

Archäometrie am Hildesheimer Domschatz

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Daniel Fellenger, M. Sc.

geboren am 30.06.1986 in Angarsk (Russland)

2017

Referentin: Frau Prof. Dr. rer. nat. Carla Vogt

Korreferent: Herr Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 17.03.2017

Danksagung

Frau Prof. Dr. Carla Vogt, Herr Prof. Dr. Michael Brandt, Frau Dr. Dorothee Kemper und Herr Dr. Robert Lehmann haben diese Arbeit mit der Projektgestaltung zur Erforschung des Hildesheimer Weltkulturerbes erst möglich gemacht, worüber ich Ihnen sehr dankbar bin.

Als direkte Betreuer haben Frau Prof. Dr. Vogt und Herr Dr. Robert Lehmann mich stets angespornt - vielen Dank für Ihren Einsatz.

Ein herzlicher Dank an Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro, der als Zweitprüfer eine entscheidende Unterstützung war. Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Franz Renz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Die Diskussionen mit den Kollegen Dr. Petra Kühn-Stoffers, Dr. Dorothee Kemper, Dr. Karola Hagemann, Dr. Jean-Marie Welter, Dr. Gerhard Lutz und Dr. Lothar Klappauf über Teile der Arbeit und mögliche Korrekturen haben mir große Impulse gegeben, weshalb ich tiefste Dankbarkeit empfinde.

Besonderer Dank gilt Lailah Helmich, Vanessa Harms, Mohammad Ahmad, David Käter und Dennis Kliem, die mit Ihren Bachelor- und Forschungsarbeiten wichtige Beiträge für die Gesamtergebnisse geliefert haben.

Danke an PD Dr. Ingo Horn und Dr. Stephan Schuth für die fachliche Unterstützung bei den Messungen der Bleisotopenverhältnisse am fs-LA-ICP-MCMS des Arbeitskreises von Prof. Dr. Stefan Weyer.

Insgesamt möchte ich allen Mitarbeitern danken, die das Institut für Anorganische Chemie erst funktionsfähig halten, wie z. B. dem Leiter der Werkstatt, Herrn Uwe Löhr. Mit ihm und seinen Mitarbeitern konnten wir knifflige Probenpräparationen für systematische Standardmessungen ausarbeiten.

Pro*Niedersachsen und das Bundesministerium für Bildung und Forschung förderten Teile der Forschungsarbeiten, weshalb ich den Institutionen danken möchte.

Nicht zuletzt danke ich den vielen Restauratoren, Kunsthistorikern, Kuratoren, Goldschmiedemeister und Archäologen, die mit mir zusammengearbeitet haben. Erst durch Ihre Tipps und ergebnisorientierte Diskussionen konnte ich mich in dem interdisziplinären Feld der Archäometrie zurecht finden.

Danke an Familie und Freunde für das Verständnis, aber auch ungebrochene Hilfsbereitschaft während der zugegeben einnehmenden Promotionsphase.

Kurzfassung

Die Anwendung neuester analytischer Methoden auf Fragestellungen der Kunstgeschichte und Archäologie ist der Mittelpunkt dieser Arbeit. Ausgangspunkt hierfür ist die grundlegende systematische Untersuchung der Leistungsfähigkeit angewandter Messmethoden in Hinblick auf historische Objekte. Bei der Validierung der eingesetzten pRFA konnte ein geringer Einfluss der Probengeometrie auf das Ergebnis belegt werden, der jedoch für die allermeisten Fragestellungen irrelevant ist. Korrosion und Vergoldung der Oberfläche verändern das Signal dagegen eindeutig und sollten bei der Auswahl von Messstellen vermieden werden. Die auch für messtechnisch anspruchsvolle Proben erzielten zufriedenstellenden Ergebnisse belegen eine vergleichbare Datenqualität der pRFA mit probenverbrauchenden Methoden wie AAS, OES und ICP-MS.

Die zur Untersuchung von Edelmetallobjekten des Hildesheimer Doms eingesetzte Kombination von Mikroskopie, Leitfähigkeit, Röntgenfluoreszenz und Laserablation-Massenspektrometrie erlaubt die gegenseitige Überprüfung der mit den Methoden erhaltenen Aussagen. Beim Godehardschrein konnten einzelne Beschlagteile verschiedenen Restaurierungsaktionen des Mittelalters, der frühen Neuzeit und Moderne zugeordnet werden. Dabei wurden unterschiedliche Vergoldungsarten identifiziert und technologische Details wie die Wiederverwendung von Schreinteilen offengelegt. Die Ergebnisse wurden mit denen für Beschlagteile des Epiphaniusschreins verglichen.

Die Messergebnisse der drei untersuchten Scheibenkreuze lassen durchgehend Parallelen erkennen, weshalb der kunsthistorisch angenommene Werkstattkontext bestätigt werden kann. Zudem kann das Gereon Armreliquiar einer einheitlichen Produktionsphase mit Ausnahme von vier, einer Restaurierung entstammenden, Nietköpfen zugeordnet werden. Es grenzt sich von den Scheibenkreuzen durch die silberhaltige Vergoldung und eine andere Gusstechnologie ab, überschneidet sich im Spurenelementfingerabdruck jedoch soweit, dass ein zeitlich oder räumlich zusammenhängender Werkstattkontext für diese Objektgruppe in Hildesheim wahrscheinlich ist. Die angewandte komplexe Technologie und die hochwertigen verwendeten Materialien unterstreichen die herausragende Stellung dieser über 800 Jahre alten Objekte.

Schlagwörter: Archäometrie, Analytik, Kunstgeschichte, RFA, LA-ICP-MS

Abstract

This study focuses on modern analytical methods applied on art history and archaeology. Systematic examination of the performance provides a basis to estimate the significance of each method, especially the widely used pXRF. This method was tested in regard to accuracy and precision. A slight influence of sample geometry on the results is present albeit irrelevant for most interpretations. However, a layer of corrosion or gilding on the surface can change the signal distinctly, therefore, such spots should be avoided if possible. Its overall robustness upon complex samples makes pXRF comparable to sample-consuming methods like AAS, OES and ICP-MS.

The measurements taken by pXRF are fundamental to the investigation of the precious objects of the Hildesheim Cathedral of the 12th century. Combination of microscopy, conductivity, X-ray fluorescence and laser ablation mass spectrometry allows cross checking results and interpretations of each object. Therewith components of the shrine of St. Godehard could be associated with restoration actions in the Middle Ages, early modern and modern age. Hence, different gilding techniques were characterised and technological details like reusing of genuine parts were revealed and compared with components of the shrine of St. Epiphanius.

The chemical properties of the three studied disc crosses show consistently parallels thus the workshop context based on art history aspects can be confirmed. In addition, the arm reliquary of St. Gereon was also fabricated in a single production process with the exception of four restored small rivet heads on the shield. In contrast to the discs the gilding on the arm reliquary contains silver, also the cast technology was different. However, the objects overlap in trace element fingerprint, which makes a workshop context in Hildesheim likely. Consistent complex technology and high quality materials were affirmed by the chemical analysis and point out the outstanding prominence of these 800-year-old objects.

keywords: archaeometry, chemical analysis, art history, RFA, LA-ICP-MS

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Historische Betrachtung der Metalle	6
1.3	Hildesheimer Domschatz	19
2	Methodik	25
2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	26
2.2	Leitfähigkeitsmessung	32
2.3	Laserablation-Massenspektrometrie	36
2.3.1	femtosekunden-Laserablation-Massenspektrometrie	40
2.4	Weitere Techniken	41
2.5	Datenauswertung	45
3	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Systematische Untersuchungen und Qualitätssicherung	49
3.1.1	pRFA	49
3.1.2	Wiederfindung bei Kupferstandards	50
3.1.3	Wiederfindung bei Gold- und Silberstandards	56
3.1.4	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit	59
3.1.5	Einfluss des Abstands	67
3.1.6	Einfluss der Korrosion	70
3.1.7	Einfluss der Vergoldung	75
3.1.8	Gegenüberstellung von pRFA und μ RFA	77
3.1.9	LA-ICP-MS	84
3.1.10	Gegenüberstellung von LA-ICP-MS und pRFA	85
3.2	Gereon Armreliquiar	91

3.2.1	Grundkörper aus Messing und Kupfer	91
3.2.2	Spurenelemente im Messing und Kupfer	95
3.2.3	Vergoldung	101
3.2.4	Kurzzusammenfassung	103
3.3	Scheibenkreuze	104
3.3.1	Grundkörper aus Kupfer	104
3.3.2	Vergoldung	108
3.3.3	Spurenelemente im Kupfer	117
3.3.4	Schmucksteine	122
3.3.5	Kurzzusammenfassung	130
3.4	Godehardschrein	131
3.4.1	Kupferbeschläge	132
3.4.2	Silberbeschläge	133
3.4.3	Spurenelemente im Silber	144
3.4.4	Vergoldung	150
3.4.5	Bleisotopenverhältnisse	158
3.4.6	Kurzzusammenfassung	160
3.5	Epiphaniusschrein	161
3.6	Materialverwandtschaft Kupferobjekte	163
3.7	Ein Verhüttungsplatz in Riefenbach	167
4	Schlussfolgerung	171
4.1	Verarbeitungstechnik	172
4.2	Restaurierungsphasen	174
	Literaturverzeichnis	175
A	Anhang	195
A.1	Fotos und Inventarlisten	195
A.2	Verwendete Referenzmaterialien	199
A.3	Mikroskopaufnahmen	202
A.4	Ausgewertete Messdaten	206

Abkürzungsverzeichnis

RFA - Röntgenfluoreszenzanalyse

pRFA - portable RFA

μ RFA - mikro-RFA

ppm - *parts per million*

LFK - Leitfähigkeit

LA - Laserablation

MS - Massenspektrometrie

LA-ICP-MS - MS mit induktiv gekoppeltem Plasma nach LA

fs-LA-ICP-MCMS - Multi-Kollektor-MS mit induktiv gekoppeltem Plasma nach femtosekunden LA

DLM - Digitale Auflichtmikroskopie

CCD - *charge-coupled device*

REM - Rasterelektronenmikroskopie

EDX - Energiedispersive Röntgenanalyse

SE - Sekundärelektronen

BSE - *Backscattering electrons*

PIXE - *Particle Induced X-Ray Emission*

OES - Optische Emissionsspektroskopie

AAS - Atomabsorptionsspektroskopie

NAA - Neutronenaktivierungsanalyse

CT - Computertomographie

NG - Nachweisgrenze

WF - Wiederfindung

WFF - Wiederfindungsfunktion

WFR - Wiederfindungsrate

VB - Vertrauensbereich

PG - Prüfgröße

UG - Untergrund

BAM - Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin

GS - Godehardschrein

1. Einleitung

Mit immer weiter voranschreitender Entwicklung der chemischen Analytik erweitern sich die Möglichkeiten, Wissen aus Proben zu generieren. Die Anwendung auf Fragestellungen der Archäologie und Kunstgeschichte stellt das Spezialgebiet der Archäometrie dar. Als im 18. Jahrhundert die quantitative und qualitative Analyse mit Titration, Gravimetrie und unzähligen Nachweisreaktionen Einzug gehalten hat, wurde sie früh für archäologische Fragestellungen eingesetzt [1]. So hat Martin Heinrich Klaproth mithilfe der selektiven Fällung von Zinnoxid (SnO_2) mit Salpetersäure, Bleisulfat (PbSO_4) mit Schwefelsäure, Kupfer mit metallischem Eisen und jeweiliger Gewichtsmessung die Gehalte eines antiken, griechischen Spiegels bestimmt ($\text{Cu}=62\%$, $\text{Sn}=32\%$, $\text{Pb}=6\%$) [2, S. 76-77]. Damals wie heute ist die Archäometrie eine forschungsgeschichtlich relevante Nische in der chemischen Analytik, wie die Anzahl der Veröffentlichungen in der Literaturdatenbank Scopus in Abbildung 1.1 zeigt. Aktuelle Forschungen werden z. B. in den führenden Zeit-

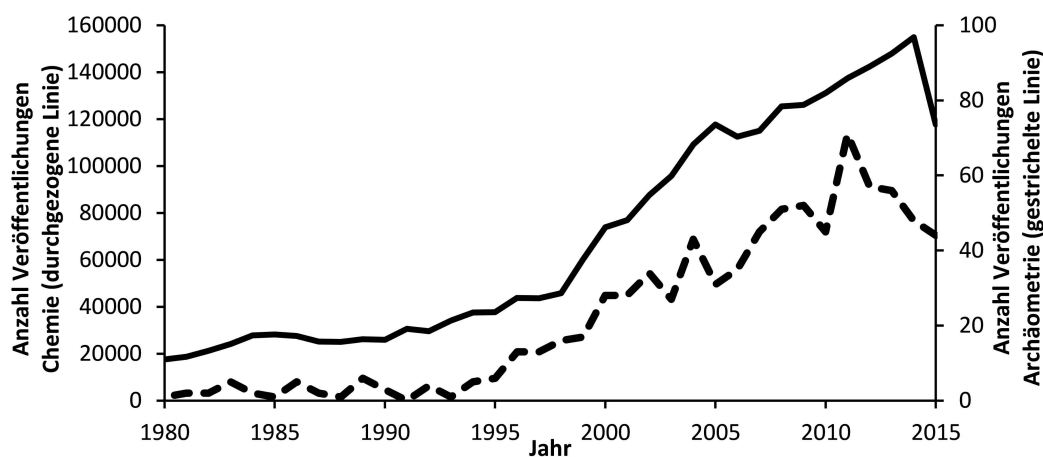


Abb. 1.1: Treffer bei Eingabe der Suchbegriffe *chemical* (rund 2,5 mio), bzw *archaeometry* (800) in der Literaturdatenbank www.scopus.com.

schriften *Archaeometry* und *Journal of Archaeological Science* publiziert. Die Ergebnisse stammen aus verschiedenen Disziplinen, wie Mineralogie, Botanik, DNA-Analyse und vor allem Materialanalytik mit modernen Methoden. Das Spektrum der Analyseapparate steht nunmehr zur Verfügung, um den Hildesheimer Domschatz zu untersuchen. Dieser geht im Kern schon bis in das 9. Jahrhundert zurück und wurde über die Jahrhunderte unter anderem durch Stiftungen immer wieder bereichert. Die Untersuchung der Objekte ermöglicht Einblicke zu Herstellungstechnologien, verwendete Materialquellen und Handelsbeziehungen in einer Zeit, von der bis Heute nicht genug bekannt ist. Ungeachtet des kulturellen Wertes, des geschichtlichen Hintergrundes und der herausragenden künstlerischen Gestaltung können die Objekte sachlich, mit Daten der chemischen Zusammensetzung, in Materialklassen unterschieden werden. Die nüchterne Betrachtung der Zahlen und Fakten mindert dabei keineswegs den kulturgeschichtlichen Kontext der Objekte. Die Ergebnisse ermöglichen vielmehr Lösungen zu konkreten kunsthistorischen Aufgaben.

Gelingt ein solches interdisziplinäres Projekt, ist ein vertieftes Verständnis über kunsttechnologische Gegebenheiten in schriftärmeren Zeiten des Mittelalters absehbar. Aus wissenschaftlichen Untersuchungen alter Schriften und Objekte wird heutzutage ein Bild der Vergangenheit gezeichnet. Selbstverständlich kann niemals die ganze Fülle der Geschichte wiedergegeben werden, sondern nur Teilaspekte und einschlägige Ereignisse. Ein zentraler Aspekt im Hochmittelalter war die Verehrung von Reliquien. Das sind Überreste heilig gesprochener Persönlichkeiten oder für heilig erachteter Gegenstände von Objekten, die unmittelbar mit ihnen in Verbindung gebracht wurden, für die häufig wertvolle Hüllen geschaffen wurden. Diese Entwicklung führte zu einer Ansammlung hochwertiger Kunstwerke in den religiösen Stätten Mitteleuropas [3]. Die kostbar inszenierten Reliquien zogen große Pilgerströme an. Das Material konnte einst nur von entsprechend spezialisierten Goldschmieden verarbeitet werden. Welch tiefes Wissen sie über die Eigenschaften der Metalle gehabt haben dürften, wird nur durch einige überlieferte Schriften deutlich [4, 5, 6]. Insofern liefern häufig die Objekte selbst entscheidende Hinweise über ihre Entstehungsumstände. Daher ist der Wert und die Aussagekraft von heute zerstörungsfrei anwendbaren Analysemethoden zur Erschließung der herstellungszeitlichen Bedingungen in der vorliegenden Untersuchung thematisiert.

1.1 Aufgabenstellung

Die Archäometrie nutzt historische Objekte als stumme Zeugen für einen Blick in die Vergangenheit. Aus Materialien werden Daten, aus Daten werden Aussagen, aus Aussagen wird Geschichte. Die unzähligen Arbeiten auf diesem Gebiet seit dem 18. Jh. [1] haben bereits ein vertieftes Verständnis für die Welt unserer Ahnen ermöglicht. Es zeigt sich zum Beispiel, dass die Harzregion mit ihren bergbaulichen Voraussetzungen ein starker Motor für die handwerkliche Industrie im Mittelalter war [7]. Untersuchungen der archäologischen Ausgrabungsstätte am Hunneberg konnten beispielsweise eine Produktionsstätte für Werkblei und Schwarzkupfer rekonstruieren [8].

Es ist zu erwarten, dass auch Hildesheim auf Grund seiner nahen Lage mit Harzer Metall versorgt wurde. Die gut zugeordneten Kunstwerke des Hildesheimer Domschatzes können dafür als geeignete Zeitzeugen herangezogen werden. Aus der breiten Sammlung des Dommuseums Hildesheim wurden bis heute ausschließlich die Bronzen detailliert untersucht [9, 10]. Darüber hinaus stehen wertvolle Einzelteile aus vergoldetem Silber und Kupfer zur Verfügung, die belastbarere Aussagen zur Herstellungstechnologie versprechen.

Im Vergleich zu den Legierungen können reine Metalle anhand der Daten besser beurteilt werden. Die Materialanalyse ordnet Einzelteilen eine unbestechliche Messgröße zu, um Information über Verarbeitungsprozesse und im Idealfall auch Materialverwandtschaften zu erkennen. Daraus kann oft auf den Recyclinggrad geschlossen werden. Die Gesamtheit verschiedener Ergebnisse dient zur Erhellung der mittelalterlichen Regionalgeschichte. Darüber hinaus hilft die systematische Untersuchung der Einzelteile, Restaurierungsphasen zu identifizieren.

Kirchliche Schätze sind neben archäologisch geborgenen Artefakten die sicherste Quelle für unverfälschte Materialien aus früherer Zeit, da sie über Jahrhunderte gepflegt wurden und deren Entstehungszusammenhänge mitunter sogar durch Schriftquellen dokumentiert sind. Da die Objekte in fortwährender Verwendung waren wurden Beschädigungen und Korrosion schon früh ausgebessert. Die spärliche Dokumentationsgrundlage macht es oft schwierig, die Stellen eindeutig zu identifizieren und weiterführend zuzuordnen. Mit chemischen Analysen kann überprüft werden, ob die kunsthistorische Einordnung

von bei Restaurierungsarbeiten ausgetauschten Materialien stimmt. Ferner kann durch die Materialcharakterisierung etwas über die Restaurierungsgeschichte selbst in Erfahrung gebracht werden. Immerhin gehören ausgetauschte Einzelteile nach Jahrhunderten auch zum Objekt und bezeugen die Geschichte und Verehrung des Objekts im Wandel der Zeit.

Neben der Untersuchung früherer restauratorischer Maßnahmen ist auch von großem Interesse, die verwendeten bergwerklichen Rohstoffe sowie die eingesetzten Verhüttungs- und Schmelztechnologien der verarbeiteten Metalle mit dem fertigen Objekt zu verknüpfen. Diese Kette ermöglicht, in Ergänzung zu archäologischen Untersuchungen, einen Einblick in das tägliche Leben der Goldschmiedemeister und den historischen Stand der Technik im Mittelalter und ist in Merkmalen der Objekte abzulesen [11, S. 192]. Die Verhüttung der Erze mit Holzkohle und Zuschlagsstoffen in verschiedenen Öfen lässt ein gewisses Verständnis über das Zusammenspiel von Zeit, Temperatur und Luftzuführung erkennen [12]. Für die verschiedenen Erze und Metalle haben sich unterschiedliche Technologien entwickelt [13].

Nach dem Erzabbau war der erste Schritt das Ausklauben, bei dem das Erz per Hand und mit geschultem Blick von der wertlosen Gangart befreit wurde. Die im Hochmittelalter häufig verwendeten sulfidischen Erze für die Kupfergewinnung wurden geröstet, d. h. ein Teil des Schwefels wurde abgebrannt. Anschließend wurden die Brocken oft mit Wasser abgeschreckt um sie leichter in kleinere Stücke zu schlagen und dann zu mahlen. Das Pulver konnte mit Wasser gewaschen werden um nur die schweren und gehaltvollen Teile am Boden zu erhalten. Damit wurden die hohen Schachtöfen abwechselnd mit Holzkohle bestückt. Nach Zündung des Ofens half die starke Luftzufuhr mit Blasebälgen zumindest die Schmelztemperatur von Kupfer (1084 °C) zu erreichen. Die sich bildende flüssige Schlacke wurde abgestochen. Nach mehreren Touren wurde auch das flüssige Metall in Gruben abgestochen um es abkühlen zu lassen [14, S. 75-80].

Wichtige Indikatoren für die Herstellungstechnologie sind die im Metall enthaltenen Spurenelemente. In Kupfer können unter anderem Cobalt, Nickel, Zink, Arsen, Silber, Zinn, Antimon, Gold, Blei und Bismut auftreten. Cobalt, Nickel und Silber lassen sich pyrometallurgisch nur schwer entfernen. Sie dürften damit am ehesten charakteristisch für das Erz sein. Die Konzentrationen

von Arsen und Antimon haben eine weite Spannbreite in den Mineralien. In Fahlerzen, das sind durch Auswaschung von leicht löslichen Mineralien an Schwermetallen angereicherte Erze, können sie besonders hohe Anteile einnehmen [15]. Andererseits sind sie stark vom Verhüttungsprozess und Zahl der Schmelzvorgänge abhängig. Diese Summenparameter können hilfreich sein, um bei bereits ähnlichen Materialien eine Entscheidung zu treffen, ob sie zusammen hergestellt wurden. Bismut als Begleitelement von Bleierzen ähnelt sich im chemischen Verhalten dem Blei. Deren Gehalte im Kupfer können durch die Anzahl von Aufreinigungsschritten beeinflusst werden. Ihr Verhältnis zueinander dürfte sich dagegen durch den Herstellungsprozess eher weniger verändern lassen. Der Absolutgehalt und das Verhältnis von Blei und Bismut sind damit wichtige Parameter für die Beurteilung.

Schon die Variabilität dieser Elemente ermöglicht einen guten Vergleich verschiedener Objekte. Die Daten können mit bestehenden Metallanalysen verglichen werden und ermöglichen weitreichende Aussagen über die mittelalterliche Handwerkskunst [9, 16, 17].

1.2 Historische Betrachtung der Metalle

Ausgehend vom allgemeinen Analphabetismus sollte wohl nicht davon ausgegangen werden, dass der breiten Bevölkerung alles Wissen der damaligen Zeit zur Verfügung stand. Es gab Spezialisten, die über handwerkliche Tradition sehr gut mit dem damaligen Wissensstand vertraut waren. Dazu gehörten auch Mönche und Geistliche, die im Unterschied zum normalen Volk lesen und schreiben konnten, und somit überliefertes Wissen weiterführten und verschriftlichten. Dementsprechend sind die zusammengetragenen Informationen nicht immer als allgemein bekannt zu verstehen, sondern als technisch machbar. Der Elite ihrer Zeit kann ein richtiges Wissen über Materie zugesprochen werden, wenn auch weniger detailliert als heute.

Bei den hier untersuchten Objekten bedeutet das eine intentionelle Verwendung von Metallen mit hohem Feingehalt [18]. Die hohe Reinheit ist auf der einen Seite angemessen für den heiligen Inhalt des Schreins, auf der anderen Seite bringt es Vorteile bei der Verarbeitung mit sich. Ein Vergleich der Härte in heutigen Tabellenwerten [19, S. 34] von reinen Materialien zeigt, dass Gold, Silber und Kupfer relativ weich sind und nicht weit auseinander liegen. Kupfer ist immer am härtesten, Silber weicher und Gold nochmal geringfügig weicher. Dieser Vergleich kann nur eine Tendenz andeuten, da Fremdmetalle im Material im Allgemeinen die Härte aber auch die Sprödigkeit erhöhen. Das ist ein Faktor dafür, dass aus Gold und Silber lange, dünne Drähte und Bleche hergestellt werden können.

Je reiner Kupfer ist, desto leichter lässt es sich aushämmern. Deswegen ist ein Einsatz von reinem Kupfer für lange Bleche, breite Verkleidungen und dicke Zierelemente sinnvoll. Weitere Details sind in der folgenden Zusammenstellung vorgestellt. Dies kann nur ein kleiner Auszug sein aus der Kenntnis zu den sieben damals am besten bekannten Metallen Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Eisen und Quecksilber.

Gold

Das wertvollste Material, welches bei den Objekten des Domschatzes Verwendung fand, ist Gold. Es ist wahrscheinlich das erste bekannte Metall überhaupt [20, S. 1]. Heutzutage sind bereits ca. 140.000 t abgebaut und schon vor

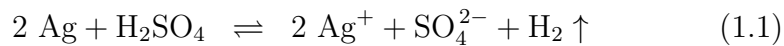
der Entdeckung Amerikas war viel Gold in Europa, Asien und Afrika zu Tage gefördert worden. Goldwäsche findet sich in allen Erdteilen wieder und ermöglicht die Goldgewinnung mit einfachsten Mitteln. Flussgold hat sich über einen langen Zeitraum in vielen Flüssen und Bächen angereichert und wurde in unzähligen bekannten und noch mehr unbekanntem Orten ausgewaschen. Es war über alle historischen Perioden an vielen Orten der Welt verfügbar. Analytisch deuten Spuren von Zinn auf Flussgold hin. Es reichert sich als schwerlöslicher Zinnstein (SnO_2) in Flusssanden auf Grund des hohen spezifischen Gewichts an und wird bei der Verhüttung nicht vollständig entfernt [21, S. 15-16, S. 139].

Technisch aufwendiger ist die Ausbeutung von primären Lagerstätten. Als Berggold wurde es bereits vor fast 7000 Jahren in Bulgarien gefördert, was eine entwickelte Infrastruktur voraussetzt [22, 23]. Schon vor dem ersten Auftreten von Münzen 700 v. Chr. in Lydien (heute westlicher Teil der Türkei) [24, S. 159] wurde Gold als Wertmesser und Tauschartikel in Form von Barren, Ringen, Spiralen und weiteren Formen verwendet [25, S. 43]. Allermeist liegt Gold in Verbindung mit Silber vor, in Ausnahmen kann es jedoch bis zu 99,9 %ig als Seifengold auftreten [26, S. 147](vgl. Sponge-Gold aus Westaustralien[27, S. 199-200]), wobei schon Goldartefakte mit einem Feingehalt von 99,7 bis 99,8 % die absolute Ausnahme bilden [25, S. 44]. Bei einem Silberanteil von 20 bis 50 % wird es als Elektrum bezeichnet [28][29, S. 22][26, S. 147].

Der natürliche Kupfergehalt im Gold ist umstritten. Während schon die frühesten Untersuchungen feststellten, dass nicht legiertes Gold im Extremfall 1,5 % und im Mittel 0,2 % Kupfer enthält [25, S. 43][29, S. 42-43][30, S. 317], deutet andere Literatur auf einen Gehalt von bis zu 20 % hin, z. B. Ural, Genua, Borneo, Kolumbien, Westafrika [26, S. 147][27, S. 188-199]. Jedoch dürfte das nur im Sonderfall auftreten, denn abgesehen von Borneo (0,8 bis 5,3 %) treten die erhöhten Kupfergehalte nur jeweils bei einer von vielen Proben auf. Eine sichere Provenienzzuordnung durch den Gold-, Silber- und Kupfergehalt erscheint jedenfalls durch die hohe Varianz nicht Erfolg versprechend, besonders unter dem Augenmerk, dass Gold praktisch verlustfrei recycelt werden kann, wird und wurde [31].

Es wurde oft direkt verwendet, später jedoch aufgereinigt. Um Fremdmetall zu oxidieren wurde die Kupellation durchgeführt, dazu mehr im nachfolgenden

Abschnitt Silber. Durch Zementation wird u. a. Silber aus Gold entfernt. Dabei wird das Gold in dünne Flitter geschlagen und zusammen mit Salz (NaCl), Ziegelmehl und einem aktivierenden Reagenz wie Essig (CH₃COOH), Urin, Alaun (NaAl(SO₄)₂ · 12 H₂O, KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O) oder Vitriol (FeSO₄, Fe₂O₃, CuSO₄) in abgedichteten Tiegelschalen für 24 Stunden unter die Schmelztemperatur des Goldes erhitzt [4, S. 305-307]. Jedes der aktivierenden Reagenzien setzt beim Erhitzen eine Säure frei, die das Silber zum Beispiel nach den Gleichungen 1.1 und 1.2 löst. Dieses fällt als Silberchlorid (AgCl, Gleichung 1.3) aus, verschiebt damit das Lösungsgleichgewicht und wird vom Ziegelmehl aufgesogen. Am besten dürfte die Zugabe von Vitriol und Alaun funktioniert haben, da sich die geringen Mengen an freigesetzter Schwefelsäure durch die Erhitzung rasch aufkonzentrieren und damit eine bessere Lösewirkung erzielen [25, S. 1-68].



Wahrscheinlich waren diese Vorgänge nur beim Start wichtig um das Material anzuätzen und damit die Oberfläche zu erhöhen. Denn bei einer Glühtemperatur um 800 °C [32, S. 41] verdampfen Wasser und Säure durch die Löcher im Tiegeldeckel. Entgegen der theoretischen Erklärung in [33, S. 362-363] ist wohl bei der 24 Stunden dauernden Erhitzung eher das Natriumchlorid selbst (Smp. 801 °C) in der Lage das Silber herauszuziehen. Das gebildete Silberchlorid (AgCl) (Smp. 445 °C) wird dann leicht vom Ziegelmehl aufgesogen. Eine erreichbare Reinheit von über 99 % schon zur Anfangszeit der Zementation im 6. Jh. v. Chr. [32, S. 41] konnte durch experimentelle Archäologie bestätigt werden. Dabei stieg der Goldgehalt nach der 1. Zementation auf 98,6 %, nach der 2. Zementation auf 99,9 %, nach der 3. Zementation auf 99,97 % und nach der 4. Zementation auf 99,99 % [33, S. 364]. Jedoch wurden hier nur reine Legierungen aus Gold, Silber und etwas Kupfer eingesetzt und der Einfluss von weiteren Spuren wie Platin, Zinn und Palladium vernachlässigt.

Um kleine Mengen Gold dem Silber zu entziehen eignet sich die Scheidung mittels Schwefel. Das Metall wird mit elementarem Schwefel oder einem Sulfid wie Markasit (FeS₂, rhombische Art des Pyrit) und ggf. Kupfer erhitzt. Die

leichten Sulfide schwimmen oben, während das Gold unten zurück bleibt. Der Goldgehalt im Silber sinkt so auf unter 0,2 % [5, 34]. Ähnlich funktioniert die Scheidung mit Spießglas (Sb_2S_3) seit Ende des 15. Jh. [5][35, S. 24]. In diese Zeit fällt wohl auch die Scheidung mit Salpetersäure. Zum Lösen geringer Silbergehalte wurde zusätzlich Silber in der Säure gelöst, das Mischungsverhältnis Gold/Silber betrug 3/1, deshalb wurde die Methode Scheidung durch die Quart genannt. Salpetersäure selbst war schon im 13. Jh. bekannt. Sie wurde z. B. aus Salpeter (KNO_3) und Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) nach Gleichung 1.4 destilliert [36, S. 115-141] [25, S. 62-64].



Mithilfe von konzentrierter Schwefelsäure wurden ab 1843 auch kleinste Mengen an Gold dem Silber (z. B. Münzen) entzogen und fast chemisch rein dargestellt [37]. Diese erfolgreichen Aktivitäten mündeten in die Gründung der DEGUSSA im Jahr 1873. Eine weitere technische Neuerung war die Raffination mittels elektrochemischer Verfahren. Damit konnte nicht nur noch reineres Kupfer (1865), Silber (1884) und Gold (1878) als zuvor hergestellt, sondern auch eine gänzlich neue Vergoldungstechnik etabliert werden [38, 39].

Vergoldung Die oberflächliche Veredelung eines Objektes mit Gold wurde schon sehr früh praktiziert. Aus der Plattierung mit dünnem Goldblech entwickelte sich später die Blattvergoldung. Auch die Verzierung mit Golddraht, Filigran, sowie besonders die Granulation wurden früh beherrscht. Letztere Methode ist ziemlich elegant, denn dabei werden feine Goldfitter mit Kohlestaub vermischt, geglüht, auf dem Objekt verteilt und bei 900 °C angeschmolzen indem das zwischenzeitlich gebildete Goldcarbid (AuC) schmilzt und sich damit selbst lötet [40, S. 13].

Große Oberflächen aus beispielsweise Kupfer wurden zuerst (300-400 n.Chr.) mithilfe von Blei vergoldet [41, S. 1156] bevor sich später die Feuervergoldung [42] mit Quecksilber etablierte. Eine detaillierte Überlieferung aus dem 12. Jh. ist „De diversis artibus“ von Theophilus Presbyter. Die Schrift birgt wichtige Informationen über das Wissen und die Arbeitstechniken der Goldschmiedemeister [4].

Für die Vergoldung bevorzugt Theophilus geläutertes Gold, um die Bildung von weiteren Amalgamen zu vermeiden. Die simple Herstellung eines

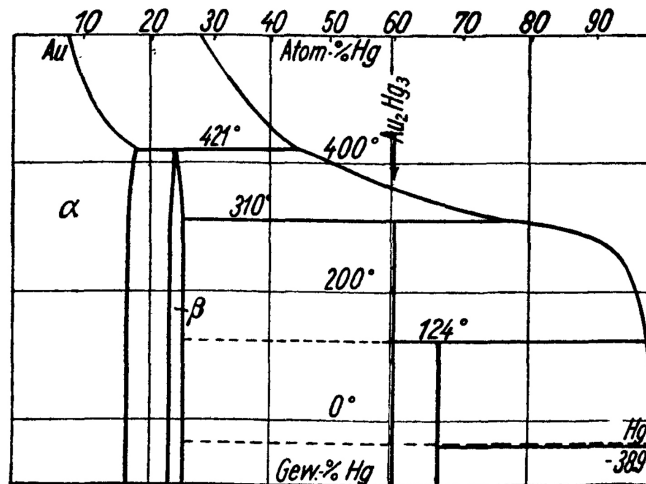


Abb. 1.2: Schmelzdiagramm von Gold-Quecksilber [43, S. 213].

Goldamalgams reicht noch nicht aus um eine streichfähige Masse zu erhalten, denn selbst eine intermetallische Verbindung aus 95 % Quecksilber und 5 % Gold hat einen Schmelzpunkt von rund 200 °C, wie das Schmelzdiagramm in Abbildung 1.2 zeigt. Ohne es zu ahnen wurde die Herstellung schon im 12. Jh. durch die Ausnutzung eines chemischen Tricks perfektioniert. Bei einem schnellen Prozess fallen aus stark übersättigter Lösung viele kleine Kristalle aus, anstatt von wenigen großen. Deshalb wurde das Gold mit der 8-fachen Menge an Quecksilber im Tiegel erhitzt, bis sich alles gelöst hat (ca. 300 °C), um es dann in Wasser abzuschrecken. Bei der schnellen Temperatursenkung fallen Zwischenphasen und vor allem Au₂Hg₃ aus, gemischt mit dem reinen, flüssigen Quecksilber. Mit den bloßen Fingern wurde ertastet ob die Kristalle fein genug waren, nachdem das Wasser abgetrocknet war und überschüssiges Quecksilber durch ein Ledertuch abgepresst wurde [4, S. 309-316].

Die entstandene Paste konnte nun mit dicken Schweineborstenpinseln und einem abgerundeten Kupferspatel auf den gewünschten Stellen verteilt werden. Für einen besseren Halt lohnt sich vor der eigentlichen Auftragung der Masse eine Verquickung mit warmem Quecksilber. In drei Schichten wurde dann Goldamalgam gleichmäßig aufgetragen und zwischendurch nur leicht erhitzt. Erst nach Beseitigung der letzten Fehlstellen wurde so stark erhitzt das sich der gelbe Goldglanz ausgebildet hat und die Oberfläche mit Messingborsten poliert werden konnte. Ein Hinweis, dass man die Arbeiten nicht mit leeren Magen ausführen soll, lässt erahnen, dass sich die Goldschmiedemeister der gesundheitsschädlichen Wirkung des Quecksilbers bewusst waren, die Sicher-

heitsmaßnahmen (Einnahme von Zitwer, Lorbeeren, Pfeffer, Knoblauch, Wein nach Exposition) waren aber mehr als ungenügend [4, S. 309-316].

Es ist anzunehmen, dass bei der finalen Erhitzung die Siedetemperatur von Quecksilber (357 °C) deutlich überschritten wurde. Damit würde sich ein relativ konstanter Quecksilbergehalt über der Oberfläche ergeben, der abhängig von der Affinität des Goldes zu Quecksilber ist. Eine Abschätzung der tatsächlichen Brenntemperatur ist wohl auch anhand des Verhältnisses von Gold und Quecksilber und des sich daraus ergebenden Schmelzpunktes des Amalgams im Schmelzdiagramm nicht hilfreich, da bei längerer Erhitzung signifikante Mengen an Quecksilber auch sublimieren können. Bis heute wird die Feuervergoldung für künstlerische Zwecke und zur Restaurierung verwendet, da sie eine satte Farbe liefert [42]. Die nach 1840 praktizierte galvanische Vergoldung [44, S. 21-23] lässt sich analytisch und optisch gut unterscheiden.

Silber

Silber trat als eigenständiges Metall sehr früh auf, obschon es nach dem Gold erkannt wurde [45, S. 1-3]. In Deutschland hatte der Silberbergbau vor allem im Mittelalter eine hohe Bedeutung. Dabei hat der Rammelsberg eine herausragende Stellung eingenommen und zeitweise überregional dominiert, wie die Verbreitung der Silbermünzen aus Goslar in Abbildung 1.3 belegt. Weitere lokal erwähnenswerte Reviere sind:

- Grube Lüderich im Sauerland [46, S. 220]
- Wiesloch im Kraichgau [47, S. 43]
- Breisgau, Sulzbachtal, Münstertal im Schwarzwald [48] [49, S.389]

Die reichen Erzlager im Rammelsberg und Oberharz waren zeitweise äußerst bedeutend im europäischen Kontext. Ausgehend von der allgemeinen Rohstoffverknappung auf dem asiatischen Kontinent traten europäische Bergwerke wieder ins Zentrum. Zwischen 968 und 1125 war der Harz in weiten Teilen Hauptversorger für Silber in Europa, welches mit einer Jahresproduktion von bis zu 400 kg einen Großteil der Münzprägung realisiert hat [50, S. 566-567]. Die englischen Reviere Devon und Derbyshire waren zwar parallel in Betrieb, haben aber nur kleine Mengen für den regionalen Markt geliefert [50, S. 567-568]. In

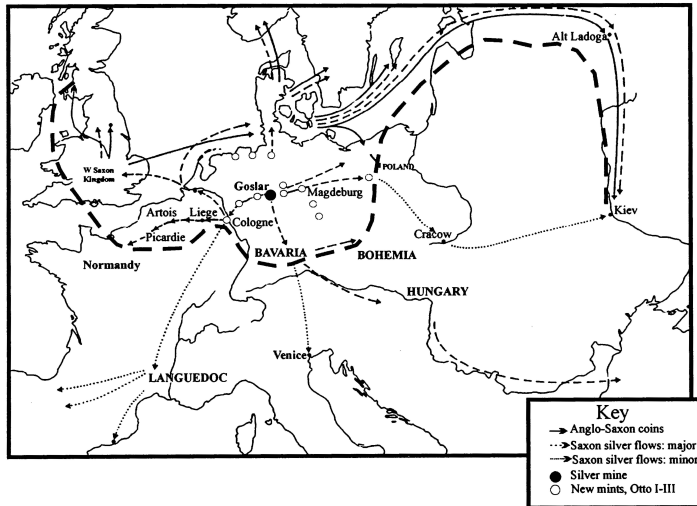


Abb. 1.3: Silberproduktion und -handel durch Goslar im 10. und 11. Jh. [50, S. 571].

den Jahren danach wurden weitere Abbaugelände wieder erschlossen, sodass für 1130 bis 1180 Reviere im Harz, Sardinien, Island und in weiteren Regionen einen Großteil des Silbers geliefert haben [50, S. 579-580].

Die moderne Archäometrie hat mit Untersuchungen des Rammelsberger Erzes die Funktion eines Silberbergwerks hinterfragt. Der Rammelsberg gilt als Kupfer- und Bleibergwerk im Hochmittelalter [51, S. 14]. Dies steht im Widerspruch zu der Entstehungsgeschichte Goslars, die durch den Mönch Widukind von Corvey eng mit der (Neu-)Entdeckung von Silberadern im Rammelsberg 968 verknüpft wird [52]. Außerdem ist der überwiegende Einsatz von Rammelsberger Silber für die massenhaft geprägten Otto-Adelheid-Pfennige im 10. und 11. Jh. erwiesen [53]. Nach der Entdeckung Amerikas wird dessen Einfluss auf die Metallproduktion und -förderung der Welt immer deutlicher. 1493 bis 1875 übersteigt die Bergwerksproduktion von Silber in Mexiko, Bolivien und Peru die von Deutschland, Österreich-Ungarn und das übrige Europa um den Faktor 6 (145 kt vs. 25 kt) [46, S. 159]. Ungeachtet der Herkunft des Silbers ist die Technologie der Herstellung immer den chemisch-physikalischen Gegebenheiten unterworfen und demnach meist sehr ähnlich.

Die Technik der Silbergewinnung hat sich in den Jahrhunderten weiterentwickelt. Allen gemein sind die chemischen Grundlagen des Treibprozesses. Denn die Gewinnung von Silber aus Blei durch eben diesen war seit vorchristlicher Zeit entscheidend. Auch heutzutage wird der Treibprozess eingesetzt, wenngleich die Rohstoffe meist keine klassischen Silbererze sind. Zu über 80 %

Tab. 1.1: Abschätzung der Wahrscheinlichkeit von zurückbleibenden Elementen im Silber nach dem Treibprozess.

ELEMENT	LÖSLICHKEIT IN AG	ÜBERSTEH T REIBARBEIT	STARTGEHALT	PROGNOSE
AU	++	+	-	+
PT	++	+	--	(+)
PD	++	+	-	+
RH		-	-	-
IR		-	-	-
CU	++	-	+	+
PB	+	--	++	+
AS		-		-
SB		-		-
SN		-		-
ZN	+	-		-
BI	+	(+)		+
SE	+	+		(+)
TE	+	+		(+)

wird Erz verwendet, welches einen unwirtschaftlichen Silberanteil von deutlich unter $100 \frac{mg}{kg}$ enthält. Dabei entscheiden die anderen Bestandteile über den Wert. Durch das Parkes-Verfahren werden niedrige Silbergehalte mithilfe von Blei und Zink extrahiert [54, S. 4]. Nach der abschließenden Aufkonzentrierung zum Reichblei mit Silbergehalten » 1 % erfolgt die früh bekannte Kupellation. Die leichte Oxidierbarkeit des Bleis ist dabei grundlegend. Die entstehende Bleiglätte (PbO) erleichtert die Sauerstoffaufnahme der Schmelze und wird abgezogen. Die Schmelztemperatur von Blei(II)-oxid muss dabei nicht unbedingt erreicht werden, da der Schmelzpunkt durch Bildung weiterer (u. a. Kupfer-, Bismut-)Oxide erniedrigt wird. Tabelle 1.1 zeigt, dass vor allem Au, Cu, Pb, Pd, Bi im Endprodukt Silber zu erwarten sind [54, S.7-9].

In deutschen und englischen Treiböfen und Varianten erreichen die Silbergehalte 98 bis 99,5 %. Der Rest ist in der Regel Blei und Kupfer, zuweilen auch 0,5 % Gold. In ein oder zwei Stufen bringt der Treibprozess kein 99,9 %iges Silber hervor. Um diese verkaufsfähige Reinheit zu erhalten wird erneut bei höheren Temperaturen kuppeltiert, d. h. fein gebrannt. Erwartungsgemäß treten Verdampfungsverluste von 0,5 % auf, bei niedrigen Silbergehalten auch mehr [54, S. 8-9] [55, S. 132-133]. Diese Vorgehensweise unterscheidet sich in puncto Mechanisierung und Chargengröße von den vorindustriellen Methoden. Die Grundbausteine dürften aber sehr ähnlich sein.

Kupfer

In Deutschland gibt es keine Kupferförderung mehr. 2010 wurden weltweit 19 Mio t Kupfer raffiniert [56]. Im Mittelalter war das deutsche Gebiet durchaus bedeutend. Die Geschichte des Kupfers beginnt aber noch deutlich früher, da es auch gediegen vorkommen kann. Somit wurde es schon vor 10.000 Jahren in Anatolien als Metall verwendet [57]. Aber auch danach haben gerade die auffälligen, sekundären Kupfererze Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$), Azurit ($\text{Cu}_3[(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$), Paratacamit ($\text{Cu}_3(\text{Cu,Zn})[(\text{OH})_6\text{Cl}_2]$) und Chrysokoll ($(\text{Cu,Al})_2[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) die Entstehung einer Verhüttungstechnik begünstigt. Später wurden auch Oxide und Sulfide des Kupfers, sowie Fahlerze als primäre Lagerstätten erkannt. Letztere können analytisch durch hohe Gehalte an Arsen, Antimon und/oder Blei erfasst werden.

Mit den zuerst genannten Erzen konnten schon früh Kupferreinheiten bis 99,9 % erreicht werden [21, S. 104]. Die Verhüttung erfolgt bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen um 800 °C. Dazu werden die verwitterten Erze fein mit Holzkohle vermischt. Das daraus gewonnene Metall kann geschmiedet werden. Weiterentwickelte Techniken können die Schmelztemperatur von Kupfer (1084 °C) überschreiten und auch sulfidische und oxidische Erze verwerten [21, S. 99-104].

Es ist so viel über die Anfänge der Metallverarbeitung bekannt, weil Forschungen an der Antike traditionell weit verbreitet sind. Dies zeigt die bereits 1973 verfügbare Rekonstruktion von Handelsrouten und Erzlagerstätten der Bronzezeit [58]. Hochmittelalterliche Produkte aus reinem Kupfer haben jedoch bis heute nicht im Mittelpunkt der archäometrischen Forschung gestanden. Gerade unlegierte Kupfermaterialien sind deutlich weniger erforscht als die Legierungen des Kupfers aller Perioden.

Diese finden seit frühesten Zeiten mannigfaltige Anwendung. Im Allgemeinen werden sie Bronzen genannt, mit einer Präambel des Nebenbestandteils. Schon ein Zusatz von 4 % Zinn erzeugt eine Bronze die spürbar härter ist als das reine Metall. Außerdem haben Legierungen aus Kupfer und Antimon, Arsen, Blei, Nickel, Zink oder Mischungen dieser Metalle interessante Materialeigenschaften. Jedoch ergeben einige Produkte durch die Vergesellschaftung von Erzen zufällige Bronzen, wie es beim Aurichalkum der Fall ist. Dieses Erz, in dem Zink und Kupfer vergesellschaftet sind ergibt beim Verhütten fast

automatisch eine Zink-Bronze, besser bekannt als Messing.

Wenn nicht zufällig erhalten wurde diese goldig glänzende Legierung mithilfe des Zementationsprozesses gewonnen. Je nach Epoche und Anwendung werden unterschiedliche Prozessführungen beschrieben. Zusammenfassend: in einem hohen Tiegel wird eine Zinkquelle wie Galmei (ZnCO_3) oder Hüttenrauch (ZnO) mit Kohle vermengt und mit Kupferstücken im Ofen viele Stunden auf rund $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt [4] [55, S. 358]. Meistens wird dabei ein Messing mit $20 \pm 10\%$ Zink erhalten. Wahrscheinlich war es sogar im Mittelalter möglich bis knapp unter 40% Zink einzubringen [59].

Höhere Gehalte sind durch die direkte Legierung der reinen Metalle vorstellbar, wie es seit der industriellen Herstellung von Zink ab der Mitte des 18. Jh. praktiziert wurde. In dieser Zeit kam das meiste Zink aus Indien nach Europa (indisches Zinn), denn in Indien und China war die Herstellung schon aus viel früher bekannt, aber der Export wurde erst relevant, als auch die Europäer das Zink als Metall erkannten [55, S. 357-358].

Die Begleitelemente in Kupferlegierungen verkomplizieren die Rekonstruktion der Rohstoffprovenienz und Materialverwandtschaft in der Regel. Hingegen ist bei reinem Kupfer die Einflussnahme von Legierungsbestandteilen ausgeklammert, sodass schon die Zusammensetzung interpretierbar ist.

Blei

Die bekanntesten Eigenschaften des Bleis sind wohl seine hohe Dichte mit $11,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und niedrige Schmelztemperatur von $327\text{ }^\circ\text{C}$. Daneben ist das unedle Metall silberfarben, läuft aber grau an und ist sehr weich. Die Produktion blieb bis ins Mittelalter bedeutend. Konrad von Megenberg ermöglicht Einblicke in das Spezialwissen über Blei in Tabelle 1.2 [60].

Blei kann mit einer unkomplizierten Verhüttungstechnologie leicht aus dem an der Schwärze, Schwere und würfelige Spaltbarkeit erkennbaren Erz Bleiglanz (PbS) hergestellt werden. Es diente meist zu Gewinnung des eigentlich wertvollen Begleiters Silber, wie zum Beispiel in Laurion in dessen Hochphase im 5. Jh. vor Chr. [21, S. 131]. Blei ist durch seine Verfügbarkeit schon lange ein Alltagsmaterial gewesen. Als Rohre, Behälter, in der Architektur als Verkleidung für Dächer fand es große Verwendung. Seit Aufkommen der ersten Büchsen im 14. Jh. wurde es sofort als Artilleriegeschoss eingesetzt.

Tab. 1.2: Zusammenstellung der wichtigsten, im 12. Jh. bekannten Informationen über die Eigenschaften des Bleis [60].

NAME: PLUMBUM	✓
EIGENSCHAFTEN ÄHNLICH ZUM ZINN	✓
SO SCHWER WIE GOLD	
LÄSST SICH LEICHT FORMEN, ZIEHEN, GIESSEN	✓
GLÄNZT, WIRD ABER SCHNELL DUNKEL	✓
KLINGLOS, VERMINDERT KLANG VON ANDEREN METALLEN	✓
SILBERQUELLE	✓
MISCHT SICH NICHT MIT GOLD	✓
ZUGABE IN ZINN MACHT ES HÄRTER ALS REINES ZINN	✓
ZUGABE VON ZINN MACHT ES HÄRTER ALS REINES BLEI	✓
VERLÖTEN FUNKTIONIERT BEI: ZINN MIT ZINN, ZINN MIT BLEI, BLEI MIT ZINN, ABER NICHT BLEI MIT BLEI	✓

Wohl angesichts des Überflusses an Blei sind die Hinweise zum Aufspüren dessen Erze rar. Es wird bloß auf welches Gras hingedeutet [6] [61, S. 230] [62]. Es ist offensichtlich, dass es ein gewisses Verständnis über die Bleierze gegeben hat, obschon die Begrifflichkeiten schwer nachvollziehbar sind. Die antiken Namen Galena, Argyritis, Molybdaena und Plumbago werden wohl im Mittelalter abgelöst von Markasit (Heute FeS_2 , damals wohl PbS) [63, S. 1, S. 87]. Das Erz wurde seit dem frühen Mittelalter bis in die Neuzeit im deutschen Gebiet wahrscheinlich auf Haufen abgeröstet und in niedrigen Schachtöfen zusammengeschmolzen [55, S. 2].

Zinn

Das Erzgebirge war seit jeher eines der wichtigsten Zinnlagerstätten im deutschen Raum. Auch in der Blütezeit im Mittelalter wurden vor allem die Flusssande als sekundäre Rohstoffquelle genutzt. Zinnstein (SnO_2) reichert sich auf Grund des hohen spezifischen Gewichts am Boden an. Hieraus ergibt sich oft eine Vermischung mit sekundären Goldlagerstätten, sodass sich das Zinn beim einfachen Auswaschen von Gold nicht vollständig abtrennt und durch das Schmelzen des Goldes mit aufgenommen wird. Dies resultiert in einem Gehalt von unter 0,5 % Zinn im Gold.

Objekte aus Zinn sind archäologisch relativ selten zu finden, da sich das Metall unter 13 °C in seine α -Modifikation umwandelt. Diese Form hat ein größeres Volumen, was zu einer Pulverisierung führt. Nichtsdestotrotz war die Bedeutung als Legierungsbestandteil in Bronzen sicher immer am größten.

Immerhin lässt sich Bronze aus Zinnstein und Kupfer erschmelzen, was in früher Zeit praktiziert wurde. Eine Bronze mit 4 % Zinn ist schon deutlich härter als reines Kupfer. Eine höhere Zugabe an Zinn erzeugt eine goldige Farbe und ein Anteil von 20 % Zinn wurde für Glockenbronzen eingesetzt [21, S. 139-121].

Eisen

Stellvertretend für viele verwandte Eisenhydroxide war Raseneisenerz wohl seit der Antike eine wichtige Quelle für die einfache Eisenverhüttung. Dieses gelbe bis gelbbraune Erz war in Nordeuropa sehr häufig und konnte in Rennöfen zum Metall reduziert werden. Die neue Technologie läutete wohl im 13. Jh. v. Chr. die Eisenzeit ein. Mit der Entwicklung von bergbauartigen Strukturen wurden auch Erzquellen im Berg ausgebeutet, wie zum Beispiel ab dem 7. Jh. v. Chr. am Iberg im Harz [64]. Das Material löste in vielen Anwendungsgebieten wie bei Geräten, Werkzeugen und Waffen die teurere und weichere Bronze ab. [21, S. 142-149]

Quecksilber

Als Rohstoff wurde wohl am häufigsten Zinnober (HgS) verwendet. Bei der Datierung der Erstverwendung gibt es Widersprüche. Spätestens Aristoteles beschreibt eindeutig Quecksilber [65] [66, S. 28, S. 58, S. 203]. Im Hochmittelalter waren unter anderem Spanische Vorkommen wichtig für die Quecksilbersversorgung. Daneben wurden aber auch viele weitere Quellen z. B. in Italien ausgebeutet [67, S. 266]. Diadochiebeziehungen (Ersetzbarkeit in der Kristallstruktur) lassen einige Spurenelemente im Zinnober vermuten. Es sind vor allem Fe, Cr, Ag, Cu, Zn, Ge, Pb, Co, Ti und seltener Bi, Ni, Ga, Ca, Sb, As, Mn, Sn [68]. Diese Fülle an Spuren versprechen eine erfolgreiche Provenienzbestimmung durch den Vergleich mit bekannten Abbaugebieten [69]. Das funktioniert streng genommen nur für das unbehandelte Zinnober und nicht für Quecksilber, da dieses leicht durch Destillation aus verschiedenen Mineralien gewonnen werden kann. Für die Aufbewahrung des gesundheitsschädlichen und flüchtigen Metalls hat sich neben Porzellan, Eisen, Holz, Horn, ledernen Säcken vor allem Glas durchgesetzt [70]. Die eben erwähnten Diadochiebeziehungen erklären weiter das häufige Vorhandensein von Quecksilber in gediegenem Gold

und Silber. Gehalte von 10 mg/kg bis 3,5 % in Gold wurden beobachtet. In Silber ist es noch häufiger und bildet mitunter die Amalgame Arquerit ($\text{Ag}_{0,87}\text{Hg}_{0,13}$) und Kongsbergit ($\text{Ag}_{0,95}\text{Hg}_{0,05}$) [21, S. 150][71, 72] .

(Halb-)Edelsteine und Glas

Schmucksteine jeder Art dienen seit Jeher zur Verzierung von Objekten und Menschen [73]. Mit verschiedenen analytischen Methoden wurden Untersuchungen durchgeführt um den Typ zu identifizieren. Oft reicht schon ein geschulter Blick um Steine zu unterscheiden, aber für eine genaue Bestimmung steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung [15, S. 58-65].

1.3 Hildesheimer Domschatz

Der zum Weltkulturerbe der UNESCO gehörende Hildesheimer Dom mit seiner Ausstattung sowie die Bestände des Dommuseums können hier nicht in aller Fülle vorgestellt, geschweige denn untersucht werden [74]. Während der Sanierung von Dom und Dommuseum zwischen 2011 und 2015 wurden die Objekte direkt untersucht. Die sechs im Fokus stehenden Kunstwerke stehen nach kunsthistorischen Gesichtspunkten im direkten Zusammenhang [75]. Der Godehardschrein, der Epiphaniusschrein, das Gereon Armreliquiar und das Ensemble von drei Scheibenkreuzen sind repräsentativ für das 12. Jh. in Hildesheim.

Letztere sind in dieser Zusammenstellung aus drei zusammengehörigen Scheibenkreuzen einzigartig für das gesamte Mittelalter. Sie sind jeweils aus einem kupfernen Grundkörper gefertigt und mit Filigran und eingefassten Schmucksteinen verziert und bis auf den unteren Dorn vergoldet, wie die Abbildungen 1.4¹ und 1.5¹ zeigen. Dabei wurde die im Mittelalter vorherrschende Feuervergoldung eingesetzt [76, S. 90]. Bei der Vorstellung der Ergebnisse wird auf Zeichnungen zurückgegriffen¹. Die Scheibenkreuze werden in den Zeitraum um 1130 bis 1150 datiert [10, S. 250-251]. Die kleineren Scheiben haben einen Durchmesser von knapp 34 cm und die große von etwa 41 cm. Das große

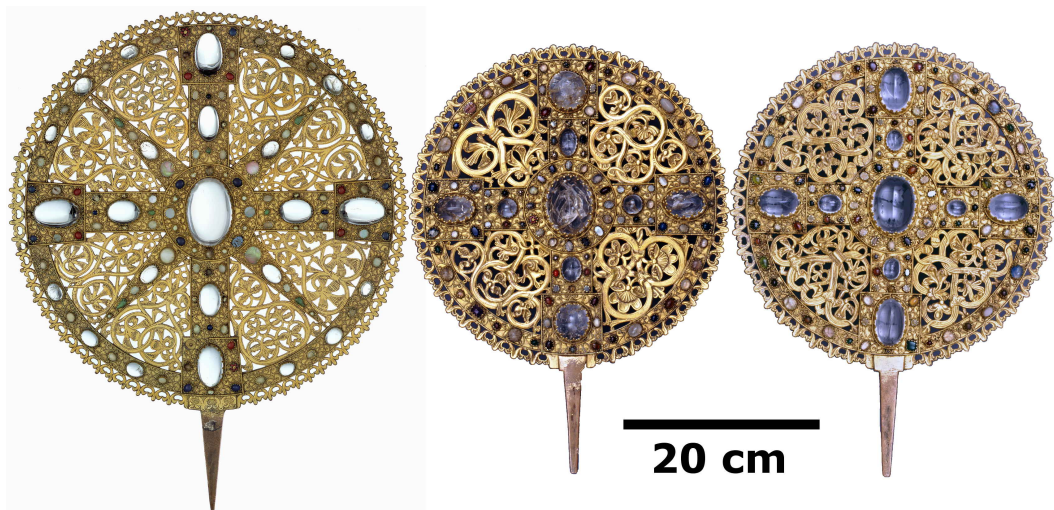


Abb. 1.4: *Scheibenkreuze, l: großes Scheibenkreuz a, m: Scheibenkreuz mit gebrochenen Steinen b, r: Scheibenkreuz mit gerippten Ranken c.*

¹Bildrechte: Bistum Hildesheim, Dommuseum

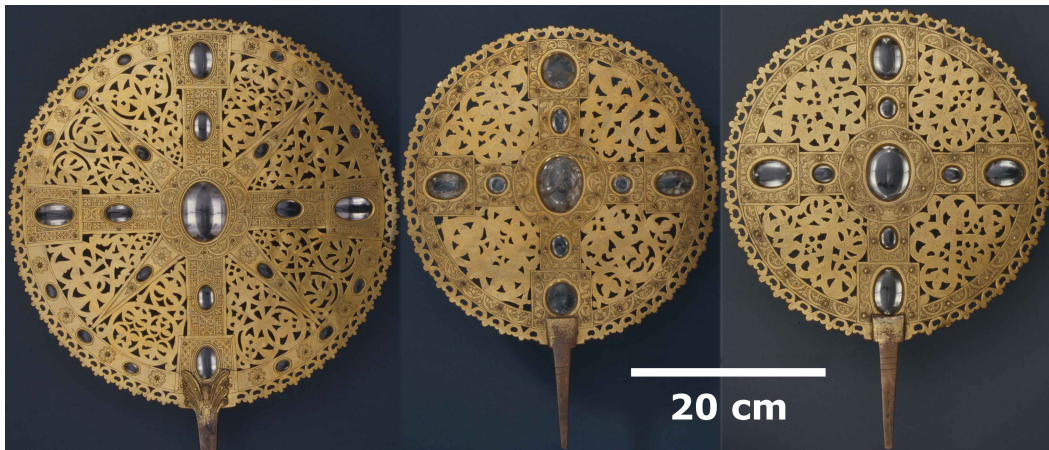


Abb. 1.5: Rückseiten , l: großes Scheibenkreuz a, m: Scheibenkreuz mit gebrochenen Steinen b, r: Scheibenkreuz mit gerippten Ranken c.

Scheibenkreuz ist mit 25 mittelgroßen bis großen Bergkristallen und weiteren 106 Schmucksteinen versehen. Die kleinen Scheibenkreuze b und c sind jeweils insgesamt mit 109 bzw. 108 Schmucksteinen besetzt, davon bilden je neun Bergkristalle ein Kreuz. Vereinzelt sind Scheibenkreuze an verschiedenen kirchlichen Institutionen erhalten [77, S. 211-220], obschon der genaue Verwendungszweck nicht geklärt ist. Der geringe Abnutzungsgrad resultiert aus der Auswahl geeigneter Materialien.

Vor allem wegen übereinstimmender Gravurmotive wird das Armreliquiar des heiligen Gereon im gleichen Werkzusammenhang gesehen wie die hier untersuchten Scheibenkreuze. Es wird ebenfalls in die Zeit um 1130 bis 1150 eingeordnet [10, S. 248-249]. Abbildung 1.6 zeigt das größtenteils vergoldete Objekt. Das Werk stammt aus dem Hildesheimer Mauritiusstift und ist eine Reliquienhülle, wobei die Verbindung mit dem Schild ungewöhnlich ist. Ob sich tatsächlich Reliquien des Kölner Soldatenheiligen Gereon (1122 erhoben) neben denen des hl. Modoaldus im Objekt befinden ist nicht sicher bestätigt [74, S. 84]. Arm und Schild bestehen aus feuervergoldetem Kupfer, die Hand ist dagegen feuervergoldetes Messing.



Abb. 1.6: Das Gereon Armreliquiar im Hildesheimer Dom-museum.

Auf der Unterseite des Schildes ist eine Applikation mit Braunfirnis.

Braunfirnis ist eine dunkle, organische Bedeckung auf Metall. Zur Herstellung wurde z. B. Leinöl eingedampft bis es zähflüssig war. Danach wurde die gewünschte Stelle damit eingerieben und unter offenem Feuer bis zur Schwärze erhitzt. Diese Deckschicht hat eine konservierende Wirkung. Zur weiteren Verzierung wurden Teile des Braunfirnisses ausgeritzt und die Stelle feuervergoldet. Auf dem Braunfirnis selbst haftet keine Vergoldung [78].

Reliquienschreine sind wohl die prachtvollste Möglichkeit zur Aufbewahrung sterblicher Überreste. Der Epiphaniusschrein zusammen mit dem Godehardschrein gehören zu den ältesten erhaltenen Ensembles mittelalterlicher Reliquienschreine und nehmen deswegen eine herausragende Stellung ein. Dementsprechend kommt der Untersuchung besondere Bedeutung zu. Der Epiphaniusschrein in Abbildung 1.7² stellt die Ruhestätte für den heiligen Epiphanius von Pavia und der älteren Dompatrone dar [79]. Der Schrein stellt analytisch eine große Herausforderung dar. Einerseits sind viele teils sehr kleine Materialausbesserungen in der Restaurierungskampagne 1960 durch Hans-Joachim Jüttner vorgenommen worden [80]. Andererseits sind die Einzelteile im heutigen, montierten Zustand nur von der vergoldeten Seite zugänglich.

Besonders kritisch ist dies auf Stellen, die während der angesprochenen Restaurierung zusätzlich feuervergoldet wurden. Analysen auf Basis von Röntgenfluoreszenz sind davon massiv betroffen, da die Informationstiefe von beispielsweise Kupfer in Gold nur etwa 10 μm beträgt [81, S. 17]. Damit ist



Abb. 1.7: *Der Epiphaniusschrein in der Werkstatt des Dommuseums².*

²Bildrechte Bistum Hildesheim, Dommuseum, Foto: Ansgar Hoffmann

das Untergrundmaterial oft außerhalb der Reichweite der portablen Röntgenfluoreszenzanalyse (pRFA). Bei vielen Messungen sind trotzdem qualitative Einteilungen in Kupfer und Silber möglich, wenn deutlich mehr als 1 % der jeweiligen Elemente gemessen werden.

Einige nicht vergoldete Bereiche der Figuren aus Silber eignen sich für eine genauere Charakterisierung, wie in Abbildung 1.8 sichtbar. Dort ist außerdem ein bläulicher Schimmer der Patina zu erkennen, der wahrscheinlich aus einer dünnen Kupfer(I)-oxid-Schicht resultiert. Diese ist weder historisch noch langzeitstabil und hat praktisch keinen Einfluss auf die Messung. Die Kopfbedeckung und der Krug sind nicht vergoldet und eignen sich daher als Messstellen zur genaueren Charakterisierung des Grundmaterials mit der pRFA. Bei der Leitfähigkeitsmessung hat die Vergoldung praktisch keinen Einfluss, da die Informationstiefe zum Teil bei 0,8 mm liegt (vgl. Kapitel 2.2 auf Seite 32).



Abb. 1.8: Jungfrauenfigur auf der D-Seite, teils unvergoldet.

Das Grundgerüst eines Schreins ist eine hochwertige Konstruktion aus Holz. Darin befinden sich Reliquien, die in Tücher gehüllt und vereinzelt auch in zusätzlichen Behältern verwahrt sind, sofern ein (seltener) ungestörter Erhal-



Abb. 1.9: Seite C².



Abb. 1.10: Der Godehardschrein nach der Restaurierung - Seite D².

tungszustand vorliegt. Auf dieses hölzerne Gehäuse sind dünne Metallbleche und Verzierungen appliziert. So ist es auch beim Godehardschrein. In den Abbildungen 1.9² und 1.10² ist der Schrein im neu restaurierten Zustand zu sehen. Er wird hier nach der 2010 vergebenen Dokumentationsterminologie benannt: Christusseite (A), Paulusseite (B), Godehardseite (C), Petrusseite (D) und Unterseite (E). Einzelteile bekommen Katalognummern, welche mit dem parallel zur Promotionsschrift erscheinenden Buch konsistent sind [82] und im elektronischen Anhang stets neben den Daten stehen.

Von 2010 bis 2014 wurde der Godehardschrein wegen eines Myzelbefalls am Holzkern umfassend konservatorisch behandelt. Bei dieser Maßnahme wurden sämtliche Beschläge durch den Metallrestaurator Uwe Schuchardt vom Holzkern abgenommen. Vor dieser jüngsten Maßnahme hatte H.J. Jüttner 1971 den Schrein umfassend restauriert. Die dabei gemachten Beobachtungen helfen heute bei der Beurteilung der erhaltenen Beschläge, die aus unterschiedlichen Restaurierungen stammen. Die auffälligste Veränderung erfuhr die Verzierung um die Figuren auf der Petrus-Seite (D). Messing, Weißblech und die meisten Schmucksteine wurden entfernt und lagern heute zusammenhängend, wie in Abbildung 1.11³ zu sehen, im Dommuseum Hildesheim unter der Inventarnummer DS115. An diesem Objekt befinden sich Jüttners Aussage nach zerschnittene Bleche und Perlstäbe des Epiphaniusschreins, die in die Zeit seiner Entstehung datiert werden könnten [83].



Abb. 1.11: Die 1971 abgenommene Seite D des GS mit der Inventarnummer DS115³.

³Bildrechte: Bistum Hildesheim, Dommuseum, Foto: Matz und Schenk

2. Methodik

Von Arsen-Bronzen bis Zinnober können die unterschiedlichsten Proben in der Archäometrie analysiert werden. Dabei gibt es keine Methode, die selbst für eine Probenart jegliche Informationen erfassen kann, sondern jede Technik ist auf die Probe und Fragestellung abzustimmen. Gängige Analysestrategien können der Literatur entnommen werden [21, 84, 85].

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf metallischen Objekten. Deren Analyse sollte möglichst schonend ablaufen. Verbrauchende Methoden, wie optische Emissionsspektroskopie oder Atomabsorptionsspektroskopie sollten idealerweise nur an bereits existierenden Proben, die z. B. bei der Restaurierung anfallen, angewendet werden. Historische Objekte sind häufig mit einer Korrosionsschicht bedeckt, weshalb die Analyse eine ausreichende Informationstiefe aufweisen sollte. Darüber hinaus sind robuste und portable Methoden für die verschiedenen Fragestellungen wünschenswert, da die Analytik somit einfacher zu den Objekten gebracht werden kann, als umgekehrt. Eine gute Robustheit zeichnet sich einerseits durch eine geringe Störanfälligkeit, andererseits durch die Toleranz gegenüber wechselnden Probenarten und einem breiten dynamischen Bereich aus. So sollen richtige Ergebnisse ohne großen Aufwand an unterschiedlichen Metallen erhalten werden. Des Weiteren ist eine kurze Messdauer von Vorteil um eine repräsentative Messreihe in kurzer Zeit zu generieren.

