

Raman-Spektroskopie in archäologischen Studien

Die chemische Identifizierung ist ein wichtiger Bestandteil der Untersuchung von archäologischen Artefakten und Kunstwerken. Diese Informationen können durch zerstörungsfreie Raman-Analysen direkt in der Umgebung, in der die Artefakte entdeckt wurden, gewonnen werden. Diese Informationen sind äußerst hilfreich bei der Identifizierung der verwendeten Pigmente und Färbemittel; sie geben Aufschluss darüber, wann und wie ein Stück hergestellt wurde, geben Informationen über den Entstehungszeitraum und lassen Rückschlüsse auf die Echtheit des Objekts zu.

Mit der Raman-Spektroskopie können Schwingungen mit niedrigeren Frequenzen gemessen werden (als z. B. mit FTIR), und dieser Bereich unterhalb von 500 cm^{-1} liefert reichhaltige Informationen für die Charakterisierung von Mineralien und anorganischen Materialien, wie z. B. Pigmenten. Durch die Analyse des Raman-Spektrums können wir auch Unterschiede in polymorphen Formen von Pigmenten feststellen. Da die Raman-Spektrometer immer kleiner geworden

sind, hat sich der praktische Nutzen der Raman-Spektroskopie bei archäologischen Untersuchungen erhöht. Die Tragbarkeit des Geräts ermöglicht eine Analyse vor Ort, ohne dass Proben entnommen werden müssen und bedeutende archäologische Stätten beschädigt werden. Tragbare Raman-Instrumente wie die i-Raman®-Serie sind mit einer faseroptischen Sonde ausgestattet, mit der Proben in verschiedenen Umgebungen leicht erreicht werden können, auch solche, die sich möglicherweise außerhalb der Griffweite befinden. Dank der Tragbarkeit des Geräts und der faseroptischen Sonde können Proben unterschiedlicher Form und Größe gemessen werden, ohne dass eine Probenvorbereitung erforderlich ist. Die Laserleistung des Systems kann in Schritten von 1 % eingestellt werden, was die Verwendung einer niedrigen Laserleistung (3 mW) ermöglicht. Diese Vielseitigkeit bei der Steuerung der Laserleistung macht dieses System ideal für die Arbeit mit schwierigen Proben wie z. B. dunklen Pigmenten.

BEISPIELE

In einer kürzlich durchgeführten Studie wurde zur Charakterisierung der prähistorischen Malereien auf dem Abrigo de los Chaparros (Albalade del Arzobispo, Teruel) auf der iberischen Halbinsel[1] ein tragbares Raman-System eingesetzt. Die Felsmalereien wurden in Freiluftunterkünften gefunden, was Raman-Messungen aufgrund von Sonnenlicht und Wind sowie von Staub und Krusten, die sich auf der Oberfläche gebildet haben und das Raman-Signal der Pigmente verdecken können, schwierig macht. Eine

flexible Schaumstoffkappe (Càrols Kappe) wurde entwickelt und in der Studie verwendet, um diese umweltbedingten Beeinträchtigungen der Raman-Spektren zu minimieren. **Abbildung 1** zeigt ein bei Tageslicht aufgenommenes Spektrum von Fingerabdrücken in der Höhle, in dem neben den Peaks von Hämatit (h) auch solche zu erkennen sind, die auf Krusten mit Whewellit (w) und Gips (g) zurückzuführen sind.

