

ARCHÄOMETRIE

Röntgenblick auf Kunstwerke

Wie nicht-invasive physikalische Verfahren unsichtbare Spuren ans Licht bringen

Ina Reiche

Die kunsthistorische und archäologische Forschung kann meist nicht alle Fragen zu einem Objekt und seiner Geschichte beantworten. Vielmehr sind chemisch-physikalische Methoden nötig, um archäologischen Fundstücken oder alten Kunstwerken wertvolle Informationen über Techniken, Lebens- und Denkweisen früherer Kulturen zu entlocken.

Je weiter man in der Menschheitsgeschichte zurückgeht, umso rarer werden materielle Spuren und Hinterlassenschaften und umso zahlreicher die Fragen. Zu den ältesten Kunstwerken zählen die paläolithischen Felsmalereien der weltberühmten Höhle von Lascaux (Abb. 1). Doch womit genau malten und zeichneten die frühen Menschen? Was verraten die verwendeten Materialien über ihre Kultur? Die Wissenschaft, die solche auf den ersten Blick unsichtbaren Aspekte sichtbar macht, heißt Archäometrie [1]. Ihre Methoden u. a. aus Physik und Chemie kommen mehr und mehr zum Einsatz, um Kunstwerke und Kulturgüter zu erforschen, sie zu datieren oder auf ihre Authentizität zu prüfen, die verwendeten Materialien genau zu bestimmen oder Erkenntnisse über Herstellungstechniken oder den Gebrauch von Objekten zu gewinnen [2, 3]. Ist die Herkunft der verwendeten Rohmaterialien bekannt, können Historiker daraus Rückschlüsse auf vorhandene Handelsbeziehungen ziehen.

Die naturwissenschaftliche Untersuchung von Kunstwerken und Kulturgütern begann Anfang des 19. Jahrhunderts mit der Pigmentanalyse [4]. Der deutsche Chemiker Friedrich Rathgen gründete 1888 mit dem „Chemischen Laboratorium der königlichen Museen zu Berlin“ das erste eigenständige Museumslabor. Die sich daraus entwickelnde Disziplin führte zu Untersuchungen einer großen Anzahl an Kunstobjekten mit den zur jeweiligen Zeit verfügbaren Analyseverfahren. Besonders Ende der 1960er- und Anfang der 1970er-Jahre öffneten weltweit chemisch-physikalische Museumslabore.

Die Palette der Methoden erweiterte sich in den letzten Jahrzehnten rasch: So dienen die Verhältnisse von bestimmten Elementen oder Isotopen, spezifische Einschlüsse und Phasen oder morphologische Charakteristiken auf der Mikro- oder sogar Nano-Ebene dazu, Aussagen zu treffen, die rein kunsthistorischen oder archäologischen Betrachtungsweisen unzugänglich sind. Entscheidend ist, dass die Analysemethoden



N. Aujoulat / CNP-MCC

Abb. 1 Diese lebensgroße Zeichnung eines Stiers in der Höhle von Lascaux in der französischen Dordogne entstand rund 17 000 Jahre vor unserer Zeit und gehört zu den frühesten bekannten

Kunstwerken. Moderne physikalische Analysemethoden verraten mehr über die Fertigkeiten und Materialien der altsteinzeitlichen Künstler.

schneller und empfindlicher geworden sind. Meist genügen geringe Probenmengen. Doch der wertvolle Charakter vieler Kunstwerke verbietet oft sogar eine Probenentnahme, sodass Forscher nichtinvasive Verfahren einsetzen oder entwickeln müssen.

Seit den 1990er-Jahren kommen mehr und mehr Methoden mit Synchrotronstrahlung zum Einsatz [1, 5]. Sie sind prinzipiell den einfacheren Labormethoden sehr ähnlich, ermöglichen aber wegen der brillanten und kohärenten Strahlung schnellere Analysen mit höherer Empfindlichkeit und besserer Ortsauflö-

KOMPAKT

- Die nicht-invasive Wechselwirkung von Strahlung und Materie ermöglicht wertvolle Einblicke in unsichtbare Eigenschaften von Kunstwerken.
- Synchrotronstrahlung spielt dabei eine Vorreiterrolle und eignet sich hervorragend, um Spurenelementverhältnisse, mikromorphologische Charakteristika und spezifische kristalline und nichtkristalline Mikro- oder Nanophasen in den Kunstobjekten zu entschlüsseln.
- Diese unsichtbaren Materialbestandteile der Kunstwerke bilden die Grundlage für neue Erkenntnisse über das Know-how vergangener Gesellschaften, deren Lebensweisen und Gewohnheiten.

Dr. habil. Ina Reiche,
Laboratoire
d'Archéologie Mo-
léculaire et Structu-
rale, LAMS UMR 8220
CNRS - UPMC, Uni-
versité Paris 06,
75005 Paris, Frank-
reich

sung. Chemische Verteilungsbilder sind einfacher zu erhalten, außerdem lassen sich die chemischen, strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen kombinieren und simultan durchführen. Sie sind daher mittlerweile integraler Bestandteil der archäometrischen Analysestrategien [6, 7]. Den spezifisch archäologischen Fragestellungen geht meist die Identifizierung der Materialien als wesentlicher Schritt voran. Die vielfältigen Verfahren der Archäometrie geben dabei insbesondere Einblicke in die Anteile von Neben- und Spurenelementen, die bei der Herstellung der Objekte eine Rolle spielten.

