

Laserreinigung in der Restaurierung

Folgen für die farbigen Fassungen von Kunstwerken

Der Einfluß von Laserstrahlen auf die farbige Fassung von Kunstwerken wurde an über 5.000 historisch getreuen Farbmustern in verschiedenen Maltechniken getestet. Die Reinigung der mit Staub und Ruß künstlich verschmutzten Oberflächen erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser mit OPO-System bei unterschiedlichen Parametern. Mit naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden konnten die Reaktionen des Lasers mit der Farboberfläche nach der Reinigung analysiert werden. Einige Pigmente zeigten reversible, andere aber irreversible Veränderungen. Die physikalischen, chemischen und strukturellen Schadensmechanismen konnten aufgeklärt werden.

The reaction of the laser beam with the surface of painted works of art were tested. More than 5000 artificially soiled samples in different painting techniques were tested after a laser cleaning process. A Nd-YAG-Laser with an OPO-System allowed the use of different wavelength and energy parameters for the cleaning. The investigations showed various chemical, physical and structural reactions of the painted surface by the use of the laser. The deterioration mechanisms could be analysed.

Kunstwerke sind aufgrund von Umwelteinflüssen und unsachgemäßer Lagerung oft von dicken Staub- und Schmutzschichten überzogen. Durch schlechte Aufbewahrung und Wasser bildet sich nicht selten Schimmel, was die Schmutzschicht derartig verkrustet, daß die in der Vergangenheit eingesetzten Reinigungsmethoden keinen Erfolg zeigen. Daher wurde schnell der Nutzen der Reinigung durch Lasertechnik erkannt und angewendet (DiPietro 1996, Goretzki 1998, Abraham 2000). Die Lasertechnik ist in der Zwischenzeit oft verändert und den Erfordernissen angepaßt worden. Obwohl die Reinigung an monochromen Steinoberflächen und Putzen manchmal spektakuläre Erfolge zeitigte, ist die Reinigung von polychromen Oberflächen immer ein Problem geblieben.

Die räumliche und zeitliche Kohärenz des Laserlichtes erlaubt die Anwendung eines auf wenige Mikrometer fokussierten Lichtfleckes hoher Energiedichte. Zudem kann durch einen gepulsten Laser innerhalb kürzester Zeit soviel Energie auf eine Fläche konzentriert werden, daß an der Oberfläche Wasser, Staub o.ä. explosionsartig verdampft und eine Druckwelle entstehen läßt, die einen Schmutzfilm lockern und abtragen kann. Dies nennt man Ablation (Rubahn 1996: 92–121). Die Regelung der Energie, die Dauer und Anzahl der Pulse, aber auch die Wellenlänge des immer monochromatischen Laserlichtes steuert die Art und Tiefenwirkung der Abtragung. Werden hohe Irradianzen (Leistung pro Fläche in W/cm^2) angewendet, kann die Oberfläche irreversibel durch Schmelzen, durch Materialabtrag, durch photochemisch induzierte oder chemische Reaktionen (bspw. Oxidation, Korrosion) verändert werden. Letztere müssen bei der Laserreinigung von Kunstwerken unbedingt vermieden werden. Durch die Anwendung einer kurzen Pulsdauer und niedriger Energie muß versucht werden, Teile der Schmutzkruste nur durch Ablation, d.h. mit Hilfe der lokal entstehenden Stoßwelle (bis zu 200 bar!) die Schmutzpartikel wie mit einem „inneren Sandstrahl“ abzutragen. Häufig kommt es bei der Verdampfung zur Bildung einer Ionenwolke – eines Plasmas – das im Innern bis zu 2000 °C heiß werden kann. Da sich das Plasma innerhalb sehr kurzer Zeit (ca. 700 nsec, d.s. 700×10^{-9} sec) explosionsartig ausbreitet und dadurch abkühlt, ist die Temperatur auf der Objektoberfläche allerdings geringer als

200 °C. Zudem kann die Oberfläche in der kurzen Zeit die Wärme kaum aufnehmen. Das Ausbreiten des Plasmas wird als Knall wahrgenommen.

Zur Anwendung in der Restaurierung sollten begrifflicherweise nur solche Laserparameter gewählt werden, die nur den Schmutz und nicht die originale Oberfläche abtragen. Keinesfalls sollte die originale Oberfläche durch thermische oder photochemische Reaktionen beeinflusst werden. In der Anfangsphase der Anwendung von Laserstrahlen in der Restaurierung wurden noch viele Fehler gemacht. Erst mußte beispielsweise geklärt werden, wo die originale Oberfläche eines Kunstwerkes beginnt. Die gealterte oder patinierte Oberfläche sollte nicht verloren gehen. Daher schwankte die Beurteilung der Laserreinigung von Kunstwerken zwischen Begeisterung und völliger Ablehnung. Die Beurteilung der Oberfläche während der Laser-Behandlung gestaltet sich zudem sehr schwierig, da das Betrachten des Laserlichts auch für den Restaurator gefährlich ist und er eine geeignete Schutzbrille tragen muß. Diese ist gefärbt, damit das extrem starke Laserlicht den Filter nicht passieren kann. Durch die Färbung der Brille kann die Objektoberfläche auch von erfahrenen Anwendern nur ungefähr beurteilt werden. Erst nach der Behandlung ist sie genau bewertbar.

Die ersten Anwendungen der Laserreinigung beschränkten sich darauf, Verkrustungen von unbemalten Steinoberflächen abzutragen. Durch den Erfolg ermutigt, wurden ganze Kirchen „abgelasert“, wie beispielsweise die weltberühmte Kathedrale von Amiens (Weeks 1997).

Die vorsichtig geäußerten Bedenken, ob möglicherweise alte Fassungen mit abgetragen worden seien, wurden vehement verneint. Wissenschaftlich fundierte Untersuchungen sollten endlich Klarheit in die Diskussion bringen. Dazu wurde in Kooperation der Fachhochschule Köln mit dem Fraunhofer Institut Dresden (G. Wiedemann) ein Laser so konstruiert, daß mit möglichst verschiedenen Wellenlängen, Energien und kurzer Pulsdauer gearbeitet werden konnte (Fuchs 1998, Wiedemann 1999).