Die wesentlichen oben genannten Faktoren lassen sich mit der portablen Röntgenfluoreszenzanalyse erfüllen, weshalb sie mit Leitfähigkeitsmessung, Digitaler Auflichtmikroskopie und Laserablation-Massenspektrometrie für die hier vorgestellten Arbeiten eingesetzt wurde. Weitere Methoden wie die Neutronenaktivierungsanalyse, *Particle Induced X-Ray Emission* und Computertomographie wären zwar ebenfalls hilfreich gewesen, waren aber im Rahmen

dieses Projektes nicht ohne Weiteres verfügbar. Die wichtigsten eingesetzten Methoden werden im Folgenden ausführlich vorgestellt und danach durch eine kurze Darstellung weiterer Methoden komplettiert.

2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Röntgenfluoreszenz lässt sich auf unterschiedliche Arten in Materie anregen. basiert auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich und Materie. Diese elementselektive Methode funktioniert theoretisch für das gesamte Periodensystem mit Ausnahme der leichtesten Elemente Wasserstoff und Helium, praktisch jedoch werden erst ab Natrium akzeptable Ergebnisse erhalten, die mit zunehmendem Atomgewicht besser werden. Die Erklärung hierfür ist der Mechanismus der Röntgenfluoreszenz. Dabei wird zuerst ein Röntgenphoton durch die Elektronenhülle absorbiert. Dies führt unmittelbar zur Entfernung eines Elektrons aus einer der inneren Schalen ins Kontinuum. In die Vakanz relaxiert ein niederenergetisches Elektron und gibt dabei die Differenz der Energie der zwei Elektronenniveaus als Photon frei.

Als Konkurrenzprozess kann besonders bei leichten Elementen auch ein weiteres Elektron mit der überschüssigen Energie aus der Elektronenhülle entfernt werden. Dieser Auger-Effekt bildet die Grundlage für ein eigenes Verfahren zur Messung von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und weiteren leichten Elementen auf den obersten Atomschichten einer Probe [86].

In beiden Fällen wird ein Photon, bzw. ein Elektron mit charakteristischer Energie emittiert. Zur Anregung wird theoretisch nur eine leicht höhere Energie benötigt um ein inneres Elektron ins Kontinuum zu überführen. Beim Kupfer sind es mindestens 8,98 keV für die Anregung der $K\alpha$ oder $K\beta$ -Strahlung bei jeweils 8,038 und 8,90 keV [87]. In der Praxis führt dies oft zu Unregelmäßigkeiten bei Elementen ähnlicher Ordnungszahl. Beispielsweise kann beim Kupfer die $K\beta$ -Strahlung des Zinks von 9,57 keV für die Anregung des Kupfers verwendet werden, was de facto deren Intensität schwächt. Dies ist nur ein Beispiel für mögliche Matrixeffekte, die bei der RFA auftreten können. Des Weiteren können die charakteristischen Röntgenlinien von einigen Elementkombinationen mit den gängigen Detektoren kaum aufgelöst werden, wie zum Beispiel die Arsen $K\alpha_1$ - und Blei $L\alpha_1$ -Linien bei 10,53 und 10,56 keV.

Da Röntgenstrahlung abhängig von der Energie eine unterschiedliche Absorptionswahrscheinlichkeit hat, können charakteristische Strahlungen mit höherer Energie in der Regel einen längeren Weg durch die Probe nehmen, ohne absorbiert zu werden. Grundlage dafür ist das Lambert-Beersche Gesetz, welches die Absorption von Strahlung in Materie beschreibt [88]. Die daraus resultierende Informationstiefe ist also abhängig von den Elementen und der Dichte der Probe (Abbildung 2.1) [81, S. 17]. Die Grafik stellt die Informationstiefe gegen die Elemente dar, wobei 12 verschiedene Matrices mit verschiedenen Dichten gegenübergestellt sind. Beispielhaft an der Matrix Gold erklärt besitzt das Element mit der niedrigsten Energie der charakteristischen Strahlung Magnesium mit ca. $0,7 \mu\text{m}$ die geringste und Neodym als Element mit der höchsten Energie der charakteristischen Strahlung mit rund $100 \mu\text{m}$ die höchste Informationstiefe. Die Informationstiefe steigt mit der charakteristischen Röntgenfluoreszenzenergie, wobei zwei starke Erniedrigungen bei Schwefel und Blei auftreten. Hier werden erst die charakteristischen Röntgenfluoreszenzenergien der M- und dann der L-Linien von Gold überschritten, was zu einer Absenkung der Intensität führt.

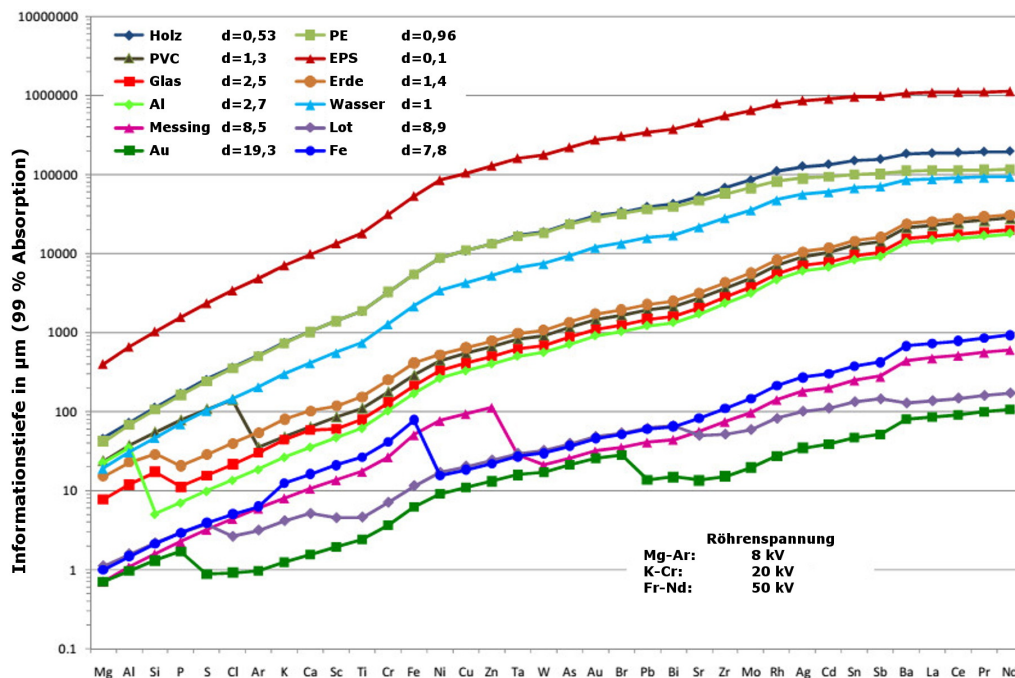


Abb. 2.1: Informationstiefe der RFA in Abhängigkeit von der Matrix und den Analyten. Die Matrices sind farblich markiert und in der Legende mit der Dichte (d) präsentiert. Die Informationstiefe ist prinzipiell nicht vom Geräte-Typ anhängig [81, S. 17].

Wegen derartiger nichtlinearer Zusammenhänge ist die direkte Umrechnung von Intensitäten in Gewichtsanteile erschwert. Auch wenn mit dem Fundamentalparametermodell eine leistungsstarke Berechnungsgrundlage vorhanden ist, verbessert die Kalibrierung auf die zu untersuchende Matrix die Richtigkeit. Ob dies auch bei anspruchsvollen Proben in der Archäometrie funktioniert, sollte mit systematischen Untersuchungen belegt werden. Zusätzlich können Topographie, Abstand zur Probe, Korrosion und andere Oberflächenveränderungen einen Einfluss auf das gemessene Fluoreszenzsignal haben. Darauf wird in Kapitel 3.1 eingegangen.

Die RFA wird vor allem zur qualitativen und quantitativen Messung an Festkörpern eingesetzt. Dabei können Bestandteile im mittleren $\frac{mg}{kg}$ -Bereich bis 100 % erfasst werden. Dafür benötigt es kaum Probenvorbereitungszeit und noch weniger Zeit für die Entsorgung, da die Methode zerstörungsfrei arbeitet. Die geringe Informationstiefe erlaubt einerseits die Messung von sehr dünnen und kleinen Proben, kann jedoch auch eine Fehlerquelle sein, wenn die Probenoberfläche anders zusammengesetzt ist als das Kernmaterial. Korrosion wird bei metallischen Objekten beobachtet und führt durch die hohe Varianz und Inhomogenität in der Korrosionsschicht oft zu starken Schwankungen oder fehlerbehafteten Ergebnissen [89]. In diesem Fall wäre doch eine Probenvorbereitung zum Beispiel durch Anschleifen oder noch besser Einbetten und Sägen nötig. Die Messung auf der Probeninnenseite einer wenig korrodierten Metalloberfläche verspricht dagegen präzisere Ergebnisse, korrumpiert jedoch das Attribut zerstörungsfrei.

Weitere Vorteile der Methode sind die vergleichsweise schnelle Multielementanalyse bei geringem Chemikalienverbrauch und damit niedrigen Betriebskosten. Die Grundbausteine einer RFA sind ein energiedispersiver Detektor im Röntgenbereich, z. B. Si(Li)-Detektor mit Stickstoffkühlung, eine Röntgenröhre mit Rhodium, Gold, Tantal, Wolfram oder anderen Targets, eine abschirmende Außenhülle sowie eine Auswerteeinheit. Diese Einzelteile sind seit Jahren auch in miniaturisierter Form vorhanden, was portable Methoden möglich macht [90, S. 4.78-4.87].

portable RFA (pRFA) Die wesentlichen Bauteile einer RFA können in ein Handgerät eingebaut werden, welches häufig die Form einer Pistole hat. Diese portable Ausfertigung stellt größere Anforderungen an den Strahlenschutz, da eine offene Röntgenquelle vorhanden ist. Das Handgerät sollte zum Messen auf eine freie und saubere Stelle der Probe gerichtet werden. Kleine und große Objekte können zerstörungsfrei untersucht werden. Tabelle 2.1 fasst die Kenn-
daten der hier verwendeten pRFAs zusammen.

Es wurden zwei bauähnliche Systeme eingesetzt, die auf unterschiedliche Matrices kalibriert sind. Eine pRFA ist auf metallische Proben kalibriert und wurde dementsprechend für die Messung der metallischen Proben und Objekte eingesetzt. Sie enthält ein Rhodiumtarget in der Röntgenröhre und eine große Datenbank zum Abgleich mit modernen, genormten Legierungen. Der Messspot hat immer einen Durchmesser von 8 mm und es wird 10 s mit einer Anregungsspannung von 40 kV gemessen. Für die Auswertung werden die gängigsten Elemente in Legierungen berücksichtigt, wie Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W, Re, Pt, Au, Hg, Pb, Bi. Andere Elemente sollten bei den allermeisten historischen Metallobjekten nicht in detektierbarer Menge erwartet werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden automatisch auf 100 % normiert.

Bei der zweiten pRFA werden die Ergebnisse in $ppm \left(\frac{mg}{kg}\right)$ ausgegeben und nicht normiert. Diese ist auf leichte Matrices kalibriert und wurde für die Messung der Schmucksteine eingesetzt. Durch das Tantal-Target in der Röntgenröhre kann ein intensiveres Röntgenspektrum erzeugt werden, sodass

Tab. 2.1: Gerätespezifikationen der eingesetzten pRFA.

GERÄTEBEZEICHNUNG	Delta X Dynamic XRF Premium (DS 4000 CC als Premiumversion)
RÖNTGENRÖHRE	Rh-Röhre / Ta-Röhre mit Beryllium-Fenster
BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG	10 bis 40 kV
KATHODENSTROM	bis 100 μA
MESSZEIT	bis 60 s, i. d. R. 10-20 s
DETEKTOR	SD Detektor mit Peltier-Kühlung Delta User Interface,
AUSWERTESOFTWARE	werkskalibriert mit Reinelementstandards, manuell optimiert für Quecksilber und Arsen
RÖNTGENOPTIK	Spotgröße: 8 mm / 3 mm
DIMENSIONEN	ca. 30 x 30 cm, 3 kg, Messkopf: 2,7 x 7,5 cm

hier niedrigere Nachweisgrenzen möglich sind. Der Messspot kann zwischen 8 und 3 mm gewählt werden. Es wird erst 10 s bei 40 kV und direkt danach 10 s bei 15 kV gemessen. Dies ermöglicht sowohl die Detektion der leichten Elemente P, S, Cl, K, Ca als auch der schwereren Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, Hg, Pb. Ein weiteres Merkmal dieser pRFA ist die eingebaute Kamera, mit der gerade kleine Proben besser platziert werden können. Dabei ist aber von Nachteil, dass sie schräg eingebaut ist und somit nicht parallel zum Röntgenstrahl steht. Da Röntgenstrahlung unsichtbar für die Kamera ist, kann gerade bei verschiedenen Abständen zur Probe nicht mit höchster Genauigkeit die Messstelle identifiziert werden. Kurzum ist die pRFA eine gute Methode für die schnelle qualitative Einordnung von festen Proben. Für quantitative Aussagen benötigt es eine matrixangepasste Kalibrierung, wie sie bei der Metall-pRFA vorhanden ist.

mikro-Röntgefluoreszenzanalyse (μ RFA) Eine spezialisierte Art der RFA ist die μ RFA. Dort wirkt die Röntgenanregung auf einer kleinen Fläche der Probe. Zwar können Röntgenstrahlen mit einfachen Linsen nicht fokussiert werden, aber die Ausnutzung der Totalreflexion in Kapillaroptiken ermöglicht die Konzentration auf einen Punkt, üblicherweise mit einem Durchschnitt von 10 bis 50 μm . Eine Intensitätserhöhung pro Fläche um mehr als das Tausendfache kann dabei erreicht werden [91, S. 105]. Dies ermöglicht erstens eine Untersuchung kleinster Probenbestandteile und zweitens die Aufnahme von Elementverteilungskarten. Dafür wird ein beweglicher Probenhalter eingesetzt und der gewünschte Bereich Punkt für Punkt sehr präzise abgefahren [92].

Mit dieser Methode wird die Elementverteilung im Mikromaßstab sichtbar gemacht. Damit können Aussagen über Homogenität, Kontaminationen, Schichtauflagen, Gussrückstände, Werkzeugspuren und Herstellungstechnik gemacht werden. Konkret können bei den Goldbeschlägen die Mikrohomogenität der Vergoldung, die schwarze Schicht auf den Objekten, eventuelle Rückstände der Werkzeuge und die Bestandteile zwischen den Verzierungen erfasst werden.

Der Einsatz von Polykapillaren verändert das Anregungsspektrum. Die Wellenlänge der Röntgenphotonen ist proportional zum kritischen Winkel, bei dem Totalreflexion auftritt [91, S. 89-92]. Dieser charakteristische Winkel sinkt mit steigender Energie. Bei Röntgenstrahlung liegt der Winkel zwischen 0,1 und

Tab. 2.2: *Gerätespezifikationen der eingesetzten μ RFA.*

GERÄTEBEZEICHNUNG	Eagle II μ Probe von EDAX
RÖNTGENRÖHRE	mit Rhodium-Target
BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG	40 kV
KATHODENSTROM	bis 1000 μ A, i. d. R. 75 μ A
MESSZEIT	250 s (live)
DETEKTOR	Stickstoff-gekühlter Si(Li)-Detektor
AUSWERTESOFTWARE	Visual32
RÖNTGENOPTIK	Polykapillare Fa. Kevex, Typ XOS mit einem Messspot von ca. 50 μ m
PROBENGRÖSSE	Bis ca. 20 cm

10 mrad, bzw. $0,006^\circ$ und $0,6^\circ$. Damit werden bei bestimmten Eintrittswinkeln Photonen mit niedriger Energie noch totalreflektiert, während die Photonen mit höherer Energie durch die Kapillarwand transmittieren. Röntgenphotonen mit niedriger Energie besitzen eine höhere Wahrscheinlichkeit durch häufige Totalreflexion an den Wänden der Polykapillare bis zur Probe zu gelangen. Welchen Einfluss die niedrige Signalintensität im höherenergetischen Röntgenbereich im Vergleich zur pRFA auf das Ergebnis hat wird später diskutiert (Kapitel 3.1.8 ab Seite 77). Die gängigen Messparameter des verwendeten Tischgeräts sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

2.2 Leitfähigkeitsmessung

Die Messung der Leitfähigkeit (LFK) in einem Metall ermöglicht die Abschätzung multifaktorieller Materialeigenschaften. Die Metalle des Periodensystems sind mehr oder weniger gute elektrische Leiter. Silber, Kupfer und Gold stehen mit den höchsten Werten bei 63, 58 und 45 $\frac{MS}{m}$ heraus [93, S.103]. Die LFK ist nicht elementspezifisch, sondern ein Summenparameter über Temperatur, Material, Reinheit, Gefüge, Alter und Topographie. Dies macht eine Interpretation von LFK-Daten schwierig, weshalb sie als unterstützende Methode angesehen werden sollte. Das Material und die Reinheit sollte zusätzlich bestimmt werden.

Eine Messung bei Zimmertemperatur ist obligatorisch, sowie die Auswahl von möglichst ebenen Stellen, denn Filigrane, Verzierungen und Gravuren können, durch das Fehlen von Probenvolumen, eine geringere LFK vortäuschen. Die Messung verändert die Probe nicht, dementsprechend ist die Methode zerstörungsfrei und außerdem portabel und einfach handhabbar. Ein großer Vorteil der Methode ist die schnelle Messung.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist das Notieren des Messwertes. Der flache Messkopf mit einem Durchmesser von 11,5 cm wird wie in Abbildung 2.2 auf die Probe gesetzt, kurz gemessen und direkt ein Wert in der Einheit Megasiemens pro Meter ($\frac{MS}{m}$) ausgegeben. Siemens ist als elektrischer Leitwert in $\frac{A}{V}$ definiert und entspricht dem Kehrwert des elektrischen Widerstandes. Daraus folgt die Umrechnung in SI-Einheiten in Gleichung 2.1.

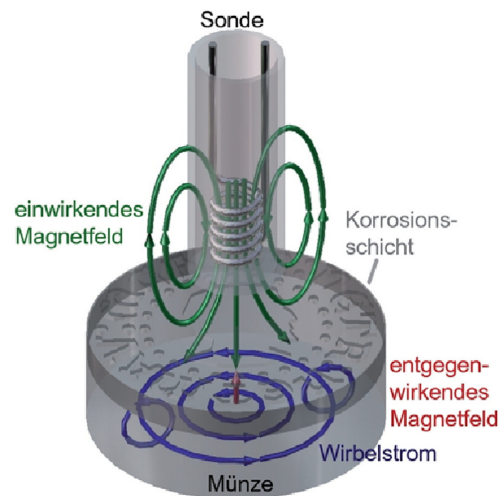


Abb. 2.2: Schema der LFK [94, S. 188].

$$\frac{S}{m} = \frac{A}{V \cdot m} = \frac{A^2 \cdot s^3}{kg \cdot m^3} = \frac{1}{\Omega \cdot m} = \frac{m}{\Omega \cdot mm^2 \cdot 10^6} \quad (2.1)$$

Die Probe sollte demnach möglichst eben und stabil sein. Die Sonde erzeugt einen Wirbelstrom mit hoher Frequenz und induziert ein elektrisches Feld im untersuchten Metall. Dabei wird von der Probe ein gegenläufiges elektrisches Feld erzeugt, welches wiederum die Sonde aufnimmt. Der Widerstand des Materials wird über den ankommenden Strom gemessen und in LFK umgerechnet. In der Industrie wird diese oft nach dem *International Annealed Copper Standard* in % IACS angegeben. Diese Einheit wurde 1913 weltweit eingeführt und beschreibt die LFK im Verhältnis zu damals reinstem Kupfer. Heutige Verfahren können noch reineres Kupfer mit einer LFK von 103 % IACS erzeugen [95, S. 6]. Die mittlere Eindringtiefe sinkt nach Gleichung 2.2 mit steigender Frequenz und Leitfähigkeit [96, S. 9].

$$\gamma = \frac{503}{\sqrt{f \cdot \kappa}} \quad (2.2)$$

$$\gamma = \frac{503}{\sqrt{60 \text{ kHz} \cdot 58 \frac{\text{MS}}{\text{m}}}} = 0,27 \text{ mm} \quad (2.3)$$

mit: γ = mittlere Eindringtiefe

f = Frequenz in Hz

κ = elektrische Leitfähigkeit in $\frac{\text{m}}{\Omega \cdot \text{mm}^2}$

Als Informationstiefe kann das dreifache von γ angenommen werden, sodass nach Rechnung 2.3 bei heutigem Industriekupfer mit einer LFK von 58 $\frac{\text{MS}}{\text{m}}$ und einer Messfrequenz von 60 kHz eine Probendicke von 0,81 mm sinnvoll ist. Dieses Mindestmaß wird bei den historischen Proben oft unterschritten und sollte mit der Frequenz kompensiert werden. In dieser Arbeit wurden die Leitfähigkeitsmessgeräte Foerster Sigmatest 2.069 und Autosigma eingesetzt, mit vergleichbaren Ergebnissen. Das Autosigma misst stets bei 60 kHz, während das Sigmatest 2.069 eine stufenweise Regelung der Frequenz zwischen 60 und 960 kHz erlaubt [93, 94].

Eine maximale LFK wird nur von Reinetallen erreicht, da Legierungsbestandteile diese in der Regel erniedrigen. Schon geringe Spuren im Metall können sich nach Abbildung 2.3 teils stark auf die LFK auswirken, wie hier für Kupfer dargestellt ist. Das Verfahren misst streng genommen nur die elektrisch aktiven Streuzentren für die Leitungselektronen. Darunter fallen Gitterschwingungen, gelöste Fremdatome, Mischphasen, Leerstellen und andere Gitterdefekte. Ausgeschiedene Fremdatome (als intermetallische Verbindungen oder Oxide/Sulfide), Poren sowie Versetzungen/Korngrenzen beeinflussen die Leitfähigkeit nur zweit-rangig. Insofern kann von der "elektrischen" Reinheit im Gegensatz zur chemischen Reinheit der Proben gesprochen werden.

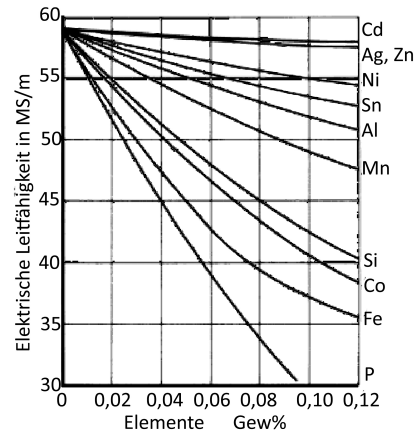


Abb. 2.3: LFK von Kupfer mit verschiedenen Spuren [97, S. 206].

Wird die LFK durch einzelne Fehlstellen, Poren (Lunker) oder Gravuren erniedrigt, so erhöht sich die Informationstiefe nach Gleichung 2.2. Dies federt deren Einfluss auf den Messwert etwas ab. Ausgiebige topographische Veränderungen eines Materials haben wiederum einen fassbaren Einfluss auf die LFK (Abbildung 2.4). Je tiefer die Gravuren sind, desto niedriger ist die gemessene LFK infolge des fehlenden Messvolumens bei diesem Modellexperiment.

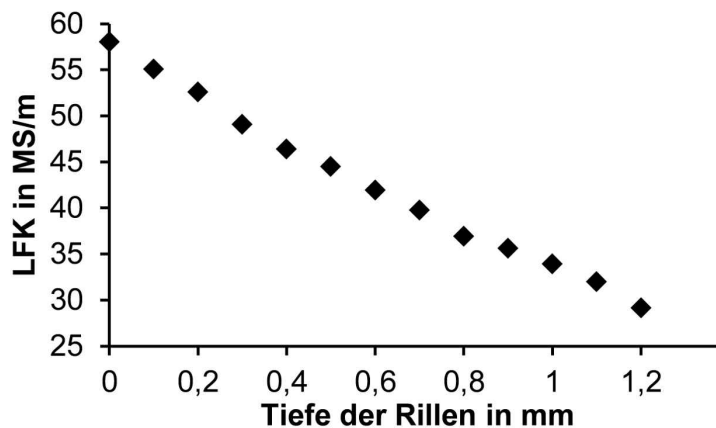


Abb. 2.4: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Tiefe von präzise gefrästen Rillen im Kupfer. Die Rillen wurden mit einer automatischen Industrie-Fräsmaschine gefräst (siehe Anhang, Abbildungen A.1 bis A.3). Das Fräsmesser mit V-förmigem Spitzkopf ist in fünf parallelen Reihen im Abstand von 2,0 mm zwischen 0,1 und 1,2 mm tief eingedrungen.

Durch Kombination mit der Zusammensetzung einer Probe können die makroskopischen Materialeigenschaften charakterisiert werden. In der Industrie wird dies zur Identifizierung von Materialfehlern oder Schichtdicken genutzt. Immerhin kann durch Variation der Frequenz ein einfaches Tiefenprofil erstellt werden. In der Archäometrie können Guss und Prägung unterschieden werden. Gegossene Legierungen haben in der Regel eine niedrige LFK, da Gussfehler wie Lunker und Poren häufig sind. Geprägte Metalle zeigen durch ihre Verdichtung dagegen eine hohe LFK. Der multifaktorielle Zusammenhang erschwert jedoch die systematische Untersuchung und Publikation der LFK von historischen Metallen, sodass oft kein direkter Vergleich gezogen werden kann, sondern Werte relativ zueinander gegenübergestellt werden. Schon diese Hinweise können die Echtheit von Münzen bestätigen. Außerdem lässt sich die Herstellungstechnik in Kombination mit dem Alter mithilfe der LFK eingrenzen [93, 94, 98].

2.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach Laserablation (LA-ICP-MS)

Die Methode koppelt die minimal-invasive Laserablation (LA) mit der nachweisstarken Massenspektrometrie (MS). Ohne Probenvorbereitung kann ein Objekt in situ beprobt werden, indem Laserpulse auf die Probenoberfläche fokussiert werden und durch den lokal wirkenden Energieeintrag Materie abgetragen wird. Die ablatierten Partikel werden mit einem leichten Heliumstrom über Schläuche in das MS geleitet und mithilfe einer Zufuhr eines Aerosolstroms (feuchtes Plasma) aus verdünnter Salpetersäure stabilisiert [99].

In der Plasmafackel vollziehen sich nacheinander die Verdampfung des Lösungsmittels, die Atomisierung, Anregung und Ionisation der Analyten. Die so gebildeten Ionen gelangen über Sampler- und Skimmercone in den Hochvakuumbereich. Dort werden die positiv geladenen Ionen mit Elektroden von den ungeladenen und negativ geladenen Ionen und mit einer Blende von den Photonen getrennt und gelangen in den Massenseparator. Der Quadrupol trennt die Ionen indem er sie auf spiralförmige Bahnen lenkt, die nur von Ionen mit einem bestimmten Masse zu Landungsverhältnis ($\frac{m}{z}$) passiert werden. Diese werden am Ende mit dem Photomultiplier detektiert [90, S. 5.51-5.79].

MS ist sehr nachweisstark, sodass die Hauptanwendung bei der Messung von Spurenelementen liegt. Dies dient in der Archäometrie zur Identifizierung von Materialverwandtschaften, Restaurierungsphasen und Herstellungsprozessen. Des Weiteren können durch eine Tiefenauflösung im μm -Bereich die Bestimmung von Schichtaufbauten wie von Vergoldungen erkannt werden. Ein weiterer Vorteil ist der breite dynamische Bereich von 6 Größenordnungen, der theoretisch erlaubt Hauptkomponenten direkt neben Spuren zu messen. Dies verkürzt jedoch die Lebenszeit des Detektors, da dann extrem hohe Signalintensitäten auftreten. Zur Geräteschonung hat es sich praktisch bewährt Haupt- und Nebenbestandteile mithilfe ihrer polyatomaren Interferenzen mit 40-Argon zu messen. So lassen sich 197-Gold, 107-Silber und 65-Kupfer auf den Massen 237, 147 und 105 detektieren. Die bei diesen Massen auftretenden Isotope anderer Elemente können auf anderen, ungestörten $\frac{m}{z}$ -Ladungswerten

kontrolliert werden um eine fälschliche Detektion zu vermeiden. ^{147}Sm kann durch Detektion des ähnlich häufigen Isotops ^{149}Sm erkannt werden. Das gilt auch für ^{105}Pd / ^{106}Pd bei der indirekten Messung von Kupfer. Nur wenn kein Signal bei den Kontrollmassen erfasst wird, können die jeweiligen Hauptbestandteile sicher über die Argonstörung gemessen werden.

Der Abtrag von Probenmaterial mittels LA resultiert in einem kaum sichtbaren Krater auf der Oberfläche. Dabei unterscheiden sich die Abtragsraten bei unterschiedlichen Materialien, weshalb der Einsatz von matrixangepassten Standards die Regel ist. Messungen zur Abschätzung der Kratertiefe in Kupferstandards sind im Kapitel 3.1.9 auf Seite 84 zusammengefasst. Für die Messung der Silberobjekte stehen die Silberstandards NA1 und NA2 mit einem Silbergehalt von über 99,9 % zur Verfügung. Gold kann mit den Goldstandards NA30 und NA31 quantifiziert werden [100]. Für Kupferlegierungen stehen verschiedene Standards zur Verfügung. Bei reinem Kupfer hat sich der BAM-376 mit einem Feingehalt von 99,5 % bewährt. Die genauen Kenndaten sind im Anhang ab Tabelle A.1 zusammengefasst [101].

Die LA-ICP-MS erzeugt eine gewaltige Datenmenge. Ein Messtag kann in 30.000 Zeilen mit je 70 Spalten voller Datenpunkten enden. Ein Beispiel in Abbildung 2.5 zeigt den Signalverlauf von nur drei Elementen, wenngleich alle anderen Signale auch optisch überprüft werden. Die dargestellten Rohintensitäten werden im Anschluss durch eine fünf-Punkt-Glättung mit Medianbildung

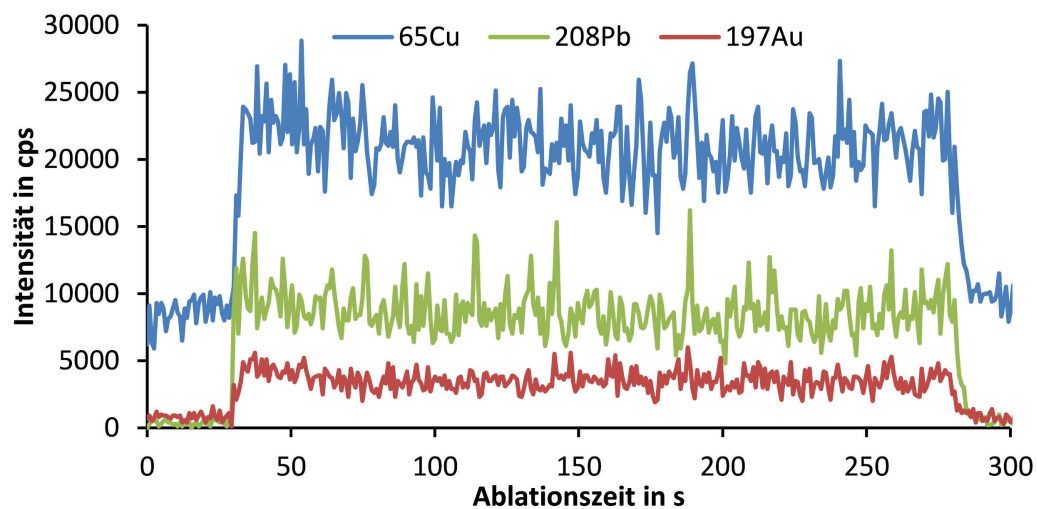


Abb. 2.5: Transienter Signalverlauf einer LA-ICP-MS Messung des Silberstandards NA1.

verrechnet. Im ersten Auswertebereich zwischen 0 und 30 Sekunden wird der Abschnitt für den Blindwert ausgewählt. Da hier noch nicht ablatiert wird, handelt es sich streng genommen um den Blindwert des reinen MS-Signals. Im zweiten Auswertebereich zwischen 80 und 280 Sekunden wird der Median des Signals gebildet, um eine durchschnittliche Intensität zu erhalten. Davon wird der Blindwert abgezogen. Meist stehen nur ein oder zwei passende zertifizierte Referenzmaterialien zur Verfügung. Um die Kalibrierung zu verbessern, wird deshalb der Nullpunkt mit aufgenommen. Das Auftreten von Interferenzen während der Laserablation kann den Blindwert erhöhen. Dies wird bei der beschriebenen Herangehensweise nicht berücksichtigt. Eine bessere Lösung wäre, neben mehr Festkörperstandards mit unterschiedlichen Spurenelementgehalten, die Verwendung eines chemisch reinen Hauptelements als Blindwert. Proben werden nach demselben Muster gemessen und über die Kalibrierungsgleichung 2.4 in den Massenanteil umgerechnet.

$$w_i = \frac{(x - a - BW)}{b} \quad (2.4)$$

mit: w_i = Massenanteil des jeweiligen Elementes
 x = Intensität
 a = Y-Achsenabschnitt
 BW = Blindwert
 b = Steigung

Die Berechnung der Nachweisgrenze x_{NG} erfolgt mit der Leerwertmethode in Gleichung 2.6 aus der DIN 32645 unter Berücksichtigung des kritischen Wertes y_k in Gleichung 2.5 [102, S. 13-14].

$$y_k = \bar{y}_L + s_L \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

$$x_{NG} = \frac{(y_k - \bar{y}_L)}{b} \quad (2.6)$$

mit: y_k = kritischer Wert der Messgröße
 \bar{y}_L = Leerwert, Arithmetisches Mittel der Messwerte der Leerprobe
 s_L = Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe

- $t_{f,\alpha}$ = Quantil der t -Verteilung
bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
- f = Anzahl der Freiheitsgrade
- α = Signifikanzniveau (Wahrscheinlichkeit für den Fehler 1. Art)
- m = Anzahl der Messungen an der Analysenprobe
- n = Anzahl der Kalibrierproben
- x_{NG} = Nachweisgrenze
- b = Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)

Für ein optimales Ergebnis können verschiedene Parameter der Laserablation für die jeweilige Probe und Aufgabe optimiert werden. Die Laserenergie hat einen direkten Einfluss auf die Abtragsrate. Entscheidend ist dabei die Energiedichte. Sie liegt typischerweise zwischen 1 und 20 $\frac{J}{cm^2}$. Eine zu niedrige Energiedichte reicht nicht um genug Material zu ablatieren, während eine zu hohe Energiedichte zu starken Schockwellen führt, die auch größere Partikel in das Probenzufuhrsystem schleudern [103].

Eine zu niedrige Schussfrequenz resultiert in einem un stetigen Signal, eine zu hohe Schussfrequenz lässt eine metallische Probe schmelzen, wobei Elemente fraktionieren und damit zu Fehlern in der Quantifizierung führen. Übliche Einstellungen liegen zwischen 0,5 und 20 Hz.

Darüber hinaus besteht ein Zusammenhang des Ablationsverhaltens verschiedener Matrices von der Wellenlänge. Der eingesetzte Laser bestimmt die genaue Wellenlänge. Meistens werden Laser mit Wellenlängen von 266, 213 oder 193 nm eingesetzt. Zumindest bei den beiden höheren Wellenlängen werden nicht alle Materialien gleichartig ablatiert, sodass gerade hier eine matrixangepasste Kalibrierung sinnvoll ist [104].

Wenn ein Laser über die Fläche eine gausförmige Energieverteilung aufweist entsteht ein unregelmäßiger Abtrag. Dies führt zu einem gaus- oder trichterförmigen Ablationsprofil, was in einer Vermischung von verschiedenen Schichten bei Tiefenprofilen resultiert. Laser mit einer gleichförmigen Energieverteilung (*flat-top*) sind deshalb vorzuziehen [105].

Je nach Fragestellung können unterschiedliche Spotgrößen oder auch Linien- oder Rasterablationen gewählt werden. Hier wurden die teilweise vergoldeten Silber- und Kupferproben mit dem Gerät in Tabelle 2.3 gemessen.

Tab. 2.3: Gerätespezifikationen der eingesetzten LA-ICP-MS.

GERÄTEBEZEICHNUNG	MS SeriesII X7 von Thermo
MASSENSELEKTOR	Quadrupol
DETEKTOR	Elektronenmultiplier (diskrete Dynoden)
PROBENZUFÜHRUNG	peristaltische Pumpe, 0,7 ml/min
ZERSTÄUBER	Meinhard-Typ 14,4 l/min Kühlgas
PLASMAGASFLÜSSE	0,96 l/min Hilfgas 0,74 bis 1,00 l/min Zerstäubergas, 1,6 bis 1,7 bar
PLASMALEISTUNG	1400 W
SOFTWARE	Qtetra
GERÄTEBEZEICHNUNG	UP-213-2078 von New Wave
WELLENLÄNGE	213 nm
LASER	Nd-YAG
SPOTDURCHMESSER	100 μm
EINGETRAGENE ENERGIE	0,4 mJ
ENERGIEDICHTE	$5 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$
SOFTWARE	Laser Ablation Software Version 1.5.3.3

2.3.1 Multi-Kollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma nach femtosekunden Laserablation (fs-LA-ICP-MCMS)

Die Isotopenanalytik findet unter anderem Anwendung in der Mineralogie, Geochemie, Umwelt- und Klimaforschung [106]. Beim Spezialfeld der Archäometrie von metallischen Artefakten hat sich die Messung der vier Bleisotope ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb für eine Identifizierung der Rohstoffherkunft etabliert [107]. Diese Isotope zeigen eine breite Streuung, die auf das unterschiedliche Entstehungsalter der Lagerstätten zurückzuführen ist [108]. Dazu sind umfassende Datensätze von historisch relevanten Bergwerken in der Datenbank OXALID publiziert und frei zugänglich [109].

Die Messungen fanden am fs-LA-ICP-MCMS des Arbeitskreises von Prof. Dr. Stefan Weyer im Institut für Mineralogie Hannover statt. Das Thermo Finnigan Neptune ICP-MCMS ist gekoppelt an einen Festkörperlaser auf Titan-Saphir-Basis mit einer Pulsdauer von 100 fs und einer Wellenlänge von 775 bis 785 nm, die auf 196 nm konvertiert wird [110, 111].

2.4 Weitere Techniken

Viele Methoden wurden nur vereinzelt oder gar nicht eingesetzt, wenn sie nicht zur Verfügung standen, obschon sie in der Archäometrie etabliert sind. Die Übersicht zeigt, welche Möglichkeiten bestehen, um historische Materialien weiter zu charakterisieren. Davon ganz ausgespart sind die Techniken zur Bestimmung des absoluten Alters, wie die Dendrochronologie, Thermolumineszenz und Radiometrische Datierungen wie die Radiokarbon-Methode.

Digitale Auflichtmikroskopie (DLM) Objekte vergrößert darstellen zu können ist für eine Detailbetrachtung unerlässlich. Dazu kann die DLM eingesetzt werden. Hierbei wird ein intensives Licht von oben auf die Probe gerichtet. Das reflektierte Licht wird durch ein Linsensystem auf ein *charge-coupled device* (CCD) fokussiert, welches die Informationen an Rechner und Bildschirm weiterleitet. Dort kann mit dem augenblicklichen Bild eine Auswahl getroffen, ein Abstand vermessen und eine Datei gespeichert werden. Im Arbeitskreis Analytik des Instituts für Anorganische Chemie wird das VHX-600 von Keyence eingesetzt. Damit ist es auch möglich 3D-Aufnahmen durch Überlagerung vieler Fokusebenen durchzuführen. Die Vergrößerung beträgt 5- bis 1000-fach. Allein eine gute Dokumentation mit der Methode ist bereits wertvoll. Außerdem lässt die detaillierte Betrachtung der Oberfläche etwas über den Gebrauch und die Herstellung der Objekte in Erfahrung bringen. Ist die Aufnahme von 3D-Bildern größerer Objekte wünschenswert sind Photogrammetrie, *3D-Color-Laser-Scanning*, *Reflectance Transformation Imaging* oder photometrische Stereomethoden zielführend [112].

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX) Grundlage dieser Methodenkombination ist die gezielte Steuerung eines Elektronenstrahls. Die Kathode mit einer Spannung von 1 bis 40 kV sendet kontinuierlich Elektronen, die dann mit elektrischen Linsen fokussiert und gerichtet werden können. Damit wird die Probenoberfläche abgerastert und bei jedem Punkt das resultierende Signal aufgezeichnet. Je nach Winkel und Dichte der Probe ändert sich das Signal. Ein Detektor für die Sekundärelektronen (SE) saugt mit einer leichten Spannung die gestreuten

Elektronen, sodass sich ein stark von der Topographie abhängiges SE-Bild ergibt. Ein Detektor für *Backscattering electrons* (BSE) erfasst die zurückgeworfenen Primärelektronen. Diese Rückstreuung ist von der Dichte des Materials abhängig, sodass sich hier ein dichteabhängiges BSE-Bild ergibt. Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe wird auch charakteristische Röntgenstrahlung frei, die von einem dritten Detektor erfasst wird. Der Arbeitskreis Analytik verwendet ein JEOL-Gerät mit SD-Detektor. Die hoch aufgelösten Bilder, Elementverteilungskarten und Elementuntersuchungen im Mikromaßstab ermöglichen Aussagen über die mikroskalige Struktur von Materialien. Alterserscheinungen, Herstellungs- und Verwendungsspuren, Korrosionsarten und Fälschungsmerkmale lassen sich damit gut sichtbar machen [90].

Particle Induced X-Ray Emission (PIXE) Im Unterschied zur RFA wird die Röntgenfluoreszenz in der Probe mit Ionen (meistens Protonen) angeregt. Ein Beschleuniger erzeugt einen stetigen Ionenstrom, der auf eine kleine Fläche fokussiert werden kann und je nach Ionenenergie und -größe eine höhere Eindringtiefe aufweist als Röntgenphotonen. Zusammen mit besseren Nachweisgrenzen ermöglicht die Methode die Aufnahme von detaillierten Elementverteilungskarten [113].

Optische Emissionsspektroskopie (OES) Die Grundlage ist hierbei die für jedes Element charakteristische Emission von Licht bei Anregung der Analyten. Dieses Licht mit bestimmter Wellenlänge wird aufgefangen und über die Intensität auf die Konzentration geschlossen, wenn mit externen Standards kalibriert wird. Aufgeschlossene, flüssige Proben können am effektivsten mit einem induktiv gekoppeltem Plasma verdampft, atomisiert, angeregt und ionisiert werden. Diese Multielement-Methode kann Spuren bis zum $\frac{ng}{kg}$ -Bereich nachweisen. Die Methode ist robuster als MS und nachweisstärker als RFA. Jedoch wird für die Messung eine flüssige oder zumindest eine suspendierte (*Slurry Nebulization*) Probe benötigt. Die dafür nötige Probenvorbereitung konsumiert Zeit und Material. Dies ist in der Archäometrie oft nicht zu tolerieren [90].

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) Ähnlich wie bei der OES wird die charakteristische Anregung von atomisierten Elementen ausgenutzt. Hier

spielt aber die Absorption von Licht eine Rolle. Monochromatisches Licht, z. B. von einer Hohlkathodenlampe, wird auf die mit Flamme oder Graphitrohr atomisierte Probe gelenkt. Ein Analyt absorbiert in Abhängigkeit von seiner Konzentration einen Teil des Lichtes. Die Menge an absorbiertem Licht lässt sich durch eine externe Kalibrierung in die Konzentration umrechnen. Auch wenn alle Analyten nacheinander gemessen werden, war die Methode viele Jahrzehnte ein Zugpferd in der Archäometrie und der wichtigste Datenlieferant für die Stuttgarter Metalldatenbank [114]. Weiterführend lassen sich Zinn, Arsen, Antimon, Bismut und andere mit der Hydridtechnik und Quecksilber mit der Kaltdampftechnik, beides Sonderformen der AAS, sehr empfindlich messen [21, S. 42].

Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) Das zu untersuchende Artefakt wird als Ganzes mit Neutronen bestrahlt, sodass die Kerne einiger Analyten angeregt werden. Die dann radioaktiven Elemente emittieren charakteristische γ -Strahlung. Die Intensität kann mit der Konzentration in Zusammenhang gebracht werden. Fast alle Elemente zwischen den Ordnungszahlen 9 und 80, sowie Uran und Thorium können gemessen werden. Jedoch haben einzelne Elemente, wie z. B. Cobalt, eine derart lange Halbwertszeit, dass sie für eine Messung gemieden werden sollten. Um dies sicherzustellen sollte jede Probe vor der NAA-Messung mit RFA untersucht werden. Wenn keine wesentliche Korrosion vorhanden ist, können belastbare Durchschnittswerte mit Nachweisgrenzen bis in den $\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$ -Bereich erhalten werden [115, 116].

Röntgendiffraktometrie Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern ermöglicht die Identifizierung von praktisch allen kristallinen Substanzen. Dazu wird eine Messgeometrie eingesetzt, bei der die Röntgenquelle von einer Seite auf die pulverisierte Probe in der Mitte gerichtet ist und auf der anderen Seite ein Zählrohr das Diffraktogramm aufnimmt [117]. Damit lassen sich verschiedenste Materialien, wie Pigmente, Korrosion, Edelsteine und Keramiken durch ihre einzelnen Bestandteile charakterisieren [21, S. 54].

Mößbauer-Spektroskopie Die Methode misst unter anderem die magnetische Aufspaltung im Eisen-Kern über eine radiometrische Anregung. Dies ermöglicht eine detaillierte Bestimmung von Oxidationszuständen des Eisens

[21, S. 60]. Daraus lassen sich Aussagen über Herstellungsbedingungen von Keramiken treffen. Außerdem wurde die Methode schon zur Ermittlung des Sauerstoff- Partialdrucks der Schlackenschmelze und Abschätzung der Prozesstemperatur eingesetzt [118].

Computertomographie (CT) Die durchdringende Eigenschaft der Röntgenstrahlen hat sich seit ihrer Entdeckung 1895 für bildgebende Verfahren angeboten. Einfache Röntgenaufnahmen können mit einer Röntgenquelle und einem Film generiert werden. Halbleiterdetektoren ermöglichen punktuelle Durchleuchtungen aus allen Raumwinkeln, die dann im Computer zu einem dreidimensionalen Bild zusammengefügt werden. Die Visualisierung des Innenlebens eines Objektes ohne jede Beschädigung kann bei metallischen Objekten Gussfehler, Risse und die Materialhomogenität darstellen. Dies hilft die Herstellungstechnik zu rekonstruieren. Andere Durchstrahltechniken arbeiten mit Neutronenstrahlung [119] oder können auch kleine Strukturen erfassen, wie die μ -CT und nano-CT [120].

2.5 Datenauswertung

Mit den quantifizierenden Methoden werden in der Regel Massenanteile errechnet. Diese werden in Prozent (%) oder $\frac{mg}{kg}$ angegeben. Der Unterschied zur weiteren verwendeten Nomenklatur wie Gehalt, Anteil, etc. ist rein semantisch. Es sind also stets Gewichtsanteile bezogen auf das Gesamtgewicht gemeint wie die Gleichung 2.7 beschreibt [121, 122].

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_k^n m_k} \quad (2.7)$$

Bei der Fülle der Daten besteht die besondere Herausforderung diese übersichtlich darzustellen. Eine Tabelle mit über 1000 Messungen und mehr als fünf Elementen erscheint auch für den gedruckten Anhang zu umfangreich und wird deshalb im elektronischen Anhang nachgeliefert. Für die vergleichende Darstellung verschiedener Messungen wird in dieser Arbeit häufig auf Dreiecksdiagramme zurückgegriffen. Drei Elementgehalte können hierbei auf den drei Achsen zweidimensional dargestellt werden.

Diese Form der Darstellung wird z. B. auch in der Glasanalytik eingesetzt um ähnliche Glastypeen im Detail miteinander zu vergleichen. Ein Beispiel dafür ist die Auftragung der Anteile von Magnesium-, Calcium- und Kaliumoxid in Abbildung 2.6 [123, S. 139]. Die Achsen sind im Abstand von 25 % skaliert. Die einzelnen Datenpunkte sollen nicht erörtert, sondern auf die Gruppe der Holzasche-Gläser konzentriert werden. Diese zeigen wie üblich hohe Kaliumoxidgehalte, aber unmöglich über 50 % wie im Diagramm abzulesen ist. Da Siliziumdioxid als Hauptbestandteil in der Darstellung fehlt werden die übrigen Bestandteile auf 100 % normiert. Dies ist eine gängige Darstellung, die eine hohe Ablesegenauigkeit suggeriert, aber tatsächlich nichts über die Absolutgehalte aussagen kann, solange die dargestellten Gehalte zusammen weit unter 100 % betragen.

Der Vergleich der zwei Gruppen gelingt jedoch hervorragend, da sich das graue Feld der Holzasche-Kalk-Gläser von dem weißen Feld der Holzasche-Gläser auf einen Blick unterscheidet. Somit hat diese Art der Darstellung ein hohes Potential der Lesefreundlichkeit, wenn nicht eine falsche Präzision bei der Achsenskalierung nahegelegt wird. Letztendlich sind stets Verhältnisse der drei Bestandteile abgebildet.

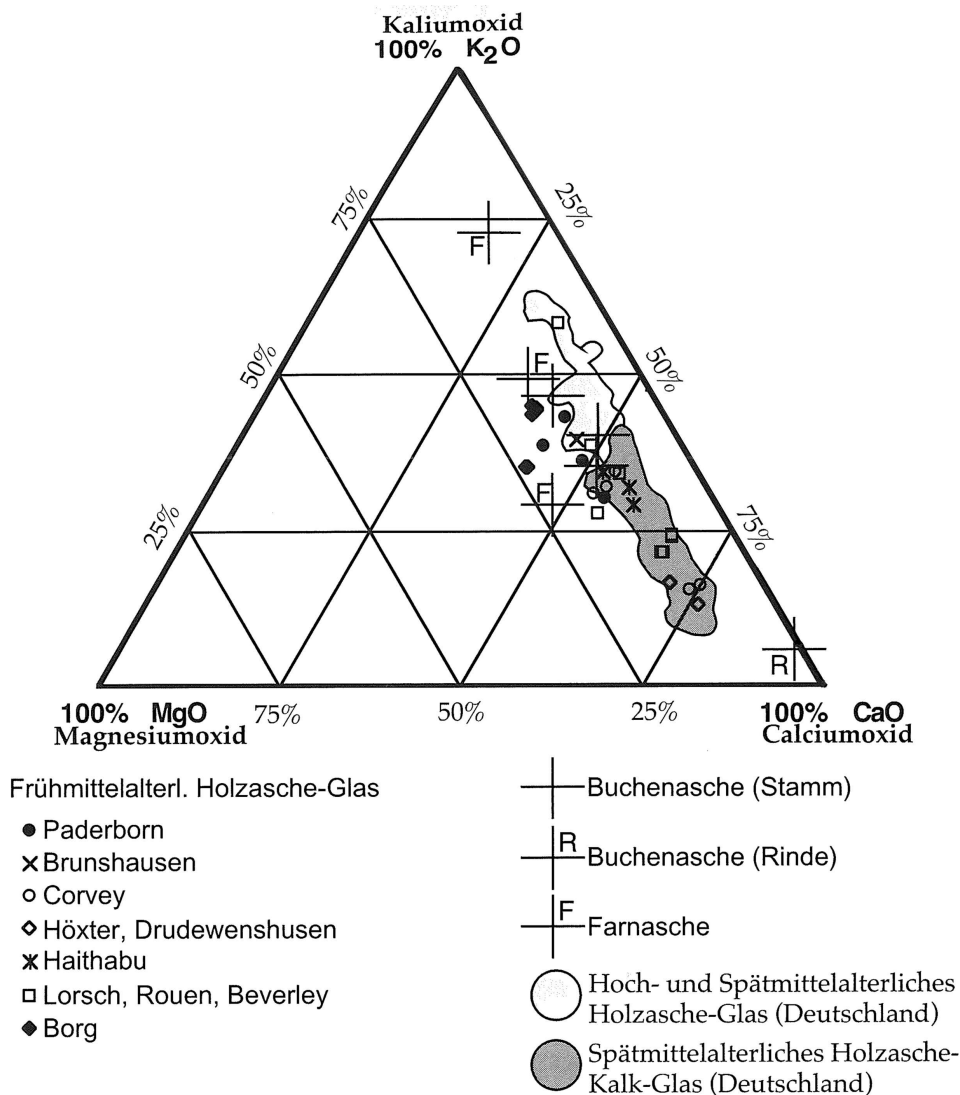


Abb. 2.6: Diagramm zum Vergleich der Zusammensetzung von frühmittelalterlichem Holzasche-Glas mit der von hoch- bis spätmittelalterlichem Holzasche- und Holzasche-Kalk-Glas (Gefäße und Flachglas) [123, S. 139].

In dieser Arbeit werden die Diagramme mit ein oder zwei Angaben auf jeder Achse markiert, um die dargestellte Größenordnung anzudeuten. Darüber hinaus wird darauf geachtet, dass sich die Summe der aufgetragenen Elemente um weniger als 10 % unterscheidet, um die Vergleichbarkeit zu wahren. Eine erste Darstellung von Werten zeigen die Abbildungen 2.7 bis 2.10.

Eine online verfügbare Vorlage wurde dort weiterentwickelt um auch kleine Gehalte sichtbar zu machen [124]. Es ist von großem Vorteil drei Elemente gleichzeitig vergleichen zu können, wenngleich die Darstellung letztendlich nur Verhältnisse wiedergibt. Dieser Nachteil zeigt sich in Abbildung 2.7, wo eine

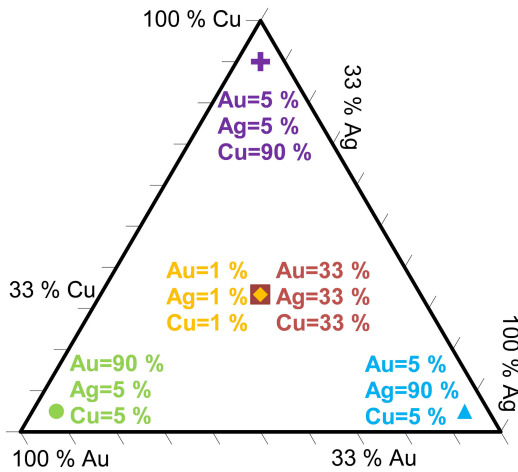


Abb. 2.7: Die Grundversion des Dreiecksdiagramms. Verschiedene Gehalte lassen sich direkt ablesen [124].

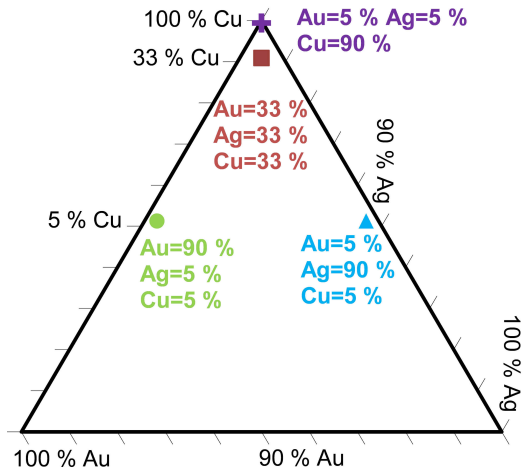


Abb. 2.8: Dasselbe Dreiecksdiagramm, wie in Abbildung 2.7 mit stark vergrößerter Kupferachse.

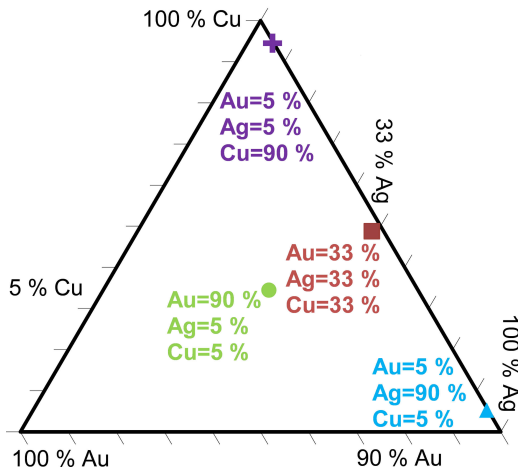


Abb. 2.9: Dasselbe Dreiecksdiagramm, wie in Abbildung 2.7 mit stark vergrößerten Kupfer- und Silberachsen. Die Legierung mit viel Gold rückt in die Mitte.

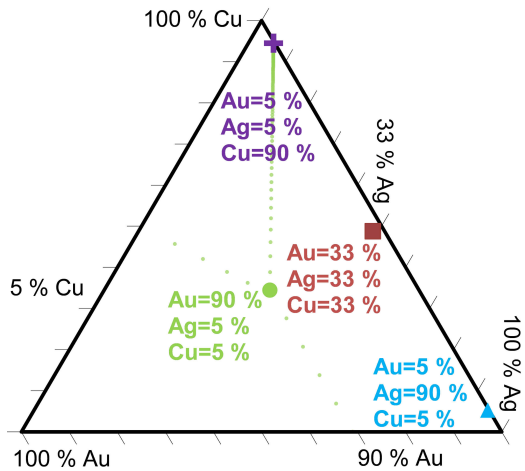


Abb. 2.10: Dasselbe Dreiecksdiagramm, wie in Abbildung 2.9 mit angedeuteten Prozentlinien.

Legierung mit je einem Drittel Gold, Silber und Kupfer denselben Platz einnimmt wie eine imaginäre Legierung mit Spuren von je 1 % dieser Elemente. Um falsche Interpretationen zu vermeiden sollten also nur Daten von Objekten aufgetragen werden, bei denen die Summe der drei aufgetragenen Bestandteile einen ähnlichen Wert ergibt.

Bei der Auftragung von Haupt- und Nebenbestandteilen, wie in den Abbildungen 2.8 bis 2.10 kann es für die Übersicht sinnvoll sein ein oder zwei Achsen zu vergrößern. Ein direkter Zoom ist schwer zu realisieren und so wurde

in dieser Arbeit der Massenanteil auf der jeweiligen Achse überproportioniert. Damit werden die kleinen Gehalte in die Mitte des Dreiecksdiagramms und die hohen Gehalte zu den Achsenspitzen verschoben. Die Absolutgehalte lassen sich danach nicht mehr eindeutig ablesen. Jedoch können in den Vordergrund tretenden Datenpunkte besser verglichen werden. Dies sollte aber nur bei bereits ähnlichen Materialklassen geschehen. Die Prozentangaben an den Achsen gelten dann als Richtwerte. Mitunter ist es sinnvoll Spurenelemente aufzutragen. Neben den drei dargestellten Elementen, sollten dann auch die Hauptkomponenten ähnliche Gehalte aufweisen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Systematische Untersuchungen und Qualitätssicherung

Bevor die verwendeten Methoden aussagekräftige Daten liefern können sollte systematisch untersucht werden, ob die Richtigkeit der Messungen gewährleistet ist. Das funktioniert einerseits mit Messungen von Proben mit bekanntem Elementgehalt und andererseits einem Vergleich von Messdaten verschiedener Techniken. Des Weiteren können theoretische Überlegungen zum Analysevorgang weitere Informationen liefern. Im Folgenden wird die auf Metalle kalibrierte pRFA mit verschiedenen Kalibrierungstests überprüft und mit μ RFA und LA-ICP-MS verglichen. Darüber hinaus werden kurze Untersuchungen zum Analysemechanismus bei der Laserablation vorgestellt.

3.1.1 pRFA

Das verwendete Analysegerät wurde nach der Produktion im Werk mit Elementstandards kalibriert und ist mit einer Auswertesoftware speziell für Metalle programmiert. Damit erreicht es Nachweisgrenzen (NG) von zum Teil deutlich unter 1 %. Angesichts bekannter Linienüberlagerungen bei einzelnen Elementkombinationen sollte jede Messung kritisch kontrolliert werden. Zwar können gegenseitige Störungen von Elementen untereinander vorhergesagt und korrigiert werden, wie gut das im einzelnen funktioniert wird mit den folgenden Tests untersucht. Ob die Richtigkeit auch bei anspruchsvollen, historischen Proben gewährleistet werden kann, zeigt sich an Messungen von zertifizierten Referenzmaterialien.

Zeitlich weit gefächerte Messreihen an Festkörperstandards helfen bei der Einschätzung der Messergebnisse. Dafür wurden zertifizierten Referenzmaterialien aus Kupfer, Bronze, Rotguss und Messing (31X B24, 31X B27, 31X B8, 32X SN5A, 32X SN7A, 33X GM7, BAM-ERM376, BAM-ERM377, MI 1, MI 2, MI 3, MI 4, MI 5) sowie LA-Standards auf Goldbasis (NA30, NA31) und Schmuckstandards auf Basis von Kupfer, Silber und Gold (333er Gelbgold, 333er Rotgold, 585er Gelbgold, 585er Gelbgold mit Palladium, 585er Weißgold, 750er Gelbgold, 750er Gelbgold mit Palladium, 750er Rotgold, 750er Weißgold, 935er Gelbgold, 999er Silber, 2x 999er Gold, NA30, NA31) eingesetzt. Anteile und zugehörige Unsicherheit der zertifizierten Elemente sind in den Tabellen A.1 bis A.6 im Anhang zu erfahren. Folgende Kriterien wurden entwickelt um eine möglichst belastbare, weil breit gestreute Messreihe zu erhalten:

- Randomisierung: Die Reihenfolge der Proben folgt keinem Muster.
- Benutzer: Drei Personen mit unterschiedlicher Erfahrung führten die Messungen durch.
- Zeit: In unterschiedlichen Abständen am Tag, im Jahr und nach Betriebszeit wurden die Messungen gestartet.

3.1.2 Wiederfindung bei Kupferstandards

In einer ersten Versuchsreihe wurden viele, zeitlich versetzte Messungen an den Festkörperstandards durchgeführt. Die Ergebnisse lassen die Berechnung von Wiederfindungsfunktionen (WFF) nach Gleichung 3.1 zu.

$$f(x) = a_f + b_f \cdot x \quad (3.1)$$

mit: a_f = Achsenabschnitt der Wiederfindungsfunktion

b_f = Steigung der Wiederfindungsfunktion

Die Koeffizienten der WFF a_f und b_f werden herangezogen um mit deren Vertrauensbereichen (VB) nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 eine Bewertung durchzuführen. Dazu wird der ideale Achsenabschnitt 0 und die ideale Steigung 1 mit den realen Daten verglichen. Liegt die 0 innerhalb des VB von a_f , so

liegt mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von über 95 % kein konstant-systematischer Fehler vor. Liegt die 1 innerhalb des VB von b_f , so liegt mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von über 95 % kein proportional-systematischer Fehler vor.

$$VB_{af} = a_f \pm t_{p,f} \cdot s_{y,f} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_f} + \frac{\bar{x}_w^2}{Q_{xx}}} \quad (3.2)$$

$$VB_{bf} = b_f \pm \frac{t_{p,f} \cdot s_{y,f}}{\sqrt{Q_{xx}}} \quad (3.3)$$

$$s_{y,f} = \sqrt{\frac{1}{N_f - 2} \sum_i^{N_f} (y_{fi} - \hat{y}_{fi})^2} \quad (3.4)$$

$$x_{NG} = \frac{s_{y,f}}{b_f} \cdot t_{p,f} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_f} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}_w^2}{Q_x}} \quad (3.5)$$

mit: $t_{p,f}$ = Tabellenwert der t-Verteilung, p=95 %

N_f = Anzahl der Standards

\bar{x}_w = Mittelwert der tatsächlichen Elementgehalte

Q_{xx} = Q-Summe

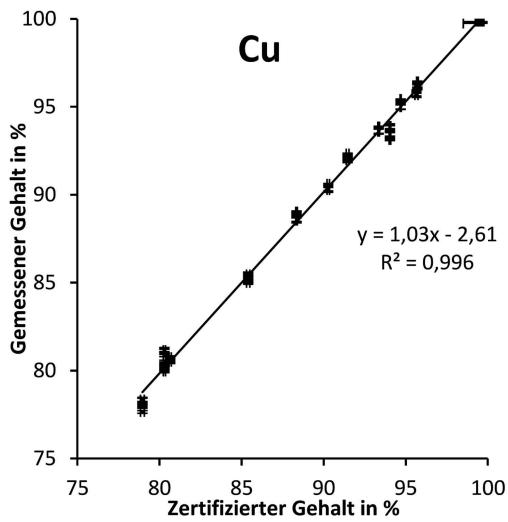
y_{fi} = Messwert

\hat{y}_{fi} = Funktionswert der Wiederfindungsfunktion

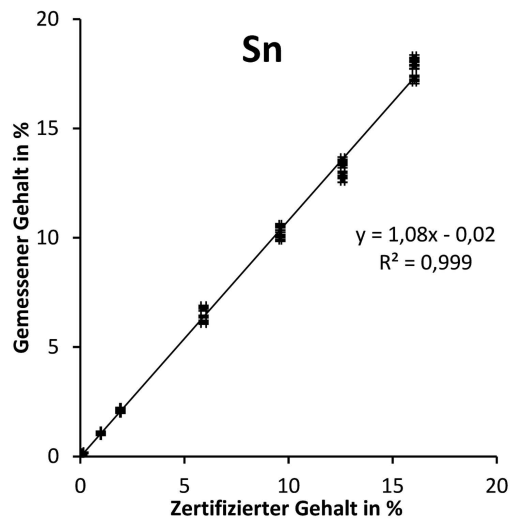
Q_x = Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung

Die Gleichung 3.5 zeigt die Berechnungsgrundlage für die NG x_{NG} nach der Kalibriermethode [102, S. 7-8, 13-14] aus der WFF. Dies funktioniert nur, weil in diesem Spezialfall die WFF der Kalibrierfunktion entspricht, da das Messgerät direkt Gewichtsanteile ausgibt und keine Intensitäten. In den Abbildungen 3.1 bis 3.3 sind die Messdaten aller Bestandteile aufgetragen, die mit der pRFA detektiert werden konnten. Der gemessene Wert ist mit dem Analysefehler auf der Y-Achse dargestellt und gegen den zertifizierten Gehalt mit der entsprechenden Unsicherheit auf der X-Achse aufgetragen.

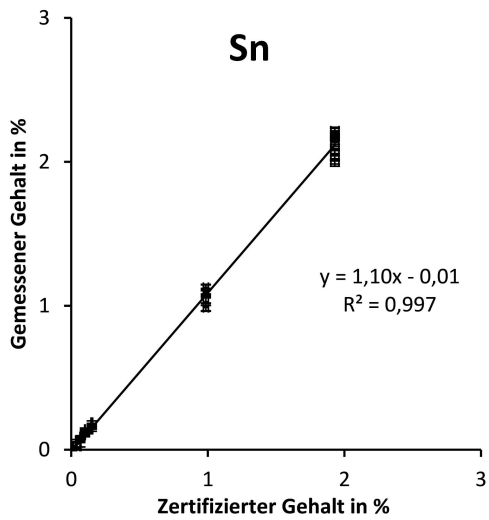
Einige Elemente sind mehrmals präsentiert, um verschiedene Bereiche der Kalibrierung hervorzuheben. Dabei fällt in Abbildung 3.1f eine Aufspaltung von verschiedenen Messreihen bei Zink auf. Dieser systematische Fehler wird bei geringen Gehalten deutlich. Ein Minderbefund tritt bei Zink seit dem



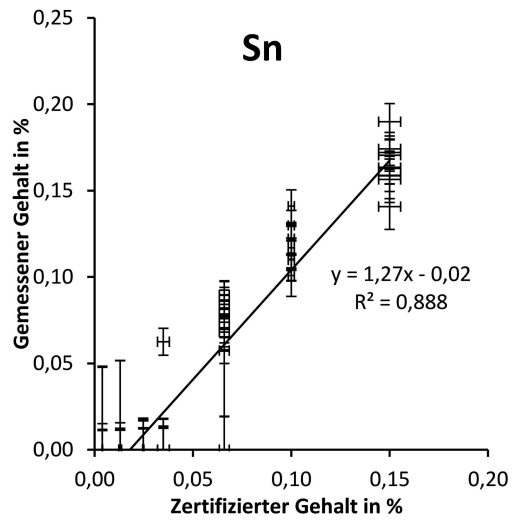
(a) Kupfer.



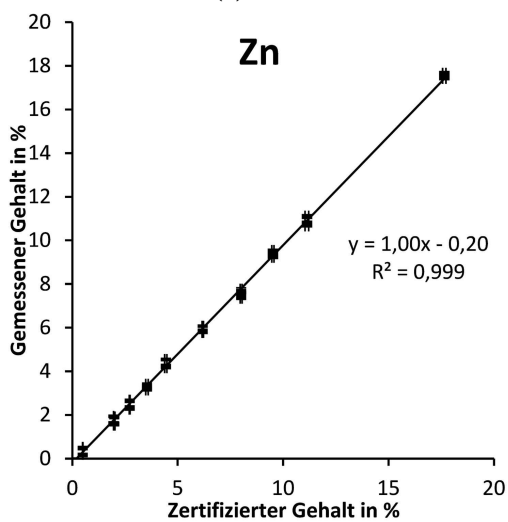
(b) Zinn.



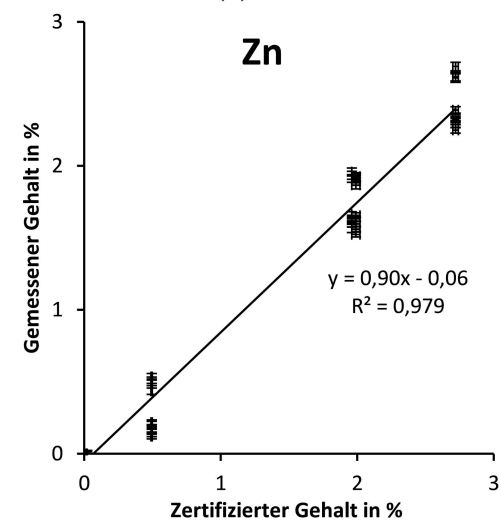
(c) Zinn.



(d) Zinn.

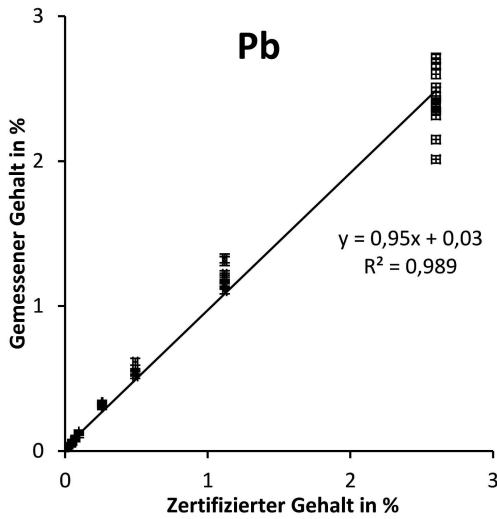


(e) Zink.

