

*ALICJA RAFALSKA-ŁASOCHA*

Wydział Chemii UJ

*MARTA GRZESIAK*

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

*MARCIN OSZAJCA*

Wydział Chemii UJ

*WIESŁAW ŁASOCHA*

Wydział Chemii UJ

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

*Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w badaniach zabytkowych obiektów. Nowe możliwości badawcze na Wydziale Chemii UJ*

## **I. Wprowadzenie**

Wśród wielu technik stosowanych do badań dzieł sztuki i wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie (np. radiografia, SEM/EDX, XRF) dyfraktometria proszkowa – XRPD – coraz częściej jest stosowana w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego. Technikę tę wykorzystuje się np. w analizie pigmentów (mineralnych lub syntetycznych), kamienia, ceramiki, materiałów budowlanych, stopów metali i produktów ich korozji. W analizach dyfraktometrycznych badana substancja musi posiadać strukturę krystaliczną, gdyż techniki dyfrakcyjne są bezużyteczne w przypadku substancji amorficznych. Dzięki temu, że każda substancja krystaliczna daje charakterystyczny dla siebie obraz dyfrakcyjny, zastosowanie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego pozwala na identyfikację różnych substancji nawet w kilkuskładnikowej mieszaninie, co jest częstym przypadkiem w badaniu preparatów pochodzących z obiektów zabytkowych.

Techniki dyfrakcyjne posiadają wiele zalet, wśród których jedną z najważniejszych jest ich nieniszczący charakter. Próbkę po analizie dyfrakcyjnej można używać do dalszych badań. Równie ważna jest też możliwość identyfikacji składników mieszanin, jak

też możliwość rozróżnienia i identyfikacji substancji, które mają podobny skład pierwiastkowy, ale inną budowę krystalograficzną. Analiza dyfrakcyjna jest techniką, która pozwala na identyfikację wielu różnych pigmentów miedziowych lub produktów ich degradacji. Wymienić tu można np. malachit, atakamit, paratakamit, nantokit, botallakit, brochantyt i wiele innych związków, które ogólnie określa się jako pigmenty lub związki miedziowe. Analiza strukturalna pozwala na dokładną identyfikację związków chemicznych zawartych w badanym preparacie, co jest często priorytetowe w podejmowaniu decyzji o potrzebie natychmiastowej interwencji konserwatorskiej. Jeśli w badanej próbce stwierdzi się np. związki chemiczne wskazujące na niebezpieczne procesy korozyjne (np. choroba brązu), należy niezwłocznie podjąć prace konserwatorskie, podczas gdy zdrowa patyna takiej interwencji nie wymaga.

Czas pomiaru dyfrakcyjnego jest stosunkowo krótki, próbka nie wymaga specjalistycznego przygotowania, a analiza otrzymanych wyników jest możliwa na podstawie bogatych baz danych Powder Diffraction Files. Dodatkowo w przypadku techniki mikrodyfrakcyjnej możliwa jest analiza bardzo małych ilości próbek, także w postaci przekrojów przygotowanych do innych analiz.

Jeśli badany obiekt jest niewielkich rozmiarów (np. monety, brosze, zapinki itp.), dyfraktometria proszkowa może mieć również charakter nieinwazyjny. Pomiar dyfrakcyjne i mikrodyfrakcyjne materiałów z zabytkowych obiektów od kilku lat są prowadzone w ramach prac badawczych w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Pomiar te są obecnie konkurencyjne w stosunku do badań synchrotronowych.

## II. Podstawy metod dyfrakcyjnych

### *Krystaliczna budowa materii*

Ciała stałe charakteryzujące się uporządkowaną, powielaną w 3 wymiarach budową wewnętrzną nazywamy ciałami krystalicznymi. Mogą one tworzyć monokryształy lub materiały polikrystaliczne. Pojedynczy kryształ lub kryształit, który nie wykazuje zrostów, pęknięć i nie zawiera wrostków innych substancji, jest nazywany monokryształem. Polikryształ składa się z dużej liczby kryształów bądź kryształitów o mikroskopijnych rozmiarach.

### *Właściwości i oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią*

Promieniowaniem rentgenowskim nazywamy fale elektromagnetyczne o długości od kilkuset angstromów do tysięcznych części angstroma. Promienie rentgenowskie stosowane do badań struktury kryształów mają długość fali w granicach 0,2–2,5 Å. Długości fal promieni rentgenowskich odpowiadają odległościom międzyatomowym w ciałach

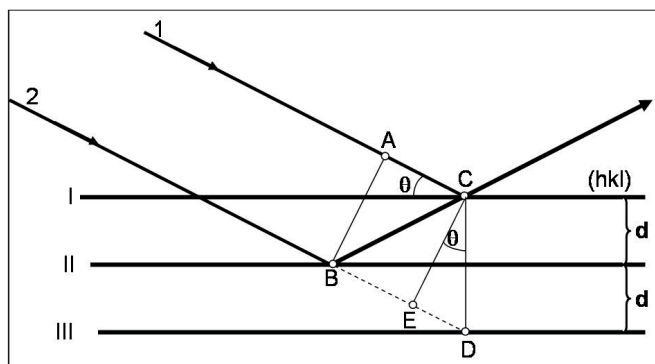
stałych i ciekłych. Dodatkowo występuje nadzwyczajna zdolność przechodzenia tego typu promieni przez przedmioty nieprzeźroczyste dla promieni z zakresu widzialnego<sup>1</sup>.

