Acceleratori di particelle per i beni culturali, la scienza dei materiali e le scienze forensi

Lucio Calcagnile

Dipartimento di Matematica & Fisica "Ennio De Giorgi", Università del Salento

li acceleratori elettrostatici di particelle con tensioni di accelerazione dell'ordine del MV sono utilizzati in numerosi campi della ricerca scientifica, dalla Scienza dei materiali all'Archeologia, dalle Scienze forensi alle Scienze della vita, dalla Geologia all'Ambiente [1, 2, 3]. Alcuni acceleratori sono di fatto delle *facilities* multitecnica in grado di modificare i materiali, determinare la composizione degli elementi e la cronologia assoluta [4, 5].

L'acceleratore Tandetron del CEDAD, il CEntro di Fisica applicata, DAtazione e Diagnostica del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università del Salento, è diventato nel corso degli anni una *facility* multidisciplinare grazie alla disponibilità di varie linee di fascio connesse con l'acceleratore. Tali *beamlines* consentono l'impiantazione ionica dei materiali e l'analisi composizionale e isotopica mediante le tecniche PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), PIGE (Particle Induced Gamma-Ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) e AMS (Accelerator Mass Spectrometry).

In questo articolo, dopo una breve descrizione del principali caratteristiche dell'acceleratore Tandetron, verranno illustrate alcune ricerche effettuate dal Gruppo di Fisica Applicata con le facilities disponibili al CEDAD.

Acceleratori di tipo Tandem

Il Tandetron del CEDAD è un acceleratore di tipo Tandem, costituito pertanto da due colonne in cui le particelle cariche vengono accelerate per effetto di un campo elettrico.

L'accelerazione degli ioni avviene in due fasi: nella prima colonna di accelerazione, quella di bassa energia, le particelle vengono iniettate come ioni negativi subendo una prima accelerazione per effetto della tensione positiva applicata al centro del sistema. Nella regione centrale, detta Terminale, è posizionato lo *stripper* costituito da un tubo di acciaio nel quale gli ioni negativi cambiano stato di carica diventando positivi per collisione con un gas argon [6, 7, 8]. Il cambiamento dello stato di carica causa quindi una repulsione e quindi una seconda accelerazione nella colonna di alta energia (Fig. 1).



Figura 1: La *tank* dell'acceleratore Tandetron del CE-DAD con le colonne di bassa e alta energia. La parte perpendicolare contiene il generatore di alta tensione.



Figura 2: Schema dell'interno dell'acceleratore con lo *stripper* che separa le colonne di bassa e alta energia e il generatore di tensione del tipo Cockcroft-Walton.

L'acceleratore Tandetron del CEDAD è stato costruito dalla ditta olandese High Voltage Engineering Europa e ha la possibilità di variare la tensione da 400 kV a 3 MV. Nel Tandetron la tensione di accelerazione si ottiene con un generatore a stato solido del tipo Cocroft-Walton posto perpendicolarmente alle colonne di accelerazione (Fig. 2). Il generatore è basato essenzialmente su un circuito risonante RLC, costituito da un generatore a radiofrequenza, connesso, tramite una induttanza, a due elettrodi capacitivamente accoppiati con una serie di diodi di alta potenza. Questi consentono di rettificare la tensione a radiofrequenza e di moltiplicare il segnale fino alla tensione massima.

Sia le colonne di accelerazione che il generatore di alta tensione sono sospesi all'interno di una *tank* in acciaio riempita con un gas isolante (SF6) per aumentare la rigidità dielettrica e ridurre la possibilità di scariche elettriche.

Gli ioni da accelerare sono prodotti nelle sorgenti dell'acceleratore poste prima della colonna di bassa energia. Il Tandetron ha sorgenti ioniche che consentono di produrre particelle leggere (H+ o He+, He++) o più pesanti a seconda delle applicazioni. Fasci di protoni o particelle alfasono utilizzati come sonda per l'analisi dei materiali mentre per l'impiantazione ionica possonoessere prodotti elementi più pesanti.

Esistono due tipologie di sorgenti ioniche: una del tipo duoplasmatron a gas, prevalentemente utilizzata per la produzione di particelle α , e un'altra sorgente a *sputtering* per tutti gli altri ioni. È evidente che le particelle per entrare nell'acceleratore devono avere uno stato di carica negativo, solitamente già presente per gli ioni generati per *sputtering*. Se invece, ioni positivi sono generati nella sorgente, come nella duoplasmatron, questi attraversano uno scambiatore di carica a vapori di litio nel quale acquistano elettroni, prima dell'ingresso nell'acceleratore.

L'acceleratore è il nucleo fondamentale di tutte le tecniche di analisi con fasci ionici **IBA** (*Ion Beam Analysis*) e delle tecniche di Spettrometria di Massa con Acceleratore **AMS** (*Accelerator Mass Spectrometry*). La possibilità di effettuare analisi IBA e AMS con lo stesso acceleratore consente un approccio integrato con varie tecniche in numerosi campi di ricerca quando, ad esempio, è richiesta la composizione dei materiali, l'analisi isotopica o la datazione assoluta. Questa è una peculiarità del sistema AMS-IBA del CEDAD [9, 10, 11].



Figura 3: Le linee di fascio connesse con l'acceleratore Tandetron. Le sorgenti di ioni sono a sinistra. All'acceleratore sono connesse due linee di fascio AMS e quattro linee IBA.

La Fig. 3 mostra lo schema dell'acceleratore al quale sono connesse 4 sorgenti per la produzione dei fasci ionici e 6 linee di fascio: due linee per AMS e 4 per le tecniche IBA e impiantazione ionica. In particolare le linee o beamlines sono:

- AMS1: Spettrometria di massa con acceleratore dedicata alla misura del ¹⁴C;
- AMS2: Spettrometria di massa per isotopi radioattivi ¹⁰Be, ²⁶Al, ¹²⁹I;
- RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry;
- PIXE-PIGE: Particle Induced X-Ray Emission; Particle Induced Gamma Ray-Emission (in aria);
- II: linea di impiantazione ionica di alta energia;
- MB: linea di microfascio protonico.

