

Zerstörungsfreie Farbuntersuchungen auf grafischen Objekten durch die Methode der PIXE/PIGE - Möglichkeiten und Grenzen

Hans-Peter Schramm * und Christian Neelmeijer **

- * Hochschule für Bildende Künste Dresden; Fachbereich Restaurierung; Güntzstraße 34; D (0)-8019 Dresden
- ** Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf; PSF 19 D (0)-8051 Dresden

Abstract

PIXE/PIGE (Particle Induced X-ray Emission) eignet sich zur zerstörungsfreien Oberflächenanalyse an Kunstwerken. Hohe absolute Empfindlichkeit und hohe laterale Auflösung prädestinieren diese Methode u.a. zur Pigmentanalyse an Malereien. Die Meßanordnung und -bedingungen für die Untersuchung von Aquarellen, Pastellen und Leimfarbenmalereien auf Pappe werden beschrieben, praktische Untersuchungen demonstriert und die Untersuchungsparameter mit denen der Gemäldeuntersuchung bzw. der Untersuchung kunsthandwerklicher Objekte verglichen. Die Arbeit nennt die Vor- und Nachteile im Vergleich zu anderen instrumentellen Methoden der Kunstgutuntersuchung.

Keywords

PIGMENTANALYSE (zerstörungsfreie)
MULTIELEMENTANALYSE (an der Oberfläche)
PIXE/PIGE
STRALENSCHÄDEN
AQUARELLE
PASTELLE
BILDTRÄGER AUS PAPPE

1.0 Einführung

Die vorliegende Arbeit testet die Möglichkeiten, durch externe PIXE/PIGE-Technik [1,2] Farbanalysen auf Aquarellen, Leimfarbenmalereien und Pastellen auszuführen, ohne diesen sehr empfindlichen Objekten Proben entnehmen zu müssen.

Dabei konnten die Autoren auf einige bereits gesammelte Erfahrungen zurückgreifen, die bei der PIXE-Analytik an Leinwand- und Holztafelbildern, mittelalterlichen Gläsern sowie Objekten des Kunsthandwerks gewonnen wurden [3-6]. Die Experimente erfolgten auch hier am 5 mV Tandembeschleuniger des Zentralinstituts für Kernforschung in Rossendorf bei Dresden mit einem an Luft ausgeführten 4 MeV-Protonenstrahl.

Die Vor- und Nachteile der Analytik mit externem Protonenstrahl lassen sich recht klar formulieren:

- Vorteile:
- Verzicht auf jede Form von Probenahme,
 - gute laterale Auflösung; die analysierten Flächen haben eine Dimension von 1-2 mm²,
 - hohe absolute Nachweisempfindlichkeit,
 - Erfäßbarkeit nahezu aller chemischen Elemente durch simultane, energiedispersive Analyse emittierter Röntgen- und Gammastrahlung,
 - keine visuellen Veränderungen am Untersuchungsobjekt, wenn der Energieeintrag bei der z.T. nur Sekunden dauernden Bestrahlung limitiert wird.

- Nachteile:
- Bindung der Untersuchung an den Standort des Beschleunigers,
 - hohe Analysenkosten, die die Anwendung auf ausgewählte Untersuchungsanliegen beschränken,
 - integrale Erfassung übereinanderliegender Materialien (z.B. Farbschichten),
 - keine Aussagen über Bindungsverhältnisse der im Rahmen einer solchen Multielementanalyse ermittelten Elemente, so daß die Interpretation von Farbmitteln nur unter Einbeziehung mal- und materialtechnischer Kenntnisse erfolgen kann.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Anwendbarkeit dieser Methode im Zusammenhang mit den speziellen Bildträgern Papier, Karton und Pergament geprüft. Dabei kam der Festlegung geeigneter Bestrahlungsparameter und der Ermittlung der Leistungsgrenze im Bereich zartester Aquarellfarbenaufträge besondere Bedeutung zu.

