La ce foloseşte difracţia de raze X ?

István Sajó

Introducere

Am dori prezentarea posibilităţilor şi limitelor acestui procedeu din punctul de vedere al restauratorului (al arheologului, istoricului de artă, muzeografului). Dorim să dăm o imagine practică despre acest procedeu ilustrând cu exemple, cu ce şi cum poate veni acesta în ajutorul specialistului care lucrează cu obiecte de artă. Latura teoretică o vom atinge doar în măsura în care va fi relevantă în descrierea aplicaţiilor.

Difracţia de raze X este o metodă adecvată pentru punerea în evidenţă şi identificarea substanţelor cristaline. Deoarece majoritatea solidelor au structură cristalină, această metodă are o aplicabilitate largă în investigarea acestora. Nu identifică substanţele chimice, despre compoziţia chimică dă numai informaţii indirecte. Ex. investigarea prin difracţie a unei mostre poate releva că aceasta conţine cinabru. Ştim din alte surse că cinabrul din punct de vedere chimic este sulfură de mercur (HgS), deci pigmentul identificat este compus din mercur şi sulf.

În timpul acestei investigaţii măsurăm difracţia razei X reflectate de mostră (sau transmisă prin ea), măsurătoare din care se poate deduce structura ei cristalină. Pe diagrama obţinută (difractogramă) poziţia şi intensitatea picurilor caracterizează diferitele substanţe (faze) solide ca o amprentă şi deci – poate servi la identificarea acestora. Radiaţia X se compune din fotoni, care în majoritatea materialelor nu provoacă modificări remanente. Din acest punct de vedere această investigaţie este nedistructivă – nu modifică mostra examinată. În cazul obiectelor de dimensiuni reduse, acestea se pot introduce direct în camera de lucru a aparatului *(foto 1.)* şi investigaţia se poate efectua in situ – fără a dezasambla obiectul. În majoritatea cazurilor însă se examinează probele prelevate adecvat din obiecte. Unele aparate au camera de lucru mai mare – de câteva sute de mm – şi permit examinarea in situ ale obiectelor de artă *(foto 2.)*.

Instalaţiile de difracţie de raze X sunt fixe , astfel obiectul de investigat trebuie transportat în laborator.

Investigaţia

Primul pas al unei investigaţii reuşite este formularea întrebării: trebuie decis la ce întrebări aşteptăm răspuns. Pentru acest lucru este necesară o colaborare strânsă dintre restaurator şi specialistul care va executa investigaţia. Numai după formularea corectă a întrebării este posibilă alegerea celor mai adecvate procedee. Trebuie cunoscute posibilităţile principalelor metode de investigare, punctele forte şi slabe ale fiecăreia pentru a putea alege cea mai potrivită. În practica restaurării se ivesc multe întrebări la care difracţia de raze X poate da răspunsul cel mai direct, cel mai uşor de interpretat şi cel mai univoc. De multe ori acesta e procedeul prin care se pot răspunde printr-o singură examinare întrebările legate de compoziţia probei investigate. În multe cazuri însă răspunsurile oferite de această metodă ridică altele noi, la care răspunsul se poate afla cu ajutorul altor metode. Nu sunt de neglijat nici acele probleme, la care difracţia de raze X nu oferă răspuns. De exemplu metoda nu este adecvată pentru investigarea componenţilor organici sau a lianţilor din coloranţi. Dintre materialele anorganice sticla şi materialele sticloase (ex. smalţurile, glazurile de ceramică) sunt amorfe şi nu se pot identifica prin măsurători de difracţie X. Astfel difracţia nu poate fi folosită la identificarea directă a a.n. smalte – o sticlă de culoare albastru cobalt, folosită ca pigment albastru.

Cantitatea de probă necesară depinde de tipul materialului investigat, de scopul măsurătorii, etc. În cele mai bune cazuri din câteva mg de probă se pot înregistra rezultate corespunzătoare, şi nici la cele mai exigente măsurători nu este nevoie de eşantioane mai mari de câteva sute de mg. Pentru prelevarea corectă a probelor este nevoie de erudiţie şi de cunoaşterea adecvată a materialelor– aceasta e obligaţia restauratorului.