Come si contano gli atomi radioattivi ad uno ad uno con la tecnica AMS

Una delle tecniche che hanno avuto una notevole diffusione grazie anche allo sviluppo tecnologico degli acceleratori di particelle negli ultimi anni è la Spettrometria di Massa con Acceleratore (**AMS**-*Accelerator Mass Spectrometry*). All'acceleratore Tandetron del CEDAD sono connesse due linee di fascio per AMS: una dedicata alla misura del radiocarbonio e l'altra in grado di misurare altri isotopi radioattivi con un maggiore tempo di dimezzamento [12, 13, 14] (Fig. 4).

La tecnica AMS consente la misura diretta del radiocarbonio e di altri isotopi radioattivi e si è



Figura 4: Le due linee per la misura diretta degli isotopi radioattivi. Una è dedicata alla misura del radiocarbonio e la seconda agli altri isotopi, dal ¹⁰Be agli attinidi

sviluppata alla fine degli anni '70. La tecnica è nota anche al grande pubblico per aver consentito la datazione della Sindone nel 1989. Con la tecnica AMS si possono contare gli atomi di radiocarbonio ad uno ad uno e ha notevoli vantaggi rispetto alla tecnica radiometrica sviluppata da Libby negli anni '50. Per lo sviluppo del metodo di datazione con il radiocarbonio W.F. Libby, professore di Chimica all'Università di Chicago, fu insignito del premio Nobel per la Chimica nel 1960.

Il metodo di datazione con il radiocarbonio è diventato nel corso degli anni uno strumento fondamentale di indagine in numerosi campi di ricerca quali l'Archeologia, la Storia dell'arte, le Scienze forensi, l'Oceanografia e la Climatologia. Si basa sulla misura della concentrazione dell'isotopo cosmogenico radioattivo del carbonio, il ¹⁴C, nel campione da analizzare.

Il radiocarbonio è prodotto nella troposfera, ad una altitudine di circa 15 km, per effetto dell'interazione con l'¹⁴N dei neutroni termici prodotti dei raggi cosmici durante il loro rallentamento nell'atmosfera.

La reazione che ha la maggiore sezione d'urto per la produzione del radiocarbonio è:

$$^{14}\mathrm{N} + n \longrightarrow ^{14}\mathrm{C} + p$$
 .

Una volta prodotto il radiocarbonio si ossida, prima combinandosi con l'ossigeno atmosferico poi con il radicale OH^- , fino a formare la anidride carbonica ¹⁴CO₂. Questa con le altre due forme stabili di anidride carbonica (¹²CO₂ e ¹³CO₂) entra nelle diverse riserve di carbonio del nostro pianeta e nella biosfera. Il ¹⁴C è radioattivo e decade continuamente secondo la legge del decadimento radioattivo con l'emissione di una particella β^- , cioè un elettrone e^- , e un antineutrino:

$${}^{14}_6\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_7\mathrm{N} + e^- + \overline{\nu}$$

Il numero di nuclei di ¹⁴C al tempo t è legato al numero di nuclei al tempo $t_0 < t$ da una legge di decadimento esponenziale

$$N(t) = N(t_0) e^{-\lambda t}$$

dove λ è la costante di decadimento legata al tempo di dimezzamento $T_{1/2}$, o emivita, dalla relazione

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Per il 14 C si ha $T_{1/2} = 5700 \pm 40$ anni.

In un organismo vivente, a causa della assimilazione e del decadimento, la concentrazione di radiocarbonio rimane quasi costante e pari al valore presente nell'atmosfera. Si instaura infatti una condizione di equilibrio dinamico grazie alla quale il ¹⁴C che decade radioattivamente, o che viene rilasciato verso l'esterno per effetto dei processi biologici, è compensato dal ¹⁴C assorbito attraverso la dieta o, per i vegetali, attraverso i processi di fotosintesi.

Alla morte dell'organismo, questa condizione di equilibrio dinamico viene a mancare e la concentrazione di radiocarbonio inizia a diminuire esponenzialmente. Misurando il radiocarbonio residuo in un materiale organico si può risalire all'epoca della morte. Questo è il principio della datazione con il metodo del radiocarbonio.

La misura del radiocarbonio può essere effettuata sperimentalmente con due tecniche: la tecnica radiometrica conta le particelle β^- , la spettrometria di massa con acceleratore misura invece direttamente il radiocarbonio. I vantaggi della tecnica AMS rispetto a quella radiometrica sviluppata da Libby sono notevoli:

- riduzione di oltre un fattore 1000 della quantità di materiale richiesta per l'analisi;
- riduzione di un fattore 100 del tempo di misura.

La possibilità di misurare con la tecnica AMS campioni contenenti fino a 0.3 mg di carbonio in tempi dell'ordine di 20-30 minuti e con precisioni del 2-3 ‰, ha rappresentato una vera rivoluzione nelle potenzialità applicative del metodo di datazione con il radiocarbonio, da numerosi punti di vista tra i quali la possibilità di datare materiali o oggetti di particolare valore archeologico o culturale. Basta citare a tale proposito la datazione della Sacra Sindone di Torino, della Lupa Capitolina e dei Bronzi di Riace.

La spettrometria di massa con acceleratore si basa sull'estrazione dal campione degli isotopi da analizzare, sulla loro accelerazione ad energie dell'ordine del MeV, sulla loro separazione in base al loro rapporto carica/massa ed energia/carica ed, infine, sulla loro rivelazione.

La parte fondamentale dello spettrometro AMS può essere schematizzata come formata da due spettrometri di bassa ed alta energia connessi tramite l'acceleratore Tandetron.

Nello spettrometro di bassa energia un fascio di ioni negativi, prodotto in una sorgente ionica a *sputtering* a partire dal *target* solido di grafite, subisce i primi processi di selezione in base al rapporto energia/carica in un analizzatore elettrostatico ed in base al rapporto carica/massa in un magnete, prima di essere iniettato nell'acceleratore.



Figura 5: Spettro in massa dei fasci iniettati prima dell'ingresso nell'acceleratore. Le masse 13 e 14 sono sovrapposte a causa della presenza di molecole isobariche.

