

Untersuchung von Materialproben aus Gemälden mit 3D- Synchrotron Röntgen- Mikrotomografie

ESTER FERREIRA

Mit den Forschungen auf dem Gebiet der 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie hat SIK-ISEA methodisches Neuland betreten und zugleich dazu beigetragen, das Wissen zu den Vorgängen beim chemischen Zerfall von Farbschichten zu vermehren.

Im Jahr 2007 hat die Abteilung Kunsttechnologie begonnen, das gemalte Frühwerk von Cuno Amiet (1868–1961) zu untersuchen. Neben Werkstattpraxis, Arbeitsprozessen und Malmaterialien werden auch Veränderungen untersucht, die gelegentlich an den Oberflächen von Amiets Gemälden festzustellen sind, sowie die dabei zugrunde liegenden chemischen Zerfallsprozesse.

Für die Bearbeitung komplexer analytischer Fragen müssen den Gemälden an geeigneten Stellen winzige Materialproben entnommen werden. Der typische Durchmesser einer solchen Probe beträgt weniger als 500 Mikrometer; sie ist in der Regel also kleiner als ein in diesem Text gedruckter Punkt. Die etablierte kunsttechnologische Methode zur Analyse von Materialproben aus Gemälden kennt zwei Gruppen von Vorgehensweisen: Die eindimen-

sionalen (bzw. punktuellen) und die zweidimensionalen (bzw. bildgebenden) Verfahren. Mittels punktuellen chemischen Analysen kann die Zusammensetzung einer Materialprobe sehr genau charakterisiert werden. Um Grösse, Form und Verteilung einzelner Komponenten innerhalb einer Probe im originalen Kontext zu erfassen, braucht es die zweite Dimension (Ebene). Hierzu wird Probenmaterial eingebettet und in einer Schnittfläche bei starker Vergrösserung betrachtet. Die Kombination von ein- und zweidimensionalen Verfahren ist äusserst wertvoll und heute Standard.

Im Rahmen unserer Untersuchung hochkomplexer Zerfallsprozesse schienen Verteilung, Grösse und Form von Komponenten innerhalb einer Probe mit einer einzigen Schnittfläche jedoch nur unzulänglich repräsentiert.¹ Als im Jahr 2006 das Paul Scherrer Institut (PSI) in Villigen an seiner «Synchrotron Lichtquelle Schweiz» ein entsprechendes Gerät auch externen Forscherinnen und Forschern zugänglich machte, entschlossen wir uns, mit der zerstörungsfreien 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie, einem auf dem Gebiet der Kunsttechnologie noch nicht bekannten Verfahren, den Zugang zur dritten Dimension zu suchen. Wir vermuteten nämlich, dass es gelingen müsste, den winzigen Materialproben auf diesem Weg Informationen zu entlocken, die mit herkömmlichen kunsttechnologischen Analyseverfahren nicht zu erschliessen sind.

Elektrisch geladene Teilchen senden Licht aus, wenn sie sich auf einer gekrümmten Bahn bewegen. In der Synchrotron Lichtquelle des PSI bewegen sich Elektronen annähernd mit Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn mit einem Umfang von 288 Metern. Insgesamt 350 Magnete bündeln den Elektronenstrahl immer wieder aufs Neue und halten ihn auf seiner gebogenen Bahn, während Beschleunigungskavitäten dafür sorgen, dass er seine Geschwindigkeit behält. Das Synchrotronlicht wird tangential zur Bahn abgestrahlt. An insgesamt 21 um die Kreisbahn herum angeordneten sogenannten Strahllinien untersuchen Forschende mit Hilfe des abgestrahlten Synchrotronlichts die Eigenschaften unterschiedlichster Materialien. Eine davon, die TOMCAT-Strahllinie (Tomographic Microscopy and Coherent Radiology Experiments), bietet die Möglichkeit der 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie (Abb. 1).