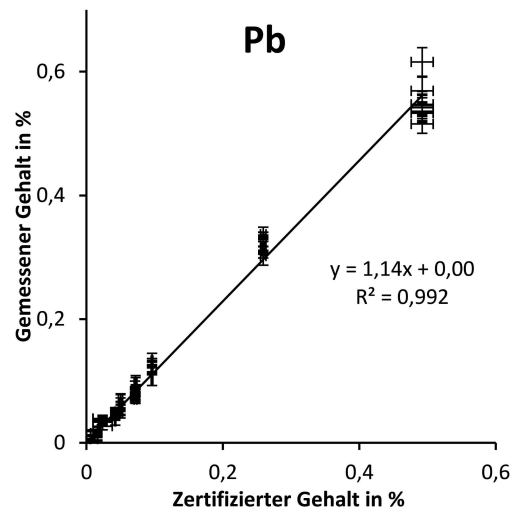


(f) Zink.

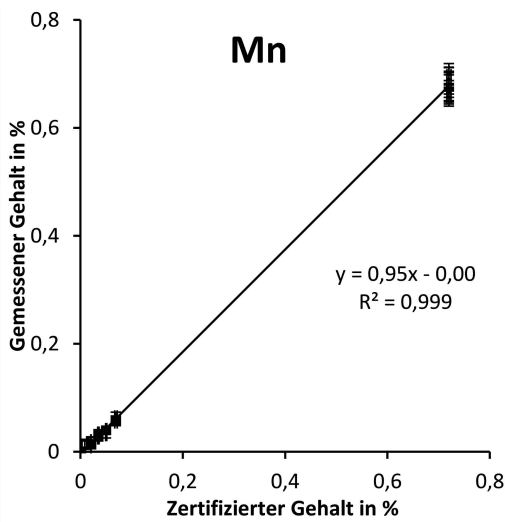
Abb. 3.1: Ergebnisse der Messungen mit pRFA an den zertifizierten Festkörperreferenzmaterialien auf Kupferbasis (Teil 1).



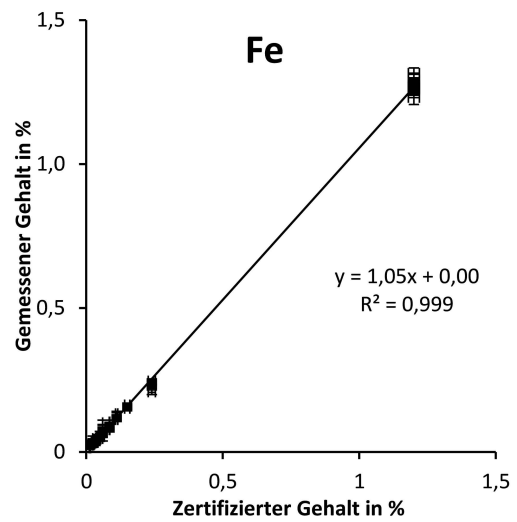
(a) Blei.



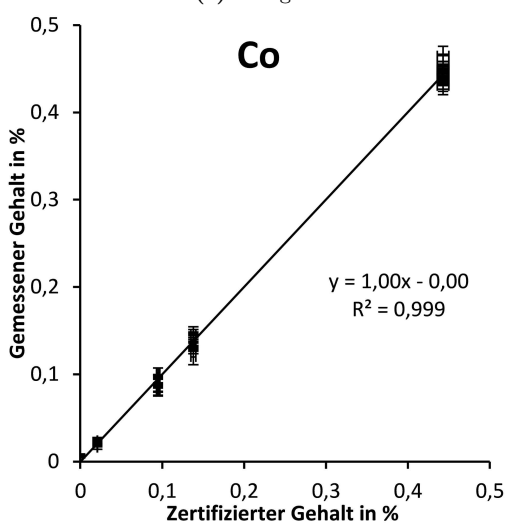
(b) Blei.



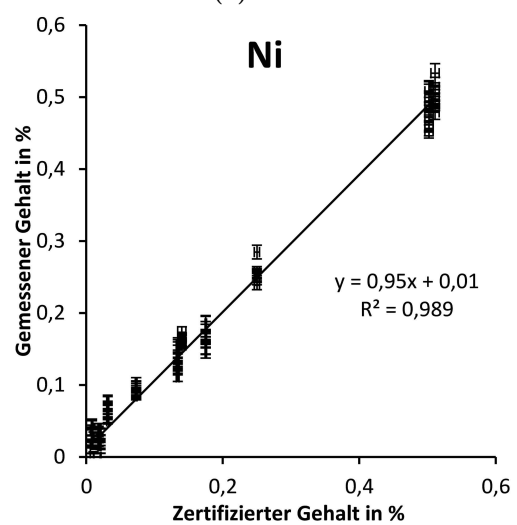
(c) Mangan.



(d) Eisen.



(e) Cobalt.



(f) Nickel.

Abb. 3.2: Ergebnisse der Messungen mit pRFA an den zertifizierten Festkörperreferenzmaterialien auf Kupferbasis (Teil 2).

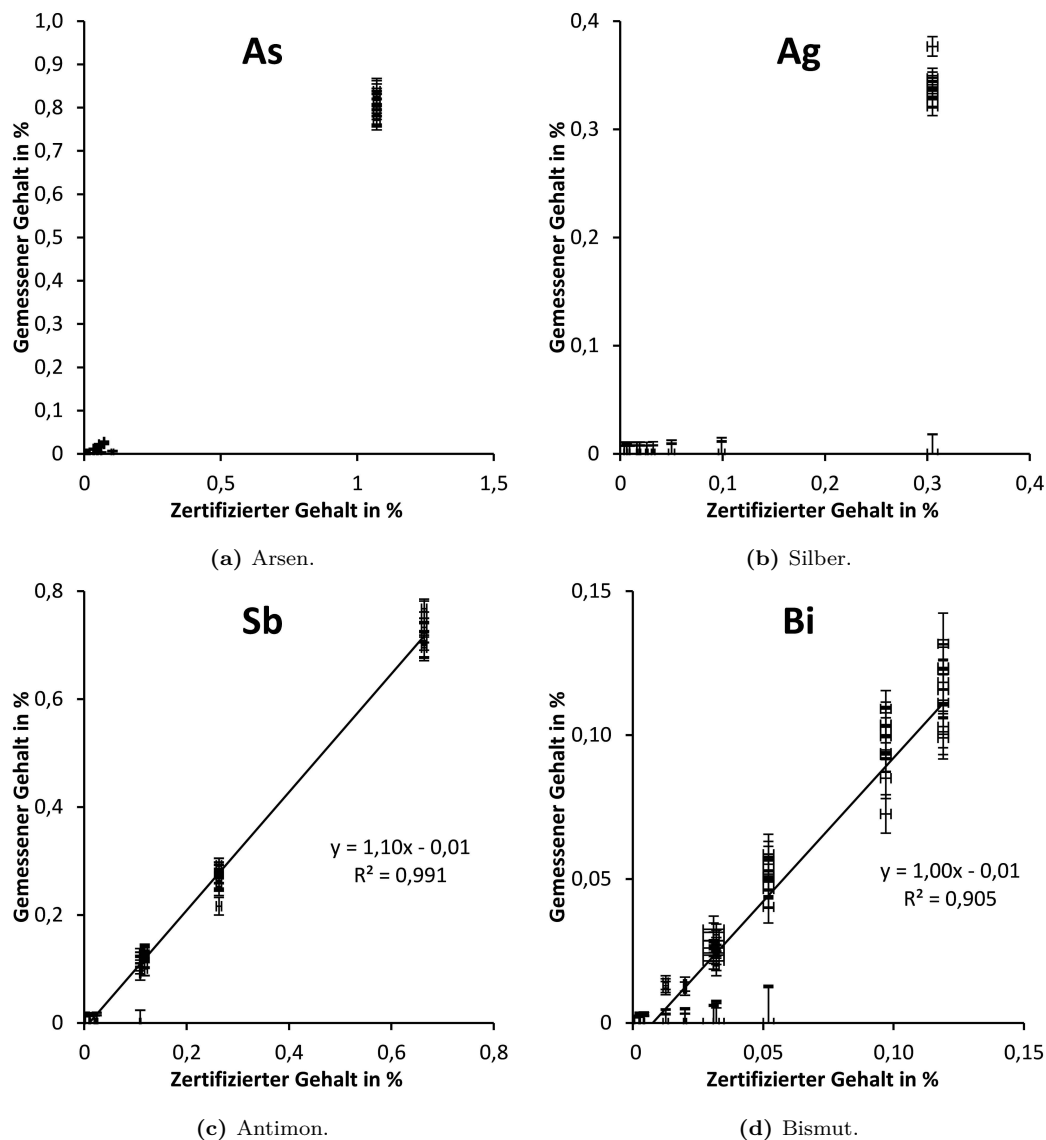


Abb. 3.3: Ergebnisse der Messungen mit pRFA an den zertifizierten Festkörperreferenzmaterialien auf Kupferbasis (Teil 3). Die Auftragung vom gemessenen Gehalt gegen den zertifizierten ermöglicht durch das Erstellen einer Ausgleichsgerade die Darstellung der Wiederfindungsfunktionen.

Detektorwechsel im Januar 2015 auf. Im Hauptbestandteil Kupfer wird das Nachbar- element Zink bei der Röntgenfluoreszenz etwas benachteiligt, da dessen charakteristische Röntgenstrahlung verstärkt vom Kupfer absorbiert wird. Warum diese bekannte physikalische Gegebenheit jetzt erst zu einem Minderbefund führt ist unklar und sollte bei der Datenauswertung korrigiert werden.

Arsen und Silber kommen nur einmal in ausreichender Menge in den verwendeten Referenzmaterialien vor, sodass nur für diesen Anteil eine Wieder-

findungsrate (WFR) in Tabelle 3.1 bestimmt werden kann. Die WFR des Silbers von 80 % hat eine hohe Standardabweichung von 50 %, da es teilweise nicht detektiert wurde. Abbildung 3.3b zeigt diesen Umstand als korrekte Messungen bei einem Gehalt von über 0,3 % einerseits und Ergebnissen von 0 % andererseits. Die Silberdetektion ist durch die Verwendung eines Rhodiumtargets in der Röntgenröhre erschwert, da sich die L-Linien beider Elemente überschneiden. Dementsprechend ist die NG erhöht.

Aufgrund der Überlagerung der Arsen $K\alpha_1$ - und Blei $L\alpha_1$ -Linie, ist deren gemeinsame Messung erschwert. Auch ein Arsengehalt von 1,1 % wird in Abbildung 3.3a unterschätzt. Blei kann anhand der $L\beta$ - und $L\gamma$ -Linien automatisch korrigiert werden, aber die Arsen $K\beta_1$ -Linie ist fünf mal schwächer als die Hauptlinie und daher ist dessen Detektion gestört. Die restlichen Ergebnisse sehen rein optisch zufriedenstellend aus, da erstens die jeweilige Ausgleichsgerade eine Steigung um 1, einen Achsenabschnitt um 0 und ein Bestimmtheitsmaß nahe 1 aufweist. Zweitens streuen die Werte meist nur knapp um die Gerade. Drittens sind keine Fehlmessungen oder Ausreißer aufgetreten. In anderen Worten, wenn ein Element nicht in dem Standard vorhanden ist, wird es auch nicht gemessen. Und wenn ein Analyt vorhanden ist wird er detektiert, wenn sein Anteil über der NG liegt.

Die Berechnung der NG kann nicht durch die Leerwertmethode erfolgen, da keine Intensitäten exportiert werden. Für die Berechnung nach der Kali-

Tab. 3.1: Verfahrenskenngrößen der Wiederfindungsfunktionen von pRFA Messungen an zertifizierten Festkörper-Referenzmaterialien auf Kupferbasis.

ELEMENT	ANTEIL IN GEW. %		ANZAHL STDs	NACHWEISGRENZE IN GEW. %	a_f	VB(a_f)	b_f	VB(b_f)
MANGAN	0,02	- 0,72	5	0,02	-0,005	0,02	0,95	0,04
EISEN	0,01	- 1,20	13	0,02	0,002	0,01	1,05	0,02
COBALT	0,02	- 0,44	4	0,04	-0,002	0,04	1,01	0,10
NICKEL	0,01	- 0,51	11	0,04	0,016	0,04	0,94	0,06
KUPFER	79,0	- 100	14	14,3	-2,610	12,0	1,03	0,04
ZINK	0,49	- 17,7	11	0,77	-0,279	0,48	1,01	0,02
ZINN	0,07	- 16,1	9	0,67	-0,018	0,66	1,08	0,04
ANTIMON	0,11	- 0,66	4	0,17	-0,021	0,20	1,12	0,30
BLEI	0,02	- 2,60	11	0,15	0,033	0,13	0,94	0,08
BISMUT	0,01	- 0,12	7	0,06	-0,017	0,06	1,12	0,39
ARSEN	1,07	- 1,07	1		WFR BEI 1,07 % = 75 ± 2 %			
SILBER	0,31	- 0,31	1		WFR BEI 0,31 % = 80 ± 50 %			

briermethode sind streng genommen äquidistante Abstände vom mindestens zehn Elementgehalten bis an die technisch machbare NG nötig. Da dies bei den Festkörperstandards nicht realisiert ist, stellt die in Tabelle 3.1 zusammengefasste Berechnung nur eine Näherung dar. Dort ist rechts neben dem jeweiligen Element der Auswertebereich für die Berechnungen und daneben die Anzahl der Standards, die genug des Elementes enthielten dargestellt. Werte deutlich unter der NG wurden nicht mit in die Berechnung einbezogen, da sie sonst wie Blindwerte funktioniert hätten.

Die NG in der nächsten Spalte ist zumindest bei Kupfer deutlich zu hoch berechnet, da dessen Gewichtsanteile erst bei 79 % beginnen. Diese dürfte sich in der Größenordnung der NG von Mangan bis Nickel von unter 0,05 % befinden, da sie ähnlich gut detektierbar sind. In den vier linken Spalten zeigen die Verfahrenskenngrößen a_f , b_f und die dazu gehörigen VB an, ob systematische Fehler vorliegen. Die Werte unterscheiden sich teilweise deutlich von den Formeln der Ausgleichsgeraden in den vorangegangenen Abbildungen, da dort alle Standards implementiert sind. Im Gegensatz dazu fließen nur Gehalte über der NG in die Ergebnisse der Tabelle 3.1 ein.

Die 0 liegt bei allen Elementen innerhalb von $a_f \pm \text{VB}(a_f)$, deshalb kann mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ein konstant-systematischer Fehler ausgeschlossen werden. Jedoch liegt bei den Elementen Mangan, Eisen und Zinn die 1 nicht innerhalb von $b_f \pm \text{VB}(b_f)$. Damit kann mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ein proportional-systematischer Fehler belegt werden. Die ungünstige Verteilung der Gewichtsanteile von Mangan und Eisen in den Standards durch viele kleine und einen großen Gehalt könnte das Ergebnis erklären. Die Detektion von Zinn ist nicht gestört, sodass hier ein echter Nachteil der pRFA aufgedeckt wurde. Die anderen Elemente haben mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % keinen proportional-systematischen Fehler.

3.1.3 Wiederfindung bei Gold- und Silberstandards

Eine Ausweitung der Untersuchungen auf weitere zertifizierte Referenzmaterialien würden an dieser Stelle aus Kosten- und Zeitgründen zu weit führen. Für eine qualitative Einschätzung dienen die Ergebnisse von Messungen auf

Schmuckstandards¹ in Abbildung 3.4 als Informationsquelle. Bis auf die beiden LA-Standards sind diese nicht zertifiziert, sodass die angegebenen Gewichtsanteile der Kupfer-, Silber- und Gold-basierten Materialien mit einer Unsicherheit von schätzungsweise 10 %rel angesehen werden sollten. Die Standards sind lediglich über die Einwaage beim Schmelzen quantifiziert und es fehlen detaillierte Informationen über eine mögliche Oberflächenbehandlung. In Anbetracht dieser Unsicherheiten sind die Wiederfindungsfunktionen in Ordnung und zeigen ebenfalls richtige Messungen an. Steigungen nahe 1, Achsenabschnitte nahe 0 und Bestimmtheitsmaße nahe 1 sind Anzeichen dafür.

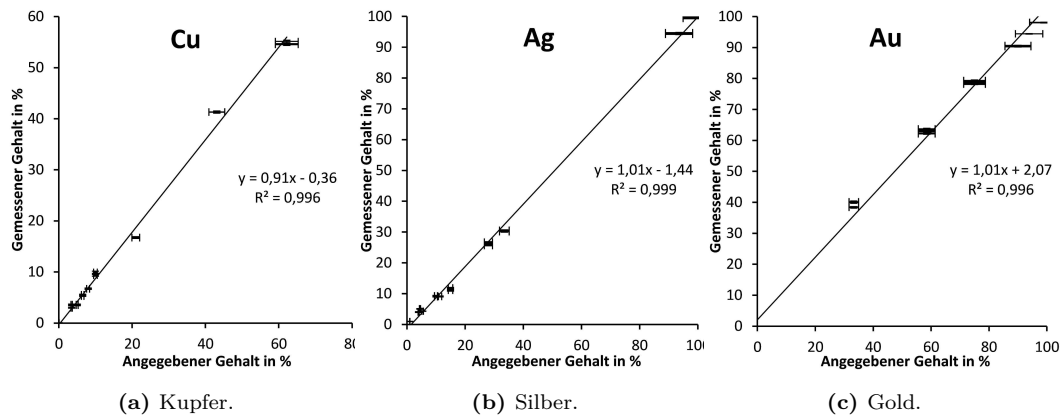


Abb. 3.4: Ergebnisse der Messungen mit pRFA an den Schmuckstandards auf Basis von Kupfer, Silber und Gold. Die Auftragung vom gemessenen Gehalt gegen den angegebenen ermöglicht durch das Erstellen einer Ausgleichsgerade die Darstellung der Wiederfindungsfunktionen.

Abgesehen von diesen guten Ergebnissen bei den Hauptbestandteilen, treten gerade bei Gold ungewöhnliche Ergebnisse im Subprozentbereich auf. Beim Messen von hochkarätigem Gold werden bis zu 0,4 % Zinn ausgewertet. Dies kann mit der Überlagerung der Zinn $K\alpha_1$ -Linie bei 25,158 keV mit dem Summensignal aus den Gold $L\beta_1$ - und $L\gamma_1$ -Linien bei 24,815 keV erklärt werden. Genauso viel Antimon wird ebenfalls angezeigt, kann aber mit den charakteristischen Röntgenlinien nicht nachvollzogen werden. Spektren von Goldmessungen zeigen nur Untergrundrauschen bei den L- und K-Linien von Antimon, was eigentlich nicht zu einem Ergebnis führen sollte. Auch Quecksilber wird sehr oft quantifiziert. Hier ist die Nähe der benachbarten Linien [125] die

¹Schmuckgold und LA-Standards: 333er Gelbgold, 333er Rotgold, 585er Gelbgold, 585er Gelbgold mit Palladium, 585er Weißgold, 750er Gelbgold, 750er Gelbgold mit Palladium, 750er Rotgold, 750er Weißgold, 935er Gelbgold, 999er Silber, 2x 999er Gold, NA30, NA31.

Erklärung. Zum einen liegen die stärksten Linien nah nebeneinander und zum anderen überschneiden sich schwächere Linien von Gold mit wichtigen Linien von Quecksilber, was durch den großen Überschuss an Gold problematisch ist:

- Stärkste Signale: Au-L α_1 von 9,705 keV neben Hg-L α_1 von 9,999 keV und Au-L β_1 von 11,432 keV neben Hg-L β_1 von 11,823 keV.
- Mittelstarkes Au- neben starkem Hg-Signal: Au-L β_3 von 11,609 keV neben Hg-L β_1 von 11,823 keV.
- Schwaches Au- neben mittelstarkem Hg-Signal: Au-L γ_3 von 13,806 keV neben Hg-L γ_1 von 13,834 keV.
- alle M-Linien: Au-L α von 2,1375 keV, Au-L β von 2,220 keV, Au-L γ von 2,404 keV direkt neben Hg-L α von 2,1895 keV, Hg-L β von 2,285 keV, Hg-L γ von 2,485 keV.

Messungen von reinem Kupfer und Silber zeigen stets Analyseergebnissen von 100 % und haben damit keinen Fehler 2. Art, das heißt keine Detektion von Bestandteilen, die sicher nicht in der Probe sind.

Bis hierher beschreiben die systematischen Untersuchungen die Leistungsfähigkeit bei Idealbedingungen. Um das auf reale, anspruchsvolle Proben zu übertragen wurden folgende Experimente durchgeführt:

- Raue Oberfläche: Alle zertifizierten Referenzmaterialien auf Kupferbasis wurden mit einer automatischen Industriemaschine gefräst.
- Abstand: Die Festkörperstandards MI 3 und SN7A wurden in definierten Abständen von bis zu 1,8 cm zum Messkopf gemessen.
- Korrosion: Alle Festkörperstandards wurden 21 Tage in 10 %-iger Schwefelsäure aufbewahrt um sie danach zu untersuchen.
- Vergoldung: Auf den Festkörperstandards MI 3 und SN7A wurden bis über 50 Schichten Blattgold mit einer jeweiligen Dicke von ca. 0,14 μm aufgetragen und nach jeder Auftragung gemessen.

3.1.4 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Besonders in der Archäometrie liegen Realproben selten glatt poliert vor, sondern sie sind topographisch anspruchsvoll. Um den Einfluss der Rauigkeit fassen zu können, wurden die Standards nach demselben Muster wie in Abbildung 3.5 gefräst. Die dabei entstehenden Zacken lassen gleichzeitig feststellen, ob der Winkel einen Einfluss hat.

Da ein Fräsmesser mit V-förmigem Spitzkopf verwendet wurde, entstand eine zackenförmige Oberfläche mit einem Winkel von rund 50° zur Messebene. Diese Oberflächen aller Standards wurden drei Mal auf verschiedenen Positionen gemessen. Einen ersten Ansatz zum Einfluss dieser Messanordnung bietet die Auftragung der aufsummierten Intensitäten in Abbildung 3.6.

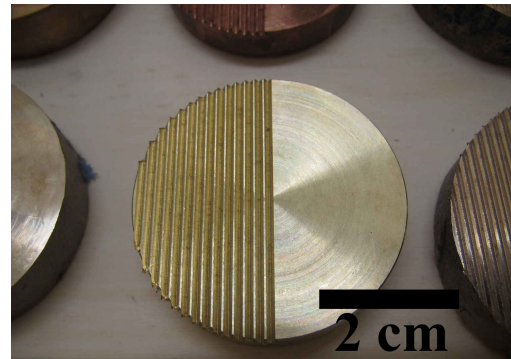


Abb. 3.5: Raue und glatte Hälfte der Standards.

Das Balkendiagramm beruht auf den exportierten Spektren der pRFA. Die Intensitätswerte wurden über alle Röntgenenergien zu einer Gesamtintensität

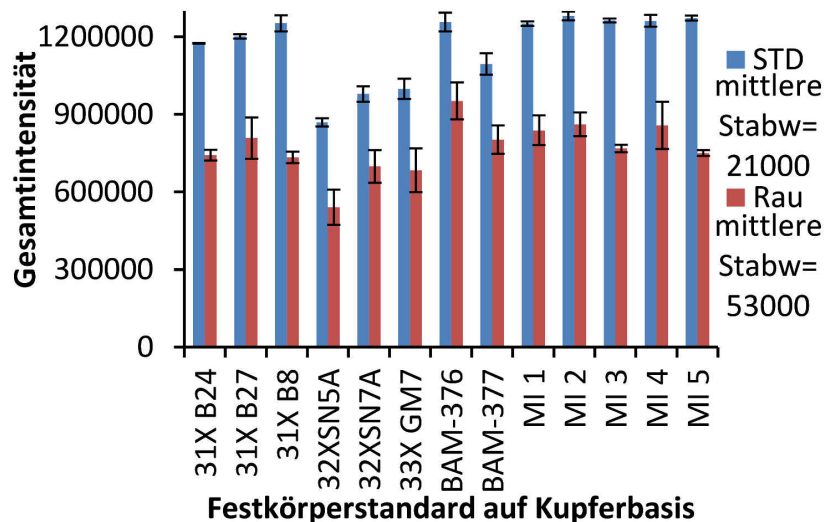


Abb. 3.6: Aufsummierte Intensität von pRFA-Spektren der Messungen an Standards. Elf Messungen auf den glatten und drei Messungen auf den rauen Oberflächen wurden gemittelt und daraus die Standardabweichung berechnet. Details zu den Standards befinden sich in den Tabellen A.1 bis A.6 im Anhang.

aufsummiert, das schließt auch den Untergrund zwischen den charakteristischen Röntgenlinien mit ein. Der jeweilige Standard ist auf der X-Achse markiert. Die blauen Balken resultieren aus den Messungen der Standards auf den glatten Oberflächen und die roten Balken stehen für die Gesamtintensität der Messungen auf den rauen Oberflächen. Außerdem sind die jeweiligen Standardabweichungen als Fehlerbalken dargestellt, was bereits optisch einen Unterschied zwischen den Messreihen erkennen lässt. Im Mittel hat die Messreihe auf den rauen Oberflächen mit 53.000 Intensitätseinheiten absolut gesehen eine deutlich höhere Standardabweichung als die Messreihe auf den glatten Oberflächen mit 21.000 Intensitätseinheiten. Zwischen den Messungen der rauen Flächen wurde der Standard horizontal gedreht, sodass eine hohe Variabilität der Rillen mit Luft dazwischen entstand und die Schwankung der Gesamtintensität erklärt.

Des Weiteren fällt die Gesamtintensität bei den Messungen auf den Rillen deutlich ab. Dies liegt zum einen an der quadratischen Abhängigkeit zwischen Strahlungsintensität und Abstand zur Quelle, die hier einmal bei der Röntgenquelle und einmal bei der Emission der charakteristischen Strahlung auf der Probe gilt. Zum anderen schirmt die zusätzliche Luft gerade die niederenergetischen Röntgenquanten leicht ab. Ob diese Signalveränderung auch einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat, lässt sich mit dem t-Test ermitteln.

Mit dem t-Test kann mit einer bestimmten Irrtumswahrscheinlichkeit entschieden werden, ob zwei normalverteilte Mittelwerte aus einer Grundgesamtheit stammen und somit nur zufällig schwanken oder ob sich diese signifikant unterscheiden [126]. Dazu wird die Prüfgröße (PG) nach Gleichung 3.6 ermittelt und mit den Signifikanzschranken aus der t-Verteilung für zweiseitige Fragestellungen verglichen. Bei den elf Messungen auf glatten und drei Messungen auf rauen Oberflächen sind die Signifikanzschranken für $n_1 + n_2 - 2 = 12$ Freiheitsgrade in Tabelle 3.3 für die vermessenen Elemente heranzuziehen.

$$PG = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2}{s_d^2} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (3.6)$$

$$s_d^2 = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (3.7)$$

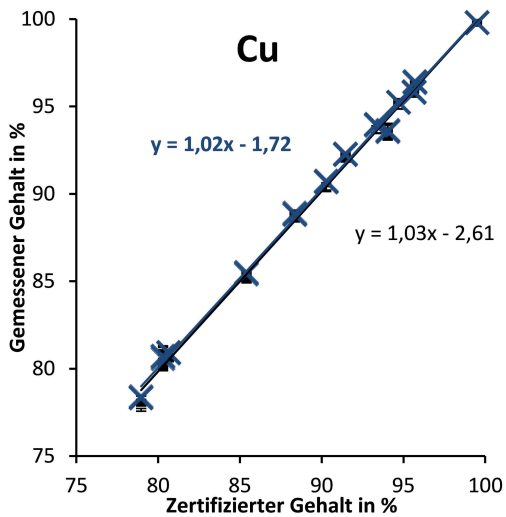
Tab. 3.2: Prüfgrößen des t-Tests zwischen pRFA Messungen an zertifizierten Referenzmaterialien auf normalen und angerauten Oberflächen. Die PG mit signifikanten und hochsignifikanten Unterschieden sind fett markiert.

STD	MN	FE	Co	NI	CU	ZN	AS	AG	SN	SB	PB	BI
B24		5,4		0,3	0,2	0,7			0,6	0,2	2,2	0,9
B27		2,0		0,3	4,9	4,4			0,5		1,7	1,9
B8		1,5		2,7	3,2	3,0			0,5		0,2	1,2
SN5	3,8	11	0,5	1,9	1,9	0,9			1,4	0,5	0,5	0,3
SN7		0,7	4,0	0,3	0,8	1,0	5,6	1,0	1,1	1,9	1,1	0,3
GM7		2,6	2,2	1,0	2,4	0,7			0,9	1,0	1,5	0,0
376	0,2	1,6	1,6	1,9	1,5						2,3	0,8
377		2,0		0,5	0,2				0,3			
MI 1		3,0		0,5	1,5	1,7	1,3		0,1		1,0	
MI 2		8,5		0,2	2,9	3,0	0,4		0,5		1,0	
MI 3	0,2	1,7		1,7	2,8	2,5	1,4		0,1		4,0	
MI 4	2,3	4,4		0,3	0,4	0,7						3,5
MI 5	5,0	12		0,5	0,0	0,9						2,2

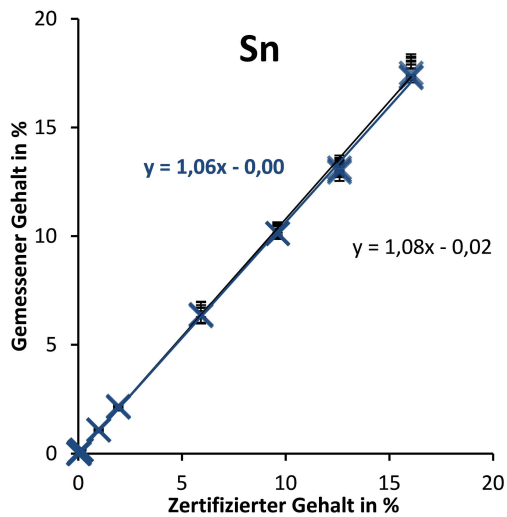
Tab. 3.3: Ergebnisse des t-Tests.

SIGNIFIKANZSCHRANKEN			
$\alpha = 5 \%$	$\alpha = 1 \%$	$\alpha = 0,1 \%$	
2,2	3,1	4,3	
ANZAHL PG			
PG < t(5 %)	t(5 %) < PG < t(1 %)	t(1 %) < PG < t(0,1 %)	PG > t(0,1 %)
69	14	6	8

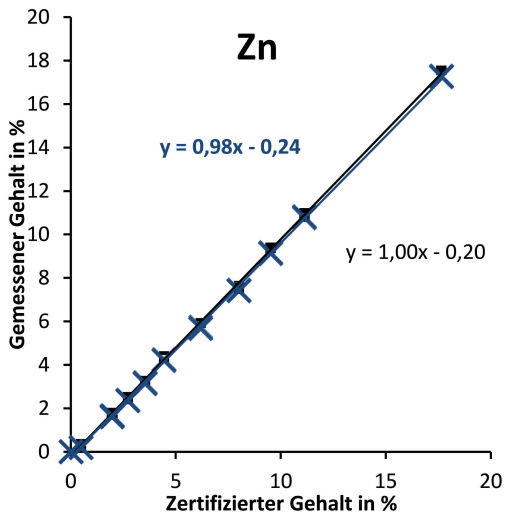
Für den Vergleich sind alle PG in Tabelle 3.2 aufgelistet. Wenn dort keine PG angegeben sind, liegt der Elementgehalt unter der NG. Die 97 PG können in der Zusammenfassung des t-Tests in Tabelle 3.3 interpretiert werden. 69 Mittelwerte unterscheiden sich nur zufällig. Bei 14 Mittelwerten ist ein systematischer Unterschied wahrscheinlich. 6 Mittelwerte sind signifikant unterschiedlich und weitere 8 sind hochsignifikant unterschiedlich. Damit sind die meisten Ergebnisse bei anspruchsvollen Oberflächen reproduzierbar, wenngleich einige Unterschiede belegt werden können. Die signifikanten Unterschiede liegen nicht nur bei Elementen mit niedrigem Gehalt vor. Zum Beispiel ist Kupfer im Standard 31X B27 unterschiedlich gemessen worden. Das Ergebnis beträgt $89,63 \pm 0,091 \%$ bei den Messungen auf glatten Flächen und $89,91 \pm 0,023 \%$ auf rauen Flächen. Dieser hochsignifikante systematische Unterschied zwischen den Messreihen ist eines der schlechtesten Ergebnisse in dem Experiment.



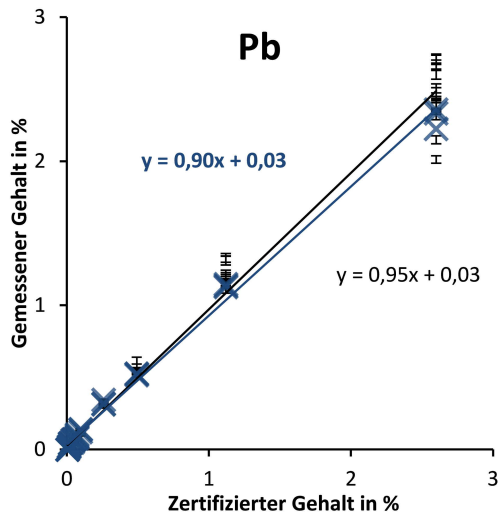
(a) Kupfer.



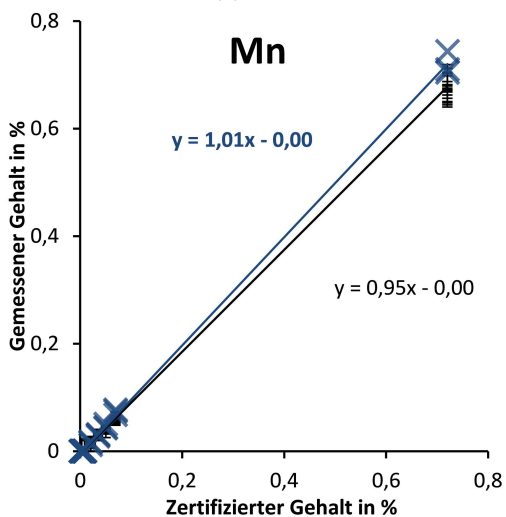
(b) Zinn.



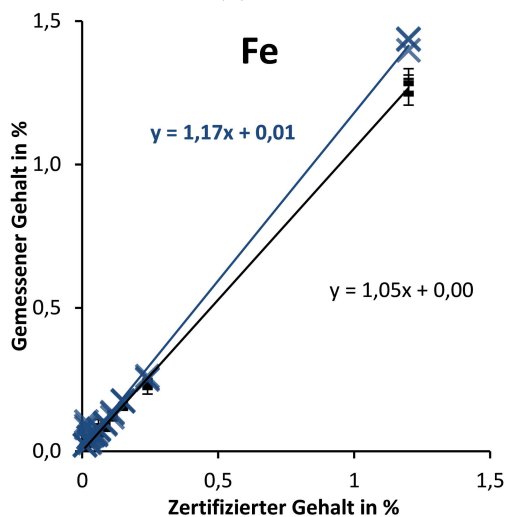
(c) Zink.



(d) Blei.

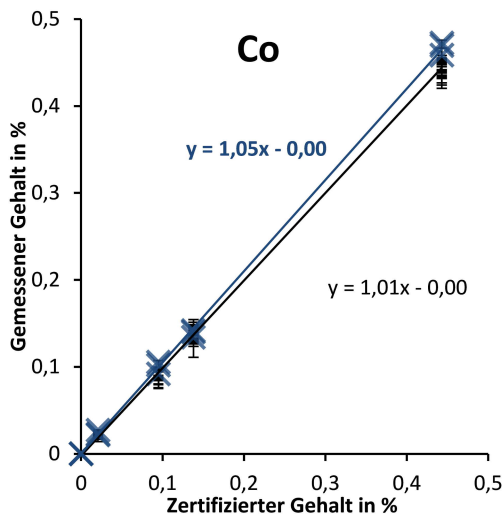


(e) Mangan.

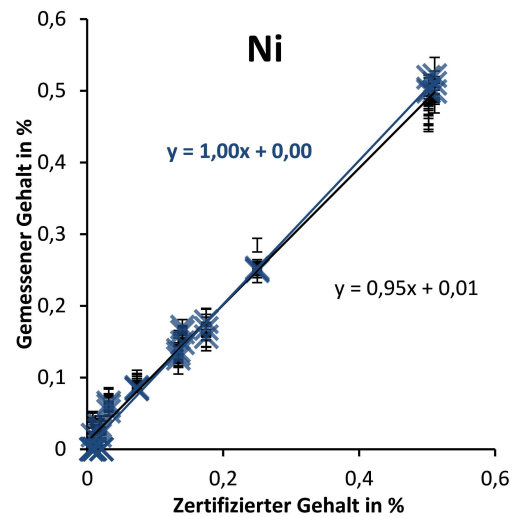


(f) Eisen.

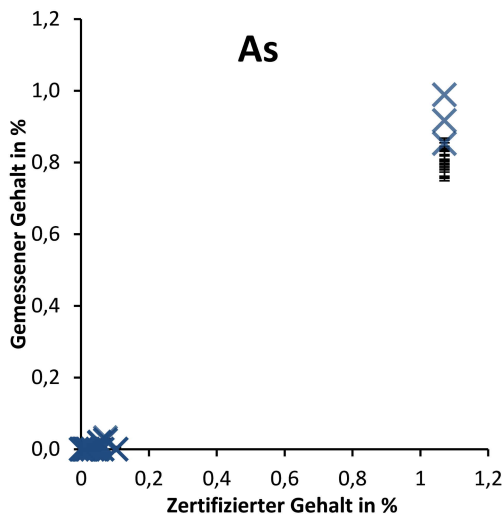
Abb. 3.7: Gegenüberstellung von Wiederfindungsfunktionen aus Messungen mit pRFA auf glatten (schwarz) und rauhen (blau) Standards (Teil 1).



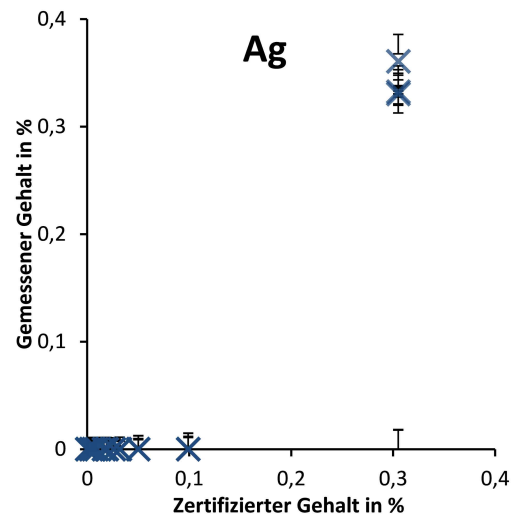
(a) Cobalt.



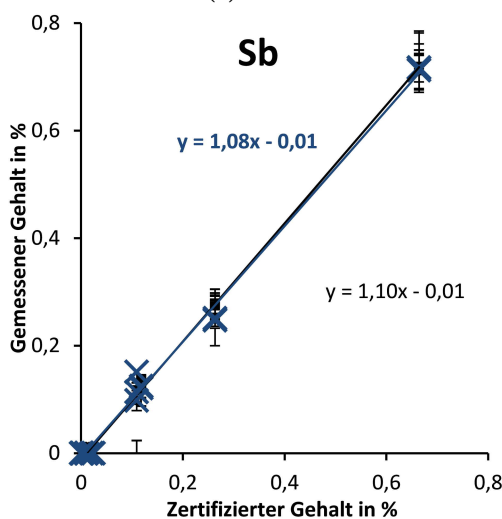
(b) Nickel.



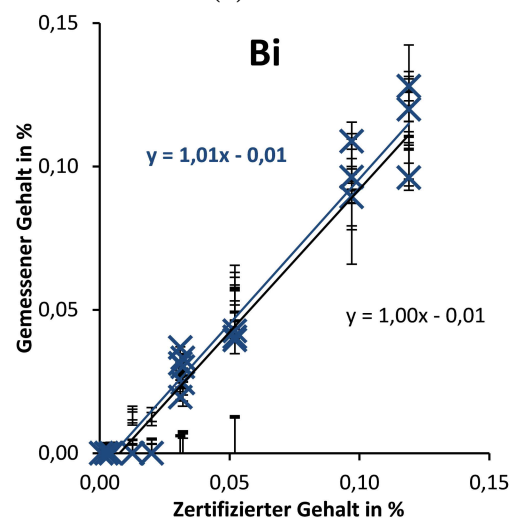
(c) Arsen.



(d) Silber.



(e) Antimon.



(f) Bismut.

Abb. 3.8: Gegenüberstellung von Wiederfindungsfunktionen aus Messungen mit pRFA auf glatten (schwarz) und rauhen (blau) Standards (Teil 2).

Eine visuelle Gegenüberstellung ermöglichen die Darstellungen der WFF in den Abbildungen 3.7a bis 3.8f. Die Dreifachbestimmung auf den rauen Standards ist mit den oben vorgestellten Referenzmessungen in Streudiagrammen aufgetragen. Die Fehlerbalken in x-Richtung für die Unsicherheit der Standards sind für eine bessere Übersicht nicht gezeigt, da sie unveränderlich sind. Die Daten der Messungen auf rauen Oberflächen sind als blaue Kreuze dargestellt, genauso wie die jeweilige Ausgleichsgerade und deren Geradengleichung. Rein optisch sind beide Ergebnisse insgesamt sehr ähnlich. Nur Einzelwerte bei Mangan, Eisen und Arsen weichen von den Werten der Referenzmessungen ab. Auch die jeweiligen Wiederfindungsfunktionen liegen meist ähnlich gut. Sie sind zwar nicht identisch, aber mit Steigungen nahe 1 und Y-Achsenabschnitten nahe 0 zeigen sie ebenfalls richtige Messungen an. Auffällig ist jedoch die höhere Steigung der WFF von Eisen und die niedrigere Steigung der WFF von Blei.

Ob diese Unterschiede signifikant sind und die optische Einschätzung statistisch untermauert werden kann, zeigen die Verfahrenskenngrößen der WFF in der Tabelle 3.4. Der Gewichtsanteil und die Anzahl der detektierbaren Elemente sind im Vergleich zu den Referenzmessungen in Tabelle 3.1 fast gleich geblieben. Nur Bismut konnte nicht mehr bei einem Anteil von 0,01 % in zwei Standards detektiert werden. Somit ist die dritte Spalte mit der Anzahl STDs mit ausreichendem Gehalt des jeweiligen Elementes fast identisch. Die NG liegen durchgehend im selben Bereich wie bei den Referenzmessungen.

Die Verfahrenskenngrößen a_f , b_f und die dazu gehörigen VB unterscheiden sich zwar geringfügig, die Aussagen sind jedoch ähnlich. Wie bei den Referenzmessungen weisen die WFF der Hauptbestandteile Kupfer, Zink und Zinn relativ hohe VB der Y-Achsenabschnitte a_f auf. Mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % führt dies im Gegensatz zu den Referenzmessungen zu einem konstant-systematischen Fehler bei der Detektion von Zink, da die 0 außerhalb von $a_f \pm \text{VB}(a_f)$ liegt. Die WFF der anderen Elemente sind mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % nicht konstant-systematisch verschoben. Darüber hinaus kommt mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % erneut ein proportional-systematischer Fehler bei den Messungen von Eisen und Zinn vor, da sich die 1 nicht innerhalb von $b_f \pm \text{VB}(b_f)$ befindet. Zusätzlich zeigt sich dieser diesmal bei den Ergebnissen von Blei. Die Daten von Mangan und

Tab. 3.4: Verfahrenskenngrößen der Wiederfindungsfunktionen von pRFA Messungen an angerauten zertifizierten Festkörper-Referenzmaterialien auf Kupferbasis.

ELEMENT	ANTEIL IN GEW. %			ANZAHL STDs	NACHWEISGRENZE IN GEW. %	a_f	VB(a_f)	b_f	VB(b_f)
MANGAN	0,02	-	0,72	5	0,03	-0,003	0,03	1,00	0,05
EISEN	0,01	-	1,20	13	0,04	0,011	0,03	1,17	0,05
COBALT	0,02	-	0,44	4	0,03	-0,001	0,03	1,05	0,08
NICKEL	0,01	-	0,51	10	0,04	0,010	0,03	0,98	0,05
KUPFER	79,0	-	99,5	13	13,1	-1,718	11,8	1,02	0,04
ZINK	0,49	-	17,7	11	0,46	-0,345	0,28	0,99	0,01
ZINN	0,07	-	16,1	9	0,47	0,009	0,41	1,06	0,02
ANTIMON	0,11	-	0,66	4	0,14	-0,010	0,14	1,08	0,22
BLEI	0,02	-	2,60	11	0,11	0,043	0,07	0,89	0,04
BISMUT	0,03	-	0,12	5	0,08	-0,005	0,35	1,02	2,08
ARSEN	1,07	-	1,07	1	WFR BEI 1,07 % = 85 ± 6 %				
SILBER	0,31	-	0,31	1	WFR BEI 0,31 % = 112 ± 6 %				

den anderen Elemente enthalten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % keinen proportional-systematischen Fehler. Die WFR von Arsen ist bei dem Gehalt von 1,07 mit 85 ± 6 % etwas näher an 100 %. Silber ist schwer vergleichbar, da vorher Messwerte von 0 % mit einbezogen wurden. Allein für sich gesehen ist die WFR von 112 ± 6 % bei einem Gehalt von 0,31 % akzeptabel.

Die Ergebnisse zusammengenommen lässt sich insgesamt ein Einfluss der oberflächengeometrischen Anordnung von Proben bei der pRFA bei Mangan, Eisen, Zink und Arsen belegen. Der Effekt ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit kleiner als die Messgenauigkeit und führt nur in Ausnahmen zu einer schlechteren Richtigkeit. Diese Toleranz gegenüber topografisch anspruchsvollen Proben ist wichtig für die Aussagekraft der pRFA-Daten. Deswegen soll abschließend eine Beurteilung der Spektren erfolgen. Immerhin weist durch die Fräsung hat ein Teil der Probe einen größeren Abstand zum Messkopf auf. Dies erniedrigt, wie bereits oben belegt, die Signalintensität.

Ob sich diese Signalschwächung in allen Bereichen des Spektrums gleich auswirkt, verdeutlicht Abbildung 3.9. Auf der X-Achse ist die Röntgenenergie gegen die vom Detektor gemessene Nettointensität auf der linken Y-Achse aufgetragen. Das in schwarz markierte und auf der glatten Oberfläche gemessene Spektrum des zertifizierten Referenzmaterials 32X SN5A zeigt einige ausgewertete Röntgenlinien. Die sekundäre Y-Achse rechts bezieht sich auf die normierten, also relativen Intensitäten, die mit roten Rauten markiert sind.

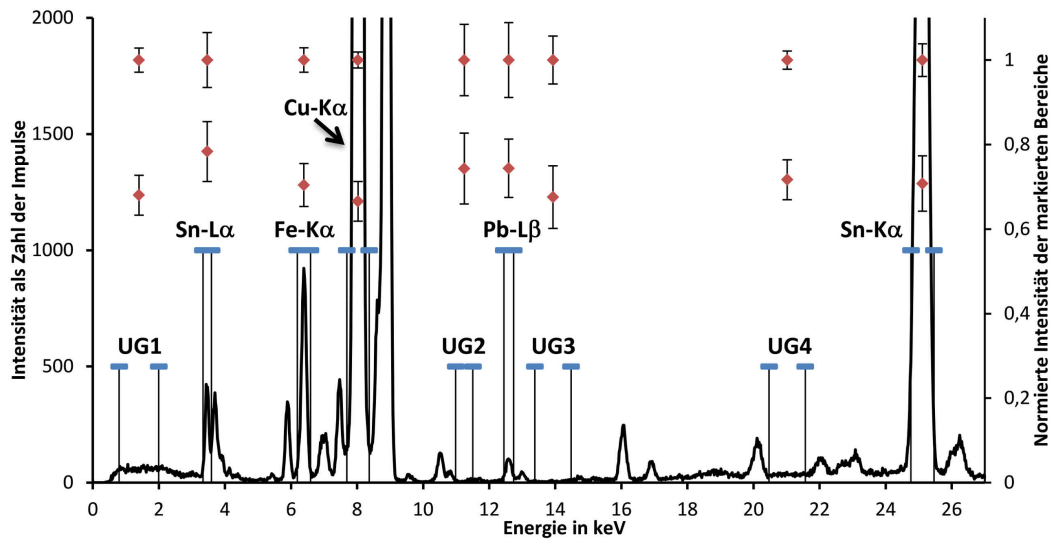


Abb. 3.9: Ein RFA-Spektrum des Bronzestandards 32X SN5A. Blaue Balken markieren den Auswertebereich für die charakteristischen Röntgenlinien und den Untergrund (UG). Auf der sekundären Y-Achse rechts sind die Ergebnisse als rote Rauten symbolisiert.

Die Ergebnisse sind über den jeweiligen Auswertebereichen im Spektrum dargestellt. Ausgewählte Bereiche des Spektrums sind mit blauen Balken markiert. Dort wurde der Untergrund gemittelt, bzw. das Maximum der charakteristischen Röntgenlinien berechnet und auf die Referenzmessungen normiert. Die Normierung erfolgt durch Division der Intensität aus den mit blauen Balken markierten Bereichen von Spektren der Messungen auf dem glatten und angereuten Standard. Die Fehlerbalken resultieren aus der Standardabweichung der gemittelten Intensitäten von drei Messungen. Die Ergebnisse des glatten Standards liegen definitionsgemäß auf Höhe der 1 und die anderen darunter.

Wie bereits in Abbildung 3.6 zeichnet sich auch hier ein Signalabfall um rund 25 % ab. Die detaillierte Betrachtung des Spektrums in Abbildung 3.9 lässt keine Tendenz der Abschwächung bei verschiedenen Röntgenenergien erkennen. Kein Element wird bei diesem Experiment über- oder unterproportional stark detektiert. Die vorherigen Darstellungen zeigen zwar einen kleinen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das Signal von Mangan, Eisen, Zink und Arsen, der jedoch für die meisten Fragestellungen irrelevant ist.

3.1.5 Einfluss des Abstands

Die Erfahrung hat gezeigt, dass reale Proben durch ihre schwierige Geometrie einen variierenden Abstand von bis zu 2 mm vom Messkopf haben können. Um einen Einfluss des Abstandes auf das Ergebnis verifizieren zu können wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Dazu wurde der Abstand zwischen Messkopf und der Oberfläche der Referenzstandards 32X SN7A und MI3 mit genormten Abstandshaltern aus Papier sukzessiv erhöht und die Probenzusammensetzung bei den verschiedenen Abständen gemessen.

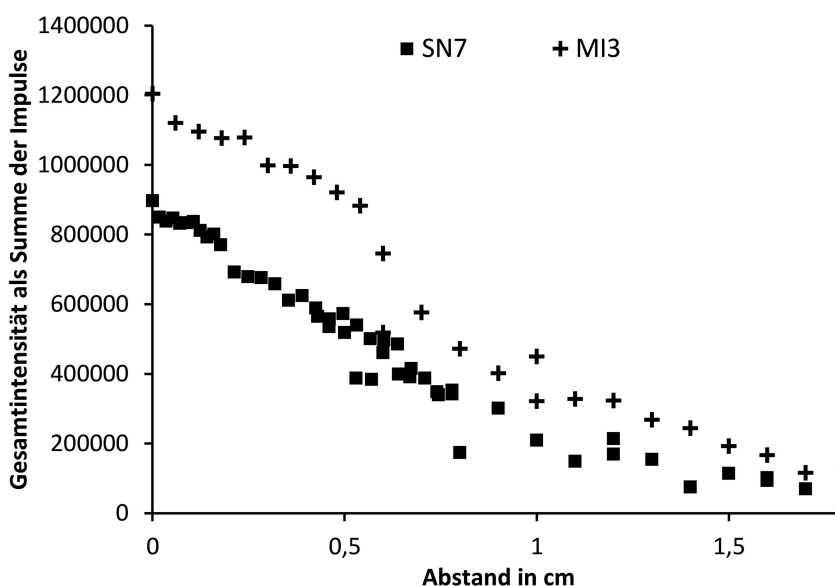


Abb. 3.10: Auftragung der aufsummierten Gesamtintensität gegen den Abstand der Standards 32X SN7A und MI3 zum Messkopf.

Wie in Abbildung 3.10 zu erkennen sinkt das Gesamtsignal mit der Erhöhung des Abstandes zwischen Probe und pRFA bei der Messung. Da der Abstand null nicht direkt an der Röntgenröhre ansetzt und der untersuchte Abstandsbereich relativ klein ist, kann der theoretisch erwartete quadratisch abnehmende Verlauf kaum erkannt werden. Die Abnahme der Gesamtintensität steht im Einklang mit den bisherigen Beobachtungen und ist allein noch nicht aussagekräftig für die Güte der Messung.

Die Ergebnisse der Messung am Referenzstandard 32X SN7A sind in Abbildung 3.11 in Haupt-, Nebenbestandteile und Spuren aufgeteilt. Der Abstand ist auf der X-Achse gegen den Gewichtsanteil auf der Y-Achse aufgetragen. Der zertifizierte Wert ist als Linie in der jeweiligen Farbe mit dargestellt.

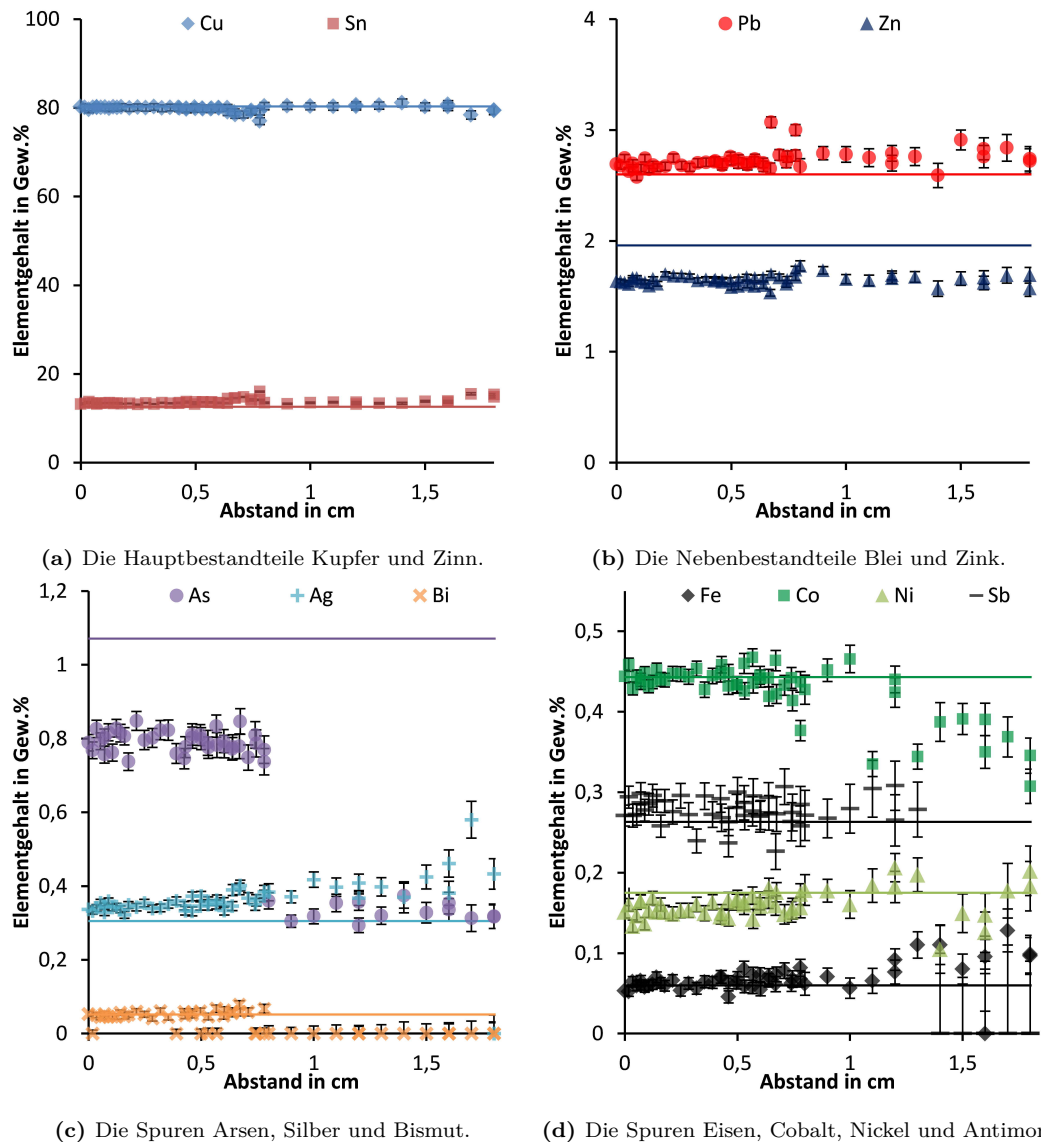


Abb. 3.11: Die Ergebnisse der pRFA Messungen am zertifizierten Standard SN7A in Abhängigkeit des Abstandes. Die Fehlerindikatoren symbolisieren die von der Analysesoftware berechneten Fehler.

Die einzelnen Elemente zeigen meist sehr gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten. Wie bereits diskutiert ergeben sich Minderbefunde bei Zinn (Abbildung 3.11b) und Arsen (Abbildung 3.11c) sowie leichte Überbefunde bei Zinn (Abbildung 3.11a) und Blei (Abbildung 3.11b). Die Ergebnisse verändern sich praktisch nicht bis über 0,5 cm. Erst ab 0,8 cm fallen die Signale von Arsen und Bismut sichtbar ab (Abbildung 3.11c). Arsen ist wegen der bereits diskutierten Interferenz mit Blei schwierig zu messen und deshalb das erste Element mit einer veränderten Detektion. 0,05 % Bismut in diesem

Standard liegen im Bereich der NG, deshalb ist dessen Detektion durch die niedrige Intensität beim hohen Abstand benachteiligt.

Die Ergebnisse der anderen Elemente beginnen erst deutlich über einem Abstand von 1 cm in verschiedene Richtungen zu schwanken. Der stetige Signalabfall mit Erhöhung des Abstandes vollzieht sich gleichmäßig über den gesamten Energiebereich des Spektrums, wie bereits in Abbildung 3.9 belegt. Somit bleibt das Signal zu Rausch Verhältnis in einem zufriedenstellenden Bereich. Gerade weil Abstände zur Probe von über 2 mm normalerweise nicht vorkommen, kann damit der Einfluss dieses Parameters vernachlässigt werden und zeigt die Robustheit der Methode. Weitere Messungen am zertifizierten Standard MI 3 bestätigen die Ergebnisse (siehe Abbildungen A.47 und A.48 im Anhang).

3.1.6 Einfluss der Korrosion

Die bisherigen Untersuchungen hatten physikalische Veränderungen der Oberfläche zur Grundlage. Dabei verändert sich die Zusammensetzung des Materials reell nicht. Eine chemische Veränderung, wie sie bei Korrosionsprozessen eintritt, wirkt unterschiedlich auf verschiedene Bestandteile des Materials. Die Oberfläche ist dann nicht mehr repräsentativ für das Grundmaterial. Ist eine Probe vollständig korrodiert, wie es bei historischen Objekten manchmal vorkommt, kann keine analytische Methode die ursprüngliche Zusammensetzung messen, sondern nur über zusätzliche Berechnungen abschätzen. Da die RFA eine Oberflächen-sensitive Methode ist, wirkt sich schon eine dünne Korrosionsschicht spürbar auf die ermittelte Zusammensetzung aus.

Für eine erste Abschätzung des Korrosionseinflusses wurden zertifizierte Referenzmaterialien auf Kupferbasis (Tabellen A.1 bis A.6 im Anhang) 21 Tage in 10 %iger Schwefelsäure aufbewahrt und anschließend gemessen. Die Oberfläche hat sich im Vergleich zu polierten Standards in Abbildung 3.12 stark verändert und zeigt eine erfolgreiche Korrosion an. Mikroskopaufnahmen der Querschnitte im Anhang in den Abbildungen A.7 bis A.46 bescheinigen eine Korrosionsdicke von $23 \pm 13 \mu\text{m}$, die auf den jeweiligen Standards in Abbildung 3.12 in weißer Schrift vorgestellt ist. Die Farbe der Korrosion ist dabei kein guter Marker für die Dicke der Korrosionsschicht. Die schwarz korrodierten

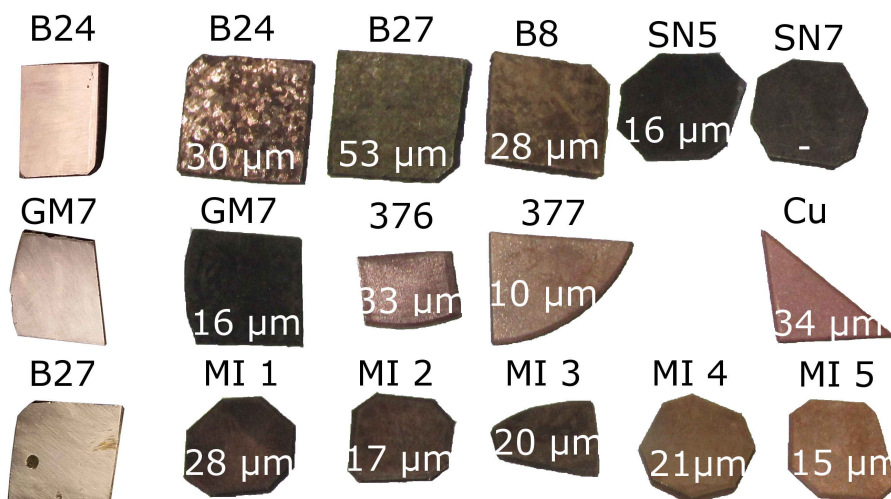


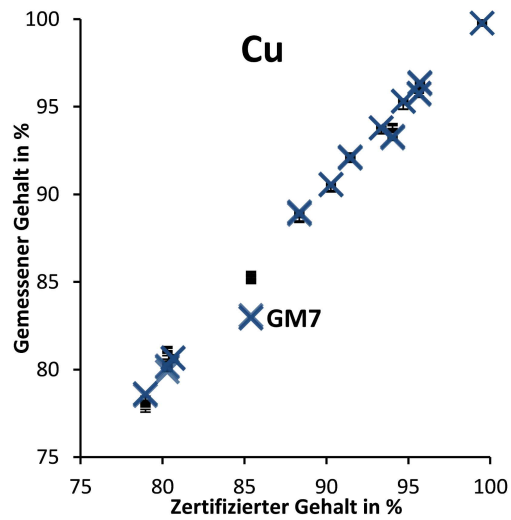
Abb. 3.12: Nach 21 Tagen Lagerung in 10 %iger Schwefelsäure sehen die Oberflächen der zertifizierten Referenzmaterialien korrodiert aus. Es besteht ein sichtlicher Unterschied zu den unkorrodierten und polierten Standards links.

Standards SN5, SN7 und GM7 weisen mit die geringsten Korrosionsdicken auf. Gleichzeitig enthalten sie am meisten Zinn unter den hier eingesetzten Referenzmaterialien.

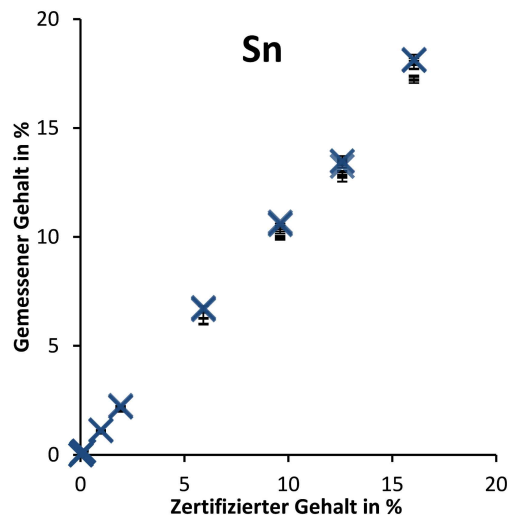
Es ist zu erwarten, dass sich die Zusammensetzung auf der Oberfläche nach dem Korrosionsexperiment auf den Standards verändert hat. Für eine Beurteilung sind die Gewichtsanteile vor und nach dem Experiment in den Abbildungen 3.13 und 3.14 gegenübergestellt. Erstaunlicherweise überschneiden sich die meisten Datenpunkte auf den korrodierten Standards mit den Referenzmessungen auf unkorrodierten Standards. Eine sichtbare Korrosion führt demnach nicht immer zu einer Signalveränderung. Eine Erklärung ist eine ähnliche oder identische Zusammensetzungen im korrodieren und nicht korrodierten Bereich. Die chemischen Reaktionen würden in diesem Fall nur zu Materialveränderungen führen, die keine Ab- oder Anreicherung nach sich ziehen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Korrosionsschicht nur einen vernachlässigbaren Anteil am Messvolumen hat. Nach Abbildung 2.1 haben beispielsweise Nickel, Blei und Zinn eine Informationstiefe von jeweils rund 80, 50 und 250 μm in Messing [81, S. 17].

Zumindest in den Abbildungen 3.13a (Cu), 3.13d (Pb), 3.13f (Fe), 3.14a (Co), 3.14c (As) und 3.14f (Bi) sind einzelne aber deutliche Abweichungen zu sehen. Diese treten bei den schwarz korrodierten Standards auf, die in den Streudiagrammen markiert sind. Dabei wird z. B. der Bleigehalt im Standard 33X GM7 (Haupt- und Nebenbestandteile in %: Cu 85,4; Zn 2,72; Sn 9,61; 1,119) deutlich erhöht gemessen, aber im ähnlich zusammengesetzten Standard 32X SN7A (Haupt- und Nebenbestandteile in %: Cu 80,3; Zn 1,96; Sn 12,6; Pb 2,6) nicht. Die nicht nachvollziehbare Ab- oder Anreicherung einzelner, aber nicht aller, Bestandteile in den Standards zeigt, wie kompliziert Korrosion schon bei einem einfachen Laborexperiment auftreten kann. Wenn die Zusammensetzung der Korrosion nicht genau bekannt ist, kann deshalb kaum empfohlen werden über Korrekturen zu einem richtigen Ergebnis zu gelangen, sondern es ist stets auf eine möglichst unveränderte Messstelle zu achten.

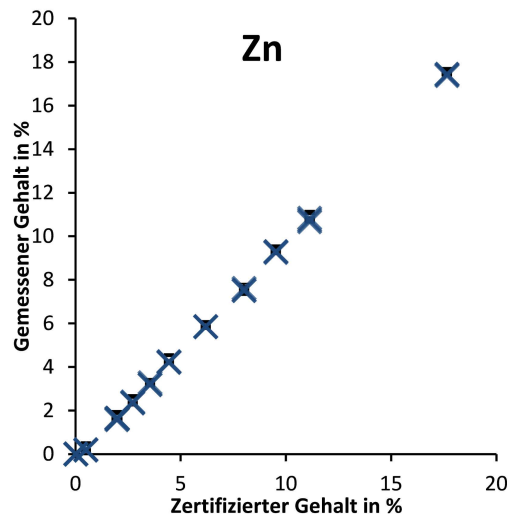
Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommen weitere Untersuchungen. RFA Messungen auf korrodierten Flächen archäologischer Objekte liefern nur selten richtige Ergebnisse. Im Allgemeinen reichern sich edle Elemente in der Korrosionsschicht an. Es ist möglich diese Patina durch das Verhältnis verschiedener



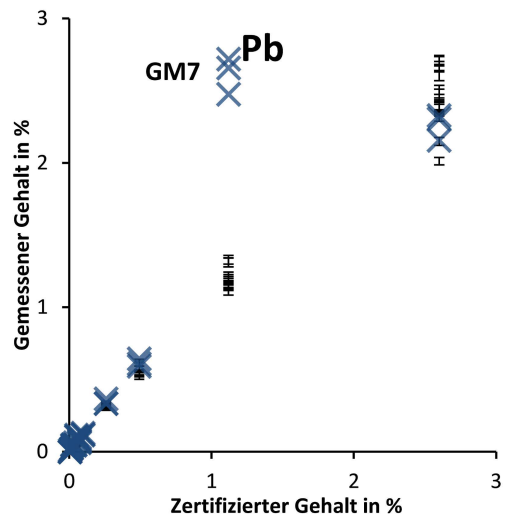
(a) Kupfer.



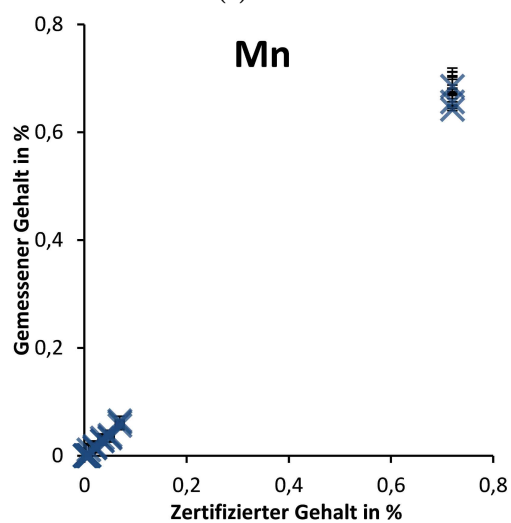
(b) Zinn.



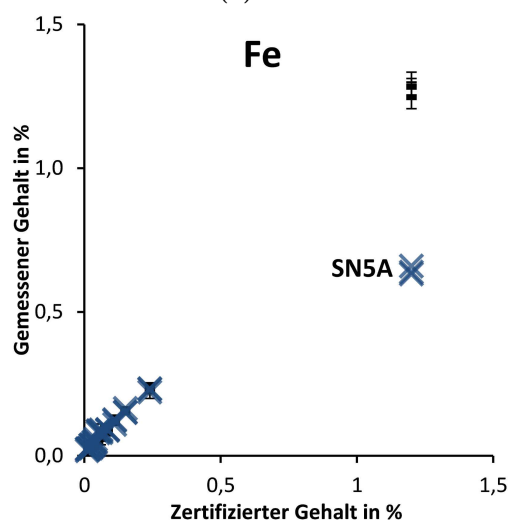
(c) Zink.



(d) Blei.

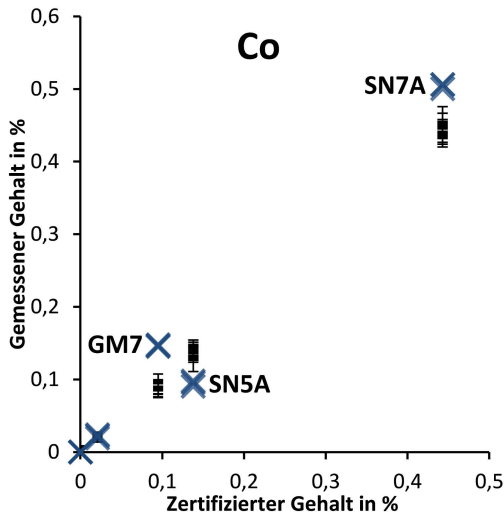


(e) Mangan.

