

Neues vom Berliner Goldhut: Materialanalysen mit Synchrotronstrahlung

Martin Radtke / Uwe Reinholz / Erik Strub / Hermann Born

Zusammenfassung:

Im November 2006 wurde am Strahlrohr der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung für harte Röntgenstrahlung (BAMline) am Berliner Elektronenspeicherring (BESSY) das Material des in Berlin befindlichen bronzezeitlichen Goldhuts untersucht. Ziel der Messungen war die Bestimmung der Goldzusammensetzung und die Identifizierung der auf dem Goldkegel vorliegenden unterschiedlichen Verfärbungen. Die Gehalte der Elemente Gold, Silber, Kupfer und Zinn wurden quantitativ ermittelt. Es ergaben sich signifikante Materialunterschiede zwischen patinierten und nicht patinierten Zierzonen des Kegels, die möglicherweise auf eine rezente Reinigung vor dem Erwerb des Objektes für das Berliner Museum für Vor- und Frühgeschichte 1996 zurückzuführen sind. Aber auch eine künstliche Abreicherung von Kupfer und Silber zur Erzielung einer satt goldenen Oberfläche in prähistorischer Zeit kann nicht ausgeschlossen werden. Zwei Arten von Patina wurden festgestellt: rote Flecken bestehen aus Eisen und Mangan, schwarze Ablagerungen enthalten zusätzlich Kupfer.

Abstract:

In November 2006 the material of the Berlin „Gold Hat“ was analysed at the hard x-ray beamline of the BAM Federal Institute for Materials Research and Testing (BAMline) at the Berlin electron storage ring (BESSY). Measurements were taken in order to determine the composition of the gold and to identify the origin of discolorations. The contents of the elements gold, silver, copper and tin were quantified. Results showed significant differences in the material composition of decorated zones with and without patina. These can have possibly been caused by a recent cleaning before the acquisition of the gold hat for the Museum for Pre- and Early History in Berlin, but a prehistoric artificial enrichment with copper and tin – to produce a luscious golden surface – can't be excluded. Two variants of patina were identified: red stains containing iron and manganese, and black ones with additional copper.

Einleitung

Die Kenntnis über die chemische Zusammensetzung von Kunst- und Kulturgütern macht Informationen verfügbar, die nicht aus kunsthistorischen Untersuchungen gewonnen werden können. Durch Verbesserung der analytischen Methoden, insbesondere der Röntgentechniken, ist es möglich, fragile und kostbare Gegenstände zerstörungs- und berührungsfrei zu untersuchen¹. Die BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin hat eine lange Tradition der Zusammenarbeit mit Museen und Sammlungen bei der zerstörungsfreien Untersu-

chung von Kunst- und Kulturgütern. Neuere Beispiele hierfür sind die Untersuchung von Gips-Statuen mit dreidimensionalen Computermikrotomographie (3D- μ CT)², die Untersuchung der Patina einer altorientalischen Goldschale mittels protoneninduzierter Röntgenemission im externen Strahl (EB-PIXE)³ und die Analyse des Goldfundes von Hiddensee durch Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Synchrotronstrahlung (Sy-RFA)⁴.

Am 18. November 2006 wurde am Strahlrohr der BAM für harte Röntgenstrahlung (BAMline⁵) am Berliner Elektronenspeicherring (BESSY) der bron-

¹ A. Denker/O. Hahn/B. Kanngiesser/W. Malzer/S. Merchel/M. Radtke/S. Rohrs, Chemistry of arts – non-destructive analysis of artistic and cultural heritage objects. *Materialprüfung* 45, 2003, 485–503.

² A. Badde/B. Illerhaus, Three dimensional computerized microtomography in the analysis of sculpture. *Scanning* 30, 2008, 16–26.

³ M. Radtke/U. Reinholz/S. Merchel, Rote Flecken auf Gold – Analyse mittels EB-Pixe. In: H. Born/E. Völling, *Gold im Alten Orient. Nachrichten aus dem Martin von Wagner Museum der*

Universität Würzburg Bd. 8 (Würzburg 2006) 85–89.

