

# Zerstörungsfreie Analytik zur Überwachung von metallischen Kunstwerken und historischen Handschriften

W. Faubel, S. Heißler, H. Klewe-Nebenius, E. Willin, IFIA

## Einleitung

Denkmäler, Bücher oder historische Handschriften sind heute zunehmenden Angriffen durch atmosphärische Verunreinigungen ausgesetzt. Im Fall der Patina auf Bronzemonumenten wird nicht nur das Aussehen, sondern zunehmend auch das metallische Substrat in Mitleidenschaft gezogen, was langfristig zur Zerstörung der wertvollen, meist im Freien stehenden Denkmäler führt. Originale, historisch wichtige Handschriften werden zwar standardmäßig in allen Bibliotheken der Welt in klimatisierten Räumen aufbewahrt. Trotz aller Maßnahmen ist ihre Alterungsbeständigkeit je nach ursprünglicher Herstellungsart und Lagerungsbedingung aber oft begrenzt. Deshalb suchen Restauratoren und Bibliothekare in aller Welt nach Methoden, um diese historisch wertvollen Objekte vor dem Verfall zu bewahren. Zu ihrer Konservierung muss der Zustand der Oberflächen des betreffenden Objektes bekannt sein. Hierzu müssen derzeit immer noch relativ große Proben entnommen werden, was zu einer zusätzlichen Schädigung und dem Verlust historischer Substanz führt.

So haben zum Beispiel umfangreiche Patina-Untersuchungen für das Bronzemonument von Kaiser Josef II. in Wien gezeigt [1], dass die vorwiegenden kristallinen Kupfer-Korrosionsprodukte Brochantit und Antlerit sind. Vergleicht man allerdings pulverförmige Patinaproben von unterschiedlichen Stellen des Monuments, so findet man merkliche Mengen an Chalkanthit in

bestimmten Oberflächenbereichen. Das Auftreten dieser Verbindung gilt allgemein als Anzeichen für eine drohende oder bereits vorliegende Schädigung der schützenden Patina, während reine Brochantit-Bereiche als Schutz für das System Metall/Patina angesehen werden.

Verhornungen sind ein häufiges Schadensbild an Pergamentdokumenten, welche die Benutzbarkeit solcher Handschriften oder Urkunden erheblich einschränken oder sogar unmöglich machen. Solche Verhornungen an Pigmenten entstehen häufig durch äußere Einflüsse, wie Hitze, Wasserschäden durch unkontrolliertes Quellen mit anschließender Austrocknung, oder auch durch mikrobiellen Befall. So galt es bei den Restaurierungsmaßnahmen der Erfurter Bibel (Ms.or.fol 1210-11, im Preußischen Kulturbesitz), den Einfluss von Harnstoff auf Pergament zu analysieren und seine Wirksamkeit als Ingredienz für die Restaurierungsmaßnahme zu bewerten [2].

Ganz aktuell berichtet die Financial Times Deutschland [3], dass „Deutsche Bibliotheken alarmierende Zahlen melden: Rund 60 Millionen Bücher gelten als nicht mehr benutzbar, weil ihr Papier zu brüchig ist. Etwa 80 Prozent der Forschungsliteratur seien auf „saurem“ Papier gedruckt und dadurch mittelfristig von Zerstörung bedroht“.

Daher ist die Entwicklung von Methoden zur zerstörungsfreien In-situ-Kontrolle von Veränderungen des Zustands irregulärer Oberflächen und Deckschich-

ten (Patina, Papier, Pergament, Buchmalereien oder Tintenhandschriften) von größtem Interesse. Mit Hilfe solcher Methoden lassen sich dann Testverfahren und Anwendungsmöglichkeiten für geeignete, speziell entwickelte „sanfte Konservierungs-Therapien“ für ausgewählte Teile eines Kunstobjektes, zum Schutz von technischen Metallobjekten oder Büchern ableiten.