2.0 Methode und Meßanordnung

Ein fokussierter Protonenstrahl von 4 MeV Energie wurde vom Tandembeschleuniger (EGP-10-I) des Zentralinstituts für Kernforschung erzeugt und an Luft zur Analyse genutzt. Der Strahlaustritt aus dem Vakuumkanal erfolgte durch eine 2 µm dicke HAVAR-Folie. Bei einer Strahlfokussierung auf einer Fläche von 1 mm² wird das zu untersuchende Objekt 2 cm hinter der Havarfolie positioniert und der bestehende Luftkanal von Helium- oder Stickstoffgas durchflossen. Dieser Gasstrom beseitigt störenden

Spektruntergrund durch Eliminierung von Ar- und Fe-Anteilen aus der Luft und dient gleichzeitig der Kühlung des bestrahlten Objektpunktes.

Durch Limitierung des Energieeintrages und der Bestrahlungszeit werden Veränderungen am Untersuchungsobjekt ausgeschlossen. Für Gemälde unter Firnislasuren ergaben Energieeinträge von 60 nWs/mm² (entspricht ca. 0,5 nA/mm² bei 4 MeV Protonen und 30 sek. Belichtungszeit) bei 10-facher Sicherheit keinerlei Veränderungen [1].

Die beschleunigten Protonen durchdringen den Bildaufbau nahezu geradlinig. Von den getroffenen Atomen übereinanderliegender Malschichtbestandteile wird gleichzeitig Röntgenstrahlung (PIXE-Proton Induced X-ray Emission) und Gammastrahlung (PIGE-Proton Induced Gamma-ray Emission) emittiert, deren Energien element-spezifisch sind. Durch energiedispersive Analyse beider Strahlungen mit hochauflösenden Detektoren erhält man einen simultanen Nachweis nahezu aller chemischen Elemente, unabhängig von ihrem Bindungszustand. Abb. 1 informiert schematisch über die Mesanordnung; Abb. 2 zeigt die Anordnung einer Aquarellprobetafel vor dem Strahlrohr. Die computergestützte Datenerfassung und Auswertung garantiert eine hohe Analysengeschwindigkeit und Auswertung.

Die Positionierung der Objekte am Strahl erfolgte mit einer modifizierten Zeichennmaschine. Abb. 3 läßt die Anordnung eines Pastells erkennen. Als Positionierungshilfe bewährte sich die schon bei den vorangegangenen Gemäldeuntersuchungen benutzte Polyesterfolie, auf der vor der Positionierung die gewünschten Meßpunkte mit Faserschreiber markiert und bezeichnet wurden.

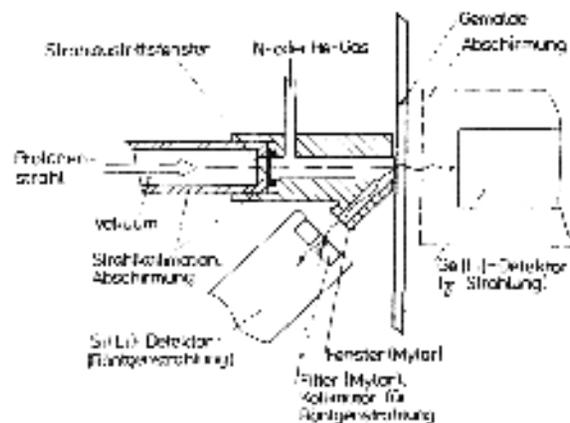


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung an externen Protonenstrahl

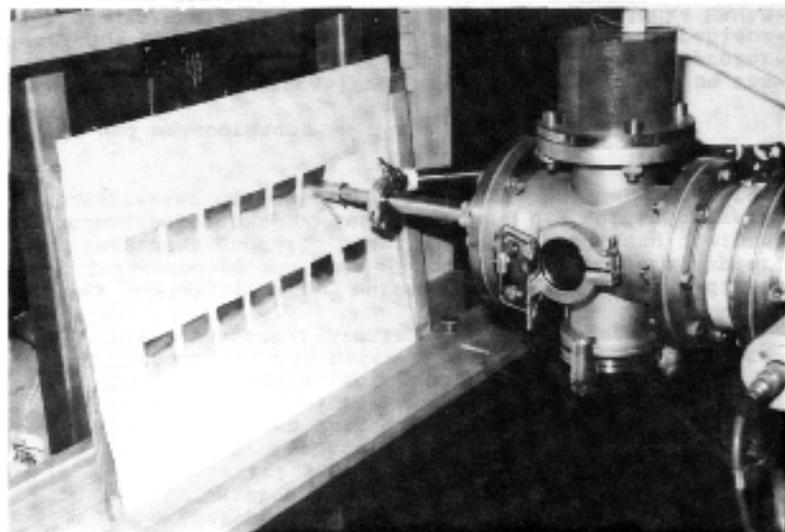


Abb. 2: Aquarellkarton mit Probestreifenfeldern vor dem Strahlrohr der externen PIXE/PIGE

