

RADIOGRÁFIÁVAL KOMBINÁLT PROMPT-GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS ÉS NEUTRON DIFFRAKCIÓS MÉRÉSEK AZ ANCIENT CHARM PROJEKT SZÁMÁRA TERVEZETT FEKETE DOBOZOKON¹

^{1*}KIS Z., ¹SZENTMIKLÓSIL., ¹BELGYA T., ¹KASZTOVSZKY ZS., ²KOCKELMANN, W., ³FESTA, G., ⁴KIRFEL, A., ⁵KUDEJOVA, P., ⁵SCHULZE, R., ⁶T. BIRÓ K., ⁶DÚZS K., ⁶HAJNAL ZS., ⁷VISSER, D. ÉS AZ ANCIENT CHARM EGYÜTTMŰKÖDÉS*

¹MTA-Izotópkutató Intézet, Pf. 77, H-1525 Budapest;

²ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, OX110Qx, UK;

³Università degli Studi di Roma Tor Vergata, I-00133 Rome, Italy;

⁴Mineralogical Institute, Bonn University, D-53113 Bonn, Germany;

⁵Cologne University, D-50937 Cologne, Germany,

⁶Magyar Nemzeti Múzeum, H-1088 Budapest;

⁷FRM-II, TUM, D-85747 Garching, Germany

*Levelező szerző: Kis Z., MTA-Izotópkutató Intézet, Pf. 77, H-1525 Budapest

email: zkis@iki.kfki.hu

Abstract

The aim of the 'Ancient Charm' project is to combine Neutron Tomography (NT), Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA), Time-of-flight Neutron Diffraction (TOF-ND), Neutron Resonance Capture Analysis (NRCA) and Neutron Resonance Transmission (NRT) in order to generate 3D images of the elemental and phase compositions of complex museum objects. For the development and benchmark of the combined methods, complex test samples, so called 'black boxes', were constructed and then analysed by the different techniques. These test objects are sealed cubes, containing 2D or 3D arrangements of materials relevant to the compositions of archaeological samples. The Prompt Gamma Activation Imaging (PGAI) is a new terminology – introduced in the AC project – for determining the compositions of small volumes within the sample by scanning. The presented experimental results are obtained from PGAI and TOF-ND investigations.