## Analytische Methoden

### Klassische Methoden

Zur Untersuchung von Patina und historischen Handschriften werden unterschiedliche analytische Methoden eingesetzt, wie z.B. Röntgenbeugung, Atomabsorptions-Spektroskopie, Infrarot-/Raman-Spektroskopie oder die röntgenstrahl-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Augerelektronen-Spektroskopie (AES). Diese Methoden sind zwar z.T. in der Lage, zwischen verschiedenen chemischen Komponenten zu unterscheiden. Sie sind jedoch häufig sehr aufwendig und erfordern insbesondere eine Probenentnahme vom Originalobjekt sowie oftmals eine umfangreiche Probenpräparation.

### Zerstörungsfreie Methoden

Die photoakustische Spektroskopie (PAS) und die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PTDS) bieten Möglichkeiten zur kontaktlosen zerstörungsfreien Bestimmung globaler Parameter (Änderungen optischer bzw. thermischer Eigenschaften wie z.B. Absorption, unterschiedlicher

Dichten oder Porositäten, chemischer Zusammensetzung oder Schichtung) von oberflächennahen Schichten eines Festkörpers. Diese Methoden lassen sich so modifizieren, dass sie in situ für atmosphärisch korrodierte Festkörperoberflächen einsetzbar werden.

Da photoakustische/photothermische Experimente zunächst im Wesentlichen globale Parameter oberflächennaher Schichten der Festkörper liefern und keine direkten analytischen Aussagen machen können, ist es notwendig, diese Daten bzgl. solcher chemischer und struktureller Eigenschaften zu kalibrieren, die den Zustand und ggf. dessen Änderungen der untersuchten Systeme beschreiben.

### Photothermische Ablenkungs- und photoakustische Spektroskopie

Das photothermische Messprinzip ist außerordentlich einfach

und beruht auf der thermischen Umsetzung des Lichts von Lasern oder konventionellen Lampen durch die zu untersuchende Substanz. Die Absorption von Strahlung erhöht die innere Energie eines Moleküls. Der absorbierte Energieanteil wird zum größten Teil in Form von potentieller Energie zur Anhebung eines Valenzelektrons in einen energetisch höheren Zustand verbraucht. Im Falle strahlungsloser Desaktivierung verwandelt sich dieser Energiebetrag in kinetische Energie und verteilt sich auf alle Freiheitsgrade der Rotation, Schwingung und Translation des Moleküls. Diese Anregungsenergie wird über strahlungslose Relaxation auf die Umgebung eines Moleküls – dies kann ein Feststoff, ein Gas oder ein Lösungsmittel sein – übertragen und führt zu einer Temperaturerhöhung, die mit geeigneten Temperatursensoren nachgewiesen wird.

An dieser Stelle soll auf die photothermische Ablenkung (engl.: Photothermal Deflection Spec-

trosopy PTDS) und die Fast-Fourier-Infrarot-/photoakustische Spektroskopie FTIR/PAS näher eingegangen werden (Abb. 1):

Ein modulierter Anregungs-(Pump-)Lichtstrahl wird an der Oberfläche absorbiert und bewirkt somit eine periodische Erwärmung der Probe. Die Wärme breitet sich in die Probe hinein aus und diffundiert wiederum zur Oberfläche zurück, wobei sie auf das angrenzende Gas (hier Luft) übertragen wird. Für die Bestimmung dieser lokalen, temperaturabhängigen Dichteoszillation der Luft werden zwei Detektionsprinzipien angewendet:

- (1) Bei der photothermischen Ablenkung wird die Temperaturänderung durch einen Messstrahl (Probelaser) nachgewiesen, der oberhalb der Probenoberfläche die erwärmte Region durchquert (Abb. 1a). Die infolge des Brechungsindex-Gradienten der darüber stehenden Luft bewirkten periodischen Ablen-

