

DIPLOMARBEIT

Mikro-Röntgendiffraktometrie an Malschichten historischer Gemälde

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums

Chemie und Technologie der Materialien

eingereicht von

Florian Wilhelm Maximilian Bausch

Matrikelnummer 01163496

ausgeführt am Institut für Chemische Technologien und Analytik der Fakultät für Technische Chemie der Technischen Universität Wien

Betreuung Betreuer: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Schreiner Mitwirkung: Dipl.-Min. Dr. Klaudia Hradil

Wien, 07.06.2018

(Unterschrift Verfasser)

Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung5					
II.	Abkürzungsverzeichnis6					
III.	Zusammenfassung7					
IV.	Abstract					
1.	Einleitung und Motivation					
2.	Zielsetzung dieser Arbeit10					
3.	Theorie der Mikro-Diffraktometrie 11					
3.1.	Grundlagen der Röntgendiffraktion11					
3.1.2	L. Aufbau kristalliner Materie 11					
3.1.2	2. Verwendete Untersuchungsmethoden 12					
3.1.3	3. Geometrische Erklärung der Diffraktion 14					
3.2.	Pulverdiffraktion und Mikrodiffraktion16					
3.2.2	L. Grundlagen Pulverdiffraktometrie16					
3.2.2	2. Mikro-Diffraktion					
3.3.	Aufbau eines Röntgendiffraktometers 18					
3.3.2	I. Röntgenröhre					
3.3.2	2. Divergenzblende und Maske					
3.3.3	3. Erzeugung von monochromer Röntgenstrahlung 21					
3.3.4	Erzeugung eines Röntgenstrahls mit Mikrofokus 24					
3.3.5	5. Probenhalter					
3.3.6	5. Detektor					
3.4.	Unterschiede Parallelstrahl-/ fokussierender Spiegel					
3.4.2	L. Multilayerspiegel					
3.4.2	2. Vergleich der Optiken					
3.5.	Physikalische Grundlagen der Voruntersuchungen 30					
3.5.2	L. Rückstreuelektronenkonstrast (BE) 31					
3.5.2	2. Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX) 32					
3.6.	Systematik der Messungen					
4.	Experimenteller Teil					
4.1.	Probenauswahl, Präparation und Voruntersuchungen					
4.1.2	L. Probenpräparation					
4.1.2	2. Verwendete Instrumente der Voruntersuchungen					
4.2.	Probenbeschreibung durch Voruntersuchungen					

4.2.1	. Kopie nach Tintoretto, Mariä Verkündigung (Proben G233_01 und G233_04)
4.2.2	2. Darstellung des heiligen Andreas, Mitte 18. Jhd. (Probe G297a_a5)
4.2.3	B. Der Decius-Mus-Zyklus aus dem Liechtenstein Museum (Gartenpalais) in Wien
4.2.3	B.1. Decius Mus befragt die Haruspizien (Probe G48)
4.2.3	B.2. Decius Mus weiht sich dem Tode (Probe G49) 48
4.2.3	B.3. Decius Mus sendet die Liktoren aus (Probe G50) 52
4.3.	Messanordnung der Mikro-Röntgendiffraktometriemessungen
4.3.1	L. Systematik der Messungen
4.3.2	2. Konfiguration des Diffraktometers
5.	Ergebnisse
5.1.	Probe G233_01: Zinnoberrot, 50 μm Messbereichsabstand55
5.2.	Probe G233_04: Gips
5.3.	Probe G297a_a5: Detektion verschiedener Nebenphasen64
5.4.	Probe G48: Untersuchung der Schichtgrenze70
5.5.	Probe G49: Untersuchung Schichtabstand, Nebenphasen
5.6.	Probe G50: Untersuchung der Schichtgrenze
6.	Fazit und Ausblick
7.	Verzeichnisse
7.1.	Literaturverzeichnis
7.2.	Abbildungsverzeichnis
7.3.	Tabellenverzeichnis 89
8.	Anhang

I. Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Professor Manfred Schreiner für die Möglichkeit bedanken, die Diplomarbeit in diesem interessanten Themengebiet durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Klaudia Hradil für die Betreuung sämtlicher die Röntgendiffraktometrie betreffenden Aspekte dieser Arbeit, sowie die angenehme und produktive Atmosphäre im Röntgenzentrum der TU Wien.

Außerdem bedanken möchte ich mich bei Herrn DI Werner Artner für seine kompetente und stets freundliche Unterstützung in allen apparatetechnischen Fragen.

Weiterhin bedanken möchte mich allen weiteren Mitarbeitern des Röntgenzentrums, Prof. Berthold Stöger, Prof. Erich Halwax und Clemens Anzböck für ihre offenen Ohren und Ratschläge.

Ein besonderer Dank gilt Sonja Bimashofer für die Organisation insbesondere meines Bachelorstudiums und allen Studienfreunden, genannt seien Elias Bumbaris, Valentin Fuchs, Max Feuerstein, Maximilian Bartmann, Philomena Theuretzbacher und Konstantin Prosenz.

Vielen herzlichen Dank möchte ich meinen Eltern und meiner gesamten Familie aussprechen, die mich immer unterstützt haben.

II. <u>Abkürzungsverzeichnis</u>

BE	Rückstreuelektronen (back scattered electrons)
EDX	Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse
μ-XRD	Mikro-Röntgendiffraktometrie
ОМ	Optische Mikroskopie
PSD	Positionssensitiver Detektor
REM	Rasterelektronenmikroskop
REM/EDX	Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop
XRD	Röntgen-Diffraktion (Beugung)

Anmerkung: Im Text wird häufig von "schweren" und "leichten" Elementen gesprochen. Gemeint sind damit Elemente des Periodensystems mit hoher Ordnungszahl bzw. niedriger Ordnungszahl, z.B. Blei, Eisen oder Kupfer bzw. Sauerstoff, Kohlenstoff, aber auch Kalzium oder Silizium.

III. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden 6 Proben historischer Gemälde - davon 3 von Peter Paul Rubens – mit Mikro-Röntgendiffraktometrie (μ -XRD) im Labor untersucht. Die verwendeten Strahlquerschnitte wurden hierbei durch Beschneiden des Strahls unter Verwendung von Schlitzen auf eine Breite bis >100 μ m begrenzt. Es sollte untersucht werden, ob bei einem Laborgerät mit sehr geringen Spaltbreiten noch verwertbare Informationen zum Auftreten kristalliner Phasen in Malschichten erhalten werden können.

Das Hauptaugenmerk der Arbeit lag darauf, den Malschichtaufbau durch Abscannen der Probe in definierten Abständen (50 μ m bzw. 100 μ m) durch Röntgenbeugung abbilden zu können. Zur Optimierung der Messparameter wurden alle Messbereiche mit Parallelstrahlspiegel und fokussierendem Spiegel untersucht und die Resultate verglichen.

Allen untersuchten Proben konnte klar mindestens eine kristalline Phase zugewiesen werden, in der Regel zur Grundierung gehörend (Calcit, Kalziumsulfat-Dihydrat). Die dünnste, zusammenhängende Schicht, die detektiert werden konnte, war im Durchschnitt 30 µm dick und bestand aus Quecksilbersulfid (Zinnoberrot). Obwohl die chemische Analyse hohe Siliziumanteile in einigen Malschichten ergab, konnte keine silicathaltige Phase mit der verwendeten Technik detektiert werden.

Die räumliche Zuordnung der Diffraktionsdaten zu Messbereichen auf der Probe war mit fokussierendem Spiegel in der Regel präziser möglich, auf Kosten der Intensität der Reflexe. Bei dieser Optik wurden dominante Phasen aus einem anderen Messbereich bestenfalls dann nicht mehr detektiert, wenn sich der Fokus des Röntgenstrahls über 100 µm von der Grenze der Malschichten entfernt befand.

Großflächig aufgetragene Pigmente wie Bleiweiß, Eisenoxide (Hämatit) und Zinnoberrot konnten sehr gut detektiert werden, weitere Bestandteile wie Mennige und Aragonit nur mit sehr geringer Intensität. Für alle Proben der Gemälde von Peter Paul Rubens wurde Cerussit (Bleicarbonat) als Begleitphase der Bleiweißschichten gefunden, dies erweitert die durch andere Analysetechniken - wie z.B. Infrarot- oder Ramanspektroskopie, sowie Röntgenfluoreszenzanalyse - erzielbaren Informationen. In den Grundierungen der Rubens-Gemälde wurden keine Unterschiede bezüglich der kristallinen Phasen festgestellt, ausschließlich Calcit wurde detektiert.

IV. Abstract

This work comprises the analysis of six samples of historic paintings – including three by Peter Paul Rubens – by applying micro X-Ray diffraction (μ -XRD). It was examined whether useful XRD data of paint layers could still be obtained, if the beam width is limited to 100 μ m using laboratory equipment. The focus of this work was to represent the arrangement of the paint layers by XRD-data through measurements every 50 μ m or 100 μ m. To optimize the measuring parameters, all areas were detected using parallel and focusing mirrors and comparing the results.

At least one crystalline phase was detected for every sample, mostly parts of the ground, such as calcite and gypsum. The smallest coherent layer detected was on average 30 μ m thick and consisted of mercury sulfide. No phase containing silicon could be detected, although being a main component of some investigated areas, as shown by chemical analysis.

Area resolution of the obtained diffraction data was more precise using the focusing mirror, having less intensity on the downside. At best, no intensity was detected for areas containing strong X-Ray scattering elements that were more than 100 μ m away from the beam focus.

Pigments like lead white, hematite and vermilion could be detected very well, especially if applied in a coherent area. Other phases like vermilion and aragonite showed only very small intensities. The Rubens samples exhibited cerussite accompanied by the lead white phases, an information that adds to the information obtained by other methods, e.g. Raman/infrared spectroscopy or X-Ray fluoresecence spectroscopy. No differences could be detected regarding the groundings of the artworks by Rubens, all showing only calcite as crystalline compound.

1. Einleitung und Motivation

Am 15. November 2017 wurde das Gemälde "Salvator Mundi" von Leonardo da Vinci (1452–1519), geschaffen um 1500, für den Rekordpreis von rund 450 Millionen US-Dollar versteigert [1]. Dies war nur möglich, da mehrere Expertisen die Autorenschaft Leonardo da Vincis bestätigten, 1958 war das damals Boltraffio zugeschriebene Gemälde noch für 45 Dollar verkauft worden [2]. Somit beläuft sich der maximal erzielbare Wertzuwachs bzw. dessen Minderung am heutigen Kunstmarkt auf den Faktor 10⁷. Die Erstellung und Validierung von Verfahren zur Authentizitätsprüfung historischer Gemälde ist daher und aufgrund des hohen Interesses der Allgemeinheit solchen "Sensationsfunden" gegenüber von hoher Bedeutung.

Die diese Kaufentscheidungen stützenden Expertisen beinhalten stilistische, die Maltechnik betreffende Faktoren und Provenienzforschung, aber in zunehmendem Maße auch naturwissenschaftliche Analysen, um die Schlüsse der Kunsthistoriker mit "harten" Daten zu unterlegen [3]. Diese können unter anderem Auskunft über das Alter (C¹⁴-Analyse, Dendrochronologie) und die Herkunft (unterschiedliche Isotopenverteilungen der Abbaustätten) der verwendeten Materialien geben [4, 5].

In Einzelfällen können naturwissenschaftliche Methoden Ausschlusskriterien für die Echtheitsbestimmung von Kunstwerken definieren, so beispielsweise im Fall des Gemäldes "Rotes Bild mit Pferden", das von Wolfgang Beltracchi im Stil Heinrich Campendonks gefälscht und als dessen Werk verkauft wurde [6]. Beltracchi verwendete in diesem Fall kommerziell erhältliches Zinkweiß, das Spuren von Titan enthielt. Dieses konnte durch verschiedene analytische Verfahren identifiziert werden, aber erst die Bestimmung der kristallinen Struktur durch die Röntgendiffraktometrie ergab das Vorhandensein von Titandioxid in Rutil-Struktur, die 1914, dem proklamierten Entstehungsdatum des Werks, noch nicht synthetisiert wurde [7].

Für Echtheitsprüfungen ist neben der Bestimmung der verwendeten Materialien auch deren Position im Kunstwerk entscheidend. So konnte die Fälschung im Fall "Rotes Bild mit Pferden" nur dadurch sicher konstatiert werden, dass Titanweiß in Rutilstruktur in unteren Malschichten des Gemäldes nachgewiesen werden konnte. Wäre es in oberflächennahen Bereichen angetroffen worden, hätte es sich um später im Rahmen einer Restaurierung ergänzte Übermalungen handeln können [8].

Die Untersuchung kristalliner Phasen von Malschichten und deren Position erfolgt häufig an Synchrotronquellen, da hier eine sehr hohe Strahlintensität verfügbar ist, die es ermöglicht die sehr kleinen, entnommenen Probenquerschnitte mit hoher räumlicher Auflösung zu analysieren [9]. Im Labor vorhandene, konventionelle Röntgenquellen - im Allgemeinen Röntgenröhren - sind auf möglichst große Probenvolumina ausgelegt [10]. Messzeit an Synchrotronquellen steht allerdings nur begrenzt zur Verfügung und ist an langwierige Auswahlverfahren gekoppelt.

Heutzutage stellen verbesserte Röntgenquellen und Detektoren auch im Labor eine gute Möglichkeit dar, geringe Strahlabmessungen zu erzeugen. Es kann hier zwar keine gleich hohe Strahlintensität pro Querschnitt erreicht werden, dennoch sind brauchbare Analysen auch kleiner räumlicher Bereiche möglich. Hierfür wurden fokussierende Monokapillaren verwendet, um den Röntgenstrahl auf einen bestimmten Durchmesser auf der Probenoberfläche zu fokussieren [11].

Ein weiterer Ansatz nutzt Röntgenoptiken, die die Fläche des austretenden Röntgenstrahls begrenzen. Es sind bereits Kollimatoren von 300 µm Durchmesser zur Untersuchung antiker Mörtelproben eingesetzt worden [12].

Die vorliegende Arbeit verfolgt diesen Ansatz weiter und verwendet einen Kollimator-Aufsatz von 100 µm Breite, um sich der Größenordnung historischer Malschichten anzunähern. Um optimale Parameter für die Untersuchung kleinster Fragmente historischer Malschichtproben zu erhalten, wurden verschiedene Optiken zur Strahlfokussierung miteinander verglichen.

2. Zielsetzung dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, welche Antworten die Röntgenbeugung mit Mikrofokusaufsatz (100 μ m Strahlbreite, Gerät: PANalytical EMPYREAN) zur Untersuchung von Malschichten im Querschliff liefern kann.

Das Ziel ist herauszufinden, ob bei sehr geringer Strahlbreite auch im Labor Ergebnisse erzielt werden können. Besonderes Augenmerk erhielt dabei die Frage, ob Position und Zusammensetzung einzelner Schichten im Größenordnungsbereich von 10-100 μm unterschieden werden kann.

Proben unbekannter Künstler des 17./18. Jahrhunderts sowie drei Proben aus dem Gemäldezyklus "Decius Mus" von Peter Paul Rubens (1577-1640) aus dem Liechtenstein Museum in Wien (Gartenpalais Liechtenstein) wurden untersucht. Aus Gründen der Zugänglichkeit und um Eingriffe in historische Gemälde zu vermeiden, wurde auf Proben zurückgegriffen, die bereits für andere Analysen von Kunstwissenschaftler_Innen und Restaurator_Innen entnommen wurden. Die Querschliffe enthalten einen möglichst großen Teil des Malschichtaufbaus im Querschnitt.

Als Voruntersuchung wurden die Malschichten mit optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht, sowie deren chemische Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse bestimmt.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Frage, welche kristallinen Phasen den durch Licht- und Elektronenmikroskopie unterscheidbaren Malschichten mittels Mikro-Röntgendiffraktometrie zugeordnet werden können.

3. Theorie der Mikro-Diffraktometrie

3.1. <u>Grundlagen der Röntgendiffraktion</u>

Röntgendiffraktometrie liefert die Antwort auf die Frage, welche kristalline Struktur ein Material aufweist, bzw. ob sie überhaupt kristallin ist. Im folgenden Kapitel werden die Begriffe kristalline Materie, die physikalischen Grundlagen zur Erzeugung von Röntgenstrahlung, sowie die geometrischen Bedingungen für Röntgenbeugungsmessungen zur Untersuchung der kristallinen Struktur behandelt.

3.1.1. Aufbau kristalliner Materie

Kristallin ist eine Substanz, deren Bestandteile (Atome, Moleküle) eine strikte Fernordnung aufweisen.

Die atomare Anordnung kann über eine kleinstmögliche Zelle (Elementarzelle) beschrieben werden, die sich in alle Richtungen wiederholt. Somit kann insbesondere die regelmäßige Anordnung von Atomen in einem Gittermodell charakterisiert werden.

Betrachtet man einen einzelnen Kristallit eines kristallinen Materials, so kann in diesem Kristallit eine kleinste, sich wiederholende Einheit definiert werden, die über den ganzen Raum des Kristalls durch Symmetrieoperationen aufeinander abgebildet werden kann. D.h. der ganze Kristall ist aus nebeneinanderliegenden Elementarzellen aufgebaut. Nach einer Kleinwinkelkorngrenze kann sich die Orientierung des dortigen Gitters relativ zum Bereich des zuvor betrachteten Kristalliten ändern, die direkte Umgebung der einzelnen Atome beider Kristallite bleibt jedoch gleich.



Abbildung 1: Beispiel der Einheitszelle von Natriumchlorid. Die grauen Kugeln symbolisieren die Natriumkationen, die blauen Kugeln die Chloridanionen. Jedes Natriumion ist von genau 6 Chloridionen im 90°-Winkel umgeben und umgekehrt. Diese Anordnung gilt für jedes beliebige Natrium- bzw. Chloratom in einem perfekten Gitter (ausgenommen Grenzflächen) [13].

3.1.2. Verwendete Untersuchungsmethoden

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Röntgenstrahlung für Diffraktionsanalysen verwendet, sowie Elektronenstrahlung für topographische Aufnahmen durch Rasterelektronenmikroskopie (Rückstreuelektronen) und als anregende Strahlung für die Analyse der chemischen Elemente nach dem Prinzip der Röntgenfluoreszenz.

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^1 nm [10]. Sie sind somit deutlich energiereicher als sichtbares und ultraviolettes Licht, jedoch weniger energiereich als Gamma-Strahlung. Sie wechselwirken insbesondere mit Kernelektronen, d.h. den inneren Elektronenschalen von Atomen, im Unterschied zu sichtbarem Licht, das nur mit den Valenzelektronen interagiert.

Röntgenstrahlen entstehen, wenn Elektronen aus einer Kathode (z.B. Wolframwendel) durch Anlegen einer starken äußeren Spannung im Vakuum so stark beschleunigt werden, dass sie die glühende Wendel verlassen und auf einer Anode aufschlagen. Die aufschlagenden Elektronen werden an der Anode unterschiedlich stark abgebremst, dabei entsteht im Wesentlichen Wärme.

Außerdem entstehen zwei Arten von Röntgenstrahlen, die kontinuierliche Bremsstrahlung und die für einzelne Elemente spezifische charakteristische Röntgenstrahlung (Abb. 2).



Abbildung 2: Spektrum der Röntgenstrahlung. Aufgetragen ist die Intensität gegen die Wellenlänge der Strahlung. Die Bremsstrahlung beginnt bei λ_0 , die höchstmögliche Energie des Röntgenquants, die entsteht, wenn das Elektron in einem Schritt seine ganze Energie verliert. Bei etwas höheren Wellenlängen erreicht sie einen hügelförmigen Maximalwert, von dem aus sie sich langsam 0 annähert. Die diskreten Maxima des charakteristischen Spektrums entsprechen den Übergängen äußerer Elektronen in die K-Schale des Elements [10].

Bremsstrahlung

Elektronen erfahren durch Wechselwirkung mit dem kernnahen Bereich der Atome eine Abbremsung, in deren Folge ihr Impuls und ihre Bahn geändert wird. Die Änderung ihrer Energie wird in Form hochfrequenter Strahlung, der Röntgenstrahlung abgegeben. Der Betrag der Energieänderung entspricht der Energie des entsandten Röntgenquants.

Charakteristische Röntgenstrahlung



Abbildung 3: Schematische Darstellung der Erzeugung von Röntgenstrahlen [14].

Wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind Atome aus einem Atomkern mit Protonen (rot) und Neutronen (grau, Wasserstoff existiert auch ohne Neutron) und einer Hülle aus Elektronen (blau) aufgebaut. Diese ist in Schalen mit diskreten Energiezuständen (schwarze Kreise) gegliedert. Die Elektronen, die dem Kern am nächsten sind, sind am stärksten gebunden und besitzen die geringste eigene Energie. Schlägt ein aus der Kathode beschleunigtes, externes Elektron (roter Pfeil) ein kernnahes Elektron heraus (dünne gestrichelte Linie), entsteht ein Loch in der Elektronenhülle, das von einem Elektron aus einer Schale mit höherem Energieniveau aufgefüllt werden kann (dicke gestrichelte Linie). Die Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen wird in Form eines Strahlenquants emittiert (violette, grüne und orange Pfeile). Dies entspricht der Energie, die das äußere Elektron beim Platzwechsel verliert. Diese Energieabgabe ist für jedes chemische Element spezifisch.

Das Prinzip der elementspezifischen Röntgenquantenemission wird auch bei der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse EDX (gekoppelt im Rasterelektronenmikroskop) genutzt. Während die Röntgendiffraktion für eine Messung nur eine definierte Wellenlänge nutzt, werden hier alle emittierten Wellenlängen detektiert. Dadurch kann auf die Elementzusammensetzung einer Probe rückgeschlossen werden.

