

Methodenreihe des Zentrallabors im BLfD

Teil 11: Energiedispersive Analytik im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX)

Eine wirklich minimalistische Methodencharakteristik

Geben wir uns keinen Illusionen hin: Die Fülle und Qualität der heute im Internet vorgehaltenen Texte zum Thema Rasterelektronenmikroskopie können wir hier nicht übertreffen, ganz zu schweigen von den dort flankierend angebotenen, multimedialen Veranschaulichungen mit fleißig rieselnden Elektronen und eindrucksvoll blitzenden Röntgenstrahlen. Deshalb, sehr kurz und minimalistisch Folgendes: ~ in Rasterelektronenmikroskop (abgekürzt REM, oder im Englischen: SEM) „µ/2, a., ähnlich wie ± Z-|«.° @P ¶|@²³

hoch aufgelöste, stark vergrößerte Ansichten winziger Objektdetails. Das Bildergebnis erscheint zwar nur in Schwarz-Weiß, es gerät jedoch von vorne bis hinten scharf und ungemein kontrastreich.

Die bei der Bilderzeugung und Bildauswertung zum Einsatz kommenden Elektronen sind schnell und energiereich. Sie erzeugen deshalb beim Kontakt mit dem Objekt quasi nebenbei materialspezifische Röntgenstrahlung (mit je nach chemischem Element unterschiedlicher Wellenlänge). Dank dieser freundlich-mitteilsamen Röntgenstrahlung erfährt der Operator die zum jeweils betrachteten, kleinräumigen Bildausschnitt exakt passende, elementchemische Zusammensetzung. Aus der

Perspektive unserer analytischen Eltern und Großeltern einfach wunderbar und neiderregend!

Der denkmalpflegerische Nutzwert einer mikroskopisch-kleinteiligen Betrachtung

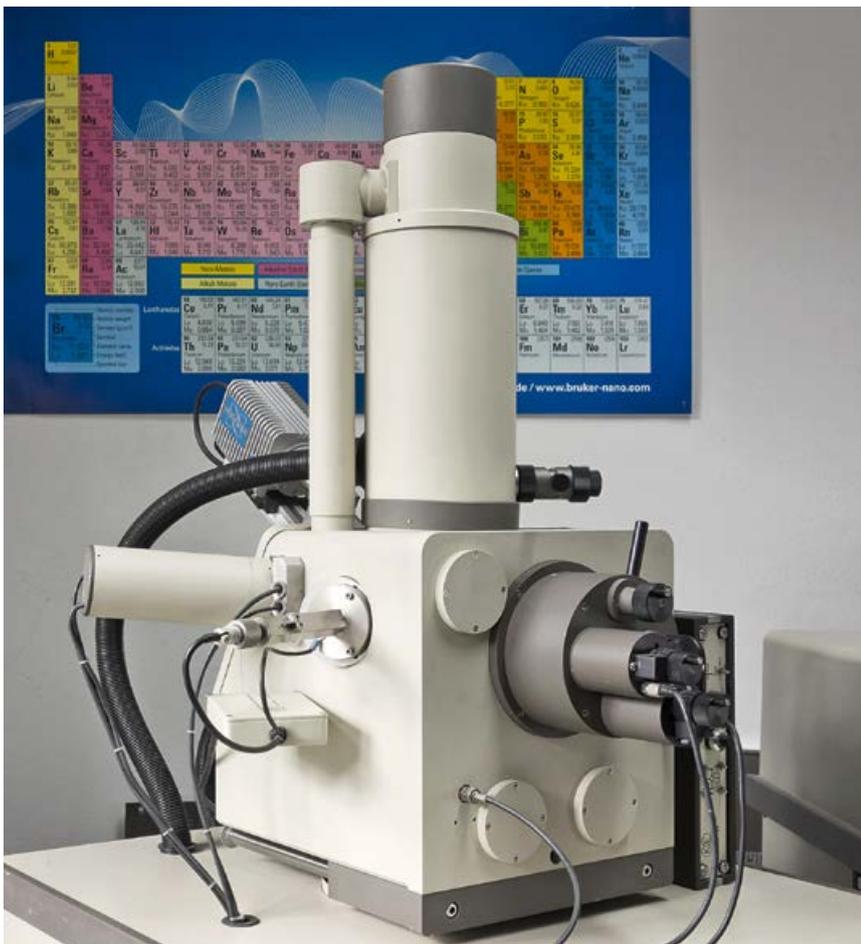
Denkmalpfleger verstehen sich in erster Linie als Vor-Ort-Bewahrer prominenter dinglicher Spuren, die – meist vergangenes – menschliches Leben und Selbstverständnis dokumentieren. Im Regelfall sind derartige Spuren für jedermann mit bloßem Auge erkennbar, in geradezu trivialer Weise öffentlich und präsent. Aus diesem Grund wird die Denkmalpflege, keinesfalls völlig zu Unrecht, gerne mit der Erhaltung von möglichst großen, ansehnlichen Gebäuden, auf Fernwirkung zielenden Monumenten und als urig empfundenen Landschaften gleichgesetzt.