W przypadku oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią wyróżnia się trzy główne zjawiska: emisję charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, rozproszenie niespójne (efekt Comptona), a także powstawanie spójnego promieniowania rozproszonego.

W przypadku ciał krystalicznych interferencja spójnego promieniowania rozproszonego na atomach powoduje selektywne wzmocnienie promieniowania rozproszonego. Wzmocnienie obserwujemy tylko w wybranych kierunkach, a w pozostałych następuje osłabienie lub zupełne wygaszenie. Poza promieniami biegnącymi w kierunku pierwotnym obserwuje się również wiązki promieni odchylone od kierunku pierwotnego. Wiązki takie są nazywane wiązkami promieni ugiętych. Kąt pomiędzy wiązką pierwotną a wiązką ugiętą (kąt ugięcia) zależy od rozmiarów i kształtu komórki elementarnej. Liczba, rodzaj i rozmieszczenie atomów w komórce decydują o natężeniu wiązki ugiętej. Zjawisko rozpraszania i interferencji promieni nazwano dyfrakcją<sup>2</sup>.

### Dyfrakcja i teoria Bragga–Wulfa

Według opracowanej przez Lauego teorii dyfrakcji każdy z atomów sieci krystalicznej staje się źródłem fal sferycznych o takiej samej częstotliwości drgań jak padające promienie rentgenowskie. Bragg i Wulf podali znacznie prostszą interpretację zjawiska dyfrakcji promieni rentgenowskich na kryształach. Punktem wyjścia teorii Bragga–Wulfa jest potraktowanie kierunków wzmocnionych promieni rentgenowskich jako kierunków selektywnego interferencyjnego odbicia od określonych płaszczyzn sieciowych kryształu. Obrazowo przedstawiono to na ilustracji 1.



Il. 1. Interferencyjne odbicie monochromatycznej wiązki równoległych promieni rentgenowskich od serii płaszczyzn sieciowych (hkl). Płaszczyzny sieciowe oznaczono jako I, II, III

<sup>1</sup> Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska, *Podstawy krystalografii strukturalnej i rentgenowskiej*, PWN, Warszawa 1994.

<sup>2</sup> T. Penkala, *Zarys krystalografii*, PWN, Warszawa 1972.

Gdy na równoległe płaszczyzny sieciowe (hkl) o odległości międzypłaszczyznowej  $d$  pada wiązka promieni rentgenowskich o określonej długości fali  $\lambda$  pod kątem  $\theta$  nazywanym kątem odbłyску, to promienie padające 1, 2, ...,  $n$  zostają odbite od rozpatrywanych płaszczyzn. Różnica dróg pomiędzy promieniami odbitymi 1 i 2 wynosi  $\Delta = BC - AC$ . Ponieważ  $BC = BD$ , a  $AC = BE$ , dlatego też różnica dróg wynosi:

$$\Delta = BD - BE = 2d \sin \theta$$

W przypadku odbicia interferencyjnego rozpatrywana różnica dróg jest równa całkowitej długości fali bądź jej wielokrotności, co przedstawia wzór:

$$\Delta = 2d \sin \theta = n\lambda$$

gdzie  $n$  jest liczbą całkowitą i oznacza rząd odbicia.

Powyższy wzór jest nazywany równaniem Bragga–Wulfa i stanowi bardzo ważne równanie w rentgenowskiej analizie strukturalnej. Jeśli znamy długość fali promieniowania rentgenowskiego  $\lambda$  oraz kąt odbłyску  $\theta$ , to z przekształcenia równania Bragga–Wulfa możemy obliczyć wartość odległości międzypłaszczyznowej  $d$ :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Powyższe równanie jest wykorzystywane w analizie obrazów dyfrakcyjnych uzyskiwanych w trakcie badań dyfrakcyjnych.

