

NEUTRON DIFFRACTION IMAGING OF CULTURAL HERITAGE OBJECTS

WINFRIED KOCKELMANN^{1*} & ARMIN KIRFEL²

and the Ancient Charm Collaboration

¹ Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton, OX11 0QX, United Kingdom

² Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn, 53115 Bonn, Germany

email: W.A.Kockelmann@rl.ac.uk

Kivonat

A neutrondiffrakciós vizsgálatok alkalmazásának lehetőségeit régészeti tárgyakon (kerámián és fémtárgyakon) többször is bemutatták. A termális neutronok alkalmazásának előnye a mély behatolás az anyagba és az érintetlen tárgy roncsolásmentes vizsgálatának lehetősége. A neutron diffrakció információt szolgáltat a tárgy szerkezeti tulajdonságairól amelyek gyakran összefüggenek az anyag készítésének, használatának jellemzőivel és az egykori készítéstechnikával. A legtöbb neutrondiffrakciós vizsgálatot széles neutronsugárral végzik a tárgy egy vagy több pontján, így a térbeli felbontás elég gyenge. Ebben a cikkben áttekintjük a rendelkezésre álló lehetőségeket és a neutron sugárral végzendő finom szerkezeti vizsgálatok lehetőségeit.

Abstract

The capabilities of neutron diffraction for studying archaeological ceramics and metals have been demonstrated on many occasions. The main advantages of thermal neutrons are deep penetration and non-destructive analysis of intact objects. Neutron diffraction provides information on structural properties which are often related to the past material treatments and historical fabrication techniques. Most neutron diffraction analyses are normally performed on one or several points of an object with a large neutron beam, hence without much spatial resolution. In this paper we review the existing options and future perspectives of the systematic mapping of phases and microstructures with a neutron beam.

KULCSSZAVAK: REPÜLÉSI IDŐ NEUTRONDIFFRAKCIÓ, NEUTRONSZÓRÁS, DIFFRAKCIÓS KÉPALKOTÁS, ANCIENT CHARM

KEYWORDS: TIME-OF-FLIGHT NEUTRON DIFFRACTION, DIFFRACTION IMAGING, ANCIENT CHARM

Introduction

Neutron radiation is a versatile probe for obtaining information from the interior of undisturbed museum objects and archaeological findings. Neutrons penetrate easily through coatings and corrosion layers deep into centimetre-thick artefacts, a property that makes them suitable for non-destructive analyses. A particular attraction of neutron techniques for archaeologists and conservation scientists is the prospect of locating hidden materials and structures inside objects.

Neutron analysis techniques are based on a simple principle. A material is placed in a beam of neutrons which can interact with the atomic nuclei in two ways: the neutrons are either *scattered* or *absorbed*. These scattering and capture processes are material specific, that is, every material

responds differently to neutron illumination. The response to the neutron irradiation is assessed using neutron and gamma detectors. Detectors can be used to measure the intensity of the transmitted or scattered radiation, the scattering angles, or the energies of both neutrons and gamma rays. From these measurements, details of the material properties are retrieved or reconstructed. For example, the gamma ray energies emitted during or after neutron irradiation are element specific, i.e. they allow to determining the elemental composition of a material. This is the basis of one of several neutron activation techniques. Scattered neutrons may be exploited to give information on the microscopic structure of a material in terms of the mineral or metal phase abundance, of the microstructure, of texture or porosity, to name some examples. Neutron radiography and neutron tomography make use of the selective attenuation (scattering and absorption) properties of neutrons.

A detailed, but by no means complete list of neutron diagnostic techniques in archaeological sciences is compiled in **Table 1**.

Overview of neutron techniques in archaeological sciences

<p>Neutron Activation Analysis for isotope and element analysis is based on the capture of neutrons. Characteristic gamma radiation is emitted during (prompt γ's) or after (delayed γ's) the neutron capture.</p> <p>INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis (Glascock & Neff 2003): high sensitivity to many trace elements; usually requires sampling; delayed γ's;</p> <p>NAR, Neutron Autoradiography (Schroeder-Smeibidl et al. 2006): cold neutrons; delayed γ's; non-destructive method for investigation of (mainly) paintings;</p> <p>PGAA, Prompt Gamma Activation Analysis (Revay & Belgya 2004) is based on thermal and cold neutron capture; prompt γ's; applied non-destructively on intact objects; high sensitivity for some light elements (H, K, Cl);</p> <p>NRCA, Neutron Resonant Capture Analysis (Postma et al. 2004): is based on epithermal neutron capture; prompt γ's; applied non-destructively on intact objects; good sensitivity for some heavy elements (Au, As, Ag, Sb, Sn).</p>
<p>Neutron Radiography/Tomography (Deschler-Erb et al. 2004; Materna et al. 2004): real space imaging based on the capture and scattering of thermal and cold neutrons to provide an inside view of objects with a spatial resolution down to 100 micrometers; exploits the attenuation of a neutron beam passing through an object; attenuation contrast for different elements, high sensitivities for some light elements (e.g. hydrogen); contrast variation by variation of neutrons energies (Kardjilov et al. 2003). Further imaging prospects are provided by phase contrast radiography which is based on neutron refraction (Treimer et al. 2003).</p>
<p>Neutron Diffraction (Kockelmann et al. 2001; Siano et al. 2006) is based on the elastic scattering of thermal neutrons by periodic, long-range ordered (crystalline) or non-periodic, short-range ordered (glass) arrangements of atoms. Many structural aspects can be studied: phase and structure analysis, texture analysis, microstructure analysis; residual stress analysis (Santisteban et al. 2002). Bragg-Edge transmission for mapping of strains and phases is based on Bragg scattering (Santisteban et al. 2001).</p>
<p>Small Angle Neutron Scattering (SANS) (Botti et al. 2006), based on the elastic neutron scattering of thermal neutrons. Porosity of a material, and size and surface characteristics of mineral aggregates can be studied.</p>

Some of the neutron analysis methods are well established, some are still being developed. Other techniques have clearly shown their potential but have not found widespread use in archaeological sciences.

Neutron diffraction is capable of determining many structural aspects of a material such as phase composition and crystallographic texture. These properties are often related to the deformation and treatment history of the material. The use of neutron diffraction as a non-destructive

archaeometric tool to study ceramic and metal artefacts was proposed just a few years ago. The characterisation potentials were initially investigated on ceramics (Kockelmann et al. 2001; Kockelmann et al. 2004) and archaeological bronze objects (Siano et al. 2003; Kockelmann et al. 2006a) on the powder diffractometer ROTAX at the pulsed neutron source ISIS at the Rutherford Appleton Laboratory, UK. During the first phase, the work was aimed at assessing and quantifying fundamental concerns, such as the typical

acquisition times to achieve satisfactory pattern statistics and pattern resolution, activation effects and the corresponding decay times. Depending on sample thickness and neutron spot sizes, the typical time needed to achieve satisfactory data statistics and resolution for a quantitative analysis ranged from a few minutes up to several hours for metal and pottery samples, respectively, using large neutron spot sizes of several square centimetres. This large beam illumination is considered an advantage of the neutron analysis because it provides a representative overview of the structural properties, averaged over a large sample volume. Neutron diffraction analyses are typically performed on one or several analysis points, either to check for homogeneity of the material or to survey a complex object composed of several parts of different materials. This non-destructive surveying of an object is limited by the available neutron flux, the available beamtime on the diffractometer, by the time it requires to collect a diffraction pattern and, last but not least, by the size of the diffracting volume, i.e. the size of the neutron sampling volume. It normally takes many hours to analyse several points on an object.

A complete mapping of objects by neutron diffraction is rather the exception than the rule, like the cross section mapping of a bronze sword (Bartoli et al. 2007), and it is done with comparatively low spatial resolution. This is to be compared with neutron tomography which produces images in the sub-millimetre resolution range in a matter of minutes. However, the attenuation images do not provide direct information on the type and structure of materials. That is to say radiography and tomographies often show high-contrast details of features inside objects but there is no information available on the elemental and structural consistency of the feature. The structural information can be provided by neutron diffraction which is why a combination of tomographic and scattering methods is generally desirable. The elemental information can be provided by activation methods (**Table 1**).

This paper focuses on the neutron diffraction techniques and surveys on the status and current developments of diffraction mapping techniques. Phase and structure mapping is investigated in the framework of the EU funded ANCIENT CHARM project that aims to develop and combine different imaging applications for Cultural Heritage materials, using neutron tomography, prompt gamma activation analysis, neutron resonance capture analysis, and neutron diffraction. The focus of this paper is on time-of-flight applications at the ISIS neutron source. Neutron imaging on bulk polycrystalline materials on a constant wavelength neutron source has been reported by Wroblewski et

al (1999) using a microchannel plate as secondary collimator between sample and detector. In chapter 2 the basic diffraction principles are recapitulated, followed by a short description of the time-of-flight technique. In chapter 3 the current experimental mapping principles are reviewed and compared. In chapter 4 and chapter 5 the advantages, limitations and future prospects of the diffraction mapping methods are discussed.

Neutron diffraction in archaeological sciences

Diffraction basics

Diffraction is a general phenomenon that occurs if waves are impinging onto an obstacle, be they sound waves, light waves, X-rays or particle waves. Diffraction is based on the superposition of waves that re-enforce each other (constructive interference) or cancel each other out (destructive interference). Diffraction is ideal for studying any periodic arrangements such as those of atoms in a crystal provided the wavelength of the radiation is just right, namely of the order of the interatomic distances, i.e. around 10^{-10} m. Intensity maxima occurring at characteristic positions (scattering angles or energies) in the diffraction pattern are called 'Bragg peaks' or 'Bragg reflections'.

The radiation may be electromagnetic (X-rays) or of particle nature (electrons, neutrons etc), the basic principles are the same. The incident electromagnetic or particle wave is elastically scattered by the objects of interaction (electrons in case of X-rays, atomic nuclei in case of neutrons), and the superposition of the scattered waves observed under a scattering angle 2θ and at a large distance from the sample results in an intensity distribution that is characteristic for the scattering object. This principally simple fact allows for modelling of the object's material and explains why diffraction is one of the most powerful tools in studying matter. X-rays see the electron shells of atoms, neutrons their nuclei. While thus for X-rays the proportionality between the atomic scattering power and the number of electrons (or the position in the periodic system) is a natural consequence, such a systematic relation does not exist for neutrons and nuclei whose capability to scatter neutrons can even have quite different values for isotopes of one and the same element. Also is the interaction between neutrons and nuclei generally much weaker than between X-rays and electrons, which follows basically from the facts that neutrons do not have an electric charge and that nuclei can be considered as practically point-like scattering centres that offer only very small 'cross sections' for interaction. As a consequence, neutrons can penetrate bulk matter much deeper so that in total

X-ray and neutron diffraction are not competing but complementary methods, particularly with respect to attenuation and to the response from different chemical elements. X-ray diffraction can hardly deliver information from the interior of a cm-thick sample and hardly distinguish elements adjacent in the periodic system, neutron diffraction can do both. Hence, for non-destructive studies of archaeological objects or historic artefacts, X-ray diffraction is a choice for studying surfaces whereas neutron diffraction sees the bulk. Since the neutron beam generally surveys a much larger sample volume than does an X-ray beam, the results of a neutron analysis have a good chance to truly represent the composition and material properties of the whole object.

Both types of radiation, X-rays and neutrons, probe not only the chemical elements in a sample but also the spatial distribution of the atoms represented by either their electron shells or their nuclei, respectively. If the distribution is not periodic as it is the case of liquids or amorphous material (e.g. glass) the intensity distribution of the diffracted radiation is a continuous function of the scattering angle (in case of monochromatic radiation) or of both angle and energy (in case of polychromatic radiation). Whichever applies, the observed intensity distribution reflects the geometrical arrangement of the atoms as well as their respective scattering powers and thus provides a 'fingerprint' of the scattering object which can serve to identify the material and to retrieve structural properties.

If the sample material is crystalline, i.e. characterised by an atomic arrangement repeated in three dimensions, the diffraction pattern becomes discontinuous. For a single crystal, all the scattered radiation is focussed into discrete spatially resolved directions with the consequence that a large number of very small and randomly oriented crystals of the same kind (a powder) produce reflection cones. Intersecting the cones with a detector one obtains a characteristic sequence of reflection lines with different intensities. The resulting diffraction pattern is again a 'fingerprint' of the scattering object, now of the kind and arrangement of the atoms in the repetition unit, its dimensions and symmetry properties, in short of the crystal structure. With data bases containing information for many thousands of structures, 'powder diffraction' is a very efficient method for the qualitative identification of crystalline phases and for the quantitative assessment of their structures.

This applies also to samples with more than one crystalline and/or amorphous phases which produce a diffraction pattern that is the superposition of the individual phase fingerprints, each weighted with its abundance. Then, provided the number of different phases is relatively small (up to 10), their

abundances are not too different and their diffraction patterns do not overlap too much the diffraction pattern supplies also quantitative phase composition information. This holds under the caveat that the scattering response of a given amount of compound is continuously distributed in case of amorphicity, but focused into discrete reflections in case of crystallinity. Amorphous material is difficult to assess in presence of crystalline phases and even more so in case of amorphous mixtures alone.

Neutron diffraction information from archaeological objects

Neutron diffraction is a direct method for examining all structural aspects of archaeological materials. Many archaeological materials (e.g. pottery, marble, pigments, metals, alloys, corrosion products) are poly-crystalline and multi-phase opposed to single-crystalline and single-phase, respectively. The corresponding multi-phase diffraction pattern is a superposition of the single-phase patterns. The diffraction pattern of a pure metal with cubic or hexagonal symmetry may contain a rather small number of about 20 Bragg peaks. A multi-mineralic piece of pottery generates thousands of peaks. The task of diffraction analysis is to disentangle the different phase contributions, to determine their relative abundance, and to extract structural parameters for the individual phases.

The knowledge of the structural properties of a single- or multi-component material is of importance for understanding many of its physical and chemical properties and how it behaves under mechanical stresses or external environmental influences. The microscopic structure of a material often carries information about the mechanical deformation history. An important parameter is the crystallographic texture of a material. Polycrystalline samples are made of a large number of grains that are composed of tiny single crystals ('crystallites'). Each of the crystallites may have a size and orientation different from its neighbours. Often the grains are oriented at random, then the material is said to be free of texture. Otherwise, if the grains prefer certain orientations, e.g. from a particular mechanical treatment, then the material is said to exhibit texture.

More generally, the structure of a polycrystalline material may be characterised at different levels (Bunge 1999):

- The 'phase structure' describes the composition of a material from several mineral or metal components. The presence and the absence of certain minerals in a piece of pottery, for example, and a quantitative assessment of the mineral mixture may provide information about the initial clay

mixture and about firing temperatures and the firing atmosphere. Firing minerals like mullite or cristobalite are produced during high-temperature firing of the starting materials when the minerals undergo phase transitions and transformations into new compounds that are critically dependent on the firing processes. This means that the mineral phase compositions of different ceramics are generally dissimilar, which supports the concept of a fingerprint. However, the complexity of the phase transformations makes it almost impossible to reconstruct the firing processes in detail. Another important example is the phase analysis of metals. The detection of a particular phase can provide clues to production techniques. For example, archaeological bronzes may contain the beta bronze Cu-Sn phase which has to be hot-worked and quenched to ambient temperatures in order to be retained. For iron objects, the presence of iron carbides provides clues to intentional hardening.

- The diffraction peaks that belong to a particular phase are used to examine the 'crystal structure', i.e. the atomic arrangement of that phase. Unit cell dimensions can be determined with high precision by neutron diffraction. The lattice parameters of solid solutions, particularly of alloys (e.g. $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ bronze) often vary linearly in a wide composition range according to Vegard's rule when smaller atoms (Cu) are replaced by bigger atoms (Sn). Then, by measuring the lattice parameters, the concentration of the substituting atoms (Sn in Cu) can be determined.

- The 'grain structure' refers to sizes, shapes and mutual orientations (texture) of grains. Neutron texture analysis is an elegant method to determine the orientations of grains (more precisely: of the crystallites) in an object. A polycrystal with a preferred orientation of crystallites is said to have texture. If the grains in an object are oriented at random and if all grain orientations are equally realised then the material is said to be free of texture. Texture is an important material characteristic of metals, alloys and ceramics. Since texture is usually a result of the solidification and manufacturing processes it can contain information about the production history of an object. Well defined textures are produced under specific conditions, during primary crystallisation from a melt as well as by thermal and mechanical treatment of the workpiece such as annealing, drawing, rolling, and hammering. Neutron diffraction can therefore provide information on the creation and deformation history of an object, be it a modern engineering component, a mechanically deformed workpiece of archaeological interest or even a geological sample deformed by tectonic processes.

- The 'microstructure' describes deviations from the ideal crystal structure within a grain. The diffraction data contain, to some extent, information on microstrains. Structural defects like missing atoms or extra impurities, but also lattice defects in otherwise 'ideal crystals' may be responsible for local distortions and lattice deformations. Defects and microstrains are induced by mechanical and thermal working processes. Slow heating and 'annealing' at high temperatures may reduce crystal defects and relax lattice strains whereas a rough treatment like hammering and quenching generates microstrains. Diffraction and ensuing reflection profile analysis can provide valuable clues to the working processes, particularly useful if microstructural trends are revealed by comparison with suitable reference samples that are produced in a controlled way.

In addition to these four structural levels also residual strains (or macrostrains) should be mentioned. Residual strains are induced by macroscopic compressive or tensile stresses exerted during working on a material. While microstrains are inside microscopic grains and are often isotropic, macrostrains are different and directional in different parts of a piece, for instance on either side of a bent metal bar. Residual strain-stress analysis is a strong domain of neutron diffraction and hence an important tool in engineering sciences regarding non-destructive materials testing and quality control. The same technique can be applied to archaeological objects (Siano et al. 2006).

It is important to underline that these structural features are obtained non-destructively. Neutron diffraction allows for separating corrosion and alteration phases from the alloy phases, and hence to obtain an unobstructed view onto the original alloy components, even in the presence of substantial surface corrosion and mineralisation. The use of neutrons is made even more attractive by the recent development of neutron diffraction techniques such as 'single-shot' texture analysis (Kockelmann et al. 2006b) and Bragg edge transmission (Santisteban et al. 2001) that can be applied to stationary, intact objects. On an instrument like GEM at ISIS identification and quantification of crystalline phases inside archaeological objects can be achieved, along with the characterisation of crystallographic textures and microstructural features of each phase in one single experiment and acquisition. Structure, texture and residual strain analyses can be utilised for identifying the raw materials used, for distinguishing various levels of sophistication of the material treatments and, thus, for unveiling fabrication methods. Once the making techniques are known, texture and microstructure information may help distinguishing between genuine and fake objects.

Time-of-flight (TOF) neutron diffraction

The experimental concepts presented in this paper are based on the time-of-flight (TOF) method, i.e. the energies of the neutrons are determined by a measurement of the flight times. The TOF techniques use a 'white neutron beam', containing neutrons with a wide range of velocities. TOF diffraction has some special advantages for analysis of archaeological objects (Kockelmann et al. 2006a), one of them being that phases and textures of objects can be studied in a stationary set-up. TOF measurements are well performed at a pulsed spallation source where the natural time structure of the neutron production can be exploited. The diffraction imaging concepts presented in this paper have been realised at ISIS. For the neutron production at ISIS, a bunch of protons is accelerated in a synchrotron to 800 MeV and directed onto a composite tungsten/tantalum target. 50 pulses of neutrons per second are generated inside the target material by a 'spallation', i.e. a splintering, process. The generated neutrons are slowed down in a moderator (water or methane) in order to make them useful for material studies. The pulsed nature of the neutron beam is the essential feature for the study of objects by the time-of-flight technique. Energies of neutrons are measured via the flight time (TOF)

$$E = \frac{1}{2} m_n (v)^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{TOF} \right)^2 \quad (1)$$

given that the velocity is given by $v=L/TOF$, where L is the flight path of the neutrons and m_n is the mass of a neutron. With the deBroglie relation $v=h/(m_n \cdot \lambda)$ the equation reads:

$$E = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{h}{m_n \lambda} \right)^2 \quad (2)$$

h is Planck's constant and λ is the neutron wavelength. Diffraction involves reflection of neutrons by crystal planes which is described by Bragg's equation $\lambda = 2d \sin(\theta)$ thus yielding

$$TOF = \frac{2m_n}{h} L \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3)$$

relating the time-of-flight (TOF) to the interplanar spacings (d) for a neutron detector at a scattering angle 2θ . Neutrons scattered by the sample

produce diffraction patterns (intensity versus crystallographic d -spacings). The lattice plane distances (d) are characteristic material parameters for a crystalline material. They correspond to the positions of the Bragg peaks in the diffraction patterns, used to identify phases and structures, or to derive strains. **Fig. 1** shows the suite of diffraction instruments at the ISIS neutron source. Several of the stations, like ROTAX, INES, GEM and ENGIN-X, are frequently used for studies on archaeological materials.