⁴ B. Ambruster/H. Eilbracht/A. Grüger/M. Radtke/H. Riesemeier/I. Reiche, The Vikings in Berlin. *SyXRF-analyses of the Hiddensee gold jewellery*. *BESSY Highlights 2004 (Berlin 2005)* 32–33.

⁵ W. Görner/M. Eichelbaum/R. Matschat/K. Rademann/M. Radtke/U. Reinholz/H. Riesemeier, Non-destructive investigation of composition, chemical properties and structure of materials by synchrotron radiation. *Insight* 48, 2006, 540–544.



Abb. 1: Der Goldhut mit Angabe der Messzonen 1, 6 und 7. Foto C. Plamp/H. Born.

zeitliche Goldhut des Museums für Vor- und Frühgeschichte⁶ aufwendig untersucht, um die Goldzusammensetzung zu analysieren und die im unteren Teil des Goldhutes (Kalotte und Krempe) befindlichen Ablagerungen (Patina) zu identifizieren (Abb. 1). Der nahezu 0,75 m hohe und fast 0,5 kg schwere spätbronzezeitliche Goldblechkegel unbekanntes Fundorts ist flächendeckend mit Ornamenten und Symbolen in horizontalen Zonen verziert. Er stammt vermutlich von einem Fundort in Süd-Deutschland.

Das Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

von festen, pulverförmigen und flüssigen Proben. Das Messprinzip der RFA basiert darauf, dass durch die Primärstrahlung einer Röntgenquelle eine Probe zur Aussendung von sekundärer Strahlung, der so genannten Röntgenfluoreszenzstrahlung, angeregt wird (Abb. 2). Die sekundäre Strahlung wird von einem Detektor gemessen und, nach Umwandlung in ein digitales Signal, in ein Spektrum (Abb. 3) eingeordnet. Da die Anzahl und die Anordnung der Elektronen (auf z. B. K-, L- Elektronenschalen) für jedes chemische Element verschieden sind, ist die Energie, die bei diesem Prozess in Form von Röntgenquanten abgestrahlt wird, ebenfalls spezifisch für ein Element. Die RFA liefert zuerst qualitative Informationen darüber, welche chemischen Elemente sich in der untersuchten Probe befinden. Eine quantitative Analyse ist möglich, da die Intensität der ausgesandten Strahlung ein Maß für die in der Probe vorhandene Menge eines chemischen Elements ist. Die Analyse mittels Röntgenfluoreszenz bietet folgende Vorteile:

1. Das Verfahren ist zerstörungsfrei.
2. Es benötigt keine oder nur geringe Probenpräparation. Zur verlässlichen Quantifizierung ist lediglich eine möglichst glatte Oberfläche im Bereich des Messflecks, im vorliegenden Fall von Flächen kleiner als 0,15 mm², nötig.
3. Die RFA ist ein Multielementverfahren, bei dem mit einem energiedispersiven Detektor unter Luftatmosphäre alle Elemente schwerer als Silizium gleichzeitig bestimmt werden können.
4. Durch kleine Strahlflecken der Anregungsstrahlung können lokal inhomogene Verteilungen bestimmt werden.
5. Die Quantifizierung kann mit Reinelementstandards durchgeführt werden. Es werden keine Proben ähnlicher Zusammensetzung als Standardproben benötigt.

Ein weiteres wichtiges Merkmal, insbesondere beim Vergleich mit anderen Methoden, ist die Informationstiefe, d.h. die maximale Tiefe, aus der noch Informationen aus der Probe detektiert werden können. Sie wird durch die Eindringtiefe der anregenden Strahlung und die Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe bestimmt. Da die Energie der Fluoreszenzstrahlung in der Probe bestimmt. Da die Energie der Fluoreszenzstrahlung