Im entgegengesetzten Extrem finden sich ultrakleine, ubiquitäre Spuren menschlichen Handelns, die vielstimmig und geradezu schwatzhaft ebenfalls vom Wirken vergangener menschlicher Existenz zeugen, jedoch aufgrund ihrer Multiplizität nicht in ihrer Gesamtheit erhalten werden müssen. Zu diesen Spuren zählt beispielsweise das millionste Autoreifenabrieb-Gummiwürstchen an einer denkmalgeschützten Kirchenfassade. Trotzdem erzählt uns jedes einzelne dieser Gummiteilchen, im Chor mit seinen Millionen rabenschwarzen Kameraden, eine zutiefst deprimierende Geschichte von der autogerechten Innenstadt.

Anwendungsbeispiele

Als im Gegensatz zum Reifengummitelchen positiv Zeugnis ablegendes Partikelchen könnte man hingegen ein Platinblattmetall-Schüppchen vom Sternenhimmel der Walhalla anführen. Durch seine bloße Existenz belegt es auf originelle Weise die Jetset-Qualitäten des auch in Russland aktiven Architekten Leo von Klenze (1784–1864).

Das ortsgleiche Vorkommen von Quecksilber und Silber auf der Ober-



Der Turm des Rasterelektronenmikroskopes im Zentrallabor. Ein – hier nicht mit abgebildeter – großflächiger Schriftzug auf dem Steuerschrank des Mikroskopes verkündet noch ein stolzes „Made in West Germany“. Er markiert somit ein Qualitätsprodukt aus vergangener Zeit, signalisiert jedoch mittlerweile, sozusagen im selben Atemzug, einen sich abzeichnenden Investitionsbedarf. (Foto: BLfD Zentrallabor, Christian Gruber)



Blick auf den befüllten Probenstisch in der Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskopes (Foto: BLfD Zentrallabor, Christian Gruber)

Anforderungen an das Probenmaterial

Grundsätzlich kann fast jeder Feststoff im Rasterelektronenmikroskop des Zentrallabors des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege untersucht werden. Durch das für die Elektronen-Bildgebung erforderliche Hochvakuum können sich in Einzelfällen Probleme ergeben, wenn beispielsweise eine Probe Substanz ausgast oder sich womöglich im Vakuum zu verformen droht. Für eine optimale Bildqualität kann es von Vorteil sein, die elektrische Leitfähigkeit der Objektoberfläche zu erhöhen, sodass die bildgebenden Elektronen abfließen können und nicht etwa störende Aufladungseffekte verursachen. Zu diesem Zweck werden üblicherweise extrem dünne Gold- oder Kohlenstoffschichten aufgebracht. Moderne Raster-

elektronenmikroskope kommen jedoch bei vielen Anwendungen ohne jegliche Oberflächen-Leitfähigkeitsverbesserung aus, sodass die Analyse kleiner Objekte gelegentlich auch als Ganzes, ohne Probenahme, zerstörungsfrei direkt in der Vakuumkammer des Rasterelektronenmikroskopes ausgeführt werden kann.

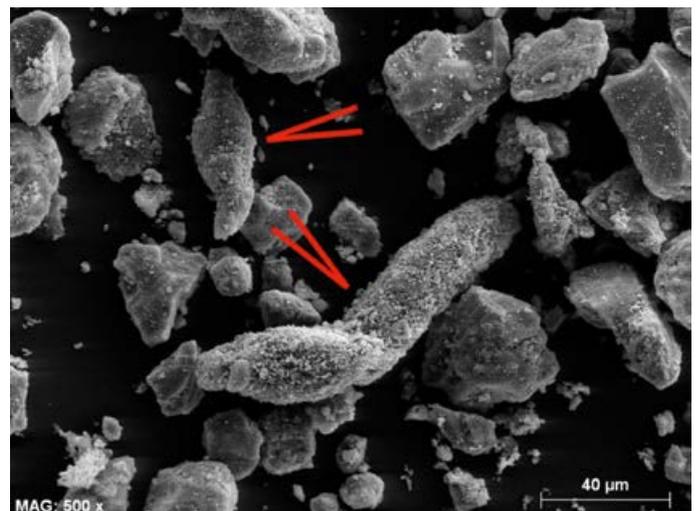
Zusammenfassende Wertung

Das zu einem erheblichen Anteil mikroanalytisch arbeitende Zentrallabor geht in erster Linie den eher diffusen, kleinteiligen Denkmaleigenschaften nach, die erst in ihrer Summenwirkung und Interpretation zur praktischen Denkmalpflege beitragen. Diese Eigenschaften sind in der Regel nur mit technischen Hilfsmitteln auffindbar und auslesbar.

