama di argento–mercurio sarebbe da escludere per l'alto costo di quest'ultimo elemento.

Anche quando, verso la metà del III secolo d.C., le tecniche di argentatura erano ormai metodi consolidati, il graduale svilimento dei nominali in argento, che portò la percentuale di questo metallo al di sotto del limite minimo necessario per l'imbiancatura, rese necessario nuovamente ricorrere all'applicazione diretta del metallo sul tondello prima della coniazione. Secondo gli studi condotti da Cope sugli antoniniani del tardo III secolo d.C. [14], le pellicole di argento sulla superficie delle monete erano realizzate per immersione non già nell'argento fuso ma in una miscela di cloruro di argento (minerale che fonde a 455 °C) con tenui presenze di piombo, rame e stagno. A causa della maggiore stabilità del cloruro di rame rispetto a quello di argento, si assisteva ad una sostituzione superficiale preferenziale di atomi di rame con atomi di argento.

Le ragioni che rendono plausibile l'ipotesi che il procedimento effettivamente adottato fosse proprio quello appena descritto sono legate al fatto che, a quei tempi, vi era ampia disponibilità di minerale ricco di cloruro di argento, la *cerargirite*, e che, avendo quest'ultimo una temperatura di fusione relativamente bassa, tale procedimento risultava rapido ed economico.

Infine, su alcuni piccoli bronzi post-costantiniani della seconda metà del IV secolo si notano spesso tracce che potrebbero sembrare resti di argentatura. Tuttavia, dalle analisi del Cope [14], risulta trattarsi invece del piombo contenuto nei tondelli che, essudando al riscaldamento prima della battitura, era poi spianato per battitura sulla superficie.

1.3.2 L'imbiancatura

Nella pubblicazione del Cope [14], inoltre, viene argomentato, sulla base di copiose e ben fondate indagini chimico–fisiche e metallurgiche, che, finché la lega rame–argento impiegata per la produzione di monete conteneva una percentuale di argento non inferiore al 15–20 %, la

tecnologia della monetazione romana fu in grado di realizzare un arricchimento superficiale di metallo nobile senza far uso alcuno di processi di suberazione: lo strato di argento superficiale veniva, cioè, ricavato direttamente dal metallo nobile presente nel corpo della moneta.

La ragione scientifica per cui fu possibile ottenere questo risultato è schematizzata in figura 1.7 (a) ed è in primo luogo basata sul fatto che, allo stato solido, argento e rame sono perfettamente solubili solo nel caso in cui uno dei due elementi sia presente in proporzioni estremamente modeste.

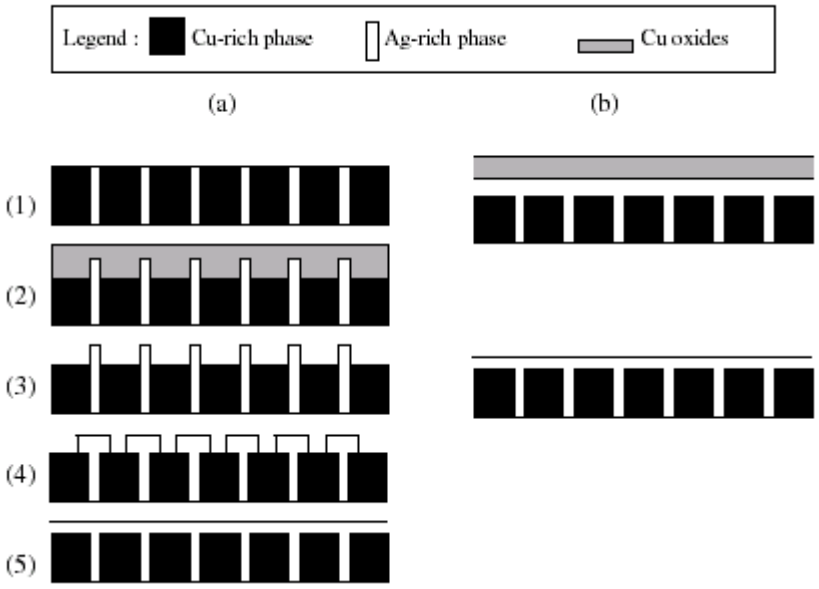

Figura 1.7: rappresentazione schematica dell'arricchimento superficiale in argento proposto da Cope [14] (a) e da Beck [18] (b).

Questo implica, nella maggior parte dei casi, che ogni lega di tali metalli non ha una struttura omogenea ma risulta costituita da zone microscopiche ricche rispettivamente di argento e rame che, di conseguenza, posseggono proprietà di corrosione e ossidazione molto diverse. Nei glomeruli di metallo fusi per la preparazione di tondelli, tali micro-zone si trovavano esposte, ad alta temperatura, all'azione ossidante dell'atmosfera. In queste condizioni, le zone ricche di rame si ricoprivano rapidamente di uno strato più esterno di ossido di rame (Cu_2O) e di uno più interno di ossidulo di rame (CuO). Durante la fase di raffreddamento, i diversi coefficienti di espansione della lega metallica e del doppio strato di ossidi di rame potevano essere causa di

un parziale sfaldamento di questi ultimi sulla superficie delle monete. Questi processi lasciavano delle depressioni nelle fasi ricche di rame in superficie e delle conseguenti prominenze di argento. Lo spianamento per martellatura di tali prominenze di argento sul tondello e il processo finale di coniazione consentivano la formazione di uno strato argenteo superficiale sostanzialmente compatto e continuo.

Partendo, tuttavia, da una lega avente un contenuto di argento minore del 12%, secondo Cope, questa tecnica non fu più in grado di realizzare una copertura argentea sufficientemente omogenea e, per imbiancare in modo efficace la moneta, si rese necessario ricorrere nuovamente a processi di argentatura.

Recentemente sono stati ripresi gli studi sulle possibili tecniche di arricchimento superficiale in argento delle monete antiche [18]. A tale scopo, gli autori sono riusciti a riprodurre in laboratorio degli standard che presentano una struttura simile a quella delle antiche monete romane di bronzo argentato, come sarà di seguito dettagliatamente spiegato. I processi impiegati che hanno permesso di giungere a questi risultati suggeriscono che la composizione superficiale delle monete è una funzione esclusivamente del contenuto iniziale di argento nella lega.

Ciascun campione è stato preparato esclusivamente con i due elementi di interesse, argento e rame, nelle seguenti percentuali: 80/20 (campione A); 72/28 (campione B); 50/50 (campione C); 30/70 (campione D) - %Ag/%Cu. Il peso degli standard era di circa 3.7 g, simile cioè a quello delle antiche monete romane. I metalli sono stati posti in un crogiolo freddo, riscaldati a 1200 °C per 15 minuti e successivamente lasciati raffreddare nella fornace stessa. Tutti i processi sono stati eseguiti in aria.

In figura 1.8 sono mostrate le microstrutture di due dei campioni realizzati (campione A e campione D). Quando i campioni vengono raffreddati, nelle leghe Ag–Cu si produce una separazione di fase e la microstruttura del core è per ciascun campione in accordo con la struttura aspettata in base al diagramma di fase relativo alle leghe considerate: il campione A presenta, quindi, un core con una fase ricca di argento (Ag > 91.2%), mentre nel campione D la fase primaria è quella ricca di Cu (Cu > 92%). In entrambi i campioni, inoltre, i grani (o dendriti) sono immersi nella fase eutettica (72% Ag).

D'altra parte, in addizione alla formazione delle normali dendriti, vengono osservati anche fenomeni di segregazione alla superficie delle leghe, per la cui dettagliata discussione si rimanda all'appendice C, che determinano la formazione di strati superficiali la cui percentuale di argento dipende dall'iniziale composizione del core: la segregazione normale risulta responsabile di un'abbondante concentrazione di fase ricca di Ag (Ag > 91.2%) sulla superficie di una lega ricca di argento (Ag>72%), mentre la segregazione inversa può essere la causa della formazione di uno strato eutettico sulla superficie di leghe la cui concentrazione iniziale di argento è inferiore al 72%.

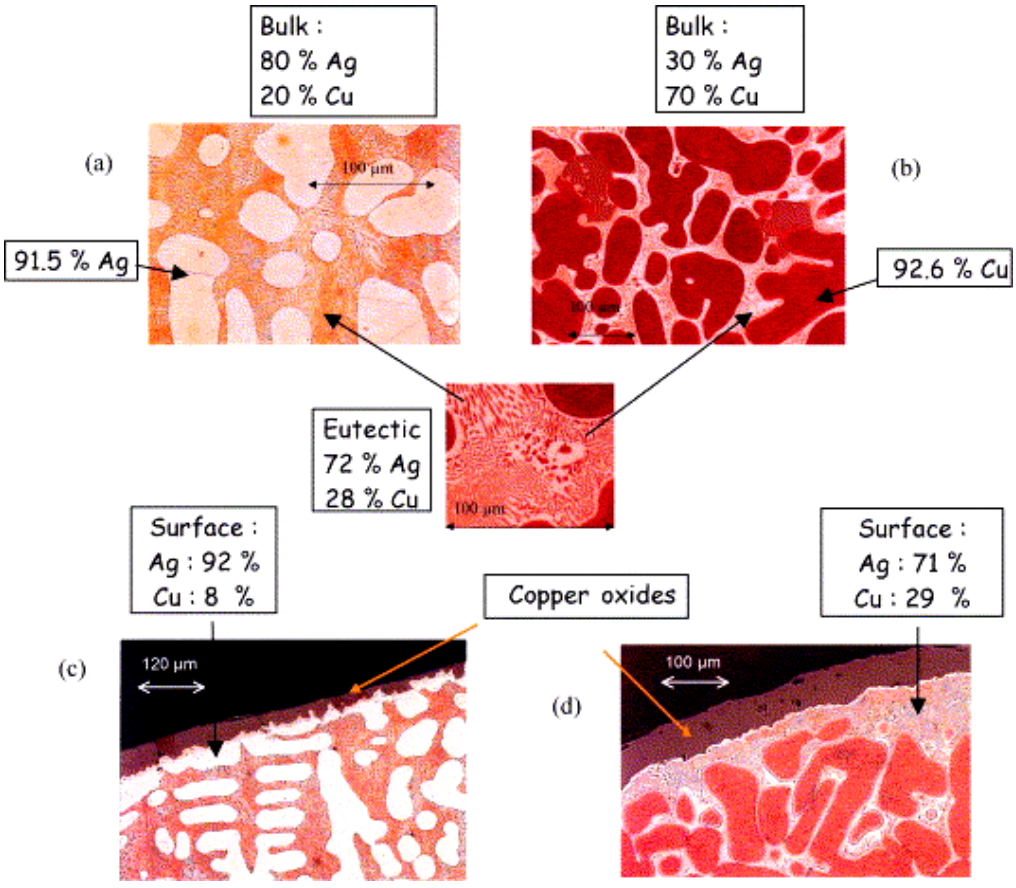

Figura 1.8: microstruttura di due leghe argento – rame. (a) e (c): core e superficie di una lega all'80% Ag – 20% Cu. (b) e (d): core e superficie di una lega al 30% Ag – 70% Cu [18].

Come è evidente nella figura 1.8, infatti, nel campione A si accumulano in superficie grani ricchi di argento tra loro connessi e che, quindi, formano uno strato compatto e continuo con un contenuto di Ag del 91.5% e uno spessore di 20 – 80 µm. Il campione D è coperto, invece,

da uno strato continuo e regolare di fase eutettica (~72% Ag) di spessore pari a 10 – 40 μm. In entrambi i casi, gli strati superficiali sono connessi con la fase eutettica del core dei campioni e, inoltre, viene sempre osservata sulla superficie di ciascuno standard la formazione di uno strato di ossido di rame.

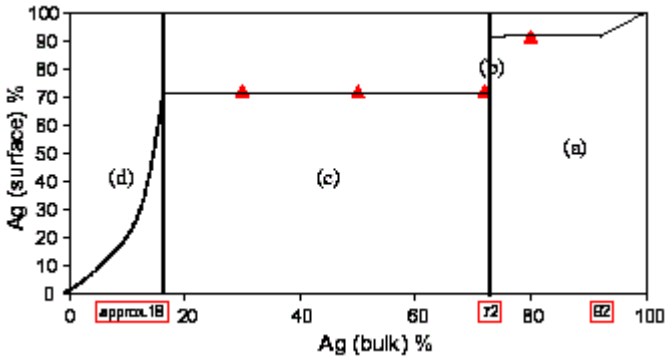

Figura 1.9: contenuto superficiale di argento dei campioni realizzati in laboratorio in funzione del contenuto di argento del core. Le lettere (a) – (d) fanno riferimento alla figura 4.8 [18].

Nelle figure 1.9 e 1.10, infine, è mostrata la percentuale di argento superficiale in funzione della composizione iniziale degli standard prodotti: si possono distinguere tre zone principali, separate da un lato dalla composizione eutettica (Ag_{bulk}=72%) e dall'altro da una concentrazione Ag_{bulk}~18%:

a. per leghe argento–rame con più del 72% Ag, la composizione della superficie segue la composizione della fase primaria ricca di argento (Ag=92%);

b. per leghe argento–rame con meno di 72% Ag, la composizione superficiale presenta una composizione eutettica (Ag=72%), finchè la continuità dello strato eutettico è preservato (figura 1.10 d);

c. per contenuti molto bassi di argento, (Ag<15 – 20%), la percentuale dell'elemento nobile sembra essere troppo bassa per la formazione di uno strato continuo eutettico superficiale.

In questo caso, quindi, il risultante strato superficiale appare sottile e poroso e la composizione superficiale è media tra la fase eutettica e quella ricca di rame.

Per finire, i campioni realizzati sono stati analizzati tramite differenti tecniche e i risultati mostrano un notevole accordo con quelli relativi ad autentiche monete romane (figura 1.11).

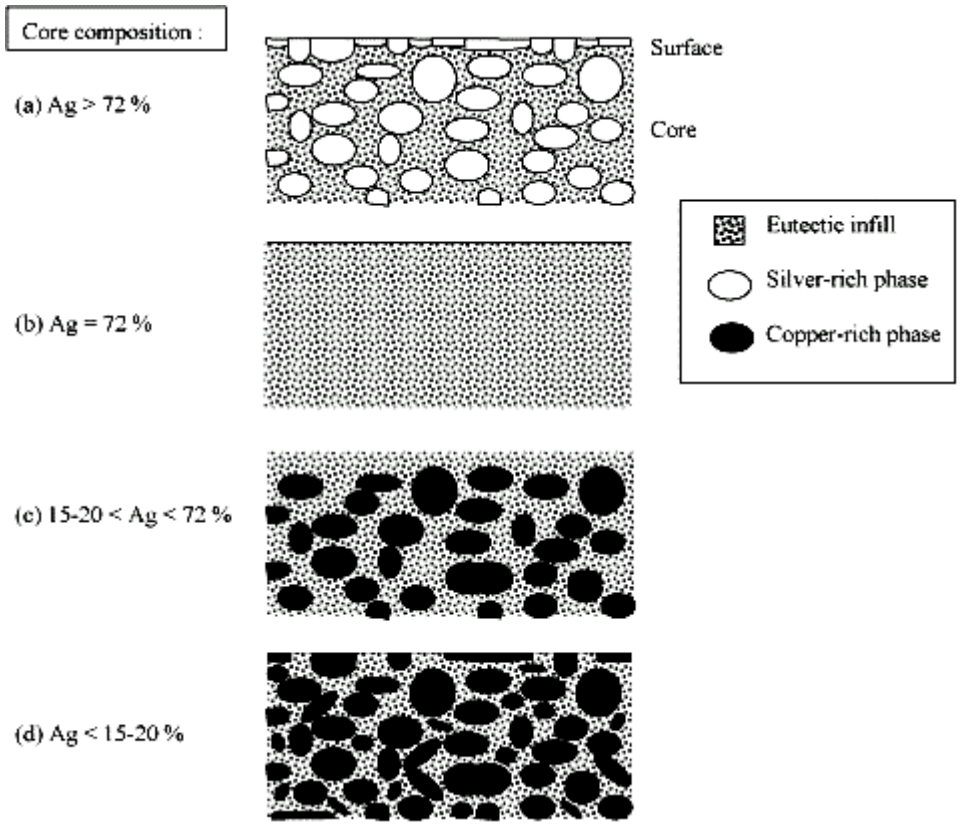

Figura 1.10: rappresentazione schematica della superficie delle leghe Ag–Cu [18].

Il modello di arricchimento proposto tiene conto di tutti i tipi di fenomeni che possono avvenire durante i primi passi della fabbricazione di una moneta. Questo modello, pertanto, sembra suggerire che la formazione dello strato superficiale compatto e continuo arricchito in argento, nelle leghe costituenti le monete antiche, è ottenuto direttamente durante i primi passi della fabbricazione delle monete (figura 1.7 b) e, a differenza del processo proposto da Cope [14], non è necessario procedere al successivo step di martellatura.

Per bassi contenuti di argento (Ag<15–20%), invece, si può ipotizzare che sia nuovamente valido il modello di Cope [14], dal momento che la struttura che si ottiene, mostrata in figura 1.10 (d), è simile a quella da lui descritta (figura 1.7 a).

L'arricchimento, infine, può essere ulteriormente accentuato da addizionali riscaldamenti e da corrosione, fenomeni che avvengono nelle fasi successive alla fabbricazione delle monete, e che saranno dettagliatamente descritti nel capitolo 2.

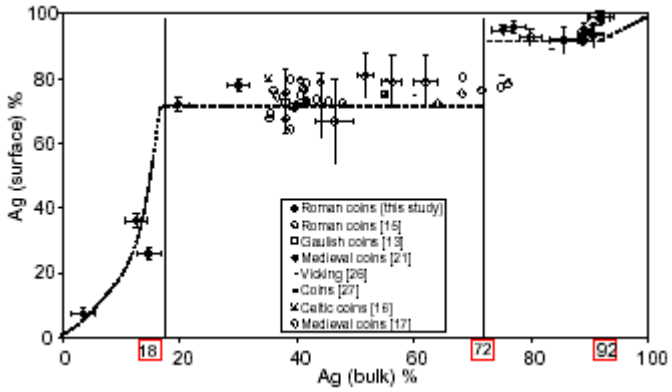

Figura 1.11: composizione superficiale in funzione della composizione del core di monete in lega argento–rame [18].

Capitolo 2

Processi naturali di arricchimento superficiale

Nel presente capitolo ci si soffermerà in dettaglio sulla descrizione delle proprietà strutturali e tecnologiche che derivano dai trattamenti termici, cui eventualmente un manufatto metallico è sottoposto durante le fasi di realizzazione, e dei processi naturali che possono modificare le leghe metalliche nel corso dei secoli, rendendo la composizione superficiale disomogenea e anche totalmente differente da quella interna. Un breve accenno sarà anche dedicato alla descrizione della struttura e della composizione delle patine che generalmente ricoprono la superficie dei manufatti metallici.

2.1 Segregazione

Spesso, le proprietà fisiche e, in particolare, il comportamento meccanico di una lega solida dipendono dalla sua microstruttura. In generale, a seconda della composizione iniziale, si

possono ottenere diversi tipi di microstrutture in seguito ad un lento raffreddamento della lega che appartiene ad un sistema binario eutettico, come sarà dettagliatamente descritto in appendice C.

In una lega binaria, in cui i due elementi di alligazione siano completamente miscibili allo stato liquido e presentino, allo stato solido, parziale o completa solubilità, la solidificazione inizia con la separazione di cristalli di soluzione solida aventi una concentrazione dell'elemento soluto inferiore rispetto a quella presente nel liquido. Tale fenomeno comporta, di conseguenza, un aumento della concentrazione in soluto del liquido ancora presente. All'abbassarsi della temperatura, la concentrazione del liquido, rispetto all'elemento soluto, aumenta ed il punto rappresentativo si sposta, nel diagramma di stato, lungo la linea del *liquidus*, mentre la composizione del solido varia, se il raffreddamento avviene in equilibrio termodinamico e la diffusione è perfetta tra le due fasi, lungo la linea del *solidus*, raggiungendo, via via per diffusione allo stato solido, l'equilibrio termodinamico liquido–solido [19].

Tuttavia, le condizioni di realizzazione dell'equilibrio termodinamico necessitano di velocità di raffreddamento molto lente, in modo che, ad ogni istante, ognuna delle fasi presenti possa essere considerata come chimicamente omogenea. L'omogenizzazione è, d'altra parte, assicurata dai fenomeni di diffusione che sono più lenti in fase solida che in fase liquida e permettono di descrivere qualitativamente il fenomeno della segregazione.

Queste condizioni, però, sono raramente realizzate. Nella pratica, infatti, la solidificazione di una lega è molto rapida, per cui non è possibile raggiungere l'equilibrio termodinamico. Ne consegue che i cristalli di soluzione solida che crescono nel liquido presentano un gradiente di concentrazione, rispetto all'elemento soluto, che cresce dal centro alla periferia. Con riferimento al diagramma di fase schematizzato in figura 2.1, si può notare che alla temperatura T si ha la presenza, quindi, di un liquido omogeneo di composizione x_l e di una fase solida, formata da grani di composizione eterogenea, che va da $(x_s)_c$ del cuore del grano fino a x_s dell'interfaccia. Si verificano, cioè, fenomeni di segregazione a livello microstrutturale, *microsegregazione*, la cui presenza ha delle conseguenze negative sulle proprietà delle leghe.

Tale segregazione può, tuttavia, essere eliminata ricorrendo ad una *ricottura di omogeneizzazione* che consiste, dopo un eventuale ritorno alla temperatura ambiente, in una permanenza del metallo alla temperatura più elevata possibile senza che si abbia fusione parziale per un tempo

opportuno. Si verifica, così, per diffusione allo stato solido, l'omogeneizzazione e la solubilizzazione delle fasi segregate e la lega assume la struttura di equilibrio.

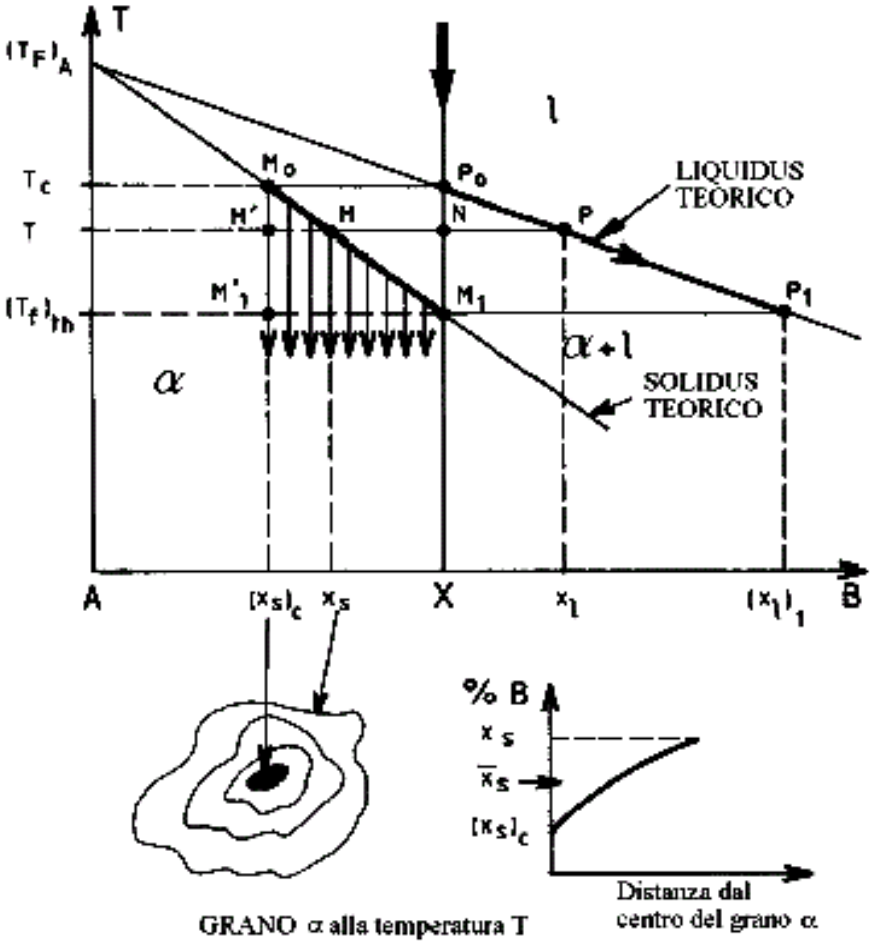

Figura 2.1: diagramma schematico del raffreddamento in condizioni di non equilibrio, che causa la segregazioni in soluzioni solide [19].

Accanto a questi fenomeni può verificarsi anche la presenza di fenomeni di segregazione a livello macroscopico, che consistono in un'eterogeneità chimica del lingotto [20]. La macrosegregazione è dovuta all'esistenza di un gradiente termico nel lingotto e al fatto che la solidificazione non avviene in maniera simultanea in tutti i punti. Le zone che solidificano per ultime hanno tendenza ad arricchirsi in elementi basso fondenti.

Nel caso di leghe contenenti elevate percentuali di piombo, come nel caso della statuaria romana del periodo imperiale, il fenomeno della macrosegregazione di questo elemento può assumere un aspetto rilevante. Inoltre, entrambi i fenomeni di micro e macrosegregazione possono ritenersi in parte responsabili dei processi di arricchimento superficiale di elementi nobili nelle monete antiche.

In un recente studio [21], infatti, sono state analizzate 26 monete greche di bronzo, provenienti dalla zecca di Siracusa (342 – 216 a.C.), tramite la tecnica XRF utilizzando due sorgenti radioattive, ^{109}Cd e ^{241}Am, che emettono raggi X a diversa energia. Data la differente profondità di penetrazione dei raggi X con l'energia, questo metodo consente di analizzare diversi spessori nelle monete e, di conseguenza, di evidenziare la presenza di un eventuale arricchimento superficiale.

Nella figura 2.2 sono riportate le concentrazioni di stagno ottenute con le due sorgenti: i risultati sono praticamente coincidenti. Inoltre, il contenuto di stagno in superficie mostra forti variazioni anche tra monete appartenenti alla stessa zecca e al medesimo periodo (monete 6 e 8; 14 e 15; 22 e 23), il che tenderebbe ad escludere un intenzionale arricchimento superficiale.

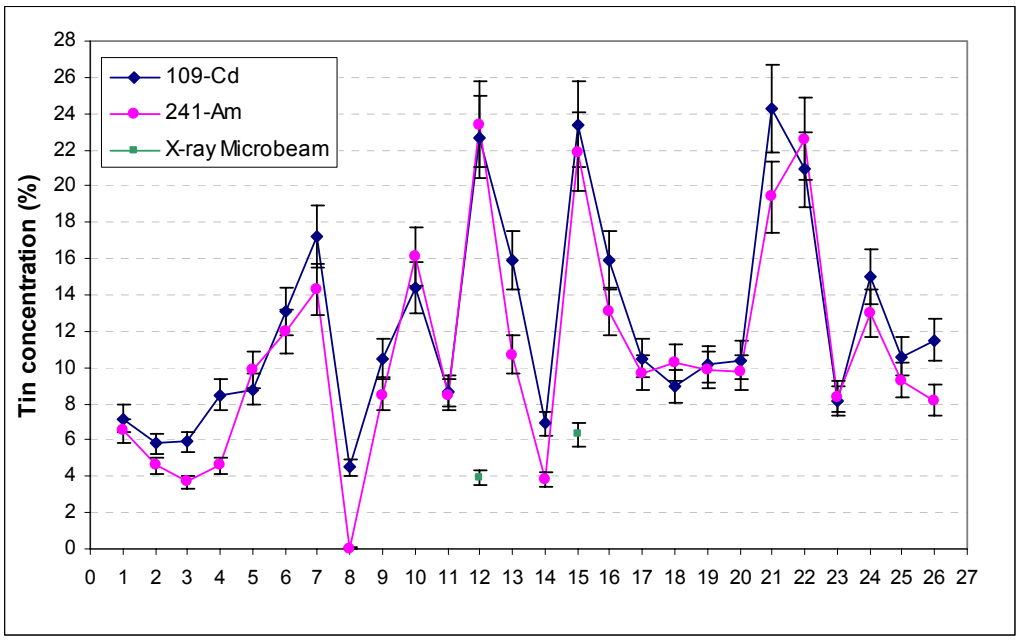

Figura 2.2: confronto tra le concentrazioni di stagno ottenute tramite l'impiego delle due sorgenti radioattive, ^{109}Cd e ^{241}Am. Sono anche riportati i risultati ottenuti in maniera distruttiva sul core delle monete 12 e 15.

Infine, per due delle monete che presentavano la maggiore concentrazione di stagno (monete 12 e 15), sono state effettuate analisi distruttive, perforando i campioni fino a 400 μm di profondità e analizzandone le polveri con il microfascio XRF. I risultati, riportati nello stesso grafico, evidenziano un forte arricchimento superficiale, dal momento che il contenuto interno di stagno risulta circa 4 volte inferiore rispetto a quello presente in superficie.

D'altra parte, il fatto che i risultati ottenuti con le due sorgenti di cadmio e americio coincidano indica che la composizione dello strato superficiale, di spessore pari a qualche decina di μm, si presenta piuttosto omogenea in ciascuna delle monete analizzate. Questa caratteristica escluderebbe l'ipotesi che l'arricchimento superficiale sia dovuto a fenomeni di corrosione indicando, invece, un processo di segregazione connesso alla solidificazione della lega.

2.2 Corrosione

Quasi tutti i metalli si trovano nella crosta terrestre sotto forma di composti (ossidi, solfuri, carbonati, solfati, silicati, ecc.) e solo alcuni si possono trovare allo stato metallico puro, come l'oro e l'argento. I prodotti di corrosione dei metalli sono i medesimi composti che si ritrovano in natura come minerali: ciò indica che tali composti sono più stabili dei metalli stessi dai quali si originano e, pertanto, questi ultimi tendono, per corrosione, ad assumere lo stato più stabile. I fenomeni corrosivi possono distinguersi in due gruppi fondamentali [20]:

- corrosione chimica, che si origina per reazione diretta di un metallo con determinati agenti chimici, quali ossigeno, anidride carbonica, acido solforico, ecc.

- corrosione elettrochimica, che avviene, invece, in presenza di acqua o umidità ed è caratterizzata dalla presenza di ioni metallici in soluzione, dal passaggio di correnti elettriche (elettroni) nella fase metallica e migrazione di ioni nella soluzione.

Ovviamente, la superficie dei manufatti metallici ed, in particolare, delle monete è la zona più esposta agli agenti esterni ed è, quindi, quella che risulta maggiormente influenzata da fenomeni di corrosione che ne possono alterare la composizione fino a renderla estremamente disomogenea e anche molto differente da quella del corpo centrale, come sarà dettagliatamente discusso nei prossimi paragrafi.

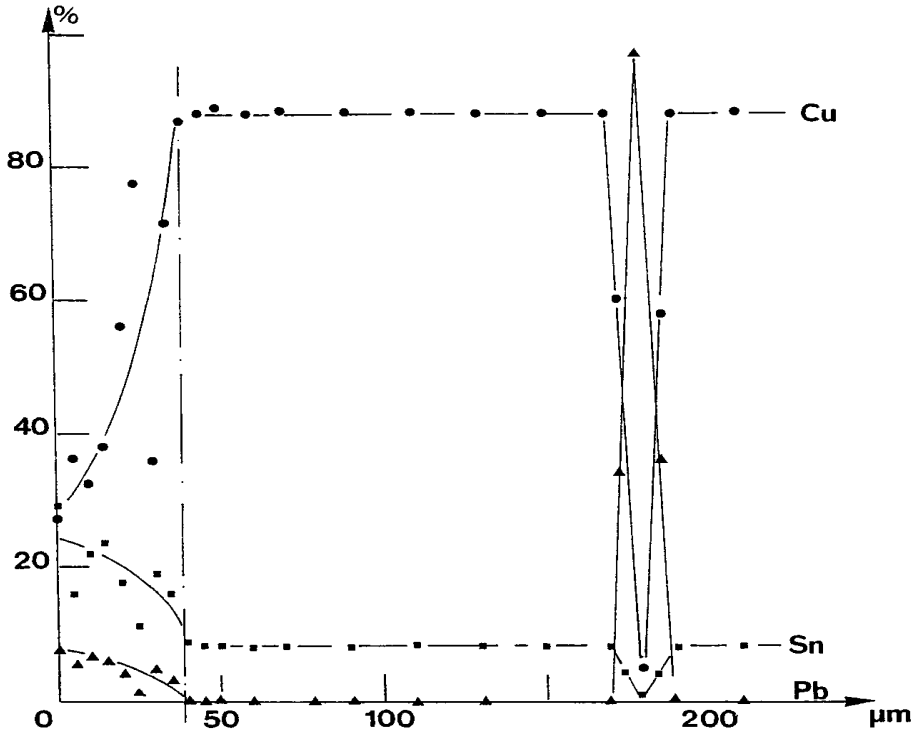

Figura 2.3: profili di concentrazione per rame, stagno e piombo in una moneta romana (Sesterzio, Gordiano III, 240 d.C.) (lato 1) [7].

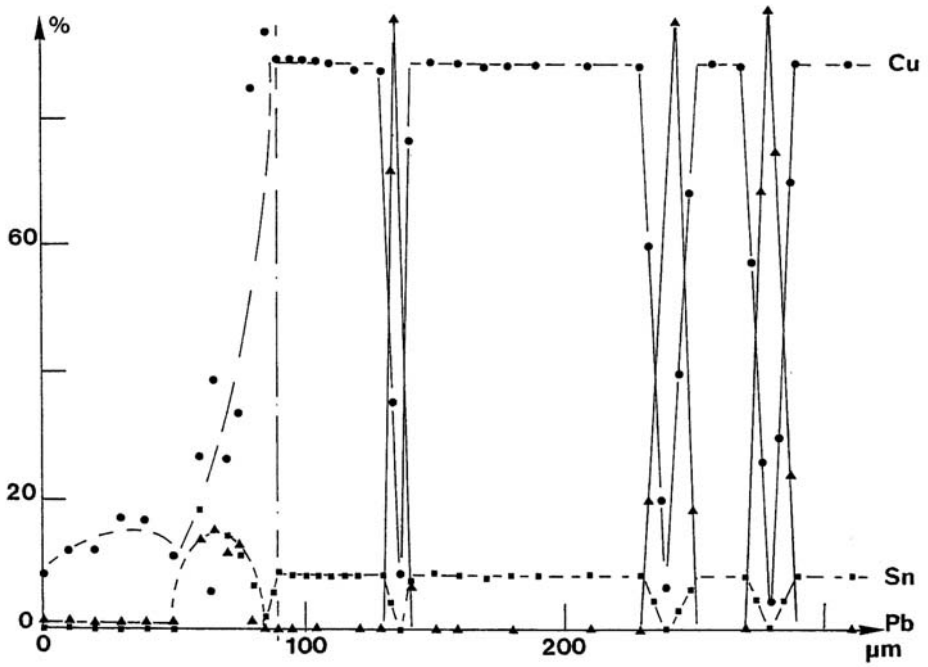

Figura 2.4: profili di concentrazione per rame, stagno e piombo in una moneta romana (Sesterzio, Gordiano III, 240 d.C.) (lato 2) [7].