There are basically two ways to set-up a time-of-flight experiment. The time of flight technique can be applied with a neutron detector in the incident beam behind the sample (radiography type set-up with $2\theta=180$ degrees) to measure the transmitted neutrons or with a neutron detector out of the primary beam (diffraction set-up with $2\theta=0 - 180$ degrees) to measure the neutrons scattered by the sample. The neutron diffractometer ROTAX at ISIS (Kockelmann et al. 2001) for instance, is installed on a cold liquid 110K-methane moderator. The flight path is about 15 meters, extending from the moderator to the sample and further on to the detectors. The TOF method makes use of the polychromatic beam of neutrons possessing wavelengths ranging from about 0.5 to 5 Å which correspond to neutron velocities from approximately 8000 to 800 m/s and flight times of the order of 1 to 20 milliseconds. On ROTAX, the scattered neutrons are registered by three position-sensitive detector banks. The banks at backscattering angles have a special relevance in TOF diffraction because diffraction patterns of bulky samples and of objects with irregular shapes can be straightforwardly collected at 'back-reflection' angles. Actually, peak widths of diffraction peaks, measured at backscattering angles, are to a large extent independent of the sample thickness. This special feature of TOF diffraction is of advantage for multiphase analyses and for studying fabrication related peak broadening effects (Siano et al. 2003). It is worth noting that the neutron energies for diffraction are in the (thermal) milli-electron volt (meV) regime, i.e. small in comparison to the epithermal energy regime (eV-keV) of neutron resonance capture analysis, NRCA.

The short-time induced radioactivity of samples on TOF diffraction instruments at ISIS is rather moderate. The time-averaged integrated neutron fluxes on the instruments are rather low compared to reactor neutron sources, whilst the data acquisition times are short in the order of a few hours. In the worst cases the objects can leave the facility after a few days after which any residual activity has disappeared.

Diffraction imaging: mapping of structural properties with neutrons

Diffraction imaging, being a rather underdeveloped field in archaeological sciences, is more commonly applied for the study of engineering materials on neutron strain and stress scanners.

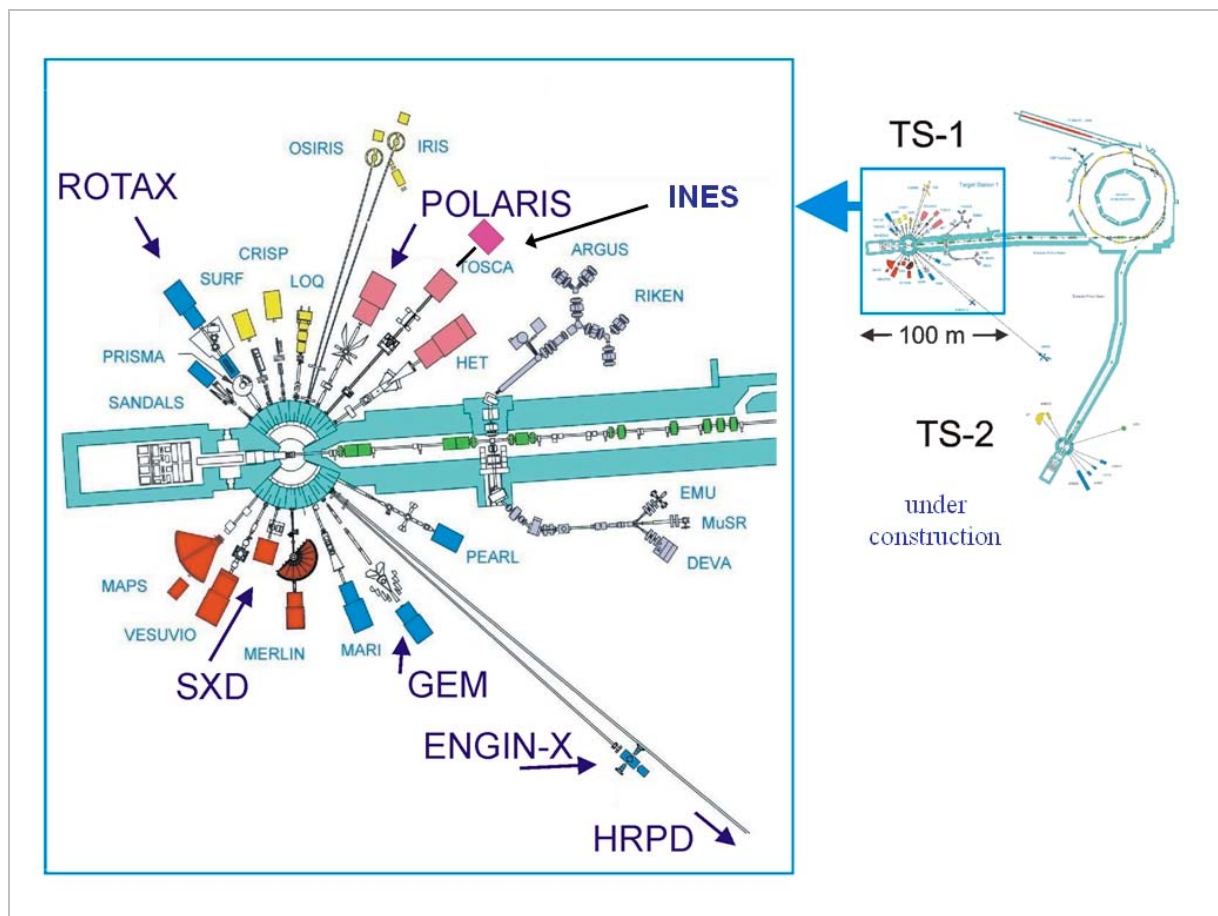


Figure 1.

The instrument layout of the ISIS neutron spallation source. The diffractometers GEM, POLARIS, INES, HRPD and ROTAX are frequently used for studies on polycrystalline materials. SXD is a single crystal diffractometer. ENGIN-X is used for strain and stress analysis of engineering components as well as for archaeological objects. The ISIS target station 1 (TS-1) is operated since 1984, target station 2 (TS-2) is under construction and will be available from 2008.

Many engineering applications involve producing linear scans or two dimensional spatial maps of strains and phases (Santisteban et al. 2003), for instance of mechanically deformed, worked or welded materials. The instrumental requirements for archaeological objects are quite similar to those of engineering applications. In archaeological sciences diffraction analysis provides structural information that is not available from other neutron methods like tomography (contrasts) and activation analysis (elemental contents). Neutron diffraction measurements, performed on existing powder and materials diffractometers, are typically performed on one or several points on an object, to check for homogeneity and for compositional and structural variations of ceramics and alloys. Different points are surveyed by repositioning the object on the

instrument. Neutron beams are typically large, in comparison to X-ray and synchrotron applications. For most applications the cross section of the incident neutron beam can be adjusted using diaphragms, typically ranging from 5x5 to 40x40 mm². The neutron beam penetrates the whole thickness of the sample, that is to say averaged structural information is collected from the whole illuminated diffracting volume. This averaging of information can be a desired effect if representative information from a homogeneous sample is required or if, for instance, good grain statistics for a texture analysis is needed. The averaging of information can be rather unfavourable if a sample is inhomogeneous, made up of different materials or exhibiting microstructures varying across the sample in terms of phases, inclusions, grain

structure, and microstructures. For instance, archaeological iron generally has a pronounced heterogeneous microstructure, so that information collected from a mm-sized neutron beam is diluted

to such an extent that the results are rather misleading than informative.

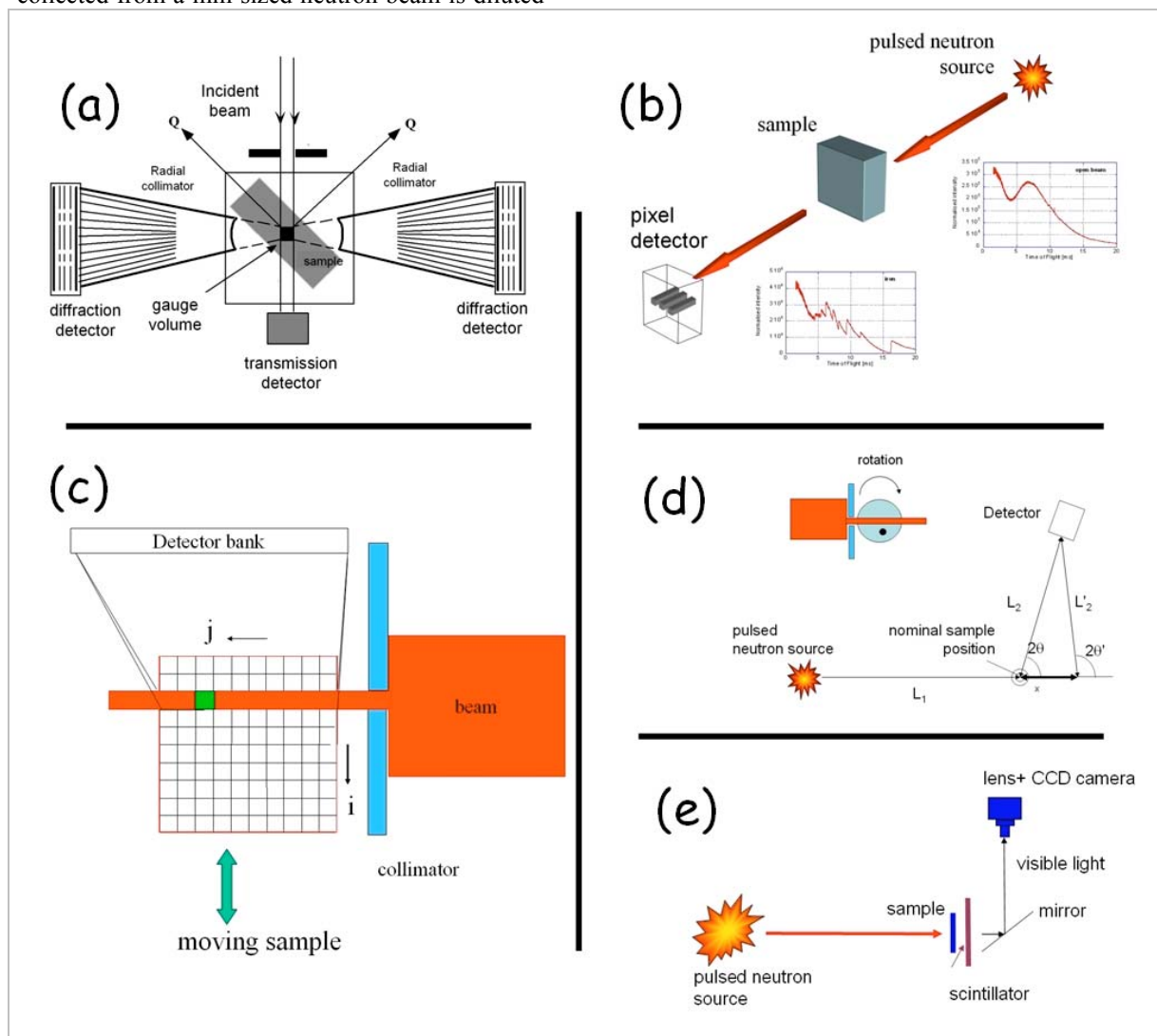


Figure 2.

Experimental schematics. (a) ENGIN-X with 2 diffractometers at 90 degrees. The gauge volume is selected by the incoming beam collimation and the radial collimators; (b) Bragg edge transmission on ENGIN-X; 3 pixels are representative for a total of 100 pixels of the transmission detector. With no sample in the beam, a smooth distribution of neutron energies is observed (right insert). With the sample inserted into the beam one observes Bragg edges that are characteristic of the crystal structure of the material (left insert); (c) diffraction imaging on ROTAX using a collimated beam; (d) diffraction imaging on SXD by exploiting time-of-flight aberration effects; the insert on the upper right symbolises that the method requires a rotation or translation of the object in front of a collimated beam; (e) set-up for energy selective imaging with a CCD camera.

For many archaeological objects, a systematic mapping of phases and structures, rather than a single analysis point, is therefore highly desirable, and often required in order to obtain useful information. In many cases, high spatial resolution of sub-millimetre range is required. It is obvious that the requirement for high-resolution diffraction imaging is difficult to fulfil because neutrons are highly penetrating, which is why they are used for

non-destructive testing in the first place. There are essentially two approaches to achieve diffraction imaging, depending on the signal used to reconstruct the structural maps. This signal can be extracted from the direct beam (transmission), or from the scattered beam (diffraction). Transmission techniques, essentially modifications of conventional radiography/tomography, are fast, since the full object can be simultaneously

illuminated. Scattering techniques are typically slow because of the low neutron fluxes compared to X-ray sources and because of limited and

expensive coverage of the space around a sample with detectors.

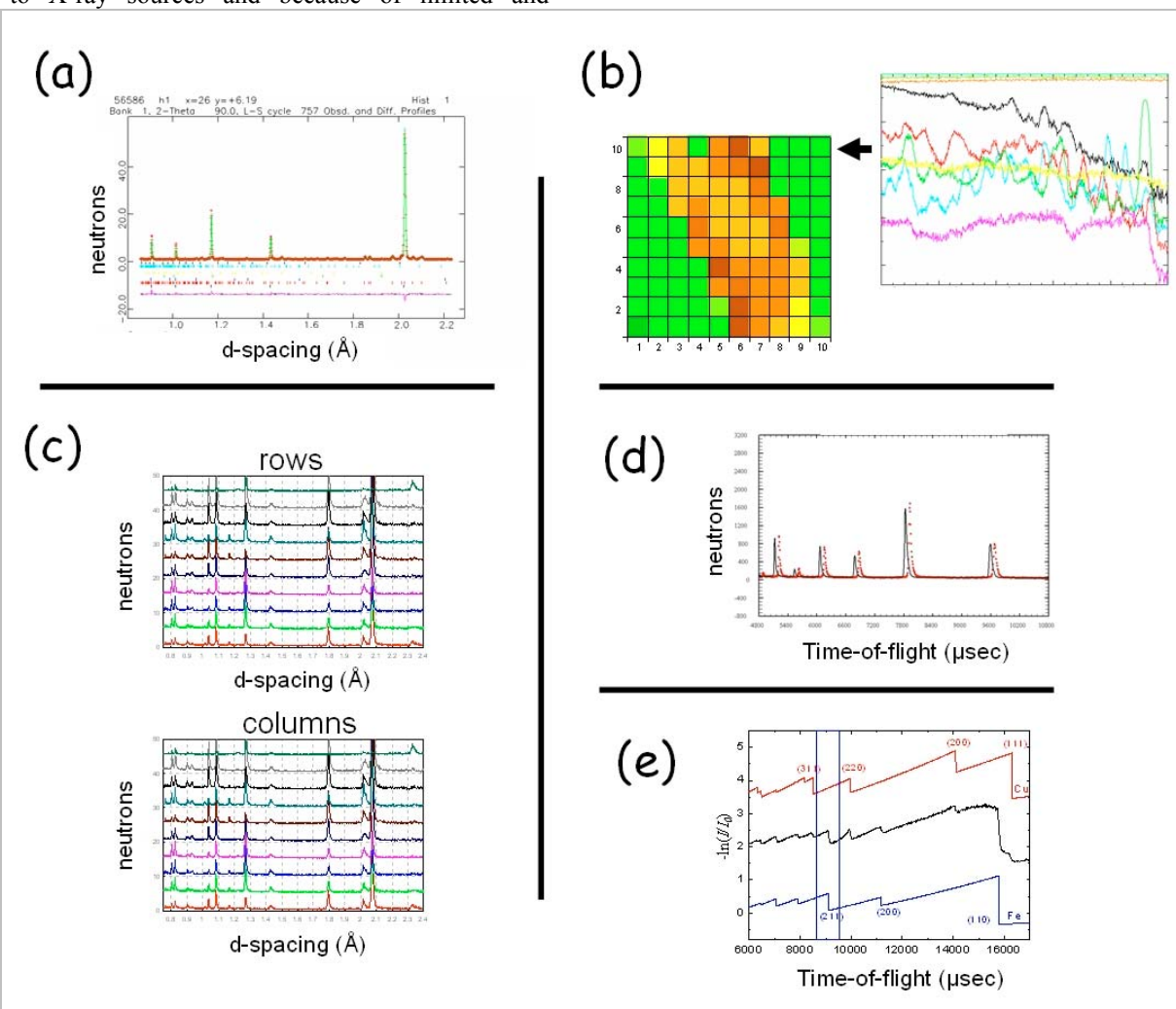


Figure 3.

Illustrations of the type of data collected for the set-ups in Figure 2. (a) typical diffraction pattern collected in 30 minutes from a gauge volume 2x2x10 mm on ENGIN-X on an iron sample displaying ferrite and cementite peaks; (b) example of a Bragg edge transmission map on ENGIN-X; each pixel provides also a fully time-resolved Bragg edge spectrum; (c) sequence of diffraction patterns from a row and column scan on a copper-iron test object on ROTAX; the intensities of the Cu and Fe Bragg peaks are evaluated in order to determine the positions of the phases in the object; (d) diffraction peak shifts due to geometrical aberration as measured on SXD; the positions of Bragg peaks are evaluated in order to determine the positions of the phases in the object; (e) contrast variations by energy-selective imaging are achieved by collecting radiographies below and above Bragg edges of materials. The figure compares a measured Bragg edge spectrum (middle) with calculated spectra of Cu (top) and Fe (bottom).

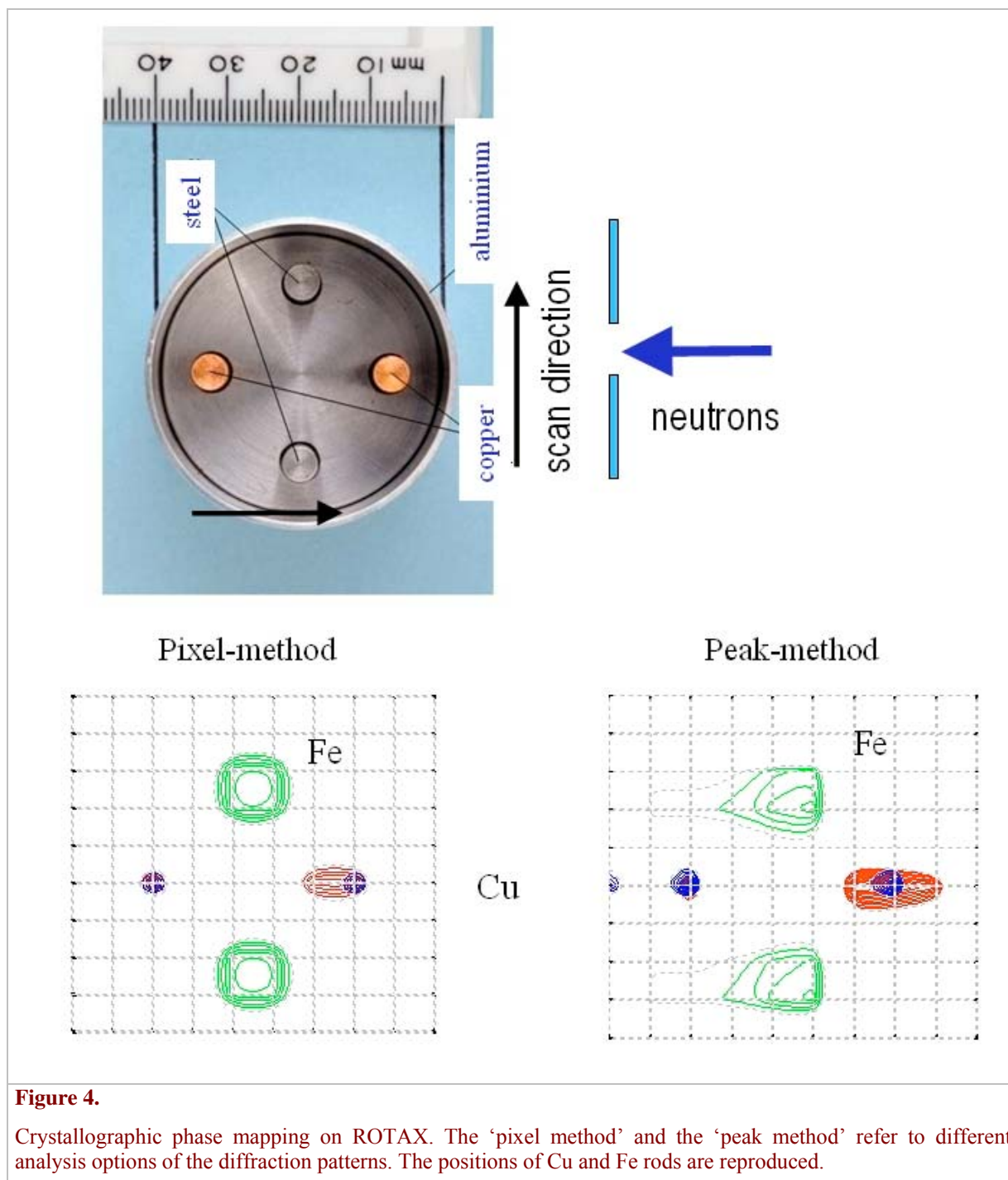
For mapping of structure parameters by neutron diffraction the following components and variables within the instrumental set-up have to be considered in order to achieve spatial resolution:

Conditioning of the incoming neutron beam: The shape, size and divergence of the incoming beam affect and limit the achievable spatial resolution of the maps. An 'open beam' geometry (large beam in the order of square centimetres) for transmission

experiments requires a position-sensitive area detector, set-up behind the sample. The real-space resolution of the maps cannot, in principle, be better than the pixel size of the transmission detector. A 'pencil beam' (small beam in the order of square millimetres), defined by a circular or rectangular primary beam diaphragm, is required for scattering applications. The real-space resolution of the resultant maps cannot be better than the size of the pencil beam. The divergence of

the incident neutron beam (i.e. if the beam is parallel or not) is crucially important for both the transmission and pencil beam geometry. A largely

diverging incident neutron beam has a blurring effect on the maps.



Conditioning of the scattered neutrons: A secondary collimator may be used to restrict the diffraction volume along the beam direction: it defines the 'gauge volume' in the sample from which information is collected (Fig. 2a). The secondary collimator is usually designed as 'radial collimator' in order to be able to use large diffraction detector areas.

