

## Zerstörungsfreier Nachweis von Elementen in dicken Schichten mit Hochenergie PIXE

A. DENKER, K.H. MAIER,

Ionenstrahllabor, Hahn-Meitner-Institut, Glienickerstraße 100, D 14109 Berlin

### Einleitung

Bei der Analyse eines Kunstgegenstandes ist die Möglichkeit, Proben zu entnehmen, in den meisten Fällen aufgrund des Werts oder der Einzigartigkeit des Objekts eingeschränkt: Proben können nur an verdeckten Stellen entnommen werden. Zerstörungsfreie Analysemethoden würden jedoch auch eine Analyse an prominenteren Stellen, zum Beispiel im Inkarnatbereich eines Porträts ermöglichen. Selbst wenn Proben genommen werden können, erlauben zerstörungsfreie Untersuchungen oft zusätzliche Informationen aus einer spezifischen Probe zu erhalten, da komplementäre Techniken eingesetzt werden können.

Bei den zerstörungsfreien Elementanalysen haben sich in den letzten Jahren die Röntgenfluoreszenz (RFA)[<sup>1, 2</sup>] und die protoneninduzierte Röntgenemission (PIXE)[<sup>3, 4, 5</sup>] etabliert. Das Laboratoire de Recherche des Musées de France am Louvre hat sich für diese Zwecke eigens einen Protonen-Beschleuniger eingerichtet, und in vielen Labors stehen RFA-Geräte zur Verfügung. Die mögliche Analysetiefe bei der Röntgen Fluoreszenz in normaler Atmosphäre hängt stark von der Zusammensetzung des Objekts und der Atomzahl des gesuchten Elements ab (typisch sind circa 100  $\mu\text{m}$ )[<sup>6</sup>]. Im Gegensatz zur RFA werden bei der PIXE die charakteristischen Röntgenstrahlen der Elemente im untersuchten Objekt nicht durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlung, sondern durch die Bestrahlung mit Protonen angeregt. Die Nachweistiefe bei Verwendung von Protonen mit Energien zwischen 1 und 3 MeV beträgt typischerweise ca. 70  $\mu\text{m}$ .

### Prinzip der PIXE - Messung

Die Bestrahlung von Material mit geladenen Teilchen führt dazu, dass Elektronen aus den inneren Schalen der Atome im untersuchten Gegenstand herausgeschlagen werden und in der Folge Röntgenstrahlung, deren Energie charakteristisch für das aussendende Atom ist, ausgestrahlt wird. Im Prinzip kann diese Methode für alle Elemente angewendet werden, in der Praxis können jedoch nur Elemente mit einer Ordnungszahl ( $Z$ ) über 10 analysiert werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung leichterer Elemente ist sehr niederenergetisch. Daher wird sie dermaßen stark in der Probe selbst absorbiert, was den Nachweis erschwert (siehe auch Tabelle 1). Für alle anderen Elemente hängt die erreichbare Nachweistiefe von zwei Faktoren ab: Zum einen von der Reichweite der Protonen und zum anderen von der Absorption der Röntgen-Strahlung im Objekt selber. Auf dem Weg durch das Material verlieren die Protonen durch Stöße mit den Elektronen und Atomkernen in der Probe Energie. In Tabelle 2 sind die Reichweiten von Protonen bei unterschiedlichen Energien in verschiedenen Materialien zusammengestellt.

Wie man aus Tabelle 2 entnehmen kann, ist die maximale Analysetiefe bei Protonenenergien von 1 bis 3 MeV auf weniger als 0,1 mm beschränkt. Diese Tatsache ist nützlich, wenn man dünne Schichten analysieren möchte, bedeutet aber auch, dass die zu untersuchenden Objekte keine Oberflächenschichten haben dürfen, die nicht mit der Gesamtzusammensetzung identisch sind: Zum Beispiel dicke Firnissschichten bei Gemälden, Korrosionsschichten bei Bronzen usw. In diesem Fall müssen Protonenstrahlen mit höherer Energie werden. Höhere Protonenenergien bedeuten zum einen eine höhere Reichweite; zum anderen ist der Wirkungsquerschnitt (= Wahrscheinlichkeit) für die Anregung der K Linien schwerer Elemente groß genug, so dass diese über die K statt L Linien nachgewiesen werden können: Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung schwerer Elemente ist bei einer Protonenenergie von 68 MeV 1000 mal größer als bei 3 MeV [7]. Da die K Linien deutlich weniger Absorption erfahren als die niederenergetischen L Linien, sind durch den Einsatz hoher Protonenenergien größere Analysetiefen erreichbar.

