

RÖNTGENFLUORESZENZANALYSEN AN BRONZEZEITLICHEN DOLCHEN

Silbrige Reste eines Streifen-Ornaments auf der Dolchklinge von Gau-Bickelheim (Beitrag H.-J. Hundt, Nr. 2, S. 4 ff.) sowie ein grünlichsilberner Schimmer auf der Oberfläche derselben veranlaßten uns zu einer Analyse der bei der Herstellung verwendeten Legierungen. Eine naßchemische Untersuchung verbot sich aufgrund der dazu notwendigen Probenmengen. Da wir zumindest beim Beginn unserer Überlegungen vornehmlich Oberflächenzusammensetzungen bestimmen wollten, bot sich die Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse an. Das Prinzip der Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie beruht darauf, daß eine Probenoberfläche mit sehr starker kontinuierlicher Röntgenstrahlung (überlagert durch die charakteristische Strahlung der verwendeten Röhre) zur Aussendung einer sekundären Fluoreszenzstrahlung angeregt wird. Diese sekundäre Röntgenstrahlung ist abhängig von der Zusammensetzung der Probe und ergibt bei ihrer Messung ein Diagramm der Elementgehalte der bestrahlten Proben-Oberfläche¹). Die Probenentnahme wurde nach der von Hans-Jürgen Hundt entwickelten Methode durchgeführt: Auf die Klingenoberfläche werden kleine Hohlzylinder aus Ton aufgesetzt. In diese gießt man Epoxy-Harz, das mit Härter versetzt ist. In wenigen Stunden polymerisiert das Harz durch, der Hohlzylinder aus Ton wird entfernt und die nunmehr festen Kunstharzzylinder werden abgerissen. Diese tragen auf ihrer Unterseite einen dünnen Überzug der Metalloberfläche²). Die Überzüge werden nun röntgenfluoreszenzanalytisch untersucht. Im Verlauf der Arbeiten war es in Einzelfällen auch möglich, geringste Metallmengen auszubohren. Die dabei erhaltenen Späne wurden zu einer möglichst großen und damit sehr dünnen Metall-Folie ausgehämmt und dann der Analyse zugeführt. Bei der Art der Probenentnahme ist es wohl verständlich, daß die erzielten Resultate nur halb-quantitativ sein konnten, da im Falle der Kunststoffzylinder-Oberflächen die Belegung durchaus ungleichmäßig ist; selbst die dünnen Metallfolien sind durch mitgebohrte Patinareste verunreinigt und können außerdem in ihrer Stärke und Ausdehnung kaum vereinheitlicht werden³).

1) Allgemeine Literatur: Rudolf O. Müller, *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz* (1967). — M. A. Blochin, *Methoden der Röntgenspektroanalyse* (1964).

2) Siehe Beitrag Hundt S. 39.

3) Die Schwierigkeiten der Probenentnahme und die daraus folgende relative Ungenauigkeit sind bei der Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse gerade im naturwissenschaftlich-archäologischen Bereich besonders groß. Neben

den Verunreinigungen und Unebenheiten, der Partikelgröße und dem Grad der Korrosion der untersuchten Probe hat die selektive Auslaugung und eine innere Diffusion bei Metall-Legierungen einen erheblichen Einfluß. Siehe dazu Y. Emoto, *Archaeological Chemistry, A Symposium, University of Pennsylvania Press* (1967) 75ff., — W. Geilmann, *ebenda* 87 ff. — J. Condamin, *Revue Numismatique* Ser. 6, 6, 1964, 69 ff. — G. F. Carter, *North*

Eine erste Übersichts-Messung einer Probe ergab bei der Wellenlänge $1,175-1,176 \text{ \AA}$ ($33,92^\circ-33,94^\circ$ mit LiF-Analysatorkristall) einen deutlichen Anstieg der registrierten Strahlungsimpulse. Da bei der angegebenen Wellenlänge sowohl die Blei-Strahlung $\text{Pb } L\alpha_1$ als auch die Arsen-Strahlung $\text{As } K\alpha_1$ gemessen wird, war eine sichere Unterscheidung aufgrund der fast gleichen Wellenlänge beider Elementstrahlungen nicht möglich. Diese Schwierigkeit wurde dadurch verstärkt, daß eine Blei-Fluoreszenzstrahlung bei der verwendeten Röhre in geringsten Mengen auftritt, obwohl in der Probe keinerlei Blei enthalten ist. Dieser Nullstrahlung genannte Strahlungs-Untergrund ist vorhanden, da in der Konstruktion der Röhre Teile verwendet wurden, die ein wenig Blei enthalten. Eine solche Nullstrahlung tritt bei unserer Wolfram-Röhre auch für Kupfer und Eisen auf. Daneben erscheint noch die charakteristische Wolframstrahlung der Röhre als Nullstrahlung. Damit wurden zum sicheren Nachweis des Arsens einige Versuche und Überlegungen notwendig:

Da sich $\text{As } K\alpha_1$ nicht sicher von $\text{Pb } L\alpha_1$ unterscheiden läßt, muß bei der Messung auf die schwächere $\text{As } K\beta$ -Wellenlänge ausgewichen werden. $\text{As } K\beta$ wird jedoch wiederum von $\text{WL}\gamma_{2+3}$ überlagert. Um den Anteil an $\text{WL}\gamma_{2+3}$ genau zu bestimmen, wird $\text{WL}\gamma_1$ (ohne Beeinflussung durch andere Strahlungen) gemessen, und man berechnet daraus den theoretischen Anteil an $\text{WL}\gamma_{2+3}$. Die Strahlung bei dem Wellenlängenbereich $\text{WL}\gamma_{2+3} + \text{As } K\beta$ wird nun um den theoretisch berechneten Anteil an $\text{WL}\gamma_{2+3}$ vermindert, und es ergibt sich der echte Arsenanteil $\text{As } K\beta$. Damit ist eine erste Sicherheit für die Anwesenheit von Arsen vorhanden, die jedoch bei geringen As-Mengen wegen der Schwäche der $\text{As } K\beta$ -Strahlung nicht ausreichend erscheint, da natürliche statistische Schwankungen der Impulsintensitäten die Messungen kleiner Gehalte erschweren. Aus der Intensität $\text{As } K\beta$ läßt sich nun wiederum theoretisch (oder durch Versuche mit reinen Arsen-Verbindungen) der Anteil des $\text{As } K\alpha_1$ berechnen und mit der Summe der Strahlung bei $\text{As } K\alpha_1 + \text{Pb } L\alpha_1$ vergleichen. Ist diese Summe größer als die ebenfalls theoretisch (aus $\text{Pb } L\beta$) berechnete Strahlungsintensität für $\text{Pb } L\alpha_1$, ist der Nachweis für $\text{As } K\alpha_1$ endgültig gesichert.

Ein Beispiel möge diese etwas komplizierte Folgerung verdeutlichen:

Gemessene Strahlung ($\text{As } K\beta + \text{WL}\gamma_{2+3}$) = 1750 Impulse/Minute,

Gemessene Strahlung ($\text{WL}\gamma_1$) = 2900 Impulse/Minute

Da nach Messungen das Verhältnis der Strahlung ($\text{WL}\gamma_1$) zur Strahlung ($\text{WL}\gamma_{2+3}$) wie 3,75 : 1 ist, muß

$$(\text{WL}\gamma_{2+3}) = \frac{2900}{3,75} = 775 \text{ Imp/min sein.}$$

Damit ist die Strahlung ($\text{As } K\beta$) = $1750 - 775 \text{ Imp/min} = 975 \text{ Imp/min}$.

E r s t e Sicherheit, daß As enthalten ist.

American Journ. of Numismatics 6, 1967, 181 ff. — Ders., *Archaeometry* 7, 1964, 106 ff.
— S. C. Hawkes, *Archaeometry* 9, 1966, 98 ff.

— M. E. Salmon, *IIC-American Group Technical Papers 1968—1970* (1970) 31 ff. — Derselbe, *Advanced X-Ray Anal.* 13, 1970, 94 ff.

Da sich nach Versuchen mit reinem Arsen die Strahlung As $K\alpha$ zu der von As $K\beta$ wie 7,14 : 1 verhält, müßte aus (As $K\beta$) = 975 Imp/min (As $K\alpha$) = 7000 Imp/min folgen. Tatsächlich ist die Summe der Strahlungen (As $K\alpha$ + Pb $L\alpha$) = 7900 Imp/min. Aus der ebenfalls gemessenen Nullstrahlungsintensität für (Pb $L\beta$) = 850 Imp/min errechnet sich für (Pb $L\alpha$) = 1100 Imp/min und damit für (As $K\alpha$) = 7900 — 1100 Imp/min = 6800 Imp/min. Dies ist annähernd gleich dem berechneten Wert von 7000 Imp/min und somit ist eine e n d g ü l t i g e Sicherheit für die Anwesenheit von Arsen erreicht.

Bei den später geschilderten Messungen wurden diese Berechnungen jeweils durchgeführt, so daß die Anwesenheit von Arsen immer mit genügender Sicherheit festgestellt werden kann.