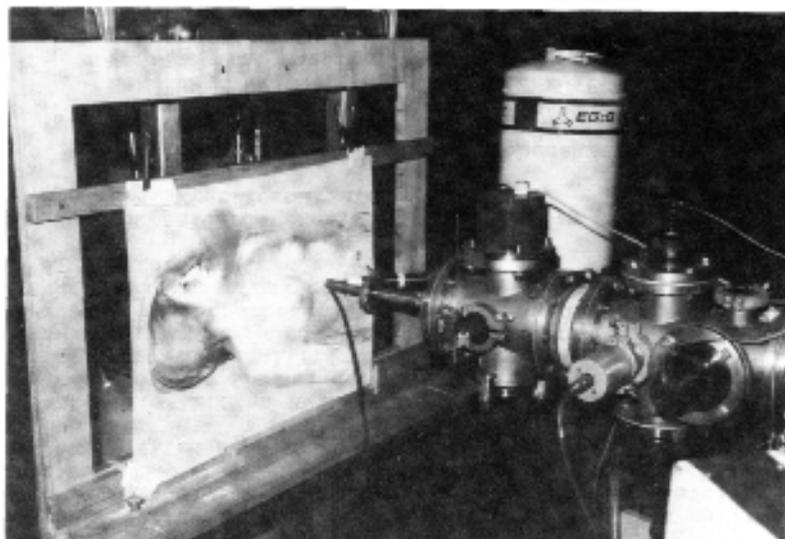


Abb. 3: Anordnung eines Pastells vor dem Strahlrohr der externen PIXE/PIGE

Bei der Objektpositionierung schützt sie die Objektoberfläche wirksam gegen unkontrollierte Berührung und liefert bei Protonenbeschuss einen deutlichen Leuchtfleck, der die Übereinstimmung der Meßposition mit den vorher festgelegten Koordinaten gewährleistet. Dieses Verfahren hat sich bei der Untersuchung großflächiger Objekte, aber auch kleinster Bilddetails bewährt.

3. Bestrahlungsparameter

Um Beeinträchtigungen des Untersuchungsobjektes mit Sicherheit auszuschließen, muß während der Bestrahlung der Energieeintrag limitiert und überwacht werden. Das geschieht durch Messung des Protonenstromes und Begrenzung der Bestrahlungszeit. Die positiv geladenen Protonen werden als elektrischer Strom beim Durchtritt durch die Fensterfolie gemessen. Die zulässige Belastung des Untersuchungsobjektes wurde experimentell ermittelt.

Erste Richtwerte für zulässige Bestrahlungsparameter lieferten Temperaturmessungen mit Temperaturmeßstreifen und speziell präparierten Thermoelementen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

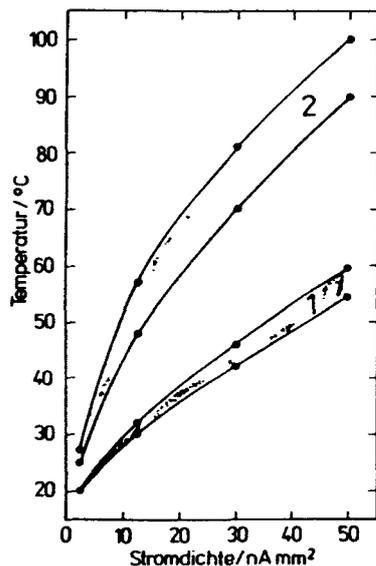


Abb. 4:
Thermische Belastung des Meßobjektes bei Bestrahlung mit 4 MeV Protonen

- 1 - mit Gaskühlung (20l/min)
- 2 - ohne Gaskühlung

Da die Strahlenwirkung am Untersuchungsobjekt zweifellos komplexer Natur ist, wurden bereits im Jahre 1986 von den Autoren [1] in Vorbereitung von Gemäldeuntersuchungen zahlreiche Bestrahlungsversuche an einer repräsentativen Farbtafel sowie an weniger wertvollen Originalen durchgeführt. Auf unabgedeckten