Element (Z)	Röntgenenergien	Anteil nach 5 cm Luft	Anteil nach 0,1 mm Glas (SiO <sub>2</sub> )	Anteil nach 0,1 mm Bronze
Si (14)	K $\alpha$ 1,74 keV	1,5%	0%	0%
Ca (20)	K $\alpha$ 3,7 keV	50%	0,1%	0%
Fe (26)	K $\alpha$ 6,4 keV	88%	24%	0%
	K $\beta$ 7,06 keV	90%	33%	0%
Ag (48)	K $\alpha$ 22,1 keV	100%	95%	10%
	K $\beta$ 25 keV	100%	97%	35%
Au (79)	L $\alpha$ 9,71 keV	96%	67%	0%
	L $\beta$ 11,44 keV	97%	74%	0%
	K $\alpha$ 1 68,8 keV	100%	99%	88%
	K $\beta$ 1 77,98 keV	100%	100%	90%

**Tab. 1:** Röntgenenergien verschiedener Elemente und der Anteil, der nach einer bestimmten Materialdicke übrigbleibt.

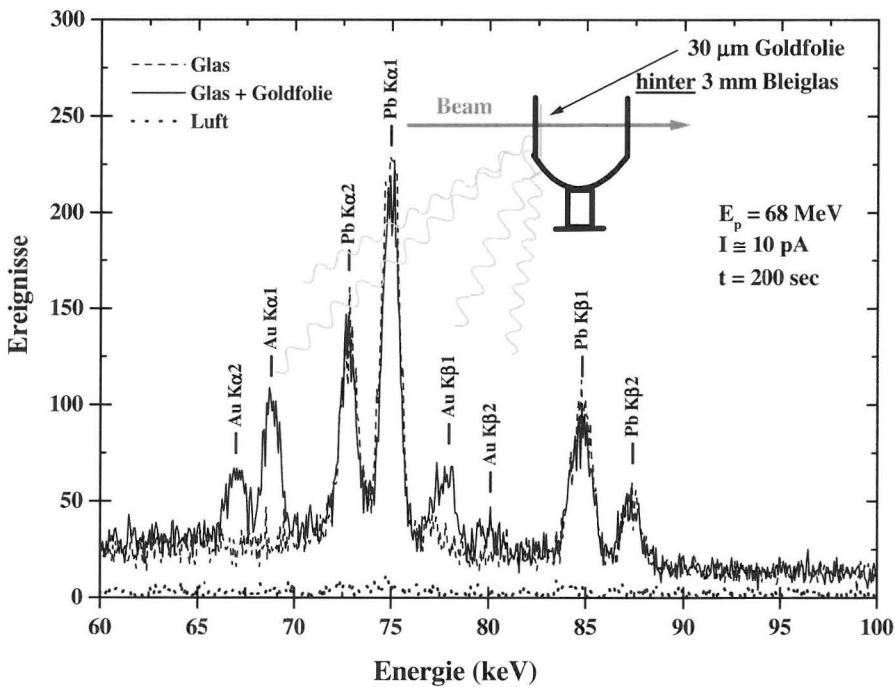
Energie der Protonen	Reichweite in Luft	Reichweite in Glas (SiO <sub>2</sub> )	Reichweite in Bronze
1 MeV	21 mm	15 $\mu$ m	7 $\mu$ m
3 MeV	136 mm	85 $\mu$ m	35 $\mu$ m
68 MeV	33 Meter	20 mm	6 mm

