

RUPERTI-GYMNASIUM
MÜHLENDORF A. INN

Facharbeit
aus dem Fach
Physik

Thema: Neutronenanalyseverfahren an Kunstobjekten

Verfasser: Begovic, Daniel

Leistungskurs: 3PH0

Kursleiter: R. Neumeyer

Abgabetermin: 26. Januar 2007

Schriftliche Prüfung:

Mündliche Prüfung:

Erzielte Note: Erzielte Note:

Erzielte Punkte: Erzielte Punkte:

Unterschrift des Kursleiters

Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort.....	2
2. Kernphysikalische Grundlagen.....	3
2.1 Radioaktive Kernumwandlungen.....	3
2.2 Wechselwirkungen radioaktiver Strahlung mit Materie.....	5
3. Analyseverfahren an Kunstobjekten.....	6
3.1 Neutronen- und Röntgenradiographie.....	6
3.1.1 Analysemöglichkeiten.....	6
3.1.2 Funktionsweise.....	8
3.1.2.1 L/D-Wert einer Radiographie-Anlage.....	9
3.1.2.2 Detektion und Normierung.....	10
3.1.2.3 Massenschwächungskoeffizient.....	11
3.1.3 Tomographie.....	12
3.2 Neutronenautoradiographie.....	14
3.2.1 Analysemöglichkeiten.....	14
3.2.2 Funktionsweise.....	15
3.2.2.1 Neutronenaktivierungsanalyse.....	15
3.2.2.2 Image-Plate Technique.....	16
3.2.2.3 Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Radionuklide.....	16
4. Analyse von Kunstobjekten am FRM II.....	17
4.1 Radiographie- und Tomographieanlage ANTARES.....	18
4.2 Auswertung der Neutronentomographie einer Elastolin-Spielfigur.....	19
4.3 Auswertung der Neutronenautoradiographie an Gemälden.....	20
4.3.1 Theorie der Pigmentanalyse anhand von Schwärzungsbildern.....	21
4.3.2 Auswertung des untersuchten Gemäldes.....	25
4.3.2.1 Landschaftsgemälde.....	25
4.3.2.2 Bewertung der Ergebnisse und Fehlerquellen.....	27
Anhang	
Quellen- und Literaturverzeichnis	
Erklärung	

1. Vorwort

Die vorliegende Arbeit soll Einblicke in die Analysemethoden der Neutronen- und Röntgenradiographie sowie der Neutronenautoradiographie verschaffen.

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Anwendung dieser Techniken an verschiedensten Kunstobjekten.

Da eine übersichtliche Darstellung der geschilderten Analyseverfahren für dessen Verständnis essentiell ist, beschäftigt sich ein nennenswerter Teil dieser Arbeit mit der Erklärung und Beschreibung der Analysemöglichkeiten und der Funktionsweise der jeweiligen Technik.

Für den praktischen Teil dieser Arbeit wurden an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) der TU München im Laufe eines Jahres Messungen an verschiedenen Objekten mit den angeführten Analysemethoden durchgeführt.

Zur Auswertung im Rahmen dieser Arbeit kommen dabei eine Neutronentomographie einer Spielfigur sowie eine Neutronenautoradiographie eines Ölgemäldes.

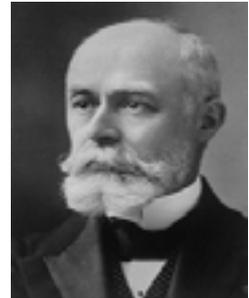
Im Zuge der Auswertung der Neutronenautoradiographie des Ölgemäldes war die Fragestellung, inwiefern sich anhand der Schwärzungsbilder, die die Neutronenautoradiographie liefert, verlässliche Aussagen über die Pigmentzusammensetzung eines Gemäldes treffen lassen.

Ein besonderes Dankeschön geht an den Doktoranden Martin Mühlbauer und an Herrn Dr. Andreas Kratzer, die die Messungen am FRM II geleitet und betreut haben, und mit Geduld meine Fragen beantworteten.

2. Kernphysikalische Grundlagen

Um die bei der Analyse verschiedenster Kunstobjekte verwendeten Techniken von Anfang an verstehen zu können, müssen zunächst einige kernphysikalische Grundlagen erläutert werden.

Seit der Entdeckung der Radioaktivität¹ durch Antoine Henri Becquerel im Jahre 1896 gab es wilde Bestrebungen, die Erscheinung dieser ionisierenden „Strahlung“ zu erklären und schließlich auch für sich Nutzen zu können.



So löste in der Nachkriegszeit des zweiten Weltkrieges der erste experimentelle atomare Strom eine Welle der nuklearen

Begeisterung aus, an dessen Spitze sich der amerikanische Automobilhersteller Ford mit seinem Zukunftsentwurf des Atomautos *Nucleon* setzte.

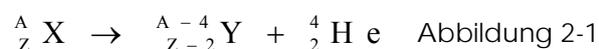
Heute weiß man, dass die ionisierenden Strahlen, anhand deren Becquerel einst lichtdicht verpackte Fotoplatten schwärzte, aus den Kernen instabiler Atome, sogenannter Radionuklide, emittiert³ werden. Sie entstehen dadurch, dass im Zuge des radioaktiven Zerfalls der instabilen Atomkerne Masse- oder Energieportionen (sog. Gammaquanten) aus dem Kern geschleudert werden. Ist kein weiterer radioaktiver Zerfall zu einem niederenergetischen Kern mehr möglich, so nennt man den Atomkern stabil.

Man unterscheidet einige verschiedene Arten des radioaktiven Zerfalls, die für einzelne Radionuklide jeweils charakteristisch sind. Im Folgenden werden jene erläutert, die für die verwendeten Analysemethoden von Bedeutung sind.

2.1 Radioaktive Kernumwandlungen

Beim Alpha-Zerfall eines Radionuklids emittiert dieses einen Heliumkern ${}^4_2\text{He}$ mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 4000 m/s. Der ausgesandte Heliumkern nennt man α -Teilchen, das Radionuklid α -Strahler. Charakteristisch für einen α -Strahler sind meistens eine relativ hohe Atommasse sowie ein hoher Protonenanteil an der Massenzahl.

Allgemeine Kernreaktionsgleichung eines Alpha-Zerfalls



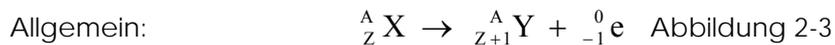
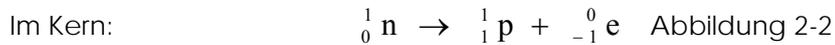
¹ von lat. radius = Strahl

² Antoine Henri Becquerel (* 1852 - † 1908), frz. Physiker

³ von lat. emittere = aussenden

Beim Beta-Minus-Zerfall eines Radionuklids wird aus dem Kern ein Elektron abgegeben. Die Geschwindigkeit dieses Elektrons, das bei der Umwandlung eines Neutrons gebildet wird, ist abhängig von der überschüssigen Energie des β -Strahlers.

Allgemeine Kernreaktionsgleichung eines Beta-Minus-Zerfalls



Bei einigen protonenreichen Radionukliden tritt anstatt einer Elektronenstrahlung eine sogenannte Positronenstrahlung auf. Im Kern des instabilen Atomkerns wird dabei im Zuge des Beta-Plus-Zerfalls ein Proton in ein Neutron und ein Positron umgewandelt.

In der nebenstehenden Abbildung ist dieser Vorgang am Beispiel des β -Strahlers Natrium-22 dargestellt.

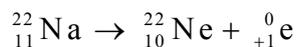


Abbildung 2-4 (1)

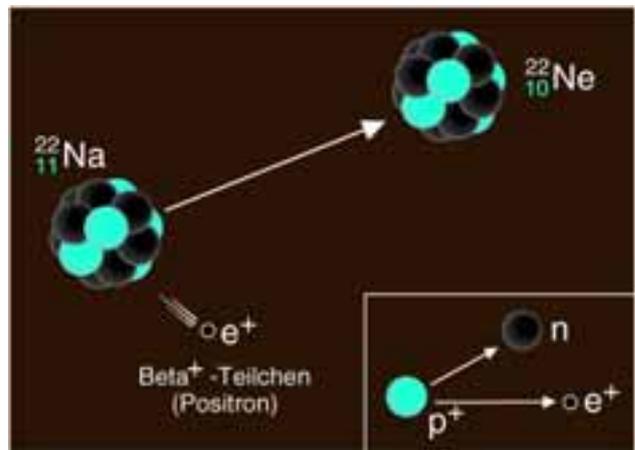
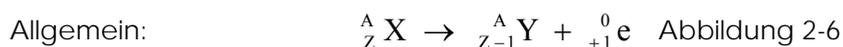
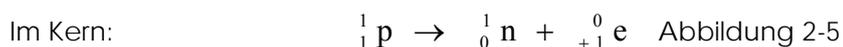


Abbildung 2-4 (2)

Allgemeine Kernreaktionsgleichung eines Beta-Plus-Zerfalls



Bei den Kernumwandlungen kann zusätzlich eine energiereiche elektromagnetische Strahlung auftreten, die abgesehen vom Energiebetrag und der Entstehung mit der Röntgenstrahlung identisch ist. Durch sie gibt der instabile Atomkern zusätzliche, noch überschüssige Energie ab. Diese hochenergetische Strahlung nennt man Gammastrahlung. Die einzelnen, von einem Radionuklid emittierten Gammaquanten bewegen sich mit der

$$\text{Vakuumlichtgeschwindigkeit } c_0 = 299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Abbildung 2-7

Die Energie eines Gammaquants ist aufgrund seiner elektromagnetischen Natur nicht von der Geschwindigkeit, sondern von der Wellenlänge abhängig. Der Energiebetrag

des emittierten Photons berechnet sich wie folgt: $E = \frac{h c}{\lambda}$ Abbildung 2-8

Bei Gammaquanten liegt dieser Energiebetrag ungefähr im Bereich zwischen 0,003 MeV und 17 MeV. Demnach liegt die Wellenlänge der Gammastrahlung zwischen $7,3 \cdot 10^{-4}$ und $4,1 \text{ \AA}$.

Ein Radionuklid sendet bei der Umwandlung in einen niederenergetischeren Kern diskrete, für den Umwandlungsprozess spezifische Gammaquanten aus. Diese Tatsache nützt man, um Radionuklide mit Hilfe der Gammaskopie anhand ihrer emittierten Energien einwandfrei zu bestimmen. Die Verwendung der Gammaskopie ist daher eine Möglichkeit, die Pigmentzusammensetzung zu untersuchender Gemälde zu bestimmen.