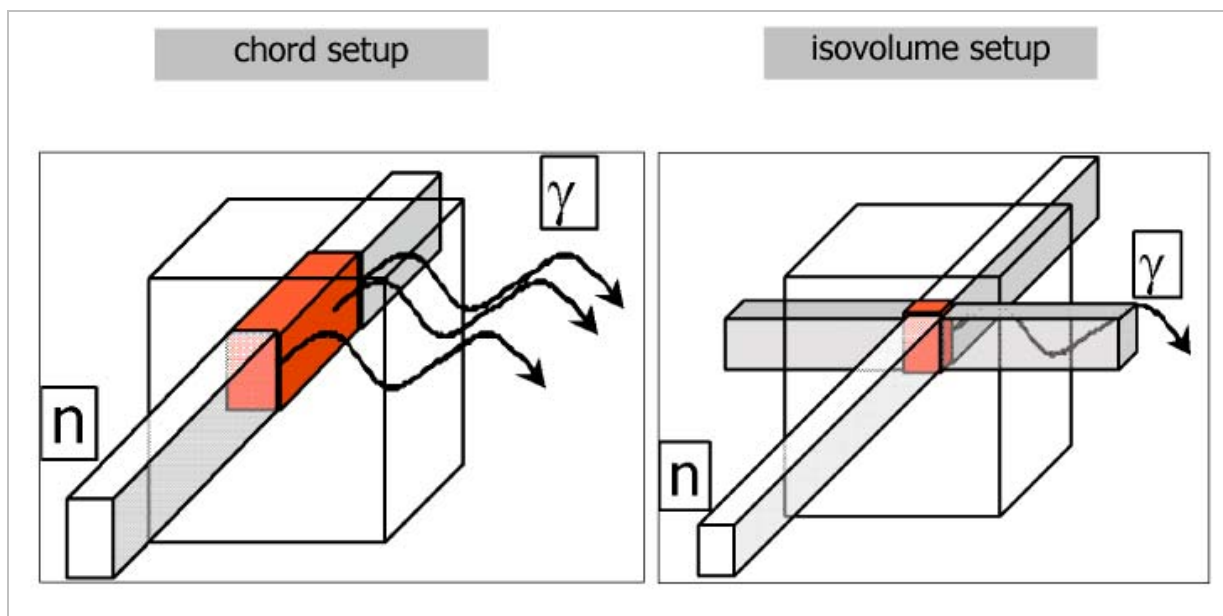
Kivonat

Az EU FP6 Ancient Charm projekt fő célkitűzése összetett, értékes műtárgyak elemeloszlásának, fázisszerkezetének háromdimenziós, roncsolásmentes feltérképezése a meglévő neutronos analitikai módszerek (neutrontomográfia (NT), prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA), repülésiújdó neutrontdiffrakció (TOF-ND), neutron-rezonanciabefogás analízis (NRCA) és neutron-rezonanciáttranszmisszió (NRT)) kombinálásával ill. fejlesztésével. A vizsgálatok elvégzéséhez ún. fekete dobozok készültek, amelyek vas ill. alumínium falú próbatestek, belsejükben régészeti szempontból fontosnak tartott anyagok komplex elrendezésével. A prompt-gamma aktivációs leképezés (PGAI) egy új terminológia; olyan 3D-s elemösszetétel vizsgálatot jelent, amelynek során keskeny neutronnyalábbal a minta kis térfogategységeit lépésenként elemezzük. Jelen cikk egy kiválasztott fekete dobozon végzett PGAI ill. TOF-ND vizsgálat eredményeit mutatja be.

KEYWORDS: PROMPT GAMMA ACTIVATION IMAGING, NEUTRON, 3D ELEMENT MAPPING, ANCIENT CHARM

KULCSSZAVAK: PROMPT-GAMMA AKTIVÁCIÓS LEKÉPEZÉS, NEUTRON, 3D ELEMTERKÉP, ANCIENT CHARM

¹ Jelen közlemény az ISA 2008 Szimpózium "Poster section II, scientific session: Metals and metallurgical ceramics" szekciójának No. 456 poszterére hivatkozik



1. ábra: A PGAI mérés két alapvető elrendezése (bal: húrtérfogatos; jobb: izotérfogatos)