The choice of detector type (transmission or scattering, position-resolving or not, continuous or discrete) is important. The detector resolution is given as pixel size, and is typically in the order of several square-millimetres for neutron detectors. For the transmission mapping, the pixel sizes of the transmission detector limit the spatial resolution.

The choice of dimensionality of the maps to be recorded (linear scan: 1D, plane map: 2D, volume map: 3D), depends on the object to be analysed and on the specific questions to be addressed.

Choice of scan grid for a sample. For producing 1D, 2D or 3D maps with a pencil beam, the sample has to be translated or rotated in small linear or angular steps. The stepwidths limit the achievable resolution. For the transmission set-up the distance of the object from the detector affects the achievable resolution, dependent on the primary beam divergence.

The neutron flux should be as high as possible in order to achieve sufficiently high signals in reasonable data collection times. On present day neutron sources, neutron guides are often used to transport the neutrons and to achieve a high neutron flux at the sample position. This is, however, at the expense of higher beam divergence which may blur the maps.

The scattering of neutrons inside the object itself can have a drastic effect on the achievable resolution (Kasztovszky & Belgya 2006). This effect is particularly pronounced for samples containing hydrogen, e.g. water, plastic, organic material.

In the following different ideas of diffraction mapping are presented. All applications have been realised and tested at ISIS on different neutron diffractometers (**Fig. 1**). **Fig. 2** shows the experiment schematics, **Fig. 3** illustrates the mapping ideas and instrument schematics with data.

Point-by-point scanning on a neutron strain scanner (ENGIN-X)

Structure and phase mapping is a standard procedure on an engineering instrument like ENGIN-X at ISIS (Santisteban et al. 2003). This point-by-point diffraction technique is conceptually the simplest method of imaging. The structural information is obtained from the diffraction signals. The spatial resolution is achieved by tight collimation of both incident and scattered radiation, which define the gauge volume (**Fig. 2a**). On ENGIN-X diffraction patterns are collected with two detectors at scattering angles of 90 degrees. The sample is moved on a positioning table in front of the beam, point by point, in three directions (X, Y, Z), in order to shift the gauge volume through the object. Only neutrons scattering in the gauge volume enter the detectors. Diffraction scans can be performed along arbitrary trajectories, for example into the thickness of a sample, or along the surface of an object to map the strain distribution, the phase content, or the texture of an engineering component or an archaeological artefact. The method is ideal for the analysis of heavily restored objects or

heavily corroded objects covered with millimetre thick corrosion crusts, because the signal from the interior of the sample, for instance the original alloy, is not mixed up with the signals from corrosion layers. ENGIN-X has been used for a number of archaeological studies on bronzes (Siano et al. 2003; Siano et al. 2006; Bartoli et al. 2007) and iron objects (Godfrey et al. 2006).

On ENGIN-X the gauge volume is in the order of cubic millimetres, as low as $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. For most applications on ENGIN-X one of the dimensions is kept larger (e.g. 10 mm) for mapping strains and phases in 1D or 2D. It is very (beam-) time consuming to produce 2D maps with high resolution. Due to flux limitations, the recording of three dimensional maps is very slow, in the order of many hours and days, and therefore not considered economical. More appropriate are linear depths scans and profile scans on parts of the sample that have been beforehand surveyed by neutron tomography. ENGIN-X is optimised for determining lattice parameters with high precision. The d-spacing range is rather limited and applications are therefore mostly restricted to metals.

Bragg Edge Transmission (ENGIN-X)

Bragg edge transmission analysis (Santisteban et al. 2001) is performed in a radiography type set-up. The technique uses a broad wavelength distribution of the incident beam, and an open beam geometry with a transmission detector behind the object. The method makes use of the fact that the transmission varies because neutrons are removed from the primary beam due to Bragg scattering. **Fig. 2b** illustrates the technique. Once the sample is inserted into the beam, neutrons are absorbed and scattered. The transmission detector measures a modified spectrum which contains the Bragg edges, which are drastic steps in the transmitted intensity distribution. The Bragg edges occur if the wavelength increases and for a given family of crystal planes the Bragg angle 2Θ equals 180 degrees. Beyond that wavelength these crystal planes don't diffract neutrons anymore and, as a result, the transmission increases. Bragg edges are equivalent to Bragg peaks. Bragg edge spectra can be indexed and analysed like diffraction patterns. The position of Bragg edges are related to lattice parameters of the crystalline phases in the object, and therefore can be used to identify the phases and to map strains. The magnitudes and shapes of the edges are related to the phase contents and the textures of the phases in the sample, respectively. By mapping the Bragg edge spectra, a 2D image of the spatial variations of the structural features are obtained. The Bragg edge transmission technique has been developed in collaboration between ISIS, Manchester University and Open University

(Santisteban et al. 2003). Bragg edge transmission is preferably performed with slow ('cold') neutrons in the wavelength range between 1-8 Angstrom wherein most metals have their first Bragg edge.

ENGIN-X has a neutron transmission detector with 100 pixels. It consists of a 10x10 array of 2x2 mm² scintillation detector pixels, arranged on a 2.5 mm pitch (distance between two pixels). The detector is directly placed behind the stationary sample in transmission, covering an area of 25x25 mm². This pitch defines the minimal spatial resolution of the set-up. The full spectral time-of-flight information (i.e. a Bragg edge spectrum) is available for each pixel of the detector, averaged over the thickness of the sample in beam direction. One measurement thus provides a map of 100 Bragg edge spectra (**Fig. 3b**), each of them can be analysed in terms of phases, strains and texture. Moreover, for each pixel the transmitted intensities can be averaged over all neutron energies in order to obtain integral attenuation values, as illustrated in the pixel matrix in **Fig. 3b**. Applications are restricted to objects with a small number of metal phases. The Bragg edge transmission technique was used to determine the strain distributions in archaeological bronze samples (Siano et al. 2006; Santisteban et al. 2006). Rotation of the sample in front of the Bragg edge transmission detector allows in principle to produce 3D phase maps, however this technique has not been applied so far.

Pencil beam scanning for crystallographic phase mapping (ROTAX)

Crystallographic phases in a three-dimensional object can be mapped on a conventional neutron time-of-flight powder diffractometer by scanning a sample in front of a collimated beam along three directions (x, y, z). The method, as it is illustrated in **Fig. 2c** for a 2D scan, uses a laterally collimated beam and diffraction signals to reconstruct the positions of phases. By contrast to the point-by-point method, there is no secondary collimator to confine the diffracting volume along the beam direction. Diffraction intensity from the whole illuminated path is recorded by one or more detector banks. For a 2D object, a collimated beam illuminates N equidistant positions (row scan). After rotation of the object by 90°, the scan is repeated (column-scan). In the TOF mode one obtains a full diffraction pattern for each sample position (**Fig. 3c**). Normalising each spectrum with respect to the sum over all spectra, diffraction signals above background are correlated in order to locate phases in terms of row- and column numbers. This is to say, that the methods evaluates the peaks intensities and ignores the peak shifts due to displacement out of the diffractometer centre (in contrast to the SXD method below).

Fig. 4 shows the imaging results for a 2D test object and a laterally collimated beam of 5 mm dimension: a 1 mm thick hollow aluminium cylinder of 40 mm diameter contains 2 iron and 2 copper rods of 5 mm diameter each. Row and column scans each consisting of 10 single acquisitions were evaluated using one or more distinctive Bragg peaks of the phases Cu and Fe, for instance, (211) at 1.17 Å for Fe and (200) at 1.8 Å for Cu. A 'pixel method' employs a flagging (0 or 1) of pixels if the phase under consideration is observed. The 'peak method' uses the Bragg peak heights to determine the probability for the presence of a phase in a particular pixel. **Fig. 4** shows the reconstructed positions for both Cu and Fe rods for the two analysis methods. The Al peaks of the housing were not evaluated. The total acquisition time was about 2 hours. The apparently weaker presence of Cu in the left part of the crystallographic phase map is probably due to attenuation by the Cu rod on the right.

The scanning method can straightforwardly be extended for a three-dimensional object, using 2 90-degree rotations and 3 linear scans. This imaging approach does not require any conditioning of the diffracted radiation, hence it preserves the virtues of the experiment, namely the full detector coverage and the considerable d-spacing range and resolution. The resolution is limited by the size and divergence of the primary beam and is currently limited to 3 mm for practical applications. A disadvantage of the method is the requirement for two orthogonal rotations which can be difficult to achieve for museum objects.

Exploiting geometrical aberration for crystallographic phase imaging (SXD)

A different method to reconstruct the phase distribution was used on the single crystal diffractometer SXD at ISIS (Gutmann et al. 2006). The positions of the phases were derived from the shifts of diffraction peaks due to geometrical aberration, using a formula that is usually employed to correct for sample offset. A laterally collimated neutron beam is used for the 2D imaging. If the secondary flight path L_2 from sample to detector is short compared to the primary path L_1 of the incident neutrons (**Fig. 2d**) then the TOF shift Δt due to a longitudinal sample displacement x is:

$$\Delta t / t \sim x \cdot \cos^2(\theta) / L_2 \quad (4)$$

In comparison to the previous, one scan-direction is elegantly replaced by the time-of-flight variable,

i.e. for a 2D object just one translational or rotational scan of the sample is required. Test measurements were carried out on the same 2D demonstration object of two crossed Cu and Fe bars inside an aluminium cylinder (**Fig. 4**). The incoming beam was collimated to 2x2 mm. The cylinder object was rotated about the vertical axis in 6°-steps to cover 180° (**Fig. 2d**). The data collection time per step was 30 minutes. **Fig. 3d** illustrates that a shift of a phase along the beam direction corresponds to a shift of diffraction peaks. Vice versa, by measuring the time-of-flight offset of Bragg peaks one derives the sample displacement along the beam direction according to equation 4. For the data analysis only a very narrow band of detector pixels around a scattering angle of 90 degrees was used. The reconstruction of the phases is directly obtained by plotting the rotation angle as a function of the sample displacement variable. The result of the scan, details of the data analysis, and the reconstructed map have been reported recently (Gutmann et al. 2006). The spatial resolution of the phase map for this pilot experiment was just below 5 mm. With smaller detector pixel sizes, a less divergent beam and a somewhat longer primary flight path, it is estimated that a resolution of 1-2 mm can be obtained with this imaging method.

Energy-selective radiography at a pulsed source (ENGIN-X + OSIRIS)

A rather new imaging technique combines the hardware used for conventional neutron radiography with the Bragg edge transmission characteristics of time-of-flight methods. The main component of an energy-selective radiography set-up is a digital neutron area detector system (**Fig. 2e**) (Vontobel et al. 2006). The time structure of the source allows collecting radiographies for many different neutron energies. It is well known that energy selection in neutron radiography provides a means for contrast enhancement and contrast variation by exploiting the Bragg edge effect (Kardjilov et al. 2003). By measuring radiographies at two wavelengths, slightly shorter and slightly longer than the Bragg edge (**Fig. 3e**), one can produce ratios of radiographies in order to achieve a contrast enhancement for a particular crystallographic phase. In the same way one can choose a particular pair of wavelengths that correspond to equal attenuation coefficients, and produce ratios in order to render a particular phase transparent.

The important aspect here is that, due to the relationship to Bragg edges, structural features produce contrast effects in the wavelength-dependent radiographies. With this technique microstructural variations can be mapped with an unprecedented sub-millimetre resolution, a spatial

resolution that is otherwise only obtained by attenuation neutron tomography. The potential of mapping crystallographic texture of a material is a particular promising prospect. Preliminary results of direct imaging of structural features have been obtained with a light-intensified CCD camera system (Kockelmann et al. 2006c).

Discussion

In this paper, several diffraction imaging techniques have been presented, all of them based on the time-of-flight method. All five diffraction mapping schemes are capable of providing internal structural features of archaeological objects, properties that are difficult if not impossible to obtain by other methods if non-destructiveness is required. For all methods, the spatial resolution is low and counting times are very long, compared to conventional attenuation neutron tomographies. The required beamtime is therefore in the order of many hours for phase mapping, compared to minutes for conventional radiographies. The scattering techniques use signals emitted from the sample and are naturally weaker, also due to limited detector coverage. The transmission methods have much higher counting statistics, but since the information is averaged over the whole thickness of the objects, structural effects are much more difficult to disentangle. Scattering methods require scanning of the objects whereas transmission techniques can be applied to stationary objects for 2D maps which is a considerable advantage if precious and delicate museum pieces are to be analysed.

The main limitation of the diffraction imaging techniques is the resolution. The presently achieved spatial resolutions are adequate for a course surveying of the phases of objects but are far from providing microstructural information that are obtained by conventional microscopic and metallographic methods. Technically, the size of the incident neutron beam can be reduced but at the prize of much reduced neutron flux which makes the collection times even longer. Also, neutron beams cannot be focused to sub-millimetre spot sizes. Likewise, for the open beam geometries, the pixel size of a transmission detector can be reduced. But this is at the expense of counting statistics in the individual pixel spectra, which again renders the method little efficient in terms of acquisition times.

For all diffraction techniques, tomographic reconstruction as known for conventional neutron tomography is not required. The mapping is achieved directly by plotting a transmission or diffraction signal as a function of the scanning variable or pixel. On the other hand, software tools are not well developed, and data analysis is often a

lengthy and intricate hands-on process, what can be considered as a disadvantage.

Conclusions and future perspectives

Neutron tomography is ideal to produce contrast images of the inner parts of complex engineering and archaeological artefacts. The attenuation maps, however, do not provide information of chemical and structural compositions of the contrast features. Supplementary diffraction analyses are therefore desirable if not necessary in order to identify the materials and to deduce information about working techniques. Hence, neutron diffraction is the ideal complementary technique to X-ray and neutron tomography. Neutron diffraction techniques will always have a disadvantage compared to attenuation tomography if high spatial resolution is required. Imaging of a complete object by neutron diffraction is in many cases not the first choice of analysis. A complete and big object is much faster surveyed by tomography, which then can be followed by neutron diffraction analysis of some parts where contrast variation was observed. In many cases a single linear scan or a 2D mapping may be sufficient. Neutron diffraction mapping can be of much benefit to extrapolate the results from a single-point conventional (destructive) analysis to other points of the object. Destructive or micro-

destructive analysis may in many cases be required for obtaining the detailed microstructure with high resolution. The diffraction analysis, once calibrated with the conventionally acquired information, can be used to survey the object for inhomogeneities and structural variations.

Neutron diffraction imaging methodologies and experimental capabilities are underdeveloped but they are now rapidly improving. Since the discussed diffraction mapping techniques lack high spatial resolution, an imaging in the tomography sense is therefore not achievable at present. But with the advent of new intense neutron spallation sources elsewhere, there are opportunities to realize improvements of both resolution and scanning times of the diffraction imaging techniques.

Acknowledgements

The authors would like to thank J.R. Santisteban and M.J. Gutmann (ISIS) for their involvement in the imaging projects at ISIS. We are grateful to E.H. Lehmann and G. Frei (PSI, Switzerland) for motivating and performing radiography tests at ISIS. Financial support of the Ancient Charm project by the European Community 'New and Emerging Science and Technology' Contract No 15311 is gratefully acknowledged.

References

- Bartoli, L., Siano, S., Kockelmann, W., Santisteban, J.R., James, J., Miccio, M. & De Marinis, G. (2007): Non-destructive characterisation of a Villanovan sword using time-of-flight neutron diffraction, *Il Nuovo Cimento C*, in print.
- Botti, A., Ricci, M.A., DeRossi, G., Kockelmann, W. & Sodo, A. (2006): Methodological aspects of SANS and TOF neutron diffraction measurements on pottery: the case of Miseno and Cuma, *J. Archaeological Science* 33, 307-319.
- Bunge, H.J. (1999): Texture and structure of polycrystals. In: Snyder, R.L., Fiala, J. & Bunge, H.J. (eds.), *Defect and microstructure analysis by diffraction*, International Union of Crystallography, Oxford University Press 405-519.
- Deschler-Erb, E., Lehmann, E.H., Pernet, L., Vontobel, P. & Hartmann, S. (2004): The complementary use of neutrons and x-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss collections, *Archaeometry* 46, 647-661.
- Gluscock, M.D. & Neff, H. (2003): Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Measurement Science and Technology* 14, 1516-1526.
- Godfrey, E. et al (2006): Godfrey, E., van Nie, M., Kockelmann, W. & Visser, D., Ancient weapons technology studied on ENGIN-X. ISIS Annual report 2006, Highlights of ISIS science, p. 15.
- Gutmann, M., Kockelmann, W., Chapon, L.C. & Radaelli, P.G. (2006): Phase imaging using time-of-flight neutron diffraction. *J. Appl. Cryst.* 39, 82-89.
- Kardjilov et al. (2003): Kardjilov, N., Baechler, S., Bastürk, M., Dierick, M., Jolie, J., Lehmann, E., Materna, T., Schillinger, B., Vontobel, P., New features in cold neutron radiography and tomography. Part II: applied energy-selective neutron radiography and tomography. *Nucl. Instr. and Meth.* A501, 536-546.
- Kasztovszky, Zs. & Belgya, T. (2006): From PGAA to PGAI: from bulk analysis to elemental mapping. to appear in the same volume of Archeometriai Műhely (Archaeometry Workshop, e-journal published by the Hungarian National Museum.)
- Kockelmann, W., Kirfel, A. & Haehnel, E. (2001): Non-destructive phase analysis of archaeological ceramics using TOF neutron diffraction, *Journal of Archaeological Science*, 28, 213-222.
- Kockelmann, W., Siano, S. & Schreiner, M. (2004): Time-of-Flight Neutron Diffraction (TOF-ND) for Characterising Archaeological Artefacts, In: *Studio*

e Conservazione di Manufatti Archeologico, Nardine Editore-Firenze p. 431-451.

Kockelmann et al. (2006a): Kockelmann, W., Siano, S., Bartoli, L., Visser, D., Hallebeek, P., Traum, R., Linke, R., Schreiner, M. & Kirfel, A., Applications of TOF neutron diffraction in archaeometry, *Appl. Phys. A* 83, 175-182.

Kockelmann et al. (2006b): Kockelmann, W., Chapon, L.C. & Radaelli, P.G., Neutron texture analysis on GEM at ISIS. *Physica B* 385-386, 639-643.

Kockelmann et al. (2006c): Kockelmann, W., Frei, G., Santisteban, J.R. & Lehmann, E.H., Energy-selective neutron radiography at a pulsed source: First test measurements at ISIS. 8th World Conference on Neutron Radiography (WCNR-8), 16-19 October 2006 at NIST Gaithersburg, USA, Book of abstracts p. 2.

Materna, T., Baechler, S., Jolie, J., Masschaele, B., Dierick, M. & Kardjilov, N. (2004), The cold neutron tomography set-up at SINQ, *Nucl. Instr. Meth A* 525, 69-73

Postma, H., Schillebeeckx, P. & Halbertsma, R.B. (2004): Neutron resonance capture analysis of some genuine and fake Etruscan copper alloy statuettes. *Archaeometry* 46, 635-646.

Révay, Zs. & Belgya, T. (2004): Principles of the PGAA method. In: G.L.Molnár (ed.), Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with neutron beams, Kluwer Academic Publishers, pp. 1-30.

Santisteban, J. R., Edwards, L., Steuwer, A. & Withers, P.J. (2001): Time-of-flight neutron transmission diffraction, *J. Appl. Cryst.* 34, 289-297.

Santisteban, J.R., Edwards, L., Fitzpatrick, M.E., Steuwer, A. & Withers P.J. (2002), Engineering applications of Bragg edge neutron transmission, *Applied Physics A* 74, S1433-1436

Santisteban, J.R., Steuwer, A., Withers, P.J. & Daymond, M.R. (2003): Phase analysis and imaging by TOF neutron transmission. In:

Proceedings ICANS XV, **Vol 1**, ISSN 1433-559X, p. 239-246.

Santisteban, J.R., Siano, S. & Daymond, M.R. (2006): Neutron strain scanning of archaeological bronzes, *Materials Science Forum* 524-525, 975-980

Schroeder-Smeibidl, B., Laurenze-Landsberg, C., Schmidt, C. & Mertens, L.A. (2006): Neutron autoradiography of paintings, 'The Hermit' by an unknown artist, and 'Armida abducts the sleeping Rinaldo' (c.~1637) by Nicola Poussin. In: Denker, A., Adriaens, A., Dowsett, M. & Giunlia-Mair, A. (eds.), COST-G8 Non-destructive testing and analysis of museum objects, Fraunhofer IRB Verlag Stuttgart, p. 85-90.

Siano, S., Bartoli, L., Zoppi, M., Kockelmann, W., Daymond, M.R., Dann, J. A., Garagnani G. & Miccio, M. (2003): Microstructural bronze characterisation by time of flight neutron diffraction. In: Proceedings of the International Conference 'Archaeometallurgy in Europe', Vol. 2, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, p. 319-329.

Siano, S., Bartoli, L., Santisteban, J.R., Kockelmann, W., Daymond, M.R., Miccio, M. & De Marinis, G. (2006): Non-destructive investigation of bronze artefacts from the Marches National Museum of Archaeology using neutron diffraction. *Archaeometry* 48, 77-96.

Treimer, W., Strobl, M., Hilger, A., Seifert, C. & Feye-Treimer, U. (2003): Refraction as imaging signal for computerized neutron tomography. *Applied Physics Letters* 83, 398-400.

Vontobel, P., Lehmann, E.H., Hassanein, R. & Frei, G. (2006): Neutron tomography: method and applications, *Physica B* 385-386.

Wroblewski, T., Jansen, E., Schaefer, W. & Skowronek, R. (1999): Neutron imaging of bulk polycrystalline materials, *Nucl. Instr. Meth.* A423, 428-434.