fläche der Kupferblech-Kaiserfigur am Nürnberger „Männleinlaufen“ erwies sich in analoger Weise als geeignet, die als handwerkliche Spezialität bekannte Tätigkeit eines namentlich bekannten Handwerkers zu beweisen: Der betreffende Herr genoss im 16. Jahrhundert das Privileg einer Einzelerlaubnis zur Amalgam-Hartversilberung.

Nach wie vor gilt das klassische Lichtmikroskop als primäres Auffindungs- und Charakterisierungsinstrument für kleinteilige Materialeigenschaften. In vielen Fällen reicht allerdings der visuelle mikroskopische Bildeindruck alleine nicht zur Materialidentifikation aus. So kann ein vermeintlich „sargdeckelähnlicher“ Kristallhabitus genauso in die Irre führen wie eine liebevoll im altherwürdigen Chemikerstil auf dem Objektträger ausgeführte, mikroanalytische Tüpfelreaktion. Die hier vorgestellte Energiedispersive Analytik im Rasterelektronenmikroskop ist heute meist die erste und auch schlichtweg bessere Wahl bei der punktgenauen mikroskopischen Materialcharakterisierung im Hinblick auf die chemische Elementzusammensetzung. Die Röntgenspektren der unterschiedlichen chemischen Elemente unterschieden sich deutlich voneinander, sodass das Risiko einer Fehlinterpretation, beispielsweise im Vergleich zur mikrochemischen Tüpfelreaktion, verschwindend gering ausfällt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Reifengummiabriebteilchen von der Oberfläche eines Denkmals an der Prinzregentenstraße in München (BLfD, Zentrallabor, Christian Gruber)



Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Metallfadens aus einer archäologischen Textilprobe. Methodentypische große Tiefenschärfe und hoher Kontrast, sehr nützlich bei der denkmalpflegerischen Spurensuche (BLfD, Zentrallabor, Christian Gruber)



Natürlich muss nicht jedes winzige Merkmal auch tatsächlich der Beachtung und Interpretation wert sein. Es gilt aus der Fülle mikroskopischer Vielteiligkeit die jeweils interessierenden Informationen herauszufiltern und den Rest tapfer auszublenden. Ansonsten würde die Gefahr eines Informationsinfarkts bestehen. Ein altbekannter Analytikerwitz bringt diese Problematik wie folgt auf den Punkt: „Ein eigenes Rasterelektronenmikroskop braucht man ja im Grunde nicht. Es reicht völlig aus, das – aus sich heraus ohnehin nicht verständliche –

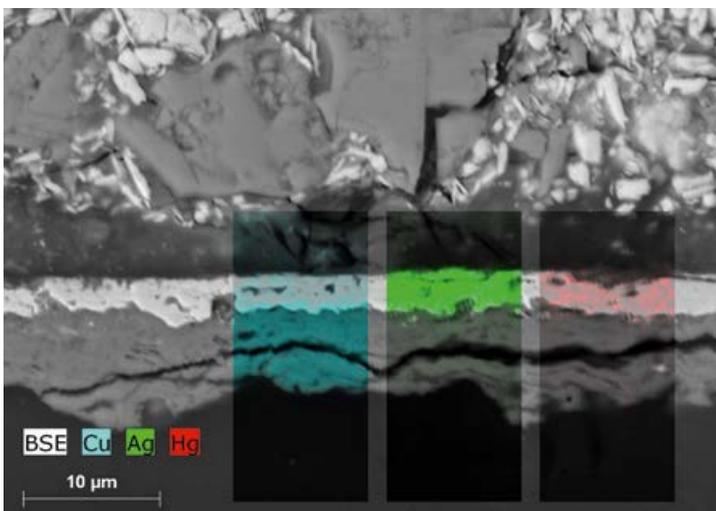
rasterelektronenmikroskopische Foto eines Kollegen zu nutzen und es mit einer neuen, thematisch angepassten Bildunterschrift zu hinterlegen!“

In Analogie zur Naturgeschichte – man denke nur an die von Christian Ehrenberg erkannten, gebirgsbildenden Eigenschaften bestimmter Mikroorganismen – kann die Analytik, wie an den obigen Beispielen ersichtlich, aus der mikroskopischen Perspektive heraus wesentliche Ergebnisse, Einsichten und Perspektiven beisteuern, die auf anderen Wegen nicht zugänglich wä-