### *Metoda dyfraktometryczna – dyfraktometr polikrystaliczny*

Aparat, w którym położenia i natężenia wiązek odbitych rejestruje się za pomocą detektorów licznikowych, takiego typu jak liczniki proporcjonalne, scyntylacyjne lub półprzewodnikowe, nosi nazwę dyfraktometru. Dyfraktometry składają się z trzech zasadniczych części:

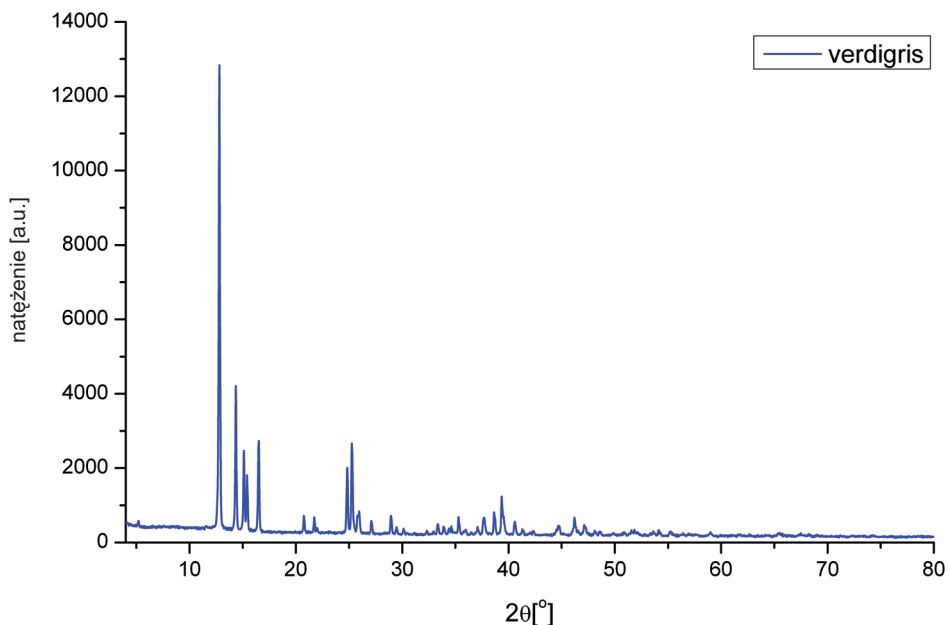
- lampy rentgenowskiej z generatorem wysokiego napięcia
- goniometru, na którym umieszczona jest płaska próbka i licznik
- układów rejestrujących.

Wiązka promieni rentgenowskich, uformowana przez układ „optyki wiązki pierwotnej”, pada na preparat, a powstały refleks dyfrakcyjny jest kierowany przez układ szczelin wiązki ugiętej do licznika. Ognisko lampy rentgenowskiej, szczelina rozdzielcza oraz próbka są umieszczone na okręgu ogniskowania zgodnie z wymogami geometrii Bragga–Brentano. Próbka polikrystaliczna, ustawiona w osi goniometru, jest oświetlana promieniowaniem pod zmieniającym się w trakcie pomiaru kątem padania. Jednocześnie detektor obraca się wokół osi goniometru z prędkością zsynchronizowaną z obrotem próbki (lub lampy) celem rejestracji powstałych wiązek promieniowania ugiętego. W wyniku pomiaru otrzymuje się dyfraktogram, na którym są obserwowane charakterystyczne maksima odpowiadające poszczególnym refleksom<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia*, PWN, Warszawa 2007.

Ważną zaletę dyfraktometru rentgenowskiego stanowi fakt, że wartością mierzoną jest nie tylko kąt  $\theta$ , pod jakim odbijane są promienie rentgenowskie, lecz także natężenia obserwowanych refleksów. Dyfraktogram jest otrzymywany w postaci wykresu w układzie kąt  $2\theta$  – natężenie (intensywność/ilość zliczeń).

Przykładowy dyfraktogram przedstawia ilustracja 2.



Il. 2. Przykładowy obraz dyfrakcyjny uzyskany techniką dyfrakcji polikrystalicznej dla pigmentu o nazwie zieleń hiszpańska (verdigris, grynszpan)

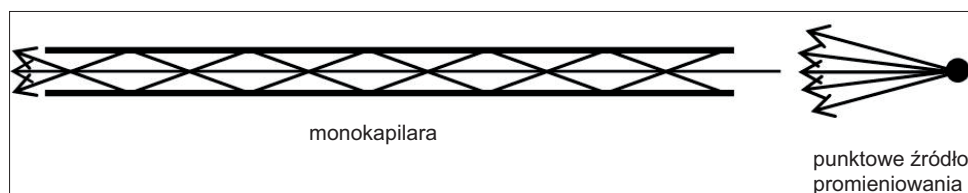
### *Mikrodyfrakcja*

Mikrodyfrakcja jest techniką wykorzystywaną w przypadku, gdy przedmiotem badania jest mała próbka bądź też mały fragment preparatu. Kiedy próbka składa się z wielu warstw, wykazuje naprężenia w sieci krystalicznej lub preferowane ułożenie krystalitów, wtedy niezbędne są pomiary dyfrakcyjne wykonane w ściśle określonych punktach. Umożliwia to uzyskanie z „przestrzenną rozdzielczością” informacji dotyczącej mikrostrukturalnych właściwości próbki. W takim przypadku naświetlana musi być bardzo mała powierzchnia próbki. Osiągnięcie tego jest możliwe przez uzyskanie bardzo wąskiej wiązki promieni, w tym również wytwarzanych przez lampy rentgenowskie.