FROM PGAA TO PGAI: FROM BULK ANALYSIS TO ELEMENTAL MAPPING

ZSOLT KASZTOVSZKY^{1*} & TAMÁS BELGYA¹

and the Ancient Charm Collaboration

¹Institute of Isotopes Hungarian Academy of Sciences

email: kzsolt@alpha0.iki.kfki.hu

Kivonat

Értékes műtárgyak archeometriai vizsgálata során az elsődleges követelmény a műtárgy épségének megóvása. A neutron ideális "vizsgálati eszköz", mivel elektromos semlegessége miatt képes az anyag mélyebb rétegébe behatolni, és ott különböző magreakciókban részt venni – a minta károsítása nélkül. Mind a neutronbefogáson alapuló módszereket (Neutrontomográfia – NT, Neutronaktivációs Analízis – NAA, Prompt-gamma Aktivációs Analízis – PGAA és a Neutron Rezonancia-befogásos Analízis – NRCA), mind a neutronszóráson alapuló módszereket (Repülési Idő Neutrondiffrakció – TOF-ND és a Kiszögű Neutronszórás – SANS) korábban már alkalmazták archeometriai kutatásokban.

2006-ban "Ancient Charm" elnevezéssel egy új nemzetközi kutatási programot indított az Európai Közösség, melynek célja a fent említett "neutronos" módszerek egyesítése értékes műtárgyak térbeli szerkezet- és összetétel-vizsgálatára. A hagyományos (tömbi) PGAA-t elsőként a Budapesti Kutatóreaktor $5 \cdot 10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ intenzitású neutronnyalábján fejlesztjük tovább a képalkotás (PGAI) irányába. A vizsgálatokra szánt reprezentatív műtárgyakat a Magyar Nemzeti Múzeum, a római Villa Adriana és a leideni Nemzeti Múzeum gyűjteményéből választjuk.

Abstract

When investigating a valuable artistic object, the first and foremost requirement is to keep it intact. Neutrons, elemental particles having zero electric charge can enter deep into the irradiated material, and they can undergo different nuclear interactions, without causing any damage of artefacts. Both the neutron capture-based methods (i. e. Neutron Tomography – NT, Neutron Activation Analysis – NAA, Prompt Gamma Activation Analysis – PGAA and Neutron Resonance Capture Analysis – NRCA) and the neutron scattering-based methods (i. e. Time of Flight Neutron Diffraction – TOF-ND and Small Angle Neutron Scattering – SANS) have been previously applied to archaeometric research.

In 2006, a new European Commission funded project with ten collaborators, called Ancient Charm, was launched with the aim of combining the above mentioned neutron based methods to achieve 3-D imaging and elemental mapping of museum objects with complex structures. The first experiments to develop bulk elemental PGAA towards elemental mapping and imaging of complex objects (i. e. to work out PGAI) will be attempted at the Institute of Isotopes, on the $5 \cdot 10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ cold neutron beam of the Budapest Research Reactor. Representative archaeological objects for investigations have been chosen from the collections of the Hungarian National Museum, Villa Adriana near Rome, and the National Museum for Antiquities of Leiden.

KULCSSZAVAK: NEUTRONBEFOGÁS, NEUTRONSZÓRÁS, AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS, DIFFRAKCIÓ, KÉPALKOTÁS
KEYWORDS: NEUTRON CAPTURE, NEUTRON SCATTERING, ACTIVATION ANALYSIS, DIFFRACTION, IMAGING

Introduction

Already in the beginning of the 20th century modern physics, scientists tried to introduce nuclear analytical methods into archaeological research. Neutrons – with zero electric charge can enter deep into matter. When passing through the substance, neutrons take part in different interactions, basically in neutron capture and neutron scattering. The Hungarian chemist George Hevesy has worked out the basics of Instrumental

Neutron Activation Analysis (INAA), which has been applied to archaeometry in the 1950s. The principal nuclear reaction of the analysis is the radiative capture of a neutron by the atomic nucleus. Following the neutron capture, atomic nuclei emit characteristic γ -radiation, which can be utilised for element identification. Recently, INAA is considered as routine analytical method, applied in many laboratories connected to research reactors. Some examples are: the Budapest Research Reactor; Institute of Nuclear Techniques,

Budapest University of Technology and Economics; Warsaw Research Reactor, Technical University of Delft, the Netherlands; Research Reactor Centre, University of Missouri, USA.

When the emitted gamma photons are detected during irradiation, not only the delayed gammas, but also the prompt gammas can be measured. This way, in principal, almost every chemical element can be identified. This kind of activation analysis with external neutron beams is called Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA). Although PGAA is less sensitive for many trace elements than INAA, some important elements, like H, B, Cl, Cd, Sm, Gd and Eu can be measured more effectively. PGAA is best applicable for non-destructive investigations of stone, pottery, metal and glass objects. The number of PGAA laboratories in operation is less than twenty all over the world among which the Budapest laboratory achieved significant results in archaeometry (Anderson and Kasztovszky, 2004).

A similar neutron capture reaction takes place, when the samples are irradiated with epithermal neutrons (with energies higher than a few hundreds meV). At epithermal energy range the neutron capture can be resonance-like with very high probability. By detecting the characteristic gamma emissions, the quantitative identification of components is possible. The method is called Neutron Resonance Capture Analysis (NRCA). NRCA is absolutely non-destructive too, and applicable mainly for heavier elements, like Cu, As, Zn, Ag, Sb and Sn. NRCA is a perfect tool for investigation of bronze objects, and complementary to PGAA (Blaauw et al., 2005). The only laboratory, where it NRCA is practised can be found at the Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgium.

Diffraction methods, in general aimed to explore the atomic structure, or to identify different phases within a variety of solid materials. More specifically, Time of Flight Neutron Diffraction (TOF-ND) can be applied for investigations of alloys (e.g. bronze, Ag-Cu) or pottery in order to reveal some information about the production techniques. Prominent examples for archaeometric applications performed at the ISIS laboratory, United Kingdom, and were reported by Siano et al, 2006. The other neutron-based scattering method, Small Angle Neutron Scattering (SANS) is applicable to investigate larger scale order in various materials, with very preliminary archaeometric applications (Botti et al., 2006).

The above mentioned activation and scattering methods aimed to determine composition or structure of various objects, but they are usually not applied to provide spatial distribution of the components or phases within the object. There exist

some neutron-based imaging methods on the other hand. Neutron Radiography or Neutron Tomography (NT) is designed to visualise the inner structures of composite objects, based on the differences of neutron absorption for different elements. The obtained image is similar to a more common X-ray radiogram, but components of lighter elements (H, water, organic or air) can be separated in the two- or three dimensional images. Significant applicators of NT work in Europe are at the Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland (Deschler-Erb et al., 2004), at the ILL in Grenoble, France, and at the FRM-II in Munich, Germany.

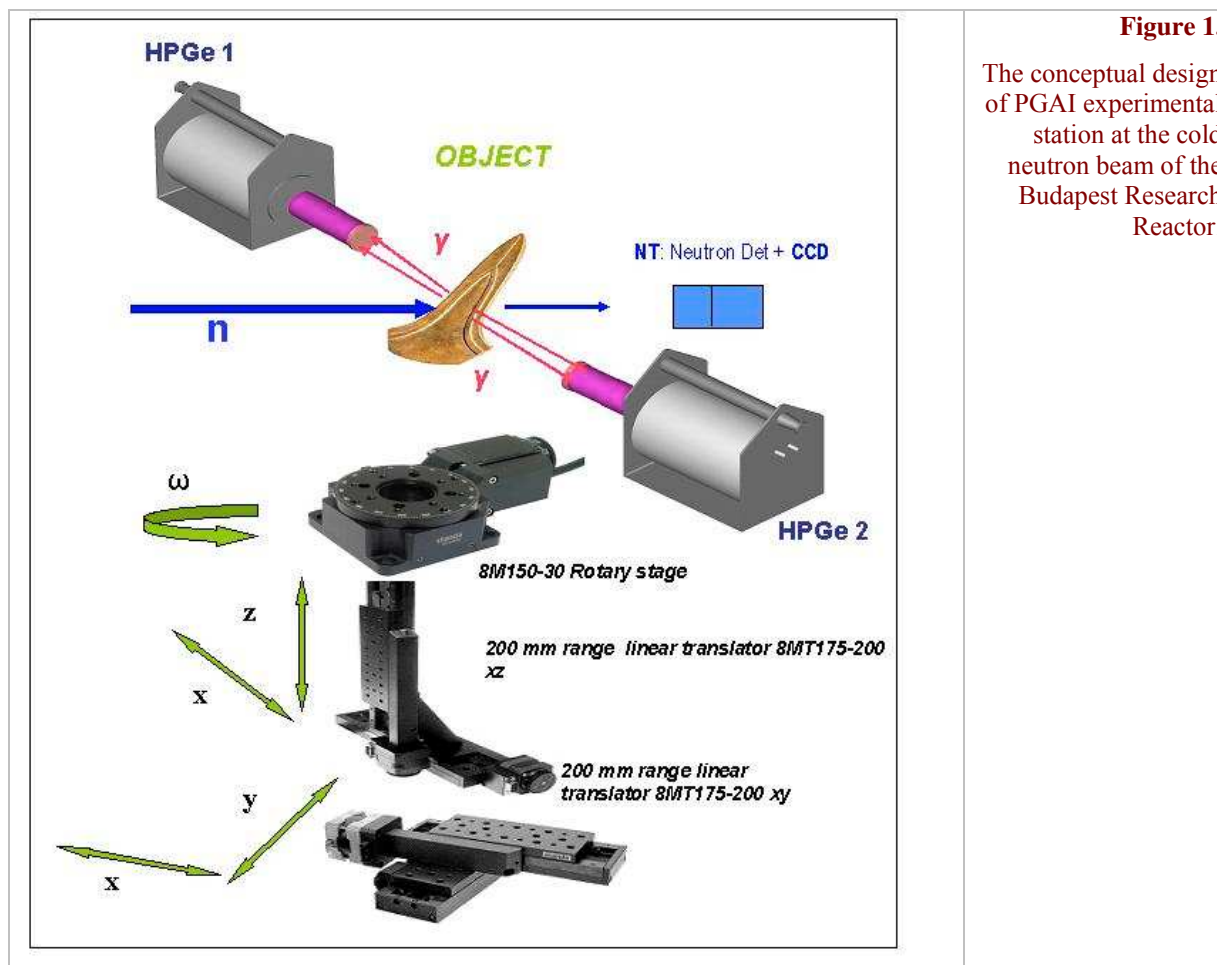
The Ancient Charm project

The neutron-based analytical methods, described in the previous section are either capable to provide an average chemical (elemental or isotopic) composition of a bulk sample, or they can reveal a two- or three dimensional image of the object with a limited resolution. It implies that a comprehensive method, which integrates the advantages of the previous ones, would be desirable.

With this intention, European research groups have worked out a large scale scientific program, to provide a new, comprehensive neutron-based imaging approach, which will be applied for the 3D imaging of elemental and phase composition of objects selected as a result of a broad scope archaeological research (G. Gorini, in press). The title of the project is 'ANCIENT CHARM' – is an acronym for Analysis by Neutron resonant Capture Imaging and other Emerging Neutron Techniques: new Cultural Heritage and Archaeological Research Methods.

The accepted research program started in January 2006 and lasts for 36 months as ADVENTURE project under the New and Emerging Science and Technology (NEST) programme of the 6th framework of the European Community. The participating institutes are the following: *Università degli Studi di Milano-Bicocca*, the *Università degli Studi di Roma Tor Vergata*, the *Reinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn*, the *Universität zu Köln*, the *Technical University Delft*, the *Leiden University*, the *Institute for Reference Materials and Measurements* in Geel and the *Central Laboratory of the Research Councils* in Didcot. Two institutes are involved from Hungary – the *Hungarian National Museum* and the *Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences*. The tasks have been organised into workpackages, which will be performed by various working groups.

The research institutes, which exploit the benefits of large scale facilities, offer their technical support to develop new methods for Cultural Heritage research.

**Figure 1.**

The conceptual design of PGAI experimental station at the cold neutron beam of the Budapest Research Reactor.

Museologists of the Hungarian National Museum take a leading part in the beginning of the research. In workpackage 1, we have to harmonise the archaeologists' requirements and the performance of methods, in order to choose the most adequate objects for investigations. We can select objects from the wealthy collections of the National Museum (i.e. Palaeolithic, Roman, Migration period collections). The objects should be optimal to attain significant experimental results according to their material, size and structure. The analytical results, on the other hand, will be fed back to the methodological developments. Furthermore, the obtained results have to be unique and important for archaeological research.

One valuable candidate for investigation is a disc fibula unearthed during the excavation of a 6th century A.D. migration period settlement next to Kölkéd, Hungary. The photos of the fibula was published in "Archeometriai Műhely" by Kasztovszky & Belgya, 2006.. Disk fibulas with almandine inlays had been imported into the territory of the Avar Empire. They originated from the Frankish settlement area. Among these types, the main iron structure with silver or gilded silver covering plates is very rare (Kiss 1996; Salamon & Erdélyi 1971). These fibulas are assumed to be

produced by Merovingian workshops. We would like to answer the following questions with the help of 3-D elemental mapping (PGAI): 1, Whether the main structure was made of gilded silver and, consequently the iron band could be reparation, or the object belongs to the rarer group of iron disc fibulas. 2, What is the material of the filling material of the cells and that of the decorated metal foil below the almandine plaques. 3, It would be interesting to know the exact form and the material of the white pearl in the middle.

Besides the Hungarian treasure, artefacts from Leiden University and from Rome University will be studied. Before analysing real archaeological objects, experiments will be run on artificial test objects (cubes with unknown inner composition, in practice) and later on master copies of art objects. These replica objects will be produced by the partners from the Hungarian National Museum and the Bonn University.

From 'bulk' PGAA to the three dimensional elemental mapping (PGAI)

When we perform a routine PGAA investigation, a 20-400 mm² cross-section beam is applied. Usually, the detected major and trace components –

as average values – provide reliable information to characterise homogeneous objects, such as stones, glass and metals. Within the frame of ANCIENT CHARM we wish to extend the PGAA and similarly the NRCA towards 3D elemental mapping. How can we ‘focus our eyes’ on small parts like grains, pearls, inlays, gild, etc.? How can we map these details in composition with our neutron beam?

PGAA inherently allows us to develop elemental mapping in three dimensions. If we reduce our beam to a few millimetre size, and also detect the emitted γ -photons from a very narrow solid angle, we can ‘cut’ a certain part from the body of the object. Moving the object in front of the beam – practically rotating around a vertical axis and translating vertically and horizontally with an automated system – we can map each part of the object. The design of experimental station at the Budapest cold neutron beam is shown on **Fig 1**. PGAA measurement of each section will result in one individual spectrum, but one has to keep in mind that reducing the beam size will result in losing the intensity, thus the acquisition time might be considerably longer. From the step of collecting the required spectra, it is ‘only’ computer work – although not an easy one – to construct the three dimensional elemental ‘map’ of the object. This technique is called Prompt Gamma Activation Imaging (PGAI). To perform complete 3-D

mapping of a whole object with PGAI, however, is very time consuming, thus it is plausible to combine it with the much simpler neutron tomography (NT), which, in turn can provide a resolution of some 100 μm . The idea is to get an overall picture of the object with NT first, and then to focus on the sections of interest with PGAI.

However, the above described principle of investigation is much more complicated in reality. As we mentioned, the atomic nuclei not only capture but also scatter the neutrons. Scattering of neutrons will cause the beam to diverge, thus the theoretical quality of image will decrease in reality (**Fig 2**). The ratio between the capture and scattering events depends on the ratio of the absorption and the scattering cross-sections, which is different from one material to another.

It is obvious that prior to the measurements of real objects, one must perform simulation calculations to choose the feasible compositions from the everyday practice and also need to run test measurements on simple but significant artificial model objects. On **Fig. 3** we show three characteristic examples for Monte Carlo simulation of neutron transport in silver, nickel and cellulose. The calculation is done, supposing a 2 mm \times 2 mm neutron beam incident in “Z” direction. The dots represent the neutron capture events in “X-Y” and “X-Z” planes for each material.

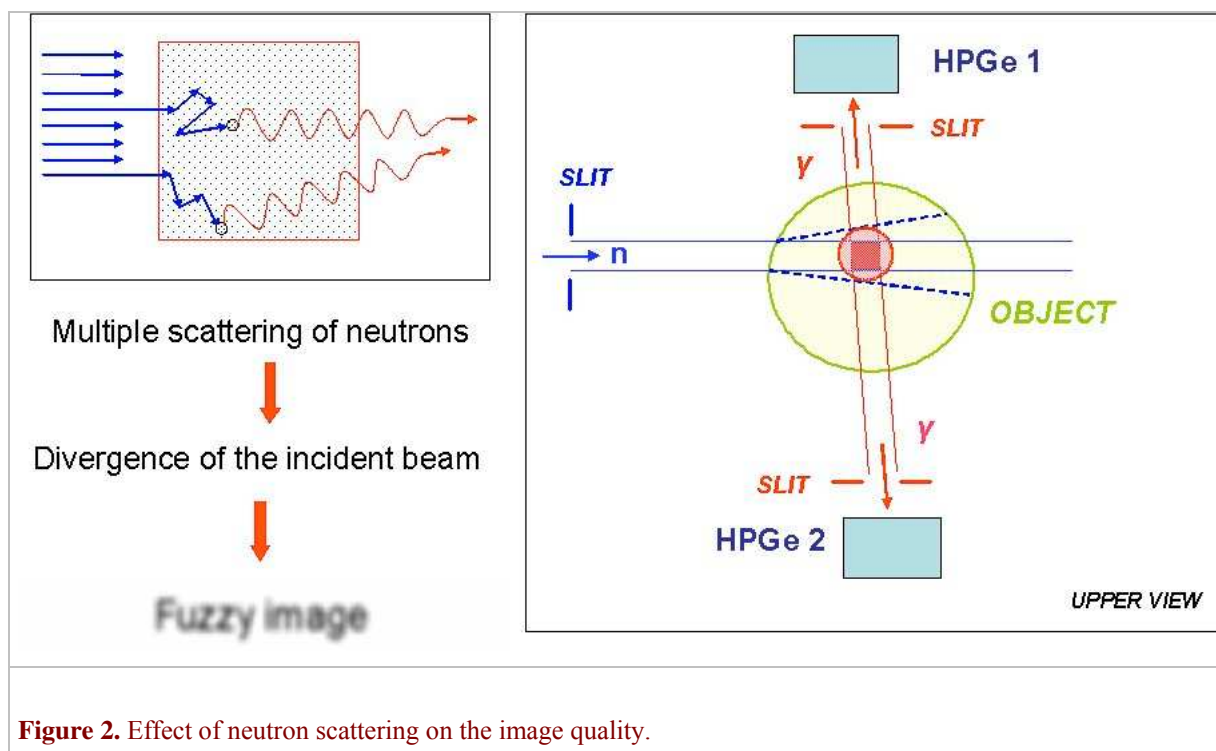


Figure 2. Effect of neutron scattering on the image quality.

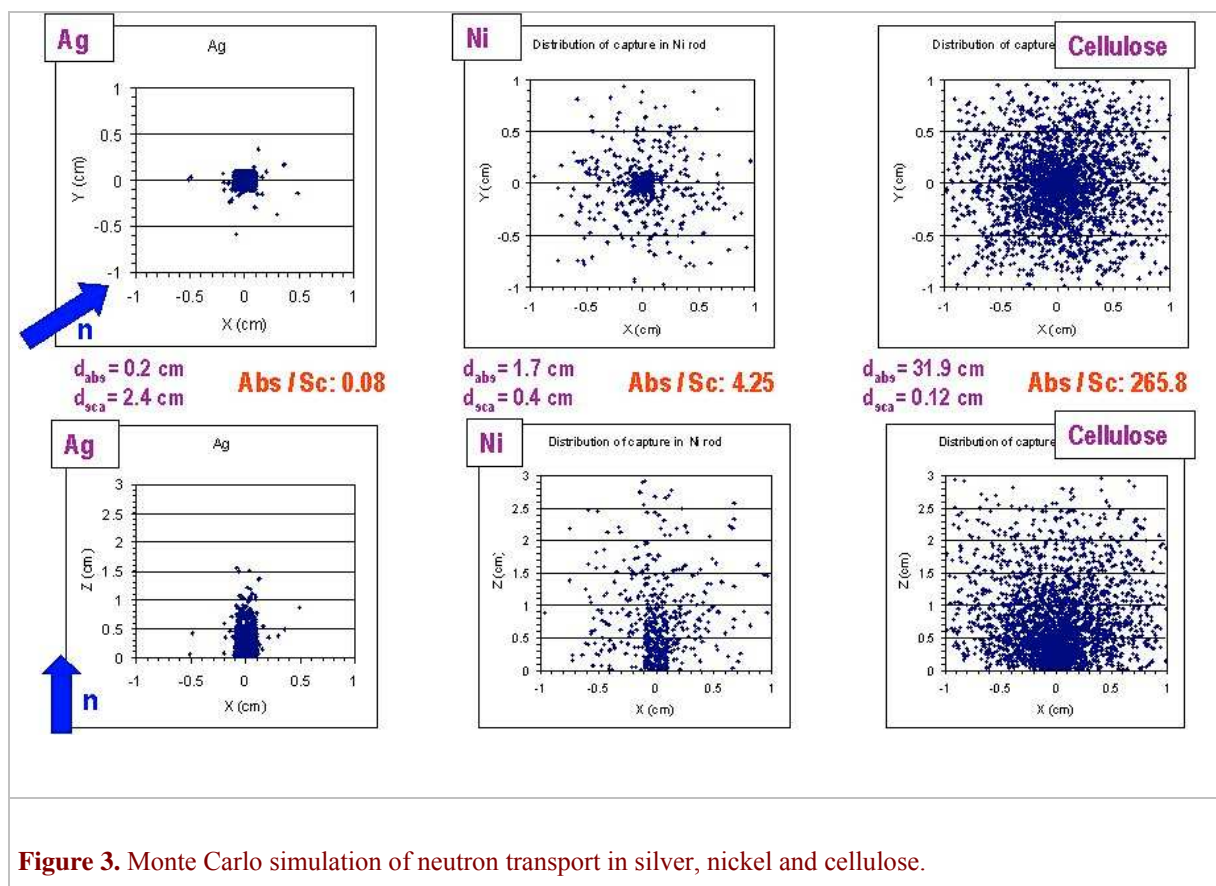


Figure 3. Monte Carlo simulation of neutron transport in silver, nickel and cellulose.