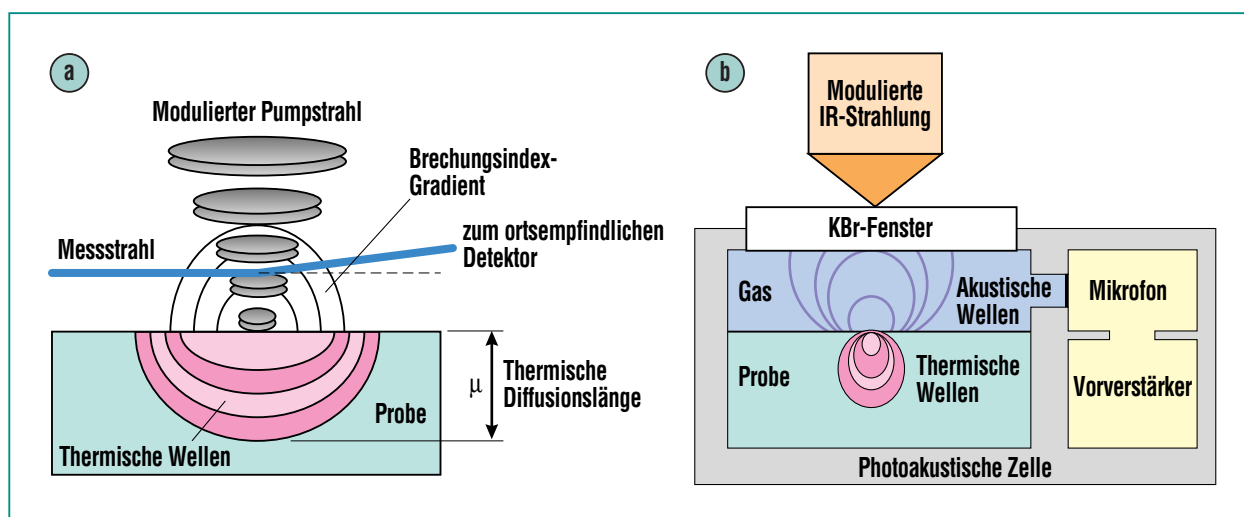


Abb. 1: Prinzip der photothermischen Ablenkungs-Spektroskopie (a, links) und der photoakustischen Spektroskopie (b, rechts).

kungen des Probestrahls werden mit einem positionsempfindlichen, optischen Detektor registriert.

- (2) Bei der Photoakustik wird in einer mit Helium gefüllten photoakustischen Zelle mit einem Mikrofon die von den thermischen Wellen bewirkte zeitliche Druckänderung gemessen (Abb. 1b). Da mit beiden Detektionsvarianten nur Signale nachgewiesen werden, die innerhalb der thermischen Diffusionslänge erzeugt werden, erlauben diese Methoden eine Unterscheidung zwischen der Oberfläche und den darunter liegenden Schichten eines Festkörpers und sogar deren chemische Charakterisierung bei Verwendung einer Infrarotlichtquelle als Pumpstrahl (FTIR-Fingerprintspektren).

## Anwendungen

### *Kupfer- und Bronzeobjekte*

Um eventuelle Schädigungen an Bronzemonumenten oder anderen metallischen Objekten bereits im Anfangsstadium zu entdecken, wäre es von großem Vorteil, Hinweise darauf ohne direkten Eingriff in das Objekt in Form einer regelmäßigen Überwachung bzw. Kontrolle zu erhalten und daraufhin ggf. genauere Untersuchungen an Einzelproben mit spezifischen Labor-Analysemethoden durchzuführen. Hierzu ist die Entwicklung von Methoden zur zerstörungsfreien In-situ-Kontrolle von Veränderungen des Zustands irregulärer Oberflächen und Deckschichten (Metall-Ober-

fläche, Patina und evtl. Schutzschichten) erforderlich.