Die Farben der Altsteinzeit

Wandmalereien der Altsteinzeit, wie sie in den Höhlen von Lascaux, Rouffignac oder Font-de-Gaume (Abb. 1) zu finden sind, gehören zu den faszinierendsten frühen Zeugnissen menschlicher Kultur. Von besonderem Interesse ist es, sie auf die Zusammensetzung ihrer Farben und die eingesetzten Maltechniken hin zu untersuchen. Die frühen Künstler benutzten vor allem rote, gelbe und schwarze Farben. Rot ist in der Regel Hämatit, Gelb Goethit und Schwarz besteht aus Manganoxid oder Holzkohle. Untersuchungen winziger Pigmentproben haben ergeben, dass schon in der Steinzeit Farbton, Textur und Haftvermögen der Farben durch die Zubereitung beeinflusst wurden. Diese umfasste mehrere Schritte: das Mischen mit einem Streckmittel auf Basis von Lehm, Calcit, Quarz oder Feldspat, die Zugabe eines Bindemittels wie Wasser, Tierfett oder Pflanzenöl und schließlich Mahlen oder Erhitzen.

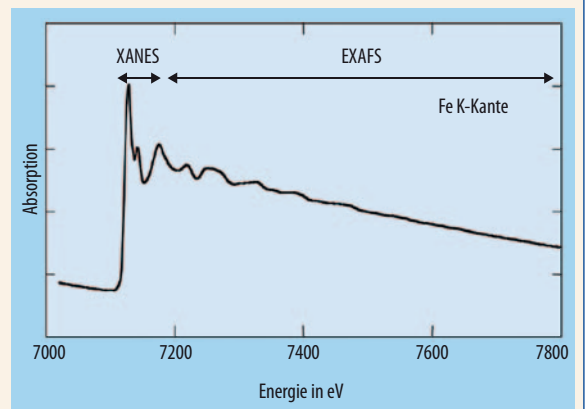
Die genaue Analyse der winzigen schwarzen Farbproben aus der Höhle von Lascaux ist dadurch erschwert, dass sich die Manganoxide und -hydroxide nur schwierig identifizieren lassen. Bei diesen existiert ein breites Spektrum von Mineralarten, und Manganoxide sind häufig nur schwach kristallisiert. Neben der Transmissions-Elektronenmikroskopie konnten Forscher mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, Infokasten) die verschiedenen Manganoxide unterscheiden. Dazu gehören Mineralien wie Romanechit (Abb. 2a), Hollandit, Kryptomelan, Todorokit und Braunstein, bei denen es sich um typische natürliche Phasen handelt, die ohne Erhitzen zustande kommen. Anhand einer neu erstellten Manganoxiddatenbank ließen sich sogar ungewöhnliche Phasen identifizieren wie die des Hausmannits Mn_3O_4 im „Maul“ des großen Stiers von Lascaux (Abb. 2b), oder das Groutit in der Farbprobe vom Pferdekopf in der Höhle von Ekain im Baskenland. Beide Phasen waren zuvor in prähistorischen Pigmenten noch nicht nachgewiesen worden. Hausmannit ist ein relativ seltenes Manganoxid mit wenigen bekannten Quellen. Ein möglicher Herkunftsort liegt rund 250 Kilometer von Lascaux entfernt in den Pyrenäen, von wo es möglicherweise „importiert“ wurde.

Archäologische Studien des großen Stiers von Lascaux haben gezeigt, dass die Mähne mit einer Art Pinsel gemalt worden ist, wogegen das Maul mit den Pigmenten auf die Wand aufgesprüht oder gepustet wurde. Demnach verfügten bereits die Künstler in der Steinzeit über eine ausgereifte Maltechnik und trugen Pigmente mit verschiedenen Eigenschaften auf unterschiedliche Weisen auf [9, 10].

RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Wenn Röntgenstrahlung ausreichend hohe Energie hat, um innere Elektronen in leere Orbitale anzuregen, kann sie absorbiert werden. Diese **Röntgenabsorption** liefert Informationen zur lokalen chemischen Umgebung des Absorberatoms. In erster Näherung ergibt sich die Röntgenanregung eines Elektrons unter der Annahme, dass das Photoelektron vom Absorberatom ausgestoßen wird und an seinen nächsten Nachbarn streut. Die Interferenzen zwischen den verschiedenen Beiträgen ergeben Oszillationen im Absorptionsspektrum. Dieses weist – in Abhängigkeit von der einfallenden Energie – charakteristische Bereiche um die Absorptionskante E_0 auf (Abb.):

- $E \approx E_0$: Wenn das Endorbital des Photoelektrons einem gut lokalisierten Zustand entspricht, treten feine Peaks auf, die „Vorpeaks“.
- $E > E_0$: Das Atom wird ionisiert und das Photoelektron geht ins Kontinuum über. Dies ist der Energiebereich der **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure). Die Energie des Photoelektrons ist gering und die dazugehörige Welle verläuft über mehrere Atomabstände. Die Simulation der Wechselwirkung ist komplex und macht theoretische Betrachtungen nötig, die mehrere Streuatome einbezieht. Der XANES-Bereich gibt Informationen zum Valenzzustand des Absorberatoms, zur lokalen Symmetrie der Koordinationssphäre und zur Besetzung der beteiligten Orbitale.
- Bei $E \gg E_0$ dominiert der einfache Rückstreuterm. Dies ist der Bereich der **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine



Ein typisches Eisen-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektrum mit den Energiebereichen der XANES- und EXAFS-Analysemethoden.