**Tab. 2:** Reichweite von Protonen in Abhängigkeit von der Energie in verschiedenen Materialien.

Die quantitative Bestimmung der Menge eines Elementes ist bei dicken Proben prinzipiell Einschränkungen unterworfen. Gemessen wird die Intensität der Strahlung, die aus der Probe herauskommt. Diese ist jedoch beispielsweise gleich für die unabgeschwächte Strahlung von 0,24 mg Fe an der Oberfläche oder 1 mg Fe unter 0,1 mm Glas, für das die austretende Strahlung um den Faktor 0,24 (siehe Tabelle 1) abgeschwächt ist. Andererseits kann die Absorption der Strahlung die Tiefe bestimmen, in der ein Element in der Probe vorhanden ist, falls man seine Menge kennt. Menge und Tiefe können sogar gleichzeitig aus der Messung verschiedener Röntgenlinien bestimmt werden. Dies sei am Beispiel einer Goldfolie hinter Glas gezeigt. Die K  $\beta$ 1 Linie von Gold wird durch eine Glasschicht von ca. 0,1 mm Dicke nicht

abgeschwächt (Tab.1) und bestimmt daher die Menge des Goldes und folglich die Intensität der gleichzeitig emittierten  $L\alpha$ -Strahlung. Die gemessene Intensität der  $L\alpha$ -Strahlung, die aus der Probe austritt, bestimmt dann die Dicke der Glasschicht: 67% entsprechen 0,1 mm Glas (Tab. 1). Mit den anderen Au-Röntgenlinien (Tab. 1) kann dabei wiederum überprüft werden, ob die Annahmen über den Aufbau der Probe - hier eine Goldschicht unter einer Glasschicht - stimmen. Wäre das Gold etwa homogen im Glas verteilt, ergäben sich andere Intensitätsverhältnisse für die verschiedenen Röntgenlinien.

Charakteristische Röntgenstrahlung zum Nachweis von Elementen kann auch durch Elektronen oder mittels einer Röntgenröhre angeregt werden. Dabei hat man jedoch ein kontinuierliches Untergrundspektrum, das die Nachweiswahrscheinlichkeit begrenzt. Bei Anregung durch Protonen tritt dieser Untergrund nicht auf. Hochenergetische Protonen, wie hier eingesetzt, führen auch zu Kernreaktionen, die einen Untergrund an  $\gamma$ -Strahlung verursachen. Dass dieser Untergrund kein nennenswertes Hindernis darstellt, zeigt Abb. 1, in der die Messung einer dünnen Goldfolie hinter 3 mm Bleiglas dargestellt ist. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ist sehr gut und erlaubt in einer kurzen Zeit den zerstörungsfreien Nachweis des Goldes.



**Abb. 1:** Messung einer 30 μm dünnen Goldfolie hinter 3 mm Bleiglas (durchgezogene Linie), im Vergleich zum Bleiglas alleine (gestrichelte Linie). Die Messzeit betrug 200 Sekunden bei einem Protonenstrom von weniger als 1 pA.

Naiv würde man erst einmal erwarten, dass das Risiko einer Schädigung beim Einsatz hochenergetischer Strahlung höher ist, als bei der konventionellen PIXE. Genau das Gegenteil ist jedoch der Fall. Der Energieverlust pro Längeneinheit, der ein Maß für das Risiko der Schädigung darstellt, ist bei 68 MeV Protonen ungefähr 10 mal kleiner als bei 3 MeV. Da gleich-

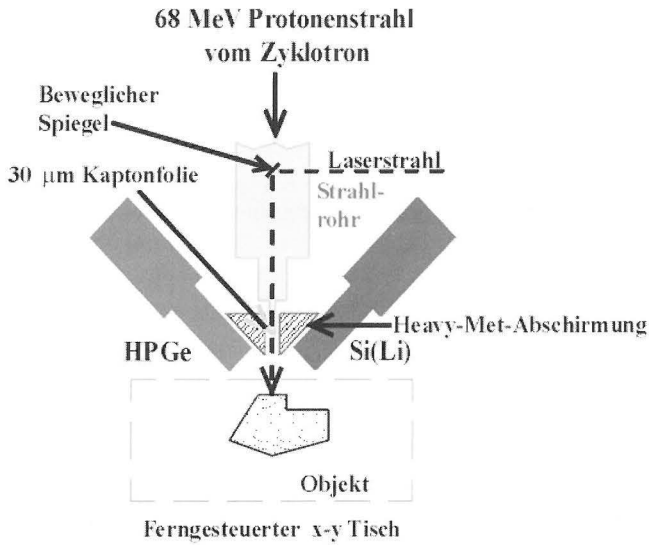
zeitig der Wirkungsquerschnitt größer ist, sind weniger Protonen nötig um ein Signal im Detektor zu erzeugen, was das Schadensrisiko weiter minimiert.