Wykorzystanie techniki mikrodyfrakcyjnej jest możliwe dzięki opracowaniu w ostatnich latach specjalnych elementów optyki rentgenowskiej służących do badań bardzo małych preparatów. W późnych latach 90. XX wieku ukazały się pierwsze artykuły na temat analizy materiałów z wykorzystaniem rentgenowskiej techniki mikrodyfrakcyjnej.

Początkowo badania te były wykonywane głównie dzięki wykorzystaniu mikrowiązek promieniowania synchrotronowego, ponieważ źródła tego promieniowania charakteryzują się wystarczającą intensywnością, pozwalającą na otrzymanie w rozsądnym czasie danych dyfrakcyjnych z powierzchni rzędu 0,001–0,1 mm. Synchrotron nie jest jednak narzędziem dostępnym w rutynowych badaniach laboratoryjnych. Znacznie wygodniejszy układ stanowi punktowe, laboratoryjne źródło promieniowania rentgenowskiego (lampa), połączone z kapilarą skupiającą oraz czułym detektorem.

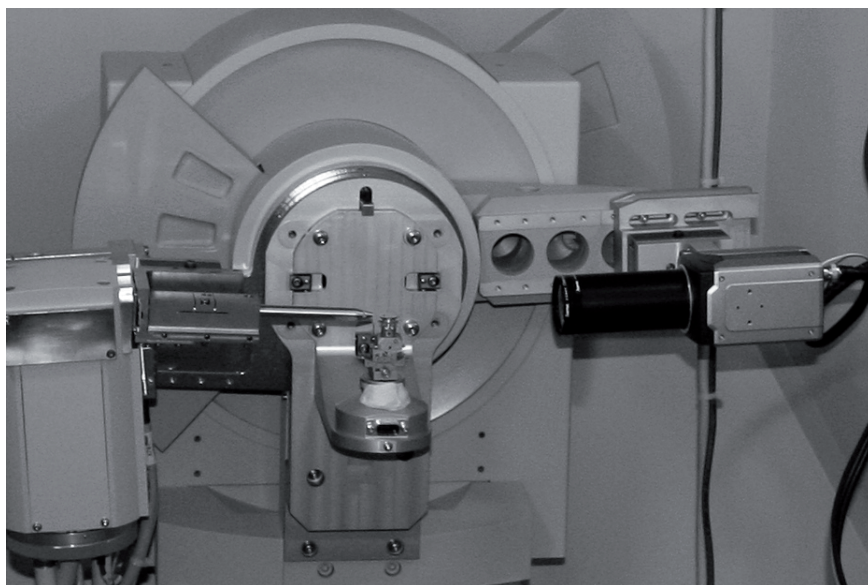
Kapilara służąca do uzyskania wąskiej wiązki promieniowania rentgenowskiego jest wydrążoną szklaną rurką. Promienie rentgenowskie są kierowane wzdłuż osi kapilary przez wykorzystanie efektu całkowitego zewnętrznego odbicia w jej wnętrzu. W wyniku przejścia przez kapilarę rozbieżna wiązka promieni rentgenowskich zmienia się w wąską wiązkę quasi-równoległą. Ilustracja 3 schematycznie przedstawia proces przemieszczania się wiązki promieni wewnątrz kapilary. Średnica wiązki promieni rentgenowskich na końcu kapilary wynosi od 10  $\mu\text{m}$  do 2 mm.



Il. 3. Efekt całkowitego zewnętrznego odbicia wewnątrz szklanej kapilary

Wykorzystanie kapilary umożliwia analizę małych fragmentów próbki, ponieważ – dzięki wydajnej kolimacji wiązki – jest naświetlana bardzo mała powierzchnia próbki. Średnica naświetlanej powierzchni zależy od wewnętrznej średnicy kapilary oraz od odległości pomiędzy wyjściem kapilary a osią goniometru. Maksymalny rozmiar badanej próbki, na który padają promienie rentgenowskie, zależy nie tylko od średnicy kapilary skupiającej, lecz także od czynników geometrycznych.

W trakcie przygotowania próbki do pomiaru dyfrakcyjnego detektor zastępuje się mikroskopem optycznym bądź kamerą w celu umieszczenia próbki na odpowiedniej wysokości, właściwego jej nachylenia oraz umożliwienia prawidłowego wyboru punktów pomiarowych (il. 4). Zwykle możliwe jest wybranie na powierzchni próbki odpowiedniego płaskiego fragmentu wielkości rzędu 0,1 mm. Właściwe ustawienie próbki stanowi ważny czynnik wpływający na jakość otrzymanych danych dyfrakcyjnych.