Bisherige Laseranwendungen für Schriftgut

In einer Diplomarbeit an der FU Berlin (Rudolph 1997) wurden Pergamenthandschriften und Drucke auf Papier durch Laserstrahlen teilweise gereinigt. Dabei verfärbten sich vor allem farbige Initialen. Aber auch die Druckerschwärze wurde abgetragen. Als 1997 W. Kautek und E. König (Kautek 1997) die Ergebnisse auf der Tagung LACONA I in Hieraklion und auf der LACONA II in Liverpool vortrugen, regte sich der Unmut der anwesenden Restauratoren. Nicht nur, daß bei dem Vorgang all jene natürlichen Verfärbungen von den mittelalterlichen Pergamenten abgetragen wurden, die kein Restaurator entfernen würde, sondern auch die Unbekümmertheit, mit welcher die Veränderungen der farbigen Initialen kommentiert und hingenommen wurden, erregten den Unwillen des Publikums. Bis dato war von den Anwendern der Laserreinigung jegliche Veränderung von farbigen Fassungen durch den Laserstrahl negiert worden. Erst die Diskussion erbrachte, daß mehrere Nutzer von Veränderungen der Farbmittel wußten. Schon zwei Jahre später auf der LACONA III in Florenz (1999) waren unter den Vorträgen einige, die sich dieses Themas angenommen hatten (Pouli 2001, Sansonetti 2001). In einem Projekt mit dem Fraunhofer Institut Dresden wurden mit einer neuen Laseranlage verschiedene Parameter für die Reinigung farbiger Oberflächen getestet. Dies war Anlaß der folgenden systematischen Untersuchung des Einflusses der Laserreinigungsmethode auf Pigmente und Farbstoffe.

Experimenteller Teil

Um wertvolle Kunstwerke bei der Laserbehandlung nicht zu beschädigen, ist es auch wichtig, die ursprünglich verwendeten und heute vorhandenen Materialien genau zu kennen. Erst dann kann man ihre Veränderungen während des Reinigungsprozesses verstehen.

Methoden

Erste Versuche zeigten, daß unterschiedliche chemische Reaktionen und strukturell bedingte Veränderungen durch die Laserstrahlen ausgelöst werden. Die Wechselwirkung der

Strahlen wurde an historisch getreuen Mustern getestet. Dazu wurde am Fraunhofer Institut Dresden (G. Wiedemann) das quasi abstimmbare OPO-Lasersystem (Nd-YAG, Wellenlängen 355 nm, 532 nm, 1064 nm) mit unterschiedlichen Wellenlängen, Pulsraten und Pulsenergien verwendet (Abb. 1, Tab. 1). Es konnten Pulsenergien von 0.006 bis 1.4 J und Pulszeiten von 6 ns sowie Wiederholungsraten von 1 bis 10 Hz zur Anwendung gebracht werden.

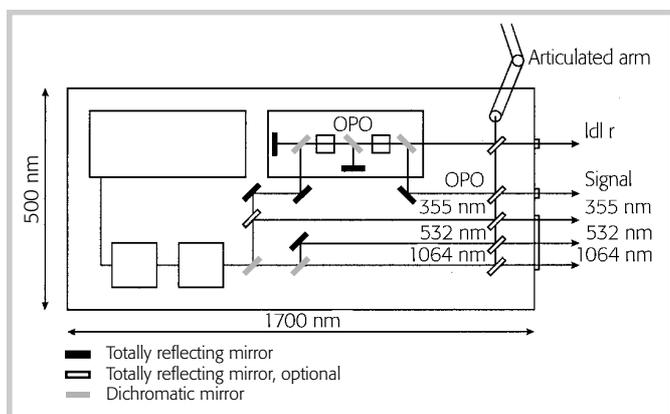
Die Intensität variierte von 7×10^7 bis 29×10^7 W/cm². Da sich das Gerät in der Entwicklung befindet, ist das Strahlprofil noch sehr inhomogen. Es zeigt ein Profil von konzentrischen Ringen von 10 bis 12 mm Durchmesser. Nur, wenn ein Homogenisator benutzt wurde, konnte ein nahezu homogener rechteckiger Strahl von 3 mm im Quadrat genutzt werden. Da der Homogenisator jedoch sehr viel Energie verbraucht, wurden die Tests mit beiden Techniken durchgeführt.

Herstellung der Farbmuster

An der Fachhochschule Köln werden seit langem historische Rezepte zur Herstellung und Verarbeitung von Pigmenten, Farbstoffen und anderen Materialien in Form von Mikrofilm oder elektronischen Datenbanken gespeichert. Sie werden genau studiert und nachgestellt. Die rekonstruierten Muster sind daher sehr originalgetreu. Die chemische Struktur und Zusammensetzung kann in unserem Labor mit verschiedenen Analysegeräten (XRD, FTIR, REM, VIS-Spektroskopie etc.) detailliert vor und nach einer Laserbehandlung bestimmt werden. Nur so können die Parameter für eine mögliche Laserreinigung so optimiert werden, daß keine Beschädigung der Originalsubstanz mehr möglich ist.

Zum Test der Laserreinigung wurden viele verschiedene originalgetreue Muster angefertigt. Nicht nur Muster auf Papier und Pergament, sondern Tafel- und Leinwandmalerei, Wandmalerei in Fresko- und Seccotechnik und Pastellmalerei sollten getestet werden. Insgesamt wurden daher 5184 Proben hergestellt und die Laserreinigung daran getestet.

Dazu wurden 18 Farbmittel verwendet: Azurit, Indigo, Preußisch Blau, Smalte, Grüne Erde, Malachit, Mennige, Zinnober, Brasilholz (auf Kreide), Heidelbeeren (auf Kreide), Schöllkraut / Schüttgelb (auf Kreide), Bleiweiß, Bleigelb, Kreide, Lampenruß, verschiedene Ocker (gelb, rot und braun). Als Bindemittel wurden gewählt: Casein, Eigelb,



1 Schema des verwendeten Nd:Yag-Lasers mit OPO (SHG = Second harmonic generator; THG = Third harmonic generator).

Tab. 1 Parameter des verwendeten Nd:Yag-Lasers mit OPO.

Wellenlänge	1064 nm	532 nm	355 nm	650 nm (OPO)
Polarisation	zirkular	vertikal	horizontal	?
Pulsrate [Hz]	1	1	1	10
Beamdurchmesser [mm]	10	9	9	3x3
Pulsenergie [J]	0,8–1,4	0,27–0,7	0,16–0,27	0,38*
Pulsdauer [ns]	6	6	6	6
Intensität [10 ⁷ W/cm ²]	17–29,7	7,1–18,4	5,3–8,9	

* OPO + Homogenisator = 0,006

Hautleim, Leinöl, Dammar, Hausenblase, Tragantgummi, Gummi arabicum.

Um verschmutzte Oberflächen zu simulieren, wurden die Muster mit einer Staubsuspension bzw. mit Ölruß überzogen. Die Schmutzsuspension wurde hergestellt, indem Staub aus dem Keller unseres Gebäudes gesammelt, gesiebt und mit etwas Gummi arabicum gebunden wurde. Die Oberfläche der Muster wurde mit dieser Suspension übersprüht. Der Schmutz verklebte dort zu einer pudrigen Kruste (Abb. 2). Mit einer blakenden Flamme von verbrennendem Benzol wurde ein anderer Teil der Muster mit einer unregelmäßigen Rußschicht überdeckt. Obwohl eine Simulation der Verschmutzung nie so durchgeführt werden kann, wie sie sich bei einem Original durch langjährigen Schmutzauftrag darstellt, kann man mit diesen Schichten verschiedene Verschmutzungsgrade imitieren. Eine erste Beurteilung der beiden Schmutzschichten ergab, daß die Rußschicht sehr stark haftete, die Schmutzauflage mit Staub pulverte jedoch leicht ab, da sie mit zu wenig Bindemittel versehen war. Es war zu erwarten, daß mit der Laserreinigung der lose Schmutz leichter zu entfernen war, als der aufgebraute Ruß.