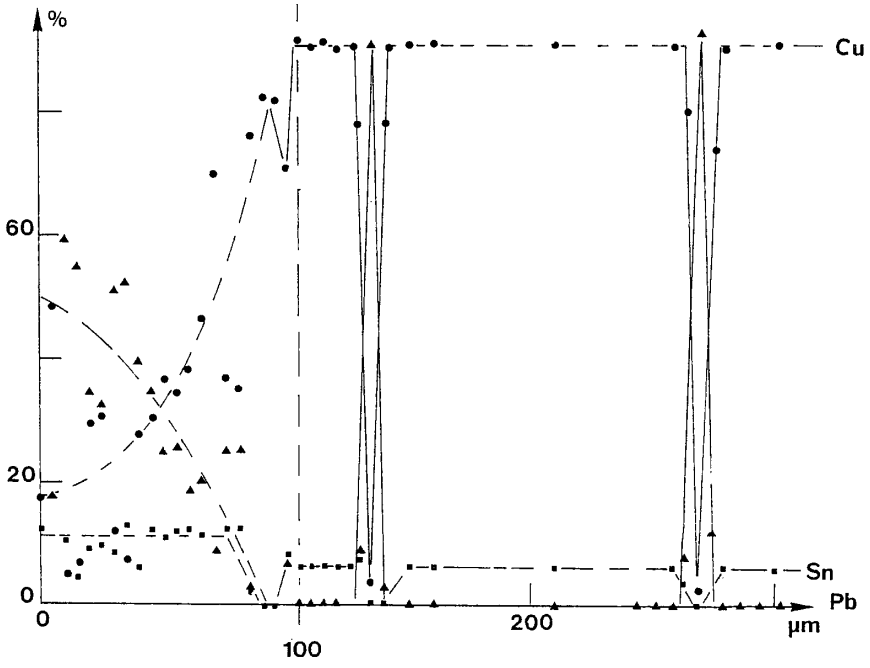

Figura 2.5: profili di concentrazione per rame, stagno e piombo in una moneta romana (Sesterzio, Filippo I, 244–249 d.C.) (lato 1) [7].

Quanto detto appare evidente se si osservano le figure 2.3–2.5, in cui sono mostrati i profili delle concentrazioni di rame, stagno e piombo, in funzione della profondità (~300 μm), in monete romane del III secolo d.C., ottenuti tramite analisi distruttive sulle stesse [7]. Si può notare che lo strato superficiale corroso ha uno spessore variabile, che può raggiungere talvolta anche i 100 μm di profondità, e presenta una composizione estremamente differente da quella interna alla moneta. Ad esempio, la concentrazione superficiale di rame si presenta anche 4 volte inferiore rispetto a quella del corpo della monete, mentre, in genere, il contrario avviene per gli altri elementi, stagno e piombo. Infine, il confronto tra le figure 2.3 e 2.4 evidenzia la presenza di forti disomogeneità di composizione anche tra un punto e l'altro sulla superficie di una stessa moneta.

2.2.1 Corrosione nelle leghe rame – argento

Il rame è il metallo di maggiore interesse nel campo della metallurgia antica e dell'arte. Esso forma, per prolungata esposizione all'ambiente esterno, il più vasto gruppo di prodotti di alterazione o patine. È noto, infatti, fin dall'antichità, che la corrosione di materiali di rame o sue leghe provoca la formazione di spesse patine superficiali mineralizzate, le quali, in assenza di composti clorurati e di sfavorevoli condizioni ambientali, costituiscono un guscio relativamente protettivo sotto il quale il metallo può conservare la sua originale struttura e composizione.

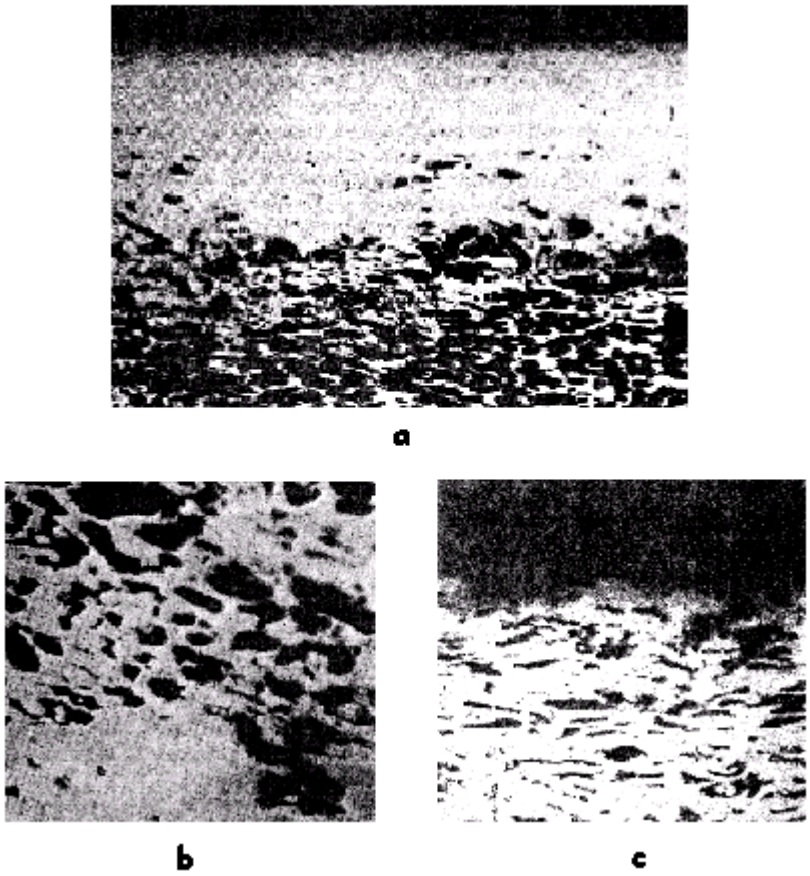

Figura 2.6: sezione di un denarius parzialmente corrotto. L'attuale percentuale media dell'argento è 53%, mentre nella parte centrale risulta del 43%. a) lo strato di argento appare sopra l'originale lega con grani di rame (in nero). Un sottile strato corroso separa le due regioni. b) dettaglio dello strato corroso che mostra la progressiva sostituzione dei grani di rame da parte dell'argento. c) dettagli di una parte dello strato di argento che mostra numerose tracce dei grani di rame originari [22].

Il rame è stato anche l'elemento con cui si sono coniate le prime monete della storia, legato a differenti altri elementi a seconda del valore di scambio delle stesse. Nelle monete costituite da una lega rame–argento, in particolare, si è sempre riscontrato un arricchimento superficiale dell'elemento nobile, sebbene la sua percentuale nel core non superasse talvolta il 2%, come abbiamo mostrato nel precedente capitolo. Nel corso del tempo, infatti, si può riscontrare una perdita variabile della specie più ossidabile, il rame, e la conseguente crescita in superficie della percentuale di argento (figura 2.6) che, come l'oro, non da' luogo in genere a formazione di

ossidi in quanto questi ultimi risultano meno stabili del metallo stesso. In quest'ambito, i fenomeni di corrosione giocano un ruolo importante, sebbene abbiano un peso trascurabile sulla variazione della composizione media del core [22].

Il più diffuso prodotto di corrosione presente nei manufatti di rame è l'ossido di rame, Cu_2O, di colore rosso cupo. All'interno delle monete, può avvenire la conversione dei grani di rame della lega in questo tipo di ossido. Nel complesso, la struttura della lega non varia: le particelle di ossido, cioè, occupano il posto degli originali atomi di rame, sebbene presentino un volume 1.7 volte più grande di quest'ultimo. Di conseguenza, man mano che procede l'ossidazione, è necessario che il composto Cu_2O diffonda verso la superficie, dove sarà eventualmente coinvolto nella formazione di altri prodotti di corrosione o eliminato. In seguito all'eliminazione delle particelle di ossido, inoltre, sulla superficie delle monete si manifesta frequentemente la formazione di numerose cavità, in genere limitate al volume stesso dei grani e fortemente localizzate.

Il processo di corrosione descritto comporta, pertanto, un importante arricchimento nelle zone superficiali del contenuto di metallo nobile, argento, a causa della quasi completa scomparsa delle particelle di rame in tale zona.

2.3 Diffusione

La prima causa di diffusione di un determinato elemento in un manufatto metallico è ascrivibile alla presenza di un gradiente di concentrazione determinato, ad esempio, dalla progressiva eliminazione di tale elemento in superficie per corrosione, come sopra descritto. Pertanto, un simile meccanismo non può coinvolgere l'argento e altri metalli nobili, eccetto che nel caso di originale segregazione.

Analogamente alla corrosione, inoltre, il ruolo della diffusione diventa trascurabile nell'interno della moneta [22].

Il meccanismo di diffusione nelle monete può anche originarsi a causa dell'esistenza di un gradiente di stress interno, prodotto al momento del conio, che controlla la relativa posizione degli atomi costituenti una lega. In genere, questi hanno attitudine a migrare verso regioni di

minore stress, localizzate soprattutto in prossimità della superficie della moneta. Questa diffusione causa locali riarrangiamenti senza nessuna perdita dei costituenti e, quindi, non ha alcuna influenza sulla composizione totale [22]. Tuttavia, questo tipo di diffusione gioca un ruolo fondamentale nell'etereogenità della composizione delle leghe monetarie antiche e nella concentrazione di impurezze in superficie.

La somma degli effetti, infine, dovuti ad entrambi i tipi di diffusione ed alla corrosione può generare un cambiamento talvolta spettacolare della composizione della lega in superficie. Infatti, in monete di rame e argento, la progressiva sostituzione da parte dell'argento, diffuso in condizioni di stress, dei grani di rame della lega, gradualmente eliminati per corrosione, può portare alla formazione in superficie di uno strato compatto di argento che può raggiungere localmente uno spessore di 200 μm.

Un meccanismo di questo tipo può, quindi, essere responsabile dell'aspetto brillante di molte antiche monete così dette "argentate".

2.4 Patine

Spesso la superficie degli oggetti metallici risulta ricoperta da patine naturali la cui natura, composizione chimica e struttura dipendono dal tipo di metallo o lega costituente il manufatto, dalla tecnologia impiegata per la sua realizzazione, dall'ambiente in cui il manufatto stesso si è trovato esposto nel corso dei secoli, dal tipo di atmosfera (condizioni climatiche) o dalla natura del terreno (oggetti rimasti interrati).

Uno strato di patina è generalmente costituito da una concrezione di sostanze esogene, provenienti cioè dal terreno, dall'atmosfera e dai prodotti di alterazione del sottostante metallo.

Sul manufatto possono anche essere presenti sostanze organiche o carboniose di origine biologica. Superficialmente, infine, possono essere presenti incrostazioni calcaree, grani silicei e le più diverse sostanze.

La struttura e composizione della patina, inoltre, varia notevolmente spostandosi dalla superficie esterna all'interfaccia con il metallo [20] (figura 2.7). Sui manufatti di bronzo, ad esempio, gli strati di patina possono essere generalmente suddivisi in tre zone sovrapposte a

struttura nettamente differenziata:

1. la zona più interna è caratterizzata dalla coesistenza di metallo inalterato e dai prodotti di corrosione che conservano la struttura granulare del metallo preesistente. I prodotti di corrosione di questo primo strato, di colore rosso più o meno intenso, sono costituiti da ossido di rame, ossidi di stagno e cloruri finemente frammisti.

2. Procedendo verso l'esterno, si osserva una seconda zona, che può raggiungere anche un notevole spessore, a struttura nettamente stratificata costituita da zone compatte di ossido di rame, Cu_2O, alternate a zone biancastre di ossidi di stagno e zone spugnose in cui sono presenti cloruri. In questo strato si verifica la parziale trasformazione e separazione dei diversi costituenti con perdita, per diffusione nel terreno, di eventuali sali solubili.

3. Il terzo strato, quello più esterno, è generalmente il più sottile e risulta costituito da carbonati di rame, da solfati e da cloruri. Inoltre, dal momento che è anche lo strato più esposto all'atmosfera e agli agenti esterni, possono essere presenti su di esso i più svariati composti, tipo fosfati, ossalati, ecc..

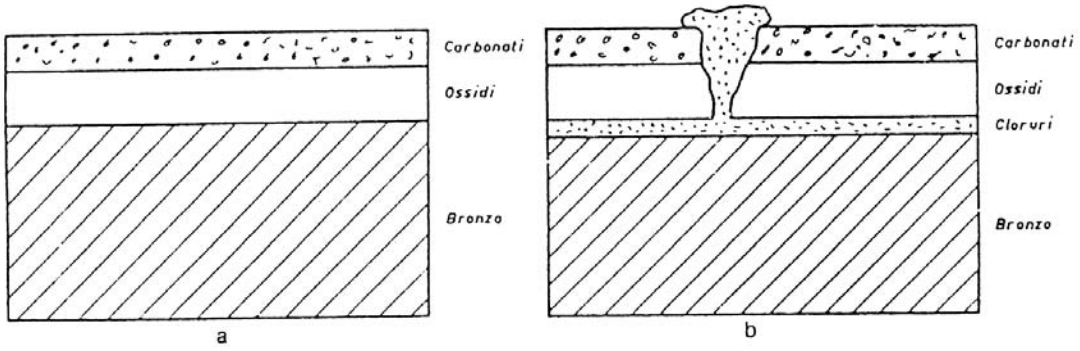

Figura 2.7: a) rappresentazione schematica della distribuzione dei prodotti di corrosione su di un manufatto di bronzo. b) in presenza di cloruri può prodursi a diretto contatto con il metallo ancora integro un sottile strato di cloruri che, in presenza di umidità, può dar luogo ad efflorescenze polverulenti color verde di cristalli di paratacamite [20].

Concludendo, quindi, si può dire che le patine superficiali sono costituite da una zona di ossidazione, comprendente i primi due strati appena descritti, e da una zona più esterna in cui gli ossidi reagiscono con l'ambiente dando luogo alla formazione di carbonati, solfati, ecc..

In alcuni casi, inoltre, in cui la corrosione si sviluppa in ambienti particolarmente ricchi di cloruri, può essere presente a diretto contatto con il metallo, ancora integro, un sottile strato di cloruri di rame che, in presenza di umidità, produce la rottura dello strato superficiale di ossidi, dando luogo alla comparsa in superficie di efflorescenze color verde di cristalli di paratacamite.

Nei bronzi contenenti anche piombo come elemento di alligazione, infine, i granuli di piombo man mano che vengono aggrediti dagli agenti esterni danno luogo alla formazione di ossidi e carbonati che si localizzano negli strati più superficiali.

Capitolo 3

DPAA (Deep Proton Activation Analysis)

Nel presente capitolo, dopo un breve richiamo alla teoria relativa alle reazioni nucleari con particolare riferimento alle reazioni di nucleo composto, ci soffermeremo sulla descrizione del metodo DPAA, oggetto del lavoro di tesi. Particolare rilievo sarà dedicato, in questa sezione, all'importanza della tecnica in relazione allo studio dell'originaria composizione delle monete antiche.

3.1 Nucleo composto

Le reazioni nucleari possono essere classificate in differenti gruppi caratterizzati, fra l'altro, dalla natura delle particelle incidenti, dall'energia coinvolta nel processo e dal peso atomico del

nucleo bersaglio. Nel caso di particelle cariche di bassa energia (al di sotto della barriera coulombiana), il processo più probabile è la diffusione elastica, del tipo descritto da Rutherford nell'esperimento di diffusione di particelle alfa da parte del campo coulombiano del nucleo atomico. Ad energie basse, quindi, la barriera coulombiana previene ogni interazione nucleare apprezzabile tra le particelle cariche positivamente e i nuclei. Le sezioni d'urto di reazioni nucleari con protoni, ad esempio, sono estremamente basse per energie minori di 0.1 MeV, tranne in pochi casi in cui sono coinvolti nuclei molto leggeri.

Al crescere dell'energia delle particelle cariche incidenti, aumenta in corrispondenza la loro capacità di penetrare il campo nucleare, dove predomina l'interazione forte a corto raggio d'azione che si esercita tra i nucleoni. Lo ione può, a questo punto, essere diffuso elasticamente e/o anelasticamente in modo diretto dal campo nucleare, nel qual caso il tempo di interazione è breve, pari al tempo di transito attraverso il nucleo bersaglio ($10^{-21} \div 10^{-22}$ s), o può essere assorbito dal nucleo target, formando un sistema composto (per una più formale trattazione si rimanda in appendice A). In questo caso, la particella incidente, catturata dal nucleo, non riemerge subito e il sistema composto, costituito dal proiettile e dal bersaglio, non è in genere in uno stato stabile.

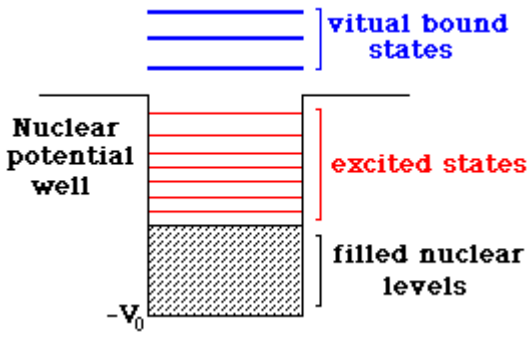

Figura 3.1: rappresentazione schematica dei livelli energetici del nucleo composto

Infatti, per un potenziale a corto range, esistono i così detti *stati quasi legati* con un'energia positiva (figura 3.1). Così, in una descrizione semplificata della struttura del nucleo composto,

si può immaginare che il proiettile, di energia positiva, sia momentaneamente intrappolato in uno di questi *stati metastibili.*

Immediatamente dopo la cattura, l'energia del nucleo composto, E_x, risulta pari alla somma dell'energia cinetica della particella catturata, E_{inc}^{CM}, calcolata nel centro di massa del sistema collidente, e della sua energia di legame nel nucleo composto, B_{leg}:

$$E_x = E_{inc}^{CM} + B_{leg} = \frac{m_2}{m_2 + m_1} E_{inc}^{LAB} + B_{leg} \tag{3.1}$$

dove m_1 è la massa della particella incidente e m_2 quella del nucleo bersaglio. Si assiste alla formazione di uno stato composto da molte particelle eccitate.

La "riorganizzazione" energetica ha luogo presumibilmente in maniera casuale, finché, ad un certo istante, si arriva alla concentrazione di sufficiente energia su uno o più nucleoni, cosicché essi possono essere espulsi dal nucleo composto. L'energia necessaria per dissociare una singola particella nucleare o gruppo di particelle dal nucleo composto è detta *energia di separazione*.

Alternativamente, l'energia in eccesso può essere emessa attraverso semplice radiazione gamma. In ogni caso, il nucleo composto *X* si disintegra in un nucleo residuo, *B*, e in una particella o radiazione uscente, *b*, seguendo la reazione:

$$a + A \rightarrow [X] \rightarrow b + B + Q$$

dove *Q* tiene conto dell'ammontare di energia rilasciata (*Q>0,* reazione esoenergetica) o assorbita (*Q<0,* reazione endoenergetica) durante la reazione. Il numero di possibili canali finali cresce con l'energia disponibile inizialmente nel canale d'ingresso.

Come risultato del modo random in cui l'energia è ripartita tra i nucleoni del sistema composto, inoltre, quest'ultimo ha una vita media relativamente lunga, dell'ordine 10^{-15} o 10^{-14} s, rispetto al tempo che sarebbe richiesto perché la particella attraversi il nucleo. In tal modo, il sistema ha tempo di perdere totalmente "memoria" del canale entrante che lo ha originato. Il

suo decadimento è, così, governato esclusivamente da fattori statistici collegati con i canali di reazione aperti, cioè compatibili con le regole di conservazione dell'energia, del momento angolare totale e della parità.

Nel modello a nucleo composto, suggerito da Bohr nel 1936, si distinguono, quindi, due stadi indipendenti in questo tipo di reazioni nucleari: dapprima, si forma un sistema composto tra proiettile e bersaglio, quindi il sistema si disintegra nei prodotti di reazione.

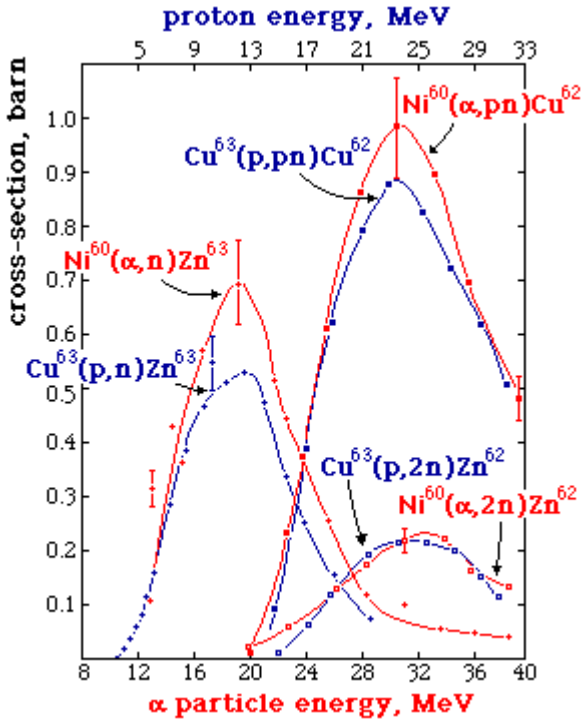

Figura 3.2: formazione e decadimento del nucleo composto ^{64}Zn ottenuto bombardando nuclei di ^{63}Cu con protoni e nuclei di ^{60}Ni con particelle α. Le scale di energia per i protoni e per le particelle α sono traslate di 7 MeV per tener conto della differenza energetica tra gli stati fondamentali dei bersagli [23].

L'evidenza sperimentale di tale modello è fornita, ad esempio, da una serie di misure ottenute da Ghoshal nel 1950, bombardando nuclei di ^{63}Cu con protoni e ^{60}Ni con particella alfa (figura 3.2) [23]. In entrambi i casi, il sistema composto è costituito da un nucleo di ^{64}Zn. Esaminando le reazioni riportate nel grafico, si osserva che il rapporto tra le sezioni d'urto per le reazioni *(a,n), (a,2n)* e *(a,pn)* è indipendente dalla natura della particella *a*, sia essa un protone o una particella alfa. Secondo le suddette ipotesi, quindi, una reazione di nucleo composto, che procede da un canale iniziale α ad un canale finale β, è regolata da una sezione d'urto fattorizzata nel prodotto tra la sezione d'urto $\sigma_c(\alpha)$, di formazione del nucleo composto a partire dal canale α, e la probabilità P_β che tale nucleo decada poi nel canale β.

Come abbiamo già affermato in precedenza, esistono molti modi in cui l'energia di eccitazione del nucleo composto può essere ripartita tra le particelle nucleari e, poiché ciascuna distribuzione corrisponde ad un livello virtuale, ci sono molti possibili livelli virtuali popolabili del nucleo composto. Questi livelli sono strettamente in relazione con il fenomeno delle risonanze. Ciascuno stato eccitato del nucleo composto ha una certa vita media τ prima di decadere per emissione di particelle o raggi gamma. Il reciproco della vita media è la *costante di disintegrazione*, che fornisce la probabilità per unità di tempo di emissione delle particelle o della radiazione. È uso comune utilizzare, invece della costante di disintegrazione, la così detta larghezza di livello Γ, definita dalla relazione: $\tau=\hbar/\Gamma$.

La probabilità P_β può, quindi, essere espressa in termini di larghezza totale Γ della risonanza e della larghezza parziale Γ_β, che indica il contributo a Γ proveniente dal canale aperto β, secondo la $P_\beta=\Gamma_\beta/\Gamma$. Nel caso particolarmente importante di processi risonanti, la formula teorica della sezione d'urto è stata fornita da Breit e Wigner. Nella sua forma più semplice, in presenza di una risonanza isolata all'energia E_s, che avviene in corrispondenza di un particolare valore l del momento angolare dell'onda incidente e spin nullo e che proceda dal canale α a quello β mediante formazione di un nucleo composto, la formula di *Breit-Wigner* può essere espressa come [23]:

$$\sigma_{NC} = \sigma_c(\alpha)\cdot\frac{\Gamma_\beta}{\Gamma} = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\frac{\Gamma_\beta\Gamma_\alpha}{(E-E_s)^2+(\Gamma^2/4)} \tag{3.2}$$

3.2 Metodo DPAA

Riassumendo quanto appena discusso, si può concludere che, a basse energie, la probabilità di formazione del nucleo composto è sfavorita dalla presenza della barriera coulombiana, mentre, ad energie eccessivamente elevate, sono preferiti i processi diretti.

Allorché, invece, l'energia della particella incidente, ad esempio un protone, è sufficientemente alta per generare formazione di un nucleo composto con emissione di particelle, si verifica l'emissione preferenziale di un neutrone. A causa, infatti, della presenza della barriera coulombiana, l'emissione di neutroni è molto più probabile di quella delle particelle cariche. Inoltre, la probabilità di emissione di un neutrone cresce all'aumentare dell'energia della particella proiettile.

Quando il nucleo composto ha energia di eccitazione abbastanza elevata (>10 MeV), i protoni incidenti sono in grado di determinare l'emissione di più di un nucleone dal sistema composto e ci si attendono, quindi, reazioni del tipo *(p,2n), (p,np), (p,3n)* etc..

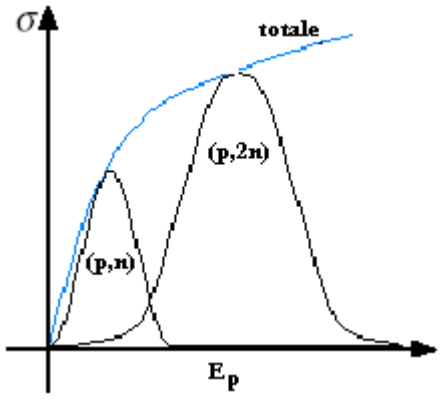

Figura 3.3: a più elevate energie aumenta la probabilità che un ulteriore neutrone sia evaporato dal nucleo composto [23].

In questo caso, infatti, il nucleo composto decade molto spesso con l'emissione di un neutrone, ma il nucleo residuo può essere lasciato in uno stato sufficientemente eccitato da emettere ulteriori particelle, prevalentemente neutroni (figura 3.3). In corrispondenza diminuisce la probabilità di una reazione *(p,n)*.

Di conseguenza, l'andamento della sezione d'urto di produzione di residui di evaporazione tramite una reazione *(p,n)* presenta una tipica forma a campana, in funzione dell'energia, piccata intorno a circa 10 MeV, come si evidenzia dalla figura 3.4 in cui è riportato l'andamento della sezione d'urto per la reazione su ^{130}Te, $^{130}Te(p,n)^{130}I$, in funzione dell'energia dei protoni incidenti [24].

Da quanto detto, appare chiaro che, se si sceglie in modo opportuno il valore dell'energia delle particelle incidenti sul campione, sfruttando la loro naturale perdita di energia nella materia e selezionando un'opportuna reazione di produzione di radioisotopi, si è in grado di confinare tale produzione solo nella regione interna del campione. È questa la peculiarità del metodo DPAA (Deep Proton Activation Analysis).

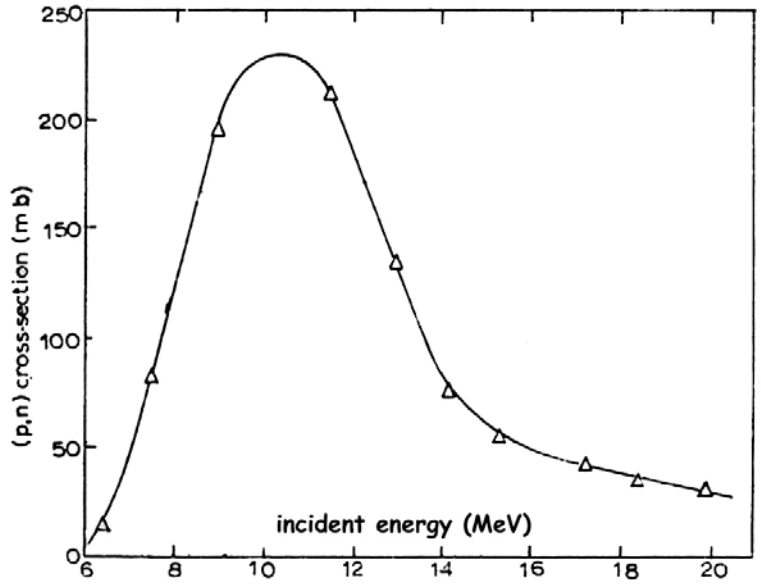

Figura 3.4: sezioni d'urto della reazione $Te^{130}(p,n)I^{130}$ in funzione dell'energia dei protoni incidenti [24]

Come è stato ampiamente discusso nei precedenti capitoli, negli ultimi anni si sono accumulate evidenze sperimentali del fatto che il contenuto dei metalli nobili, quali argento, oro e stagno, nelle antiche leghe metalliche mostra una forte disomogeneità, principalmente dovuta alla differenza tra la composizione superficiale e quella interna.

Quest'ultima è quella di maggiore interesse per studi numismatici, dal momento che rispecchia più da vicino l'originale composizione della lega utilizzata per il conio [21]. Infatti, i fenomeni corrosivi, che possono alterare la composizione di un oggetto metallico nel corso dei secoli, ne modificano di preferenza gli strati superficiali, lasciandone pertanto pressoché invariata la composizione delle regioni più interne.

Le analisi non distruttive delle monete antiche e, in generale, dei bronzi antichi sono normalmente influenzate dalla presenza di tali disomogeneità. Finora, quindi, è stato possibile analizzare con esattezza la reale natura della lega metallica soltanto grazie ad analisi distruttive, metallografiche o chimiche.

Da qui l'esigenza di sviluppare l'innovativo metodo non distruttivo, DPAA (Deep Proton Activation Analysis), che consiste in una produzione spazialmente controllata di isotopi radioattivi, attraverso l'assorbimento di protoni da parte dei nuclei atomici stabili di interesse presenti nel campione.

Nel nostro lavoro, i campioni sono stati irraggiati con protoni di energia pari a 19.2 MeV e, a tale energia, le reazioni di maggiore interesse sono quelle del tipo:

$$\begin{array}{l} {}^{A}_{Z}X + p \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + n \\ \qquad\qquad\quad {\scriptstyle \tau}\big\downarrow_{\text{E.C.}} \\ \qquad\qquad\quad {}^{A}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma \end{array} \tag{3.3}$$

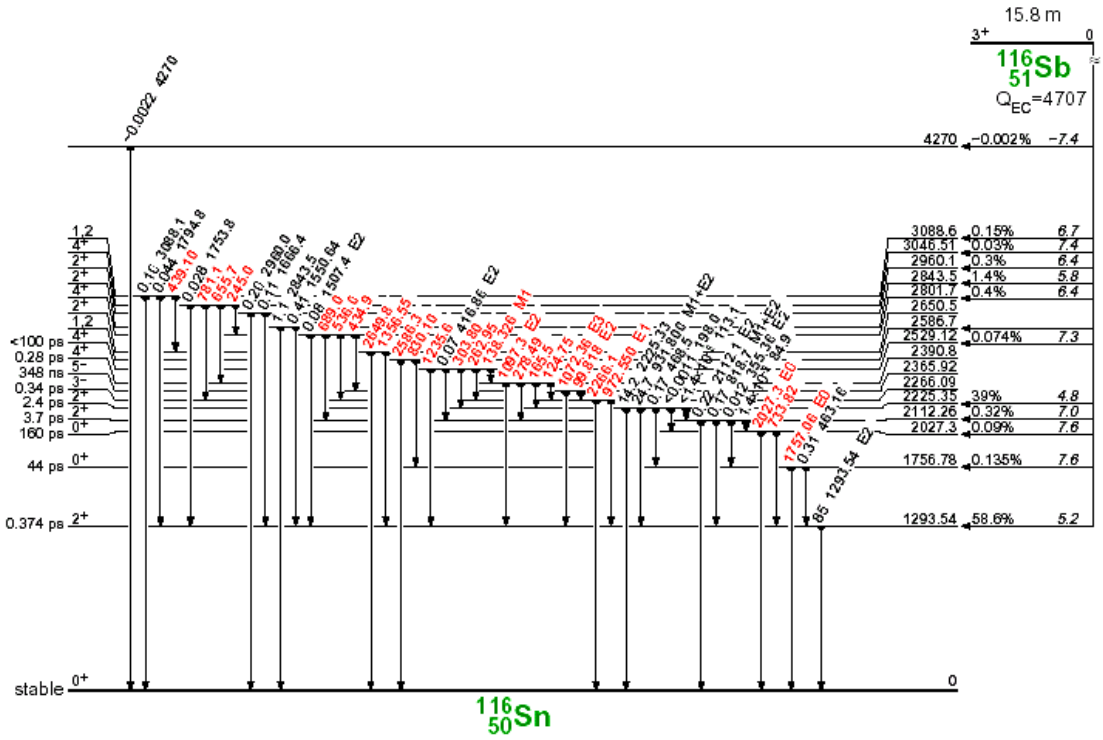

Figura 3.5: diagramma schematico dei livelli energetici dello ^{116}Sn popolato dal decadimento del radioisotopo ^{116}Sb prodotto dalla reazione ^{116}Sn(p,n) ^{116}Sb.

Il nucleo formatosi, ${}^{A}_{Z+1}Y$, contiene un protone in più ed è, quindi, instabile e soggetto di solito a decadimento per cattura elettronica, secondo la consueta legge esponenziale con costante di decadimento ($\lambda=1/\tau$) caratteristica, verso elementi stabili (figura 3.5), sovente prodotti in stati eccitati ${}^{A}_{Z}X^{*}$. A questo fa seguito l'emissione di raggi gamma che, essendo caratteristici dell'elemento ${}^{A}_{Z}X$, ne permettono l'individuazione nel campione in esame. Pertanto, se sono note le sezioni d'urto di produzione dell'isotopo ${}^{A}_{Z+1}Y$, il flusso dei protoni incidenti e l'abbondanza isotopica in natura dell'elemento precursore ${}^{A}_{Z}X$, dal numero di gamma rivelati, è possibile in principio risalire ad una misura quantitativa della specie atomica stabile all'interno del campione, come vedremo in dettaglio di seguito.

3.3 Calcolo della concentrazione

Per passare a misure quantitative, bisogna prestare attenzione al radioisotopo che ci si appresta a studiare ed, in particolare, alla durata del suo tempo di dimezzamento in relazione ai tempi coinvolti nell'esperimento, quali il tempo di irraggiamento, di attesa, tra la fine dell'irraggiamento e l'inizio dell'acquisizione gamma, e il tempo di acquisizione stesso.

Sostanzialmente si possono distinguere due casi [25]: un primo caso, in cui il radioisotopo in esame mostra un tempo di dimezzamento breve o al massimo confrontabile con il tempo di irraggiamento, e un secondo caso, in cui l'elemento radioattivo decade invece in tempi molto lunghi.

3.3.1 Caso 1: $T_{1/2} \leq t_{IRR}$

Se il radioisotopo prodotto è caratterizzato da un tempo di dimezzamento minore o al più confrontabile con il tempo di irraggiamento del campione in esame, si può supporre che esso cominci a decadere già durante l'irraggiamento, mentre viene prodotto.

Di conseguenza, il rate con cui cambia il numero di specie radioattiva nel campione durante l'irraggiamento è rappresentato dalla differenza tra il numero dei nuclei prodotti e quello dei nuclei che, contemporaneamente, decadono:

$$\frac{dn_Y}{dt} = N_T \sigma_Y I - \lambda n_Y \tag{3.4}$$

dove, σ_Y rappresenta la sezione d'urto di produzione del radioisotopo, I è il numero di protoni al secondo che giungono sul campione (equivalente ad una corrente), λ la costante di decadimento. Inoltre, $N_T = \frac{N_A \delta_T \vartheta}{P_A}$ indica il numero di nuclei ${}^{A}_{Z}X$ al cm^2 nel così detto "*target effettivo*", cioè nella porzione di campione effettivamente interessata dall'attivazione (la regione interna del campione stesso) (vedi figura 3.6), N_A numero di Avogadro, P_A peso atomico, ϑ

abbondanza isotopica dell'isotopo precursore e δ_T densità superficiale, massa su superficie.