⁶ H. Born, Nachtrag zu den Gutachten über einen bronzezeitlichen Goldblechkegel (Berliner Goldhut). In: W. Menghin, Der Berliner Goldhut und die goldenen Kalendarien der alteuropäischen Bronzezeit. Acta Praehist. et Arch. 32, 2000, 104–106; ders., Herstellungstechnische Voruntersuchungen am Berliner Goldhut. In: Gold und Kult der Bronzezeit. Ausstellungskatalog

des Germanischen Nationalmuseums Nürnberg (Nürnberg 2003) 87–97; W. Menghin, Der Berliner Goldhut und die goldenen Kalendarien der alteuropäischen Bronzezeit. Acta Praehist. et Arch. 32, 2000, 31–108; ders., Zahlensymbolik und digitales Rechensystem in der Ornamentik der bronzezeitlichen Goldhüte. Acta Praehist. et Arch. 40, 2008, 157–169.

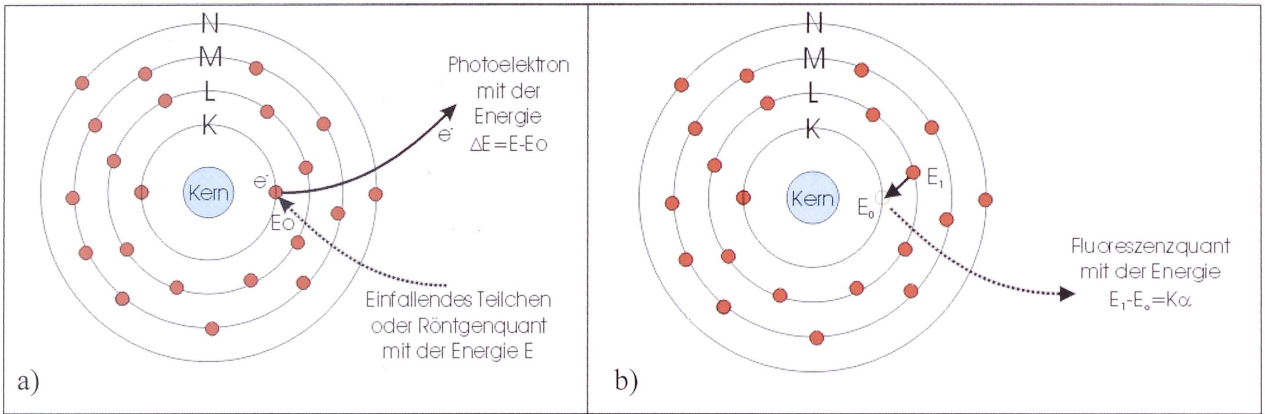


Abb. 2: Das Prinzip der Fluoreszenzanalyse: a) Photoelektrische Absorption: Die anregende Strahlung entfernt zuerst ein Elektron aus einer der inneren Schalen. b) Entstehung der Fluoreszenzstrahlung: Die so entstandene Lücke wird danach durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz als Fluoreszenzquant abgegeben wird. Je nach Position der Lücke und Ursprung des auffüllenden Elektrons unterscheidet man verschiedene Serien. Das Auffüllen eines Lochs in der K-Schale durch ein Elektron aus der L Schale ist der wahrscheinlichste Prozess und die entstandene Fluoreszenzstrahlung wird als $K\alpha$ Strahlung bezeichnet. Welche Schale angeregt werden kann, hängt von der Energie der einfallenden Strahlung ab. Grafik M. Radtke.

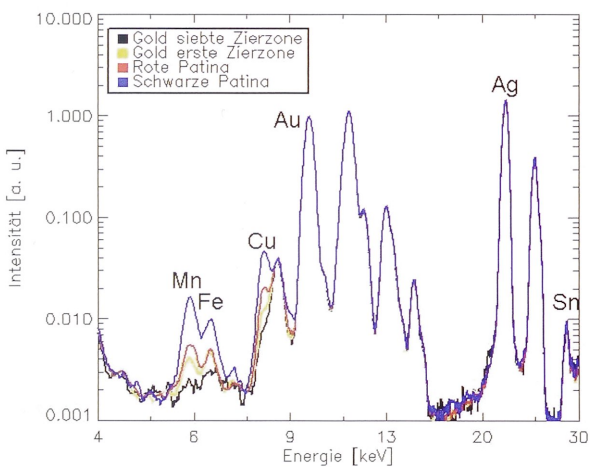


Abb. 3: Typische am Berliner Goldhut gemessene Spektren. Gekennzeichnet sind die für die Quantifizierung benutzten Peaks für Kupfer (K-Serie), Gold (L-Serie), Silber (K-Serie) und Zinn (K-Serie). Die Elemente Mangan und Eisen sind ein Hinweis darauf, dass Patina getroffen wurde. Grafik M. Radtke