Ergebnisse und Diskussion

Ein erstes überraschendes Ergebnis war, daß der Erfolg der Laserreinigung genau umgekehrt als erwartet ablief: die festhaftende Rußschicht war gut, die lockere Staubkruste schwer zu entfernen. Nur eine hohe Energie und lange Wellenlängen (im infraroten Bereich bei 1064 nm) wiesen einen ausreichenden Abtrag der Staubschicht auf. Die Rußschicht hingegen ließ sich bei nahezu jeder Wellenlänge und auch mit niedriger Energie entfernen (Abb. 3).

Dieses Ergebnis überraschte zuerst. Wenn die Reaktion des Laserstrahles mit der Staubschicht ausschließlich auf eine Ablation (reiner mechanischer Abtrag durch die Plasma-

ausdehnung) zurückzuführen wäre, dann müßte der lose haftende Staub besser abgetragen werden als der fest haftende Ruß. Die Reaktion verschiedener Farbmittel mit dem Laserstrahl weist jedoch auch auf andere Vorgänge chemischer und physikalischer Art beim Abtragen der Schmutzkrusten hin. Bis heute ist nicht geklärt, ob der Abtrag der Schmutzkrusten rein mechanisch durch Stoßwellen der sich explosionsartig ausbreitenden Plasmawolke oder auch thermisch erfolgt (Rubahn 1996: 92–121). Eine chemische Reaktion, die durch die Lichtenergie katalysiert wird, wurde bei der Laserreinigung bisher ausgeschlossen. Unsere Analysen zeigen jedoch, daß alle drei Wechselwirkungen vorkommen, auch bei den relativ geringen Energieeinstrahlungen.

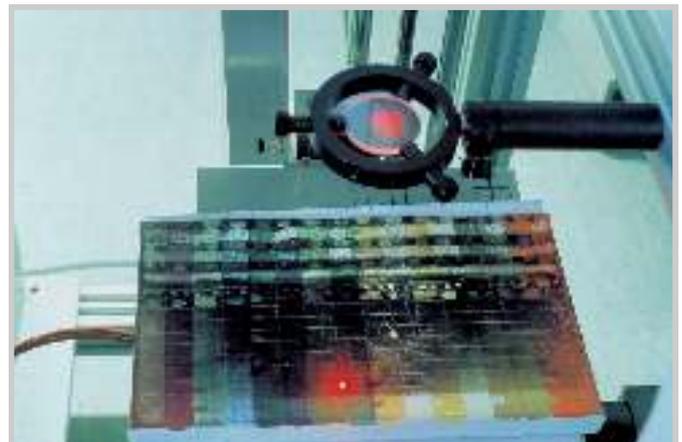
Abtragung des Schmutzes durch Ablation

Die Ablation von Schmutz und Ruß erfolgt im wesentlichen durch mechanische Kräfte, die – durch das Plasma verursacht – auf die Oberfläche wirken. Nach bisheriger Auffassung wird der Oberflächenschmutz durch das Plasma – eine sich bildende Ionenwolke – gewissermaßen „abgeklopft“. Diese Wirkungsweise soll selbst bei pulvernden Farbaufträgen schonend sein. Doch das Gegenteil war an den Mustern zu beobachten. Nicht nur bei Pastellmalereien, bei denen die Pigmente nur locker aufliegen, auch bei den anderen Farbaufträgen wurde ein Farbverlust durch die Laserbehandlung beobachtet (Abb. 2 ff.). Dieser Effekt trat bei allen angewendeten Wellenlängen und auch bei geringen Energien auf.

Die Abtragung von Pigmenten durch Ablation war vor allem bei den festen Untergründen zu beobachten. Pigmente auf elastischem Pergament verhalten sich gegenüber der Ablation stabiler als die auf Holz, grundierter Leinwand oder Putz vermalt. Sie sind in einigen Bindemitteln stabiler als in anderen. Beispielsweise sind in Dammar gebundene Pigmente stabiler als die in Leinöl gebundenen. Überraschen-



2 Malerei auf Pergament (von links: Malachit [Bindemittel: Gummi arabicum, Hausenblase], Azurit [Bindemittel: Gummi arabicum, Hausenblase], Smalte [Bindemittel: Gummi arabicum, Hausenblase]): Die Oberfläche ist mit Staub verschmutzt; bei Abtrag der Schmutzkruste werden immer auch Pigmente abgetragen, Malachit und Azurit werden schwarz verfärbt. Laserenergien (von oben nach unten): 4x1 J, 6x1 J, 8x1 J (1064 nm); 10x1 J, 20x1 J (532 nm).



3 Ölmalerei auf grundierter Leinwand mit Rußverschmutzung: Der durch den Homogenisator fokussierte Laserstrahl (650 nm, Energiepuls 0,38 J, 10 Hz) trägt die Rußschicht ab.

derweise waren die secco mit Casein gebundenen Farbmittel stabiler als die in Freskotechnik. Nur Indigo, das normalerweise auf der Wand nicht verwendet wird, ist in Casein weniger stabil als im Fresko. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß die Bindung durch die Carbonatisierung nicht vollständig war. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, müssen weitere Versuche mit unterschiedlich gealterten Freskomalereien gemacht werden.

Nicht verwunderlich war, daß die Pigmente, die natürlicherweise durch ihre glatte Oberfläche – bspw. Smalte – eine geringe Haftung im Bindemittel haben, mehr Gefahr laufen abgetragen zu werden als andere (Abb. 2 und 9). Ebenfalls wenig erstaunlich war, daß sich Lampenrußpigment dem Laser gegenüber nicht stabil verhielt: Der Laserstrahl kann nicht zwischen dem Rußschmutz und dem Rußpigment unterscheiden.

Es ist offensichtlich, daß höhere Energien und kürzere Wellenlängen mehr Ablation verursachen als geringere und langwellige. Auch die Stabilität des Untergrundes spielt eine Rolle: bei festen Untergründen werden Schmutzschichten und Pigmente leichter abgetragen. Die Stoßwellen werden vom festen Untergrund (Wandmalerei, Holztafel) besser reflektiert, als bspw. vom elastischeren Pergament.