L'usuale assunzione che non esista alcun radioisotopo presente prima dell'irraggiamento implica che il numero di nuclei presenti alla fine dell'irraggiamento, a $t=t_{IRR}$, sia dato da:

$$n_Y(t_{IRR}) = \frac{N_T \sigma_Y I}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t_{IRR}}) \tag{3.5}$$

Da questo momento, $n_Y(t)$ comincia a diminuire con la tipica legge esponenziale. Durante il decadimento sono emessi dei raggi gamma caratteristici che vengono raccolti da un rivelatore HPGe (per la cui descrizione si rimanda all'appendice B) per tutto il tempo di acquisizione.

Il numero totale di raggi gamma alla fine dell'acquisizione (a $t=t_i$) può essere scritto come:

$$N_\gamma^{\det} = \frac{N_A \delta_T \vartheta \sigma_Y I}{P_A \lambda}(1 - e^{-\lambda t_{IRR}}) e^{-\lambda t_w}(1 - e^{-\lambda t_c}) \eta P_\gamma \tag{3.6}$$

dove P_γ è la branching ratio, η l'efficienza del rivelatore e t_w il tempo di attesa, cioè il tempo intercorso tra la fine dell'irraggiamento e l'inizio dell'acquisizione. È chiaro che dalla (3.6) è possibile ricavare la densità superficiale dell'elemento in esame:

$$\delta_T = \frac{N_\gamma^{\det} P_A \lambda}{\sigma_Y I N_A \vartheta P_\gamma \eta (1 - e^{-\lambda t_{IRR}}) e^{-\lambda t_w}(1 - e^{-\lambda t_c})} \tag{3.7}$$

Ovviamente, però, questo comporta la conoscenza di tutti i parametri nucleari che compaiono nella formula, cosa non sempre possibile. Per questo motivo, si preferisce generalmente ricorrere, piuttosto che a misure assolute, a misure relative. Si dispone, cioè, di standard di riferimento, contenenti quantità note dell'elemento da misurare, e si procede ad un irraggiamento dei due campioni, quello standard e quello incognito, in modo che restino esposti allo stesso flusso di protoni nelle stesse condizioni sperimentali. Dall'analisi degli spettri gamma di entrambi campione e standard, acquisiti off-line, si risale alle attività dei differenti radioisotopi prodotti, ricavate dal numero di conteggi relativi ai corrispondenti picchi gamma,

come sarà dettagliatamente mostrato in appendice B. Le attività sono valutate all'istante iniziale delle acquisizioni nel modo seguente:

$$A^{w} = \frac{N_{\gamma}^{\det}\lambda}{P_{\gamma}\eta(1-e^{-\lambda t_c})} \tag{3.8}$$

e successivamente riportate a "tempo zero", vale a dire all'istante immediatamente successivo alla fine dell'irraggiamento, tramite la:

$$A^{0} = A^{w} \cdot e^{\lambda t_w} \tag{3.9}$$

Il confronto con la densità superficiale nota dello standard, $\delta_{T\,st}$, permette di risalire più agevolmente ad una stima della densità superficiale dell'elemento di interesse presente nel campione incognito, $\delta_{T\,x}$, tramite la:

$$\delta_{T\,x} = \delta_{T\,st}\frac{A_x^0}{A_{st}^0}\frac{I_{st}}{I_x} \tag{3.10}$$

Infine, da questa quantità, siamo in grado di risalire alla concentrazione dell'elemento in studio, tramite la formula:

$$c = \frac{\delta_T}{\Delta_T} = \frac{\delta_T}{\rho \cdot W_T} \tag{3.11}$$

dove si è indicato con Δ_T e W_T la densità superficiale e la larghezza del *target effettivo*, rispettivamente, e con ρ la sua densità.

La figura 3.6 mostra l'andamento della produzione dell'isotopo ^{65}Zn, calcolata tramite il codice statistico CASCADE, in una tipica lega di bronzo, al variare delle percentuali dei più importanti elementi, stagno e rame. Appare evidente come il metodo DPAA limiti fortemente il contributo degli effetti superficiali, anche nel caso in cui lo strato arricchito o corroso si

estenda fino a 100 μm di profondità. Inoltre, la larghezza della curva di produzione, W_T, risulta pressoché costante all'interno dei campioni anche variandone notevolmente la composizione. Questa caratteristica porta all'introduzione, nella formula per il calcolo della concentrazione, della densità ρ del target effettivo, anziché del range come negli altri metodi di attivazione descritti nell'introduzione (vedi formula I.5), permettendo così di prescindere da un'esatta conoscenza di quest'ultimo all'interno della moneta. Si è valutato, altresì, che l'errore che si commette, considerando la densità dell'intero campione invece che quella relativa unicamente alla regione centrale dello stesso - cosa lecita solo allorquando il campione è omogeneo - è non più alto del 10%.

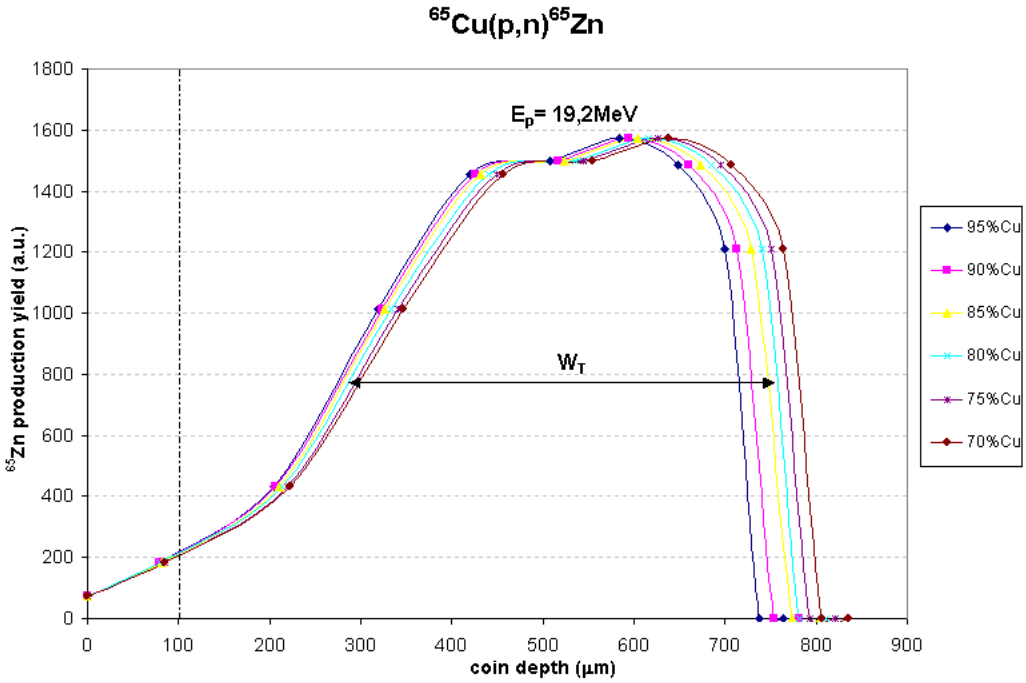

Figura 3.6: sezione d'urto della reazione ^{65}Cu(p,n)^{65}Zn, calcolata tramite il codice statistico CASCADE, per protoni da 19.2 MeV, in funzione della profondità di penetrazione dei protoni in una tipica moneta di bronzo. Le diverse curve si riferiscono a diverse concentrazioni degli elementi principali, stagno e rame. La linea tratteggiata indica la produzione di radioisotopi a 100 μm di profondità.

Da quanto appena affermato, si deduce che, se standard e campione incognito sono irraggiati

nelle stesse condizioni geometriche, lo spessore attivato W_T risulta lo stesso in entrambi, cosicché, dal confronto con la concentrazione conosciuta del campione standard, è possibile calcolare la concentrazione incognita tramite la:

$$c_x = c_{st} \frac{\rho_{st}}{\rho_x} \frac{A_x^0}{A_{st}^0} \frac{I_{st}}{I_x} \tag{3.12}$$

Il calcolo della concentrazione si semplifica ulteriormente se si utilizza nelle misure uno standard di riferimento che presenti una composizione simile a quella del campione incognito. In tal caso, infatti, è possibile considerare pari all'unità il rapporto delle densità nella (3.12) senza compiere un errore rilevante.

3.3.2 Caso 2: $T_{1/2} >> t_{IRR}$

In genere, lì dove possibile, sono stati selezionati per le nostre analisi radioisotopi caratterizzati da un tempo di dimezzamento nettamente superiore alla durata dell'irraggiamento. In questo caso si può supporre che, durante l'irraggiamento del campione, l'isotopo radioattivo venga prodotto senza decadere. Pertanto, al secondo membro della (3.4) è possibile trascurare il secondo termine relativo al decadimento della specie. Al tempo $t=t_{IRR}$, in questo caso, il numero di isotopi ${}^{A}_{Z+1}Y$ risulta:

$$n_Y(t_{IRR}) = \frac{N_A \vartheta}{P_A} \delta_T \sigma_Y Q \tag{3.13}$$

dove Q rappresenta il numero totale di protoni giunti sul campione (equivalente alla carica totale accumulata durante l'irraggiamento). Durante i successivi tempi di attesa e di acquisizione dello spettro gamma, i nuclei radioattivi cominciano lentamente a decadere emettendo raggi gamma caratteristici. Il numero totale di raggi gamma, accumulati durante il tempo di misura dello spettro, è dato (a $t=t_d$), analogamente al caso precedente, dalla:

$$N_\gamma^{\det} = \frac{N_A \vartheta}{P_A} \delta_T \sigma_Y Q e^{-\lambda t_w} (1 - e^{-\lambda t_c}) \eta P_\gamma \tag{3.14}$$

da cui è possibile ricavare la densità superficiale. Anche in questo caso, però, risulta molto più agevole ricorrere a misure relative, riferite ad uno standard di composizione nota e irraggiato nelle stesse condizioni sperimentali. Questo, infatti, permette di stimare la densità superficiale, δ_{Tx}, relativa ad un elemento di interesse nel campione incognito, tramite semplice confronto con la densità superficiale dello stesso elemento nello standard di riferimento. Per finire, dalla δ_{Tx} ottenuta, è possibile stimare la corrispondente concentrazione, tramite la:

$$c_x = c_{st} \frac{\rho_{st}}{\rho_x} \frac{A_x^0}{A_{st}^0} \frac{Q_{st}}{Q_x} \tag{3.15}$$

Nel caso in cui, quindi, il radioisotopo considerato abbia tempo di dimezzamento molto più lungo rispetto alla durata dell'irraggiamento, nella formula per il calcolo delle concentrazioni degli elementi di interesse compare il rapporto tra le cariche totali giunte sui campioni, piuttosto che quello relativo alle correnti.

Capitolo 4

Misure e risultati

In questo capitolo saranno discusse in dettaglio le misure effettuate e presentati i risultati ottenuti. In primo luogo, sarà affrontata un'analisi puramente qualitativa degli spettri gamma dei campioni irraggiati. Dai risultati ottenuti apparirà evidente come la produzione dei radioisotopi di interesse risulti confinata esclusivamente nella regione centrale dei campioni stessi. La parte finale del capitolo sarà dedicata, invece, alle analisi volte a determinare la concentrazione di argento in monete romane del III secolo d.C..

4.1 Misure qualitative

Nel precedente capitolo si è mostrato come, scegliendo opportunamente l'energia delle particelle cariche incidenti e il meccanismo di reazione, sia possibile in linea di principio confinare la produzione di radioisotopi solo nella regione interna del campione.

I primi esperimenti effettuati sono stati mirati sostanzialmente a dimostrare empiricamente la validità di tale ipotesi.

A tal fine, sono state realizzate, presso i Laboratori Nazionali del Sud di Catania, delle finte monete, le così dette "dummy coins", costituite da pile di fogliolini degli elementi di interesse. Ovviamente, campioni siffatti sono ben lungi dall'essere buone rappresentazioni di monete vere e proprie che non sono certamente costituite da sandwich di fogli ma piuttosto da leghe più o meno omogenee con precipitati di piombo ed altri elementi. Tuttavia, ricorrere all'uso di dummy coin è una pratica comune e risulta indispensabile nel nostro caso al fine di studiare l'andamento della produzione di radioisotopi in funzione dello spessore attraversato dalle particelle incidenti.

4.1.1 Misure preliminari sugli elementi Sn e Cu

I primi esperimenti sono stati incentrati sullo studio dei costituenti principali delle monete di bronzo: stagno e rame. Prima di affrontare le analisi sperimentali, però, tramite il codice di calcolo statistico CASCADE (vedi Appendice A), sono stati effettuati accurati studi teorici su ognuno degli isotopi naturali dei due elementi di interesse. In tal modo, è stato possibile ottenere le sezioni d'urto di produzione di tutti i residui di evaporazione che le diverse reazioni tra i protoni e gli isotopi stabili di partenza possono produrre a differenti energie.

Dal confronto tra gli andamenti di tali sezioni d'urto in funzione dell'energia dei protoni (corrispondenti a diverse profondità all'interno del campione), è stato possibile selezionare l'isotopo radioattivo più opportuno da analizzare. Questa scelta è stata basata, innanzi tutto, sulla necessità di ottenere una produzione di radioisotopi confinata solo all'interno della moneta, escludendo pertanto il contributo superficiale. Alle energie da noi considerate, un tale andamento è rispettato dalle reazioni del tipo *(p,n)*. Tuttavia, queste reazioni possono talvolta

entrare in competizione con altri processi nucleari. Infatti, si può verificare che uno stesso radionuclide derivi da differenti reazioni su diversi isotopi naturali dell'elemento di partenza e i vari contributi non si possono, in genere, isolare.

È il caso, ad esempio, del ^{117}Sb che può essere prodotto sia dalla reazione $^{117}Sn(p,n)^{117}Sb$ che dalla $^{118}Sn(p,2n)^{117}Sb$. Ovviamente, quest'ultima reazione, comportando l'espulsione di due neutroni, necessita di energie maggiori e, di conseguenza, avviene a profondità minori nel campione rispetto a quella *(p,n)*. La competizione dei due processi nucleari fa sì, quindi, che la produzione superficiale del radioisotopo sia preponderante. Nella figura 4.1 sono riportati gli andamenti teorici ottenuti per le sezioni d'urto di produzione del ^{117}Sb, tramite le due reazioni suddette, normalizzate all'abbondanza isotopica degli elementi precursori. Nello stesso grafico, inoltre, è riportata anche la somma delle curve, la quale mostra la presenza di un notevole contributo superficiale alla produzione di ^{117}Sb che sarebbe stato invece completamente assente nella sola reazione *(p,n)*.

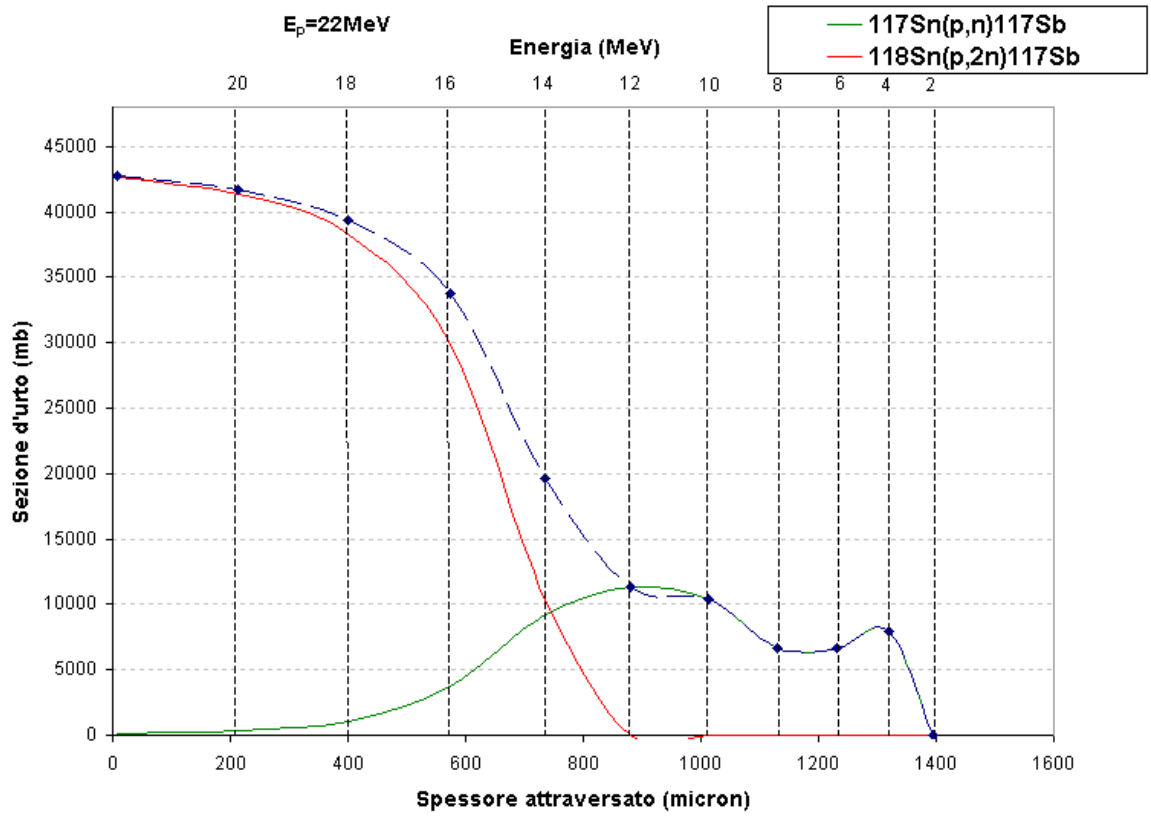

Figura 4.1: andamento teorico, ottenuto tramite il codice CASCADE, delle sezioni d'urto delle reazioni *$^{116}Sn(p,n)^{116}Sb$* e *$^{117}Sn(p,2n)^{116}Sb$*. Nella stessa figura è mostrata in nero anche la somma dei contributi delle due reazioni suddette.

Come questo, numerosi altri casi si sono riscontrati per altri elementi di interesse. In genere, questo tipo di problema ci ha costretto ad escludere dalla scelta alcuni dei radioisotopi possibili. Inoltre, tra i vari nuclidi prodotti, vengono considerati solo quelli instabili che, quindi, con un tempo di dimezzamento proprio, decadono, per esempio per cattura elettronica, emettendo raggi gamma caratteristici del nucleo finale popolato. Si è prestata altresì attenzione ad individuare, per ciascun elemento radioattivo, le linee gamma prodotte esclusivamente da quell'isotopo al fine di evitare qualsiasi fenomeno di interferenza.

Infine, lì dove possibile, ci si è incentrati sui radionuclidi prodotti a partire da isotopi naturali con abbondanza isotopica ragguardevole e con sezione d'urto sufficientemente elevata, in modo da ottenere, nei test sperimentali, una consistente produzione di elementi radioattivi anche con intensità di corrente piuttosto modeste.

I risultati teorici ottenuti con l'uso del codice CASCADE, quando confrontati con quelli sperimentali, hanno restituito quasi sempre un ottimo accordo.

Nel presente caso relativo a stagno e rame, i calcoli teorici hanno permesso di selezionare, tra i tanti isotopi naturali di partenza, ^{116}Sn e ^{65}Cu, dai quali, tramite reazioni *(p,n)*, vengono prodotti ^{116}Sb e ^{65}Zn, rispettivamente.

Per convalidare la teoria, sono stati effettuati opportuni test sperimentali. A tale scopo, sono state realizzate due dummy coins con composizione pari al 100% Sn e al 50% Cu-50% Sn, rispettivamente. I calcoli TRIM, relativi a protoni con energia incidente sul campione pari a 24.5 MeV[1], hanno mostrato che il range di queste particelle non supera i 1500 μm in entrambi i campioni. Questo ci ha autorizzato a realizzare la prima dummy coin mediante una successione

[1] I calcoli TRIM sono stati effettuati assumendo l'energia dei protoni sui campioni pari all'energia alla sorgente (24.5 MeV). In questo test preliminare, tuttavia, non si è prestata alcuna attenzione alla distanza a cui sono stati posti i campioni rispetto alla finestra di Al da cui il fascio emergeva in aria e, di conseguenza, non è possibile conoscere l'energia effettiva con cui i protoni hanno raggiunto i bersagli. Di conseguenza, a causa della perdita di energia delle particelle in aria, l'energia sui campioni risulterà in realtà leggermente inferiore a 24.5 MeV e questo potrebbe dare origine ad una piccola variazione nel calcolo del range dei protoni nei campioni.

di 15 fogliolini di stagno, ognuno dello spessore di 100 μm, mentre il secondo campione era costituito da fogliolini alternati di rame e stagno, anch'essi dello spessore di 100 μm ciascuno. Entrambi i campioni terminavano con uno strato di 500 μm di rame, in modo tale che lo spessore totale risultasse per entrambe di 2 mm, come quello tipico di monete antiche. D'altra parte, tale substrato di rame non era interessato dall'attivazione in quanto mai raggiunto dai protoni.

Le dummy coins sono state entrambe irraggiate per circa 20 minuti con un fascio di protoni di energia pari a 24.5 MeV, accelerato lungo la linea 80° dell'acceleratore Tandem dei Laboratori Nazionali del Sud di Catania. Il fascio emergeva in aria attraverso una finestra di Al, dello spessore di 75 μm, e raggiungeva il campione dopo essere stato collimato tramite un diaframma di diametro pari a 10 mm (figura 4.2). La corrente, infine, è stata misurata mediante un pozzo di Faraday posizionato lungo la linea 80°, prima dell'uscita del fascio in aria, ed è risultata pressoché costante durante l'esperimento e pari a circa 10 nA.

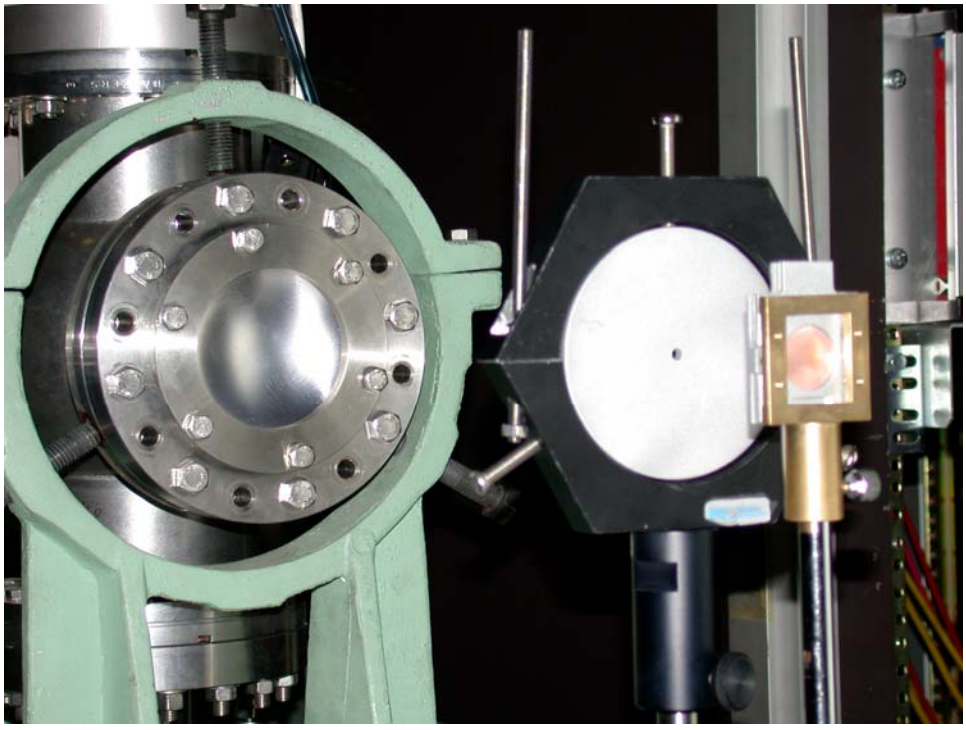

Figura 4.2: apparato strumentale utilizzato negli esperimenti: il fascio emerge in aria attraverso la finestra di alluminio e giunge sul campione dopo essere stato collimato.

Una volta terminati gli irraggiamenti dei campioni, dopo un tempo di attesa di 30 m, allo scopo di permettere il decadimento degli isotopi a vita media molto breve e di ridurre così il tempo morto nell'acquisizione, sono stati acquisiti gli spettri gamma (tempo di misura pari a 100 s) per ogni singolo fogliolino di Sn della prima dummy coin e per ciascuna coppia di fogliolini Cu-Sn del secondo campione. A tale scopo, è stato utilizzato un rivelatore HPGe, per la cui descrizione si rimanda all'appendice B. L'analisi degli spettri ha permesso di determinare gli andamenti dell'attività relativa a ciascun radioisotopo prodotto, proporzionale alla sezione d'urto di produzione, in funzione della profondità all'interno del campione. In base a tali andamenti, per ciascun elemento sono stati selezionati i più opportuni radioisotopi, quelli cioè che presentavano una produzione confinata il più possibile nella regione centrale del campione.

Così, come preventivamente i calcoli teorici CASCADE avevano suggerito, il radioisotopo di interesse, nel caso dello stagno, si è dimostrato ^{116}Sb, prodotto dalla reazione *(p,n)* sull'isotopo ^{116}Sn:

$$p + {}^{116}Sn \rightarrow {}^{116}Sb + n$$
$$\tau \downarrow_{E.C.} \quad {}^{116}Sn^* \longrightarrow {}^{116}Sn + \gamma$$

La specie radioattiva ^{116}Sb decade, per cattura elettronica e con un tempo di dimezzamento di 15.8 m, nuovamente verso lo stagno eccitato a diverse energie. Lo ^{116}Sn*, a sua volta, si diseccita, stavolta in maniera "prompt", emettendo raggi gamma caratteristici (vedi figura 3.5).

Tra le righe gamma, si è selezionata ed analizzata la riga di energia pari a 932 keV, dal momento che questa è risultata l'unica scelta, nel caso dello stagno, che evita ogni problema di interferenza con eventuali altri radioisotopi popolati nella collisione nucleare.

Nella figura 4.3 è mostrato lo spettro gamma del fogliolino del campione puro di stagno in cui è risultata massima la produzione di ^{116}Sb. L'attività di ^{116}Sb, misurata in ciascun fogliolino della dummy coin, è stata riportata a "tempo zero", cioè all'istante immediatamente successivo alla fine dell'irraggiamento, come descritto nel capitolo 3, e posta in grafico in funzione della profondità nel campione (figura 4.4). Si nota che la produzione di tale radioisotopo presenta

un massimo intorno a circa 800 μm di profondità all'interno del campione, sebbene esista un certo contributo proveniente dalla superficie dello stesso. L'andamento della curva in superficie è imputabile, in questo caso, al contributo che viene dalla reazione $^{117}Sn(p,2n)^{116}Sb$ che, a partire da un diverso isotopo naturale dello stagno, porta alla formazione del medesimo radionuclide generato dalla reazione *(p,n)*. Poiché, come precedentemente discusso, le reazioni *(p,2n)* necessitano di un'energia maggiore, questo processo avviene nei primi strati superficiali del campione, lì dove l'energia dei protoni è ancora sufficientemente alta.

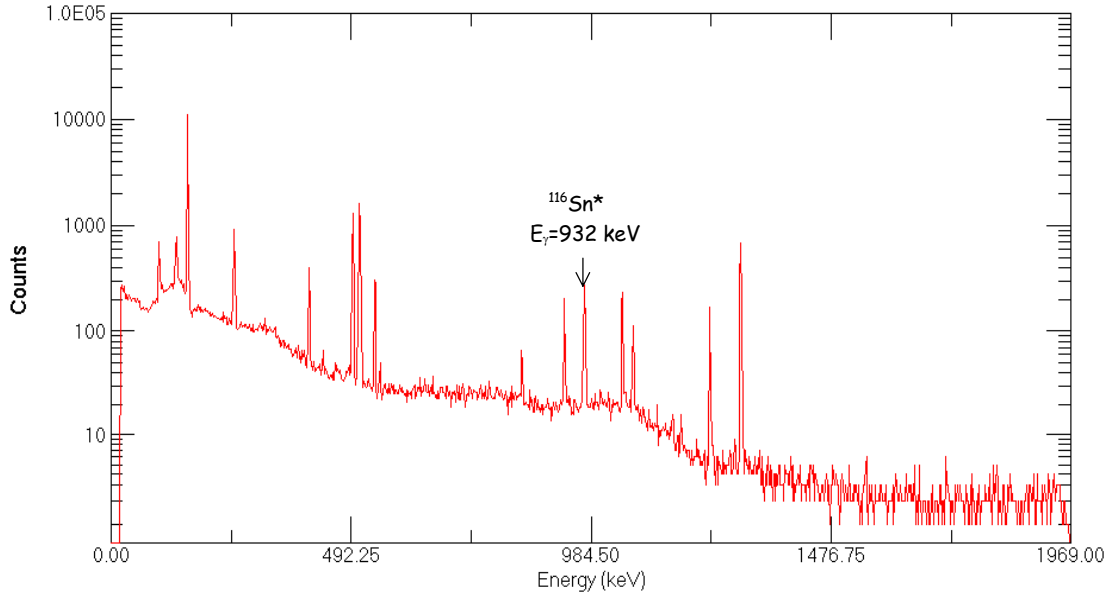

Figura 4.3: tipico spettro gamma di un fogliolino di stagno (100 μm). È evidenziato il picco analizzato a 932 keV dell'isotopo ^{116}Sn*.

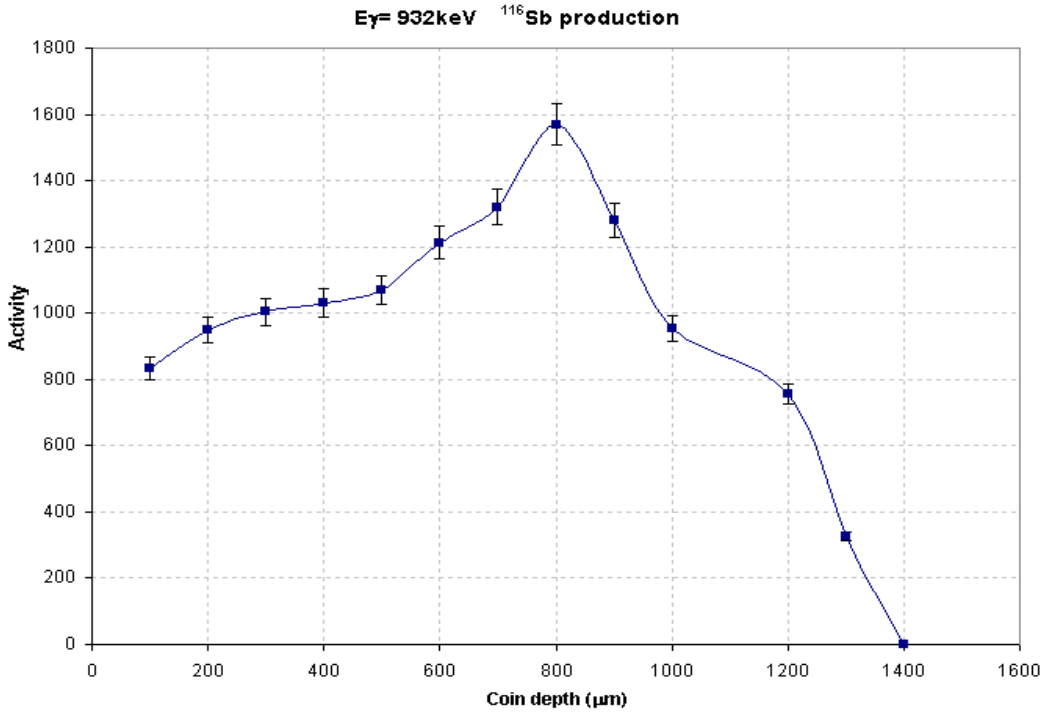

Figura 4.4: attività del radioisotopo ^{116}Sb in funzione della profondità nel campione

Tuttavia, tenendo conto che la disomogeneità nella composizione delle monete antiche è, in genere, confinata ai primi 50–100 μm di spessore, il contributo alla stima della percentuale di stagno complessiva che verrebbe da un tale spessore superficiale della moneta risulterebbe, nel nostro caso, comunque trascurabile rispetto a quello proveniente dall'interno.

Per l'analisi del rame, infine, è stata presa in considerazione la seguente reazione *(p,n)* sull'isotopo ^{65}Cu:

$$p + {}^{65}Cu \rightarrow {}^{65}Zn + n$$
$$\tau \downarrow \text{E.C.} \quad {}^{65}Cu^{*} \rightarrow {}^{65}Cu + \gamma$$

Il nucleo di ^{65}Zn decade al rame eccitato, per electron capture, con un tempo di dimezzamento di 244 giorni. Lo schema dei livelli energetici di ^{65}Cu, popolato dal decadimento del radioisotopo suddetto è mostrato in figura 4.5. In questo caso, è stata selezionata ed analizzata la riga gamma ad energia pari a 1115 keV e, al fine di assicurare una buona individuazione del picco rispetto al fondo, l'acquisizione degli spettri gamma è stata effettuata dopo 10 giorni dall'irraggiamento, in modo da ridurre il contributo degli isotopi a vita media breve.

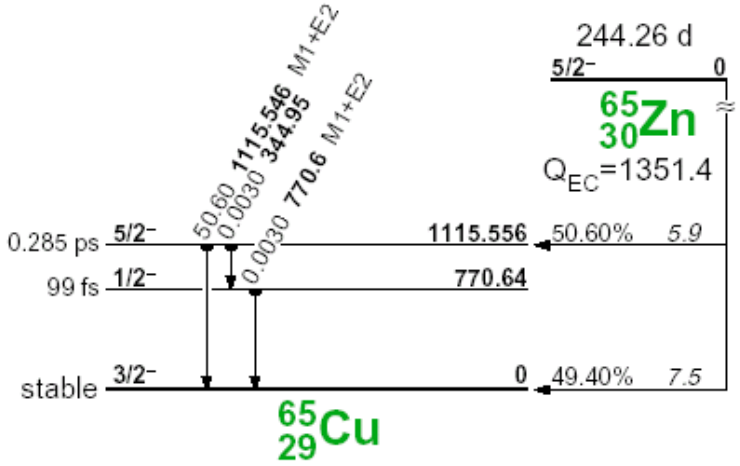

Figura 4.5: diagramma schematico dei livelli energetici del ^{65}Cu popolato dal decadimento del radioisotopo ^{65}Zn prodotto dalla reazione ^{65}Cu(p,n) ^{65}Zn.

Nella figura 4.6 è mostrato lo spettro gamma, per il campione costituito da 50%Cu-50%Sn, della coppia di fogliolini Cu-Sn in cui è risultata massima l'attività del radioisotopo ^{65}Zn.