Die Aktivierung der Probe durch die hochenergetischen Protonen ist unbedeutend, nach der Messung ist Radioaktivität kaum nachweisbar, jedenfalls liegt sie weit unter den Freigrenzen der Strahlenschutzbestimmungen, so dass die Proben sofort wieder frei verfügbar sind. Das unterscheidet die Hochenergie PIXE von der Neutronen-Aktivierungs-Analyse (NAA) die ebenfalls zur Elementbestimmung an dicken Schichten eingesetzt wird. Die Nachweiswahrscheinlichkeit ein bestimmtes Element zu entdecken ist bei PIXE eine glatte Funktion der Ordnungszahl (Z), während NAA sehr empfindlich für einige Elemente, aber völlig unempfindlich für andere ist.

Die Nachweisgrenzen bei PIXE Messungen hängen sehr vom Aufbau und der Zusammensetzung der Proben ab. Im allgemeinen kann jedoch 0,1 % oder weniger eines Elementes mit  $Z > 25$  nachgewiesen werden.

## Experimenteller Aufbau

Abbildung 2 zeigt das Schema und Abbildung 3 ein Foto des experimentellen Aufbaus für die PIXE Messungen am Ionenstrahl-Labor des Hahn-Meitner-Institutes. Der Protonenstrahl, der tagsüber für die Augentumorthherapie benutzt wird, kann abends und nachts anderweitig angewandt werden. Für PIXE wird er in seiner Intensität zunächst um den Faktor 100 reduziert und dann auf einem Leuchtquarz in der gewünschten Größe fokussiert. Der Strahlfleck kann zwischen 0,5 mm und 20 mm Durchmesser, je nach Anforderung, variiert werden. Bei den Untersuchungen von kunsthistorischen Gegenständen wird im allgemeinen ein Durchmesser von knapp 1 mm bevorzugt. Ein kleinerer Fleck birgt die Gefahr in sich, aus lokalen Inhomogenitäten des Objekts auf seine Zusammensetzung zurückzuschließen. Zur eigentlichen Messung wird die Strahlintensität noch einmal um den Faktor 10 reduziert, um die Zählrate des Detektors nicht zu groß werden zu lassen, eingesetzt werden üblicherweise Stromstärken zwischen 0,1 pA und 1 pA. Der Protonenstrahl verlässt das Vakuum der Strahlführung durch eine dünne Kaptonfolie, so dass die zu untersuchenden Gegenstände in normaler Atmosphäre bleiben können. Die Gegenstände werden auf einem ferngesteuert verfahrbaren Tisch montiert, der horizontale und vertikale Positionierung mit einer Präzision von 0,1 mm erlaubt. Die Position des Strahlflecks wird über ein eingespiegeltes Laserfadekreuz markiert. Das Untersuchungsobjekt (mit dem Fadenkreuz) kann über eine Farb-Videokamera beobachtet werden. Die Bilder können abgespeichert werden und dokumentieren damit die untersuchten Stellen. Zwei Detektoren messen die durch die Protonen erzeugte Röntgenstrahlung unter einem Winkel von  $135^\circ$  bezogen auf die Strahlachse: Ein  $30 \text{ mm}^2$  großer HPGe Detektor (High Purity Germanium) mit einer Energieauflösung von 180 eV bei 5,9 keV misst die K Linien der schweren Elemente und eventuell auftretende  $\gamma$  Strahlung aus Kernreaktionen. Ein  $12,5 \text{ mm}^2$  Si(Li) mit einer Auflösung von 155 eV bei 5,9 keV misst die L Linien der schweren und die K Linien der leichten Elemente. Die Daten der beiden Detektoren werden über eine Datenerfassungskarte auf einen PC gegeben, dort graphisch dargestellt und für eine spätere Auswertung abgespeichert. Typische Messzeiten sind 200 Sekunden. Der gesamte Messvorgang kann ferngesteuert werden, so dass wenig Zeit für Umstellungen benötigt wird. Z. B. kann ein Rechnerprogramm selbsttätig viele Stellen eines oder mehrerer Objekte anfahren und vermessen. Daher konnten schon Untersuchungen mit 1000 Einzelmessungen durchgeführt werden. Von praktischer Bedeutung ist auch, dass große (bis zu 1m) und schwere (bis zu 50kg) schwere Objekte untersucht werden können. Die große Reichweite der Protonen in Luft und die geringe Absorption der höherenergetischen Röntgenstrahlung erlauben viel Freiheit bei der Platzierung sperriger Objekte.