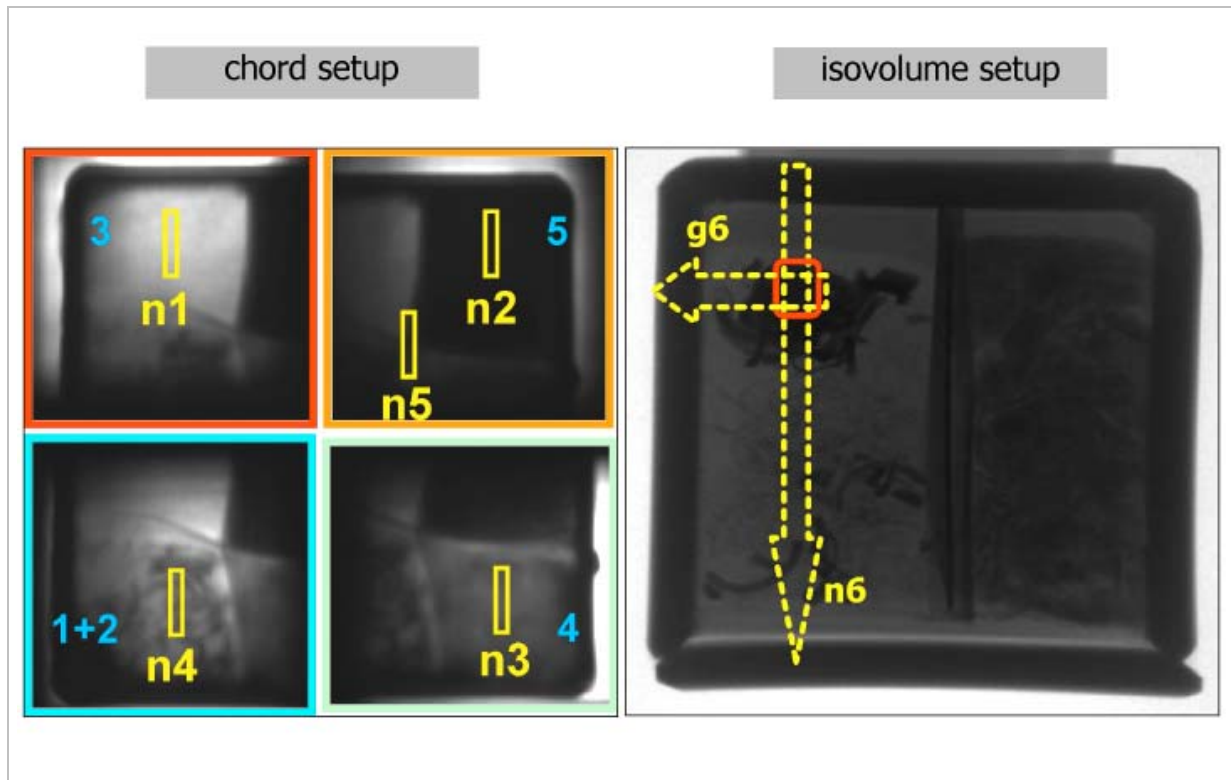
Bevezetés és célkitűzések

Az EU FP6 Ancient Charm projekt (<http://ancient-charm.neutron-eu.net/ach>) fő célkitűzése összetett, értékes műtárgyak háromdimenziós elemeloszlásának, fázisszerkezetének roncsolásmentes feltérképezése neutronos mérési módszerekkel (Gorini 2007). Ezek közé tartozik a neutronradiográfia/tomográfia (NR/NT), a prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA), a repülésiidő-neutrondiffrakció (TOF-ND) és a neutronrezonanciabefogás analízis (NRCA). A Magyar Nemzeti Múzeum (Dúzs 2008) és a Bonni Egyetem (Kirfel 2008) kétfajta zárt dobozt készített el azzal a céllal, hogy segítségükkel kidolgozhatjuk a fenti neutronos eljárások megfelelő kombinációját és azok validálását. Ezek az ún. "fekete dobozok" egyrészt vas-, másrészt alumíniumfalúak, 40 ill. 50 mm-es éllel, továbbá az összetett régészeti mintákra jellemző belső tartalommal.

Jelen közleményben az elvégzett PGAA és TOF-ND vizsgálatok egyes eredményei kerülnek bemutatásra. A mérések közös jellemzője, hogy mindkét vizsgálati módszer roncsolásmentes, de amíg a PGAA az elemi összetételt, addig a TOF-ND a fém és ásványi összetevők fáziseloszlását méri. Az említett kombinálás jegyében a tárgyak érdekes részei NR/NT módszerekkel feltérképezhetők. Ezután – a hagyományos tömbi besugárzástól eltérően – a rögzített tárgy a tér minden irányában mozogni (xyz), továbbá forogni (ω) is képes mozgó asztallal a leszűkített neutronnyaláb útjába pozicionálható és ezáltal a számunkra érdekes, általában kisméretű térrészek egyedileg vizsgálhatóvá válnak.

Módszer

A prompt-gamma aktivációs képalkotás (PGAI – prompt gamma activation imaging) viszonylag új fogalma a vizsgálandó minta kis térfogategységeinek elemi összetétel meghatározását jelenti (Kasztovszky & Belgya 2006). Az éppen vizsgált térfogategység a szűkített neutronnyaláb és a gamma-kollimátor látómezejének közös része. Ezt a térben rögzített pontot, amely az analitikai információ forrása – az orvosi képalkotáshoz hasonlóan – *izocentrumnak* neveztük el. Esetünkben nem is pontról, inkább térfogatrészről van szó, ezért helyesebb az *izotérfogat* elnevezés. Ha mintánkat mozgatjuk e térben rögzített kis térfogat körül, akkor a minta minden egyes pozíciójához tartozó gamma spektrum alapján térbeli felbontású analitikai információ szerezhető. Ez a kettős kollimáláson alapuló mérés azonban jelentősen lecsökkenti a γ -fotonok számlálási sebességét, aminek egyenes következménye a szükséges mérési idő növekedése. Megoldást a gyengébb térbeli felbontás elfogadása jelenthet, azaz a gamma-kollimátor eltávolításával a gamma detektor az egész tárgyat „látja”. Ebben az esetben a neutronok hatására keletkező fotonok egy, a tárgyon keresztül húzódnó, húr szerű térfogattól érhetik a detektort, vagyis leginkább a húr irányában homogén mintarészek vizsgálatára alkalmas az elrendezés. Húrelrendezés esetén tomografikus rekonstrukciós módszer (ún. visszavetítéses eljárás) felhasználásával kaphatunk valódi háromdimenziós elemi összetételt, amihez azonban ismét több spektrum mérése szükséges. A leírt elrendezések vázlata az **1. ábrán** látható.