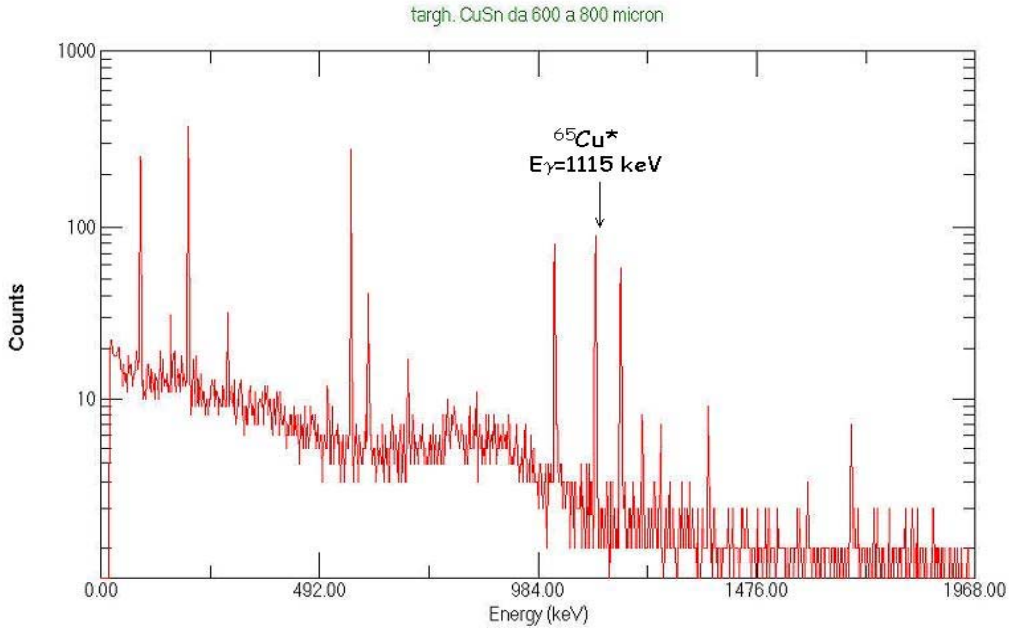

Figura 4.6: tipico spettro gamma di fogliolini di Cu (100 μm) – Sn (100 μm). È evidenziato il picco analizzato a 1115 keV proveniente dal decadimento del radioisotopo ^{65}Zn prodotto nella reazione ^{65}Cu(p,n)^{65}Zn.

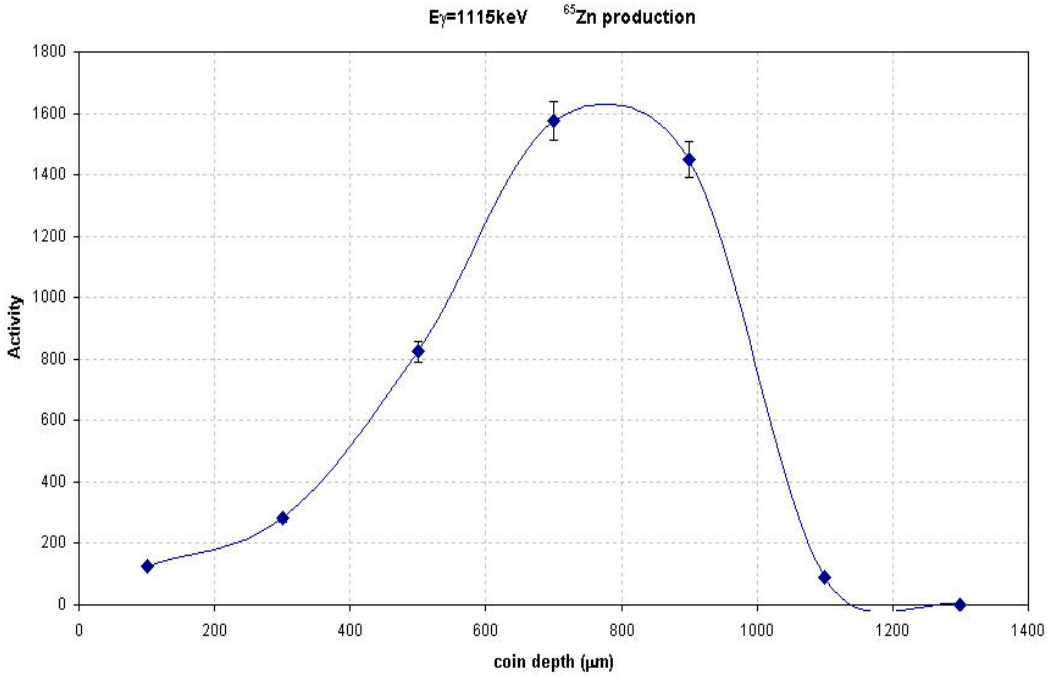

Figura 4.7: attività del radioisotopo ^{65}Zn in funzione della profondità nel campione

Analogamente al caso precedente, le attività di tale radionuclide, misurate in ciascuna coppia di fogliolini, sono state valutate a tempo zero e si è studiato il relativo andamento in funzione dello spessore attraversato nella dummy coin.

Come si nota dalla figura 4.7, l'attività dello ^{65}Zn presenta la tipica forma a campana delle reazioni di nucleo composto e mostra un massimo a circa 800 μm di profondità. In questo caso, la produzione del radioisotopo del rame risulta effettivamente tutta interna alla moneta e il contributo superficiale è del tutto trascurabile.

4.1.2 Misure su altri elementi

Generalmente, nelle antiche monete di bronzo sono presenti, oltre a stagno e rame, diversi altri elementi in differenti percentuali: in particolare Ag, Pb, Zn, Fe e Ni. Per tutti gli isotopi naturali relativi a ciascuno di questi elementi sono stati effettuati accurati calcoli teorici tramite il codice statistico CASCADE, allo scopo di determinare preliminarmente i più opportuni radioisotopi da tenere in considerazione per le analisi della composizione interna dei campioni. Analogamente a quanto fatto nel caso dello stagno e del rame, ci si è concentrati sugli isotopi naturali più abbondanti per ciascuna specie, in modo da essere sicuri di ottenere una sufficiente produzione di radionuclidi, nelle misure sperimentali, anche con intensità di corrente relativamente modeste. Tra i vari nuclidi radioattivi prodotti, particolare interesse è stato mostrato per quelli che derivavano esclusivamente da reazioni *(p,n)* su un ben determinato isotopo naturale. Escludendo, in tal modo, i radioisotopi la cui produzione poteva attribuirsi anche ad altri tipi di reazioni che richiedevano energie più elevate, ci si è concentrati su quelli prodotti esclusivamente all'interno dei campioni. Infine, si è fatta attenzione a selezionare, anche in questo caso per ciascun radionuclide di interesse, solo i raggi gamma che permettono di escludere qualsiasi problema di interferenza con i gamma emessi da altre specie radioattive.

La teoria si è mostrata ancora una volta in accordo con i dati sperimentali. Allo scopo di simulare il più possibile la composizione reale delle monete antiche, abbiamo realizzato una dummy coin costituita da 10 serie di fogliolini alternati, di differente spessore per ognuno degli elementi presenti nelle seguenti percentuali: Cu 68% (δ=100 μm), Sn 8% (δ=14 μm), Ag 8% (δ=10 μm), Zn 5% (δ=10 μm), Pb 9% (δ=10 μm), Ni 1% (δ=1.5 μm) e Fe 1% (δ=1.5 μm). Analogamente alle precedenti dummy coins, anche quest'ultima terminava con un substrato di rame dello spessore di 500 μm. Il campione è stato irraggiato per 2 h con un fascio di protoni accelerati a 22.4 MeV ad una corrente di circa 6 nA, misurata dal pozzo di Faraday lungo la linea 80° del Tandem prima dell'uscita del fascio in aria.

Particolare attenzione è stata prestata alla distanza a cui si è posizionato il campione rispetto alla finestra di alluminio e al diametro del diaframma con cui si è collimato il fascio stesso. Tutto ciò allo scopo di controllare e valutare con esattezza l'energia con cui i protoni raggiungevano il campione e la dimensione dello spot del fascio su di esso. Posizionando, quindi, la dummy coin a 950 mm dalla finestra di alluminio e partendo alla sorgente con protoni di energia pari a 22.4 MeV, tramite il programma di simulazione TRIM, si è stimato

che i protoni perdono circa 4 MeV di energia, attraversando lo spessore di 75 μm della finestra di alluminio e la colonna d'aria tra quest'ultima e il campione, e giungono pertanto su di esso con un'energia di 19.2 MeV. Inoltre, è stato utilizzato un collimatore, di diametro pari a 4 mm e posto a 250 mm dalla finta moneta, che ha permesso di ottenere su di essa uno spot di circa 8 mm.

La geometria dell'esperimento appena descritta è stata mantenuta invariata anche nei successivi test.

Durante l'irraggiamento, la stabilità dell'intensità di corrente è stata monitorata tramite una camera a ionizzazione posta tra il diaframma e la dummy coin: il segnale di tensione proveniente dalla camera, proporzionale al numero di protoni al secondo che giungono in essa e, quindi, sulla finta moneta, viene presentato istante per istante su un computer tramite il software LabView, di modo che è possibile accorgersi e correggere on-line eventuali forti variazioni di corrente. Contemporaneamente, il fascio è controllato da un contatore che ci restituisce il numero totale di conteggi alla fine di ogni irraggiamento, ovviamente proporzionale alla quantità di carica giunta sul campione.

Infine, un ulteriore controllo della carica è fornito da un sottile fogliolino di ferro (spessore 10 μm, purezza 99.85%), in cui la perdita di energia dei protoni è praticamente trascurabile (dell'ordine di qualche keV), posto immediatamente davanti al campione e con esso montato nello stesso portacampione. I protoni, all'energia di 19.2 MeV, danno luogo nei 10 μm di ferro alla reazione:

$$p + {}^{56}Fe \rightarrow {}^{55}Co + 2n$$
$$\tau \downarrow_{E.C.} \quad {}^{55}Fe^{*} \longrightarrow {}^{55}Fe + \gamma$$

Il cobalto prodotto è radioattivo e caratterizzato da un tempo di dimezzamento di 17 h, molto maggiore, quindi, del tempo di irraggiamento solitamente considerato. Questo implica che il numero totale di raggi gamma, emessi dal ^{55}Co e raccolti off-line dal rivelatore, risulta proporzionale alla quantità totale di carica, Q, giunta sul fogliolino di Fe e, quindi, sul campione tramite la (vedi capitolo 3):

$$N_\gamma^{\det} = \frac{N_A \vartheta}{P_A} \delta_T \sigma_Y Q e^{-\lambda t_w} (1 - e^{-\lambda t_c}) \eta P_\gamma$$

In tal modo, quindi, il fogliolino di ferro funge da "integratore" della carica accumulata durante l'irraggiamento.

Terminato l'irraggiamento, sono stati acquisiti ripetutamente gli spettri gamma, oltre che dell'intera dummy coin, anche di ciascuna serie di fogliolini separatamente, per stimare un primo grossolano limite di rivelabilità per gli elementi presenti in percentuale minore e per determinare l'andamento della produzione dei differenti radioisotopi per ciascun elemento, in funzione della profondità attraversata dai protoni. I tempi di acquisizione sono stati diversi di volta in volta in base alla necessità di ottenere una significativa statistica per i diversi picchi di interesse.

Tabella 4.1: isotopi analizzati per la determinazione della composizione elementare

Stable isotope	Reaction	radioisotope	$T_{1/2}$	E_γ (keV)	Branching Ratio (%)
^{65}Cu	(p,n)	^{65}Zn	243.75 d	1115	50.6
^{116}Sn	(p,n)	^{116}Sb	15.8 m	933	24.7
^{107}Ag	(p,n)	^{107}Cd	6.489 h	93.1	4.8
^{66}Zn	(p,n)	^{66}Ga	9.4 h	1039.3	37
^{204}Pb	(p,n)	^{104}Bi	11.22 h	899.15	98

Negli spettri sono stati, quindi, preliminarmente identificati tutti i picchi presenti, dopo di che si è proceduto all'analisi delle righe gamma. In tal modo, è stato possibile selezionare, per ciascun elemento, il più opportuno radioisotopo [21]. Tale scelta è risultata in accordo con quanto previsto dai calcoli teorici Cascade.

Nella Tabella 4.1 sono riportati gli isotopi naturali presi in considerazione per i diversi elementi stabili di partenza, il tipo di reazioni indotte dai protoni, i differenti radioisotopi selezionati con le loro vite medie, le energie delle righe gamma analizzate in ciascun caso e il relativo branching ratio, inteso come percentuale di raggi gamma di quella specifica energia ogni 100 decadimenti del nucleo genitore.

Ovviamente, per minimizzare l'effetto dell'assorbimento della radiazione da parte della matrice, sarebbe auspicabile selezionare dei raggi gamma con energia elevata (dell'ordine di qualche MeV). La scelta del picco a 93.1 keV relativo all'argento può sembrare allora quantomeno strana. Tuttavia, per ciascun elemento, la selezione delle linee gamma effettuata è il risultato del miglior compromesso possibile tra la reazione necessaria per ottenere il massimo della produzione all'interno della moneta, il branching ratio e l'energia.

Nella figura 4.8 è riportato lo spettro gamma relativo alla serie di fogliolini in cui è risultata massima la produzione di radioisotopi: sono evidenziati in questa figura alcuni dei picchi gamma studiati.

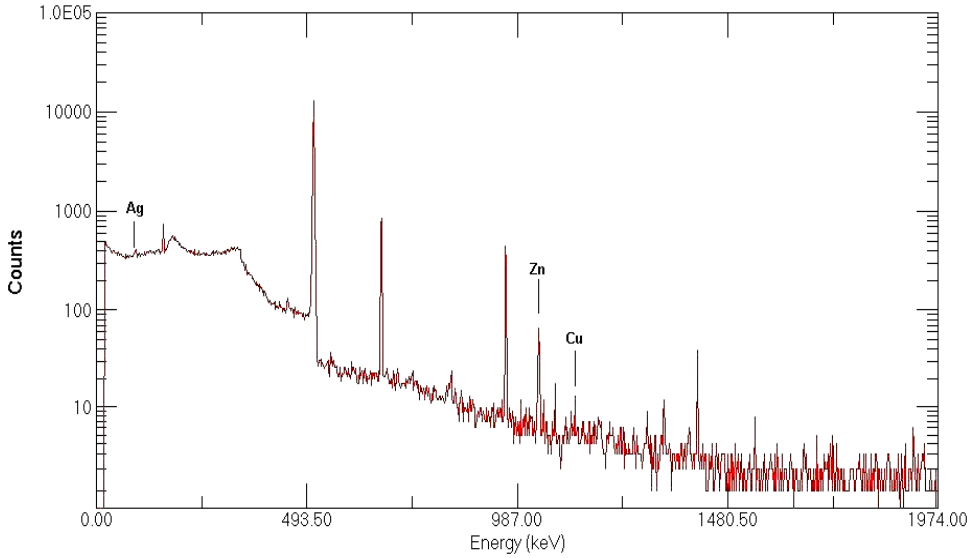

Figura 4.8: tipico spettro gamma della serie di fogliolini costituita da Cu, Sn, Ag, Zn, Pb, Fe e Ni. Sono evidenziati alcuni dei picchi gamma analizzati relativi ad alcuni elementi.

Particolare attenzione in questo lavoro è stata dedicata all'argento. Come riportato in Tabella 4.1, per l'analisi di tale elemento, è stato selezionato il picco gamma a 93.1 keV dovuto al radioisotopo ^{107}Cd (vedi schema dei livelli in figura 4.9). Tuttavia, nel caso della suddetta dummy coin, tale riga si sovrappone alle righe gamma provenienti da due diversi radioisotopi dello zinco e, di conseguenza, ogni analisi quantitativa relativa all'argento è difficile e non priva di ambiguità nel caso in cui anche lo zinco sia presente nel campione.

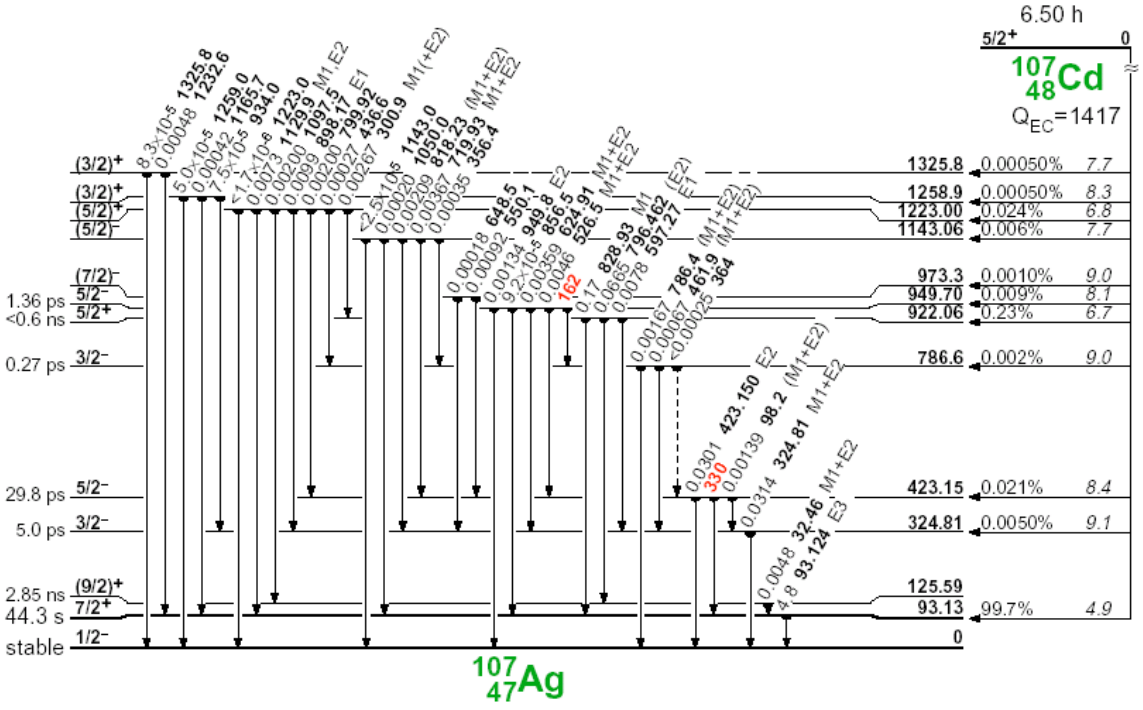

Figura 4.9: diagramma schematico dei livelli energetici del ^{107}Ag popolato dal decadimento del radioisotopo ^{107}Cd prodotto dalla reazione ^{107}Ag(p,n) ^{107}Cd.

Infine, dallo studio degli spettri gamma è apparso evidente che le basse percentuali di ferro e nichel presenti nella dummy coin rendono impossibile l'analisi di dati elementi. Infatti, per attivare elementi in basse percentuali, o addirittura in tracce, sarebbero necessari tempi di irraggiamento estremamente più lunghi. Questo, tuttavia, depositerebbe nei campioni una dose elevata rendendoli radioattivi per lungo tempo e, pertanto, in questo senso, la tecnica DPAA

non risulterebbe più una tecnica non distruttiva.

Dal momento che le analisi della dummy coin appena descritta hanno lasciato spazio a non poche ambiguità per quel che riguarda alcuni elementi di particolare interesse nelle monete antiche, quali zinco, piombo ed argento, è stato effettuato un ultimo esperimento qualitativo, in cui sono state realizzate tre dummy, costituite dagli elementi puri suddetti, al fine di determinare con certezza l'andamento della produzione dei rispettivi radioisotopi in funzione della profondità all'interno del campione.

Le dummy coins erano costituite da fogliolini degli elementi puri, ciascuno di spessore pari a 100 μm, posti in successione e adagiati su un substrato di rame (spessore = 500 μm), fino al raggiungimento di 2 mm. I campioni sono stati irraggiati per 1 h ad una corrente di circa 40 nA, misurata tramite il pozzo di Faraday lungo la linea 80° del Tandem, prima dell'uscita del fascio in aria.

Terminati gli irraggiamenti, sono stati acquisiti gli spettri gamma di ogni singolo fogliolino e il tempo di misura è stato fissato a 600 s. Partendo da protoni di energia pari a 19.2 MeV alla superficie del campione, tramite il programma TRIM, siamo stati in grado di porre in relazione la profondità di penetrazione di queste particelle con la loro perdita di energia nel materiale.

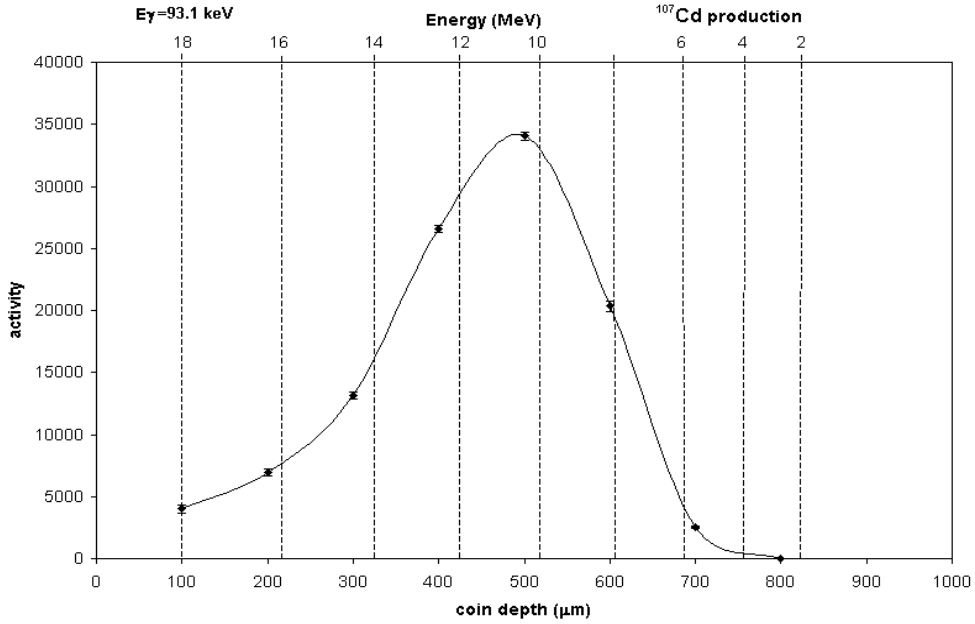

Figura 4.10: andamento dell'attività del radioisotopo ^{107}Cd in funzione dell'energia dei protoni incidenti e della corrispondente profondità di penetrazione degli stessi nella dummy coin.

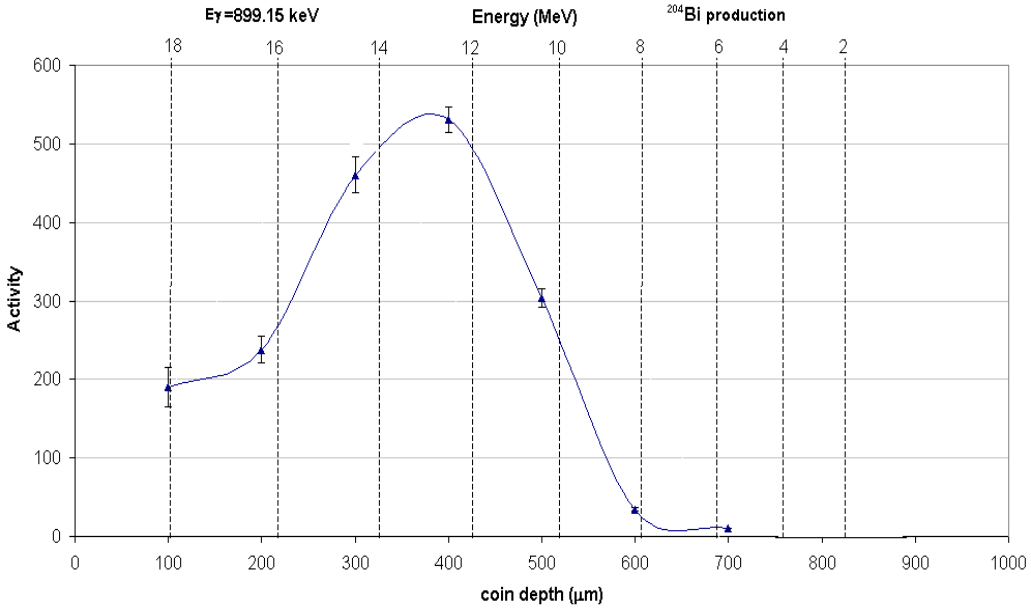

Figura 4.11: andamento della sezione d'urto di produzione del radioisotopo ^{204}Bi in funzione dell'energia dei protoni incidenti e della corrispondente profondità di penetrazione degli stessi nella dummy coin.

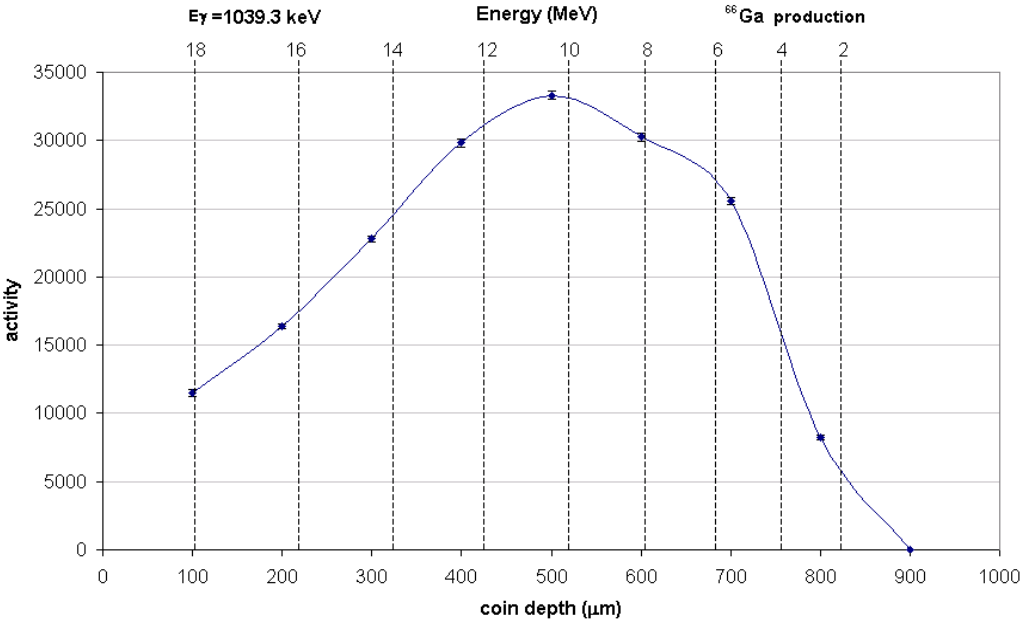

Figura 4.12: andamento della sezione d'urto di produzione del radioisotopo ^{66}Ga in funzione dell'energia dei protoni incidenti e della corrispondente profondità di penetrazione degli stessi nella dummy coin.

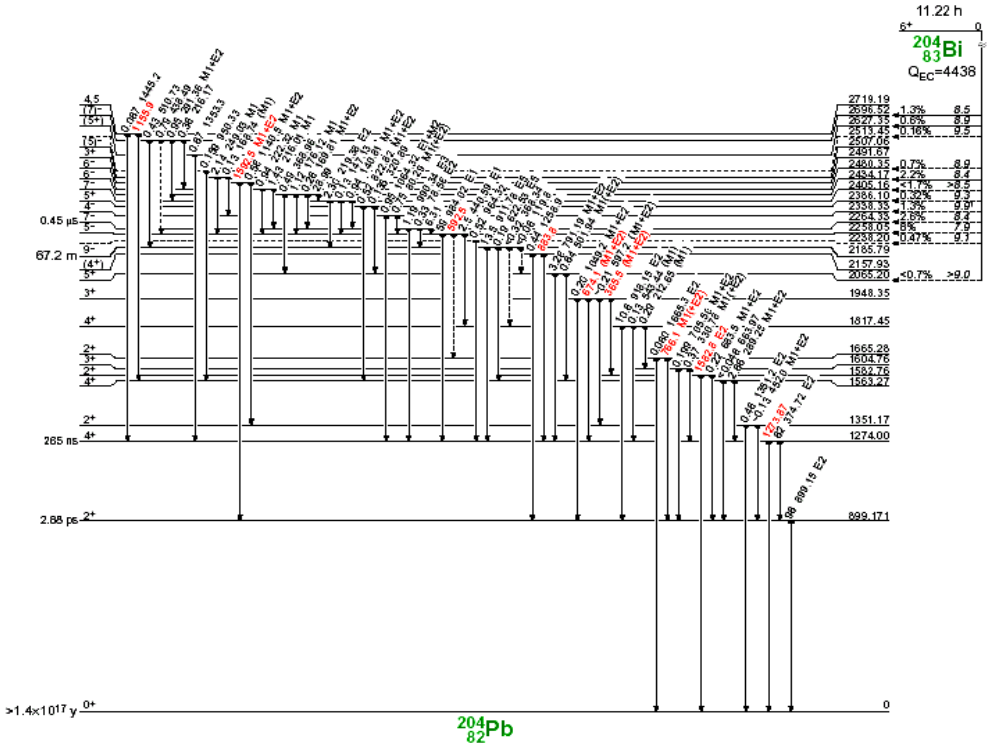

Figura 4.13: diagramma schematico dei livelli energetici del ^{204}Pb popolato dal decadimento del radioisotopo ^{204}Bi prodotto dalla reazione ^{204}Pb(p,n) ^{204}Bi.

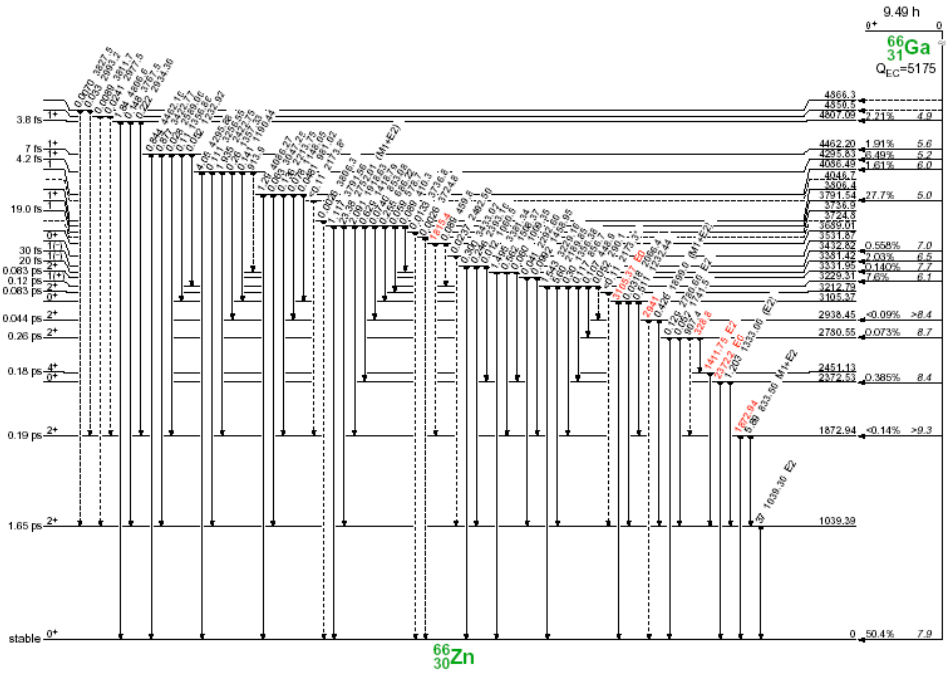

Figura 4.14: diagramma schematico dei livelli energetici del ^{66}Zn popolato dal decadimento del radioisotopo ^{66}Ga prodotto dalla reazione ^{66}Zn(p,n) ^{66}Ga.

In questo modo, è stato possibile riportare in grafico l'attività, misurata per ciascun radioisotopo di interesse e valutata a tempo zero, in funzione di entrambi la profondità nel campione e la corrispondente energia dei protoni. L'attività relativa all'Ag è riportata in figura 4.10. Analogamente, nelle figure 4.11 e 4.12 sono riportati gli andamenti della produzione di ^{66}Ga (dalla reazione $^{66}Zn(p,n)^{66}Ga$ sullo zinco) e di ^{204}Bi (dalla reazione $^{204}Pb(p,n)^{204}Bi$ sul piombo), mentre nelle successive figure 4.13 e 4.14 sono mostrati i diagramma dei livelli energetici dei due isotopi suddetti.

Come si può notare, la produzione dei radioisotopi selezionati per ciascuno degli elementi suddetti presenta una forma a campana piccata intorno a circa 600 μm di profondità, quindi tutta interna ai campioni con un contributo superficiale trascurabile.

4.2 Misure quantitative

Le misure qualitative hanno fornito un'indicazione delle specie radioattive più opportune da analizzare per ottenere una stima della composizione della regione interna delle monete. Una

volta selezionato, pertanto, per ciascun elemento, il radioisotopo corrispondente che presenta il massimo della produzione nel *core* dei campioni, si è passati ad una seconda serie di esperimenti, volti a determinare quantitativamente la concentrazione degli elementi di interesse, in particolare di argento, in monete romane del III secolo d.C..

Tabella 4.2: caratteristiche delle dummy coins irraggiate

Name		%Ag (IN)	%Ag (OUT)
DUMMY1		19%	0%
DUMMY2		19%	60%
DUMMY3		6%	0%
DUMMY4		6%	15%

Innanzi tutto, però, si è concluso il quadro sperimentale relativo all'argento, dimostrando che le stime quantitative della percentuale di tale elemento, ottenute tramite il metodo DPAA, non sono effettivamente influenzate da un'eventuale presenza di arricchimento superficiale. A tale scopo, sono state realizzate quattro dummy coins, i cui unici costituenti erano rame e argento in differenti percentuali [25]. Le caratteristiche sono riassunte in Tabella 4.2 e schematizzate in figura 4.15.

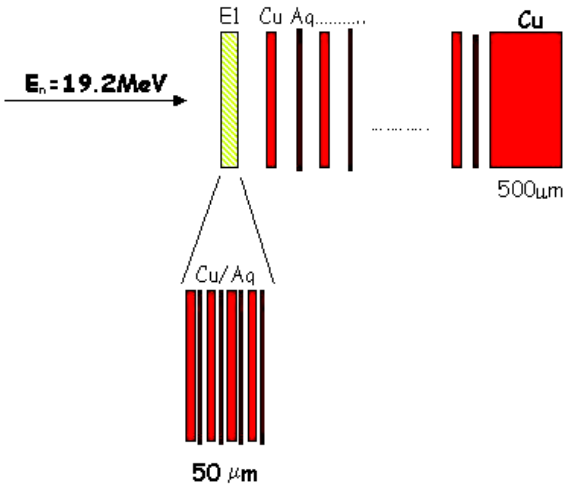

Figura 4.15: struttura delle dummy coins irraggiate.

Per simulare l'arricchimento superficiale di Ag delle monete autentiche, alle DUMMY 2 e DUMMY 4 sono stati anteposti degli spessori di circa 50 μm, costituiti da Cu–Ag con una percentuale in peso di argento (%Ag (OUT)) tre volte superiore a quella presente internamente alle stesse dummy (%Ag (IN)). La prima dummy coin è stata assunta come standard di riferimento per il calcolo delle concentrazioni nelle rimanenti. I campioni sono stati irraggiati per 2 h con un fascio di protoni di energia pari a 19.2 MeV. La corrente è stata monitorata stavolta, oltre che tramite la camera a ionizzazione e il fogliolino di Fe, anche tramite un pozzo di Faraday entro cui sono stati montati i campioni, come mostra la figura 4.16. Il valore di corrente ricavato tramite quest'ultima Faraday cup è risultato pari a circa 4 nA, mentre il pozzo di Faraday posizionato lungo la linea 80° del Tandem, prima dell'uscita del fascio in aria, ha costantemente fornito un corrispondente valore di circa 35 nA.

Dal momento che si lavora in aria, il pozzo di Faraday è stato privato di anello soppressore, che potrebbe dare false indicazioni circa la corrente giunta sul campione, generando lui stesso ulteriore ionizzazione dell'aria. Il fogliolino di Fe posto davanti ai campioni, d'altra parte, assicura che la produzione di elettroni secondari resti sempre la stessa in ciascun irraggiamento, dal momento che la superficie esposta al fascio presenta sempre le stesse caratteristiche.