3.1.3. Geometrische Erklärung der Diffraktion

Trifft Röntgenstrahlung auf ein Atom, wird ein Teil der Strahlung nach den Reflexionsgesetzen im selben Winkel reflektiert, der Rest wird absorbiert [10].



Abbildung 4: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen. Die Punkte bezeichnen Atome, die durchgehenden Linien die gedachten Netzebenen, in denen sie angeordnet sind. Der mit d_{hkl} bezeichnete Doppelpfeil bezeichnet den Abstand zwischen den Netzebenen. θ ist der Ein- und Ausfallswinkel. Die Strecke AD bzw. DC entspricht der Wellenlänge λ , bzw. einem Vielfachen der Wellenlänge [10] (bearbeitet).

Entspricht der Wegunterschied (Strecke ADC) des tiefer eindringenden Strahls (Teilstrahl 2) einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge, dann findet konstruktive Interferenz (siehe unten) statt, die Strahlen verstärken sich und dies aufgrund des regelmäßigen Gitters viele Male. Wenn die Wegdifferenz keinem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht, tritt nur eine sehr schwache oder gar keine Reflexion auf.

Für eine definierte Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ kann so über die Winkel, bei denen konstruktive Interferenz auftritt, auf den Netzebenenabstand d geschlossen werden, gemäß dem Bragg'schen Gesetz:

$$(n)\lambda = 2\,d\,\sin\left(\theta\right) \tag{1}$$

n steht für ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge

 λ ist die Wellenlänge in Nanometern

d ist der Netzebenenabstand

θ ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

Interferenz



Abbildung 5: Schematische Darstellung konstruktiver und destruktiver Interferenz. Jeweils zwei Wellen überlagern sich (unterer Bildteil). Die resultierende Welle ist im Fall konstruktiver Interferenz intensiver (links oben), im Fall destruktiver Interferenz (rechts oben) löschen sich die Wellen gegenseitig aus, man erhält kein Signal [15].

Sind die Atome in regelmäßigen Netzebenen übereinander angeordnet, finden Reflexionen an tieferen Netzebenen unter gleichem Winkel, allerdings auch hier mit einer Phasenverschiebung des Strahls statt. Befindet sich die Welle von Teilstrahl 2 nach dem zusätzlich zum weniger tief eindringenden Teilstrahl 1 zurückgelegten Weg (ADC) in gleicher Position wie zuvor, beispielsweise einem Maximum, so findet konstruktive Interferenz statt (siehe Abbildung 5, links). Entspricht diese Weglängendifferenz keinem Vielfachen der elektromagnetischen Welle, so verschiebt sich die Phase und es findet destruktive Interferenz statt, der Strahl wird stark abgeschwächt oder vollständig ausgelöscht. Reflektierte Strahlung bei einem bekannten Beugungswinkel θ kann daher einem Netzebenenabstand d einer Substanz mit einer geordneten, atomaren Struktur zugeordnet werden.

Auswertung

In einer wellenlängendispersiven Röntgenbeugungsmessung wird ein Winkelbereich in 2° θ bei konstanter Wellenlänge λ abgefahren und die Intensität der Reflexe aufgenommen, die aus den positiven Interferenzen der Röntgenstrahlung bei regelmäßigen Netzebenenabständen resultieren. Aus den Positionen dieser Reflexe werden die zugehörigen Netzebenenabstände d über die Bragg'sche Gleichung ermittelt.

Aus der Kombination der Netzebenenabstände (d) kann die Elementarzelle der Substanz ermittelt werden. Die Anordnung und die Abstände der Atome in der Elementarzelle sind spezifisch für die jeweilige chemische Verbindung. Das in der Röntgendiffraktometrie ermittelte Beugungsmuster einer Probe kann wie ein Fingerabdruck über Datenbanken nahezu eindeutig einer Referenz zugeordnet werden. Für diese Arbeit wurde die Datenbank Powder Diffraction File (PDF-4) der ICDD verwendet [16]. Erleichtert wird die Zuordnung, wenn man die auftretenden chemischen Elemente bereits zuvor bestimmt hat.

3.2. <u>Pulverdiffraktion und Mikrodiffraktion</u>

3.2.1. <u>Grundlagen Pulverdiffraktometrie</u>

Historische Materialien sind, sofern sie kristalline Anteile besitzen, aus einer Mischung unterschiedlich großer Kristallite aufgebaut, die entweder in einem Gefüge mit direkt aneinander angrenzenden Kristalliten vorliegen, oder deren Kristallite durch amorphe Bindemittel zusammengehalten werden. In beiden Fällen sind die Kristallite im Allgemeinen regellos orientiert, auch die Größe der einzelnen Kristallite variiert oft stark, unter anderem aufgrund der bei der Pigmentherstellung zur Verfügung stehenden Methoden zum Vermahlen.

Zur Analyse ihrer kristallinen Phasen bietet sich daher die Pulverdiffraktometrie an. Sie basiert darauf, dass durch das gleichzeitige Erfassen möglichst vieler Kristallite die Netzebenen einiger Kristallite ideal orientiert sind. Das entspricht bei ebenen Präparaten in θ - θ -Reflexionsgeometrie einer Orientierung parallel zur Oberfläche.

Dies ist in Abgrenzung zur Einkristalldiffraktion zu sehen, bei der die vollständige Struktur eines Kristallits einer unbekannten kristallinen Verbindung bestimmt werden kann. Hierzu muss die Probe so rotiert werden, dass die Beugungsbedingung für alle Netzebenen erfüllt werden kann.



Abbildung 6: Schema einer regellosen Kornverteilung und zum Beugungsmuster beitragenden Orientierungen der Netzebenennormalen [10] (bearbeitet).

In Abbildung 6 a) ist in der oberen Bildhälfte der Strahlgang in θ - θ -Reflexionsgeometrie zu sehen, d.h. der Weg des Strahls ist für alle Punkte auf der Probe gleich, egal ob er der Weg von der Strahlungsquelle zur Probe dem von Probe zu Detektor entspricht, oder ob die Distanz, um die zum Beispiel der linke, untere Strahl zur Probe verkürzt ist, beim Weg zum Detektor hinzuaddiert wird. In der linken, unteren Bildhälfte ist ein Kristall mit regelloser Orientierung der Kristallite – verdeutlicht durch die Pfeilrichtung – und unterschiedlich großen Netzebenenabständen – verdeutlicht durch die Pfeillänge - zu sehen. Pfeil 1 besitzt den größten Netzebenenabstand, Pfeil 3 den kleinsten.

Diese Netzebenenabstände werden in einem Diffraktogramm (Abb. 6 b) als Intensität I pro Winkel 2° θ dargestellt. Die größten Netzebenenabstände sind in der linken Diffraktogrammhälfte, kleinere bei größeren Winkeln. Hierbei tragen ausschließlich Kristallite zum Beugungsmuster bei, deren Netzebenen lotrecht zur Oberfläche der Probe orientiert sind. In der Graphik nicht beschriftete Kristallite liefern keine Signale.

Die Phasenbestimmung der Diffraktogramme erfolgt über Referenzmessungen aus Datenbanken, in diesem Fall mit der "Powder Diffraction Database" PDF4 der ICDD [16]. Bei diesen Messungen wird in der Regel eine möglichst große Probenoberfläche gleichzeitig bestrahlt.

3.2.2. Mikro-Diffraktion

Will man kleinere Bereiche, beispielsweise einzelne Malschichten im Querschliff detektieren, so benötigt man entweder hochauflösende, positionssensitive Flächendetektoren, oder der bestrahlte Bereich der Probe muss begrenzt werden. Dies erreicht die Methodik der μ -Diffraktometrie durch Absorption der Röntgenstrahlung bis auf einen einstellbaren Querschnitt von 1000 μ m bis 100 μ m im Labor, bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung kann der Strahlquerschnitt weiter verringert werden.

Hierbei treten einige Unterschiede zu typischen Pulverdiffraktionsmessungen auf:

- Die Intensität sinkt deutlich, dies kann teilweise durch längere Messzeiten kompensiert werden.
- Wenn eine in der Probe in nur geringen Anteilen vorkommende Phase im bestrahlten Bereich nur wenige Kristallite aufweist und deren Netzebenen nicht lotrecht zur Probenoberfläche orientiert sind, kann diese nicht detektiert werden.
- Auch bei häufiger vorkommenden Phasen kann die Verteilung der Kristallite dazu führen, dass einzelne Netzebenen deutlich häufiger oder weniger häufig lotrecht zur Oberfläche orientiert sind als im statistischen Mittel. Diese Vorzugsorientierungen führen zu Abweichungen der Intensitäten der Reflexe verglichen mit den Referenzwerten.
- Außerdem kann die Kristallitgröße eine entscheidende Rolle spielen. Bei konventionellen Pulverdiffraktionsmessungen wird davon ausgegangen, dass Strahl und Probenfläche unendlich groß, die Abmessungen eines einzelnen Kristallits daher unerheblich sind. Bei einem Strahldurchmesser von 100 μm würde ein Kristallit von 50 μm Länge das Diffraktionsmuster allerdings erheblich beeinflussen, weil hier nur eine Orientierung möglich wäre. die das Experiment eher in Richtung der Bedingungen einer Einkristalldiffraktionsmessung verschiebt. Dadurch könnten einige Netzebenen nicht erfasst werden.

Der Vorteil der Mikrodiffraktion liegt in der genauen Ortsauflösung und der Möglichkeit der Zuordnung kristalliner Phasen zu einzelnen Schichten.

3.3. <u>Aufbau eines Röntgendiffraktometers</u>

Ein Röntgendiffraktometer ist prinzipiell aus einer Strahlungsquelle, einer Probenhalterung, sowie einem Detektor für die Registrierung der gebeugten Strahlen aufgebaut. Bei winkeldispersiven Röntgendiffraktionsmessungen bleibt die Wellenlänge der Röntgenquelle konstant. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird in Abhängigkeit des Beugungswinkels gemessen, um die Netzebenenabstände der Probe zu erhalten.



Abbildung 7: Foto des verwendeten Röntgendiffraktometers EMPYREAN der Firma PANalytical mit Beschriftungen der einzelnen Elemente. Von links nach rechts und entsprechend dem Strahlgang der Röntgenstrahlung sind Röntgenröhre, Divergenzspalt, Primärmaske, Spiegel, Mikrofokus-Aufsatz, Probenhalter und Detektor zu sehen. Über der Probe (Kunststoffquader auf Plastilin) befindet sich in diesem Foto eine Messuhr zur Messung der Probenhöhe, sie entfällt während der Messung mit Röntgenstrahlung. Die Pfeile in der oberen Bildhälfte verdeutlichen die Bewegungsmöglichkeiten der Röntgenröhre und des Detektors. Die Position der Probe bleibt während der Messung konstant. Dieser prinzipielle Aufbau wurde in allen Messungen dieser Arbeit verwendet, einzelne Module wurden getauscht.

Abbildung 7 zeigt ein Röntgendiffraktometer in vertikaler θ - θ -Geometrie. Während einer Messung bewegen sich die Primärseite mit Röntgenröhre, Spiegel und Blenden und die Sekundärseite mit dem Detektor mit gleicher Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn aufeinander zu. Die Position der Probe bleibt konstant.

Die Positionen von Quelle, Probe und Detektor müssen über den gesamten zu messenden Winkelbereich bekannt sein, um nacheinander sämtliche Winkel um die Probe messen zu können.

Der Abstand zwischen Quelle und Probe sowie der Abstand zwischen Probe und Detektor bleibt konstant. Der Durchmesser des Strahls und der Grad der Parallelisierung der Strahlen kann durch Filter, Divergenzspalte, Masken, Spiegel und Kollimatoren variiert werden.

3.3.1. <u>Röntgenröhre</u>



Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Feinstrukturröntgenröhre [10] (bearbeitet).

In Abbildung 8 dargestellt ist der Aufbau einer modernen Feinstrukturröntgenröhre. In der Mitte ist die Kathode (meist aus Wolfram) mit Kontakten zu Strom und Heizstrom zu sehen. Die ganze Röhre ist evakuiert, der Getter soll evtl. vorhandene Gasmoleküle abfangen. Auf der rechten Bildhälfte befindet sich die Anode, diese muss ständig gekühlt werden, dies geschieht über den Kühlwassereinbzw. austritt.

Elektronen treten durch eine hohe angelegte Spannung (ca. 20 kV bis 60 kV) aus der Kathode aus und werden zur Anode hin beschleunigt. Dort werden sie stark abgebremst, ihre Energie geht zu 99% als Wärme verloren, daher ist eine stete Kühlwasserzufuhr entscheidend. Das verbleibende eine Prozent an Energie entweicht in Form von Röntgenstrahlung durch die im 90°-Winkel angeordneten Berylliumfenster, die selbst kaum Röntgenstrahlung absorbieren und das Vakuum in der Röhre aufrechterhalten.

3.3.2. Divergenzblende und Maske

Divergenzblende und Maske begrenzen Länge und Breite des Fokus des Strahls auf der Probe. Die Divergenzblende definiert die Länge des Fokus in Richtung des Strahlengangs (Äquitorialdivergenz), Masken die Richtung senkrecht dazu (Axialdivergenz). Beide bestehen aus Metallen, die die Röntgenstrahlung absorbieren. Während die durch die Maske definierte Breite des Fokus über den gesamten Winkelbereich gleich bleibt, ändert sich die "Länge" der bestrahlten Probenoberfläche deutlich.



Abbildung 9: Schematische Darstellung der Begrenzung des Röntgenstrahls durch einen Divergenzspalt. Der Strahl verläuft von der Röntgenquelle (jeweils links oben, bzw. oben) zur Probe und ist divergent. Die Länge des Röntgenstrahls auf der Probe L_1 kann durch zwei Metallplättchen, deren Abstand den Divergenzspalt definiert (dunkel schraffiert), begrenzt werden. Sie absorbieren den Teil der Strahlung, der nicht dem Divergenzwinkel γ entspricht (strichlierter Bereich). Dies definiert die äquitoriale Divergenz des Röntgenstrahls entlang der Strahlrichtung. Die äquitoriale Divergenz wird bei gleichem Divergenzwinkel für höhere 2° θ -Winkel kleiner (L_2), siehe rechte Abbildung.

Bei gleichbleibendem Divergenzwinkel γ ändert sich die bestrahlte Fläche der Probe in Richtung des Strahlengangs bei verändertem Beugungswinkel θ erheblich. Während die Länge dieser Fläche auf der Probe, vom Fokus des Strahls auf der Probe gesehen, bei niedrigen Winkeln stark über den eigentlichen Fokus hinausstrahlt, die bestrahlte Fläche also größer (L₁) ist, wird dieser Effekt mit steigendem 2° θ immer geringer. Für einen Beugungswinkel von 90° ist der Bereich links und rechts des Strahlfokus auf der Probe gleich groß.

Die äquitoriale Länge des Strahlfokus auf der Probe lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$L(\vartheta, R, \gamma) = \frac{R * \tan \gamma}{\sin \vartheta}$$
(2)

L beschreibt die Länge der bestrahlten Fläche der Probe in äquitorialer Richtung

θ ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

R ist der Goniometerradius, Abstand zwischen Probe und Strahlungsquelle

γ ist der Winkel der Divergenzblende



Abbildung 10: Schematische Darstellung des Effekts einer Primärmaske für die bestrahlte Fläche der Probe, perspektivisch von schräg rechts oben gezeichnet. Der Strahl geht von der Röntgenquelle links oben auf die Probe (rechts unten). An der Maske in der Mitte der Strecke wird der Teil der Strahlung (strichliert) absorbiert, der nicht durch die angedeuteten Spalte durchtritt. Die Breite der Schlitze der Masken definiert die bestrahlte Fläche auf der Probe.

Masken sind wie Divergenzblenden aus Metall und absorbieren den gesamten Strahl, wobei sie mit Aussparungen versehen sind, die den Strahl in definierter Weise hindurchlassen.



Abbildung 11: Schema des Strahlgangs einer Röntgenquelle (links) durch eine Maske (Mitte) zum Detektor (rechts), betrachtet von oben. Die Geometrie zwischen diesen 3 Teilen des Röntgendiffraktometers bleibt konstant für alle Beugungswinkel.

Die axiale Divergenz des Strahlfokus auf der Probe bleibt über den gesamten Winkelbereich gleich, weil sich die geometrischen Verhältnisse zwischen Röntgenquelle, Maske und Probe in axialer Richtung nicht ändern. Wenn man sich Abbildung 11 als Strahlgang von oben betrachtet denkt, bleibt der durch die Maske begrenzte Winkel konstant; die Fläche am Detektor muss auch konstant bleiben, weil sich die Abstände von Quelle und Detektor zur Probe über den Beugungswinkelbereich nicht ändern. Daher muss auch der bestrahlte Bereich auf der Probe gleichbleiben.

3.3.3. Erzeugung von monochromer Röntgenstrahlung

Würde man direkt den aus der Röntgenröhre kommenden, weißen Strahl für Diffraktionsmessungen verwenden, hätte man aufgrund der Bremsstrahlung und weiterer charakteristischer Linien, insbesondere der K_{β} -Strahlung so viele Reflexe, dass eine Zuordnung sehr kompliziert werden würde. Daher ist es sinnvoll, die K_{β} -Strahlung sowie die kontinuierliche Bremsstrahlung abzutrennen.

Zu diesem Behufe existieren mehrere Methoden, von denen die Verwendung eines Filters sowie die Monochromatisierung über Spiegel unter Ausnutzung des Bragg'schen Gesetzes im Folgenden besprochen werden sollen.

<u>Filter</u>

Die einfachste Methode ist ein oder mehrere Elemente im Strahlengang zu verwenden, die im Bereich der K_{β} -Strahlung der emittierenden Röhre stark absorbieren, während sie im Bereich der K_{α} -Strahlung transparent sind.



Abbildung 12: Schema der Filterung mittels eines Metalls mit einer Ordnungszahl knapp unterhalb der der Röntgenquelle. In schwarz dargestellt ist wie in Abbildung 2 die ursprüngliche Emissionskurve der Röntgenröhre, in grau das resultierende Spektrum, strichliert die Absorptionskurve des Filter-Elements. Dieses hat sein Absorptionsmaximum bei etwas höherer Energie als das Anodenmaterial der Röhre. Die K_{β} -Strahlung wird weitgehend, die K_{α} -Strahlung zu einem deutlich geringeren Teil absorbiert [10] (bearbeitet).

Als Filter bieten sich Folien von Elementen an, die im Bereich der K_{β} -Strahlung der Röntgenröhre besonders stark absorbieren. Da sie in diesem Bereich selbst emittieren würden, würden sie angeregt. Dies trifft insbesondere auf Elemente zu, die im Periodensystem eine oder zwei Positionen weiter links stehen als das Quellmaterial, im Fall von Kupfer wird eine Nickelfolie verwendet, im Fall von Nickel Cobalt etc.

Die $K_{\alpha 2}$ -Strahlung bleibt so zunächst erhalten, kann aber mittels eines weiteren bei höherer Wellenlänge absorbierenden Materials herausgefiltert werden (Zweifiltermethode), die Intensität der charakteristischen Strahlung der Quelle sinkt hierbei noch stärker als bei der Methode mit nur einem Metall.

Bei Filtermethoden wird ein Restanteil der weißen Strahlung nicht ausgeschlossen. Dies gilt für alle Bereiche in Abbildung 12, in denen die Emissionskurve (schwarz) eine höhere Intensität aufweist, als durch das filternde Element (strichlierte Kurve) absorbiert werden kann (graue Bereiche nahe der X-Achse, hier insbesondere bei hoher Energie nahe λ_0 und bei K_β). Der Verlauf der Kurve des filternden Elements führt dazu, dass nach dessen Absorptionsmaximum und vor dem K_{α} -Peak der Röntgenquelle in einem stufenartigen Anstieg weiße Strahlung durchgelassen wird. Nach dem K_{α} -Peak nimmt die Strahlung der Röntgenquelle langsam ab, weil die Absorptionsfähigkeit des Filtermaterials nicht sofort das Maximum erreicht.

Monochromatoren

Eine modernere Methode zur Monochromatisierung nutzt das Bragg'sche Gesetz. Bei bekanntem Einfallswinkel und definiertem Netzebenenabstand d werden unter gleichem Winkel nur die Wellenlängen verstärkt, die der Bragg-Bedingung genügen. Somit können durch perfekte Einkristalle und die Wahl des richtigen Winkels Monochromatoren erhalten werden.



Abbildung 13: Schema eines ebenen Einkristallmonochromators aus Germanium. In der oberen Bildhälfte ist ein Germanium-Einkristall mit definiertem Netzebenenabstand dargestellt. Von links unten trifft der einfallende Strahl auf den Kristall, an ihm wird die Reflexion im gleichen Winkel nur verstärkt, wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist [10].

Wenn die Netzebenen des Kristall für Kupfer $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ausgewählt wurden und der Winkel des einfallenden Strahl fixiert ist, dann kann nur Strahlung einer bestimmten Wellenlänge im korrespondieren Ausfallswinkel reflektiert werden. Für $K_{\alpha 2}$ -Strahlung muss dieser Winkel nach dem Bragg'schen Gesetz leicht abweichen, da Netzebenenabstand und Einfallswinkel gleich bleiben.

Durch zusätzliche Installation von Blenden kann so teilweise auch der $K_{\alpha 2}$ -Anteil (kleiner Peak im rechten, unteren Bildteil von Abbildung 12) des Dubletts abgetrennt werden. Auch ohne zusätzliche Blende eignet sich diese Methode gut, um ausschließlich die charakteristischen K_{α} -Linien zu erhalten und weiße und K_{β} -Strahlung abzutrennen.