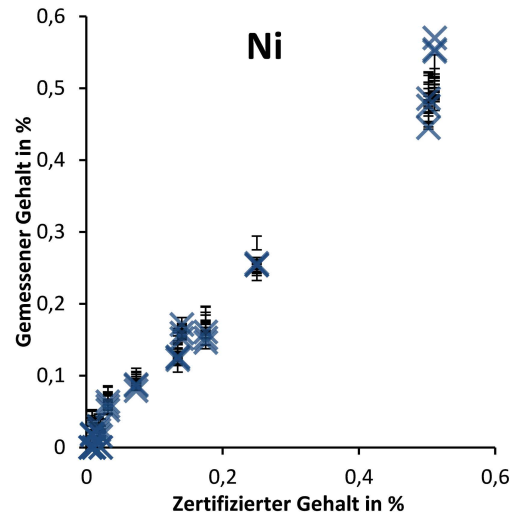


(f) Eisen.

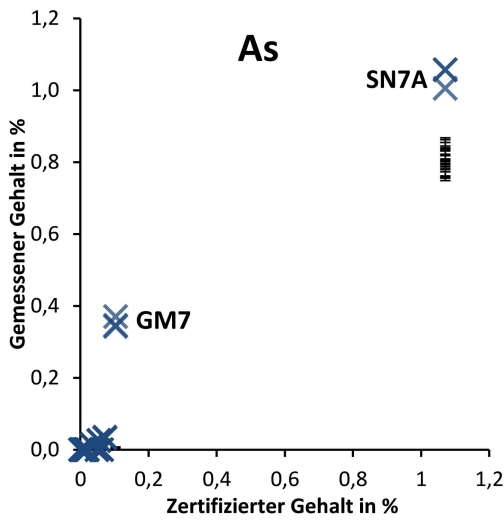
Abb. 3.13: Gegenüberstellung von Messungen mit pRFA auf korrodierten (blaue Kreuze) und unkorrodierten Standards (Teil 1).



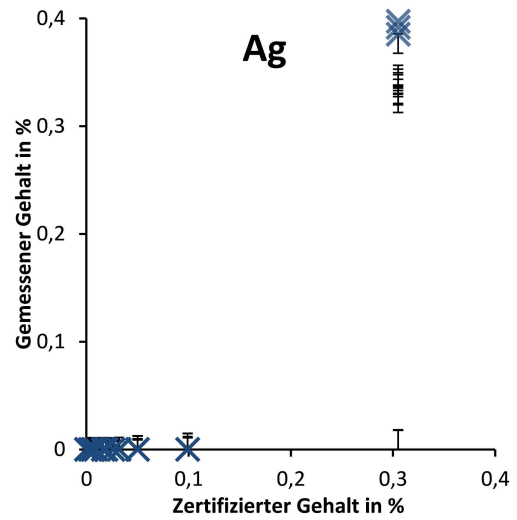
(a) Cobalt.



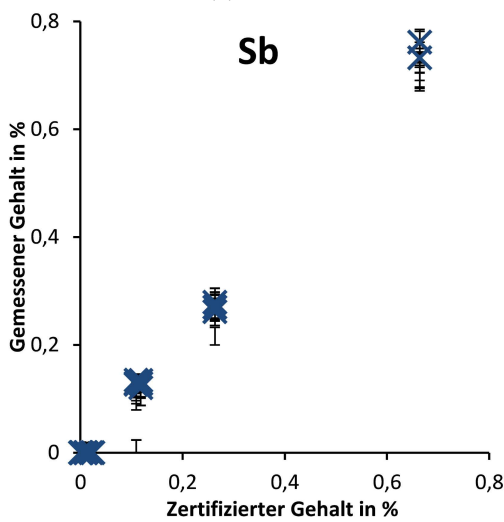
(b) Nickel.



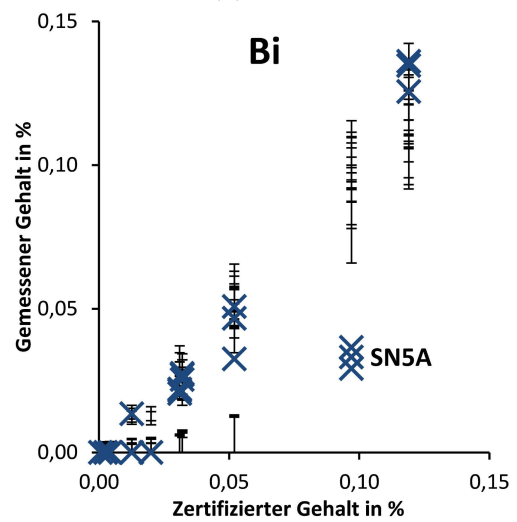
(c) Arsen.



(d) Silber.



(e) Antimon.



(f) Bismut.

Abb. 3.14: Gegenüberstellung von Messungen mit pRFA auf korrodierten (blaue Kreuze) und unkorrodierten Standards (Teil 2).

Röntgenlinien, wie zum Beispiel die Silber $K\alpha$ - und $L\alpha$ -Linien, zu charakterisieren. Diese Strategie ist jedoch immer benachteiligt gegenüber Methoden, die den unveränderten Metallkern messen können [127].

Objekte aus Kupfer und dessen Legierungen, die lange Zeit im Boden gelagert waren, entwickeln stets eine dicke Korrosionsschicht. Durch Auswaschung von Kupfer und Zinn und Einbringung von Bodenbestandteilen aus Phosphor, Schwefel, Calcium, Silizium, Eisen, Aluminium und Chlor unterscheidet sich die Zusammensetzung der Korrosion stark von der des ursprünglichen Materials. Auf Grund der dicken Korrosionsschicht können solche Objekte nicht ohne intensive Probenvorbereitung mit RFA quantifiziert werden [128]. Wenn Korrosion auftritt, ist der oben als irrelevant eingestufte Messwinkel wiederum entscheidend, da sich die Eindringtiefe der Strahlung ändert und somit bei flachem Winkel mehr von der Oberschicht analysiert wird [129].

Silber läuft bekanntlich auch an Luft an. Mit verschiedenen Gasen wie beispielsweise O_3 , H_2O_2 , SO_2 , HCl , Cl_2 , NH_3 , NO_2 , HNO_3 , CO_2 , $HCHO$, $HCOOH$ und CH_3COOH die in sehr geringen Konzentrationen vorkommen wird die Oberfläche angegriffen. Jedoch selbst bei den wichtigsten Reaktionspartnern H_2S und Carbonylsulfid (COS) reicht diese Korrosion nur bis 25 nm in das Silber hinein [130, S. 219-220]. Damit haben Objekte aus unlegiertem Silber, die in ihrer Geschichte an Luft gelagert worden sind und nicht im Boden oder Meer, generell keine wirklich störende Korrosionsschicht für die meisten Analysemethoden.

Kupfer als Dachabdeckung bildet die bekannte grüne Patina. Sie schützt das darunterliegende Metall durch Passivierung. Die Korrosionsrate nimmt daraufhin von $2 \frac{\mu m}{Jahr}$ im ersten Jahr auf $0,4 \frac{\mu m}{Jahr}$ nach 10 und $0,1 \frac{\mu m}{Jahr}$ nach 200 Jahren potentiell ab. Deswegen weist auch sehr altes Kupfer, welches nicht im Boden gelagert war, meist nur einen $20 \mu m$ -dicken Belag auf [131]. Versuche in einer aggressiven Atmosphäre mit hoher Luftfeuchtigkeit und einer konstanten Zufuhr von Natriumchlorid-Partikeln kamen nicht deutlich über eine Patina von $10 \mu m$ auf den Kupferproben nach über 10 Jahren hinaus [132]. Bei historischen Kupferobjekten, die nur an Luft gelagert wurden kann damit von einer signifikanten Korrosionsschicht ausgegangen werden. Mit einer Informationstiefe von 50 bis $300 \mu m$ [81, S. 17] für die wichtigsten Begleitelemente im Kupfer liefert die RFA dennoch aussagekräftige Ergebnisse.

3.1.7 Einfluss der Vergoldung

Wenn schon die Korrosion einen Einfluss auf die Messgenauigkeit der pRFA hat, dann kann dies auch von einer dünnen Decksicht aus Gold erwartet werden. Denn es hat wegen seiner hohen Ordnungszahl und Dichte eine stark abschirmende Wirkung gegenüber Röntgenstrahlung. Mit dem folgenden Experiment lässt sich dieser Effekt quantifizieren. 24-karätiges, d. h. reines Blattgold wurde dazu auf den Messingstandard MI 3 aufgebracht und nach jeder weiteren Folienauflage mit der pRFA gemessen. Die Probe wurde zwischen den drei Mehrfachmessungen um 90° gedreht.

Mit einer mittleren Standardabweichung von 0,15 % absolut bei Kupfer und Gold liegt die Wiederholpräzision der Dreifachbestimmung unter 0,5 %. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 3.15 dargestellt und nach Hauptbestandteilen und Spuren aufgeteilt und gegen die Anzahl der Blattgoldschichten aufgetragen. Die sekundäre X-Achse oben präsentiert die Schichtdicke. Diese wurde durch Umrechnung der Dichte, des Volumens und der Herstellerangabe von 18 g pro 1000 Blatt erhalten.

Mit der Schichtanzahl steigt der prozentuale Anteil an Gold bei den Messungen in Abbildung 3.15a. Im gleichen Maße sinkt der Anteil von Kupfer und Zink. Dabei bleibt deren Verhältnis zueinander bis zu einer Vergoldungsdicke von ca. $4 \mu\text{m}$ bei 0,08 konstant und ab ca. $6 \mu\text{m}$ Blattgoldauflage wird Zink

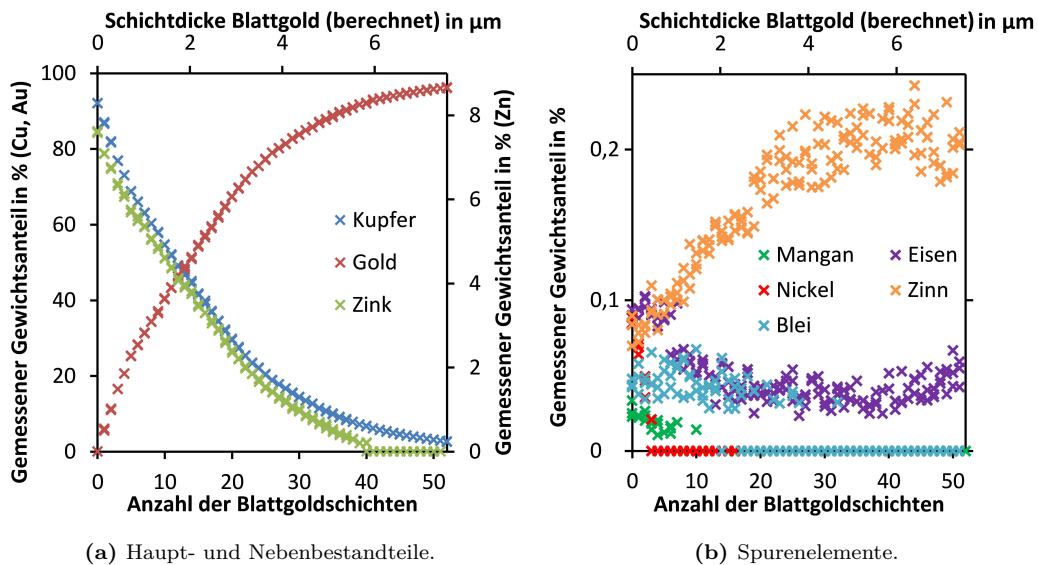


Abb. 3.15: Messdaten der pRFA auf dem schrittweise Blatt-vergoldeten Standard MI 3.

komplett abgeschirmt. Die Spurenelemente in Abbildung 3.15b zeigen weitaus kompliziertere Verläufe. Die Signale von Mangan und Nickel werden schon von einer Goldschicht von $1\ \mu\text{m}$ komplett abgeschirmt. Der Eisenwert sinkt abrupt nach $1\ \mu\text{m}$ auf dann konstante $0,05\ \%$. Dieser Wert wird stets bei Analysen des verwendeten, reinen Blattgoldes angezeigt. Er liegt zwar in der Nähe der NG, aber bei anderen Goldanalysen mit dieser pRFA wurde Eisen nicht durchgehend detektiert. Eine minimale Kontamination z. B. aus den Schlaghämmern bei der Produktion von Blattgold könnte die Erklärung sein.

Das Zinnsignal steigt mit der Anzahl der Goldschichten und pendelt sich dann bei $0,2\ \%$ ein. Zinn ist zwar nicht im Gold vorhanden, aber die bereits diskutierte Linienüberlagerung führt zu dieser kleinen Fehlmessung. Der Bleiwert bleibt bis fast $2\ \mu\text{m}$ auf Normalniveau. Erst danach wird die vergleichsweise hohe Röntgenenergie der Blei L_α -Linien komplett abgeschirmt. Dies ist auf den ersten Blick von Vorteil, aber beim Herausrechnen von Gold aus dem Ergebnis wird Blei durch die Normierung auf $100\ \%$ überschätzt.

Diese Beispiele zeigen die Herausforderungen und Fehlerquellen der Messungen von Schichtsystemen. Experimentell lässt sich nachvollziehen, dass schon eine Vergoldung im niedrigen einstelligen μm -Bereich einen beträchtlichen Einfluss auf das Signal hat. Mit Variation der Vergoldungslegierung kann das System noch beliebig kompliziert werden (Siehe Anhang Abbildung A.49). Messstellen ohne Vergoldung sind also immer vorzuziehen. Nichtsdestotrotz kann die Legierung qualitativ bestimmt werden, wenn die Schicht $6\ \mu\text{m}$ nicht übersteigt. Unter Umständen gelingt die Detektion von Spurenelementen.

3.1.8 Gegenüberstellung von pRFA und μ RFA

Beide Methoden beruhen auf dem gleichen Prinzip, unterscheiden sich aber bautechnisch, wie bereits im Kapitel 2.1 diskutiert. Dies führt zu verschiedenen Anregungsspektren in punkto Intensität und Energieverteilung. Von der Röntgenröhre wird die gesamte Bandbreite an Photonen mit der Energie zwischen 0 und 40 keV (Maximalenergie) auf die Probe gelenkt. Da diese Photonen bei der μ RFA erst die Kapillaroptik passieren, verliert sich ein Teil der Intensität, wobei Photonen mit hoher Energie stärker herausgefiltert werden. Relativ gesehen ist das Anregungsspektrum bei kleinen Energien also intensiver.

Direkt verglichen sind zwei Spektren der Messungen mit pRFA und μ RFA am Referenzstandard MI 3 in den Abbildungen 3.16 und 3.17. Die Messparameter entsprechen denen im Methodikteil. Größter Unterschied ist dabei die mit 100 s deutlich längere Messzeit bei der μ RFA im Vergleich zu 10 s bei der pRFA. Diese Einstellungen führen zu ähnlich intensiven Kupfer-K α -Linien und damit zu einer besseren Vergleichbarkeit der Spektren. Bei der μ RFA kommen nämlich weniger Impulse pro Zeit am Detektor an, als bei der pRFA.

Der niederenergetische Bereich des Spektrums in Abbildung 3.16 ist bei der μ RFA intensiver. Ein positiver Effekt zeigt sich durch intensive Signale von Aluminium, Silizium, Schwefel, und Kupfer (L-Linie). Diese sind bei der pRFA,

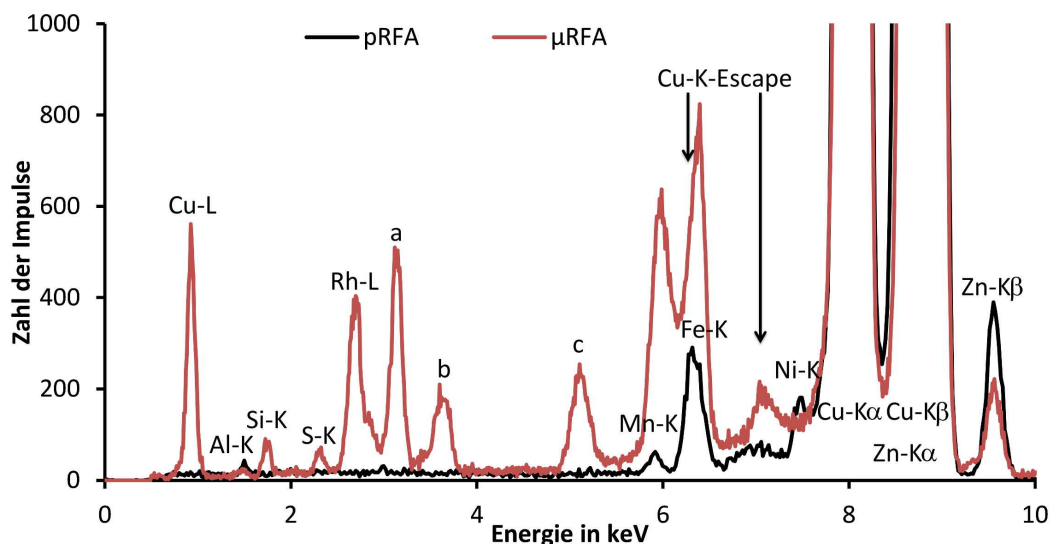


Abb. 3.16: Vergleich der Spektren von μ RFA und pRFA am Standard MI 3 im niederenergetischen Bereich bis 10 keV. Anregungsspannung=40 keV, Messzeit=100 s (μ RFA), 10 s (pRFA), Kathodenstrom=75 μ A (μ RFA), <100 μ A (pRFA).

bis auf Aluminium, nicht vorhanden. Ein Grund ist die Messung unter normaler Atmosphäre. Schon Luft absorbiert einen Großteil der niederenergetischen Röntgenstrahlung. Nachteilig sind jedoch eine Linie der Rhodium-L-Strahlung aus dem Target-Material, sowie die nicht zuordenbaren Signale a, b und c. Diese überschneiden sich mit der charakteristischen Röntgenstrahlung von Palladium, Silber, Cadmium, Indium, Zinn, Antimon, Chlor, Kalium, Calcium und Vanadium und erschweren die Quantifizierung.

Im Bereich der Mangan- und Eisenlinien sind im Spektrum der μ RFA zwei deutliche Signale zu erkennen. Diese beruhen nicht ausschließlich auf den jeweiligen Elementen, da die Linien nicht deckungsgleich mit den von der Software angezeigten Referenzlinien sind. Außerdem ist die Intensität der Mangan- $K\alpha$ -Linie zu stark gegenüber der Eisen- $K\alpha$ -Linie (Gehalt in %: Mn 0,035; Fe 0,085). Wahrscheinlich beeinträchtigt ein Störsignal die Messung, wie das dazwischenliegende Kupfer- $K\alpha$ -Escape Signal. Nickel zeigt bei der pRFA ein auswertbares Signal, während die 0,07 % bei der μ RFA im Grundrauschen untergehen. Die Matrixelemente Kupfer und Zink zeigen in den Rohspektren beider Methoden ähnlich starke Signale und übersteigen die in Abbildung 3.16 gewählte Skala teilweise um das Hundertfache.

Bei der Gegenüberstellung der höherenergetischen Seite der Spektren in Abbildung 3.17 zwischen 10 und 40 keV fällt als erstes die Signalabsenkung

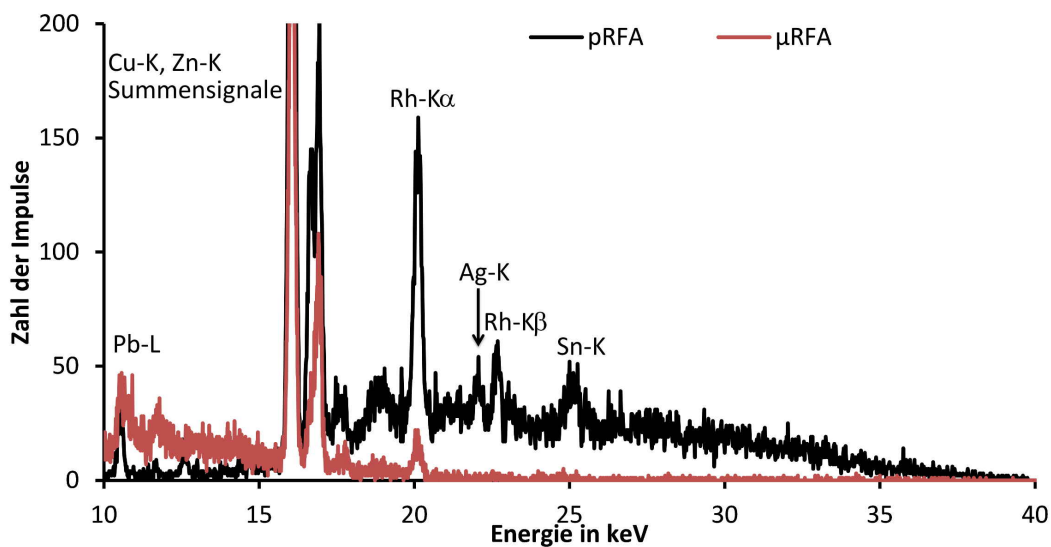


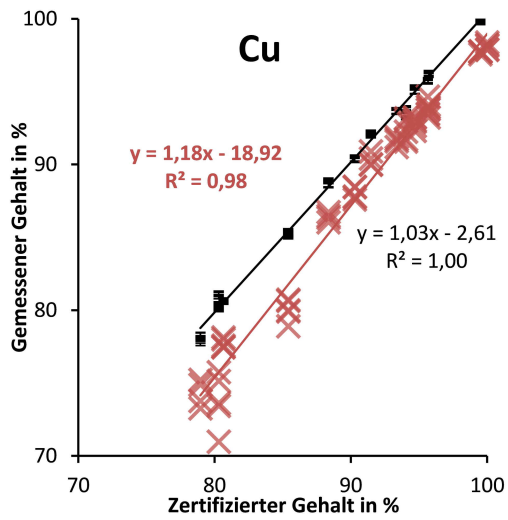
Abb. 3.17: Vergleich der Spektren von μ RFA und pRFA am Standard MI 3 im hochenergetischen Bereich von 10 bis 40 keV. Anregungsspannung=40 keV, Messzeit=100 s (μ RFA), 10 s (pRFA), Kathodenstrom=75 μ A (μ RFA), <100 μ A (pRFA).

bei hoher Energie in der μ RFA auf. Dies ist bedingt durch das bereits angesprochene Prinzip der Totalreflexion in den Polykapillaren. Durch Streuung an der Probe gelangt ein kleiner Teil des Anregungsspektrums bis zum Detektor und wird sichtbar. Deshalb besitzt das Spektrum der pRFA im hochenergetischen Bereich einen deutlicheren Untergrund als die μ RFA. Die Intensität reicht bei der μ RFA zumindest noch aus um den Energieübergang einer $L\alpha$ -Linie von Blei anzuregen. Bei der pRFA sind sogar mehrere Linien von Blei sichtbar, die sich dazu deutlich vom Untergrund abheben.

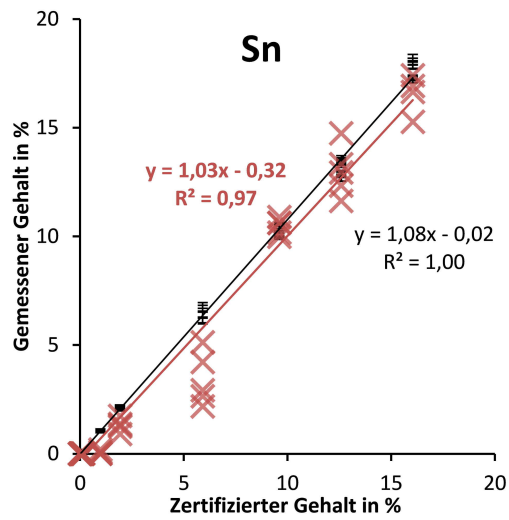
Des Weiteren zeigen sich die Summensignale der Matrixelemente Kupfer und Zink, sie stören aber nicht, weil sich für kein relevantes Element zu vermessende Linien in der Nähe befinden. Das Rhodium-K-Signal ist bei der pRFA stärker. Daneben liegt ein kleines Silbersignal, welches sich kaum von Untergrund abhebt. Dementsprechend werden die 0,02 % von der Software nicht ausgewertet. Während die schwachen Zinn-L-Linien zwischen 3,4 und 4,2 keV in beiden Spektren unsichtbar sind, lässt sich zumindest bei der pRFA ein Signal der Zinn- $K\alpha$ -Linie bei 25,2 keV vom Untergrund unterscheiden und resultiert in einem Ergebnis von 0,08 % bei einem tatsächlichen Gehalt von 0,07 %. Das Spektrum der μ RFA zeigt weder Silber-, noch Zinnlinien.

Diese Gegenüberstellung der Spektren zeigt bereits die wesentlichen Unterschiede der beiden Bauformen. Die μ RFA zeigt eine höhere Intensität im niederenergetischen Bereich und dafür eine niedrigere im höherenergetischen Bereich. Dies hat Vorteile bei der Detektion von Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen. Elemente mit mittleren und hohen Ordnungszahlen werden von der pRFA besser erkannt.

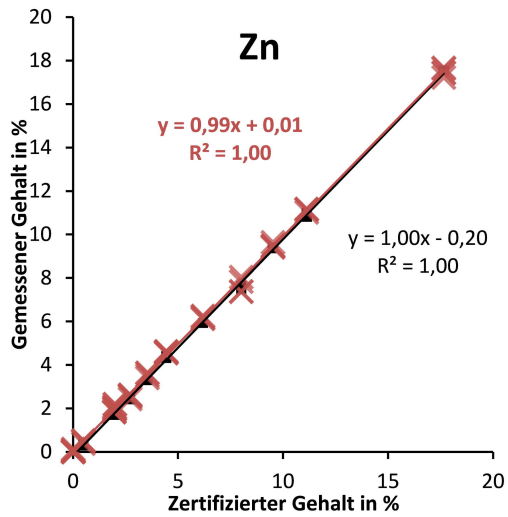
Nicht zuordenbare Signale, sowie die detektierte charakteristische Röntgenstrahlung von Rhodium aus der Röntgenröhre haben gezeigt, dass die stationäre Version deutlich anfälliger für Fehlinterpretationen ist. Deshalb ist es vorteilhaft die ausgewerteten Elemente manuell einzustellen. Diese Kontrolle durch den Benutzer verhindert fehlerhafte Quantifizierungen. Zum Beispiel würde bei einer automatischen Auswahl von Cadmium ein Ergebnis von bis zu 10 % ausgewertet werden. Ein erfahrener Benutzer kann leicht erkennen, dass kein Cadmium in der Probe ist, da die $L\beta$ - und die K-Linien fehlen. Falsch zugeordnete Signale traten bei der automatischen Auswertung der pRFA hier nicht auf.



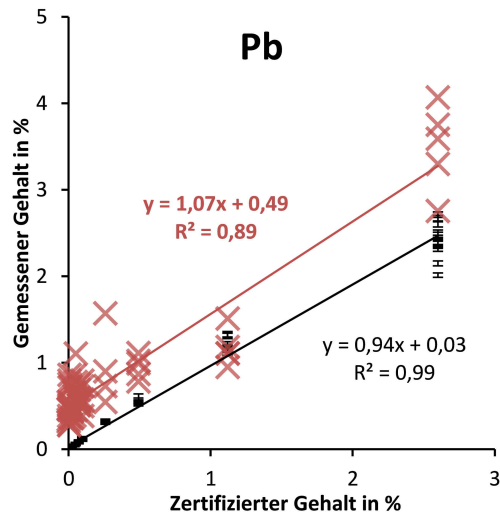
(a) Kupfer.



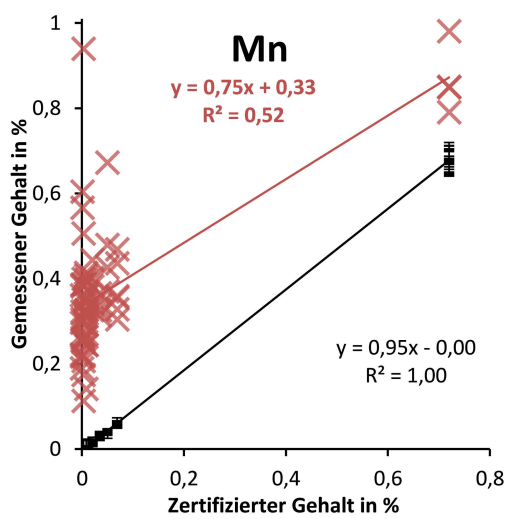
(b) Zinn.



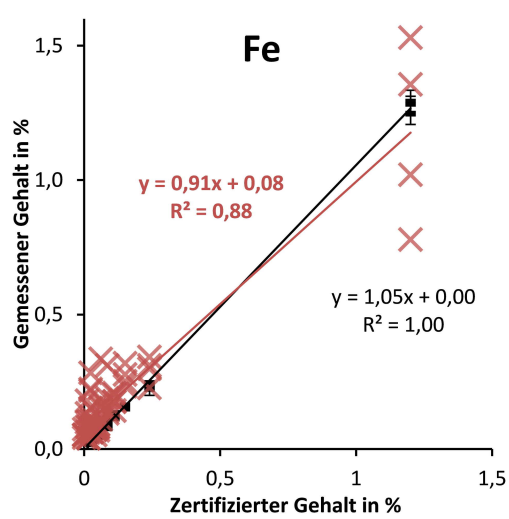
(c) Zink.



(d) Blei.

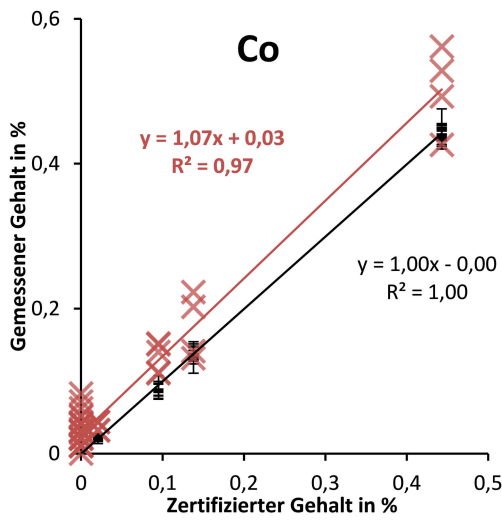


(e) Mangan.

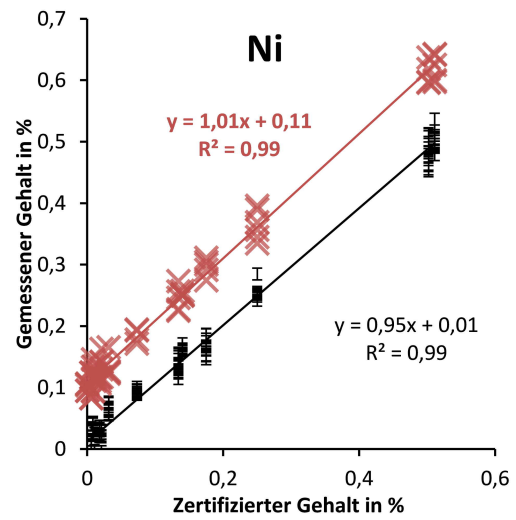


(f) Eisen.

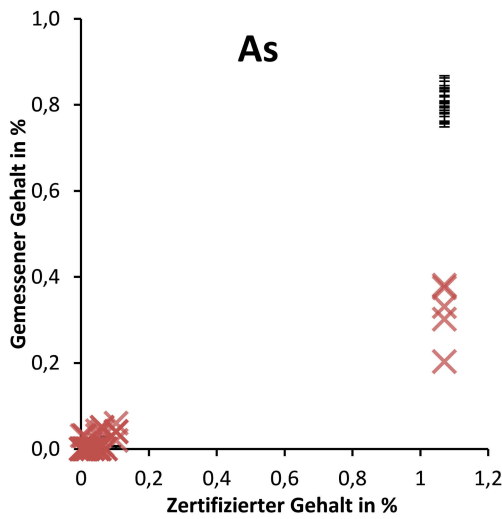
Abb. 3.18: Gegenüberstellung von mit pRFA und μ RFA (rote Kreuze) ermittelten Gehalte zertifizierter Referenzmaterialien auf Kupferbasis (Teil 1).



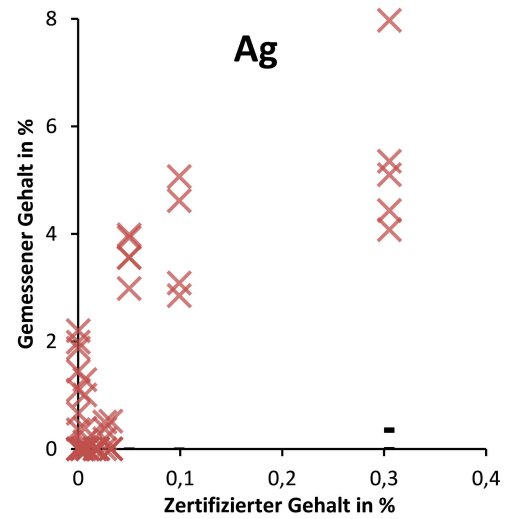
(a) Cobalt.



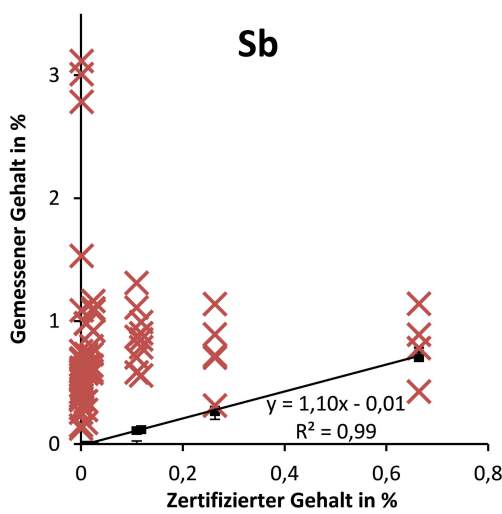
(b) Nickel.



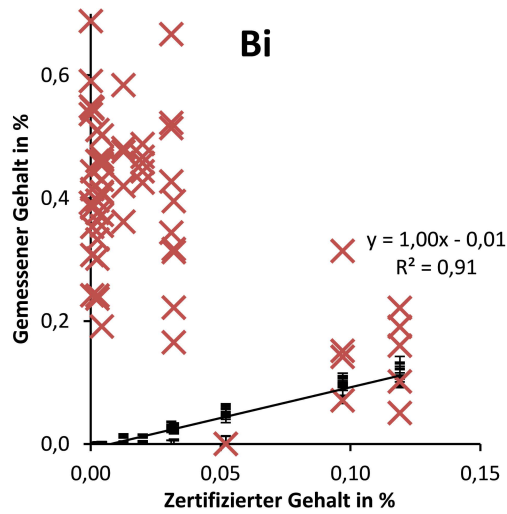
(c) Arsen.



(d) Silber.



(e) Antimon.



(f) Bismut.

Abb. 3.19: Gegenüberstellung von mit pRFA und μ RFA (rote Kreuze) ermittelten Gehalte zertifizierter Referenzmaterialien auf Kupferbasis (Teil 2).

Die Ergebnisse beider Methoden an zertifizierten Festkörperstandards auf Kupferbasis lassen sich detailliert durch eine Gegenüberstellung der Wiederfindungsfunktionen in Streudiagrammen diskutieren (Abbildungen 3.18 und 3.19). Die Messungen mit der pRFA sind nur mit Fehlerbalken in Y-Richtung symbolisiert, während die Messungen mit der μ RFA als rote Kreuzchen markiert sind, genauso wie die Ausgleichsgerade und deren Geradengleichung, die der WFF entspricht.

Die Diskussion der Spektren (Abbildungen 3.16 und 3.17) wird hier bestätigt. Die Kalibrierung der Hauptbestandteile Kupfer, Zinn und Zink funktioniert, da die Signale intensiv genug sind. Bei den meisten anderen Elementen ist die Detektion auf Grund der niedrigen Gehalte erschwert. Bei Blei, Mangan, Eisen, Antimon und Bismut werden gerade die niedrigen Gehalte zum Teil deutlich überschätzt, da hier wahrscheinlich der Untergrund ausgewertet wird. Auf der anderen Seite streuen die Daten von den ungestörten Elementen Cobalt und Nickel vergleichsweise wenig um die WFF, obwohl weniger als 0,6 % in den Standards enthalten ist. Arsen wiederum kann erst im Standard mit 1 % detektiert werden und wird dann stark unterschätzt. Hier tritt erneut die Problematik mit der Überlagerung zwischen der Arsen- $K\alpha$ - und der Blei- $L\alpha$ -Linie auf. Silber ist fernab einer sinnvollen Kalibrierung. Die Anteile von 0,3 %, 0,1 % und 0,05 % sind offensichtlich deutlich unter der NG, aber es werden Gehalte von 3 bis 8 % ausgewertet. Diese Überschätzung von über 1000 % verdeutlicht die Problematik der sich überschneidenden Signale von Rhodium und Silber, die bei der pRFA besser gelöst ist.

Die visuelle Beurteilung der WFF lässt sich mit den Verfahrenskenngrößen in Tabelle 3.5 konkretisieren (vgl. Tabelle 3.1 auf Seite 55). Die μ RFA gibt oft Werte aus, obwohl der Gehalt unter der NG ist. Deshalb sind mehr Standards in die Auswertung implementiert und der untersuchte Bereich in der ersten Spalte der Tabelle 3.5 beginnt oft bei niedrigeren Gehalten als in Tabelle 3.1.

Silber, Antimon und Bismut wurden zwar detektiert, aber das Ergebnis unterscheidet sich nicht vom Blindwert. Somit sind die Gehalte in den Standards zu gering um sicher detektiert zu werden. Die Qualität der Quantifizierung aller anderen Elemente kann bewertet werden. Die statistischen Kenngrößen bescheinigen für die Messung von Eisen, Cobalt, Zink und Zinn mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % keine systematischen Fehler. Mangan, Nickel und

Tab. 3.5: Verfahrenskenngrößen der Wiederfindungsfunktionen von μ RFA Messungen an zertifizierten Festkörper-Referenzmaterialien auf Kupferbasis.

ELEMENT	ANTEIL IN GEW. %			ANZAHL STDs	NACHWEISGRENZE IN GEW. %	a_f	VB(a_f)	b_f	VB(b_f)
MANGAN	0,00	-	0,72	13	0,23	0,33	0,12	0,75	0,39
EISEN	0,01	-	1,20	13	0,16	0,08	0,11	0,91	0,18
COBALT	0,00	-	0,44	13	0,09	0,03	0,07	1,07	0,33
NICKEL	0,01	-	0,51	13	0,04	0,11	0,03	1,01	0,06
KUPFER	79,0	-	100	14	33,9	-18,9	35,7	1,18	0,11
ZINK	0,01	-	17,7	12	0,68	0,02	0,43	0,99	0,02
ZINN	1,93	-	16,1	5	5,33	-1,64	5,64	1,15	0,28
ANTIMON		<	NG	0					
BLEI	0,00	-	2,60	13	0,41	0,49	0,34	1,07	0,23
BISMUT		<	NG	0					
ARSEN	1,07	-	1,07	1					
SILBER		<	NG	0					

WFR BEI 1,07 % = 30 ± 7 %

Blei sind mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % konstant-systematisch, und Kupfer proportional-systematisch fehlerhaft gemessen worden.

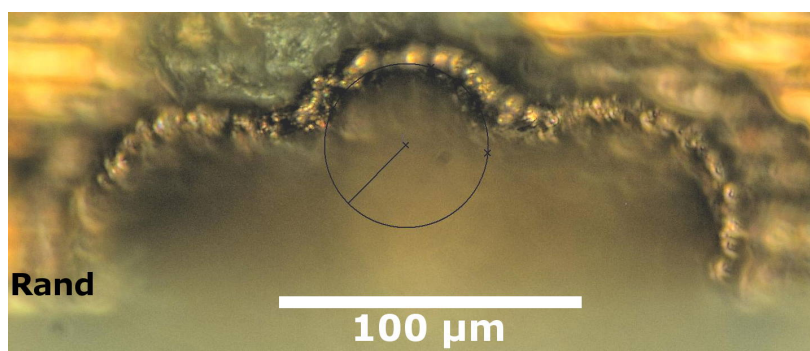
Die NG von Cobalt, Nickel, Zink und Blei sind vergleichbar zu den Berechnungen der pRFA. Mangan, Eisen und Zinn zeigen dagegen rund zehnmal höhere NG bei der μ RFA. Die NG des Matrixelements Kupfer ist zwar berechnet, zeigt aber nicht die Leistungsfähigkeit des Gerätes, da der kalibrierte Bereich zwischen 79 und 100 % liegt. Eine NG in der Größenordnung von Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel von unter 0,5 % ist auch für das Element Kupfer wahrscheinlich.

Zink zeigt die besten Ergebnisse mit einem Y-Achsenabschnitt nahe 0 und einer Steigung nahe 1, sowie kleinem VB. Mangan, Eisen, Cobalt, Zinn und Blei dagegen zeigen zwar anhand der Kenngrößen keine proportional-systematischen Fehler, jedoch nur auf Grund der hohen VB(b_f). Dementsprechend ist die Präzision der Messung dieser Elemente in dem untersuchten Gehaltsbereich deutlich schlechter als bei Zink und Nickel.

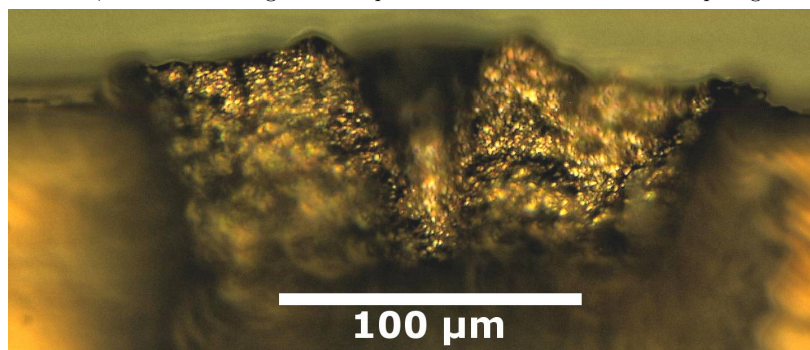
Die Untersuchungen zeigen, dass die μ RFA vor allem bei der Präzision, aber auch bei der Richtigkeit Nachteile gegenüber der pRFA besitzt. Mit Ausnahme von Zink sind die Ergebnisse hier zum Teil deutlich schlechter. Damit bleiben die Hauptanwendungsgebiete der μ RFA die Untersuchung von Proben mit Elementen niedriger Ordnungszahl und die Aufnahme von Elementverteilungskarten, jedoch nicht die Quantifizierung von Metallen.

3.1.9 LA-ICP-MS

Der hier verwendete Laser weist eine gaußförmige Energieverteilung auf, die bei metallischen Proben oft in einem trichterförmigen Krater resultiert, der zusätzlich aus der Oberflächenebene hinausragt (Abbildung 3.20). Bei diesem Modelversuch wurde mit einem Laserdurchmesser von $60\ \mu\text{m}$ bei $2\ \text{Hz}$ mit 500 Schuss ablatiert. Die Position des Ablationspunktes wurde stets nahe am Rand gewählt. Damit ermöglichte eine nachfolgenden Linienablation die Halbierung des Kraters und die Ansicht von der Seite. Vom obersten Krater- rand zum tiefsten erkennbaren Punkt beträgt die Kratertiefe $50\pm 20\ \mu\text{m}$ bei den 13 zertifizierten Referenzmaterialien auf Kupferbasis. Die Form impliziert einen starken Abtrag am Anfang der Ablation, der mit der Tiefe schwächer wird [133]. Zusätzlich vermischen sich die tieferen Schichten zunehmend durch die gaußförmige Energieverteilung des Lasers, weshalb eine Ablationsrate von $0,1\ \mu\text{m}$ pro Schuss bei diesen Laserparametern nur eine grobe Abschätzung ist und bei Silber und Gold auch deutlich höher ausfallen kann. Aus diesen Gründen sollten matrixangepasste Standards verwendet werden.



(a) Ansicht von oben, aus der Richtung der Laserpulse. Der Kreis markiert den ursprünglichen Laserpunkt.



(b) Ansicht von der Seite, Profil des Kraters.

Abb. 3.20: Querschnitt eines Laserablationskraters auf dem Referenzmaterial MI5.

3.1.10 Gegenüberstellung von LA-ICP-MS und pRFA

Zur sicheren Überprüfung der Richtigkeit sollten Messungen von Realproben mit mehreren Methoden auf Basis von verschiedenen physikalischen Grundlagen erfolgen. Dies kann exemplarisch für einige Ergebnisse der Silberproben am Godehardschrein vorgestellt werden. Dazu liegen einerseits Messungen mit der pRFA auf den Rückseiten der Silberbleche vor und andererseits Messungen mit der LA-ICP-MS an Proben derselben Objekte.

Die dynamischen Arbeitsbereiche beider Methoden überlappen sich geringfügig. Die pRFA kann meist für Gehalte zwischen 0,1 % und 100 % eingesetzt werden, während die LA-ICP-MS je nach Probe bei Gewichtsanteilen zwischen 0,0001 und 1 % arbeiten kann. Beide Methoden können damit in einem gemeinsamen Grenzbereich zwischen 0,1 bis 1 % eingesetzt werden. In dieser Größenordnung liegen die Gehalte von Gold, Kupfer, Blei und Bismut in den untersuchten Silberobjekten.

Die Ergebnisse sind in Streudiagrammen in der Abbildungssammlung 3.21 gegenübergestellt. Die Standardabweichung von verschiedenen Messungen an einem Einzelteil mit einer Methode ist durch die Fehlerindikatoren symbolisiert. Die Geradengleichungen, die Größe der Fehler und die Verteilung der Datenpunkte um die Ausgleichsgerade geben Hinweise auf die Qualität der Messungen.

Kupfer zeigt die höchsten Gehalte unter den Begleitelementen im Silber. Damit ist es mit LA-ICP-MS nur mäßig gut messbar. Außerdem liegt der Kupfergehalt in den für die Quantifizierung eingesetzten zertifizierten Referenzmaterialien auf Silberbasis bei 38 und 47 $\frac{mg}{kg}$ und damit um den Faktor 1000 unter den höchsten gemessenen Gehalten in den historischen Silbermaterialien. Trotzdem sehen die Ergebnisse in Abbildung 3.21a rein optisch zufriedenstellend aus. Nachteilig ist die weite Streuung der Datenpunkte um die Ausgleichsgerade, besonders bei den höchsten Gehalten. Das äußert sich auch im niedrigen Bestimmtheitsmaß von 0,74 und großen Fehlerbalken bei der LA-ICP-MS. Zwar zeigt der hohe Y-Achsenabschnitt von 0,29 eine mögliche konstante Verschiebung, aber gerade die niedrigen Gehalte unter 1 % belegen, dass beide Methoden ohne Fehler 2. Art messen können, d. h. jeder Messwert ist auf einen tatsächlichen Gehalt in der Probe zurückzuführen.

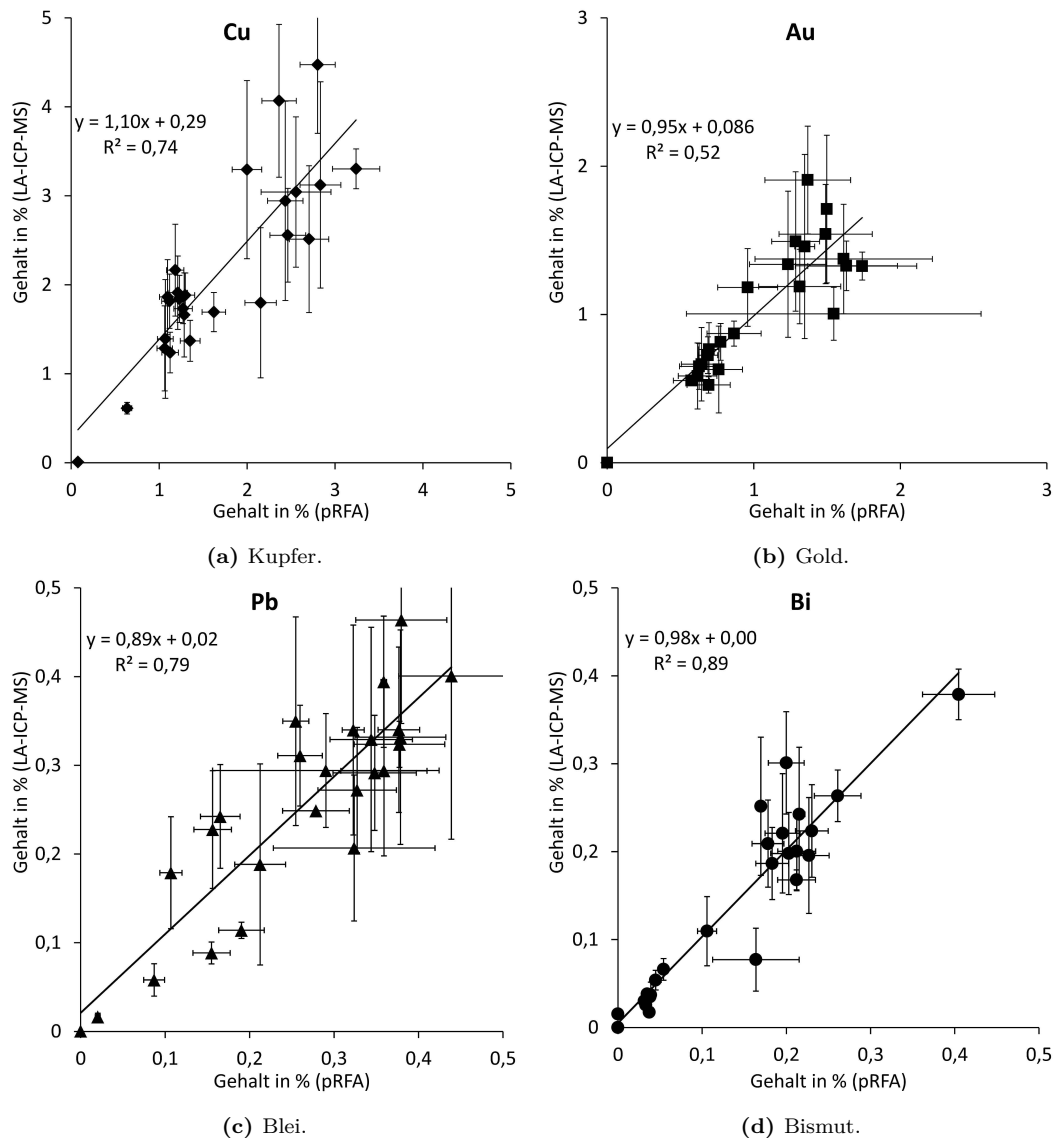


Abb. 3.21: Gegenüberstellung der mit LA-ICP-MS und pRFA gemessenen Begleitelemente in Silberblechen des Godehardschreins. Eine unterschiedliche Anzahl von Einzelmesswerten sind jeweils gemittelt und deren Standardabweichung als Fehlerbalken aufgetragen.

Die Silberproben enthalten hier in der Regel weniger Gold als Kupfer. Damit kann es mit LA-ICP-MS etwas besser gemessen werden und besitzt kleinere Fehlerbalken in Y-Richtung in Abbildung 3.21b. Der Datenpunkt am Nullpunkt zeigt an, dass beide Methoden kein Gold messen, wenn keines in der Probe enthalten ist. Gehalte bis 1 % stimmen etwas besser überein als diejenigen über 1 %. Dort stört möglicherweise die Vergoldung, die sich teilweise über den Rand bis auf die Rückseite verteilt und bei kleinen Einzelteilen problematisch sein kann. Diese breite Streuung schlägt sich im niedri-

gen Bestimmtheitsmaß von 0,52 nieder, was für eine geringe Präzision steht. Dagegen zeigt die Geradengleichung mit einer Steigung nahe 1 und einem Achsenabschnitt nahe 0 eine gute Richtigkeit an.

Blei zeigt in Abbildung 3.21c oft relativ große Fehlerbalken. Dafür streuen die Datenpunkte günstiger um die Ausgleichsgerade und das Bestimmtheitsmaß ist mit 0,79 höher als bei Gold und Kupfer. Außerdem bescheinigen zwei Datenpunkte nahe des Nullpunkts beiden Methoden die Abwesenheit von störenden Interferenzen. Das Signal zu Rausch Verhältnis reicht demnach aus um Gehalte unter 0,1 % zu quantifizieren. Der kleine Y-Achsenabschnitt lässt keinen konstant-systematischen Fehler vermuten. Die Steigung von 0,89 zeigt an, dass die pRFA im Mittel einen höheren Wert ausgibt.

Bismut wird in Abbildung 3.21d von beiden Methoden übereinstimmend gemessen. Sowohl Steigung und Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden, als auch Bestimmtheitsmaß und Größe der Fehlerbalken sind am vorteilhaftesten unter den vier diskutierten Elementen.

Diese visuelle Einschätzung sollte mit einer statistischen Datenauswertung untermauert werden. Für den Vergleich zweier Mittelwerte mit dem t-Test [134, S. 294] sollte erst überprüft werden, ob die jeweiligen Varianzen beider Methoden nur zufällig schwanken [134, S. 290]. Dafür sind in Tabelle 3.6 einige statistische Kenngrößen aufgetragen. Rechts neben der Katalog- bzw. Probennummer steht die Anzahl der Messungen beider Methoden und die sich daraus ergebenden Signifikanzschranken der F-Verteilung mit einem Signifikanzniveau von 5 und 1 %. In den vier rechten Spalten befinden sich die Prüfgrößen der relevanten Elemente Kupfer, Gold, Blei und Bismut, die sich aus der Division der quadrierten Standardabweichungen ergeben.

Ist die Prüfgröße kleiner als $F(5\%)$ so ist der Unterschied der beiden Varianzen nur zufällig und der t-Test kann angewendet werden. Bei einer Prüfgröße zwischen $F(5\%)$ und $F(1\%)$ ist ein Unterschied in den Varianzen wahrscheinlich. Liegt die Prüfgröße über $F(1\%)$, so ist der Unterschied beider Varianzen signifikant und der t-Test kann nicht angewendet werden.

Die Beurteilung ist erschwert, da oft nur eine oder zwei Messungen möglich waren. Für die 26 gegenübergestellten Proben konnten demnach nicht immer Standardabweichungen berechnet werden. In diesen Fällen wurde die durchschnittliche Standardabweichung der Mehrfachmessungen auch bei Ein-

Tab. 3.6: Ergebnisse des F-Tests zwischen pRFA- und LA-ICP-MS-Messungen an Silberproben des Godehardschreins.

Nr.	n_{LA}	n_{pRFA}	F(5 %)	F(1 %)	PG_{Cu}	PG_{Au}	PG_{Pb}	PG_{Bi}
8	5	1	-	-	57,5	3,2	14,4	8,2
44	14	2	244,7	6126	22135,3	2236,4	82,7	123,8
65	4	3	19,2	99	36,0	19,8	4,4	3,4
114	9	1	-	-	21,7	1,3	2,2	12,4
322	4	1	-	-	5,5	4,8	9,1	1,0
424	4	9	4,1	8	24,8	83,7	1,4	2,1
542	4	2	215,7	5403	11,7	6,6	516,8	2,9
546	4	1	-	-	28,2	1,6	6,3	6,9
548	8	9	3,5	6	16,7	3,6	5,9	8,5
739	4	2	215,7	5403	13,8	31,7	23,3	4,4
775	5	2	224,6	5625	4,5	2,7	14,3	7,3
790	5	2	224,6	5625	35,6	8,3	58,2	700,0
P2	2	1	-	-	6,8	3,7	1,8	4,7
P3	2	1	-	-	6,1	4,4	1633,6	4,5
P5	2	2	161,5	4052	1,6	41,4	8,7	2,0
P6	2	2	161,5	4052	3,0	6,4	4,3	11,3
P7	2	1	-	-	31,3	3,5	6,8	10,8
P8	2	2	161,5	4052	30,5	2,4	10,2	-
P10	3	1	-	-	2,6	392,7	3,2	1,1
P11	2	2	161,5	4052	4,6	1,2	2,7	4,7
P13	2	2	161,5	4052	1,3	14,0	4,3	4,2
P14	2	2	161,5	4052	25,3	2,9	1,7	12,9
P16	2	1	-	-	11,3	13,3	1561,4	4,9
P17	2	2	161,5	4052	13,8	1,3	3,6	7,5
P19	1	1	-	-	19,6	1,6	4,8	7,6
P23	2	2	161,5	4052	94,8	-	-	-

fachmessungen angenommen. Dies ist jedoch nur eine grobe Abschätzung. Dementsprechend sind in Tabelle 3.6 teils keine Werte aus der F-Tabelle vorhanden. Die Werte der F-Verteilung mit zwei Messungen sind deutlich größer als alle anderen. Für $n_{pRFA} = n_{LA} = 2$ beträgt F(5 %) beispielsweise 161,5. Diese Werte lassen sich streng genommen zwar auch vergleichen, statistisch sicherer sind jedoch die hervorgehobenen Messreihen, die bei beiden Methoden mindestens drei Messungen vorweisen können.

Dies trifft für drei Messreihen zu. Unter ihnen ist der Unterschied der Varianzen bei Kupfer einmal wahrscheinlich und zweimal signifikant. Dementsprechend kann der t-Test nicht angewendet werden und es kann bei Kupfer nur auf die visuelle Einschätzung des Streudiagramms in Abbildung 3.21a zurückgegriffen werden. Ähnliches gilt für Gold, bei dem zwei Varianzen wahr-

scheinlich und eine signifikant unterschiedlich sind.

Beim Blei ist der Unterschied zwischen den Varianzen von Messungen mit LA-ICP-MS und pRFA an den Objekten mit der Katalognummer 65 und 424 rein zufällig und beim Objekt mit der Katalognummer 548 wahrscheinlich. Ähnlich sieht es beim Bismut aus, denn zwei Varianzen sind rein zufällig unterschiedlich, aber eine Varianz ist signifikant unterschiedlich. Von den Messungen können letztendlich ausschließlich die Ergebnisse von Blei und Bismut der Objekte mit den Katalognummern 65 und 424 für eine aussagekräftige Auswertung mit dem t-Test herangezogen werden.

Zur Information sind alle mathematisch möglichen Prüfgrößen für den Vergleich der Mittelwerte zwischen LA-ICP-MS und pRFA in Tabelle 3.7 aufgetragen, jedoch haben nur die hervorgehobenen vier Werte eine statistisch sichere

Tab. 3.7: *Ergebnisse des t-Tests zwischen pRFA- und LA-ICP-MS-Messungen an Silberproben des Godehardschreins.*

Nr.	n_{LA}	n_{pRFA}	$t(5\%)$	PG_{Cu}	PG_{Au}	PG_{Pb}	PG_{Bi}
8	5	1	2,8	0,2	0,2	0,1	0,3
44	14	2	2,1	0,3	0,2	0,1	0,1
65	4	3	2,6	1,7	0,3	0,0	0,6
114	9	1	2,3	0,6	0,0	0,3	0,0
322	4	1	3,2	1,2	0,0	0,6	0,4
424	4	9	2,2	0,2	0,2	1,2	1,9
542	4	2	2,8	1,5	0,3	0,3	0,5
546	4	1	3,2	1,0	0,4	0,7	0,3
548	8	9	2,1	1,7	0,3	0,7	0,7
739	4	2	2,8	1,1	1,1	0,8	0,2
775	5	2	2,6	0,3	0,4	0,2	0,1
790	5	2	2,6	0,8	0,3	0,5	0,6
P2	2	1	12,7	0,1	3,0	0,7	0,1
P3	2	1	12,7	0,4	1,5	25,2	0,1
P5	2	2	4,3	0,1	0,3	3,7	0,1
P6	2	2	4,3	0,6	1,1	0,6	0,9
P7	2	1	12,7	0,4	0,2	0,1	0,3
P8	2	2	4,3	0,1	0,4	0,0	-
P10	3	1	4,3	1,7	41,0	3,3	0,1
P11	2	2	4,3	0,3	0,3	0,4	0,1
P13	2	2	4,3	0,6	1,2	1,2	2,6
P14	2	2	4,3	0,3	0,1	1,9	0,2
P16	2	1	12,7	0,6	10,5	16,6	0,2
P17	2	2	4,3	0,2	0,4	0,6	0,5
P19	1	1	-	-	-	-	-
P23	2	2	4,3	15,2	-	-	-

Aussagekraft. Diese liegen unter dem dazugehörigen Wert aus der t-Tabelle. Das bedeutet die Ergebnisse der unabhängigen Messreihen mit LA-ICP-MS und pRFA sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % nur zufallsbedingt unterschiedlich. Aufgrund der wenigen Werte kann die Aussage nicht verallgemeinert werden, aber dies ist ein Beleg dafür, dass beide Methoden im Rahmen ihrer Unsicherheiten den wahren Wert erfassen.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die Gewichtsanteile von Kupfer und Gold oft zu hoch für die Messung mit LA-ICP-MS sind, da deren Gehalte in den verwendeten Standards deutlich niedriger liegen. Hier sind die Ergebnisse mit der pRFA meist besser. Blei und Bismut zeigen bei beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse, sodass sich die Methoden gegenseitig absichern.

3.2 Gereon Armreliquiar

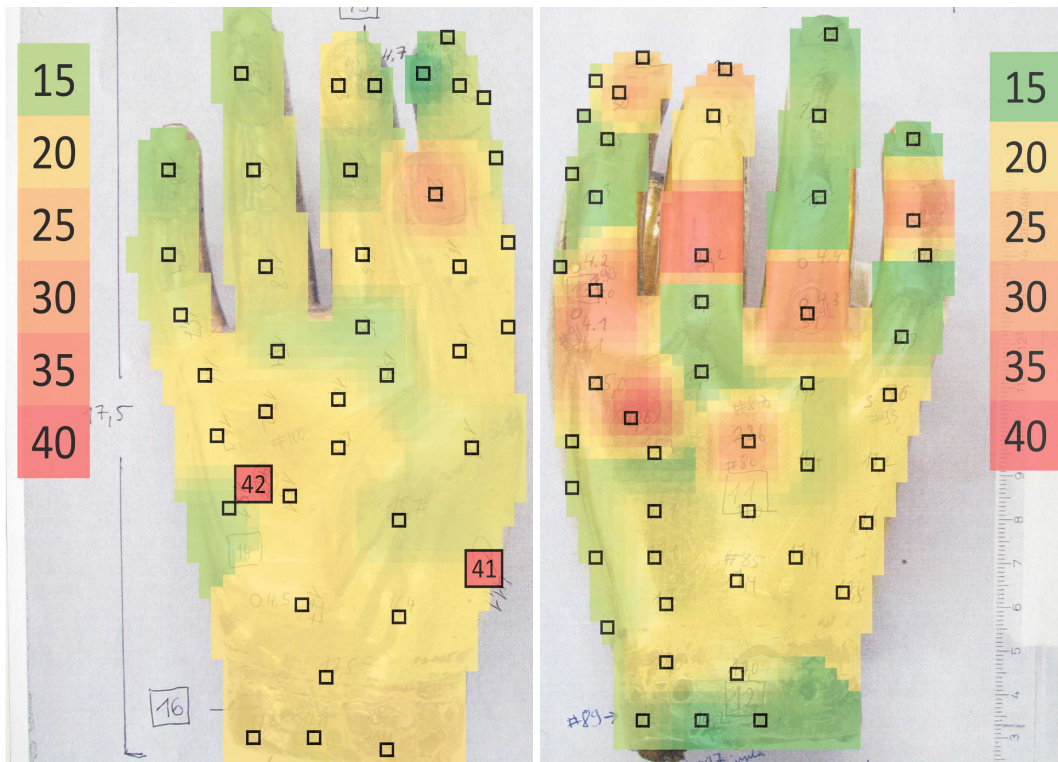
Das Gereon Armreliquiar wird wie die Scheibenkreuze um die Jahre 1130-1150 nach stilistischen Ausprägungen datiert [10, S. 248-249]. Finden sich nun Parallelen in der Materialbeschaffenheit, so könnte ein Werkstattkontext diskutiert werden. Das Reliquiar stand während der Sanierungsphase des Doms in der Werkstatt des Dommuseums für Messungen zur Verfügung. Dazu wurde es mit pRFA und LFK untersucht und die Messpositionen dokumentiert. Außerdem konnte das Objekt für einen Tag im Labor mit LA-ICP-MS untersucht werden.

Neben der Fragestellung zur Materialverwandtschaft mit den Scheibenkreuzen ist die Herstellungstechnik interessant, da hier verschiedene Materialien verwendet wurden. Das Schild mit dem Arm besteht aus vergoldetem Kupfer und hat auf der Unterseite eine weitere Platte aus Kupfer mit Braunfirnis und kleinen Vergoldungsflächen. Die Hand ist vergoldetes Messing und so geformt, dass Daumen, Zeige- und Mittelfinger offensichtlich ein Objekt halten, welches heute nicht mehr vorhanden ist. Nur noch das Lotmaterial ist sichtbar.

3.2.1 Grundkörper aus Messing und Kupfer

Zink senkt die LFK von Kupfer spürbar, sodass der Grundkörper der Hand über einen Großteil der Fläche (Abbildung 3.22) eine relativ niedrige LFK von 15 bis $18 \frac{MS}{m}$ aufweist. Modernes Messing mit 10 % Zink besitzt eine höhere LFK von rund $25 \frac{MS}{m}$ [93, S. 104][135, S. 142]. Beim Guss der Hand sind wohl leichte Materialfehler entstanden, die neben dem Alterungseffekt zu der niedrigeren LFK führen. Messungen auf den Fingernägeln von Daumen, Zeige- und Mittelfinger fallen mit Werten zwischen 22 und $28 \frac{MS}{m}$ auf. Vielleicht wurde dieses Material extrem verdichtet oder hat eine andere Zusammensetzung. Warum gerade die drei haltenden Finger diese Auffälligkeit zeigen bleibt offen.

Daneben treten insgesamt neun Extrema auf, die mit einer LFK von 25 bis $42 \frac{MS}{m}$ einen Unterschied im Material anzeigen. Diese Werte können nicht von Messing mit 10 % Zink erreicht werden. Die höchsten Werte überschneiden sich zum Teil mit bekannten Positionen von Stegen, die zur Stabilisierung während des Gusses gedient haben sollen. Diese Halterungen dürften den Messwerten nach aus Kupfer sein. Das Material konnte beim Messvorgang nicht immer genau getroffen werden, weshalb oft Mischsignale entstanden sind. Der eigent-



(a) Unterseite.

(b) Oberseite.

Abb. 3.22: Die Hand als Einzelteil des Gereon Armreliquiars. LFK-Messungen über die gesamte Fläche, mit Skala in $\frac{MS}{m}$

liche Wert wurde dadurch in der Regel erniedrigt, da das hier auftretende Messing, wie bereits erwähnt, eine LFK von maximal $25 \frac{MS}{m}$ aufweisen kann. Für das Material der Stege kann demnach die höchste gemessene LFK von über $40 \frac{MS}{m}$ angenommen werden.

Diese LFK wird auch in Abbildung 3.23 auf der kupfernen Grundplatte des Schildes und dessen Innenplatte erreicht und beträgt dort $41,0 \pm 0,4 \frac{MS}{m}$. Dieser Wert wird über einen Großteil der Fläche gemessen und schließt dabei sowohl den großen Schild, die kleine Innenplatte als auch den Arm mit ein. Die LFK-Werte des Armes sind der Übersicht halber nicht aufgetragen. Etwas auffällig ist die Spitze des Schildes in Abbildung 3.23a mit leicht erhöhten Werten um $44 \frac{MS}{m}$. Die einfachste Erklärung ist eine Verdichtung des Materials für die Formgebung. Dass der kleine Schild auf der Unterseite die gleiche LFK besitzt ist ein erster Hinweis auf eine gemeinsame Herstellung.

Einige Stellen des Gereon Armreliquiars sind fast frei von der abschirmenden Vergoldung, sodass hier auch eine gute Quantifizierung der Materialzusammen-

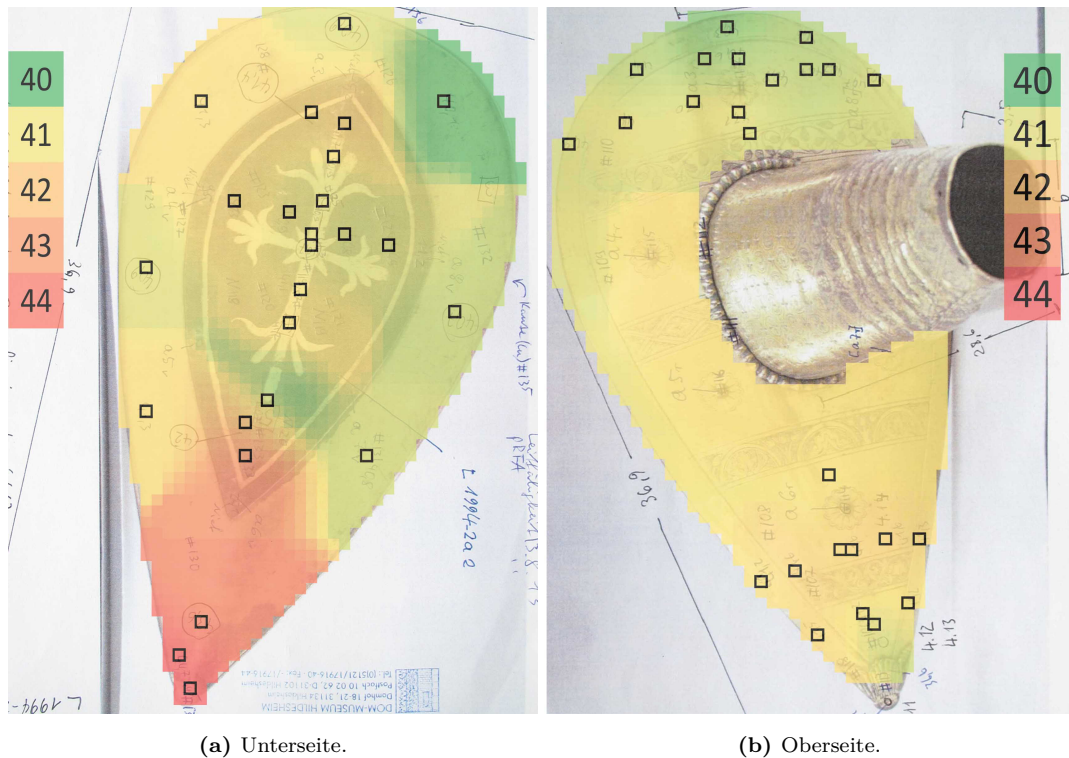


Abb. 3.23: Der Schild als Einzelteil des Gereon Armreliquiars. LFK-Messungen über die gesamte Fläche, mit Skala in $\frac{MS}{m}$. Messungen am Arm erreichen ähnlich Werte.

setzung möglich ist. Das Grundmaterial auf Kupferbasis lässt sich anhand des Begleitelements Zink (Abbildung 3.24a) in drei Gruppen unterteilen.