Farbreaktionen der Farbmuster

Einige Pigmente wurden durch die Laserbehandlung farblich verändert. Wir konnten vier verschiedene Gruppen unterscheiden:

Ocker

gelb	→	braun (Abb. 4)
rot	→	braun (Abb. 4)
braun	→	dunkler braun (Abb. 5, 10)

Kupferpigmente

Malachit	→	bräunlich schwarz (Abb. 6)
Azurit	→	bräunlich schwarz (Abb. 6)

Bleipigmente

Mennige	→	schwarz
Bleigelb	→	schwarz
Bleiweiß	→	schwarz (Abb. 7)

Zinnober

Rot	→	schwarz, metallisch (Abb. 8, 10)
-----	---	----------------------------------

Wärmeinduzierte chemische Reaktionen

Einige Farbreaktionen können nur als chemische Reaktionen interpretiert werden. Die Analysen mit Infrarotspektroskopie und Röntgenbeugung haben gezeigt, daß die Ocker ihr gebundenes Kristallwasser verlieren. Dieses wird üblicherweise beim Erhitzen (Brennen) vom Ocker im Ofen bei der künstlichen Veränderung der Pigmente gemacht. Schon in römischer Zeit war bekannt, daß so aus gelbem Ocker roter Ocker und aus rotem Ocker dunkler brauner Ocker zu erzeugen ist. Bei der Laserbehandlung wird nur die oberste Pigmentschicht verändert. Diese Reaktion konnte leicht nachvollzogen werden indem eine Infrarot-Hitzequelle (Heizstrahler #574300 mit Regler ERSA WZ 4 von Fa. Deffner & Johann, Röthlein) dicht über die Oberfläche der Malmuster

gebracht wurde (Abb. 6). Die Muster verfärbten sich wie unter dem Laserstrahl. In den FTIR-Spektren sind in beiden Fällen dehydrierte Ockerpigmente nachzuweisen.

Gelb	$(\text{FeOOH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	→	braun	(Fe_2O_3)
Rot	$(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	→	braun	$(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Braun	$(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O}$	→	dunkler braun	(Fe_2O_3)

Diese Umwandlung wurde inzwischen (Athanasios 2001) auch nach einer Laserreinigung mit einem UV-Excimer-Laser nachgewiesen. Die Entwässerung der Struktur kann nur thermisch erfolgen. Bisher wurde ein thermischer Effekt bei der Laserreinigung immer ausgeschlossen, er muß jetzt jedoch als bewiesen gelten.

Die Reaktion der Kupferpigmente und die der Bleipigmente ist jedoch komplizierter. Diese Pigmente werden schwarzbraun bzw. schwarz, doch beobachtet man, daß sie teilweise nach einer nur kurzen Behandlung mit dem Laser, d.h. nach einigen Stunden, ihre alte Farbe wieder zurück erhalten. Die Kontrolle mit der kleinen Hitzequelle zeigte einen ähnlichen Effekt wie unter dem Laser, doch war diese Reaktion nicht reversibel (Abb. 6). Die chemischen Analysen (XRD, FTIR) zeigten, daß auch diese Pigmente eine thermische Oxidation erfahren. Diese Reaktion ist bei Festkörpern üblicherweise irreversibel. Doch wenn nur die obersten Atomlagen der Carbonate oder Oxide durch die extrem kurze Einwirkung des Plasmas mit dem Sauerstoff der Luft reagieren, sind reversible Reaktionen durchaus möglich. Solche Reaktionen sind bei Wafern (Basismaterial bei der Halbleiterproduktion) bekannt und gut erklärt. Sie sind zu verstehen durch die extrem kurzen Pulsdauer des Laserlichtes:

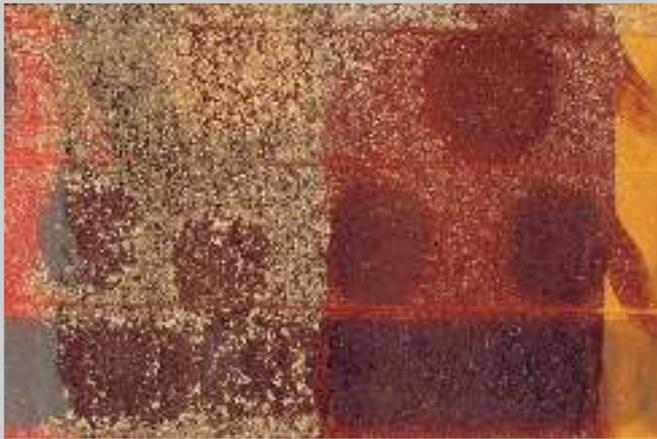
Malachit	$(2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2)$	→	braunschwarz	(CuO_2)
Azurit	$(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}[\text{OH}]_2)$	→	braunschwarz	(CuO_2)
Bleiweiß	$(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}[\text{OH}]_2)$	→	schwarz	(PbO_2)
Bleigelb	(PbO)	→	schwarz	(PbO_2)
Mennige	(Pb_3O_4)	→	schwarz	(PbO_2)

Die entsprechenden Oxide konnten mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie (MIR, FIR) nachgewiesen werden.

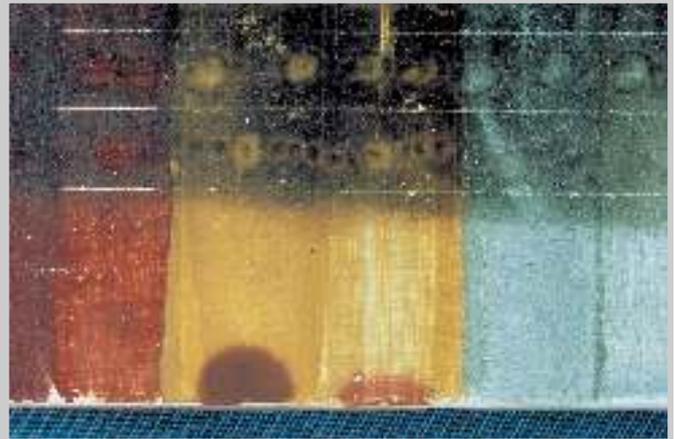
Erstaunlich ist wiederum, daß die verwendeten organischen Farbmittel (Preußisch Blau, Brasilholz, Heidelbeere, Schöllkraut) und die Bindemittel nicht schwarz verbrennen. Dies ist der Hinweis darauf, daß die Reaktionszeit sowie die reaktive Weglänge sehr kurz sind. Die thermische Belastung ist bei den Ockern ausreichend hoch (ca. 400 °C), so daß auch die organischen Stoffe hätten verkohlen müssen. Durch eine zu intensive und zu lange Hitzeprüfung mit der kleinen Hitzequelle verkohlte beispielsweise das Casein im Smaltemuster auf Putz (Abb. 8). Eine ähnliche Reaktion erfolgte mit dem Laser nicht.

Eine mögliche Erklärung ist, daß die pflanzlichen Substanzen durch die Umhüllung mit Bindemittel und durch die Komplexbindung auf dem Substrat stabilisiert sind und längerfristig mehr Energie zur Reaktion benötigen würden, als der Laserimpuls bei den gegebenen Parametern zur Verfügung stellt.

Daraus ist abzuleiten, daß neben der thermisch induzierten chemischen Umwandlungen dieser Kupfer- und Bleipigmente auch noch eine andere Wechselwirkung eine Rolle



4 Vermalte Ockerpigmente auf Pergament (Bindemittel: Gummi arabicum), mit Staub verschmutzt: Der gelbe und rote Ocker rechts wurde durch dem Laserstrahl zu braunem Ocker umgewandelt.