La Fig. 5 mostra lo spettro in massa del fascio ionico prodotto nella sorgente prima della sua iniezione nell'acceleratore. Le diverse masse sono ben separate ed identificate. Il picco più intenso corrisponde alla massa 12 amu $({}^{12}C^{-})$, mentre quello meno intenso alla massa 14 amu. I picchi in corrispondenza delle masse 16 e 17 corrispondono alle specie ${}^{16}O^{-}$ e ${}^{16}OH^{-}$, rispettivamente.

La risoluzione dello spettrometro di bassa energia non è in grado di separare i picchi corrispondenti alle masse 13 e 14 amu che sono la convoluzione dei picchi corrispondenti alle specie monoatomiche ($^{13}C^-$, $^{14}C^-$) e degli isobari molecolari $^{12}CH^-$, $^{13}CH^-$ e $^{12}CH_2^-$.

La soppressione degli isobari molecolari dalle specie atomiche corrispondenti richiede l'accelerazione degli ioni ad una energia elevate e la loro interazione con il gas argon dello stripper. Lo stripping di carica che si verifica nello stripper dell'acceleratore indebolisce il legame chimico delle specie molecolari causandone la dissociazione. La rottura degli isobari molecolari (${}^{12}CH^-$, ${}^{13}CH^-$ e ${}^{12}CH_2^-$) nello *stripper*, porta alla formazione di frammenti molecolari con energia diversa da quella delle corrispondenti specie monoatomiche. La successiva analisi effettuata tramite lo spettrometro di massa di alta energia consente, quindi, di separare i contributi dei frammenti molecolari da quelli delle specie monoatomiche.

La tecnica AMS si è sviluppata quasi trent'anni dopo la tecnica radiometrica proprio quando si è compreso come si potevano dissociare gli isobari del radiocarbonio nello *stripper*.



Figura 6: Spettro in massa misurato ad alta energia dopo la dissociazione degli isobari del carbonio 13 e 14.

La Fig. 6 mostra la separazione delle specie ioniche all'uscita dell'acceleratore: i frammenti molecolari sono chiaramente distinti dagli ioni iniettati come specie monoatomiche nell'acceleratore.

Lo spettrometro di alta energia consiste di un magnete analizzatore, due coppe di Faraday per la misura del 12 C e 13 C, un analizzatore elettrostatico, un magnete e un rivelatore a ionizzazione di isobutano per la misura del 14 C.

La misura del radiocarbonio con il metodo del *bomb peak*



Figura 7: Determinazione del *bomb peak* effettuata sugli anelli di accrescimento di un albero di pino nella Cittadella della Ricerca di Brindisi.

Dopo la seconda guerra mondiale, tra i primi anni '50 e i primi anni '60 sono stati effettuati numerosi esperimenti per testare le armi nucleari. Ciò ha comportato una notevole produzione di neutroni, e quindi di radiocarbonio nell'atmosfera, tanto che nell'emisfero settentrionale la concentrazione atmosferica di ¹⁴C nel periodo 1963-1964 ha raggiunto valori maggiori di quasi il 100% rispetto al valore prima dei test nucleari.

Nel 1963 il presidente J.F. Kennedy firmò il trattato di messa al bando degli esperimenti nucleari in atmosfera e da allora la concentrazione di ¹⁴C è andata diminuendo a causa dello scambio con la biosfera e gli oceani. Attualmente si è raggiunto il livello prima del 1950 come riportato da numerosi studi sull'argomento. Il fenomeno ha interessato tutta la biosfera, anche a distanze di decine di migliaia di chilometri dai luoghi delle esplosioni, ed è stato determinato sperimentalmente misurando il ¹⁴C nella CO₂ atmosferica negli anelli degli alberi. Anche il gruppo di Fisica applicata del CEDAD ha misurato il *bomb peak* effettuando dei carotaggi in alberi di pino e misurando mediante AMS il radiocarbonio in ogni anello.

La Fig. 7 mostra l'andamento della concentrazione atmosferica di ¹⁴C negli anni dal 1955 al 1995, a Brindisi, determinato misurando la concentrazione di radiocarbonio negli anelli annuali di Pinus Pinea 8 [15].

La curva del bomb peak fornisce anche un metodo per datare con estrema precisione materiali biologici formatisi dopo il 1950 d.C e trova numerose applicazioni in ambito forense [16].

Tecniche di analisi con fasci ionici disponibili al CEDAD

L'interazione di fasci di protoni, particelle o ioni più pesanti di energia dell'ordine dei MeV con un materiale induce una serie di fenomeni quali l'emissione di particelle cariche, raggi-X, raggi gamma la cui rivelazione è alla base di numerose tecniche spettroscopiche di analisi elementare dette di *Ion Beam Analysis* (o tecniche **IBA**). In particolare, l'interazione del fascio incidente con gli atomi del materiale che costituisce il bersaglio può avvenire con gli elettroni o con i nuclei atomici.

L'interazione con gli elettroni atomici può indurre l'espulsione di uno o più elettroni dalle *shell* atomiche. Se la ionizzazione interessa le *shell* più interne, l'atomo ritorna allo stato fondamentale mediante una transizione elettronica tra una shell più esterna ad una più interna emettendo fotoni X di energia caratteristica. Tuttavia questo non è l'unico fenomeno possibile essendo probabile anche l'emissione di un elettrone delle shell più esterne per effetto Auger. La tecnica spettroscopica basata sulla rivelazione di questa radiazione X caratteristica è la PIXE [3].

Nel caso di interazione colombiana elastica delle particelle del fascio incidente con i nuclei del materiale bersaglio si può verificare la retrodiffusione elastica delle particelle incidenti la cui misura è alla base della tecnica **RBS**, *Rutherford Backscattering Spectrometry* [17].

La tecnica **PIGE** invece consente di rivelare i raggi gamma emessi in seguito con l'intera-

zione del fascio incidente con i nuclei del bersaglio. Questa interazione tuttavia è significativamente inferiore alla probabilità di avere ionizzazione delle shell atomiche interne. Comunque la tecnica ha numerose applicazioni essendo complementare alle tecniche PIXE ed RBS per la rivelazione di elementi leggeri.