- Gr. 1: Der Schild und dessen Innenplatte ohne nennenswerten Zinkanteil.
- Gr. 2: Die Hand ist aus Kupfer mit 10 % Zink.
- Gr. 3: Die Nieten auf der Oberseite des Schildes enthalten den höchsten Zinkgehalt mit 33 bis 42 %.

In Gruppe 1 findet sich ein Steg von der Hand wieder, der oben bereits als eine Art Halterung beim Guss beschrieben wurde. Das dafür verwendete Material ist nach den pRFA-Messung, wie bereits vermutet, aus reinem Kupfer, ohne merklichen Zinkanteil. Außerdem passt auch ein Niet auf der Innenplatte zu den Daten. In diese Gruppe dürfte auch der Arm fallen. Dieser konnte nur auf vergoldeten Stellen gemessen werden, weshalb diese Messdaten nicht mit dargestellt sind. Es konnte dabei jedoch kein Zink nachgewiesen werden.

Wie bereits beschrieben besteht die Hand aus Messing. Sie enthält neben 10 % Zink einen ähnlich geringen Bleigehalt wie die erste Gruppe. Der Zink-

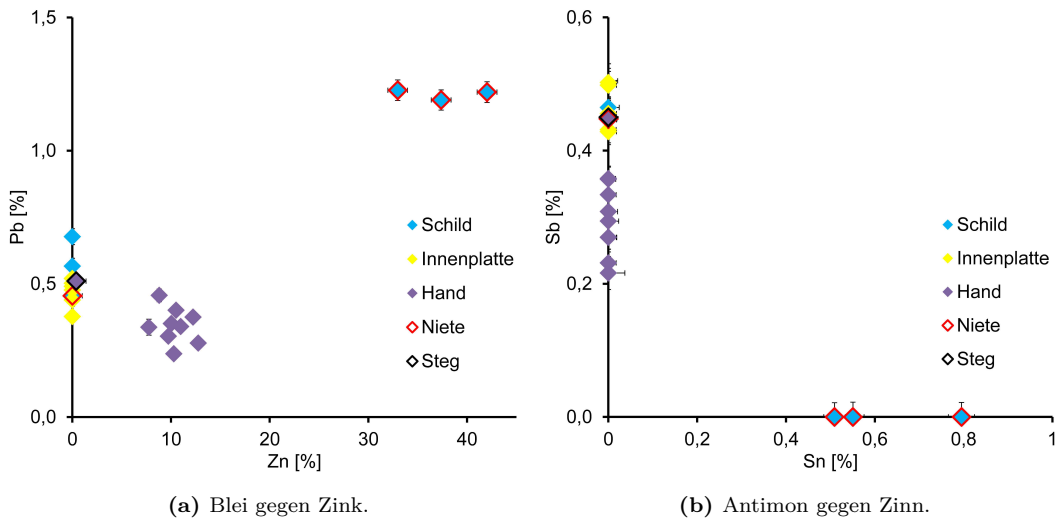


Abb. 3.24: Begleitelementgehalte, gemessen mit pRFA auf vergoldungsfreien Stellen des Gereon Armreliquiars.

gehalt in der Gruppe 3 ist sehr hoch. Dies ist für mittelalterliches Messing in Europa extrem ungewöhnlich, aber nicht unmöglich [59].

Der Antimongehalt ist bei der Hand aus Messing und dem Großteil des Reliquiars ähnlich (siehe Abbildung 3.24b). Außerdem enthalten diese Einzelteile kein nachweisbares Zinn und zeigen damit eine Parallele in der Kupferqualität an. Dagegen wird für das Messing der Nieten ein anderes Kupfer eingesetzt worden sein, denn es enthält einerseits mehr Blei und Zinn und andererseits lässt sich dort Antimon nicht nachweisen. Ferner sind diese Nieten nicht vergoldet, fallen aber durch ihren goldigen Glanz überhaupt nicht auf.

Diese Nieten halten die Innenplatte. Da der Niet auf der Unterseite praktisch kein Zinn enthält, sind wohl nur die Nietköpfe aus Messing. Das macht ein Szenario wahrscheinlich: Alle Einzelteile des Gereon-Armreliquiars könnten in einem Herstellungsprozess geschaffen worden sein, aber die Nieten auf der Vorderseite sind möglicherweise Zeitzeugen einer späteren, aber nicht dokumentierten Restaurierung. Ein genauere Vergleich der Materialzusammensetzung mit LA-ICP-MS könnte diese These überprüfen.

3.2.2 Spurenelemente im Messing und Kupfer

Das Gereon Armreliquiar ist mit seiner Form und Größe das bisher herausforderndste Objekt für die Untersuchung mit LA-ICP-MS. Aus diesem Grund konnten mit der bodenlosen Ablationskammer gerade einmal zwölf Datenpunkte innerhalb eines Messtages gewonnen werden. Wie die folgenden Grafiken zeigen beginnt der Probenabtrag bei der Laserablation auf der Vergoldungsschicht und erreicht schnell das Kupfer darunter. Das dabei freigesetzte Silber klingt erst nach 150 s Ablationszeit soweit ab, dass der Wert dem Kernmaterial zugeschrieben werden kann. Bei jeweils einer Messung auf der Hand und auf dem Schild wurde nur ein kurzer Teil Bereich in der Mitte des transienten

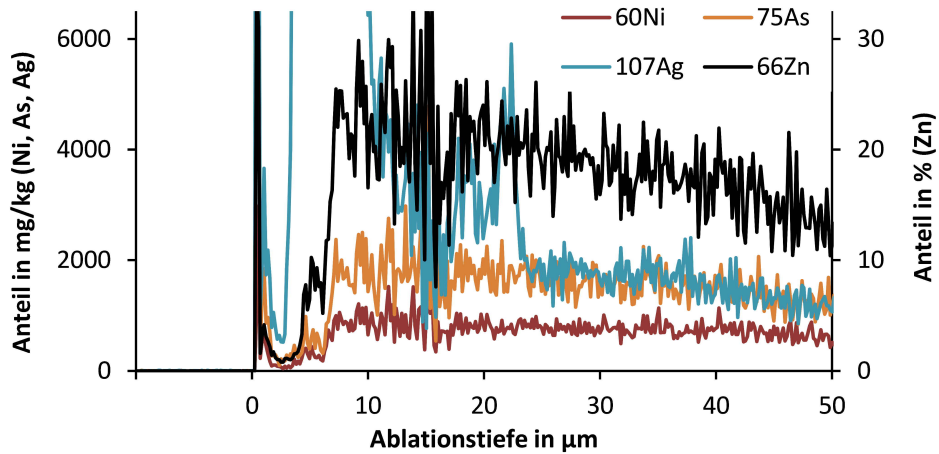


Abb. 3.25: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Nickel, Arsen, Silber und Zink bei einem Messpunkt auf der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

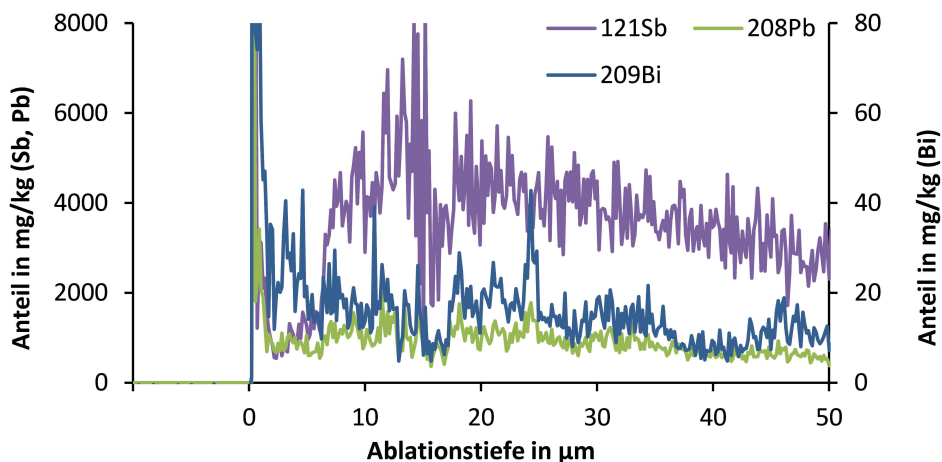


Abb. 3.26: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Antimon, Blei und Bismut bei einem Messpunkt auf der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

Ablationssignals ausgewertet, da starke Signalschwankungen unrepräsentative Einschlüsse anzeigen, die die Auswertung stören würden. Das Ablationsverhalten lässt sich wie ein Tiefenprofil diskutieren.

Es wurden die Laserparameter aus Kapitel 2.3 eingehalten. Die in Kapitel 3.1.9 vorgestellten Untersuchungen zu Ablationsprofilen dienen zur groben Abschätzung der Ablationstiefe. Die Gewichtsanteile wurden mithilfe des mitgemessenen zertifizierten Festkörperstandard ERM-376 von der BAM quantifiziert. Die Ablationsprofile in den Abbildungen 3.25 und 3.26 zeigen nach dem Abklingen des starken Sickersignals nach 25 μm eine relativ homogene Verteilung der Spuren sowie des Hauptbestandteils Zink im Messing der Hand. Dies bestätigt eine weitere Messung, die in den Abbildungen A.57 und A.58 im

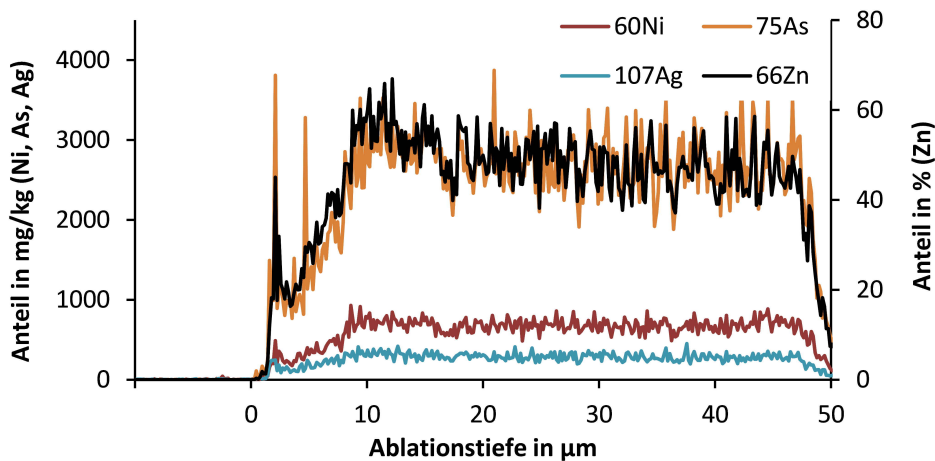


Abb. 3.27: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf einem Messingniet auf dem Schild des Gereon Armreliquiers.

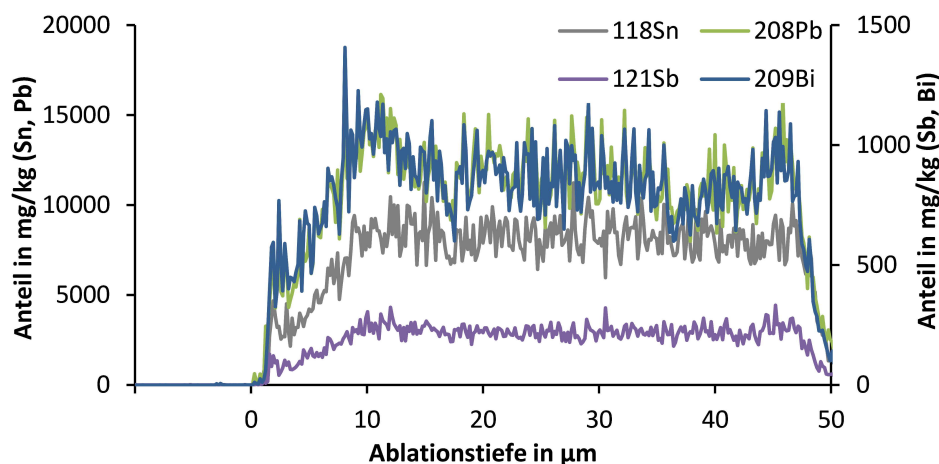


Abb. 3.28: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf einem Messingniet auf dem Schild des Gereon Armreliquiers.

Anhang gezeigt ist. Neben den dargestellten Elementen nehmen Cobalt und Zinn einen Gewichtsanteil von 20 bis 30 $\frac{mg}{kg}$ ein.

Dem Messing der Nieten auf dem Schild wurde nach den pRFA-Daten bereits die eigene Gruppe 3 zugeordnet. Das LA-Signal in Abbildung 3.27 zeigt folglich ebenfalls einen vielfachen Anteil von Zink an. Sehr hohe Gewichtsanteile von Blei und Zinn in der Größenordnung um 1 % (siehe Abbildung 3.28) können durch die Legierung oder Rohstoffzusammensetzung resultieren. Neben dem Silber- ist auch der Antimongehalt hier viel niedriger als bei den Materialien der Gruppe 1 und 2 und wird deshalb durch die sekundäre Y-Achse rechts skaliert. Des Weiteren kommen ca. 5 $\frac{mg}{kg}$ Cobalt und 40 $\frac{mg}{kg}$ Cadmium vor, was das Material nochmals von den anderen Gruppen abhebt.

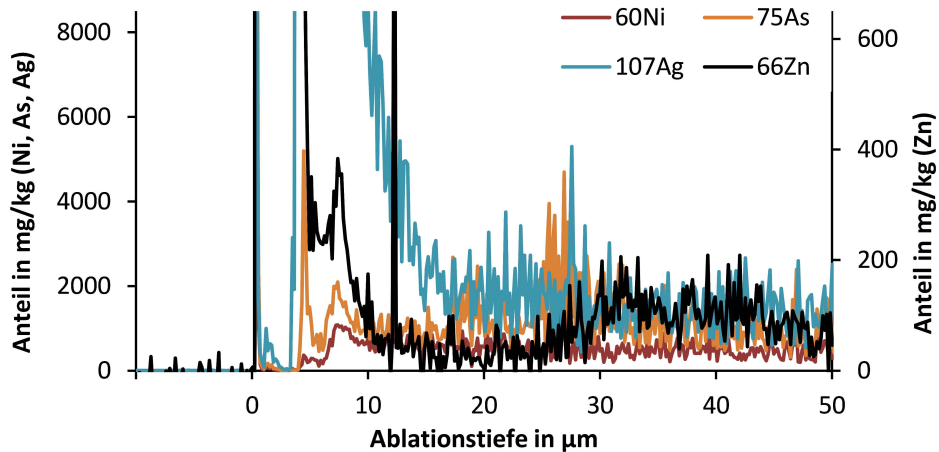


Abb. 3.29: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Nickel, Arsen, Silber und Zink bei einem Messpunkt auf einem Kupfersteg der Hand aus Messing des Gereon Armreliquars.

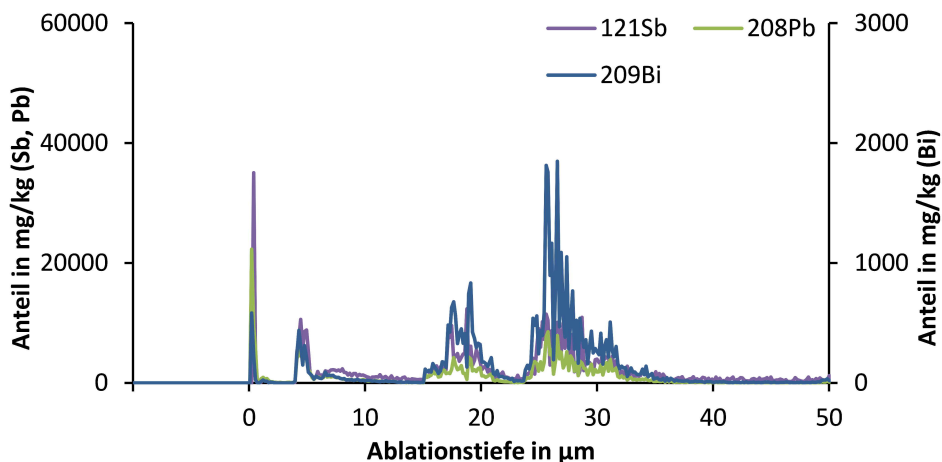


Abb. 3.30: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Antimon, Blei und Bismut bei einem Messpunkt auf einem Kupfersteg der Hand aus Messing des Gereon Armreliquars.

Die Stege in der Messinghand sind wie bereits auf Seite 94 bewiesen aus Kupfer. Auch Abbildung 3.29 belegt, dass Zink nur als eine geringe Spur, wahrscheinlich durch Kontamination mit dem umliegenden Material, vorliegt. Gleichzeitig sind Silber und Nickel homogen im Metall verteilt, während Arsen etwas inhomogener ist. Weitaus stärker inhomogen verteilen sich Antimon, Blei und Bismut (siehe Abbildung 3.30), wobei sie miteinander korrelieren (siehe auch die Messung im Anhang in den Abbildungen A.61 und A.62). Diese Zusammensetzung der Elemente im Kupfer verhält sich auch in den anderen kupfernen Einzelteilen Schild und Arm similär (siehe Anhang, Abbildungen A.63 bis A.66). Die Ähnlichkeit ermöglicht eine Gegenüberstellung der quantifizierten Spurenelementgehalte.

Die verschiedenen Messinge und das Kupfer lassen sich bereits durch die Hauptbestandteile unterscheiden. Deshalb beinhaltet die detailliertere Gegenüberstellung der Spurenelemente in Abbildung 3.31 (angepasste Excelvorlage nach [124]) ausschließlich Messungen von Kupferteilen. Das Material hat einen Feingehalt von rund $99,5 \pm 0,1 \%$, berechnet durch Subtraktion der sicher detektierten Spuren von 100 %. Die sechs Messpunkte zeigen sowohl bei den homogen verteilten Spurenelementen Silber, Nickel und Arsen in Abbildung 3.31a, als auch bei den stark schwankenden Spurenelementen Antimon, Blei und Bismut in Abbildung 3.31b zusammenhängende Punktwolken. Die Werte der homogen verteilten Elemente sind statistisch sicherer, da die Präzi-

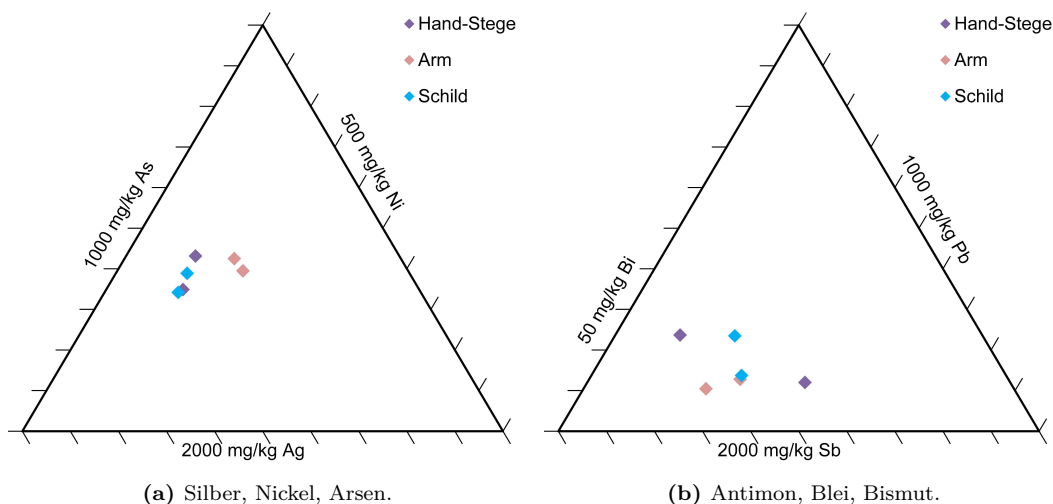


Abb. 3.31: Zusammenfassung der wichtigsten Spurenelemente in den Kupfermaterialien des Gereon Armreliquiars in Dreiecksdiagrammen.

sion durch die geringere Schwankung besser ist. Trotz der geringen Probenzahl können die Materialien als ähnlich eingestuft werden. Eine Fertigung aus einem Rohstoff durch die gleiche Verarbeitungsprozedur ist stimmig, wengleich die Einzelteile wahrscheinlich nicht alle aus einer Schmelzcharge gegossen wurden.

Die Auftragung der Elementgehalte in Streudiagrammen (Abbildung 3.32) ist zwar weniger übersichtlich, bildet aber im Gegensatz zu den Dreiecksdiagrammen Absolutgehalte ab. Nickel und Silber lassen sich durch die Verhüttung kaum entfernen, sodass deren Gewichtsanteile in Abbildung 3.32a am ehesten aus der Rohstoffzusammensetzung resultiert. Die Gehalte an Arsen und Antimon sind sowohl von den Ausgangserzen als auch vom Verhüttungsprozess und der Anzahl an Schmelzvorgängen abhängig, demzufolge stellt ih-

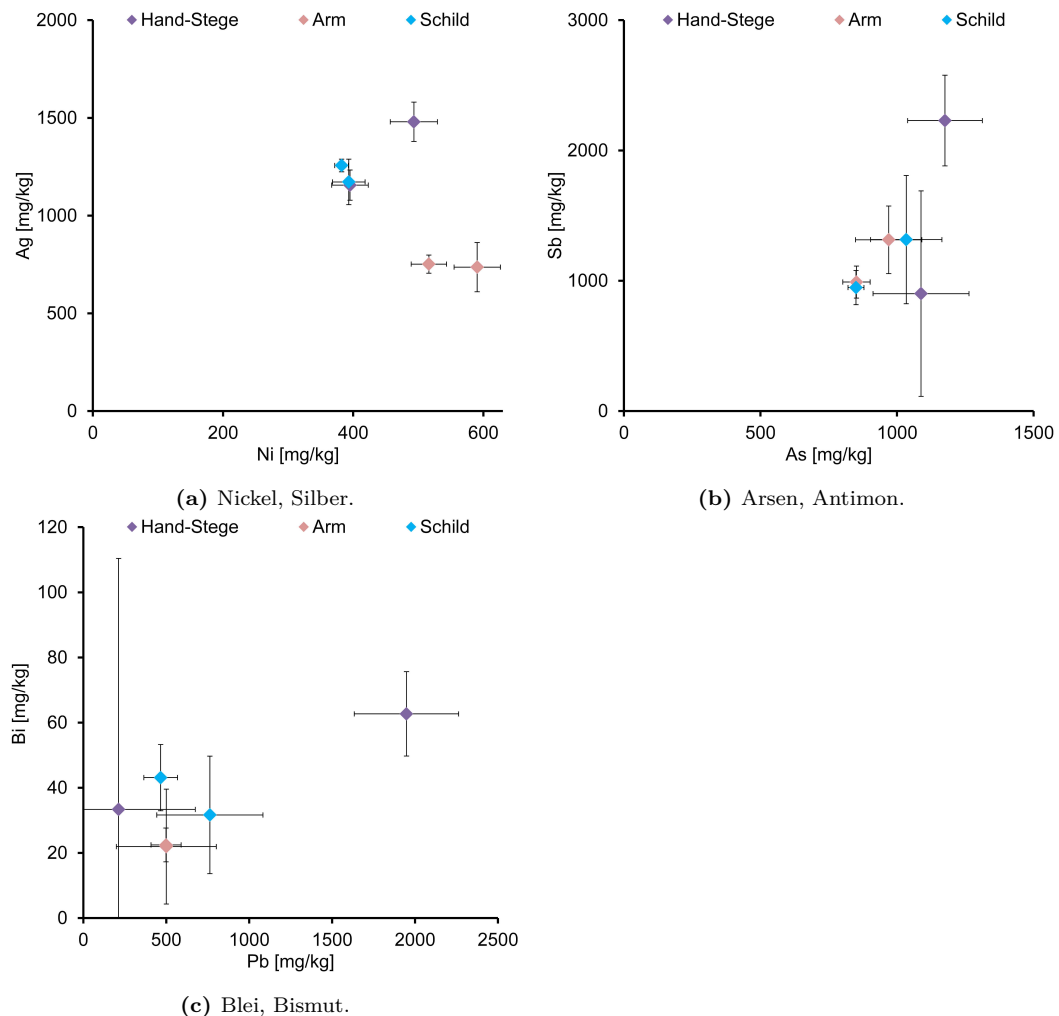


Abb. 3.32: Vergleich der Gehalte der wichtigsten Spurenelemente in den Kupfermaterialien des Gereon Armreliquiers.

re Gegenüberstellung in Abbildung 3.32b einen Summenparameter dar. Da Bismut ein Begleiter von Bleierzen ist, liefert das Blei-Bismut-Verhältnis in Abbildung 3.32c Informationen zum eingesetzten Erz. Obendrein konnte der Absolutgehalt vom Blei durch geeignete Verhüttungsschritte gesenkt werden.

In allen Diagrammen belegen nah beieinander liegende Datenpunkte ähnliches Material. Die Schwankungen zwischen den Messpunkten auf den Stegen der Hand sind teilweise größer als die Schwankungen zwischen den verschiedenen Objekten. Möglicherweise hat sich das Material durch die Erhitzung beim Eingießen des flüssigen Messings in die Gussform zusätzlich entmischt und zu den großen Differenzen geführt. Die Fehlerbalken sind beim Silber und Nickel am kleinsten, da die Signalschwankung minimal ist. Die Einzelwerte überschneiden sich auch bei der Einbeziehung der Fehlerbalken nicht, daher kann eigentlich keine einzelne Schmelzcharge vorliegen. Die Schwankungsbreite der Silber- und Nickelgehalte ist absolut normal für an einem Verhüttungsplatz eingesetzte Erze wie später in Kapitel 3.7 auf Seite 169 vorgestellt wird. Dagegen überschneiden sich die Datenpunkte bei Arsen, Antimon, Blei und Bismut größtenteils und bekräftigen die Fertigung dieses Objektes aus einem Rohstoff mit ähnlicher Verarbeitungstechnik. Somit dürfte das Objekt abgesehen von den bereits diskutierten Messing-Nietköpfen aus einem Werkprozess stammen. Dabei wurde eine einzige Erzart für die Kupferherstellung eingesetzt und die Einzelteile nacheinander gegossen und gefertigt.

3.2.3 Vergoldung

Sowohl Farbe der Vergoldung als auch ihre Zusammensetzung belegen, dass eine Feuervergoldung mit Quecksilber auf dem Kupfer erzeugt wurde. In Abbildung 3.33a bilden die Messdaten von Arm, Hand und Innenplatte augenscheinlich eine Linie was durch eine ähnliche Wärmezufuhr beim finalen Erhitzen der Amalgamschicht hervorgerufen worden sein kann, während Messpunkte auf dem Schild, mit samt der Kette an der Verbindung zum Arm, anteilig weniger Quecksilber besitzen und damit stärker erhitzt worden sein dürften.

Darüber hinaus schirmen die vergoldeten Stellen auf der Hand das darunterliegende Messing bei den Messungen mit pRFA am stärksten ab, was sich in Messpunkten bei hohen Gold- und Quecksilbergehalten widerspiegelt. Diese dickste Schicht kann durch bessere Haftung oder eine intensivere Vergoldungsprozedur erklärt werden. Das eingesetzte Gold hatte nach dem Verlauf der Datenpunkte in Abbildung 3.33b bei allen untersuchten Einzelteilen den gleichen Silberanteil von ca. 3 %.

Die Messstellen auf den Fingerspitzen weichen davon ab, da das dort vorhandene Lotmaterial eine gänzlich andere Zusammensetzung hat. Es dürfte sich bei den vorgestellten drei Datenpunkten um Mischsignale aus Hand und Lot handeln, da die Lotstellen kleiner als der Messspot der pRFA waren. Eine

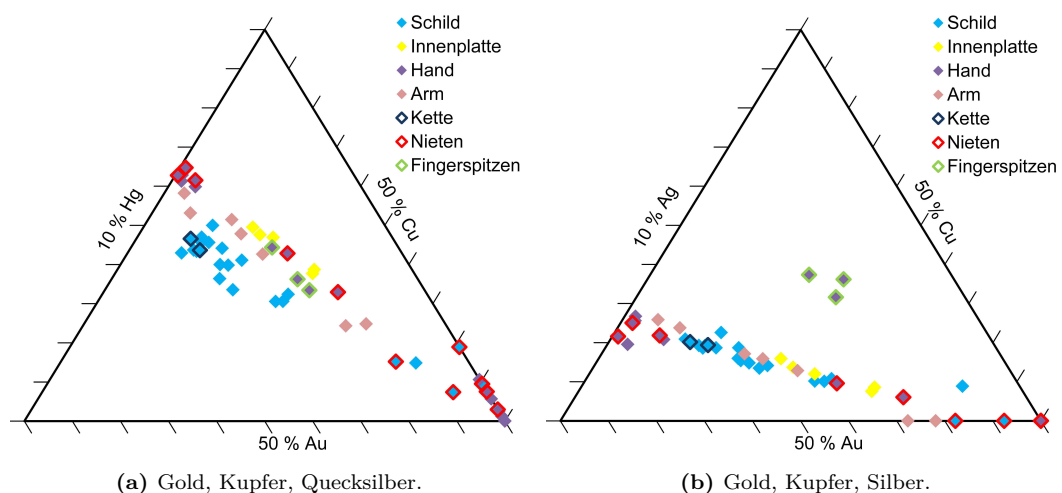


Abb. 3.33: Auftragung der Vergoldungscharakteristik anhand der relevanten Elemente der Vergoldungsschicht Gold, Quecksilber und Silber, jeweils in Relation zum Untergrundmaterial Kupfer in Dreiecksdiagrammen. Der Goldanteil steigt mit der Schichtdicke.

Vergoldung auf dem stark bleihaltigem Lot dürfte sowieso nicht lange haften. Dieses besteht nämlich aus einer Mischung von Zinn und Blei mit einem Gewichtsverhältnis von ca. 1:1. Die anderen Bestandteile des Lotmaterials können auf Grund der Mischsignale nicht genau bestimmt werden. Kupfer, Zink, Silber und Gold wurden bei der Messung des Lotmaterials auf den Fingerspitzen ebenfalls bestimmt, stammen aber vermutlich teilweise oder ganz aus dem Fingerspitzen selbst.

Die Vergoldungscharakteristik kann genauer mit LA-ICP-MS untersucht werden. Für die Messungen wurden die Laserparameter aus Kapitel 2.3 eingehalten. In den Ablationsprofilen (Abbildung 3.34) sind die Signale der verschiedenen Elemente gegen die Ablationszeit aufgetragen. Das transiente Signal wird von links nach rechts gelesen, wobei das erste Signal nach ca. 60 s die Probenoberfläche darstellt und nach rechts eine weiter voranschreitende Ablation in die Tiefe bedeutet. Die Gehalte von Silber und Gold sind an der linken Y-Achse auf Grundlage der Kalibrierung durch mitgemessene Goldstandards aufgetragen. Diese Angaben dürfen jedoch maximal als semi-quantitativ betrachtet werden, da sich die gemessenen Gehalte weit außerhalb des optimalen Arbeitsbereiches der LA-ICP-MS befinden. Für Quecksilber kann nur die auf der rechten Y-Achse aufgetragene Intensität zur Bewertung herangezogen werden, da dieses Element im Standard nicht zertifiziert ist. Auch eine ungefähre Skala der Tiefe ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da sich die Abtragsrate auf Grund der unterschiedlichen Matrices aus Gold, Silber und Kupfer mit variierendem Quecksilberanteil in den Schichten unterscheidet.

Der Signalverlauf ist recht komplex, denn einerseits entstehen bei den Her-

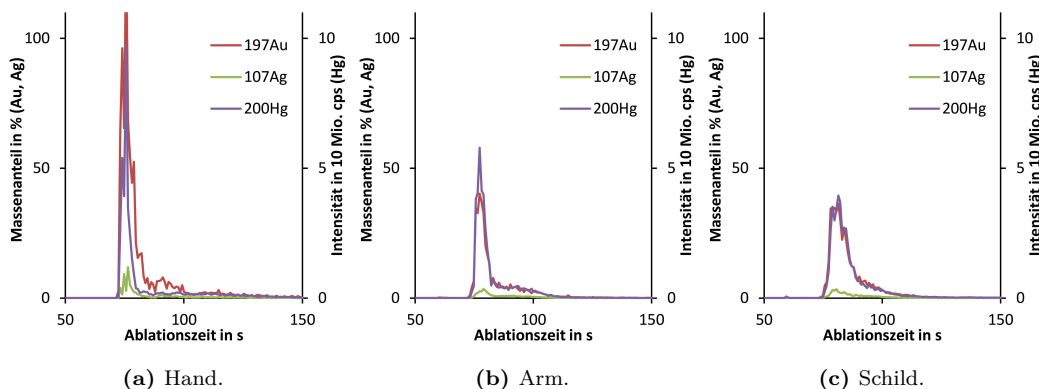


Abb. 3.34: LA-ICP-MS-Signalverläufe an verschiedenen Stellen des Gereon Armreliquiars.

stellungstemperaturen Mischungen verschiedener Legierungen und Amalgame die ineinander übergehen. Andererseits zeigt das Signal bei LA-ICP-MS-Messungen ein Abklingverhalten, sodass das Messsignal trotz vollständigem Abtrag des Schichtmaterials nicht sofort auf den typischen Untergrundwert abfällt.

Die Signalintensitäten in Abbildung 3.34 unterscheiden sich, jedoch tritt stets eine Korrelation von Gold, Silber und Quecksilber auf. Dabei ist das kleine Silbersignal konsistent mit dem bereits in Abbildung 3.33b aus pRFA-Messungen abgeschätzten Silberanteil von 3 % beim Armreliquiar. Quecksilber liegt nur auf Grund der gewählten Achsenskala auf Höhe des Goldsignals. Dessen Anteil kann nicht mit diesen Daten berechnet werden, sondern lässt sich nur mit den pRFA Untersuchungen auf ca. 10 % quantifizieren. Da die Signale gleiche Verläufe aufweisen, kann von einem homogenen Vergoldungsmaterial gesprochen werden. Dieses schwankt in der Dicke, aber kaum in der Zusammensetzung.

3.2.4 Kurzzusammenfassung

Das Gereon Armreliquiar besteht aus verschiedenen Materialien auf Kupferbasis. Diese sind jeweils mit einem guten Guss hergestellt worden. Einzelteile wie die Spitze des Schilds und einzelne Fingernägel der Hand sind stark in Form gehämmert worden. Die Hand aus Messing unterscheidet sich im Zinkgehalt von den kleinen Nietköpfen aus stark legiertem Messing auf dem Schild und den restlichen Einzelteilen aus Kupfer. Kupferne Stege, die in der Hand eingeschmolzen sind, gleichen allen anderen Kupferteilen in ihrer Zusammensetzung bei den Spurenelementen. Die Datenlage lässt daher den Schluss zu, dass das Objekt in Gänze in einem Werkstattprozess hergestellt wurde und Einzelteile dafür nacheinander gegossen wurden. Die Feuervergoldung ist auf allen Oberflächen gleichartig, wobei das Schild sicher separat und am stärksten erhitzt wurde.

3.3 Scheibenkreuze

Aus stilistischen Gründen kann angenommen werden, dass die untersuchten Scheibenkreuze zum ältesten Bestand des Hildesheimer Domschatzes gehören. Unabhängig von der Stilrichtung können mithilfe der modernen chemischen Analytik Materialzusammensetzung und -eigenschaften erfasst werden um die Objekte miteinander zu vergleichen. Die drei Scheibenkreuze konnten in der Werkstatt des Dommuseums untersucht werden. Dort wurde Digitale Auflichtmikroskopie (DLM), LFK-Messung und pRFA angewendet.

Die LFK liefert Informationen über Homogenität und Eigenschaften auf der gesamten Fläche. Die auf Metalle kalibrierte pRFA erfasst die Zusammensetzung der Grundkörper, sowie deren Vergoldung. Die auf leichte Matrices eingestellte pRFA ermöglichte mit einem Messspot von 3 mm Durchmesser die Untersuchung der Schmucksteine in den Fassungen. Die DLM auf den Objekten dient der Visualisierung von Verarbeitungs- und Herstellungsspuren.

Jedes der Scheibenkreuze konnte ferner im Labor mithilfe der LA-ICP-MS untersucht werden. Die großen Objekte wurden mithilfe einer speziellen bodenlosen Kammer ablatiert. Die Ergebnisse lieferten Informationen über die Vergoldung sowie die quantitative Zusammensetzung des Grundmaterials aus Kupfer. Dabei wurde neben dem Grundkörper auch der Dorn, Fassungen, Nieten und Filigran gemessen um Materialverwandtschaften festzustellen. Mit den verschiedenen analytischen Ergebnissen ist zusammen mit den kunsthistorischen Merkmalen eine ganzheitliche Interpretation der Herstellungsgeschichte möglich.

3.3.1 Grundkörper aus Kupfer

Die Messungen mit den portablen Methoden LFK und pRFA wurden so dokumentiert, dass eine orts aufgelöste Zuordnung der Messdaten möglich war. Mithilfe von Excel konnten die Daten auf das Objekt projiziert und nicht gemessene Zwischenstellen extrapoliert werden. Die erste Anwendung dieser Methode in Abbildung 3.35 zeigt auf den ersten Blick eine Inhomogenität bei der LFK. Die Absolutwerte sind dabei in Falschfarben visualisiert und können anhand der unteren Skala in $\frac{MS}{m}$ abgelesen werden.

Auffällig dabei ist die systematische erniedrigte LFK auf dem Kreuz auf der

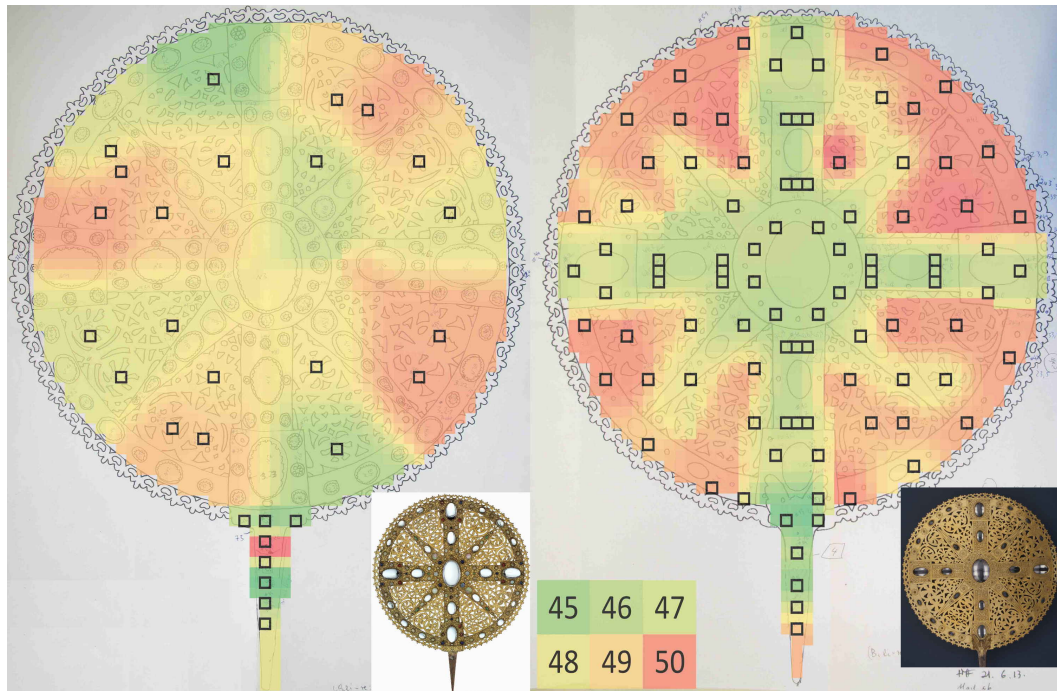


Abb. 3.35: Ortsaufgelöste LFK am Scheibenkreuz a, links Vorderseite, rechts Rückseite, Datenangabe in $\frac{MS}{m}$.

Rückseite, welche aus den Gravuren resultiert. Ähnlich wie in Kapitel 2.2 vorgestellt, fehlt hier Volumen zum Messen und es wird ein niedrigerer Messwert erhalten. Die Erniedrigung um rund $5 \frac{MS}{m}$ könnte bei gleichem Gravurabstand und -breite wie im Modelexperiment (Abbildung 2.4) aus einer Gravurtiefe von rund 0,1 mm resultieren. Die Messstellen auf der Vorderseite sind auf unebenen Oberflächen, und deshalb auch auszuklammern. Nur die übrigen Messungen auf ebenen, ungravierten Bereichen der Rückseite sind repräsentativ für das Grundmaterial.

Bei geringer Standardabweichung sind die Durchschnittswerte der LFK in Tabelle 3.8 im Vergleich zu alten Güssen hoch, aber im Vergleich zu neuem gewalzten Kupfer niedrig. Heutiges, gewalztes Industriekupfer erreicht Werte von $58 \frac{MS}{m}$ [93, S.103]. Aufgrund der hohen Reinheit des Materials ließe sich diese Leitfähigkeit theoretisch fast erreichen. Alter und Herstellungstechnik verhindern dies jedoch.

Bei der Annahme, dass Reinheit, Alter und Topographie des Materials gleich sind, bestätigt die hohe und wenig schwankende LFK ein gleichmäßiges Gefüge. Das kann nur beim Ausbleiben von Lunkern und kleineren Gussfehlern auftreten. Der Grundkörper besteht also durchgehend aus relativ homogenem

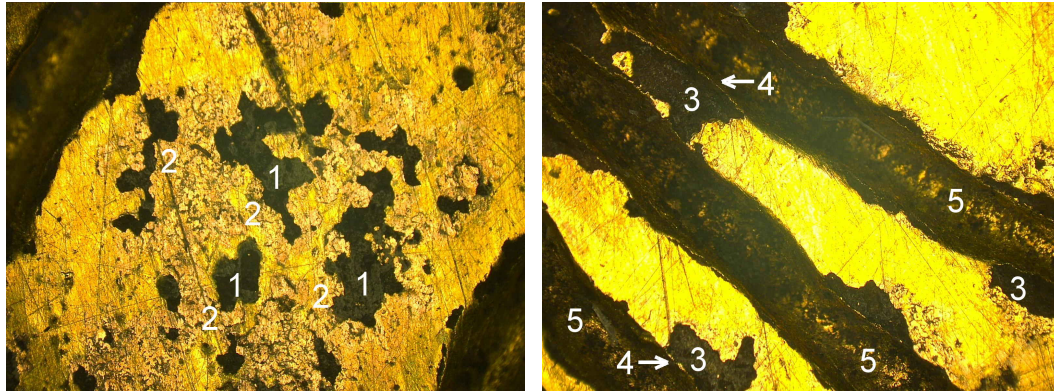
Tab. 3.8: Durchschnittliche Leitfähigkeiten und Feingehalte der drei Scheibenkreuze und des Gereon Reliquiars. Die LFK resultiert aus der Mittelung von ungestörten Messstellen ($n=40, 22, 17$ und 34 von oben nach unten) und der dazugehörige Fehler aus der Standardabweichung. Die Feingehalte der Scheibenkreuze ergeben sich erstens aus jeweils 7 bis 8 Messungen der pRFA am Dorn und zweitens aus jeweils 6 bis 10 Messungen mit dem LA-ICP-MS indem von 100 % die Summe der Spuren abgezogen wurde. Der Fehler ist die Summe der analytischen Unsicherheit und der Standardabweichung.

OBJEKT	LFK IN $\frac{MS}{m}$	KUPFERREINHEIT IN %	
		pRFA	LA-ICP-MS
GROSSES SCHEIBENKREUZ (A)	$49,6 \pm 0,5$	$99,1 \pm 0,2$	$99,1 \pm 0,3$
SCHEIBENKREUZ MIT GEBROCHENEN STEINEN (B)	$49,6 \pm 0,6$	$99,3 \pm 0,4$	$99,2 \pm 0,4$
SCHEIBENKREUZ MIT GERIPPTEN RANKEN (C)	$49,1 \pm 0,5$	$99,3 \pm 0,3$	$99,4 \pm 0,2$
ARMRELIQUIAR DES HEILIGEN GEREON	$41,0 \pm 0,4$	$98,8 \pm 0,3$	$99,5 \pm 0,1$

Material. Der Dorn ist unten fest mit dem Grundkörper verbunden. Er zeigt ein auffälliges Maximum auf der Vorderseite, das mit der neuzeitlichen, silbernen Lötung zusammenfällt. An den restlichen Stellen des Dorns wurde insgesamt eine niedrigere LFK gemessen, was mit einer geringeren Verdichtung erklärt werden kann. Diese erhöht sich erst an der Spitze wieder, die vielleicht stark in Form gehämmert wurde. Die beiden kleinen Scheibenkreuze zeichnen trotz weniger Messpunkte insgesamt das gleiche Bild und sind deshalb nur im Anhang in den Abbildungen A.50 und A.51 vorgestellt.

Ob die Grundplatte für die Scheibenkreuze in Form gegossen oder gänzlich ausgehämmert wurde lässt sich letztlich allein durch die LFK nicht belegen. Wenn es ein Guss ist, dann ist er sehr hochwertig und wahrscheinlich nur durch Tempern der Gussform zu erreichen. Die Frage ob es sich um einen Guss handelt, wurde bereits diskutiert [136] und kann mit Mikroskopaufnahmen bewertet werden.

Scheibenkreuz a zeigt auf glatten Flächen indirekte Guss Spuren in der Abbildung 3.36. Bei einem Guss entstehen immer kleine Inseln mit einer Oxidhaut, die sich farblich kaum absetzen. Durch intensives Hämmern werden diese Stellen normalerweise unbewusst entfernt. Geschieht dies nicht, kann das Gold nach der Amalgamierung an diesen oxidischen Bereichen weniger gut haften. Es löst sich bei Beanspruchung ab. Diese Stellen sind dann ungeschützt und korrodieren vermehrt, wodurch sich dunkle Stellen bilden (1). In diesen Bereichen wird außerdem durch die anorganische Matrix die Mobilität von



(a) 50x Vergrößerung

(b) 25x Vergrößerung

Abb. 3.36: Mikroskopaufnahmen der Vorderseite des großen Scheibenkreuzes a in der Nähe von Gravuren.

Kupferionen gefördert, wodurch diese bis an die Oberfläche diffundieren und sich als rötliche Ränder der dunklen Inseln äußern (2). Die schwarzen Stellen (3) am Rande der Gravur in Abbildung 3.36b sehen auf den ersten Blick wie Abplatzungen beim Gravieren aus, sind aber anders erklärbar. Es handelt sich meist um kleine Oxidhautinseln wie im linken Bild, die zufällig mit den Rillen zusammenfallen. Das ist an den scharfen Kanten (4) zur Gravur hin zu erkennen. Außerdem ist in den Tälern auch Goldglanz zu erkennen (5). Es wurde wahrscheinlich nach dem Gravieren vergoldet. Nach dieser Annahme wären die vermeintlichen Abplatzungen auch vergoldet worden. Da es sich aber erneut um beim Guss entstandene Oxidhaut handelt, die zufällig mit den Gravuren zusammenfällt, ist die Vergoldung auf diesen Stellen nicht haften geblieben.

Die Daten in Tabelle 3.8 sprechen für ein recht reines Kupfermaterial, welches gegossen wurde. Es ist anspruchsvoll das reine Kupfer zu gießen, aber für die damaligen Meister möglich [15]. Auch ein perfekter Guss führt jedoch nicht zu einer LFK von $50 \frac{MS}{m}$. Erst Verdichten, Tempern und nachträgliche Erhitzung wie beim Feuervergolden führen durch Rekristallisation zur weiteren Erhöhung der LFK. Eventuell durch den Schmelzprozess eingebrachte Fehlstellen im Atomgefüge werden durch Rekristallisation in der Hitze wieder abgebaut. Der Prozess ist abhängig von der Schmelztemperatur und beginnt bei reinem Kupfer schon bei 200 °C. Damit dürfte die Rekristallisation des Grundmaterials der Scheibenkreuze bei der Feuervergoldung zu einer signifikanten Leitfähigkeitserhöhung geführt haben [97, S. 49-50].

3.3.2 Vergoldung

Die Art der Vergoldung kann mit der pRFA bestimmt werden. Im Dreiecksdiagramm oben rechts in Abbildung 3.37 sind Gold, Kupfer und Quecksilber gegeneinander aufgetragen. Die Messungen ordnen den Elementen Prozente zu. Diese sind aber nicht als absolut zu verstehen, da es sich nicht um eine Legierung der drei Elemente, sondern um reines Kupfer handelt, das mit einer dünnen Goldschicht bedeckt ist. Die Feuervergoldung lässt sich typischerweise am Quecksilbergehalt erkennen.

Die Darstellung der Kupfer-, Gold- und Quecksilberverteilung auf der Vorder- und Rückseite (Abbildung 3.37) veranschaulicht auch die Antikorrelation von Gold und Kupfer auf dem großen Scheibenkreuz a. Grüne Stellen auf den Goldkarten sind deckungsgleich mit roten Stellen auf den Kupferkarten und umgekehrt. Die Schichtdicke der Vergoldung ist also nicht konstant. Die Korrelation von Gold und Quecksilber fällt auf den Elementverteilungskarten nicht sehr deutlich aus. Abgesehen von der allgemeinen Häufung von Quecksilber an

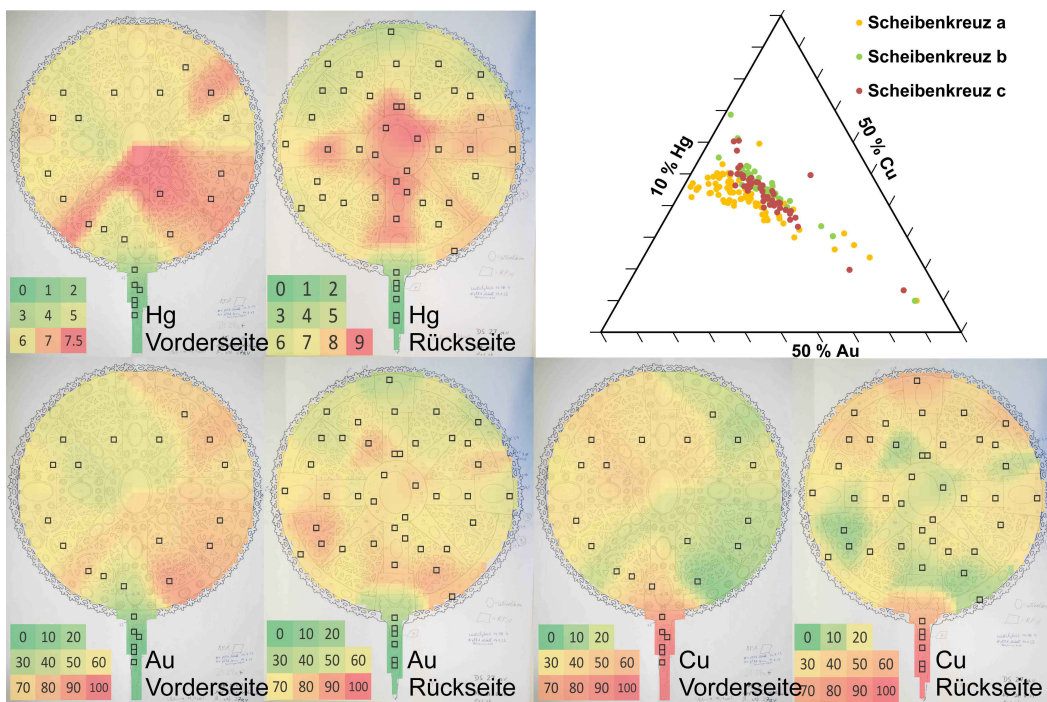


Abb. 3.37: Mithilfe der pRFA ermittelten Elementverteilungskarten von Quecksilber, Gold und Kupfer auf der Vorder- und Rückseite des Scheibenkreuzes a. Die Massenanteile sind in Falschfarben symbolisiert. Oben rechts die Auftragung der Daten aller Scheibenkreuze in Dreiecksdiagrammen.

goldreichen Stellen, ist das Quecksilber besonders in der Mitte akkumuliert. Dies kann ein Hinweis für eine kurze aber intensive Erhitzung während der Vergoldung sein. Die exponierten Ränder hätten dabei die Hitze schneller aufgenommen und das Quecksilber eher verdampfen lassen. Bei der Gegenüberstellung der drei Scheibenkreuze fällt auf, dass die Kreuze b und c ein praktisch identisches Verhältnis von Gold zu Quecksilber haben, das Gold von Scheibenkreuz a jedoch anteilig weniger Quecksilber besitzt, dessen Gehalte darüber hinaus stärker schwanken.

Die Reinheit des eingesetzten Goldes lässt sich mit den vorhandenen Daten nur abschätzen. Das Quecksilber dürfte fast ausschließlich aus der Vergoldungsaktion stammen und kann nicht dem ursprünglichen Gold zugeordnet werden. Kupfer könnte im Gold in detektierbaren Mengen vorkommen, ist aber durch das Signal des Grundkörpers überprägt. Weitere Spuren im Gold könnten durch die gängigen, oberflächlichen Reinigungsprozeduren mit organischen Säuren entfernt worden sein. Der kaum detektierbare Silberanteil auf der Grundplatte spricht allgemein für geläutertes, also sehr reines Gold [33].

Neben den Vergoldungsstellen auf der Grundplatte ist die Vergoldung auf den Fassungen der Schmucksteine für eine Rekonstruktion der Herstellungstechnik interessant. Die kleinen Fassungen sind jedoch fast unerreichbar für den 8 mm großen Messspot der auf Metalle kalibrierten pRFA. Es gibt lediglich drei erfolgreiche Datenpunkte. Hier helfen einige Fehlmessungen mit der auf Spurenelemente spezialisierten pRFA. Diese hat einen 3 mm große Messfläche und wurde eingesetzt um die Schmucksteine zu untersuchen, was im folgenden Kapitel 3.3.4 vorgestellt wird. Auf Grund der schwierigen Position der meisten Schmucksteine überlagern sich einige Messpunkte mit den Fassungen. Diese Daten wurden ausgewählt, wenn Sie deutliche Signale für Kupfer, Gold und Quecksilber im Spektrum erkennen ließen. Die Signalintensitäten von Kupfer, Silber, Quecksilber und Gold wurden halbautomatisch über Excel aus den exportierten Spektren ausgelesen um eine Information über die Vergoldung der Fassungen zu erhalten. Dies funktioniert nur, weil die relevanten Metallbestandteile in den Schmucksteinen praktisch nicht stören.

Die Intensitäten haben für sich alleine gesehen nur eine beschränkte Aussagekraft, aber die Verhältnisse können einen standhaften Vergleich liefern. Dazu sind die ausgelesenen Intensitätswerte beider pRFAs in Dreiecksdiagrammen in

Abbildung 3.38 und 3.39 dargestellt. Die Intensitätswerte der Metall-pRFA von den Grundkörpern der Scheibenkreuze und vom Gereon Reliquiar dienen dabei als Anhaltspunkt für eine grobe Quantifizierung, da sie mit der auf Metalle ausgelegten Kalibrierung ausgewertet sind. Sie sind als nicht umrandete einfarbige Messpunkte in den Grafiken dargestellt. Bautechnisch sind beide Geräte identisch, bis auf das Rhodiumtarget in der Röntgenröhre der Metall-pRFA im Vergleich zum Tantaltarget in der Röntgenröhre der Spuren-pRFA.

Die Datenpunkte der Metall-pRFA von den vier Objekten Scheibenkreuz a, b, c und dem Gereon Armreliquiar sind einfarbig in den Grafiken markiert. Obwohl es sich um Rohintensitäten handelt, ist der Verlauf ganz ähnlich zur Grafik in Abbildung 3.37, in der die ausgewerteten Massenanteile dargestellt sind. Dem gegenübergestellt ist die Messreihe auf den Fassungen der drei Scheibenkreuze mit der Spuren-pRFA als schwarz umrandeten Datenpunkte. Sie überschneiden sich in den beiden Abbildungen 3.38 und 3.39 mit den drei Messdaten der Metall-pRFA auf den Fassungen, die mit einem zusätzlichen schwarzen Punkt markiert sind. Dies reicht zwar für eine statistische Absicherung nicht aus, ist aber ein erster Beleg für die Vergleichbarkeit der Datensätze.

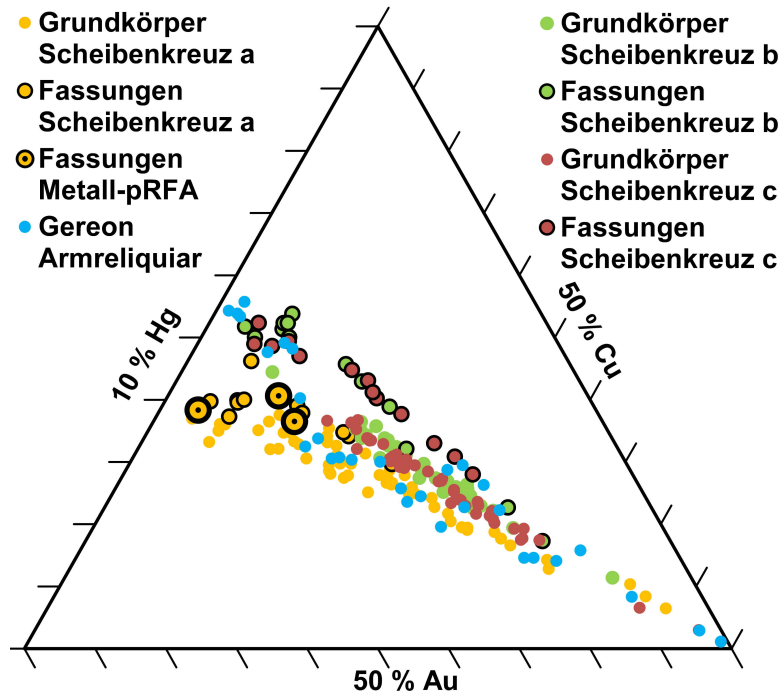


Abb. 3.38: Darstellung der mit pRFA erhaltenen Intensitätswerte für die Grundkörper und die Edelsteinfassungen auf den drei Scheibenkreuzen a,b und c sowie für das Gereon Armreliquiar im Dreiecksdiagramm. Die Verhältnisse von Gold, Kupfer und Quecksilber.

Die Vergoldung der Grundkörper unterscheidet sich schon auf der ersten Darstellung der Gold-Kupfer-Quecksilberverhältnisse leicht von der Vergoldung der Fassungen. Letztere haben auf dem jeweiligen Scheibenkreuz einen tendenziell höheren Quecksilberanteil. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Fassungen nach dem Grundkörper, bei geringerer Wärmezufuhr vergoldet wurden. Jedoch ist der Unterschied nur minimal und für sich alleine gesehen nicht besonders stichhaltig.

Auffälliger ist der Unterschied bei den Gold-Kupfer-Silberverhältnissen (Abbildung 3.39). Während die Vergoldung der Grundkörper nur einen minimalen Silberanteil enthält, zeigen die Messdaten aller Fassungen ein deutliches Silber-signal. Demnach wurden bei allen drei Scheibenkreuzen für die Vergoldung der Fassungen und Grundkörper unterschiedliche Goldarten eingesetzt. Dies ist ein weiterer analytischer Beleg für die zusammenhängende Geschichte der Scheibenkreuze.

Jedoch verteilen sich die Messpunkte in dieser Darstellung nicht wie bei den Verhältnissen der Intensitätswerte des Gereon Armreliquiar, bei welchem eine Gerade zu erkennen ist. Dort steigt der Silberanteil mit dem Goldgehalt,

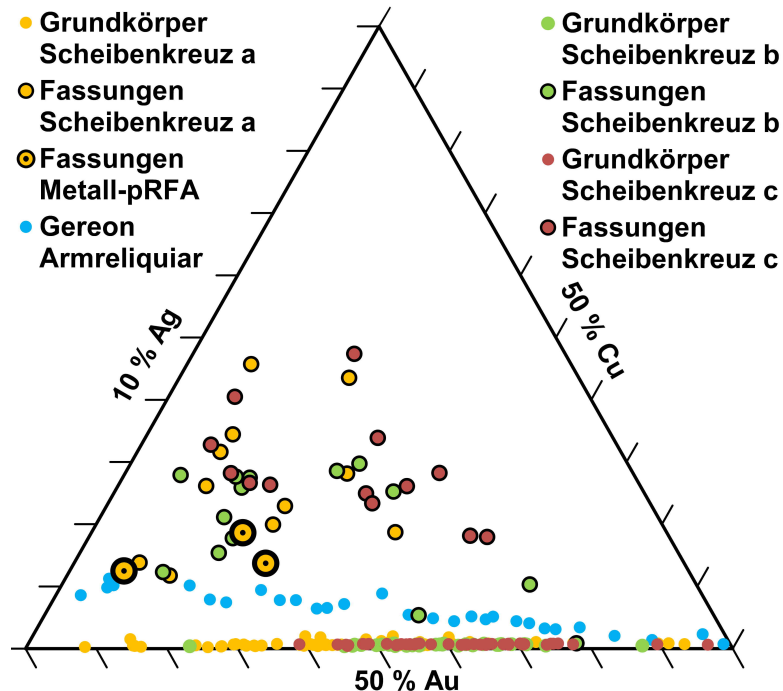


Abb. 3.39: Darstellung der mit pRFA erhaltenen Intensitätswerte für die Grundkörper und die Edelsteinfassungen auf den drei Scheibenkreuzen a,b und c sowie für das Gereon Armreliquiar im Dreiecksdiagramm. Die Verhältnisse von Gold, Kupfer und Silber.

also mit der Dicke der Goldschicht, bis zu einem Wert von rund 3 % Silber in der Vergoldung. Dieser Maximalwert ist wahrscheinlich durchgehend in der gesamten Vergoldung des Armreliquiars präsent und die niedrigeren Werte resultieren aus einer dünneren Goldschicht.

Der Silberanteil in den Fassungen ist sehr variabel. Dabei kann anhand der pRFA-Daten nicht sicher bestimmt werden wo sich das Silber befindet. Es kann komplett in der Vergoldung enthalten sein, als vorangegangene Versilberung vorliegen, in einem möglichen Lot vorhanden sein oder eine Kupfer-Silberlegierung für die Fassungen selbst bilden. Eine Lösung kann die Charakterisierung des Schichtaufbaus der Vergoldung mit LA-ICP-MS liefern. Im nächsten Kapitel 3.3.3 wird anhand der LA-ICP-MS-Daten vorgestellt, dass die gemessenen Fassungen aus reinem Kupfer sind, dementsprechend kann die letzte These bereits widerlegt werden.

Für die Messungen mit LA-ICP-MS wurden die Parameter aus Kapitel 2.3 eingehalten. Die Ablationsprofile sind in den Abbildungen 3.40 bis 3.41 zu erkennen. Dort sind die Signale der verschiedenen Elemente gegen die Ablationszeit aufgetragen. Die Gehalte von Silber und Gold sind an der linken Y-Achse auf Grundlage der Kalibrierung durch mitgemessene Goldstandards aufgetragen. Diese Angaben dürfen jedoch maximal als semiquantitativ betrachtet werden, da sich die gemessenen Gehalte weit außerhalb des optimalen Arbeitsbereiches der LA-ICP-MS befinden. Für Quecksilber kann nur die auf der rechten Y-Achse aufgetragene Intensität zur Bewertung herangezogen werden, da dieses Element im Standard nicht zertifiziert ist.

Der Signalverlauf ist recht komplex, denn einerseits entstehen bei den Herstellungstemperaturen Mischungen verschiedener Legierungen und Amalgame die ineinander übergehen. Andererseits zeigt das Signal bei LA-ICP-MS-Messungen ein Abklingverhalten, sodass das Messsignal trotz vollständigem Abtrag des Schichtmaterials nicht sofort auf den typischen Untergrundwert abfällt. Die Verläufe sind variabler als die einfacher zu interpretierende Vergoldungsschichten des Gereon-Armreliquiars (Kapitel 3.2.3 Abbildung 3.34).

Die Laserablationsprofile der Grundkörper aller Scheibenkreuze sind in Abbildung 3.40 vorgestellt. Dabei fehlt ein erkennbares Silbersignal. Das bestätigt das Ergebnis der pRFA, nach dem die Vergoldung auf den Grundkörpern sehr arm an Silber, und damit wahrscheinlich geläutert ist. Dieses Grundgerüst

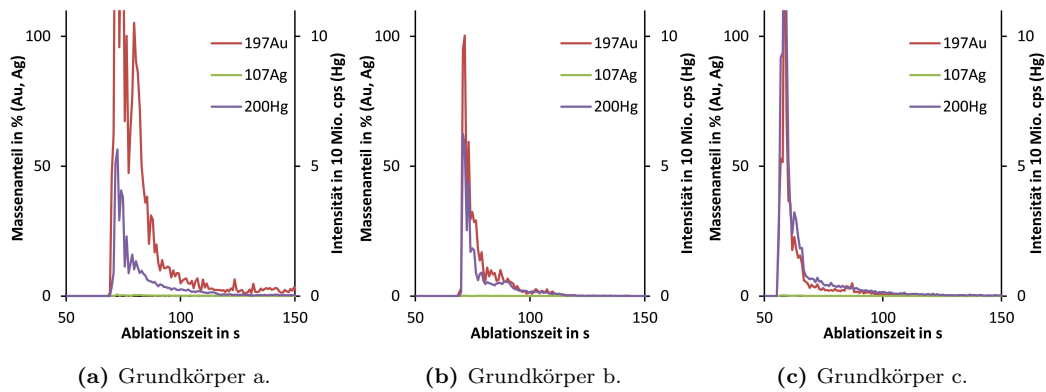


Abb. 3.40: LA-ICP-MS-Signalverläufe an drei verschiedenen Positionen auf den Grundplatten der Scheibenkreuze a, b, c.

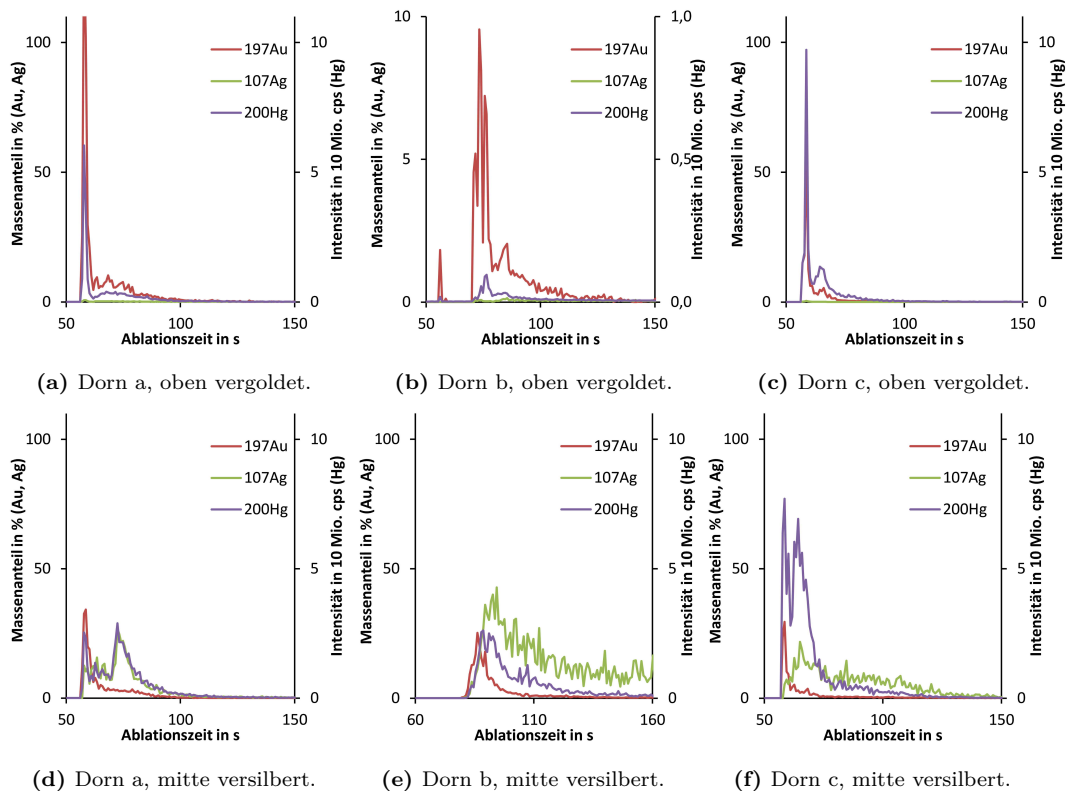


Abb. 3.41: LA-ICP-MS-Signalverläufe an sechs verschiedenen Positionen auf den unten als Haltevorrichtung angebrachten Dornen der Scheibenkreuze a, b, c.

bildet die flache, runde, ziselierte und gravierte Scheibe auf der Fassungen und Filigran angebracht sind. Der unten befestigte Dorn kann in eine Haltevorrichtung gesteckt werden um das Scheibenkreuz aufrecht zu platzieren. Dessen Oberfläche wurde wahrscheinlich auf Grund der Benutzung über die Jahre stark beansprucht, immerhin wurde der Dorn am Scheibenkreuz a mit einer Lötung repariert.

Die Laserablationsprofile für die Dorne der drei Scheibenkreuze (Abbildung 3.41) zeigen jedoch unterschiedliche Ablationsprofile für die vermessenen Elemente und deuten auf eher unterschiedliche Oberflächenveredelungen hin. Im oberen Teil sind sie ähnlich wie der Grundkörper mit silberarmem Gold feuervergoldet (Abbildungen 3.41a bis 3.41c). In der Mitte der Dorne finden sich einige Punkte, die auf eine Feuerversilberung hindeuten, da sich das Quecksilber- mit dem Silbersignal ansatzweise deckt (Abbildungen 3.41d bis 3.41f). Die vergoldeten und versilberten Bereiche überlappen sich optisch kaum. Der überwiegende Teil der Oberflächen zeigt nur geringe Veredelungsspuren. Diese Messpunkte auf reinem Kupfer werden deshalb im Anhang mit weiteren Laserablationsprofilen in den Abbildungen A.54 bis A.56 vorgestellt.

Das mit pRFA detektierte Silber an Fassungen und Filigran kann mit den Tiefenprofilen in der Abbildungssammlung 3.42 näher charakterisiert werden. Dessen Verlauf unterscheidet sich in den Einzelteilen und zeigt damit verschiedene Aspekte der Verarbeitungstechnologie.