reszenzstrahlung elementabhängig ist, ist auch die Informationstiefe vom betrachteten Element abhängig. Bei den hier vorliegenden Bedingungen ergeben sich Informationstiefen von ca. 2 μm für Kupfer, 4 μm für Silber, 6 μm für Zinn und 3 μm für Gold. Im Vergleich zur Anregung mit Elektronen oder Protonen ist die Nutzung von Röntgenstrahlung und be-

sonders von Synchrotronstrahlung gerade bei der Untersuchung von schweren Elementen vorteilhaft. Dies beruht vor allem darauf, dass der Wirkungsquerschnitt für Fluoreszenz, also die Wahrscheinlichkeit, ein Fluoreszenzereignis auszulösen, für den Fall der Röntgenstrahlung mit zunehmender Ordnungszahl zunimmt, während sie für Protonen- und Elektronenanregung abnimmt. Prinzipielle Darstellungen zur Röntgenfluoreszenz finden sich bei Claisse⁷ und van Grieken⁸.

Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronstrahlung ist, wie das sichtbare Licht, eine Form der elektromagnetischen Strahlung. Sie entsteht bei der Beschleunigung von energiereichen geladenen Teilchen wie zum Beispiel Elektronen, die durch magnetische Felder auf eine Kreisbahn gezwungen werden, auf der sie nahezu Lichtgeschwindigkeit erreichen können. Jedes Elektron strahlt dabei in seine aktuelle Flugrichtung tangential zur Kreisbahn Energie ab, die so genannte Synchrotronstrahlung. Anfangs wurde diese als lästiger Nebeneffekt betrachtet, der Abschirmungen notwendig machte. Heute werden spezielle Speicherringe gebaut, um diese Strahlung gezielt für Anwendungen zu erzeugen.

Speicherringe sind die z. Z. modernsten und hellsten Strahlungsquellen für Röntgenstrahlung. Prinzipiell

⁷ F. Claisse, Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis (London 1982).

⁸ R. E. van Grieken/A. A. Markowicz (ed.), Handbook of X-ray spectrometry (New York 1993).

unterscheidet man drei Arten; Synchrotrone der ersten Generation wurden ursprünglich für Teilchenphysik errichtet und die Synchrotronstrahlung nur parasitär genutzt, Anlagen der zweiten Generation sind für die Nutzung der Synchrotronstrahlung optimiert. Moderne Speicherringe der dritten Generation schließlich bieten die Möglichkeit, „insertion devices“ einzusetzen. Dies sind Magnetstrukturen, welche die Erzeugung besonders brillanter oder hochenergetischer Strahlung ermöglichen.

Synchrotronstrahlung ist bezüglich vieler Eigenschaften herkömmlichen Röntgenstrahlungsquellen überlegen. Die für die Nutzung zur RFA relevantesten sind dabei ihre hohe Intensität und Fokussierbarkeit (zusammenfassend auch als Brillanz bezeichnet). Der Streuuntergrund wird zudem durch Ausnutzung der linearen Polarisierung der Strahlung reduziert. Hohe Brillanz und Polarisierung führen zur hohen Sensitivität der Sy-RFA. Dies ist vor allen Dingen für Objekte erforderlich, bei denen nur geringe Probenmengen zur Verfügung stehen, oder wenn es um Spurenelementanalyse geht. Eine Übersicht zu den Eigenschaften und der Anwendungen von Synchrotronstrahlung findet sich bei Iida⁹.