Il. 4. Dyfraktometr X'Pert PRO MPD firmy PANalytical z kamerą używaną do prawidłowego ustawienia próbki

Głównymi ograniczeniami analizy mikrodyfrakcyjnej są: rozmiary powierzchni, na które pada promieniowanie rentgenowskie, rozmiary krystalitów w badanym materiale oraz granica detekcji substancji tworzącej obraz dyfrakcyjny<sup>4</sup>.

#### *Baza danych dyfrakcyjnych – PDF*

Dyfraktometria proszkowa umożliwia identyfikację poszczególnych faz krystalicznych wchodzących w skład badanej próbki. Identyfikacja polega na dopasowaniu otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego na podstawie pozycji pików i ich intensywności – do danych zawartych w bazach danych dyfrakcyjnych (Powder Diffraction File – PDF), które są narzędziem wykorzystywanym w analizie danych dyfrakcyjnych. Bazy PDF są tworzone i aktualizowane w Międzynarodowym Centrum Danych Dyfrakcyjnych (International Centre for Diffraction Data – ICDD) mieszczącym się w Pensylwanii (USA). Aktualnie bazy danych zawierają ponad 300 tysięcy danych dyfrakcyjnych dla różnych substancji.

Pojedynczy zbiór danych dla konkretnego związku, bądź pierwiastka chemicznego, posiada niepowtarzalny numer rekordu i zawiera takie informacje jak: nazwa, wzór sumaryczny, odległości międzypłaszczyznowe wraz ze wskaźnikami Millera, intensywności odpowiadających im refleksów, a także inne dane krystalograficzne.

---

<sup>4</sup> V. Simova, P. Bezdiccka, J. Hradilova, D. Hradil, T. Grygar, *X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings*, „Powder Diffraction”, 2005, vol. 20, no. 3, s. 224–229.



### III. Przykładowe zastosowanie badań mikrodyfrakcyjnych do identyfikacji pigmentów

Jak wspomniano wcześniej, przedmiotem analizy mikrodyfrakcyjnej może być zarówno małe fragment próbki pobranej z malowidła, jak i próbka zatopiona w żywicy.

Próbki do badań mikrodyfrakcyjnych wykonanych w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ pobrano z zielonych fragmentów obrazów w trakcie ich konserwacji w Pracowni Konserwacji i Restauracji Malowideł Sztalugowych na Podobrazu Drewnianym, Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie. Pochodzą one z oryginalnych warstw malarskich, z miejsc przy ubytkach lub krawędziach. Były to małe fragmenty obiektów, pobrane do sporządzenia przekrojów poprzecznych.

Celem analizy mikrodyfrakcyjnej była identyfikacja zielonych pigmentów stosowanych przez artystów w badanych obiektach. Poniżej zostanie przedstawiona analiza mikrodyfrakcyjna zielonej warstwy malarskiej z obrazu *Chrystus Zmartwychwstały* z Bodzentyna.

Zabytki sztuki gotyckiej w Polsce są przedmiotem badań i publikacji<sup>5</sup>. Wiedza na temat malowidła ze sceną Zmartwychwstania z Bodzentyna jest jednak niewielka, a historia obiektu mało znana. Przypuszczalnie pochodzi on z XVI wieku. W ciągu wieków doznał znacznego uszczerbku, w związku z czym jego rozległe partie to współczesne rekonstrukcje. Zgodnie z literaturą przedmiotu do zielonych pigmentów używanych w XVI wieku należą:

**A. Zieleń hiszpańska (verdigris, grynszpan)** – to wspólna nazwa octanów miedzi(II) o różnym składzie chemicznym, których zakres barwy rozciąga się od niebieskiego, niebieskozielonego, zielononiebieskiego po zielony.

Na podstawie składu chemicznego związki te można podzielić na dwie grupy:

a) Zasadowy verdigris, w skład którego mogą wchodzić następujące związki chemiczne:

1.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (niebieski)
2.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (niebieski)
3.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{Cu}(\text{OH})_2]_2$  (niebieski)
4.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (zielony)

Zieleń hiszpańska może zawierać jeden z powyższych związków bądź też być mieszaniną związków 1 i 2, 2 i 4.

b) Obojętny verdigris, będący neutralnym, uwodnionym octanem miedzi  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o kolorze niebieskozielonym<sup>6</sup>.

Zieleń hiszpańska to pigment otrzymywany sztucznie, znany od starożytności, wymieniany często w spisach kolorów i literaturze z okresu średniowiecza, renesansu i baroku. Badania zabytkowych obrazów potwierdziły, że był wykorzystywany jako pigment przez malarzy europejskich od XIII do XIX wieku, ale najczęściej występował w okresie XV–XVII wieku. Zieleń hiszpańską mieszano z dodatkiem bieli ołowiowej lub żółtej

<sup>5</sup> J. Gadomski, *Gotyckie malarstwo tablicowe Małopolski 1420–1470*, PWN, Warszawa 1981.