5 In Freskomanier vermalte Ockerpigmente (von links: brauner und gelber Ocker) und Kalk. Unten: die Infrarot-Heizquelle verändert ebenfalls die Ocker und wandelt sie thermisch in braunen Ocker um.



6 In Freskomanier vermalte Muster: blauer Azurit und grüner Malachit. Mit der kleinen, unten sichtbaren Infrarot-Heizquelle, verschwärzen sich die Kupferverbindungen.



7 Pastellmalerei auf Pergament: Die locker aufliegenden Pigmente werden durch den Laserstrahl abgetragen. Links: etwas verschwärztes Bleiweißpigment. Laserenergien (von oben nach unten): 2x1 J, 1x1 J, 3x1 J (532 nm); 1x1 J, 2x1 J (1064 nm).



8 Wandmalereiprobe (von links): Zinnober freskal vermalte, Zinnober mit Casein, Smalte freskal, mit Casein, Azurit freskal vermalte. Die Zinnoberproben links wurden durch das Infrarot-Heizgerät geschwärzt. Nur das Casein der Smalteprobe wurde durch die zu große Hitze schwarz verkohlt. Das Azurit wurde nicht behandelt.



9 Smalte in Casein auf Putz à secco vermalte wird in Schollen abgesprengt.

spielt. Von den Physikern wird eine reaktive Wirkungslänge definiert. Sie wird sowohl zeitlich als auch über eine Strecke definiert. Während der extrem kurzen Einwirkungszeit kann innerhalb einer kurzen Wegstrecke (Oberflächenwirkung) die hohe Laserenergie mit einigen Substanzen in Wechselwirkung treten und entsprechend reagieren, mit anderen nicht. Nur so läßt sich erklären, daß die im minimalen Oberflächenbereich auftretenden, sehr hohen Temperaturen oder Energieimpulse nicht noch mehr Schaden anrichten können. Da der Laserstrahl bei der Reinigung in Form eines Impulses angewendet wird, gehen in die Reinigungswirkung sowohl die Zeit des Impulses (Pulsdauer) als auch die Frequenz (Häufigkeit des Impulses pro Sekunde) und die Energie des Impulses ein. Diese Parameter sollten veränderbar sein, damit die Reinigung schonend vollzogen werden kann.

Schmelzreaktionen

In einigen Fällen hat der Laserstrahl auch eine glänzende Oberfläche erzeugt. An diesen Stellen ist wohl das die Pigmente umhüllende Bindemittel (Gummi arabicum, Hausenblase, Casein) partiell geschmolzen: eine ebenfalls thermische Wirkung, die vor allem bei Excimerlasern und bei hohen Energien vielfach beobachtet wird (Rubahn 1996: 82). Bei der in Casein secco gebundenen Smalte wird die Farbpigmentschicht nicht nur glänzend, sondern auch in kleinen Schollen abgesprengt (Abb. 9). Hier scheint sich das Bindemittel durch den Schmelzprozeß zusammengezogen und die Haftung verloren zu haben.

Mechanische Effekte (Stoßreaktionen)

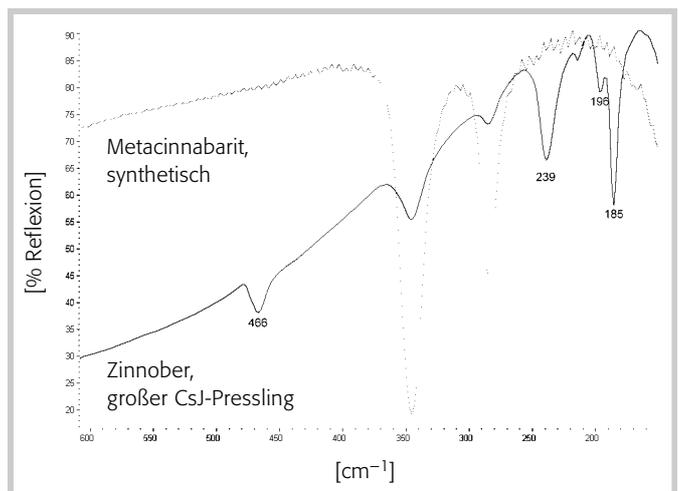
Der rote Zinnober (Cinnabarit, HgS) zeigt selbst bei der Behandlung mit niedrigen Laserenergien eine stark metallische Verschwärzung (Abb. 10). Zuerst wurde daran gedacht, daß oberflächlich eine thermische Zersetzung zu metalli-



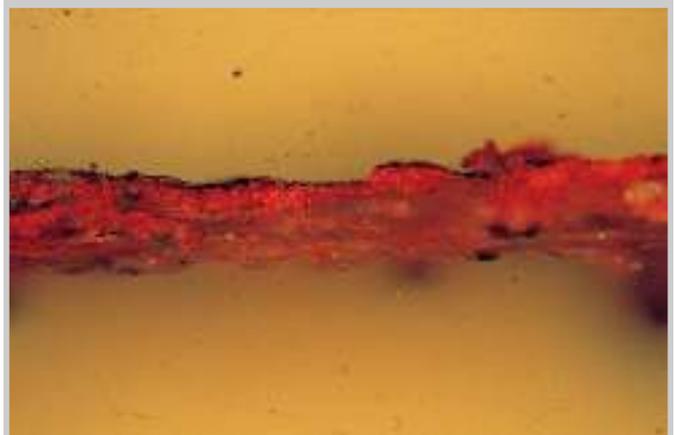
10 Malprobe auf Pergament (von links): 2 Streifen Zinnober (Hausenblase, Gummi arabicum), 2 Streifen brauner Ocker (Hausenblase, Gummi arabicum), 2 Streifen gelber Ocker (Hausenblase, Gummi arabicum). Die Pigmente werden durch den Laserstrahl verändert: Zinnober wird metallisch schwarz, der Ocker dunkelbraun. Die Laserenergie wurde verändert (von oben): 1x1 J, 2x1 J, 5x1 J bei 1064 nm; 1x1 J, 3x1 J bei 532 nm. Einige Laserreaktionen zeigen die konzentrischen Streifen des nicht homogenisierten Laserstrahles.

chem Quecksilber (Hg^0) auftritt. Doch diese Reaktion war durch die kleine Infrarot-Hitzequelle nicht zu simulieren. Erst die spektroskopischen Analysen im FT-FIR zeigten, daß es sich bei dem metallisch-schwarzen „Belag“ um Metacinnabarit (HgS) handelt (Edwards 2002). Keinesfalls liegt eine durch Disproportionierung gebildete Form Hg_2S vor, wie von Pouli et. al. postuliert (Pouli 2001: 187). Die Infrarotspektalkurve der Verschwärzung durch Laser weist deutlich die beiden Banden bei 402 und 430 cm^{-1} von Metacinnabarit auf (Abb. 11).