It can be seen that for cellulose, where the scattering effect is large (typically every H- and C-containing, *i.e.* organic ones) the pencil-beam will be widened, thus the image of a particular part will be fuzzy, as if we would make a photo in the fog. On the other hand, details behind a highly absorbing material (one practical example is silver) can not be detected, because the nuclei on the front will capture most of the neutrons within a very short distance. In case of silver this critical distance is around 1 cm. To summarise, in order to perform a reliable 3D elemental mapping, we have to fulfil a double requirement: First the incident neutron beam should not disperse too much inside the sample, and secondly it should penetrate deep enough to obtain information from inner parts.

Final remarks

Ancient Charm project is one step forward combination the existing neutron-based techniques in order to apply them in archaeometry research. Extension of the bulk analysis towards 3-D elemental mapping and imaging will raise the amount of valuable information about museum objects with fine details. The work, however, is only in the starting phase yet, we have to make some basic consideration first. Based on model calculations and pilot measurements on artificially made test objects, we have to choose the most

appropriate real objects of interest. All the selection part, the construction task, the data collection part, as well as the interpretation of the results require strong and permanent collaboration between museum experts and scientists.

Acknowledgement

The Ancient Charm project is funded by the European Commission, under the Contract Nr. 15311.

References

- Anderson, D. L., Kasztovszky, Zs. (2004): "Applications of PGAA with Neutron Beams", in Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams, edited by G. L. Molnár (Kluwer Academic Publishers), pp. 137-172.
- Blaauw, M., Postma, H. & Mutti, P. (2005): An attempt to date an antique Benin bronze using neutron resonance capture analysis, *Applied Radiation and Isotopes*, 62(3), 429-433.
- Botti, A., Ricci, M.A., Rossi, G. De, Kockelmann W. & Sodo, A. (2006): Methodological aspects of SANS and TOF neutron diffraction measurements on pottery: the case of Miseno and Cuma, *Journal of Archaeological Science* 33(3), 307-319.

Deschler-Erb, E., Lehmann, E.H., Pernet, L., Vontobel, P., Hartmann, S. (2004): The complementary use of neutrons and X-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss collections *Archaeometry* 46 (4), 647-662.

Gorini, G. (2006): Ancient Charm: a new research project for neutron-based investigation of cultural heritage objects, *Il Nuovo Cimento C*, in press.

Kasztovszky, Zs. & Belgya, T. (2006): Non-Destructive Investigations of Cultural Heritage Objects with Guided Neutrons: The Ancient Charm Collaboration, *Archeometriai Műhely* III. (1) 12-17.

Kiss, A. (1996): Das awarenzeitlich gepidesche Gräberfeld von Kőlked-Feketekapu A. *Studien zur Archäologie der Awaren* 5. Innsbruck

Salamon, Á. & Erdélyi, I. (1971): Das völkerwanderungszeitliche Gräberfeld von Környe, *Stud Arch* V. Budapest.

Siano, S., Bartoli, L., Santisteban, J. R., Kockelmann, W., Daymond, M.R., Miccio, M., De Marinis, G. (2006): Non-destructive investigation of Picenum bronze artefacts using neutron diffraction, *Archaeometry* 48, 77-96

NAGYFELBONTÁSÚ REPÜLÉSI IDŐ DIFFRAKTOMÉTER A BUDAPESTI NEUTRON KUTATÓKÖZPONTBAN

SÁNTA ZSOMBOR

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, H-1525, POB. 49, Budapest

email: santa@szfki.hu

Kivonat

A Budapesti Kutatóreaktorban befejeződött a berlini Hanh-Meitner intézet közreműködésével készült TOF (Time of Flight, repülési idő) diffraktométer telepítése és elkezdődtek az első kísérletek. A berendezés által nyújtott lehetőségeket, képességeit a még készülő nagyfelületű helyzetérzékelő detektorral lehet majd teljes mértékben kihasználni. Az intenzív termikus neutronnyaláb, a hátraszórásos mód alkalmazása és a hullámsáv széles tartományban való megválaszthatósága egyaránt alkalmassá teszik a rendszert teljes diffrakciós spektrum felvételére és a Bragg csúcsok alakjának vizsgálatára. Így a módszer alkalmazható kristályos (ásványi illetve fémek) anyagok azonosításában és a technológiai folyamatok vizsgálatában.

Abstract

The TOF neutron diffractometer installed at the Budapest Research Reactor in collaboration with the Hahn-Meitner Institute is ready for preliminary measurements; it will become usable to its full capabilities only with the large-surface detector. The instrument with wide range of variable diffraction parameters and with the intense thermal neutron beam is capable to get full diffraction spectra as well as to study the Bragg peaks in high resolution mode, i.e. to identify crystalline (mineral and metal) materials and investigate the preparation mode of objects.

KULCSSZAVAK: NEUTRON DIFFRAKCIÓ, REPÜLÉSI IDŐ DIFFRAKTOMÉTER, ARCHEOMETRIA

KEYWORDS: NEUTRON DIFFRACTION, TIME OF FLIGHT DIFFRACTOMETER, ARCHAEOLOGY

Bevezetés

A neutronok elektromos töltéssel nem rendelkező elemi részecskék. A neutron kölcsönhatása az anyaggal nem a rendszámától függ, mint a röntgen sugárzás esetén, hanem atommagonként más, és a szórás hosszal (b) rendelkezik. Közelí rendszámú elemeknek valamint izotópok esetén a szórás hosszak nagyon különbözőek lehetnek, ami az anyagok szerkezetvizsgálatban egyedülálló lehetőséget nyújt.

A nagyfelbontású TOF diffraktométer az archeometriai mérésekben fontos szerephez juthat tárgyak roncsolásmentes szerkezetvizsgálatában, de elemanalitikai mérésekre alkalmatlan.

Módszer

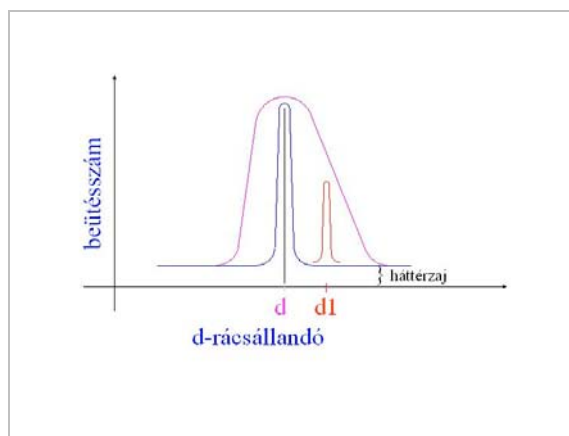
1. A pordiffrakció és a TOF monokromatizáció

Bocsássunk egy monokromatizált hullámhosszúságú részecske (jelen esetben neutron) nyalábot egy ismeretlen belső szerkezettel rendelkező mintára (1. ábra). Ha a mintában minden orientációjú kristallit előfordul (ilyenek a porminták és a fémtárgyak), lesznek olyan 2θ

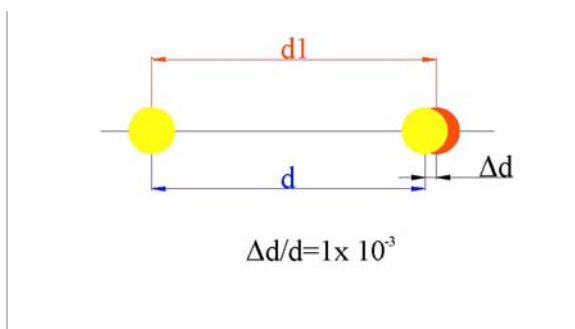
szöggel jellemzett irányok, amelyeknél hullám erősítést tapasztalunk (Bragg-csúcsok). Ez a pordiffrakciós mérési elv alapja. A Bragg-képlet segítségével kiszámítható a rácsszerkezet állandója, ha ismerjük a mintára szórt neutronnyaláb hullámhosszát.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (1)$$

ahol az n egész szám, d_{hkl} a rácállandó, θ_{hkl} pedig a beeső és a szóródott nyaláb közötti szög, ahogy az 1. ábrán látható.



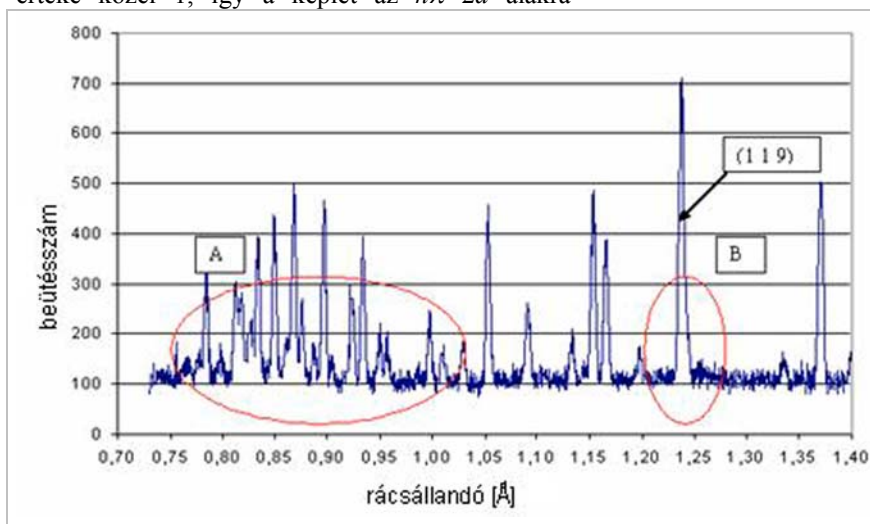
1. ábra. A hátraszórásos diffrakciós módszer



2. ábra

Az ábrán a nyalábszaggatókon lévő réseket valamint a szaggatók, a minta és a detektor távolságát az első szaggatóhoz viszonyítva ábrázoltam

Ha a szög helyett a hullámhosszat változtatjuk, a csúcsok a hullámhossz függvényében jelennek meg az (1) képletnek megfelelően. Hátraszórásnál $\sin(\theta)$ értéke közel 1, így a képlet az $n\lambda=2d$ alakra



3. ábra

A neutronok út-idő diagramja

A 3. szaggatónak (Ch3) az átfedések megszüntetésében, valamint a folytonos hullámhossz-tartományból kivágott $\Delta\lambda$ hullámsáv elsődleges kialakításában van szerepe, az átfedéseket a 3. ábrán piros vonallal jelöltem. Az átfedéseket az adott $\Delta\lambda$ hullámhossztartományon kívül eső neutronok kivágásával, valamint az előző impulzus teljes kitakarásával a 4. nyalábszaggató szűri ki. A t_2 és t_1 közötti időkülönbséget, a periódusidőt az első két szaggató forgási sebessége határozza meg: $t_2 - t_1 = 60/N$ (s), ahol N a percnkénti fordulatszám.

Eredmények

A TOF berendezés előzőleg a budapesti kutatóreaktor 10. számú csatornáján, a hidegforráson lévő tesztnyalábon volt felállítva. (Bleif et al. 2000). Az előzetes mérések kimutatták,

egyszerűsödik, és a rácsparaméter pontossága nem függ a szög hibájától.

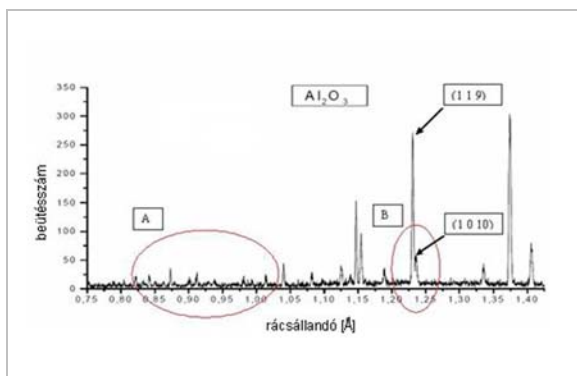
2. A repülési idő diffraktométer

A berendezés alapvetően a neutronvezetőből, négy nyalábszaggató tárcsából (chopper), mintatartó asztalból, detektorból valamint sugárvédelmi célú árnyékoló elemekből áll.

A 2. ábrán a nyalábszaggatókon lévő réseket, valamint a szaggatók, a minta és a detektor távolságát az első szaggatóhoz viszonyítva ábrázoltam. A szaggató tárcsa anyaga szénszálas epoxigyanta, ami GdO_2 tartalmú neutronelnyelő réteggel van bevonva. A diffraktométer jelenlegi detektor négy He_3 ionizációs kamra.

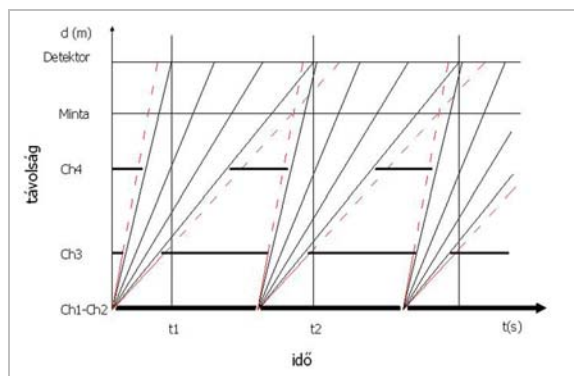
A 3. ábrán látható, hogy a Ch1 és Ch2 chopperek a folytonos neutron nyalábból szaggatott polikromatikus impulzusokat hoznak létre.

hogy a berendezés működőképes és lehetővé teszi a nagyfelbontású méréseket is. Ez a nyaláb azonban más célokra készült és a 2 Å-nél (1 Ångström = 0,1 nm) rövidebb hullámhosszú neutronokat kiszűri. A továbbiakban döntés született a berendezés áthelyezéséről a BNC Kutatóreaktor 1-es nyalábjára, ahol a neutronvezető egyenes vonalú kiépítése lehetővé teszi a 0,7Å-2Å közötti hullámhosszú neutronok alkalmazását is, bár a spektrum így a hosszabb hullámhossztartományban szegényebb. Az alumínium-oxid kerámián mért diffrakciós spektrumokon (4. és 5. ábra) jól megfigyelhetők a neutronvezető által kivágott, 2Å alatti, neutronokkal keltett diffrakciós csúcsok (az ábrákon A-val jelölve) hiánya, ill. meglétük az új nyaláb esetén.



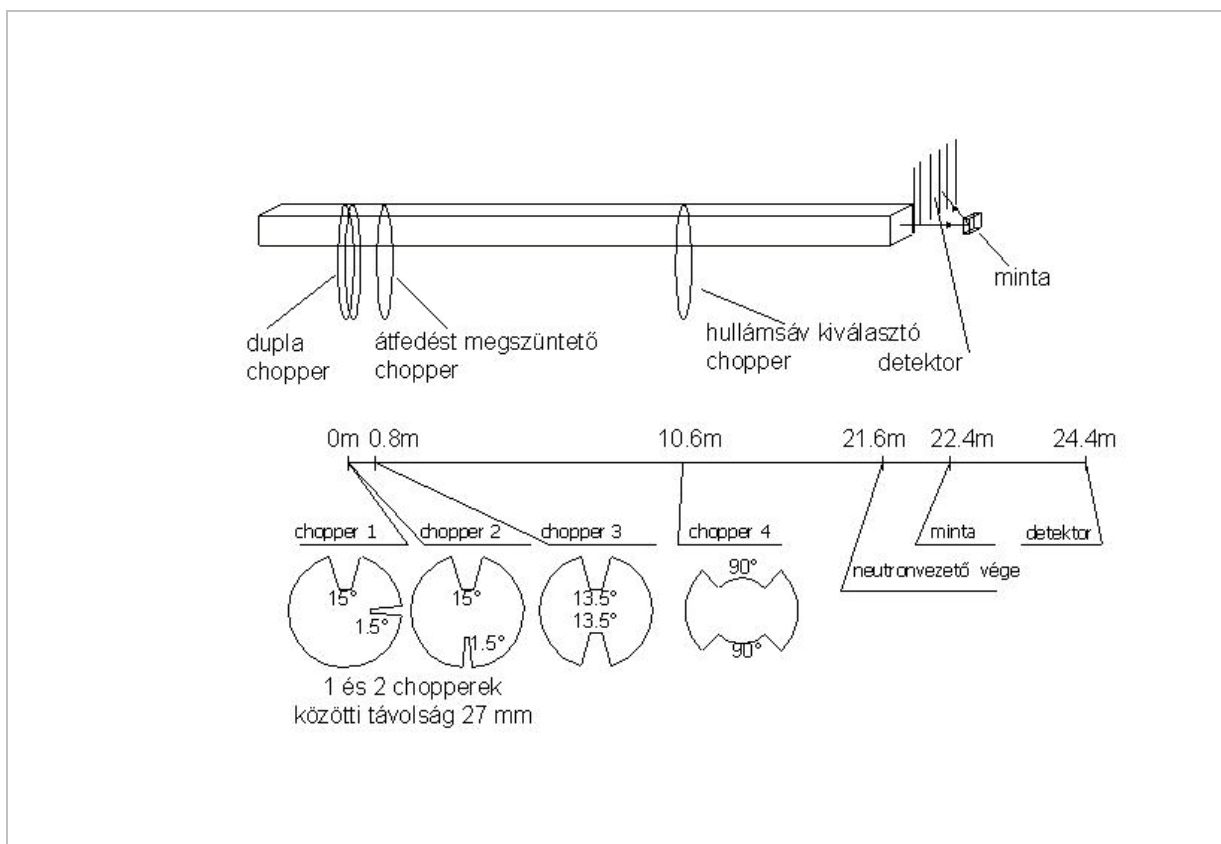
4. ábra
A 2000-ben Al₂O₃ mintán mért diffrakciós spektrum ($\lambda \geq 2 \text{ \AA}$)

A BNC TOF diffraktómetert nagyfelbontású módban használjuk (Peters et al. 2006). A **6. ábrán** a különböző rácsávolságokat tüntetem fel, valamint a rácsávolságok különbségét, amit Δd -vel jelöltem. A TOF diffraktómetér felbontása $\Delta d/d=1 \cdot 10^{-3}$, amely érték valamelyest javulni fog a kétdimenziós detektor használatával. Hasonló mértékű felbontás a modern, szinkrotronsugárzást használó röntgen diffraktómetereken is elérhető (ESRF 2006).



5. ábra
A 2005-ben Al₂O₃ mintán mért diffrakciós spektrum ($\lambda \geq 1.4 \text{ \AA}$)

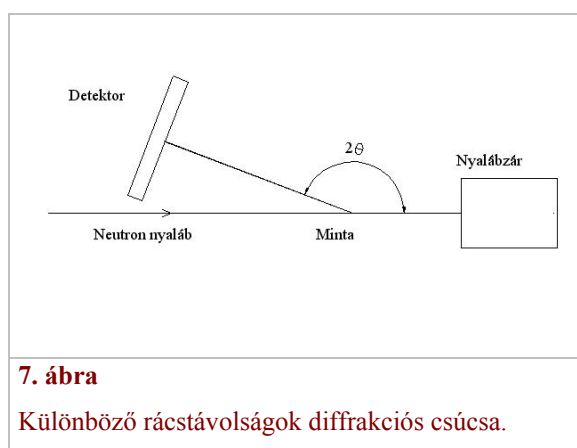
Gyakorlati szempontból különbséget a mintaelőkészítés (mintavétel, felülettisztítás) valamint az erősen eltérő nyalábátmérők jelentenek: neutron esetén nincs szükség különösebb mintaelőkészítésre, a röntgen diffrakciós mérések esetén a nyalábátmérő néhány tízed milliméter nagyságrendű, ami a mérések során csak lokális információt ad a minta felületéről (Kockelmann & Kirfel 2004).



6. ábra
Különböző rácsávolságok és a TOF diffraktómeterral elért felbontás

1. táblázat. A TOF diffraktométer adatai

Teljes repülési úthossz	L=30 m
Sávszélesség $\Delta\lambda$	0,08 nm (50 Hz) -től 0,3 nm (200 Hz)-ig
Felbontás $\Delta d/d$	$1 \cdot 10^{-3}$, $\lambda=0,1$ nm-nél
Neutronvezető keresztmetszet	25×100 mm ²
Max. fordulatszám a Ch1 és Ch2 -nél	12000 rpm
Max. forgás a Ch3 és Ch4 -nél	6000 rpm
Detektor méret	600×800 mm ²
Detektor szög	160^0 - 170^0
Detektor minta távolság	2,5 m

**7. ábra**

Különböző rácstávolságok diffrakciós csúcsa.