<sup>6</sup> H. Kühn, *Identification of the materials of paintings: Verdigris and copper resinate*, „Studies in Conservation”, 1970, 15.



ołowiowo-cynowej ze względu na słabe właściwości kryjące. Dodatkowo zmieszanie z żółcieniem ołowiowo-cynową pozwalało na uzyskiwanie cieplejszej, neutralnej zieleni.

**B. Malachit** –  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  lub  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  – to pigment naturalny otrzymywany z minerału o tej samej nazwie, występujący wraz z azurytem w warstwach zwietrzałych rud miedzi. Znany już w starożytności, identyfikowany w iluminowanych rękopisach europejskich od VIII do XVI wieku, w Europie powszechny do końca XVIII wieku. Popularny pigment na ziemiach polskich (ołtarz Wita Stwosza, obrazy „szkoły krakowskiej”). Używany do końca wieku XVIII, później wyparty przez pigmenty syntetyczne i wykorzystywany sporadycznie jeszcze pod koniec XIX wieku. Malachit był najczęściej stosowany w malarstwie temperowym. Wrażliwy na oddziaływanie środowiska alkalicznego, dlatego też niezalecany w technikach, gdzie stosowano spoiwo wapienne<sup>7</sup>.

**C. Ziemia zielona** – to uwodnione glinokrzemiany: żelaza(II), żelaza(III), magnezu i potasu – skład zmienny: produkty utleniania minerałów glaukonitu i seladonitu. Za barwę odpowiedzialne są jony  $\text{Fe}^{2+}$ . Ziemia zielona to pigment naturalny, stosowany już od czasów starożytnych. Ziemię zieloną w Europie stosuje się we wszystkich technikach od średniowiecza aż do dzisiaj. Często spotykana w malarstwie polskim ze szczególnym uwzględnieniem malarstwa ściennego wieku XVII i XVIII. Obecnie dostępne pigmenty nazywane ziemią zieloną są często preparowane przez producentów i nie zawsze zawierają glaukonit i seladonit<sup>8</sup>.

Dla otrzymania zielonej barwy malarze czasem mieszały farby. Przykładem może być niebieski – azuryt i żółcień ołowiowo-cynowa. Czasem spotyka się też dodatek bieli ołowiowej.

**D. Azuryt** (błękit górski, błękit niemiecki, błękit miedziowy, ang. *blue verditer*, *azurite*) o wzorze chemicznym  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  lub  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  – to naturalny pigment otrzymywany z minerału azurytu występującego obok malachitu w złożach rud miedzi. Od XV do połowy XVIII wieku był powszechnie stosowany w Europie.

**E. Żółcień ołowiowo-cynowa** Typ I:  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ , Typ II:  $\text{PbSnO}_3$  lub  $\text{Pb}(\text{SnSi})\text{O}_3$ , któremu przypisuje się również wzór  $\text{PbSn}_2\text{SiO}_7$  – to pigment otrzymywany sztucznie. Zidentyfikowany w obrazach pochodzących z okresu od XIII do połowy XVIII wieku. Żółcień ołowiowo-cynową zidentyfikowano w wielu europejskich malowidłach, między innymi u Rafaela, Leonarda da Vinci, Tycjana, Rembrandta, Vermeera.

Pigment ten był stosowany we wszystkich spoiwach<sup>9</sup>.

**F. Biel ołowiowa** o wzorze  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  lub  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  – to najstarszy biały pigment otrzymywany sztucznie. Znany od starożytności, stosowany również jako

<sup>7</sup> P. Rudniewski, *Pigmenty i ich identyfikacja*, Skrypt ASP, Warszawa 1994.

<sup>8</sup> A. Rafalska-Łasocha, Z. Kaszowska, W. Łasocha, R. Dziembaj, *X-ray powder diffraction investigation of green earth pigments*, „Powder Diffraction”, 2010, 25, s. 38–45.