2.2 Wechselwirkungen radioaktiver Strahlung mit Materie

Je nach Strahlungsart und Energie rufen Strahlungsteilchen und elektromagnetische Gamma- und Röntgenquanten beim Kontakt mit Materie Veränderungen hervor. Da diese Veränderungen eine gleichzeitige Verminderung der Energie und eine eventuelle Änderung der Bewegungsrichtung des Ausgangsteilchens implizieren, spricht man von einer Wechselwirkung.

Die Wechselwirkungen der radioaktiven Strahlung mit Materie sind für uns von Bedeutung, da sie den Schlüssel für das Verständnis der geschilderten Analysemethoden bilden. Daher wird bei der Erklärung der Funktionsweise der einzelnen Methoden speziell auf die relevanten Wechselwirkungen eingegangen.

3. Analyseverfahren an Kunstobjekten

Die im Folgenden beschriebenen Analyseverfahren basieren auf den Wechselwirkungen der Neutronen- bzw. Röntgenstrahlung mit den zu untersuchenden Objekten, wie sie an einer Forschungsneutronenquelle möglich sind. Die angewendeten Verfahren sind keineswegs ausschließlich zur Bestimmung von Struktur und Innenleben von Kunstwerken geeignet, sondern finden ein weites Feld an Anwendungsmöglichkeiten in der freien Wirtschaft.

3.1 Neutronen- und Röntgenradiographie

Eines der wichtigsten Analyseverfahren ist dabei die Neutronenradiographie¹, die zusammen mit dem Einsatz der Röntgenradiographie die komplementäre Strukturanalyse eines Objekts ermöglicht.

Der zu untersuchende Gegenstand wird im Zuge der Radiographie² mithilfe der Neutronen- oder Röntgenstrahlung zerstörungsfrei durchleuchtet. Als Ergebnis der durchgeführten Radiographie erhält man eine Art Schattenbild, welches Aufschluss über das Innenleben und die Art der Materialien des Objekts liefert.

3.1.1 Analysemöglichkeiten

Die Neutronenradiographie ist dank ihrer hohen Anfälligkeit für wasserstoffhaltige Substanzen (wie zum Beispiel Schmier- und Treibstoffe) und der guten Durchdringungsfähigkeit von Metallen zu einer wichtigen Prüfmethode der Industrie geworden.

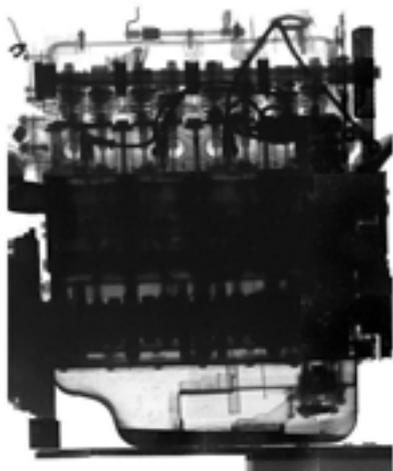


Abbildung 3-1

Im Zuge der dynamischen Neutronenradiographie ist dabei auch die Beobachtung dynamisch ablaufender Prozesse, wie zum Beispiel das Verhalten von Schmierstoffen bei Motoren untersuchbar.

Die nebenstehende Abbildung zeigt eine solche Neutronenradiographie eines Automotors am Instrument ANTARES der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II).

¹ auch Neutronentransmissionsradiographie

² von lat. radius = Strahl und gr. graphein = schreiben

Bei der Analyse von Kunstobjekten wie Antiquitäten und Gemälde findet die Methode der Neutronenradiographie ebenfalls ihre Anwendungsmöglichkeiten.

Die folgenden Abbildungen zeigen das von Josef Maximilian Petzval und Peter Wilhelm Friedrich von Voigtländer um 1840 konstruierte Petzvalobjektiv, und dessen im Auftrag des Deutschen Museums München durch Neutronenradiographie am FRM II freigelegtes Innenleben.



Abbildung 3-2

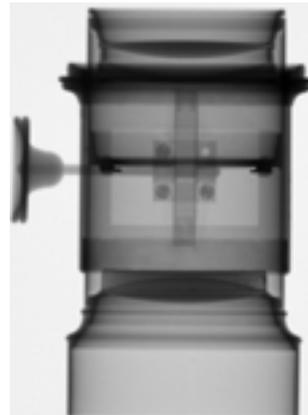


Abbildung 3-3

In der Gemäldeanalyse bietet sich mithilfe der Neutronen- und Röntgenradiographie die Möglichkeit, erste Aussagen über die verwendeten Malschichten zu treffen.



Abbildung 3-4 zeigt einen Ausschnitt aus einem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ölgemälde

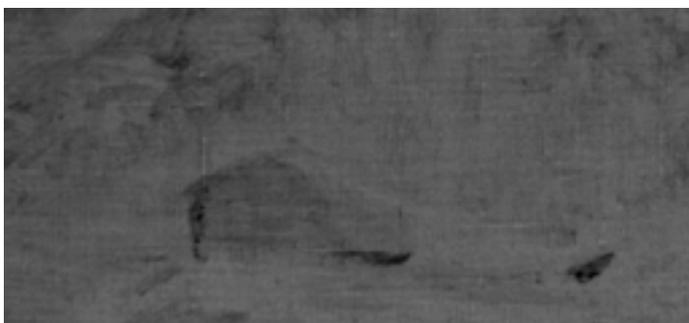


Abbildung 3-5 zeigt die Röntgenradiographie eines Ausschnitts des Ölgemäldes (bei 300 kV Beschleunigungsspannung)

Aus der Röntgenradiographie (siehe Abb. 3-5) lassen sich Stellen im Gemälde erkennen, an denen sich die Malschicht durch ihre Dicke bzw. durch stark schwächende Farbpigmente vom Rest des Bildes abgrenzt.

Verursachen hauptsächlich die verwendeten Farbpigmente die Schwächung, so befinden sich (aufgrund der Anfälligkeit der Röntgenstrahlung für schwere Elemente) in deren Zusammensetzung Elemente mit hoher Kernladungszahl.

Dieses Charakteristikum der Röntgenstrahlung ist auch verantwortlich für die im Vergleich zur Neutronenstrahlung schlechte Durchdringungsfähigkeit von Metallen. Daher wird die Röntgenradiographie je nach zu untersuchendem Objekt meist nur komplementär zur Neutronenradiographie verwendet.

3.1.2 Funktionsweise

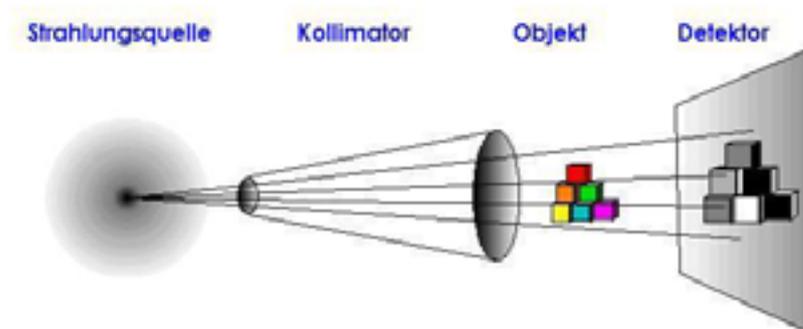


Abbildung 3-6

Die obenstehende Abbildung beschreibt den schematischen Aufbau der Neutronen- und Röntgenradiographie. Die für die Radiographie verwendete Strahlung verlässt die Strahlungsquelle mit einem breiten Energiespektrum, welches durch die im Kollimator verwendeten Filter auf den gewünschten Energiebereich reduziert wird.

Bei Neutronen unterscheidet man je nach Energiebetrag

- kalte Neutronen < 2 meV
- langsame, thermischen Neutronen < 0,5 eV
- mittelschnelle Neutronen 0,5 eV bis 10 keV
- schnelle Neutronen 10 keV bis 20 MeV
- relativistische Neutronen > 20 MeV

Das höherenergetische Spektrum der schnellen Neutronen sowie die relativistischen Neutronen sind für die Verwendung bei der Neutronenradiographie aufgrund ihrer zu hohen Energie nicht geeignet. Bei der Röntgenradiographie ist die Energie der verwendeten Strahlung direkt proportional zur gewählten Beschleunigungsspannung.

Zusätzlich zu der Filterung des Energiespektrums werden durch den Kollimator die geometrischen Eigenschaften der Strahlung sowie der Anteil der Gammastrahlung festgelegt. Maßgebend für die Strahlgeometrie ist der sogenannte L/D-Wert.

3.1.2.1 L/D – Wert einer Radiographie-Anlage

Für die Radiographie ist eine möglichst parallele Strahlgeometrie notwendig, da diese die Berechnung der Strahlschwächung durch das Objekt erleichtert.

Die Parallelität des Strahls und die Unschärfe der Radiographie sind dabei abhängig von der Strahldivergenz einer Radiographie-Anlage.

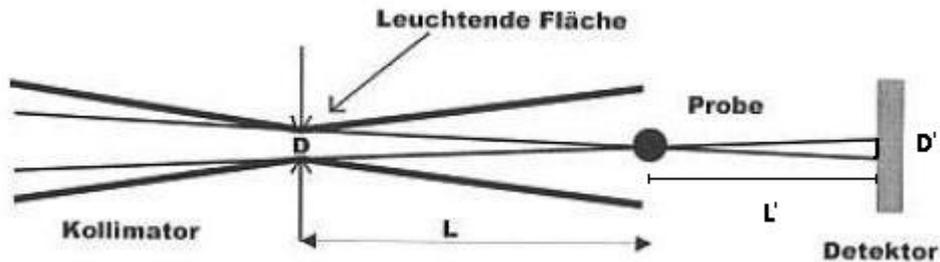


Abbildung 3-7

Der zur Angabe der Strahldivergenz übliche Parameter ist dabei der L/D-Wert, der sich wie folgt bildet:

$$\frac{L}{D} = \frac{\text{Länge des Flugwegs zur Probe}}{\text{Durchmesser der leuchtenden Fläche}} \quad \text{Abbildung 3-8}$$

Dabei ist L gleichbedeutend mit dem Abstand zwischen der Blende im Kollimator und der Probe, D mit dem Durchmesser der Blende des Kollimators.