2. ábra: PGAI mérési pontok a vasfalú (H-VI) dobozon. (bal: húrterfogat; jobb: izotérfogat; n1-n6: neutronnyaláb; g6: gamma detektor szűkített látószöge)

Prompt-gamma aktivációs képalkotás

Mindösszesen 9 “fekete doboz” mérése történt az Izotópkutató Intézetben, a Budapesti Kutatóreaktor NIPS mérőhelyén (Kis et al. 2008). A kiválasztás alapját a minták anyagi és strukturális sokfélesége, és nem utolsósorban a rendelkezésre álló mérési idő korlátozott volta jelentette.

A tárgyak számunkra érdekes részeit a mérőrendszer részét képező neutrontomográf által felvett radiografikus képek segítségével azonosítottuk, míg a pozicionálást a tér minden irányában elmozdulni képes mozgatóasztallal oldottuk meg. Az analitikai mérések során a szűkített neutronnyaláb mérete $2 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ vagy $2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ volt. A kollimátor nyílásának magassága az aktuálisan vizsgált tárgy struktúrájához alkalmazkodott, figyelembe véve a rendelkezésre álló mérési időt is. Ez utóbbi jellemzően 200–3600 sec volt, a mérési térfogatban aktuálisan elhelyezkedő mintarész analitikai érzékenységének függvényében. Mind a 9 dobozt tanulmányoztuk hűrelrendezésben, míg négyüket izotérfogatos módon is mértük. A fekete dobozok vizsgálati eredményei közül most csak a H-VI számú dobozét ismertetjük.

A NIPS rendszer általános jellemzői:

- fluxus: $7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ hidegneutron nyaláb, szükség esetén neutronkollimátorral szűkítve
- térbeli felbontástól függő spektrumszám (akár több száz); 200–3600 sec spektrumonként
- a tárgy érdekes részeinek neutronradiográfias felvételeken alapuló pontos pozicionálása
- neutronok behatolási mélysége: általában centiméteres tartomány
- még nem alkalmaztunk önárnyékolási és önabszorpciós korrekciót, ezért az elemi összetétel adatok csupán kvalitatív ill. „félkvantitatív” jellegűek.

Húrgeometria jellemzői:

- magasabb számlálási sebesség
- legjobban a dobozok elnyújtott részeinek vizsgálatára volt alkalmas
- rosszabb térbeli felbontás

1. táblázat: A H-VI vasfalú doboz PGAI és TOF-ND méréseinek részletei

* : A vastagon szedett elemek a főkomponensek, a többi elem kisebb mennyiségben lehet jelen

Nr.	Névleges összetétel	Mérési elrend. és PGAI nyáláb sorsz.	PGAI eredmények*	TOF-ND eredmények (Festa et al. 2008)
1+2	Ag talkban	húr: n4 izotérfogot: n6	H, Si, Cl, Mn, Fe, Cu, Ag	kvarc (SiO ₂), gipsz (CaSO ₄ (H ₂ O) ₂), talk (Mg ₃ (OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)), Al vagy Ag: PGAI alapján: Ag
3	homok	húr: n1	H, B, Na, Al, Si, Cl, K, Ti, Mn, Fe, Cu	kvarc, gipsz, talk, Al vagy Ag: PGAI alapján: Ag Cu-típusú fcc (bronz, sárgaréz): PGAI alapján: sárgaréz
4	vasreszelék	húr: n3	H, B, Al, Cl, Mn, Fe	gipsz, talk, wüstit (FeO), magnetit (Fe ₃ O ₄), Cu-típusú fcc (bronz, sárgaréz): PGAI alapján: sárgaréz
5	kőso	húr: n2	Na, Al, Cl, Cu	kvarc, halit (NaCl), gipsz, talk, Cu-típusú fcc (bronz, sárgaréz): PGAI alapján: sárgaréz
6	Al lemez	-	-	
7	Cu lapok	húr: n5	H, Na, Al, Si, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn, Ag	halit (NaCl), gipsz, talk, Al vagy Ag: PGAI alapján: Ag Cu-típusú fcc (bronz, sárgaréz): PGAI alapján: sárgaréz

Izotérfogatos geometria jellemzői:

- alacsonyabb számlálási sebesség
- a dobozok pontszerű részeinek vizsgálatára is alkalmas
- eddigi legkisebb mért térfogat (legjobb térbeli felbontás): 2,3 mm × 2,3 mm × 5 mm