Voraussetzung für die Benutzung eines Untersuchungsgeräts am PSI ist die Bewerbung mit einem Forschungsplan und dessen Bewilligung durch ein externes Fachgremium. Erfolgreiche Bewerber erhalten sogenannte Schichten zugeteilt, bestimmte Zeitspannen am Gerät, und technische Unterstützung für die Dauer ihrer Schichten. Über unsere erfolgreich beantragte und im August 2007 mit gutem Erfolg durchgeführte Pionierstudie, bei der wir erste Erfahrungen mit der Mikrotomografie von Farbproben machen konnten, wurde im SIK-ISEA Jahresbericht 2007 (S. 76–78) bereits informiert. Seither haben wir gemeinsam mit dem Amsterdamer Naturwissenschaftler Prof. Jaap Boon drei weitere Gesuche für die Fortsetzung der Untersuchung ausgearbeitet, die entsprechende Gerätezeit vom PSI bewilligt bekommen und in zwei Fällen bereits genutzt. Inzwischen hat sich die Pionierstudie zu einem fundierten Forschungsprojekt entwickelt, das im Focus Project «Kunsttechnologie» «Malerei zu Beginn des 20. Jahrhunderts» einen wichtigen Platz einnimmt. Die dritte, soeben bewilligte Schicht am PSI wird 2010 wahrgenommen werden können und unsere Forschungen weiter vorwärts bringen.

Der bereits erwähnte Experte Prof. Jaap Boon ist für das Institut für Atom- und Molekülphysik (AMOLF) in Amsterdam tätig, das zur niederländischen Stiftung für Material-Grundlagenforschung (FOM) gehört. Auf dem Gebiet der Kunsttechnologie hat er sich im Rahmen zweier niederländischer Forschungsprogramme² einen Namen gemacht, die zwischen 1995 und 2006 der Untersuchung von Technologie und Zerfall historischer Künstlerfarben auf molekularer Ebene gewidmet waren und zahlreiche Dissertationen sowie eine Reihe



1



2



3

Abb. 1
Aussenansicht der TOMCAT-Strahllinie der
Synchrotron Lichtquelle Schweiz (SLS),
im Paul Scherrer Institut (PSI), Villigen.

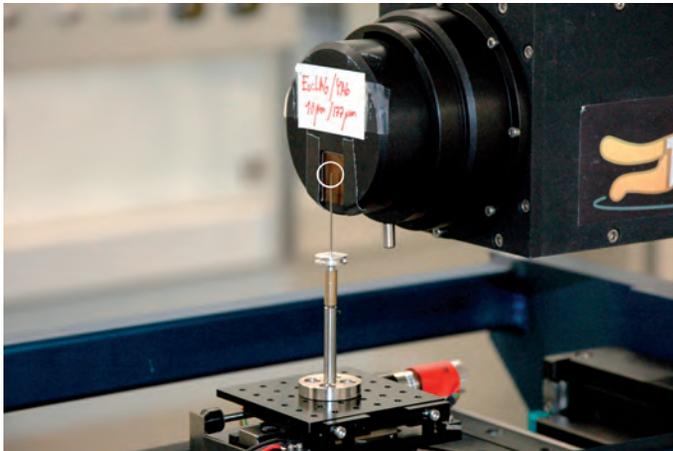
Abb. 2
Dr. Ester Ferreira im Kontrollraum der Strahllinie.

Abb. 3
Prof. Jaap Boon an der Strahllinie.

bedeutender Publikationen hervorgebracht haben. Unsere nun schon zwei Jahre währende informelle Zusammenarbeit mit Jaap Boon im Rahmen unseres Projekts zur 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie von Proben aus Gemälden wird ab 2010 für die weitere Dauer des Projekts in eine vertraglich geregelte Teilzeitanstellung übergehen. In diesem Rahmen wird er unserem Forschungsprojekt auch in Zukunft wichtige Impulse geben können. In seinem Amsterdamer Labor ist uns überdies ein wichtiges Spezialgerät zur Oberflächenbearbeitung von Materialproben zugänglich.