Set-up strumentale per le misure RBS e PIXE-PIGE

Le tecniche di analisi utilizzano di fasci di protoni, particelle o di ioni più pesanti ad energie comprese tra 1 e 10 MeV, e richiedono apparati sperimentali basati su acceleratori di particelle con tensioni di accelerazione dell'ordine del MV.



Figura 8: Le line IBA connesse con l'acceleratore Tandetron del CEDAD. Da sinistra: RBS, PIXE-PIGE, II, Microfascio.

Il sistema di analisi IBA del CEDAD è costituito da una sorgente di ioni, un magnete per la selezione della specie ionica, un acceleratore, un sistema di selezione in massa e carica di alta energia e la camera sperimentale con all'interno di essa integrati i sistemi per la rivelazione dei prodotti dell'interazione ione-materia. La Fig. 8 mostra le *beamline* PIXE, PIGE, Impiantazione ionica e RBS disponibili al CEDAD.

Il sistema di iniezione del CEDAD è composto da due sorgenti ioniche, da un magnete di analisi, e dai sistemi di focalizzazione e trasporto del fascio di particelle. Una sorgente duoplasmatron (HVEE Mod. 358) viene impiegata per la produzione di fasci ionici di elementi leggeri e una sorgente a *sputtering* (HVEE Mod. 860A) per la produzione di fasci ionici di elementi pesanti. Nella sorgente di tipo duoplasmatron il fascio ionico viene estratto da un plasma generato tramite una scarica elettrica prodotta dall'emissione termoionica di elettroni da parte di un filamento di platino mantenuto ad alta temperatura per effetto Joule e confinato tramite un intenso campo magnetico. La sorgente può essere utilizzata sia per la produzione di fasci di ioni H⁻ che di ioni positivi di He⁺ con intensità fino a 100-150 μ A.

Nel caso della produzione di fasci di particelle alfa, gli ioni positivi prodotti dalla sorgente attraversano prima uno scambiatore di carica che contiene vapori di Li che convertono lo stato di carica dal fascio da positivo a negativo. La sorgente a sputtering è impiegata invece per la produzione di fasci ionici di elementi pesanti o di H^- utilizzando come *target* TiH.

Le specie ioniche prodotte nelle sorgenti vengono iniettate nell'acceleratore, smistate da un magnete di switching e indirizzate sulle diverse linea di fascio IBA.

La tecnica RBS ha origine dall'esperimento di Rutherford. Si basa sull'interazione colombiana di tipo elastico tra una particella incidente di massa M_p ed un nucleo bersaglio di massa M_t del materiale da analizzare. La particella incidente viene diffusa ad un angolo θ ed il rapporto K (detto "fattore cinematico") tra l'energia E_S della particella retrodiffusa dalla superficie del materiale e l'energia E_0 della particela incidente può essere ricavato imponendo la conservazione dell'energia e della quantità di moto. Risulta:

$$K = \frac{E_s}{E_0} = \left[\frac{(M_t^2 - M_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_p \cos \theta}{M_p + M_t}\right]^2$$



Figura 9: Schema di un esperimento RBS

Il fattore cinematico K consente allora di determinare la massa dell'atomo incognito nel campione dalla misura dell'energia delle particelle retrodiffuse.



Figura 10: A sinistra la linea RBS e destra la camera di *scattering*.

Le Fig. 9 e 10 mostrano lo schema e la linea sperimentale per analisi RBS in funzione presso il CEDAD. La presenza di un particolare goniometro portacampioni consente di orientare il fascio di particelle incidenti lungo gli assi di un materiale cristallino e di effettuare esperimenti con la tecnica del Channeling.

La tecnica PIXE (*Particle Induced X-Ray emission*) è una tecnica di analisi composizionale multielementale che si basa sulla rivelazione dei raggi X caratteristici emessi da un materiale quando questo viene irraggiato con un fascio di particelle cariche con energia dell'ordine del MeV (tipicamente protoni). L'emissione di raggi X caratteristici è dovuta alla ionizzazione per effetto della particella incidente di una shell atomica interna. La vacanza creata nella *shell* viene riempita da un elettrone di una *shell* atomica più esterna e la differenza di energia tra i due livelli viene rilasciata sotto forma di fotoni X di energia caratteristica.

Caratteristiche fondamentali della tecnica PI-XE sono quelle di essere multielementale e quantitativa, rapida e di poter essere effettuata anche in aria. Il principio di base della tecnica PIXE è simile a quello della microanalisi con sonda elettronica ma con una diversa sonda per indurre la ionizzazione: elettroni nel caso della microsonda, protoni nel caso della PIXE. La differenza del fascio incidente però ha però importanti conseguenze sulle potenzialità delle due tecniche in termini di limiti di rilevabilità e profondità di analisi. Sia nel caso della microsonda elettronica che della tecnica PIXE i fotoni X caratteristici devono essere distinti dalla radiazione X di Bremsstrahlung prodotta dalla particelle incidenti per effetto del loro frenamento nel materiale. L'intensità della radiazione di frenamento è proporzionale al quadrato della accelerazione subita dalla particella e quindi al reciproco del quadrato della massa. Essendo quindi la massa

del protone pari a 1836 volte la massa dell'elettrone ne consegue, nel caso della tecnica PIXE, una riduzione della radiazione di frenamento, in prima approssimazione, pari a (1836)² volte. La riduzione significativa del fondo di frenamento comporta una sensibilità di circa 2 ordini di grandezza migliore per la tecnica PIXE rispetto alla microsonda elettronica.

Un altro significativo vantaggio della tecnica PIXE consiste nella possibilità di estrarre il fascio sonda in aria in modo da effettuare analisi a pressione atmosferica. Tale possibilità riveste particolare importanza nel caso dell'analisi di campioni di grandi dimensioni o che contengono elementi volatili o che si degradano sotto vuoto. Esempi tipici di campioni di questo tipo sono quelli di interesse per i beni culturali in cui la possibilità di effettuare analisi in aria si traduce in una significativa riduzione dell'invasività e della distruttività dell'analisi.