Repülési idő-neutrodiffrakció

Több esetben előfordult, hogy a PGAI módszer nem adott teljes információt a vizsgált tárgy fémes ill. ásványi fázisairól. A mérések kombinálása során azonban bebizonyosodott, hogy a PGAI és a TOF-ND eljárás ilyen esetekben remekül kiegészíti egymást. A neutrodiffrakciós méréseket az angliai Rutherford Appleton Laboratory ISIS berendezésének ROTAX (Kockelmann et al. 2000) ill. GEM (Day et al. 2004) mérőegységeinél végezték. A TOF-ND mérések során az alkalmazott pulzált neutronnyaláb polikromatikus, azaz a neutronok hullámhossza (és egyben energiája) széles hullámhossz(energia)-tartományt ölel fel (Kockelmann & Kirfel 2006). Mindkét diffraktométer sok, egymás mellé épített detektorral érzékeli a kristályrácsra kisebb ill. a nagyobb szögokban szóródott neutronokat. Az így kialakuló szóródási mintázatokkal lehetőség van nagy rácsállandó-tartomány lefedésére. A fekete dobozok

mérése során a tipikusan alkalmazott nyálábméret 10 mm × 10 mm volt. Az egyes mérési pontokat szintén a neutron- ill. röntgenradiográfia felvételek alapján választották ki. A TOF-ND kísérletek részletes leírása és az eredmények bemutatása Festa et al. (2008) publikációjában található meg.

A TOF-ND rendszer fő jellemzői:

- nincs mintaelőkészítés
- nagyméretű tárgyak is vizsgálhatók
- milliméter szintű térbeli felbontás
- térfogati (átlagos) analízis
- hasonló a röntgendiffrakcióhoz (XRD)
- elsősorban kristályos anyagok vizsgálatára alkalmas
- kvantitatív fázis- és szerkezetanalízis
- textúra és feszültség vizsgálata a fémekben

Eredmények

Vasfalú doboz (H-VI): A különböző irányokból készített röntgen- ill. neutronradiográfias felvételek tanúsága szerint, a dobozt négy, közelítőleg egyforma térrészre osztja fel két, egymást keresztező elválasztó lap (**2. ábra**). A radiográfiai

felvételeken mért eltérő transzmissziós értékek alapján az egyes részek várhatóan más-más anyaggal töltöttek. A négy térrész PGAI és TOF-ND vizsgálatai eredményeinek részletei az **1. táblázatban** találhatóak.

A PGAI vizsgálatok során kiderült, hogy az (1+2)-vel jelölt térrészben jelenlévő, erősen neutronelnyelő forgácsszerű, rostszerű anyag, ezüst. A 3-as térrészben elsősorban szilícium, a 4-esben vas, míg az 5-ösben nátrium és klór volt kimutatható. Az Na és Cl 5-ös részben mért 1:1-es mólaránya miatt feltételezhető, hogy kősó (NaCl) formában van jelen. Az (1+2) és az 5-ös jelű részben alumínium jelenlétére utaló jelet mértünk. Az elválasztó lapok kereszteződésénél történt mérés megerősítette a réz (Cu) jelenlétét.

Ezek az eredmények jól egyeznek a TOF-ND vizsgálatok eredményeivel. A TOF-ND a – gyaníthatóan töltőanyagként használt – gipszet és talkot az összes térrészben azonosította. Az eredmény származhat a dobozra bocsátott nyaláb helytelen irányításától is, de a névleges összetétel későbbi megismerése után valószínűbb a töltőanyag átfolyása az (1+2) térrészből a többibe. A TOF-ND kvarcot azonosított az (1+2) és a 3-as részben, vasoxidokat (wüstit és magnetit) a 4-esben, kvarcot és nátrium-kloridot az 5-ösben, valamint alumíniumot és ezüstöt az (1+2)-esben (lásd 1. táblázat). A két anyag gyakorlatilag azonos rácsjellemzői miatt a TOF-ND nem képes különbséget tenni az Al és az Ag között, ezért a PGAI mérési eredmények alapján igazolhatjuk az ezüst jelenlétét. A PGAI ellenben nem tud különbséget tenni a különböző oxidációs számú vasoxidok között, amelyek meghatározása a TOF-ND érdeme. A wüstit valószínűleg a doboz vasfalának anyagában lehet. A TOF-ND továbbá kimutatta egy, a tiszta rézénél nagyobb rácsállandóval rendelkező, fcc-szerkezetű (lapcentrált) fázis jelenlétét, ami valamilyen rézötvözetre (bronz vagy sárgarézt) utal. A cink (Zn) PGAI általi kimutatása a sárgarézt irányába döntötte el a kérdést.