Die durch die Strahldivergenz auftretende Unschärfe D' der Radiographie berechnet sich mithilfe des Strahlensatzes:

$$\frac{L}{D} = \frac{L'}{D'} \rightarrow D' = L' \cdot \left(\frac{L}{D} \right)^{-1} \quad \text{Abbildung 3-9}$$

Aus der obenstehenden Formel wird deutlich, dass die Unschärfe direkt proportional zum Kehrwert des L/D-Werts ist. Je höher also der L/D-Wert der Anlage ist, desto geringer fällt die Unschärfe der Radiographie aus. Dies begründet sich durch die Abnahme der Strahldivergenz – die Strahlgeometrie wird mit steigendem L/D-Wert paralleler.

Da der Parameter L durch die Anordnung der Radiographie-Anlage festgesetzt ist, kann zur Verbesserung der Strahldivergenz lediglich der Durchmesser der Blende verkleinert werden. Dies führt jedoch gleichzeitig zu einer Verringerung der Neutronenflussdichte und damit zur Erhöhung der Belichtungsdauer.

Der L/D-Wert ist aufgrund seiner Auswirkung auf die Qualität der Radiographie ein wichtiges Kriterium für die Güte einer Radiographie-Anlage.

3.1.2.2 Detektion und Normierung

Der so durch die Anordnung der Radiographie-Anlage manipulierte Strahl trifft auf das Objekt und wird durch diesen mehr oder weniger geschwächt.

Die Intensitätsverteilung der geschwächten Strahlung hinter dem Objekt wird vom Detektorsystem verzeichnet.

Die nebenstehende Abbildung zeigt das zu untersuchende Objekt vor einem zweidimensional ortsauflösenden Detektor. Neben diesem Detektorsystem ist eine Intensitätsaufzeichnung auch mithilfe von Image Plates (Speicherfolien) oder Röntgenfilmen möglich.



Abbildung 3-10

Das mithilfe des ortsauflösenden Detektors aufgenommene, digitale Bild der Radiographie einer Probe enthält neben den gewünschten Informationen (= Schwächung der Strahlung durch die Probe) auch Störeffekte wie das Strahlprofil der jeweiligen Strahlung und das Offset¹ der im Detektor verwendeten CCD-Kamera. Um diese unerwünschten Störeffekte aus der Radiographie einer Probe rauszunormieren, werden zunächst Aufnahmen vom Strahlprofil (sogenannte Openbeam-Bilder²) und Dunkelstrombilder³ der CCD-Kamera durchgeführt.

Anschließend wird die Radiographie der Probe anhand dieser Aufnahmen normiert.

Das normierte Bild ergibt sich aus folgenden Rechenoperationen:

$$\text{normiertes Bild} = \frac{\text{unnormiertes Bild} - \text{Dunkelstrombild}}{\text{Strahlprofil} - \text{Dunkelstrombild}} \quad \text{Abbildung 3-11}$$

Das so normierte Bild der Radiographie gibt nun ausschließlich die Schwächung der Strahlung durch die Probe wieder. Der Grad der Schwächung ist abhängig vom sogenannten Massenschwächungskoeffizienten. Dieser Koeffizient normiert die Dichte ρ aus dem Absorptionskoeffizienten μ eines Elements.

¹ hier: durch Fehlerpixel und Dunkelstrom auftretender systematischer Messfehler der Kamera

² auch Leerbild, dabei wird eine Radiographie ohne Probe durchgeführt

³ engl. dark current, dabei wird bei geschlossenem Strahl das Offset der CCD-Kamera gemessen

3.1.2.3 Massenschwächungskoeffizient

Der Quotient aus dem Absorptionskoeffizienten μ und der Dichte ρ eines Elements nennt man Massenschwächungskoeffizient (μ/ρ). Der Massenschwächungskoeffizient ist abhängig von der Art der einfallenden Strahlung und der Kernladungszahl der zu untersuchenden Materie.

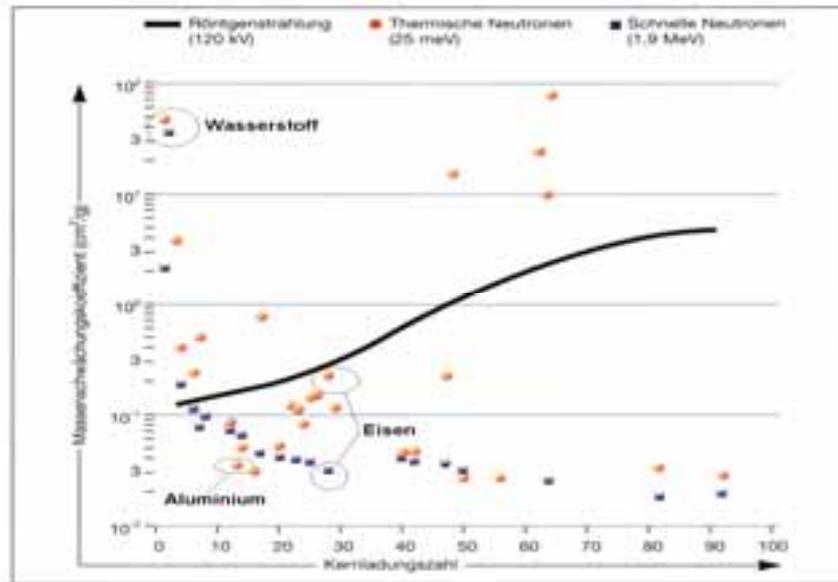


Abbildung 3-12

Das obenstehende Diagramm zeigt, dass der Massenschwächungskoeffizient bei Röntgenstrahlung mit zunehmender Kernladungszahl stetig zunimmt, während der Massenschwächungskoeffizient bei Neutronenstrahlung bereits bei Wasserstoff einen Peak aufweist und mit steigender Kernladungszahl abnimmt.

Zu erklären sind diese unterschiedlichen Eigenschaften der Neutronen- und Röntgenstrahlung, die bei der Radiographie genutzt werden und komplementär wirken, durch die Wechselwirkungen der jeweiligen Strahlung mit der Materie.

Die Röntgenstrahlung tritt in Wechselwirkung mit den Elektronen in der Atomhülle.

Da mit steigender Kernladungszahl auch die Zahl der Elektronen des Atoms zunimmt, wird die Röntgenstrahlung durch Elemente größerer Kernladungszahl (wie z.B. Metalle) zu einem größeren Teil absorbiert. Der Massenschwächungskoeffizient nimmt infolge dessen stetig zu.

Im Gegensatz dazu tritt die Neutronenstrahlung in Wechselwirkung mit den Atomkernen. Dadurch begründet sich auch die starke Abschwächung durch leichte Elemente wie Wasserstoff oder Lithium, da der Neutronenstrahl an einen Stoßpartner, der ungefähr die gleiche Masse wie ein Neutron besitzt, mehr Energie abgibt als an ein

schwereres Element. Die schweren Elemente sind für die Neutronenstrahlung deswegen leicht durchdringbar.

Die unterschiedliche Schwächung durch die jeweilige Strahlungsart wird in den folgenden Abbildungen deutlich.

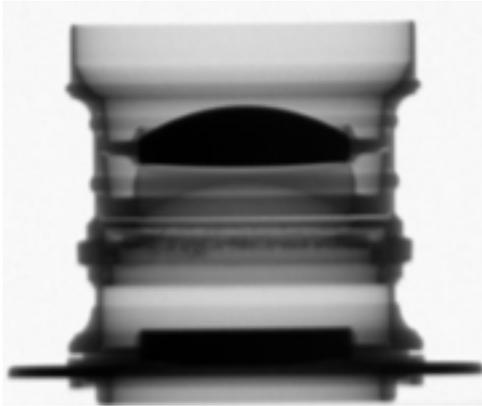


Abbildung 3-13
zeigt die Neutronenradiographie
eines Cooke-Objektivs

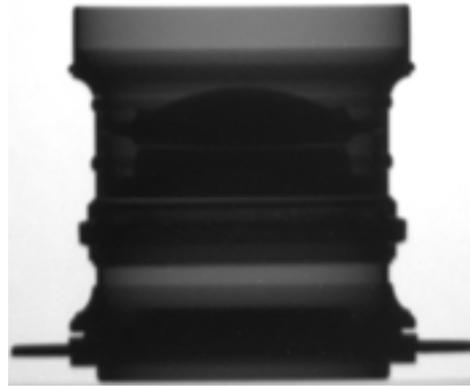


Abbildung 3-14
zeigt die Röntgenradiographie
eines Cooke-Objektivs (bei 320 kV
Beschleunigungsspannung)

3.1.3 Tomographie

Mit der Röntgen- und Neutronenradiographie sind auch dreidimensionale Aufnahmen der zu untersuchenden Objekte im Zuge der Tomographie¹ möglich.



Abbildung 3-15
zeigt die NT⁴ einer im Rahmen
dieser Arbeit untersuchten
Elastolin-Spielfigur

Bei diesem Verfahren werden zunächst eine Vielzahl an Röntgen- oder Neutronenradiographien (=Projektionen) des Objekts über 180 Grad durchgeführt². Darüber hinaus wird eine Projektion mit einem Winkel über 180 Grad aufgenommen. Diese letzte Projektion entspricht dem Spiegelbild der Ersten³. Für die dreidimensionale Rekonstruktion des Objekts sind daher nur Projektionen im Bereich von 0 bis 180 Grad notwendig, der fehlende Bereich zwischen 180 und 360 Grad entsteht durch Spiegelung.

¹ von altgr. tome = Schnitt und gr. graphein = schreiben

² die Probe wird dafür mithilfe eines Drehtisches für jede einzelne Radiographie um das Winkelinkrement $\Delta\alpha = (\pi / \text{Anzahl d. Aufnahmen})$ oder $\Delta\alpha = (180^\circ / \text{Anzahl d. Aufnahmen})$ gedreht

³ die letzte Projektion dient dabei zur Erkennung des Drehzentrums und der Justage der Apparatur

⁴ Neutronentomographie

Zur dreidimensionalen Rekonstruktion der Probe werden die einzelnen, normierten Projektionen zuerst zu einem sogenannten Sinogramm zusammengefasst.

Da die Tomographie schichtweise berechnet wird, müssen alle gleichnamigen Zeilen der verschiedenen Aufnahmen in dieser Datei gespeichert werden.

Anhand dieses Sinogramms wird bei der Rekonstruktion dann die dreidimensionale Matrix der Schwächungskoeffizienten des Objekts gebildet.

Die nebenstehende Abbildung zeigt ein Beispiel für ein solches Sinogramm im Zuge der Rekonstruktion eines Objekts.