Messungen an der BAMline

Die RFA-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlungsanregung wurden am Strahlrohr der BAM bei BESSY durchgeführt. An der BAMline entsteht hochenergetische Synchrotronstrahlung im Wellenlängenschieber und wird danach entweder als polychromatische Strahlung genutzt oder wahlweise mit einem W/Si-Doppelmultilayer-(DMM) und/oder Si(111)-Doppelkristallmonochromator (DCM) monochromatisiert. Der Vorteil des DMMs besteht darin, dass er eine höhere Anregungsintensität liefert, allerdings auf Kosten der Energieauflösung. Bei RFA-Messungen stellt die Energieauflösung der anregenden Strahlung aber im Allgemeinen keine Einschränkung dar. Durch Einsatz entsprechender Optiken können Strahlfleckgrößen zwischen $(80 \times 15) \text{ mm}^2$ und $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$ erzeugt werden¹⁰. Der prinzipielle Aufbau des Strahlrohrs kann schematisch wiedergegeben werden (Abb. 4).

Die Proben oder das Objekt werden in einem typischen Sy-RFA-Aufbau (im Winkel von 45° relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung) auf einem

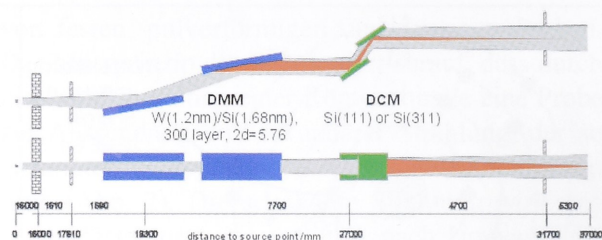


Abb. 4: Der prinzipielle Aufbau der BAMline. Nach der Erzeugung der Synchrotronstrahlung im 7-Tesla-Wellenlängenschieber wird die Strahlung für Sy-RFA Messungen im DMM monochromatisiert, d.h. die gewünschte Anregungsenergie ausgewählt. Mit einem Blendsystem direkt vor der Probe wird der Strahl auf die gewünschte Größe eingestellt. Durch die Nutzung des Wellenlängenschiebers ist das Anregungsspektrum im Vergleich zum Ablenkermagneten zu höheren Energien verschoben. Deshalb können auch schwere Elemente mit der effizienteren K-Schalen-Anregung gemessen werden. Grafik aus Ref. 1.

motorisierten xyz-Probenmanipulator an Luft montiert. Ein so genanntes Long-Distance-Mikroskop und ein Videosystem dienen zur detaillierten Auswahl der Analysenpunkte und der Überwachung der Probe während der Messung. Die von der Probe ausgestrahlte Fluoreszenzstrahlung wird mit Halbleiterdetektoren (Si(Li) und/oder HPGe) energiedispersiv detektiert.

Die Messungen am Berliner Goldhut wurden bei einer Anregungsenergie von 32 keV, also oberhalb der Zinn K-Kante, und mit einem Strahlfleck von etwa $(300 \times 500) \mu\text{m}^2$ durchgeführt. Die Monochromatisierung erfolgte mit dem DMM. Die Messzeiten betragen 300 s pro Punkt. Der Nachweis der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit einem Germanium Halbleiterdetektor. Der Goldhut wurde in aufrechter Position auf einem voll motorisierten Probenstisch montiert und vermessen (Abb. 5), aufgrund seiner Größe musste die grobe Positionierung der Probenstellen teilweise per Hand erfolgen. Die Messpunkte wurden durch Mikroskopaufnahmen dokumentiert. Insgesamt wurden Spektren an 23 Messpunkten aufgenommen. Um die Messungen quantifizieren zu können, wurden für die Kalibrierung zusätzlich Spektren für die Elemente Au, Ag, Cu und Sn an Reinelementen aufgenommen.

⁹ A. Iida, Instrumentation for μ -XRF at synchrotron sources. In: K. H. A. Janssens/F. C. V. Adams/A. Rindby, Microscopic X-ray fluorescence analysis (Chichester 2000) 117–154.

¹⁰ E. Strub/M. Radtke/U. Reinholz/H. Riesemeier/E. Reznikova, Measurements with Compound Refractive Lenses at the "BAM-line". Nuclear Instruments and Methods B 266, 2008, 2165.