Durata unei investigaţii cu difracţie de raze X depinde de mai mulţi factori, dar cu aparatele actuale de pe o probă „bună” rezultatele se pot obţine în mai puţin de o oră. În situaţii extreme – cu mostră prea mică, structuri slab cristaline – investigaţia poate necesita de o sută de ori mai mult timp.

Laboratoarele specializate pe asemenea măsurători cu scop comercial efectuează o investigaţie de rutină pentru aprox. 100 Euro. Pentru investigaţii de interes ştiinţific se pot găsi de obicei parteneri mai puţin interesaţi de latura financiară, cum sunt centrele de cercetare din cadrul universităţilor, academiilor, etc.

Pregătirea probelor

Ce este o probă bună pentru măsurători depinde şi de tipul aparaturii folosite. În cele mai multe cazuri o suprafaţă plană de câteva cm^2 este ideală. Şi de pe suprafeţe mai mici, de câteva mm^2 se pot face înregistrări, dar acestea

vor fi de calitate mai slabă şi mai greu de interpretat. Din materialul examinat în general se prepară o probă policristalină prin transformare într-o pulbere fină *(foto 3.)*. Dacă este importantă păstrarea stării originale a obiectului investigat, măsurătoarea se poate realiza şi fără măcinarea probei. Rezultatele obţinute astfel vor purta mai puţine informaţii, dar şi aşa vor fi adecvate pentru luarea unor decizii.

Evaluarea rezultatelor

Partea cea mai critică a investigaţiilor este de obicei evaluarea rezultatelor. Componenţii cristalini din mostre se pot identifica prin compararea rezultatelor cu o bază de date de referinţă. Dacă vreun component nu figurează în baza de date, atunci investigaţii complementare pot ajuta în identificarea structurilor necunoscute. În privinţa materialelor tipice, frecvente în domeniului restaurării (ex. pigmenţi, obiecte de ceramică, etc) propriile înregistrări anterioare de referinţă pot fi de folos în interpretarea rezultatelor măsurătorilor. Cu excepţia situaţiilor triviale, colaborarea dintre persoana cunoscătoare a probei – arheolog, muzeograf, restaurator – şi specialistul în analize poate aduce cele mai bune rezultate.

Investigaţii complementare

Deşi difracţia de raze X este o metodă de investigare destul de generală a materialelor cristaline, există o serie de întrebări la care ea nu oferă răspuns. De multe ori este recomandată completarea ei cu investigaţii care aduc informaţii despre alte aspecte ale materialelor analizate. Pot fi de mare folos datele morfologice şi chimice (compoziţia chimică) obţinute prin investigaţii locale cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj combinat cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDS +SEM). Spectroscopia Raman şi în infraroşu ajută la identificarea lianţilor şi a altor componenţi organici. Recent s-a răspândit analiza cu spectrografe portabile de fluorescenţă de raze X (XRF) care permit analiza nedistructivă (fără prelevare de probe) in situ a compoziţiei chimice a obiectelor de artă. În afară de aceste metode generale şi cu aplicare generală ne stau la dispoziţie numeroase alte metode de investigare care oferă răspuns la întrebările specifice legate de un obiect de artă. În alegerea acestora din nou îi revine un rol accentuat colaborării dintre restaurator şi specialistul în ştiinţa materialelor.

Arhivare, publicare

Ar fi de dorit ca munca de restaurare să se sprijine cât mai des pe analiza corespunzătoare a materialelor. Din păcate majoritatea rezultatelor analizelor efectuate nu este publicată într-o formă accesibilă comunităţii restauratorilor. Ar fi foarte importantă publicarea rezultatelor obţinute şi arhivarea lor, rezolvarea acestei probleme ar merita neapărat o atenţie sporită.

Aplicaţii tipice

Pentru a ilustra posibilităţile vom arăta prin exemple concrete la ce tipuri de întrebări poate da răspuns, şi astfel cum poate veni difracţia de raze X în ajutorul restauratorului, a cunoaşterii materialelor. Acestea nu epuizează toate posibilităţile ci doar oferă o îndrumare, încurajare.

Picturi, fresce, obiecte pictate: pe lângă identificarea pigmenţilor ajută şi la cunoaşterea componenţilor de mortar sau grund. Cunoaşterea pigmenţilor este necesară la planificarea intervenţiilor de restaurare-conservare şi deseori poate juca un rol decisiv în datarea operelor de artă. Analiza segregaţiilor de săruri oferă cunoştinţe preţioase în vederea conservării frescelor.