Unter Laborbedingungen ist bei langsamer Abkühlung von höheren Temperaturen bei 344 bzw. 350 °C ein thermischer Übergang von Cinnabarit zu Metacinnabarit möglich, der rote Zinnober verwandelt sich in den schwarzen Metacinnabarit (Potter 1981; Davidson 1981). Analog dazu, sollte eine Verschwärzung der Zinnobermuster auch mit der kleinen Hitzequelle zu simulieren sein. Auch bei langsamer Verringerung der Temperatur des Heizstrahlers war dies an den Mustern nicht zu erreichen. Der kontinuierliche sehr langsame Temperaturabfall scheint für die Rekristallisierung zur anderen Kristallform des Metacinnabarits eine wichtige Rolle zu spielen. Damit ist eine thermische Umformung unter Laserlicht nicht wahrscheinlich. Eine Verschwärzung unter Licht-



11 FIR-Infrarotspektren von Zinnober und Metacinnabarit. Metacinnabarit hat bei 466, 239, 196 und 185 cm^{-1} zusätzliche Peaks.



12 Querschliff durch die Zinnoberprobe von Abb. 10: Nur die oberste dünne Schicht wurde schwarz verändert. Hier wandelte sich Zinnober in Metacinnabarit um.

zufuhr ist im Labor nur bei Anwesenheit von geringen Mengen von Halogenionen möglich (Potter 1981). Daher sind bestimmte Zinnoberminerale lichtempfindlich, andere nicht (McCormack 2000). Die in historischer Zeit zu Malzwecken verwendeten Mineralien von Almaden (Spanien) oder vom Monte Amiata (Italien) weisen diese Empfindlichkeit nicht auf. Auch unsere aus künstlichem Zinnober hergestellten Muster enthielten keine Halogenionen. Eine lichtinduzierte Verschwärzung der Muster kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

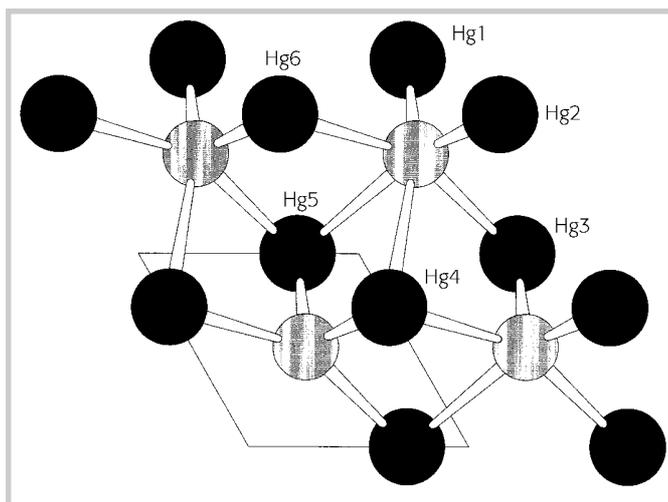
Die Überprüfung des Anschliffs zeigt, daß nach der Laserbehandlung eine nur wenige Atomlagen dicke schwarze Schicht auf dem roten Zinnober aufliegt (Abb. 12). Daraus folgt, daß durch den Laserstrahl nur in den obersten Atomlagen Reaktionen stattfinden konnten. Wie erwähnt, benötigen die thermischen und optischen Umwandlungen viel Zeit und Störionen als Kristallisationskeime. Daher muß durch Vergleich der beiden Kristallstrukturen von Cinnabarit und Metacinnabarit versucht werden, den durch den Laser hervorgerufenen Phasenübergang von rotem Zinnober zum schwarzen Metacinnabarit zu erklären.

Metacinnabarit ist schwarz und hat eine ähnliche Struktur wie Cinnabarit (Zinnober). Der einzige Unterschied liegt in der Anordnung der Atome in der Kristallstruktur. Die hexagonal verzerrte Kochsalzstruktur von Cinnabarit ist zwar dichter als die Zinkblendestruktur von Metacinnabarit, aber die Schwefelatome sitzen in der Cinnabaritstruktur so verschoben in den Oktaederlücken, daß nur zwei Schwefelatome in Bindungsabstand (235 pm), die vier anderen sich im Koordinationsabstand von 309 bzw. 330 pm befinden. Damit bilden sich in der Struktur S-Hg-S-Ketten aus. Eine Phasenverschiebung durch Druck von einer dichten zu einer weniger dichten Struktur erschien zuerst unverständlich, doch durch Druck verändert sich die Koordinationssphäre der Schwefelatome dadurch, daß sie Tetraederlücken besetzen und somit von einer 2fachen zu einer 4fachen Bindungssphäre verschoben werden, die die Struktur begünstigt. Dabei sind keine großen Energien nötig, denn im Metacinnabarit sind die Quecksilberatome höher koordiniert und in einer idealen, im Zinnober in einer nur annähernd kubisch dichtesten Packung angeordnet. Diese Phasenänderung unter Druck ist in verwandten CdS-Strukturen schon länger bekannt (Shamgar 1966).

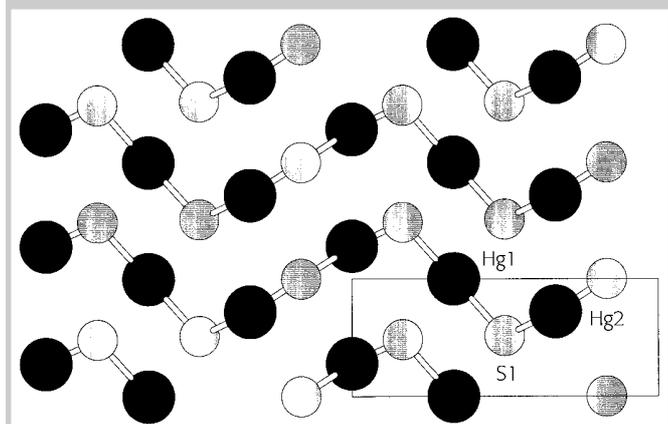
Cinnabarit (HgS) → Metacinnabarit (HgS)
 Rot → Metallisch schwarz
 Pseudokubische → (Druck) → Zinkblendestruktur
 Kochsalzstruktur

In der Cinnabaritstruktur (Abb. 13) liegt eine pseudokubische Kochsalzstruktur vor mit den sechs Quecksilber-Schwefelabständen:

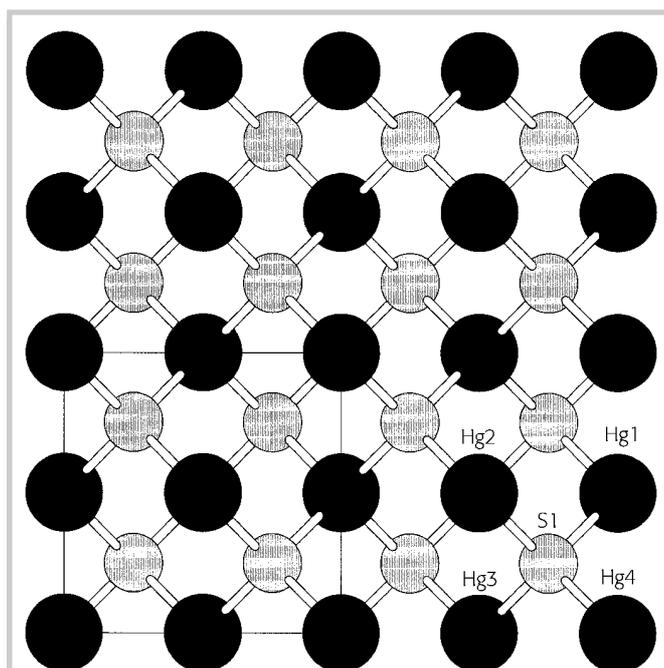
S1 – Hg1	235 pm	S1 – Hg4	330 pm
S1 – Hg2	235 pm	S1 – Hg5	330 pm
S1 – Hg3	309 pm	S1 – Hg6	309 pm



13 Kristallstruktur des Zinnobers (Cinnabarit, HgS): Die Schwefelatome liegen in verzerrten Oktaederlücken. Nur Hg1 und Hg2 befinden sich in der Bindesphäre des Schwefels von 235 pm. Hg3 und Hg9 sind 309 pm, Hg4 und Hg5 330 pm von S1 entfernt.



14 Kristallstruktur des Zinnobers (Cinnabarit, HgS): Die 2fach koordinierten Schwefelatome bilden mit Quecksilber Hg-S-Hg-Ketten.



15 Kristallstruktur des Metacinnabarits (HgS): Die Schwefelatome sitzen in den regelmäßig geformten Tetraederlücken des Quecksilbergitters.

Die oktaedrische Lücke in der Pseudo-Kochsalzstruktur ist derart verformt, daß nur 2 Schwefelatome in der unmittelbaren Bindungssphäre liegen. Es liegt in Wirklichkeit eine 2fach-Koordination der Schwefelatome vor, wobei sich Ketten von Quecksilber- und Schwefelatomen bilden (Abb. 14). Durch Druck entsteht eine tetraedrische Metacinnabaritstruktur (Abb. 15) mit vier gleichen Abständen Hg – S von 235 pm. Die Schwefelatome (bspw. S1) liegen in einer idealen Tetraederlücke (Hg1, Hg2, Hg3, Hg4) und sind somit 4fach koordiniert. Durch den Druck der Plasmawolke werden die weiter außen liegenden Schwefelatome der pseudokubischen Kochsalzstruktur in die Zinkblendestruktur mit kürzeren Abständen von Schwefel- und Quecksilberatomen gedrückt, die 2fache Koordination wandelt sich in eine 4fache Koordination um. Diese Verformung kann bei sehr kurzer Reaktion auch reversibel sein und die Atome ordnen sich wieder zurück; wenn sie sich jedoch in die tetraedrische Umgebung eingefügt haben, ist die Metacinnabaritstruktur stabil und die Verschwärzung bleibt.

Die Verschwärzung von Zinnober wird auch in Wandmalereien beobachtet. Allerdings spielt dort Druck keine Rolle sondern eine hohe Mauerfeuchte, die Alkalinität des Putzes, evtl. das Licht und sehr viel Zeit. Sie wird vor allem viel in nordischen Ländern beobachtet. Der Mechanismus ist bis heute nie völlig aufgeklärt worden (Feller 1967, Gout 2000). Eine Beteiligung von Halogenverbindungen als Verunreinigungen ist sehr wahrscheinlich (Davidson 1981, McCormack 2000). Denkbar ist, daß sich durch Wasseraufnahme (vor allem durch Aufnahme von OH⁻) und evtl. durch Wanderung von Halogensalzen in der Wand (bspw. Kochsalz) die Struktur lockert und die Schwefelatome sich umgruppieren. Durch unsere Untersuchungen angeregt, werden wir versuchen, diesen Vorgang noch genauer zu erforschen.

Es wäre eigentlich zu erwarten, daß die Phasenänderung auf Dauer reversibel ist, doch die 4fache tetraedrische Bindung Hg – S bzw. die Störionen in den verunreinigten Mineralien wirken sich stabilisierend aus. Die Laserreaktion ist eine rein physikalische, durch die Stoßwelle des Plasmas erzeugte mechanische Deformation der Kristallstruktur an der Oberfläche. Sie kann keine thermische oder optische Reaktion sein, da mit Hilfe eines Heizstrahlers die Verschwärzung nicht simuliert werden konnte.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen der über 5000 in Köln hergestellten und in Dresden mit Laser behandelten Muster hat die Wirkungsweise des Lasers auf bemalte Oberflächen in neuem Licht erscheinen lassen. Laserstrahlen wirken bei der Reinigung nicht nur schmutzabtragend, sondern können mit der polychromen Oberfläche reagieren und diese schädigen. Die hohe Energie des Laserlichtes kann sowohl mechanisch, als auch thermisch mit der Oberfläche reagieren. Auch sind lichtwärme-induzierte Oxidationen, d.h. chemische Reaktionen, möglich. Die Beeinflussung der Oberfläche von Pergament oder Papier war nicht Thema der Untersuchungen. Diese wur-

den und werden noch in Berlin, Liverpool und Wien erforscht (Kautek 1997, Kautek 2001, Kautek, Pentzien 2001, Kolar 2001, Sportun 2001).

Angesichts dieser Ergebnisse sollten Laserreinigungen von polychromen Oberflächen mit äußerster Delikatesse angewendet werden. Keine Parameterwahl (Pulsdauer, Energie, Frequenz) kann bisher ausschließen, daß die Farbmittel bei der Laserreinigung Schaden nehmen. Leider haben auch die unterschiedlichen Wellenlängen (355 nm, 532 nm, 1064 nm) bisher diese Reaktionen nicht verhindern können. Hoffnung wird nun auf andere neue Lasertypen (Laser im Femtosekundenbereich, andere Wellenlängen etc.) gesetzt, wobei evtl. die reaktive Wirkungslänge des Lasers auf die Schmutzkruste noch stärker eingeschränkt werden kann. Es wird erhofft, daß der Energieblitz dann so kurz ist ($1 \text{ fsec} = 10^{-15} \text{ sec}$), daß die Stoßwellen bzw. das Plasma nur in die obersten Atomlagen der Verschmutzung und nicht die originale Oberfläche einwirken kann bzw. für die chemische oder physikalische Reaktion mit der originalen Oberfläche so wenig Zeit bleibt, daß sie gar nicht stattfinden kann. Doch auch dann müssen erst Tests den positiven Einfluß beweisen, bevor Kunstwerke damit „traktiert“ werden dürfen.

Danksagung

Das Projekt wurde gefördert vom BMBF Bonn, dem VDI und durch das Land Nordrhein-Westfalen.