Abb. 5: Der Goldhut im RFA Messaufbau an der BAM-line in Berlin-Adlershof. Die Montage des Objektes auf einem motorisierten xyz-Tisch. Der Strahl fällt auf dem Bild von rechts kommend auf die Probe. Die Auswahl der Messpunkte erfolgte mit dem Mikroskop, die Detektion der charakteristischen Strahlung mit einem Reinstgermanium Halbleitdetektor. Foto H. Born.

Quantifizierung

Die Auswertung der Spektren erfolgte im ersten Schritt mit dem Programm AXIL das von der IAEA kostenlos zur Verfügung gestellt wird¹¹. Dieses Programm bietet Funktionen zur Bestimmung des Untergrunds und der Peakinhalte N_i für jedes Element i an. Diese Peakinhalte werden dann auf die gemessene Anregungsintensität und auf Totzeitverluste des Detektors normiert. Die eigentliche Quantifizierung besteht aus der Umrechnung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten N_i in Elementgehalte C_i . Erschwert wird diese Aufgabe dadurch, dass durch so genannte Sekundär- oder Interelementeffekte die gemessene Intensität für das Element i von allen anderen in der Probe vorhandenen Elemente abhängt. Dies kann zum einen durch Selbstabsorption in der Probe geschehen (ein Fluoreszenzquant wird absorbiert bevor es die Oberfläche erreicht) oder durch sekundäre Fluoreszenz (ein Fluoreszenzquant des

Elements i regt ein Atom des Elements j zur Fluoreszenz an). Diese Effekte müssen rechnerisch korrigiert werden. Die Berechnungen erfolgten im Vergleich mit dicken Reinelementstandards mit dem Programm SNRLXRF¹². So werden Einflüsse des Detektors und Unsicherheiten in den zur Berechnung verwendeten Parametern weitgehend kompensiert¹³. Der Vorteil dieses Verfahrens ist eine hohe Genauigkeit, ohne die Notwendigkeit, probenangepasste Standards zu verwenden.

Ergebnisse und Interpretation

In den Tabellen (Abb. 6; 7) sind die Messpunkte, die gemessenen Fluoreszenzintensitäten und die daraus berechneten Elementkonzentrationen, aufgeführt. Es müssen drei verschiedene Messbereiche unterschieden werden: 1. Messungen auf dem Gold, 2. Messungen auf der so genannten roten Patina und 3.

| | Mn | Fe | Cu | Ag | Sn | Au | Messpunkt |
|----------|------|------|-------|---------|------|--------|--|
| GOLD1135 | 0 | 317 | 1549 | 659200 | 2548 | 380788 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1140 | 0 | 242 | 761 | 332986 | 1153 | 166223 | Gold: sechste Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1141 | 7 | 16 | 292 | 174173 | 717 | 90178 | Gold: sechste Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1139 | 23 | 261 | 1195 | 553952 | 2075 | 304297 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1133 | 25 | 64 | 405 | 172440 | 793 | 91429 | Gold: siebte Zierzone von unten (Rollpunze) |
| GOLD1137 | 31 | 221 | 1827 | 760240 | 3613 | 453431 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1136 | 35 | 419 | 1496 | 651400 | 3043 | 375253 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1138 | 35 | 334 | 1952 | 699392 | 2962 | 405627 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1134 | 57 | 320 | 2835 | 990532 | 3624 | 647630 | Gold: siebte Zierzone von unten (Kreispunze) |
| GOLD1142 | 90 | 253 | 1873 | 604906 | 3438 | 317281 | Gold: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1131 | 91 | 333 | 731 | 232926 | 1585 | 118090 | Gold: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1144 | 211 | 314 | 1253 | 401769 | 2629 | 195651 | Gold: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1130 | 421 | 369 | 837 | 193464 | 1565 | 95183 | Rote Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1128 | 484 | 661 | 657 | 161523 | 1054 | 75823 | Rote Patina: erste Zierzone von unten |
| GOLD1126 | 587 | 702 | 785 | 235176 | 1749 | 115432 | Rote Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1127 | 626 | 640 | 858 | 232039 | 1549 | 113303 | Rote Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1129 | 666 | 823 | 776 | 215017 | 1352 | 101900 | Rote Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1143 | 742 | 780 | 3006 | 718555 | 4103 | 376398 | Gold: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1123 | 1793 | 1248 | 7908 | 1005513 | 4782 | 521913 | Rote Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1122 | 2653 | 1138 | 9394 | 249208 | 1257 | 109427 | Schwarze Patina neben kleiner Ringpunze / Krempe |
| GOLD1124 | 2762 | 1378 | 8524 | 444632 | 2170 | 214059 | Schwarze Patina: Krempe |
| GOLD1145 | 3385 | 2355 | 4256 | 485860 | 2467 | 223704 | Schwarze Patina: erste Zierzone von unten (Krempe) |
| GOLD1121 | 4125 | 992 | 14287 | 377967 | 2112 | 185700 | Schwarze Patina: erste Zierzone von unten (Kleine Ringpunze über Krempe) |