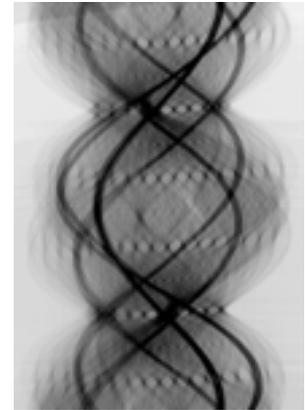


Abbildung 3-16

Ist die angesprochene Matrix der Schwächungskoeffizienten gebildet, so ist die eigentliche tomographische Rekonstruktion der Probe abgeschlossen. Zur visuellen Darstellung der Tomographie ist jedoch eine Abgrenzung der verschiedenen Schwächungskoeffizienten, je nach der zu untersuchenden Details des Objekts, nötig.

Die Tomographie findet einen weiten Anwendungsbereich im Rahmen der Werkstoffüberprüfung. Ein prominentes Beispiel ist dabei die Untersuchung der Sprengelmente der Ariane-Rakete, die in Frankreich mithilfe von Neutronen auf Risse überprüft werden. Im Rahmen der Analyse von Kunstwerken zeigt die Kooperation des Rijksmuseum Amsterdam mit dem PSI¹ die Möglichkeiten der Neutronentomographie für die Kunstwissenschaft.

Im Zuge dieser Kooperation wurde eine Vielzahl an Bronze-Skulpturen der museumseigenen Sammlung durch Neutronen tomographiert. Die nebenstehende Abbildung zeigt die Tomographie einer Figur die ursprünglich den Werken von Hendrick de Keyser² zugesprochen wurde. Anhand der inneren Struktur der Bronzefigur, die sich als untypisch für de Keyser's Figuren erwies, konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sie nicht zu seinen Werken zählt.



Abbildung 3-17

Eine weitere Analysemethode, die vor allem in der Gemäldeforschung Einzug gehalten hat, ist die Neutronenautoradiographie, die im Zuge dieser Arbeit erklärt und bei den zu untersuchenden Ölgemälden angewendet wird.

¹ Paul-Scherrer-Institut in Villingen, Schweiz

² Hendrick de Keyser (* 1565 - † 1621), nl. Bildhauer und Architekt

3.2 Neutronenautoradiographie

Die Neutronenautoradiographie¹, dessen Anwendungsmöglichkeiten größtenteils in der Gemäldetiefenanalyse liegen, basiert auf der Bestrahlung eines Objekts und dem darauffolgenden radioaktiven Zerfall der innerhalb des Objekts aktivierten Radionuklide. Der Zerfall der einzelnen Radionuklide wird dabei mithilfe von Image Plates oder Röntgenfilmen aufgezeichnet, es entsteht je nach Art und Energie der vom Radionuklid emittierten Strahlung ein Schwärzungsbild.

3.2.1 Analysemöglichkeiten

Anhand des Schwärzungsbildes lassen sich bei der Analyse eines Gemäldes eventuelle Vorzeichnungen und Nachkorrekturen (sogenannte Pentimenti²) erkennen, die den Gemäldeforschern wichtige Aufschlüsse über die Entstehung des Werkes liefern.

Nicht selten führen die Ergebnisse der Neutronenautoradiographie zu der Erkenntnis, ob es sich bei dem zu untersuchenden Gemälde um das Original oder nur um eine gute Fälschung handelt. Von einer Fälschung ist zumal nicht zu erwarten, dass Pentimenti vorhanden sind, da sich der Maler in der Regel auf eine möglichst detailgetreue Kopie des Originals konzentriert. Eine Konzeptänderung während des Arbeitsprozesses tritt also mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf.

Eine weitere Möglichkeit dieser Analysemethode ist der Nachweis der im Gemälde verwendeten Farbpigmente anhand der Schwärzungsbilder. Da der Gebrauch bestimmter Farbpigmente einem gewissen Zeitraum zuzuordnen sind, erhält man dadurch Rückschlüsse auf die Entstehungszeit und damit die Authentizität des Gemäldes. Wie bereits angesprochen, bietet sich jedoch mit der Gammaskopie eine einfachere Methode die Elementzusammensetzung der Farbpigmente zu analysieren³.

Die nebenstehende Abbildung zeigt das Schwärzungsbild einiger Pigmentstreifen. Zu erkennen ist die unterschiedliche Aktivität, die von der Elementzusammensetzung der Farbpigmente abhängig ist.

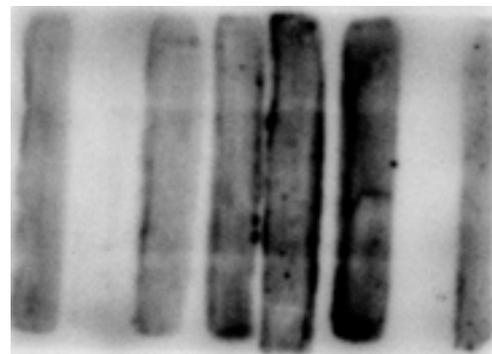


Abbildung 3-18

¹ von gr. auto = selbst, von sich aus und gr. graphein = schreiben

² von italienisch pentimento = Reue

³ anhand der sog. Raman-Spektroskopie ist sogar die Erkennung des ganzen Farbpigments möglich

3.2.2 Funktionsweise

Das zu untersuchende Objekt wird bei der Neutronenautoradiographie mit Neutronen bestrahlt. Durch Neutroneneinfang bilden sich innerhalb des Objekts aus stabilen Isotopen instabile Radionuklide. Im Durchschnitt werden jedoch nur 4 von 10^{12} Atomen¹ durch die sogenannte Neutronenaktivierungsanalyse radioaktiv. Dies ist auch ein Grund dafür, weshalb diese Technik als quasi zerstörungsfrei angesehen wird.

3.2.2.1 Neutronenaktivierungsanalyse

Das Ziel der Neutronenaktivierungsanalyse ist die radioaktive Aktivierung des Objekts. Die nach erfolgter NAA² zu erwartende Aktivität eines Radionuklids berechnet sich wie folgt³:

$$A_{(t)} = N_A \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \int \varphi_E(E) \sigma_A(E) dE \quad \text{Abbildung 3-19}$$

$A_{(t)}$ = Aktivität (zu Bestrahlungsende)

$\varphi(E)$ = spektrale Neutronenflussdichte

t = Bestrahlungszeit

N_A = Anzahl der aktivierbaren Kerne

σ_A = neutronenenergieabhängiger mikroskopischer Aktivierungsquerschnitt

λ = Zerfallskonstante des gebildeten Radionuklids

Aus der Aktivierungsgleichung der Abbildung 3-19 zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeit für Neutroneneinfang abhängig vom Aktivierungsquerschnitt σ_A des zu aktivierenden Elements ist. Diese ist von der Geschwindigkeit und somit von der Energie der Neutronenstrahlung abhängig. Besitzt die Neutronenstrahlung eine geringe Energie (= Geschwindigkeit), so ist die Verweildauer der Neutronen in Kernnähe länger. Mit steigender Aufenthaltsdauer in Kernnähe steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass der Atomkern das Neutron einfängt.

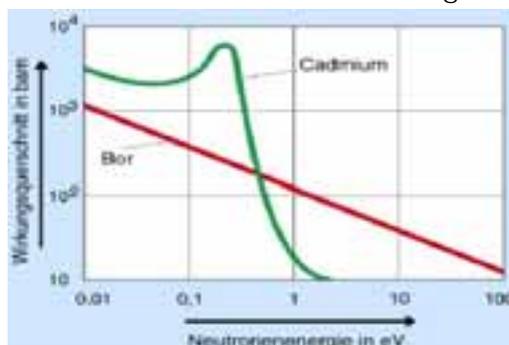


Abbildung 3-20

Daneben gibt es noch den sogenannten Resonanzeinfang, bei dem bestimmte Elemente Neutronen einer spezifischen Energie bevorzugt einfangen.

Das nebenstehende Diagramm zeigt den Resonanzeinfang des Elements Cadmium bei einer Neutronenenergie ~ 0,2 eV.

¹ vgl. Welt der Physik – Neutronenautoradiographie

² Neutronenaktivierungsanalyse

³ nach Physikalisches Praktikum, Radiometrie 3, TU Dresden

Diese elementspezifischen Besonderheiten bei der Aktivierung sind mit ein Grund für die unterschiedliche Aktivität innerhalb einer Probe, die bei der Autoradiographie anhand der Schwärzungsbilder auf der Image Plate oder dem Röntgenfilm sichtbar wird.

3.2.2.2 Image-Plate Technique

Die Schwärzung basiert dabei prinzipiell auf dem Photographischen Prozess¹. Durch die Emission der radioaktiven Strahlung im Zuge des Zerfalls der aktivierten Radionuklide werden dabei die Image Plates (= Speicherfolien) je nach Intensität mehr oder weniger geschwärzt. Verantwortlich dafür sind größtenteils die vom Radionuklid ausgehenden β - und γ -Strahlen.

Die verwendeten Image Plates haben den Vorteil, dass sie eine relativ gute Auflösung bieten (~250 μm) und die gespeicherten Informationen durch einen Scanner schnell digitalisierbar sind. Im Vergleich zum Röntgenfilm bieten Image Plates zudem den Vorteil der Wiederverwendbarkeit².

Da die Radionuklide jeweils eine spezifische Halbwertszeit $t_{1/2}$ besitzen, lässt sich anhand der Abschwächung der Schwärzung im Verlauf hintereinander durchgeführter Belichtungen der Image Plates eine Aussage über die in der Probe vorkommenden Elemente treffen. Dabei muss die Belichtungszeit der Speicherfolie im Besonderen beachtet und rausnormiert werden.

3.2.2.3 Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Radionuklide

Die radioaktive Halbwertszeit $t_{1/2}$ eines Radionuklids bezeichnet den Zeitraum, der verstreicht, bis sich die Hälfte der instabilen Atome einer Ausgangsmenge N_0 durch Zerfall zu stabilen Atomkernen umgewandelt hat.