Erstens folgt das Silber dem Gold vollständig bei der Lilienfassung auf Scheibenkreuz a in Abbildung 3.42a und der Zackenfassung auf Scheibenkreuz b in Abbildung 3.42e. In diesen Fällen ist die Verwendung eines stark silberhaltigen Goldes wahrscheinlich.

Zweitens zeigen eine Lilienfassung und eine Zackenfassung auf Scheibenkreuz b nur einen minimalen Silberanteil (Abbildungen 3.42b und 3.42f). Das steht im Einklang mit der Vergoldung des Grundkörpers.

Drittens startet das Silbersignal bei zwei Zackenfassungen auf Scheibenkreuz a versetzt zum Gold in den Abbildungen 3.42c und 3.42d. Dieser Verlauf könnte mit einer Silberschicht unter der Vergoldung erklärt werden.

Angesichts der über 300 Fassungen auf den Scheibenkreuzen bilden diese sechs Messungen nur eine erste Einschätzung. Die Divergenz der Daten zeigt bereits jetzt eine komplizierte Objektgeschichte. Einzelne Fassungen könnten repariert, ausgetauscht, gelötet, mehrfach vergoldet und versilbert worden sein. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den später vorgestellten Mikroskopaufnahmen in Abbildung 3.47, nach denen einige Fassungen beim Austausch von Steinen beschädigt und wohl repariert wurden.

Viertens zeigt der Verlauf der Laserablation auf dem Filigran in den Abbildungen 3.42g bis 3.42j einen deutlichen Silberanteil bis tief in das Kupfer-

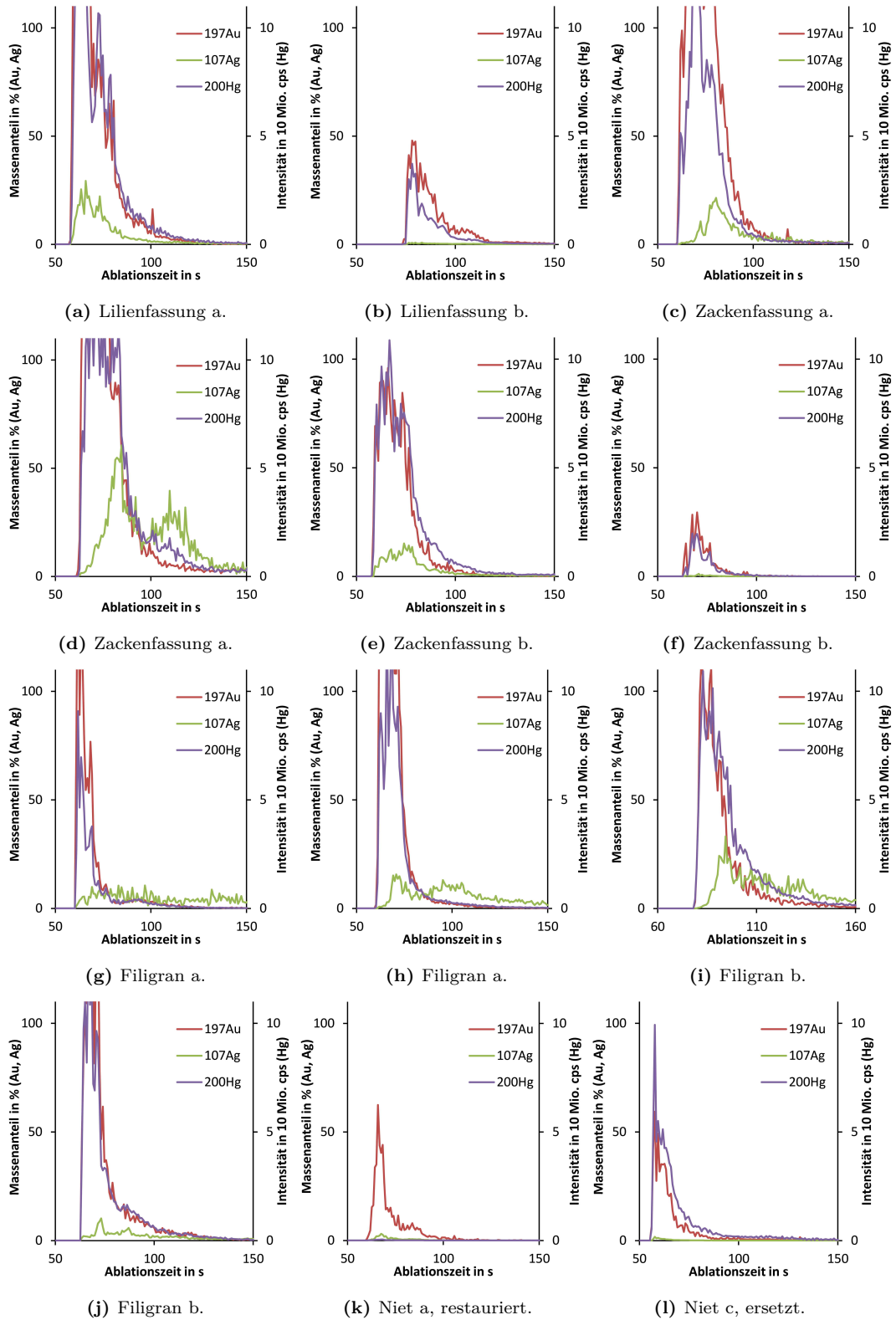


Abb. 3.42: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Verzerrungen der Scheibenkreuze a, b, c.

grundmaterial. Das Silbersignal startet stets versetzt zum Goldsignal, bleibt dann aber länger auf einem mehr oder weniger konstanten Wert. Eine einzelne Silberschicht würde ein hohes und kurzes Signal liefern, hier scheint das Silber sich als Kontaktlegierung mit der Kupferoberfläche verbunden zu haben. Dies kann bei einer Lötung passieren, da dort deutlich höhere Temperaturen als bei der Feuervergoldung, bzw. -versilberung auftreten.

Fünftens ist die Oberfläche der Niete meist abgerieben. Zwei erkennbare Vergoldungen geben weitere Details der Restaurierungsgeschichte preis. Abbildung 3.42k zeigt die Messung auf einem Niet des Scheibenkreuzes a. Eine kleine Stelle wurde restauriert, wobei die originalen Kupferniete wiederverwendet wurden (Abbildungen 3.45 und 3.46 im nächsten Kapitel 3.3.3). Das deutliche Goldsignal geht mit einem kleinen Silber- und keinem Quecksilbersignal einher. Das Ausbleiben eines Quecksilbersignals widerlegt eine Feuervergoldung und Silber ist unüblich bei elektrolytischen Vergoldungen. Eine Blattvergoldung ist hier die wahrscheinlichste Alternative.

Die gemessenen Niete auf Scheibenkreuz c sind nach den später vorgestellten Daten sicher deutlich jünger als das Scheibenkreuz. Der Laserablationsverlauf in Abbildung 3.42l zeigen deutliche Gold- und Quecksilbersignale und ein kleines Silbersignal. Diese offensichtliche Feuervergoldung unterscheidet sich von allen anderen Messstellen durch einen höheren Silberanteil als bei den Grundkörpern, aber einen kleineren als bei den Fassungen. Damit ist wahrscheinlich eine weitere Vergoldungsart identifiziert.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass verschiedene Vergoldungstechniken auf den Scheibenkreuzen vorkommen. Sie zeigen viele Parallelen zwischen den drei Objekten. Zum Beispiel zählt die silberfreie, großflächige Vergoldung auf den Grundkörpern zu dem hochwertigsten Part der Kunstwerke. Fassungen, Filigran, Dorne und Niete sind auf unterschiedlichste Arten vergoldet worden, die nur zum Teil herstellungszeitlich erklärt werden können.

3.3.3 Spurenelemente im Kupfer

Mithilfe der LA-ICP-MS wurden die Spurenelemente in den kupfernen Bestandteilen der Scheibenkreuze gemessen. Es wurden die Laserparameter aus Kapitel 2.3 eingehalten. Für eine erste Einschätzung der Elementverteilung im Kupfer ist der Ablationsverlauf von Silber, Nickel und Arsen in Abbildung 3.43 und der Ablationsverlauf von Antimon, Blei und Bismut in Abbildung 3.44 dargestellt. Die Elementgehalte wurden mit dem zertifizierten Referenzmaterial BAM-376 quantifiziert und gegen die Ablationstiefe. Die Ablationstiefe ist mit den Voruntersuchungen in Kapitel 3.1.9 grob abgeschätzt.

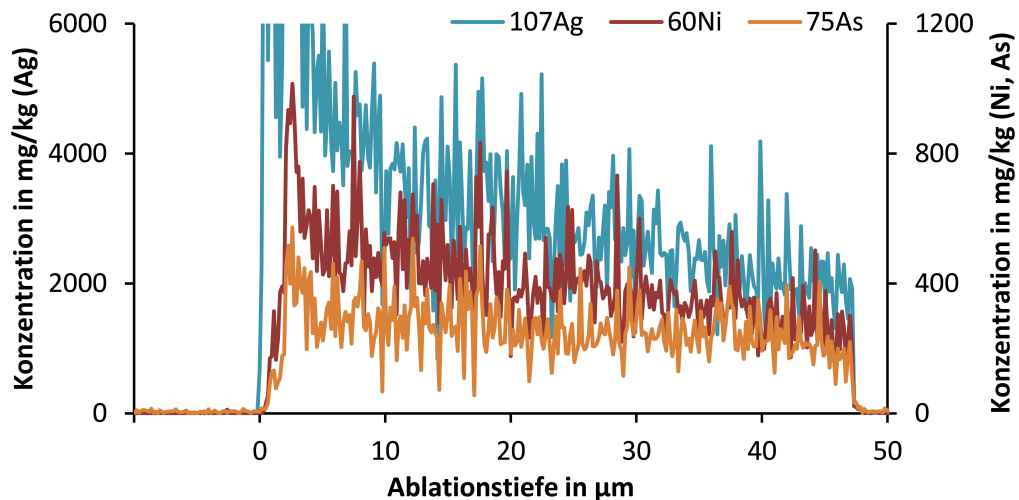


Abb. 3.43: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Nickel, Arsen und Silber bei einem Messpunkt auf dem Grundkörper des Scheibenkreuzes a.

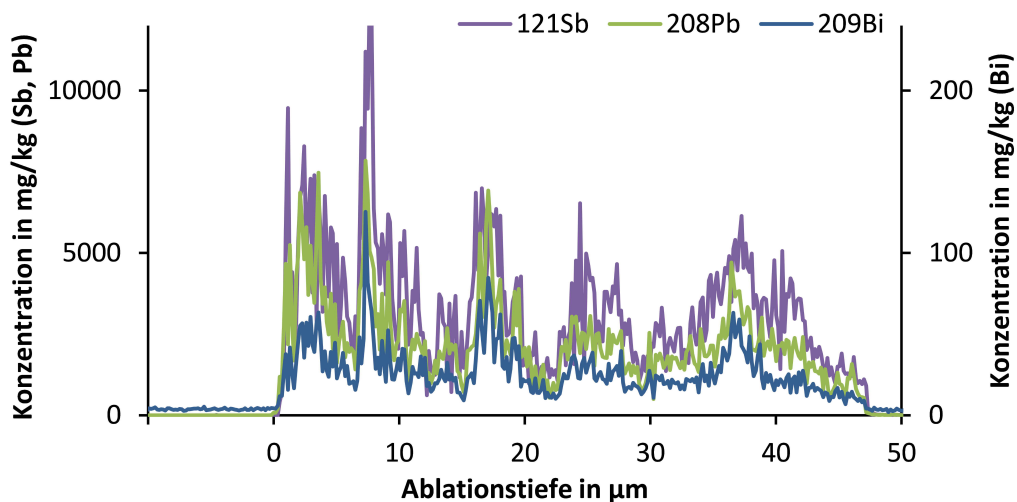


Abb. 3.44: LA-ICP-MS-Signalverläufe von Antimon, Blei und Bismut bei einem Messpunkt auf dem Grundkörper des Scheibenkreuzes a.

Die Signale von Nickel, Arsen und Silber pendeln sich nach einer kurzen Startphase auf ein gleichmäßiges Niveau ein. Die Elemente sind homogen im Kupfer verteilt und können gut quantifiziert werden. Dagegen weisen Antimon, Blei und Bismut über den ganzen Ablationsverlauf in Abbildung 3.44 starke Signalunterschiede auf, auch wenn die Intensitätsverläufe der drei Elemente sehr ähnlich sind. Dies ist ein Hinweis auf die Entmischung dieser Spuren aus der Matrix in die Korngrenzen. Ein solcher Vorgang tritt auf, wenn die Schmelze ausreichend Zeit zum Abkühlen hat und nicht abgeschreckt wird. Die Quantifizierung dieser Elemente ist mit einer größeren Unsicherheit behaftet, als bei den homogen im Metall verteilten Elementen, da je nach Messpunkt mehr oder weniger Korngrenzen vorlagen. Aufgrund der augenscheinlich gleichartigen Intensitätsverläufe der drei Elemente in diesen entmischten Phasen können die Verhältnisse zwischen ihnen wiederum genauso aussagekräftig wie die Verhältnisse von Silber, Nickel und Arsen sein.

Diese sechs Elemente nehmen die höchsten Gewichtsanteile unter den Spuren bei allen Analysen der Scheibenkreuze ein, erreichen jedoch gemeinsam selten einen Gehalt von über 1 %. Die genauen Werte sind im Anhang in Tabelle A.8 zu finden. Bis auf drei restauratorisch ersetzte Einzelteile aus Messing mit einem Zinkgehalt um 20 %, wurde nur reines Kupfer gemessen. Dabei konnten einige Punkte nicht ausgewertet werden, wenn die Vergoldung zu dick war. Die quantitative Auswertung der Messungen ergab einen Kupferfeingehalt von $99,3 \pm 0,3$ % bei den Scheibenkreuzen.

Darüber hinaus fallen die fünf gemessenen Niete auf dem Scheibenkreuz c mit einer besonders hohen Reinheit von $99,98 \pm 0,01$ % auf. Der Kupfergehalt wurde durch Subtraktion der relevanten Spuren von 100 % berechnet. Diese Reinheit wird im Mittelalter wohl kaum erreicht worden sein und könnte damit eher eine historische Restaurierung identifizieren. Geringe Unterschiede in der Vergoldung der Niete (siehe Kapitel 3.3.2) unterstreichen diese Aussage. Eine Veränderung der Oberfläche durch Ätzung oder Korrosion ist unwahrscheinlich, da sich in diesem Fall das edlere Silber angereichert hätte. Aber dieses ist im Vergleich zu den anderen Analysen der Scheibenkreuze um den Faktor zehn niedriger. Der ermittelte Gehalt von rund $100 \frac{mg}{kg}$ kann in elektrolytisch hergestelltem Kupfer erst ab 1865 erwartet werden [38, 137].

Die Ähnlichkeit in Reinheit und Verteilung der Elemente im Kupfer lässt ei-

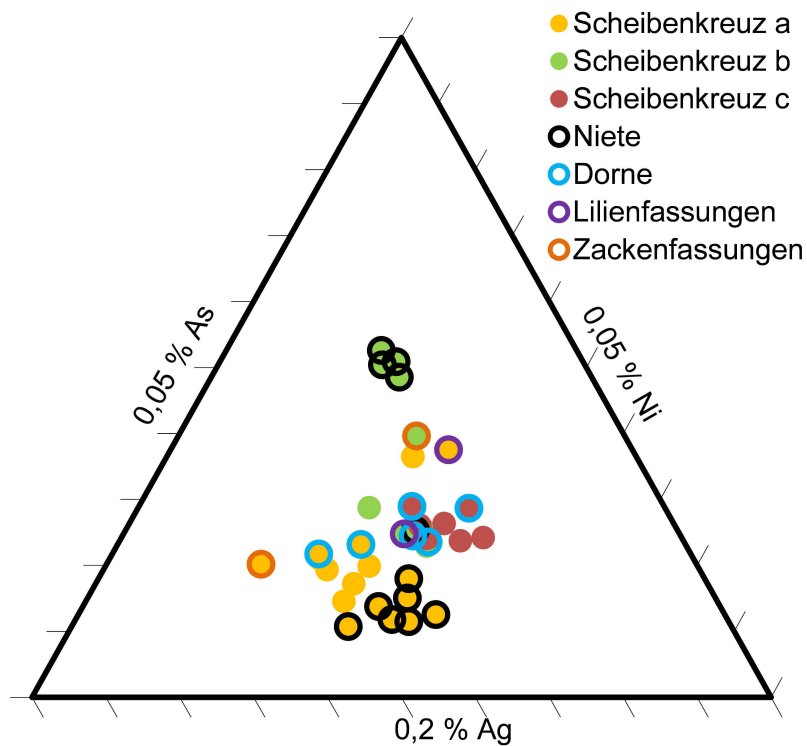


Abb. 3.45: Mit LA-ICP-MS gemessenen Spurenelementanteile der drei Scheibenkreuze. Die Verhältnisse von Silber, Nickel und Arsen. Einzelteile der Objekte sind umrandet.

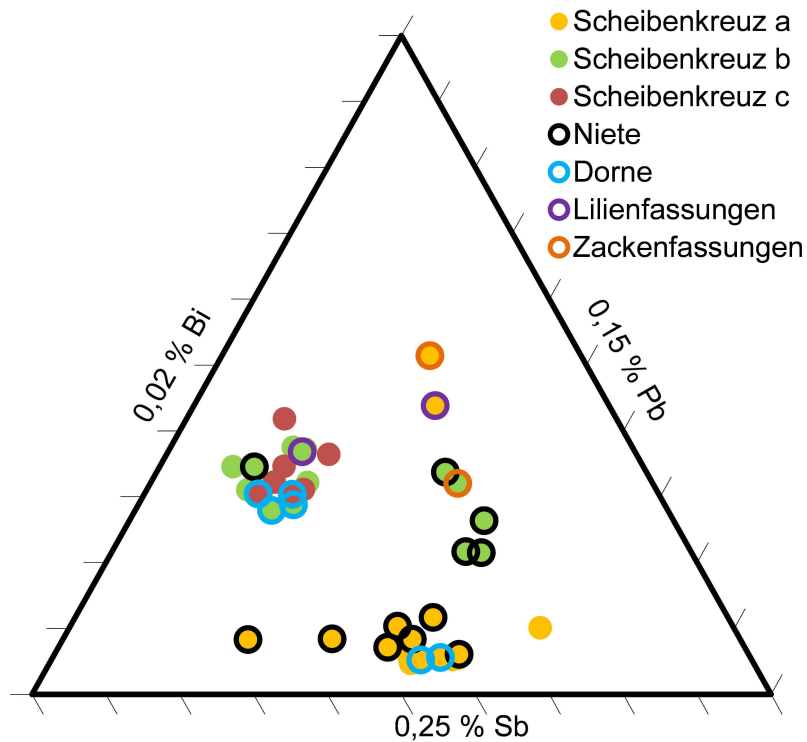


Abb. 3.46: Mit LA-ICP-MS gemessenen Spurenelementanteile der drei Scheibenkreuze. Die Verhältnisse von Antimon, Blei und Bismut. Einzelteile der Objekte sind umrandet.

ne Gegenüberstellung der Elemente Silber, Nickel und Arsen in Abbildung 3.45 und Antimon, Blei und Bismut in Abbildung 3.46 in Dreiecksdiagrammen sinnvoll erscheinen. Wie bereits in der Theorie diskutiert lassen sich so nur bereits sehr ähnliche Elementgehalte bei gleicher Matrix vergleichen. Die Ergebnisse der Messing- und Nietmessungen sind deshalb ausgeklammert, da sie sonst zu Missverständnissen führen könnten. Die Prozentangaben auf den Achsen soll eine Vorstellung über die Größenordnung vermitteln, ist aber nicht als absolut oder gar linear skaliert zu verstehen.

Die Messungen auf den Grundkörpern sind einfarbig, ohne Rand markiert und bilden die Diskussionsgrundlage. Die zu den jeweiligen Scheibenkreuzen gehörenden, zusätzlich untersuchten Einzelteile sind mit Umrandungen gekennzeichnet. Beim großen Scheibenkreuz a bilden die Messdaten vom Grundkörper und Dorn einen Schwerpunkt. Die dazugehörigen Niete lassen sich gerade noch im Datensatz und der gewählten Darstellung unterscheiden. Erstaunlich dabei ist, dass auch Niete einer modernen Restaurierung dabei sind. Sie sind chemisch identisch mit den anderen gemessenen Niete und ähnlich zum Grundmaterial bei diesem Objekt. Eine direkte Weiterverwendung der alten Niete ist damit wahrscheinlich.

Der Grundkörper des Scheibenkreuzes b bildet eine Punktwolke mit dem dazugehörigen Dorn, einer Lilienfassung und einem von fünf Niete. Gleichzeitig sind die Daten deckungsgleich mit dem Grundkörper des anderen kleinen Scheibenkreuzes c und dessen Dorn. Die Verwendung einer gemeinsamen Schmelzcharge ist hier wahrscheinlich. Das heißt die beiden kleinen Scheibenkreuze sind in einem Herstellungsprozess produziert worden, wobei ein Großteil des Materials in einem Ansatz geschmolzen und gegossen wurde.

Darüber hinaus treten die vier weiteren Niete des Scheibenkreuzes b als gemeinsame Punkte auf und identifizieren damit eine weitere Charge. Die drei restlichen Fassungen der Scheibenkreuze a und b verteilen sich als Einzelpunkte in den Diagrammen und unterstreichen damit, dass die Einzelteile der Objekte nacheinander in unterschiedlichen Chargen geschmolzen wurden. Der Antimonanteil im Bereich von $0,25 \pm 0,12 \%$ ist ein kleiner Hinweis auf die Verwendung von Fahlerzen für die Herstellung des Kupfers. Dies kommt im Rammelsberg, aber auch in vielen anderen Lagerstätten vor. Fahlerze enthalten häufig höhere Anteile an Arsen, Antimon und/oder Blei [21, S. 99].

Gleichzeitig kann damit eine häufige Wiedereinschmelzung und damit Recycling vernachlässigt werden, da dieses flüchtige Element sonst ausgedampft wäre. Dies wird durch das Fehlen erhöhter Zink- und Zinngehalte bei Nachweisgrenzen von deutlich unter 0,01 % unterstrichen. Diese Elemente sollten sich beim Recycling von gebrauchtem Kupfer wiederfinden lassen, da sich immer auch Bronzen, Messinge und weitere Legierungen des Kupfers in der Schmelze befinden können. Der Bleigehalt von durchschnittlich $0,14 \pm 0,09$ % könnte durch die Kupellation eines Schwarzkupfers erreicht worden sein. Dabei wären höhere Gehalte an Silber in die Bleifraktion übergegangen, was mit einem mittleren Silbergehalt von $0,21 \pm 0,16$ % konform ginge.

Unter dem Strich ließen sich damit Spuren einzelner Arbeitsschritte zur Herstellung dieser Scheibenkreuze mithilfe der Analytik erforschen. Die Ergebnisse reihen sich in das heutige Verständnis über die mittelalterliche Handwerkskunst ein, welches ein Bild von präzise arbeitenden Spezialisten zeichnet.

3.3.4 Schmucksteine

In den kupfernen, vergoldeten Fassungen sind zahlreiche (Halb-)Edelsteine und Glassteine eingesetzt, die es zu charakterisieren gilt. Ein erster Schritt sind die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 3.47. Dort scheint an einigen Stellen die Kupferfarbe durch. Auffällig ist außerdem die Passform der Fassungen. Diese stimmt auf allen drei Scheibenkreuzen häufig nicht mit der Form des jeweiligen Schmucksteins überein.

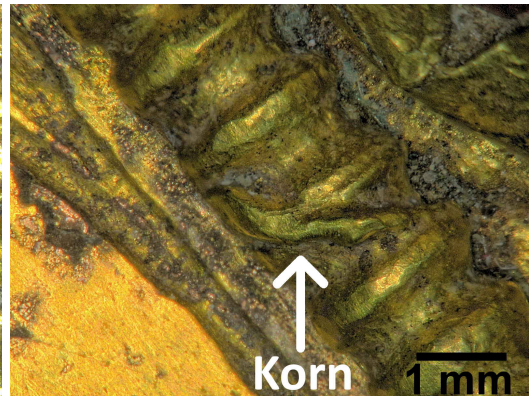
So ist der rosettenartige Schmuckstein 2.13 auf Scheibenkreuz b in Abbildung 3.47e in eine ovale Fassung gesetzt und mit einer Art Kit befestigt. Abbildung 3.47f zeigt eine offensichtlich verbogene Fassung, an der zwei Zacken fehlen. Sie bleibt trotzdem zu groß für den Schmuckstein 6.7 auf Scheibenkreuz c. Ferner ist die Fassung auf dem Scheibenkreuz a in Abbildung 3.47a zu groß für den Schmuckstein 4.10. Andererseits sitzt der Bergkristall 4.13 in einer intakten und passenden Lilienfassung auf dem Scheibenkreuz a in Abbildung 3.47c. Dies gilt aber nicht für den gebrochenen Bergkristall 7.12 auf dem Scheibenkreuz b in Abbildung 3.47d. Dort zeigen sich eine Abnutzung der Vergoldung und auch leichte Anzeichen für eine Verformung der einzelnen Lilien der Fassung, wobei die Passform hier ebenfalls gegeben ist.

Unabhängig von den Fassungen gibt Abbildung 3.47b einen kleinen Eindruck von der Herstellungstechnik. Quer über das Filigran verläuft eine Linie unter der Vergoldung. Hier wurde eine Art Span (im Goldschmiedehandwerk Korn genannt) aus der Grundplatte zur Befestigung des Filigrans verwendet. Dieses Korn wurde aus dem Kupfer geätzt um es über das Filigran zu biegen. Vermutlich konnte dadurch auf eine Lötung verzichtet werden und das Filigran durch die Verquickung mit dem Quecksilber bei der Vergoldung befestigt werden. Solche Körner finden sich an vielen Stellen der drei Scheibenkreuze.

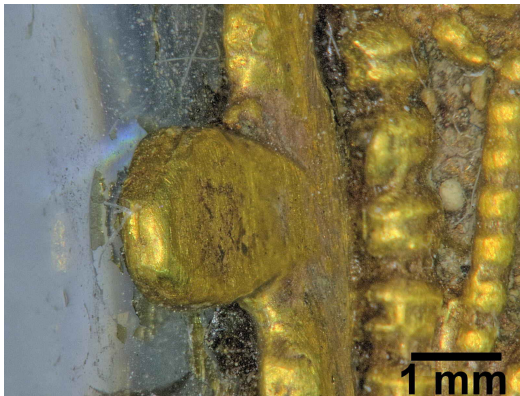
Während diese Spuren sicher die Technologie der ersten Herstellung verkörpern und auch die Fassungen eher in die Herstellungszeit fallen, sind die Schmucksteine wohl zum Teil ausgewechselt. Nichtsdestotrotz hilft ein Überblick die Qualität der Schmucksteine abzuschätzen [138]. Dazu sind die Messdaten der Spuren-pRFA auf den Konstruktionszeichnungen in den Abbildungen 3.48, 3.51 und 3.52 interpretiert. Drei großen Gruppen bilden Schmucksteine auf Quarz-, Calcium- und Glasbasis auf allen Scheibenkreuzen.



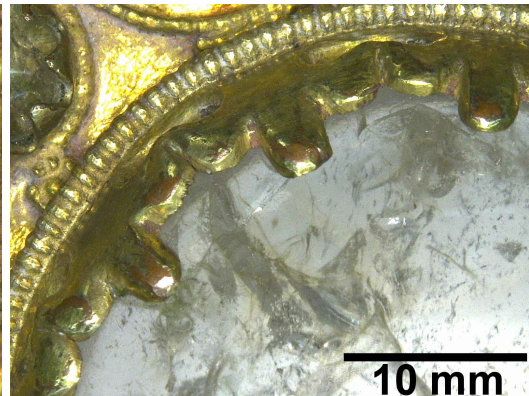
(a) Schmuckstein DS27a 4.10.



(b) Bei Schmuckstein DS27a 4.10.



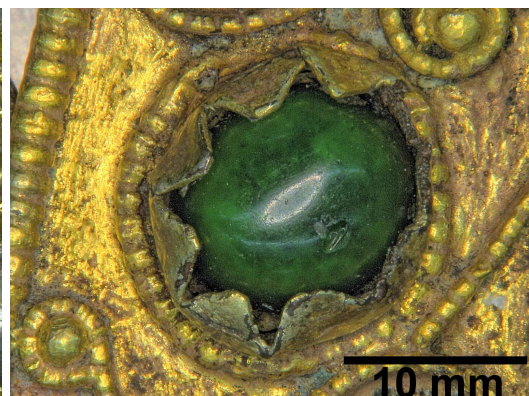
(c) Schmuckstein DS27a 4.13.



(d) Schmuckstein DS27b 7.12.



(e) Schmuckstein DS27b 2.13.



(f) Schmuckstein DS27c 6.7.

Abb. 3.47: Mikroskopaufnahmen der Fassungen an den drei Scheibenkreuzen.

Scheibenkreuz a Angefangen mit dem großen Scheibenkreuz a lassen sich die 25 mittelgroßen und großen Bergkristalle am einfachsten anhand des starken Siliziumsignals und der durchsichtigen Erscheinung identifizieren. Andere Quarz-Varianten treten bei diesem Objekt nicht auf.

Die Schmucksteine mit Calcium als Hauptbestandteil sind allen Erwartungen nach Calciumcarbonate in verschiedenen Modifikationen. Diese können weiter in die zwei Unterkategorien Calcit und seine verwandten Minerale, sowie Perlmutter eingeordnet werden. Letzteres wird aus der Schale von Mollusken (v.a. Muscheln) hergestellt und zeichnet sich durch ein buntes Schimmern aus. Dadurch lassen sie sich grob von Calciummineralen unterscheiden, worauf hier aber verzichtet wurde.

Die Soda-Kalk-Gläser zeichnen sich durch starke Signale von Silizium und Calcium aus. Ab einem Kaliumsignal von einem Viertel der Calciumintensität werden sie hier den Soda-Pottasche-Gläsern zugeordnet. Weiterhin ist ein Bleigehalt ab 10 % typisch für Bleiglas. Obwohl die Glaszusammensetzung nicht direkt farbgebend ist, zeigen die Glasperlen auf dem Scheibenkreuz a eine Verknüpfung zwischen Farbe und Glasart .

Die grünen Bleigläser unterscheiden sich deutlich von den blauen Soda-Kalk-Gläsern. Außerdem sind Glasperlen aus Soda-Pottasche-Glas weiß oder rot. Diese unterscheiden sich im Detail aber durch den etwa halben Calcium- und sechsfachen Eisenanteil bei den roten Perlen. Allgemein ist die Ursache der Farbe nicht immer sicher nachvollziehbar, da das Glas verschiedenste Spurenelemente enthält, die alle zum Färben geeignet sind. Außerdem gibt das wichtige Färbungsmittel Kupfer stets ein Signal aus den kupfernen Fassungen. Die 22 nicht gemessenen, winzigen Schmucksteine lassen sich auf Grund ihrer Optik wahrscheinlich komplett zu den weißen Perlen der Soda-Pottasche-Gläser zuordnen.

Eine gewollt symmetrische Anordnung der Gläser und (Halb-)Edelsteine ist in Abbildung 3.48 offensichtlich. Die Symmetrie wird nur durch eine blaue Alsengemme im zentralen Kreis und zwei blumenartige, neuzeitliche Glassteine in Abbildung 3.49 gestört. Dieses klare, rote Glas kann zwar grundlegend als Soda-Kalk-Glas bezeichnet werden, aber es hebt sich von den anderen Gläsern der Scheibenkreuze durch geringere Silizium- und Calciumgehalte sowie höhere Titan- und Bleigehalte ab. Zusätzlich treten für das Glas ungewöhnliche Kon-

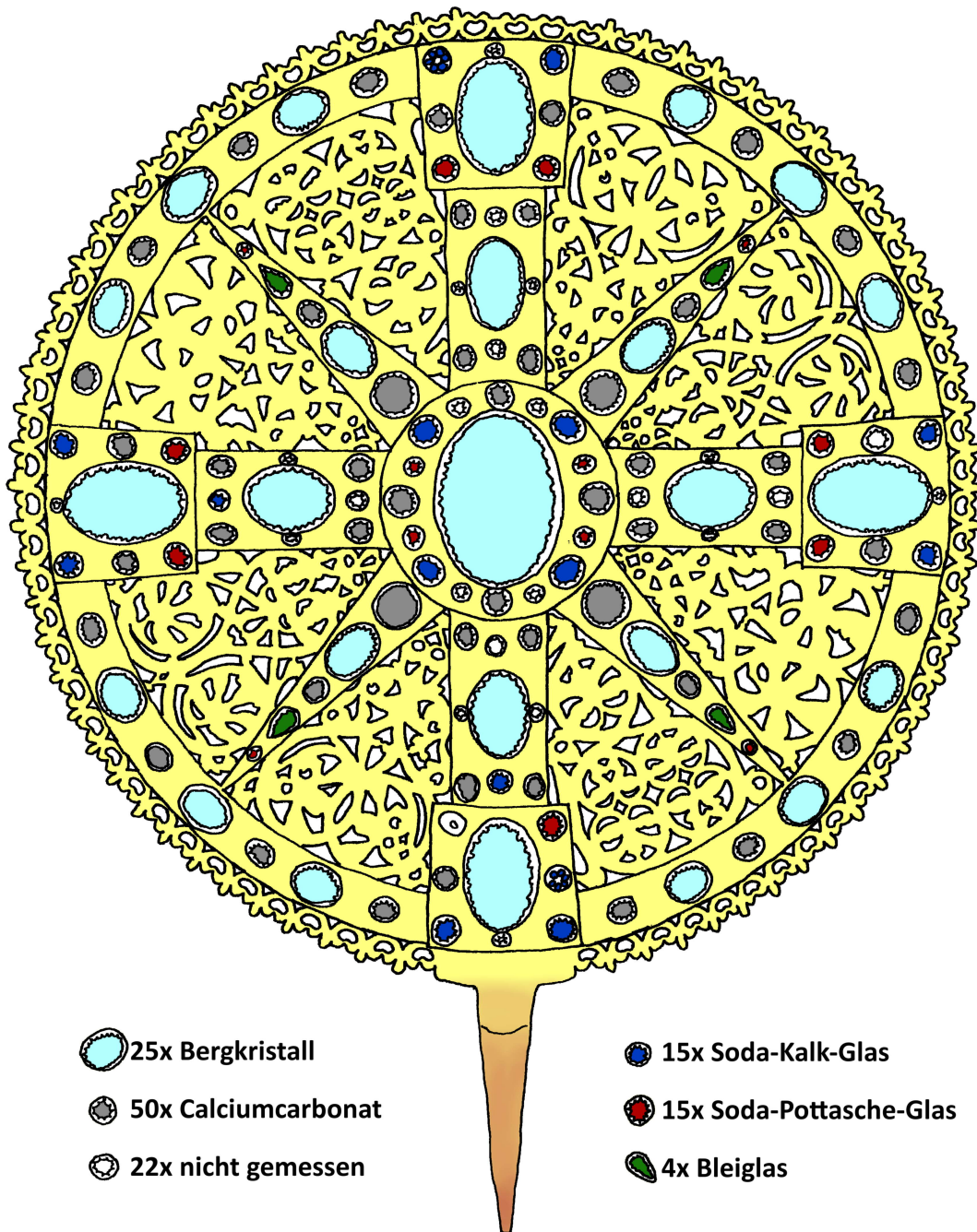


Abb. 3.48: Klassifizierung der Schmucksteine mithilfe der pRFA-Daten und optischer Begutachtung am großen Scheibenkreuz a.

taminationen von Chrom, Eisen und Zinn auf. Ob hier ein Eisennagel oder Zinnlot verwendet wurde lässt sich vielleicht in Zukunft mit orts aufgelöster Mikroanalytik erkennen. Chrom jedenfalls wurde erst nach seiner Entdeckung 1797 in Glas zur Grünfärbung eingesetzt [139, S. 136-137, 194]. Die zwei Blumenschmucksteine auf Scheibenkreuz a und eins auf Scheibenkreuz b lassen sich bei dem Informationsgehalt der hier eingesetzten Methode nicht eindeutig unterscheiden und dürften damit eine gemeinsame Restaurierungsmaßnahme markieren.



(a) DS27a 4.15



(b) DS27a 10.11



(c) DS27b 2.13

Abb. 3.49: Die blumenartige Schmucksteinanordnungen aus modernem Farbglass kommen auf den Scheibenkreuzen a und b vor und werden jeweils als ein Schmuckstein gewertet.

Scheibenkreuze b und c Die Interpretation der Messdaten sind in den Abbildungen 3.51 und 3.52 visualisiert. Die geringe Symmetrie der Schmucksteinarten ist ein weiteres Indiz für einen ausgiebigen Austausch von Steinen. Dabei wurde oft kaum auf Größe, Form und Farbe geachtet. Die auffälligsten Beispiele dafür sind die rötliche, flache Gemme DS27b10.4 (Abbildung 3.50a) mit Tiermotiv und der Amethyst DS27b8.4 (Abbildung 3.50b) mit rechteckigem Facettenschliff auf Scheibenkreuz b.

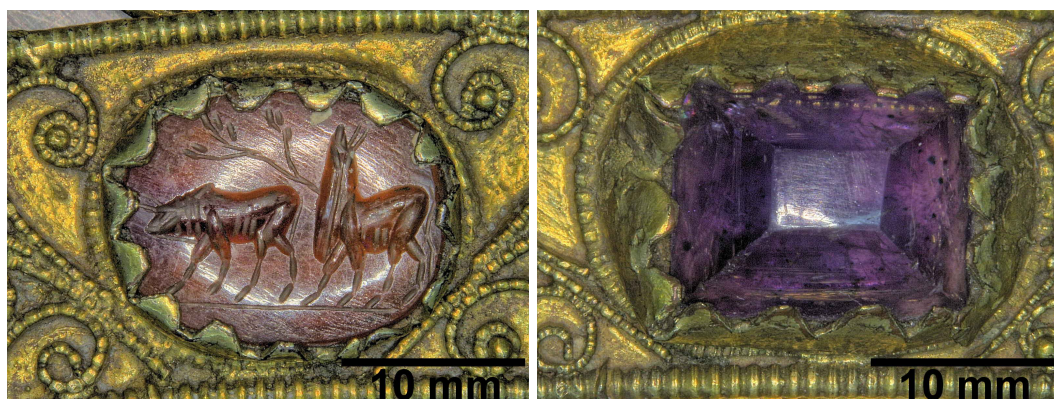
Symmetrisch sind einzig die neun großen Bergkristalle, die ein Kreuz formen. Angelehnt an das Scheibenkreuz a sollten 12 kleinere Bergkristalle im äußeren Kreis auf jeder zweiten Position vorkommen. Nur zwei auf Scheibenkreuz b und drei auf Scheibenkreuz c können auf den korrekten Positionen gezählt werden. In diesen Fassungen finden sich stattdessen oft unterschiedliche Quarz-Varietäten, die analytisch ausschließlich durch ein hohes Siliziumsignal bei den pRFA-Messungen gekennzeichnet sind. Die Quarz-Varietäten sind in den Abbildungen 3.51 und 3.52 orange markiert und könnten folgende Halbedelsteine sein: roter bis oranger Karneol, roter bis oranger Sarder, weißer Schneequarz, gelber Citrin, blauer Chalcedon, graubrauner Rauchquarz oder auch verfärbter Bergkristall.

Eine weitere, beim Scheibenkreuz a nicht auftretende Schmucksteinart sind einfache Silberkugeln. Diese sind bei beiden kleinen Scheibenkreuzen paarweise knapp außerhalb des inneren Kreises platziert und zeigen damit möglicherweise eine parallele Umarbeitung an. Eine genauere Untersuchung mit mikro-analytischen Methoden in der Zukunft könnte diese mögliche Restaurierungsaktion näher beleuchten.

Sowohl die Schmucksteine auf Calciumbasis als auch die Gläser sind recht unregelmäßig platziert. Die größeren Calciumcarbonate befinden sich oft auf Positionen, die früher von Bergkristallen hätten eingenommen werden können. Allerdings finden sich auch kleine Bergkristalle in Fassungen, die nicht kongruent zu der Verteilung auf dem großen Scheibenkreuz a sind. Welche Schmucksteine tatsächlich ausgetauscht worden sind, bleibt vorerst offen. Zumindest die großen Bergkristalle sind aber aufgrund der genauen Passform mit hoher Sicherheit original.

Die Untersuchung aller Fassungen mit dem Mikroskop könnte in Zukunft die getauschten Schmucksteine identifizieren. Schon mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass auch die Glasperlen nicht genau in die Fassungen passen. Nicht nur die Glasarten sind sehr variabel über die kleinen Scheibenkreuze verteilt, sondern auch die Farbe ergibt keine Symmetrie.

Neben den unsymmetrisch angeordneten Glasarten und Farben unterscheiden sich die kleinen Scheibenkreuze b und c auch vom großen Scheibenkreuz a durch die Verwendung unterschiedlicher Farben bei einer Glasarten. Bei Scheibenkreuz a trat jede der drei Glasarten auch nur in einer oder zwei Farben auf.



(a) DS27b 10.4

(b) DS27b 8.4

Abb. 3.50: Zwei von vielen Schmucksteinen die offensichtlich nicht zu den Fassungen passen in denen sie sitzen.

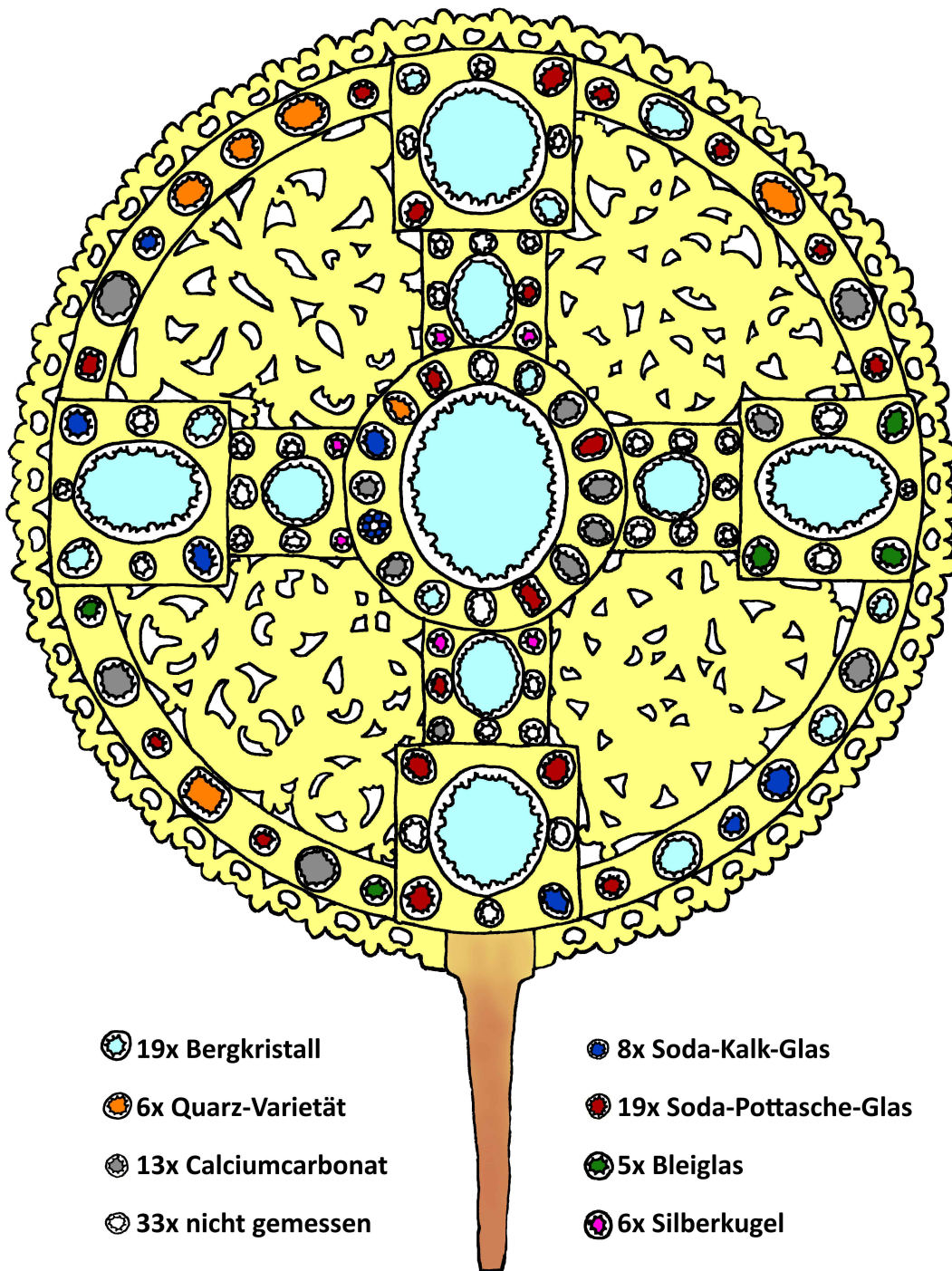


Abb. 3.51: Klassifizierung der Schmucksteine mithilfe der pRFA-Daten und optischer Begutachtung am Scheibenkreuz b mit gebrochenen Steinen.

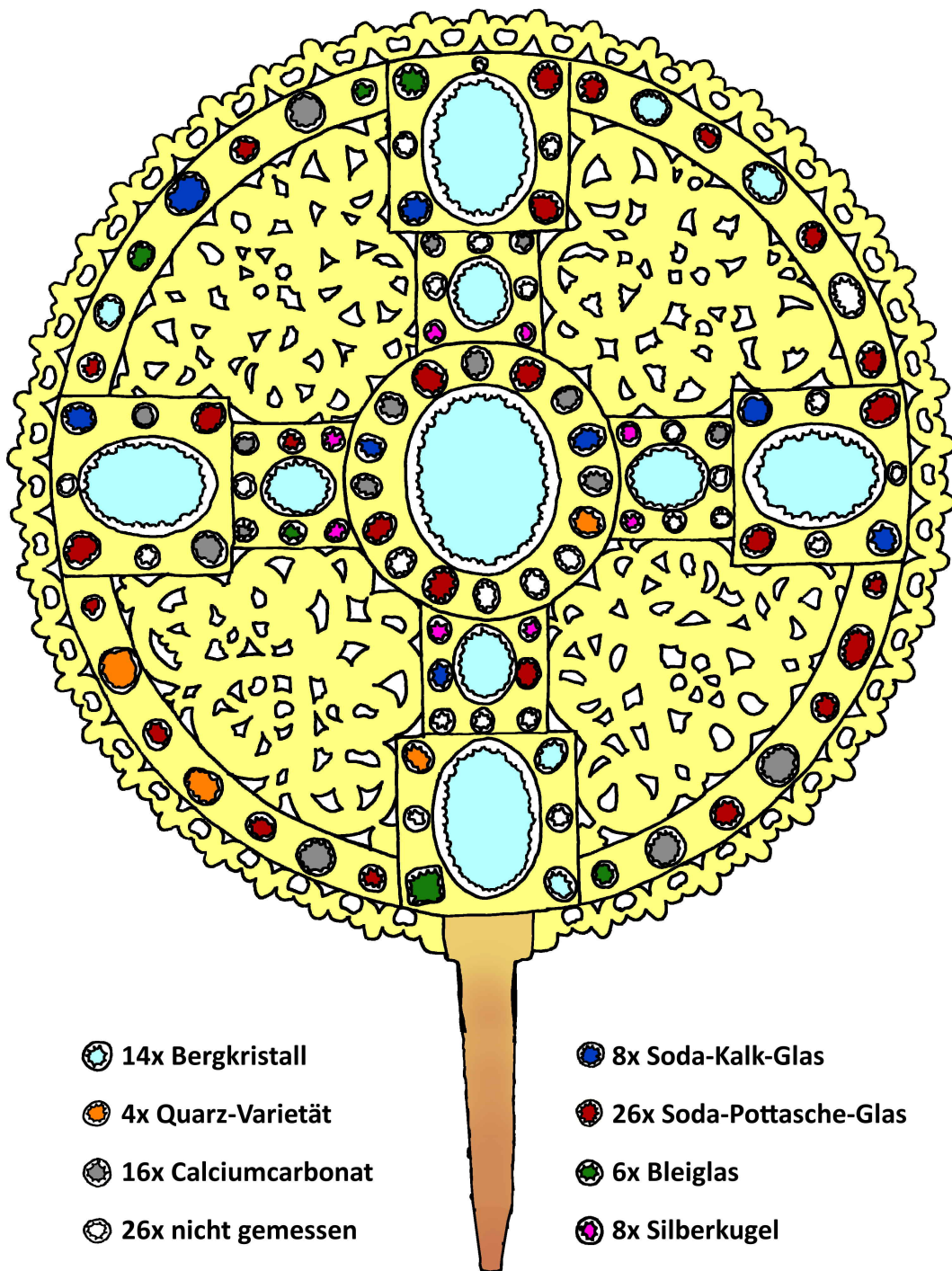


Abb. 3.52: Klassifizierung der Schmucksteine mithilfe der pRFA-Daten und optischer Begutachtung am Scheibenkreuz c mit gerippten Ranken.

Die Farbe der Gläser auf den kleinen Scheibenkreuzen b und c ist hier nicht einheitlich einer Glasart zugeordnet. Es treten blaue, rote, dunkle, klare, hellblaue und bunte Soda-Kalk-Gläser auf. Dazu sind rote, blaue, dunkle, olivgrüne, rosafarbene aber keine weiße Soda-Pottasche-Gläser dokumentiert. Zudem sind grüne, blaue und rote Bleigläser bei den kleinen Scheibenkreuzen vorhanden. Diese Fülle an Unterschieden zwischen großem und kleinen Scheibenkreuz zeigt wohl wie unterschiedlich deren Geschichte verlaufen ist, nachdem sie doch viele Parallelen bei der Herstellung erkennen lassen.

3.3.5 Kurzzusammenfassung

Die Grundkörper der Scheibenkreuze sind vom Dorn über die Scheibe und dem Kreuz in einem Stück sehr hochwertig gegossen worden. Die Vergoldung darauf ist aus geläutertem Gold mit der Feuervergoldung aufgebracht. Die Niete stammen aus einer anderen Schmelzcharge, oder sogar von einer jungen Restaurierung wie beim kleinen Scheibenkreuz c. Die Fassungen stammen teils aus anderen Chargen und sind mit anderen Goldsorten vergoldet. Sie scheinen mehrmals restauriert worden zu sein. Schließlich sind die Schmucksteine die sie halten zum großen Teil ausgetauscht. Die drei Scheibenkreuze zeigen ähnliche Spurenelementfingerabdrücke, sodass sie hochwahrscheinlich zusammen hergestellt wurden, die beiden kleinen Objekte sogar in einer Schmelzcharge.

3.4 Godehardschrein

Die analytischen Untersuchungen konzentrieren sich auf die verwendeten Metalle. Das sind beim Godehardschrein (GS) überwiegend dünne, einseitig vergoldete Bleche aus Silber und Kupfer. Diese wurden bei ersten Voruntersuchungen auf der vergoldeten Vorderseite mit der auf Metalle kalibrierten pRFA gemessen. Beim Auseinanderbauen des Schreins erweiterte sich die Messreihe auf die Rückseiten. Außerdem komplettieren Messungen der LFK auf der vergoldeten Seite die Untersuchungen vor Ort. Zudem konnten einige wenige Einzelteile und beim Restaurieren angefallene Proben im Labor mit LA-ICP-MS untersucht werden. Dabei wurden sowohl die ns-LA-ICP-QMS zur Spurenelementquantifizierung und Vergoldungscharakterisierung als auch die fs-LA-ICP-MCMS zur Bestimmung der Bleiisotopenverhältnisse eingesetzt.

Eine Gegenüberstellung der Inventarliste (elektronischer Anhang und [82]) mit den Messungen der pRFA zeigt, dass mehr als die Hälfte der 584 gelisteten Schreinteile gemessen wurden. Die nicht gemessenen Objekte beschränken sich auf Eisenmaterialien, Bleche aus der Restaurierung von 1971, Einzelteile des Kamms, Schriftstreifen hinter den Figuren und Fassungen. Besonders die beiden letztgenannten Gruppen versprechen spannende Ergebnisse für die Zukunft, sie waren jedoch für die in dieser Arbeit eingesetzte mobile Technik

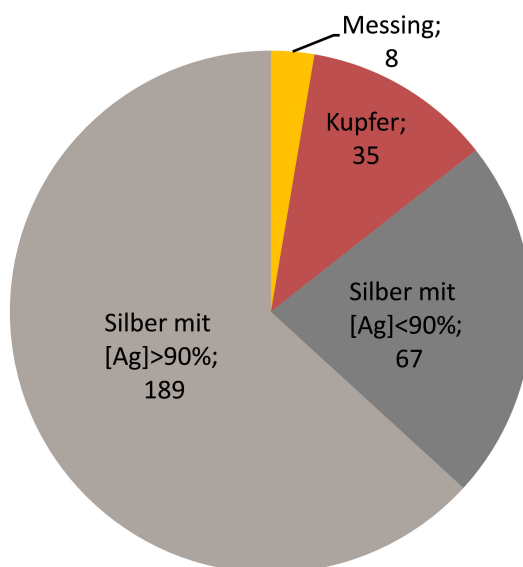


Abb. 3.53: Statistische Verteilung der eingesetzten Materialien am Godehardschrein.

nicht zugänglich. Die statistische Verteilung der eingesetzten Metalle in Abbildung 3.53 zeigt, dass Silber rein zahlenmäßig überwiegt. Abgesehen von den angesprochenen Objektgruppen ist der Schrein fast vollständig materialtechnisch kartiert. Damit können die Daten für eine tiefgreifende Interpretation der Herstellungstechnologie und Restaurierungsphasen verwendet werden.

3.4.1 Kupferbeschläge

Kupfer, als weit verbreitetes Metall, wurde beim Schrein nur wenig eingesetzt. Die 35 gemessenen Kupferteile besitzen nur geringe Mengen an Begleitelementen (siehe Abbildung 3.54) und sind deshalb nicht intentional legiert. Das Material ist gewiss nicht identisch, wie die Schwankungsbreite und Unregelmäßigkeit der Elementgehalte in der Kastengrafik (*Box-Whisker-Plot*) verdeutlichen. Jedoch reichen die Daten nicht aus um eindeutige Chargen zu identifizieren. Einzig die Streben 434 und 495 auf dem Dach des GS unterscheiden sich mit rund 0,1 % Nickel, 0,6 % Arsen und unter 0,1 % Blei vom Rest der Kupferobjekte und ähneln damit den Zierblechen F69 und F75 auf der Restaurierungsseite DS115.

Die untersuchten Kupferobjekte bilden insgesamt eine große Gruppe mit hohem Kupfergehalt und einige davon abweichende Sonderfälle. Eine Chargeneinordnung gelingt nicht, da abgesehen von Blei die Spurenelementgehalte im Kupfer oft nahe der NG der pRFA liegen. Daneben enthalten die Messingteile Überfangbügel 802, 806, 813, 817 auf der Unterseite des Schreins rund 10 % und die Basen und Kapitelle 529, 536, 530, 537 rund 20 % Zink.

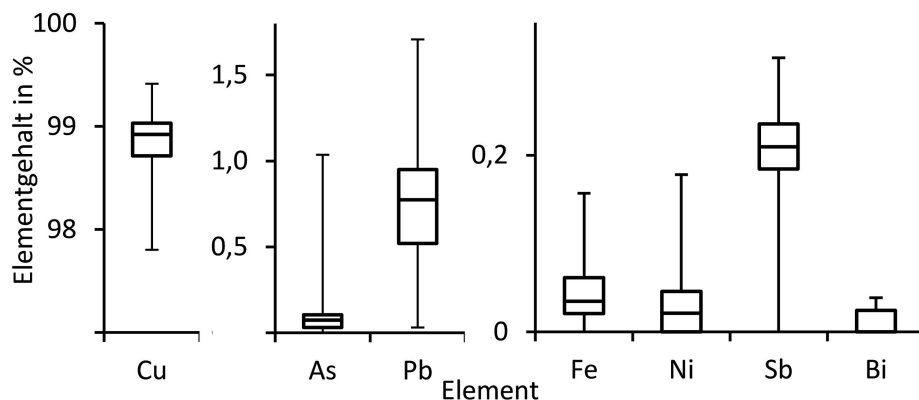


Abb. 3.54: Mittels pRFA gemessene Elementgehalte in den nicht-legierten Kupferteilen des Godehardschreins, dargestellt in einer Kastengrafik.

3.4.2 Silberbeschläge

Das Silber am GS enthält Kupfer, Gold, Blei und Bismut in Gehalten deutlich über der NG der verwendeten pRFA, sodass hier fünf Faktoren für eine Klasseneinteilung zur Verfügung stehen. Bei großen Unterschieden in der Zusammensetzung ist ein Vergleich von Silber, Kupfer und Blei schon ausreichend (Abbildung 3.55, angepasste Excelvorlage nach [124]).

Die Objekte wurden nach kunsthistorischer Auswertung in fünf Gruppen eingeteilt [82]. Die relativen Gehalte von Silber, Kupfer und Blei sind in dem Dreiecksdiagramm aufgetragen um verschiedene Gewichtsanteile vergleichen zu können. In der Regel weisen die originalen Einzelteile am Schrein die höchsten Silbergehalte auf. Teilweise vergleichbar dazu sind die Dachflächen. Diese können rein chemisch in zwei Gruppen mit geringfügig unterschiedlichem Kupfergehalt unterteilt werden, während sie aus kunsthistorischen Gesichtspunkten identisch sind.

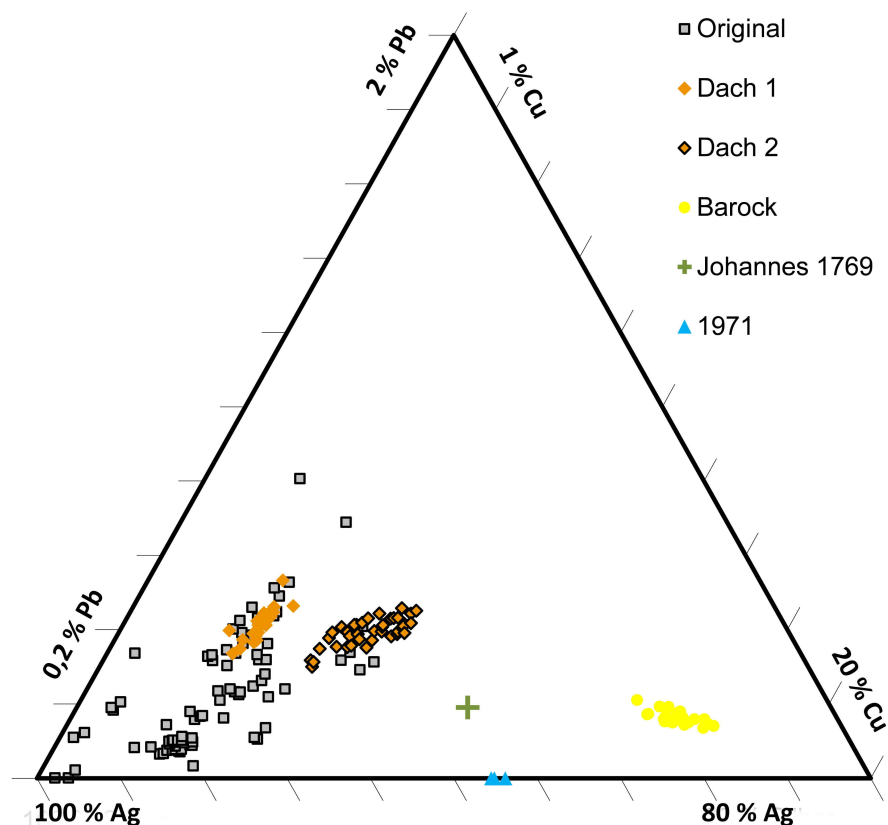


Abb. 3.55: Die mit pRFA an Silberblechen auf nicht-vergoldeten Stellen des Godehardschreins erhaltenen Gehalte von Silber, Kupfer und Blei.

Tab. 3.9: Gemittelte Massenanteile mit Standardabweichung der sechs Materialgruppen am Godehardschrein sowie des Erfurter Silberschatzes [140].

ZUORDNUNG	ELEMENTGEHALTE IN %				
	SILBER	KUPFER	GOLD	BLEI	BISMUT
ORIGINAL	97,8 ± 0,7	1,1 ± 0,5	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,15	0,2 ± 0,15
DACH 1	96,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,04	0,2 ± 0,04
DACH 2	95,3 ± 0,6	2,9 ± 0,5	1,2 ± 0,1	0,4 ± 0,06	0,2 ± 0,03
BAROCK	83,5 ± 1,8	16,0 ± 1,7	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,03	0,05 ± 0,02
JOHANNES 1767/69	94,6 ± 1,1	5,1 ± 1,0	0,1 ± 0,03	0,2 ± 0,03	n.d.
1971	94,4 ± 0,3	5,6 ± 0,3	n.d.	n.d.	n.d.
ERFURTER SILBERSCHATZ	95,1 ± 2,6	3,2 ± 2,3	0,9 ± 0,5	0,6 ± 0,41	n.d.

Einen niedrigeren Feingehalt, aber dafür keine detektierbaren Spuren an Blei und Bismut haben die 1971 verwendeten Silberbleche von der Restaurierung durch Jüttner. Die niedrigsten Feingehalte haben die Bleche mit kunsthistorischer Zuordnung ins Barock. Alleinstehend findet sich die Johannesfigur aus dem Jahre 1769 wieder. Dem Stempel nach zu urteilen wurde Sie von Ignaz Caspar Berthold 1767/69 in Augsburg geschaffen. Die Zusammensetzung der Legierung überschneidet sich mit keinem anderen Einzelteil.

Die kunsthistorische Einteilung unterscheiden sich kaum von der chemischen. Die wenigen Korrekturen zeigen, dass mit kunsthistorischem Sachverstand schon aus der optischen Begutachtung eine zu 99 % richtige Zuordnung möglich ist. Die Überprüfung ist sinnvoll, aber nicht der einzige Vorteil der systematischen Untersuchung mit der pRFA. Das Wissen um die tatsächlich eingesetzten Materialien erlaubt es, mehr über das Metallhandwerk jener Zeit auszusagen. Mit den genauen Messungen auf nicht vergoldeten Stellen ist die gerade sichtbar gewordene Gruppenbildung in Tabelle 3.9 quantifiziert.

Die originalen Bleche und die erste Dachgruppe (Original, Dach 1 in Tabelle 3.9) sind mit Silbergehalten von $97,8 \pm 0,7$ und $96,7 \pm 0,2$ % für damalige Zeiten sehr rein. Auch die zweite Dachgruppe weist einen hohen Feingehalt von $95,3 \pm 0,6$ % auf, der im Mittelalter typisch war, wie die Ergebnisse der Erfurter Silberschatzes [140] zeigen. Die Barock-Typen lassen sich in Gänze mit einem Feingehalt von 12 bis 14 Lot verknüpfen, das entspricht 75,0 bis 87,5 % Silber. Die geringe Standardabweichung deutet auf einen gewollt eingestellten Feingehalt der Legierung hin, vermutlich 13 Lot, also um 81,25 %. Die neue Johannesfigur kann eher einer 15 Lot Silberlegierung zugeordnet werden, das entspricht 93,75 % Silber.

Bei den neuesten Blechen (1971 in Tabelle 3.9) dürfte es sich um Sterlingsilber mit einem Feingehalt von 92,5 % handeln. Das Material wurde bei der Produktion oberflächlich veredelt um Glanz und Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Die pRFA misst beide Schichten und der ermittelte Silbergehalt verschiebt sich zu $94,4 \pm 0,3$ %.

Die Originalteile geben Aufschluss über die Entstehungsphase des Godehardschreins. Die rund 98 % ist ein vergleichsweise hoher Silbergehalt für das Mittelalter, nimmt man die systematische Untersuchung des Erfurter Silberschatzes (Tabelle 3.9) aus dem 13. Jh. als Grundlage [140]. Deren profane Objekte mit einem um rund 3 % niedrigeren Silbergehalt zeigen einen Querschnitt der Silbergegenstände in der Erfurter Region. Becher und verschiedenste Accessoires aus Silber prägen diesen jüdischen Schatz. Die hohe Standardabweichung bei allen Elementen deutet auf zusammengetragene Objekte ohne direkten Kontext hin, während die Erstausrüstung des Godehardschreins sinnigerweise aus einer Werkstatt stammen dürfte.

Die Gegenüberstellung der LFK-Messungen mit dem Silbergehalt in Abbildung 3.56 unterstreicht insgesamt die bisherigen Aussagen. Zwar hätte die LFK alleine keine handfesten Interpretationen zugelassen, da sie bei diesen Proben insgesamt sehr variabel ist, aber zusammen mit dem Silberfeingehalt wird die Abgrenzung der neuesten Beschläge aus Sterling Silber von den Originalteilen deutlich. Die barocken Bleche zeigen einen leichten Anstieg der LFK mit dem Silbergehalt. Wird dieser Anstieg linear fortgeführt, schneidet er die Werte

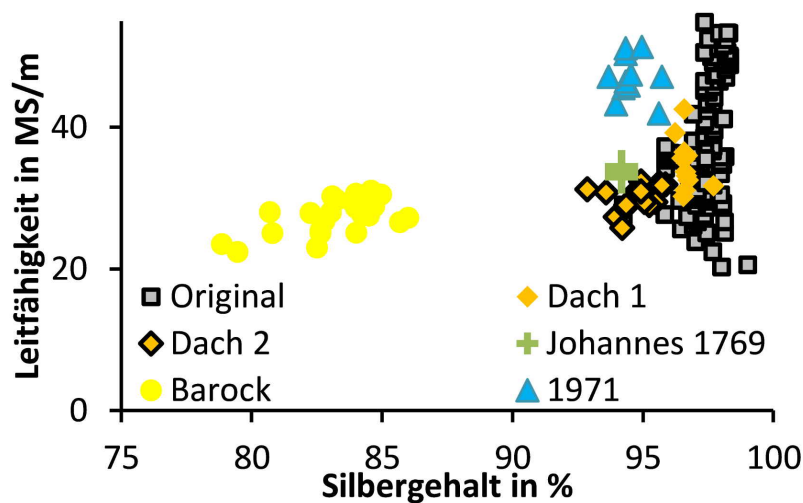


Abb. 3.56: Die LFK der einzelnen Gruppen.

der Johannesfigur. Die beiden Chargen vom Dach liegen nah beieinander. Wahrscheinlich ist nur der leicht höhere Kupferanteil für die minimal niedrigere LFK bei der zweiten Dachgruppe verantwortlich. Dementsprechend ist eine gemeinsame und gleichartige Herstellung anzunehmen.

Die Streuung der LFK unter den ältesten Einzelteilen ist enorm, wobei Figuren mitunter die niedrigsten und höchsten Werte liefern. Da Zusammensetzung, Oberfläche und Alter ähnlich sind, bestimmt hier der Herstellungsprozess die Unterschiede in der LFK am stärksten. Jedes Objekt ist eine Einzelanfertigung, die nicht immer nach dem selben Schema hergestellt worden ist. Diese Variation war groß genug, dass sich fast keine einzelnen Gruppen erkennen lassen.

Die Unterschiede können dabei durch recht verschiedene Effekte entstanden sein. Vielleicht wurden einige Teile final nachgeglüht, wobei verschiedene Temperaturen und Zeiten Einfluss genommen haben. Die Teile könnten auch nach dem Glühen oder nach der Vergoldung abgeschreckt oder auch nach dem letzten Hämmern in der Hitze entspannt worden sein. 17 Messungen an Laibungsblechen sind hier nicht explizit hervorgehoben, fallen aber zu einer kleinen Gruppe mit $50 \pm 2 \frac{MS}{m}$ zusammen.

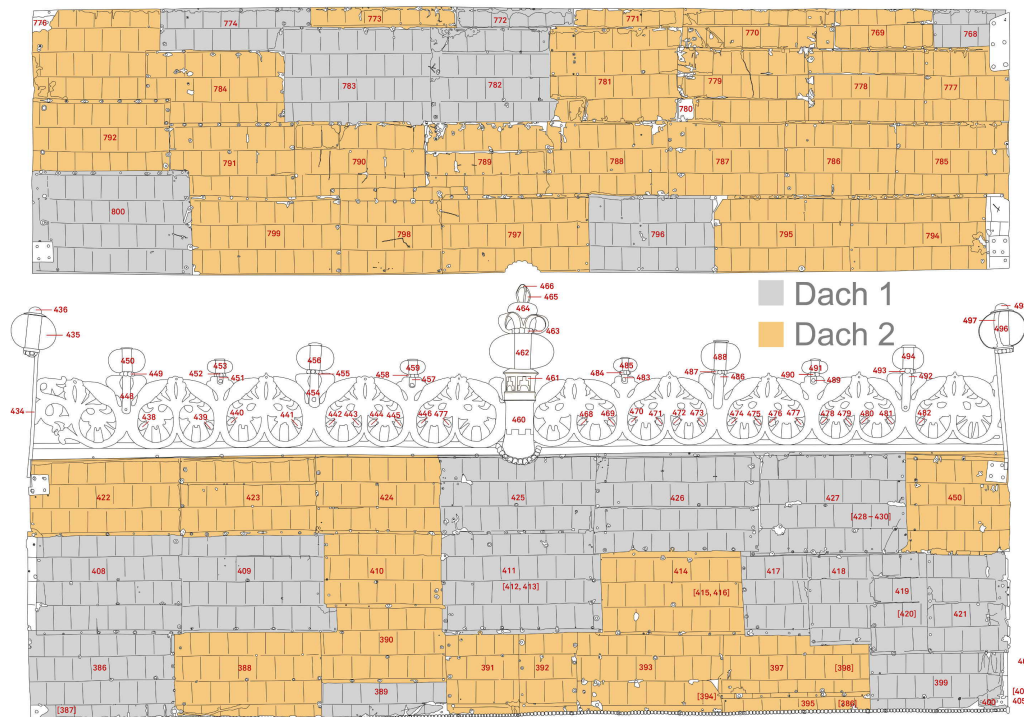


Abb. 3.57: Projektion der zwei Gruppen Dach 1 und Dach 2 auf die Konstruktionszeichnung. Die Unterscheidung erfolgt durch die Messdaten in Abbildung 3.55.