Malschichten sind keine Spuren der Bestrahlung feststellbar. Bei hoher Strahlbelastung ($I/A > 10 \text{ nA/mm}^2$), langer Exposition ($t > 1 \text{ min}$) und fehlender Gaskühlung entstehen im Firnis deutliche Verfärbungen, die mit verringerter Energiedeposition stark abnehmen und schließlich verschwinden.

Tab. 1 informiert über optische Veränderungen in einer frischen Firnislasur (1986) bei unterschiedlichen Bestrahlungsbedingungen. Unmittelbar nach der Bestrahlung sichtbare Verfärbungen im Firnis verschwinden selbständig innerhalb von 24 Stunden. Adäquate Experimente an Polymerfolien [5,6] lassen auf einen Ausheilprozeß, der durch Ion-Atom-Stoßprozesse aufgebrochenen C-H-O-Bindungen schließen. Gealterte Firnislasuren (16. Jh.) zeigten auch während der Bestrahlung mit höheren Strömen (Tab. 1) keine visuelle Beeinflussung. Bei Schutzgaskühlung, die meßtechnisch bedingt immer gegeben ist, kann die Protonenstromdichte bis zu $2,5 \text{ nA/mm}^2$ gesteigert werden, jedoch liefern auch geringere Protonenströme eine ausreichende Intensität an Röntgen- bzw. Gammastrahlung.

Ausgehend von diesen Erfahrungen bei der Gemäldeuntersuchung zeigten Papiere und Kartons als Bildträger für Aquarelle und Pastelle eine überraschende Sensibilität gegenüber der Protonenbestrahlung (s. Tab. 2). Es war festzustellen, daß schon 5 sek andauernde Bestrahlungen mit Stromdichten von $1-5 \text{ nA/mm}^2$ (dies sind Bestrahlungsparameter, die bei Gemälden mit 10-facher Sicherheit temporäre Firnisverbräunungen ausschließen) zur Bildung schwach brauner Flecken am Papier führten. Diese Flecken markierten sich bei Papieren spontan in der Größe des Strahldurchmessers auf der Vorder- und Rückseite, bei Kartons ausschließlich auf der bestrahlten Vorderseite.

Tabelle 1:

Optische Veränderungen am Meßobjekt bei Variation der Bestrahlungsparameter. Meßobjekt: Farbaufstrich (Chromgelb) unter Firnislasur einer Farbtesttafel von 1986

Protonenstrom [nA]	Stickstoffstrom [l/min]	Exposition [sek]	Bewertung	
			1 h nach Exposition	24 h nach Exposition
20	20	30	sichtbare Verfärbung der Firnissschicht	keine irreversiblen Veränderungen nachweisbar
20	0	15		
7	20	30	leichte Verfärbungen der Firnissschicht	
7	0	15		
3	20	30		
3	0	15		
1	20	30	keine Verfärbungen	
1	0	15		

Tabelle 2:

Bestrahlungsparameter für unterschiedlich empfindliche Kunstobjekte; Analysen unter diesen Bedingungen führen nicht zu visuellen Veränderungen des Objekts

Objekt	Strahlfläche [mm ²]	Protonenstrom [nA]	Stromdichte [nA/mm ²]	Meßzeit [sek]	Energiedichte [mWs/mm ²]
Metall*), Elfenbein	1 x 1	20	20	120	10 000
Gemälde (Firnis)	1,5 x 1,5	2	1	30	100
Aquarell (Papier)	2 x 2	1	0,2	5	5

*) höhere Stromdichten und Meßzeiten beeinträchtigen nicht das Objekt Metall, liefern aber zu hohe Impulsraten in den Detektoren

Diese Beobachtung stand in keinem Zusammenhang mit der Qualität der Bildträger. Velourpapiere, die gern als Malgrund für Pastelle benutzt werden, vertrugen dagegen die Strahlenbelastungen der normalen Gemäldeuntersuchung ohne weiteres.