– Răspândirea în timp şi spaţiu a pigmenţilor este destul de bine cunoscută în general, astfel analiza pigmenţilor poate ajuta cu informaţii obiective datarea.
– Grundul picturilor este tipic pentru pictor, respectiv pentru epocă, pigmentul alb din grund (cretă, barită, alb de plumb, alb de zinc, alb de titan, etc) este uşor de identificat, astfel poate completa folositor analiza pigmenţilor.
– Analiza minereurilor adiacente din compoziţia lapis lazuli a fost folosită cu succes în determinarea locului de origine.
– Privitor la înverzirea azuritului de pe fresce sunt vehiculate multe legende – pentru o mai bună înţelegere a fenomenului ar fi necesară analiza a cât mai multor cazuri.
– În cazul straturilor de culoare pălite sau decolorate identificarea reziduurilor pigmenţilor ar fi de mare folos în reconstruirea coloritului original. Ex. auripigmentul galben (As_2S_3) datorită efectului luminii se transformă în oxid de arsen incolor (As_2O_3).

Analiza mortarului poate şi ea oferi informaţii preţioase privitor atât la materialele şi tehnicile de preparare originale, cât şi la alegerea tehnicilor de conservare.

– Structura cristalină a varului (calcit) din compoziţia mortarului îşi trădează originea, adică faptul că provine din var stins sau praf de calcar, respectiv praf de marmură.
– Dacă varul (carbonat de calciu) este prezent în formă de aragonit şi nu în formă de calcit, înseamnă că a fost obţinut din scoici măcinate.
– Prin arderea unui calcar cu conţinut mai ridicat de magneziu se obţine un var în compoziţia căruia, pe lângă carbonatul de calciu este prezent şi carbonatul de magneziu (magnezit). Acest lucru ajută pe de o parte la identificarea eventualelor mine de provenienţă, pe de altă parte atenţionează asupra sensibilităţii ridicate a mortarului la efectele dăunătoare ale umezelii acide bogate în sulfaţi.
– Repartiţia conţinutului de gips şi structura cristalină ne indică dacă a fost introdus cu intenţie sau a apărut din var la efectul ploilor acide (sau al apei freatice). Varul stins adăugat intenţionat şi varul cristalizat la faţa locului se pot deosebi pe baza structurii lor cristaline.

Ceramică: în cazul ceramicii, difracţia de raze X ajută la identificarea materialelor originale, la temperatura de

ardere şi la tehnologia aplicată. Se pot determina şi componenţii cristalini ai smalţurilor şi ai coloranţilor.

Metale, aliaje: analiza acestora determină compoziţia şi tehnologia prin care s-au realizat, iar analiza produşilor de coroziune ai acestora indică împrejurările şi cauza corodării, respectiv compoziţia originală a aliajului.

– Examinarea suprafeţelor aurite ne poate dezvălui tehnica de aurire folosită. Dimensiunea cristalitelor de aur şi direcţionarea acestora se pot afla din măsurătorile de difracţie şi depind de felul în care s-a obţinut aurirea (foiţă de aur, imersare, galvanizare, evaporare).
– La obiectele de cositor se pot diferenţia schimbările produse de ciuma staniului şi cele produse de corodarea oxidativă.

Această metodă poate fi aplicată şi la alte materiale componente ale bunurilor culturale cum sunt mineralele, gemele şi pietrele preţioase sau rocile. Analiza petrochimică mai exactă a rocilor ajută la identificarea minelor posibile sau a traseelor comerciale.

István Sajó
Institutul de Cercetare de Chimie al Academiei Ştiinţifice Maghiare (MTA)
H–1025 Budapesta, str. Pusztaszeri, nr 59–67.
Tel: +36–1-438-1100/114 intern
E-mail: sajo@chemres.hu

Traducere de Krisztina Mátron

Titlurile fotografiilor

Foto 1. Probă de ceramică colorată pregătită pentru măsurătoarea in situ. (p. 16)

Foto 2. Unele instalaţii de difracţie de raze X permit şi investigarea obiectelor de dimensiuni mai mari. (p. 16)

Foto 3. Prelevarea de probe: probă policristalină preparată tradicional şi probă de un mg aplicat pe fundal redus. (p. 16)