Für die mikrotomografische Untersuchung wird die Materialprobe so, wie sie aus dem Gemälde kommt, also ohne jede Vorbehandlung, auf einer Nadelspitze befestigt (Abb. 4). Mit Synchrotron-Strahlung werden hochaufgelöste Röntgenaufnahmen der Probe erstellt, wobei Nadel und Probe nach jeder Aufnahme um den Bruchteil eines Grades gedreht werden, so lange, bis eine Drehung um 180° stattgefunden hat. Die 2D Bilddaten werden dann zu einem räumlichen 3D Abbild der ganzen Probe zusammengerechnet, welches Unterschiede in der Materialdichte mit einer maximalen Auflösung von 350 Nanometer (0,00035 Millimeter) präzise wiedergibt. Mithilfe einer Spezialsoftware kann die tomografierte Probe nicht nur von allen Seiten betrachtet, sondern auch in jeder beliebigen Schnittebene im Innern untersucht werden (Abb. 8 und 9). Erst für die anschliessende chemische Charakterisierung wird die Originalprobe manipuliert, wobei mit Hilfe des virtuellen Abbilds nun sehr gezielt ein geeigneter Querschnitt ausgewählt und als Schnittebene präpariert werden kann. Die Ergebnisse der Analysen wiederum helfen bei der Interpretation des dreidimensionalen Abbilds. Im Verlauf unserer bisherigen Arbeit hat sich allmählich das Potenzial der 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie für das Verständnis der inneren Struktur von Malschichten und ihrer Zerfallsprozesse gezeigt. Das nun folgende Fallbeispiel soll dieses Potenzial illustrieren.

Gegenstand der Untersuchung war die Grundierung des Gemäldes *Winter in Oschwand* (1907) von Cuno Amiet (Abb. 5). Die Grundierung ist auf den Spannrandern des Gemäldes, wo sie nicht von Farbe bedeckt ist, gut sichtbar: Sie ist weiss, mehrschichtig und lässt an ihrer Oberfläche viele kleine, hervortretende Klümpchen erkennen (Abb. 6 und 7), die sich, wie wir vermuteten, in ihrem Inneren gebildet haben. Um mehr über dieses Phänomen und seine Konsequenzen für die Stabilität des Gemäldes zu erfahren, sollte die Zusammensetzung, Grösse und Form der Klümpchen untersucht werden sowie ihre Verteilung innerhalb der Grundierungsschicht in Relation zum Rissbild und zu den Fasern der Leinwand. Am linken Spannrand wurde der Grundierung eine Probe entnommen. Anschliessend an die Erstellung der Mikrotomografie am PSI folgten chemische Analysen im eigenen Labor. Dabei wurde als Bindemittel Öl, als farbgebendes Pigment basisches Bleicarbonat (Bleiweiss) und als Zusatzstoffe wenig Bariumsulfat und Zinksulfid (Lithopone) sowie ein Tonmineral nachgewiesen. Ferner wurden Aggregate von Bleicarboxylaten festgestellt, auch Bleiseifen genannt, die sich höchstwahrscheinlich durch eine Reaktion zwischen dem hydrolysierten Ölbindemittel und dem Bleiweiss gebildet haben. Solche Seifen sind innerhalb einer Grundierungs- oder Farbschicht relativ mobil. Wie in der hier untersuchten Grundierung offenbar geschehen, können sie sich zu Aggregaten zusammenfinden und an die Oberfläche der Schicht migrieren. Dank der Röntgen-Mikrotomografie, auf der sie sich infolge ihrer hohen Röntgendurchlässigkeit als dunkle Bereiche abzeichnen (Abb. 9, rote Pfeile), kann nun ihre Verteilung in der gesamten Probe nachvollzogen werden. Durch Einfärbung können sie optisch hervorgehoben und ihre Lage dadurch noch besser mit den an der Oberfläche der Probe sichtbaren Klümpchen und Mikrorissen verglichen werden (Abb. 10 und 11). Im vorliegenden Fall hat der Vergleich gezeigt, dass es sich bei einigen an der Oberfläche sichtbaren Klümpchen tatsächlich um Bleiseifenaggregate handelt. In der untersuchten Grundierung