Bezeichnet man N_t als die Menge der zum Zeitpunkt t nach Aktivierungsende noch vorhandene instabilen Radionuklide, so ergibt sich für dessen Berechnung folgende Formel:

$$N_t = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \quad \text{Abbildung 3-21}$$

Durch Berechnung lässt sich nachweisen, dass bereits nach vier Halbwertszeiten über 93 Prozent der instabilen Radionuklide zerfallen sind.

$$(N_0 - N_t) = N_0 - N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{4t_{1/2}}{t_{1/2}}} = N_0 - N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 0,9375 \cdot N_0$$

Abbildung 3-22

¹ Image Plates basieren im Besonderen auf dem Mechanismus der photostimulierbaren Lumineszenz (PSL-Prozess)

² Die gespeicherten Informationen können bei Image Plates durch starken Lichteinfall gelöscht werden

Je nach der Dauer der Halbwertszeit des Radionuklids ist also bei der Autoradiographie eine deutliche Intensitätsschwächung früher oder später beobachtbar.

Die mittlere Lebensdauer τ bezeichnet die statistisch mittlere Lebenszeit eines Radionuklids.

Diese berechnet sich aus der Halbwertszeit wie folgt: $\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$ Abbildung 3-23

Sie ist für uns bei der Abschätzung der für die Schwärzung des Autoradiogramms verantwortlichen Radionuklide von Bedeutung.

4. Analyse von Kunstobjekten am FRM II

Die vorgestellten Techniken sollten nun bei der Analyse einer Elastolin-Spielfigur im Zuge der Neutronentomographie, sowie bei der Untersuchung eines Ölgemäldes mittels der Neutronenautoradiographie angewandt werden. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl weiterer Messungen durchgeführt, deren Erkenntnisse zur Auswertung der hier dargestellten Proben essentiell waren.

Der Fokus bei der Auswertung der Neutronenautoradiographie des Gemäldes wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Analyse der in den Malschichten vorkommenden Farbpigmente gelegt. Dabei soll diskutiert werden, inwiefern verlässliche Aussagen über die Elementzusammensetzung der Pigmente anhand von Schwärzungsbildern einer Autoradiographie möglich sind.

Die dazu durchgeführten Messungen fanden in der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)¹ der Technischen Universität München statt. Gemessen wurde an der im Folgenden kurz vorgestellten Radiographie und Tomographieanlage ANTARES².

Geleitet und betreut wurden die Messungen dabei vom Doktorand Martin Mühlbauer und Dr. Andreas Kratzer.

¹ Forschungsreaktor München II

² engl. **A**dvanced **N**eutron **T**omography and **R**adiography **E**xperimental **S**ystem

4.1 Radiographie- und Tomographieanlage ANTARES

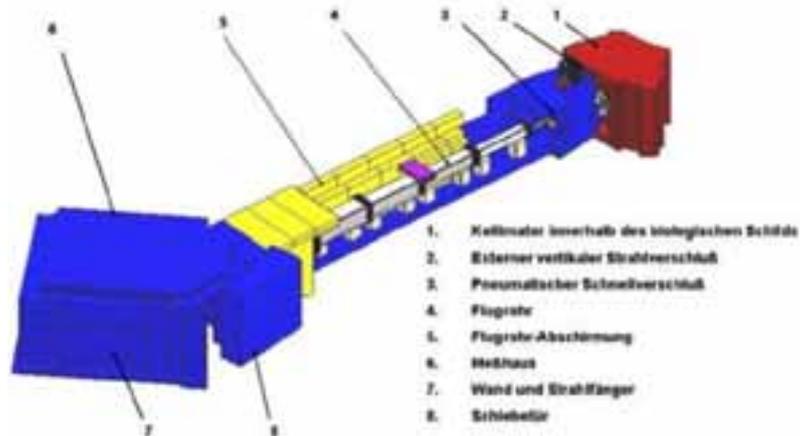
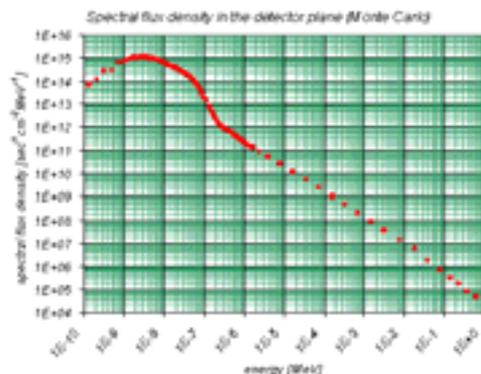


Abbildung 4-1

Die obenstehende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der Radiographie- und Tomographieanlage ANTARES am FRM II. Die Anlage ist an das Strahlrohr SR4 der



Neutronenquelle angeschlossen. Dieses liefert, wie im nebenstehenden Diagramm erkennbar, ein relativ niederenergetisches Spektrum¹ der Neutronenstrahlung.

Die höchste Neutronenflussdichte² kann dabei der Neutronenenergie ~ 5 meV zugeschrieben werden.

Abbildung 4-2

Der L/D-Wert, der wie bereits beschrieben ein Merkmal für die Qualität einer Radiographie-Anlage darstellt, lässt sich anhand der Blende des Kollimators einstellen.

Für die Anlage typische Einstellungen sind dabei die beiden L/D-Werte:

- L/D = 400 bei einer Neutronenflussdichte von $10^8 \text{ n/cm}^2\text{s}$

- L/D = 800 bei einer Neutronenflussdichte von $2,5 \cdot 10^7 \text{ n/cm}^2\text{s}$

Bei diesen Einstellungen beträgt die Belichtungszeit einer Radiographie ungefähr 1-10 Sekunden. Reicht die Genauigkeit einer Radiographie aufgrund der Unschärfe

$D' = [\text{Abstand Probe} \leftrightarrow \text{Detektor}] \cdot \left(\frac{L}{D}\right)^{-1}$ nicht aus, so kann durch den Einsatz entsprechend

kleiner Blenden der L/D-Wert auf Kosten einer längeren Belichtungsdauer auf bis zu 16000 erweitert werden. Innerhalb der Anlage ist zudem eine 320 kV Röntgenröhre installiert, die Aufnahmen im Zuge der Röntgenradiographie ermöglicht. Die Detektion der Strahlung erfolgt durch einen zweidimensional ortsauflösenden Detektor.

¹ kalte Neutronen

² Einheit der Neutronenflussdichte : [Anzahl n der Neutronen pro Querschnittsfläche (in cm²) und Sekunde] = [n/cm²s]

4.2 Auswertung der Neutronentomographie einer Elastolin-Spielfigur

Die durch Neutronentomographie untersuchte Elastolin-Spielfigur der Firma O&M Hausser zeigt das Abbild eines Jägers oder Soldaten. Anhand der dreidimensionalen Rekonstruktion der Schwächungsmatrix der Figur sollten nun Aufschlüsse über dessen Innenleben gewonnen werden.

Im Zuge der Aufnahme wurden 400 Projektionen¹ mit der jeweiligen Belichtungszeit von 8 Sekunden und dem L/D-Parameter 800 durchgeführt. Dies bedeutet, dass jeweils nach der Drehung der Probe um das Winkelinkrement $\Delta\alpha = (180^\circ / 400) = 0,45^\circ$ eine Neutronenradiographie angefertigt wurde.

Die nebenstehende Abbildung zeigt ein Bild der dreidimensionalen Rekonstruktion der Spielfigur.

Generell zu erkennen ist die relativ starke Schwächung durch die Arme der Figur und die im Gegensatz dazu gering ausfallende Schwächung einiger Teile des Gewehrs. An diesen Stellen wird das Gewehr nur durch einen dünnen Metalldraht



Abbildung 4-3

miteinander verbunden – eine Erkenntnis, die sich jedoch auch schnell durch eine kurze Sichtprobe der Figur erlangen lässt.

Um mithilfe des 3D-Datensatzes der Tomographie nun Aussagen über die der Sichtprobe verborgene, innere Struktur der Figur zu treffen, muss je nach den zu untersuchenden Details ein gewisser Bereich der Schwächungsmatrix² transparent gesetzt werden. Im 3D-Modell sichtbar bleibt der erwünschte Bereich der Schwächungsmatrix.



Die nebenstehende Abbildung (4-4) zeigt das 3D-Modell nach der Reduzierung der Schwächungsmatrix. Deutlich zu erkennen sind nun die für Elastolin-Figuren typischen Stützdrähte.

Zur Befestigung an dem Oberkörper wurde der Kopf mit einem Nagel versehen.

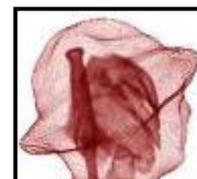


Abbildung 4-5

Mit dem 3D-Datensatz sind zudem Schnitte³ in XY-, XZ- oder YZ-Richtung möglich.

¹ + 1 Projektion zur Erkennung des Drehzentrums & Justage, vgl. Gliederungspunkt 3.1.3 Tomographie

² respektive dessen Grauwerte in der Rekonstruktion

³ engl. slice

Anhand dieser Schnitte war es durch den Prozess der Segmentierung¹ möglich, die Drähte in der Figur zu rekonstruieren (siehe Abbildung 4-6).



Abbildung 4-6

Die verschiedenen Schnitte der Figur legten zudem einige Hohlräume in der Masse der Spielfigur frei. Da diese hier relativ schlecht dargestellt werden können, wurde ein Transformationsvideo² der axialen XY-Schnitte erstellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der recht simplen Struktur der Spielfigur keine allzu neuen Schlüsse aus der Auswertung der Neutronentomographie gezogen werden konnten.

4.3 Auswertung der Neutronenautoradiographie an Gemälden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde am FRM II ein Ölgemälde eines relativ unbekanntem Malers untersucht. Insofern lässt sich eine Aussage über die Authentizität des Gemäldes³ nicht treffen. Die folgende Abbildung (4-7) zeigt das Gemälde.



Neben der Ermittlung eventueller Vorzeichnungen und Pentimenti im Gemälde sollten mithilfe der Schwärzungsbilder der Autoradiographien vor allem einige in der Malschicht vorkommende Farbpigmente nachgewiesen werden. Hierfür wurden bei der Auswertung der Autoradiogramme des Gemäldes zwei Stellen exemplarisch

herausgegriffen und dessen Grauwerte analysiert.

Inwiefern dieser Ansatz zielführend ist, und welche Aussagen über die Elementzusammensetzung der Pigmente sich mit dieser Methode treffen lassen, wird anschließend bei der Bewertung der Ergebnisse und Fehlerquellen diskutiert.