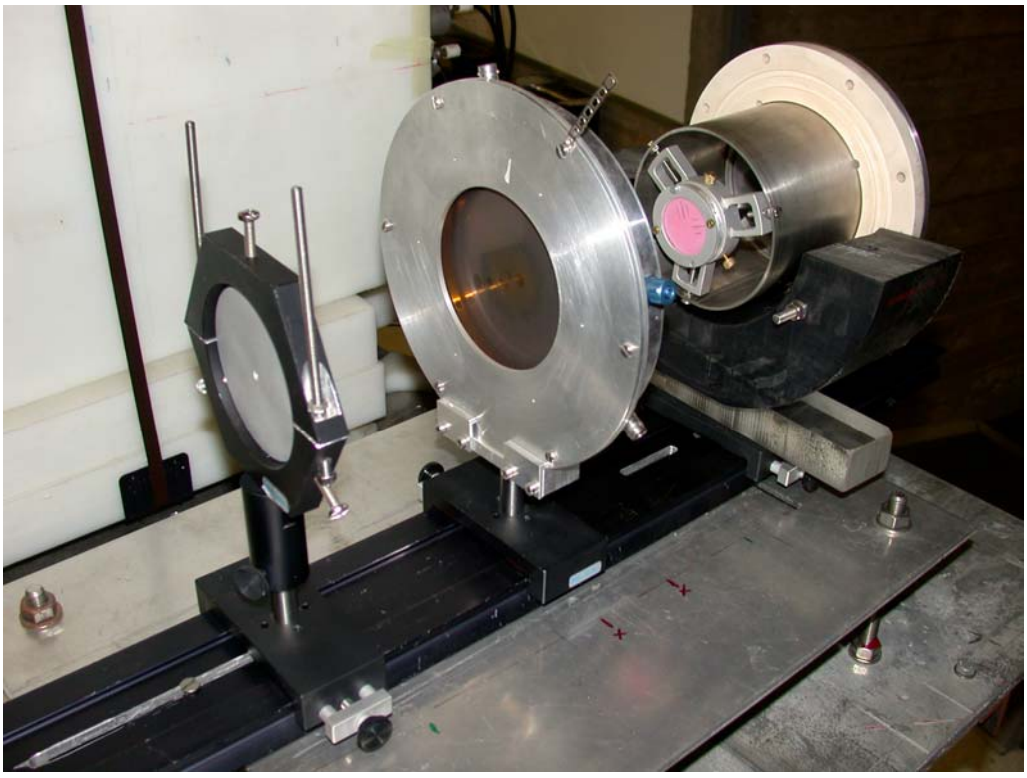

Figura 4.16: schema dell'apparato strumentale utilizzato

Il pozzo è, infine, collegato ad un integratore di carica, che trasporta on-line il segnale di corrente ad un pc, controllato tramite il programma LabView, e ad un contatore che fornisce il numero di conteggi totali alla fine dell'irraggiamento, legato ovviamente alla carica totale giunta sul campione.

Alla fine dell'irraggiamento, dopo un'attesa di 2 h, sono stati acquisiti gli spettri gamma delle dummy coins per un tempo di misura di 2 h. Nella figura 4.17 sono mostrati gli spettri dello standard e della DUMMY 2: già a prima vista appare evidente che le aree sottese dai picchi a

93.1 keV risultano pressoché le stesse, malgrado la presenza di un notevole arricchimento superficiale di argento nella DUMMY 2. Questo appare ancora più evidente dal confronto tra i valori nominali di Tabella 4.2 (%Ag (IN)) e le stime quantitative della concentrazione di argento (riportate in Tabella 4.3), ottenute confrontando le attività di ciascuna dummy coin, valutate al tempo zero, con quella dello standard tramite la (vedi capitolo 3):

$$C_x \approx C_{st} \frac{\rho_{st}}{\rho_x} \frac{A_x^0}{A_{st}^0} \frac{Q_{st}}{Q_x} \tag{4.1}$$

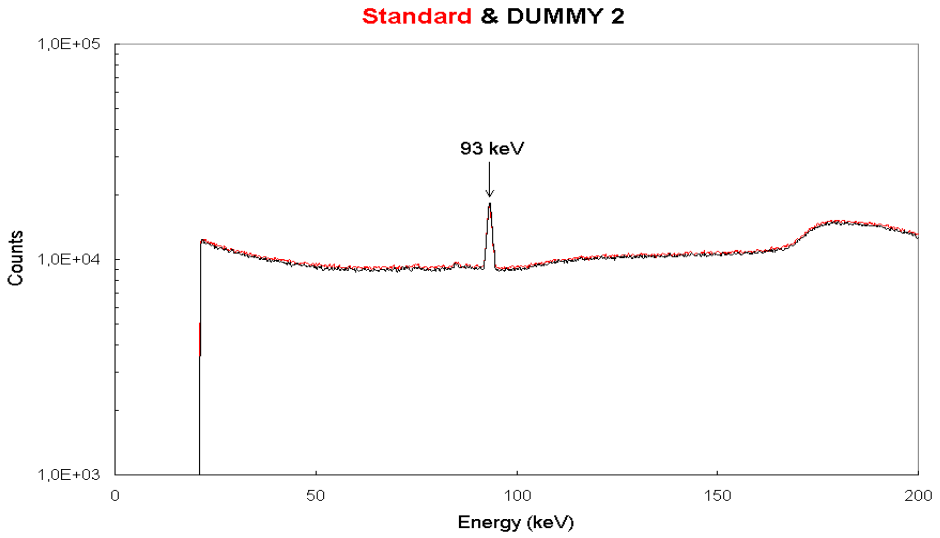

Figura 4.17: spettri gamma dello standard (in rosso) e della DUMMY 2 (in nero).

La normalizzazione per la carica è stata valutata a partire dal numero di conteggi fornito dal contatore alla fine di ogni misura. La normalizzazione tramite l'attività misurata nei fogliolini di ferro ha prodotto un risultato concorde. Appare evidente che i risultati sperimentali sono consistenti con i valori nominali della percentuale di argento interna alle dummy coins. Solo la concentrazione di argento nel secondo campione risulta leggermente maggiore di quella reale, probabilmente a causa di un contributo residuo dovuto al contenuto molto elevato di argento in superficie.

Tabella 4.3: concentrazioni di argento misurate

Name		%Ag (IN)
DUMMY2		21.1 ± 0.6
DUMMY3		5.3 ± 0.3
DUMMY4		5.8 ± 0.4

4.2.1 Misure quantitative su monete romane argentate

Provata, con quest'ultimo set di misure, la validità del metodo DPAA per la determinazione del contenuto di argento, ci siamo occupati di determinare la concentrazione di tale elemento in autentiche monete romane del III secolo d.C., del genere "*follis*", mostrate nelle seguenti figure 4.18-4.20.

L 1

L 1

Figura 4.18: monete romane argentate del III secolo d.C.

Figura 4.19: monete romane argentate del III secolo d.C

Figura 4.20: monete romane argentate del III secolo d.C.

La moneta *follis* costituisce la specie monetaria per eccellenza, dedicata agli scambi quotidiani nell'impero romano tra la fine del III secolo e i primi decenni del IV secolo d.C.. Come è stato illustrato nel capitolo 1, questo tipo di moneta venne introdotto nel 294 durante l'età della prima Tetrarchia (Diocleziano e Massimiano *Erculeo Augusti*; Costanzo e Galerio *Cesari*). Si tratta di una moneta in lega di rame, con piccole quantità di stagno, piombo e, in particolare, argento, il quale, nelle prime emissioni, poteva arrivare anche ad una concentrazione del 4% nel corpo delle monete. Tuttavia, il follis era caratterizzato da un arricchimento superficiale in Ag, Pb e spesso Sn, che lo rendeva simile all'apparenza ad una vera e propria moneta di argento.

Tale specie monetale, nell'arco del cinquantennio che va dal 294 al 345 d.C., fu coniata da tutte le zecche site nelle diverse provincie dell'Impero e sostituì ogni specie di valuta bronzea locale. Pesante originariamente circa 12 g, subì un lento e progressivo declino sia nel peso che nella finezza della lega: gli esemplari più tardi pesano, infatti, solo 1.7 g in media e contengono quantità di argento completamente trascurabili [8].

Le monete analizzate in questo lavoro sono state coniate in un periodo che spazia tra il 300 e il 330 d.C. e le loro caratteristiche sono riportate nell'ultimo paragrafo del presente capitolo.

Come standard di riferimento per le analisi quantitative, abbiamo realizzato una dummy coin costituita esclusivamente da fogliolini di rame (80% in massa) e argento (20% in massa) e, per renderne la composizione il più omogenea possibile, abbiamo creato una serie molto fitta di 40 fogliolini alternati dei due elementi, di spessore 40 μm e 8 μm rispettivamente per Cu e Ag.

Lo standard e ciascuna moneta sono stati irraggiati, nelle stesse condizioni geometriche degli esperimenti precedenti e nelle medesime condizioni di energia di fascio, rispettivamente per 2 h e 1 h ad una corrente pari a circa 40 nA, come misurata dalla Faraday cup lungo la linea 80° del Tandem. Il valore di corrente così alto e i tempi di irraggiamento lunghi sono motivati dal fatto che, essendo la percentuale di argento nelle monete in genere molto bassa (intorno all' 1–2%), questo set–up permette una ragionevole produzione del relativo radioisotopo di interesse. La stabilità della corrente è stata controllata on-line tramite la camera monitor e il suo valore

integrato è stato misurato tramite l'attività del fogliolino di Fe da 10 μm, posizionato davanti a ciascun campione, come descritto per le precedenti misure.

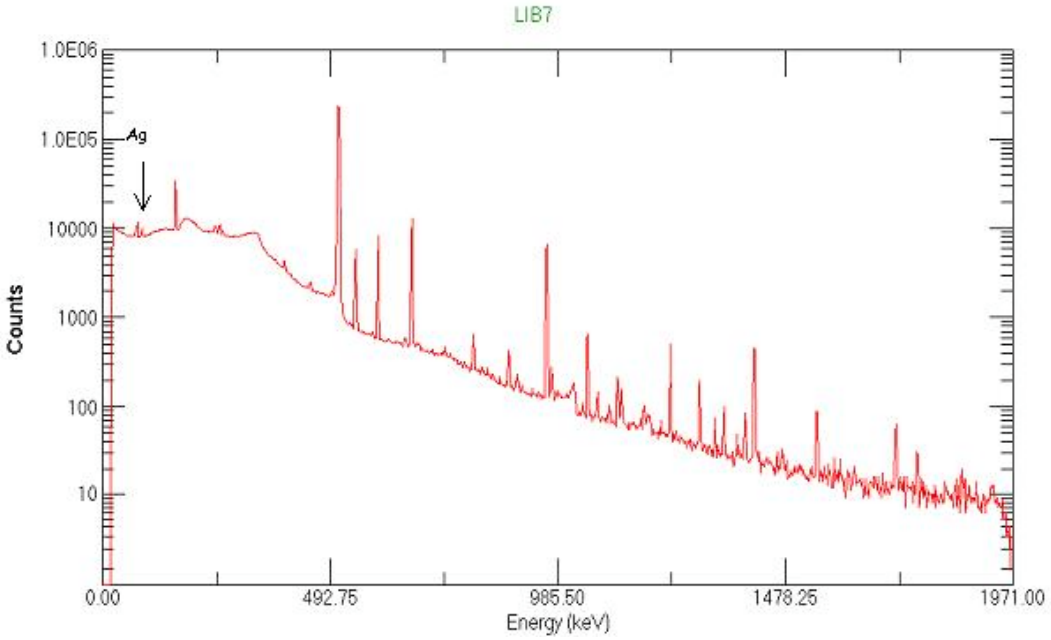

Figura 4.21: spettro gamma della moneta LIB7 in cui è evidenziato il picco a 93 keV dell'argento.

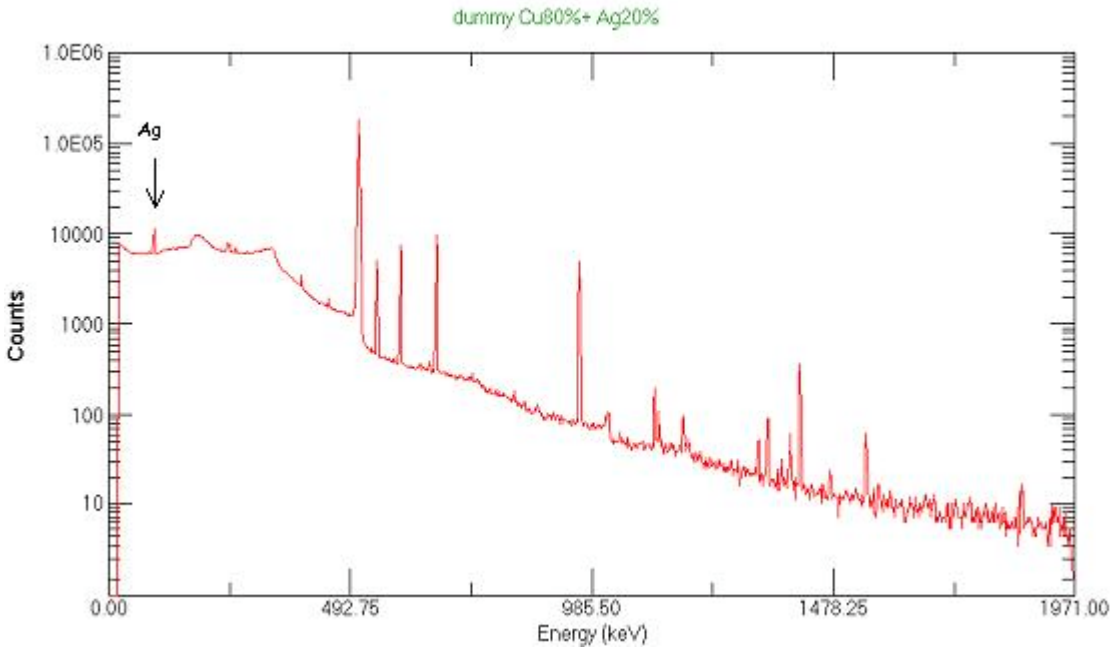

Figura 4.22: spettro gamma della dummy coin utilizzata come standard in cui è evidenziato il picco a 93 keV dell'argento.

Infine, dopo un tempo di attesa di circa 2 h dall'irraggiamento per ciascun campione, sono stati acquisiti gli spettri gamma, ciascuno per un tempo di 2 h. Nelle figure 4.21 e 4.22 sono riportati gli spettri gamma di una delle monete irraggiate (L 7) e della dummy coin utilizzata come standard di riferimento, in cui sono evidenziati i picchi a 93.1 keV relativi all'argento.

Tabella 4.4: stima delle percentuali di argento presente nelle monete irraggiate (misura di aprile 2004).

		DPAA	PIXE-α	XRF
coin		%Ag	%Ag	%Ag
L1		1.01 ± 0.32	3.5	1.4
L2		1.03 ± 0.30	2.7	1.2
L7		1.83 ± 0.35	5.5	1.8
L9		1.48 ± 0.18	8.3	3.7
L12		1.75 ± 0.26	8.0	2.4

Dal confronto delle attività a tempo zero in ciascuna moneta con quella nello standard, mediante la (4.1), siamo stati in grado di determinare la concentrazione di argento presente nelle monete. I risultati DPAA sono riportati in Tabella 4.4 insieme alle stime della percentuale di argento ottenute tramite le tecniche superficiali PIXE-α e XRF (gli errori sulle misure PIXE ed XRF sono circa il 16% e il 10%, rispettivamente). Come ulteriore riprova del fatto che la tecnica DPAA consente di confinare le analisi solo nel corpo delle monete, la moneta L12 è stata sezionata e la sezione è stata analizzata tramite lo spettrometro XRF. Il valore della concentrazione di argento all'interno della moneta così ottenuto è risultato pari a 1.6%, perfettamente consistente, quindi, con il valore misurato tramite la tecnica DPAA.

I valori delle concentrazioni di argento di ciascuna moneta sono mostrati nella figura 4.23 in funzione del corrispondente anno di coniazione.

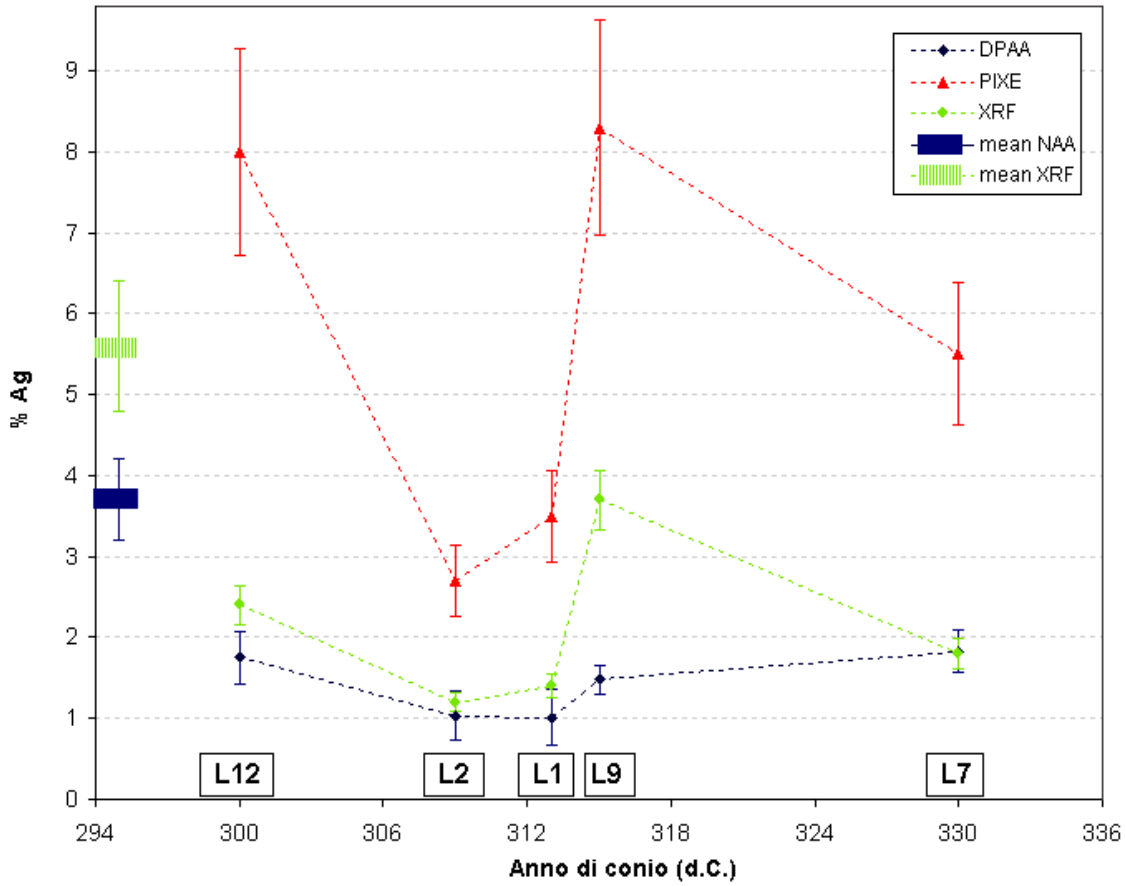

Figura 4.23: confronto tra i dati relativi alla percentuale di argento nelle monete analizzate ottenute tramite le tecniche DPAA, PIXE-α e XRF. Tra gli anni 294–296 è riportato il contenuto medio di argento di 40 monete stimato tramite le tecniche XRF e NAA.

Nella stessa figura, tra gli anni 294–296 è riportato il contenuto medio di argento di 40 monete [26], coniate in differenti zecche dell'Impero nei due anni immediatamente successivi alla riforma monetaria di Diocleziano, stimato tramite le analisi XRF e NAA: i dati XRF indicano una percentuale di argento sulle monete di circa 5.6%, nettamente più elevata del valore ricavato dall'attivazione neutronica (3.7%), confermando, pertanto, la presenza di un arricchimento superficiale.

Nei successivi anni, dal 300 al 330 d.C., i nostri dati mostrano che la percentuale di argento nel corpo e sulla superficie delle monete diminuisce drasticamente (vedi anche ref. [27]), dal momento che i risultati XRF sulle 5 monete analizzate risultano più bassi di un fattore 2. Ancora minori, in quasi tutti i casi, appaiono le stime del contenuto di metallo nobile misurato con il metodo DPAA, come ci si aspettava. Al contrario, le percentuali di argento delle cinque

monete in studio, stimate tramite la tecnica PIXE, si presentano notevolmente più elevate. Ciò dimostrerebbe l'esistenza di una patina superficiale relativamente ricca di metallo nobile.

Particolare attenzione è stata prestata alla moneta classificata come L2 (=Lib33), coniata tra gli anni 308 e 310 dalla zecca di Cartagine, per la quale le tecniche di analisi impiegate hanno restituito i valori più bassi della concentrazione di metallo nobile. Questo risultato è particolarmente interessante dal momento che ben si inserisce nel contesto storico.

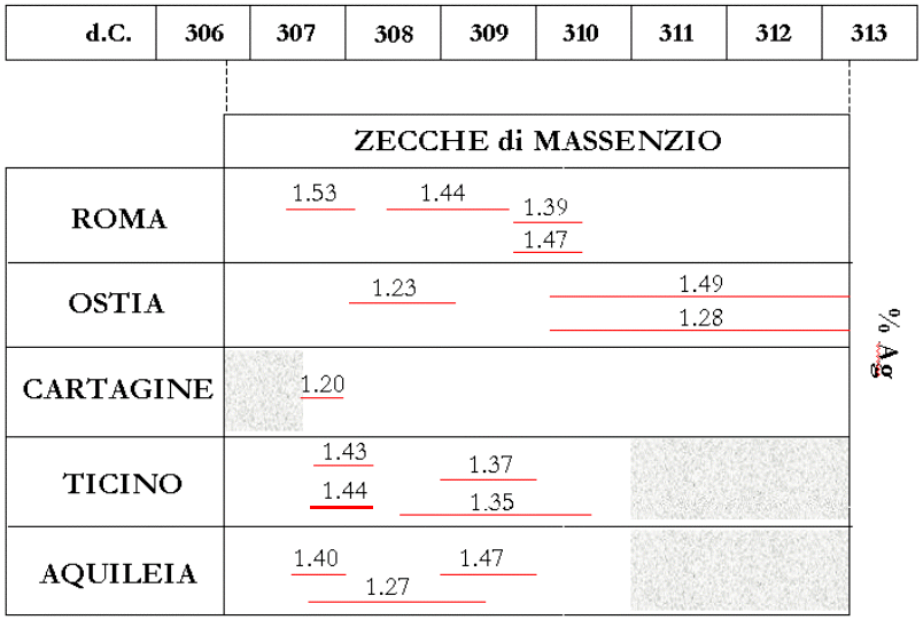

Figura 4.24: concentrazione di argento in monete romane provenienti da differenti zecche durante il regno di Massenzio.

In figura 4.24 sono riportate le percentuali d'argento, misurate tramite tecniche distruttive [27] su diverse monete provenienti dalle 5 differenti zecche "ufficiali" dell'Impero durante il dominio di Massenzio. La zecca di Cartagine fu chiusa nel 307 d.C. [28] e lo *staff* presumibilmente trasferito alla nuova zecca di Ostia, aperta l'anno successivo. Tuttavia, durante la rivolta del vicario d'Africa, Domizio Alessandro, contro Massenzio nel 308 d.C., tale zecca riaprì, sebbene non fosse ormai più in grado di coniare monete di buona qualità [28].

Per appurare tale ipotesi, si è condotto uno studio sistematico su un numero statisticamente significativo di monete (ben 14), appartenenti al suddetto periodo (308–311 d.C.) e coniate tutte dalla stessa zecca di Cartagine.

La dummy coin che fungeva da standard di riferimento è stata realizzata tramite una serie molto fitta di fogliolini di rame (92%), argento (5%) e piombo (3%). Infine, è stata variata la geometria dell'apparato sperimentale, dal momento che, in tale esperimento, non è stata utilizzata la camera monitor e, di conseguenza, sono state ridotte le distanze tra collimatore e campione (~140 mm). Tuttavia, la distanza complessiva tra i campioni e la finestra di alluminio, attraverso la quale il fascio di protoni emergeva in aria, è stata mantenuta fissa a 950 mm per garantire sui campioni la stessa energia di fascio dei precedenti esperimenti (19.2 MeV).

Lo standard e le monete sono, quindi, stati irraggiati per circa 2 h. Il valore di corrente, misurato dalla Faraday cup lungo la linea 80° del Tandem prima dell'uscita del fascio in aria, è risultato pari a 40 nA come nei precedenti esperimenti. Tuttavia, il pozzo di Faraday, entro cui sono stati montati i campioni, coperti dal fogliolino di ferro come sopra descritto, ha fornito una lettura di circa 15 nA. Questo valore così elevato ha notevolmente attivato le monete e, pertanto, nelle successive acquisizioni degli spettri gamma, effettuate dopo circa 2 h di attesa, il tempo morto è risultato troppo elevato. Per tale motivo, si è preferito effettuare le acquisizioni di tutti i campioni dopo circa 20 h dalla fine dell'irraggiamento.

Infine, dalle attività, ricavate dall'analisi degli spettri delle monete, riportate a tempo zero e confrontate con quella relativa allo standard, è stato possibile ricavare le percentuali di argento, rame e piombo presenti nelle monete, tramite la (4.1). In questo caso, il rapporto Q_{st}/Q_x è stato valutato a partire dall'attività del ^{55}Co nel fogliolino di ferro.

I valori delle concentrazioni di argento sono stati corretti tenendo conto dell'effetto di assorbimento dovuto al piombo, la cui percentuale nelle monete è risultata quasi sempre maggiore rispetto a quella presente nella dummy coin. I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 4.5.

Tabella 4.5: stima delle percentuali di argento presenti nelle monete irraggiate (misure di marzo 2005).

Coin	% Ag (DPAA)	% Ag (XRF)	% Ag (PIXE)
Lib21	1.04 ± 0.20	1.24 ± 0.12	0.84 ± 0.25
Lib22	1.07 ± 0.19	1.39 ± 0.14	1.09 ± 0.27
Lib23	1.04 ± 0.17	1.43 ± 0.14	0.81 ± 0.32
Lib24	1.30 ± 0.20	1.51 ± 0.15	1.77 ± 0.30
Lib25	1.24 ± 0.31	1.37 ± 0.14	2.48 ± 0.35
Lib26	0.66 ± 0.16	1.34 ± 0.13	1.67 ± 0.25
Lib27	1.31 ± 0.24	1.35 ± 0.14	1.79 ± 0.36
Lib28	1.20 ± 0.23	1.15 ± 0.12	1.15 ± 0.28
Lib29	1.34 ± 0.19	1.84 ± 0.18	3.47 ± 0.52
Lib30	1.09 ± 0.21	1.78 ± 0.18	4.5 ± 0.31
Lib31	1.29 ± 0.20	1.38 ± 0.14	-
Lib32	1.23 ± 0.17	1.27 ± 0.13	1.68 ± 0.25
Lib33 (=L2)	1.11 ± 0.25	1.66 ± 0.17	2.03 ± 0.30
Lib34	1.07 ± 0.24	1.38 ± 0.14	1.35 ± 0.34
Lib35	1.07 ± 0.19	1.61 ± 0.16	4.59 ± 0.46

Si può notare che tutte le monete risultano estremamente povere di argento (~ 1%), così come la moneta L2. Nella stessa tabella sono anche riportate le concentrazioni di argento misurate tramite le tecniche superficiali XRF e PIXE. Infine, tutti i valori sono mostrati nella figura 4.25, utilizzando la stessa scala in ordinata del grafico in figura 4.23 per un più immediato confronto.

Appare evidente che le concentrazioni di argento, ricavate con tutte e tre le tecniche suddette, per quasi tutte le monete analizzate risultano chiaramente più basse di quelle in figura 4.23. I valori XRF sono solo leggermente superiori rispetto a quelli DPAA, ma la caratteristica principale di questo set di monete è che la concentrazione superficiale di argento stimata tramite la tecnica PIXE non risulta sistematicamente più elevata rispetto a quella misurata dalle altre due tecniche, a differenza dei casi precedenti. Talvolta, addirittura i risultati PIXE risultano più bassi di quelli XRF e DPAA.

Questa evidenza sperimentale dimostrerebbe la pressoché totale assenza di ricoprimento

argenteo.

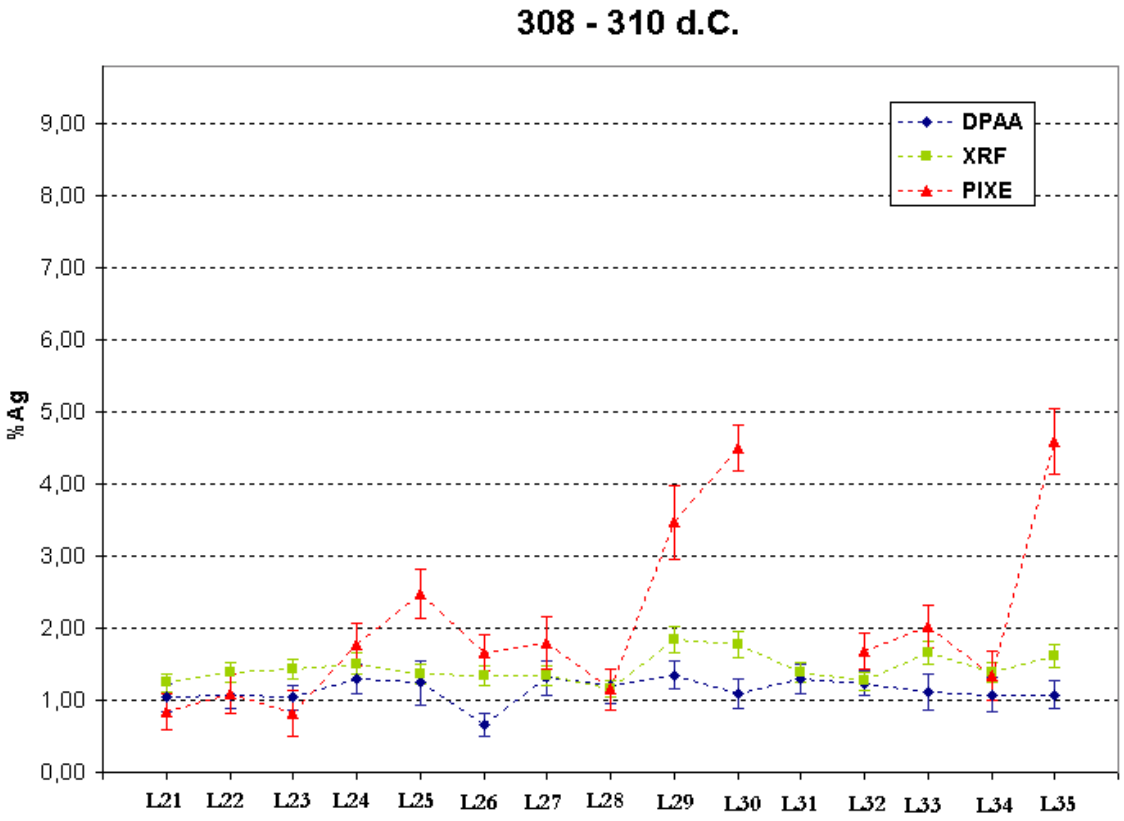

Figura 4.25: confronto tra i dati relativi alla percentuale di argento in monete romane, coniate tra gli anni 308 – 310 d.C. dalla zecca di Cartagine, ottenute tramite le tecniche DPAA, PIXE-α e XRF.

Come abbiamo precedentemente accennato, dopo la sua chiusura e il conseguente trasferimento del suo *staff* nel 307 d.C., la zecca di Cartagine riaprì l'anno successivo ad opera del rivoltoso Domizio Alessando che intraprese la coniazione di monete di stile imperiale.

La difficile situazione politica del III – IV secolo d.C. si rifletteva, infatti, in modo palese sul numero di personaggi che, sulle loro monete, si appropriavano del titolo di imperatore, oltre che sulla qualità stessa delle monete che venivano messe in circolazione.

Probabilmente, il nuovo staff chiamato a lavorare nella zecca non possedeva più le conoscenze tecniche appropriate per produrre un arricchimento di argento sulla superficie delle monete a partire da una bassa quantità di metallo nobile interna, come era uso in quel periodo e come è stato dettagliatamente spiegato nel capitolo 1. Questo spiegherebbe l'emissione da parte della

zecca di Cartagine, negli anni compresi tra il 308 – 310 d.C., di monete di così scarsa fattura, avvalorando in tal modo le ipotesi degli archeologi.

Lo studio effettuato, d'altra parte, è particolarmente interessante dal momento che, per la prima volta, si sono eseguite delle analisi sistematiche su un copioso numero di monete appartenenti alla stessa epoca e alla medesima zecca dell'Impero, fornendo pertanto dati statisticamente significativi nella prospettiva di tracciare un quadro economico e politico relativo ad un ben circoscritto periodo storico.

4.2.2 Attività residua nelle monete

Per concludere, si vogliono fornire informazioni circa l'attività indotta nelle monete, per meglio chiarire anche il significato della non distruttività della tecnica DPAA.

L'analisi degli spettri delle monete, acquisiti dopo 2 e 40 h dalla fine dell'irraggiamento, ha chiaramente mostrato la scomparsa di tutti i radionuclidi a vita media breve (^{63}Zn, ^{117}Sb, ^{116m}Sb, ^{118m}Sb, ^{107}Cd). Fra quelli rimasti, solo ^{120m}Sb e alcuni dei radioisotopi del bismuto impiegheranno più tempo per decadere, dal momento che il loro $T_{1/2}$ è dell'ordine di qualche giorno, sebbene la loro attività risulti comunque molto bassa. L'unico radioisotopo che resta attivo per diversi mesi è ^{65}Zn che ha un $T_{1/2}$=243.75 d. Tuttavia, la sua attività è di poche centinaia di Bq (~ 300 Bq dopo 40 ore).

Dal punto di vista protezionistico, pertanto, le nostre condizioni di irraggiamento assicurano che sono sufficienti meno di 15 giorni di "quarantena" per far sì che l'attività residua delle monete risulti ben al di sotto dei valori di soglia previsti dalla legge italiana. Infatti, secondo la legge 230/95, l'attività delle sostanze contenenti ^{65}Zn può essere ritenuta trascurabile se risulta inferiore a 500 kBq. Dopo pochi giorni, pertanto, le monete possono riconsiderarsi non radioattive e possono eventualmente essere riconsegnate agli enti pubblici o privati che le hanno fornite per le analisi. In quest'ottica, quindi, si intende la non distruttività della tecnica DPAA.

Nella figura 4.26, a titolo di esempio, è mostrato lo spettro di una delle monete irraggiate

durante le misure di aprile 2004 acquisito 3 mesi dopo. Appare evidente come l'unico nuclide ancora presente sia ^{65}Zn la cui attività non supera comunque i 173 Bq.