Verwendet werden Einkristalle aus Quarz, Graphit, Silizium und Germanium [10].

<u>Spiegel</u>

Werden geschliffene und gebogene Einkristalle verwendet, kann die Intensität des Röntgenstrahls weiter gesteigert werden, da ein breiter, divergierender Strahl in einem größeren Bereich die passenden Winkel findet, für die seine Fokussierungsbedingung erfüllt ist, als bei einem ebenen Einkristall. Diese Methode basiert auf Totalreflexion des Röntgenstrahls an leicht gekrümmten Spiegeln, an denen die Netzebenenabstände durch definierte Schichtabstände stark und schwach streuender Elemente (häufig Wolfram und Silizium) eingestellt werden können. Bei stärkeren Krümmungen tritt zunehmend Monochromatisierung nach dem Bragg'schen Gesetz auf. Die in dieser Arbeit verwendeten Spiegel werden in Kapitel 3.4. eingehend besprochen.

3.3.4. Erzeugung eines Röntgenstrahls mit Mikrofokus

Pulverdiffraktometriemessungen liefern umso bessere Ergebnisse, je größer die gleichmäßig bestrahlte Probenfläche ist. Dies liegt an der höheren Wahrscheinlichkeit parallel zur Oberfläche der Probe orientierter Netzebenen, die Reflexionen ermöglichen. Die räumliche Information der Probe geht bei konventionellen Pulverbeugungsmessungen jedoch verloren, da eine vergleichsweise große Fläche (einige Millimeter) von einem breiten Strahl gleichzeitig bestrahlt wird und die in der Regel nicht ortsauflösenden Detektoren nicht unterscheiden, von welchem Punkt der Probe reflektiert wird.

Der in dieser Arbeit gewählte Zugang zum Erlangen räumlicher Information ist die Begrenzung des Röntgenstrahls auf ein sehr kleines Probenvolumen, dessen Position lichtmikroskopisch bestimmt wurde. Der Detektor misst im vorliegenden Fall ein Maximum an detektierbarer Röntgenstrahlung ohne positionssensitive Optiken, da die Eingangsintensität des einfallenden Strahls bereits sehr gering ist.

Zwei im Rahmen dieser Arbeit verwendete Mechanismen werden im folgenden Kapitel besprochen.

Abschneiden

Soll ein Röntgenstrahl in seinen Abmessungen beschnitten werden, wird der unerwünschte Teil absorbiert. Dies geschieht wie im Kapitel Divergenzmasken und Blenden beschrieben.



Abbildung 14: Foto des verwendeten parallelen Spiegels mit Primärmaske (oben, herausgenommen) und Mikrofokusaufsatz (rechts). Der Strahlgang verläuft von links nach rechts. Der Strahldurchmesser kann durch einen Divergenzspalt (ganz links) in äquitorialer Richtung und durch Masken (primär, sekundär) in axialer Richtung begrenzt werden. Der Mikrofokusaufsatz begrenzt den Strahl zusätzlich in axialer Richtung.

Zusätzlich zu Blenden und Masken, deren Position in Abbildung 14 eingezeichnet ist, kann ein Mikrofokusaufsatz verwendet werden, der die axiale Divergenz begrenzt. Der Mikrofokusaufsatz wird auf einen Adapter gesteckt, der an den Spiegel geschraubt wird. Somit wird die Position des Mikrofokus-Spalts festgelegt.



Abbildung 15: Foto des verwendeten parallelen Spiegels. Eingezeichnet ist die Strahlrichtung, sowie die axiale Breite, in der der Strahl durch Primärmaske und Mikrofokusaufsatz beschnitten wird. Die Orientierung der schmalen (0,1 mm) Austrittsöffnung des Strahls aus dem Mikrofokusaufsatz ist durch einen schwarzen Strich angedeutet. Die darauf eingezeichneten Pfeile illustrieren die Richtung, in der der Aufsatz den Strahl auf 0,1 mm begrenzt.

In der verwendeten Anordnung wurde die axiale Divergenz des Strahls durch eine Primärmaske zunächst auf 500 µm eingestellt und mittels Aufsatz auf 100 µm eingegrenzt. Die Proben wurden so orientiert, dass die Malschichten im Querschliff in Richtung des dann 100 µm breiten Strahls lagen.

Der Vorteil der Länge des nasenartigen Aufsatzes besteht darin, dass die Austrittsöffnung des Strahls deutlich näher an der Probe liegt. Die tatsächlich bestrahlte Fläche auf der Probe, die durch Divergenz und Streueffekte immer verbreitert wird, kann so präziser eingestellt werden.

<u>Fokussieren</u>

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den aus der Röntgenröhre austretenden, divergenten Strahl zu fokussieren. Dies ist sinnvoll, da bei Mikrofokusmessungen aufgrund der geringen Probenfläche nur sehr geringe Intensitäten detektiert werden. Umso wichtiger ist es, möglichst viel Strahlintensität auf kleiner Probenfläche zu bündeln, um diesen Bereich vollständig zu erfassen.

Hierfür wurden in dieser Arbeit parallele und fokussierende Spiegel eingesetzt, siehe Kapitel 3.4., "Unterschiede Parallelstrahl-/ fokussierender Spiegel".

3.3.5. Probenhalter



Abbildung 16: Foto des verwendeten XYZ-Messtischs, sowie der Messuhr (darüber) zur Einstellung der Probenhöhe. Die Achsen indizieren die Richtungen, in die der Tisch bewegt werden kann.

Die Anforderung an den Probenhalter bei dieser Messung in vertikaler θ - θ -Geometrie besteht darin, die Probe an einer bekannten Position konstant im Strahlfokus zu halten. Außerdem sollte die Position in möglichst kleinen, reproduzierbaren Schritten verändert werden können, um verschiedene Messpunkte auf der Probe messen zu können.

In Z-Richtung wird die Probenhöhe verändert und mit einer Messuhr eingestellt. Für einen Parallelstrahlspiegel darf die Abweichung der idealen Höhe der Probe bis zu 2 mm betragen, für größere Unterschiede der Probenhöhe verschieben sich die Reflexe [17].

Über X- und Y-Richtung kann die gewünschte Position des Röntgenfokus auf der Probe eingestellt werden. Mit einer Kamera kann die Position des Röntgenfokus auf der Probe festgelegt werden.



Abbildung 17: Beispiel für eine Positionsbestimmung. Messpunkt 3 auf der Probe G297a_a5, aufgenommen durch die im Gerät EMPYREAN integrierte Kamera. Mit der integrierten Kamera sind momentan keine besseren Auflösungen erreichbar, Verbesserungen in diesem Bereich würden deutlich genauere Aussagen zu den Abmessungen der Messbereiche erlauben.

Für die Unterscheidung der einzelnen Schichten muss die Position der Probe in den Fokus des Strahls (angezeigt durch das Fadenkreuz) gerückt werden. Es wurde ein XYZ-Tisch als Probenhalter verwendet, der in allen drei Raumrichtungen in 10 µm-Schritten angesteuert werden kann.

3.3.6. Detektor

Der Detektor hat die Aufgabe, die Intensität der Röntgenstrahlung in ein elektrisches Signal zu übersetzen.



Abbildung 18: Schematische Darstellung der Funktionsweisen von punkt- und positionssensitiven Detektoren [18].

In der Graphik befinden sich Röntgenquelle (X-Ray), Probe (Kugel, mittig) und die Detektoren (point detector und position sensitive detector, abgekürzt PSD) in einer Ebene (diffractometer plane). Der Röntgenstrahl trifft die Probe von rechts, eine Netzebenenschar der Probe emittiert daraufhin Strahlung in Form eines Beugungskegels in einem bestimmten Winkel $2^{\circ}\theta$ bzgl. des einfallenden Strahls. Punktdetektoren und eindimensionale Detektoren bewegen sich auf einer Kreisbahn (detection circle) in der Diffraktometerebene um die Probe. An den Punkten, an denen der Beugungskegel den Detektionskreis schneidet, wird Röntgenstrahlung der Netzebenenschar des spezifischen Beugungskegels detektiert. Wird an einem anderen Punkt des Detektionskreises Röntgenstrahlung detektiert, so kann diese über den Winkel einem anderen Netzebenenabstand der Probe zugeordnet werden.

Punktdetektoren messen ausschließlich die Intensität der Röntgenstrahlung, ihre Position muss aber über zusätzliche Module bestimmt werden können. Selbiges gilt für eindimensionale Detektoren oder Liniendetektoren. Der Unterschied besteht darin, dass sie bei bekannter Position einen Winkelbereich gleichzeitig messen können. Dadurch, dass sie diesen Winkelbereich mehrfach abscannen, kann auch eine verbesserte Statistik der Auswertung der Winkelpositionen durch überlappende Messungen erreicht werden.

Sowohl eindimensionale Liniendetektoren wie auch zweidimensionale Detektoren zählen zu den positionssensitiven Detektoren (PSD). Ein zweidimensionaler Detektor oder Flächendetektor misst zusätzlich in Z-Richtung. Durch diese Methode ist es möglich, vertiefende Informationen zur Textur der Probe zu erhalten, die Behandlung dieses Themenfelds ist für sehr kleine Messbereiche nicht trivial und würde über den Fokus dieser Arbeit hinausreichen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Liniendetektoren auf Halbleiterbasis verwendet.

3.4. <u>Unterschiede Parallelstrahl-/ fokussierender Spiegel</u>

3.4.1. Multilayerspiegel

Eine weitere Anwendung eines Spiegels kann in der Variation der Strahlgeometrie bestehen. Dies wird in der Parallelstrahlgeometrie sowie der fokussierenden Geometrie genutzt.

Das Ziel ist die Parallelisierung bzw. Fokussierung des Röntgenstrahls. Erreicht wird dies durch Variation des Netzebenenabstands mit dem Einfallswinkel auf den Spiegel nach Gleichung:

$$d(f) = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{\lambda}{2\sin\sqrt{\arccos(\frac{2f}{p}-1)}}$$
(3)

d ist der Netzebenenabstand

f ist der Weg des Strahls bis zum Auftreffen auf dem Spiegel

 $\pmb{\lambda}$ ist die Wellenlänge in Nanometern

θ ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

p ist der Scheitelradius

Die Wellenlänge ist vorgegeben, davon ausgehend kann eine Parabel mit wählbarem Scheitelradius p entworfen werden (siehe Abbildung 19), für die man den Einfallswinkel θ auf der Parabelfunktion sowie den direkten Weg f des Strahls bis zum Auftreffen auf dem Spiegel berechnen kann.

Auch hier gilt Einfallswinkel = Ausfallswinkel. Die Bezugsebene der Winkel ist eine Tangente an die Parabel im auftreffenden Punkt des Strahls. Der Strahl muss an diesem Punkt zur Parabel tangential ausgerichtete Netzebenen mit lotrechtem Abstand d vorfinden, um reflektiert werden zu können. Die Krümmung der Parabel führt dazu, dass alle ausfallenden Strahlen parallelisiert werden.

Abbildung 19 a) zeigt die Winkel und zugehörigen Abstände von der Strahlungsquelle, die bei einer zur Parabel tangential angeordneten Netzebene zu einer resultierenden Parallelisierung des zuvor divergenten Strahls führt.

Abbildung 19 b) setzt die Multilayerperiode in Bezug zum Abstand von Strahlungsquelle zum Auftreffen auf die Probe. Mit zunehmendem Abstand zur Quelle sinkt der Eintrittswinkel θ auf die Netzebene, daher muss nach dem Bragg'schen Gesetz der Netzebenenabstand d ansteigen, wobei in diesem Fall die Schichten dicker werden.

Abbildung 19 c) zeigt den schematischen Aufbau eines Multilayerspiegels, ein starker Streuer (A, grau) folgt auf ein schwach streuendes Material (B, hell). Die Schichtdicke steigt mit steigendem Abstand zur Strahlungsquelle.

Abbildung 19 d) illustriert den "makroskopischen" Effekt der Parallelisierung der Strahlen im Multilayerspiegel im Unterschied zum konventionellen Spiegel.



Abbildung 19: Schema der geometrischen Gegebenheiten in einem Parallelstrahlspiegel. a) Verdeutlichung des Strahlgangs bei Reflexion an einem Parabolspiegel, b) notwendige Netzebenenvariation um den gewünschten Austrittswinkel zu treffen, c) Schema der notwendigen Verbreiterung mit größerem Abstand Strahlquelle - Auftreffen auf dem Spiegel, d) Vergleich der Strahlgeometrie bei konventioneller und Parallelstrahlgeometrie [10].



Abbildung 20: Schema der Parallelisierung von Röntgenstrahlen an einem mehrschichtigen Aufbau von Einkristallen. Die Darstellung verbindet die Informationen von Abbildung 19, der doppelschichtige Aufbau sich verbreiternder Netzebenen (untere Bildhälfte) ermöglicht die parallele Ausrichtung zuvor konvergenter Strahlen (obere Bildhälfte). Source steht für die Quelle der Röntgenstrahlung [19] (bearbeitet).

Die Netzebenenabstände werden über stärker werdende Doppelschichten aus einer schweren, stark reflektierenden Schicht (Ni, W, Mo) und einer leichten, für Röntgenstrahlen durchlässigen Schicht (Si, C) realisiert. Der Netzebenenabstand ist der Schichtabstand zweier reflektierender Schichten. Einige zehn bis hundert Doppelschichten müssen aufeinander aufgebracht werden [10].

3.4.2. Vergleich der Optiken

Durch die oben beschriebene Multilayer-Anordnung lassen sich parallele und fokussierende Strahlgeometrien realisieren:



Abbildung 21: Schema eines fokussierenden bzw. parallelen Strahlgangs. Dargestellt ist jeweils der Weg des Strahls von der Quelle (Source) zum Spiegel und die Fokussierung (b) bzw. Parallelisierung (c) danach. Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krümmung des Spiegels [19].

Die parallele Strahlgeometrie lässt sich durch parabolische Anordnung des Spiegels erreichen, fokussierende Strahlgeometrie durch elliptische Krümmung des Spiegels.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Resultate beider Spiegel beim Vermessen derselben Messpunkte miteinander verglichen.

3.5. <u>Physikalische Grundlagen der Voruntersuchungen</u>

Zur Charakterisierung und Abgrenzung der Malschichten voneinander wurden Voruntersuchungen mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und daran gekoppelter energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse (EDX) durchgeführt. Die mikroskopischen Messungen dienten zur topographischen Analyse der Proben, EDX um Informationen über die in den Schichten enthaltenen chemischen Elemente zu erhalten. Lichtmikroskopische Verfahren bündeln den Lichtstrahl über optische Linsen, rasterelektronenmikroskopische Verfahren nutzen einen über Magnete fokussierbaren Elektronenstrahl, der eine Probe in sehr kleinen Schritten abscannen kann.



Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 bei ca. 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen.

Der Elektronenstrahl löst auf der Probe eine Reihe physikalischer Vorgänge aus, von denen in einem kombinierten Rasterelektronenmikroskopie-EDX-Gerät zwei im Rahmen dieser Arbeit mittels unterschiedlicher Detektoren genutzt wurden: Rückstreuelektronenbild und energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse.

3.5.1. Rückstreuelektronenkonstrast (BE)

Ein ringförmig um den Primärelektronenstrahl platzierter Detektor registriert die rückgestreuten Elektronen bezüglich der jeweiligen Position auf der Probe. Da Elemente höherer Ordnungszahl Elektronen aufgrund ihrer Größe stärker reflektieren, kann auf diese Art und Weise ein "Materialkontrastbild" bzgl. der Verteilung schwerer Elemente erhalten werden.



Abbildung 23: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Probe G233_01 mit Rückstreuelektronen-Detektor, bei ca. 100facher Vergrößerung. Hier ist zu sehen, dass die im Lichtmikroskop rot erscheinende Schicht aus Elementen mit höherer Ordnungszahl besteht als die beiden dunklen Malschichten.

Mit diesem Verfahren lassen sich über die Fokussierung des Elektronenstrahls deutlich bessere Vergrößerungen als in der Lichtmikroskopie realisieren. Information über die Verteilung unterschiedlich schwerer Elemente wird erhalten, schwerere Elemente werden heller dargestellt. Die Information über die Farbe der Probe geht verloren [20].

3.5.2. Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX)

Die energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse nutzt den Fotoeffekt wie in Abb. 3 für eine Röntgenröhre beschrieben. Die Elektronen des REM-Elektronenstrahls schießen Kernelektronen der bestrahlten Atome aus ihrer Schale, die entstandenen Leerstellen werden durch Elektronen höherer Energie aus den äußeren Schalen aufgefüllt. Die Energie, die bei diesem Elektronenübergang verloren geht, wird in Form von für das Element spezifischer, charakteristischer Röntgenquanten emittiert. Ein Detektor misst die emittierten Röntgenquanten über einen großen Energiebereich, die erhaltenen Energien können den K- und L-Übergängen der bestrahlten Atome zugeordnet werden.



Abbildung 24: REM/EDX-Messung der roten Schicht (Messpunkt 6, siehe Anhang) der Probe G233_01. Aufgetragen ist die Intensität im Bereich von 0 bis 14 keV. Die zwei markanten Maxima bei etwa 2 keV entsprechen dem L-Übergang von Quecksilber und dem K-Übergang von Schwefel.

Die große Stärke der EDX liegt in der qualitativen Analyse der vorhandenen Elemente eines Probenbereichs. Zusätzlich lässt sich gut abschätzen, in welchem Verhältnis die Elemente vorliegen, ob als Haupt- oder Nebenbestandteil. Eine vollständige Quantifizierung ist nicht möglich, da die Probe für die REM-Messungen besputtert werden muss, in diesem Fall mit Kohlenstoff, was das Ergebnis bezüglich dieses Elements verfälscht. Röntgenübergänge werden für Elemente mit höherer Ordnungszahl stärker angeregt, weshalb Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl mit dieser Methode weniger stark bis gar nicht detektiert werden können.

Die Kombination der Voruntersuchungen - in diesem Fall der durch die optische Mikroskopie festgestellten roten Farbschichten, der in der REM-Aufnahme erhaltenen Information, dass ein schweres Element Teil dieser Schicht ist und der EDX-Information, dass Quecksilber und Schwefel Hauptbestandteil dieser Probe sind - legt den Schluss nahe, dass in dieser Malschicht Zinnoberrot, chemisch Quecksilbersulfid, verwendet wurde.

Diese Information unterstützt die Zuordnung der Referenzdiffraktogramme zur gemessenen Probe in der Röntgendiffraktometrie.

3.6. Systematik der Messungen

Die Fragestellungen dieser Arbeit bezüglich des Labordiffraktometers EMPYREAN der Firma PANalytical und historischen Malschichtproben lauten:

- Ist bei sehr geringem Strahldurchmesser des Röntgenstrahls noch eine Diffraktionsmessung möglich?
- Welche Phasen können detektiert werden?
- Können die Diffraktogramme in Voruntersuchungen definierten Schichten zugeordnet werden?
- Welche räumliche Auflösung kann erreicht werden?
- Ist die Grundierung der dem Maler Peter Paul Rubens zugeschriebenen Gemälde identisch bzgl. ihrer kristallinen Komponenten?

Um die Frage der erreichbaren räumlichen Auflösung zu erörtern wurden 6 Probenquerschliffe mit klar getrenntem Malschichtaufbau untersucht. Die Querschliffe wurden auf dem XYZ-Tisch so justiert, dass die Malschichten entlang des Strahls positioniert waren. Die Breite des Strahls lag bei 100 μ m, die Dicke der Malschichten teilweise deutlich darunter. Es wurden pro Probe 3-5 Messpunkte definiert, um unterschiedliche Malschichten zu erfassen. Teilweise wurden Messpunkte genau auf die Grenzen der Schichten gelegt, um Übergänge zu detektieren.



Abbildung 25: BE-Aufnahme der Probe G233_01, rechter Probenbereich. Mit MP1-MP5 bezeichnet ist der Fokus des Röntgenstrahls bei den XRD-Messungen. Die Zahlen zeigen die Messpunkte der EDX-Messungen an. Hier wurden Messpunkte im Abstand von 50 µm gewählt.

Es wurden Messpunkte im Abstand von 50 µm bzw. 100 µm gewählt. Die Messpunkte wurden bezüglich der Längsachse (X) mittig positioniert, um möglichst viel Information der interessierenden Schicht pro Messpunkt zu erhalten. Alle Messpunkte wurden mit Parallelstrahlspiegel und fokussierendem Spiegel vermessen, um die beste Optik für die Messungen festzustellen. Alle anderen Messparameter wurden für dieselben Proben nicht verändert.

Tabelle 1: Überblick über die untersuchten Proben, Malschichten, Messpunkte, Messpunktabstand und Zuordnung der Gemälde

Probenbezeichnung	Schichten	Messpunkte	Abstand der Messpunkte	Objekt
G233_01	4	5	50 μm	Tintoretto-Kopie
G233_04	3	4	100 µm	Tintoretto-Kopie
G297a_a5	5	5	50 µm	Heiligendarstellung
G48	3	3	100 µm	Rubens-Gemälde
G49	5	5	100 µm	Rubens-Gemälde
G50	4	4	100 µm	Rubens-Gemälde

Anmerkung: Als Schicht sind für die vorliegende Arbeit deutlich voneinander getrennte, durchgehende Schichten von über 100 µm Länge (X-Achse) und über 10 µm Breite (Y-Achse) definiert (Abmessungen bestimmt durch Mikroskopie). Dies exkludiert einige organische Füllschichten, Firnisse etc., diese können aber durch diesen Röntgendiffraktometrie-Aufbau nicht nachgewiesen werden.