Következtetések

A hagyományos PGAA és a TOF-ND napjainkban már standard roncsolásmentes módszerei az elemi összetétel ill. fázisanalitikai vizsgálatoknak és a besugárzott térrész átlagos jellemzőiről adnak felvilágosítást. Ha a neutronnyaláb és a gamma detektor látószögének nagymértékű szűkítése révén csökkentjük e térfogatot, akkor lehetőségünk van a minta helyi jellemzőinek mérésére is.

A fekete dobozokon elvégzett kísérletek alapján kijelenthetjük, hogy az alkalmazott módszerek (PGAI, TOF-ND, NR/NT) egymást jól kiegészítik, de önmagukban gyakran kevésbé képesek a minta átfogó jellemzésére. A vizsgálatokat előre meg-

lehet tervezni nagyfelbontású 2D/3D neutron-radiográfiai / tomográfiai (NR/NT) felvételek tanulmányozásával, melyekkel a tárgyak geometriai szerkezete és neutrongyengítése feltérképezhető. A képek szűrkeségskálán vett értékeihez azonban csak a PGAI és a TOF-ND eredmények ismeretében rendelhetünk az összetételre ill. fázisra vonatkozó információt. A PGAI “látja” az elemeket a besugárzott térfogatban, míg fázisérzékenysége révén a TOF-ND a kristályos struktúráról ad felvilágosítást; mindkettő fontos a régész és restaurátor számára a tárgy helyes leírása ill. a további kezelése szempontjából.

Végezetül meg kell említeni, hogy pontos mennyiségi analízist csak a neutronok önárnyékolását és a gamma-sugárzás mintán belüli elnyelődését is figyelembe véve lehet adni. Ennek útja pl. Monte Carlo szimulációk elvégzése.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk az ANCIENT CHARM EU FP6 NEST Contract No. 15311, a NAP VENEUS05 Contract No. OMFB 00184/2006 és a GVOP-3.2.1-2004-04-0268/3.0 projektek támogatásáért. A garchingi FRM-II kutatóreaktor ANTARES csoportja és a Genti Egyetem Center for X-ray tomography csoportja által elvégzett tomográfiai és radiográfiai vizsgálatokért szintén köszönettel tartozunk. A munkát támogatta még az angliai ISIS spallációs neutronforrás a CNR-CCLRC Agreement No. 01/9001 keretében. Az olasz Consiglio Nazionale delle Ricerche anyagi támogatása is köszönetet érdemel.

Irodalomjegyzék

DAY, P., ENDERBY, J.E., WILLIAMS, W.G., CHAPON, L.C., HANNON, A.C., RADAELLI, P.G. & SOPER, A.K. (2004) GEM: The general materials diffractometer at ISIS – multibank capabilities for studying crystalline and disordered materials, *Neutron News* **15/1** 19-23.

DÚZS, K. (2008) Realisation of the planned ‘black Archeometriai Műhely / *Archaeometry Workshop* V/1 7-20.

FESTA, G., KOCKELMANN, W., KIRFEL, A. (2008) Neutron diffraction analysis of black boxes, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop* V/1 61-72.

GORINI, G. (2007) Ancient Charm: A research project for neutron-based investigation of cultural-heritage objects, *Il Nuovo Cimento* **30C(1)** 47-58.

KASZTOVSZKY, ZS. & BELGYA, T. (2006) From PGAA to PGAI: from bulk analysis to elemental mapping, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop* **III/2** 16-21.

KIRFEL, A. (2008) Construction and description of the UniBonn black boxes, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop V/1* 21-34.

KIS, Z., BELGYA, T., SZENTMIKLÓSI, L., KASZTOVSZKY, ZS., KUDEJOVA, P., SCHULZE, R. (2008) Prompt gamma activation imaging on 'black boxes' in the 'Ancient charm' project, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop V/1* 41-60.

KOCKELMANN, W. & KIRFEL, A. (2006): Neutron diffraction imaging of cultural heritage objects, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop III/2* 1-15.

KOCKELMANN, W., WEISSER, M., HEINEN, H., KIRFEL, A. & SCHAFER, W. (2000) Application spectrum and data quality of the Time-to-Flight Neutron Diffractometer ROTAX at ISIS, *Materials Science Forum* **321-324 I**: 332-337.