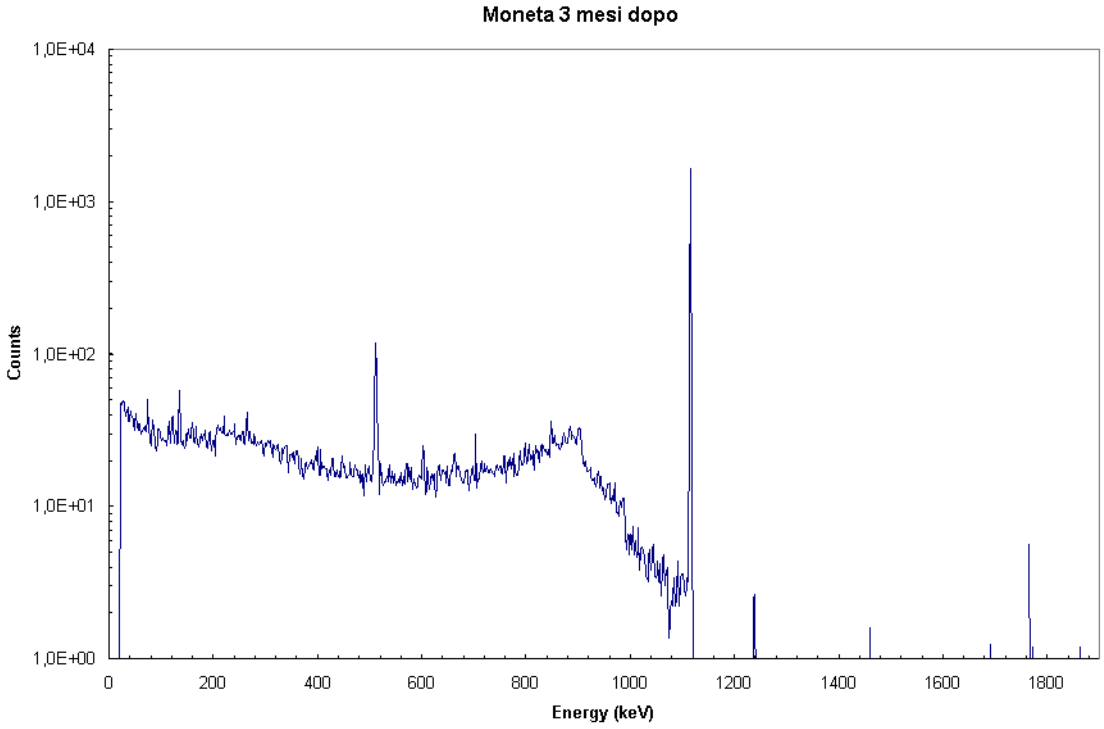

Figura 4.26: spettro di una delle monete irraggiate durante le misure di aprile 2004 acquisito 3 mesi dopo.

4.2.3 Classificazione delle 5 monete analizzate (misura di aprile 2004)

L1

Constantinus I

Roma AE follis ca. 313 d.C.

D/ IMP CONSTANTINVS PF AVG. Laureate, draped., cuirassed bust r.

R/ LIBER-A-TOR ORBIS. Constantinus galloping r., r. arm raised; under horse, lion r., speared.

R * P in ex.

3,61 g.; 21 mm.; die axis 6.

RIC –

L2

L.Domitius Alexander

Carthago AE follis 308-311 A.D.

D/ IMP ALEXANDER PF AVG. Laureate head r.

R/ VICTORI-A ALEXANDRI AVG N. Victory advancing l., r. holding wreath, l. palm. P . K in ex.

4,52 g.; 20 mm.; die axis 12.

RIC, VI, p. 434, 73

L7

Constantinus I

Alexandria AE follis 329-330 A.D.

D/ CONSTANTI-NVS MAX AVG. Diademed, draped, cuirassed bust r.

R/ PROVIDEN-TIAE AVGG. Camp gate, no doors: laurel crown in field, l.; r., I; SMAL in ex.

3,65 g.; 19 mm.; die axis 6.

RIC, VII, p. 710, 50

L9

Licinius I

Alexandria, AE follis 315 A.D.

D/ IMP C VAL LICIN LICINIVS PF AVG. Laureate head r.

R/ IOVI CONSER-VATORI AVGG. Iupiter stg. l. chlamys across l. shoulder, leaning on sceptre, Victory on globe in r. hand; eagle with wreath to l.; wreath, Δ, N in r. field; ALE in ex.

3,31 g.; 19 mm.; die axis 12.

RIC, VII, p.705, 10

L12

Diocletianus

Aquileia, AE follis , ca 300 A.D.

D/ IMP DIOCLETIANVS P F AVG. Laureate head r.

R/ SACRA MONET AVGG – ET CAESS NOSTR. Moneta stg. l., r. holding scales, l. cornucopiae. AQS in ex.

8,34 g.; 26 mm.; die axis 6.

RIC, VI, p.315, 29.

Conclusioni

Diverse tecniche hanno chiaramente mostrato che le monete antiche risentono, in genere, della presenza di effetti che contribuiscono in maniera significativa ad una variazione della composizione della lega, specialmente nella parte superficiale. In tale lavoro, è stato evidenziato come questi fenomeni siano attribuibili sia alle tecniche di costruzione sia allo stato di conservazione delle monete nel corso del tempo.

Il maggior riscontro di tali processi consiste nell'evidenza che il contenuto dei metalli nobili, quali argento, oro e stagno, nelle antiche leghe metalliche mostra una forte disomogeneità, principalmente dovuta alla differenza tra la composizione superficiale e quella interna. Quest'ultima, d'altra parte, è quella di maggiore interesse per studi numismatici, dal momento che rispecchia più da vicino l'originale composizione della lega utilizzata per la coniazione [18]. Infatti, i fenomeni corrosivi, che possono alterare la composizione di un oggetto metallico nel corso dei secoli, o i processi di segregazione, che avvengono durante la coniazione, interessano

di preferenza gli strati superficiali, lasciando pertanto pressoché invariata la composizione delle regioni più interne.

Le analisi non distruttive delle monete antiche e, in generale, dei bronzi antichi sono normalmente influenzate dalla presenza di tali disomogeneità. Finora, quindi, è stato possibile analizzare con esattezza la reale natura della lega metallica soltanto grazie ad analisi distruttive, metallografiche o chimiche.

L'innovativo metodo DPAA, proposto in questo lavoro, consente di superare gli strati superficiali permettendo la caratterizzazione unicamente delle regioni più interne delle monete, senza per altro risultare distruttivo. Come è stato ampiamente discusso, la tecnica consiste in una produzione spazialmente controllata di radioisotopi tramite l'assorbimento di protoni, accelerati ad un'energia pari a 19.2 MeV, da parte dei nuclei stabili di interesse. È proprio la particolare scelta dell'energia del fascio incidente che assicura che la formazione dei nuclidi radioattivi, tramite reazioni *(p,n)*, sia localizzata esclusivamente all'interno dei campioni. Di conseguenza, attualmente questo è l'unico metodo che permette un'affidabile analisi elementale non distruttiva del corpo delle monete.

I primi esperimenti, effettuati all'acceleratore Tandem presso i Laboratori Nazionali del Sud dell'INFN di Catania, hanno fornito risultati incoraggianti. Essi sono stati preliminarmente incentrati sulla scelta dei più opportuni radioisotopi da analizzare. A tale scopo, sono state irraggiate delle finte monete, le "dummy coins", costituite da pile di fogliolini degli elementi puri di interesse. L'analisi degli spettri gamma, acquisiti al termine degli irraggiamenti per ciascun fogliolino dei campioni, ha consentito di delineare l'andamento della produzione di ciascun radioisotopo in funzione della profondità. In base a tali andamenti, è stato possibile scegliere, per ognuno degli elementi stabili di interesse, i più opportuni radioisotopi, quelli cioè la cui produzione risultava confinata all'interno dei campioni stessi.

Una volta, poi, identificate anche le righe gamma da analizzare, relative ad ogni elemento radioattivo selezionato, in modo da evitare qualsiasi problema di interferenza con altri radionuclidi, i nostri studi si sono incentrati sulla caratterizzazione della composizione elementale di autentiche monete romane risalenti ai primi decenni del IV secolo d.C. e, in particolare, sulla determinazione della quantità di argento presente internamente. Numerosi

studi, infatti, hanno mostrato come l'andamento della percentuale di argento all'interno delle monete avesse subito nel corso dei secoli una graduale e continua diminuzione, cosicché si passò dalle monete di alta purezza (Ag>98%) dei primi anni dell'Impero romano a monete che presentavano uno scarsissimo contenuto di metallo nobile (~ 1-2% Ag) tra gli ultimi anni del III e i primi decenni del IV secolo d.C.. Ciononostante, il contenuto superficiale di argento continuò a restare relativamente elevato durante tutto l'Impero romano.

I risultati DPAA su un primo gruppo di monete analizzate, la cui coniazione risale al periodo che va dal 300 al 330 d.C., hanno confermato lo scarso contenuto di argento interno (1–2%) e si sono mostrati chiaramente inferiori alle stime ottenute tramite i metodi XRF e PIXE. Questo dimostra la presenza di un arricchimento superficiale di tali monete, da cui le analisi XRF e PIXE risultano fortemente influenzate. Inoltre, i risultati mettono in evidenza la capacità della tecnica DPAA, invece, di confinare le analisi esclusivamente alla regione centrale delle monete, trascurando il contributo superficiale.

Come ulteriore riprova, una delle monete analizzate in questo primo esperimento, è stata sottoposta ad analisi distruttive. Essa è stata, quindi, sezionata e la sezione analizzata tramite lo spettrometro XRF. Il valore della concentrazione di argento, in tal modo ottenuto per l'interno della moneta, è risultato consistente con la misura effettuata mediante il metodo DPAA.

Successivi studi si sono incentrati su un gruppo di 14 monete appartenenti tutte ad un ben circoscritto periodo storico, compreso tra il 308-310 d.C., durante la Tetrarchia di Massenzio, e coniate dalla zecca di Cartagine. Tali sistematiche analisi su un copioso numero di monete appartenenti alla stessa epoca e alla medesima zecca dell'Impero rende lo studio particolarmente interessante, dal momento che fornisce, per la prima volta, dati statisticamente significativi nella prospettiva di tracciare un quadro economico e politico relativo ad un ben circoscritto periodo storico.

Le percentuali di argento sono risultate estremamente basse (~ 1%). Inoltre, i risultati DPAA su tali monete si sono mostrati solo leggermente inferiori a quelli ottenuti tramite la tecnica XRF, mentre il metodo PIXE non ha evidenziato una concentrazione superficiale di metallo nobile sistematicamente più elevata. Questa evidenza sperimentale dimostrerebbe la pressoché totale assenza di ricoprimento argenteo per questo gruppo di monete.

D'altra parte, tale risultato è notevolmente importante dal momento che ben si inserisce nel contesto storico: dopo la sua chiusura e il conseguente trasferimento del suo *staff* nel 307 d.C., la zecca di Cartagine riaprì l'anno successivo ad opera del rivoltoso Domizio Alessando che intraprese la coniazione di monete di stile imperiale. La difficile situazione politica del III – IV secolo d.C. si rifletteva, infatti, in modo palese sul numero di personaggi che, sulle loro monete, si appropriavano del titolo di imperatore, oltre che sulla qualità stessa delle monete che venivano messe in circolazione.

Probabilmente, il nuovo staff chiamato a lavorare nella zecca non possedeva più le conoscenze tecniche appropriate per produrre un arricchimento di argento sulla superficie delle monete a partire da una bassa quantità di metallo nobile interna, come era uso in quel periodo. Questo spiegherebbe l'emissione da parte della zecca di Cartagine, negli anni compresi tra il 308 – 310 d.C., di monete di così scarsa fattura, avvalorando in tal modo le ipotesi degli archeologi.

Appendice A

Codici di calcolo

A.1 Il codice CASCADE

Il codice di calcolo statistico CASCADE ha rappresentato un valido supporto alle analisi sperimentali, dal momento che ci ha consentito di sviluppare un modello teorico il quale ha spesso fornito un'indicazione "a priori" dell'isotopo radioattivo più opportuno da analizzare negli esperimenti, come ampiamente illustrato nel capitolo 4.

Il programma CASCADE è stato scritto da Puhlhofer con l'obiettivo di interpretare, sulla base di determinate ipotesi, le rese isotopiche in reazioni di fusione. Dato che in esso vengono inseriti dei parametri nucleari, è possibile, tramite il confronto dei calcoli con i dati sperimentali, trarre utili informazioni su proprietà dei nuclei in stati di alto spin ed energia di eccitazione.

La versione originale di Puhlhofer ha subito negli anni delle modifiche: Garman, ad esempio,

vi ha incluso sia il decadimento gamma di dipolo elettrico – con l'opportuna introduzione della risonanza gigante (G.D.R.) – che il decadimento gamma dal nucleo composto che originariamente non erano stati considerati; Zwarst e Harakeh, infine, hanno introdotto la parità e l'isospin, insieme alle risonanze giganti di quadrupolo (G.Q.R.) isovettoriali e scalari. La versione di CASCADE utilizzata nel presente lavoro di tesi, per calcolare la resa di produzione dei radioisotopi, è stata "CASCN", più veloce della versione "CASCIP".

Prima di addentrarci nella descrizione del programma, tuttavia, si vuole offrire una trattazione più formale del fenomeno che si manifesta nella formazione del nucleo composto, già accennato nel capitolo 3, e dei parametri che giocano un ruolo chiave per l'esecuzione del codice di calcolo.

Ricordiamo, innanzi tutto, che la reazione di nucleo composto, conformemente al modello proposto da Bohr, si può immaginare divisa in due fasi: la prima fase, di formazione del sistema composto da nucleo proiettile e bersaglio, e la successiva fase, durante la quale il nucleo composto decade per emissione di particelle o di raggi gamma. Lo spettro di emissione prodotto da un nucleo composto presenta una caratteristica distribuzione di energia di tipo evaporativo e una distribuzione angolare simmetrica rispetto a ϑ=90°.

Secondo questa immagine, pertanto, risulta naturale poter pensare di scomporre la sezione d'urto della reazione nel prodotto della sezione d'urto, $\sigma_C(\alpha)$, di formazione del nucleo composto C* e della frazione di probabilità di decadimento, $G_C(\alpha')$, riferita a tutte le possibili emissioni, cioè:

$$\sigma(\alpha \to \alpha') = \sigma_C(\alpha) \cdot G_C(\alpha') = \sigma_C(\alpha) \cdot \frac{\Gamma_i(\alpha')}{\sum_i \Gamma_i(\alpha')}$$

dove con i simboli α e α' vengono indicati i canali di entrata ed uscita, rispettivamente.

A.1.1 Formazione del nucleo composto

La sezione d'urto di formazione del nucleo composto si può esprimere come segue:

$$\sigma_C(J,\pi) = \pi\lambda\!\!\!^{-2}\frac{2J+1}{(2J_P+1)(2J_T+1)}\sum_{S=|J_P-J_T|}^{J_P+J_T}\sum_{L=|J-S|}^{J+S}T_L(E_{CM}) \qquad (A.1)$$

nella quale λ è lunghezza d'onda del moto relativo proiettile–targhetta, $\vec{J}_P$ e $\vec{J}_T$ gli spin di proiettile e bersaglio, rispettivamente, $\vec{L}$ momento angolare orbitale relativo, $\vec{S} = \vec{J}_P + \vec{J}_T$ spin di canale, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ spin totale, $\pi = (-1)^L$ parità della funzione d'onda totale. La somma su L è sottoposta alla condizione di conservazione della parità totale $\pi_f=(-1)^L \pi_P\pi_T$.

Le funzioni $T_L(E_{CM})$ dell'energia incidente nel centro di massa, infine, rappresentano i coefficienti di trasmissione e dipendono dal tipo di potenziale di interazione considerato. Il loro significato fisico, infatti, è quello di probabilità di attraversamento della barriera creata da tale potenziale.

Nel caso in cui si considera un modello a forte assorbimento, ad esempio, essi assumono una forma tipo distribuzione di Fermi, cioè:

$$T_L = \frac{1}{1+e^{(\frac{L-L_0}{d})}} \qquad (A.2)$$

nella quale il parametro L_0 può essere determinato imponendo che la sezione d'urto sperimentale di fusione, $\sigma_{CN} = \sum_{J,\pi}\sigma_C(J,\pi)$, sia riprodotta introducendo la suddetta formula del coefficiente di trasmissione nella (A.1).

A.1.2 Decadimento del nucleo composto

La probabilità di decadimento del nucleo composto, quando esso si trova in uno stato di energia E, spin J e parità π e passa ad un nucleo residuo (R) di energia E_R, spin J_R e parità π_R, tramite l'emissione di una particella *x* di energia cinetica compresa nell'intervallo ε_x - ε_x + $d\varepsilon_x$ e dotata di spin J_x, si può esprimere tramite la seguente formula:

$$\Gamma_x d\varepsilon_x = (2\pi\hbar)^{-1} \frac{\rho(E_R, J_R, \pi_R)}{\rho(E_N, J_N, \pi_N)} \sum_S \sum_l T_l^{(x)}(\varepsilon_x) \tag{A.3}$$

con $\vec{S} = \vec{J}_R + \vec{J}_x$, spin di canale, mentre il momento angolare orbitale è indicato con *l*.

A.1.3 Densità dei livelli nucleari

La distribuzione della densità dei livelli gioca un ruolo cruciale nel calcolo. La sua funzione è quella di tener conto di tutti i possibili modi in cui i nucleoni di un nucleo possono "organizzare" uno stato di energia di eccitazione E e di spin J.

I tentativi fatti per trovare un'espressione adeguata, cioè in buon accordo con le evidenze sperimentali, sono diversi. Hilman e Grover, ad esempio, diedero una soluzione basata sul calcolo combinatorio, ma senza tener conto di certi effetti come la deformazione nucleare. Nel 1969, Gilat [29] approntò invece una formula analitica, senz'altro di maggior praticità, basandosi su di un precedente lavoro di Lang [30]: il punto di partenza della formulazione analitica è costituito dall'assunzione che il nucleo composto sia assimilabile ad una gas degenere di fermioni (protoni e neutroni) confinati in una regione di potenziale descritta da una buca centrale. In questi termini, diventa pertanto naturale associare all'energia di eccitazione un riscaldamento del sistema, cioè una temperatura *t*. Imponendo alla densità di livelli di particella singola una dipendenza continua ed uniforme dall'energia, possiamo scrivere:

$$\rho(E,J) = (12\sqrt{R^3}a^3t^4)^{-1} e^{2\sqrt{aU}} e^{-\frac{J(J+1)}{aR}} \tag{A.4}$$

nella quale poniamo $U = E^* - \Delta = at^2 - \frac{3}{2}t$, dove Δ è l'energia di "pairing", che, praticamente, determina lo zero dell'energia di eccitazione effettiva del nucleo (una sorta di stato fondamentale effettivo). Inoltre, $aR = \frac{2\Im}{\hbar}$, con $\Im$ pensabile come momento di inerzia fittizio, che possiamo parametrizzare, ad esempio, tramite la formula $\Im = \frac{2}{5} m r_0^2 A^{5/3}$, con parametro r_0 (A=massa nucleare ed m quella di un nucleone). *t*, infine, è quella che possiamo chiamare *temperatura termodinamica*. Le formule suddette sono basate sull'assunzione di una Yrast-line del tipo [29]:

$$E_{ROT} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\Im} + \Delta \tag{A.5}$$

Ai fini dell'inserimento della (A.4) nel programma CASCADE, è necessario precisare il modo particolare in cui essa viene utilizzata.

Infatti, data l'applicazione del codice di calcolo su un vasto range di energia di eccitazione, sembra opportuno dover assumere che i parametri in gioco dipendano, in qualche modo, dall'energia. Per questo motivo, l'applicabilità di CASCADE è stata divisa in tre zone:

1. per valori bassi dell'energia di eccitazione (E*≤5MeV), vengono utilizzati i dati conosciuti sui singoli livelli dei nuclei;

2. ad energie più alte (5≤E*≤10 MeV), viene usata la formula analitica (A.4) nella quale i parametri a e Δ vengono ricavati empiricamente sulla base dei dati relativi a circa 220 nuclei diversi, ottenuti da misure eseguite da Vonach [31] e Dilg [32]. La dipendenza della densità dei livelli dallo spin in questa regione può essere fissata assumendo un valore r_o=1.17 fm, corrispondente ad un momento di inerzia pari all'85% di quello relativo ad una sfera rigida ruotante attorno al proprio asse;

3. quando invece l'energia di eccitazione è compresa nel range E*≈20-30 MeV, lì dove il nucleo è descrivibile tramite il modello a goccia di liquido (L.D.M.), il valore del parametro a generalmente usato è a=A/8, mentre Δ si valuta mediante il modello LDM suddetto, calcolando lo stato fondamentale di un nucleo sferico. Per quanto riguarda $\Im$, si assume una dipendenza dal momento angolare (vedi paragrafo successivo).

A.1.4 Opzioni del programma

Nella figura A.1 è possibile osservare un'immagine del file di comando con cui è stato in genere lanciato CASCADE. In ciascuna linea sono indicati gli input richiesti dal programma, molti dei quali sono stati lasciati fissi al valore di default, quello cioè consigliato da Puhlhofer.

Di seguito illustreremo il significato legato ai principali parametri con i quali sono stati eseguiti i calcoli, specificando anche il criterio della loro assegnazione. Innanzi tutto, il programma

calcola i coefficienti di trasmissione $T_L(E_{CM})$ della (A.3). Per fare ciò, esso richiede un "range" di carica e di uno step energetico (linea 1: IZMIN, IZMAX, ESTEP), dopo di che si passa ai suddetti calcoli, basati sul modello ottico relativo al potenziale di neutroni, protoni e particelle alfa (linea 2). I T_L vengono calcolati a partire da un potenziale, somma di contributi coulombiano, centrifugo, di spin-orbita ed uno di tipo Woods-Saxon, composto da un termine reale ed uno immaginario il quale, a sua volta, contiene un termine di volume ed un termine di superficie.

```
1, 60, 0, 0, 1, 1.0    !IZMIN,IZMAX,KOUTP,KOUTTL,KSTORE,ESTEP- N.C.
0, 0, 0, 0.004        !EVENTUALE IV PARTICELLA DA EVAPORARE-N.C.
1, 1, 1, 1,            !scelta di pot.ottici per le evaporate-n.C.
$
$ EBTABLE:
!$      IF F$SEARCH("EBTABLE.DAT").NES."" THEN  $ GOTO CASCADE2
$       ASSIGN EBTABLE.OUT SYS$OUTPUT           /USER
$       run EBTABLE
4, 0, 1,                                Readin masses,Print,Store-n.C.
$
$ CASCADE2:
$       ASS AXPLS1$DKA100:[TRASMA.CASCADE] SYS$SCRATCH
$on error then continue
$       run CASPROVA
p+107ag
1, 1,  47, 107, 11.,                    IZP,IAP,IZT,IAT,ELAB,
1, 1,  1, -1, 0, 0, 0, 0., 0.,          JP,JT,PI12,JCN,ITZT,IND1,INDIS,AMIX,BMIX
0, 0, 0, 0, 0, 0,                       KOPTK,IPS1,IPSMAX,NNX,NPX,NAX
0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 1.08,              IZE4,IAE4,JE4,IPE4,EXC4,IZFF,DAF,FFB
0., 0., 0.,                             CLO, DIFF, SIGMCN
0.85, 0,                                FTHETA,KOPTLD
8., 0, 0, 0, 0, 0, 1,                   DALDM,UTR,ULDM,UJTR,UJLDM,KOPTLQ,KOPTEB
0, 0, 0,                                   ROLDM,DEF,DEFS
-.0001, .03,5., 0, 0, 0, 1E-9,             XYE1,XYM1,XYE2,CJG1,CJG2,XYENH,GMIN
1.,16.03, 5.1, 0.,0.,0.,                   FGDR1,EGDR1,GGDR1,FGDR2,EGDR2,GGDR2
.0002, 5.E-05, 0.1, 0., 0., 0.,            WGR,CGR,CVCBE,CVCB,VK,CVK
0., 60., 0., 0, 1.0,                       EXRO,EXH,CJC,LCO,ESTEP
100, 10000, 50, 1,                         KOUTW,KOUTL,KEVAP,KGAMMA
1, 0, 0., 0., 0., 0., 0.,                  IZ,IA,DA,DELTA,FTHETA,CK,DELT,
0, 0, 0.,
```

Figura A.1: schema del file di comando contenente gli inputs con i quali vengono eseguiti i calcoli dal codice CASCADE. Nella colonna a destra è indicato il nome della variabile associata a ciascuno di tali inputs.

Il calcolo dell'energia di legame dei nuclei, inoltre, è stato eseguito sulla base dei valori noti delle masse nucleari. Nel canale di entrata (linea 16: IZP, IAP, IZT, IAT, ELAB) si inseriscono i numeri atomici e di massa di proiettile e bersaglio, rispettivamente, e l'energia incidente (in

MeV) nel sistema del laboratorio. Inoltre, il programma richiede l'introduzione degli spin del proiettile e del bersaglio e della parità del sistema composto (linea 17); in opzione si può assegnare lo spin del nucleo composto formato, in alternativa sarà il programma stesso a calcolarlo.

I valori relativi alla densità dei livelli, di cui al paragrafo precedente, nella regione di bassa energia sono stati costantemente mantenuti al valore assegnato loro dal default, cioè: $\Im = 0.85\,\Im_{rig}$, mentre a e Δ vengono ricavati mediante interpolazione dei risultati delle misure eseguite da Dilg et al. (linea 21). Alle energie più alte, il default (linea 22) corrisponde ad un valore pari ad A/8 per a, mentre per Δ viene fatto riferimento al calcolo proposto da Myers (vedi paragrafo precedente) sulla base del LDM. Per tutte queste opzioni, inoltre, è fissato un range di validità compreso tra $60A^{-1/3}$ e $120A^{-1/3}$ MeV, sia per quanto riguarda l'energia che per il momento di inerzia (linea 22: ULDM).

Per la Yrast-line (linea 23), infine, il default corrisponde ai calcoli di Myers per la valutazione di r_o, e di Cohen et al. per i calcoli del momento di inerzia, il quale, nel range in esame, viene parametrizzato nella forma seguente:

$$\Im = \Im_{rig}(1 + \delta_1 \cdot J^2 + \delta_2 \cdot J^4) \tag{A.6}$$

I due parametri δ_1 e δ_2 vengono calcolati fittando dati sperimentali. Per quanto concerne i parametri relativi alla risonanza gigante (linea 25), si è tenuto conto solo di singole risonanze di dipolo elettrico, introducendo l'energia a cui si presenta la risonanza (EGDR1) e la sua larghezza (GGDR1). Nel range di masse considerato in questo lavoro, la locazione della GDR è compresa usualmente tra 13÷18 MeV e la corrispondente larghezza della risonanza risulta sempre pari a 4÷5 MeV.

Riassumendo, quindi, mediante CASCADE, è possibile calcolare la sezione d'urto di formazione e di decadimento di un nucleo, da uno stato di energia di eccitazione E* e spin J ai possibili stati finali dei prodotti del decadimento (entro una soglia di popolazione WGR, linea 26), attraverso step successivi utilizzando la formula (A.3).

A.2 Perdita di energia di particelle cariche nella materia

Due processi caratterizzano principalmente il passaggio di particelle cariche nella materia: la perdita di energia della particella e la sua deflessione dalla direzione incidente. Questi effetti sono, d'altra parte, la diretta conseguenza di due processi:

a. collisioni anelastiche con gli elettroni atomici del materiale;

b. scattering elastico con i nuclei.

Sebbene queste non siano le sole reazioni che possono aver luogo, esse risultano le più comuni e l'effetto dovuto alle reazioni nucleari, ad esempio, o al bremsstrahlung può essere in confronto trascurato.

La velocità del proiettile è il parametro principale che determina quale dei suddetti processi darà il contributo decisivo al frenamento.

Le collisioni anelastiche, che avvengono a velocità della particella incidente molto elevata rispetto alla velocità dell'elettrone nell'atomo bersaglio, sono quasi esclusivamente responsabili della perdita di energia delle particelle cariche nella materia. In queste collisioni ($\sigma \approx 10^{-17}$–$10^{-16} cm^2$), l'energia è trasferita dalla particella proiettile all'atomo bersaglio causandone una ionizzazione o un'eccitazione. La quantità di energia trasferita è, d'altra parte, una frazione molto piccola dell'energia cinetica incidente, sebbene, in un mezzo normalmente denso, il numero di collisioni per unità di cammino libero sia talmente elevato che si riscontra una notevole perdita cumulativa di energia anche in strati di materiale relativamente sottili.

Man mano che la velocità del proiettile diminuisce, aumenta la probabilità che avvengano scattering elastici con i nuclei bersaglio nella materia (Nuclear Stopping Power). Queste collisioni sono, in genere, responsabili di una più o meno accentuata deflessione della traiettoria del proiettile dalla sua direzione incidente.

Le collisioni anelastiche sono ovviamente di natura statistica. Tuttavia, il fatto che il loro numero per unità di percorso sia molto elevato, assicura che le fluttuazioni nella perdita totale di energia siano piccole e, di conseguenza, questo consente di lavorare considerando una perdita media di energia per unità di percorso. Tale grandezza prende il nome di *electronic*

stopping power, dE/dx, ed è stato calcolato per la prima volta, facendo uso dei concetti della meccanica quantistica, da Bethe-Bloch. La formula ottenuta è la seguente:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A}\frac{z^2}{\beta^2}\left[\ln\left(\frac{2m_e c^2\beta^2\gamma^2 W_{\max}}{I^2}\right) - 2\beta^2\right] \qquad \text{(A.7)}$$

dove r_e è il raggio classico dell'elettrone (2.817×10^{-13} cm), m_e è la massa dell'elettrone, N_a è il numero di Avogadro, I il potenziale di eccitazione medio, Z il numero atomico del materiale assorbente, A il peso atomico del materiale assorbente, ρ la densità del materiale assorbente, z la carica della particella incidente in unità di e, $\beta = v/c$ della particella incidente, $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ e $W_{\max} \approx 2m_e c^2\beta^2\gamma^2$ l'energia massima trasferita in una singola collisione.

La curva che descrive l'andamento di dE/dx in funzione dell'energia cinetica per diverse particelle cariche è mostrata nella figura A.2. Ad energie non relativistiche, lo stopping power è dominato dal fattore $1/\beta^2$ e decresce all'aumentare della velocità fino a circa $v \approx 0.96c$, dove si raggiunge un minimo che è circa lo stesso per tutte le particelle della stessa carica. Le particelle in questo punto sono note come *minimamente ionizzanti*. Quando l'energia cresce oltre tale punto, il termine $1/\beta^2$ diventa pressoché costante e dE/dx sale di nuovo più lentamente a causa della dipendenza logaritmica della (A.7).

Dalla figura A.2 appare, quindi, chiaro che, quando la particella penetra nella materia, il suo rate di perdita di energia cambia al variare dell'energia cinetica e, in particolare, essa depositerà più energia per unità di lunghezza verso la fine del suo percorso, piuttosto che all'inizio. Questo è evidente anche dall'andamento della curva di Bragg (vedi figura I.2), che mostra il profilo della ionizzazione creata dalla particella carica in funzione della sua energia.

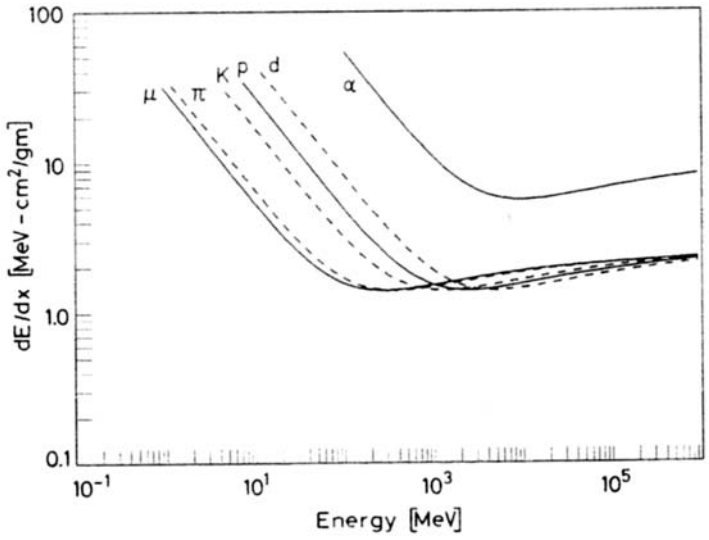

Figura A.2: andamento della perdita di energia in funzione dell'energia cinetica per differenti particelle cariche.

A.2.1 Range

È naturale chiedersi, a questo punto, quale sia la distanza percorsa dalle particelle cariche nel materiale prima di arrestarsi del tutto. Se si assume che la perdita di energia è continua, questa distanza deve risultare un numero definito identico per qualsiasi particella della stessa specie e con la stessa energia iniziale nello stesso materiale. Tale quantità è detta *range* della particella e dipende dal tipo di materiale, di particella e dalla sua energia.

Una tipica curva di trasmissione in funzione dello spessore del materiale assorbente è mostrata in figura A.3.

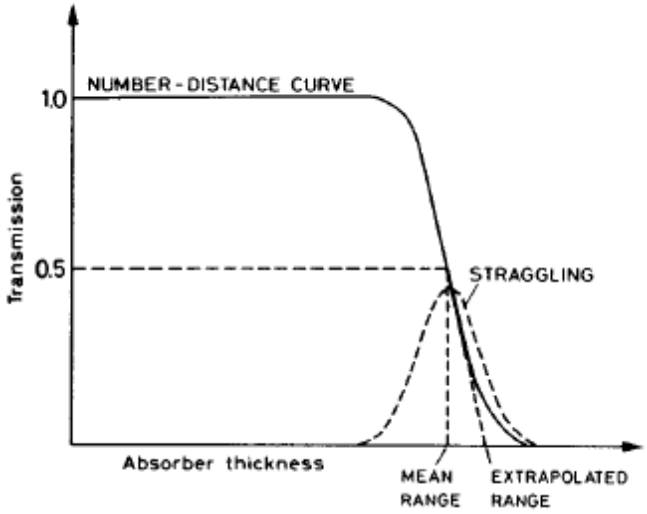

Figura A.3: tipico andamento della trasmissione in funzione dello spessore attraversato nella materia. La distribuzione dello straggling è approssimativamente di forma gaussiana.

Si può notare come, allorquando la distanza attraversata nel bersaglio si avvicina al valore del range, la curva scende rapidamente a zero. La cosa sorprendente è che tale discesa non è immediata, come ci si aspetterebbe in base all'assunzione che il range è un numero, ma possiede una certa pendenza che copre un determinato spessore. Questo risultato è dovuto al fatto che il processo di perdita di energia nella materia ha una natura statistica, per cui non è detto che due particelle identiche subiscano le stesse collisioni e, quindi, la stessa perdita di energia. Pertanto, si ottiene una distribuzione statistica di range centrata intorno ad un valore medio: tale fenomeno è noto con il nome di *range straggling*. In una prima approssimazione, la distribuzione è gaussiana e il valor medio di tale distribuzione non è altro che il range medio, definito rozzamente come la distanza a cui metà delle particelle sono assorbite dal materiale. Per ottenere invece la distanza a cui tutte le particelle sono assorbite si traccia la tangente alla curva nel punto medio della sua pendenza estrapolando a livello zero: il valore ottenuto è noto come range effettivo o estrapolato.

Dal punto di vista teorico, il range medio per una particella di data energia T_0, si calcola integrando lo stopping power come segue:

$$R(T_0) = \int_0^{T_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE$$

A.2.2 Simulazione della distribuzione di range: il codice TRIM

I metodi Monte Carlo sono ampiamente impiegati per il calcolo del range delle particelle nella materia, riguardato come un problema del trasporto per descrivere il moto degli ioni durante il loro rallentamento fino ad energia nulla. I metodi Monte Carlo sono basati sulle simulazioni delle traiettorie di particelle individuali attraverso successive collisioni con gli atomi bersaglio.

Ci sono fondamentalmente due approcci per un calcolo dettagliato del bombardamento ionico di solidi: l'Approssimazione di Collisioni Binarie (BCA) e l'approccio di Dinamica Molecolare (MD) [33]. Quest'ultimo studia il moto degli atomi in un solido come funzione del tempo e sono prese in considerazione le interazioni con tutte le particelle bersaglio circostanti. Pertanto, tale approccio è utilizzato generalmente quando si devono considerare problemi di multicollisioni. In contrasto, nei programmi che si basano sull'approssimazione BCA, il moto degli ioni nel solido è descritto in base ad una serie di successive collisioni binarie. Il metodo, però, non funziona a basse energie quando diventano importanti gli effetti a molti corpi.