**Abb. 2:** Der experimentelle Aufbau für PIXE am Ionenstrahlabor des Hahn-Meitner-Institutes. Der Protonenstrahl aus dem Zyklotron verlässt das Vakuum der Strahlführung durch eine 30 µm dünne Kaptonfolie. Das zu untersuchende Objekt ist auf einem xy – Tisch montiert. Ein einspiegelbares Laserkreuz markiert den Strahlfleck, der durch eine Videokamera überwacht wird. Zwei Detektoren messen die emittierte Röntgenstrahlung: Ein HPGe für die K Linien der schweren Elemente und eventuell auftretende  $\gamma$  Linien, und ein Si(Li) Detektor, der die L Linien der schweren und die K Linien der leichten Elemente misst. Der gesamte Aufbau ist fernbedienbar.



**Abb. 3:** Foto des Aufbaus während der Positionierung einer 3600 Jahre alten ägyptischen Sargmaske zur Bestrahlung.

## Anwendungsbeispiele

### Malschichten

Im Kunsthistorischen Museum in Wien wurden insgesamt 12 Testmalschichten (je 5 x 5 cm<sup>2</sup>) vorbereitet, deren Schichtaufbau und -zusammensetzung Maltechniken aus Italien und den Niederlanden des 16. und 17. Jahrhunderts angeglichen war. Der Aufbau der einzelnen Proben reichte von gut getrennten Malschichten mit nur einem Element pro Schicht zu komplexen, vermischten Malschichten. Die Proben wurden sowohl herkömmlich durch Präparation von Querschliffen als auch mittels PIXE untersucht, und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen.

Zum Aufbau der Testmalschichten wurden folgende mit PIXE nachweisbaren Materialien verwendet:

Pigment	spezifisches Element
Gips, Kalk	Ca
Bleiweiß, Massicot	Pb
Blei-Zinn-Gelb	Pb, Sn
Neapelgelb	Pb, Sb
Zinnober	Hg

Pigment	spezifisches Element
Umbra	Fe, Mn
Ocker, Grüne Erde	Fe
Grünspan, Azurit	Cu
Smalte	Co

Die zusätzlich verwendeten Pigmente Krapplack, Lampenschwarz, Rebschwarz und Ultramarin, die nur leichte Elemente (C, H, O, Si, Al, Na) enthalten, können bei PIXE-Messungen an Luft - bedingt durch die Absorption der erzeugten elementspezifischen Strahlung in Probe und Luft - nicht detektiert werden.

Am Kunsthistorischen Museum wurden Querschliffe der Testmalschichten präpariert. Dazu wurden die entnommenen Proben in Araldit M Gießharz eingebettet, mit SiC-Papier geschliffen und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Folie poliert und mit einem ZEISS Axioplan 2 Lichtmikroskop untersucht.

### Elementnachweis

Organische Bindemittel und Pigmente, die aus leichten Elementen ( $Z < 20$ ), z. B. Ultramarin oder Lampenschwarz, bestehen, konnten - wie bereits oben erwähnt - nicht nachgewiesen werden. Ca und Fe konnten an manchen Stellen ebenfalls nicht nachgewiesen werden, wenn eine sehr dicke Malschicht, v.a. aus schweren Elementen, wie z.B. Bleiweiß, darüber lag. Alle anderen für die gewählten Pigmente spezifischen Elemente konnten immer nachgewiesen werden. Insbesondere die Identifizierung von Metallaufgaben (Au, Ag, Sn) auf Kupferträgern (eine von Rembrandt und Claude Lorraine verwendete Technik)<sup>[1, 2]</sup> war problemlos möglich.