Structure). Er ist einfacher zu berechnen, da das Photoelektron nur an einem Nachbaratom streut. EXAFS ermöglicht mit Anzahl und Abständen der nächsten atomaren Nachbarn ein vollständigeres Bild des lokalen Absorberumfelds [8].

Die Röntgenabsorption lässt sich im Fluoreszenz- oder im Transmissionsmodus messen. Dabei wird die Energie der einfallenden monochromatischen Synchrotron-Röntgenstrahlung variiert [6].

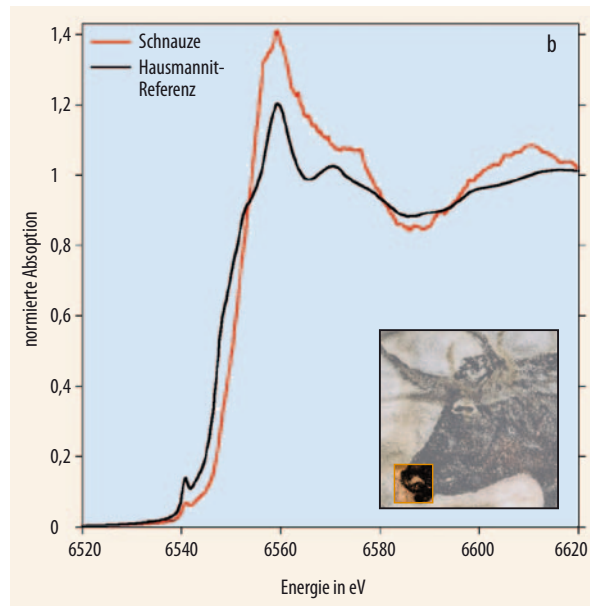
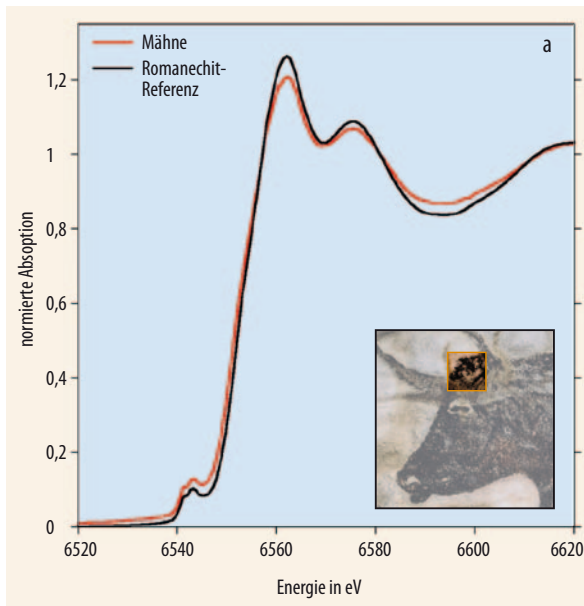


Abb. 2 Anhand von XANES-Spektren an der Mangan-K_α-Kante lassen sich aus den Farbproben des Stiers von Lascaux die in den Farben verwendeten Mangan-Mineralie bestimmen. In der Mähne handelt es sich um Romanechit (a), in der Schnauze um Hausmannit (b).

Ägyptischer Farbproduktion auf der Spur

Obwohl bereits natürlich vorkommende Mineralien eine breite Palette an Eigenschaften besitzen, haben Menschen schon sehr früh Materialien künstlich verändert oder hergestellt. Dazu gehören Keramiken, Ziegel, Gläser, Metallobjekte und Pigmente, insbesondere für Farben, die in der Natur selten vorkommen wie Blau und Violett. Diese mussten antike Gesellschaften in komplexen Verfahren herstellen. Für Archäologen blieb das „Wie?“ lange ein Mysterium – ähnlich wie bei Glasproduktion und Metallurgie. Die „Alchemisten“ standen vor großen Herausforderungen, wenn es darum ging, hohe Temperaturen zu erreichen und zu kontrollieren, um stabile und reproduzierbare Produkte herzustellen. Die Rekonstruktion antiker Herstellungsprozesse erlaubt daher nicht nur Einblicke in die konkreten Arbeitsweisen einer Epoche, sondern auch in das technische Können früherer Gesellschaften.