A 7. ábrán a különböző rácstávolságoknak megfelelő diffrakciós csúcsok láthatók. Abban az esetben, ha rossz felbontással mérünk, a két diffrakciós csúcs helyett csak egy takaró görbét fogunk látni. Ez a jelenség jól megfigyelhető a 4. és az 5. ábra összehasonlításánál. Észrevehető a B-vel jelölt helyeken, hogy a 4. ábrán az Al_2O_3 , (1 1 9) diffrakciós csúcs mellett megjelenik egy kisebb Al_2O_3 , (1 0 10) csúcs, ami az 5. ábrán nem látható (ez kisebb felbontással készült, hogy szemléltethessük a rossz felbontás hátrányait).

???

8. ábra. Diffrakciós csúcsok és félérték szélességei

A nagyfelbontású diffraktométerrel megmérhető továbbá a diffrakciós csúcsok félérték szélessége, amiből következtetni lehet az adott mintára alkalmazott mechanikai vagy hőkezelésre (8. ábra).

Következtetés

Miért alkalmasak a neutronok régészeti anyag vizsgálatára?

A TOF neutron diffrakciós spektrometriának számos előnye van:

- Mintaelőkészítésre (mintavétel, mintavékonyítás, felülettisztítás, vákuum stb.) nincs szükség.
- Lehetséges többször 10 cm-es nagyságú minták vizsgálata is, valamint nagyobb mintákon különböző pontoknak a mérése és összehasonlítása.
- A maximálisan megvilágítható felület nagysága 25×100 mm².
- A minták tipikus térfogata 1-50 cm³.
- A minta környezetét szükség szerint lehet alakítani a mérések során:
- nagy nyomás vagy vákuum
- magas vagy alacsony hőmérséklet
- mágneses tér alkalmazása
- A neutronok kölcsönhatása a mágneses momentummal

A neutronok kölcsönhatása az anyaggal teljesen különbözik a röntgenfotonok és elektronok kölcsönhatásaitól.

Archeometriai mérési lehetőségek a TOF diffraktométeren – néhány példa

1. Vasmintákon belső feszültség és textúra (szemcseszerkezet) mérés esetén következtetni

lehet a mintán elvégzett kovácsolás és hőkezelés folyamataira (Leever et al. 2006).

2. Bronzminták esetében fázisanalízis, szemcseszerkezet vizsgálat és vonalprofil-analízis végezhető, amiből az ötvözés mértékére és a hőkezelés módjára lehet következtetni (Siano et al. 2004). A Magyar Nemzeti Múzeum közreműködésével bronzbalták és bronzcsatok neutrodiffrakciós mérése megtörtént az adatok feldolgozása folyamatban van, egy későbbi cikkben megjelentetjük.

3. Drágakövek azonosítása akár teljesen fedett állapotban is.

4. Ásványi összetétel meghatározása kő, kerámia stb. mintákban.

Irodalom.

BLEIF, H. J., WECHSLER, D. & MEZEI, F. (2000): TOF powder diffractometer on a reactor source. *PHYSICA B*, **276-278**, 181-182.

PETERS, J., BLEIF H. J., KÁLI, GY., ROSTA, L. & MEZEI, F. (2006): Performance of TOF powder diffractometers on reactor sources. *PHYSICA B*, Vol (385-386), 1019-1021.

KOCKELMANN, W. & KIRFEL, A. (2004): Neutron diffraction studies of archaeological objects on ROTAX. *PHYSICA B*, **350**, 581-585.

LEEVEER, S., VISSER, D., KOCKELMANN, W., & DIK, J. (2006): An archeometallurgical study of two harquebusier breastplates using time-of-flight neutron diffraction. *Physica B* **385-386**, 542-544.

<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/HRRS/ID28/>

A KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS ARCHEOMETRIAI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

LEN ADÉL

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, H-1525, POB.49, Budapest

email: lenadel@sunserv.kfki.hu

Kivonat

A kisszögű neutronszórás (small angle neutron scattering - SANS) olyan anyagvizsgálati módszer, amely a nanométeres mérettartomány jellegzetességeit, tulajdonságait hivatott tanulmányozni. A termikus és hideg neutronok alacsony energiája lehetővé teszi az anyagon való roncsolásmentes áthatolást, az anyagok teljes térfogatáról nyerhetünk információt. A kisszögű neutronszórás módszerével különféle anyagok tanulmányozhatók, így például porózus anyagok, ásványok, kerámiák, fémötvözetek.

A Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpontban működő "Yellow Submarine" elnevezésű SANS berendezés a közép-európai régió egyedüli SANS nagyberendezése. A szórásvektor $0,002 \text{ \AA}^{-1}$ és $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ közötti értékek tartománya lehetővé teszi a 100 \AA és 2500 \AA közötti mérettartományba eső inhomogenitások tanulmányozását. Meghatározható például a pórusméret, a szóró részecskék alakja, orientációja. A kisszögű neutronszórás segítségével valamely anyag előállítási illetve feldolgozási folyamata során bekövetkező szerkezeti változások is nyomon követhetők. Ezen összefoglaló a SANS módszert mutatja be néhány jellegzetes példán keresztül.

Abstract

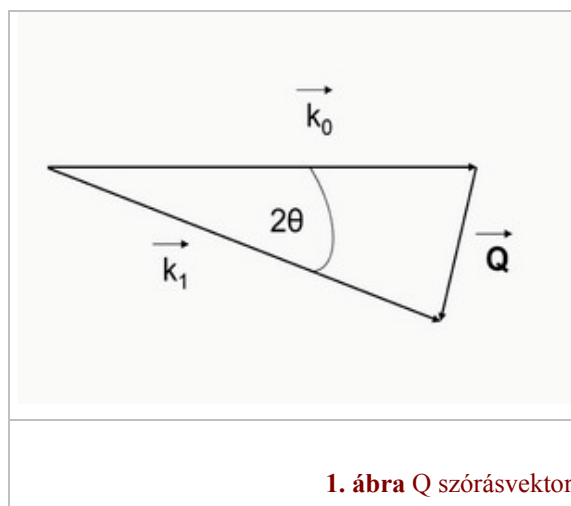
Small angle neutron scattering (SANS) method is a method for studying nanometer scale structural features in various materials such as porous media, ceramics, metals etc. Due to their very low energy, the thermal neutrons penetrate in most materials without destroying the structure. The obtained information is characteristic to the whole irradiated volume of the sample.

The "Yellow Submarine" SANS spectrometer operating at the research reactor of Budapest Neutron Center is a unique large-scale facility in the Central European region. It covers a scattering vector range from $0,002 \text{ \AA}^{-1}$ to $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ allowing the study of inhomogeneities in materials on a length scale from 100 \AA to 2500 \AA . SANS technique makes possible the determination of void sizes in porous media such as cements, marbles; observation of anisotropy in the precipitates orientation in minerals or metals, as well as the investigation of particle agglomeration in ceramic bodies and evolution of pores during different types of processing. Characteristic examples are to be shown in order to give an overview of the applicability of SANS method in nanoscale structure investigations.

KULCSSZAVAK: KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATI MÓDSZER
KEYWORDS: SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING, NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUE

Bevezető

A kisszögű neutronszórás olyan anyagvizsgálati módszer, amely a vizsgált minta nano- és mikroszerkezeti tulajdonságainak, jelen esetben a 100 \AA és 2500 \AA mérettartományba eső anyagi inhomogenitások tanulmányozására szolgál. Tanulmányozhatók például biológiai rendszerek, polimerek, gélek, oldatok, porózus rendszerek, természetes vagy mesterséges sugárzásnak kitett anyagok (pl. reaktortartály acélok), mikroporózus szűrők, kerámiák, fémek, ötvözetek, üvegek. A mérés típusától, a berendezés paramétereitől illetve a minta jellegétől függően meghatározható a szóró objektum alakja, orientáltsága, mérete, méreteloszlása, összfelülete illetve a szóró részecskék közti korreláció (Glatter & Kratky 1982).



1. ábra Q szórásvektor

A SANS segítségével valamely anyag előállítási illetve feldolgozási folyamata során bekövetkező szerkezeti változások is nyomon követhetők.

A módszer legnagyobb előnye a roncsolásmentesség. Nincs szükség különleges mintaelőkészítésre. Szemben a különböző mikroszkópos módszerekkel a neutron nyalábbá helyezett minta ösztérfogatáról nyerhetünk információt. Mágneses anyagok vizsgálata esetén fontos a mágneses szerkezetre való érzékenység. Hátránya, hogy a vizsgálható mintavastagság korlátozott, néhány mikrométertől néhány centiméterig terjed, a minta anyagától függően és hogy a nyert információk a vizsgált térfogatra vonatkozó átlagértékek.

A neutronok alacsony energiája (meV), valamint a neutronnak az atommaggal való gyenge kölcsönhatása miatt nagy az áthatolóképessége az anyagon, ami a mintaméret szempontjából rendkívül fontos tényező. A mintavastagságnak határt általában a többszörös szórás és nem az anyagban való elnyelődés szab. A röntgenfotonok az elektronfelhőn, míg a neutronok az atommagokon szóródnak, ezért néhány esetben egymástól eltérő tulajdonságokat vizsgálhatunk neutronokkal illetve fotonokkal. A hideg neutronok hullámhossza (3 Å - 20 Å) nagyobb a használt röntgenfotonokénál, ezért a neutronos mérések nagyobb mérettartományok tanulmányozását is lehetővé teszik.

Adatfeldolgozás

A szórás kísérlet során a nyaláb neutronjai a vizsgált anyag nanoméretű inhomogenitásain szóródnak, így a kétdimenziós (2D) detektorfelületen egy, az anyagra jellemző szórás intenzitás eloszlást kapunk.

Izotróp esetben (azonos szöghöz minden irányban azonos I intenzitás tartozik), az azonos szögben szóródott intenzitásokat összegezzük és a szórásvektor függvényében ábrázoljuk.

A Q szórásvektor a neutronok hullámhosszától valamint a szórás szögtől függ:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (1)$$

értéke pedig a beeső illetve szóródott neutronok hullámszám vektorainak különbsége (1. ábra):

$$\underline{Q} = \underline{k}_1 - \underline{k}_0 \quad |\underline{k}_1| = |\underline{k}_0| \quad (2)$$

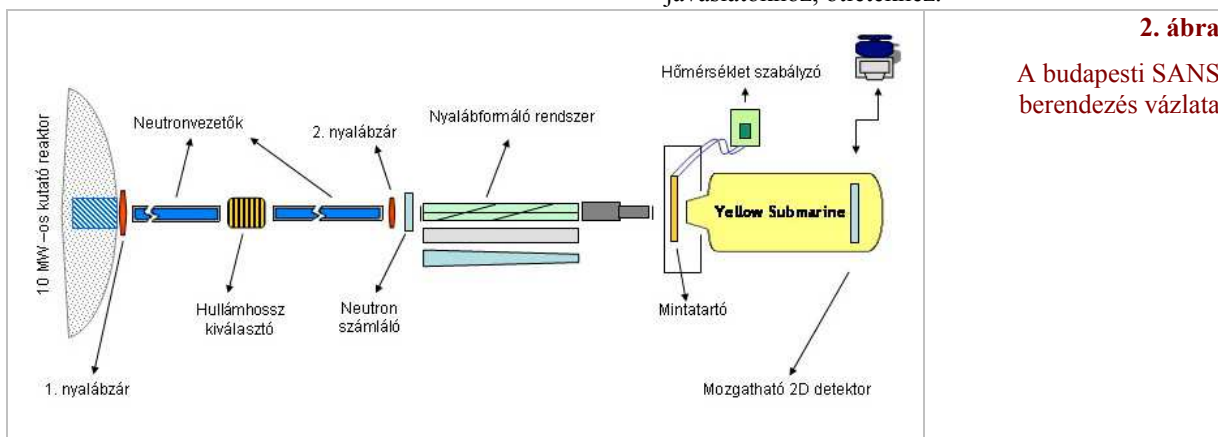
A 2D szórás képekből tehát egy I=f(Q) grafikont állítunk elő. Az adatok kiértékelése egy megfelelő modellfüggvény segítségével történik, amelynek megtalálása az adatfeldolgozás egyik legfontosabb mozzanata.

Kétdimenziós modellillesztést abban az esetben használunk, ha a minta szórás képe anizotróp.

A mérőberendezés

A 2. ábrán látható a “Yellow Submarine”-nak elnevezett SANS berendezés, amely a Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpontban működik (Rosta 2002). A mintakörnyezet a minta méreteihez, tulajdonságaihoz igazítható. A kívánt információ függvényében ki kell választani és beállítani a megfelelő hullámhosszat, minta-detektor távolságot, nyalábkeresztmetszetet. Minden mérés esetében kalibrációs méréseket kell végezni, amelyeket az adatfeldolgozásnál figyelembe kell venni. Ilyen például a háttérzaj mérése, a detektor pixelek egymáshoz viszonyított érzékenységének meghatározása (homogéne szóró minta – pl. víz – segítségével kalibráljuk), a minta transzmissziójának mérése, ami a mintán szóródás nélkül áthaladó neutronok hányadát jelenti (Wignall & Bates 1987).

A következőkben néhány mérést mutatunk be, amelyek példaként szolgálhatnak új mérési javaslatokhoz, ötletekhez.



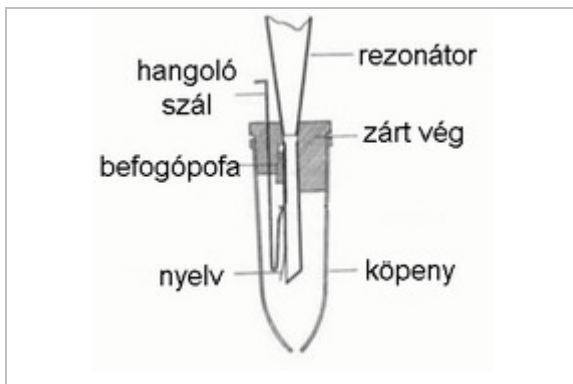
2. ábra

A budapesti SANS berendezés vázlata

Orgonasípok

A zenészeket illetve anyagtudósokat már régen foglalkoztatja az a kérdés, hogy milyen technológiai eljárást használtak a barokk és középkor orgonaépítő mesterei az orgonasípok készítésénél. A használt technológia ugyanis nagymértékben befolyásolja a hangzást. A modern orgonasípok akusztikailag pontatlanok a középkoriakhoz képest, így nagy kihívást jelent a szerkezetbeli különbségek feltérképezése.

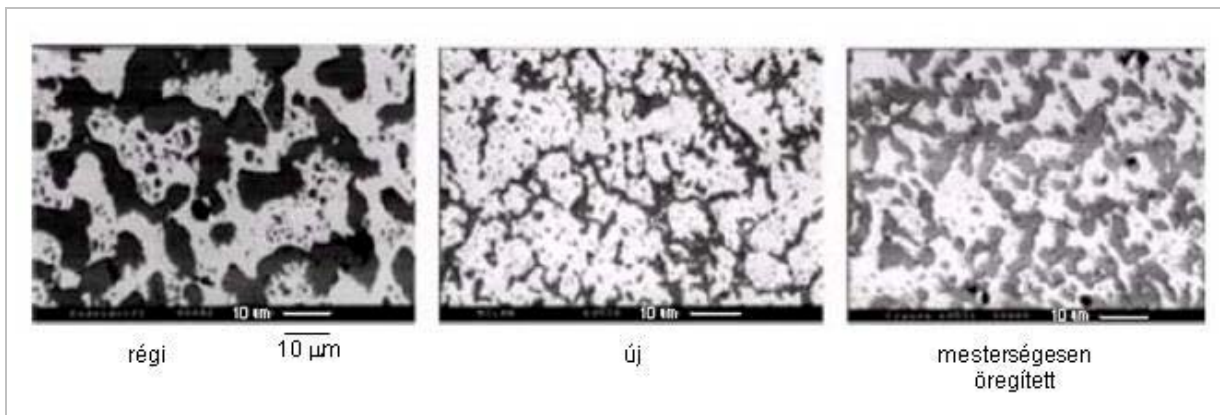
Az orgonasípok rezgő nyelveit SANS technikával elemeztük (3. ábra), a középkori mintákat összehasonlítottunk a modern orgonasípanyelvekkel. Az egyik vizsgált pont a nyelv rezgő részén, míg a másik a befogási pontban volt.



3. ábra

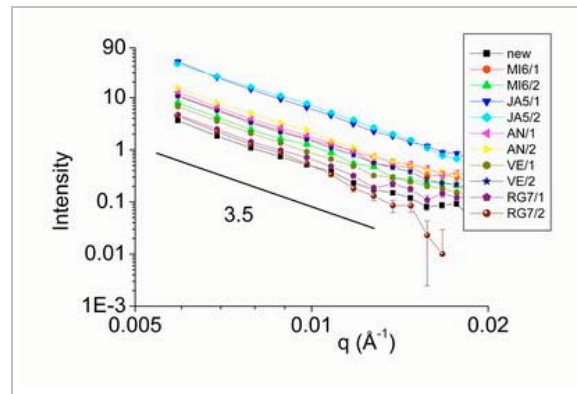
Orgonasíp szerkezetének elvi vázlata

A sípok anyaga α -sárgaréz volt. Mivel kisszögű neutronszerzés csak olyan határfelületen valósulhat meg, amelynek két oldalán különböző szóróhosszsűrűségű anyag - amely általában külön fázist is jelent - található, ezért az α -sárgaréz mátrixtól eltérő fázisú kiválások (precipitátumok) képezték a szóró inhomogenitásokat.



4. ábra

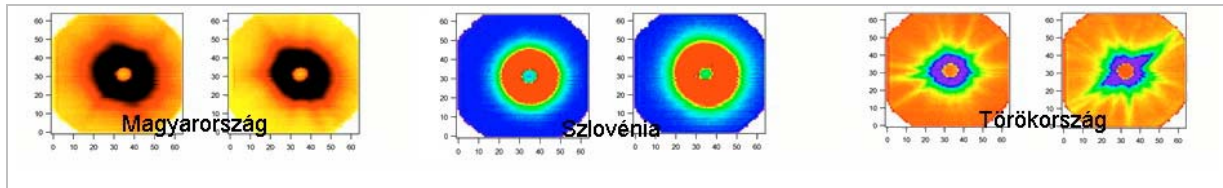
Orgonasípok mikroszerkezete (SANS mérési javaslat – Dr. Adrian Manescu (Università Politecnica delle Marche))



5. ábra Orgonasípok I=f(Q) görbéi

A vizsgálat legfontosabb követelménye a roncsolásmentesség volt, ezeket a mintákat ugyanis vissza kellett helyezni eredeti helyükre.

A budapesti SANS berendezésen történt vizsgálatok arra világítottak rá, hogy annak ellenére, hogy a mikroszerkezetben van különbség a régi ill. új minták között (4. ábra) az itt tanulmányozható mérettartományban ($0,006 \text{ \AA}^{-1} - 0,04 \text{ \AA}^{-1}$) a réz ötvözet precipitátumainak szerkezetében nem mutatkozott különbség a régi és új sípok, illetve a rezgő és rögzített pontok között sem. A réz ötvözet minőségi elemzése más - akár neutronos - módszerekkel lehetséges (pl. prompt gamma aktivációs analízis, nagyszögű diffrakció). Az illesztett modellfüggvény 3,5-ös kitevője fraktálszerkezet jelenlétére utal (5. ábra). Kisebb mérettartományban való vizsgálat más mérőhelyeken üzemben lévő berendezéseken valósítható meg (Hahn Meitner Institut - Berlin vagy Institut Laue-Langevin - Grenoble), ugyanis a mérettartománynak a minta-detektor távolság és a neutronnyaláb intenzitása szabnak határt. Ha növelnénk a minta-detektor távolságot - az intenzitás a távolság négyzetével csökken - irreálisan hosszú lenne a mérési idő.



6. ábra

Különböző országok bányáiból származó márvány minták szórásképei

Márványok

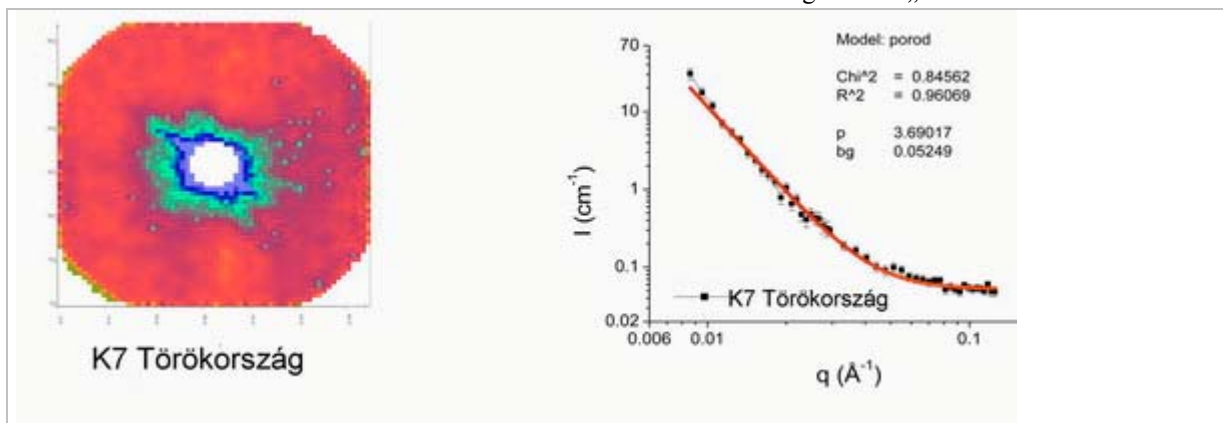
Különböző bányák márványainak nanoszerkezet vizsgálatára került sor a budapesti SANS berendezésen. Lényeges különbség figyelhető meg a 2D szórásképekben a márványok eredetének függvényében, amely – első látásra (6. ábra) – egy márványból készült lelet eredetének eldöntését tenné lehetővé. Használható információ azonban csak a minták számszerű, pontos jellemzésével nyerhető. Egyik, a bányát jellemző paraméter lehetne például az átlagos pórusméret és pórusméret eloszlás (Coppola et al. 2002), amelynek megállapításánál figyelmen kívül hagyhatnánk a szórás anizotróp jellegét (7. ábra).