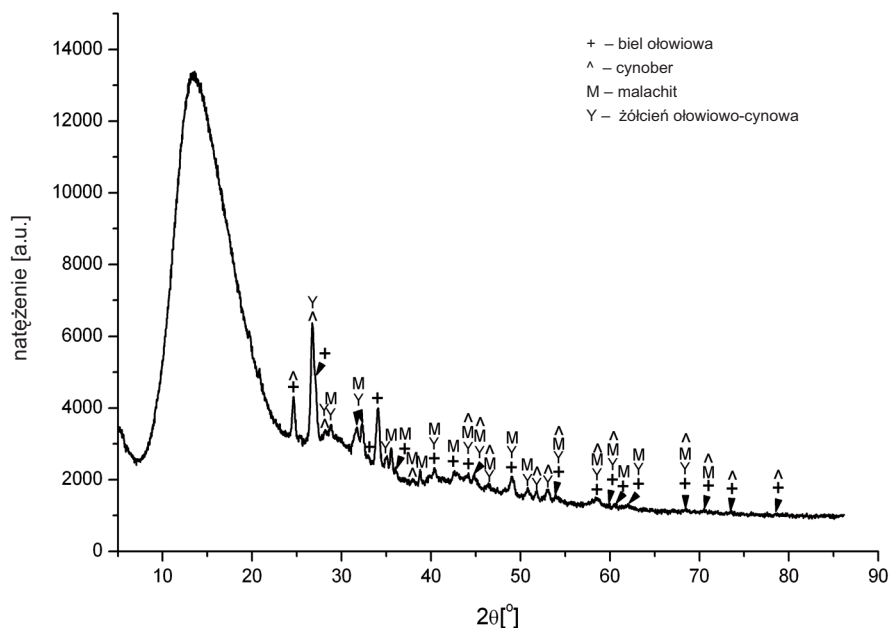
<sup>9</sup> H. Kühn, *Lead tin Yellow. Identification of the materials of paintings*, „Studies in Conservation”, 1968, 13, s. 7–33.

kosmetyk. Zidentyfikowany w portretach z Fayum. Jako najpopularniejszy biały pigment był stosowany w malarstwie sztalugowym do połowy XIX wieku.

Jak widać z krótkiej charakterystyki pigmentów, każdy z pigmentów miedziowych, jak również często ołowiowych, pomimo że zawiera ten sam metal, jest opisywany innym wzorem chemicznym i każdy z nich jest inną substancją chemiczną posiadającą odmienne właściwości fizykochemiczne. Ich dokładna identyfikacja, możliwa dzięki dyfraktometrii proszkowej, może w niektórych przypadkach decydować o datowaniu lub sygnowaniu badanych obiektów.

Badania mikrodyfrakcyjne przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD wyposażonego w monokapilarę kolimującą wiązkę o średnicy wyjściowej 0,1 mm, umożliwiającą pomiar mikrodyfrakcyjny. Opracowanie wyników wykonano z wykorzystaniem oprogramowania X'menu, a także programów Powder cell i OriginPro 7.5.

Warunki pomiarów: Napięcie: 40 kV, natężenie: 30 mA, promieniowanie:  $\text{CuK}\alpha$ , licznik: PIXCEL, zakres pomiarowy:  $5.04\text{--}86.16^\circ 2\theta$ .



Il. 5. Obraz mikrodyfrakcyjny przekroju próbki pochodzącej z gotyckiego obrazu *Chrystus Zmartwychwstały* (Bodzentyn). Widoczny amorficzny garb w zakresie  $4\text{--}20^\circ 2\theta$  pochodzi od żywicy, w której został zatopiony przekrój warstwy malarskiej

Dane odczytane z otrzymanego obrazu mikrodyfrakcyjnego, dla przekroju pochodzącego z obrazu z Bodzentyna (il. 5), analizowano z wykorzystaniem baz danych PDF-2 oraz PDF-4<sup>10</sup>. Przeprowadzona analiza wykazuje, że badana próbka zawiera żółcień cynowo-ołowiową typu I o wzorze  $Pb_2SnO_4$  i numerze rekordu PDF[24-0589], ponadto wyraźnie obserwuje się obecność hydroceruzytu (bieli ołowiowej) – związku o wzorze  $[PbCO_3]_2Pb(OH)_2$  i numerze rekordu PDF[13-0131], zielonego malachitu –  $Cu(OH)_2CuCO_3$  i PDF[56-0001], a czerwony pigment to cynober o wzorze HgS i PDF[42-1408]. Próba porównania listy obserwowanych refleksów, w przypadku badanej próbki z obrazem dyfrakcyjnym zieleni hiszpańskiej, nie wskazuje na zawartość tego pigmentu w badanym obrazie. Analiza zielonego pigmentu jest znacznie utrudniona przez występujący w obrazie dyfrakcyjnym amorficzny garb, związany z żywicą, w której została zatopiona próbka. Uniemożliwia on obserwację maksimów, których obecność mogłaby pomóc w identyfikacji zieleni hiszpańskiej, gdyby pigment ten wchodził w skład próbki.