Figura 11: I punti di prelievo delle terre di fusione nella Lupa Capitolina.

La datazione della lupa capitolina mediante AMS

La datazione della Lupa Capitolina è stata effettuata con la tecnica AMS su campioni organici inglobati nelle terre di fusione presenti della statua [18].

La Lupa capitolina è il simbolo della città di Roma e ha un enorme valore storico. La realizzazione della statua si faceva risalire alla leggenda della nascita di Roma e quindi al V secolo prima di Cristo anche se la sua attribuzione all'epoca etrusca, soltanto con metodologie stilistiche, aveva sollevato non pochi dubbi da tempo.

In anni recenti la datazione all'epoca degli etruschi è stata messa in dubbio anche in seguito al restauro effettuato in occasione del giubileo del 2000. Il CEDAD è stato chiamato a risolvere la diatriba che si era creata tra la restauratrice, la quale aveva attribuito la statua all'epoca carolingia, e la direzione dei Musei Capitolini. Nu-



Figura 12: Fasi del prelievo dei campioni per la datazione mediante AMS.

merosi sopralluoghi e prelievi effettuati prima su campioni prelevati dall'interno della Lupa in fase di restauro e, successivamente, direttamente dai ricercatori del CEDAD hanno consentito di stabilire l'origine medievale della Lupa, con uno spostamento in epoca più recente di circa 17 secoli.





Figura 13: materiali organici ritrovati nella Lupa.

Le statue in bronzo non possono essere datate direttamente mediante il radiocarbonio ma è possibile datare i materiali organici che sono stati inseriti durante le fasi di realizzazione della statua. A partire da una struttura di legno o di metallo l'argilla veniva modellata inserendo anche resti vegetali, paglia, cariossidi per conferire compattezza all'impasto ed eliminare i fumi quando l'impasto veniva portato ad alta temperatura. Successivamente con la tecnica della fusione a cera persa la statua veniva completata con la colata del bronzo fuso.

Le Fig. 11,12 e 13 mostrano i punti da cui sono stati prelevati i campioni e alcune fasi del prelievo effettuato dal foro posto sotto la pancia della lupa. Riportano anche alcuni resti organici ritrovati nella Lupa capitolina che hanno consentito di datarla.



Figura 14: Risultati delle datazioni della Lupa capitolina. La Lupa è stata erroneamente attribuita all'epoca etrusca (linea blu) ma è risultata realizzata tra il XI e il XII secolo (linea rossa). Lo spostamento è di 17 secoli.

Sulla base di 28 datazioni lo studio ha dimostrato che , con un livello di confidenza superiore al 95% la lupa capitolina è stata realizzata tra il 1020 e il 1152 AD, tra l'XI e XII secolo. È quindi stata realizzata in epoca medioevale e non etrusca come erroneamente attribuita dagli storici dell'arte (Fig. 14).

Le tecniche PIXE per lo studio dei bronzi di Riace

Al CEDAD sono stati studiati i Bronzi di Riace che sono tra i capolavori meglio conservati dall'antichità [19]. Ritrovati al largo di Riace in Calabria i bronzi sono due statue di grandi dimensioni, denominate il giovane e il vecchio, che sono state ritrovate sui fondali probabilmente in seguito ad un naufragio durante il loro trasporto nel mar Mediterraneo (Fig. 15). Sono di notevole importanza per la storia dell'arte e la loro datazione con tecniche stilistiche è tra il 470-460 BC (*Before Christ*) per la statua A e tra il 440-430 BC per la statua B.





Figura 15: I Bronzi di Riace: A sinistra statua (A), il giovane, a destra statua (B) il vecchio.

Sin dal ritrovamento le statue sono state oggetto di intenso studio e restauro prima a Firenze e poi a Roma presso l'Istituto Centrale per il Restauro. Durante il restauro sono state estratte 72 kg di terre di fusione dalla statua A e 52 kg dalla statua B all'interno delle quali sono stati ritrovati pezzi di legno, capelli, peli di animali, resti vegetali, carboni che sono stati utilizzati per la datazione con la tecnica AMS.

La datazione con il radiocarbonio si effettua calcolando prima i rapporti isotopici nel campione e negli standard, considerando i fenomeni di frazionamento isotopico e per il fondo e determinando prima la *Radiocarbon Age*. Per convenzione la *Radiocarbon Age* viene espressa in "anni prima



Figura 16: Datazione dei Bronzi di Riace: La *Radiocarbon Age* (gaussiana in rosso) è convertita in anni di calendario mediante la curva di calibrazione (curva blu) per tener conto delle variazioni nella produzione del radiocarbonio in atmosfera nel corso dei millenni.

del presente (*Before Present -* BP)" dove il presente è l'anno 1950. Per le due statue le datazioni sono risultate 2386 ± 18 BP, 2390 ± 13 BP, dalla combinazione statistica di numerose misure.

La fase successiva della datazione si basa sull'utilizzo della curva di calibrazione per tener conto delle fluttuazioni nelle produzione di radiocarbonio avvenute nel corso dei millenni. Tale curva sperimentale è stata determinata misurando il radiocarbonio negli anelli di accrescimento degli alberi e consente di convertire la *Radiocarbon Age* in anni di calendario.

Le datazioni calibrate dei Bronzi di Riace per le due statue sono risultate tra il 511 e il 400 BC e il 512 e il 398 BC, consistenti con l'attribuzione archeologica (Fig. 16). Il *range* di incertezza maggiore per le datazioni calibrate è dovuto al *plateau* nella curva di calibrazione nonostante le misure con l'acceleratore siano estremamente precise. In questo periodo storico l'incertezza finale non diminuisce significativamente anche misurando molti più campioni.

Dai Bronzi di Riace sono stati anche prelevati 9 campioni dalla statua A e 13 dalla statua B che sono stati sottoposti ad analisi PIXE e PIGE. Gli elementi Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Pb sono stati misurati con PIXE mentre F, Na, Al e Si con PIGE [20].