### Schichtzuordnung

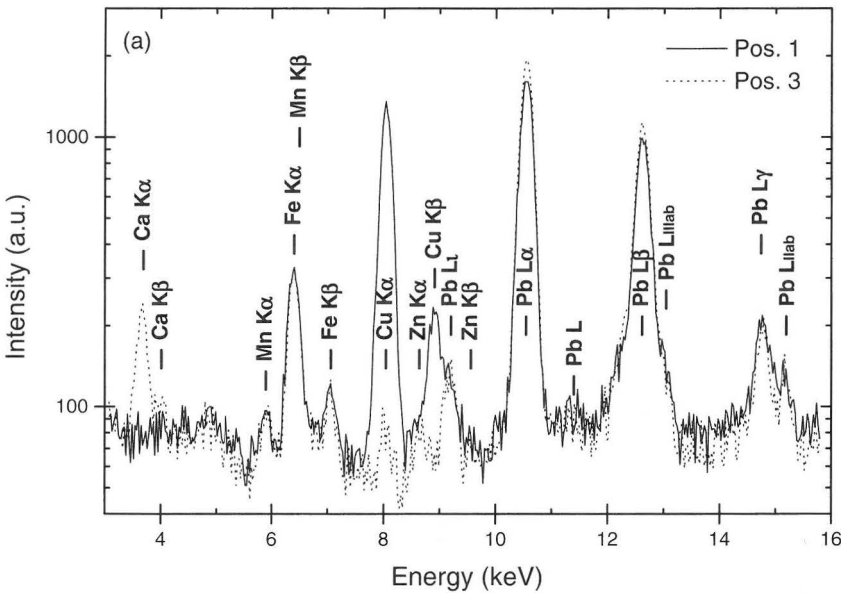
Für Kunsthistoriker und Restauratoren sind nicht nur die verwendeten Farben, sondern auch die Schichtfolge der Malschichten von hohem Interesse.

Daher wurde, um die Schichtabfolge verschiedener Pigmente bestimmen zu können, für alle gemessenen spezifischen Elemente das Linienverhältnis der  $K\alpha/K\beta$  Linie berechnet und mit den theoretischen Werten verglichen. Bei den schweren Elementen (Au, Hg, Pb) konnte zu-

sätzlich das  $L\alpha/L\beta$  und  $L\alpha/K\alpha$  Verhältnis bestimmt und mit Messungen an dünnen Eichproben verglichen werden. Das Intensitätsverhältnis zweier Röntgenlinien gibt Information über die Tiefe der Entstehung der Röntgenstrahlung, da es von der Absorption an den darüber liegenden Malschichten beeinflusst wird (s. o.) Zur Simulation der Absorption in den darüber liegenden Malschichten wurde aus den gemessenen Linienverhältnisse die Dicke einer fiktiven Kreideschicht berechnet, die die Absorption richtig wiedergibt. Kreide ( $CaCO_3$ ) wurde gewählt, weil ihre Absorption der der Malschichten ähnelt. Die so erhaltene Absolutdicke ist natürlich nicht korrekt. Sie ermöglicht es trotzdem, die Abfolge der Schichten gut wiederzugeben, wobei hier nicht näher beschriebene Probleme durch Mischungen verschiedener Elemente auftreten können.

Für jene Proben, die aus Schichtabfolgen bestanden, die pro Malschicht jeweils nur ein einziges und in jeder Schicht verschiedenes Pigment enthalten, ergab diese recht einfache Auswertung die korrekte Schichtabfolge. Sobald jedoch gleiche spezifische Elemente in unterschiedlichen Schichten vorlagen, wurde die Zuordnung schwieriger. In Einzelfällen kann hierbei jedoch der optische Eindruck helfen: Bekommt man z.B. für Cu eine große Tiefe, die Oberfläche ist aber im charakteristischen Malachitgrün gefärbt, liegt sicher neben dieser Oberflächenschicht eine 2. kupferhaltige Schicht in großer Tiefe vor. Bei den schweren Elementen kann man aus dem Unterschied der aus den  $K\alpha/K\beta$  bzw.  $L\alpha/K\alpha$  berechneten Tiefen sehen, ob z. B. das Blei nur im Bleiweiß der Oberfläche oder eventuell auch noch einmal in tieferen Schichten, verwendet wurde.