Als Grundlage dieser Arbeit dienen die Daten von 26 Messpunkten und 52 Messungen aufgrund der Daten mit Parallelstrahl- bzw. fokussierendem Spiegel.

4. Experimenteller Teil

4.1. <u>Probenauswahl, Präparation und Voruntersuchungen</u>

4.1.1. <u>Probenpräparation</u>

Um die Anwendbarkeit der Mikro-Röntgendiffraktometrie für Querschliffe von Malschichtproben aus historischen Gemälden zu überprüfen, wurden nach umfangreichen Voruntersuchungen 6 Proben zur eingehenden Diskussion ausgewählt. Hierbei handelt es sich um kleine Proben (Länge maximal wenige Millimeter, Dicke einige 100 Mikrometer), die von Restaurator_Innen bzw. Kunstwissenschaftler_Innen entnommen wurden.

Die Gemäldeproben wurden in Epoxidharz eingebettet und mittels mehrerer Schleif- und Polierschritte soweit bearbeitet, dass der Malschichtaufbau im Querschnitt im Lichtmikroskop bestmöglich erkennbar war.



Abbildung 26: Beispiele für die Größendimension der Querschliffe (G233, 1-4)

Die sich aus dem Schleifvorgang ergebende ebene Oberfläche schafft die Voraussetzung dafür, dass die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig im Fokus sein kann.

Es wurden ausschließlich Querschliffe mit durchgehenden, gut unterscheidbaren und abgegrenzten Malschichten ausgewählt, um eine aussagefähige räumliche Auflösung in der Mikro-Röntgendiffraktometrie zu erreichen.

4.1.2. Verwendete Instrumente der Voruntersuchungen

Der Malschichtaufbau aller Proben wurde mittels optischer Mikroskopie (OM), Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgen-Mikroanalyse (EDX) untersucht.

- Für lichtmikroskopische Aufnahmen wurde das Stereomikroskop Leica DFC 290 HD verwendet.
- Das Rasterelektronenmikroskop FEI Quanta 200 wurde f
 ür die Untersuchung der Probenoberfl
 ächen mit
 über 1000-facher Vergr
 ößerung genutzt. Die Messungen wurden im BE-Modus durchgef
 ührt.

- Mittels des im REM integrierten EDX-Detektors Octane Pro DPP-4 der Firma AMETEK wurde die elementare Zusammensetzung besondere Bereiche der Malschichten untersucht.

Eine Quantifizierung der chemischen Elemente aus den EDX-Daten ist nicht möglich, da die Proben mit Kohlenstoff besputtert wurden, um sie für die REM-Untersuchung elektrisch leitfähig zu machen. Daher ist der Kohlenstoffpeak in den diversen Spektren nicht repräsentativ. Sauerstoff wird aufgrund seiner geringeren Ordnungszahl in EDX-Messungen deutlich weniger stark detektiert als Elemente mit mittlerer und höherer Ordnungszahl, daher ist hier keine Quantifizierung möglich.

Beide Peaks (C und O) treten in jeder EDX-Messung dieser Arbeit auf, werden aber nicht einzeln in den Tabellen der Messergebnisse aufgelistet. Dargestellt sind die **Hauptelemente** (fett gedruckt) und Spurenelemente (normal gedruckt).



Abbildung 27: Beispiel einer EDX-Messung von Probe G233_01, Messpunkt 2.

Für die Auswertung des Spektrums in Abb. 27 würden **Fe**, **Si** und **AI** als Hauptelemente in den Tabellen 2 und 3 des Kapitels Probenbeschreibung (4.2.) klassifiziert werden, da sie deutlich stärkere Signale als die übrigen elementaren Bestandteile zeigen. Pb, S, K, Ca, Mg, Mn, Cl würden soweit aus dem Spektrum ableitbar nach ihrer Häufigkeit absteigend als Nebenbestandteile normal gedruckt tabelliert werden.

Aus den detektierten Haupt- und Nebenbestandteilen und dem Wissen um die in den jeweiligen Kunstperioden verwendeten Pigmente sowie der Maltechnologie kann letztendlich auf die vorliegenden anorganischen Verbindungen geschlossen werden (Tab. 3).
4.2. <u>Probenbeschreibung durch Voruntersuchungen</u>

4.2.1. <u>Kopie nach Tintoretto, Mariä Verkündigung</u> (Proben G233_01 und G233_04)



Abbildung 28: Mariä Verkündigung, Kopie nach Tintoretto. Aus diesem Gemälde wurden an den eingezeichneten Stellen die Proben G233_01 und G233_04 entnommen.

Die Proben G233_01 und G233_04 wurden einer Kopie eines Tintoretto-Gemäldes (Die Verkündigung der Maria, entstanden 1583-1587) entnommen [21]. Autor und genaues Entstehungsdatum der vorliegenden Kopie sind nicht bekannt, der Entstehungszeitraum wird in das 17. bzw. 18. Jahrhundert datiert [22].

Im Rahmen des Untersuchungstechnischen Praktikums II am Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst an der Akademie der bildenden Künste Wien im Jahr 2013 wurden insgesamt 4 Proben entnommen und davon die Proben G233_01 und G233_04 für Mikro-Röntgendiffraktionsuntersuchungen zur Verfügung gestellt.

Die Probe G233_01 wurde aus dem rechten, oberen Bildbereich entnommen. An dieser Stelle ist im Gemälde ein rotbrauner Vorhang zu sehen.



Abbildung 29: Probe G233_01, stereomikroskopische Aufnahme des Querschliffs mit Maßstab (links oben).

Die Dicke der Malschichtprobe ist max. 230 µm breit. Gut ersichtlich ist die rote Schicht in der Mitte, die sich wie ein Band durch die Probe zieht und sich nicht mit den anderen Schichten vermischt. Die darüber bzw. darunterliegenden Schichten sind mit 80 µm bzw. 90 µm fast so breit wie der Fokus des Mikro-Röntgenstrahls.



Abbildung 30: BE-Bild der Probe G233_01 bei ca. 1100-facher Vergrößerung. Die Zahlen markieren die Messbereiche der REM/EDX-Messungen.

Die BE-Aufnahme zeigt mindestens 4 gut voneinander unterscheidbare Schichten.

- Besonders markant ist die hell erscheinende Schicht in der Probenmitte, bestehend aus vielen voneinander getrennten Pigmentkörnern. Die Helligkeit im Rückstreuelektronenbild deutet auf ein Element mit hoher Ordnungszahl als Hauptbestandteil hin (Schicht C).
- Die darunterliegende Schicht (D) ist deutlich dunkler und homogener als die darüber liegende.
- Der über der hellen Schicht C befindliche Bereich könnte noch einmal in einen helleren (B) und dunkleren (A) Bereich getrennt werden, eine Grenzlinie ist schwer zu ziehen. Der Bereich ist insgesamt heterogener als der untere Probenbereich, teilweise sind sehr große Einschlüsse mit Anteilen schwerer Elemente (z.B. Messpunkt 9) zu erkennen.

Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgen-Mikroanalyse im REM sind in Tabelle 2 zusammengestellt und die daraus gezogenen Schlüsse in Tabelle 3 zusammengefasst.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
А	13	Ca, Pb , Si, Al, Mg, K, Ti, Fe
В	8,9,10,11,12	РЬ , АІ, СІ, К
С	6,7	Hg , S , Si
D	2,3,4	Fe, Si, Al, Pb, S, K, Ca, Mg, Na,
		Mn

Tabelle 2: REM/EDX-Ergebnisse für Probe G233_01

Tabelle 3: Malschichtaufbau und vermutete Pigmente in Probe G233_01

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptphasen	
A	13	Kreide, Bleioxid	
В	8,9,10,11,12	Bleioxid	
С	6,7	Quecksilbersulfid (Zinnober)	
D	2,3,4	Eisen-Aluminium-Silicat	

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Probe G233_01 aus insgesamt vier Malschichten besteht, die markanteste Schicht C aus Quecksilber und Schwefel, vermutlich Zinnoberrot. Darüber befinden sich zwei schwer voneinander unterscheidbare Schichten mit hohem Bleianteil, darunter (D) eine Schicht mit Eisen-Aluminium-Silicat-Bestandteilen.

Die Probe G233_04 wurde aus dem äußeren, rechten Randbereich entnommen, wobei der Farbbereich hellbraun erscheint.



Abbildung 31: Stereomikroskopische Aufnahme der Probe G233_04 mit Maßstab (links oben).

Die Probe weist 3 gut unterscheidbare Malschichten mit einigen größeren Einschlüssen auf. Für die weiteren Analysen wurde sie aufgrund der guten Abgrenzung der braunen Schicht im unteren linken Bereich des Ausschnitts ausgewählt. Desweiteren sollte die Frage geklärt werden, ob die kristalline Struktur des orangenen Einschlusses charakterisiert werden kann. Die Abmessungen der einzelnen Schichten liegen in ähnlichen Bereichen wie bei G233_01, die oberste Schicht kann mit max. 75 µm den Fokus des Röntgenstrahls in keinem Fall ausfüllen.



Abbildung 32: BE-Bild der Probe G233_04 bei ca. 500-facher Vergrößerung. Malschichten und Einschlüsse sind mit Buchstaben, EDX-Messbereiche mit Zahlen markiert.

Auch in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 23) sind die drei Malschichten A, B und C voneinander unterscheidbar, wobei der Übergang von A zu B nicht scharf zu erkennen ist. Allgemein sind keine großen Konglomerate schwerer Elemente zu sehen.

- Schicht A weist einen noch vergleichsweise hohen Anteil schwerer Elemente auf, ist aber im untersuchten Ausschnitt und wirkt im BE-Bild noch deutlich schmaler als im rechten Bildteil maximal möglich, was eine Detektion durch die Mikro-Röntgendiffraktion erschwert.
- Die dunkelrot-braune Schicht B füllt den Hauptteil der Probe aus. Sie zeichnet sich durch starke Heterogenität in Korngröße und Elementverteilung aus.
- Schicht C wirkt dagegen homogener und feinkörniger, der Anteil schwerer Elemente ist noch geringer als in Schicht B.
- Bereich D ist ein markanter oranger Einschluss in Schicht B, Bereich E ein deutlich kleinerer Einschluss mit höheren Anteilen schwerer Elemente.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
А	6,7,8	Si, Pb Fe, Mg, Al, Cl, Ca, K, Na
В	4,5	Pb, Ca, S, Fe, Si, K, Mg, Al, Na
С	1	Fe, Si, Al, S, Ca, Mg, K, Mn, P,
		Na
D (Einschluss)	2	Fe, Pb, Si, Al, Mg, Ca, K, P, Na
E (Einschluss)	3	Pb, Fe

Tabelle 4: REM/EDX-Analysenergebnisse von Probe G233_04

Tabelle 5: Zusammenfassung der Schichten/Einschlüsse von Probe G233_04 und ihrer vermuteten Pigmentbestandteile

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptbestandteile
А	6,7,8	Bleioxid, Blei-Eisen-Silicate
В	4,5	Gips, Bleioxid
С	1	Eisen-Aluminium-Silicate, Gips
D (Einschluss)	2	Eisen-Blei-Silicat
E (Einschluss)	3	Bleiweiß

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Probe G233_04 zwei silicatische Schichten und eine mit Gips als Hauptbestandteil enthält. Schicht C könnte einen kleineren Anteil Gips enthalten. Die Gehalte von Blei und Eisen variieren zwischen den Schichten am stärksten, bzw. wechseln sich als einziges bedeutendes Element bei den dickeren Schichten B und C ab.

4.2.2. Darstellung des heiligen Andreas, Mitte 18. Jhd. (Probe G297a_a5)



Abbildung 33: Darstellung des hl. Andreas aus einem dreiteiligen Bilderzyklus in der Pfarrkirche Hollersbach bei Salzburg mit Probenentnahmestellen [23].

Die Probe G297a_a5 wurde einer Darstellung des hl. Andreas entnommen, welche in die Mitte des 18. Jhd. datiert wird. Der Künstler ist unbekannt.



Abbildung 34: Stereomikroskopische Aufnahme der Probe G297a_a5 mit Maßstab (links oben).

In Abbildung 34 ist die lichtmikroskopische Aufnahme der Probe wiedergegeben. Fünf farblich deutlich voneinander unterscheidbare Schichten sind eindeutig zu erkennen. Die oberen Schichten sind zwischen 20 und 30 μ m dick, somit könnten sie nur zusammen den gesamten Fokus des Mikro-Röntgenstrahls ausfüllen. Die unterste Schicht ist mit 100 μ m deutlich breiter.



Abbildung 35: BE-Bild des mittig-links angeordneten Bereichs der Probe G297a_a5. Großbuchstaben indizieren Schichten, Zahlen die Messpunkte der EDX-Messungen.

Auch in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Probe G297a_a5 sind 5 Schichten deutlich auszumachen:

- Die oberste, gelb-grünliche Schicht A zeichnet sich durch eine relativ grobkörnige Struktur unterschiedlich schwerer Elemente aus.
- Die dunkelbraune Schicht B weist eine homogene, feinkörnige Struktur leichter Elemente auf.
- Schicht C ist sehr grobkörnig strukturiert, mit Anteilen schwerer Elemente und erscheint im Lichtmikroskop hellorange.
- Schicht D wirkt in der BE-Aufnahme zwar strukturell Schicht B ähnlich, ist aber aufgrund der orangenen Eigenfarbe von verschiedener chemischer Zusammensetzung.
- Die weitaus dickste, rot-violette Schicht E ist von großen Einschlüssen unterschiedlich schwerer Elemente durchzogen, von denen einige mittels EDX untersucht wurden.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
А	1	Pb, Al, Na, Fe, Ca, Cr, Fe
В	2	Pb, Ca
С	4, (3 als Einschluss)	Pb, Ca, Si, Mg, Na, Fe
D	5	Ca, Pb, Mg, Si, Fe
E	7, (6, 8, 9 als Einschluss)	Ca, Mg, Fe, Al, Si (Fe und Pb
		Hauptphasen in Einschlüssen)

Tabelle 6: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G297a_a5

Tabelle 7: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G297a_a5

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptphasen		
А	1	Blei, Silicate		
В	2	Bleiweiß		
С	4, (3 als Einschluss)	Bleiweiß, Kreide, Dolomi		
		Silicate		
D	5	Kreide, Eisenoxide, Blei		
E	7, (6, 8, 9 als Einschluss)	Kreide, Dolomit, Eisenoxide,		
		Silicate, Bleiweiß		

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die untere Hälfte der Probe G297a_a5 aus einer dicken, kreidehaltigen Schicht besteht, während zumindest in den oberen 3 Schichten Blei das dominierende Element ist (Bleiweiß?), vergesellschaftet mit unterschiedlichen anderen Elementen bzw. Pigmenten.

4.2.3. <u>Der Decius-Mus-Zyklus aus dem Liechtenstein Museum (Gartenpalais) in</u> <u>Wien</u>

Peter Paul Rubens wurde im Jahr 1616 vom genuesischen Händler Franco Cattaneo beauftragt, einen achtteiligen Bilderzyklus zur Geschichte des Heldentods des römischen Konsuls Decius Mus zu schaffen. Dieser Bilderzyklus sollte den Teppichfabrikanten Jan Raes und Frans Sweerts aus Brüssel als Vorbild für Tapisserien dienen [24]. 1693 erwirbt Fürst Johann Adam Andreas I. von Liechtenstein den gesamten Bilderzyklus, der sich seitdem im Besitz des Hauses Liechtenstein befindet und im Gartenpalais Liechtenstein in Wien besichtigt werden kann.

Das Schicksal des römischen Konsuls Decius Mus wird in mehreren antiken Quellen, insbesondere bei Livius [25], als besonders heroisches Beispiel eines Staatsmanns behandelt, der seinen eigenen Untergang für das Wohl der Allgemeinheit, bzw. seines Staats wählt.

Am Vorabend der im Jahre 340 vor Christi Geburt angesetzten Schlacht der Römer gegen die zahlenmäßig stärkere Armee der Bewohner Latiums wird beiden amtierenden Konsuln und Heerführern – Decius Mus und Titus Manlius – im Traum prophezeit, dass jene Armee den Sieg davontragen würde, deren Feldherr in der Schlacht ums Leben kommt. Die Befragung einer für ihn geopferten Stierleber verheißt Decius Mus den Tod auf dem Schlachtfeld, er ergibt sich in sein Schicksal und führt Rom dadurch zum Sieg [26].

Peter Paul Rubens greift als erster dieses Sujet in der Malerei auf, die nach seiner Vorlage gewobenen Tapisserien erweisen sich als sehr beliebt und wurden im 17. Jhd. bis zu 20-mal nachproduziert [24].

Im Jahr 2015 wurden an einigen Proben dieses Gemäldezyklus Untersuchungen mittels optischer Mikroskopie, REM/EDX und Raman-Spektroskopie durchgeführt. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen zitiert die vorliegende Arbeit für die Charakterisierung der Proben [27]. Die Proben wurden jeweils aus den unteren Partien der Gemälde entnommen. Von besonderem Interesse war die Fragestellung, ob alle Gemälde des Decius-Mus-Zyklus die gleiche kristalline Zusammensetzung in der Grundierung aufweisen, um daraus auf arbeitsteilige Herstellungsprozesse oder unterschiedliche Werkstätten schließen zu können.

Die Zuweisung einzelner Schichten weicht in der vorliegenden Arbeit von der genaueren Charakterisierung in [27] ab, da sehr dünne und organische Schichten des Firnis bzw. des Einbettharzes in der Röntgendiffraktometrie bei Verwendung des Geräts EMPYREAN der Firma PANalytical nicht dargestellt werden können.

Tabelle 8: Übersicht über Titel, Maße und Inventarnummern des Decius-Mus-Zyklus von Peter Paul Rubens, Entstehungszeitraum 1616/1617, Öl auf Leinwand

Titel des Gemäldes	Inventarnummer	Maße
Decius Mus deutet seinen Offizieren den Traum	GE47	294 cm x 278 cm
Decius Mus befragt die Haruspizien	GE48	294 cm x 412 cm
Decius Mus weiht sich dem Tode	GE49	284 cm x 336 cm
Decius Mus sendet die Liktoren aus	GE50	286 cm x 343 cm
Der Tod des Decius Mus in der Schlacht	GE51	289 cm x 518 cm
Die Totenfeier für Decius Mus	GE52	289 cm x 515 cm
Waffentrophäe	GE53	287 cm x 125 cm
Victoria und Virtus	GE78	288 cm x 125 cm

Anmerkung: Im Rahmen dieser Arbeit wird die Probenbezeichnung G48, G49 und G50 für Querschliffe von Gemälden der Inventarnummern GE48, GE49 und GE50 verwendet. Diese Querschliffe wurden für Mikro-Röntgendiffraktionsanalysen ausgewählt, weil sie einen klaren Schichtaufbau aufweisen und so deren räumliche Struktur durch den Mikrofokus des verwendeten Diffraktometers EMPYREAN der Firma PANalytical dargestellt werden kann.

4.2.3.1. Decius Mus befragt die Haruspizien (Probe G48)



Abbildung 36: Peter Paul Rubens, Decius Mus befragt die Haruspizien, 1616/1617, Sammlung Liechtenstein, Wien [28].

In Abbildung 36 dargestellt ist die Szene, in der der römische Konsul Decius Mus (rechts, mit rotem Umhang) den Hohepriester (mittig, goldgelbes Gewand) befragt, welcher Konsul in der folgenden Schlacht fallen wird. In der von Decius Mus geopferten Stierleber wird die Form eines abgeschlagenen Kopfes erkannt, betroffen führt der dem Tod Geweihte schützend seine Hände zur Brust.



Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G48 [27]. Die Zahlen entsprechen der Schichtzuordnung der Autoren, die Großbuchstaben A, B, C wurden eingefügt um die Bereiche zu indizieren, die mittels μ-XRD analysiert wurden.

In der lichtmikroskopischen Aufnahme sind drei Schichten deutlich voneinander zu unterscheiden. Die Schichten 4-7 sind nicht durchgehend und sehr schmal. Ihre Detektion und Trennung voneinander ist mit der verwendeten XRD-Technik aufgrund des Strahldurchmessers und der Strahlintensität nicht möglich.

- Schicht A besteht aus einer graugrünen Matrix mit schwarzen und helleren Einschlüssen, sie ist mit 100 bis 150 μm Dicke breiter als der Röntgenstrahl. Sie weist eine grobkörnige Struktur auf.
- Schicht B ist eine braungrüne Grenzschicht zwischen A und C, sie ist zu schmal um durch den verwendeten Strahl ausschließlich erfasst zu werden.
- Schicht C hat eine gelbe Eigenfarbe, ist bis zu 200 μm breit und weist eine homogene Struktur auf.



Abbildung 38: BE-Aufnahme des linken Teils von Probe G48 (ca. 500-fache Vergrößerung). Die mit rosa Kleinbuchstaben markierten Bereiche zeigen die Messpunkte der EDX-Messungen [27]. Die weißen Großbuchstaben wurden eingefügt, um die Schichten zu indizieren, die für diese Arbeit im Fokus stehen.

In der BE-Aufnahme sind Bereiche leichter Elemente mit Einschlüssen schwererer Elemente am oberen Rand der Probe zu sehen.

- Schicht A zeigt eine Matrix schwererer Elemente mit grobkörnigen Einschlüssen ausschließlich schwerer Elemente.
- Schicht B ist in der BE-Aufnahme kaum von Schicht C zu unterscheiden. Sie besteht aus leichten Elementen und wirkt etwas kompakter als Schicht C.
- Schicht C besteht aus leichten Elementen, die in feinen Körnern und wenigen Nadeln verteilt sind.