4



5

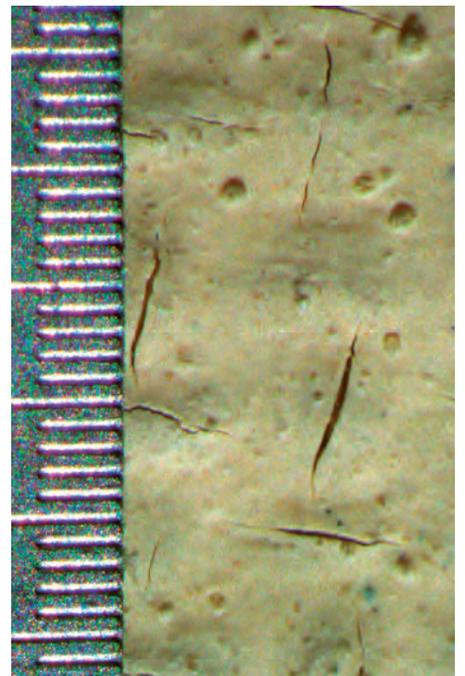
Abb. 4
Die Probe (durch weissen Kreis bezeichnet) auf ihrem speziell angefertigten Probenhalter.

Abb. 5
Cuno Amiet, *Winter in Oschwand*, 1907, ölhaltige Farbe auf grundierter Leinwand, 60,5 x 54,5 cm, Privatbesitz

Abb. 6
Ausschnitt von *Winter in Oschwand*, Mitte links. Ganz links ist der auf den Keilrahmen genagelte, grundierte Spannrand sichtbar, dem die in Abb. 7 gezeigte Probe entnommen wurde.



6



7

Abb. 7
Detail des grundierten Spannrandes von *Winter in Oschwand* bei starker Vergrößerung. An der Oberfläche sind zahlreiche Klümpchen sichtbar. Die kleinste Einheit des mitfotografierten Massstabs beträgt 100 Mikrometer (1/10 Millimeter). Die Probe hat eine Ausdehnung von 10–50 Mikrometer.

scheint ausserdem eine Beziehung zwischen Bleiseifenaggregaten und Mikrorissen zu bestehen. Die aufgrund dieser Ergebnisse formulierte Hypothese, dass ein Seifenaggregat einen Schwachpunkt in der Schicht darstellt, der wiederum den Ausgangspunkt für eine Rissbildung bietet, muss im Verlauf der weiteren Untersuchungen geprüft werden.

Unsere ersten Tests haben gezeigt, dass dichte anorganische Pigmente und Füllstoffe und weniger dichte organische Bindemittel und Zerfallsprodukte sich mit Hilfe der 3D-Synchrotron Röntgen-Mikrotomografie in geeigneter Weise kontrastieren lassen und auf 0,35 Mikrometern genau abgebildet werden können. Auch von bleihaltigen Proben wie der oben besprochenen, die eine extrem hohe Strahlenenergie benötigen (38 keV), können aussagekräftige Tomografien erstellt werden. Einzelne Komponenten und Hohlräume können lokalisiert werden. Die Form von Seifenaggregaten kann dargestellt und in räumlicher Relation zu Leinwandfasern oder Mikrorissen betrachtet werden, wodurch Schlussfolgerungen bezüglich der Entstehungsmechanismen und des Migrationsverhaltens dieser Seifen sowie bezüglich der Konsequenzen solcher Vorgänge für die Stabilität eines Gemäldes möglich werden.