I risultati, riportati in Fig. 17 dimostrano che il braccio destro della statua B ha una composizione significativamente differente dalla statua A e dalla statua B. Questo ha confermato l'ipotesi che il braccio destro della statua B è il risultato di un restauro probabilmente successivo alla



Figura 17: Concentrazione di Sr in funzione di CaO che evidenzia il restauro del braccio destro della statua B.

realizzazione dei capolavori.

Il bomb peak e le scienze forensi

Come descritto in precedenza, dopo la seconda guerra mondiale, si è verificato un aumento notevole di radiocarbonio causato dall'emissione di neutroni in seguito ai test nucleari. La curva del *bomb peak*, nota con una notevole precisione per le numerose misure sperimentali effettuate in vari laboratori che dispongono della tecnica AMS, consente di effettuare numerosi studi in ambito forense.

Il CEDAD effettua queste misure sia come attività di ricerca sia come servizio per tribunali, carabinieri, istituti di medicina legale, enti di controllo che hanno la necessità di determinare traffici illeciti, sostanze adulterate o identificare individui scomparsi.

quinanti, di rifiuti bruciati per produrre energia elettrica, o per la datazione di vini o caffè [16].



Figura 18: Determinazione mediante bomb peak delle date di nascita e di morte di un individuo ammazzato e ritrovato in un lago.

In collaborazione con il laboratorio LABANOF del Dipartimento di Biologia umana e Scienze biomediche dell'Università di Milano (Prof. C. Cattaneo) è stato possibile determinare la data di nascita e di morte di un individuo di sesso maschile colpito in faccia da una pallottola e ritrovato in un lago in Italia. La tecnica AMS ha consentito la datazione mediante la misura dei rapporti isotopici in vari resti prelevati dal corpo (denti canini, molari, capelli, ossa trabecolari e corticali). La presenza di diverse concentrazioni di radiocarbonio nei vari campioni riflette il diverso turnover dell'elemento radioattivo nei vari tessuti del corpo umano. Il radiocarbonio presente nei capelli evidentemente riflette la data della morte, essendo il turnover nei capelli molto rapido, mentre quello nei denti consente di determinare la data di nascita.

La Fig. 18 mostra come, escludendo la parte crescente della curva perché i canini si formano prima dei molari, le misure effettuate hanno consentito di stabilire che l'individuo ritrovato è nato nel 1973 e deceduto nel 2009 all'età di 36 anni. Tutti i campioni misurati sono posizionati sulla curva del bomb peak e riflettono i tempi di formazione dei tessuti [21].

In numerosi altri studi, anche in collaborazione con la IAEA di Vienna, il metodo del *bomb peak* è stato utilizzato al CEDAD per determinare il contenuto biogenico o fossile, di sostante in-

Le tecniche IBA per la scienza dei materiali

Le tecniche IBA, e in particolare la *Rutherford Back-scattering Spectrometry*, consentono di determinare, in modo praticamente non distruttivo lo spessore di strati sottili, la loro composizione e uniformità.

Uno studio effettuato al CEDAD ha riguardato lo sviluppo di *layers* di TiO₂ come superfici antibatteriche. La ricerca è di notevole interesse specialmente per le applicazioni di questi materiali in ospedali, nel trasporto pubblico e in tutti gli ambienti in cui è necessario ridurre gli organismi potenzialmente dannosi per la salute umana. Lo studio ha riguardato la deposizione di film sottili e di superfici con proprietà antibatteriche in grado di evitare l'adesione di microorganismi o la formazione di biofilm.

Il TiO₂ è biocompatibile, inerte, poco costoso ed è facile da produrre. È un eccellente materiale antibatterico ed è efficace contro i microorganismi quali funghi e batteri gram positivi e gram negativi. I film sottili di TiO₂ sono stati depositati per *spin coating* e caratterizzati con varie tecniche compresa la RBS. A partire da soluzioni liquide i film di TiO₂ sono stati depositati su vari substrati a temperatura ambiente e calcinati successivamente a 400° C.

Per la determinazione degli spessori, e per stabilire l'uniformità spaziale, sono state utilizzate particelle alfa da 2 MeV con *spot* di raggio 1 mm e correnti sul campione di 10 nA fino all'acquisizione di una carica complessiva di 5 μ C.

Gli spettri sono stati acquisiti facendo incidere normalmente il fascio e rivelando le particelle retrodiffuse a 170°. Sono stati utilizzati rivelatori della Canberra, con una risoluzione energetica di 18 keV e un'area attiva di 25 mm². L'analisi dei dati è stata effettuata con il programma SIMNRA confrontando gli spettri sperimentali con quelli teorici e simulati.

La Fig. 19 evidenzia i picchi di Ti, O e il substrato di Si. I diversi spettri acquisiti da punti diversi



Figura 19: Spettri RBS per la determinazione dello spessore e dell'uniformità in *layers* di TiO₂ ottenuti per *spin-coating*.

sono perfettamente sovrapponibili e dimostrano l'uniformità dello strato depositato.

La Fig. 20 mostra gli spettri sperimentali e quelli simulati ottenuti su film di TiO_2 puri e drogati con Cu depositati per *spin coating* su substrati di vetro.



Figura 20: Spettri RBS di TiO_2 puro (linea blu) e drogato con Cu al 3% (linea nera). I *layers* di TiO_2 sono stati ottenuti per *spin-coating* su vetro trattato termicamente a 400° C.

Sulla superficie di questi film sono state depositate cellule di Strafilococtus Aureus (SA). La Fig. 21 mostra anche che la concentrazione di cellule vive e di cellule morte di SA è molto bassa e si riduce ulteriormente per i film depositati e drogati con Cu. Numerosi altri studi con differenti drogranti sono stati effettuati allo scopo di modificare e migliorare le proprietà fotocatalitiche del TiO₂ a lunghezze d'onda nella regione visibile dello spettro elettromagnetico [22].



Figura 21: Cellule vive e morte di SA sulla superfcie di TiO_2 puro e TiO_2 drogato con Cu al 3%. Si osserva una significativa diminuzione sulla superficie TiO_2 (Cu).

Applicazioni alle scienze ambientali

Il ¹⁴C può anche essere direttamente utilizzato come *marker* ambientale per il monitoraggio delle emissioni di anidride carbonica prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili negli insediamenti industriali [23, 24]. In combinazione con la tecnica PIXE consente anche di determinare elementi dannosi per l'ambiente [25].