Una delle principali aree di variazione dei programmi BCA è la struttura del campione bersaglio. Se essa si può pensare casuale (campione amorfo), le collisioni dello ione incidente sono stimate attraverso una selezione random, per cui questi programmi sono anche detti Monte Carlo [33]. Se il campione ha una struttura cristallina, invece, la selezione random deve essere applicata solo all'inizio, per determinare il punto di impatto dello ione sul bersaglio, dopo di che il fenomeno è completamente deterministico, dal momento che le posizioni delle successive collisioni risultano, a questo punto, totalmente fissate e ben note.

Il risultato finale è basato sulla somma degli eventi di scattering nucleare ed elettronico che avvengono in un numero N molto grande (N>100) di traiettorie simulate, seguendo le quali si ottiene la distribuzione del range [33].

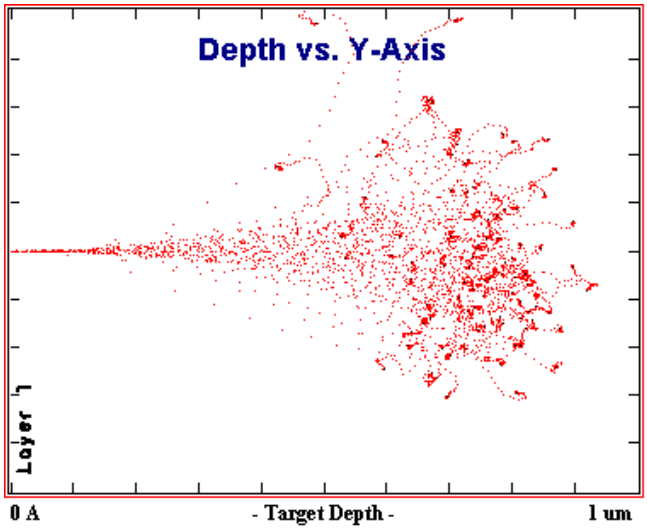

Figura A.4: Range e straggling relativo a protoni di energia pari a 150 keV incidenti su un bersaglio di rame.

Ciascuna simulazione comincia con una data energia, posizione e direzione dello ione incidente. Si assume che lo ione cambi la sua traiettoria dopo ciascuna collisione elastica con gli atomi bersaglio e continui in linea retta durante il cammino tra due successivi urti. Inoltre, lo ione carico perde la sua energia continuamente attraverso collisioni anelastiche con elettroni.

Il programma più noto che descrive il rallentamento di uno ione in un target amorfo è il codice TRIM (TRansport of Ions in Matter). È possibile ottenere con esso l'intera traiettoria di una singola particella carica in un bersaglio amorfo e considerare le cascate di collisioni determinate dagli atomi bersaglio che rinculano, una volta introdotti la composizione, la struttura del campione e l'energia delle particelle incidenti.

Nella figura A.4 sono riportate, a titolo di esempio, le traiettorie di protoni di energia pari a 150 keV incidenti su un target di rame. Da un tale tipo di simulazione, si riesce a determinare sia il range che la distribuzione in profondità degli ioni incidenti.

Appendice B

Strumentazione

B.1 Controllo di carica

Al fine di controllare on-line la corrente durante l'irraggiamento, in ciascun esperimento i campioni sono stati alloggiati all'interno di una Faraday Cup, come mostra la figura 4.16. Dal momento che si è operato in aria, il pozzo di Faraday è stato privato di anello soppressore che potrebbe a sua volta dar luogo ad ulteriore ionizzazione dell'aria, fornendo, in tal modo, false indicazioni sul valore di corrente.

Un segnale in corrente è stato prelevato dal pozzo ed inviato ad un integratore di carica ORTEC modello 439 (figura B.1 a), sul cui pannello frontale è stata possibile una lettura analogica della corrispondente corrente in ingresso. Lo strumento, d'altra parte, permette di selezionare il fondo scala in un ampio range dinamico, tra 1×10^{-9} fino a 1×10^{-2} A in 15 step, in modo da ottenere un'ottima risoluzione di lettura.

Un ulteriore switch sul pannello frontale permette di selezionare tre diversi valori di carica (10^{-10}, 10^{-8}, 10^{-6} Coulomb) richiesti per produrre un output digitalizzato, che è stato inviato ad un pc e, tramite il software Labview, è stato monitorato online e registrato in file. Questo ha reso possibile seguire in modo più agevole ed immediato l'andamento della corrente man mano che procedeva l'irraggiamento e, quando se ne è presentato motivo, correggere in tempo reale ogni eventuale variazione di tale grandezza. Infine, l'integratore di carica è stato collegato ad un contatore digitale ORTEC modello 871 (figura B.1 b) che fornisce, alla fine dell'irraggiamento, un numero proporzionale alla carica totale giunta sui campioni.

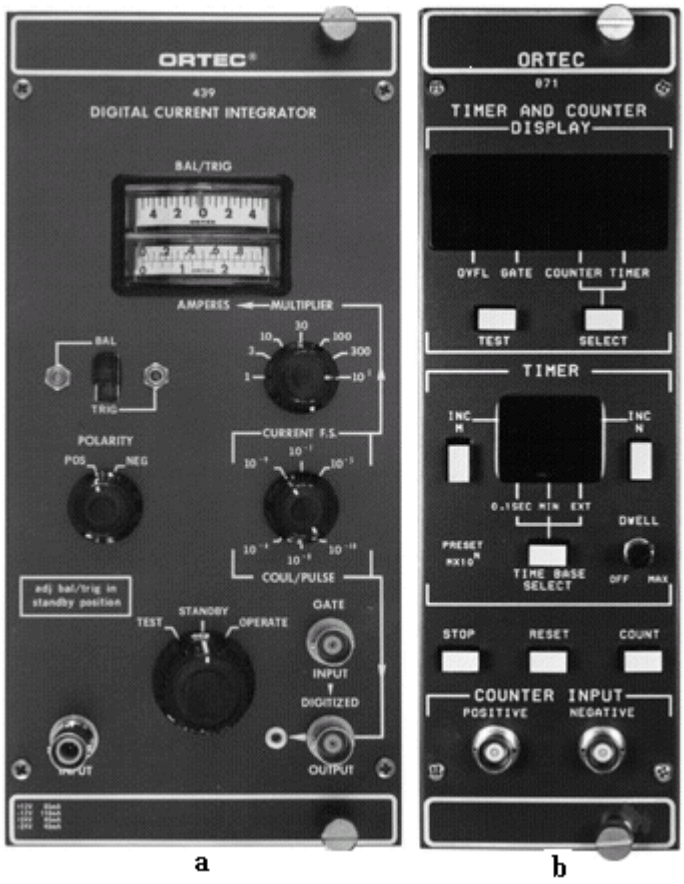

Figura B.1: (a) integratore di carica e (b) contatore utilizzati nelle misure DPAA.

L'apparato strumentale descritto consente, nel suo complesso, innanzi tutto di effettuare controlli online della stabilità in intensità del fascio, necessaria nelle nostre misure, e, inoltre, di

avere a disposizione più metodi di controllo della carica che investe i campioni, indispensabile nell'analisi dati per un'esatta stima delle concentrazioni elementali nelle monete, come spiegato nel capitolo 3.

B.2 Sistema di rivelazione

L'identificazione dei radionuclidi prodotti nei campioni irraggiati è stata effettuata tramite la rivelazione dei raggi gamma di decadimento caratteristici emessi, con un rivelatore al germanio iperpuro (HPGe), di diametro 52 mm, spessore 64.6 mm, FWHM = 1.65 keV per la riga a 1.33 MeV della sorgente di ^{60}Co, schermato da un pozzetto di piombo di spessore pari a 10 cm, al fine di ridurre al minimo il rumore di fondo proveniente dalle radiazioni gamma esterne. L'ottima risoluzione energetica dei rivelatori HPGe li rende particolarmente utili nell'analisi di spettri complessi, ottenuti da misure effettuate su campioni contenenti uno o più radionuclidi che decadono emettendo righe gamma vicine tra loro.

È noto che, in un rivelatore a semiconduttore, un impulso elettrico è generato dal moto, in un campo elettrico applicato, delle coppie elettrone–lacuna create al passaggio della radiazione. Naturalmente, nel caso di radiazione elettromagnetica, γ o *X*, tali coppie vengono create non già direttamente dalla radiazione stessa, ma per effetto secondario dagli elettroni prodotti dalla radiazione tramite processi fotoelettrico, Compton o creazione di coppie.

La formazione di coppie elettrone–lacuna può essere causata, inoltre, anche dall'agitazione termica. Se il rivelatore HPGe lavorasse a temperatura ambiente (300 K), l'intervallo energetico tra banda di conduzione e valenza sarebbe soltanto di 0.7 eV, il che consentirebbe una così facile produzione di coppie da determinare una scarsa risoluzione energetica. Infatti, in tali circostanze, non si riuscirebbe a distinguere l'impulso di corrente indotto dal passaggio della radiazione da quello generato dalle coppie create termicamente. Appare chiara l'importanza, quindi, di mantenere durante l'acquisizione il rivelatore alla temperature dell'azoto liquido (77 K), in corrispondenza della quale è necessaria un'energia di ben 3 eV per generare una coppia elettrone–lacuna.

L'impulso di carica, generato nel rivelatore dalla radiazione incidente, viene poi elaborato da una catena elettronica della "EG&G ORTEC", in modo da fornire in tempo reale lo spettro di

emissione caratteristica. Il segnale, prima di essere inviato alla catena elettronica, è amplificato da un preamplificatore. Esso ha la funzione di convertire il segnale da impulso di carica ad impulso di tensione, ovviamente proporzionale all'energia depositata dalla radiazione incidente. La catena elettronica è poi costituita da un amplificatore, il cui shaping time può variare da 0.5 a 10 μs, che amplifica ulteriormente i segnali e li converte in forma gaussiana, in modo che possano essere inviati ad un analizzatore multicanale (MCA). Quest'ultimo ha il compito di "classificare" in predeterminati intervalli di energia i segnali in funzione della loro ampiezza.

L'ADC (Analogic to Digital Converter) converte un segnale analogico, quale l'ampiezza dell'impulso, in un numero ad esso proporzionale. Tale segnale digitale viene poi memorizzato in una cella di memoria di transito del MCA ed assegnato ad un canale. Infine, la catena elettronica è collegata ad un personal computer dotato dell'opportuno software, nel nostro caso GAMMA VISION 32 della EG&G ORTEC, che permette di eseguire operazioni di calibrazione, acquisizione e analisi dati degli spettri gamma.

Le prime misure degli spettri gamma dei campioni irraggiati sono state effettuate ponendo i campioni ad una distanza di circa 10 cm rispetto al cristallo rivelatore. Nelle ultime misure, tuttavia, si sono posizionati i campioni a diretto contatto con il cristallo rivelatore, dal momento che è stata utilizzata una catena elettronica più veloce (shaping time = 2 μs; tempo di conversione dell'ADC < 5 μs) che ha permesso di ridurre notevolmente il tempo morto nelle acquisizioni.

B.2.1 Taratura in energia ed efficienza

Il sistema di rivelazione è stato tarato in energia ed efficienza per poter identificare con esattezza i radioisotopi prodotti nel bersaglio ed eseguire le misure dell'attività ad essi relativa. La taratura in energia è stata effettuata, prima dell'inizio di ogni esperimento, con una sorgente puntiforme multipicchi di ^{152}Eu, il cui ampio range di energia permette di eseguire un buon fit di taratura.

Nella Tabella di energia sono riportati i valori utilizzati, quali l'energia di riferimento della sorgente di ^{152}Eu ed i canali corrispondenti, per costruire la retta di taratura in energia, mostrata nella figura B.2.

Per poter effettuare misure di intensità assolute dei picchi, si rende necessaria anche una calibrazione dell'efficienza assoluta del rivelatore mediante l'impiego di sorgenti che coprono l'intera regione di energia di interesse.

Tabella di energia

Energy(keV)	Channel
121,78	502,15
244,67	1012,49
344,30	1426,39
411,09	1703,26
444,00	1840,41
778,90	3233,03
867,39	3600,03
964,00	4001,89
1085,80	4509,35
1112,07	4616,86
1408,08	5847,15

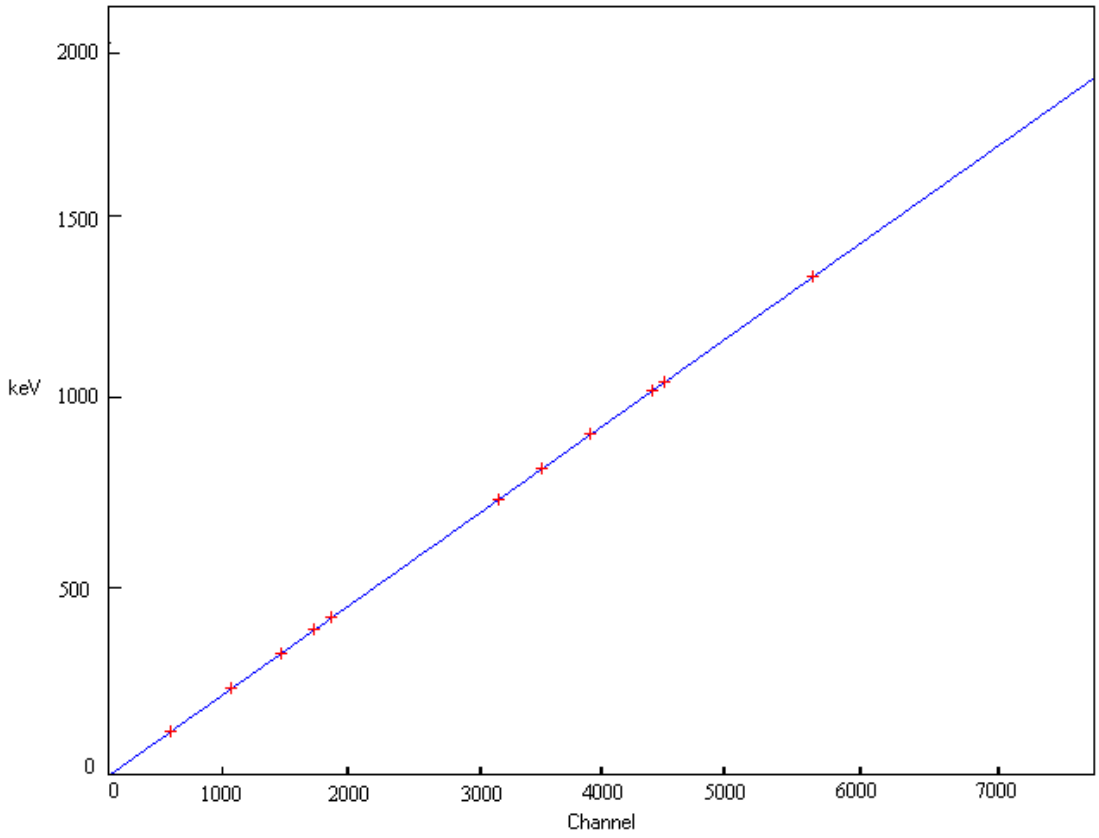

Figura B.2: retta di taratura in energia

L'efficienza è definita come la frazione di gamma emessi dalla sorgente che vengono registrati dal rivelatore. Tale grandezza è funzione della geometria di acquisizione e della probabilità di interazione della radiazione nel cristallo rivelatore e, generalmente, è fattorizzata in due termini: l'efficienza intrinseca e quella geometrica o accettanza.

Particolare attenzione, quindi, bisogna prestare innanzi tutto alla geometria rivelatore–sorgente. La calibrazione deve, infatti, essere eseguita alla stessa distanza utilizzata per le misure dei campioni ed è necessario considerare la superficie della sorgente. La maggior parte delle sorgenti in commercio, come quella da noi impiegata per la calibrazione, possono essere considerate con buona approssimazione puntiformi ed è, inoltre, possibile simulare sorgenti estese, quali in genere sono i campioni analizzati, disponendo la sorgente in diversi punti fuori asse e misurando l'efficienza di rivelazione in tali punti. L'efficienza totale si ricava, quindi, mediando i differenti valori ottenuti.

Per quanto concerne l'efficienza intrinseca, essa è funzione dell'energia e del tipo di radiazione, oltre che del materiale da cui è costituito l'elemento sensibile del detector.

Nella maggior parte dei casi, quel che interessa è la *full peak efficiency*, cioè l'efficienza per conversione fotoelettrica, che rappresenta il rapporto tra il numero di conteggi nel fotopicco di interesse e il numero totale di conteggi della sorgente. Il contributo Compton è, quindi, ignorato, cosa questa lecita nel range di energia della radiazione di nostro interesse (E_γ<1200 keV).

Per la calibrazione in efficienza è stata utilizzata una sorgente multipicchi di ^{152}Eu. Fornendo al programma GAMMA VISION 32 le informazioni necessarie relative alla sorgente, quali l'attività di ciascun radioisotopo alla data di produzione, dall'analisi di ciascun fotopicco è stato, quindi, possibile risalire all'efficienza di rivelazione, η, all'energia E nella geometria considerata. Il programma per il calcolo dell'efficienza sfrutta la relazione:

$$\eta = \frac{n_\gamma^{\det}}{A \cdot P_\gamma} \tag{B.1}$$

dove $n_\gamma^{\det}$ è il rate di particelle rivelate dal detector, A è l'attività della sorgente al tempo in cui è realizzata la misura e P_γ è la probabilità di emissione della riga gamma. Il rate di emissione è, d'altra parte, definito come:

$$n_\gamma^{\det} = \frac{N_\gamma^{\det}}{L_t} \tag{B.2}$$

avendo indicato con $N_\gamma^{\det}$ l'area netta, cioè il numero di conteggi totali relativi al picco in esame accumulati durante il tempo di acquisizione dello spettro, e con L_t il live time, il tempo di acquisizione corretto per il tempo morto del rivelatore. Il valore dell'area netta è fornita direttamente dal programma di analisi GAMMA VISION 32 e corrisponde all'area sottesa dal picco sottratta dal contributo del fondo. Quest'ultimo è valutato in base al numero di conteggi presenti nel fondo relativo ai canali immediatamente alla destra e alla sinistra del picco stesso.

Nella Tabella di efficienza sono riportati i valori dell'energia e i corrispondenti valori di efficienza calcolati dal programma, utilizzati per costruire la curva di calibrazione, mostrata in figura B.3.

Tabella di efficienza

Energy(keV)	Efficiency
59,54	0,000949
93,10	0,004032
121,75	0,004673
244,66	0,003969
344,29	0,002955
410,96	0,002566
443,93	0,002704
778,95	0,001544
867,20	0,001463
963,92	0,001305
1085,86	0,001160
1089,74	0,001196
1112,04	0,001167
1212,65	0,001133
1298,95	0,001013
1408,04	0,000955

L'andamento della curva di efficienza si può comprendere tenendo presente la dipendenza della sezione d'urto del processo fotoelettrico dall'energia della radiazione incidente, $\sigma_{ph} \propto 1/E_\gamma$. Ciò significa che, all'aumentare dell'energia decresce la probabilità che la radiazione perda totalmente la sua energia nel cristallo rivelatore e diminuisce, pertanto, il numero di conteggi nel fotopicco di interesse. Alle basse energie ($E \leq 40$ *keV*), d'altra parte, l'efficienza è dominata dall'attenuazione dei fotoni da parte dei materiali esterni al detector, quali le sottili finestre di berillio che generalmente rivestono le superfici sensibili dei detector.

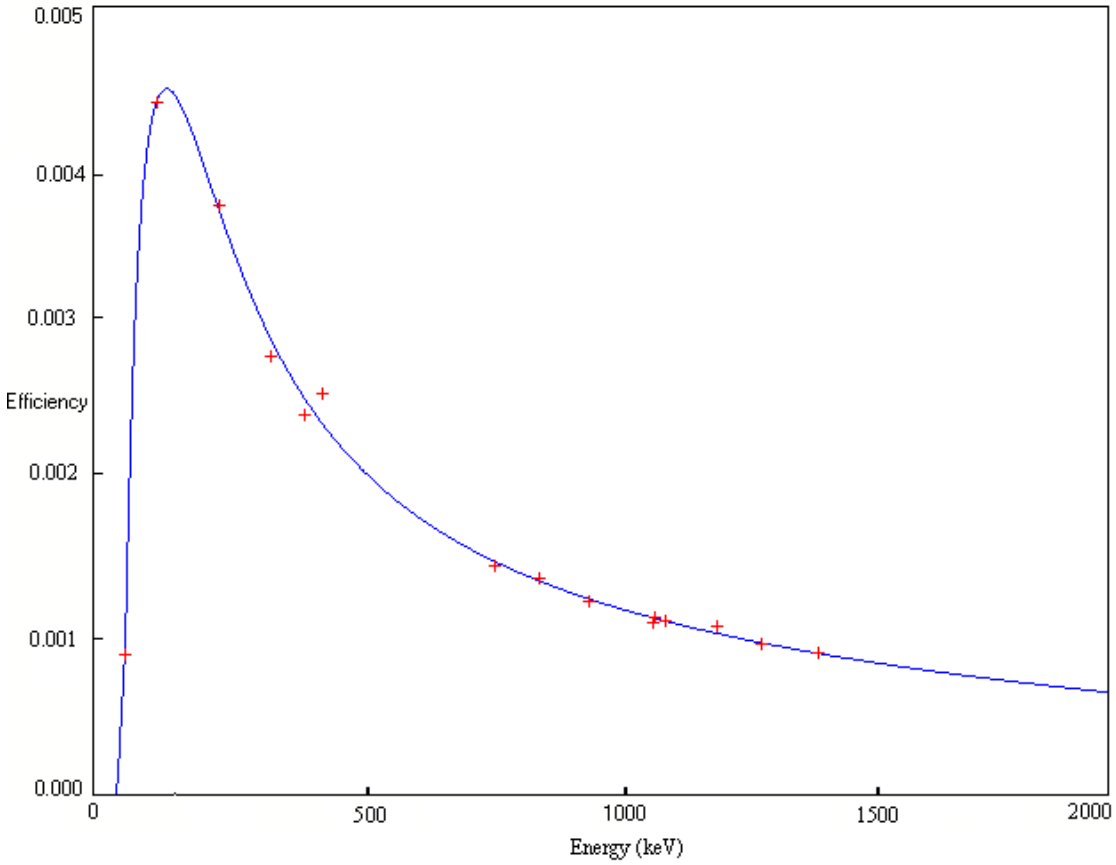

Figura B.3: curva di efficienza del rivelatore

B.2.2 Analisi degli spettri

L'analisi degli spettri gamma di un campione consente di risalire all'attività di ognuno dei radioisotopi, prodotti durante l'irraggiamento, proporzionale alla sezione d'urto del processo di formazione (vedi capitolo 3).

Per identificare nel modo più corretto la presenza di un radioisotopo negli spettri acquisiti, si è delimitata la porzione del picco in esame, selezionando opportune *ROI*, regioni di interesse. Per la loro determinazione, piuttosto che la scelta automatica da parte del programma, si è preferita quella manuale. Stabilita così l'area netta del fotopicco considerato, si ricava l'attività del radioisotopo corrispondente, tramite la seguente formula:

$$\overline{A} = \frac{N_\gamma^{\det}}{\eta \cdot P_\gamma \cdot L_t} \tag{B.3}$$

Tale relazione rappresenta l'attività mediata su tutto il tempo di acquisizione. Per ottenere l'attività del radioisotopo all'istante iniziale della misura, il valore sopra ottenuto va, quindi, opportunamente corretto, moltiplicandolo per un fattore che tiene conto del decadimento durante il tempo di acquisizione:

$$A^w = \frac{N_\gamma^{\det}}{\eta \cdot P_\gamma \cdot L_t} \cdot C_d \tag{B.4}$$

con $C_d = \frac{L_t \cdot \lambda}{1 - e^{-(\lambda \cdot L_t)}}$, dove λ è la costante di decadimento. Infine, l'indeterminazione attribuita alle misure di attività è ricavata applicando la teoria di propagazione degli errori:

$$\partial A^w = \sqrt{\left(\frac{\partial A^w}{\partial A_n}\partial A_n\right)^2 + \left(\frac{\partial A^w}{\partial \eta}\partial \eta\right)^2 + \left(\frac{\partial A^w}{\partial P_\gamma}\partial P_\gamma\right)^2}$$

Per quel che riguarda l'incertezza sull'area netta che sottende ciascun picco in esame, il programma valuta sia l'errore sui conteggi (dato dalla radice quadrata dei conteggi stessi, secondo la teoria di Poisson) sia l'errore dovuto alla scelta dell'esatta ROI. Anche l'incertezza sull'efficienza del rivelatore è automaticamente stimata dal programma per ciascun punto appartenente alla curva di calibrazione, mentre l'incertezza sulla branching ratio è di ~ 5%, come considerato dalla "libreria Master" richiamata all'interno del programma stesso.

Appendice C

La struttura cristallina dei metalli

Per poter comprendere le caratteristiche chimiche e fisiche delle leghe e le alterazioni che un manufatto metallico può subire nel tempo, occorre approfondire le peculiarità strutturali tipiche dei metalli [20].

Gli atomi dei metalli e delle leghe allo stato solido non sono disposti in modo casuale e caotico ma occupano nello spazio una posizione ben determinata e ordinata secondo un reticolo geometrico tridimensionale tipico di ogni metallo, detto *reticolo cristallino*. Esso è costituito dalla costante ripetizione nello spazio di una figura semplice, detta *cella elementare*, le dimensioni dei cui lati sono caratteristiche di ogni metallo.

Le celle elementari che costituiscono la maggior parte dei metalli sono sostanzialmente di tre tipi: cubica a facce centrate, cubica a corpo centrato ed esagonale. Esse costituiscono gli

elementi base dei rispettivi reticoli: reticolo cubico a facce centrate, reticolo cubico a corpo centrato, reticolo esagonale (figura C.1).

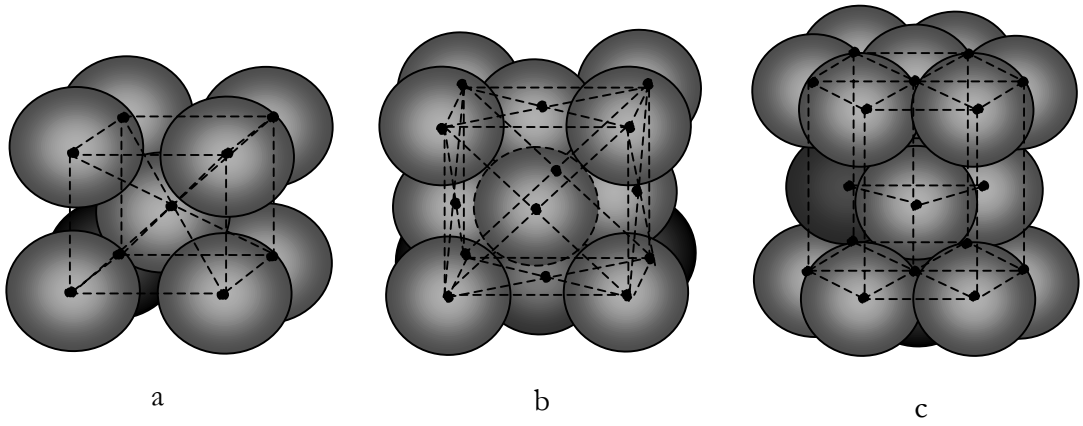

Figura C.1: modelli delle celle elementari dei metalli: a) cella cubica corpo-centrata; b) cella cubica facce-centrata; c) cella esagonale

C.1 Genesi della struttura cristallina dei metalli

Nei metalli fusi, gli atomi sono liberi di muoversi in maniera disordinata a velocità e distanza reciproca tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura. Quindi, un metallo allo stato fuso occupa generalmente un volume sensibilmente maggiore di quello che occupa allo stato solido e il suo volume cresce all'aumentare della temperatura. Se si lascia abbassare la temperatura di un metallo fuso, si riduce via via l'agitazione termica dei suoi atomi fino a che, raggiunta una determinata temperatura, alcuni atomi sono in grado di ordinarsi reciprocamente, dando luogo alla formazione di nuclei cristallini che cominciano a crescere tridimensionalmente nel tempo. Inizia così la solidificazione, durante la quale il sistema non subisce più abbassamento della temperatura per lo svolgersi del calore latente di solidificazione. Completata la solidificazione, la temperatura riprende nuovamente a diminuire.

La formazione del primo nucleo cristallino, *germe cristallino*, coincide con il raggiungimento di una posizione di equilibrio tra alcuni atomi necessaria a formare la cella elementare. Poiché, in genere, questo fenomeno si può originare in più punti contemporaneamente, durante il raffreddamento di una massa di metallo liquido si produrranno più centri cristallini elementari.

Nella pratica, si osserva che l'inizio della solidificazione non coincide esattamente con il raggiungimento della temperatura di solidificazione tipica del metallo, ma il liquido può raggiungere temperature inferiori, lasciandosi cioè soprafondere o sottoraffreddare, venendosi a trovare in uno stato metastabile. Non appena, però, si realizza la prima formazione dei nuclei cristallini, la temperatura si rialza spontaneamente raggiungendo la temperatura specifica di solidificazione. Maggiore è il grado di sottoraffreddamento più alto è il numero di germi cristallini che si formano nel liquido per unità di volume. Questo ha una notevole influenza sulla struttura cristallina risultante.

Figura C.2: dendriti di solidificazione

Infatti, se una massa liquida formasse un solo nucleo cristallino, esso crescerebbe regolarmente nel tempo e si otterrebbe un cristallo poliedrico regolare la cui struttura sarebbe tutta ordinata secondo il reticolo peculiare del metallo. Tuttavia, poiché in pratica si ha invece la formazione di più elementi cristallini nella stessa massa liquida casualmente ordinati, durante la loro crescita essi verranno in contatto l'uno con l'altro ostacolando la rispettiva crescita regolare. Al termine della solidificazione, quindi, la massa metallica sarà costituita da tanti cristalli diversamente orientati fra loro e di forma geometricamente imperfetta. In pratica, si osserva che il numero di

grani formatisi è tanto maggiore quanto più elevata è stata la velocità di solidificazione e, ovviamente, le dimensioni dei singoli grani saranno più piccole.

Infine, la crescita poliedrica dei grani non avviene generalmente in maniera uniforme, a causa della differenza di velocità di crescita dei cristalli secondo particolari assi del reticolo. I nuclei cristallini, sviluppandosi nella fase liquida, danno luogo a strutture dendritiche costituite da rami principali e secondari, come si evidenzia dalla figura C.2 e C.3: nel caso di un metallo puro, quando per mutua interferenza i rami principali delle varie dendriti non potranno più crescere, la solidificazione avverrà per rami secondari, terziari, ecc. fino a che, a solidificazione avvenuta, il solido sarà costituito da tanti grani poliedrici di forma irregolare, uno aderente all'altro.

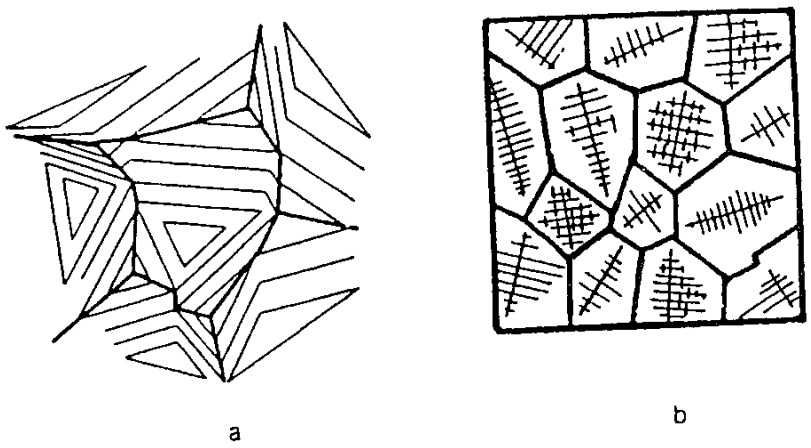

Figura C.3: formazione dei grani di solidificazione

Se non si verificano, durante la solidificazione del metallo, particolari condizioni fisiche, il reticolo cristallino di ogni singolo grano avrà un orientamento cristallografico differente dai grani adiacenti. Si parla, perciò, di una struttura policristallina.

C.2 Le leghe

L'unione mediante fusione di un metallo con almeno un altro elemento, metallo o metalloide, da' luogo alla formazione di una lega. Se gli elementi costituenti una lega sono solo due, si parla

di lega binaria, mentre le leghe costituite da tre o più elementi vengono dette leghe ternarie, quaternarie, ecc.

Allo stato fuso, i metalli hanno la caratteristica di poter sciogliere la maggior parte degli altri elementi dando luogo a soluzioni del tutto analoghe a quelle costituite da acqua e sale. Generalmente, quindi, si ha una completa solubilità fra i due elementi fusi sebbene possano verificarsi anche dei casi di immiscibilità o parziale immiscibilità, quando due elementi allo stato liquido presentano fra loro intervalli di immiscibilità, funzione della concentrazione e temperatura. All'aumentare della temperatura, in genere, l'intervallo di immiscibilità si restringe fino a che, al di sopra di un determinato valore della temperatura, si può avere la completa solubilità.

Se, per semplicità, consideriamo una lega binaria, costituita cioè dal metallo A e da un altro elemento B, e supponiamo che allo stato liquido i due elementi siano completamente solubili in tutte le proporzioni, dopo la solidificazione si possono riscontrare i seguenti casi:

a. allo stato solido la lega risulta costituita da un alternarsi di grani di metallo A e grani dell'elemento B. Cioè, allo stato solido i due elementi sono fra loro completamente immiscibili;

b. allo stato solido, le leghe, per tutte le concentrazioni, sono costituite esclusivamente da grani di soluzione solida fra i due elementi. Si ha cioè allo stato solido completa miscibilità fra i due elementi;

c. allo stato solido la lega è costituita da grani del metallo A, contenente in soluzione solida l'elemento B in percentuale inferiore a quella in cui era presente allo stato liquido, e grani dell'elemento B puro. Si tratta, in questo caso, di parziale solubilità allo stato solido di uno dei due elementi nell'altro, mentre si ha insolubilità nel caso inverso;

d. la lega è costituita da grani di A, contenenti in soluzione solida l'elemento B, e da grani dell'elemento B, contenenti in soluzione il metallo A. Ovviamente, le percentuali in cui i due elementi sono presenti nei due tipi di grani saranno differenti da quelle presenti allo stato liquido;

e. può, infine, verificarsi che i due elementi A e B allo stato solido diano luogo, in determinate concentrazioni, ad un *composto intermetallico* stechiometricamente e cristallograficamente definito, A_xB_y. Pertanto, allo stato solido si potranno avere, tra le coppie A - A_xB_y o A_xB_y – B, le combinazioni precedentemente indicate. Questo tipo di composti ha una struttura cristallografica propria, generalmente più complessa di quella dei singoli elementi, ed un rapporto atomico ben definito. Alcuni composti intermetallici hanno, inoltre, la proprietà di disciogliere in soluzione solida nel proprio reticolo sia atomi dell'elemento A che dell'elemento B dando luogo a vere e proprie soluzioni solide o cristalli misti.