Die nicht zu verantwortende Fleckenbildung auf Papieren und Kartons konnte problemlos durch veränderte Fokussierung des Strahls (Fläche hier 2 x 2 = 4 mm²) und Absenkung des Strahlstromes auf maximal 1 nA (maximale Stromdichte 0,25 nA/mm²) verhindert werden. Diese Bestrahlungsparameter lagen den folgenden Messungen an Papier- und Kartonbildträgern zugrunde.

4.0. Ausgewählte Versuchsergebnisse

4.1. Aquarellmalerei

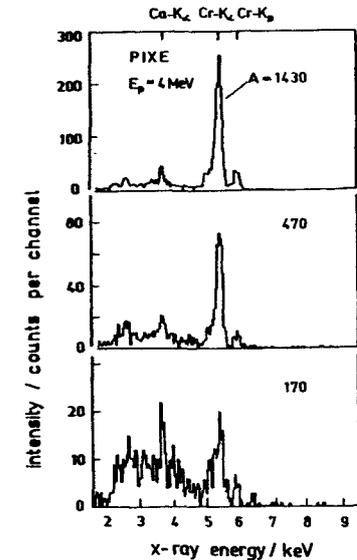
Zur Testung der Erfassungsgrenze diente eine speziell angefertigte Farbtafel (vgl. Abb. 2) mit verschiedenen Aquarellfarben und mit jeweils verlaufender Farbintensität. Abb. 5 zeigt die erhaltenen Röntgenspektren aus einem Chromoxid-Testfeld. Dargestellt ist die Intensität der analysierten Röntgenstrahlung in Imp./Kanal über ihrer Energie in keV. Das obere Spektrum ist im Bereich eines starken, das mittlere im Bereich eines normalen und das untere im Bereich eines extrem schwachen Farbauftrages aufgenommen worden.

Die Aufnahmen erfolgten mit 4 MeV Energie; 1 nA Stromstärke; einer Bestrahlungsfläche von 4 mm² und 5 sek. Bestrahlungszeit.

Der Si(Li) X-ray Detektor (28 mm² aktive Fläche, 7,5 µm Fenster, Detektorabstand: 3 cm vom Objekt $\theta = 135^\circ$ zur Strahlrichtung) wurde ohne Blende und ohne zusätzlichen Absorber betrieben.

Abb. 5: Röntgenspektrum von "Chromoxidgrün" als Aquarellfarbe auf Papier.

oben - starker } Farb-
Mitte- mittlerer } auf-
unten- extrem } trag
schwacher }
"A" ist die integrale
Netto-Peakintensität der
Cr-K_α-Strahlung



In Abb. 5 bezeichnet "A" die integrale Peakintensität der Cr-K_α-Linie und beweist, daß selbst im extrem dünnen Farbauftragsbereich ein zur Identifizierung ausreichendes Signal-Untergrund-Verhältnis auftritt, das eine sichere Identifizierung des Chromoxidgrüns auf Aquarellen ermöglicht.

Sofern Aquarelle charakteristische chromophore Elemente enthalten, bestehen unter den o.g. Bestrahlungsbedingungen sichere Identifizierungschancen für Pigmente an jeder frei wählbaren Stelle.

4.2. Pastelle

Zur Testuntersuchung diente einerseits eine Probetafel mit Pastellaufstrichen auf Velour-Papier und andererseits ein Pastell von G. JACOB (s. Abb. 3) auf demselben Bildträgermaterial. Von beiden Objekten wurde eine interessante Violett-Partie analysiert. Abb. 6 zeigt die erhaltenen Spektren. Im oberen Teil ist das Röntgenspektrum vom Violett der Probetafel dargestellt. Es zeigt ausgeprägte Co-Peaks und läßt auf Co-Violett als Pigment schließen. Die im gewählten Spektrenausschnitt erscheinenden Ca-

und Ba-Anteile dürften Verschnittmitteln der Pigmente bzw. der Pastengrundlage der Stifte zuzuordnen sein.