Ergebnisse

Die Probenentnahme bei dem Dolch von Gau-Bickelheim (Hundt Nr. 2, s. S. 4 ff.) erfolgte an verschiedenen Stellen (Abb. 1) der Klingen-Oberfläche (Kunsthazzyylinder Proben Nr. 1, 2 und 3), auf dem Streifen-Ornament (Kunsthazzyylinder Proben Nr. 4 und 5) sowie aus der Klinge (Metallspäne bzw. -folie Probe Nr. 6), einer Mittelniete (Metallspäne bzw. -folie Probe Nr. 7) und einer Eckniete (Metallspäne bzw. -folie Probe Nr. 8). Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse:

Proben Nr.	As	Sb	Ni	Pb	Sn	Ag
1	++	—	—	—	—	—
2	+	—	(+?)	—	—	—
3	+	—	—	—	—	—
4	(+)	—	—	—	—	—
5	(+)	—	—	—	—	—
6	(+)	—	(+?)	—	—	—
7	—	+	+	—	+	+
8	—	+	(+)	—	+	(+)

++ hohe Konzentration
 + deutlicher Gehalt
 (+) kleine Konzentration
 (+?) wahrscheinlich anwesend

Tabelle 1 Analyse zum Dolch von Gau-Bickelheim (Hundt Nr. 2).

Die geringen As-Gehalte der Proben 4 und 5, die auch von geringen Cu-Konzentrationen begleitet werden, sind dadurch zu erklären, daß die Probenentnahmen im Bereich des Streifen-Ornaments besonders behutsam erfolgten, so daß nur sehr wenig zu analysierendes Material abgenommen wurde. Der niedrige As-Gehalt der Probe 6 läßt sich damit

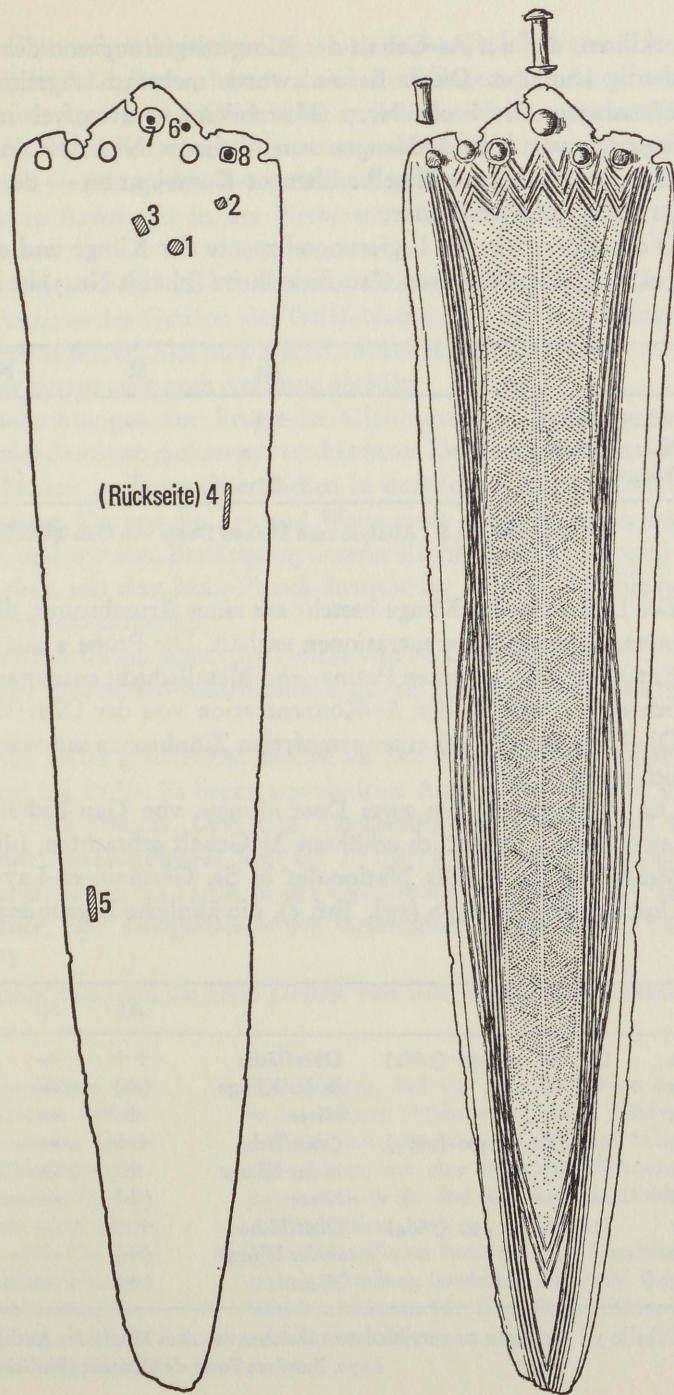


Abb. 1 Dolchklunge Nr. 2
von Gau-Bickelheim. M = 1 : 2.