Auf ägyptischen Baudenkmalern ist ein blaues Ca-, Cu- und Si-haltiges Pigment zu finden, das nicht natürlich vorkommt und daher die Bezeichnung Ägyptisch Blau erhielt (Abb. 3). Ihm sind seit seiner Entdeckung viele Untersuchungen gewidmet worden, um die Herstellung sowie die Herkunft der Bestandteile zu entschlüsseln. Die ersten Zeugnisse von Ägyptisch Blau stammen aus der Zeit um 2600 v. Chr. Wahrscheinlich diente es als Imitation des hochgeschätzten Lapislazuli (Ultramarin) und fand bis zum 7. Jahrhundert im ganzen Mittelmeerraum Verwendung. Leider gibt es keine bekannten zeitgenössischen Bilder auf ägyptischen Monumenten oder schriftliche Quellen, welche die Herstellung von Ägyptisch Blau dokumentieren. Kurz nach seiner Erfindung tauchte ein zweites türkisfarbenes synthetisches Pigment auf ägyptischen Baudenkmalern mit einer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung auf, das analog Ägyptisch Grün genannt wurde. Wegen der chemischen Ähnlichkeit haben es die Forscher jedoch nicht gleich als eigenständiges Pigment angesehen, sondern als ein Alterungs-

produkt des heterogenen Ägyptisch Blau, welches Quarz, Tridymit und Cuprorivaite ($\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$) sowie eine amorphe Phase enthält. Auch Ägyptisch Grün ist sehr heterogen und besteht aus Quarz, Crystobalit, Parawollastonit (CaSiO_3) und amorphen, kupferreichen Bestandteilen.

Um die genaue Herstellung zu entschlüsseln, haben Wissenschaftler mehrerer Labore künstliche blaue und grüne Pigmente mit ähnlicher Zusammensetzung synthetisiert. Dabei verwendeten sie verschiedene Rohmaterialien und Brennbedingungen. Der Vergleich mit den archäologischen Proben aus dem ägyptischen Handwerkerdorf Deir-el-Medineh (etwa 1550 bis 1070 v. Chr.) ließ darauf schließen, dass es für die Herstellung von Ägyptisch Grün notwendig war, einen höheren Anteil an Flussmittel (Soda, NaCO_3) zu benutzen und die Mischung auf leicht höhere Temperaturen zu erhitzen (950–1150 °C) als für Ägyptisch Blau (870–1100 °C).

Obwohl Röntgenabsorptionsmessungen an der Kupfer-K_α-Kante die Farbe der Pigmente nicht direkt bestimmen können, ließ sich im Falle von Ägyptisch Grün die Farbe der amorphen kupferhaltigen Phase zuschreiben, bei Ägyptisch Blau rührt sie stattdessen von der Cuprorivaite-Phase her. Für beide Pigmente gelang es, die Cu^{2+} -Ionen durch die Lage der Kupfer-K_α-Absorptionskante bei 8,987 keV nachzuweisen. Gemessene EXAFS-Spektren von Ägyptisch Blau stimmen gut mit den berechneten Spektren überein, die auf der kristallinen Cuprorivaite-Struktur beruhen (Abb. 4): Cu^{2+} -Ionen befinden sich in diesem Fall in einer quadratisch-planaren Symmetrie mit vier benachbarten Sauerstoffatomen. Für Ägyptisch Grün entspricht die chemische Umgebung der Cu^{2+} -Ionen nach den EXAFS-Daten einem verzerrten Oktaeder von sechs benachbarten Sauerstoffatomen.

Optische Farbspektroskopie bestätigte diese Ergebnisse: Ägyptisch Grün zeigt eine breite Absorptionsbande um 835 nm, wogegen Ägyptisch Blau drei feine Absorptionsbanden zeigt, die bei 540,5, 625 und

Philippe Martinez/LAMS



Abb. 3 Ägyptische Wandmalerei enthält die künstlich hergestellten Farben „Ägyptisch Blau“ und „Ägyptisch Grün“, deren Herstellungsprozess sich erst mit modernen physikalischen Methoden entschlüsseln ließ.

780 nm liegen. Die andere chemische Umgebung der Kupferionen in den Pigmenten erklärt daher ihre unterschiedliche Farbgebung. Dieses Ergebnis bestätigt wie bereits die nötige höhere Synthesetemperatur die Eigenständigkeit von Ägyptisch Grün, bei dem es sich somit nicht um ein Alterungsprodukt von Ägyptisch Blau handelt [10, 11].

Allerdings sind alte Materialien zwangsläufig Alterungsprozessen ausgesetzt. Die daraus resultierenden Veränderungen können sehr unterschiedlich ausfallen. Meist betreffen sie zuerst Ober- oder Grenzflächen, bevor sie das Innere der Kunstwerke angreifen. Solche Materialmodifizierungen sind oft völlig unabhängig

von der Lagerungsdauer und können manchmal sehr schnell auftreten. Die Ursachen dafür können natürlicher Art sein oder in der Nutzung oder Lagerung der Objekte liegen. Daher ist es bei der Analyse von Kunstwerken und anderen Kulturgütern von großer Bedeutung, die bei Alterungsphänomenen relevanten Prozesse zu verstehen, etwa um auf das ursprüngliche Aussehen und die Zusammensetzung historischer Materialien und Objekte schließen oder Alterungsprozessen unterscheiden zu können. Ferner ist es wichtig, die Veränderungen im Laufe der Zeit zu identifizieren, um für seltene und wertvolle Kunstwerke adäquate Konservierungsstrategien zu entwickeln.