Das mittlere Spektrum wurde von einer ganz ähnlichen Farbpartie des Pastells von G. JACOB (Violettpartie in Kopfnähe) aufgenommen; man erwartete ein analoges Ergebnis. Trotz verblüffender Analogie im Farbton zeigt das Spektrum "b" eine gänzlich andere Zusammensetzung des Pastellstiftes.

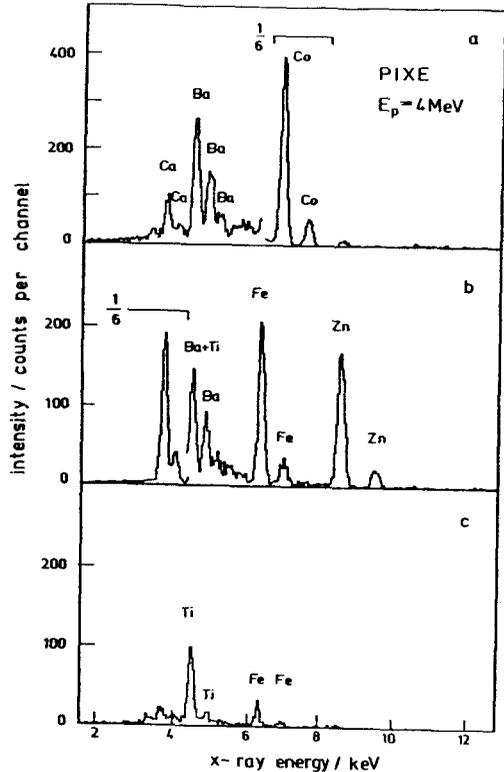


Abb. 6: Röntgenspektrum von Violettpartien auf Pastellen.

- a- Probeaufstrichtafel
- b- farbig analoge Partie eines Pastells
- c- Blindwertspektrum vom Velourpapier

Fe- und Zn-Anteile deuten auf Preußischblau und Zinkweiß als Aufheller hin. Als Rotkomponente diente Eisenoxidrot (Ergebnis einer farbchemischen Paralleluntersuchung). Das untere Spektrum in Abb. 6 stammt vom unbemalten Velourpapier an einer Randzone. Somit sind Titan und sehr geringe Mengen Eisen Bestandteile dieses speziellen Bildträgers.

Aufnahmebedingungen waren: $E_p = 4 \text{ MeV}$; $2 \times 2 \text{ mm}^2$ Strahlfleck; 1 nA Stromstärke; $t = 4 \times 5 \text{ sek.}$ Belichtungszeit an 4 benachbarten Positionen; Si (Li)-X-ray-Detektor (vgl. Kap. 4.1) mit 2 mm Lochblende und 110 μm MYLAR-Filter.

Das vorgestellte Beispiel zeigt, daß es prinzipiell möglich ist, empfindliche Pastelle durch PIXE einer Analyse zu unterziehen und vergleichende Untersuchungen von Materialien vorzunehmen. Eine Beschädigung (auch der empfindlichen Oberflächen) ist nicht zu befürchten.

4.3. Leimfarbenmalerei auf Karton

Abschließend wurde eine Leimfarbenmalerei auf Pappe analysiert. Es handelte sich um ein Objekt aus der GOETHESchen Malschule. Neben der Frage nach der verwendeten Fondsfarbe interessierte das eingesetzte Pigment an einem leuchtend gelben Begrenzungsstrich.

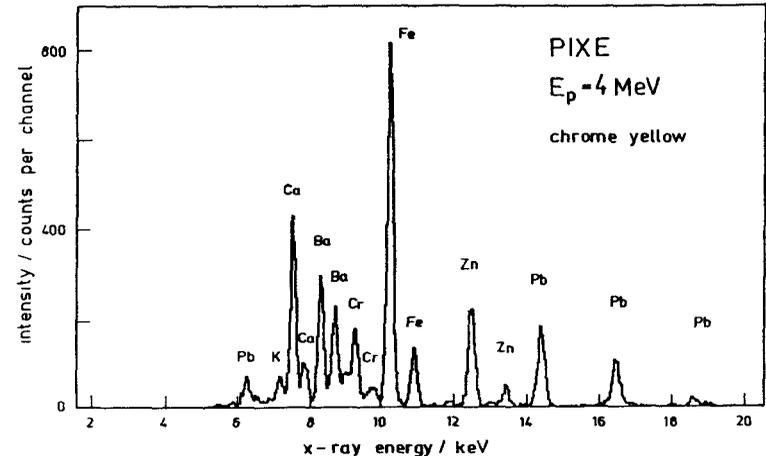


Abb. 7: Röntgenspektrum von Chromgelb auf einer Leimfarbenmalerei auf Pappe (GOETHESche Malschule)