Ugyancsak jellemző paraméter lehetne az anizotróp szórási térképből egyszerű eljárással nyert átlagintenzitás érték valamint az ebből kiszámított statisztikai adatok és az úgynevezett “tüskék” száma, amely szintén a szórásképből olvasható le. Az elgondolás az volt, hogy ezen értékek halmaza egy adott bányára jellemző “kód” sorozatot szolgáltatna, amely a márványok eredetének megállapításában nyújtana segítséget. Ennek gyakorlatba ültetése azonban további vizsgálatokat és méréseket feltételezett, amelyek során kiderült, hogy ugyanazon minta különböző irányokból történő megvilágítása során is lényeges különbségeket találunk az egyes szórásképek között, amint ezt a 8. ábra is mutatja.

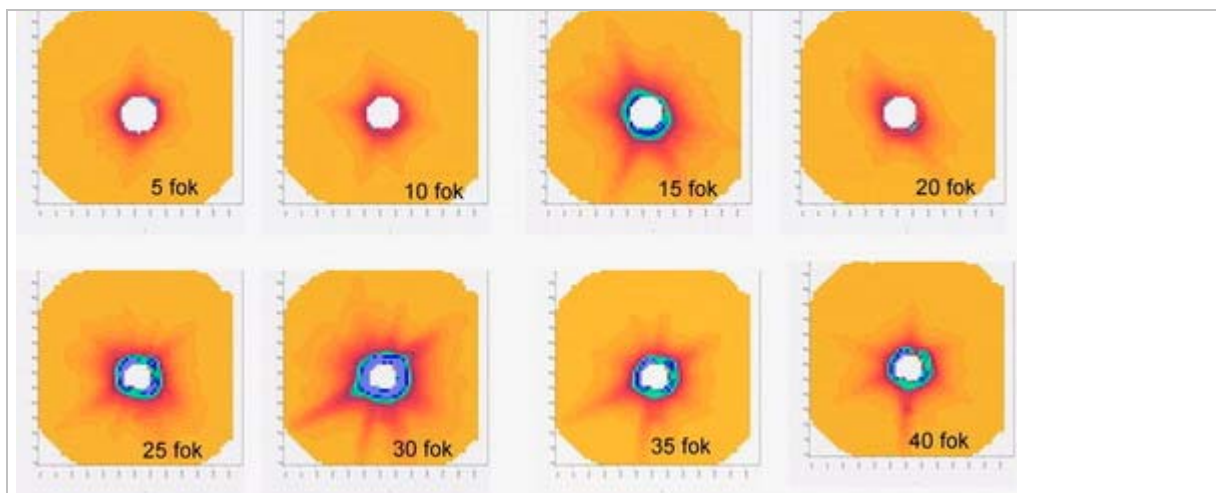
Ezért a minták illetve a bányák jellemzésére más adatfeldolgozási módszer kidolgozása szükséges. A fentebb említett módszert más minták leírására illetve olyan konkrét esetekben lehet használni, ahol 2-3 bánya között kell különbséget tenni illetve más mérésekkel kapott eredményeket alátámasztani.

Következtetés

A kisszögű neutronszerzés archeometriában való alkalmazhatóságát nagymértékben befolyásolja a megválaszolható kérdés milyensége. A neutronszerzés roncsolásmentessége mindig elsődleges érv a kisszögű neutronszerzés használat mellett, azonban sok más szempontot is figyelembe kell venni, amelyek fontos szerepet tölthetnek be a mérési adatok kiértékelhetőségében. Fontos szerepet játszik például a minta vastagsága: a többszörös szórás előfordulása miatt a 10 mm vastagság fölötti minták esetén csak korlátozott a nyerhető információk milyensége és mennyisége, ilyenkor általában az egyes minták közötti különbségekről nyerhetünk adatokat. A mintában levő határfelületek két oldalán található anyagminőségtől függ a szórt neutronok intenzitásának mértéke; ha a szórt intenzitás nagyon kis mértékű, a mérési idő végtelen hosszúra nyúlik. Fontos a megfelelő mérettartomány kiválasztása is. Minél nagyobb a szóró részecskék mérete annál nagyobb minta-detektor távolságra illetve hullámhosszra van szükségünk, hogy a berendezés egészében „lássa” a szóró részecskét.



7. ábra - 2D mérési ábra és illesztett mérési görbe

**8. ábra**

5 foktól 40 fokig, 5 fokként elforgatott minta szórásképei

A bemutatott márvány minták esetében a mintán belüli orientációk széles skálája egy adattár létrehozását feltételeznél, amelynek a felállítása rendkívül időigényes, ugyanakkor nem hatékony. Abban az esetben, ha már elég sokat tudunk a mintákról és egy előző, más módszerrel kapott eredményt szeretnénk megerősíteni vagy elvetni, esetleg kevés lehetséges leőhely között szeretnénk dönteni, akkor alkalmazhatunk kisszögű neutronsórást.

Ha a mintában levő szóó objektumok (más fázis, mint a mátrix) mérete túl nagy, a megfelelő berendezés kiválasztása nagyon fontos, a Budapesti Neutronközpontban működő berendezés a 100 Å és 2500 Å közötti inhomogenitások jellemzőire érzékeny. Tehát minden esetben körültekintőnek kell lenni a minta kiválasztását és az eredmények értelmezését illetően.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti Dr. Adrian Manescut (Universitá Politecnica delle Marche) és Dr. Alexandra Giulianit (Universitá Politecnica delle Marche) az orgonasípok mérésének ötletéért és a mintákért valamint T. Biró Katalint (MNM) és Zöldföldi Juditot (Tübingeni Egyetem) a márvány mintákért.

Irodalom

GLATTER, O. & KRATKY, O. (1982): Small Angle X-ray Scattering, Academic Press. London.

ROSTA, L. (2002): Cold neutron research facility at the Budapest Neutron Centre, *Appl. Phys. A*, **74** [Suppl.], S52-S54.

WIGNALL, G. D. & BATES, F.S. (1987): Absolute calibration of small angle neutron scattering data, *J. of Appl. Cryst.*, **20**, 28-40.

COPPOLA, R., LAPP, A., MAGNANI, M. & VALLI, M. (2002): Non-destructive investigation of microporosity in marbles by means of small angle neutron scattering. *Construction and Building Materials*, **16/4**, 223-227

NEUTRON TECHNIQUES IN CULTURAL HERITAGE

G. FESTA¹, C. ANDREANI¹, A. FILABOZZI¹, D. MALFITANA², J. POBLOME³

¹Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Department of Physics, Via R. Scientifica 1, 00133, Rome, Italy

²CNR – Istituto per i Beni Archeologici e Monumentali, IBAM Catania, Italy

³Katholieke Universiteit Leuven (Belgium)

Kivonat

A szerzők római kori márványtöredékeket vizsgáltak a Villa Adriana anyagából (Tivoli, Róma) neutron diffrakciós módszerrel. A vizsgálatok célja az volt, hogy az ásványfázis összetétel és a szöveti jellemzők alapján el tudják különíteni a különböző márványtipusokat. A szöveti jellemzők, egyéb szerkezeti részletekkel együtt, felhasználhatók a márvány, kerámia és bronz anyagú régészeti leletek származási helyének megállapítására és segítik azok szakszerű konzerválását is.

Abstract

Roman marble fragments from the Villa Adriana at Tivoli (Rome) have been characterised by neutron diffraction. This study aimed at distinguishing between different marble types on the basis of the mineral phase compositions and the crystallographic textures. The texture information, along with other structure details, can be used as characterising feature to address questions of attribution and restoration of archaeological marble, ceramic or bronze objects.

KULCSSZAVAK: NEUTRON DIFFRAKCIÓ, NEUTRON SZÓRÁS, ANYAGVIZSGÁLATI MÓDSZEREK, MÁRVÁNY, KERÁMIA, BRONZ

KEYWORDS: NEUTRON DIFFRACTION, NEUTRON SCATTERING, METHODS OF MATERIALS TESTING AND ANALYSIS, MARBLE, CERAMICS, BRONZE

The discovery of ancient artefacts and artwork usually raises a variety of questions such as the correct determination of their historical and cultural timeframe, the place and method of production, the choice of treatments and conditions for restoration and preservation.

In the field of archaeometry, new perspectives are opened up by the use of neutron techniques such as Neutron Diffraction, SANS and USANS (Small/Ultra-Small Angle Neutron Scattering) or recently neutron tomography. Neutron is a suitable probe for investigating the interior of cultural heritage objects. Neutrons penetrate through materials with different degree of attenuation, depending on the atomic component of the sample. This property makes neutrons ideal for non-destructive testing. Information on the artefacts are relative to composition, presence of alteration, crusts, inclusions, structure of the bulk, typology of the location of materials extraction, manufacturing techniques, refractoriness, porosity and firing temperature. Provenance and state of conservation of stone objects are of key importance, to address questions of attribution and restoration of archaeological objects.

Some of the questions archaeologists ask to archaeometrists deal with various aspects such as, the case of ceramic studies: to support the macroscopical (i.e. archaeological) fabric classification and grouping, to characterise the raw materials (clays and temper), to document production technology (shaping and firing techniques), to investigate provenance of the raw materials.

It is very important to link the aims and quality of the performed archaeological work to the concept of 'Classical Archaeology'. In general, this discipline was very much concerned with the more representative aspects of archaeology (sculpture, inscriptions and architecture) and paid insufficient attention to the potentiality of hand-craft studies, despite , the pottery investigations has proved to address a wide range of questions, beyond providing the archetypical chronology.. Artefact studies are a prerequisite to perform an all-round classical archaeology and in principle archaeometry forms part of that package. In fact, archaeometry is extremely useful in some cases, but we should always be aware of the fact that these techniques are adding a new layer of information or a new perspective.



Figure 1.
A picture of Villa
Adriana - Tivoli (Rome)

The answers are mostly very technical, however, and need interpretation. The outcome of analyses is not an end result, it is a good step on the way, but we should always be aware that research started with archaeology asking the question to archaeometry, and that in the end, conclusions need to be based on archaeological, rather than purely archaeometrical criteria.

A recent preliminary application of neutron techniques in the cultural heritage field is a neutron diffraction study of marbles from Villa Adriana in Tivoli (Rome) (Filabozzi, A et al. 2006a, 2006b) (see **Figs. 1, 2**). Villa Adriana is an exceptional

complex of classical buildings designed and erected in the 2nd century AD by the Roman Emperor Hadrian, and is recorded by the UNESCO in the World Heritage List. Analytical investigations on monumental complexes of the Roman Empire complement the studies carried out on architectural and building engineering in order to achieve unitary views on this historical period. In this context, neutron diffraction technique has been used for the characterisation of ancient Roman marble fragments from the 'Edificio con Tre Esedre' palace, located in Villa Adriana (n.22 in **Fig. 2**).

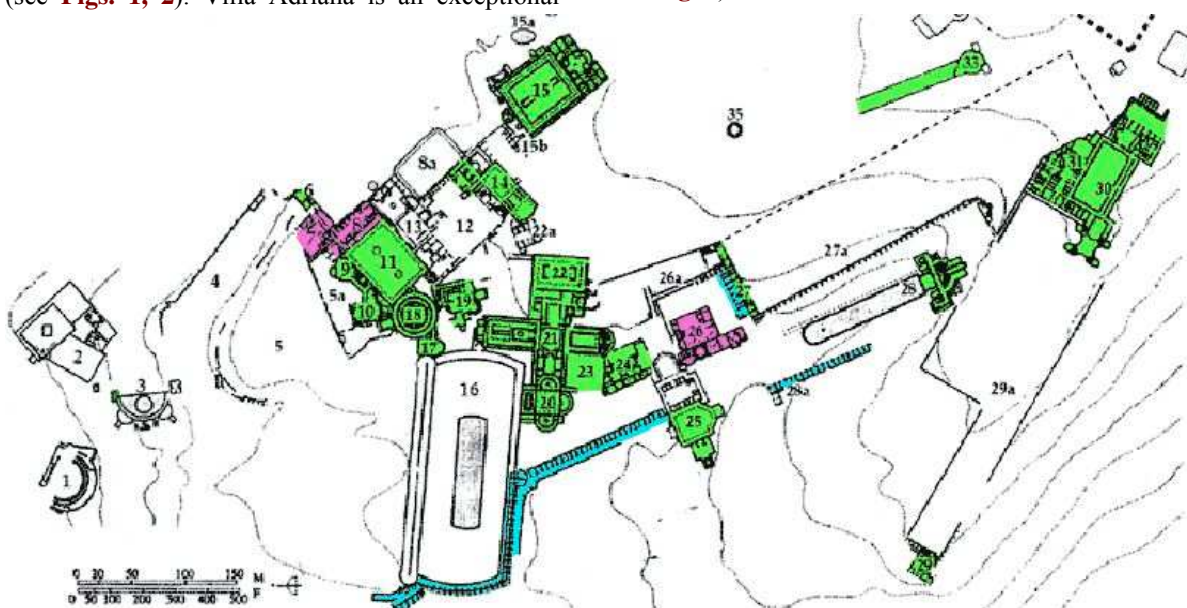


Figure 2. Map of Villa Adriana.

**Figure 3.**

Reconstruction of the marble wall decoration of the Palace 'Edificio con Tre Esedre'

This technique produced complementary information compared to conventional study of XRD, etc. The marble decoration was built with the 'opus sectile' technique, typical of Hadrian's time, with wall decorations belonging to the 2nd century AD. A reconstruction of the marble wall decoration of the Palace 'Edificio con Tre Esedre' is shown in **Fig. 3**. Fragments come from the first comb rubbing and have been chosen as representative sampling of the discovered marbles and are shown in **Fig. 4**.

**Figure 4.**

Marble samples from Villa Adriana

Marble is one of the most common stones used for monuments, statues and other objects of archaeological interest and is typically composed of either calcite or dolomite or a combination of the two. This study aimed at distinguishing different marble types on the basis of the mineral phase compositions and the crystallographic textures. Information obtained can be used to identify the origin of the different marbles.

The Diffraction experiments on marbles were performed on the time-of-flight (TOF) diffractometers GEM and ROTAX at ISIS (UK). The use of a multi-detector TOF neutron diffractometer allows performing quantitative analysis on stationary samples in a matter of minutes. This technique has many advantages: a stationary experimental set-up to collect a complete diffraction pattern can be used, objects of variable shapes or sizes can be illuminated without prior preparation, and preferred orientation or texture effects are easily recognised.

Multi-phase and multi-bank analysis of the diffraction patterns were carried out with standard crystallographic public-domain software (GSAS <http://www.ccp14.ac.uk>) for quantitative phase analysis and MAUD (<http://www.ing.unitn.it/~maud>) for texture analysis). An example of experimental data for marble of n.11, together with the final GSAS Rietveld refinement is shown on **Fig. 5**. Phase analysis performed on diffraction measurements allow to classify the marble fragments into 4 groups: one contains only calcite, the second contains calcite and illite/muscovite, a third calcite, quartz and traces of illite/muscovite and the fourth contains "non-marble" samples.

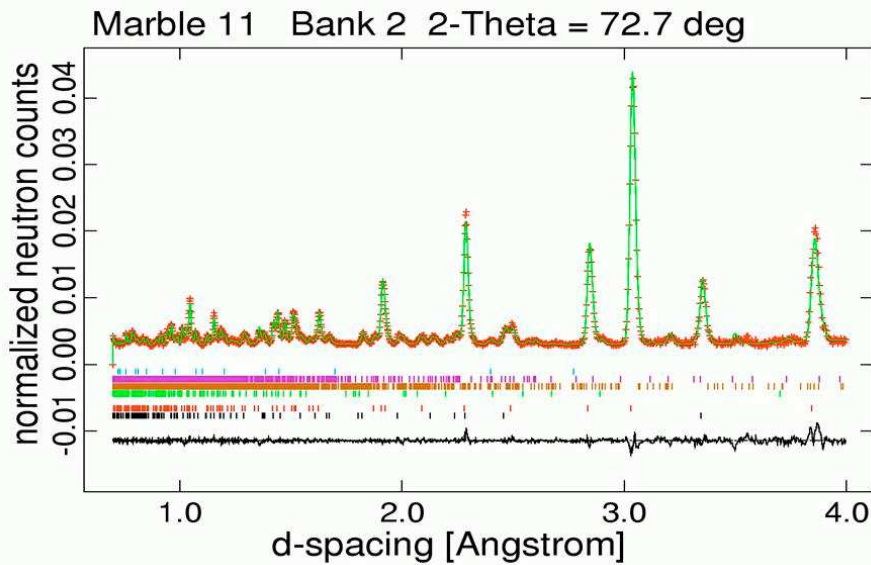


Figure 5.
An example of final GSAS Rietveld refinements plot

The texture information is displayed in the pole figures. Pole figures are the 'maps' of the crystal grains orientations, determined in marbles by tectonic processes as creation, deformation, geological processes and so on, and can be used as fingerprints to identify them. On **Fig. 6** a sketch of a pole figure reconstruction from the diffraction measurements (left) together with texture reconstruction along (006) for marble fragments n. 9, 19, 22,... (right), are shown. Pole figures indicate more or less pronounced deviations from a random crystallite orientation distribution (n.17).

At present, further studies on Roman pottery and Italian bronzes using diffraction and tomography techniques are in progress.

Roman pottery selected for the investigations (**Fig. 7.**) are part of a large recent collection of findings in Southern Italy (1988, Brindisi, Puglia). It provided a large number of material coming from different regions within the central Mediterranean (Greece, in particular) and eastern regions (Syria, Palestine, Asia Minor), dated 2nd -3rd century A.D.

The studies of Dean Arnold and David Peacock propose an innovative approach to the archaeological interpretation of ceramics which significantly extends our understanding of the social, cultural and environmental processes of ceramic production. They advocate a more integrated approach of pottery production mechanisms, taking not only ethnographical evidence into account, but also applying the full potential of archaeometrical analyses.

For instance for ceramics, that generally contain different quantities and kinds of impurities, like Hf, Ga, As, Ba, Sb, etc., a quantitative determination of such elements can provide information about the geographical area of provenance (Buxeda I Garrigòs et al. 2002). In fact the results could provide information about the site where the clays were extracted and on the manufacturing method.

The bronze samples are findings from Southern Italy (Sicily) dated 6th-5th century BC. They are small statues, of unknown bronze casting technique.

Figure 6.
Marbles from Villa Adriana: texture reconstruction along the (006) axis

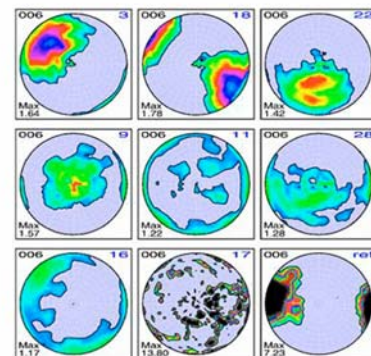
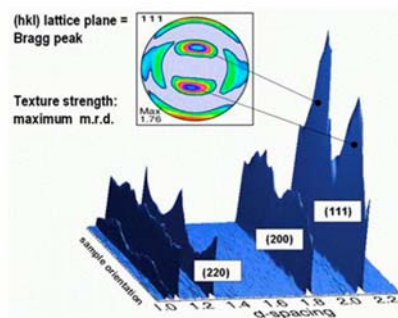




Figure 7.

Cnidian Relief decorated vases (oinochoe) in Lecce University, *Laboratorio di archeologia classica*, coming from Brindisi (Santa Chiara)

These objects, in the ancient past or in the 17th century, have probably undergone alterations or insertion of non-original parts.

Neutron diffraction and tomography technique could answer non-destructively these questions, through the quantitative determination of the constituent phases, their proportions in the sample, and on crystallographic texture of the most abundant phases.

Acknowledgements

The authors acknowledge Dr. B. Adembri, Director of Villa Adriana, from the *Soprintendenza per i Beni Archeologici del Lazio* of the Italian Ministry of Cultural Heritage, for making the samples available and Prof. G. E. Cinque, co-ordinator of the RiVA Project, supporter of the present investigation.

This work was supported within the CNR-CCLRC Agreement No. 01/9001 concerning collaboration in scientific research at the spallation neutron source ISIS. The financial support of the Consiglio Nazionale delle Ricerche in this research is hereby acknowledged.

References

BUXEDA I GARRIGÒS, J., MOMMSEN H. & TSOLAKIDOU A. (2002): Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-Ray diffraction. *Archaeometry* **44** (2): 187-198.

FILABOZZI, A., ANDREANI, C., DE PASCALE, M.P., GORINI, G., PIETROPAOLO, A., PERELLI-CIPPO, E., SENESI, R., TARDOCCHI, M. & KOCKELMANN, W. (2006a): Texture and structure studies on marbles from Villa Adriana via neutron diffraction technique. *Journal of Neutron Research* **14**(1): 55-58.

FILABOZZI, A., PIETROPAOLO, A., ANDREANI, C., DE PASCALE, M.P., GORINI, G., KOCKELMANN, W. & CHAPON, L.C. (2006b): Non invasive neutron diffraction analyses of marbles from the "Edificio con Tre Esedre" in Villa Adriana. *Nuovo Cimento* **29** (02): 237-252.