Tabelle 9:	REM/EDX-En	aebnisse der	Probe G48.
rubene s.		geomose aer	110000 010.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
A	c, (a, b als Einschlüsse)	Pb, (Ca in Einschluss), K, Mg
В	d	Ca, Si, Pb, Fe
С	e, f	Ca, (Fe in Einschluss), Si, Pb, Al,
		Mg, K, Mn

Tabelle 10: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G48

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptphasen
А	c, (a, b als Einschlüsse)	Bleiweiß, Kreide, Ruß
В	d	Kreide, Bleiweiß
С	e, f	Kreide, Eisenoxid, Silicate

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Probe G48 im Wesentlichen aus 2 Schichten besteht, beide enthalten hohe Kreideanteile. Die obere Schicht A weist außerdem hohe Bleianteile auf, vermutlich Bleiweiß. Malschicht B ist dünn und besteht im Wesentlichen aus Kalzium- und Bleianteilen.

4.2.3.2. Decius Mus weiht sich dem Tode (Probe G49)



Abbildung 39: Peter Paul Rubens, Decius Mus weiht sich dem Tode [29].

In Abbildung 39 dargestellt ist die Szene, in der Decius Mus (rechts, durch seine rote Toga verhüllt) sich dem Tode weiht. Der Hohepriester (links, mit goldgelbem Gewand) gibt ihm den letzten Segen.

Der Querschliff des Gemäldes G49 wurde ausgewählt, weil im Lichtmikroskop einige gut voneinander unterscheidbare Malschichten zu sehen sind. Von zusätzlichem Interesse war bei dieser Probe, wieviele Phasen in dieser heterogen aufgebauten Probe überhaupt mit µ-XRD detektiert werden können.



Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G49 aus [27]. Die rosa Zahlen markieren die Schichtzuordnung von [27]. Die weißen Großbuchstaben wurden eingefügt, um die Schichtzuordnung in dieser Arbeit anzuzeigen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Zahl der Schichten für diese Arbeit auf 5 durchgehende bzw. deutliche und große Abschnitte beschränkt. Schicht 2 wird in [27] als Isolation geführt, 8 und 9 als Firnis bzw. unbekannt charakterisiert, Schicht 7 ist nicht als durchgehend erkennbar.

- Schicht A (6) ist eine gelb/weiße nicht durchgehende, recht dicke Schicht unterhalb des Firnis.
- Schicht B (5) ist eine teilweise über 100 μm dicke, rote Schicht mit einigen hellen, grauen bzw. schwarzen Einschlüssen.
- Schicht C (4) ist eine sehr dünne, braungrüne Schicht, ebenso mit hellen und dunklen größeren Einschlüssen.
- Schicht D (3) ist eine etwa 50 µm dicke graugrüne Schicht mit hellen grobkörnigen Einschlüssen.
- Schicht E (1) ist die unterste Schicht dieser Probe von bis zu 200 μm Dicke. Sie ist hellgelb/weiß gefärbt.



Abbildung 41: BE-Aufnahme des linken Teils von Probe G49 (ca. 300-fache Vergrößerung). Die rosa Kleinbuchstaben markieren die EDX-Messpunkte. Die Aufnahme stammt von [27]. Eingefügt wurden die weißen Großbuchstaben als Schichtbezeichnung für diese Arbeit.

- Schicht A besteht aus einer weitgehend homogenen Schicht leichter Elemente mit kleinen Einschlüssen schwerer und leichterer Elemente.
- Schicht B besteht aus einer Matrix schwererer Elemente als Schicht A, unterbrochen von vielen Einschlüssen schwerer Elemente, sowie einigen großen Einschlüssen leichterer Elemente.
- Die Schichten C und D sind in der BE-Aufnahme kaum zu unterscheiden. Beide haben eine Matrix ähnlich schwerer Elemente wie Schicht B, diese ist von noch mehr grobkörnigen, schweren Einschlüssen als Schicht B durchzogen.
- Schicht E ähnelt Schicht A bzgl. der Morphologie und mittlerer Ordnungszahl der Matrix.

Anmerkung: In Fig. 23 von [27] sind weitere EDX-Messpunkte verzeichnet, die auch Schicht A erfassen. Sie stammen aus dem rechten oberen Teil des hier dargestellten Ausschnitts.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
A (6)	(Fig. 23 aus [12]) f (a, d, e als	Ca, (Si, Pb in Einschlüssen), Al,
	Einschlüsse)	Mg, Fe, K
В (5)	a, b, c, e	Pb, Ca , Si , Al, K, P
C (4)	d	Pb, Ca, Si, Al, P, K Pb
D (3)	f	Pb, Ca, Si, Al, Fe, Pb
E (1)	g	Ca, Si, Pb

Tabelle 11: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G49.

Tabelle 12. Übersicht über	die Schichten und d	eren vermutete Pid	amenthestandteile voi	n Prohe G49
TUDENE 12. ODEISICHT UDEI	ule schichten und u		ginenibesiunulene voi	<i>i FIODE</i> 049.

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptphasen		
A (6)	(Fig. 23 aus [12]) f (a, d, e als	Silicate, Quarz, Kreide,		
	Einschlüsse)	Bleiweiß		
В (5)	a, b, c, e	Ruß, Kreide, Silicate, Quarz,		
		Bleiverbindungen		
C (4)	d	Silicate, Bleiverbindungen		
D (3)	f	Bleiweiß, Kreide, Silicat		
E (1)	g	Kreide, Silicat		

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Malschichtquerschnitt von Probe G49 im Wesentlichen aus Kreide und Bleibestandteilen besteht. Die Verteilung der Kreidebestandteile erstreckt sich hauptsächlich auf die äußeren Schichten A und E, Bleiverbindungen sind in den Schichten B, C und D vorherrschend. Zusätzlich treten einige Begleitelemente wie Silizium, Eisen und Kalium insbesondere in den Malschichten B, C und D in unterschiedlichen Konzentrationen auf.

4.2.3.3. Decius Mus sendet die Liktoren aus (Probe G50)



Abbildung 42: Peter Paul Rubens, Decius Mus sendet die Liktoren aus [30].

In Abbildung 42 dargestellt ist die Szene, in der Decius Mus seine Liktoren zu seinem Mitkonsul Titus Manlius schickt, mit der Botschaft, dass er – Decius Mus – sich dem Tod geweiht habe. Er übergibt außerdem seine Fasces – um ein Richtbeil geschnürte Rutenbündel, die als Insignien des Konsuls dienten – und somit sein Amt.

Der Querschliff mit der Probennummer G50 aus obigem Gemälde wurde für diese Arbeit ausgewählt, weil er - ähnlich Probe G48 - einen klaren Schichtaufbau aufweist. Es war von zusätzlichem Interesse, ob Unterschiede bezüglich der verwendeten Materialien der beiden in der chemischen und lichtmikroskopischen Analyse ähnlich wirkenden Proben mit Hilfe der µ-XRD festgestellt werden können.



Abbildung 43: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G50. Die weißen Großbuchstaben wurden hinzugefügt, um eine für diese Arbeit einheitliche Beschreibung zu gewährleisten [27].

Diese Probe wurde wegen ihrer sehr guten Schichtentrennung ausgewählt, insbesondere zwischen Schicht B und Schicht D.

- Schicht A erscheint in der lichtmikroskopischen Aufnahme dunkel, sie ist in der UV-Fluoreszenz und im REM besser erkennbar.
- Schicht B besteht aus einer graugrünen Schicht von 200 μm Dicke. Sie weist viele grobkörnige, helle Einschlüsse auf. Zusätzlich existieren einige kleine schwarze Einschlüsse.
- Schicht C ist eine sehr dünne Schicht mit hellbrauner Farbe zwischen B und D. Sie erinnert an Schicht B aus Probe G48.
- Schicht D ist eine maximal 200 µm dicke, homogene, hellgelbe Schicht.



Abbildung 44: BE-Aufnahme der Probe G50 (ca. 300-fache Vergrößerung). In rosa eingezeichnet sind die EDX-Messpunkte zu dieser Probe [27]. Hinzugefügt wurden die weißen Großbuchstaben nach der Einteilung der Schichten. Schicht C ist die Grenzschicht zwischen B und D, sie kann in dieser Aufnahme nicht von den benachbarten Schichten unterschieden werden.

- Schicht A weist eine homogene Verteilung leichter Elemente auf.
- Schicht B weist eine Matrix mit etwas schwereren Elementen auf als die anderen Schichten der Probe. Sie ist durchzogen von vielen teilweise recht großen Einschlüssen schwerer Elemente, sowie einigen Bereichen leichterer Elemente.
- Schicht C ist in dieser Aufnahme nicht von den anderen unterscheidbar.
- Schicht D weist eine noch homogenere Verteilung leichterer Elemente als Schicht A auf.

Schicht	Messpunkte	Nachgewiesene Elemente
А	е	Ca, Pb, Si, Al, Mg, Cu, Fe, Na, K
В (5)	b, c, d, f (a als Einschluss)	Ca, Pb, (Si, Fe in Einschluss), Al,
		Mg, K, Mn
C (4)	-	-
D (3)	g	Ca, Si, Mg, Al, K, Na, Pb

Tabelle 13: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G50.

Tabelle 14: Übersicht über die Schichten und deren vermutete Pigmentbestandteile von Probe G50.

Schicht	Messpunkte	Vermutete Hauptphasen		
A (6)	(Fig. 23 aus [12]) f (a, d, e als	Silicate, Kreide		
	Einschlüsse)			
В (5)	b, c, d, f (a als Einschluss)	Bleiweiß, Kreide, Eisenoxid,		
		Silicate		
C (4)	-	Bleiweiß/Kreide-Grenzschicht		
D (3)	g	Kreide, Silicate		

Zusammenfassend besteht der Malschichtquerschnitt mit der Probennummer G50 aus zwei Hauptphasen, da Schicht A an der Oberfläche bei optischen Aufnahmen nicht zu sehen ist und Grenzschicht C so dünn ist, dass mittels Mikro-Röntgendiffraktometrie keine Aussagen getätigt werden können. Sowohl in Schicht B als auch in Schicht D ist Kalzium, vermutlich Kreide in hohen Konzentrationen zu finden. Bleianteile (Bleiweiß?) finden sich ausschließlich in Schicht B.

4.3. Messanordnung der Mikro-Röntgendiffraktometriemessungen

4.3.1. Systematik der Messungen

Alle Probenquerschliffe wurden unter gleichen Bedingungen mit paralleler und fokussierender Optik untersucht. Die Messungen wurden in Bereichen der Probe durchgeführt, von denen nach Möglichkeit REM/EDX-Daten vorlagen. Die Querschnitte wurden von der Malschichtoberfläche ausgehend in die Tiefe gescannt, die langen Seiten der Malschichten wurden hierfür entlang des Strahlgangs (X-Achse) orientiert. Einerseits kann dadurch mehr Intensität pro Schicht erhalten werden, andererseits würde die Messung der Auflösung verfälscht werden, da die Äquitorialdivergenz des Strahls bei niedrigeren Winkeln steigt, die Axialdivergenz hingegen über den ganzen Winkelbereich konstant bleibt.

Praktisch hat dies zur Folge, dass bei niedrigeren Winkeln Signale anderer Schichten, bzw. eine höhere Intensität derselben Schicht gemessen würde. Eine Aussage zur räumlichen Auflösung der Mikro-Röntgendiffraktometrie wird so zusätzlich erschwert. Für die Scans der Malschichten wurden 3-5 Punkte entlang einer Linie vertikal zum Malschichtaufbau vermessen. Variiert wurde nur der Y-Messwert, dies um Werte zwischen 50 und 100 µm. Die exakte Positionsbestimmung des XRD-Messpunkts bezüglich der mikroskopischen Voruntersuchungen und des Schichtaufbaus wird durch die geringe Auflösung der im Messgerät inkludierten Kamera begrenzt, mittels derer der Messpunkt auf dem XYZ-Tisch des Probenhalters angesteuert wird. Die Zuordnung zu den Schichten der Voruntersuchung kann so nur mit 10-20 µm Genauigkeit bestimmt werden.

Die Abstände der μ -XRD-Messpunkte relativ zueinander sind konstant durch die Ansteuerung über das Gerät. Das Gerät kann Schritte von 10 μ m Abstand ansteuern. Die Probe wurde zwischen den Messungen mit parallelem bzw. fokussierendem Spiegel nicht bewegt, um die Lage der Messpunkte reproduzieren zu können.

4.3.2. Konfiguration des Diffraktometers

Bei den Messungen wurde Kupfer K_{α} -Strahlung verwendet, eine Primärmaske von 500 µm und ein Mikrofokusaufsatz von 100 µm Breite. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Divergenzblende von ¼° verwendet, die bestrahlte Länge auf der Probe lag zwischen 20 mm und 1,53 mm, d.h. es wurde fast in jedem Fall die ganze Länge der Malschicht bestrahlt.

Es wurden zwei unterschiedliche Liniendetektoren verwendet, da der leistungsstärkere Detektor aufgrund nötiger Reparaturen zwischenzeitlich nicht zur Verfügung stand. Die Informationen aus Parallelstrahlspiegel-Messungen und Messungen mit fokussierendem Spiegel wurden verglichen, um optimale Bedingungen für die räumliche Auflösung von μ-XRD-Aufnahmen von Malschichten zu ermitteln. Die Details dazu sind im Anhang (Kap. 8.) zusammengestellt.

5. Ergebnisse



5.1. Probe G233_01: Zinnoberrot, 50 µm Messbereichsabstand

Abbildung 45: BE-Aufnahme des rechten Bereichs der Probe G233_01, wenn man die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausrichtet. Die gefüllten roten Punkte markieren den Mittelpunkt des Strahlfokus auf der Probe für den jeweiligen Messpunkt der Diffraktionsmessung. Die Messpunkte liegen 50 µm auseinander. Die Breite des Messbereichs wird durch die gestrichelten Linien beschrieben, die sich über und unter dem Messpunkt befinden. (Beispielsweise wird Messbereich 3 durch die zwei Linien begrenzt, die durch den Schriftzug "Bereich 2" und "Bereich 4" gehen.) Die Messbereiche 1 und 5 erfassen auch Regionen der Probe, die in dieser BE-Aufnahme nicht dargestellt sind. Sie umfassen im Wesentlichen Einbettharz.

Die Messpunkte wurden in 50 μ m Abstand zueinander aufgenommen. Somit muss sich der Messfokus immer mit zumindest einer anderen Messung überlagern. Untersucht werden sollten hierdurch insbesondere Unterschiede in den Intensitäten der jeweiligen kristallinen Bestandteile in den einzelnen Schichten, sowie die Fragestellung, ab wann welche Schicht nicht mehr mit μ -XRD erfasst wird.

Vergleich der Diffraktogramme



G233 01 - Parallelstrahlspiegel

Abbildung 46: Probe G233_01, Vergleich der Diffraktogramme mit Parallelstrahlspiegel-Messung, Bereiche 1-5, Winkelbereich 20° bis 50°.

Während die Messbereiche 1 und 2 keine klaren Reflexe zeigen, sind in den Bereichen 3-5 starke Reflexe insbesondere bei 26,5°, 28,2°, 31,2°, 43,6° und 44,8° (gepunktete Linien) zu sehen. Die höchste Intensität tritt im Messbereich 4 auf. Die Pfeile verdeutlichen die Reflexe aus Bereich 5, die Zinnober (Quecksilbersulfid) zugewiesen werden können (Pfeile oben).

Weitere kleine Reflexe können Mennige, Bleioxid (Pb₃O₄), zugewiesen werden.



Abbildung 47: Probe G233_01, Vergleich der Diffraktogramme der Messungen mit fokussierendem Spiegel, Bereiche 1-5, Winkelbereich 20° bis 50°.

Die Reflexe treten an denselben Positionen wie bei der Parallelstrahl-Messung auf. Die höchste Intensität (der Zinnoberreflexe, siehe Pfeile), ist bei dieser Optik in Bereich 3 festzustellen. Dies entspricht den Resultaten der REM/EDX-Messungen sowie der optischen Mikroskopie.

Ein Reflex, der bei etwa 36,8° auftritt, insbesondere im Bereich 5 (siehe Markierung "?" im Diagramm) kann nicht eindeutig zugewiesen werden.

Die Intensität der Messungen mit fokussierender Optik ist insgesamt geringer als bei den Messungen mit Parallelstrahlspiegel.

Hauptphase



Abbildung 48: μ -XRD-Messung der Probe G233_01, Messpunkt 3, fokussierender Spiegel und Referenzpattern für Quecksilbersulfid, Messbereich zwischen 5° und 70° (2° θ).

Aus dem Diffraktogramm ergibt sich Zinnober (blau markiert) als Phase, die am besten mit den Hauptreflexen der Messung zusammenpasst. Der sehr breite Peak um 20° stammt von der amorphen Masse des Einbettharzes. Dieser Untergrund wurde für die meisten folgenden Darstellungen aus Gründen der Übersichtlichkeit abgezogen. In diesem Fall wurde diese Subtraktion nicht vorgenommen, da hier der Kontrast zwischen den vergleichsweise schwachen Signalen des Zinnoberrots zum amorphen Buckel die Reflexe des Quecksilbersulfids deutlicher zur Geltung bringt, als die Variante mit abgezogenem Untergrund.

Nebenphase



Abbildung 49: μ -XRD-Messung der Probe G233_01, Messpunkt 3, fokussierender Spiegel. Messbereich zwischen 5 und 52° (2° θ). Zusätzlich eingezeichnet sind die Referenzdiffraktogramme von Zinnober (HgS) in blau und Mennige (Pb_3O_4) in grün. Das breite Signal um 20° stammt von der amorphen Masse des Einbettharzes.

Weitere kleine Reflexe können mit Mennige (grün) erklärt werden, so die Reflexe bei etwa 30,8°, 32,1°, 47,5° und 52,1°. Der Hauptreflex für Mennige fällt mit einem starken Zinnoberreflex zusammen (26,5°). Die Intensität ist so gering, dass keine gesicherte Zuordnung getroffen werden kann.

EDX-Daten sowie optische Mikroskopie sprechen für eine rote Schicht mit Quecksilbersulfid als Hauptbestandteil in Schicht C, darüber in Schicht A und B größere Anteile von Blei (Bleiweiß?).

Mennige wurde ebenfalls als rotes Pigment verwendet, es ist etwas heller als Zinnoberrot. Möglicherweise wurden zwei verschiedene Schichten roter Farbe aufgetragen, um einen spezifischen Farbton zu erhalten.

Tabelle 15: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage der Probe G233_01

Name	Chemische Formel	PDF-Nummer	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste Intensität
Zinnober	HgS	04-007-0835	P3 ₂ 21	Hauptphase	Bereich3(fokussierend),Bereich4(parallel)
Mennige	Pb ₃ O ₄	04-008-7621	Pbam	Nebenphase	Entsprechend Zinnober

Für diese Probe konnte Zinnober eindeutig als Hauptphase identifiziert werden, obschon die zugehörige Schicht nur etwa 30 µm dick ist und wenig Probenmaterial zur Verfügung steht.

Das Vorhandensein von Mennige liegt nahe, kann aber aufgrund der geringen Intensität der Reflexe nicht sicher zugeordnet werden.

Messungen mit fokussierendem Strahl erfassen die durch REM/EDX-Voruntersuchungen bestimmte Position der Zinnoberrot-Phase exakter als Messungen mit Parallelstrahlspiegel.

5.2. <u>Probe G233_04: Gips</u>

Die Probe G233_04 zeichnet sich durch den markanten Unterschied zwischen einer breiten, silicatischen Phase (Schicht C) und einer gipsbasierten Phase mit größeren Einschlüssen (Schicht B) aus. Ziel der Messungen an dieser Probe war es, den Übergang zwischen beiden Schichten zu charakterisieren.

Die Messpunkte sind jeweils um 100 μm verschoben, gemessen wurde die Probe von oben nach unten.



Abbildung 50: BE-Aufnahme der Probe G233_04, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Zahlen und roten Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-4" beschriftet. Die 4 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt ober- und unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet.



G233 04 - Parallelstrahlspiegel

Abbildung 51: Probe G233_04, Diffraktogramme der Messbereiche 1-4 mit Parallelstrahlmessung. Winkelbereich 15° bis 40°.

Die höchsten Intensitäten werden bei 20,7°, 29,0°, 31,0°, 33,3° sowie bei drei kleineren Reflexen um 36° beobachtet (Position durch gepunktete Linien markiert). Diese können Calciumsulfat-Dihydrat – Gips – zugeordnet werden. Dies entspricht auch den mikroskopischen Ergebnissen, sowie den REM/EDX-Resultaten. Weitere Reflexe könnten Bleiweiß zugeordnet werden, sie verschwinden allerdings fast im Untergrund (siehe unten). Zwei reproduzierbare Reflexe um 25,3° treten nur in Bereich 1 und 2 und nur bei Parallelstrahlmessung auf. Diese könnten aus dem Bereich des organischen Firnisses oder des Einbettharzes stammen. Die Intensitäten für die Gips-Reflexe steigen von Messbereich 1-4 in fast allen Fällen linear an, der Reflex bei 29,0° ist für Messbereich 3 etwas höher.

Das Ziel, die beiden Schichten C und B voneinander zu unterscheiden, wird mittels Parallelstrahlspiegel in diesen Messungen nicht erreicht, da die höchsten Intensitäten teilweise in Bereich 4 festgestellt werden, in denen eigentlich silicatische Anteile dominieren sollten.