Rembrandts chemischer Fingerabdruck

Heutzutage steht Künstlern eine große Auswahl an Zeichenmitteln zur Verfügung. Aus der Zeit des Mittelalters, der Renaissance oder dem „Goldenen Zeitalter“ der Niederlande sind nur wenige alte Zeicheninstrumente erhalten geblieben. Die einzige Möglichkeit, Informationen über historische Techniken zu gewinnen, besteht darin, die Zeichnung selbst zu untersuchen.

In der Zeichenkunst haben Metallstiftzeichnungen einen besonderen Stellenwert. Diese Werke gehören zu den wertvollsten und seltensten Schätzen graphischer Kunst. Stilistische Studien erlauben es meist, auch unsignierte Zeichnungen einem Künstler oder einer Schule zuzuschreiben. Wenn sich die Herkunft einer Zeichnung nicht eindeutig nachweisen lässt, liefern naturwissenschaftliche Untersuchungen in manchen Fällen zumindest Indizien über deren Ursprung.

Seit der Antike wurden Metallstifte zum Gravieren oder Einritzen von weichen Materialien wie Ton oder Wachs verwendet. Vom Anfang des 14. bis ungefähr zur Mitte des 16. Jahrhunderts haben Künstler Metallstifte zum Zeichnen benutzt. Der Abrieb des weichen Metalls auf einer Oberfläche erzeugt den Zeichenstrich. Hierfür eignen sich verschiedene Metalle oder

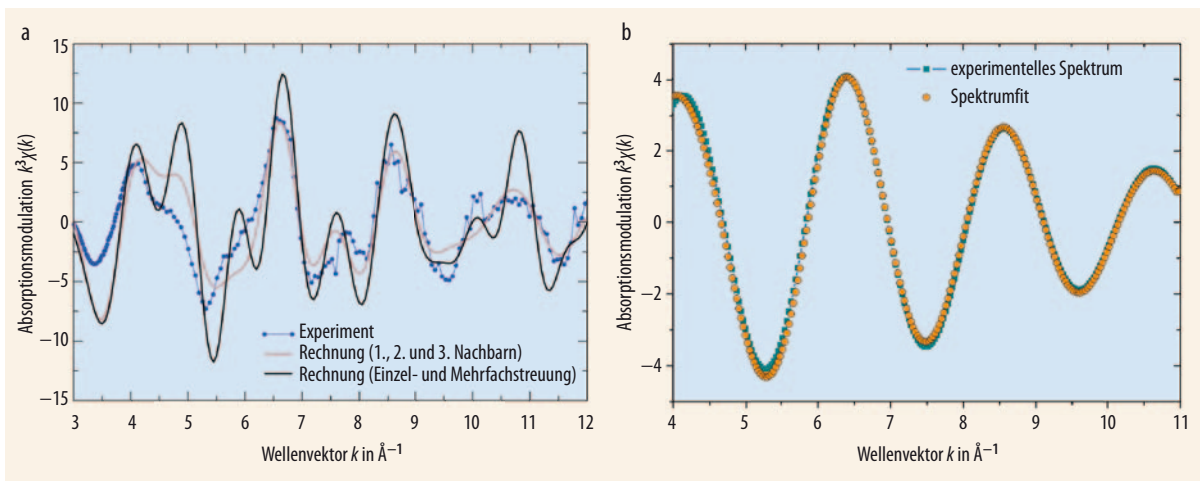


Abb. 4 Nicht gefilterte experimentelle und berechnete EXAFS-Spektren an der Kupfer-K-Kante ermöglichen den Vergleich zwischen Ägyptisch Blau aus archäologischen Funden und einem berechneten Spektrum, welches sich auf das Struktur-

modell von Cuprorivaite bezieht (a). Bei Ägyptisch Grün ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit dem gefittetem Spektrum, das nur die ersten Nachbaratome mit einbezieht (b).

Legierungen. Dabei wird zwischen Bleigriffeln und Stiften aus anderen Metallen unterschieden, da sie wegen ihrer spezifischen Eigenschaften unterschiedlich verwendet werden.

Zeichnungen mit Metallstiften wurden meist auf Papier ausgeführt, das mit Knochenweiß-haltigen und eventuell kolorierten Schlemmen grundiert war, um die Haftung der Zeichenstriche auf seiner Oberfläche zu gewährleisten. Für die Grundierungsschlemme brannte man Knochen und mahlte diese, um sie anschließend mit Leim zu vermischen. Auf einer solchen Grundierung ließ sich mit einem Metallstift zeichnen. Im Gegensatz zu Bleistreichen sind Metallstiftstriche nur durch Abkratzen der Grundierung oder durch Verdecken mit einer zweiten Grundierungsschicht zu entfernen, sodass sich das sehr wertvolle Papier damals nur selten wiederverwenden ließ.