¹ hier: Zusammenfassung benachbarter Pixel anhand der Grauwerte

² Das Transformationsvideo befindet sich zusammen mit einem weiteren Video über die Spielfigur auf der dem Anhang beigelegten Daten-DVD

³ respektive dessen Urheberschaft

4.3.1 Theorie der Pigmentanalyse anhand von Schwärzungsbildern

Um anhand der Grauwerte eines Autoradiogramms Informationen über die für die Schwärzung verantwortlichen Radionuklide zu erhalten, müssen zuerst einige vereinfachende Annahmen gemacht werden:

1. Bei der Belichtung treten in der Image Plate keine Sättigungseffekte auf.
Dies bedeutet, dass die Schwärzung der Image Plate eine direkte Proportionalität zu der in der Belichtungszeit t abgestrahlten Energie der Radionuklide innerhalb einer bestimmten, zu untersuchenden Fläche des Autoradiogramms aufweist.
2. Als Bezugspunkt für die Ausgangsmenge N_0 der radioaktiven Teilchen wird das Ende der Aktivierung des Gemäldes genommen.
Für diesen Zeitpunkt ist t also gleich Null – in der Probe ist die Ausgangsmenge N_0 radioaktiver Atomkerne enthalten.
3. Untersucht werden nur relativ homogene Malschichten, das heißt, dass für die Farbintensität der Malschicht nur ein verwendetes Farbpigment verantwortlich ist.
Aktivieren sich innerhalb einer Malschicht nun zwei oder mehrere unterschiedliche Elemente, so kann der Einfluss von Radionukliden langer Halbwertszeiten bei der Beobachtung der Autoradiogramme, die kurz nach der Aktivierung des Gemäldes entstanden, vernachlässigt werden. Genauso kann der Einfluss von Radionukliden kurzer Halbwertszeiten bei der Auswertung relativ später Autoradiogramme vernachlässigt werden.

Mithilfe dieser Annahmen lässt sich nun aus den gegebenen Daten die Halbwertszeit des für die Schwärzung verantwortlichen Radionuklids herleiten.

Aus der Annahme (1) lässt sich folgern:

$$\text{Schwärzung} \sim \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} \quad \text{Abbildung 4-8 (1)}$$

Mit der Definition der Intensität¹ lässt sich folgende Abhängigkeit bilden:

$$\text{Schwärzung} \sim \text{Intensität} \quad \text{Abbildung 4-8 (2)}$$

Die Schwärzung der Image Plate ist also direkt proportional zur Intensität der emittierten Strahlung der Radionuklide.

¹ Intensität = Energie pro Fläche und Zeit

Um aus der Beziehung der Abbildung 4-8 (2) die Belichtungsdauer der Image Plate rauszunormieren, wird diese geteilt. Man erhält dadurch folgende Beziehung:

$$\frac{\text{Schwärzung}}{\text{Belichtungsdauer}} \sim \frac{\text{Intensität}}{\text{Belichtungsdauer}} \quad \text{Abbildung 4-8 (3)}$$

Den Quotienten zwischen Intensität und Belichtungsdauer nennen wir im Folgenden mittlere Intensität \bar{I} . Für die Schwärzung wird der mittlere Grauwert einer im Autoradiogramm untersuchten Fläche eingesetzt.

Aus diesen Informationen ergibt sich folgende Formel:

$$\frac{\text{Grauwert}}{\text{Belichtungsdauer}} = k \cdot \bar{I} \quad \text{Abbildung 4-8 (4)}$$

Dabei ist k der Proportionalitätsfaktor. Dieser ist für die Berechnung jedoch nicht relevant, da bei der Grauwertanalyse die mittleren Intensitäten verschiedener Belichtungen ausschließlich ins Verhältnis gesetzt werden, der Faktor also rausgekürzt werden kann.

Der Wert $k \cdot \bar{I}$ einer zu untersuchenden Fläche eines Autoradiogramms lässt sich also mithilfe des mittleren Grauwerts und der Belichtungsdauer von uns berechnen.

Um anhand der mittleren Intensität einer Stelle die Halbwertszeit des Radionuklids zu berechnen, sind mindestens zwei Belichtungen der Image Plate nötig. Anschließend muss der Wert $k \cdot \bar{I}$ der zu untersuchenden Fläche bei beiden Autoradiogrammen bestimmt werden.

Unter Berücksichtigung der Annahmen (2) und (3) kann dann die Halbwertszeit wie folgt ermittelt werden¹:

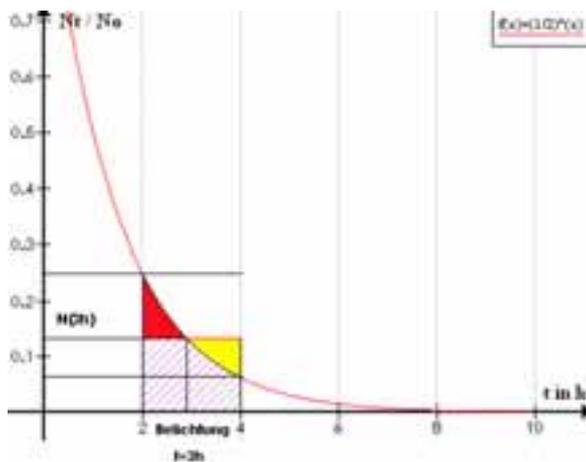
Zunächst muss die Bedeutung der innerhalb der Belichtungszeit durchschnittlich vorhandenen Menge \bar{N}_t der radioaktiven Atomkerne erläutert werden.

Wird diese Durchschnittsmenge ins Verhältnis mit der Ausgangsmenge N_0 gesetzt, so erhalten wir den bei der Belichtung durchschnittlich vorhandenen Prozentsatz $\frac{\bar{N}_t}{N_0}$ der radioaktiven Atomkerne an der Ausgangsmenge.

¹ Die Angaben beziehen sich jeweils auf die im Autoradiogramm untersuchte Stelle

Dieser Prozentsatz berechnet sich mithilfe der schon angesprochenen Formel (siehe Abb. 3-21) wie folgt:

$$\frac{\bar{N}_t}{N_0} = \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T_{1/2}}} \quad \text{Abbildung 4-9}$$



$$\frac{\frac{\bar{N}_{t_2}}{N_0}}{\frac{\bar{N}_{t_1}}{N_0}} = \frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)}$$

Abbildung 4-12

Da wir die mittleren Intensitäten der beiden Autoradiogramme berechnen und ins Verhältnis setzen können, ist uns folgender Wert also bekannt:

$$\frac{\frac{\bar{N}_{t_2}}{N_0}}{\frac{\bar{N}_{t_1}}{N_0}} = \frac{\bar{N}_{t_2}}{\bar{N}_{t_1}} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t_2}{T_{1/2}}}}{\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t_1}{T_{1/2}}}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t_2-t_1}{T_{1/2}}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{T_{1/2}}}$$

Abbildung 4-13 (1)

Daraus folgt:

$$\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{T_{1/2}}} \quad \text{Abbildung 4-13 (2)}$$

Durch Anwenden der Logarithmusgesetze ergibt sich daraus die Halbwertszeit des Radionuklids:

$$\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t}{T_{1/2}}} \rightarrow \log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right) = \frac{\Delta t}{T_{1/2}} \rightarrow T_{1/2} = \frac{\Delta t}{\log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right)} \quad \text{Abbildung 4-13 (3)}$$

Die Formel für die Halbwertszeit des Radionuklids (Abbildung 4-14) lautet also:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta t}{\log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right)} = \frac{(t_{\text{Aktivierung2}} + \frac{t_{\text{Belichtung2}}}{2}) - (t_{\text{Aktivierung1}} + \frac{t_{\text{Belichtung1}}}{2})}{\log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right)}$$

$t_{\text{Aktivierung1}}$ = Zeit zwischen Ende der Aktivierung und Anfang 1. Belichtung $t_{\text{Belichtung1}}$ = Belichtungsdauer der 1. Belichtung

$t_{\text{Aktivierung2}}$ = Zeit zwischen Ende der Aktivierung und Anfang 2. Belichtung $t_{\text{Belichtung2}}$ = Belichtungsdauer der 2. Belichtung

$\bar{I}(t_2)$ = mittlere Intensität der 2. Belichtung

$\bar{I}(t_1)$ = mittlere Intensität der 1. Belichtung

4.3.2 Auswertung der untersuchten Gemälde

Im Folgenden sollte die hergeleitete Formel zur Berechnung der Halbwertszeit der Radionuklide anhand des zu untersuchenden Gemäldes getestet werden.

Für die Bestimmung der Farbpigmente aus den Messergebnissen wurde eine Pigmenttabelle der TU-Freiberg verwendet, und mittels einiger „Experimental Reports“ zur Neutronenautoradiographie um die charakteristischen Radionuklide erweitert¹.

Neben der Pigmentanalyse sollten mit der Neutronenautoradiographie zudem Aussagen über eventuelle Vorzeichnungen oder Pentimenti getroffen werden.

4.3.2.1 Landschaftsgemälde

Bei dem zu untersuchenden Gemälde (siehe Abbildung 4-7) handelt es sich um ein relativ schlichtes Alpenidyll. Zentral im Bild ist eine verlassene Holzhütte vor einem Wald- und Bergpanorama zu erkennen. Ersten Vermutungen nach übersteigt der ideelle Wert wohl den realen Wert des Gemäldes.

Um zu ersten Erkenntnissen zu gelangen, wurde eine Röntgenradiographie des Gemäldes durchgeführt.

Die nebenstehende Abbildung zeigt das invertierte und kontrastverstärkte Röntgenradiogramm des rechten Teils des Gemäldes. Helle Stellen sind dabei ein Indiz für Elemente mit hoher Kernladungszahl, bzw. für eine relativ große Schichtdicke der Malschicht.

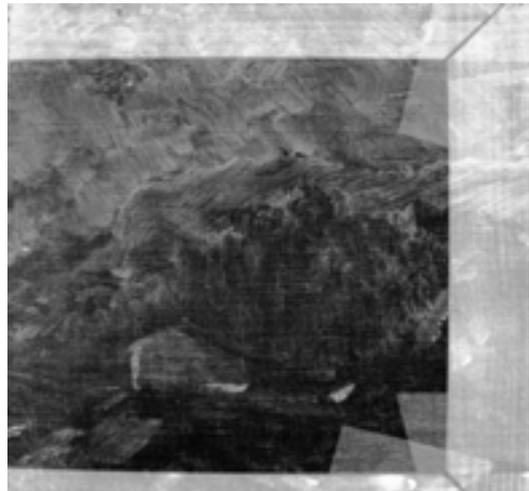


Abbildung 4-15

Auffällig im Radiogramm ist dabei die stellenweise starke Schwächung der Röntgenstrahlung am Haus, die sich entweder durch - große Schichtdicke an diesen Stellen

- Beimischung eines bleihaltigen, gelblichen Farbpigments²
(wie z.B. Antimongelb)

erklären ließe.