Abb. 6: Mit AXIL bestimmte Intensitäten für Mn, Fe, Cu, Ag, Sn und Au, sortiert nach Mn Intensitäten.

¹¹ Quantitative X-ray analysis system (QXAS). Distributed by the International Atomic Energy Agency, IAEA (Vienna 1995).

¹² J. Criss, NRLXRF, Naval Research Laboratory Cosmic Program DOD-00065. Naval Research Laboratory (Washington

1977).

¹³ M. Mantler, Quantitative Analysis. In: B. Beckhoff/B. Kanngießler/N. Langhoff/R. Wedell/H. Wolff, Handbook of practical X-ray fluorescence analysis (Berlin 2006) 309–335.

| | Cu - Kupfer | Ag - Silber | Sn - Zinn | Au - Gold |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Gewichtsprozent | Gewichtsprozent | Gewichtsprozent | Gewichtsprozent |
| Gold in 6.ter/7.ter Zierzone | | | | |
| GOLD1141 | 0,18 | 8,60 | 0,11 | 90,95 |
| GOLD1140 | 0,25 | 8,89 | 0,09 | 90,67 |
| GOLD1139 | 0,22 | 8,15 | 0,09 | 91,49 |
| GOLD1136 | 0,22 | 7,81 | 0,11 | 91,82 |
| GOLD1135 | 0,23 | 7,79 | 0,09 | 91,86 |
| GOLD1138 | 0,27 | 7,75 | 0,10 | 91,85 |
| GOLD1137 | 0,22 | 7,56 | 0,11 | 92,08 |
| GOLD1134 | 0,24 | 6,94 | 0,07 | 92,72 |
| | | | | |
| Mittelwert | 0,23 | 7,81 | 0,10 | 91,82 |
| Standardabweichung | 0,02 | 0,21 | 0,01 | 0,21 |
| | | | | |
| Gold in 1.ter Zierzone | | | | |
| GOLD1131 | 0,34 | 8,74 | 0,18 | 90,61 |
| GOLD1142 | 0,33 | 8,48 | 0,14 | 90,97 |
| GOLD1143 | 0,44 | 8,47 | 0,14 | 90,87 |
| GOLD1144 | 0,36 | 9,06 | 0,18 | 90,28 |
| | | | | |
| Mittelwert | 0,37 | 8,69 | 0,16 | 90,68 |
| Standardabweichung | 0,05 | 0,28 | 0,02 | 0,31 |

Abb. 7: Die aus den Sy-RFA Messungen mit dem oben beschriebenen Verfahrenen berechneten Konzentrationen für die Messpunkte auf dem Gold. Alle Angaben sind in Gewichtsprozenten. Die Messpunkte 1141, 1140 und 1134 wurden nicht zur Mittelwertbildung herangezogen, da die Auswertung ergeben hat, dass in diesen Punkten starke Geometriefehler aufgetreten sind.