Literatur

- Abraham, Meg (1999): Lasers and Art Conservation: Continuing the Research, Waac Newsletter, Vol. 21, No. 3 > <http://palimpsest.stanford.edu/waac/wn/wn21/wn21-3/wn21-309.html>
- Athanassiou, Athanassia; Hill, A. E.; Fourrier, Th.; Burgio, L.; Clark, R. J. H.: The effect of UV laser light radiation on artists' pigment. *Journal of Cultural Heritage* 1, [LACONA III], S. 209–213.
- Davidson, R. Stephen; Willscher, Charles J. (1981): The light-induced Blackening of red Mercury(II)-sulfide, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1981, S. 833–835.
- Di Pietro, Giovanna (1996): The Use of Lasers on Art Objects: An Investigation of the State of the Art, *Abbey Newsletters*, Vol. 20, No. 8 > <http://palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an20/an20-8/an20-813.html>
- Edwards, H.G.M.; Kutzke, H.; Fuchs, R. (2002): Mineral Pigment Sensitivity towards Laser Radiation; a Problem for Raman Spectroscopic Analysis, in Vorb.
- Feller, Robert (1967): Studies on the Darkening of Vermilion by Light, *National Gallery of Art, Report and Studies in the History of Art*, S. 99–111.
- Fuchs, Robert (1998): Laser-Reinigung von Kunstwerken mit einem durchstimmbaren OPO-Lasersystem. Erste Ergebnisse. 1. Treffen der deutschen Lasergruppe auf der Denkmal Leipzig 1998 (unveröffentlichter Vortrag).
- Goretzki, Lothar (1998): Laserreinigung in der Denkmalpflege, Untersuchungen zum Abtrag von Krusten und Filmen von mineralischen Oberflächen, Stuttgart: Fraunhofer-IRB-Verlag.
- Gout, Rachel; Burnstock, Aviva (2000): A Study of the Blackening of Vermilion, *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, Vol. 14, No. 1, S. 15–22.

Kautek, Wolfgang (1997): Laser-Reinigung von Pergament-Handschriften und Papier. In: Bibliotheksdienst, Heft 10 > http://www.dbi-berlin.de/dbi_pub/bd_art/97_10_04.htm. Vgl. auch: Kautek, W.; Pentzien, S.; König, E.; Krüger, J.: Laser Cleaning of Antique Parchments, Restauratorenblätter Sonderband, Wien 1997, [LACONA I], S. 69–78.

Kautek, Wolfgang; Kolar, Jana; Müller Hess, Doris; Pentzien, Simone; Strlic, Matija; Troschke, Karin (2001): Laserreinigung von Papier, *Restauro*, Vol. 107, No. 8, S. 604–610.

Kautek, Wolfgang; Pentzien, Simonem, et.al. (2001): Near-UV laser interaction with contaminants and pigments on parchment: laser cleaning diagnostics by SE-microscopy, VIS-, and IR-spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage* 1, [Lacona III], S. 233–240.

Kolar, Jana, et.al: Near-UV and visible pulsed laser interaction with paper. *Journal of Cultural Heritage* 1, [Lacona III], S. 221–224.

McCormack, J. K. (2000): The darkening of cinnabar in sunlight. *Mineralium Deposita*, Vol. 35, Issue 8, S. 796–798.

Potter, R. W.; Barnes H. L. (1978): Phase Relations in the Binary Hg-S, *American Mineralogist* 63, S. 1143–1152.

Puli, P., Emmony, D.C. (2001): The effect of Nd:YAG laser radiation on medieval pigments. *Journal of Cultural Heritage* 1, [Lacona III], S. 181–188.

Rubahn, Horst-Günter (1996): *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*, Stuttgart.

Rudolph, Pascale (1997): Wechselwirkungen zwischen Laser und Kollagenfaserverbundmaterial. Laser-Reinigung von Pergament, Diplomarbeit FU Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, August 1997.

Sansonetti, Antonio; Realini, Marco (2001): Nd:Yag laser effects on inorganic pigments. *Journal of Cultural Heritage* 1, [Lacona III], S. 189–198.

Shamgar, A. (1966): Shock-induced irreversible phase-transition in inorganic solids, *Journal of Phys. Chem. Solids* 27(9), 1966, S. 1453–1457.

Sportun, Samantha; Cooper, Martin, et. al.: An investigation into the effect of wavelength on the laser cleaning of parchment. *Journal of Cultural Heritage* 1, [Lacona III], S. 225–232.

Wagner, Wolf-Dieter (1998): Reinigen mit dem Nd:YAG-Laser: Funktionsprinzip. In: *Restauro*, Vol. 104, No. 6, S. 382.

Weeks, C. (1997): The conservation of the Portail de la Mère Dieu, Amiens Cathedral, France, *Restauratorenblätter Sonderband*, Wien 1997, [LACONA I], S. 25–29.

Wiedemann, G.; Fuchs, R. (1999): LACONA III Lasers in Conservation of Artworks, *Abstract Book*, S. 49. Veröffentlicht: *Lasers in the conservation of artworks LACONA 3*; April 26–29, 1999, Florence, Italy; proceedings of the International Conference, Salimbeni, Renzo [Ed.], Paris 2000 [= *Journal of Cultural Heritage / Supplement*].

Autoren

Robert Fuchs, Studium der Chemie und Ägyptologie in Tübingen; Diplom 1980 über Casselmann's Grün (ein Pigment des 19. Jahrhunderts); Promotion 1983 über die Struktur und Eigenschaften von Lanthanoidacetate und zusätzlich im Nebenfach Ägyptologie; 1984–1989 leitender Mitarbeiter der „Forschungsstelle für Technik mittelalterlicher Buchmalerei“, Göttingen. Nach Integration der Forschungsstelle seit 1989 Inhaber des Lehrstuhls für Restaurierung und Konservierung von Schriftgut, Graphik und Buchmalerei an der FH Köln.
Prof. Dr. Robert Fuchs, Fachhochschule Köln, Restaurierung und Konservierung von Schriftgut, Graphik und Buchmalerei, Ubierring 40, D-50678 Köln, Tel. +49-221-8275-3477, Fax +49-221-8275-3485, fuchs@re.fh-koeln.de

Bert Jacek, 1984–1986 Buchbinderlehre, 1986–1991 Buchbinder, 1991–1993 Buchrestaurator an der UB Rostock. 1993–1998 Studium an der FH Köln zum Diplom-Restaurator in der Studienrichtung Schriftgut, Grafik und Buchmalerei. 1998/99 Forschungsprojekte an der FH Köln zur Restaurierung mittelalterlicher Buchmalereien, Analyse historischer Tinten und Tuschen sowie zur Laserreinigung gefaßter Oberflächen (FH Köln und Fraunhofer Institut Dresden). Seit 1998 selbständiger Papier- und Fotorestaurator. WS 2000/01 Gastdozent an der FH Köln (Fotorestaurierung). 2001 Dozent am Centro del bel Libro, Ascona (Fotokonservierung).
Bert Jacek, Kalker Werkstätten, Martin-Köllen-Str. 14, D-51103 Köln, Tel./Fax +49-221-8599497, bert.jacek@t-online.de