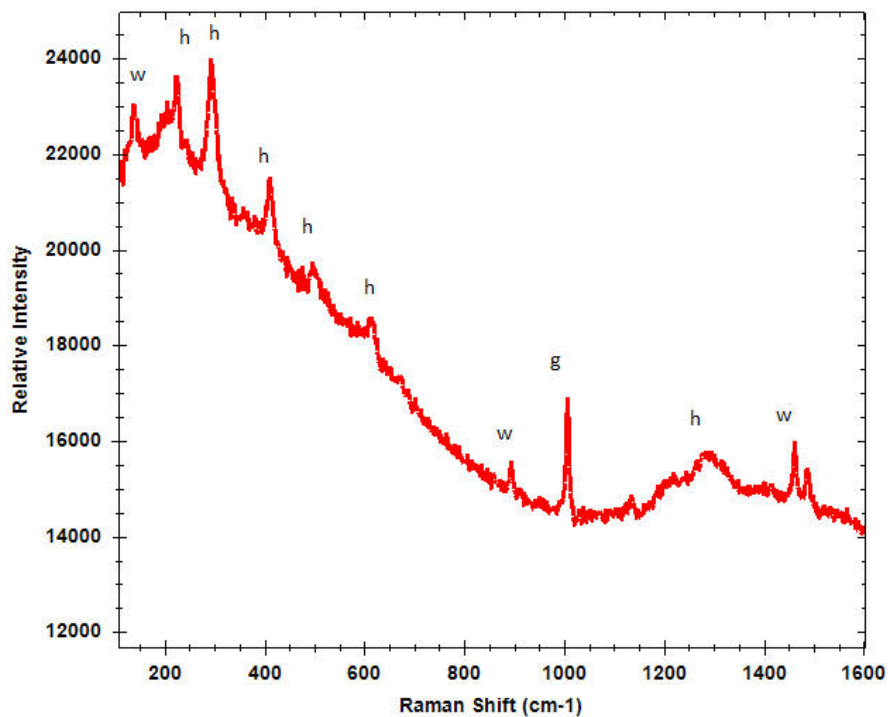


Abbildung 1 Raman-Spektrum einer in situ bei Tageslicht gemessenen Höhlenmalerei mit Peaks des Pigments Hämatit (h) und Ablagerungen von Gips (g) und Whewellit (w).

Die tragbaren Raman-Spektrometer von B&W Tek werden auch in einer umfassenden Studie über die Materialien eingesetzt, die in den Stuckarbeiten in den Gewölben der Alhambra, einer der bedeutendsten Kulturstätten Spaniens, verwendet werden [2,3]. Bei dieser seit mehreren Jahren laufenden Arbeit handelt es sich um die Untersuchung des Materials in den Gipsarbeiten,

wobei der Schwerpunkt auf den Technologien bei der Anbringung der Gipsarbeiten und dem Verfall liegt, den sie im Laufe der Jahrhunderte erfahren haben. **Abbildung 2** zeigt ein Schema des Saals der Könige, das den Standort des Raman-Geräts zeigt, das mit einem Mikroskopkopf auf einem Gerüst in 12 m Höhe gekoppelt ist, sowie Bilder des Geräts und des Videomikroskops mit motorisiertem Tisch auf einer Stativhalterung.