Messungen auf der schwarzen Patina. Aus den Mikroskopaufnahmen für die Messpunkte 1144 und 1123 ist deutlich zu erkennen, dass sich auch in Messpunkten, die als repräsentativ für oberflächlich sauberes Gold ausgewählt wurden, ein Anteil Patina befinden kann. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass sich das Gold des Hutes aus Au, Ag, Cu und Sn zusammensetzt. Mn und Fe sind als Indiz für das Vorhandensein von Patina zu werten. Der stark erhöhte Kupferanteil in einigen Spektren lässt vermuten, dass Kupfer dort ebenfalls als Bestandteil der Patina vorliegt.

Für die Messungen im Bereich der sechsten und siebten Zierzone des Goldhutes (Kegel: Spektren 1133 bis 1141) ergeben sich für die Konzentrationen Mittelwerte von:

Au ($91,8 \pm 0,2$ %), Ag ($7,8 \pm 0,2$ %), Cu ($0,23 \pm 0,02$ %) und Sn ($0,1 \pm 0,01$ %).

In diesem Bereich wurde keine Patina (rote oder schwarze Ablagerungen bzw. Flecken) gemessen, die Intensitäten für Fe und Mn sind nahe an oder unterhalb der Nachweisgrenze und das Kupfersignal ist nahezu konstant.

Im Bereich der ersten Zierzone sind Fe und Mn Intensitäten demgegenüber erhöht. Hier kann man zwei Gruppen unterscheiden, Messpunkte auf dem Gold (1131, 1142, 1143, 1144) und Messpunkte auf der Patina (1123, 1130, 1126, 1127, 1128, 1129). Da-

bei lassen die berechneten Kupfergehalte vermuten, dass die Messpunkte 1126, 1127 und 1129 nur teilweise die Patina erfassen, aber doch größtenteils „reines“ Gold repräsentieren, bzw. dass die Patina aus einer dünnen Mn und Fe Schicht besteht, die die Signale der anderen Elemente nur unwesentlich schwächt.

Die Mittelwerte für das Gold in der ersten Zierzone (Kalotte: Spektren 1131 und 1142 bis 1144) betragen:

Au ($90,7 \pm 0,3$ %), Ag ($8,7 \pm 0,3$ %), Cu ($0,4 \pm 0,05$ %) und Sn ($0,16 \pm 0,02$ %).

Die Mittelwerte für Cu und Sn in der ersten und sechsten bzw. siebten Zierzone stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht überein. Dies stützt die These, dass der obere Teil des Goldkegels möglicherweise chemisch(?) manipuliert, d. h. gereinigt wurde, z. B. durch ein saures Medium (Säurebad), das die weniger edlen Elemente auflöst und Material mit einem höheren Au-Gehalt zurücklässt.

Die Patina (rote Flecken) enthält Eisen und Mangan. Da die Dicke dieser Ablagerungen, und damit die von der Anregungsstrahlung erfasste Menge, nicht genau bekannt ist, können nur grob die Verhältnisse für Konzentrationen abgeschätzt werden. Aus den Messpunkten 1123, 1128, 1130 ergibt sich das Verhältnis von Fe und Mn zu etwa 50:50.

Die Messpunkte 1121, 1122, 1124 und 1145 zeigen einen so stark erhöhten Kupferanteil, dass davon ausgegangen werden kann, dass hier die schwarze Patina getroffen wurde. Diese Punkte zeigen auch die höchsten Mangan- und Eisen-Intensitäten. Der Kupferanteil kann nicht einfach abgeschätzt werden, da die Matrix mit 0,2 % Kupferanteil deutlich zum Signal beiträgt und nichts über die Dicke der Schicht bekannt ist.

Typische gemessene Peakinhalt im Bereich des oberflächlich sauber vorliegenden Goldes sind $N_{Cu} = 2000$ und $N_{Sn} = 4000$. Aus diesen Werten kann der statistische Fehler für Kupfer und Zinn kleiner als 2,5 % abgeschätzt werden. Für Silber und Gold kann der statistische Fehler vernachlässigt werden.

Hermann Born

Martin Radtke, Uwe Reinholz

Erik Strub