Abbildung 52: G233_04, Vergleich der Diffraktogramme mit fokussierender Optik der Messbereiche 1-4. Winkelbereich 15° bis 40°. Der Winkelbereich wurde um 2,2656° verschoben, um zu den Referenzwerten zu passen, da der Offset des Geräts für Parallelstrahlspiegel eingestellt war.

Die Positionen der wesentlichen Reflexe (gepunktete Linien) entspricht denen der Parallelstrahlmessung. Die Reflexe bei 25,3°, die nicht zugeordnet werden konnten, sind deutlich weniger markant als bei der Parallelstrahlmessung, wenn sie überhaupt vom Untergrund unterschieden werden können. Das Verhältnis der Intensitäten der Hauptreflexe zueinander stimmt mit den Erwartungen aus den Voruntersuchungen bei den Messungen mit fokussierendem Spiegel überein.

Zuordnung



Abbildung 53: Beispieldiffraktogramm für Probe G233_04, Messpunkt 3 bei paralleler Optik. Die breite Schulter um 10° bzw. 20° stammt vom amorphen Einbettharz. In rosa dargestellt ist das Referenzmuster für Calciumsulfat-Dihydrat (Gips), in dunkelgrün das für Bleiweiß.

Aus dem Vergleich mit den Referenzpatterns der Datenbank geht eindeutig Gips, Calciumsulfat-Dihydrat, als Hauptbestandteil der Proben hervor.

Ein kleiner Peak bei 27,3° kann möglicherweise Bleiweiß zugeordnet werden, andere Reflexe ermöglichen diese Einordnung nicht einwandfrei, die REM/EDX-Daten legen eine bleihaltige Phase nahe.

Name	Chemische	PDF-Nummer	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste
	Formel				Intensität
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	04-016-3025	12/c	Hauptphase	Bereich 2 + 3
					(fokussierend),
					Bereich 4 (3)
					(parallel)
Bleiweiß	$Pb_{3}(CO_{3})_{2}(OH)_{2}$	04-016-7055	R-3m	Mögliche	Bereich 2 + 3
				Nebenphase	

Tabelle 16: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G233_04

Für Probe G233_04 kann Gips als Hauptphase eindeutig identifiziert werden. Für die Zuordnung weiterer Phasen haben die Reflexe zu geringe Intensitäten. Vermutete silicatische Bestandteile konnten unter den verwendeten Bedingungen nicht detektiert werden.

Messungen mit fokussierendem Spiegel liefern bei dieser Probe eindeutigere Ergebnisse im Vergleich zu den Parallelstrahl-Messungen bezüglich des bestrahlten Messbereichs.

5.3. <u>Probe G297a_a5: Detektion verschiedener Nebenphasen</u>



Abbildung 54: BE-Aufnahme des mittleren Bereichs der Probe G297a_a5, wenn die Firnisschicht nach oben orientiert ist. Mit Zahlen und roten Kreisen sind die REM/EDX-Messbereiche markiert. Die gefüllten roten Punkte markieren den Mittelpunkt des Strahlfokus auf der Probe für den jeweiligen Messpunkt der Diffraktionsmessung. Die Messpunkte liegen 50 µm auseinander. Die Breite des Messbereichs wird durch die gestrichelten Linien beschrieben, die sich über und unter dem Messpunkt befinden. (Beispielsweise wird Messbereich 3 durch die zwei Linien begrenzt, die durch den Schriftzug "Bereich 2" und "Bereich 4" gehen.) Messbereich 1 geht über die hier dargestellte Abbildung hinaus.

Die Probe G297a_a5 wurde wegen ihrer Schichtstruktur ausgewählt. Es besteht die Frage, wieviele Bestandteile der 5 in den Voruntersuchungen definierten Schichten detektiert werden können, und wie sich dies räumlich mit der verwendeten Methodik darstellen lässt.

Messbereich 5 der Diffraktionsmessungen umfasst hierbei ausschließlich eine Schicht, Schicht E. Alle weiteren Messbereiche erfassen mindestens zwei Schichten.



Abbildung 55: Übersicht über die Diffraktogramme von Probe G297a_a5, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel. Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 15° und 50°. Mit gepunkteten Linien ist die Position der Calcit-Reflexe im ausgewählten Bereich dargestellt, die zugehörigen Pfeile dienen der Veranschaulichung der Intensitätszunahme in Richtung Bereich 5.

Probe G297a_a5 zeigt als wesentliche Phase Calcit, mit zunehmender Intensität von Bereich 1-5 (siehe Zuordnung unten, sowie Pfeile und gepunktete Linie). Insbesondere im Winkelbereich zwischen 30° und 35° finden sich eine Reihe weiterer Reflexe, deren Zuordnung unten anhand von Referenzdiagrammen erörtert wird.

In den Bereichen 2 und 3 sind außerdem 2 stärkere Reflexe bei 24,6° bzw. 27,2° zu erkennen, deren Interpretation jedoch nicht möglich ist.



G297a_a5 - Fokussierender Spiegel

Abbildung 56: Übersicht über die Diffraktogramme von Probe G297a_a5, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel. Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 15° und 50°. Mit gepunkteten Linien ist die Position der Calcit-Reflexe im ausgewählten Bereich dargestellt, die zugehörigen Pfeile dienen der Veranschaulichung des Intensitätsmaximums für Calcit im Bereich 4.

Die Position der wesentlichen Reflexe entspricht auch hier der Messung mit paralleler Optik. Die Intensität des stärksten Calcitpeaks bei 29,3° ist für den Bereich 4 am höchsten. Die Reflexe bei 24,6°, 27,2° und 34,1° nehmen von Bereich 1-3 ab. Einige weitere kleine Reflexe, insbesondere bei 31,1°, 32,7° und 35,8° bleiben über alle Bereiche bezüglich ihrer Intensität konstant.

Die Abnahme des Calcitreflexes im Bereich 5 kann dadurch erklärt werden, dass nicht ausschließlich Probe, sondern auch Einbettharz vom Strahlfokus erfasst wird (siehe REM/EDX-Darstellung).

Zuordnung



Abbildung 57: Diffraktogramm von Probe G297a_a5, Messbereich 2, Ausschnitt zwischen 20° und 47°.

Anhand des Messbereichs 2 lässt sich besonders gut das Auftreten von Bleiweiß (grüne Markierungen) erklären, ebenso jenes von Calcit (blau), dessen Intensität im Messbereich 4 deutlich stärker ist (siehe unten). Möglich wäre die Erklärung des Peaks bei 32,7° sowie der Schulter bei 26,9° (schwarze Markierungen) durch Aragonit. Ebenfalls nur durch zwei Reflexe bei 26,5° und 30,8° (grau) bestimmt wäre Mennige als Bleioxidphase, möglicherweise als rot-oranges Pigment beigemischt.



Abbildung 58: Übersicht über alle im Messbereich 4 von Probe G297a_a5 gefundenen, möglichen Phasen, im Bereich zwischen 25° und 65°.

Wie in Abb. 57 lässt sich auch in Abb. 58 Calcit (blau) eindeutig nachweisen, allerdings deutlich stärker. Hingegen ist deutlich weniger Bleiweiß (grün) sowie möglicherweise Mennige (grau markiert) zu detektieren. Weitere Phasen können unter Abzug der Referenzlinien der Hauptphasen im Folgenden besser hervorgehoben werden.

Counts



Abbildung 59: Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 25° und 65° von Messbereich 4, Probe G297a_a5, mit paralleler Optik gemessen. Dargestellt sind zusätzlich die Referenzmuster möglicher Phasen, wie Mennige (grau markiert), Hämatit (orange markiert) und Dolomit (blau markiert).

Dolomit als Teil der im Wesentlichen Calcit-haltigen Grundierung des untersuchten Gemäldes könnte durch die Reflexe bei 30,9°, 41,1° sowie 44,9° erklärt werden. Dies wird unterstützt durch die REM/EDX-Daten von Schicht E, die einen größeren Anteil Magnesium anzeigen. Ein kleiner Reflex bei 32,1° könnte durch Mennige erklärt werden, etwaige weitere Reflexe werden von anderen Phasen überlagert (34,3° und 26,3°).



Abbildung 60: Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 25° und 65° von Messbereich 4, Probe G297a_a5, mit paralleler Optik gemessen. Zusätzlich dargestellt ist das Referenzmuster von Hämatit (orange).

Die Reflexe bei 33,1° und 35,1° sowie bei 62,4° und 64,0° können durch das Vorliegen von Hämatit erklärt werden, dafür spricht außerdem die rötliche Färbung der Schicht.

Diese Phase tritt bei parallelem Spiegel nur in den Messbereichen 4 und 5 auf, bei fokussierendem Spiegel allerdings mit geringer Intensität auch noch im Messbereich 2, mit Intensitätsmaximum im Messbereich 3.

Bei paralleler Optik liegt das Intensitätsmaximum für Hämatit im Messbereich 5.

Die Kombination dieser räumlichen Informationen erlaubt eine Lokalisierung der Hämatitenthaltenden Malschicht. Wenn man die Intensitätsmaxima der Hämatitphase zugrunde legt, kann man deren Postion auf 100 μ m, zwischen Messbereich 3 und 5 lokalisieren. Dies spräche für Schicht D. Bei Berücksichtigung aller Messbereiche kann zumindest festgestellt werden, dass die Deckschicht (Schicht A) keinen Hämatit enthält, weil Messbereich 1 keine Reflexe dafür aufweist.

Name	Chemische	PDF-	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste	
	Formel	Nummer			Intensität	
Kreide (Calcit)	CaCO ₃	04-012-0489	R-3c	Hauptphase	Bereich	4
					(fokussierend),	
					Bereich	5
					(parallel)	
Bleiweiß	$Pb_{3}(CO_{3})_{2}(OH)_{2}$	04-016-7055	R-3m	Stärkere	Bereich	2
(Hydrocerussit)				Nebenphase		
Kreide	CaCO ₃	04-015-4109	Pbnm	Mögliche	Bereich	2
(Aragonit)				Nebenphase		
Hämatit	Fe_2O_3	04-003-2900	R-3c	Nebenphase	Bereich	4
Mennige	Pb ₃ O ₄	01-073-6505	P-4b2	evtl. Spuren	Bereich	4
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	01-081-8224	R-3	Nebenphase	Bereich	4

Tabelle 17: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G297a_a5

Anhand von Probe G297a_a5 kann gezeigt werden, dass es mit der verwendeten Mikro-Röntgendiffraktometrietechnik möglich ist, eine Reihe von Substanzen in Grundierung und Malschicht zu identifizieren, bzw. sinnvolle Vorschläge für weitergehende Untersuchungen zu entwickeln.

Hier kann auch mit geringer Probenmenge nachgewiesen werden, dass die Grundierung aus mehr Substanzen als reinem Calcit besteht.

Die räumliche Auflösung ist mit den vorliegenden Messungen nicht für jede einzelne Schicht (50 μ m) oder Messbereich (100 μ m) möglich, aber in der Tendenz (200 μ m-Abstand) zeigen sich deutlich andere Verhältnisse der Substanzen und Reflexe anderer Phasen.

In dieser Probe ist Hämatit als rotes Pigment eindeutig nachweisbar. Eine Zuordnung zu den Schichten D oder E ist möglich. Wenn man die Intensitätsmaxima zugrunde legt, kann die Position der Hämatit-enthaltenden Schicht auf bis zu 100 µm eingegrenzt werden.

5.4. <u>Probe G48: Untersuchung der Schichtgrenze</u>



Abbildung 61: BE-Aufnahme von Probe G48, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-3" beschriftet. Die 3 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt ober- und unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet.

Probe G48 wurde ausgewählt, weil sie im Wesentlichen aus zwei breiten Schichten (A und C), sowie einer schmaleren Grenzschicht (B) besteht (siehe Abb. 37).

Ziel der Messungen an dieser Probe war, die räumliche Auflösung der Optiken zu überprüfen.

Außerdem sollte festgestellt werden, aus welchen Substanzen Grundierung und Malschicht aufgebaut sind und ob daraus Erkenntnisse über Künstler und Lieferanten der Rubens-Werkstatt abgeleitet werden können.

In der Auswertung werden die relativen Intensitäten, die mit den zwei unterschiedlichen Optiken gemessen wurden, direkt verglichen.

Vergleich der Diffraktogramme



G48 - Parallelstrahlspiegel

Abbildung 62: Vergleich der Messbereiche von Probe G48, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die in den Referenzdiffraktogrammen gefundenen Phasen.



G48 - Fokussierender Spiegel

Abbildung 63: Vergleich der Messbereiche von Probe G48, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel. Mit Pfeilen markiert sind die in den Referenzdiffraktogrammen gefundenen Phasen.



Abbildung 64: Beispieldiffraktogramm von Probe G48, Messpunkt 2, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel, Winkelbereich zwischen 5° und 70°. Zusätzlich dargestellt sind die Referenzdiffraktogramme von Calcit (blau), Bleiweiß (grün) und Bleicarbonat (pink).

Probe G48 zeigt 2 Hauptphasen, Hydrocerussit und Calcit. Zusätzlich tritt Cerussit mit geringerer Intensität in den Messbereichen 1 und 2 auf. Die REM/EDX-Daten ergeben für Messbereich 1 Blei als wesentlichen Bestandteil, für Messbereich 3 Kalzium als wesentlichen Bestandteil, Messbereich 2 liegt im Grenzbereich. Parallelstrahlspiegel und fokussierender Spiegel unterscheiden sich stark darin, mit welcher relativen Intensität sie die vorhandenen Phasen in den einzelnen Messpunkten detektieren.

Räumliche Auflösung

Calcit:

Die Parallelstrahlmessungen bilden die Zunahme des Calcitanteils im Strahlfokus am besten ab, dieser ist bei Messbereich 1 sehr gering und steigt zu Messbereich 3 hin sehr stark an (siehe insbesondere Reflex bei 29,3°). Bei Messungen mit fokussierendem Strahl ist der Calcitpeak bei den Messbereichen 2 und 3 ähnlich groß.

Bleiweiß (Hydrocerussit):

Bei Parallelstrahlmessungen zeigt Messbereich 2 die höchste Intensität für Hydrocerussit. Die Intensität des Bleiweißanteils nimmt bei fokussierenden Messungen von Messbereich 1 bis 3 ab, im Messbereich 3 ist hier gar kein Hydrocerussit mehr auszumachen. Der Fokus des Röntgenstrahls ist in Messbereich 3 100 μ m vom Grenzbereich (B) zwischen Schicht A (bleiweißhaltig) und Schicht C (calcithaltig) entfernt. Dies spricht dafür, dass bei fokussierender Optik ein Bereich unter 100 μ m Abstand vom Fokus des Strahls bestrahlt wird (also einer bestrahlten Breite auf der Probe von unter 200 μ m), bei paralleler Optik ein Bereich von über 200 μ m Breite.

Bleicarbonat (Cerussit):

Mit beiden Methoden ließ sich Bleicarbonat (Cerussit) identifizieren, das sich mit jeweils geringerer Intensität als Hydrocerussit in den Bleiweißphasen zeigte.
Tabelle 18: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G48

Name	Chemische Formel	PDF- Nummer	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste Intensität
Kreide (Calcit)	CaCO ₃	04-012- 8072	R-3c	Hauptphase	Bereich 2+3 (fokussierend), Bereich 3 (parallel)
Bleiweiß (Hydrocerussit)	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	04-016- 7055	R-3m	Hauptphase	Bereich 1 (fokussierend), Bereich 2 (parallel)
Bleicarbonat (Cerussit)	PbCO ₃	04-007- 4913	Pmcn	Nebenphase	Entsprechend Bleiweiß

Alle Messbereiche weisen Calcit als wesentliche Phase auf, Bleiweiß wird in allen Messbereichen außer Messbereich 3 bei fokussierender Messung detektiert. Das Fehlen von Bleiweiß-Reflexen steht in Einklang mit den REM/EDX Daten, die hier keinen Bleianteil mehr aufweisen. Dies spricht für eine bessere räumliche Auflösung der fokussierenden Optik durch eine geringere Strahlbreite des fokussierten Strahls auf der Probe. Aus dieser Messung lässt sich die Breite des fokussierten Strahls auf der Probe auf unter 200 µm angeben, die parallele Messung geht darüber hinaus und ermöglicht somit eine etwas schlechtere räumliche Auflösung.

Auffallend ist die Präsenz von Bleicarbonat (Cerussit) als Teil der Bleiweißschicht. Dies möglicherweise als Abbauprodukt der Bleiweißphase, Hydrocerussit.

5.5. <u>Probe G49: Untersuchung Schichtabstand, Nebenphasen</u>



Abbildung 65: BE-Aufnahme von Probe G49, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-5" beschriftet. Die 5 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt ober- und unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet. Ziel der Messungen an dieser Probe war einerseits, die unterschiedlichen Mal- und Grundierungsschichten räumlich abzubilden, andererseits zu untersuchen, welche Phasen insbesondere im Malschichtbereich der Schichten B-D (mittlerer Teil der Probe) zugeordnet werden können (siehe Abb. 40).

Vergleich der Diffraktogramme



G49 - Parallelstrahlspiegel

Abbildung 66: Vergleich der Diffraktogramme von Probe G49, Messbereiche 1-5, gemessen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die stärksten Reflexe für Calcit (29°) und Bleiweiß (24,7° und 27,2°) zur Verdeutlichung der relativen Intensitäten der unterschiedlichen Phasen. Mit Fragezeichen markiert ist ein starker Reflex der Messbereiche 3 und 2, der nicht zugeordnet werden kann.

Die Intensität des stärksten Calcitreflexes ist für die Messbereiche 1, 2 und 5 ähnlich stark, dazwischen geringer. Bleiweiß tritt im Wesentlichen in den Bereichen 3-5 auf, am stärksten im Messbereich 4.





Abbildung 67: Vergleich der Diffraktogramme von Probe G49, Messbereiche 1-5, gemessen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die stärksten Reflexe für Calcit (29,3°) und Bleiweiß (24,7° und 27,2°) zur Verdeutlichung der relativen Intensitäten der unterschiedlichen Phasen. Mit Fragezeichen markiert ist ein starker Reflex der Messbereiche 3 und 2 bei etwa 46°, der nicht zugeordnet werden kann.

Die Positionen der Reflexe entsprechen denen der Parallelstrahl-Messung, die Intensität des Hauptreflexes von Calcit nimmt von Messbereich 1 zu 2 stärker ab als mit paralleler Optik.

Die Intensität der Bleiweißphase wird bei fokussierender Optik stärker im Messbereich 3 als im Bereich 5 detektiert, im Unterschied zum Parallelstrahlspiegel.

Zuordnung



Abbildung 68: Beispieldiffraktogramm des Messbereichs 4 der Probe G49, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel, Winkelbereich zwischen 16° und 63°. Dieser Messpunkt wurde gewählt, weil er die meisten Reflexe aufweist. In den anderen Messbereichen kommen keine identifizierbaren, neuen Phasen hinzu.

In Probe G49 können Calcit und Bleiweiß (Hydrocerussit) eindeutig nachgewiesen werden. Bleicarbonat (Cerussit) kann für Messbereich 4 sicher identifiziert werden, bei den anderen Messbereichen sind die Intensitäten jedoch zu gering.

- Calcit wird in der oberen Malschicht (Messbereiche 1 und 2) sowie in der Grundierung (Messbereich 5) stark detektiert. Bei beiden Techniken wird die geringste Intensität in Bereich 4 gemessen. Die höchste Intensität wird bei Parallelstrahlmessung ähnlich hoch für die Bereiche 1 und 2 festgestellt, bei fokussierendem Strahl nimmt die Intensität von Bereich 1 zu 2 deutlich ab.
- Bleiweiß (Hydrocerussit) wird bei beiden Optiken am stärksten im Messbereich 4 detektiert, abfallend zu beiden Seiten, im Messbereich 2 verschwinden die Intensitäten im Untergrund.
- Für Bleicarbonat sind wesentliche Anhaltspunkte die Reflexe bei etwa 25,5° und 29,1° im Messbereich 4, ein anderer signifikanter Reflex (siehe G48) bei etwa 35° ist kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Dieser tritt in den bleiweißhaltigen Messbereichen auf.
- Denkbar sind Spuren von Periklas, Magnesiumoxid, die die Reflexe bei 42,5° und 61,7° in Messbereich 4 erklären könnten. Dies könnte zur graugrünen Farbe der dünnen Schicht D beitragen. Diese These wird allerdings nicht durch die REM/EDX-Messungen gestützt, da Magnesium in der ganzen Probe nur in Spuren vorkommt.
- Der Reflex bei 36,0° könnte Hämatit, Fe₂O₃, zugeordnet werden, dies steht in Einklang mit den REM/EDX-Daten, sowie dem kunsthistorischen Kontext, in dem Eisenoxide häufig zum Erzeugen roter Malschichten genutzt wurden. Da nur ein starker Reflex dieser Substanz im gemessenen Winkelbereich zur Verfügung steht, kann die Zuordnung nicht sicher getroffen werden.



Abbildung 69: Diffraktogramm des Messpunkts 3 von Probe G49 bei fokussierender Optik. Zusätzlich eingezeichnet sind die Referenzmuster der zuordenbaren Reflexe.

Der besonders bei Messbereich 3 und parallelem Spiegel prägnante Messpunkt bei etwa 46° konnte nicht zugeordnet werden. Naheliegend wäre eine Eisensilicat-Verbindung aufgrund der REM/EDX-Daten sowie der Färbung des Bereichs.