Um verschiedene Metallstifte differenzieren zu können, ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Striche notwendig. Die zerstörungsfreie Analyse von Silberstrichen ist mit Hilfe von hochsensitiven Spektroskopiemethoden wie der Protonen-induzierten Röntgenemission (PIXE) oder der Synchrotron-induzierten Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) möglich (Infokasten „Röntgenfluoreszenzspektroskopie“). Diese können an Luft ausgeführt werden und ermöglichen die Analyse verschiedener Punkte auf der Zeichnung, um die Striche vom Papieruntergrund zu unterscheiden. Die Silberstriche sind so dünn und unregelmäßig auf Papier verteilt – sie bestehen aus nur wenigen hundert Mikrogramm pro Quadratzentimeter –, dass die mobile RFA, die mit konventionellen Röntgenquellen arbeitet, nicht empfindlich genug ist, um ihre chemische Zusammensetzung unterscheiden zu können.

Bislang haben Forscher insgesamt mehr als hundert Zeichnungen analysiert, darunter solche von Hans Holbein dem Älteren und Albrecht Dürer [13, 14] und von Rembrandt Harmensz van Rijns (1606 – 1669).

Dessen Porträt seiner Frau „Saskia“ (Abb. 5, links) ist deshalb besonders interessant, weil Rembrandt hier eine für seine Zeit obsoleete Zeichentechnik verwendet hat. Zudem sind nur sehr wenige Silberstiftzeichnungen aus seiner Hand im Gegensatz zu zahlreichen Tintenzeichnungen bekannt. Das Porträt zeigt eine sehr homogene, gut präparierte dicke, weiße Grundierung, die sehr gut erhalten ist. Nur wenige Stellen neben Saskias Kopfbedeckung sind abgekratzt und erneuert. Rembrandt führte das Porträt mit Metallstrichen verschiedener Dicke aus. Freie Zickzacklinien, wahrscheinlich aus schwarzer Kreide, sind im Gewand und neben ihrer Hand zu sehen. Im Gesicht sind Metallstiftkratzer erkennbar. Die Inschrift ist wahrscheinlich auch mit einem Metallstift geschrieben. Um das Bildnis zu datieren, galt es herauszufinden, ob Rembrandt die Inschrift und das Porträt mit einem gleichartigen Metallstift ausgeführt hat.

Messungen mittels Synchrotron-RFA zeigen, dass er alle Striche, außer die der Zickzacklinie und die eines kleinen Buchstabens neben der Inschrift, mit einem Silberstift zog (Abb. 5, rechts). Die anderen Linien hat er aufgrund des im Vergleich zum Hintergrund höheren Eisen- und Zink-Gehalts wahrscheinlich mit schwarzer Kreide aufgetragen. Die Analyse des Saskia-Bildnisses zeigt eine Legierung, die Kupfer- und Quecksilber enthält. Die Kupferkonzentration liegt bei $11,6 \pm 2,8$ Gewichtsprozent, Zink ist ebenfalls in Spuren vorhanden. Die Zusammensetzung der Inschrift ist eine identische Silberlegierung [15]. In den RFA-Spektren sind zusätzlich zu den Metallspuren des Silberstiftstrichs Peaks von Kalzium, aber auch Eisen und Strontium zu finden. Sie rühren jedoch von Papier- und Grundierungsbestandteilen her.

Quecksilber in den Strichen zu finden, erscheint auf den ersten Blick erstaunlich, ist aber schon von anderen historischen Silberstiftzeichnungen bekannt. Chemischen Tests zufolge lassen sich Silberstriche

RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (RFA UND PIXE)

Die **Röntgenfluoreszenz** resultiert aus der Anregung eines Atoms durch einen Röntgenstrahl oder durch schnelle geladene Teilchen. Das Atom wird ionisiert, und ein Loch entsteht in den inneren Elektronenorbitalen, welche durch weniger stark gebundene Elektronen aus den äußeren Orbitalen wieder gefüllt wird. Dabei wird Strahlung in Form von Röntgenstrahlen oder so genannten Auger-Elektronen emittiert. Röntgenstrahlen, die aus elektronischen Übergängen zu den innersten Elektronenlaufbahnen im Atom resultieren, werden als K-Linien bezeichnet. Des Weiteren gibt man den Ursprung des Elektrons an, welches das Elektronenloch im K-Niveau füllt. Die bekanntesten Röntgenfluoreszenzlinien sind K_{α} -Linien, die Übergänge von der nächsthöheren L- in die K-Orbitale beschreiben.

Zur Anregung der Röntgenfluoreszenz eignen sich kleine Röntgenröhren, Synchrotronquellen sowie schnelle Elektronen oder kleine Ionen aus Teilchenbeschleunigern. Sie treffen auf das Material und induzieren durch den Photoeffekt die Röntgenfluoreszenz, die typische Energie-dispersive Röntgen-Detektoren in Form mehrerer Linien aufnehmen können.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Röntgenfluoreszenzphoton aufzunehmen, hängt von der eventuellen Selbstabsorption, der Geometrie, der Effizienz des Detektors und eventuell eingebauten optischen Elementen im Detektionskanal ab. Standard-Röntgen-Detektoren lösen im Allgemeinen die α - und β -Linien der verschiedenen Elemente auf. Dabei liegen die β -Linien bei höheren Energien und haben nur noch rund ein Fünftel der Intensität

der zugehörigen α -Linie. Dadurch ist es möglich, die chemische Zusammensetzung qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die quantitative Auswertung des Spektrums geschieht in einer iterativen Routine, die von einem vorgegebenen Modell der Elementzusammensetzung ausgeht oder die Fundamentalparameter-Methode benutzt [8, 12].