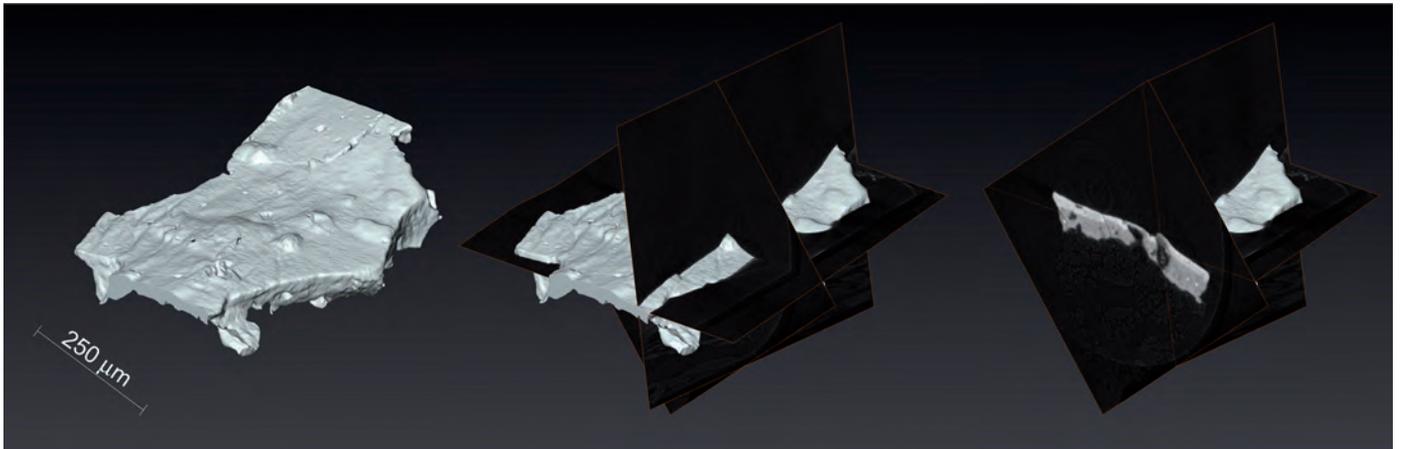
Bis dato haben wir rund 20 einzelne Proben auf diese Weise untersucht. Einige Zwischenergebnisse wurden bereits publiziert.³ Ergebnisse sind auch an verschiedenen internationalen Fachtagungen der Bereiche Kunsttechnologie, Konservierungswissenschaft und Optik präsentiert worden und auf ausgezeichnete Resonanz gestossen.⁴ Der weitere Verlauf dieses innovativen Forschungsprojekts wird von der kunsttechnologischen und konservierungswissenschaftlichen Fachwelt mit Spannung verfolgt.

1 Ester S. B. Ferreira, Jaap J. Boon, Jerre van der Horst, Nadim C. Scherrer, Federica Marone und Marco Stambanoni, «3D Synchrotron X-ray Microtomography of Paint Samples», in: *O3A: Optics for Arts, Architecture and Archeology II*, herausgegeben von Luca Pezzati und Renzo Salimbeni, Proceedings of SPIE Vol. 7391 (SPIE, Bellingham, WA, 2009), 72910L-1.