C.3 Le soluzioni solide

Se alcuni atomi del metallo A che presenti allo stato solido, ad esempio, un reticolo cubico a facce centrate vengono sostituiti con atomi dell'elemento B senza che il reticolo subisca alcuna variazione, si avrà una soluzione solida dell'elemento B nel metallo A. Questo è quello che si intende dal punto di vista cristallografico e matallografico per soluzione solida (figura C.4). In particolare, nello specifico caso, si parla di soluzione solida per sostituzione.

Se gli atomi B sostituiscono in maniera casuale e disordinata gli atomi A nel suo reticolo, si avrà una soluzione solida disordinata, mentre, se la sostituzione segue una disposizione geometricamente ben definita, dando luogo alla formazione di un così detto *superreticolo*, si avrà una soluzione solida ordinata. A tali fenomeni ci si riferisce con il nome di ordine e disordine reticolare.

Gli atomi B, inoltre, possono occupare nel reticolo di A gli spazi interreticolari fra un atomo e l'altro dell'elemento A dando luogo, così, ad una soluzione solida interstiziale. Questo è quello che, in genere, accade quando l'atomo B è molto piccolo e capace, quindi, di inserirsi nel reticolo cristallino dell'elemento solvente.

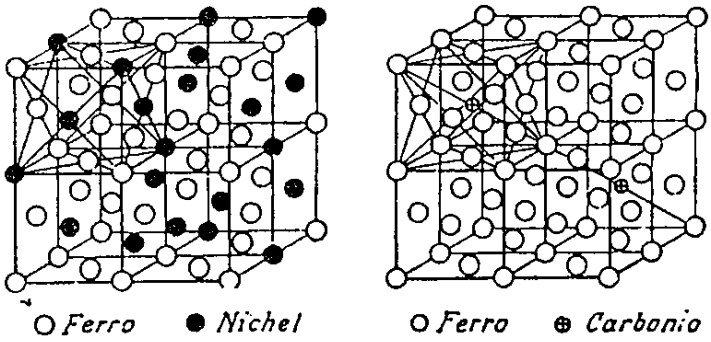

Figura C.4: reticoli cristallini tipici di due soluzioni solide. A sinistra: soluzione solida per sostituzione nel sistema Fe-Ni. A destra: soluzione solida per intrusione nel sistema Fe-C.

C.4 La deformazione plastica dei metalli

I metalli, pur presentando la struttura cristallina tipica dello stato solido, hanno la caratteristica di lasciarsi forgiare nelle più diverse forme per deformazione plastica. Molti metalli possono, infatti, essere deformati plasticamente a temperatura ambiente, altri in determinate condizioni di temperatura e pressione.

Ciò è possibile in quanto il reticolo dei metalli presenta la caratteristica di poter scorrere lungo particolari piani del cristallo senza rompersi. I piani lungo i quali avviene lo scorrimento sono dei piani cristallografici ben definiti per ciascun tipo di reticolo cristallino.

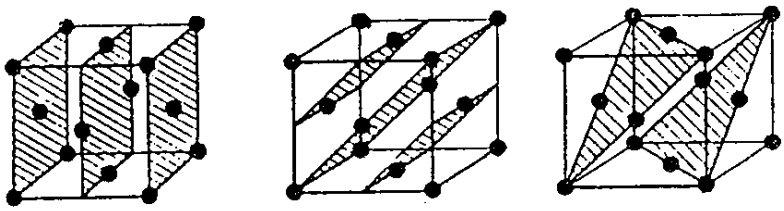

Figura C.5: piani cristallografici di scorrimento nel sistema cubico facce-centrato corrispondenti agli indici di Miller (100), (110) e (111).

La Figura C.5 evidenzia alcuni dei piani di possibile scorrimento per il reticolo cubico a facce centrate. I piani corrispondenti all'indice di Miller (111) sono quelli che hanno la maggiore densità atomica e la massima distanza reciproca e pertanto essi costituiscono i piani preferenziali di scorrimento dei metalli a reticolo cubico a facce centrate.

La possibilità di deformazione plastica dei metalli, inoltre, è favorita dalla presenza nel reticolo cristallino di irregolarità chiamate difetti reticolari che possono essere di due tipi: puntiformi o lineari.

Tra i primi, le *vacanze reticolari* sono dovute alla presenza di posti vuoti nel reticolo cristallino e il loro numero aumenta all'aumentare della temperatura stessa (figura C.6). È intuitivo che la presenza di questo tipo di difetti favorisce la mobilità degli atomi all'interno del reticolo e i fenomeni di diffusione allo stato solido, di cui si è parlato in dettaglio nel capitolo 2. Anche i fenomeni corrosivi possono procedere nell'interno dei grani di un manufatto lungo i piani di preferenziale scorrimento.

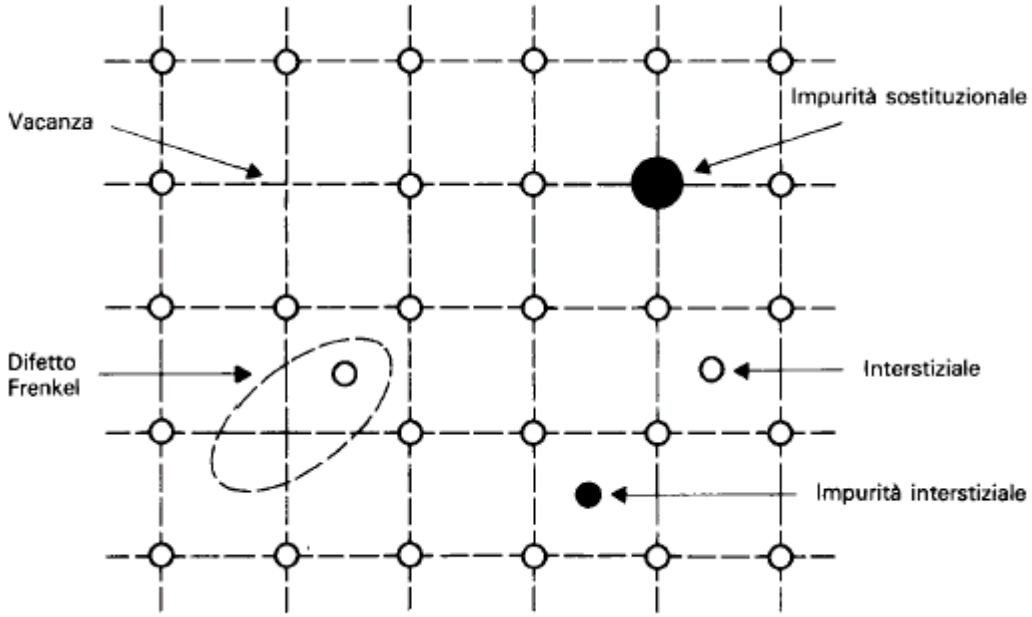

Figura C.6: rappresentazione schematica dei difetti puntuali

I difetti lineari, *dislocazioni*, possono essere ricondotti a due tipi: dislocazioni a spigolo e a vite (figura C.7). Esse sono dovute sostanzialmente alla mancanza nel reticolo di semipiani il cui bordo costituisce la linea di dislocazione.

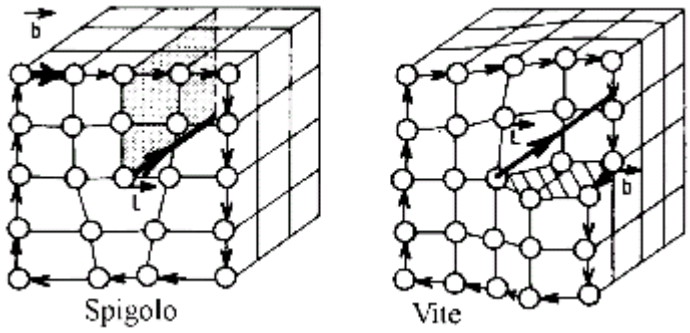

Figura C.7: rappresentazione schematica delle dislocazioni a spigolo e a vite.

A differenza del caso precedente, non c'è nessuna relazione con la temperatura, sebbene un innalzamento della stessa ne favorisca la mobilità, il riordino e l'eliminazione. Un incremento delle dislocazioni, invece, si verifica con la deformazione plastica a freddo del metallo.

L'incremento di questo tipo di difetto e la reciproca intersecazione ne ostacola il moto, riducendo la plasticità del metallo. Aumenta, pertanto, l'energia necessaria per una sua ulteriore deformazione. Innalzando la temperatura, infine, la mobilità atomica aumenta mentre il numero di dislocazioni decresce e si verifica un riordino strutturale del reticolo: si ha il fenomeno della ricristallizzazione.

C.5 Regola delle fasi e sistema a più componenti

Una fase può essere definita come una porzione omogenea di un sistema che presenti caratteristiche fisiche e chimiche uniformi: ogni materiale puro, così come ogni soluzione solida, liquida e gassosa, sono considerati una fase. Un sistema costituito da un'unica fase è

detto omogeneo, mentre i sistemi composti da più fasi sono detti *miscele* o *sistemi eterogenei*. Le leghe metalliche, per la maggior parte, sono sistemi eterogenei.

Spesso, le proprietà fisiche e, in particolare, il comportamento meccanico di una lega dipendono dalla sua microstruttura [19, 20]. D'altra parte, esiste una forte correlazione tra la microstruttura della lega e le caratteristiche del suo diagramma di fase, cioè il numero di fasi presenti, le loro proporzioni e il modo in cui sono distribuite.

Nelle figure C.9 e C.10 sono mostrati dei semplici diagrammi di fase relativi ad una lega binaria, contenente cioè solo due componenti (rame-nickel). I due elementi considerati hanno raggi atomici simili e sono solubili in tutte le proporzioni. Essi, inoltre, possiedono la stessa struttura cristallina cubica a facce centrate (FCC).

Come è evidente dalla figura C.9, nel diagramma di fase relativo alla lega Cu-Ni si osservano tre regioni distinte, ciascuna identificata dalla fase o fasi esistenti nel range di temperatura e composizione delimitato dalle linee di *liquidus* e *solidus*. Al di sopra della *liquidus line*, è presente esclusivamente la soluzione liquida omogenea, composta da entrambi Cu e Ni. La fase α, al di sotto della *solidus line*, è una soluzione solida sostituzionale, consistente di entrambi gli atomi di rame e nichel, con una struttura cristallina FCC. Infine, delimitata dalle due regioni suddette, è presente il dominio in cui coesistono la fase liquida e quella solida.

Il primo passo nella determinazione della composizione di fase consiste nel localizzare il punto temperatura–composizione nel diagramma di fase. Nella regione del diagramma in cui è presente una sola fase, la procedura è banale: la composizione di questa fase è semplicemente la stessa della composizione totale della lega.

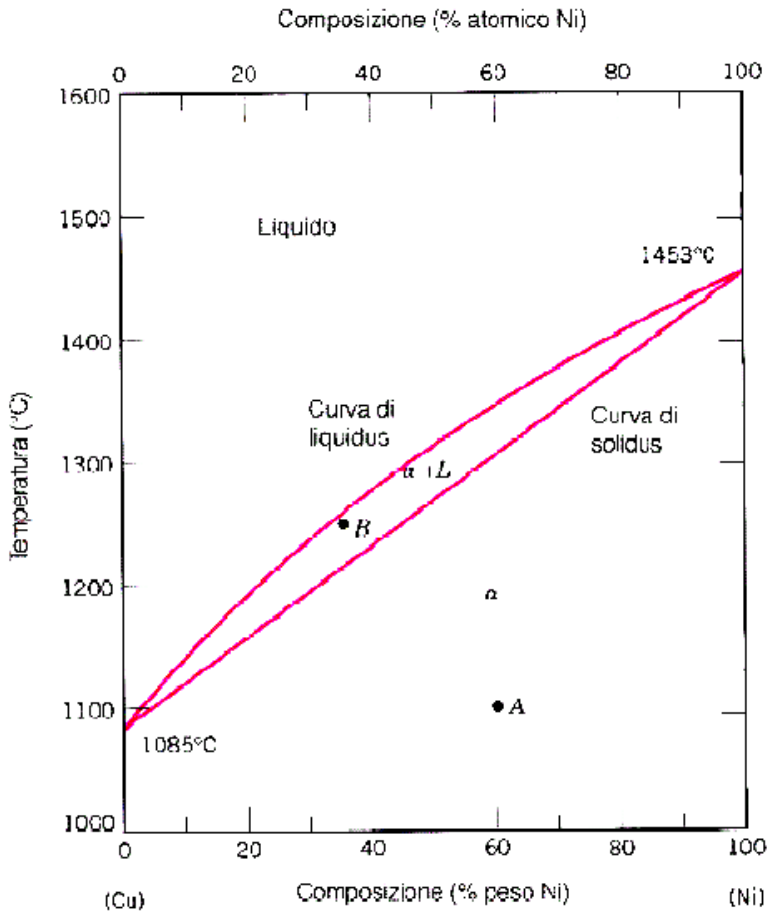

Figura C.9: diagramma di fase rame-nichel

Per esempio, consideriamo la lega al 60% Ni e 40% Cu a 1100°C (punto A della figura C.9): a questa composizione e temperatura è presente solo la fase α con una composizione appunto di 60% Ni e 40% Cu. Inoltre, siccome una sola fase è presente, la lega è composta al 100% da quella fase.

Se una lega ha il punto composizione-temperatura localizzato in una regione a due fasi (punto B nella figura C.10), si può immaginare di tracciare delle linee orizzontali, *tie line*, che si estendano lungo la regione a due fasi e terminino, da entrambi i lati, sulle linee di confine tra le fasi. Da tali punti di intersezione si fanno partire delle linee perpendicolari che identificano, sull'asse orizzontale delle concentrazioni, le composizioni in peso di ciascuna fase. È anche possibile ricavare l'ammontare di una fase in base alla lunghezza della linea coniugata corrispondente divisa per la lunghezza totale della *tie line*.

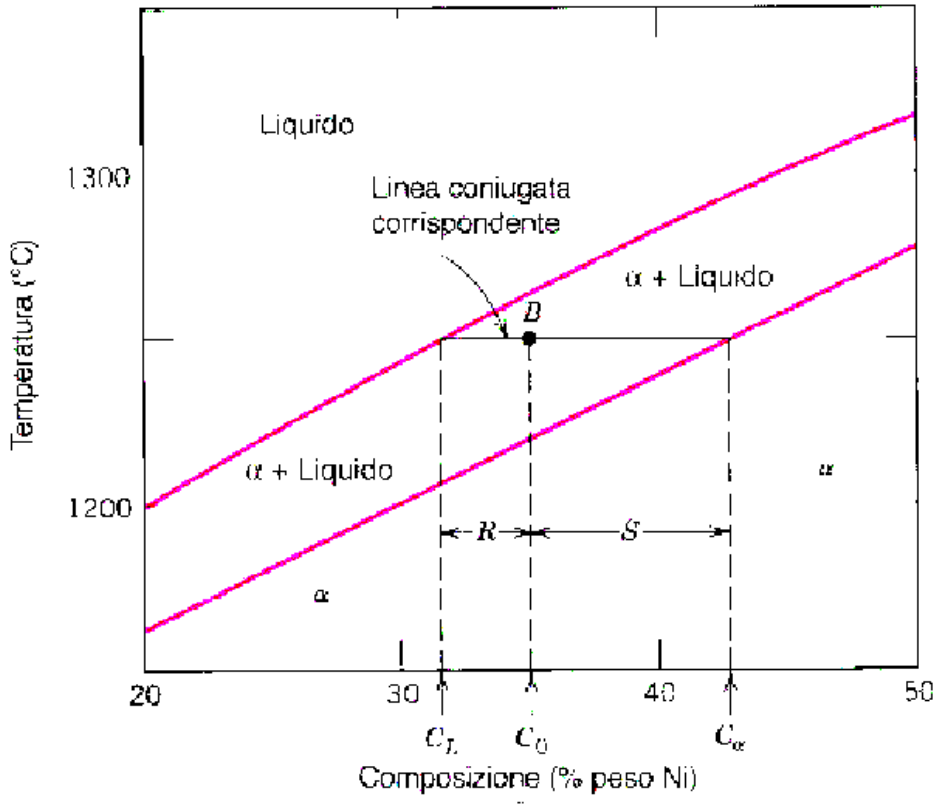

Figura C.10: parte del diagramma di fase rame-nichel in cui si osserva come al punto B siano determinate sia la composizione che le quantità delle fasi presenti.

Con riferimento alla figura C.10, le frazioni in peso delle due fasi sono date, quindi, da:

$$W_L = \frac{S}{S+R}$$

$$W_\alpha = \frac{R}{S+R}$$

C.6 Sistema binario eutettico

Il diagramma di fase relativo alla lega binaria rame-argento [19], noto come diagramma di fase binario eutettico (figura C.11), ha la caratteristica di presentare tre domini monofasici: il dominio del liquido, L; il dominio della soluzione solida primaria α (di Ag in Cu) e il dominio

della soluzione solida primaria β (di Cu in Ag).

Il punto E in tale diagramma è detto *punto invariante* ed è caratterizzato da una composizione C_E (composizione eutettica) e una temperatura T_E (temperatura eutettica). A tale temperatura, le leghe con composizione C di Ag tale che $C(S_1) \leq C \leq C(S_3)$, risultano trifasiche e costituite da $\alpha(S_1)$, $L(C_E)$ e $\beta(S_3)$.

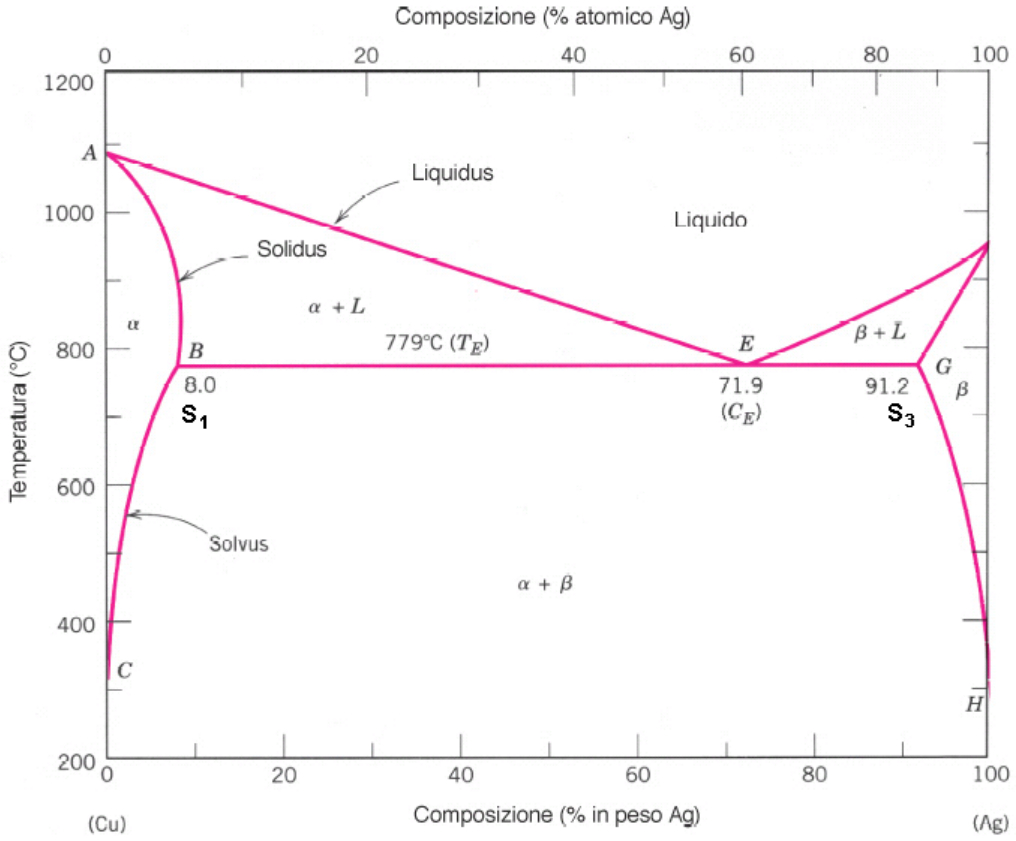

Figura C.11: diagramma di fase rame-argento

Le *trasformazioni eutettiche*, che avvengono per una lega di composizione C_E quando la sua temperatura varia passando per E, sono caratteristiche di numerose leghe binarie e sono molto importanti, in quanto danno luogo a delle microstrutture con morfologia caratteristica, come sarà dettagliatamente illustrato di seguito.

C.6.1 Microstruttura di una lega eutettica

In realtà, a seconda della composizione iniziale, si possono ottenere diversi tipi di microstrutture, in seguito ad un lento raffreddamento della lega che appartiene ad un sistema binario eutettico [19].

Nel primo caso (figura C.12), per concentrazioni X di B tali che $0 \leq X \leq C(S_1)$, la verticale caratteristica di queste leghe non attraversa l'orizzontale eutettica, per cui alla temperatura T_c comincia la solidificazione, a partire da una lega in fase liquida con composizione X, e la frazione di grani α solidi continua ad aumentare a scapito della frazione di liquido.

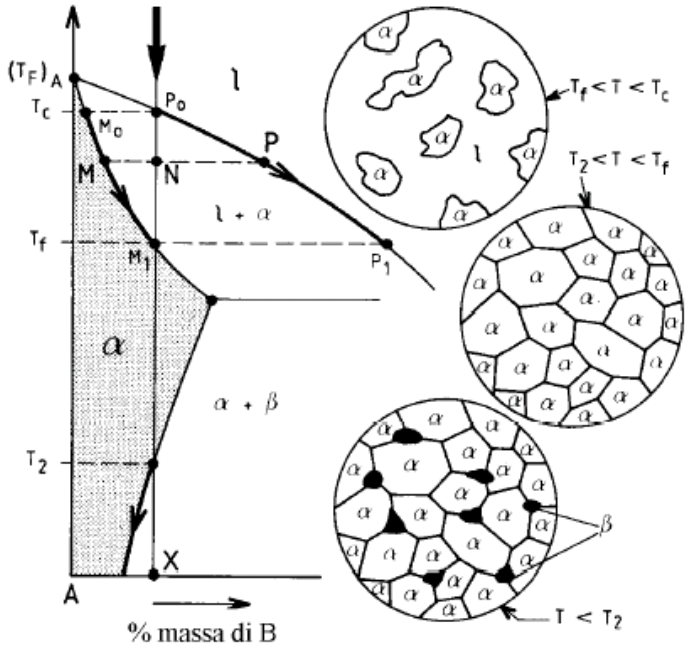

Figura C.12: rappresentazione schematica delle microstrutture all'equilibrio per una lega binaria di composizione $0 \leq X \leq C(S_1)$ man mano che procede il raffreddamento dalla regione della fase liquida.

Contemporaneamente, la composizione chimica delle due fasi varia: la composizione della fase liquida segue la linea del liquidus P_0PP_1, mentra quella solida segue il solidus M_0MM_1. A $T= T_2$, la solidificazione è completa e la microstruttura è costituita esclusivamente da grani α. Al diminuire ulteriore della temperatura, si assiste alla formazione di cristalli di fase β che accrescono man mano le loro dimensioni, dal momento che la frazione in massa di tale fase aumenta al decrescere della temperatura.

Se, invece, la solidificazione avviene a partire da una lega eutettica in fase liquida con composizione X, cioè, tale che la verticale caratteristica attraversi l'orizzontale eutettica proprio nel punto eutettico E (figura C.13), prende avvio la così detta reazione eutettica:

$$L(C_E) \underset{heating}{\overset{cooling}{\leftrightarrow}} \alpha(S_1) + \beta(S_3)$$

che mostra chiaramente che, appena si attraversa l'orizzontale, il liquido solidifica in due nuove fasi, $\alpha(S_1)$ e $\beta(S_3)$, per nucleazione.

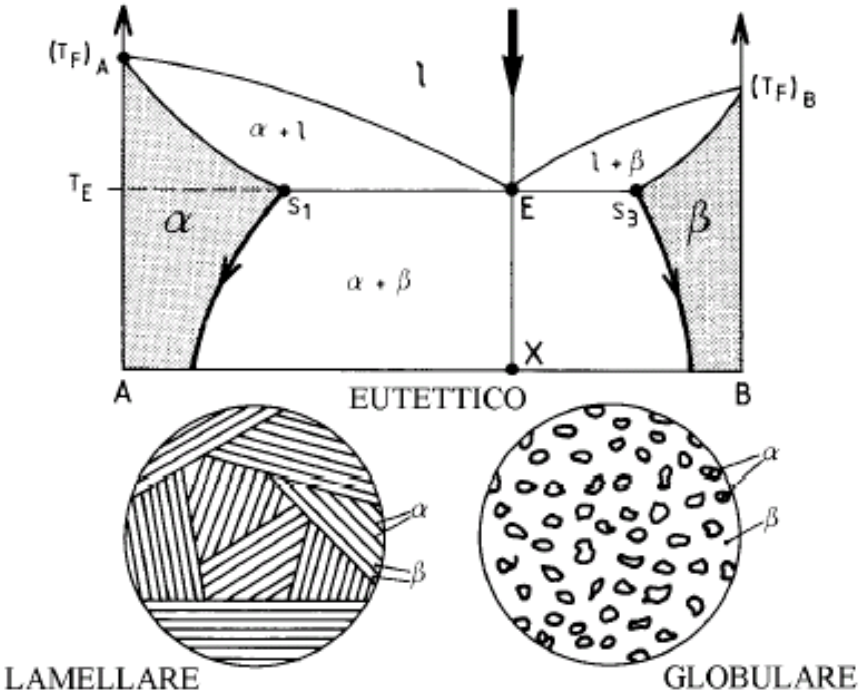

Figura C.13: rappresentazione schematica delle microstrutture all'equilibrio per una lega eutettica di composizione $X=C_E$ al di sotto della temperatura eutettica.

La microstruttura del solido che risulta da questa trasformazione consiste in strati lamellari delle fasi α e β che si formano simultaneamente o in una struttura globulare delle stesse fasi. Questa microstruttura è detta *struttura eutettica* ed è caratteristica di questa reazione.

Se, infine, si parte da una concentrazione X della fase liquida della lega pari a $C(S_1) \leq X \leq C_E$ (leghe ipoeutettiche), finché la verticale caratteristica non interseca l'orizzontale eutettica, si

assiste alla solidificazione nel liquido della sola fase α di composizione chimica S_1 (figura C.14). I grani $\alpha(S_1)$ che si formano nel liquido sono detti grani proeutettici. Quando si raggiunge la temperatura eutettica, i grani proeutettici formati non subiscono più alcuna variazione, mentre il liquido eutettico restante subisce trasformazione eutettica che è identica a quella subita dalla lega eutettica sebbene riguardi solo una parte del liquido. La microstruttura risultante, quindi, consiste nella presenza di grani α proeutettici coesistenti con una struttura eutettica.

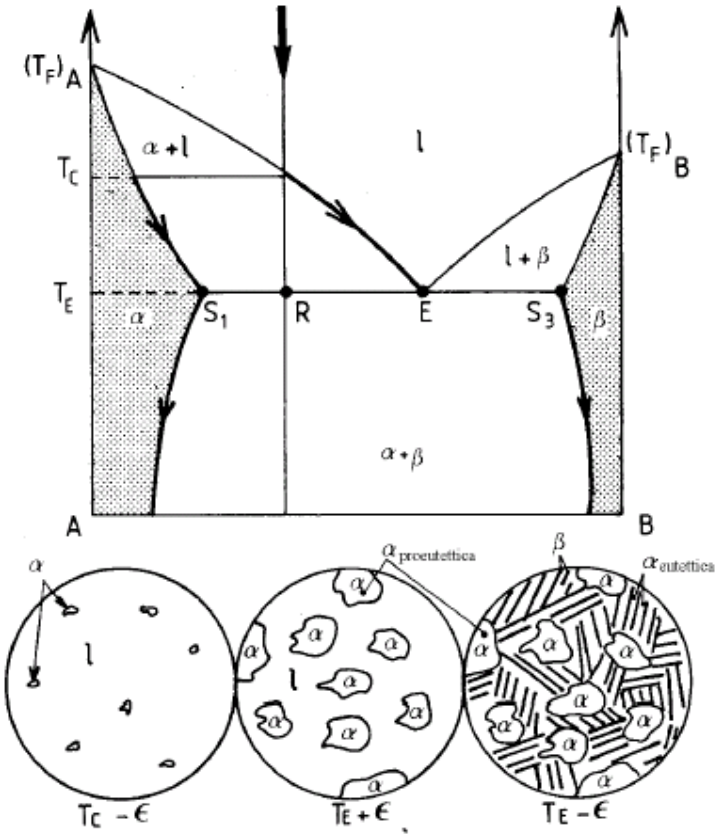

Figura C.14: rappresentazione schematica delle microstrutture all'equilibrio per una lega di composizione $C(S_1) \leq X \leq C_E$ quando essa viene raffreddata dalla regione di fase liquida.

BIBLIOGRAFIA

[1] Lutz J., Pernicka E., 1996, *Archaeometry* **38**, 313.

[2] Pappalardo L., 1999, *Nucl Instr. and Meth. B* **150**, 576.

[3] Glascock M.D., Neff H., 2003, *Meas.Sci.Technol.* **14**, 1516.

[4] Barrandon J.N., Callu J.P., Brenot C., 1977, *Archaeometry* **19**, 173.

[5] Pinta M., "*Modern Methods for trace element analysis*", 1978, Ann Arbor Science.

[6] Meyers P., 1969, *Archeometry* **11**, 67.

[7] Beauchesne F., Barrandon J.N., Alves L., Gil F.B., Guerra M.F., 1988, *Archaeometry* **30, 2**, 187.

[8] Burnett A., "*Coinage in the Roman world*", 1987, Seaby, London.

[9] Howgego C., 2002, "*La storia antica attraverso le monete",* Edizioni Quasar, Roma.

[10] Klockenkamper R., Bubert H., Hasler K., 1999, *Archaeometry* **41**, 311.

[11] Walker D.R., "*The metrology of the Roman silver coinage: Parts I-III", Brit. Archaeol. Rep. Suppl. ser.*, **5**, **22** e **40**, Oxford.

[12] King C.E., Northover J.P., "*The Analyses*" in Der Münzhort aus dem Gutshof in Neftenbach, von Kaenel H. ed., *Zürich Denkmalpflege Archaelogische monograohien* **16**, 110-117.

[13] Hall E.T., 1960, *Archaeometry* **4**, 62.

[14] Cope L.H., in: Methods of Chemical and Metallurgical Investigations of Ancient Coinage, Hall E.T. & Metcalf D.M. (Eds.), 1972, *RNS Special Publication* **8**, 261.

[15] Vlachou C., McDonnell J.G., Janaway R.C., 2002, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **712**, II9.2.1.

[16] La Niece S., 1990, *The Antiquaries Journal*, **LXX part I**, 102.

[17] Finetti A., "*Numismatica e tecnologia*",1987, La Nuova Italia Scientifica (ed.), Roma.

[18] Beck L., Bosonnet S., Reveillon S., Eliot D., Pilon F., 2004, *Nucl. Instr. and Meth. B* **226, 1 – 2**, 153.

[19] Metals Handbook, **9**, 9th edition, 1985, *Metallography and Microstructures*, American Society for Metals, Materials Park, OH.

[20] Leone M., "*Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte*", 1984, Opus libri.

[21] Pappalardo G., Rizzo F., Esposito A., Pappalardo L., Romano F.P., Garaffo S., Russo S., "*Inhomogeneities of the ancient coin composition: the suggestion for a new non-destructive*

analytical method", in: Proceedings del III Congresso Nazionale AIAr: "l'Archeometria in Italia: la scienza per i beni culturali", February 2004, Bressanone (Italy), in stampa.

[22] Condamin J., Picon M., 1964, *Archaeometry* **7**, 98.

[23] Krane S. K., *"Introductor Nuclear Physics"*, 1987, John Wiley & sons (Eds.), Oregon State University.

[24] Daly P.J., Shaw P. F. D., 1964, *Nucl. Phys.* **56**, 322.

[25] Esposito A., Cirrone G.A., Cottone G., Pappalardo G., Pappalardo L., Rizzo F., Romano F.P., Russo S., *Nucl. Instr. and Meth. B*, sottomesso per pubblicazione.

[26] Sutherland C. H. V., Harold M.R., 1961, *Archaeometry* **4**, 56.

[27] Cope L.H., *"The metallurgical development of the Roman Imperial Coinage during the first five centuries A.D."*, 1974, Liverpool Polythecnic, Liverpool.

[28] Hendy M., 1972, *The Journal of Roman studies*, **LXII,** 75.

[29] Gilat J., 1970, *Phys. Rev. C1*, 1432.

[30] Lang D.W., 1966, *Nucl. Phys.* **77**, 545.

[31] Vonach H., Hille M., 1969, *Nucl. Phys.* **A127**, 289.

[32] Dilg W. et al., 1973, *Nucl. Phys.* **A217**, 269.

[33] Rimini E., "*Ion Implementation: basics to device fabrication*", 1995, Kluwer Academic Publishers, Boston.

Ringraziamenti

Nella presente tesi ho provato a compendiare il lavoro svolto nei tre anni di dottorato e le conoscenze acquisite in questo periodo. Per questa ragione, esso contiene tutto l'affetto e la dedizione delle persone che mi hanno costantemente seguito in questa esperienza e che mi hanno insegnato tutto ciò che qui è stato esposto. Non posso, dunque, esimermi dal ringraziare coloro che ho avuto vicino nel mio lavoro per manifestare la mia riconoscenza e la mia stima.

Ringrazio, quindi, la Prof.ssa F. Rizzo e il Prof. G. Pappalardo, guide preziose e maestri pazienti, il Prof. S. Garraffo, per gli utilissimi chiarimenti in ambito archeologico, il Dott. P. Romano e la Dott.ssa L. Pappalardo, per il loro incessante sostegno ed il sincero interessamento alle diverse fasi della mia attività. Ringrazio, inoltre, i sig. C. Marchetta e E. Costa per il prezioso aiuto prestatomi durante le fasi di preparazione dei diversi esperimenti.

In chiusura, il mio pensiero e la mia gratitudine non possono non andare ai miei più cari amici di sempre e alle persone speciali che questo dottorato mi ha dato l'occasione di incontrare.

Innanzi tutto, rivolgo un ringraziamento particolare al mio amico speciale Fox che, nonostante la sua lontananza fisica, è stata la persona che più di altri ha saputo accompagnarmi in questa esperienza e che ha alleviato la solitudine del primo periodo con assidue telefonate notturne. Un ringraziamento particolarmente sentito va al Tot, che ha saputo illuminare con la sua allegria i momenti più bui di questi anni, e a Mimmo, con il quale ho condiviso i puntuali ritardi burocratici e con cui sono riuscita a ridere anche delle esperienze negative.

Infine, come dicevo, quest'esperienza di dottorato mi ha dato l'opportunità di conoscere tante persone speciali che non posso in questo momento dimenticare e a cui sentitamente rivolgo la mia gratitudine. Grazie a Mario, preziosa presenza in questi ultimi mesi, che ha sopportato, con enorme pazienza, i miei sfoghi e in cui ho trovato un sognatore di professione come me con cui condividere i miei slanci di fantasia. Un ringraziamento a Domenico, Marco, Angela e Donatella, mie "compagne di banco", con cui ho condiviso

tante interessanti discussioni e “pause-caffè”.

Infine, ringrazio una persona molto speciale, Orazio, che ha saputo sostenermi nei momenti di crisi, sollevandomi e incoraggiandomi in ogni situazione. Grazie per essere stato sempre partecipe, con discreta presenza, alle gioie e alle difficoltà che ho incontrato, e per l’amore e la comprensione che mi ha offerto.

Per finire, non posso dimenticare Loretta, la mia sorellina, e la mia famiglia tutta che, seppur lontana, è riuscita sempre a riempire con amore i momenti di sconforto e a darmi serenità e sostegno in ogni mia decisione.