PROBENENTNAHME

Kunstharz-Zylinder

Klingen-Oberfläche: Nr. 1, 2, 3;

Streifen-Ornament: Nr. 4, 5;

Bohrung

aus der Klinge: Nr. 6

aus der Mittelniete: Nr. 7

aus der Eckniete: Nr. 8

erklären, daß der As-Gehalt der Klingenlegierung von der Oberfläche zum Inneren eindeutig abnimmt. Dieser Befund wurde mehrfach abgesichert durch Wiederholung der Messungen. Die Probe Nr. 7 (Mittelniete) ist arsenfrei und besteht aus einer Kupferlegierung mit kleinen Mengen von Antimon, Nickel, Zinn und Silber. Die Probe Nr. 8 (Eckniete) hat zwar dieselbe Element-Kombination — der Gehalt an Nickel und Silber ist jedoch deutlich kleiner.

Die Bestimmung der Legierungselemente der Klinge und einer Niete der kleinen triangulären Dolchklinge von Gau-Bickelheim (Hundt Nr. 3) ist in Tabelle 2 zusammengefaßt:

	As	Sb	Ni	Pb	Sn
Klinge Probe 1	++	—	—	—	—
Klinge Probe 2	+	—	—	—	—
Niete	—	+	(+?)	—	+

Tabelle 2 Analyse zum kleinen Dolch von Gau-Bickelheim (Hundt Nr. 3).

Die Legierung der Klinge besteht aus einer Arsenbronze, die keine weiteren Elemente in nennenswerten Konzentrationen enthält. Die Probe 2 aus der Klinge wurde nach einer Entfernung der obersten Patina- und Metallschicht entnommen und zeigt wiederum deutlich eine Abnahme der As-Konzentration von der Oberfläche zum Metall im Inneren. Die Niete besteht aus einer arsenfreien Zinnbronze mit wenig Antimon und wahrscheinlich etwas Nickel.

Die Analysen zu den zwei Dolchklingen von Gau-Bickelheim, die in der Oberfläche jeweils einen wesentlich erhöhten As-Gehalt erbrachten, führten dazu, daß wir aus dem Musée des Antiquités Nationales in St. Germain-en-Laye einige weitere Dolche zur Untersuchung erbaten (vgl. Taf. 5), die ähnliche Ergebnisse erbrachten (Tabelle 3).

			As	Sb	Ni	Pb	Sn	Ag
1	Inv.-Nr. 30 490 (7662)	Oberfläche	++	—	—	—	—	—
2		in der Klinge	(+)	—	—	—	—	—
3		Niete	+	—	—	—	—	—
4	Inv.-Nr. 30 490 (7663)	Oberfläche	++	—	—	—	—	—
5		in der Klinge	+	—	(+?)	—	—	—
6		Niete	(+)	—	—	—	—	—
7	Inv.-Nr. 30 490 (7664)	Oberfläche	++	—	—	—	—	—
8		in der Klinge	(+)	—	(+?)	—	—	—
9		Niete	(+)	—	—	—	—	—

Tabelle 3 Analysen zu verschiedenen Dolchen aus dem Musée des Antiquités Nationales St. Germain-en-Laye. Fundort Forêt de Carnoët (Finistère).

Bei den untersuchten Dolchen fällt auf, daß hier im Gegensatz zu den Dolchen von Gau-Bickelheim die Nieten aus derselben Legierung bestehen wie die Klingen. Die Abnahme des Arsengehaltes mit der Entfernung von der Oberfläche ist jedoch auch hier eindeutig. Bei einem Dolch unbekanntes Fundortes aus demselben Museum (Inv. Nr. 31 592) weisen der silberglänzende Überzug und die Klinge wiederum Arsen in größerem Anteil auf, wogegen Blei und Zinn und wenig Arsen nur in der Niete anzutreffen sind (vgl. S. 11 Abb. 3, 3).

Ein Dolch mit dem Fundort „Switzerland“ im Museum von St. Germain-en-Laye (Inv. Nr. 85 804) ergab bei einer Analyse des Griffes, des Griff-Nachgusses und der Klinge jeweils eine Zinnbronze mit etwas Silber, Blei und Nickel, wobei jedoch die Klinge wesentlich mehr Zinn und darüber hinaus auch noch Antimon enthält.