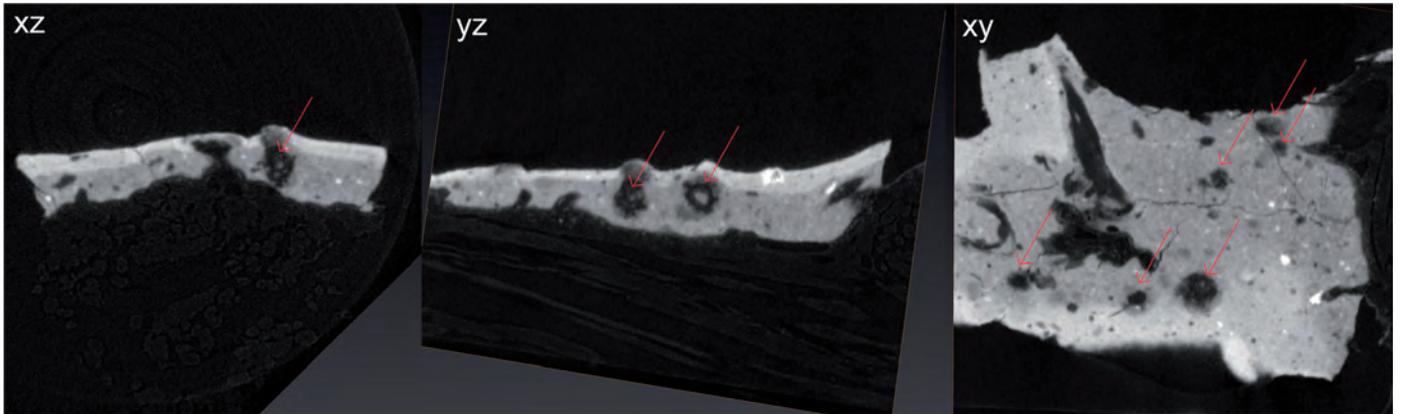
2 Es handelt sich um die von der niederländischen staatlichen Stiftung für Naturwissenschaftliche Forschung (NWO) durchgeführten Forschungsprogramme «MOLART» (1995–2002) und «De Mayerne» (2001–2006).

3 Ester S. B. Ferreira et al., 2009 (wie Anm. 1).

4 Fachtreffen *Picture Meeting* des Instituut Collectie Nederland (ICN) in Amsterdam (April 2009); Internationale Tagung über zerstörungsfreie und mikroanalytische Verfahren für die Untersuchung von Kunst- und Kulturgut (TECHNART) in Athen (April 2009); Jahrestagung der internationalen *Society of Photographic Instrumentation Engineers (SPIE Europe)* zum Thema *Optics for Arts, Architecture and Archeology (O3A)* in München (Juni 2009); Interdisziplinäres Symposium über 3D-Mikroskopie (SSOM) in Interlaken (Juli 2009); Tagung *Studying Old Master Paintings – Technology and Practice* der National Gallery London (September 2009).