Um eventuell aufgetretene Schäden durch die Protonenbestrahlung zu erkennen, wurden sehr empfindliche Untersuchungen an den bestrahlten Proben mit IR-Mikroskopie und Elektronenmikroskopie vorgenommen. Dabei wurden keinerlei Schäden festgestellt.



**Abb. 4:** Hochenergie PIXE Spektrum der Malprobe 2/III. Die durchgezogene Linie steht für das Spektrum an einer Stelle mit Grundierung, Malschichten, Glasur und Firnis (Pos.1) während die gepunktete Linie an einer Stelle gemessen wurde, wo keine Glasur aufgebracht wurde.

## Metalle

Die Skulpturensammlung der Staatlichen Museen zu Berlin besitzt rund 1000 Italienische Plaketten. Diese Sammlung ist eine der größten der Welt dieser Art kleiner Reliefs, obwohl einige von ihnen während des 2. Weltkriegs schwer beschädigt wurden oder sogar verschwanden. Diesen Schatz verdankt die Sammlung den stetigen Einkäufen des späteren Generaldirektors Wilhelm von Bode. Er trieb dieses, zu seiner Zeit neue, Feld des Sammlerinteresses und kunsthistorischer Forschung voran, sofort nachdem er 1872 an die Skulpturensammlung in Berlin kam. Der Fachausdruck „Plaketten“, stammt aus dem Französischen und bedeutet kleine Platten aus geschmolzenem Metall mit einem Relief auf einer Seite. Diese Plaketten stellen oft seltene Stücke dar, die aus sehr kostbaren Materialien, wie Bergkristall oder Silber, hergestellt wurden. Plaketten waren im 15. und 16. Jahrhundert als Sammlerstücke sehr in Mode. Außerdem dienten sie in Kunstwerkstätten als Modelle, erfreuten sich einer weiten Beliebtheit als Hutschmuckstücke, und wurden häufig als Dekoration in Schwertgriffen, Buchdeckeln, Kassetten, Tintenhaltern oder Öllampen verwendet. Das Ziel der Messungen bestand in der Bestimmung der Kupferlegierungen, um eine metallurgisch korrekte Kennzeichnung und Klassifizierung der Berliner Plaketten zu etablieren und vielleicht auch auf diese Weise neue, zusätzliche Kriterien für Entstehungszeit und Herkunftsort zu erhalten.

Einige der Plaketten waren mit Patina oder einem anderen Metall überzogen so dass eine reine Oberflächenanalyse keine repräsentativen Ergebnisse über die Volumenzusammensetzung liefert. Die Objekte sind aber auch viel zu wertvoll, um Proben zu entnehmen. 765 Plaketten wurden gemessen, einige auf Vor- und Rückseite, einige an mehreren Stellen, so dass mehr als 1000 Spektren aufgenommen wurden. Die Farbe der Plaketten reichte von rot über braun zu fast schwarz. Wie man bereits während der Messungen sehen konnte, gibt die Farbe der Plaketten keinen Hinweis auf die Zusammensetzung. Die Röntgenspektren wurden qualitativ ausgewertet: Die Intensitäten der gemessenen  $K\alpha$ -Linien wurden bestimmt und mit denen von Bronzen und Messingstücken bekannter Zusammensetzung verglichen. Auf diese Weise wird auch die Absorption in den Stücken selbst berücksichtigt. Es wurde vorausgesetzt, dass keine leichten Elemente wie Al, welches aufgrund der starken Absorption seiner niederenergetischen Röntgenlinie nicht nachgewiesen werden kann, in diesen alten Stücken verwendet wurde.

Nur knapp 10% der gemessenen Stücke bestand aus Bronze, obwohl man häufig von Bronzeplaketten spricht. Nahezu alle mögliche andere Legierungsarten waren vertreten.