Ein genauer Blick auf die Daten der pRFA erlaubt Chargenzuordnungen. Die Einzelteile aus der barocken Phase, die neue Johannesfigur und die jüngsten, restaurierten Beschläge lassen sich schon anhand der Silber-, Kupfer- und Bleigehalte eindeutig von den älteren Einzelteilen unterscheiden. Diese bilden untereinander eine inhomogene Verteilung, die näher beleuchtet werden sollte.

Das Dach als große zusammenhängende Fläche kann anhand der Gehalte von Silber, Kupfer und Blei (Abbildung 3.55) in zwei enge Gruppen unterteilt werden, die sich in Abbildung 3.57 keinem Muster zuordnen lassen. Es wäre anzunehmen, dass die zwei Chargen für die zwei Seiten angefertigt worden sind, jedoch ergeben sie keine gleich großen Flächen. Die einfachste Erklärung wäre wohl, dass die Einzelteile nach der Ausarbeitung der Platten nicht mehr geordnet waren, sondern zufällig aneinander gesetzt wurden. Andererseits könnten sie auch später umverteilt worden sein.

Wie das Dach zu den sicher originalen Einzelteilen steht, lässt sich in Abbildung 3.59 anhand der Gehalte von Bismut und Gold im Verhältnis zum Silbergehalt einschätzen. Den Dachteilen sind dort nur die Originalteile gegenübergestellt, die sich bei den Verhältnissen von Silber, Kupfer und Blei mit den Dachgruppen überschneiden. Die ähnlichsten Originalteile mit Bezeichnung und Katalognummer in Klammern sind:

Schriftstreifen (2), Abdeckblech Fondergänzung (32), Evangelistenfigur: Markus-Löwe (34), Evangelistenfigur: Matthäus (37), Evangelistenfigur: Johannes (38), Evangelistenfigur: Lukas (39), Figur Simon (297), Figur Philippus (309), Figur Andreas (718), Figur Thomas (730), Figur Matthias (734), Ring (807)

Der Goldgehalt ist in den Dachteilen des Schreins am höchsten und wird sonst nur von einigen wenigen Fragmenten (in Abbildung 3.59 grün markierte Rauten) erreicht. Es sind die bisher nicht zugeordneten Bleche mit den Katalognummern 44, 551, 552, 553. Außerdem überschneidet sich ein vermeintliches Originalteil mit den Dächern. Das nur 1 cm² große Fragment 32 gehörte diesen Daten nach zu urteilen ehemals wohl zum Dach.

Da der Goldgehalt die einzige Abgrenzung zwischen der ersten Dachgruppe und den Originalteilen ausmacht, könnte dies auf eine Wiederverwendung von Teilen eines früheren Daches hindeuten, wenn dabei die erste Vergoldung nicht abgenommen worden wäre. Diese hätte sich beim Umschmelzen homogen in



Abb. 3.58: Das Dach auf der Paulus-Seite.

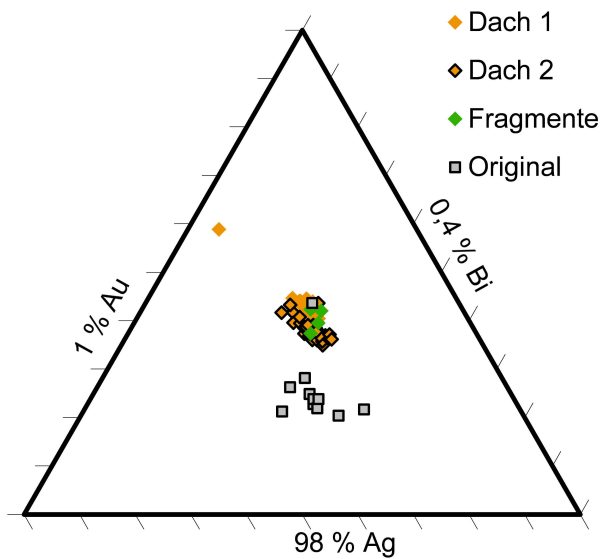


Abb. 3.59: Verhältnisse der Silber-, Bismut-, und Goldgehalte des Daches und Vergleichsobjekten vom Godehardschrein.

dem neuen Material verteilt. In einem solchen Fall ist eine Datierung vor dem 16. Jh. wahrscheinlich, da danach die chemische Entfernung einer Vergoldung praktiziert wurde [25, S. 63] [141, S. 204]. Wenn die Einsparung von Silber bei diesem Eingriff wichtig war, so kann auch angenommen werden, dass die Vergoldung aus Kostengründen verwertet worden wäre, wenn die Technik zur Verfügung stand.

Offen bleibt vorerst, warum die zweite Dachgruppe mehr Kupfer enthält. Spekulationen über eine versehentliche Mitschmelzung eines Kupferfragments oder eine bewusste Legierung können mit diesen Daten nicht belegt werden. Ein Einzelpunkt oben links in Abbildung 3.59 unterscheidet sich deutlich im Bismutgehalt von allen anderen Dachteilen. Es ist ein kleines Dachfragment auf einer Ecke der D-Seite mit der Katalognummer 776. Auch die ältesten Einzelteilen des Godehardschreins werden wohl nie ihre komplette Entstehungsgeschichte preisgeben. Viele Aspekte verdeutlichen sich jedoch durch kausale Korrelation von Messdaten einiger typologischer Gruppen.

Ein weiteres Beispiel ist die Gruppe der Laibungen. Die kunstvollen Figuren sind in eine Art Tor eingesetzt, welche über senkrecht zur Ebene stehende Laibungsbleche verfügen. In Abbildung 3.60 ist die Bogenlaibung an der Petrusfigur auf der langen Seite D gezeigt. Die Laibung führt bis zur Bodenebene weiter. Diese typologische Gruppe zeigt beim Blick auf die Inventarliste einige



Abb. 3.60: Petrus-Laibung.

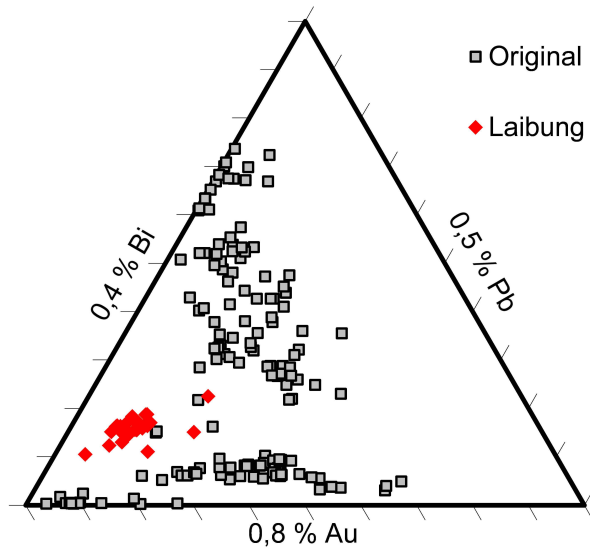


Abb. 3.61: Gold-, Blei- und Bismutgehalte der Originale (inkl. Laibungen) im Dreiecksdiagramm.

ausgetauschte oder reparierte Einzelstücke, wie das Einzelteil mit der Katalognummer 611, welches von Jüttner ersetzt wurde. Die weiteren Teile 136, 512, 613 und 635 sind aus Kupfer.

Die silbernen Originalteile mitsamt der Laibungsbleche haben einen ähnlichen Silber- und Kupfergehalt. Deshalb ermöglicht die Auftragung der Spurenelemente Gold, Blei und Bismut in Abbildung 3.61 eine genauere Unterscheidung. Im Grunde bilden nur die Laibungen der zwei langen Seiten eine enge Gruppe. Auf der kurzen Seite A sind keine Bogenlaibungen und drei der vier gemessenen Laibungen auf der kurzen Seite C unterscheiden sich leicht. Eine Ausnahme bildet das Laibungsblech 114 von der langen Seite B, welches sich ebenfalls minimal absetzt. Diese vier angesprochenen Einzelteile sind wie die anderen Laibungen in Abbildung 3.61 rot markiert, unterscheiden sich aber leicht im Verhältnis der Gold-, Blei- und Bismutgehalte. Diese Anteile nimmt wiederum der Firstturm (460) ein, jedoch hebt er sich bei Berücksichtigung von Kupfer wieder ab. Dagegen stimmen die Laibungen auf den langen Seiten in den fünf relevanten Elementen überein und bilden damit höchstwahrscheinlich eine Schmelzcharge.

Die Gruppierung weiterer Chargen erfolgt in der Darstellung der Verhältnisse von Silber, Kupfer und Bismut in Abbildung 3.62a und von Gold, Kupfer und Blei in Abbildung 3.62b. Drei Gruppen mit auffallend geringem Bis-

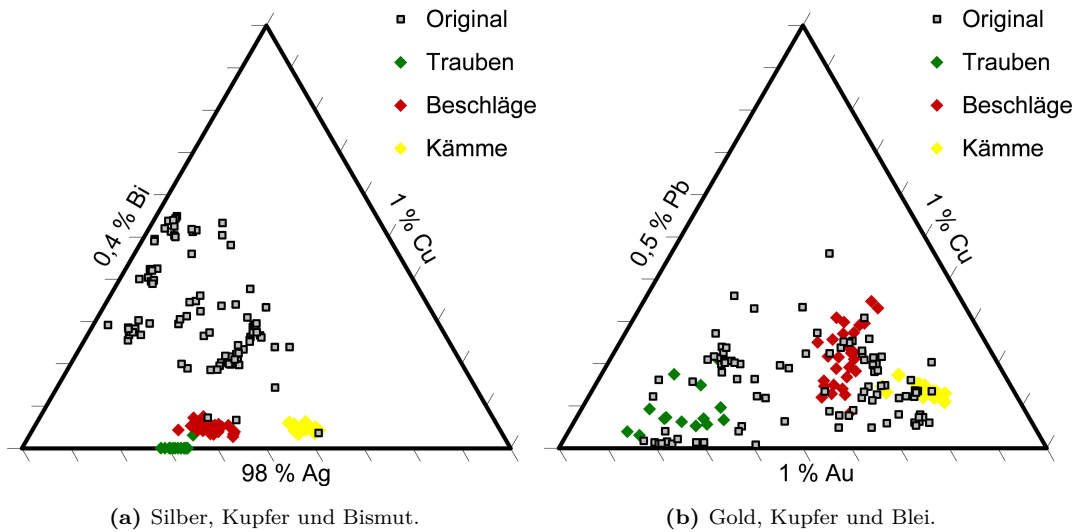


Abb. 3.62: Auftragung der pRFA Ergebnisse an originalen Silbereinzerteilen des Godehardschreins als Verhältnisse in Dreiecksdiagrammen. Drei Gruppen mit sehr geringen Bismutgehalten sind farblich hervorgehoben.

mutgehalt von unter 0,1 % zeigen bei verschiedenen Auftragungen stets eine Zusammengehörigkeit, nämlich alle glatten Beschläge, die kleinen Trauben auf dem Firstkamm und der Firstkamm selbst zusammen mit dem Giebelkamm auf der C-Seite.

Die sechs Kämme sind mit Abstand die schwersten Einzelteile. Es war wohl nicht zwingend erforderlich diese zu einer großen Charge zu vereinen, denn der zweiteilige Giebelkamm (57, 58) auf der A-Seite ist in sich aus einem Material, unterscheidet sich aber deutlich von den hier aufgeführten Kämmen. Die Trauben weisen die geringsten Bismutgehalte überhaupt auf. Gleichzeitig zeigen sich Spuren einer Feuervergoldung auf ihnen. Denn ein Goldgehalt von bis über 4 % ist im Silber atypisch hoch, außerdem wurde dabei stets Quecksilber detektiert.

Die in der rechten Abbildung 3.62b rot markierte Gruppe der glatten Beschläge streut vergleichsweise stark. Vielleicht fallen hier auch mehrere Gruppen zusammen. Entscheidend ist, dass sich Beschläge, Fragmente und Unterlegsbleche von allen Seiten in der Darstellung überschneiden. Die Figur Jakobus (305), Ring und Blattkranz (463) und der Säulenschaft (528) liegen wegen ihrer Zusammensetzung eigentlich auch in der Nähe der vorgestellten Gruppen. Da die Messung dieser Einzelteile aber keine ausreichende statistische Sicherheit mitbringen, werden sie vorerst nicht endgültig zugeordnet.

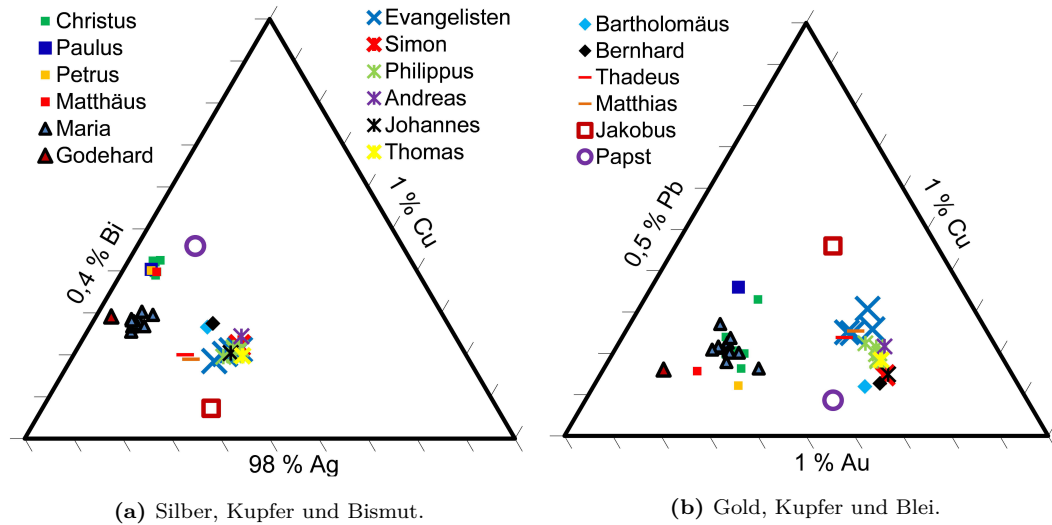


Abb. 3.63: Auftragung der pRFA Ergebnisse an originalen Silbereinzteilen des Godehardschreins als diese Symmetrie nur durch Verhältnisse in Dreiecksdiagrammen. Alle Figuren sind einzeln hervorgehoben.

Die vorgestellten Daten sind bis hier Einzelmessungen und nicht Mittelwerte wie in der einleitenden Abbildung 3.55. Dies suggeriert manchmal eine große Zahl an Objekten, ist aber besonders bei großen Einzelteilen sinnvoll um die Homogenität darzustellen. Alle Figuren wurden mindestens einmal auf der nicht vergoldeten Rückseite gemessen. Dies scheint ausreichend, wenn die geringe Spannweite der Zusammensetzung von den Figuren Christus, Maria und Philippus in Abbildung 3.63 betrachtet wird. Die Grafiken sind nicht identisch, da links die Hauptkomponente Silber mit Kupfer und Bismut und rechts nur die Begleitelemente Gold, Kupfer und Blei aufgetragen sind.

Es fallen Christus (41), Paulus (317), Petrus (713), Matthäus (726) in der Abbildung 3.63a zu einer kleinen Gruppe zusammen. In der Abbildung 3.63b liegen deren Datenpunkte etwas weiter auseinander aber wohl noch in der Spannweite der vielen Messungen auf der Christus-Figur. Auch die weiteren Auftragungen der Elementverhältnisse in Abbildung A.67 im Anhang machen eine einzige Charge eher wahrscheinlich.

Die Figur Maria (25, und Fond 26) überschneidet sich nur mit Teilen der Daten und dürfte somit genauso eine Einzelcharge sein wie die Figur Godehard (531), welche in der Nähe liegt.

Die Gruppe, die am sichersten als einheitliche Charge definiert werden kann, beinhaltet die Figuren Simon (297), Philippus (309), Andreas (718), Johannes

(722), Thomas (730) mit direkter Nähe zu allen Evangelistenfiguren (34, 37, 38, 39). Knapp daneben liegen die Figuren Thadeus (301), Matthias (734), Bartholomäus (313) und Bernhard (525).

Die mutmaßliche Papst Figur hat kein Schriftband mit Namen hinter dem Kopf, sondern ist aus der Stellung und Symbolen in der Hand zugeordnet. Es handelt sich vermutlich um den damals amtierenden Papst Innozenz II. Diese Figur (538) liegt ebenso wie Jakobus (305) stets isoliert von allen anderen.

Bisher konnten relativ eindeutige Materialgruppen als Chargen identifiziert werden. Die in Abbildung 3.64 vorgestellten Objekte überschneiden sich mit keiner dieser Chargen.

Schriftstreifen umlaufen den Godehardschrein am unteren Rand. Die beiden zweigeteilten Streifen auf den langen Seiten B und D weisen jeweils homogene Zusammensetzungen auf, plotten aber in der rechten Abbildung 3.64b nicht gemeinsam sondern knapp nebeneinander. Der Schriftstreifen auf Seite C enthält mit 0,7 % den höchsten Bismutgehalt der gesamten Messreihe und ist deshalb sicher eine eigene Charge. Eine Fertigung nacheinander ist wahrscheinlich. Vergleichende Messungen auf der schwarzen Schrift verschieben die Messwerte kaum, sodass hier sicher kein Niello vorhanden ist.

Anders ist es beim Schriftstreifen der Mariafigur. Da dort auf der Schrift ein höherer Kupfer- und Bleigehalt detektiert wird, kann hier sicher von Niello

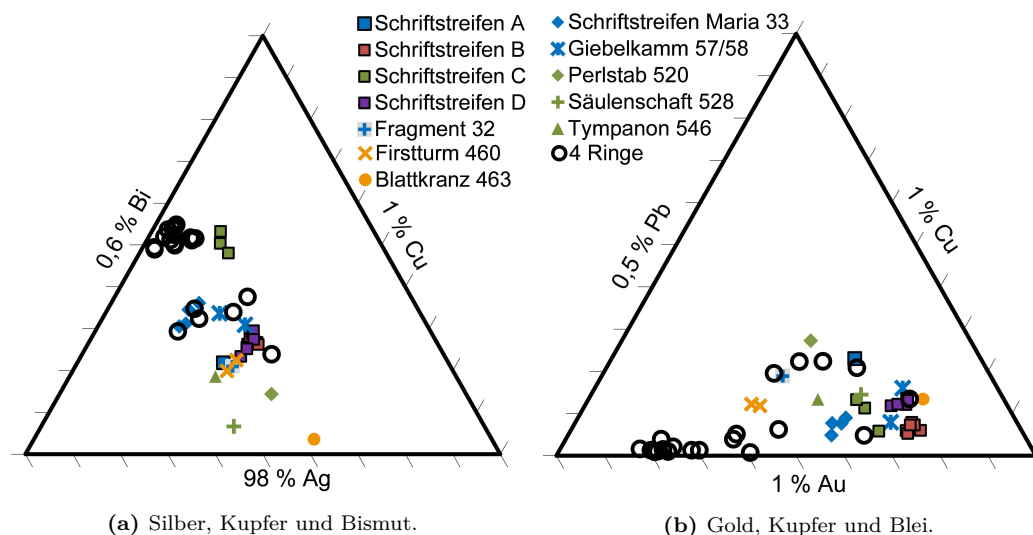


Abb. 3.64: Auftragung der pRFA Ergebnisse an originalen Silbereinzelteilen des Godehardschreins als Verhältnisse in Dreiecksdiagrammen. Die weiteren Einzelteile des ältesten Bestandes (Originale).

als schwarze Verzierung für die Schrift angenommen werden. Niello ist eine Mischung der Sulfide von Silber, Kupfer und Blei [142]. Da die Messdaten von der freien Rückseite des kleinen Schriftstreifens im Diagramm alleine plotten, wäre es äußerst interessant in Zukunft auch die 14 anderen Namensstreifen vergleichend zu untersuchen.

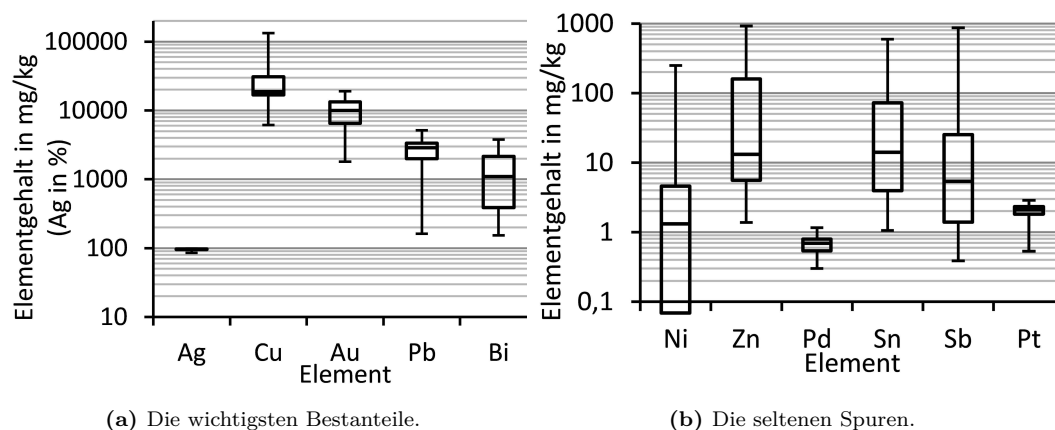
Die vier Ringe sind auf den vier Ecken der Unterseite des Godehardschreins angebracht. An Bügeln befestigt, stellen sie eine Art Tragesystem dar, um den Schrein hängend zu platzieren. Die Messdaten von Ring 807 streuen in der Mitte beider Diagramme, während die Daten der anderen drei Ringe ein Feld mit relativ hohem Bismutanteil von $0,6 \pm 0,05$ % und kaum detektierbarem Bleigehalt abdecken. Nur der Schriftstreifen auf Seite C übertrifft den Bismutgehalt der Ringe und steht deshalb in Abbildung 3.64a rechts daneben alleine da. Der diskussionswürdige Bismutanteil neben einem niedrigen Bleianteil kann einen Unterschied in der Herstellung bedeuten. Stark bismutreiche Bleierze sind relativ selten, könnten hier aber eine Erklärung liefern.

Damit konnten die ältesten Einzelteile des GS unterschiedlich großen Chargen zugeordnet werden. Eine Vorstellung von einer etappenweisen Herstellung des Schreins scheint im Großen und Ganzen plausibel.

3.4.3 Spurenelemente im Silber

Einige wenige Einzelteile und rund 40 Proben konnten mithilfe der LA-ICP-MS untersucht werden. Davon sind etwa die Hälfte aus Silber. Auch die Proben sollten nach der Analyse zurückgegeben werden, sodass die minimale Beprobung mit der Laserablation ideal ist. Schätzungsweise wurden insgesamt bei allen Analysen deutlich weniger als 1 mg Material verbraucht. Es wurden die Laserparameter aus Kapitel 2.3 eingehalten. Die Quantifizierung erfolgte auf Grundlage der Kalibrierung mit den zwei Festkörperstandards auf Silberbasis NA1 und NA2 (Tabelle A.7 im Anhang).

Die Zusammenfassung der LA-ICP-MS-Messergebnisse in Abbildung 3.65 bestätigt das Vorliegen von Kupfer, Gold, Blei und Bismut im Silber. Der Silbergehalt ergibt sich durch Subtraktion aller ermittelten Gehalte für Spuren und Nebenbestandteile von 100 %. Beim Begleitelement Kupfer sorgen zwei Fassungskruppen mit rund 6 bzw. 13 % Kupfergehalt für ein relativ hohes Maximum. Die meisten Werte liegen jedoch in der Größenordnung von 2 %, wie bei den pRFA Messungen. Die Messdaten der Krappen sorgen auch bei den im rechten Diagramm dargestellten weiteren Spuren meist für den Maximalwert. Diese Massenanteile von verschiedenen Spuren sind ein Hinweis auf Recycling. Zumindest grenzen sich diese Fassungen so stark von den anderen Proben ab, dass sie wohl kaum zum ältesten Bestand gehören dürften und im Folgenden nicht weiter präsentiert werden. Darüber hinaus ist ein gemessener Silbernagel aus der Diskussion ausgeklammert, da er mit einem Feingehalt von 99,99 %



(a) Die wichtigsten Bestandteile. (b) Die seltenen Spuren.
Abb. 3.65: Auftragung der mit LA-ICP-MS ermittelten Elementgehalte einiger Silberobjekte des Godehardschreins in Kastengrafiken.

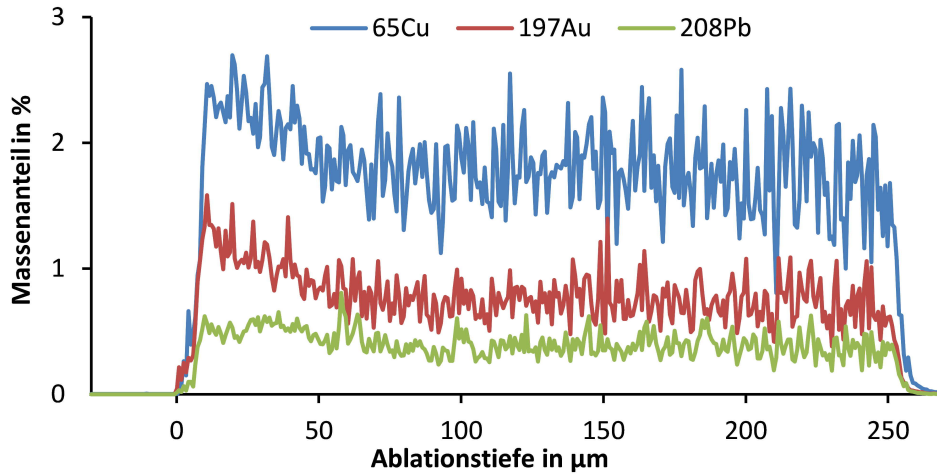


Abb. 3.66: Signalverlauf der Begleitelemente Kupfer, Gold und Blei bei LA-ICP-MS-Messungen am Silberblech Cv21.01 des Godehardschreins.

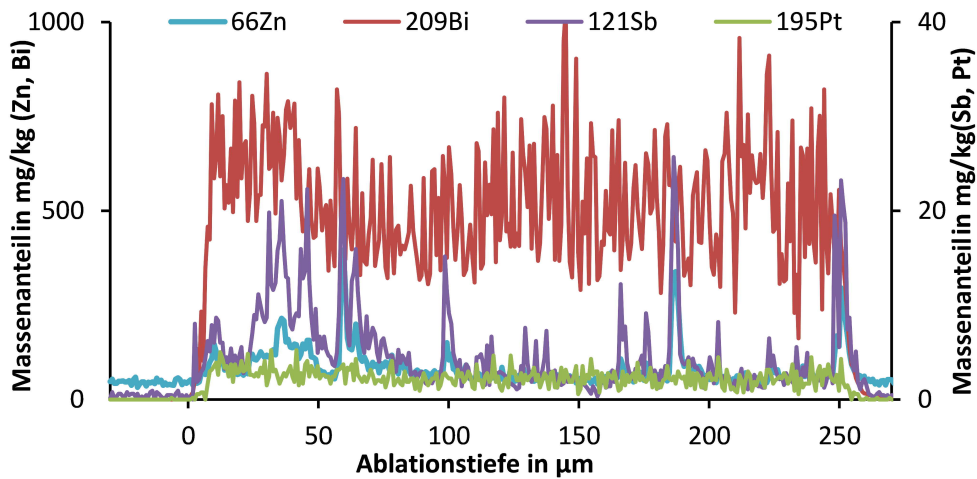


Abb. 3.67: Signalverlauf der Spurenelemente Bismut, Zink, Antimon und Platin bei LA-ICP-MS-Messungen am Silberblech Cv21.01 des Godehardschreins.

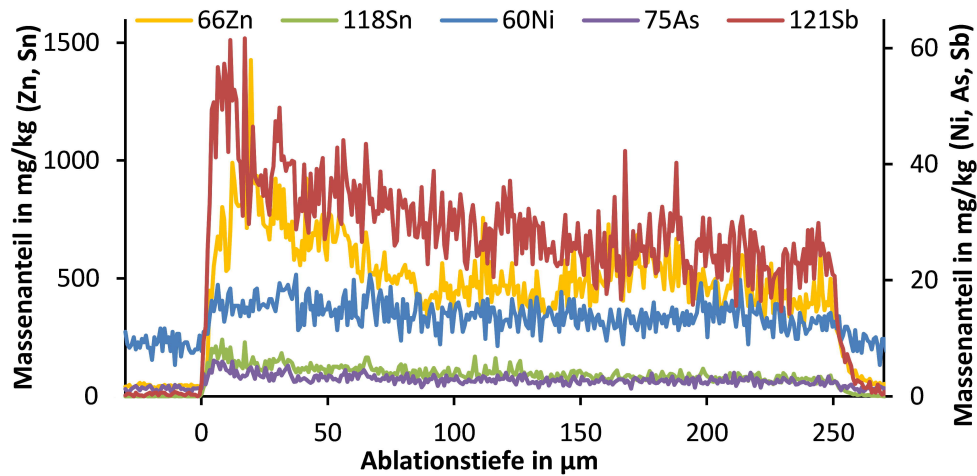


Abb. 3.68: Signalverlauf der Spurenelemente Zink, Zinn, Nickel, Arsen und Antimon bei LA-ICP-MS-Messungen am Silberblech Dv43.01 des Godehardschreins.

und einem Cadmiumgehalt von $200 \frac{mg}{kg}$ sicher ein recht neuer Bestandteil des Godehardschreins ist.

Die Verteilung der Bestandteile im Silber kann mit den Ablationsprofilen in den Abbildungen 3.66 und 3.67 erkannt werden. Die Begleitelemente Kupfer, Gold, Blei, Bismut und Platin kommen häufig im untersuchten Silber so gleichmäßig verteilt vor, wie in diesen Beispielgraphen. Dort pendelt sich das Signal nach kurzer Zeit auf ein gleichmäßiges Niveau ein. Bei Zink und Antimon schwanken die Signalverläufe stark (Abbildung 3.67), was diesen Elementen eine inhomogene Verteilung bescheinigt. Dies tritt häufig bei den niedrigen Gehalten auf. Für die Aussagekraft ist dies kein Nachteil, denn wichtig ist die sichere Aussage, dass die Gehalte um rund zwei Größenordnungen niedriger liegen als bei der zweiten Dachgruppe. Dort kommen diese Elemente nach Abbildung 3.68 in höheren Gehalten vor und sind homogen im Material verteilt.

Die Absolutwerte in Tabelle 3.10 zeigen einen grundlegenden Unterschied zwischen den Originalteilen und den Dachgruppen. Die Originalteile enthalten die geringsten Gehalte an Spurenelementen, dicht gefolgt von der Gruppe Dach 1. Nickel, Zink, Arsen, Zinn und Antimon kommen in der Gruppe Dach 2 in deutlich höheren Anteilen vor. Die Gehalte der Einzelteile vom Giebelkamm und Nagel sind mit keiner der Gruppen konsistent. Auch die Verhältnisse der Spurenelemente zeigen diesen Trend in den Dreiecksdiagrammen in Abbildung 3.69. Relativ zu einem Begleitelement wie Blei oder Kupfer betrachtet ist der Anteil von Nickel, Zink, Arsen, Zinn und Antimon stets ein gutes Unterscheidungsmerkmal. Hier ist der Schwerpunkt der zweiten Dachgruppe deutlich weiter von den Originalen entfernt als die erste.

Der in Abbildung 3.69 rot hervorgehobene Nagel diente zur Befestigung

Tab. 3.10: Mittlerer Gewichtsanteil der Spuren im Silber des Godehardschreins. Der Fehler ergibt sich aus der Summe von Vertrauensbereich und Standardabweichung der gemittelten Probenergebnisse.

GRUPPE	GEHALT IN $\frac{mg}{kg} \pm$ FEHLER IN $\frac{mg}{kg}$					
	Ni	Zn	As	Sn	Sb	Pt
DACH 1	$1,4 \pm 0,4$	8 ± 4	$0,3 \pm 0,1$	9 ± 4	6 ± 3	$2,4 \pm 0,4$
DACH 2	$7,9 \pm 8,1$	168 ± 56	$2,2 \pm 1,3$	72 ± 20	29 ± 9	$2,4 \pm 0,5$
ORIGINAL	$<0,3$	6 ± 7	$<0,1$	5 ± 5	1 ± 1	$2,1 \pm 0,4$
GIEBELKAMM	$1,6 \pm 0,4$	17 ± 3	$0,3 \pm 0,1$	324 ± 55	24 ± 2	$2,0 \pm 0,1$
NAGEL	$0,4 \pm 0,2$	25 ± 2	$0,7 \pm 0,1$	37 ± 19	10 ± 1	$1,5 \pm 0,1$

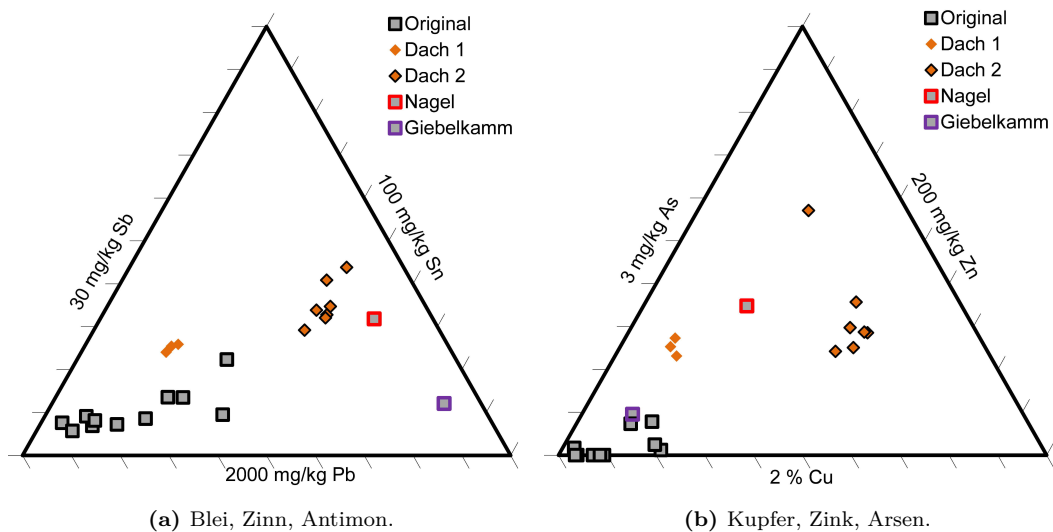


Abb. 3.69: Auftragung mit LA-ICP-MS ermittelten Elementgehalte einiger Silberobjekte des Godehardschreins in Dreiecksdiagrammen.

des dort lila hervorgehobenen Giebelkamms. Bei diesen beiden Einzelteilen sind auch die Verhältnisse der Spurenelemente nicht deckungsgleich mit den Gruppen. Dagegen zeichnen die Originale, Dach 1 und Dach 2 stets das gleiche Bild: Die Originale weisen kaum detektierbare Spuren an Nickel, Zink, Arsen, Zinn und Antimon im Verhältnis zu den Nebenbestandteilen auf. Die Gruppe Dach 1 enthält nur geringfügig mehr dieser Elemente und die Gruppe Dach 2 zeigt eine deutliche Verschiebung der Verhältnisse hin zu den Spurenelementen. Gleichzeitig sind sie dort, wie bereits angesprochen, homogener in der Matrix Silber verteilt (vgl. weitere Auftragungen mit Nickel und Silber in Abbildung A.68 im Anhang).

Schon nach Auswertung der pRFA Daten in den Abbildungen 3.55 und 3.59 konnte vermutet werden, dass einerseits das Dach neu eingeschmolzen und andererseits die zweite Dachgruppe mit 2 % Kupfer legiert wurde. Die Spurenelemente liefern neue Belege für die intentionale oder versehentliche Beimischung einer kleinen Menge Kupfer in die Schmelze für die Teile der Gruppe Dach 2. Wären die Gehalte nur zufällig und proportional zum höheren Kupferanteil erhöht, so fielen die Daten mit den Originalteilen, zumindest aber mit der Gruppe Dach 1 in Abbildung 3.69b zusammen. Da dort die Verhältnisse der Elemente dargestellt werden, würden die Daten übereinander liegen, wenn all drei aufgetragenen Elemente in höheren Gehalten vorlägen. Nickel, Zink, Arsen, Zinn und Antimon nehmen aber überproportional hohe Gehalte ein,

sodass hier eine Beimischung von Kupfer aus einer anderen Quelle in der Gruppe Dach 2 belegt werden kann.

Bei der Annahme, dass die Spuren größtenteils aus den zusätzlich hineingekommenen 2 % an Kupfer resultieren, kann der ursprüngliche Gehalt im reinen Kupfer grob durch Normierung abgeschätzt werden. Die Hochrechnung der Spurenelementgehalte auf 100 % Kupfer wäre mit $390 \frac{mg}{kg}$ Nickel, $8120 \frac{mg}{kg}$ Zink, $110 \frac{mg}{kg}$ Arsen, $3370 \frac{mg}{kg}$ Zinn, $1360 \frac{mg}{kg}$ Antimon und $21000 \frac{mg}{kg}$ Blei durchaus realistisch. Diese Werte unterscheiden sich von den in diesem Projekt untersuchten Kupferteilen deutlich im Zink- und Zinnanteil.

Die Spurenelementgehalte liegen bei der Gruppe Dach 1 zwischen denen von Dach 2 und den Originalen, jedoch deutlich näher an den Originalen, welche an sich mit Gehalten im einstelligen $\frac{mg}{kg}$ -Bereich sehr rein sind. Diese Reinheit lässt sich wohl kaum durch eine mittelalterliche Schmelztechnik realisieren, sondern ist sehr wahrscheinlich auf die Reinheit des Erzes zurückzuführen. Die Ähnlichkeit in den Spurenelementgehalten ist ein weiterer Beleg für die Wiederverwendung von Originalteilen für die Dachteile. Eine beim Umschmelzen im Tiegel aufgenommene Kontamination einer entsprechenden Menge dieser eher für Kupfer typischen Spuren kann hier die leicht erhöhten Werte der Gruppe Dach 1 erklären. Ob dieser Vorgang auch für die höheren Gehalte der Gruppe Dach 2 verantwortlich sein kann ist fraglich. Ein kleiner Zusatz einer ganz anderen Kupferquelle ist eher wahrscheinlich, da sich die Verhältnisse der Spurenelementgehalte beider Dachgruppen deutlich unterscheiden.

Es konnte gezeigt werden, dass alle Silberbleche des Daches einen konstant höheren Goldgehalt als die Originalteile aufweisen (siehe Tabelle 3.9 und Abbildung 3.59). Dies ist vermutlich auf die Vergoldung zurückzuführen. Beim Schmelzvorgang gelangen alle in der Vergoldung enthaltenen Bestandteile in die neue Legierung. Der wichtigste Nebenbestandteil Quecksilber verdampft bei den hohen Temperaturen zum größten Teil. Selbst wenn geringe Anteile im Metall verblieben wären, dürfte die Menge auf Grund der neuen quecksilberhaltigen Vergoldung kaum relevant sein. Ein weiterer Bestandteil der Vergoldung könnte Kupfer sein, aber der Gehalt ist in der Regel niedriger als im Silber, sodass auch dieser Einfluss bei der Messung der Proben in Abbildung 3.70 nicht erkennbar ist.

Platin, als charakteristischer Bestandteil in Gold zeigt in Abbildung 3.71



Abb. 3.70: Untersuchte Proben.

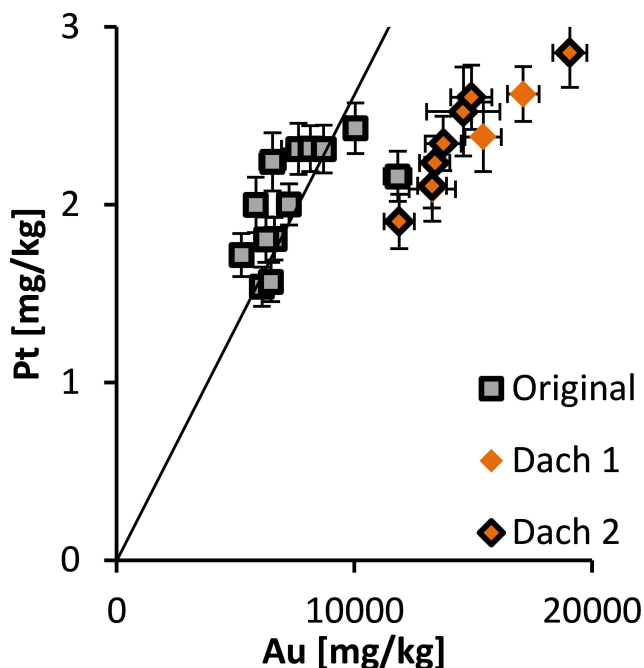


Abb. 3.71: Mit LA-ICP-MS ermittelte Gold- und Platininghalte von Teilen des Godehardschreins.

eine unerwartete Verteilung. Nicht mehr als in den Originalen, sondern anteilig weniger Platin ist in den Einzelteilen des Daches vorhanden. Im Mittel heben sich $2,5 \pm 0,5 \frac{mg}{kg}$ Platin bei beiden Dachgruppen kaum von den Originalen mit $2,1 \pm 0,4 \frac{mg}{kg}$ ab. Hingegen unterscheidet sich der Goldgehalt der Originalen mit $0,8 \pm 0,2 \%$ von beiden Dachgruppen mit $1,5 \pm 0,3 \%$ um fast das Doppelte. Diese mit der LA-ICP-MS quantifizierten Goldgehalte stimmen mit den pRFA-Messungen überein. Wahrscheinlich ist, dass das bei der originalen Vergoldung eingesetzte Gold weniger Platin enthielt und demzufolge beim Aufschmelzen eine Verdünnung des Platins im Verhältnis zum Gold bewirkt wurde.

3.4.4 Vergoldung

Frühe Vergoldungen fanden oft mithilfe von Quecksilber statt. Die Feuervergoldung wird im Mittelalter genau beschrieben [4, S. 309-316]. Aber auch die Blattvergoldung, Tauchvergoldung und imitierte Vergoldungen wurden praktiziert [21, S. 89-90]. Jede Vergoldung schirmt das darunterliegende Material für Messungen mit der pRFA ab. Es soll deshalb hier getestet werden, in wieweit sich Messungen auf der vergoldeten Vorderseite von Messungen auf der unvergoldeten Rückseite unterscheiden. In der Regel sind museale Objekte nur von der sichtbaren Seite für Analysen zugänglich, sodass eine eventuell vorhandene Vergoldung stets mitgemessen wird.

Exemplarisch ist dazu jeweils der pRFA-Messwert einer Figur mit dem niedrigsten Goldgehalt ausgewählt worden. Eine Auftragung im Dreiecksdiagramm scheitert, da die niedrigsten Spurengehalte schon durch eine dünne Goldschicht von einer Analyse abgeschirmt werden. Nur Kupfer und Silber konnten hier überhaupt erfasst werden. Die normierten Kupferanteile in Abbildung 3.72 lassen sich zwischen Vorder- und Rückseiten nur selten vergleichen. Dabei schwankt die Höhe der Unterschiede zwischen Vorder- und Rückseite unabhängig von der Dicke der Vergoldung. Zum Beispiel zeigt die Figur Andreas eine

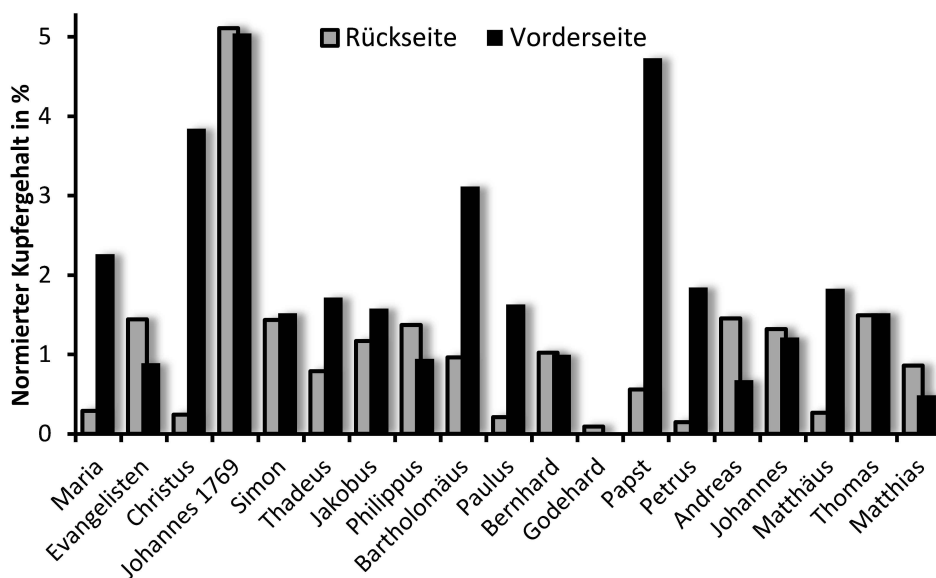


Abb. 3.72: Vergleich von Messdaten der pRFA für Kupfer auf Vorder- und Rückseite der Figuren im Balkendiagramm. Die Kupfergehalte sind auf Silber normiert ($[Cu]_{norm} = \frac{[Cu]}{[Cu]+[Ag]} \cdot 100$).

hohe Abweichung der Kupfergehalte, obwohl das Material an der Messstelle nur 15 % Gold aufweist. Andererseits wird bei der Figur Thomas bei beiden Messungen ein identischer Wert erhalten, trotz der dort vorhandenen abschirmenden Goldschicht mit einem Goldgehalt von 80 %. Alles in Allem können die Messungen auf vergoldeten Flächen nur eine grobe Materialklassifizierung liefern wie zum Beispiel die Unterscheidung von Kupfer, Messing, Silber und legiertes Silber. Die Bestimmung der Vergoldung der Oberfläche selbst bleibt aber eine spannende Fragestellung.

Welche Vergoldungstechniken bei den Objektgruppen des Godehardschreins eingesetzt wurden lässt sich mit den pRFA-Messungen in Abbildung 3.73 rekonstruieren. Bei den vorgestellten Daten handelt es sich stets um Einzelmesswerte. Eine Mittelwertbildung von verschiedenen Messstellen auf einem Objekt ist nicht zielführend, da die Schichtdicke deutlich schwankt.

Die Einteilung der Einzelteile in die kunsthistorischen Gruppen Original, Dach, Barock, Johannes aus dem Jahr 1769 und die Restaurierung 1971 hat schon bei Betrachtung der Silberzusammensetzung in Abbildung 3.55 funktioniert. Dort grenzen sich die Gruppen in ihrer Zusammensetzung voneinander ab. Die pRFA-Messungen über die Charakterisierung der Vergoldung in Abbildung 3.73a zeichnet ein ähnliches Bild.

Bei den Einzelteilen der jüngsten Restaurierung 1971, die als blaue Dreiecke symbolisiert sind, liegt der Schwerpunkt der Daten bei sehr hohen Silber-, nied-

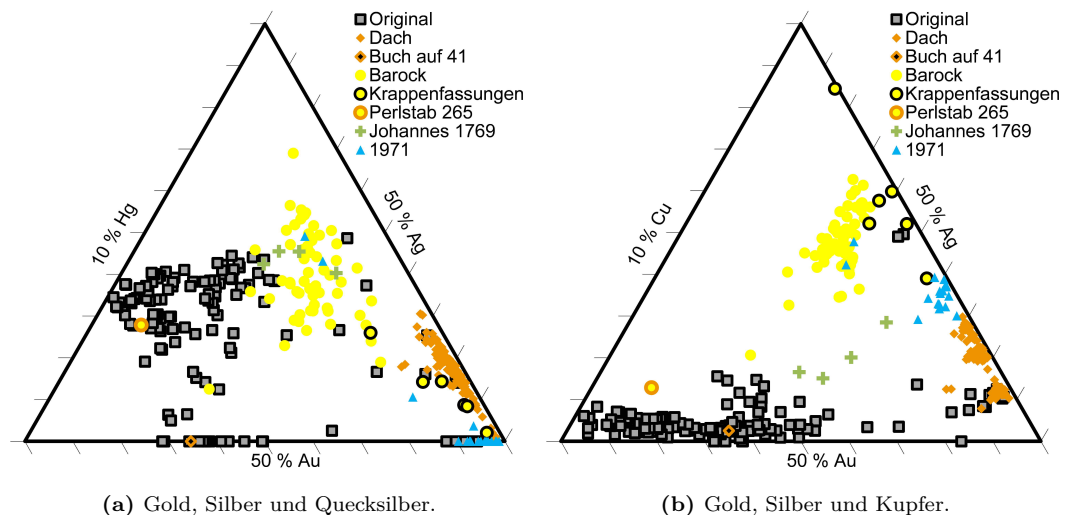


Abb. 3.73: Auftragung relevanter pRFA-Daten von Silberobjekten am Godehardschrein in Dreiecksdiagrammen zur Charakterisierung der Vergoldung.

rigen Gold- und nicht nachweisbaren Quecksilberwerten. Dies ist typisch für eine dünne galvanische Vergoldung. Zwei Messwerte auf dem Beschlagblech 559 weichen leicht vom Schwerpunkt ab, da hier wahrscheinlich andere Oberflächen mitgemessen wurden. Die Vergoldung des Godehardschreins wurde meistens im zusammengebauten Zustand gemessen. Der Aufbau stellt eine Herausforderung für das Analysegerät dar.

Zwei blaue Dreiecke liegen im Feld der Barocken Einzelteile. Diese Beschlagbleche 9 und 10 auf der Seite A wurden wohl versehentlich zu der jüngsten Restaurierung geordnet, da die beiden darüber liegenden Teile 11 und 12 sicher neu sind. Dies bestätigt auch die LFK. Die Werte 25,4 und 26,3 $\frac{MS}{m}$ von Blech 9 und 10 sind konsistent mit der LFK der Barocken Teile und die Werte 45,5 und 43,2 $\frac{MS}{m}$ von Blech 11 und 12 passen zu den Teilen der Restaurierung von Jüttner im Jahr 1971 mit Sterlingsilber (vgl. Abbildung 3.56).

Die Vergoldung der Dachflächen ist zwar ähnlich dünn wie bei der jüngsten Restaurierung, aber andersartig. Beide Dachgruppen fallen mit einem gemessenen Goldgehalt von 3 ± 2 % in Abbildung 3.73a zusammen. Auch die Quecksilberwerte sind ähnlich. Wahrscheinlich sind die Dachflächen mit Quecksilber verquickt und dann mit dünnem Blattgold vergoldet worden. Ein optisch zu den Dachbeschlägen ähnliches Fragment ist auf dem Buch der Christusfigur 41 angebracht. Die Daten sprechen für eine quecksilberfreie Vergoldung die hinreichend dick ist um eine eventuelle darunterliegende Vergoldung und das Grundmaterial abzuschirmen. Wenn es tatsächlich ein Dachfragment sein sollte, könnte es mit dem Eingriff zusammenhängen, bei dem auch Originalteile neu, quecksilberfrei vergoldet wurden.

Die vier Messpunkte auf der Johannesfigur von 1769 sind mit grünen Pluszeichen markiert und schwanken zwar in der Vergoldungsdicke mit einem Goldgehalt von 23 bis 46 %, aber kaum beim Quecksilberanteil mit rund 7 %. Damit liegen diese Datenpunkte bei den Barocken Einzelteilen. Diese wiederum bilden ein weites Feld zwischen 70 und 40 % Silber, 15 und 50 % Gold, 2 und 11 % Quecksilber. Einzelpunkte weichen vom Kernfeld ab, zeigen aber bei der LFK und Zusammensetzung des Silbers keine Auffälligkeiten.

Darüber hinaus konzentrieren sich die Messdaten der Krappenfassungen bei hohen Silber- und niedrigen Gold- und Quecksilbergehalten. Aufgrund der exponierten Positionen der Messstellen ist die Vergoldung wohl deutlich

abgerieben und dementsprechend dünner. Der Kupfergehalt schwankt in den vier gemessenen Fassungen mit 9 bis 24 % in Abbildung 3.73b stärker als in allen anderen zum Barock zugeordneten Einzelteilen. Zwei Krappen standen dabei als Proben zur Verfügung und wurden von beiden Seiten gemessen. Ein großer Unterschied beider Seiten im Kupfergehalt könnte mit einer verstärkten, durch Glas induzierten Metallkorrosion erklärt werden [143]. Folgerichtig ist die Zugehörigkeit der Fassungen nicht abschließend geklärt.

Noch heterogener sind die Perlstäbe. Es befinden sich 23 dieser Objekte am Godehardschrein, für elf davon sind die ermittelten Verhältnisse von Gold, Silber und Quecksilber konsistent mit allen pRFA-Daten der Barocken Gruppe. Diese Perlstäbe mit den Katalognummern 176, 177, 208, 227, 246, 284, 381, 382, 383, 384, 385 sind deshalb in der Abbildung 3.73 nicht besonders hervorgehoben, sondern wie die anderen Einzelteile aus dem Barock gelb markiert. Die sieben Perlstäbe auf der neuen D-Seite wurden sicher von Jüttner hergestellt und deshalb nicht gemessen. Die Perlstäbe 549 und 550 sind aus Kupfer. Der Perlstab 61 konnte aufgrund seiner Lage am Godehardschrein nicht gemessen werden. Die verbliebenen Perlstäbe 265, 520 überschneiden sich in der Silberzusammensetzung mit den Originalteilen und dem Dach, wobei die Vergoldung bei 265 gut zur originalen Objektgruppe passt. Die rückseitige Messung des Perlstabs 520 ergab keine ausreichend dicke, auswertbare Vergoldung. Diese Perlstäbe 265, 520 sind den Daten nach der Entstehungszeit zuzuordnen.

Die Vergoldung eben jener Originale überschneidet sich mit allen vorgestellten Objektgruppen, konzentriert sich aber bei 30 ± 20 % Silber, 60 ± 20 % Gold, 5 ± 2 % Quecksilber. Sie sind deshalb nochmal alleine in Abbildung 3.74 aufgetragen, mit der Markierung von Sonderfällen. Die Bleche 4, 8, 65, 502, 558 sind knapp über der umlaufenden Schrift auf allen Seiten platziert. Sie werden zusammen mit den Laibungen 16, 49, 50, 51, 114, 542 in Abbildung 3.74a durch blaue Quadrate mit schwarzem Rand symbolisiert und zeigen keine detektierbaren Quecksilbergehalte auf der Oberfläche.

Auch die beiden Knaufabschlüsse 436, 498 auf den Spitzen der Giebelkämme können in diese Vergoldungsaktion eingeordnet werden. Sie haben jedoch eine andere Silberzusammensetzung, die untypisch für den ältesten Bestand ist und setzen sich deshalb in Abbildung 3.74b deutlich ab. Die Kombination von 9 % Kupfer, 83 % Silber, 8 % Gold und 0,07 % Blei wurde weder bei den

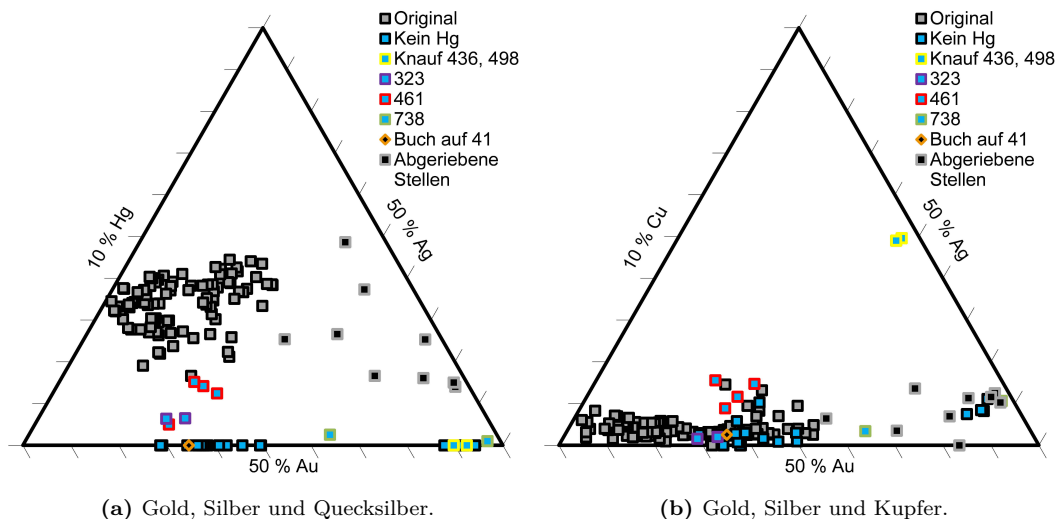


Abb. 3.74: Auftragung relevanter pRFA-Daten von den ältesten Silberobjekte am Godehardschrein in Dreiecksdiagrammen zur Charakterisierung der Vergoldung.

Originalteilen noch bei anderen Gruppen des Godehardschreins beobachtet.

Die Goldschicht kann einen niedrigen Quecksilbergehalt unter der Vergoldung abschirmen. Es erscheint also möglich, dass hier eine relativ neue Vergoldung aufgebracht wurde, die nicht von Jüttner ist. In diese Gruppe könnten auch weitere Einzelteile gehören, bei denen der niedrig gemessene Quecksilbergehalt wahrscheinlich durch Abschirmung einer unten liegenden quecksilberhaltigen Vergoldung mit der darüber liegenden quecksilberfreien Vergoldung resultiert. Für eine einzelne Vergoldungsschicht ist der Quecksilbergehalt von unter 5 % recht ungewöhnlich, da in einer Feuervergoldung in der Regel 5 bis 20 % Quecksilber verbleiben [76, S. 89]. Hier handelt es sich um das Teil 461 des Firstturms und die umlaufenden Bleche 323, 738.

Die Zusammensetzung des Grundmaterials ist konsistent mit den Originalen. Einzelne Datenpunkte überschneiden sich in ihren Verhältnissen der Gold-, Silber-, Quecksilbergehalte mit den Barocken Bleche und den Dachflächen. Dazu passende weitere Messpunkte liegen aber wieder im Kernfeld der Originale, es handelt sich wahrscheinlich um Messungen auf abgeriebenen Stellen.

Bei gleichem Untergrundmaterial und gleicher Vergoldungstechnik sollte theoretisch im Gold-Silber-Quecksilber-Dreiecksdiagramm in Abbildung 3.74a ein linienförmiger Verlauf erkennbar sein. In diesem Fall wäre die Schichtdicke der entscheidende Faktor für die Lage der Punkte im Diagramm und der Goldgehalt würde in Korrelation mit dem Quecksilbergehalt konstant mit der

Schichtdicke steigen. Die Schwankungen in der Zusammensetzung des darunter liegenden Materials sind dabei vernachlässigbar. Welche Faktoren in der Vergoldung einen idealisierten Verlauf verhindern kann mit den pRFA Daten nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden.

Dem theoretischen Verlauf kommen die vergoldeten Kupferobjekte am Godehardschrein in Abbildung 3.75 schon näher. In der Auftragung von Gold, Kupfer und Quecksilber gegeneinander im Dreiecksdiagramm 3.75a zeigen sowohl die heute noch am Godehardschrein angebrachten Einzelteile als auch diejenigen auf der abgenommenen D-Seite DS115 einen annähernd linearen Verlauf. Das heißt mit dicker werdender Goldschicht steigt das Goldsignal nach links in Korrelation mit Quecksilber.

Dies gilt auch für die vier aus Messing bestehenden Bügel, wohingegen die später datierten Kapitelle und Basen der Säulen auf Seite C nur einen sehr niedrigen Gold- und kaum detektierbaren Quecksilbergehalt haben. Das Ergebnis ist auf Vorder- und Rückseite dieser Messingteile gleich. Die geringe Varianz der Quecksilber zu Gold Verhältnisse belegt eine gleichbleibende Vergoldungstechnologie. Reines Kupfer wurde stets mit reinem Gold mithilfe von Quecksilber bei einer vergleichbaren Wärmezufuhr vergoldet. Die wenigen Datenpunkte mit detektierbaren Silbermengen in Abbildung 3.75b zeigen, dass geläutertes Gold hier die Regel war. Bei den jeweils zwei Kapitellen und Basen dagegen ist der Silberanteil in Relation zum Gold vergleichsweise hoch.

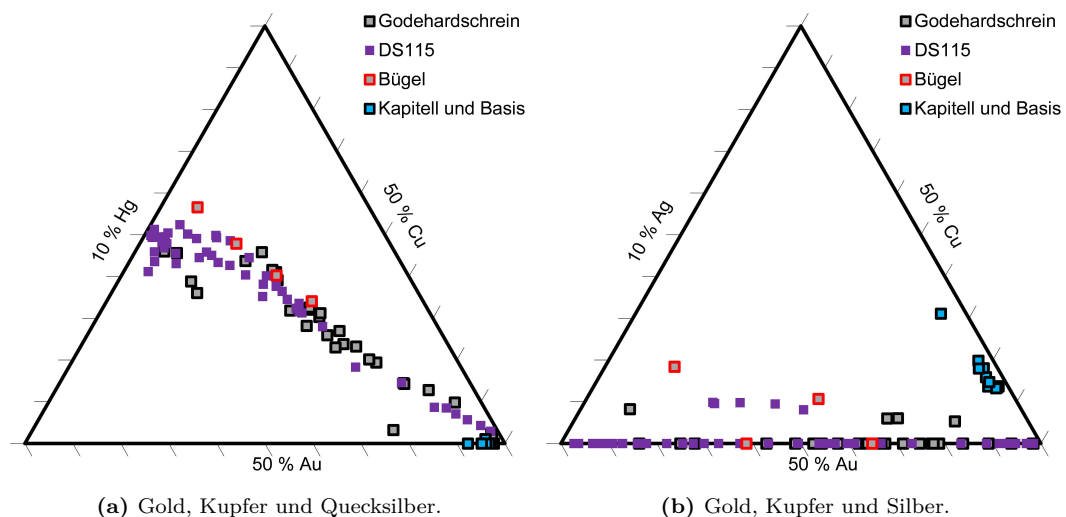


Abb. 3.75: Auftragung relevanter pRFA-Daten der Kupferobjekte am Godehardschrein in Dreiecksdiagrammen zur Charakterisierung der Vergoldung.

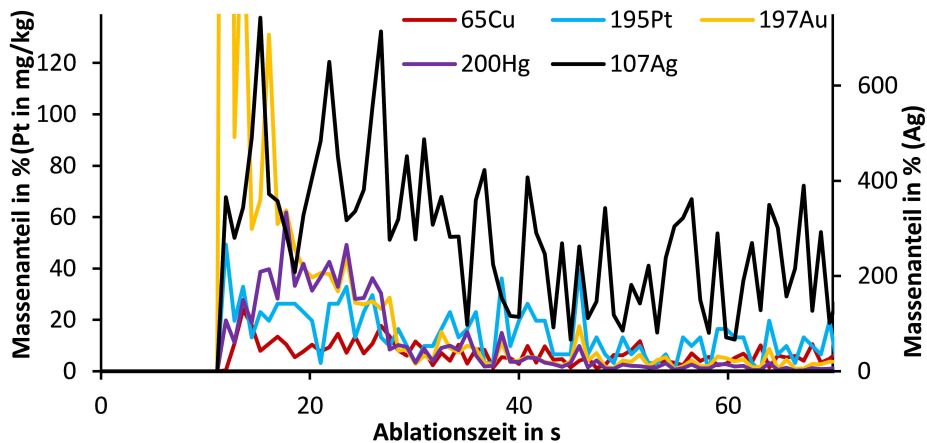


Abb. 3.76: Signalverlauf von Kupfer, Platin, Gold, Quecksilber und Silber bei LA-ICP-MS-Messungen auf dem (Silber-)Blech 44, welches der Gruppe Dach 1 am Godehardschrein zugeschrieben wird.

Gerade weil die RFA eine oberflächensensitive Methode ist, kann kein gemessener Bestandteil sicher der Vergoldungsschicht zugeordnet oder ausgeschlossen werden. Deren Dicke liegt im Bereich der Informationstiefe der RFA in der Größenordnung von 1 bis 20 μm . Die tiefenauflösende Methode LA-ICP-MS kann die Bestandteile besser tiefenaufgelöst quantifizieren und in eine Schicht lokalisieren.

Der Schichtaufbau der neuen Vergoldung auf den Dachflächen ist in dem Laserablationsprofil in Abbildung 3.76 veranschaulicht. Die sehr dünne Vergoldung wurde mit einer niedrigeren Laserleistung ablatiert um eine höhere Tiefenauflösung zu erreichen. Wie stark die Abtragsraten damit gesenkt werden können lässt sich nicht ohne Vergleichsexperimente abschätzen, weshalb auf der X-Achse nur die Ablationszeit dargestellt ist².

Trotz niedriger Laserleistung sinkt das Goldsignal (gelb) bereits nach wenigen Sekunden wieder stark ab. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der pRFA, welche den Dachflächen die dünnste Vergoldungsschicht zugeordnet haben. Das Quecksilbersignal (violett) steigt nach dem ersten Schuss moderater als Gold. Dies ist bei der bereits diskutierten Technik der Blattvergoldung nach Verquickung zu erwarten. Bisher unbekannt war ein Silberanteil im Blattgold.

²Laserparameter: Frequenz = 2 Hz, Spotdurchmesser = 100 μm , Laserleistung = 50 % = 0,5 $\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, bei 50 % Leistung läuft der Laser weniger stabil als bei 100 %, sodass die Signale augenscheinlich stärker schwanken. Die Quantifizierung mit den Goldstandards NA 30 und NA 31 erklärt den unmöglichen Wert für Silber von über 100 %.

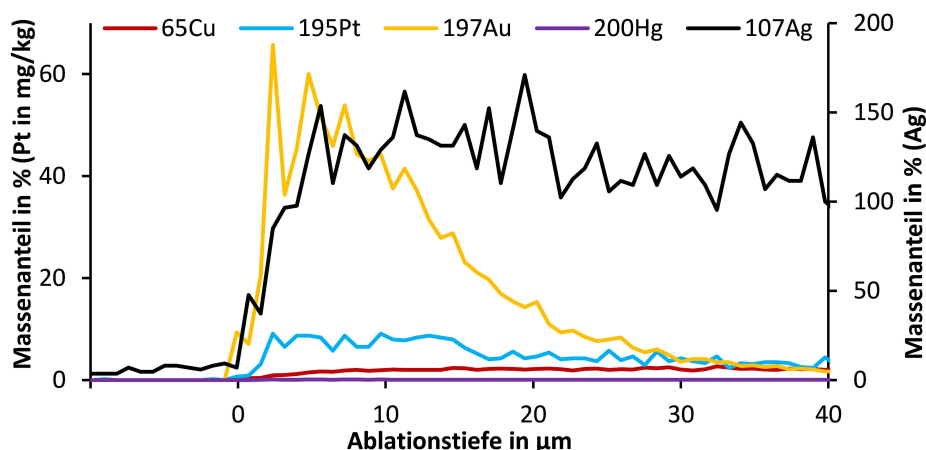


Abb. 3.77: Signalverlauf von Kupfer, Platin, Gold, Quecksilber und Silber bei LA-ICP-MS-Messungen auf der (Silber-)Laibung 322 des Godehardschreins.

Eine Probe der Laibung 322 zeigt auf einer nicht sichtbaren Seite eine quecksilberfreie Vergoldung im Ablationsprofil (Abbildung 3.77). Die Messung fand bei den normalen Laserparametern aus Kapitel 2.3 statt. Trotz relativ hoher Schichtdicke erscheint die Probe eher silberfarben, damit lässt sich eine Tauchvergoldung ausschließen. Bei einer Blattvergoldung könnte das Gold nicht so tief in das Grundmaterial eindringen, besonders nicht ohne vorherige Verquicklung. Die einst unvergoldeten Flächen zeigen also eine zusätzliche, eventuell galvanische, Vergoldungsart an. Dies ist eine plausible Erklärung für die stark schwankenden Elementverhältnisse bei den in Abbildung 3.74 dargestellten pRFA-Untersuchungen: die in den Jahrhunderten teils abgeriebenen Originalvergoldung wurde neu vergoldet. Dies führt zu Mischsignalen bei der pRFA aus der originalen und mindestens einer neuen Vergoldung sowie dem Untergrundmaterial. Je nach Schichtdicke beider Vergoldungsarten und den Silbergehalten des Goldes schwanken die Gehalte auf der Oberfläche und verfälschen so die Korrelation von Schichtdicke und ausgewertetem Goldgehalt bei der pRFA auf vergoldeten Silberoberflächen.

3.4.5 Bleiisotopenverhältnisse

Durch den Vergleich von Bleiisotopenwerten von Objekten und Erzen können Rückschlüsse über die Rohstoffherkunft gezogen werden. Von den Proben und Einzelteilen konnte nur ein Teil gemessen werden, da der hohe Quecksilberanteil der vergoldeten Objekte die Detektion durch die isobare Interferenz zwischen ^{204}Hg und ^{204}Pb stört. Der hohe Quecksilberanteil in der Vergoldung führt zu einem Memoryeffekt und einer Wartezeit von über einer Stunde bis zum Absinken des Signals auf unter 1 mV (vgl. Kapitel 2.3.1).

Auch bei den verbliebenen Proben mit geringen Quecksilbergehalten konnte ^{204}Pb nicht immer erfolgreich gemessen werden, da es mit einer natürlichen Häufigkeit von 1,4 % leicht gestört wird. Deshalb sind nur sieben Datenpunkte von Silberproben und neun Datenpunkte von Kupferproben in der Auftragung aller vier Isotope in Abbildung 3.78 gezeigt. Diese Darstellung vermindert das Auftreten von Scheinkorrelationen, da zwei unabhängige Isotopenverhältnisse gegeneinander aufgetragen sind. Im Gegensatz dazu kommt bei der Verwendung von drei Isotopen stets ein Isotop an beiden Achsen vor. Bei stark feh-

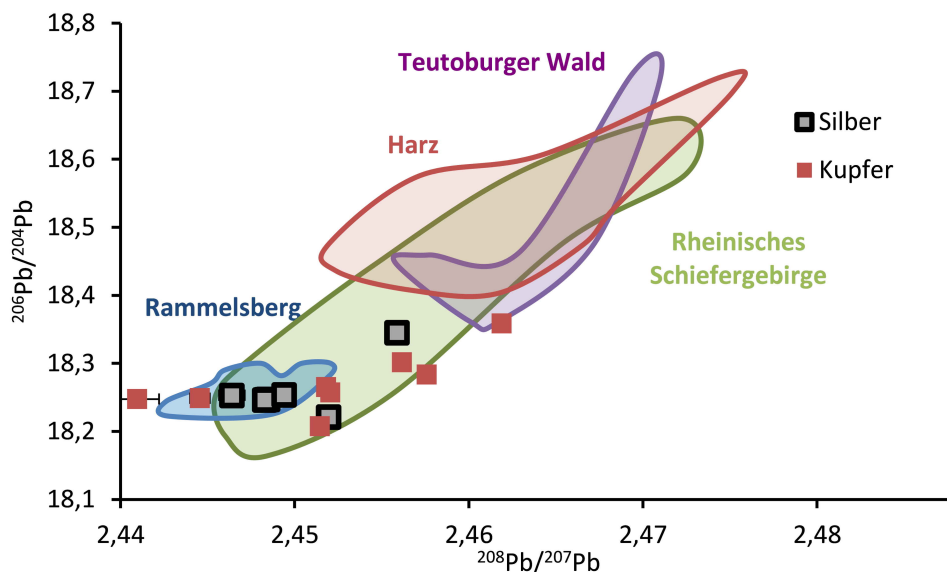


Abb. 3.78: Bleiisotopenmessungen an Proben und Einzelteilen des Godehardschreins. Dem gegenübergestellt sind umrandete Datenfelder, die Messdaten von historischen Erzen der jeweiligen Gebirge im Mitteldeutschen Raum symbolisieren [144]. Es ist das Verhältnis der Isotope ^{208}Pb und ^{207}Pb auf der X-Achse gegen das Verhältnis der Isotope ^{206}Pb und ^{204}Pb auf der Y-Achse aufgetragen. Diese gängige Auftragung visualisiert den maximalen Informationsgehalt aller vier in der Natur vorkommenden Bleiisotope.

lerhaften Messungen zieht dies oft mathematisch bedingte Scheinkorrelationen nach sich.