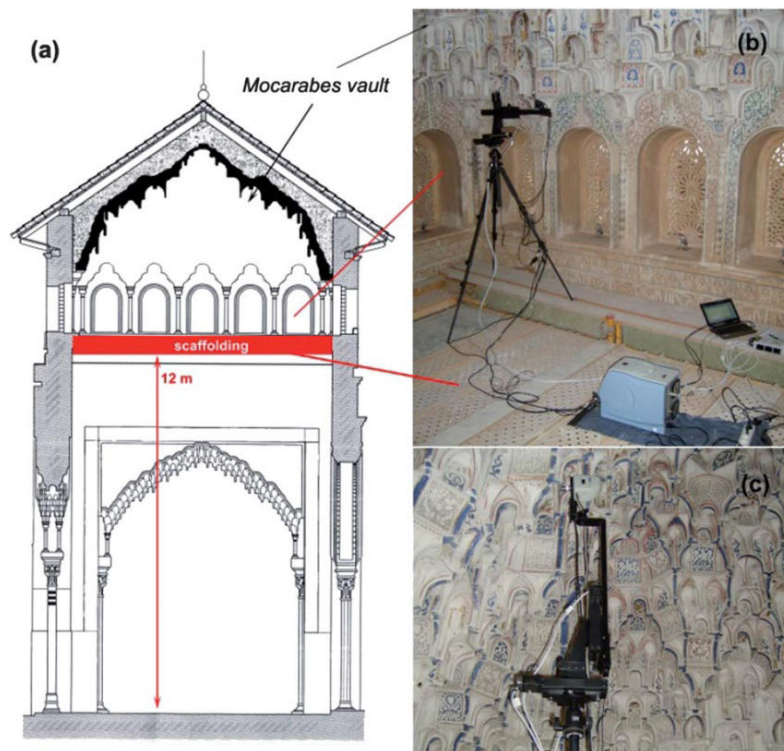


Abbildung 2 (a) Schema eines vertikalen Schnitts eines Gewölbes in der Halle der Könige mit Kennzeichnung der Höhe des Gerüsts mit den Messgeräten. (b) komplettes Raman-Gerät oben auf dem Gerüst und (c) Details der Mikroskopsonde auf dem Stativ. Wiedergabe aus Referenz 2 mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Die Raman-Spektren wurden an den Verzierungen der Stalaktitengewölbe der Alhambra gemessen, ohne dass Proben entnommen wurden. So konnte die Unversehrtheit dieses wichtigen Kulturerbes gewahrt und gleichzeitig ein größerer Bereich der Stätte untersucht werden. Diese Verzierungen bestehen aus Gips und sind in vielen Farben gestaltet, die den islamischen Stil widerspiegeln. Es wurden verschiedene typische antike Pigmente identifiziert,

und aus den Details der Spektren von Lapislazuli lässt sich auch die geografische Herkunft ableiten. Blau ist eine vorherrschende Farbe in der islamischen Kunst und wird aus dem Mineral Lazurit gewonnen, das das Lapislazuli-Pigment bildet. **Abbildung 3** zeigt Spektren von blauen Verzierungen im Gewölbe sowie von natürlichen und synthetischen blauen Pigmenten, die alle den charakteristischen Peak des Minerals Lazurit bei 548 cm^{-1} aufweisen.

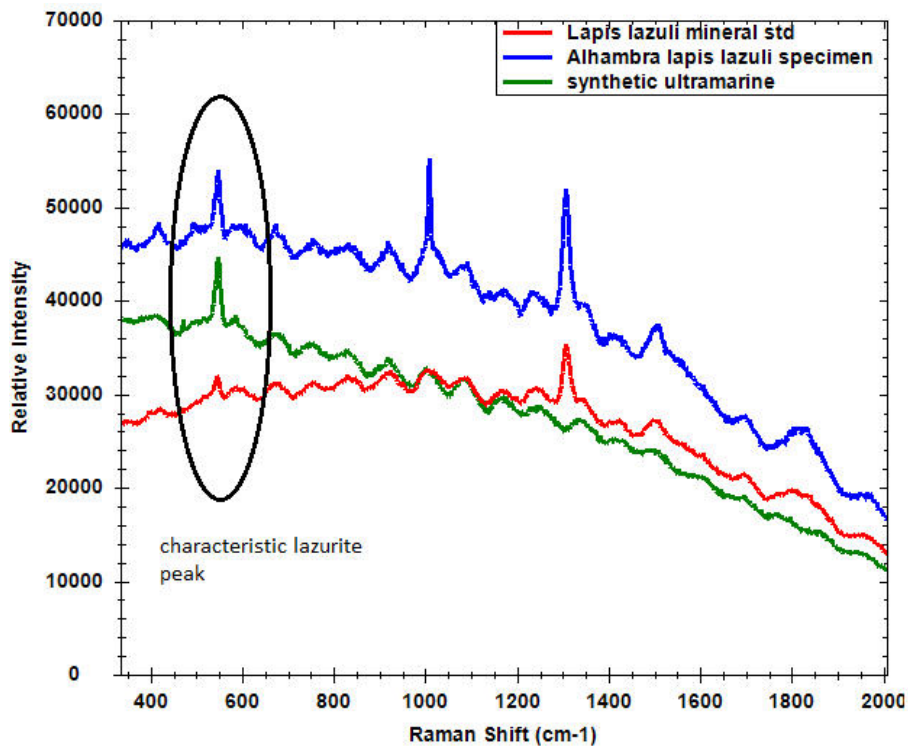


Abbildung 3 Raman-Spektren von blauen Pigmenten, die alle einen charakteristischen Lazurit-Peak bei 548 cm⁻¹ aufweisen.

Die Pigmente Zinnober und Mennige sorgen für die rote Farbe in den Verzierungen der Gewölbe. Sie wurden in verschiedenen Teilen der Gewölbe gefunden und scheinen in einigen dekorativen Motiven zusammen verwendet worden zu sein. Die Spektren des Zinnobers wurden über den Gipssubstraten gesammelt. Anhand der gesammelten Daten lassen sich nicht nur die Pigmente

identifizieren, sondern auch der Zerfall, dem sie unterliegen. In den Raman-Spektren des Zinnobers ist eine weiße Färbung aufgrund des Abbauprodukts Kalomel vorhanden und nachweisbar (siehe **Abbildung 4**), die auch ein Signal bei 1009 cm⁻¹ aus dem Gips enthält, auf den die Pigmente aufgetragen wurden.