Das Gemälde wurde nach der Röntgenradiographie eine Stunde lang mit Neutronen aktiviert³. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Auswertung präsentiert.

¹ beide Tabellen befinden sich im Anhang und auf der beigelegten Daten-DVD

² da braune und grüne Farbpigmente meistens keinen Bleianteil enthalten

³ bei L/D = 800

Vorzeichnungen und Pentimenti

Anhand des ersten Autoradiogramms (siehe Abbildung 4-16) kann eine Aussage über eventuelle Vorzeichnungen im Gemälde getroffen werden.

Da ein zur Vorzeichnung verwendeter Bleistift trotz seines Namens zum größten Teil aus Kohlenstoff besteht, müsste aufgrund der kurzen Halbwertszeit der meisten Kohlenstoffisotope eine Vorzeichnung bereits auf dem ersten Schwärzungsbild erkennbar sein. Dies ist im vorliegenden Autoradiogramm nicht der Fall, es ist nur eine Schwärzung der unteren Bildhälfte durch die Aktivität des Holzrahmens sowie aktive Stellen in der Mitte des Gemäldes erkennbar.

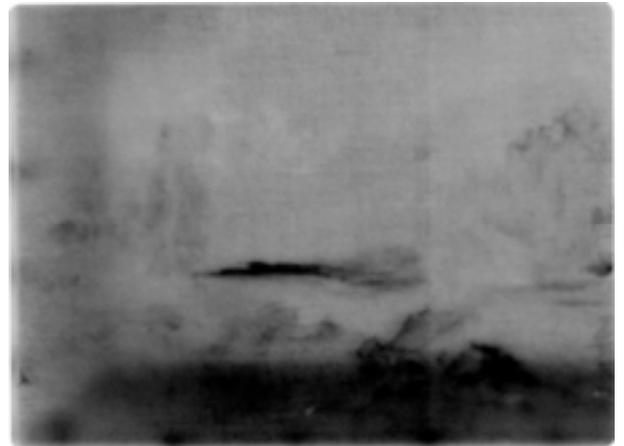


Abbildung 4-16

Von einer Vorzeichnung mit Kohle- oder Bleistift kann demzufolge also nicht ausgegangen werden. Im Verlauf der Autoradiogramme wurden zudem keine Pentimenti sichtbar.

Pigmentanalyse

Bei der Pigmentanalyse wurde exemplarisch eine Stelle des Gemäldes anhand der Autoradiogramme untersucht. Gemessen wurde nach der Aktivierung in einem Zeitraum von ungefähr vier Wochen.



Dabei sollte das weiße Farbpigment in der Mitte des Gemäldes (siehe Abb. 4-17) auf dessen Elementzusammensetzung untersucht werden.

Auf dem ersten Autoradiogramm (siehe Abb. 4-16), das unmittelbar nach der Aktivierung entstand, zeigt dieser Teil des Gemäldes eine auffallend hohe Aktivität.

Abbildung 4-17

Zur Grauwertanalyse wurden die mittleren Intensitäten der 3. und der 4. Belichtung der Image Plate miteinander verglichen. Die folgenden Abbildungen zeigen das Histogramm der 3. Belichtung (links) und das der 4. Belichtung (rechts) des gleichen Ausschnitts.

Abb.
4-18

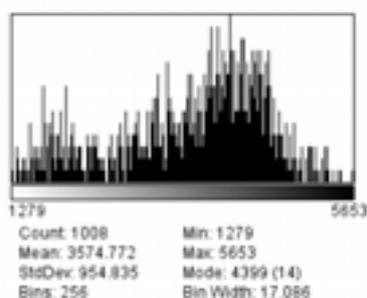
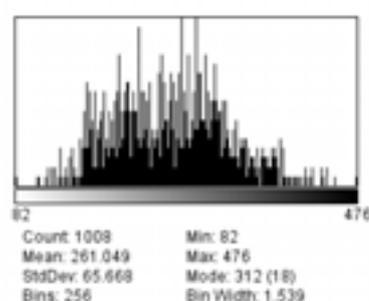


Abb.
4-19



Aus den beiden Histogrammen lässt sich die mittlere Intensität für beide Belichtungen errechnen:

$$t_{\text{Belichtung1}} = 16.75\text{h} \quad \bar{I}(t_1) = \frac{3574.772}{16.75\text{h}} = 213.41 \frac{1}{\text{h}}$$

$$t_{\text{Belichtung2}} = 23\text{h} \quad \bar{I}(t_2) = \frac{261.049}{23\text{h}} = 11.349 \frac{1}{\text{h}}$$

Für $t_{\text{Aktivierung1}} = 4\text{h}$ und $t_{\text{Aktivierung2}} = 21\text{h}$ ergibt sich aus diesen Daten folgende Halbwertszeit:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta t}{\log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right)} = \frac{(t_{\text{Aktivierung2}} + \frac{t_{\text{Belichtung2}}}{2}) - (t_{\text{Aktivierung1}} + \frac{t_{\text{Belichtung1}}}{2})}{\log_{0.5} \left(\frac{\bar{I}(t_2)}{\bar{I}(t_1)} \right)} = \frac{20.125\text{h}}{\log_{0.5} \left(\frac{11.349}{213.41} \right)} = 4.75\text{h}$$

$t_{\text{Aktivierung1}} = 4\text{h} \quad t_{\text{Belichtung1}} = 16.75\text{h} \quad \bar{I}(t_1) = 213.41 \cdot 1/\text{h}$
 $t_{\text{Aktivierung2}} = 21\text{h} \quad t_{\text{Belichtung2}} = 23\text{h} \quad \bar{I}(t_2) = 11.349 \cdot 1/\text{h}$

Abbildung 4-20

Die errechnete Halbwertszeit von 4.75 h ist am ehesten dem Radionuklid 209-Pb (=Blei) mit der tatsächlichen Halbwertszeit von 3.25 h zuzuordnen.

Nimmt man an, dass tatsächlich 209-Pb in dieser Stelle des Gemäldes enthalten ist, so lässt sich daraus das verwendete, weiße Farbpigment schließen. Das Farbpigment Bleiweiß besitzt die chemische Zusammensetzung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, enthält also Blei und Kohlenstoff. Diese Zusammensetzung der Malschicht erklärt aufgrund des Kohlenstoffgehalts nun auch die auffallende Aktivität in der ersten Belichtung.

Die Auswertung der Grauwertanalyse der in der Abbildung 4-15 stark schwächenden Stelle am Haus ergab mit den Daten der 4. und 5. Belichtung eine Halbwertszeit von ungefähr 22.7 Stunden. Dies kommt dem Radionuklid 76-As (=Arsen) mit der tatsächlichen Halbwertszeit von 25.8 Stunden am Nächsten. Eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Farbpigment ist aufgrund der Vielzahl an arsenhaltigen Pigmenten jedoch nicht möglich.

4.3.2.2 Bewertung der Ergebnisse und Fehlerquellen

Eine eindeutige Zuordnung der Elemente anhand der Schwärzungsbilder war (wie vermutet) mithilfe des vorgestellten Ansatzes nicht realisierbar. Jedoch bietet der Ansatz eine gute Näherung zur Bestimmung der auftretenden Radionuklide.

Ein Defizit des Ansatzes ist vor allem, dass bei der Berechnung der Halbwertszeit eines kurzlebigen Radionuklids anhand der Schwärzungsbilder der Beitrag langlebiger Radionuklide an der Intensität außen vor bleibt.

ANHANG

I. Pigmenttabelle der TU-Freiberg

Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung	Chemische Bezeichnung	Formel
----------------------	-----------------------	-----------------------	--------

Blaue Pigmente

Ägyptischblau	Egyptian blue (cuprorivaite)	Kupfer(II)-calciumsilikat	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Azurit, Kupferlasur	azurite	basisches Kupfer(II)-carbonat	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Chinesisch Blau, Han Blau		Kupfer(II)-bariumsilikat	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Chinesisch Purpur, Han Purpur		Kupfer(II)-bariumsilikat	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$
Cölinblau	cerulean blue	Kobalt(II)-stannat	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$
Grünspan	verdigris	basisches Kupfer(II)-acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
Kobaltblau	cobalt blue	Kobalt(II)-dotiertes Aluminiumoxid, Thenards Blau	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CoAl}_2\text{O}_4$
Manganblau	manganese blue	Bariummanganat(VI)-sulfat	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_3 \cdot \text{BaSO}_4$
Phthalcyaninoblau	phthalocyanine blue (Winsor blue)	Kupfer(II)-phthalocyanin	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$
Posnjakit	posnjakite	basisches Kupfer(II)-sulfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Preussischblau, Berliner Blau	Prussian blue	Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$
Smalte	smalt	Kobalt(II)-silikat (kobalthaltiges Glas)	$\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2$ ($+\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$)
Ultramarinblau, Lasurit	lazurite (from lapis lazuli)	Radikalanionen des Schwefels in einer Alumosilikat-Matrix	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$

Grüne Pigmente

Paratacamit	atacamite	basisches Kupfer(II)-chlorid	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
Chromoxidgrün	chromium oxide	Chrom(III)-oxid	Cr_2O_3
Chromoxidgrün	viridian	Chrom(III)-oxid-dihydrat	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Grüne Erde	green earth a mix of celadonite and glauconite	Alumosilikate von Magnesium, Eisen und Kalium (Mineral Glauconit oder Celadonit)	$\text{K}[(\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}})], (\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Grünspan	verdigris (basic)	basisches Kupfer(II)-acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
Kobaltgrün	cobalt green	Kobalt(II)-zinkat, Rinmans Grün	$\text{ZnO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{ZnCo}_2\text{O}_4$
Malachit	malachite	basisches Kupfer(II)-carbonat	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Permanentgrün dunkel	permanent green deep	hydratisiertes Chrom(III)-oxid + Bariumsulfat	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4$
Phthalocyaningrün	phthalocyanine green	Kupfer(II)-chlorophthalocyanin	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{15}\text{ClN}_8)$
Pseudomalachit	pseudo-malachite	basisches Kupfer(II)-phosphat	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
Scheelesches Grün	?	basisches Kupfer(II)-arsenit	$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$
Schweinfurter Grün	emerald green	Kupfer(II)-arsenit-acetat	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$