La mostra l'andamento della concentrazione di



Figura 22: Andamento della concentrazione di ¹⁴C in campioni di Agripyron Repens e Cynodon Dactylon a diverse distanze dalla zona industriale di Brindisi nella direzione SSE.

La figura riporta l'andamento della variazione di Δ^{14} C, la concentrazione di radiocarbonio mi-

surata nelle due specie di piante della famiglia delle Graminacee (Agropyron Repens e Cynodon Dactylon), in funzione della distanza dalla zona industriale di Brindisi,

La Fig. 22 riporta l'andamento Δ^{14} C della variazione della concentrazione di radiocarbonio nei materiali campionati in funzione della distanza dalla zona industriale, rispetto al valore di riferimento in materiali campionati in una zona lontana da impianti industriali che emettono CO₂ di origine fossile. Per il valore di riferimento pulito pari a 74 ± 6 (clean air reference) è stato scelto come sito di campionamento una zona nei pressi di Castro Marina, che essendo lontana da emissioni di origine fossile non risente dell'effetto di diluizione della CO₂ atmosferica. Poiché le emissioni di origine fossile non immettono ¹⁴C nell'atmosfera (perché decade completamente in circa 50.000 anni), ma immettono gli isotopi stabili 12 C e 13 C, il rapporto isotopico 14 C/ 12 C, e quindi il Δ^{14} C, diminuisce nella zona maggiormente interessata dalle emissioni, come evidenziato dal minimo nella Fig. 22.

Si nota come l'immissione di CO_2 fossile, e quindi impoverita di ¹⁴C, induca la riduzione del rapporto isotopico del radiocarbonio rispetto all'isotopo stabile più abbondante con effetti misurabili nella biosfera circostante fino a distanze dell'ordine dei 9-10 km [21].



Figura 23: Confronto tra un filtro per il campionamento del particolato atmosferico nella zona industriale di Brindisi e uno pulito in quarzo come riferimento. Elementi inquinanti tra cui Cr, Fe, Ni sono evidenziati negli spettri PIXE.

La Fig. 23 mostra uno spettro PIXE ottenuto su filtri per il campionamento del particolato atmosferico che evidenzia la presenza di elementi, Cr, Fe, Ni immessi nell'ambiente circostante la zona industriale.

L'acquisizione dello spettro PIXE è stata effettuata focalizzando su un filtro contenente il particolato atmosferico un fascio di protoni del diametro di 1 mm ed energia di 3 MeV. I raggi X emessi sono stati rivelati con un rivelatori di Si(Li) raffreddato alla temperatura dell'azoto liquido per aumentare il rapporto segnale/rumore. L'esperimento è stato effettuato in aria con la linea PIXE-PIGE connessa con l'acceleratore Tandetron dopo che il fascio di protoni ha attraversato una finestra sottile di Mylar.

La presenza del picco dell'Ar infatti deriva dalla ionizzazione dell'aria da parte dei protoni incidenti prima dell'interazione con il materiale e tale elemento non è presente nel campione ma nell'ambiente circostante. Lo spettro PIXE evidenzia anche la presenza di Cr, Ni e Fe attribuibili ad effetti antropogenici.

Conclusioni

Gli acceleratori di particelle con tensioni di accelerazione di qualche MV trovano importanti applicazioni in numerosi campi di ricerca. In particolare la possibilità di integrare sullo stesso acceleratore sistemi per la spettrometria di massa con acceleratore AMS e per l'analisi con fasci di particelle IBA consente di disporre di facilities con un elevato grado di versatilità e per applicazioni a vari campi di ricerca.

Sono state in particolare descritte le potenzialità del sistema AMS/IBA in funzione presso il CEDAD dell'Università del Salento in campi di ricerca quali l'Archeologia, le Scienze ambientali, la Scienza dei materiali e le Scienze forensi.

Tutte queste *facilities* sono ora associate al consorzio europeo CERIC-ERIC e a disposizione di ricercatori di tutta Europa. Per effettuare misure, o richiedere il tempo macchina per esperimenti che richiedano misure AMS o IBA, si possono proporre progetti di ricerca partecipando a due *call* semestrali ogni anno.

Ringraziamenti

Il CEDAD dell'Università del Salento è stato realizzato nell'ambito dell'Iniziativa 24 del piano coordinato delle Università di Catania e Lecce, finanziato dal MIUR e confinanziato dall'Unione Europea e con vari progetti di ricerca PON (S.I.D.Art., BLU-Archeosys, IT@cha, prp@ceric).

Un ringraziamento a tutto il gruppo di Fisica applicata del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università del Salento e allo staff del CEDAD, in particolare a Marisa D'Elia, Lucio Maruccio e Gianluca Quarta.



- R. C. Finkel, M. Suter: AMS in the earth sciences: technique and applications, Advances in analytical Geochemistry, 1 (1993) 1.
- [2] A. E. Litherland: Accelerator mass spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 5 (1984) 100.
- [3] S.A. E. Johansson, J. L. Campbell: *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [4] L. Calcagnile, G. Quarta, M. D'Elia, d. Muscogiuri, L. Maruccio, K. Butalag, G. Gianfrate, C. Sanapo, U. Toma : *Instrumental developments at the IBA-AMS at the University of Lecce*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 240 (2005) 22.
- [5] G. Demortier , G. Quarta, K. Butalag, M. D'Elia, L. Calcagnile: (, 2, 0 (0) 8.). Benefits of combined PIXE and AMS with new accelerators". X-ray Spectrometry 372008178
- [6] L. Calcagnile, G. Quarta, M. d'Elia, A. Gottdang, M. Klein, D.J.W. Mous: *Radiocarbon precision tests at the Lecce AMS facility using a sequential injection system*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 215 (2004) 561.
- [7] H. D. Betz: Charge states and charge-changing cross sections of fast heavy ions penetrating through gaseous and solid media, Review of Modern Physics, 44 (1972) 465.
- [8] G. Bonani, P.Eberhardt, H.J. Hofmann, Th.R. Niklaus, M. Suter, H.A. Synal, W. Wolfli: *Efficiency improvements* with a new stripper design, Nucl. Instr. And Meth. B, 5 (1990) 338.
- [9] L. Calcagnile, G. Quarta, M. D'Elia: High resolution accelerator-based mass spectrometry: precision accuracy and background, Applied Radiation and Isotopes, 62 (2005) 623.
- [10] L. Calcagnile, G. Quarta, M. D'Elia, A. Rizzo, A. Gottdang, M. Klein, D.J.W. Mous: A new accelerator mass spectrometry facility in Lecce, Italy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 223-224 (2004) 16.