## Zusammenfassung

Verglichen mit der konventionellen Präparation von Querschliffen, kann Hochenergie PIXE für einfache Malschichtsysteme ähnliche Informationen liefern, ohne dass Originalmaterial vom Gemälde entfernt werden muss. Das Kunstwerk kann dabei an Luft - d.h. unter unveränderten Bedingungen - untersucht werden und in ungefähr 6 h können bis zu 100 Positionen auf einem Gemälde analysiert werden. In Anbetracht der Menge und Genauigkeit der Informationen, die zerstörungsfrei erhalten werden, ist Hochenergie-PIXE somit eine interessante Ergänzung bei der Untersuchung von Gemälden und/oder der Beantwortung ausgewählter Fragestellungen. Auch sperrige und empfindliche Gegenstände können ausgerichtet und untersucht werden.

Die Geschwindigkeit und Zerstörungsfreiheit der Messungen erlaubt umfangreiche Übersichtsmessungen an wertvollen Gegenständen, die mit anderen Methoden zu zeitraubend und

damit auch zu teuer wären. In vielen Fällen ist dies die einzige Methode, um überhaupt Elemente zerstörungsfrei und tief innerhalb eines Objekts nachzuweisen. Allerdings ist eine quantitative Analyse wegen der Röntgenabsorption in einem dicken Gegenstand meist nicht möglich.

## Danksagung

Ein Teil dieser Arbeit wurde im Rahmen der COST G1 „Ion beam analysis in art and archaeometry“ durchgeführt. Der Dank der Autoren für die exzellente Zusammenarbeit gilt Dr. K. Achilles-Syndram, Skulpturensammlung Berlin, Dr. M. Griesser, H. Musner, Kunsthistorisches Museum Wien, sowie Prof. J. Riederer, Rathgenforschungslabor. Die Autoren bedanken sich bei Prof. Dr. M. Schreiner, D. Jembrih, Institut für Farbenchemie, Akademie der Bildenden Künste, Wien, und DI R. Erlach und Ing. S. Fischer, Institut für Konservierungswissenschaften und Restaurierung - Technologie, Ordinariat für Technische Chemie, Universität für angewandte Kunst, Wien, für die FTIR und REM Untersuchungen.

## Fußnoten:

- 1) M. Schreiner, M. Mantler, "A New Instrument for Non-Destructive Pixel-by-Pixel Analysis of Art", 4th International Conference on Non-Destructive Testing of Works of Art, 3. - 8. Oktober 1994, Berlin, Germany, Berichtsband der Deutschen Gesellschaft für zerstörungsfreie Prüfung, Band 45, Teil 1, pp.221-230
- 2) M. Schreiner, M. Mantler, F. Weber, R. Ebner, F. Mairinger, "A New Instrument for the Energy Dispersive XRF-Analysis of Objects of Art and Archaeology", *Advances in X-Ray Analysis*, 35 (1992) 1157-1163
- 3) Christian Neelmeijer, Wolfgang Wagner, Hans-Peter Schramm, "Diagnose von Kunstwerken am Teilchenbeschleuniger, Fortschritte am »Luft-Protonenstrahl«", *Restaurio*, No. 5 (1995) 326-329
- 4) P. A. Mandó, "Advantages and limitations of external beams in application to art & archaeology, geology and environmental problems, *Nucl. Instr. Meth.*, B 85 (1995) 815
- 5) C. Neelmeijer et al., "Paintings, a Challenge for XRF and PIXE Analysis", *X-Ray Spectrometry*, 29 (2000) 101-110
- 6) M. Schreiner, private communication
- 7) H. Paul, J. Sacher, *At. Data & Nucl. Data Tables*, 42 (1989) 106
- 8) A. B. de Vries, Magdi Toth Ubbens, Wiebo Froentjes, H.R. Hoetink, "Rembrandt in the Mauritshuis", *Alphen a. R.* (1978) 49-55
- 9) Keith Andrews, "Adam Elsheimer, Paintings – Drawings – Prints", Appendix "Painting on Copper", Phaidon Press Ltd., Oxford (1977) p 169 ff