Name	Chemische Formel	PDF- Nummer	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste Intensität
Kreide (Calcit)	CaCO ₃	04-012- 8072	R-3c	Hauptphase	Bereich 1 + 5 (fokussierend), Bereich 1,2 + 5 (parallel)
Bleiweiß	$Pb_{3}(CO_{3})_{2}(OH)_{2}$	04-016-	R-3m	schwächere	Bereich 4
(Hydrocerussit)		7055		Hauptphase	
Bleicarbonat	PbCO ₃	04-007-	Pmcn	Nebenphase	Bereich 4
(Cerussit)		4913			
Magnesiumoxid	MgO	04-013-	Fm-3m	evtl. Spuren	Bereich 4
(Periklas)		2090			
Hämatit	Fe ₂ O ₃	04-021-	Pbnm	evtl. Spuren	Bereich 4
		1832			

Tabelle 19: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G49

Die räumliche Verteilung der Hauptphasen Calcit und Hydrocerussit konnte mit den vorliegenden Messungen bezüglich Probe G49 sinnvoll dargestellt werden.

Bei der Bestimmung weiterer Pigmente, bzw. anderer kristalliner Phasen, stößt die Methodik an ihre Grenzen, da zwar weitere Reflexe erkennbar sind, aber zu wenige, um gesicherte Aussagen hierzu treffen zu können.

5.6. <u>Probe G50: Untersuchung der Schichtgrenze</u>



Abbildung 70: BE-Aufnahme von Probe G50, rechter Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-4" beschriftet. Die 4 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt ober- und unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet.

Die Probe G50 besteht nach den REM/EDX-Daten im Wesentlichen aus 2 Schichten, einer bleihaltigen Malschicht (Schicht B) und einer kalziumhaltigen Grundierung (Schicht D). Die Messbereiche 1 und 2 erfassen diese Malschicht, 3 liegt im Grenzbereich, Messbereich 4 fokussiert ausschließlich auf die Grundierung.

Bei der Messung dieser Probe sollte wie bei Probe G48 überprüft werden, ob die räumliche Anordnung der Kreide bzw. Bleiphasen mit der verwendeten Methodik verlässlich dargestellt werden kann.



G50 - Parallelstrahlspiegel

Abbildung 71: Darstellung der Diffraktogramme von Probe G50, Messbereiche 1-4, Winkelbereich 5° bis 70°, aufgenommen mit paralleler Optik. Mit Pfeilen markiert sind die markantesten Reflexe von Calcit, Hydrocerussit und Cerussit.

Es sind alle größeren Reflexe zuordenbar, Unterschiede bezüglich der relativen Intensitäten der Messbereiche werden im Folgenden verglichen.

G50 - Fokussierender Spiegel



Abbildung 72: Darstellung der Diffraktogramme von Probe G50, Messbereiche 1-4, Winkelbereich 5° bis 70°, aufgenommen mit fokussierender Optik. Mit Pfeilen markiert sind die markantesten Reflexe von Calcit, Hydrocerussit und Cerussit.

Die Positionen der Reflexe entsprechen denen der Parallelstrahlmessung.



Abbildung 73: Beispieldiffraktogramm des Messbereichs 2 für Probe G50, gemessen mit Parallelstrahlspiegel, Winkelbereich 20° bis 55°. Eingezeichnet sind die Referenzdiffraktogramme für Calcit (blau), Hydrocerussit (grün) und Cerussit (grau).

Alle größeren Reflexe dieser Messungen können klar Calcit, Hydrocerussit und Cerussit zugewiesen werden. Dies entspricht den Bestandteilen von Probe G48.

Vergleich der relativen Intensitäten der Messbereiche

Calcit:

Ist in beiden Schichten der Probe vorhanden, in allen Messpunkten die dominanteste Phase. Die Messung mit fokussierendem Spiegel detektiert ähnlich starke Intensitäten für den prägnantesten Calcit-Reflex. Die Parallelstrahlspiegel-Messung nimmt deutlich höhere Intensitäten für die Messbereiche 3 und 4 auf.

Bleiweiß (Hydrocerussit):

Ist für die Messbereiche 1 und 2 mit beiden Optiken einwandfrei nachzuweisen. Die Intensität sinkt für Messbereich 3 deutlich in der Parallelstrahl-Messung. In der fokussierenden Messung sind fast keine Bleiweiß-Peaks erkennbar. Der Untergrund ist aufgrund der allgemein geringeren Intensität der fokussierenden Optik allerdings auch höher.

Bleicarbonat (Cerussit):

Ist in Messbereich 2 der Parallelstrahlmessung gut erkennbar durch zwei Peaks, die fokussierende Optik weist bei dieser Messung einen zu hohen Untergrund auf, um eine einwandfreie Zuordnung treffen zu können.

Name	Chemische	PDF-	Raumgruppe	Häufigkeit	Höchste
	Formel	Nummer			Intensität
Kreide (Calcit)	CaCO ₃	04-012-	R-3c	Hauptphase	Bereich 2+3+4
		8072			(fokussierend),
					Bereich 3+4
					(parallel)
Bleiweiß	$Pb_{3}(CO_{3})_{2}(OH)_{2}$	04-016-	R-3m	Hauptphase	Bereich 1+2
(Hydrocerussit)		7055			
Bleicarbonat	PbCO ₃	00-047-	Pmcn	Nebenphase	Entsprechend
(Cerussit)		1734			Bleiweiß

Tabelle 20: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G50

Ausgehend von den Positionsbestimmungen der Voruntersuchungen und den REM/EDX-Daten ist Calcit für alle Messbereiche zu erwarten und Bleiweiß für die Bereiche 1-3. Dies zeigen auch die μ -XRD-Daten weitestgehend, bis auf den Messbereich 3 bei fokussierender Optik. Möglicherweise stößt die Methode hier an ihre Grenzen, da der hohe Untergrund keine verlässliche Auswertung mehr erlaubt. Dies könnte durch deutlich längere Messzeiten kompensiert werden.

Das Auffinden von Bleicarbonat entspricht den Ergebnissen von Probe G48 und Probe G49 und bestätigt somit die Vermutung, dass für alle 3 aus Rubens-Gemälden entnommenen Proben die gleichen Materialien verwendet wurden.

6. Fazit und Ausblick

Zur Fragestellung, welche Ergebnisse Mikrodiffraktionsmessungen mittels eines Laborgeräts mit 100 µm breitem Fokussierungsaufsatz zur Untersuchung von Malschichten im Querschliff liefern können, lässt sich anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse Folgendes zusammenfassen.

- Es war in allen Fällen möglich, zumindest eine Phase deutlich zu detektieren. Für den Fall von Zinnoberrot (Probe G233_01) galt dies sogar für eine im Durchschnitt nur 30 μm breite Malschicht.
- 2. Übergänge zwischen breiten Malschichten lassen sich durch versetzte Messpunkte sehr gut darstellen, insbesondere für die Phasen Calcit/Hydrocerussit (Probe G48, G50).
- 3. Der Messpunktabstand, bei dem deutlich unterschiedliche Ergebnisse, wie das vollständige Verschwinden einer Phase, detektiert wurden, liegt bei mindestens 100 μm für den fokussierenden Spiegel und 200 μm für den Parallelstrahlspiegel (siehe G48, G49). Diese Auflösung kann durch näher beieinanderliegende Messpunkte in Zukunft noch verbessert und präzisiert werden. Dafür müsste einerseits die im Gerät integrierte Kamera zur Positionsbestimmung höher auflösend sein, andererseits auch die Effizienz des Detektors und der Röhre gesteigert werden. Es ist zu bedenken, dass die Aufnahme eines Messpunkts mit dem verwendeten Gerät 2,5 bis 5 h dauert, je nach Detektor.
- 4. Fokussierende Optik liefert bei der verwendeten Methodik eine etwas bessere räumliche Auflösung (G48), dies aber bei der Hälfte der Intensität der parallelen Optik. Dies könnte dazu führen, dass einzelne Phasen bei gleicher Messzeit nicht erfasst werden (G50).
- 5. Weitere kristalline Bestandteile, die nicht die Hauptkomponenten der jeweiligen Schichten darstellen, sind aufgrund geringer Intensität schwerer zu detektieren. Eine eindeutige Zuordnung war möglich für Bleicarbonat (G48, G49, G50), Hämatit und Dolomit (beide G297a_a5). Dies ermöglicht ein tiefergehendes Verständnis des Aufbaus von Grundierungen historischer Gemälde, etwaiger Lieferanten etc.
- 6. Silicathaltige Phasen konnten nicht detektiert werden, auch wenn REM/EDX-Daten Silizium als dominantes Element einer Schicht identifizieren konnten (G233_04).
- 7. Weitere Reflexe geringerer Intensität können in Kombination mit REM/EDX-Ergebnissen das Auftreten weiterer Phasen mit Beteiligung detektierter Elemente nahelegen, bzw. andere ausschließen. Dies gilt im Rahmen dieser Arbeit insbesondere für Mennige (G233_01, G49) und Hämatit (G297a_a5). Die räumliche Zuordnung der Phase kann eine weitere wertvolle Information zur Maltechnik des Künstlers oder chemischen Vorgängen in einem Gemälde darstellen, die mit der in dieser Arbeit verwendeten Methodik vergleichsweise schnell zu erhalten ist.

7. Verzeichnisse

7.1. Literaturverzeichnis

- M. Daley, "The Leonardo Salvator Mundi Saga: Three Developments," http://artwatch.org.uk/author/artwatchuk/, 2018. [Zugriff am 18.04.2018]
- [2] M. Daley, "Problems with the New York Leonardo Salvator Mundi Part I: Provenance and Presentation," http://artwatch.org.uk/author/artwatchuk/, 2017. [Zugriff am 18.04.2018]
- [3] M. Schreiner (Hg.), "Naturwissenschaften in der Kunst," Böhlau Verlag, Wien, 1995.
- [4] R. Nydal, "Trondheim Natural Radiocarbon Measurements I.," American Journal of Science, Radiocarbon Supplement, 1, 76-80., 1958.
- [5] D. Atanasio et.al., "A Multi-Method Database of the Black and White Marbles of Göktepe (Aphrodisias), Including Isotopic, EPR, Trace and Petrographic Data," Archaeometry 57, 2 (2015) 217–245, 2015.
- [6] Helene und Wolfgang Beltracchi, "Selbstporträt," Rowohlt Verlag, 2014.
- [7] D. Blumenroth, J. Niebere und G. Heydenreich, "Möglichkeiten und Grenzen kunsttechnologischer Untersuchungen: Heinrich Campendonks Gemälde im Kontext des Beltracchi-Fälschunsskandals," https://www.thkoeln.de/mam/downloads/deutsch/hochschule/fakultaeten/kulturwissenschaften/campendonk _blumenroth-nieberle-heydenreich2014.pdf, Köln, 2014. [Zugriff am 18.04.2018]
- [8] J. Ragai, "The Scientist and the Forger, Chapter 7: Dendrochronology," Kairo, 2015.
- B. Hochleitner und M. Schreiner, "Analyis of Paint Layers by Light Microscopy, Scanning Electron Microscopy and Synchrotron induced X-Ray Micro-Diffraction," Balkema Publishers, Leiden, 2005..
- [10] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken und G. Teichert, "Moderne Röntgenbeugung," Teubner Verlag, 2005.
- [11] V. Simova et al., "X-ray powder microdiffraction for routine analysis of paintings," Acta Crystallographica Section A, 2005.
- [12] D. Benedetti et al., "Study of ancient mortars from the Roman Villa of Pollio Felice in Sorrento (Naples)," Applied Physics A, Volume 79, Issue 2, pp 341-345, 2004.
- [13] "http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/3d_molekuele/03_07_ionkrist.htm)". [Zugriff am 20.02.2018]
- [14] R. Ziel, "Atom model for EDX DE.svg," wikipedia.org, 2008. [Zugriff am 20.02.2018]
- [15] "https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=50733824,". [Zugriff am 20.02.2018]

- [16] J. Faber und T. Fawcett, "The Powder Diffraction File," Acta Crystallographica B58, 325-332, 2004.
- [17] C. Anzböck, "Private Communication," Wien, 2018.
- [18] B. B. He, "2D X-Ray Diffraction," Wiley, 2009.
- [19] E. J. Mittemeijer und U. Welzel, "Modern Diffraction Methods," Wiley, 2013.
- [20] G. I. Goldstein et al., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis," Plenum Press, New York, 1981.
- [21] "https://www.wga.hu/html_m/t/tintoret/3b/3ground/1annunc.html," [Zugriff am 14.02.2018]
- [22] V. Waschkau, "Protokoll Untersuchungstechnisches Praktikum II," Akademie der bildenden Künste, Wien, 2013.
- [23] A. Alesi, "Protokoll zum Untersuchungstechnischen Praktikum II," Akademie der bildenden Künste, Wien, 2017
- [24] "http://www.liechtensteincollections.at/de/pages/artbase_main.asp?module=browse&action= ce_theme&lang=de&sid=92343&config=T-1282004185954503,1,1,1,1,0,0," [Zugriff am 05.06.2018]
- [25] T. Livius, "Ab urbe condita, Buch VIII, Kapitel 6, 9 und 10," Rom, ca. 20 vor Christus.
- [26] "http://www.liechtensteincollections.at/de/pages/artbase_main.asp?module=browse&action= m_work&lang=de&sid=87564&oid=W-1472004121953420189," [Zugriff am 05.06.2018]
- [27] Y. Ma, F. Cappa und M. Schreiner, "Analysis of samples of paintings by P.P. Rubens of the Princely Collection in the Liechtenstein Museum in Vienna: G 47, G 48, G 49, G 50, G 51, G 52 and G 78," Wien, 2015.
- [28] "http://www.liechtensteincollections.at/upload/temp/165201812390_4C5DF.jpg," [Zugriff am 05.06.2018]
- [29] "http://www.liechtensteincollections.at/upload/temp/1652018124829_0AC5D.jpg," [Zugriff am 05.06.2018]
- [30] "http://www.liechtensteincollections.at/de/pages/zoom.asp?img=/assets/images/579B9.jpg," [Zugriff am 05.06.2018]

7.2. <u>Abbildungsverzeichnis</u>

 Abbildung 1: Beispiel der Einheitszelle von Natriumchlorid. Die grauen Kugeln symbolisieren die Natriumkationen, die blauen Kugeln die Chloridanionen. Jedes Natriumion ist von genau 6 Chloridionen im 90°-Winkel umgeben und umgekehrt. Diese Anordnung gilt für jedes beliebige Natrium- bzw. Chloratom in einem perfekten Gitter (ausgenommen Grenzflächen) [13]11 Abbildung 2: Spektrum der Röntgenstrahlung. Aufgetragen ist die Intensität gegen die Wellenlänge der Strahlung. Die Bremsstrahlung beginnt bei λ₀, die höchstmögliche Energie des Röntgenquants, die entsteht, wenn das Elektron in einem Schritt seine ganze Energie verliert. Bei etwas höheren Wellenlängen erreicht sie einen hügelförmigen Maximalwert, von dem aus sie sich langsam 0 annähert. Die diskreten Maxima des charakteristischen Spektrums entsprechen den Übergängen äußerer Elektronen in die K-Schale des Elements [10].
Abhildung 3: Schematische Darstellung der Erzeugung von Röntgenstrahlen [14] 13
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Beigung von Röntgenstrahlen an Netzebenen. Die Punkte bezeichnen Atome, die durchgehenden Linien die gedachten Netzebenen, in denen sie angeordnet sind. Der mit d_{hkl} bezeichnete Doppelpfeil bezeichnet den Abstand zwischen den Netzebenen. θ ist der Ein- und Ausfallswinkel. Die Strecke AD bzw. DC entspricht der Wellenlänge λ , bzw. einem Vielfachen der Wellenlänge [10] (bearbeitet).
Abbildung 5: Schematische Darstellung konstruktiver und destruktiver Interferenz. Jeweils zwei Wellen überlagern sich (unterer Bildteil). Die resultierende Welle ist im Fall konstruktiver Interferenz intensiver (links oben), im Fall destruktiver Interferenz (rechts oben) löschen sich die Wellen gegenseitig aus, man erhält kein Signal [15]
Abbildung 6: Schema einer regellosen Kornverteilung und zum Beugungsmuster beitragenden Orientierungen der Netzebenennormalen [10] (bearbeitet)
Abbildung 7: Foto des verwendeten Röntgendiffraktometers EMPYREAN der Firma PANalytical mit
Beschriftungen der einzelnen Elemente. Von links nach rechts und entsprechend dem Strahlgang der Röntgenstrahlung sind Röntgenröhre, Divergenzspalt, Primärmaske, Spiegel, Mikrofokus-Aufsatz, Probenhalter und Detektor zu sehen. Über der Probe (Kunststoffquader auf Plastilin) befindet sich in diesem Foto eine Messuhr zur Messung der Probenhöhe, sie entfällt während der Messung mit Röntgenstrahlung. Die Pfeile in der oberen Bildhälfte verdeutlichen die Bewegungsmöglichkeiten der Röntgenröhre und des Detektors. Die Position der Probe bleibt während der Messung konstant. Dieser prinzipielle Aufbau wurde in allen Messungen dieser Arbeit verwendet, einzelne Module wurden
getauscht
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Feinstrukturröntgenröhre [10] (bearbeitet)
Divergenzwinkel für höhere 2° θ -Winkel kleiner (L_2), siehe rechte Abbildung20
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Effekts einer Primarmaske für die bestrahlte Flache der Probe, perspektivisch von schräg rechts oben gezeichnet. Der Strahl geht von der Röntgenquelle links oben auf die Probe (rechts unten). An der Maske in der Mitte der Strecke wird der Teil der Strahlung (strichliert) absorbiert, der nicht durch die angedeuteten Spalte durchtritt. Die Breite der Schlitze der Masken definiert die bestrahlte Eläche auf der Probe
Abhildung 11: Schema des Strahlgangs einer Röntgenquelle (links) durch eine Maske (Mitte) zum Detektor
(rechts), betrachtet von oben. Die Geometrie zwischen diesen 3 Teilen des Röntgendiffraktometers bleibt konstant für alle Beugungswinkel
Abbildung 12: Schema der Filterung mittels eines Metalls mit einer Ordnungszahl knapp unterhalb der der Röntgenquelle. In schwarz dargestellt ist wie in Abbildung 2 die ursprüngliche Emissionskurve der Röntgenröhre, in grau das resultierende Spektrum, strichliert die Absorptionskurve des Filter-Elements. Dieses hat sein Absorptionsmaximum bei etwas höherer Energie als das Anodenmaterial der Röhre. Die K_{β} -Strahlung wird weitgehend, die K_{α} -Strahlung zu einem deutlich geringeren Teil absorbiert [10]
Abbildung 13: Schema eines ebenen Einkristallmonochromators aus Germanium. In der oberen Bildhälfte ist ein Germanium-Einkristall mit definiertem Netzebenenabstand dargestellt. Von links unten trifft der

Bragg'sche Bedingung erfüllt ist [10]23
Abbildung 14: Foto des verwendeten parallelen Spiegels mit Primärmaske (oben, herausgenommen) und
Mikrofokusaufsatz (rechts). Der Strahlgang verläuft von links nach rechts. Der Strahldurchmesser kann
durch einen Divergenzspalt (ganz links) in axialer Richtung und durch Masken (primär, sekundär) in
äquitorialer Richtung begrenzt werden. Der Mikrofokusaufsatz begrenzt den Strahl zusätzlich in
äquitorialer Richtung
Abbildung 15: Foto des verwendeten parallelen Spiegels. Eingezeichnet ist die Strahlrichtung, sowie die
äquitoriale Breite, in der der Strahl durch Primärmaske und Mikrofokusaufsatz beschnitten wird. Die
Orientierung der schmalen (0,1 mm) Austrittsöffnung des Strahls aus dem Mikrofokusaufsatz ist durch
einen schwarzen Strich angedeutet. Die darauf eingezeichneten Pfeile illustrieren die Richtung, in der
der Aufsatz den Strahl auf 0,1 mm begrenzt25
Abbildung 16: Foto des verwendeten XYZ-Messtischs, sowie der Messuhr (darüber) zur Einstellung der
Probenhöhe. Die Achsen indizieren die Richtungen, in die der Tisch bewegt werden kann
Abbildung 17: Beispiel für eine Positionsbestimmung. Messpunkt 3 auf der Probe G297a_a5, aufgenommen
durch die im Gerät EMPYREAN integrierte Kamera. Mit der integrierten Kamera sind momentan keine
besseren Auflösungen erreichbar, Verbesserungen in diesem Bereich würden deutlich genauere
Aussagen zu den Abmessungen der Messbereiche erlauben26
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Funktionsweisen von punkt- und positionssensitiven Detektoren
[18]
Abbildung 19: Schema der geometrischen Gegebenheiten in einem Parallelstrahlspiegel. a) Verdeutlichung
des Strahlgangs bei Reflexion an einem Parabolspiegel, b) notwendige Netzebenenvariation um den
gewünschten Austrittswinkel zu treffen, c) Schema der notwendigen Verbreiterung mit größerem
Abstand Strahlquelle - Auftreffen auf dem Spiegel, d) Vergleich der Strahlgeometrie bei konventioneller
und Parallelstrahlgeometrie [10]
Abbildung 20: Schema der Parallelisierung von Röntgenstrahlen an einem mehrschichlichtigen Aufbau von
Einkristallen. Die Darstellung verbindet die Informationen von Abbildung 19, der doppelschichtige
Aufbau sich verbreiternder Netzebenen (untere Bildhälfte) ermöglicht die parallele Ausrichtung zuvor
konvergenter Strahlen (obere Bildhälfte). Source steht für die Quelle der Röntgenstrahlung [19]
(bearbeitet)
Abbildung 21: Schema eines fokussierenden bzw. parallelen Stranigangs. Dargestellt ist jeweils der Weg des
Strahls von der Quelle (Source) zum Spiegel und die Fokussierung (b) bzw. Parallelisierung (c) danach.
Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30
Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher
Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die
Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabei Verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die Jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
Die Ellipse bzw. Parabei Verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen
 Die Ellipse bzw. Parabel verdeutlicht schematisch die jeweils notwendige Krummung des Spiegels [19]30 Abbildung 22: Beispiel einer lichtmikroskopischen Aufnahme von Probe G233_01 in etwa 300-facher Vergrößerung, deren Schichtaufbau in den Tabellen 2 und 3 charakterisiert wird. Klar erkennbar ist die rote Malschicht zwischen zwei dunkleren Bereichen