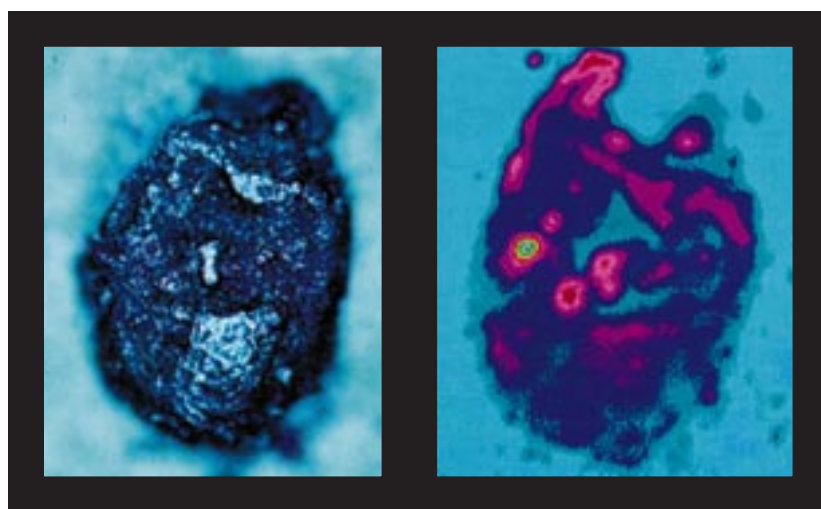
Mit der PTDS lassen sich Strukturen unterschiedlicher thermischer Eigenschaften auf und unterhalb der Oberfläche nachweisen [1]. So weisen z.B. der Atmosphäre ausgesetzte Kupfer- oder Bronzeobjekte in der Patinaschicht oftmals schwarze Einlagerungen aus der Atmosphäre (Staub, Ruß etc.) auf, deren Strukturen und Einflüsse auf die Patina noch wenig untersucht sind. In Abb. 2 ist ein optisches Bild (links) eines solchen schwarzen Einschlusses auf der Außenseite der Patina mit dem entsprechenden PTDS-Bild (rechts) verglichen. Letzteres zeigt eine deutlich größere Ausdehnung der thermischen Struktur des Einschlusses im Vergleich zum optischen Bild.

Die chemische Charakterisierung einer natürlichen Patina (Cu-Dachblech des Stockholmer Rathauses), die zum Schutz gegen Korrosion mit einem Inctalac-Polymer überzogen wurde, zeigt

das Fourier-Transform-Infrarot-/photoakustische Spektrum in Abb. 3 [4]. Die Variation der Modulationsfrequenz gestattet einen Blick unter die Inctalac-Schutzschicht.

### *Die Restaurierung der Erfurter Bibel – Untersuchungen zum Einfluss von Harnstoff auf Pergament*

Pergament fand seit dem zweiten Jahrhundert v. Chr. Verwendung als Beschreibstoff, da es aufgrund seiner extrem hohen Haltbarkeit und der vielfältigen positiven Eigenschaften wie Opazität, heller Farbe, hoher Affinität für Tinten und Farbstoffe und glatter Vorder- und Rückseite hervorragend zum Schreiben geeignet ist. Später wurde es durch Papier ersetzt. Beide weisen große Empfindlichkeiten gegenüber äußeren Einflüssen wie Wärme und sehr trockene Lagerungsbedingungen, plötzliche hohe Hitzeeinwirkung sowie Sonnenlicht- und UV-



**Abb. 2: Optisches (links) und photothermisches (rechts) Bild eines sichtbaren Einschlusses („black spot“) auf der Patina des Kupferdachs vom Stockholmer Rathaus.**

Einstrahlung aber auch – und das ist von besonderer Bedeutung – Wasserschäden auf.

Im Falle der Erfurter Bibel (Ms.or.fol.1210-11, im Besitz der Staatsbibliothek zu Berlin – Preußischer Kulturbesitz) liegt ein solches sowohl durch Hitze als auch durch Wasser erzeugtes Schadensbild vor (Abb. 4). Die zwei-bändige Pergamenthandschrift aus dem Jahre 1348 mit insgesamt 1068 Blatt und einem Format von ca. 63 x 47 cm weist aufgrund eines Hitze- und Wasserschadens extreme Verbräunungen, Deformierungen und Verklebungen auf.

Eine Restaurierungsmethode zum Weichen und Trennen verhornter Pergamente stellt die Applikation von wässrigen oder al-

koholischen Harnstofflösungen in Konzentrationen von ca. 3-10% (g/g) dar. Diese wird seit den 1960er Jahren häufig angewendet, wenngleich sie nicht unumstritten ist.