LARSON A.C. & VONDREELE R.B.: GSAS: Generalized Structure and Analysis Software. <http://www.ccp14.ac.uk>.

LUTTEROTTI, L. MAUD.: Material Analysis using Diffraction. <http://www.ing.unitn.it/~maud>.

ÚJ ELEKTRONIKUS INFORMÁCIÓ FORRÁS

Római amphorák online tipológiája Roman Amphorae: A digital resource University of Southampton, 2005

Projektvezető: Simon Keay

A projekt szervezője és szerkesztője: David Williams

A római amphorabélyegek és amphorafeliratok első, alapvető gyűjteményét Henrich Dressel publikálta a 19. század végén a *Corpus Inscriptionum Latinarum* XV/2 kötetében. Dressel - az epigráfiai adatok mellett - elkészítette a Róma városában talált amphorák tipológiai táblázatát is. Megjelenése óta ez a könyv a római amphorák tanulmányozásának kiindulási alapja - annak ellenére is, hogy azóta az adatok bővülésével párhuzamosan sok helyen kellett kiegészíteni, és Dressel 45 amphoratípusa mellé számos újabbat is fel kellett venni.

A római amphoratípusok legújabb gyűjteményét a southamptoni egyetem régészeti tanszéke által szervezett nemzetközi kutatócsoport állította össze. A gyűjtemény a következő helyen érhető el: http://ads.ahds.ac.uk/catalogue/archive/amphora_ahrb_2005/.

Az utóbbi fél évszázadban felgyorsult az amphorák publikálása. Ez tette lehetővé - s egyben szükségessé is - a könnyen elérhető, és tudományos szempontból is elfogadható gyűjtemény összeállítását. A University of Southampton régészeti tanszéke elsősorban a diákok figyelmébe ajánlja a gyűjteményt, de az általuk bemutatott 250 amphoratípus nagy segítséget jelenthet a szakembereknek is, különösen amikor a szakkönyvtártól távol, valamely ásatási raktár mélyén dolgoznak.

Megkezdődött az immár komolyan vehető nemzetközi hálózat kiépítése is. A LINKS kapcsoló segítségével bárki megtekintheti a barcelonai "CEIPAG", a torontói "Amphora project"-t és két kisebb angol honlapot. A barcelonai adatbázis a Spanyolország területén gyártott amphorák epigráfiai adatait is elérhetővé teszi. A terveknek megfelelően újabb adatbázisok bekapcsolása várható.

A southamptoni adatbázist lényegében az a két könyv tette lehetővé, melynek szerzői a régészeti tanszéken dolgoznak. David Peacock az amphorák petrográfiai vizsgálatának módszereit dolgozta ki, és ezzel új utakat nyitott az amphorák tanulmányozásában. David Williams ezeket a kutatásokat folytatta. Simon Keay a későrómai amphorákról írt meghatározóan fontos publikációt.

Peacock és Williams közös könyve, az *Amphora and Roman Economy* az amphorák típusairól és gazdaságtörténeti jelentőségükről nyújt ismereteket.

A weboldalon elérhető adatbázis a könyvekben megfogalmazott elveken alapul, és lehetővé teszi, hogy roppant részletes katalógusban és bibliográfiában keresséjünk. Az egyes amphoratípusok formájáról, eredetéről, keltezéséről, elterjedéséről, tartalmáról nyújtott adatok mellett képek és rajzok segítik a tájékozódást. A modern technika lehetővé tette, hogy színes, mikroszkopikus képek készüljenek az edények külső felületéről, friss törésfelületéről.

A petrográfiai elemzések részletes leírása mellett színes fotókon tanulmányozhatók a vékonycsiszolatokon látható ásványok és kőzetek. Külön oldalon található a különböző helyeken gyártott amphorák anyagának (fabric) gyűjteménye.

A gyűjteményben néhol még hiányosak a képek, néhol egy-egy hiba is becsúszott, de az adatokat folyamatosan javítják és frissítik.

Bevezető Tamás
Bécs, 2006, november, 10.



KONFERENCIA BESZÁMOLÓ

"Sötét idők falvai"- 8-11. századi települések a Kárpát-medencében

Nemzetközi Régészeti Konferencia Déri Múzeum, Debrecen

2006. február 13-15.

A debreceni Déri Múzeum szervezésében 2006. február 13-15. között rendezték meg a "Sötét idők", azaz a késő avar kortól az Árpád-korig tartó időszak településkutatásáról számot adó konferenciát. A feszült ütemű, élénk szakmai vitákat kiváltó, de jó kedélyű találkozón negyvenegy előadás hangzott el, melyeknek közel egyharmada új természettudományos eredményekről is beszámolt. A régészek a korszak összefoglaló elemzése mellett számos friss feltárást ismertettek, melyek többségét természettudományos eredmények is kiegészítették.

Gyulai Ferenc a késő népvándorlás kor archeobotanikai kutatásának új eredményeit ismertette. A sokrétű római kori agrárkultúra helyébe lépő szerényebb fajtagazdagságú népvándorlás kori mezőgazdaság a természet és gyűjtött növényekre egyaránt támaszkodott. A vizsgált minták alapján a római botanikai örökségű dunántúli avarság és az alföldi avarok növénytermesztési kultúrája eltérő színvonalat képvisel. Utóbbiak elsősorban kölest és árpát termesztettek, erre utalnak a sziráki, kompolti magleletek és a Szegvárról, valamint Pitvarosról származó ételmaradványok. A szakirodalomban gyakran hivatkozott fejlett szláv mezőgazdaságnak épp az ellenkezőjéről tanúskodnak a Panyoláról, valamint a felő-tiszavidéki 9-10. századi szláv telepekről gyűjtött árpa és lencse maradványok. A Dunántúlon (Fonyód, Vörs, Zalavár) sokkal színesebb - jelen esetben inkább ízletesebb - kép bontakozik ki: gabona-félék, köztük az Alföldről hiányzó búza, konyhakerti növények (pl. 9. századi fokhagyma Zalavárról), gyümölcsök és szőlő maradványai kerültek elő.

A korszak archeozoológiai leleteivel három előadás is foglalkozott. Daróczy-Szabó László némi kritikát kiváltó előadásában az avar és honfoglalás kori állathasznosítás kérdéseire próbált választ találni. Bartosiewicz László a 9-13. századi állatsont anyag összehasonlító elemzést végezte el. Eredményei arra utalnak, hogy mind a korai, mind a késő Árpád-kori leletanyagban döntő többségben háziállatok csontjait mutathatók ki, a vadállatok száma elenyésző. A korszak leletei között a legnagyobb számban marhacsontokat találunk. Eltérés mutatkozik azonban a sertés- és lócsontok összehasonlításakor, a sertéscsontok száma inkább a korai időszakban, míg - meglepő módon - a lócsontok száma a késő Árpád-korban volt

magasabb. Gál Erika a délkelet-romániai Dinogejiából ismertetett madárcsontleleteket. A 10-12. századi vár feltárása során 154 madárcsont került napvilágra, melynek közel fele házityúktól származik. A Duna alsó szakaszánál fekvő lelőhelyen több vadmadár csontját sikerült azonosítani: búbos vöcsök, rózsás gödény, bütykös hattyú, nyári lúd, rétisas, stb. A madárcsont leletek alapján nem csak az állatok hasznosításának kérdésére, hanem az egykori környezet rekonstrukciójára is kísérletet tett a kutató.

Molnár Erzsébet az esztergom-zsidódi Árpád-kori település kutatásánál komplex módszereket alkalmazott. A település szerkezetét a régészeti feltárás előtt geofizikai mérésekkel térképezték fel. A mérések alapján megrajzolt - az ásató szerint nomád jellegű - településszerkezetet a régészeti feltárások részben igazolták. Az Árpád-kori környezet rekonstrukcióját archeobotanikai (pollenanalízis, faszén vizsgálatok) és archeozoológiai eredmények tették lehetővé.

A geológia-kőzettan régészeti hasznosításának lehetőségeit vizsgálta négy előadás, kettő a geológus szemével, és kettő a régészeti oldaláról. A kerámiákon alkalmazott kőzettani módszerek - polarizációs mikroszkóppal történő petrográfiai meghatározás, röntgenpordiffrakciós felvételek, elektromikroszkópos vizsgálatok - bemutatását és lehetőségeit Szakmány György ismertette. E vizsgálatok hozzájárulnak ahhoz, hogy a régész pontosabb képet rajzolhasson a kerámiakészítés egyes fázisairól, az alapanyagról, az agyag előkészítéséről (soványítás, tisztítás), a készítési technikáról, valamint az égetés módjáról és hőmérsékletéről. Szilágyi Veronika geológus öt 10-14. századi északkelet-magyarországi lelőhely anyagát vizsgálta ezekkel a módszerekkel. Eredményei alapján jó néhány fazekas-technikai kérdést sikerült megválaszolni; mind a 10. századi Borsod (Wolf Mária előadása), mind az Árpád-kor folyamán hosszabb ideig használt Karos, Mezőkeresztes, Hejőkürt és Felsőzsolca (Simonyi Erika előadása) esetében. A nyersanyagról bebizonyosodott, hogy elsősorban helyben bányászott, tisztítatlan agyagot használtak edénykészítésre, melyhez nem keverték soványítóanyagot. Az agyag tisztítására a 10. századi Borsodi-földvár kerámialeletei között találhatunk példát. Tudatos soványításra utaló nyomokat csak a néhány esetben lehetett kimutatni, ez a technika az anyagvizsgálat adatai szerint inkább a késő Árpád-korra vált általánossá. Import, "idegen" alapanyagú edényt csak a felsőzsolcai 13. századi ún. "budai-fehér" kerámia esetében dokumentáltunk. A borsodi kerámiamintákon nem csak petrográfiai, hanem röntgen-pordiffrakciós analízist is végeztek a tűzvészben elpusztult falu

házaiban másodlagosan megégett kerámiáinak vizsgálatához.

Utóbbi négy előadás jó példa volt arra, hogy az archeometria eredményeinek kiértékelésében a közösen, geológus-régész által kiértékelt adatok, jelentős új eredményekkel gazdagíthatja tudásunkat.

Simonyi Erika
régész

Magyar Nemzeti Múzeum

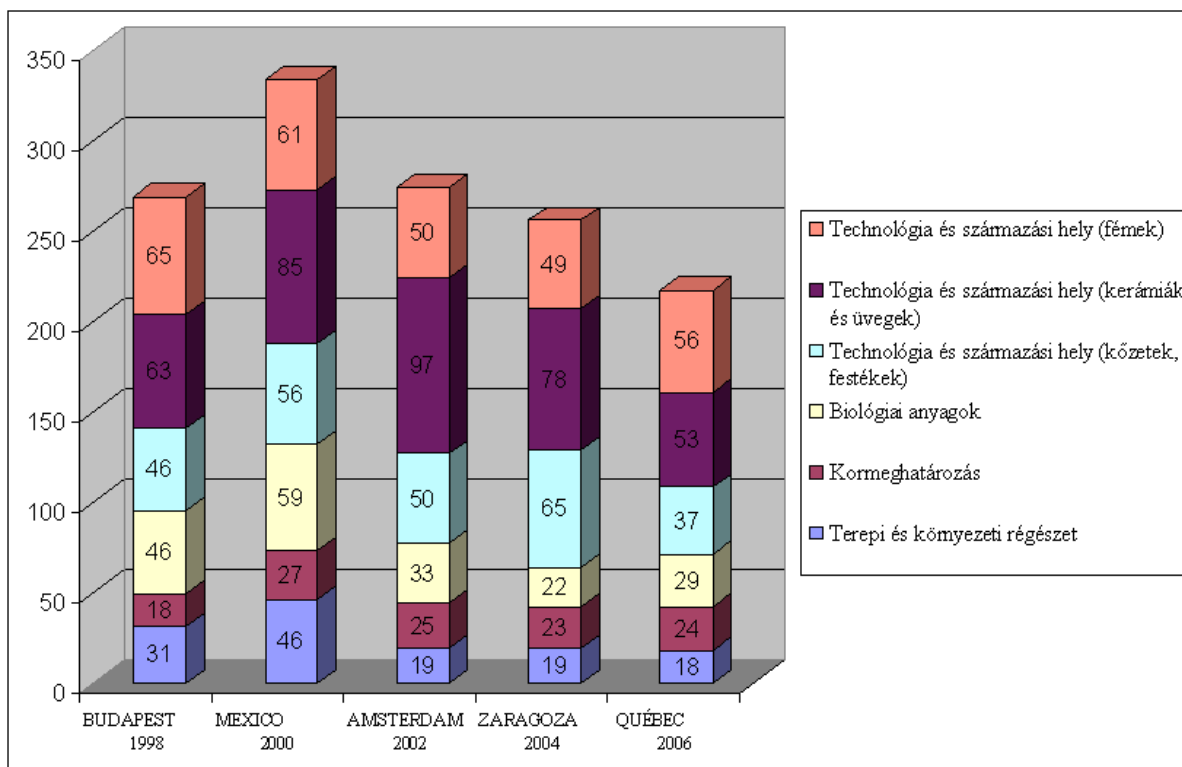
Beszámoló a 36. Nemzetközi Archeometriai Szimpóziumról (36th International Symposium on Archaeometry, 2-6 May 2006, Quebec City, Canada)

A hagyományoktól eltérően a 2005-ös, Kínában megrendezett 35. szimpózium után, már egy évvel, azaz 2006-ban rendezték meg a 36. Nemzetközi Archeometriai Szimpóziumot. Talán ezzel a ténnyel, illetve a helyszín kiválasztásával magyarázható, hogy az utóbbi évekhez képest kevesebb előadás és poszter (összesen 225 db) szerepelt a programban (Kanada is távol esik az archeometriai kutatások jelenlegi centrumaitól). (1. ábra)

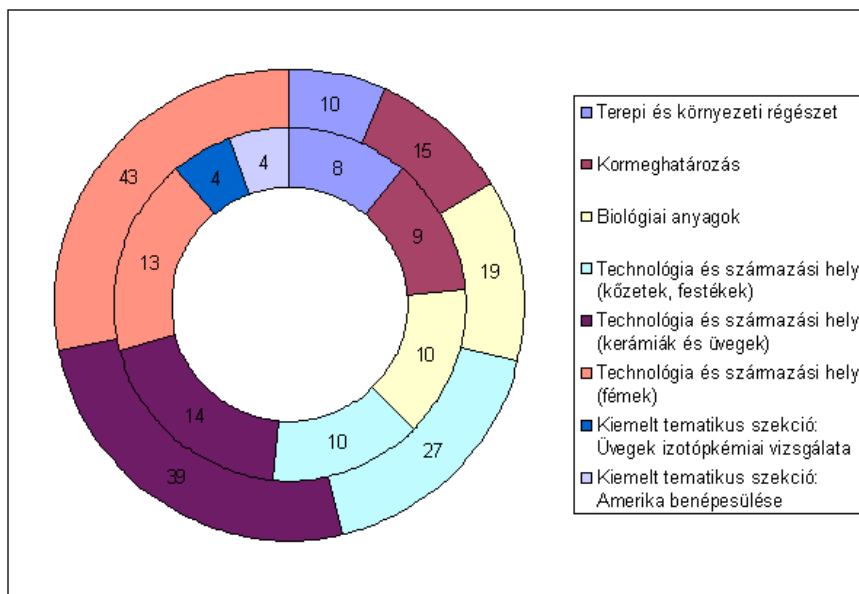
A konferencia tematikája és lebonyolítása a hagyományos felosztást követte: terepi és környezeti régészet (leletfelderítés, környezetrekonstrukciók), kormeghatározás, biológiai anyagok, technológiai és származási hely vizsgálatok (kőzetek, festékek, vakolatok, kerámiák, üvegek, fémek). Kiemelt tematikus szekcióban hangzottak el az üvegek izotópkémiai vizsgálatával, illetve az amerikai földrész benépesülésével foglalkozó előadások. Az előadások és poszterek szekciók közötti megoszlását Quebecben a 2. ábra szemlélteti.

Quebecben a fémmegmunkálás, üvegekészítés és gyártás technológiája, illetve fémtárgyak, üvegek anyag- és származási hely vizsgálata kapta a legnagyobb hangsúlyt, de ki kell emelni, hogy a festékek, mázak, vakolatok vizsgálatával is nagy számú előadás és poszter foglalkozott.

A vizsgálati módszerek terén is nagy a változatosság, általánosságban elmondható, hogy az olcsóbb, de munka és szakértelem-igényes vizsgálatokat kezdik kiszorítani a modern, nagyműszeres vizsgálatok. Előfordul sajnos, hogy az alapvető klasszikus módszereket (pl. vékonycsiszolatos vizsgálatok) teljesen elhanyagolják – lényeges információtól fosztva meg a kutatást.



1. ábra: Dolgozatok megoszlása az egyes szekciók között az utóbbi néhány szimpóziumon (Kasztovszky Zsolt adatai szerint)



2. ábra:

Előadások (belső kör) és poszterek (külső kör) száma az egyes szekciókban (Quebec 2006.)

Magyarországot az utóbbi évekhez hasonlóan a 36. Nemzetközi Archeometriai Szimpóziumon is többen képviselték, bár magyar szerzőtől szóbeli előadás nem hangzott el, kilenc poszter szerepelt a programban magyar szerzővel az első helyen: 2 környezeti régészeti témában, 3-3 a biológiai anyagokkal és a kőzetekkel foglalkozó szekciókban, és 1 a fémek kutatásával foglalkozó szekcióban. (Szerzőtársként még 4 poszterben vett részt magyar kutató: kőzetek, kerámiák és fémek vizsgálata tárgykörökben.) Sajnos azonban a nagy távolság miatt csak a szerzők kis része (5 fő) tudott személyesen is megjelenni.

A konferenciára beérkezett dolgozatok első szerzőinek kutatóhelyét vizsgálva jól láthatóak az archeometriai kutatások központjai. Természetesen sok esetben a többszerzős dolgozatok szerzőtársai más kutatóhelyeket, gyakran más országokat képviselnek, mint az első szerző.

A konkrét lelőhellyel, illetve konkrét lelőhely anyagával foglalkozó dolgozatok alapján elmondható, hogy a konferencia anyaga földrajzi értelemben is nagyon sokszínű. **(1. és 2. táblázat)** Néhány ország kutatói első szerzőként nem, de szerzőtársként szerepelnek a dolgozatok között. Ezek az országok (kutatóhelyek és nem a szerzők nemzetisége alapján): Ausztrália, Chile, Finnország, Írország, Kuba, Örményország, Tunézia.

A szimpózium programja megtekinthető a rendezvény hivatalos honlapján (<http://www.isa2006.ulaval.ca>). Az előadások és poszterek anyagát négyoldalas cikkek formájában elektronikus és nyomtatott formában is meg fogják jelentetni a szervezők.

Itt is szeretném felhívni a figyelmet arra, hogy a 2004-es Zaragozában megtartott 34. szimpózium anyaga elektronikus formában már letölthető a <http://www.dpz.es/ifc> honlapról (baloldali menüben a „LIBROS EN RED”-re kattintva).

Ezúton is szeretném megköszönni az OTKA (K 62874 sz. téma) és az EC ANCIENT CHARM projekt (15311 sz. szerződés), valami a MÁFI anyagi támogatását, amelyek lehetővé tették, hogy személyesen is részt vegyek a szimpóziumon. Köszönettel tartozom T. Biró Katalinnak, Balla Mártának és Kasztovszky Zsoltnak is az út során nyújtott segítségükért.

Péterdi Bálint
Magyar Állami Földtani Intézet,
Országos Földtani Múzeum
peterdi@mafi.hu, peterdib@freemail.hu



1. táblázat: előadások megoszlása az első szerző kutatóhelye alapján

Ország	Előadás (1. szerző)	Lelőhely
Egyesült Királyság	18	2
Franciaország	10	3
USA	8	2
Kanada	6	4
Németország	4	0
Olaszország	4	2
Görögország	3	3
Hollandia	3	1
Spanyolország	3	2
Svájc	3	1
Belgium	2	0
Kína	2	4
Egyiptom	1	4
Izrael	1	1
Japán	1	1
Mexico	1	4
Oroszország	1	2
Románia	1	1
Argentína		1
Ausztria		1
Azerbajdzsán		1
Bolívia		1
Chile		1
Dagesztán		1
Grúzia		1
Irak		1
Jemen		1
Jordánia		1
Mali		1
Örményország		1
Szíria		1
Törökország		2
Türkmenisztán		1
Üzbegisztán		1
Összes előadás:	72	

2. táblázat: poszterek megoszlása az első szerző kutatóhelye alapján

Ország	Poszter (1. szerző)	Lelőhely
Egyesült Királyság	22	1
Franciaország	19	4
USA	17	3
Olaszország	15	12
Kanada	9	5
Magyarország	9	8
Spanyolország	9	7
Görögország	7	8
Irán	7	9
Kína	6	5
Németország	6	1
Svájc	4	2
Mexico	3	6
Portugália	3	3
Törökország	3	2
Ausztria	2	0
Lengyelország	2	1
Románia	2	3
Argentína	1	1
Brazília	1	1
Csehország	1	1
Hollandia	1	1
India	1	1
Japán	1	1
Oroszország	1	1
Szlovénia	1	1
Dél-Afrikai Köztársaság		1
Dominikai Köztársaság		1
Egyiptom		3
Etiópia		2
Irak		1
Izrael		2
Jordánia		3
Kuba		1
Mali		1
Örményország		1
Peru		1
Szíria		2
Tunézia		2
Üzbegisztán		1
Vietnam		1
Összes poszter	153	