Gelbe Pigmente

Antimongelb, Neapelgelb	lead antimonate yellow	Blei(II)-antimonat	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ oder $\text{Pb}_2(\text{SbO}_4)_2$
Auripigment, Königsgelb	orpiment	Arsen(III)-sulfid	As_2S_3
Bariumgelb	barium yellow	Bariumchromat	BaCrO_4
Blei-Zinn-Gelb	lead tin yellow	Blei(II)-stannat	Pb_2SnO_4 oder $\text{PbSn}_{0,76}\text{Si}_{0,24}\text{O}_3$
Cadmiumgelb	cadmium yellow	Cadmiumsulfid	CdS
Chromgelb	chrome yellow	Blei(II)-chromat	PbCrO_4 oder $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$
Gelber Ocker	ochre	Goethit + Ton + Silikat	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ton} + \text{Silikat}$
Kobaltgelb	cobalt yellow (aureolin)	Kalium-hexanitrokobaltat	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
Massikot	massicot	β -Blei(II)-oxid	PbO
Musivgold, Zinnbronze	?	Zinn(II)-sulfid	SnS_2
Strontiumgelb	strontium yellow	Strontiumchromat	SrCrO_4
Zinkgelb	zinc yellow	Zinkchromat	ZnCrO_4

Braune und Orange Pigmente

Brauntöne meist Mn-haltig

Brauner Ocker	ochre (goethite)	Eisen(III)-oxid-hydrat + Ton	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ton}$
Kadmiumorange	cadmium orange	Kadmiumselenid-sulfid	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ oder $\text{CdS} (>5\mu\text{m})$
Terra di Siena, gebrannt	sienna (burnt)	Eisen(III)-oxid + Ton	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ton}$

Rote Pigmente

Cadmiumrot	cadmium red	Cadmiumselenid	CdSe
Chromrot, Chromorange	chrome red	basisches Blei(II)-chromat	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
Englischrot	?	geglühtes Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3
Bleiglätte, Litharge	litharge	α -Blei(II)-oxid	PbO
Mennige	red lead (minium)	Blei(II,IV)-oxid	Pb_3O_4
Molybdatrot, Molybdatorange	molybdenum orange, molybdenum red	Bleichromat-molybdat-sulfat	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{S})\text{O}_4$

Realgar, Rauschrot	realgar	Arsen(II)-sulfid	As ₄ S ₄
Roter Ocker	red ochre	Eisen(III)-oxid + Ton + Silikat	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O + Ton + Silikat
Zinnober	vermillion (cinnabar)	Quecksilber(II)-sulfid	HgS

Schwarze Pigmente

Eisenoxidschwarz	magnetite	Eisen(II,III)-oxid	Fe ₃ O ₄
Elfenbeinschwarz , Knochenschwarz	ivory black, bone black	Calciumphosphat + Kohlenstoff + Magnesiumsulfat	Ca ₂ (PO ₄) ₂ +C+MgSO ₄
Lampenschwarz	lamp black	amorpher Kohlenstoff	C
Mineralschwarz	mineral black	Aluminiumsilikat mit Kohlenstoff	Al ₂ O ₃ ·nSiO ₂ +C
Rebschwarz	vine black	Kohlenstoff	C

Weiß Pigmente

Bleiweiß	lead white	basisches Blei(II)-carbonat	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂
Deckweiß, Lithopone	lithopone	Zinksulfid und Bariumsulfat	ZnS + BaSO ₄
Gips	gypsum	Calciumsulfat-dihydrat	CaSO ₄ ·2 H ₂ O
Kaolin	kaolin	Aluminiumsilikate (Schichtsilikat)	Al ₂ (OH) ₄ Si ₂ O ₅
Knochenweiß	bone white	Calciumphosphat	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Kreide	chalk	Calciumcarbonat	CaCO ₃
Permanentweiß	barytes	Bariumsulfat	BaSO ₄
Titanweiß	anatase	Titanium(IV)-oxid, Anatas	TiO ₂
Titanweiß	rutile	Titanium(IV)-oxid, Rutil	TiO ₂
Zinkweiß	zinc white	Zinkoxid	ZnO

Quelle: R. J. H. Clark, Chem. Soc. Rev. 1995, 187.

<http://www.chem.tu-freiberg.de/~boehme/lehre/pigmente/pigmente3.html>

Geschichte der Verwendung

<http://www.swisseduc.ch/chemie/pigmente/pigmente/geschichte.html>

II. Radionuklidtabelle

Radionuklid	Halbwertszeit T (1/2)	Zerfallsdaten, Umwandlungsschema
66 Cu	5,08 min	66cu_gs.pdf
69 Zn	56,4 min	69zn_gs.pdf
139 Ba	83,06 min	139ba_gs.pdf
56 Mn	2,5785 h	56mn_gs.pdf
209 Pb	3,253 h	209pb_gs.pdf
64 Cu	12,7 h	64cu_gs.pdf
24 Na	14,959 h	24na_gs.pdf
76 As	1,0778 d	76as_gs.pdf
121 Sn	27,6 h	121sn_gs.pdf
77 As	39 h	77as_gs.pdf
115 Cd	53,46 h	115cd_gs.pdf
122 Sb	2,7238 d	122sb_gs.pdf
32 P	14,26 d	32p_gs.pdf
33 P	25,34 d	33p_gs.pdf
59 Fe	44,50 d	59fe_gs.pdf
203 Hg	46,612 d	203hg_gs.pdf
60 Co	5,3 a	60co_gs.pdf

Nuclear Decay Data in the MIRD Format (.pdf) :

<http://www.nndc.bnl.gov/mird/>

metastabile Radionuklide

121m Sn	55 a	121sn_m1.pdf
24m Na	20,2 msec	24na_m1.pdf
69m Zn	13,76 h	69zn_m1.pdf
115m Cd	44,56 d	115cd_m1.pdf
122m Sb	4,191 min	122sb_m1.pdf
60m Co	10,467 min	60co_m1.pdf

III. Beigelegte Daten-DVD

Auf der Daten-DVD gespeichert sind:

- 2 Videos der Neutronentomographie der Elastolin-Spielfigur
- 1 Video der Neutronentomographie der Bronzefigur der Abbildung 3-17
- Autoradiogramme des untersuchten Gemäldes
- Die unter I. und II. aufgeführten Tabellen, zusammengefasst in der Excel-Datei Farbpigmente.xls + die .pdf-Dateien der Zerfallsdaten der Radionuklide
- Quellen und Quellenangaben
- digitale Form der Facharbeit

Quellen- und Literaturverzeichnis

Bücher

Burkhard Schillinger: „Neue Entwicklungen zu Radiographie und Tomographie mit thermischen Neutronen und zu deren routinemäßigen Einsatz“, Mensch & Buch Verlag (1999); ISBN 3-933346-66-5

Internetquellen

ANTARES, Aufbau der Anlage (Abbildung 4-1)

<http://www.physik.tu-muenchen.de/antares/>

ANTARES, Neutronenradiographie eines Automotors

<http://www.physik.tu-muenchen.de/antares/pics/gallery/Image96.jpg>

Basiswissen 2005, Informationskreis Kernenergie

Kapitel 2 bis 3

<http://kernenergie.de/documentpool/basiswissen2005.pdf>

Beispiel eines Sinogramms – (Abbildung 3-16)

<http://www.ct.bam.de/images/0508sino.gif>

Bild einer Neutronentomographie an einer Bronzefigur (Abbildung 3-17)

<http://www.rijksmuseum.nl/images/assets/web/p-bk-16083-00?medium>

Diagramm der spektralen Neutronenflussdichte – ANTARES (Abbildung 4-2)

http://einrichtungen.physik.tu-muenchen.de/antares/pics/spek_ges.gif

Die Zeit, Nr. 38 vom 14.09.2006

<http://nurtext.zeit.de/2006/38/A-Atompolitik>

Decay Radiation Search (DB) – Datenbank für Radionuklide

http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/indx_dec.jsp

Elastolin-Figuren

<http://de.wikipedia.org/wiki/Elastolin>

ENSDF Decay Data in the MIRD (DB) – Datenbank für Radionuklide

<http://www.nndc.bnl.gov/> bzw. <http://www.nndc.bnl.gov/mird/>

Fachbeitrag ZfP-Zeitung „Neutronen sehen, was Röntgenstrahlen verborgen bleibt“

<http://www.ndt.net/article/dgzfp/htmltxt/zfp89-neutronen.php3>

LMU München, Klassifizierung Neutronenenergien

http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web_ph12/versuche/11neutron/wissenswertes.htm

Video der Neutronentomographie der Bronzefigur (auf der Daten-DVD)

http://www.rijksmuseum.nl/attachments/movies/rijks_fin-11_striding.mp4

Nobelpreis-Komitee, Bild von Antoine Henri Becquerel

http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates//1903/becquerel.gif

Paul Scherrer Institut, Neutronenradiographie Workshop

http://neutra.web.psi.ch/workshop/NR_Workshop.pdf

Paul Scherrer Institut, Schema Neutronenradiographie

<http://neutra.web.psi.ch/What/d/index.html>

Petzvalobjektiv

<http://de.wikipedia.org/wiki/Petzvalobjektiv>

Radioaktivität und Strahlenschutz, Informationskreis Kernenergie

Kapitel 4

http://www.kernenergie.de/documentpool/radioaktivitaet_strahlenschutz2005.pdf

Theorie Kernphysik Uni Karlsruhe

http://www.physik.uni-karlsruhe.de/3Block1.php/Studium/F-Praktika/Downloads/Theorie_Kernphysik.pdf

TU Dresden, Radiometrie 3 - Praktikum

http://iktp.tu-dresden.de/iktp/lehre/gprak/RM3_anl.pdf

TU-Freiberg, Pigmenttabelle

<http://www.chem.tu-freiberg.de/~boehme/lehre/pigmente/pigmente.pdf>

TU München, Diagramm Massenschwächungskoeffizient

<http://einrichtungen.physik.tu-muenchen.de/antares/pics/Image76.gif>

Universität Kiel – Neutronen in der Werkstoffanalyse

<http://www.physik.uni-kiel.de/kfn/whyneutrons/Werkstoff.php>

Welt der Physik, Neutronenautoradiographie

<http://www.weltderphysik.de/de/3889.php>

ZW Jena, Bild Wirkungsquerschnitt (Abbildung 3-20)

<http://www.zw-jena.de/kkimages/wwneutron.jpg>

Andere Quellen:

- diverse „Experimental Reports“ bzgl. der Durchführung der Neutronenautoradiographie (z.B. vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin)
- Bilder der durchgeführten Messungen ANTARES / FRM II

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die Facharbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benützt habe.

....., den.....
Ort Datum Unterschrift des Schülers