#### IV. Podsumowanie

Eksperymenty mikrodyfrakcyjne można przeprowadzać obecnie nie tylko w ośrodkach synchrotronowych. Rozdzielczość mikrodyfraktometrów laboratoryjnych nie jest tak doskonała jak w przypadku promieniowania synchrotronowego, ale jeśli weźmiemy pod uwagę procedury związane z uzyskaniem dostępu do synchrotronu, pomiary mikrodyfrakcyjne stają się konkurencyjne w stosunku do badań synchrotronowych<sup>11</sup>. Konstruowane i stosowane coraz częściej, laboratoryjne, a nawet przenośne urządzenia do pomiarów dyfrakcyjnych i fluorescencyjnych pozwalają na prowadzenie badań nieinwazyjnych (bez pobierania próbek) w miejscu przechowywania obiektów, czyli w galeriach, kościołach i muzeach<sup>12</sup>.

W Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ istnieje możliwość prowadzenia badań mikrodyfrakcyjnych warstw malarskich, jak również innych preparatów pochodzących z zabytkowych obiektów. Badania te są nieniszczące i mogą być wykonywane na małych fragmentach próbek pobranych z obiektów, a także na przekrojach przygotowanych do analiz z wykorzystaniem innych metod. Dzięki wyposażeniu dyfraktometru w odpowiednie przystawki, a także poprzez możliwość pomiarów z wykorzystaniem uchwytów bezodbiocowych i monokapilar formujących, dyfraktometr ten może być stosowany do badań w zakresie analizy fazowej, badań strukturalnych i pomiarów mikrodyfrakcyjnych. Zastosowanie technik dyfrakcyjnych w badaniach dzieł sztuki pozwala na głębsze poznanie procesów zachodzących w obiektach

<sup>10</sup> International Centre for Diffraction Data, <http://www.icdd.com/profile/overview.htm> (data dostępu 20.03.2012).

<sup>11</sup> A. Duran, J. Castaing, P. Walter, *Studies of Pompeian Wall paintings using synchrotron high resolution X-ray powder diffraction and laboratory systems. Synchr. Rad. In Art and Arch.*, Barcelona, Spain, 22–24 Oct. 2008.

<sup>12</sup> M. Eveno, A. Duran, J. Castaing, *A portable X-ray diffraction apparatus for in situ analyses of masters' paintings*, „Appl. Phys. A.”, 2010, 100, s. 577–584.

diedzictwa kulturowego i ciągle poszerza wiedzę na temat ich historii, technik dawnych mistrzów i materiałów, których używali w swojej pracy<sup>13</sup>.

## SUMMARY

### *X-ray powder diffractometry in investigations of historic-objects. New possibilities of research at Faculty of Chemistry Jagiellonian University*

Powder diffraction techniques in studies of historical objects can be applied to the investigations of such substances as pigments, corrosion products of metals and other crystalline artistic materials. Unlike techniques such as X-ray fluorescence (XRF) and other methods of chemical analysis that provide information on elemental composition, XRPD enables the identification and differentiation of materials with similar or even identical chemical compositions. Shell and limestone, are chemically the same (calcium carbonate), but the atoms are arranged differently in each of them. It would be difficult to tell these materials apart using elemental analysis. Some techniques, however, such as X-ray diffraction (XRD), provide information on the way atoms are arranged in a given sample and thanks to this knowledge it is possible to detect which sample contain limestone an which contain shell.

As other examples one can mention several pigments; e.g., two types of lead-tin yellow,  $Pb_2SnO_4$  and  $PbSnO_3$ , polymorphic modifications of  $TiO_2$ , or different kinds of verdigris. Precise information on the substance used in an artwork is sometimes of great importance in the dating and authentication a work of art, and in studying the origin of historical materials and in characterization of the artist's workshop. Moreover, a description of secondary changes in the phase composition enables the study of the signs and causes of damage produced by environmental conditions and is vital to the proper conservation of the object, whether through preventive measures or restorative treatment.

X-ray diffraction analysis requires a very small sample (in micro-diffraction measurements, often much less than the size of a pinhead). Moreover an identification of the investigated materials can be performed with the use of already present reference powder diffraction data (PDF Files), which are prepared and distributed by the International Centre for Diffraction Data (Pennsylvania, USA).

In this paper the results of the investigations of a green paint in the Gothic panel painting *Resurrected Christ* from Bodzentyn (*Chrystus Zmartwychwstały z Bodzentyna*) are presented as an example of application of micro-diffraction analysis to study the pigments. Obtained results allowed identification of lead tin yellow type I ( $Pb_2SnO_4$ , PDF[24-0589]), hydrocerussite ( $(PbCO_3)_2Pb(OH)_2$ , PDF[13-0131]), malachite ( $Cu(OH)_2CuCO_3$ , PDF[56-0001]) and cynabar (HgS, PDF [42-1408]).

---

<sup>13</sup> E. Bontempi, D. Benedetti, A. Massardi, A. Zacco, L. Borgese, L.E. Depero, *Laboratory two-dimensional X-ray microdiffraction technique: a support for authentication of unknown Ghirlandaio painting*, „Appl. Phys. A.”, 2008, vol. 92, no. 1, s. 155–159.