Photothermische Aufnahmen konnten zeigen, dass es auch auf der Oberfläche mit Harnstoff behandelter Pergamente zu deutlichen Inhomogenitäten kommt (Abb. 5). Erklären lassen sich diese außer durch den ungleichmäßigen Auftrag selbst auch durch ein ungleichmäßiges Auskristallisieren des Harnstoffs beim Abdampfen des Lösungsmittels. Durch Unebenheiten des Pergaments können Kristallisationskeime entstehen, an denen die weitere Auskristallisierung verstärkt stattfindet. Bei einer Trocknung

zwischen Löschkarton ist die inhomogene Auftrocknung noch deutlicher als bei einer Trocknung an der Luft. Lichtmikroskopische Aufnahmen konnten die Auskristallisierung auf der Oberfläche des Pergaments verdeutlichen. Beobachtete Erfolge durch Harnstoffbehandlungen sind folglich eher auf die Wirkung des Lösungsmittels Wasser bzw. Wasser/Alkohol, auf extrem hohe Konzentrationen oder auf sehr lange Einwirkungszeiten zurückzuführen. Bei der Restaurierung der Erfurter Bibel wurde daher vollständig auf die Verwendung von Harnstoff oder anderer weichender Substanzen verzichtet [2]. Nach einem kontrollierten Befuchtungs-, Spann- und Trocknungsprozess konnte in allen Bereichen eine zufrieden stellende

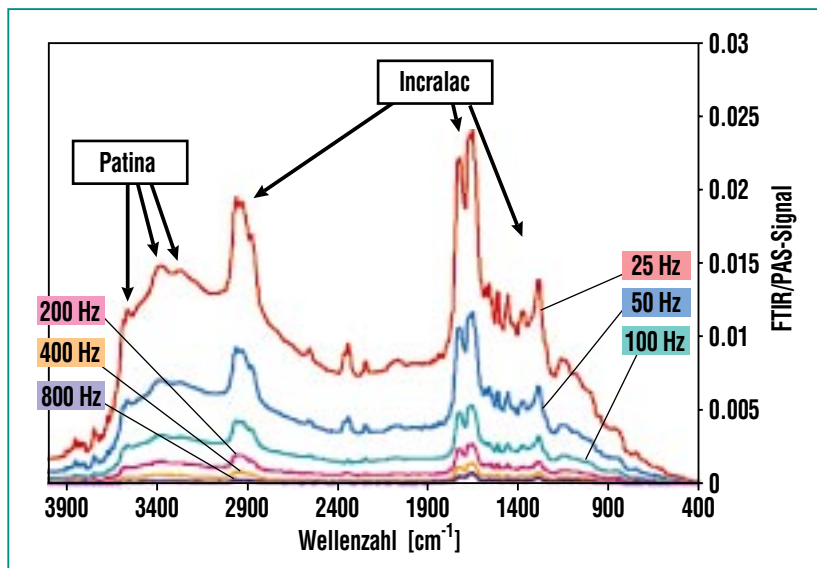
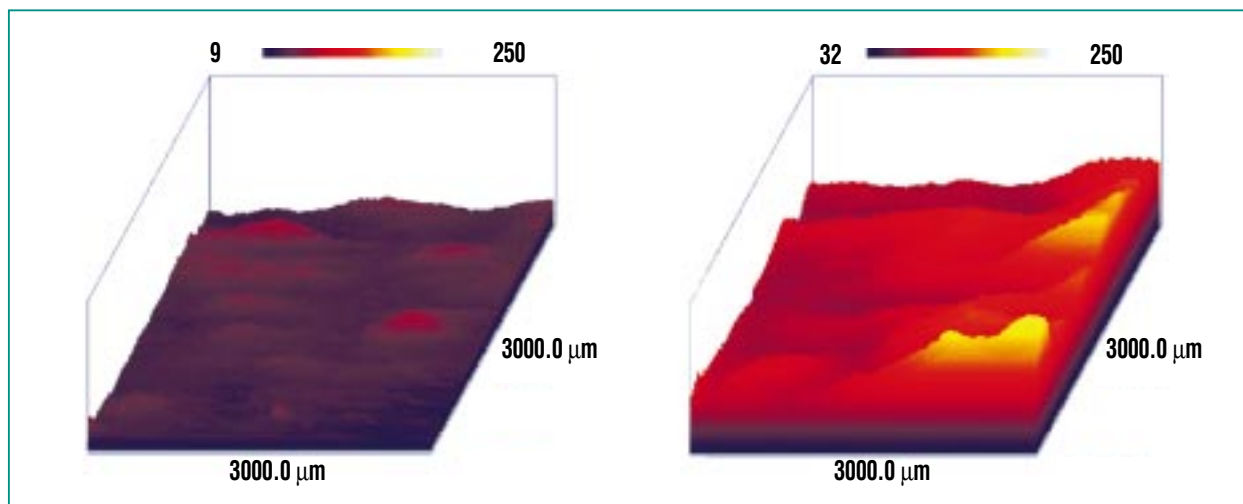