- [11] L. Calcagnile, L. Maruccio, L. Scrimieri, D. delle Side, M. D'Elia, E. Braione, G. Quarta: Development and application of facilities at the Centre for Applied Physics, Dating and Diagnostics (CEDAD) at the University of Salento during the last 15 years, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 456 (2019) 252.
- [12] W. Kutschera , A. J. T. Jull, M. Paul, A. Wallner: Atom counting with accelerator mass spectrometry, Rev. Mod. Phys., 95 (2023) 035006.
- [13] L. Calcagnile, G. Quarta, L.Maruccio, V. Gaballo, H.-A. Synal, A.M. Muller: ¹⁰Be detection at the new AMS beam line at CEDAD: Performance tests and first results, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 331 (2014) 215.
- [14] L. Calcagnile, G. Quarta, L. Maruccio, H.-A. Synal, A. M. Müller The new AMS system at CEDAD for the analysis of ¹⁰Be, ²⁶Al, ¹²⁹I and actinides: Set-up and performances Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 361 2015 100
- [15] G. Quarta, M. D'Elia, D. Valzano, L.Calcagnile: New bomb pulse radiocarbon records from annual tree rings in the northern hemisphere temperate region, Radiocarbon, 47 (2005) 27.
- [16] G. Quarta, I. Hajdas, M. Molnár, T. Varga, L. Calcagnile, M. D'Elia, A. Molnar, J. F. Dias, A. J. T. Jull: *The IAEA forensics program: results of the AMS* ¹⁴C *intercomparison exercise on contemporary wines and coffees*, Radiocarbon, 64 (2022) 1513.
- [17] Wei-Kan Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet: Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York (1978).
- [18] L. Calcagnile, M. D'Elia, L. Maruccio, E. Braione, A. Celant, G. Quarta: Solving an historical puzzle: Radiocarbon dating the Capitoline she-wolf, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 455 (2019) 209.
- [19] L. Calcagnile, M. D'Elia, G. Quarta, M. Vidale: Radiocarbon dating of ancient bronzes statues: preliminary results from the Riace statues, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268 (2010) 1030.
- [20] L. Calcagnile: Nuclear techniques for analysis and dating of the cutural heritage with the tandetron acceerator at CEDAD, Conservation Science in Cultural Heritage, 14 (2014) 99.
- [21] L. Calcagnile, G. Quarta, C. Cattaneo, M. D'Elia: Determining ¹⁴C content in different human tissues: Implications for application of ¹⁴C bomb-spike dating in forensic medicine, Radiocarbon, 55 (2013) 1845.
- [22] L. Scrimieri, A. Serra, D. Manno, P. Alifano, S. M. Tredici, M. Calcagnile, L. Calcagnile: *TiO₂ films by sol-gel spin-coating deposition with microbial antiadhesion properties,* Surface and Interface Analysis, 51 (2019) 1351.
- [23] G. Quarta, M. D'Elia, G.A. Rizzo, L. Calcagnile: *Ra*diocarbon dilution effects induced by industrial settlements

in Southern Italy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 240 (2005) 458.

- [24] G. Piovesan, F. Biondi, M. Baliva, E. Presutti Saba, L. Calcagnile, G. Quarta, M. D'Elia, G. De Vivo, A. Schettino, A. Di Filippo: *The oldest dated tree of Europe lives in the wild Pollino massif: Italus, a strip-bark Heldreich's pine,* Ecology, 99 (2018) 682.
- [25] S. Romano, S. Pichierri, M. Fragola, A. Buccolieri, G. Quarta, L. Calcagnile Characterization of the PM2.5 aerosol fraction monitored at a suburban site in southeastern Italy by integrating isotopic techniques and ion beam analysis (2022) Frontiers in Environmental Science102022971204

....

0.

Lucio Calcagnile: è Professore ordinario di Fisica Applicata dal 2005. Nel 1999 ha realizzato il CEDAD - Centro di Fisica applicata, Datazione e diagnostica che attualmente dirige. È group leader del Gruppo di Fisica applicata del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università del Salento e docente di Fisica, Tecniche nucleari di analisi e datazione, Tecniche fisiche per il monitoraggio ambientale, anche presso l'Istituto Superiore Universitario di Formazione Interdisciplinare - ISUFI e la Scuola di specializzazione in Archeologia dell'Università del Salento.

È stato *guest scientist* al Fom Institute for Atomic and Molecular Physics di Amsterdam, il Centre di Fleble Radioactivitè del CNRS a Gif sur Yvette, il laboratorio AGLAE per analisi IBA a Parigi e il Leibniz Labor per analisi isotopiche dell'Università di Kiel. Ha coordinato numerosi progetti di ricerca nazionali ed internazionali ed è Principal Investigator di progetti della Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica. Per la IAEA ha anche pubblicato due training courses sugli aspetti fondamentali e le applicazioni della tecnica AMS.

È autore di oltre 250 pubblicazioni scientifiche su riviste internazionale e più di 50 *invited talk* a congressi nazionali internazionali. È membro dell'Advisory board dei congressi internazionali AMS, e Radiocarbon ed è stato co-chairman della "11th Accelerator Mass Spectrometry International Conference", Roma 2008 e della "4th Radiocarbon in the Environmental International Conference, Lecce 2024.

Coordina le attività dei laboratori Bio Open Lab e Aerosol e Clima del Dipartimento di Matematica e Fisica dell'Università del Salento che sono facilities associate ai consorzi internazionali CERIC-ERIC e ACTRIS.