Der Wirkungsquerschnitt der **Röntgenfluoreszenzanregung durch Photonen (RFA)** und durch **geladene Teilchen (PIXE)** ist unterschiedlich. Geladene Ionen haben einen größeren Wirkungsquerschnitt für Fluoreszenzanregung leichter Elemente, wogegen Röntgenstrahlen die Fluoreszenz besser einige keV unter deren Energie anregen. Da diese Methoden als zerstörungsfrei anzusehen sind, werden sie sehr häufig zur Analyse von Kunstwerken herangezogen.

aufgrund der hohen chemischen Affinität der beiden Elemente leicht mit Quecksilber anreichern. Unsere Atmosphäre enthält spätestens seit der industriellen Revolution Spuren von Quecksilber, die sich in Silberaggregaten der dünnen Striche mit einer hohen spezifischen Oberfläche leicht einlagern können. Da quecksilberhaltige Silberstifte zu hart zum Zeichnen sind, ist die Anwesenheit dieses Elements in den Silberstrichen daher auf eine Kontamination der Zeichnungen im Laufe der Zeit zurückzuführen. Dies scheint ein generelles Alterungsphänomen der Silberstiftzeichnungen zu sein.

Für das Saskia-Bildnis heißt das unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit, dass Rembrandt die Inschrift und das Porträt mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem gleichen Silberstift ausgeführt hat, obwohl ein Kupfergehalt von ungefähr zwölf Gewichtsprozent eine recht übliche Zusammensetzung für historische Silberstiftzeichnungen ist. Zwei seiner anderen, ähnlich datierten Silberstiftzeichnungen hat er ebenfalls mit einem Stift dieser Legierung angefertigt. Da er wohl nicht mehrere dieser wertvollen Silberstifte besaß, hat er das Porträt und die auf 1633 datierte Inschrift mit großer Sicherheit gleichzeitig gezeichnet.

Die Alterung der Striche verhinderte nicht, einen charakteristischen chemischen Fingerabdruck Rembrandts zu bewahren, der es erlaubte, das Saskia-Bildnis genau auf das Jahr seiner Hochzeit mit ihr zu datieren. Warum er eine zu seiner Zeit obsolete Zeichentechnik verwendete, muss offen bleiben. Vielleicht ging es ihm darum, mit der Wahl einer außergewöhnlichen Zeichentechnik dem Anlass entsprechend ein Zeichen zu setzen?

Methoden und Trends

Mit den vorgestellten Methoden lassen sich unterschiedliche Ergebnisse erzielen. So liefert die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS) vor allem strukturelle Informationen und hat den Vorteil, dass sie Erkenntnisse über die chemische Umgebung der Ionen auf dem Niveau von Spuren-, Neben-, und Hauptelementen (z. B. der farbgebenden Elemente) erlaubt. Strukturinformationen sind dabei auch für nicht-kristallisierte (amorphe) Materialien möglich. Dies lässt sich mit der Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA und PIXE) in der Regel nicht erreichen, da sie „nur“ die chemische Zusammensetzung qualitativ und quantitativ ermitteln. Allerdings können RFA und PIXE mehrere Elemente gleichzeitig erfassen, während bei XANES und EXAFS jede Ion-Sorte einzeln gemessen werden muss. Ein weiterer Nachteil der Röntgenabsorptionsspektroskopie besteht darin, dass man sie eigentlich nur an Synchrotronstrahlungsquellen mit ihrem relativ begrenzten Zugang durchführen kann. Allerdings sind auch für PIXE ein Beschleuniger oder radioaktive Quellen nötig. RFA lässt sich hingegen auch mit sehr kleinen handlichen Geräten durchführen. Die Miniaturisierung schreitet hier weiter fort. Kleine tragbare Laborgeräte mit leistungsfähigen Quellen und Detektoren, die mit hoher Sensitivität und Ortsauflösung arbeiten, sind heute keine Seltenheit mehr [12]. Das macht den Transport wertvoller Kunstgegenstände ins Labor unnötig und ermöglicht es, selbst unantastbare Kunstwerke wie Leonardo da Vincis Mona Lisa direkt vor Ort schonend zu analysieren. Das Geheimnis seiner einzigartigen Sfumato-Maltechnik, um die Farbgebung der Haut so naturgetreu wie möglich darzustellen,