8



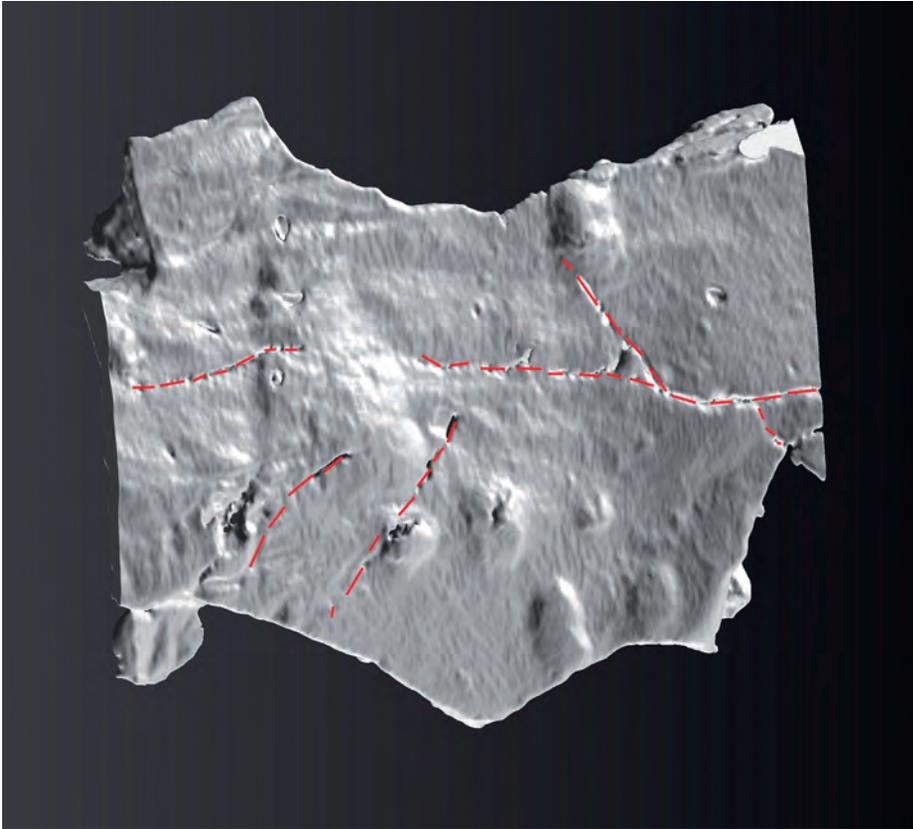
9

Abb. 8
3D-Röntgentomografisches Bild der Probe.
Das Innere der Probe kann nach ihrer Erfassung
durch eine Spezialsoftware über jede Schnitt-
ebene betrachtet werden.

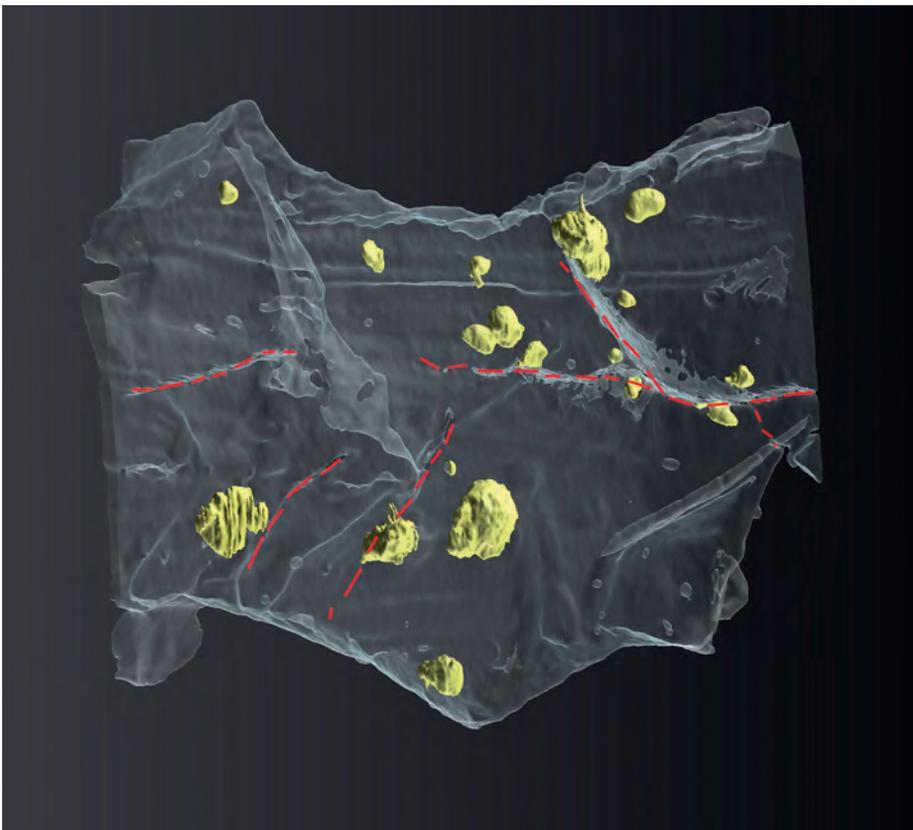
Abb. 9
Virtuelle Schnitte durch die Probe sind in jeder
Richtung und in jedem Winkel möglich.
Gezeigt werden Schnitte in xz-, yz- und xy-Richtung,
die mit den in Abb. 8 angegebenen Schnitten
korrespondieren. Gut zu erkennen ist die Verteilung
der Bleiseifenaggregate (rote Pfeile).

Abb. 10
Oberfläche der Probe; die roten Linien bezeichnen
Mikrorisse in der Schicht.

Abb. 11
Die Einfärbung der Bleiseifenaggregate (gelb)
und der Mikrorisse (rot) zeigt ihre räumliche Nähe
auf und legt die Vermutung nahe, dass die
Aggregate Ausgangspunkte für die Rissbildung sind.



10



11