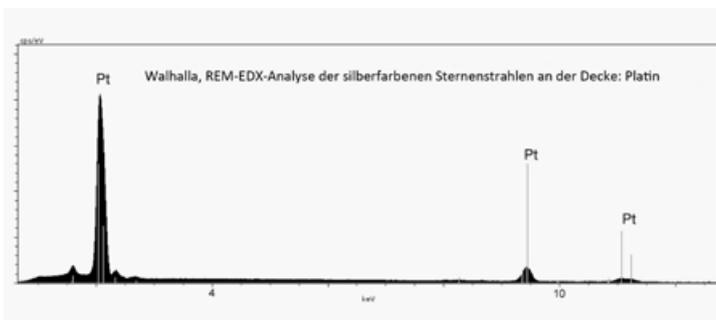
ren. Die Rasterelektronenmikroskop-Analytik ist das Paradebeispiel für eine mikroskopische Herangehensweise, das Gerät ist das wichtigste „Arbeitspferd“ im Zentrallabor – mit einem dementsprechend hohen Auslastungsgrad. Gerade bei den erfahrungsgemäß kleinen und bei nüchterner Betrachtung einfach schmutzigen Proben aus der Denkmalpflege kann sie ihre Stärken ausspielen. Das Spektrum der Einsatzmöglichkeiten umfasst die punktgenaue Analyse von komplexen Malschichtabfolgen in Querschliffen, die Analyse winziger Spuren von Pigmenten, die Identifikation von Blattmetallen, aber auch von klassischen Gussmaterialien wie Bronze und Messing. Korrosionsprodukte lassen sich genauso untersuchen wie die allgegenwärtigen Mauersalze, Schwermetalle aller Art sind leicht dingfest zu machen. Nicht zu unterschätzen ist auch die rein bildliche Kontrastierung, die dem Lichtmikroskop in Sachen Auflösung und Detailschärfe überlegen sein kann.

Böse Zungen behaupten, die heute vorherrschende Präferenz für eine lediglich bildgebende rasterelektronenmikroskopische Darstellung sei neuzeitlichen Defiziten bei der Bedienung des klassischen Lichtmikroskopes und der Unkenntnis seiner Kontrastierungsmöglichkeiten geschuldet. Kulturpessimismus? Ja und nein. Auch die Wissenschaftler an der ehrwürdigen Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich befassen sich heutzutage mit der Entwicklung von Smartphone-Mikroskopen, ein Fraunhofer-Institut stellt sogar eine Lebensmittel-Schadstoffanalytik per Handy in Aussicht. Nicht nur in der bildenden Kunst gibt es demnach zeittypische Stile, überspannte Erwartungen und Modeerscheinungen – gleiches gilt selbstverständlich auch für die Analytik.

Die oben erwähnten Anwendungsbeispiele belegen jedoch die Tatsache, dass die REM-EDX-Analyse kleinteilig verstreuter materieller Spuren auf Denkmälern von erheblicher praktischer Bedeutung sein kann. Last but not least kann die bloße Existenz derartiger Spuren als ultimative Begründung für den von der Denkmalpflege regelmäßig geforderten, umfassenden Substanzerhalt dienen, beispielsweise im Falle von älteren Malschichten.



REM-EDX-Analysenergebnis zum sog. Männleinlaufen an der Frauenkirche in Nürnberg. Querschliff durch eine Materialprobe von der Kaiserfigur. Auf dem Grundmaterial (Kupferblech, türkis) folgt eine hell-metallisch erscheinende, dichte Schicht, die ortsgleich Silber (hellgrün) und Quecksilber (rot) enthält. Diese Schicht ist somit als Silberamalgam zu interpretieren und beweist den Einsatz einer – in Bayern seltenen – Feuerversilberung. Bei diesem Verfahren wurden Silber und Quecksilber zu einer Paste verrührt und auf das Objekt aufgetragen. Anschließend verdampfte man das Quecksilber mit Hilfe einer Flamme. Zurück blieb eine massive, polierfähige Schicht aus Hartsilber. (Analyse: BLfD, Zentrallabor, Christian Gruber)



Überraschendes REM-EDX Analysenergebnis zum Material der silberfarbenen Sterne am symbolischen Himmel der Walhalla (Baujahr 1843) – Platin(!)-Blattmetall. Dieser spektakuläre Befund illustriert die geringe Wertschätzung, welche man zu Zeiten Leo von Klenzes in Russland dem Platin entgegenbrachte. Es ist plausibel anzunehmen, dass Klenze in Zusammenhang mit seinen Bauaktivitäten in Russland auf das damals erstaunlich wenig geliebte, jedoch für die Walhalla sehr gut brauchbare Platin aufmerksam gemacht wurde. (Analyse: BLfD, Zentrallabor, Christian Gruber)