Abb. 7 zeigt das gemessene Röntgenspektrum, aus dem u.a. durch anwesendes Cr und Pb auf verwendetes Chromgelb (Bleichromat) zu schließen ist. Die übrigen Elemente gehören nachweislich zur Fondsfarbe, die sich unter dem Strich befindet.

Der Energieeintrag konnte bei diesem Objekt erhöht und dem der Gemäldeuntersuchung angeglichen werden: $E_p = 4 \text{ MeV}$; $I = 2 \text{ nA}$; Fokus $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$; Filter 50 μm MYLAR; Blende von 1 mm Durchmesser; 30 sek. Bestrahlungszeit.

5. Zusammenfassung

Die Arbeit beschreibt die Meßparameter, unter denen Malereien auf Papier und Pappe mit Hilfe der externen PIXE/PIGE-Technik auf ihre substantielle Zusammensetzung untersucht werden können. Diese Analysenmethode beruht auf der Fokussierung eines Protonenstrahls auf der Objektoberfläche und Detektion der von der Auftreffstelle austretenden sekundären Röntgen- und Gammastrahlung. Das Verfahren erfordert keine Probenentnahmen, ist also in bezug auf das Kunstwerk absolut zerstörungsfrei.

Vor- und Nachteile dieses anspruchsvollen instrumentellen Analysenverfahrens werden beschrieben, mit dem schon erfolgreich Gemälde, Pergamenthandschriften, mittelalterliche Gläser sowie Objekte des Kunsthandwerks untersucht worden sind.

Es zeigte sich, daß besonders Bildträger aus Papier und Pappe überraschend empfindlich auf Protonenbestrahlung reagieren und eine sehr sorgfältige Limitierung des Energieeintrages erfolgen muß.

Bei Einhaltung der ermittelten Grenzwerte lassen sich die Vorteile der PIXE/PIGE-Technik voll ausschöpfen, die den Vorteil einer zerstörungsfreien Oberflächenanalyse an jedem beliebigen Objektpunkt mit hoher lateraler Auflösung und überraschend hoher Nachweisempfindlichkeit verbindet, so daß selbst zarte Aquarellfarbenaufstriche pigmentanalytisch untersucht werden können.

6. Literaturangaben

- [1] T. Tuurnala, A. Hautojärvi, K. Harva: Nondestructive Analysis of Paintings by PIXE and PIGE. Studies in Conservation 30 (1985) p. 93
- [2] E.-M. Johansson, et.al.: The Feasibility of the PIXE-Technique in the Analysis of Stamps and Art Objects, in: Nuclear Instruments and Methods B 14, p. 45, 1986
- [3] H.-P. Schramm, C. Neelmeijer, H. Matthes, W. Pfesttorf: Möglichkeiten und Grenzen der zerstörungsfreien Pigmentanalyse auf Gemäldeoberflächen mittels externem Protonenstrahl. Wiener Berichte über Naturwissenschaften in der Kunst. VWGÖ, vol. 4/5 (1987/88) p. 26
- [4] C. Neelmeijer, H.-P. Schramm, H. Matthes, C. Wendt: Nondestructive Multielement Analysis of Art Objects - Opportunities for the Application of the external PIXE/PIGE Techniques; Proc. of the 9th Triennial Meeting, ICOM 1990 Dresden/Germany
- [5] C. Neelmeijer, C. Wendt: Wiener Berichte über Naturwissenschaften in der Kunst VWGÖ, vol. 6/7 (1989/90) (im Druck)
- [6] C. Neelmeijer, R. Kläbes, H. Matthes, W. Müller, M. Schreiner: Ionenstrahlanal. Unters. an mittelalterl. Modell- und Originalgläsern; wird publiz. in: Wiener Ber. ü. Naturw. in d. Kunst, vol. 8/9, bzw. in Glastechnische Berichte.