Abbildung 4 Raman-Spektren von Zinnoberpigment in gutem Zustand und mit Anzeichen von Degradation.

Viele der vergoldeten Teile der Verzierungen haben unter dem Verfall gelitten und sind nicht mehr so zahlreich vorhanden, so dass eine In-situ-Analyse oft die einzige Möglichkeit ist, diese begrenzten (und oft schwer zugänglichen) Probenbereiche zu

charakterisieren [3]. Schwarze Bereiche in den Gewölben in der Nähe der Vergoldung weisen auf Zinnoxide hin, was darauf schließen lässt, dass bei der Vergoldung Zinnfolie anstelle von Gold verwendet wurde, vielleicht bei späteren Restaurierungen.

FAZIT

Tragbare Raman-Spektroskopie ist ein unschätzbares Hilfsmittel bei der Untersuchung archäologischer Stätten, da sie eine Analyse an Ort und Stelle ermöglicht, wodurch die negativen Auswirkungen solcher Studien auf wichtige Kulturstätten minimiert werden. Die Flexibilität des Einsatzes einer faseroptischen Sonde und eines auf einem Stativ montierten Videomikroskops in Verbindung mit einem leichten Gerät verringert die Notwendigkeit von Probenahmen und erhöht die Möglichkeit, repräsentative Messungen auf teilweise sehr großen

Probenflächen durchzuführen. Da die Laserleistung auf niedrige Werte eingestellt werden kann, sind Flexibilität und Kontrolle bei der Arbeit mit schwierigen dunklen Pigmentproben gegeben. Der Informationsgehalt der Raman-Spektroskopie trägt dazu bei, die beim Bau und bei der Restaurierung wichtiger archäologischer Stätten verwendeten Materialien besser zu untersuchen und den stattfindenden Verfall zu verstehen, was die Konservierungs- und Restaurierungsarbeiten erleichtert.

ANERKENNUNGEN

Wir danken den Gruppen, deren Arbeit hier hervorgehoben wird, für die gemeinsame Nutzung ihrer Forschungsergebnisse. Außerdem danken wir Prof. Antonio Hernanz von der Universidad Nacional

de Educación a Distancia in Madrid, Prof. María José Ayora Canada von der Universidad de Jaén und Arturo Prudencio von Microbeam.

REFERENZEN

1. "Spektroskopische Charakterisierung von Krusten, die mit prähistorischen Malereien überlagert sind, die in Freiluft-Felskunstunterkünften aufbewahrt werden", A. Hernanz et al., J. Raman Spectrosc., 2014 45(11), 1236-1243. doi 10.1002/jrs.4535
2. „In situ nichtinvasive Raman-Mikrospektroskopische Untersuchung polychromer Stuckarbeiten in der Alhambra“, A. Dominguez-Vidal, MJ de la Torre-López, R. Rubio-Domene, MJ Ayora-Canada, Analyst, 2012, 137(24), 5763-9. doi: 10.1039/c2an36027f.
3. „Gold in der Alhambra: Untersuchung von Materialien, Technologien und Fäulnisprozessen bei dekorativen vergoldeten Stuckarbeiten“, MJ de la Torre-López, A. Dominguez-Vidal, MJ Campos-Sunol, R. Rubio-Domene, U. Schade und MJ Ayora-Canada, J. Raman Spectrosc., 2014, 45(11), 1052-1058. doi 10.1002/jrs.4454

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



i-Raman Plus 785H Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman® Plus 785H ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektrometertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 785H verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ® und der Identifikationssoftware BWID® verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.



Probennahmekopf für Raman-System mit Videomikroskop (785 nm)

Probennahmekopf für Raman-System mit Videomikroskop zur Verwendung mit Raman-Sonden von B&W Tek für Labor und Industrie. Mit koaxialer LED-Beleuchtung für die Zielausrichtung und Videokamera für die Probenbetrachtung. Kompatibel mit Standard-Mikroskopobjektiven. Sonde ist nicht enthalten und separat erhältlich. Objektivlinse ist nicht enthalten und ist separat erhältlich. 785 nm-Konfiguration.