Neben den verschiedenen Beobachtungen zur Frage der Gleichartigkeit der Klingen- und Nietenlegierungen, hatte sich damit an mehreren verschiedenen Dolchen der Nachweis erbringen lassen, daß Arsenbronzes an ihren Oberflächen in deutlichem Maße größere Arsen-Konzentrationen aufweisen. Da uns die Art und Weise einer Arsenierung in der Vorgeschichte unbekannt war, und wir eine Bestätigung unserer Resultate erfahren wollten, schien uns der Anlaß gegeben, mit dem Max-Planck-Institut für Metalle, Abteilung Sondermetalle, Stuttgart, zusammenzuarbeiten.

Eine Untersuchung eines Probeschnittes aus einem der Dolche von St. Germain-en-Laye — (Inv. Nr. 30 490 [7662]) mit der Elektronen-Mikrosonde ergab ein teilweise überraschendes Resultat:

„Untersucht wurden jeweils die heller glänzenden Stellen an den unbearbeiteten Oberflächen. Der Kupfergehalt liegt bei 67 %. Es liegen arsenhaltige Ausscheidungen vor, in denen der Kupfergehalt auf 30 % absinkt. Derartige Ausscheidungen sind auf Taf. 6 gezeigt. Der Arsengehalt in den Ausscheidungen liegt bei 10 bis 13,5 %. In diesen Ausscheidungen beträgt der Silbergehalt 10 bis 11 %, in der Grundmatrix dagegen 14,5 %, an wenigen Stellen etwas höher. Der Zinngehalt in der Grundmatrix liegt bei 0,7 %; Eisengehalt 0,2 bis 0,4 %.“⁴⁾ ⁵⁾

Es dürfte nunmehr absolut sicher sein, daß die zwei Dolche von Gau-Bickelheim und die

4) Eine erneute Röntgenfluoreszenzanalyse der in Tabelle 3, Nr. 1—3 aufgeführten Proben ergab im Gegensatz dazu wiederum nur Arsen in wechselnder, d. h. von der Oberfläche zum Inneren abnehmender, Konzentration. Da wir in einem Vergleichsversuch mit einer selbst hergestellten Metallfolie von 99 % Cu und 1 % Ag Silber eindeutig nachweisen konnten, ist es uns nicht möglich, die verschiedenen Ergebnisse bei der Silberbestimmung zu erklären. Dies gilt in verstärktem Maße, wenn man

berücksichtigt, daß wir auch die Proben der beiden anderen Dolche vom gleichen Fundort nochmals mit negativem Ergebnis auf Silber untersuchten, um eine eventuelle Verwechslung innerhalb der drei sehr ähnlichen Dolche auszuschließen.

5) Dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abteilung Sondermetalle (Prof. Gebhardt) sei hiermit für die kollegiale Zusammenarbeit gedankt.

drei Dolche vom Dép. Finistère sowie der Dolch unbekanntem Fundorts (Museum St. Germain-en-Laye, Inv. Nr. 31 592) aus Arsenbronzen bestehen, die an ihrer Oberfläche eine höhere Konzentration an Arsen aufweisen als in ihrem Inneren.

Eine Erklärung für diese Tatsache ist auf verschiedene Weise möglich:

Eine selektive Auslaugung des Kupfers der Arsenbronze hat zu einer Anreicherung des Arsens in der Oberfläche der Arsenbronze geführt⁶⁾, oder

die Arsenbronze ist tatsächlich an der Oberfläche noch zusätzlich arseniert worden.

Gegen die Deutung einer selektiven Auslaugung, bzw. Anreicherung spricht der Befund des silberglänzenden Streifen-Ornaments auf dem Gau-Bickelheimer Dolch (Nr. 2 Hundt), so daß eine Arsenierung der Oberfläche angenommen werden muß.

Versuche einer Arsenierung von Kupfer unter Bedingungen, wie sie in der Bronzezeit vorstellbar sind, laufen unterdessen und haben bereits zu ersten Erfolgen geführt. Eine Veröffentlichung ist vorgesehen.

⁶⁾ E. T. Hall, *Endeavour* 18, 1959, No. 70, 83 ff.
Ders., *Archaeometry* 3, 1960, 29 ff. — M. F.
Hendy und J. A. Charles, *Archaeometry* 12

(1) 1970, 13 ff. — W. Geilmann, *Angewandte
Chemie* 68, 1956, 201 ff.