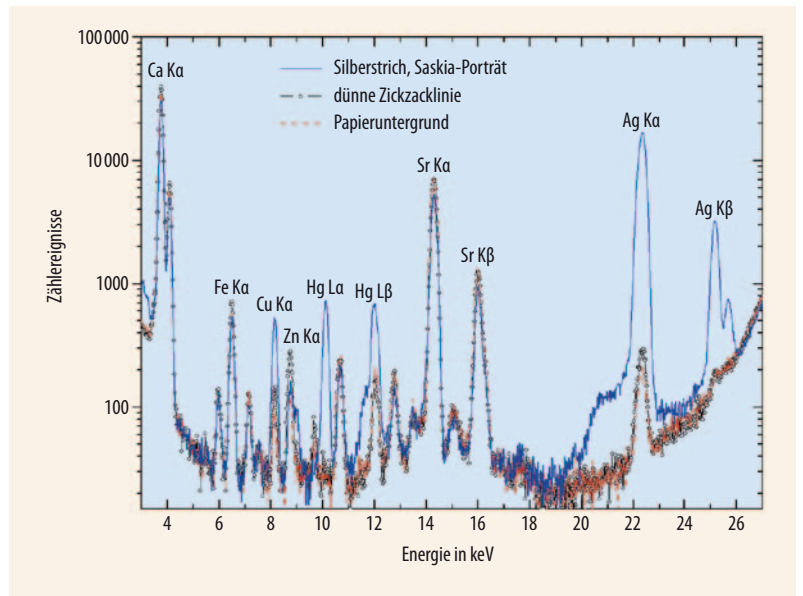


Abb. 5 Die Silberstiftzeichnung „Saskia“ von Rembrandt befindet sich im Berliner Kupferstichkabinett Staatliche Museen zu Berlin. Die Inschrift ist auf 1633 datiert. An der BAMline der Synchrotronstrahlenquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin wurden Röntgenfluoreszenzspektren an zwan-

zig Messpunkten auf der Zeichnung aufgenommen: in der Grundierung, in der Inschrift und im Porträt [15]. Aus diesen Analysen ergibt sich, dass Rembrandt sowohl die Porträtzeichnung als auch die Inschrift mit dem gleichen Silberstift ausgeführt hat.

Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin, Foto: Jörg P. Anders, Berlin

sind auf diese Weise mit der mobilen RFA untersucht worden [16]. In Labors oder am Synchrotron erlaubt der Einsatz bildgebender kombinierter Methoden [6, 17] und solcher mit hoher Orts- bzw. sogar Tiefenauf- lösung wie die konfokale MikroRFA zerstörungsfreie Einsichten in unterliegende Malschichten [7, 18-19].

Eine wichtige Voraussetzung darf nicht vergessen werden, damit sich die Fragestellungen effizient übersetzen, die Analysen erfolgreich planen und die Ergebnisse richtig interpretieren lassen: ein offener Austausch zwischen Geistes- und Naturwissenschaft- en. Nur dann eröffnet die Archäometrie faszinierende Einblicke in die Vergangenheit.

*

Mein herzlicher Dank gilt Anja Kahlau (Berlin), Emilie Chalmin (Chambéry) und Christian Brouder (Paris).

Literatur

- [1] I. Reiche, M. Radtke und C. Brouder, *Physik in unserer Zeit* **34**, 80 (2003)
- [2] H. Mommsen, *Physik Journal*, Dezember 2005, S. 37
- [3] A. Hauptmann und V. Pingel, (Hrsg.), Schweizerbartsche Ver- lagsbuchhandlung Stuttgart, 264 (2008)
- [4] J. Riederer und A. C. Brandt, *Berliner Beiträge zur Archäometrie* **3**, 161 (1978)
- [5] K. Appel, M. Alfeld und J. Dik, *Physik in unserer Zeit* **42**, 130 (2011)
- [6] M. Cotte et al., *Accounts of Chemical Research* **43**, 705 (2010)
- [7] K. Janssens et al., *Accounts of Chemical Research* **43**, 814 (2010)
- [8] L. Bertrand et al., *Physics Reports* **519**, 51 (2012)
- [9] E. Chalmin, M. Menu und C. Vignaud, *Meas. Sci. Technol.* **14**, 1590 (2003)
- [10] I. Reiche und E. Chalmin, in: T. Cerling (Hrsg.), *Treatise on Geo- chemistry*, 2. Aufl., Elsevier (im Druck)
- [11] S. Pagès-Camagna et al., *X-ray Spectrometry* **35**, 141 (2006)
- [12] J. Castaing und M. Menu, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Physique* **10**, 587 (2009)
- [13] I. Reiche et al., *Spectrochimica Acta B* **59**, 1657 (2004)
- [14] P. Milota et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **266**, 2279 (2008)
- [15] I. Reiche et al., *Appl. Phys. A.* **83**, 169 (2006)
- [16] L. De Viguerie et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6125 (2010)
- [17] O. Scharf et al., *Analytical Chemistry* **83**, 2532 (2011)
- [18] B. Kanngießner, W. Malzer und I. Reiche, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B* **211**, 259 (2003)
- [19] I. Reiche et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 1715 (2012)

DIE AUTORIN

Ina Reiche studierte Chemie und Kunstge- schichte u. a. an der FU Berlin, promo- vierte 2000 und habilitierte 2009 an der Universität Pierre und Marie Curie Paris VI (UPMC) in Materialwissenschaften bzw. Analytischer Chemie. Sie ist Forschungsdi- rektorin im Centre National de Recherche Scientifique (CNRS) und Mitgründerin des Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS) des CNRS und der UPMC, wo sie eine Arbeitsgruppe mit dem Thema Langzeitentwicklung archäologischer Materialien leitet. Zu ihren Forschungsstationen gehören neben dem CNRS auch das Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin, das Forschungslabor der französischen staatlichen Museen (C2RMF) in Paris und das MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam. Sie erhielt 2006 den JungwissenschaftlerInnen-Preis der Europäischen Rönt- genspektrometrie-Gesellschaft (EXSA).