Abbildung 34: Stereomikroskopische Aufnahme der Probe G297a_a5 mit Maßstab (links oben)
Abbildung 35: BE-Bild des mittig-links angeordneten Bereichs der Probe G297a_a5. Großbuchstaben indizieren Schichten, Zahlen die Messpunkte der EDX-Messungen
Abbildung 36: Peter Paul Rubens, Decius Mus befragt die Haruspizien, 1616/1617, Sammlung Liechtenstein,
Wien [28]
Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G48 mittels Lichtmikroskop aufgenommen [27]. Die Zahlen entsprechen der Schichtzuordnung der Autoren, die Großbuchstaben A, B, C wurden
eingefugt um die Bereiche zu Indizieren, die mittels µ-XKD analysiert wurden
Kleinbuchstaben markierten Bereiche zeigen die Messpunkte der EDX-Messungen [27]. Die weißen
Großbuchstaben wurden eingefügt, um die Schichten zu indizieren, die für diese Arbeit im Fokus stehen47
Abbildung 39: Peter Paul Rubens, Decius Mus weiht sich dem Tode [29]48
Abbildung 40: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G49 [27]. Die rosa Zahlen markieren die
Schichtzuordnung von [27]. Die weißen Großbuchstaben wurden eingefügt, um die Schichtzuordnung
in dieser Arbeit anzuzeigen
Abbildung 41: BE-Aufnahme des linken Teils von Probe G49 (ca. 300-fache Vergrößerung). Die rosa Kleinbuchstaben markieren die EDX-Messpunkte. Die Aufnahme stammt von [27]. Eingefügt wurden
die weißen Großbuchstaben als Schichtbezeichnung für diese Arbeit.
Abbildung 42: Peter Paul Rubens, Decius Mus sendet die Liktoren aus [30]51
Abbildung 43: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe G50. Die weißen Großbuchstaben wurden
hinzugefügt, um eine für diese Arbeit einheitliche Beschreibung zu gewährleisten [27]52
Abbildung 44: BE-Aufnahme der Probe G50 (ca. 300-fache Vergrößerung). In rosa eingezeichnet sind die
EDX-Messpunkte zu dieser Probe [27]. Hinzugefügt wurden die weißen Großbauchstaben nach der
Einteilung der Schichten. Schicht C ist die Grenzschicht zwischen B und D, sie kann in dieser Aufnahme
nicht von den benachbarten Schichten unterschieden werden
Abbildung 45: BE-Aufnahme des rechten Bereichs der Probe G233_01, wenn man die Firnisschicht im
Querschlift nach oben ausrichtet. Die gefüllten roten Punkte markieren den Mittelpunkt des
Strahlfokus auf der Probe für den jeweiligen Messpunkt der Diffraktionsmessung. Die Messpunkte
liegen 50 µm auseinander. Die Breite des Messbereichs wird durch die gestricheiten Linien
beschrieben, die sich über und unter dem Messpunkt befinden. (Beispielsweise wird Messbereich 3
durch die zwei Linien begrenzt, die durch den Schnitzug "Bereich 2. und "Bereich 4. genen.) Die Messbereisbe 1 und 5 erfassen auch Begienen der Brohe, die in dieser B5 Aufnahme nicht dergestellt
sind. Sie umfassen im Wesentlichen Einbettharz
Abhildung 46: Probe G233 01 Vergleich der Diffraktogramme mit Parallelstrahlsniegel-Messung
Bereiche 1-5. Winkelbereich 20° his 50°
Abbildung 47: Probe G233 01. Vergleich der Diffraktogramme der Messungen mit fokussierendem Spiegel.
Bereiche 1-5, Winkelbereich 20° bis 50°.
Abbildung 48: μ-XRD-Messung der Probe G233 01, Messpunkt 3, fokussierender Spiegel und
Referenzpattern für Quecksilbersulfid, Messbereich zwischen 5° und 70° (2°θ).
Abbildung 49: μ-XRD-Messung der Probe G233_01, Messpunkt 3, fokussierender Spiegel. Messbereich
zwischen 5 und 52° (2°θ). Zusätzlich eingezeichnet sind die Referenzdiffraktogramme von Zinnober
(HgS) in blau und Mennige (Pb_3O_4) in grün. Das breite Signal um 20° stammt von der amorphen Masse
des Einbettharzes58
Abbildung 50: BE-Aufnahme der Probe G233_04, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben
ausgerichtet wird. Mit Zahlen und roten Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen
eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote
Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-4" beschriftet. Die 4 Messpunkte liegen 100 μ m auseinander.
Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt ober- und
unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet
Abbildung 51: Probe G233_04, Diffraktogramme der Messbereiche 1-4 mit Parallelstrahlmessung.
Winkelbereich 15° bis 40°
Abbildung 52: 6235_04, vergleich der Diffraktogramme mit tokussierender Optik der Messbereiche 1-4.
winkeibereich 15 bis 40. Der winkelbereich wurde um 2,2050 Verschoben, um zu den
neierenzweiten zu passen, ud uer Onset des Gerats für Parahelisträmspieger eingesteht Warbz
Schulter um 10° hzw. 20° stammt vom amornhen Finhettharz. In rosa dargestellt ist das
Referenzmuster für Calciumsulfat-Dihvdrat (Gins) in dunkelgrün das für Rleiweiß

Abbildung 54: BE-Aufnahme des mittleren Bereichs der Probe G297a_a5, wenn die Firnisschicht nach oben orientiert ist. Mit Zahlen und roten Kreisen sind die REM/EDX-Messbereiche markiert. Die gefüllten roten Punkte markieren den Mittelpunkt des Strahlfokus auf der Probe für den jeweiligen Messpunkt der Diffraktionsmessung. Die Messpunkte liegen 50 µm auseinander. Die Breite des Messbereichs wird durch die gestrichelten Linien beschrieben, die sich über und unter dem Messpunkt befinden. (Beispielsweise wird Messbereich 3 durch die zwei Linien begrenzt, die durch den Schriftzug "Bereich 2" Abbildung 55: Übersicht über die Diffraktogramme von Probe G297a a5, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel. Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 15° und 50°. Mit gepunkteten Linien ist die Position der Calcit-Reflexe im ausgewählten Bereich dargestellt, die zugehörigen Pfeile dienen der Abbildung 56: Übersicht über die Diffraktogramme von Probe G297a_a5, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel. Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 15° und 50°. Mit gepunkteten Linien ist die Position der Calcit-Reflexe im ausgewählten Bereich dargestellt, die zugehörigen Pfeile dienen der Abbildung 57: Diffraktogramm von Probe G297a a5, Messbereich 2, Ausschnitt zwischen 20° und 47°......67 Abbildung 58: Übersicht über alle im Messbereich 4 von Probe G297a a5 gefundenen, möglichen Phasen, im Bereich zwischen 25° und 65°......67 Abbildung 59: Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 25° und 65° von Messbereich 4, Probe G297a a5, mit paralleler Optik gemessen. Dargestellt sind zusätzlich die Referenzmuster möglicher Phasen, wie Abbildung 60: Ausschnitt des Winkelbereichs zwischen 25° und 65° von Messbereich 4, Probe G297a_a5, mit Abbildung 61: BE-Aufnahme von Probe G48, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-3" beschriftet. Die 3 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt Abbildung 62: Vergleich der Messbereiche von Probe G48, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die in den Referenzdiffraktogrammen gefundenen Phasen......71 Abbildung 63: Vergleich der Messbereiche von Probe G48, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel. Mit Pfeilen markiert sind die in den Referenzdiffraktogrammen gefundenen Phasen......71 Abbildung 64: Beispieldiffraktogramm von Probe G48, Messpunkt 2, aufgenommen mit Parallelstrahlspiegel, Winkelbereich zwischen 5° und 70°. Zusätzlich dargestellt sind die Referenzdiffraktogramme von Calcit (blau), Bleiweiß (grün) und Bleicarbonat (pink).....72 Abbildung 65: BE-Aufnahme von Probe G49, linker Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-5" beschriftet. Die 5 Messpunkte liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch gestrichelte Linien direkt Abbildung 66: Vergleich der Diffraktogramme von Probe G49, Messbereiche 1-5, gemessen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die stärksten Reflexe für Calcit (29°) und Bleiweiß (24,7° und 27,2°) zur Verdeutlichung der relativen Intensitäten der unterschiedlichen Phasen. Mit Fragezeichen markiert ist ein starker Reflex der Messbereiche 3 und 2, der nicht zugeordnet werden kann......74 Abbildung 67: Vergleich der Diffraktogramme von Probe G49, Messbereiche 1-5, gemessen mit Parallelstrahlspiegel. Mit Pfeilen markiert sind die stärksten Reflexe für Calcit (29,3°) und Bleiweiß (24,7° und 27,2°) zur Verdeutlichung der relativen Intensitäten der unterschiedlichen Phasen. Mit Fragezeichen markiert ist ein starker Reflex der Messbereiche 3 und 2 bei etwa 46°, der nicht Abbildung 68: Beispieldiffraktogramm des Messbereichs 4 der Probe G49, aufgenommen mit fokussierendem Spiegel, Winkelbereich zwischen 16° und 63°. Dieser Messpunkt wurde gewählt, weil er die meisten Reflexe aufweist. In den anderen Messbereichen kommen keine identifizierbaren, neuen Phasen hinzu......76 Abbildung 69: Diffraktogramm des Messpunkts 3 von Probe G49 bei fokussierender Optik. Zusätzlich

Abbildung 70: BE-Aufnahme von Probe G50, rechter Teil, wenn die Firnisschicht im Querschliff nach	
oben ausgerichtet wird. Mit Kleinbuchstaben und rosa Umrandungen sind die Messbereiche der	
REM/EDX-Messungen eingezeichnet. Der Mittelpunkt des Strahlfokus der Diffraktionsmessungen ist	
durch gefüllte rote Punkte beschrieben und durch "Bereich 1-4" beschriftet. Die 4 Messpunkte	
liegen 100 μm auseinander. Die Breite des jeweils bestrahlten Bereichs der Probe ist durch	
gestrichelte Linien direkt ober- und unterhalb der Beschriftungen schematisch eingezeichnet	78
Abbildung 71: Darstellung der Diffraktogramme von Probe G50, Messbereiche 1-4, Winkelbereich 5° bis 70°,	
aufgenommen mit paralleler Optik. Mit Pfeilen markiert sind die markantesten Reflexe von Calcit,	
Hydrocerussit und Cerussit	79
Abbildung 72: Darstellung der Diffraktogramme von Probe G50, Messbereiche 1-4, Winkelbereich 5° bis 70°,	
aufgenommen mit fokussierender Optik. Mit Pfeilen markiert sind die markantesten Reflexe von Calcit,	
Hydrocerussit und Cerussit	80
Abbildung 73: Beispieldiffraktogramm Messpunkt 2 für Probe G50, gemessen mit Parallelstrahlspiegel,	
Winkelbereich 20° bis 55°. Eingezeichnet sind die Referenzdiffraktogramme für Calcit (blau),	
Hydrocerussit (grün) und Cerussit (grau).	80

7.3. <u>Tabellenverzeichnis</u>

Tabelle 1: Überblick über die untersuchten Proben, Malschichten, Messpunkte, Messpunktabstand und	
Zuordnung der Gemälde	34
Tabelle 2: REM/EDX-Ergebnisse für Probe G233_01	39
Tabelle 3: Malschichtaufbau und vermutete Pigmente in Probe G233_01	39
Tabelle 4: REM/EDX-Analysenergebnisse von Probe G233_04	41
Tabelle 5: Zusammenfassung der Schichten/Einschlüsse von Probe G233_04 und ihrer vermuteten	
Pigmentbestandteile	41
Tabelle 6: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G297a_a5	43
Tabelle 7: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G297a_a5	43
Tabelle 8: Übersicht über Titel, Maße und Inventarnummern des Decius-Mus-Zyklus von Peter Paul Rubens,	
Entstehungszeitraum 1616/1617, Öl auf Leinwand	45
Tabelle 9: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G48	47
Tabelle 10: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G48	47
Tabelle 11: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G49	50
Tabelle 12: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G49	50
Tabelle 13: REM/EDX-Ergebnisse der Probe G50	53
Tabelle 14: Übersicht über die Schichten und deren vermuteten Pigmentbestandteilen von G50	53
Tabelle 15: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G233_01	59
Tabelle 16: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G233_04	63
Tabelle 17: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G297a_a5	69
Tabelle 18: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G48	73
Tabelle 19: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G49	77
Tabelle 20: Übersicht über die kristallinen Phasen und deren Lage von Probe G50	81
-	

8. <u>Anhang</u>

Folgende Messparameter wurden für die Mikro-Diffraktionsmessungen eingestellt:

Messungen mit Parallelstrahlspiegel

Messanordnung	Reflexion, 0-0- Scan		
Probentisch	xy-Plattform + programmierbares z-Gestell		
Primärseite (Einfallender Röntgenstrahl)			
Empyrean Cu LFF HR DK303552 Röntgenröhre			
Anodenmaterial	Cu		
Wellenlänge K _{a1}	1,540598 Å		
Abstand Röhre/Probe	240 mm		
Spannung	45 kV		
Strom	40 mA		
Fokus-Typ	Linienfokus		
Parallelstrahlspiegel			
W/Si, parabolisch geformt			
Offset: -1.1283°			
Divergenzspalt: 1/4°			
Primärmaske: 500 μm			
Mikrofokusaufsatz: 100 μm			
Sekundärseite (Gebeugter Röntgenstrahl)			
GaliPIX3D-Detektor			
Aktive Kanäle: 501	Länge: 7,167 °		
Streustrahlblende 7,5 mm			

Messungen mit fokussierendem Spiegel

Messanordnung	Reflexion, 0 - 0 -Scan
Probentisch	xy-Plattform + programmierbares z-Gestell
Primärseite (Einfallender Röntgenstrahl)	
Empyrean Cu LFF HR DK303552 Röntgenröhre	
Anodenmaterial	Cu
Wellenlänge K _{a1}	1,540598 Å
Abstand Röhre/Probe	240 mm
Spannung	45 kV
Strom	40 mA
Fokus-Typ	Linienfokus
Fokussierender Spiegel	
W/Si, elliptisch geformt	
Offset: 1,1373 °	
Divergenzspalt: ¹ / ₄ °	
Primärmaske: 500 μm	
Mikrofokusaufsatz: 100 µm	
Sekundärseite (Gebeugter Röntgenstrahl)	
GaliPIX3D-Detektor	
Aktive Kanäle: 501	Länge: 7,167 °
Streustrahlblende 7,5 mm	

Für die Proben G48 (nur paralleler Spiegel), G49 und G50 wurde das Detektormodell PIXcel der Firma PANalytical verwendet.

Auflistung der **REM/EDX-Ergebnisse der Proben G233_01, G233_04 und G297a_a5**, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden:

Probe G233_01:

Firnis:



G233_01, EDX-Messpunkt 14

Aufgrund des Fehlens markanter Signale der Elemente und der Lage des Messpunkts ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine organische Verbindung handelt, die für die Firnisschicht verwendet wurde.





G233_01, EDX-Messpunkt 13

Die Schicht weist hohe Kalzium- und Bleianteile auf. Sie ist in der BE-Aufnahme deutlich besser erkennbar als mittels optischer Mikrokopie.

Schicht B:



G233_01, EDX-Messpunkt 10

Schicht B stellt die erste wirklich gut differenzierbare Schicht der Probe dar. Alle EDX-Spektren von Messpunkt 8 bis 12 weisen als Hauptcharakteristikum einen hohen Bleigehalt auf. Die Anteile weiterer Elemente variieren auf vergleichsweise geringem Niveau.

Die Spektren sprechen für ein Bleioxid als dominierende Phase, da carbonathaltiges Bleiweiß im Lichtmikroskop sichtbar ist.



Schicht C:

G233_01, EDX-Messpunkt 6

Schicht C stellt die markanteste Schicht der Probe dar. Aufgrund des gleichen Verhältnisses der Elemente Quecksilber und Schwefel und der roten Farbe der Schicht kann auf Zinnoberrot als Hauptbestandteil geschlossen werden. Das Spektrum für Messpunkt 7 entspricht Messpunkt 6.

Schicht D:



G233_01, EDX-Messpunkt 2

Die Spektren für die Messpunkte 2-4 weisen Eisen als wesentlichen Bestandteil und hohe Gehalte an Silizium und Aluminium auf; dies deutet auf ein Eisen-Silicat hin.

Probe G233_04

Schicht A:



G233_04, EDX-Messpunkt 6

Die der obersten Schicht A zuzuordnenden Messpunkte 6, 7 und 8 zeichnen sich alle durch hohe Anteile an Silizium, Blei und Eisen aus, möglicherweise auch Schwefel (der zugehörige Peak koindiziert mit den Pb-M-Linien).

Es ist von einer Silicatstruktur mit hohen Blei- und Eisengehalten auszugehen.





G233_04, EDX-Messpunkt 4

In diesem vergleichsweise hellen Bereich der Schicht B tritt im Wesentlichen Blei auf.



G233_04, EDX-Messpunkt 5

Da sich der Messpunkt 5 massiv vom Messpunkt 4 unterscheidet, wurden beide Spektren ausgewählt, um Schicht B zu charakterisieren. Hier wurde zusätzlich zu Blei eine größere Menge Schwefel und Kalzium, sowie Eisen detektiert. Die Kombination aus Kalzium und Schwefel in historischen Gemäldeproben spricht für die Verwendung von Gips.





G233_04, EDX-Messpunkt 1

Die deutlich vom Rest der Probe unterscheidbare Schicht C am linken, unteren Rand der Probe weist als Hauptbestandteile Eisen, Silizium und Aluminium auf, die vermutlich als Eisen-Silicat vorliegen.



Einschluss D:

G233_04, EDX-Messpunkt 2

Der orange Einschluss zeichnet sich durch einen besonders hohen Eisenanteil in Kombination mit Blei und Silizium aus.

Einschluss E:



G233_04, EDX-Messpunkt 3

Der verhältnismäßig kleine Einschluss E weist neben den ubiquitären Elementen Sauerstoff und Kohlenstoff fast ausschließlich Blei auf.

Probe G297a_a5

Schicht A:





Die oberste Schicht enthält neben geringen Anteilen metallischer Elemente als signifikanten Bestanteil Blei. Im Verhältnis zum Kohlenstoffpeak ist der Bleianteil dennoch gering. Die Probe wurde vor der REM-Analyse zwar länger als gewöhnlich zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit mit Kohlenstoff beschichtet, dennoch zeigt z.B. Messpunkt 3 ein deutlich höheres Blei/Kohlenstoffverhältnis.





G297a_a5, EDX-Messpunkt 2

Die dunkelbraune Schicht B weist außer Spuren von Kalzium ausschließlich Blei als nicht ubiquitäres Element auf. Das Fehlen anderer Elemente verglichen mit Schicht A passt zur in der REM-Aufnahme festgestellten größeren Homogenität von Schicht B.



Schicht C:

G297a_a5, EDX-Messpunkt 4

Die grobkörnigere Schicht C weist neben Blei als Hauptbestandteil auch silicatische Anteile auf, sowie Kalzium und Magnesium, die auf Kalk bzw. Dolomit als Beimengung schließen lassen.



G297a_a5, EDX-Messpunkt 3

Dieser in der BE-Aufnahme sehr hell erscheinende und Schicht C zuzuordnende Einschluss enthält neben Kohlenstoff und Sauerstoff ausschließlich Blei, in deutlich höherem Verhältnis zu den ubiquitären Elementen als bei den anderen Messpunkten festgestellt.

Ein Vergleich mit der lichtmikroskopischen Aufnahme spricht für ein wenig zermahlenes Korn Bleiweiß zur Aufhellung der hellorangen Schicht.



Schicht D:

G297a_a5, EDX-Messpunkt 5

Schicht D enthält im Wesentlichen Kalzium, möglicherweise wurde Kreide zur besseren Verarbeitbarkeit der Farbe verwendet. Die orange Farbe der Schicht könnte von Eisenoxiden oder Bleiverbindungen stammen.





G297a_a5, EDX-Messpunkt 7

Die weitaus dickste Schicht E der Probe G297a_a5 weist hauptsächlich Kalzium und Magnesium auf, möglicherweise wurde Kreide oder dolomithaltiges Gestein als Bindemittel verwendet.

Die rot-violette Farbe könnte von Eisenoxiden oder silicatischen Anteilen herrühren.







Zu diesem in der BE-Aufnahme dunklen Einschluss am Grenzbereich zu Schicht D kann keine gesicherte Elementinformation gewonnen werden. Evtl. ist hier das Einbettharz in Zwischenräume zwischen den Schichten gelangt.



G297a_a5, EDX-Messpunkt 8

Das Spektrum dieses Einschlusses weist große Ähnlichkeit zu Messpunkt 3 auf, auch die optische Aufnahme spricht für Bleiweiß als Einschluss.



G297a_a5, EDX-Messpunkt 9

Dieser Einschluss weist hauptsächlich Eisen auf, möglicherweise handelt es sich um ein für die Schicht farbgebendes Eisenoxidkorn.