Abb. 3: FTIR/PAS-Tiefenprofil einer mit Incralac überzogenen Patina, wobei die mit verschiedenen Frequenzen aufgenommenen Spektren jeweils aus einer anderen Tiefe der Schicht stammen. In den Spektren kann deutlich zwischen den verschiedenen O-H-Absorptionsbanden der Patina (3588 bzw. 3580, 3402 und 3278  $\text{cm}^{-1}$ ) und den C-H (2988  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O (1744  $\text{cm}^{-1}$ ) und C-O-C (1242 und 1186  $\text{cm}^{-1}$ ) Banden der aufgetragenen Incralac-Schutzschicht unterschieden werden.



Abb. 4: Kopf (Ms.or.fol. 1211) vor und nach der Restaurierung, siehe Text (Reproduktion mit Genehmigung der Staatsbibliothek zu Berlin).





**Abb. 5: Photothermische Aufnahme der unbehandelten Probe Z1 0/5 (links) und der behandelten Probe Z1 24 (rechts).**

Zunahme der Flexibilität verzeichnet werden. Die Deformationen waren vollständig beseitigt, eine Abnahme der Verbräunungen ist bemerkbar und die Lesbarkeit ist signifikant gestiegen wie in Abb. 4 zu sehen ist.

### Ausblick

Derzeit werden von uns auch moderne Gemälde, wie z.B. ein Siebdruck von Andy Warhol, untersucht. Der Siebdruck weist aufgrund eines Wasserschadens im oberen rechten Bereich starke Wellen auf. Er wurde mit speziel-

len Lösungsmitteln behandelt, anschließend kontrolliert befeuchtet. Nach der Trocknung konnten visuell keine Oberflächen- und Farbveränderungen festgestellt werden. Photothermische Untersuchungen werden herangezogen, um mögliche morphologische Veränderungen der Farboberfläche, die nach der Restaurierung visuell nicht feststellbar sind, zu detektieren [5]. Die Messung kann zum Beschreiben von restauratorischen Maßnahmen dienen. Bei dieser Arbeit handelt es sich um erste Versuche, Veränderungen von farbigen

Oberflächen mit Hilfe von photothermischen Messungen zu verfolgen. Die chemische Referenzanalytik für Gemälde mit Pigmentfarben und historischen Handschriften wird derzeit an der Synchrotronstrahlenquelle (ANKA) mit Mikro-Röntgenfluoreszenz-Strahlung durchgeführt [6]. Dies alles verlangt eine enge Zusammenarbeit von Restauratoren und Naturwissenschaftlern, um die Ergebnisse sinnvoll auszuwerten.

### Literatur

- [1] *Development of a New Non-destructive Method for Analysis of the Atmospheric Corrosion and Corrosion Protection of Copper and Copper Alloys*, EC-Program "Environment and Climate", Project ENV4-CT95-0098, Research Report No. 10 (1999) und: W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, P. Misaelidis, B. Pichler, A. Vendl, *Italian Society for Non-Destructive Testing Monitoring Diagnostics (AIPnD)*, Art 99, Vol. 1 (1999) 233-246
- [2] J. Vervoort, E. Bartelt, W. Faubel, S. Heissler, E. Willin, A. Pataki, G. Banik, *Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6521 (2001)*
- [3] *Financial Times Deutschland*, Do, 28.08.2003, Seite 28
- [4] W. Faubel, S. Heissler, R. A. Palmer, *AIP, Rev.Sci. Instr.* 74 (2003) 331-333
- [5] M. Ritter, *Restaurierung beschädigter Siebdrucke auf Papier*, Diplomarbeit, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart (2002).
- [6] S. Staub et al., *dieses Heft*.