Fünf der sieben Silberproben zeigen eine Bleisotopensignatur, die konsistent mit dem Rammelsberg ist. Die zwei weiteren liegen knapp außerhalb und können nicht aus reinen Rammelsberger Rohstoffen produziert worden sein. Sie stammen aus Bergwerken mit ähnlicher Bleisotopensignatur oder aus einer Mischung von Rammelsberger und anderen Erzen. Aufgrund der Überschneidung der Daten sollte der Rammelsberg im Hochmittelalter als Silberlieferant für sakrale Objekte in Betracht gezogen werden.

Die Bleisotopenverhältnisse der neun Kupferproben plotten in der Nähe vom Rammelsberg, aber kaum im Kernfeld. Ein Teil ist konsistent mit dem Rheinischen Schiefergebirge. Die Streuung belegt, dass die Kupferobjekte nicht aus einer Schmelze stammen können, jedoch spricht die Verteilung nicht für gänzlich unterschiedliche Quellen.

Das im Hochmittelalter sehr aktive Kupferbergwerkrevier Falun in Schweden scheidet sicher aus, da die Erze mit einem Isotopenverhältnis von rund $15,7 \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$ ein deutlich höheres geologisches Alter aufweisen und deshalb in den Grafiken nicht aufgetragen sind [145].

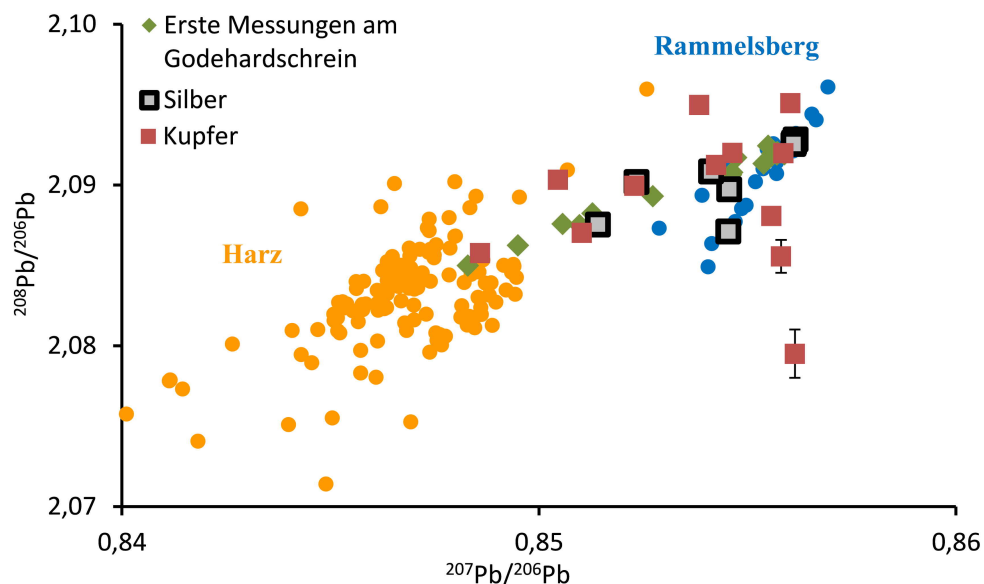


Abb. 3.79: Bleisotopenmessungen an Proben und Einzelteilen des Godehardschreins. Die Daten sind zusammen mit früheren Messungen dargestellt [146, 147]. Es ist das Verhältnis der Isotope ^{207}Pb und ^{206}Pb auf der X-Achse gegen das Verhältnis der Isotope ^{208}Pb und ^{206}Pb auf der Y-Achse aufgetragen.

Die Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 3.79 beruht auf den Isotopen ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb . So können auch Proben in die Darstellung einbezogen werden, bei denen die Bestimmung des Isotops ^{204}Pb gestört war. Es sind dort die Daten von acht Silber- und zwölf Kupferproben zusammengefasst. Zusätzlich sind die ersten Ergebnisse früherer Untersuchungen von Proben des Godehardschreins mit aufgetragen [146].

Sechs der acht Silberdaten sind konsistent mit Bleiisotopenverhältnissen von Rammelsberger Erzen. Dies wird von früheren Messungen bestätigt, bei denen eine Mischung von Harzer und Rammelsberger Erzen durch die Verteilung der Daten auf einer Mischungslinie impliziert wird [146].

Bei der Darstellung überschneiden sich zwar mehr Kupferproben mit dem Rammelsberg als in Abbildung 3.78, aber insgesamt nur ein geringer Anteil aller Proben. Mischungen mit anderen Kupferquellen könnten hierfür die Ursache sein.

3.4.6 Kurzzusammenfassung

Der Godehardschrein als zentrales Objekt des Hildesheimer Domschatzes ist bezüglich der darin verarbeiteten Materialien ein äußerst spannendes Objekt. Er wurde mindestens vier mal in seiner Geschichte umfassend restauriert, was durch die Analysen der Einzelteilen in der hier vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte. Die pRFA-Messdaten auf der Vorderseite der Einzelteile lassen eine weniger klare Unterscheidung zu und belegen gleichzeitig die mehrmalige Vergoldung in verschiedenen Epochen. Die ältesten Teile geben Aufschluss über die Herstellungstechnologie. Objektteile wurden sequenziell in Schmelzchargen produziert. Dies geschah nicht immer nach demselben Schema, da die LFK-Werte Unterschiede im Gefüge verschiedener Objekte anzeigen.

Das Dach wurde spätestens im 16. Jh. aus Originalteilen neu erschmolzen, wobei die ursprüngliche Vergoldung nicht entfernt wurde. Die Einzelteile wurden in zwei Chargen angefertigt und mit einer Blattvergoldung verziert.

Silberobjekte am Godehardschrein stammen wohl teilweise aus Rohstoffen des Rammelsberges und machen dessen Ausbeutung zur Gewinnung von Silber für sakrale Objekte wahrscheinlich.

3.5 Epiphaniusschrein

Der Epiphaniusschrein ist analytisch herausfordernd, da nur die fast vollständig vergoldete Vorderseite gemessen werden kann und auch in naher Zukunft keine Demontage geplant ist. Das Grundmaterial kann mit der Kombination von LFK und pRFA charakterisiert werden. Dies gelingt bis zu einem Gold + Quecksilberanteil von 90 %, da die übrigen 10 % das darunter liegende Material als Silber oder Kupfer anzeigen. Daraus ergibt sich, dass von den 170 katalogisierten Schreinteilen sicher 54 aus Kupfer und 28 aus Silber sind, womit der Epiphaniusschrein zahlenmäßig offensichtlich deutlich mehr aus Kupfer als der Godehardschrein besteht, bei dem mehr als 80 % der gemessenen Einzelteile aus Silber oder Silberlegierungen bestehen.

Für die Ergebnisse der LFK-Messungen ist in Abbildung 3.80 ein Trend erkennbar. Die Metalle Kupfer und Silber sind dazu farblich hervorgehoben. Das Histogramm aller Daten im Hintergrund zeigt keine auffällige Gruppenbildung. In der Mitte der Darstellung, bei Leitfähigkeiten zwischen $40 \frac{MS}{m}$ und $50 \frac{MS}{m}$, befinden sich Messwerte von Objekten aus Kupfer und aus Silber. Objekte mit einer LFK unter $38 \frac{MS}{m}$ sind durchgehend aus Silber und die Ergebnisse über $50 \frac{MS}{m}$ repräsentieren Messungen auf Kupfer. Das verwendete Silber am Schrein hat demnach tendenziell eine niedrigere LFK als das Kupfer.

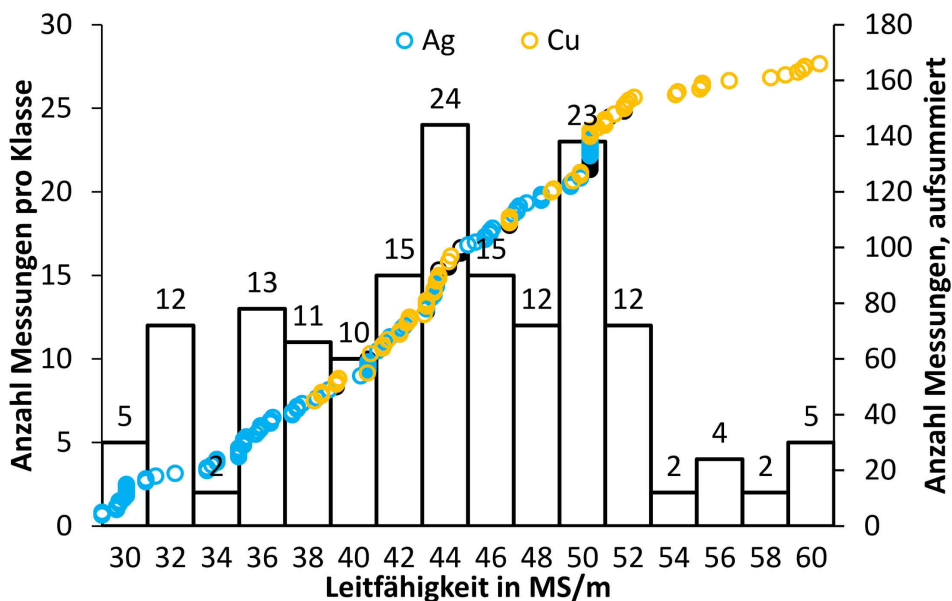
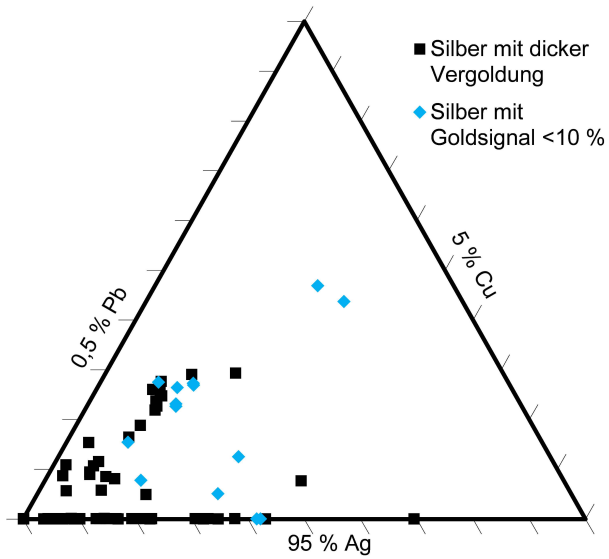


Abb. 3.80: Zusammenfassung der LFK am Epiphaniusschrein.



(a) Jungfrauenfigur auf der D-Seite.



(b) Auftragung der Silber-, Kupfer- und Bleigehalte im Dreiecksdiagramm.

Abb. 3.81: Aussehen der Messstellen und die daraus resultierten Ergebnisse für die Silberobjekte des Epiphaniusschreins.

Die Informationstiefe der LFK beträgt meist über 0,5 mm, sodass die Vergoldungsschicht mit einer Dicke im unteren μm -Bereich praktisch keinen Einfluss nimmt. Wie bereits oben erwähnt, ist der Einfluss auf das Messsignal der pRFA enorm. Einige Stellen wie die Kopfbedeckung und der Krug der Figuren in Abbildung 3.81a sind nicht vergoldet und eignen sich daher zur genaueren Charakterisierung des Grundmaterials mit der pRFA.

Die Ergebnisse mit geringem Goldanteil sind in Abbildung 3.81b mit blauen Rauten markiert und mit den restlichen Messungen als schwarze Quadrate komplettiert. Die blau markierte Messreihe zeigt einen Punkt mit 0 % Bleianteil, der sich mit der Zusammensetzung von Sterlingsilber überschneidet. Dies spricht für wiederholte Messungen auf restaurierten Flächen, da auch weitere Datenpunkte in der Nähe liegen. Die Normierung der Silber-, Kupfer- und Bleigehalte auf 100 % lässt einen Silberfeingehalt von rund 98 % abschätzen. Dies ist vergleichbar zum Godehardschrein, wenngleich der Goldgehalt im Silber selbstverständlich nicht errechnet werden kann. Die mit aufgetragenen Daten von Messungen unter einer dickeren Goldschicht lassen qualitativ den gleichen Schluss zu. Diese Daten haben jedoch weniger Gewicht, da sie eher fehlerbehaftet sind, wie die vielen Datenpunkte ohne Bleidetektion an der Silberachse zeigen.

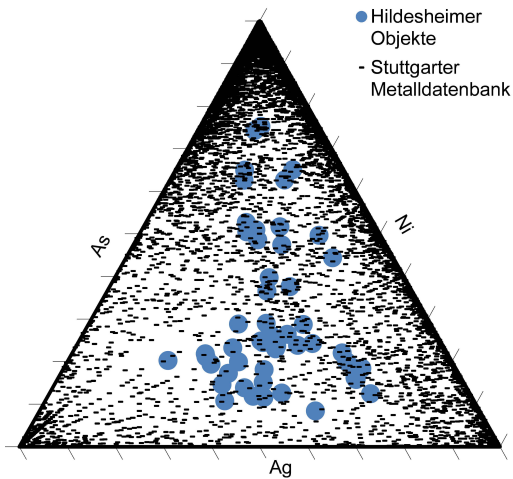
3.6 Materialverwandtschaft Kupferobjekte

In historischen Silber- und Kupfermaterialien kommen viele Spurenelemente vor, aber nur in Silber reichen die Anteile von bis zu vier Begleitelementen aus um mit der pRFA nachgewiesen zu werden. Kupfer, Gold, Blei und Bismut können oft detektiert werden. Dies sorgt bereits für eine relativ breite Verteilung der Zusammensetzung, die nur mit einer kleinen Wahrscheinlichkeit zufällig durch unabhängige Rohstoffe erreicht werden könnte. Dies kann zur genauen Charakterisierung der Metalle herangezogen werden.

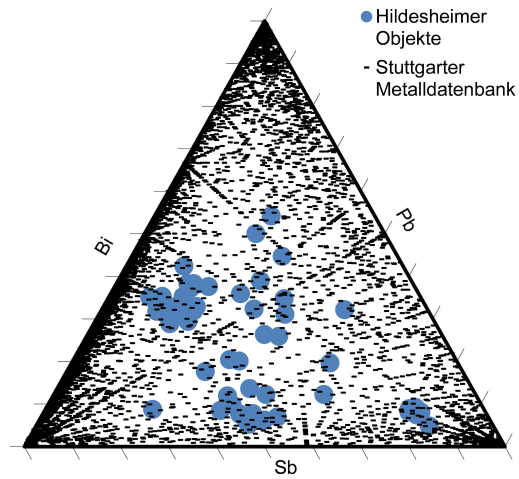
Im hier untersuchten Kupfer kommt meist nur Blei als gut messbarer Nebenbestandteil vor, dessen Gehalt in Einzelfällen aber auch unter der Nachweisgrenze liegen kann. Beim Kupfer ist es daher sinnvoller, die Gehalte der Spurenelemente (<1 Gew.%) heranzuziehen. Denn in kleinen Mengen sind viele Elemente in Metallschmelzen löslich und entmischen sich beim Erstarren nur teilweise. Demnach können die quantifizierten Spuren dazu dienen eine Verwandtschaft zwischen den Materialien zu erkennen.

Ob diese These stimmt soll erst geprüft werden. Dazu dient ein Vergleich mit rund 35.000 Datensätzen der Stuttgarter Metalldatenbank [114], in der Analysen von Kupferobjekten über Jahrzehnte gesammelt worden sind. Die meisten Daten stammen von Objekten der Bronze- und Kupferzeit in Europa. Nicht alle Daten eignen sich für die Gegenüberstellung, denn Bronze, Messing und andere Legierungen unterscheiden sich grundlegend in ihrer Zusammensetzung. Deshalb beschränkt sich die hier getroffene Auswahl auf Metalle mit einem Kupfergehalt zwischen 97,0 und 99,9 %. Die dadurch auf rund 11000 Datensätze reduzierten Informationen wurden mit den Hildesheimer Objekten in den Abbildungen 3.82a und 3.82b verglichen. Danach wurden die sich im Diagramm ähnelnden Daten ausgewählt, indem bei jedem Element über dem doppelten Maximal- und unter dem halben Minimalgehalt abgeschnitten wurde³. Nach dieser Datenreduktion bleiben 337 Objekte übrig, die in den Abbildungen 3.82c und 3.82d eine gewisse Ähnlichkeit in der Zusammensetzung zu den Hildesheimer Objekten besitzen. Bei der Verengung aller Grenzen auf den tatsächlichen Maximal- und Minimalgehalt der Hildesheimer Objekte in

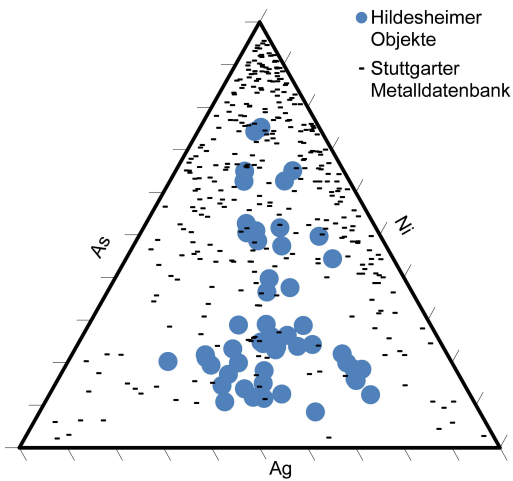
³Auswahl folgender Gewichtsanteile in %: $0,01 < \text{Ni} > 0,2$; $\text{Zn} < 0,1$; $0,007 < \text{As} < 0,6$; $0,2 < \text{Ag} < 1,0$; $\text{Sn} < 0,1$; $0,02 < \text{Sb} < 1,6$; $0,01 < \text{Pb} < 2,0$; $\text{Bi} < 0,06$



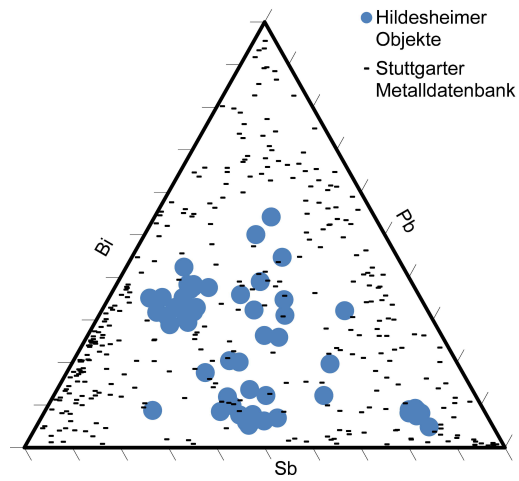
(a) Silber, Nickel und Arsen - Alle Daten.



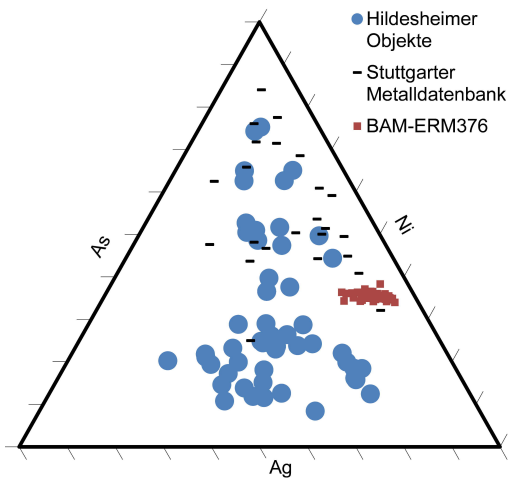
(b) Antimon, Blei und Bismut - Alle Daten.



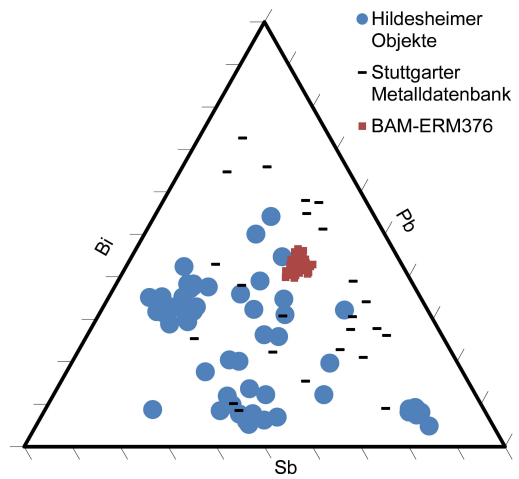
(c) Silber, Nickel und Arsen - 337 Daten.



(d) Antimon, Blei und Bismut - 337 Daten.



(e) Silber, Nickel und Arsen - 25 Daten.



(f) Antimon, Blei und Bismut - 25 Daten.

Abb. 3.82: Gegenüberstellung der mit LA-ICP-MS gemessenen Spurenelementgehalte von Hildesheimer Objekten mit Messungen aus der Stuttgarter Metalldatenbank.

den Abbildungen 3.82e und 3.82f sinkt die Zahl weiter auf 25. Damit wird sichtbar, dass eine zufällige Überschneidung von unabhängigen Objekten im Spurenelementfingerabdruck denkbar ist, aber mit einer Wahrscheinlichkeit von rund 0,2 % (25 von 11000) wohl vernachlässigt werden kann.

Zusätzlich kann die Präzision der Auftragung anhand der Quantifizierung des zertifizierten Festkörperstandards BAM-ERM376 in den letzten beiden Abbildungen abgeschätzt werden⁴. Die Messungen von vier verschiedenen Tagen wurden dabei gegeneinander kalibriert. Die Kalibrierung von jedem einzelnen Tag diente zur Quantifizierung aller Tage. Die relativ geringe Streuung dieser Werte zeigt die Robustheit des Verfahrens und die zu erwartende Unsicherheit bei homogenen Proben in der hier gewählten grafischen Darstellung. Nur in diesem Gedankenexperiment wurden die Standards mit der Kalibrierung von anderen Tagen quantifiziert. Messungen von Proben werden stets mit einer Kalibrierung vom selben Tag, nach Möglichkeit in der Mitte der Messreihe, quantifiziert.

Auf ähnliche Weise wurden die Spurenelementgehalte weiterer Proben verglichen. Vier Proben vom Godehardschrein, die bei der jüngsten Restaurierung angefallen sind, zeigen in Abbildung 3.83 Ähnlichkeiten, aber keine eindeutige Überschneidung im Spurenelementgehalten. Die einzige vom Epiphaniusschrein vorhandene Probe stammt von einer Stoffhalterung in Form des Buchstabens H, welches auf der Unterseite angebracht war. Diese fällt mit Einzelteilen der vom Godahardschrein abgenommenen Seite DS115 zusammen. Schon Jüttner hatte bei der Restuarierung des Godehardschreins 1971 vermutet, dass die Bleche dieser Gruppe (Perlastab DS115a02 und die Bleche DS115a05, F00.01, F16.01, F22.01, F40.01) typologisch zum Epiphaniusschrein passen [83]. Ein weiteres Blech F15.01 liegt nicht weit davon entfernt und die andersartigen Bleche F68.01 und F75.01 zeigen einen recht deutlichen Unterschied im Verhältnis der Spurenelementgehalte. Dazu fallen auch die Einzelteile des Gereon Armreliquiars in die Nähe der Scheibenkreuze. Die insgesamt kleine Streuung der Daten verschiedener Objekte spricht für einen Werkstattkontext in Hildesheim.

⁴Der Massenanteil im Standard liegt nicht immer auf Höhe derjenigen in den Proben. Zu besseren Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse von Bismut näher in die Mitte des Diagramms projiziert, ohne die Streuung zu verändern.

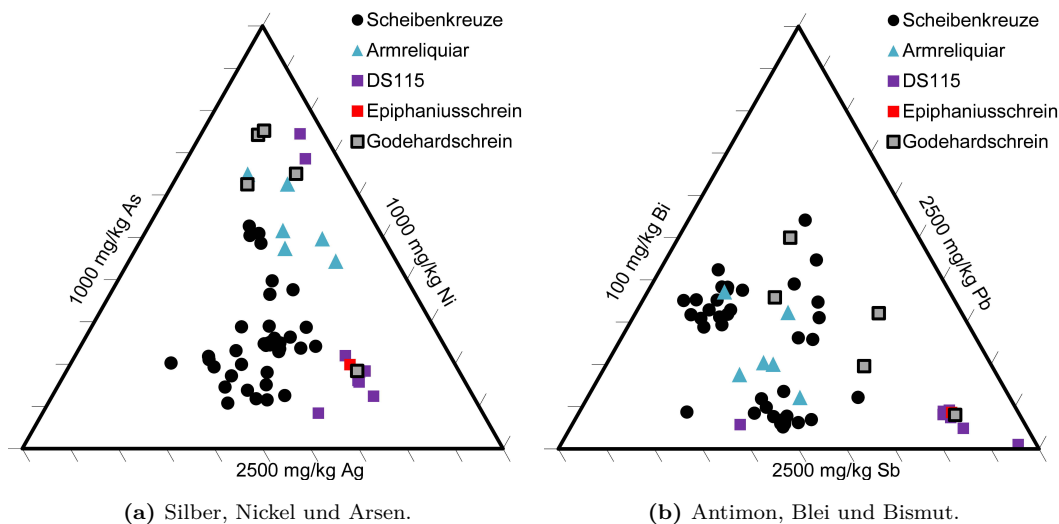


Abb. 3.83: Gegenüberstellung der mit LA-ICP-MS gemessenen Spurenelementgehalte von den Scheibekreuzen, Gereon Arm-Reliquiar und Proben vom Godehard- und Epiphaniusschrein.

Cobalt und Nickel sind sich chemisch so ähnlich, dass sie oft gemeinsam vorkommen. Jedoch ist der Anteil von Cobalt oft um Größenordnungen geringer als der von Nickel. In Rammelsberger Erzen wiederum beträgt das Verhältnis von Cobalt zu Nickel oft 1:1 oder sogar noch mehr Cobalt. Deswegen gelten höhere Cobaltgehalte als ein Merkmal um die Herkunft der Rohstoffe dem Rammelsberg zuzuordnen [51, S. 245]. Da Cobalt in den hier untersuchten Objekten aber nicht detektiert wurde ist kein weiterer Beleg für die Zugehörigkeit gegeben, es ist aber auch kein Ausschlusskriterium. Entscheidender für eine sicherere Zuordnung der Herkunft der Rohmaterialien sind die Isotopenverhältnisse des Bleis.

3.7 Ein Verhüttungsplatz in Riefenbach

Archäologische Funde wie Erze, Metalle, Ofenprodukte liefern mithilfe von naturwissenschaftlichen Analysen Informationen über Art und Herkunft des Materials, die Verhüttungsprozesse, Zuschlagsmaterialien und Herstellungstechniken [148, 149]. Die Auswahl repräsentativer Proben ist dabei entscheidend, da vor allem die Schlacken inhomogen sein können. Im Harzer Raum ist die Metallverarbeitung der vorhandenen Lagerstätten des Oberharzes und Rammelsberges schon im 1. Jh. v. Chr. in Düna nachgewiesen [150, S. 39-40].

Seit dem 10. Jh. wurde das effektive Röst-Reduktionsverfahren in Tylecote-Öfen angewendet, bei dem die Bleihaltigen Erze knapp über 1000 °C erhitzt wurden um das Blei auszutreiben [8, S. 129].

Das Harzland und im Speziellen die Landschaft um den Rammelsberg erfuhr im 11. bis 13. Jh. eine intensive Entwicklung der Bergbauaktivität [8]. In diese Zeit, wahrscheinlich um 1200, fällt ein Verhüttungsplatz bei Riefenbach, der von Lothar Klappauf und Friedrich-Albert Linke 1990 archäologisch untersucht wurde [151]. In Anlehnung an einen ähnlichen Verhüttungsplatz im Huneberg zeigen sich Parallelen im Schmelzplatzaufbau [51]. Der Erfolg des Rammelsberger Bergbaus geht auf das umfangreiche und gehaltvolle Erz zurück. In Summe enthielt es 20 bis 30 % Kupfer, Zink, Blei und weitere Metalle in geringen Mengen [152]. Darunter befindet sich Silber mit einem in früher Zeit kaum lohnenswerten Gehalt von ca. $120 \frac{mg}{kg}$, weshalb der Rammelsberg entgegen der historischen Überlieferungen als nicht außerordentlich bedeutend für die Silberproduktion gilt [51].

Die feinkristallin verwachsenen Kupfer- und Bleizinkerze wurden erst durch den Verhüttungsprozess getrennt. Dabei spielte die Schlacke eine wichtige Rolle um Eisen mit silikatreichen Schlackenbildern zu Fayalit (Fe_2SiO_4) umzusetzen und aus dem Produkt zu entfernen. Schlacken sind oft die einzigen archäologisch zugänglichen Überreste der Verhüttung und auch in dieser Untersuchung ein wichtiger Probensatz. Hinzu kommen einige wenige Artefakte aus Kupfer und Blei.

Die Summe der für die Schlackenfundstücke am Verhüttungsplatz in Riefenbach erhaltenen Ergebnisse lässt auf die Verwendung naheliegender Rammelsberger Erze schließen [148]. Die Belege für ein Knacken der besonders harten Erze

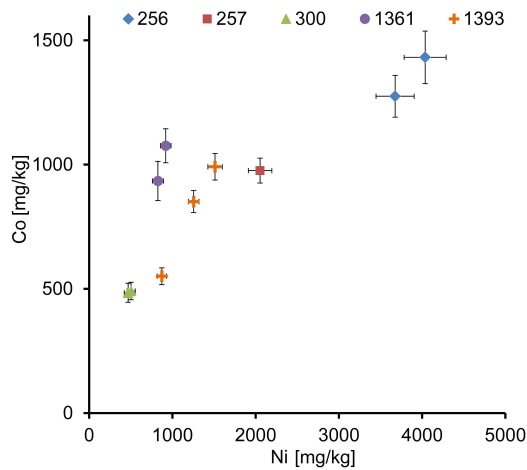
aus dem Alten Lager im ersten Ofen stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Asmuss [51], der die Verwendung von jeweils einem weiteren Ofen zur Produktion von Werkblei und Schwarzkupfer nachgewiesen hat. Ebenso ist die Sortierung von Zwischenprodukten, eine Verwendung von Zuschlagsstoffen und die Wiederverwendung von Retourschlacken erwiesen [51, 148].

Die metallischen Proben der Ausgrabungsstelle in Riefenbach decken viele Mischungen von Kupfer und Blei ab. Für eine sinnvolle Interpretation sind die Spurenelementergebnisse der Kupferproben mit einem Bleigehalt von unter 1,3 % auf den makroskopisch inhomogenen Proben berücksichtigt. Diese Messungen dürften repräsentativ für eine Abschätzung der Spuren im Produkt sein. Die untersuchten Zwischenprodukte wurden sicher für die finale Verwendung mindestens ein weiteres Mal aufgeschmolzen, was zu einer besseren Verteilung der Spuren im Kupfer führte. Die Ergebnisse geben in der Abbildungssammlung 3.84 einen Hinweis auf die chemische Bandbreite dieses Hüttenplatzes.

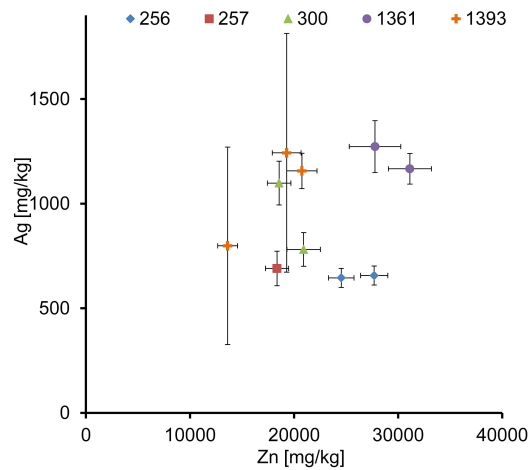
Das Verhältnis von Cobalt zu Nickel dürfte sich bei weiteren Verarbeitungsschritten nicht stark ändern. Die erhaltenen Verhältnisse von 1:1 bis 1:3 bei Gehalten im Subprozentbereich (Abbildung 3.84a) sind konsistent mit der bekannten Cobalt-Nickel-Anomalie in manchen Rammelsberger Erzen [153]. Neben Cobalt und Nickel ist Silber ein schwer pyrometallurgisch entfernbare Element. In Abbildung 3.84b zeigt es die geringste Streuung aller untersuchten Elemente mit einem Gehalt von 500 bis 1500 $\frac{mg}{kg}$. Das dagegen aufgetragene Zink nimmt deutlich höhere Werte ein, da zinkreiche Erze verwendet wurden. Es lässt sich aber allein durch Wiedereinschmelzen aufgrund des niedrigen Siedepunktes von 907 °C relativ leicht entfernen, wobei Spuren stets nachweisbar bleiben dürften.

Auch Arsen und Antimon lassen sich durch die Verhüttungstechnik beeinflussen. Die Proben mit den Fundnummern 256 und 257 liefern die höchsten Gehalte (Abbildung 3.84c), wobei Arsen im Schnitt die doppelten bis dreifachen Werte von Antimon einnimmt. Geringe Spuren von Zinn und Indium im Bereich um 300 $\frac{mg}{kg}$ sind ebenfalls vorhanden (Abbildung 3.84d).

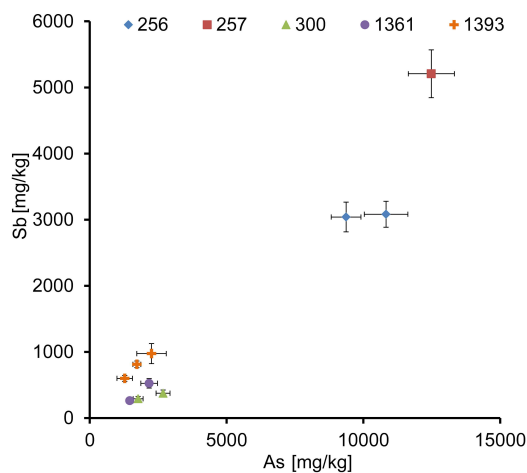
Trotz ausreichend hohem Bleigehalt liegt der Bismutanteil meist unter der NG von rund 10 $\frac{mg}{kg}$ bei der hier verwendeten LA-ICP-MS (Abbildung 3.84e). Nach Aufsummierung der Spuren lässt sich ein Kupfergehalt von bis zu 98 % errechnen.



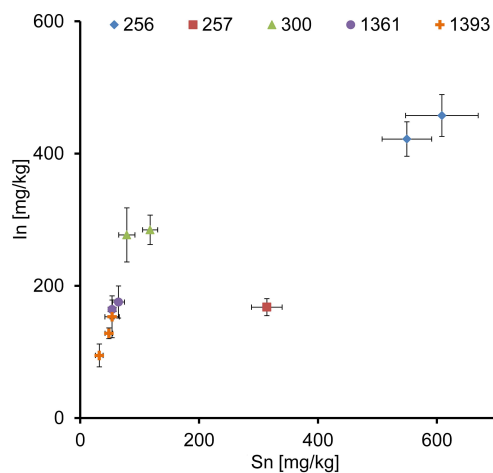
(a) Nickel, Cobalt.



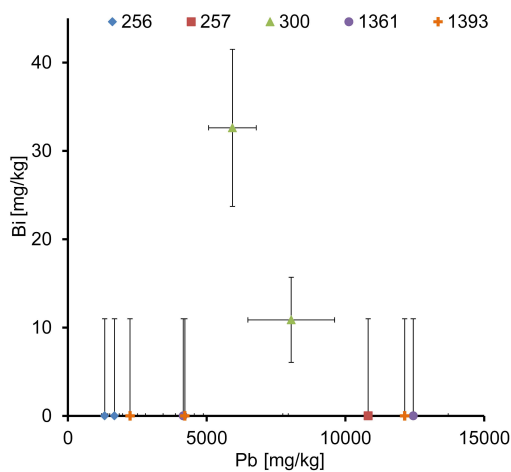
(b) Zink, Silber.



(c) Arsen, Antimon.



(d) Zinn, Indium.



(e) Blei, Bismut.

Abb. 3.84: Zusammenfassung der mit LA-ICP-MS gemessenen Spurenelementgehalte in Kupferproben des mittelalterlichen Verhüttungsplatzes bei Riefenbach.

4. Schlussfolgerung

Grundlegend für die Aussagekraft der Analysen waren die systematischen Untersuchungen der Messgenauigkeit der pRFA unter idealen und realen Bedingungen, sowie im Vergleich zu Methoden wie μ RFA und LA-ICP-MS. Dabei ließ sich keine deutliche Veränderung der Datenqualität durch Winkel, Abstand und Topographie der Probe feststellen. Lediglich Korrosion und Vergoldungen können die Messung stark beeinflussen. Auf der Basis dieser Untersuchungen kann sichergestellt werden, dass pRFA-Messungen auch für anspruchsvolle Proben richtige Ergebnisse liefern können und kleine Unterschiede in den Gehalten nicht auf die Messgenauigkeit, sondern auf die tatsächliche Zusammensetzung zurückzuführen sind.

Die in dieser Arbeit erfassten Messdaten von historischen Objekten konnten nicht immer zu ideal verteilten Datengruppen zusammengefasst werden. In vielen Fällen wurden einzelne Werte erhalten, die sich vom Mittel einer Probengruppe stark unterscheiden. Diese Proben sind daher nicht sicher zuordenbar, was aber bei den vielen historischen Einflussmöglichkeiten auch nicht immer für größere, einander ähnliche Probensätze gelingen kann. Eine sehr ähnliche Materialzusammensetzung einer größeren Probengruppe kann aber als Basis für die Diskussion der verwendeten Rohstoffe, Chargenzuordnungen, eventueller Restaurierungsarbeiten und verwendeter Technologie dienen.

Schon die Herstellungsgeschichte eines Objektes hat maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung eines heute mit modernen Methoden analysierten Materials. Angefangen mit der Rohstoffherkunft, also dem Gebirge, Bergwerk, Position in der Mineralisation, können sich die resultierenden Produkte unterscheiden. Auch die Verhüttungstechnik, einschließlich der verwendeten Zuschlagsstoffe, die Umschmelzung, Aufreinigung und Legierung des Metalls verändern die Zusammensetzung. Unter diesen Gesichtspunkten scheinen zufällige

Überschneidungen zwischen Objektgruppen zwar möglich, aber mit steigender Anzahl der gemessenen Daten pro Objekt und anschließender Gruppierung können einige Aussagen auf relativ sicherer Basis getroffen werden.

4.1 Verarbeitungstechnik

Die Scheibenkreuze wurden mit einer aufwendigen Technik hergestellt. Das Grundmaterial Kupfer wurde in mehreren Veredelungsprozeduren von Fremdmetallen befreit. In einem speziellen Guss, bei dem die Gussform möglicherweise längere Zeit getempert wurde, konnte das Kupfer gleichmäßig und praktisch frei von Lunkern erstarren. Dabei sind die Spuren Antimon, Blei und Bismut langsam an den Korngrenzen kristallisiert, während Arsen, Nickel und Silber homogen im Kupfer verteilt blieben. An diesem hochwertigen Material haftete die Vergoldung besser [4, S. 413-415], sodass die Oberfläche durch die Feuervergoldung dauerhaft glänzend gemacht wurde. Diese fand an den Fassungen und am Filigran in einem mehrstufigen Prozess statt, während der Grundkörper wahrscheinlich einstufig vergoldet wurde. Die Ähnlichkeit der Spurenelemente spricht für einen Werkstattkontext der Scheibenkreuze. Dabei scheinen die beiden kleinen Scheibenkreuze sogar aus einer Charge zu stammen. Das große Scheibenkreuz ist zwar nicht aus demselben Tiegelansatz, aber die chemische Ähnlichkeit ist dennoch offensichtlich. Nicht zuletzt zeigen LFK, pRFA und Mikroskopie Parallelen in der Materialbeschaffenheit der Scheibenkreuze.

Das Gereon Armreliquiar weist mit $99,5 \pm 0,1$ % das reinste hier untersuchte Kupfer auf. Die LFK zeigt mit $41,0 \pm 0,4 \frac{MS}{m}$ einen guten, aber nicht perfekten Guss an. Ein weiterer Unterschied zu den Scheibenkreuzen ist die Goldqualität, die mit einem Gehalt von rund 3 % Silber nicht geläutert sein kann.

Bei einer Gruppe Blechen des Restaurierungsobjektes DS115 zeichnet sich anhand der Spurenelementgehalte die Zugehörigkeit zum Epiphaniusschrein ab. Zusätzliche Vergoldungen mit teils ungeläutertem Gold signalisieren ebenfalls eine Wiederverwendung der zerschnittenen Einzelteile.

Ein Großteil der Kupfermaterialien des Hildesheimer Domschatzes zeigt einen ähnlichen Spurenelementfingerabdruck. Die Scheibenkreuze, das Gereon Armreliquiar und die Gruppe Bleche des Epiphaniusschreins sind chemisch ähnlich. Die Nähe der Spurenelementverhältnisse belegen mit hoher Sicherheit

eine Materialverwandtschaft. Dies kann mit dem Vergleich von Analysedaten unabhängiger Objekte aus der Stuttgarter Metalldatenbank untermauert werden, die sich lediglich zu 0,2 % zufällig mit den Hildesheimer Objekten überschneiden. Die Zusammensetzung verschiedener Objekte gleicht sich teilweise genauso gut wie die Zusammensetzung von Einzelteilen eines Objektes.

Der älteste Bestand am Godehardschrein ermöglicht einen Rückblick in die Entstehungsphase. Allen silbernen Einzelteilen gemein ist der hohe Feingehalt von $97,8 \pm 0,71$ %. Damit eignet sich das Material für die sehr feinen Treibarbeiten. Die gering konzentrierten Spuren Kupfer, Gold, Blei und Bismut erlauben schon durch Messungen mit pRFA eine Chargenzuordnung, wobei die Ergebnisse mit LA-ICP-MS bestätigt wurden. Unter anderem fallen die Laibungsbleche, Beschläge und einige Figuren zu je einer Charge zusammen. Dies deutet eine sequenzielle Serienfertigung von Einzelteilen an. Der gleichartige Arbeitsweg für die Laibungsbleche wird durch eine geringe Streuung in der LFK bestätigt. Im Vergleich dazu ist die Variation bei allen Silberteilen zusammen zehnmal größer.

Der Unterschied in den LFK-Werten von Kupfer- und Silberteilen des Epiphaniusschreins könnte auf einen Technologieunterschied schließen lassen. Die LFK beider Reinmetalle ist vergleichbar hoch, sodass bei ähnlichem Feingehalt die deutliche Differenz auf unterschiedliche Behandlungen beim Herstellungsprozess schließen lässt. Die sehr breite Streuung kann an sich kaum mit einem einheitlichen Prozess erklärt werden. Vielleicht hatte jeder Goldschmiedemeister seine eigene Methode.

Die vielen hochwertigen Objekte legen eine anziehende Wirkung von Hildesheim im 12. Jahrhundert für elitäre Gruppen von Kunsthandwerkern und Goldschmiedemeistern nahe. Die durchgehend hohe Qualität der Materialien und Verarbeitungstechniken belegt außerdem die Fähigkeit der Goldschmiedemeister, das Beste damals verfügbare technische Wissen für die Herstellung der Objekte anzuwenden und dieses damit in dem kirchlichen Schatz und Kunstwerken bis heute zu erhalten.

Am Verhüttungsplatz bei Riefenbach konnte eine große chemische Bandbreite der Kupferobjekte aus Rammelsberger Erz nachgewiesen werden. Die geförderten Rohstoffe haben mindestens Cobalt, Nickel, Zink, Arsen, Indium, Zinn, Antimon, Blei und Bismut in verschiedenen Anteilen enthalten.

4.2 Restaurierungsphasen

Die Schmucksteine und Fassungen auf den Scheibenkreuzen haben eine abwechslungsreiche Geschichte durchlebt. Die großen Bergkristalle sind passgenau mit ihren Fassungen, nicht aber viele Glasperlen und (Halb-)Edelsteine. Dies ist beim rechteckigen Amethysten des Scheibenkreuzes b mit Facettenschliff in einer ovalen Fassung besonders prägnant. Zusammen mit den stark beanspruchten und teils abgebrochenen Zacken der Fassungen ist ein Wechsel der Schmucksteine plausibel, wobei zumindest noch beim großen Scheibenkreuz auf die Symmetrie der Steine und Farben geachtet wurde. Inwiefern die gebrochenen großen Bergkristalle damit in Verbindung stehen, lässt sich nur spekulieren. Ein Feuerschaden zeichnet sich weder im Quecksilberanteil, noch in den Leitfähigkeitsmesswerten ab, sodass ein Fallschaden als wahrscheinlicher gilt. Eine Fehlstelle an der Ranke des großen Scheibenkreuzes wird mit originalen Nieten zusammengehalten. Dagegen sind zumindest die fünf gemessenen Nieten am Scheibenkreuz c mit einer Reinheit von 99,98 % deutlich jünger.

Beim Gereon Armreliquiar spricht die Zusammensetzung der Nietköpfe auf dem Schild für eine historische Ergänzung. Die anderen Einzelteile können anhand der Spurenelementgehalte zu einem einzigen, herstellungszeitlichen Werkprozess zusammengefasst werden.

Schon vor der ersten Messung war die vielfältige Restaurierungsgeschichte des Godehardschreins offensichtlich. Dieses detaillierte Wissen konnte als Grundlage eingesetzt werden, um die Einzelteile aus materialtechnischer Sicht einzuordnen. Die bekannten und vermuteten Restaurierungen konnten durch Bestimmung der Zusammensetzung des Silbermaterials bestätigt werden. Neben dem späten Austausch von Silberblechen im 18. und 20. Jahrhundert ist die besondere Geschichte des Daches aufgeklärt worden. Die Messdaten liefern Belege für eine Wiedereinschmelzung von ursprünglichen Originalteilen zu einem neuen Dach, welches sich in zwei Chargen spaltet, von der eine mit 2 % Kupfer legiert wurde. Diese enthält nach den LA-ICP-MS Messungen typische Begleitelemente des Kupfers (Nickel, Zink, Arsen, Zinn, Antimon), sodass eine Zugabe von Kupfer belegt werden kann. Bei einer zufälligen Schwankung des Kupfergehaltes im eingesetzten Silber wären die Anteile der angesprochenen Spurenelemente nicht überproportional erhöht.

Literaturverzeichnis

- [1] BRANDT, Astrid-Christiane ; RIEDERER, Josef: Die Anfänge der Archäometrie-Literatur im 18. und 19. Jahrhundert. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie* (1978), Nr. 3, S. 161–173
- [2] KLAPROTH, Martin H.: *Chemische Untersuchung der Metallmasse eines antiken Spiegels*. Berlin : Decker, 1799 http://bibliothek.bbaw.de/bibliothek-digital/digitalequellen/schriften/anzeige/index_html?band=06-samml/17921797&aufloesung:int=1&seite:int=97
- [3] KEMPER, Dorothee (Hrsg.): *Die großen Reliquienschreine des Mittelalters. Bd. 1: Die Goldschmiedearbeiten am Dreikönigenschrein: Bestand und Geschichte seiner Restaurierungen im 19. und 20. Jahrhundert ; mit Beiträgen zu Materialanalysen und Herstellungstechniken*. Köln : Verl. Kölner Dom, 2014. – ISBN 9783922442783
- [4] THEOPHILUS ; BREPOHL, Erhard: *Theophilus Presbyter und das mittelalterliche Kunsthandwerk: Gesamtausgabe der Schrift "De diversis artibus" in einem Band*. Köln : Böhlau Verlag, 2013. – ISBN 9783412209957
- [5] AGRICOLA, Georg: *De Re Metallica Libri XII: Zwölf Bücher vom Berg- und Hüttenwesen*. Unveränd. Nachdr. der Ausgabe Berlin 1928. Wiesbaden : Marix, 2013. – ISBN 9783865390974
- [6] UNBEKANNT: *Manuscript of Mappae clavicula*. [Flanders?], 12. Jh
- [7] SEGERS-GLOCKE, Christiane (Hrsg.): *@Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen. Bd. 21: Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft: Natur - Mensch - Technik im Harz*. Hameln : Niemeyer, 2000. – ISBN 9783827180216

- [8] BARTELS, Christoph ; FESSNER, Michael ; KLAPPAUF, Lothar ; LINKE, Friedrich-Albert: *Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum*. Bd. 151: *Kupfer, Blei und Silber aus dem Goslarer Rammelsberg von den Anfängen bis 1620: Die Entwicklung des Hüttenwesens von den frühmittelalterlichen Schmelzplätzen im Wald bis zur Metallerzeugung in großem Maßstab am Beginn des 17. Jahrhunderts nach den archäologischen und schriftlichen Quellen*. Bochum : Deutsches Bergbau-Museum, 2007. – ISBN 9783937203294
- [9] WERNER, Otto: Analysen mittelalterlicher Bronzen und Messinge: Teil IV. In: RIEDERER, Josef (Hrsg.): *Berliner Beiträge zur Archäometrie: Band 7* Bd. 7. Berlin : [s.n.], 1982, S. 35–174
- [10] BRANDT, Michael: *Bild und Bestie: Hildesheimer Bronzen der Stauferzeit: [eine Ausstellung des Dom-Museums Hildesheim vom 31. Mai bis 5. Oktober 2008]*. 1. Aufl. Regensburg : Schnell & Steiner, 2008. – ISBN 9783795420444
- [11] ALPER, Götz: Mittelalterliche Blei-/Silbergewinnung am Johanneser Kurhaus. In: FANSA, Mamoun (Hrsg.) ; BOTH, Frank (Hrsg.): *Archäologie Land Niedersachsen* Bd. 42. Stuttgart : Theiss, 2004. – ISBN 9783806219265, S. 188–195
- [12] JOCKENHÖVEL, Albrecht (Hrsg.): *Vierteljahrschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte Beihefte*. Bd. 121: *Bergbau, Verhüttung und Waldnutzung im Mittelalter: Auswirkungen auf Mensch und Umwelt ; Ergebnisse eines internationalen Workshops (Dillenburg, 11. - 15. Mai 1994, Wirtschaftshistorisches Museum "Villa Grün")*. Stuttgart : Steiner, 1996. – ISBN 3515066446
- [13] BACHMANN, Hans-Gert: Vom Erz zum Metall (Kupfer, Silber, Eisen): Die chemischen Prozesse im Schaubild. In: *Archäologie in Deutschland : AiD* ; Sonderheft 1993: *Alter Bergbau in Deutschland (1993)* (1993), S. 35–40
- [14] SCHMÖLE, Carl: *Von den Metallen und ihrer Geschichte : die metallurgisch-mechanische Technologie der 10 bekanntesten Nutzmehalle*

und ihrer Legierungen im Wandel der Zeiten; die Gewinnung aus den Erzen und die Weiterverarbeitung zu Halb- und Fertigware aller Art in gemeinverständlicher Darstellung: Bd. 1: Vom Urstoff Erz zum Rohstoff Metall. Menden/Sauerland : R. & G. Schmöle Metallwerke, 1967

- [15] RIEDERER, Josef: *Kunstwerke chemisch betrachtet: Materialien, Analysen, Altersbestimmung.* Berlin : Springer, 1981. – ISBN 0387105522
- [16] DRESCHER, Hans: Zur Herstellungstechnik mittelalterlicher Bronzen aus Goslar: Der Marktbrunnen, der neugefundene Bronze-Vogel-Greif vom Kaiserhaus und der Kaiserstuhl. In: STEIGERWALD, Frank N. (Hrsg.): *Goslar* Bd. 6. Göttingen : Goltze, 1993. – ISBN 3884522582, S. 251–301
- [17] LAUB, Gerhard: Zum Nachweis von Rammelsberger Kupfer in Kunstgegenständen aus Goslar und in anderen Metallarbeiten des Mittelalters. In: STEIGERWALD, Frank N. (Hrsg.): *Goslar* Bd. 6. Göttingen : Goltze, 1993. – ISBN 3884522582, S. 303–311
- [18] FELLENGER, Daniel ; LEHMANN, Robert ; BRANDT, Michael ; KEMPER, Dorothee ; VOGT, Carla: Charakterisierung der Silberbeschläge am Godehardschrein. In: GLUHAK, Tatjana (Hrsg.) ; GREIFF, Susanne (Hrsg.) ; KRAUS, Karin (Hrsg.) ; PRANGE, Michael (Hrsg.): *Metalla: Archäometrie und Denkmalpflege 2015: Jahrestagung an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz* Bd. Sonderheft 7. Bochum : Deutsches Bergbau-Museum Bochum, 2015, S. 198–200
- [19] RAU, Günther: *Grundwissen für Zahntechniker: Die Metalle.* 18., erw. Aufl., 100. - 104. Tsd. München : Verl. Neuer Merkur, 1999c (Dental-Labor-Fachbuchreihe). – ISBN 3929360446
- [20] TAFEL, Victor ; WAGENMANN, Karl: *Lehrbuch der Metallhüttenkunde.* Bd. / von Victor Tafel ; Bd. 1: *Gold, Silber, Platinmetalle, Kupfer, Quecksilber, Wismut.* 2. neubearb. und erw. Aufl. Leipzig : Hirzel, 1951
- [21] RIEDERER, Josef: *Archäologie und Chemie: Einblicke in die Vergangenheit ; Ausstellung des Rathgen-Forschungslabors SMPK, September 1987 - Januar 1988.* Berlin : Rathgen-Forschungslabor SMPK, 1987. – ISBN 3886092127

- [22] EGAMI, Namio: *The first civilization in Europe an the oldest gold in the world: Varna, Bulgaria.* Varna : Nippon Television Network Cultural Society, 1982 https://archive.org/stream/FirstCivilizationInEuropeAndOldestGoldVarna-Bulgaria/bulgaria_chalcolithic_djvu.txt
- [23] HIGHAM, Tom ; CHAPMAN, Jon ; SLAVCHEV, Vladimir ; GAYDARSKA, Bisserka ; HONCH, Noah ; YORDANOV, Yordan ; DIMITROVA, Branimira: New perspectives on the Varna cemetery (Bulgaria) – AMS dates and social implications. In: *Antiquity* 81 (2007), S. 640–651
- [24] MAREK, Christian ; FREI, Peter: *Geschichte Kleinasiens in der Antike.* 2., durchges. Aufl. München : Beck, 2010 (Historische Bibliothek der Gerda-Henkel-Stiftung). – ISBN 9783406598531
- [25] KOTOWSKI, Alfons (Hrsg.) ; MEYER, Richard J. (Hrsg.) ; PETERS, Franz (Hrsg.) ; PIETSCH, Ernst H. E. (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.* Bd. System-Nr. 62: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Gold.* 8., völlig neu bearb. Aufl. Weinheim/Bergstr. : Verl. Chemie, 1954
- [26] RAPP, George (Hrsg.) ; HERRMANN, Bernd (Hrsg.) ; WAGNER, Günther A. (Hrsg.): *Archaeomineralogy.* Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009 (Natural Science in Archaeology). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-78594-1>. – ISBN 9783540785941
- [27] DOELTER, C. ; LEITMEIER, H.: *Handbuch der Mineralchemie: Band III Zweite Hälfte Enthält: Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra, B, Al, Ga, In, Tl, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle.* Berlin, Heidelberg, s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1926. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-49830-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-49830-5>. – ISBN 978-3-642-49830-5
- [28] PLINIUS SECUNDUS, Cajus: Metallurgie, Kunstgeschichte, Mineralogie. In: PLINIUS SECUNDUS, Cajus (Hrsg.): *Naturkunde* Bd. 5. Düsseldorf : Artemis & Winkler, 2008. – ISBN 3-538-03117-7, S. 1–297

- [29] HOFMANN, K. B.: Beiträge zur Geschichte der antiken Legierungen. In: *Numismatische Zeitschrift* (1884), S. 1–57
- [30] LUCAS, Alfred: *Silver in ancient times*. London : Egypt Exploration Society, 1928
- [31] BACHMANN, Hans-Gert: *Fernsehinterview: im Alpha Forum auf BR*. <http://www.br.de/fernsehen/ard-alpha/sendungen/alpha-forum/hans-gert-bachmann-sendung-100.html>. Version: 03.05.2013
- [32] MOESTA, Hasso ; FRANKE, Peter R.: *Antike Metallurgie und Münzprägung: Ein Beitrag zur Technikgeschichte*. Basel and Boston : Birkhäuser, 1995. – ISBN 9783764351663
- [33] WUNDERLICH, Christian-Heinrich ; LOCKHOFF, Nicole ; PERNICKA, Ernst: De cementatione oder: Von der Kunst, das Gold nach Art der Alten zu reinigen. In: MELLER, Harald (Hrsg.) ; RISCH, Roberto (Hrsg.) ; PERNICKA, Ernst (Hrsg.): *Metalle der Macht - Frühes Gold und Silber Metals of power - Early gold and silver* Bd. 1. Halle (Saale) : Landesamt f. Denkmalpflege u. Archäologie Sachsen-Anhalt, 2014, S. 353–370
- [34] HERRMANN, H. R.: Nachricht von der Gold- und Silberscheidung bey dem Münzhoft in St. Petersburg. In: *Chemische Annalen* (1797), 115–119. <https://books.google.de/books?id=uk4yAQAAMAAJ&pg=PA568&lpg=PA568&dq=herrmann+silberscheidung&source=bl&ots=I7Ct-d1y4K&sig=zggDONqFCX5U-1EJGjL4au0Cqc4&hl=de&sa=X&ved=0CCYQ6AEwA2oVChMI880V-am6yAIVwwcsCh1hXwB4#v=onepage&q&f=false>
- [35] MANSSON, Peder ; JOHANNSEN, Otto: *Schriftenreihe der Arbeitsgemeinschaft für Technikgeschichte des Vereins deutscher Ingenieure im NSBDT*. Bd. 16: *Peder Månssons Schriften über technische Chemie und Hüttenwesen: Eine Quelle zur Geschichte der Technik des Mittelalters*. Berlin : VDI-Verl., 1941
- [36] SOUKUP, R. W. ; MAYER, H.: *Alchemistisches Gold, Paracelsistische Pharmaka: Laboratoriumstechnik im 16. Jahrhundert*. Wien,

Köln, Wiemar : Böhlau, 1997 <https://books.google.de/books?id=Q3zk1rskCdQC>. – ISBN 9783205987673

- [37] RÖSSLER, H.: Ueber die Fehler der in den Münzen ausgeführten Goldproben. In: *Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chemie (Zeitschrift für Analytische Chemie)* 13 (1874), Nr. 1, S. 86–88. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01302255>. – DOI 10.1007/BF01302255
- [38] DUNSCH, Lothar: *Geschichte der Elektrochemie: Ein Abriß*. 1. Aufl. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1985
- [39] PETZHOLDT, Alexander: *Die galvanische Vergoldung, Versilberung und Verkupferung: Bericht an d. Dresdener Gewerbeverein über d. von Elkington u. v. Ruolz angegebene neue Methode, Metallüberzüge jeder Art auf galvanischem Wege herzustellen*. Dresden and Leipzig : Arnoldische Buchhandlung, 1842
- [40] ROSENBERG, Marc: *Geschichte der Goldschmiedekunst auf technischer Grundlage: Abteilung: Granulation*. Bd. 3. Frankfurt a. M. : Keller, 1918
- [41] CALEY, Earle R.: The Leyden Papyrus X. An English translation with brief notes. In: *Journal of Chemical Education* 3 (1926), Nr. 10, S. 1149–1166. <http://dx.doi.org/10.1021/ed003p1149>. – DOI 10.1021/ed003p1149. – ISSN 0021–9584
- [42] KLINGER, Johannes ; THOMAS, Roland: *Die Kunst zu Vergolden: Beispiele, Techniken, Geschichte*. München : Callwey, 1989. – ISBN 3766709364
- [43] JNECKE, Ernst: *Kurzgefasstes handbuch aller legierungen*. [Place of publication not identified] : Springer, 1937. – ISBN 9783662348512
- [44] HUNT, L. B.: The early history of gold plating: A Tangled Tale of Disputed Priorities. In: *Gold Bulletin* 6 (1973), Nr. 1, S. 16–27. <http://dx.doi.org/10.1007/BF03215178>. – DOI 10.1007/BF03215178
- [45] GMELIN, Leopold (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Silber: Teil A1*. Bd. 61. 8. Weinheim : Verlag Chemie GmbH, 1970

- [46] BEYSCHLAG, Franz ; KRUSCH, Paul ; VOGT, Johan Herman L.: *Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine nach Form, Inhalt und Entstehung*. 2., neu bearbeitete Auflage. Stuttgart : Enke, 1921
- [47] MONE, Franz J.: Zur Geschichte des Bergbaus von Rußloch bis Durlach: von 1439 bis 1532. In: MONE, Franz J. (Hrsg.): *Geschichte des Oberrheins* Bd. 1. Karlsruhe : G. Braun'sche Hofbuchhandlung, 1850, S. 43–46
- [48] STEUER, Heiko (Hrsg.): *Archäologische Nachrichten aus Baden*. Bd. 61/62: *Alter Bergbau im Sulzbachtal, Südschwarzwald*. Freiburg i. Br. : Förderkreis Archäologie in Baden, 1999
- [49] GOTHEIN, Eberhard: Beiträge zur Geschichte des Bergbaus im Schwarzwald. In: *Geschichte des Oberrheins* (1887), 385–448. <https://archive.org/stream/zeitschriftfrdi16langoog#page/n528/mode/1up>
- [50] BLANCHARD, Ian: *Mining, metallurgy and minting in the middle ages*. Bd. / Ian Blanchard ; Vol. 2: *Afro-European supremacy, 1125 - 1225: (African gold production and the first European silver production long-cycle)*. Stuttgart : Steiner, 2001. – ISBN 351507967x
- [51] ASMUS, Bastian: *Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum*. Bd. 191: *Medieval copper smelting in the Harz Mountains, Germany: Univ. College, Diss.–London, 2011*. Bochum : Dt. Bergbau-Museum, 2012. – ISBN 9783937203638
- [52] MONARCHI CORBEIENSIS, Widukindi: *Buch III, Kapite 63*. Bd. 60: *rerum gestarum Saxonicarum libri tres: Scriptorum rerum Germanicarum in usum scholarum*. 1935
- [53] KRAUME, Emil: Münzprägung und Silbererz-Bergbau in Mitteleuropa um die Jahrtausendwende (950-1050) unter besonderer Berücksichtigung des Herzogtums Sachsen. In: *Der Anschnitt* 13 (1961), Nr. 48, S. 5 ff
- [54] SEUFERLING, Franz (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Bd. 61: *Silber: Teil A 2. Das Element Technologie und Darstellung* · *Isotope* · *Atom* · *Molekeln* *Physikalische Eigenschaften des Metalls*. 8. völlig neu bearbeitete Aufl. Weinheim : Chemie, 1970

- [55] TAFEL, Victor ; WAGENMANN, Karl: *Lehrbuch der Metallhüttenkunde*. Bd. / von Victor Tafel ; Bd. 2: *Blei, Zinn, Antimon, Zink, Kadmium*. 2. neubearb. und erw. Aufl. Leipzig : Hirzel, 1953
- [56] BGR ; BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (Hrsg.): *Kupfer: Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe*. http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/rohstoffsteckbrief_cu.pdf?__blob=publicationFile&v=7.
Version: 2012
- [57] YALÇIN, Ünsal: *Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum*. Bd. 92: *Anatolian metal: Der Anschnitt - Zeitschrift für Kunst und Kultur im Bergbau : montanhistorische Zeitschrift: Beiheft 13*. Bochum : Deutsches Bergbau-Museum, 2000. – ISBN 9783921533796
- [58] MUHLY, James D.: *Copper and tin: The distribution of mineral resources and the nature of the metals trade in the Bronze Age*. Bd. 43,4. Hamden, Conn. : Acad. of Arts and Sciences, 1973. – ISBN 0208012176
- [59] WELTER, Jean-Marie: The zinc content in brass: A chronological indicator? In: *Techne: La Science au Service de L'Histoire de L'Art Et des Civilisations* (2003), Nr. 18, S. 27–36
- [60] CONRADUS: *Buch der Natur*. Augsburg : x, 1475
- [61] PHILLIPPS, Thomas: *Mappae clavicula: A treatise on the preparation of pigments during the Middle Ages*. [London] : [Archeologia], 1847
- [62] HEDFORS, Hjalmar: *Compositiones ad tingenda musiva. Herausgegeben, übersetzt und philologisch erklärt. Inaugural-Dissertation ... von Hjalmar Hedfors. [With a facsimile.]*. Uppsala, Cathedral Church (LUCCA), Diss., 1932
- [63] RUSKA, Julius: *Übersetzung und Bearbeitungen von al-Razi's Buch Geheimnis der Geheimnisse*. Berlin : Springer, 1935
- [64] LINKE, Friedrich-Albert ; KRIETE, Cornelia ; KLAPPAUF, Lothar: *Karolingische Eisengewinnung am Iberg bei Bad Grund, Ldkr. Osterode*

- a. Harz. In: *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte* 81 (2012), S. 231–246. – ISSN 0342–1406
- [65] SMITH, J. A. ; ROSS, W. D.: *The works of Aristotle*. Bd. 3. Oxford : Clarendon Press, 1951
- [66] THEOPHRASTUS ; CALEY, Earle R. ; RICHARDS, John F. C.: *Graduate School Monographs*. Bd. 1: *On Stones*. Columbus, Ohio : The Ohio State Univ, 1956
- [67] NEUMANN, Bernhard: *Die Metalle: Geschichte, Vorkommen und Gewinnung nebst ausführlicher Produktions- und Preis-Statistik*. Halle a. S. : Knapp, 1904
- [68] DREYER, Robert M.: Spectrographic Study of Cinnabar. In: *American Mineralogist* Bd. 25. Washington, D.C. : Mineralogical Society of America, 1940, S. 207
- [69] GRAY, John E. ; GENT, Carol A. ; SNEE, Lawrence W.: *Tab. 1: Trace-element concentrations in ore samples collected from mercury mines and deposits in southwestern Alaska, supplementary data to: Gray, John E; Gent, Carol A; Snee, Lawrence W (2000): The southwestern Alaska Mercury Belt and its relationship to the circum-Pacific metallogenic mercury province. Polarforschung, 68, 187-196*. Bremen/Bremerhaven : PANGAEA - Data Publisher for Earth & Environmental Science
- [70] GMELIN, Leopold (Hrsg.) ; MEYER, Richard J. (Hrsg.) ; PIETSCH, E. H. E. (Hrsg.) ; FLUCK, Ekkehard (Hrsg.): *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry: = Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Blei*. 8. ed. Berlin : Verl. Chemie, 1973. – ISBN 3527847014
- [71] NEWHOUSE, W. H.: Mercury in native silver. In: *American Mineralogist* 18 (1933), Nr. 7, S. 295–299
- [72] BERMAN, Harry ; HARCOURT, G. A.: Natural Amalgams. In: *American Mineralogist* Bd. 23. Washington, D.C. : Mineralogical Society of America, 1938, S. 761–764

- [73] SCHUMANN, Walter ; HARTMANN, Karl: *Edelsteine und Schmucksteine: Alle Edel- und Schmucksteine der Welt ; 1500 Einzelstücke.* 12., durchges. Aufl. München and Wien u.a. : BLV, 2001. – ISBN 3-405-15808-7
- [74] BRANDT, Michael (Hrsg.) ; HÖHL, Claudia (Hrsg.) ; GERHARD, Lutz (Hrsg.): *Dommuseum Hildesheim: Ein Auswahlkatalog.* 1. Aufl. Regensburg : Schnell & Steiner, 2015. – ISBN 3795430054
- [75] LASKO, Peter: *The Pelican history of art.* Bd. 36: *Ars sacra: 800 - 1200.* Harmondsworth : Penguin Books, 1972. – ISBN 014056036X
- [76] ANHEUSER, K.: Antike und neuere Techniken zur Vergoldung von Metallen und Nichtmetallen. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie* (1995), Nr. 13, S. 87–98
- [77] MENDE, Ursula: Romanische Bronzen: Hildesheim und sein Umkreis. In: BRANDT, Michael (Hrsg.): *Abglanz des Himmels.* Regensburg : Schnell + Steiner, 2001. – ISBN 3795414377, S. 199–228
- [78] WOLTERS, Jochem ; VERLAG DES RÖMISCH-GERMANISCHEN ZENTRALMUSEUMS MAINZ (Hrsg.): *Techniken und historische Merkmale des Braunfirnisses – eine Richtigstellung. Mit einem Gesamtkatalog historischer Braunfirnisarbeiten*
- [79] RÖCKELEIN, Hedwig: Reliquientranslationen nach Hildesheim im Früh- und Hochmittelalter. In: HOLNDONNER, Andreas (Hrsg.) ; LEHNER, Hans-Christian (Hrsg.) ; SCHERER, Cornelia (Hrsg.) ; SCHLAUWITZ, Thorsten (Hrsg.) ; UNGER, Veronika (Hrsg.): *Zwischen Rom und Santiago.* Bochum : Verlag Dr. Dieter Winkler, 2016. – ISBN 9783899112399, S. 249–258
- [80] JÜTTNER, H. J.: Der Epiphanius-Schrein in Hildesheim: Ein Restauriertes Kunstwerk. In: *deutsche goldschmiede zeitung* 60 (1962), Nr. 12, S. 928–932
- [81] BÖHME, Dieter ; ANALYTICON INSTRUMENTS GMBH (Hrsg.): *Edelmetall-Analyse mit portabler RFA Möglichkeiten und Grenzen.*

<https://www.hs-pforzheim.de/De-de/Hochschule/Einrichtungen/STI/Aktuelles/Documents/mobile%20RFA%20zur%20Edelmetall%20Analyse.pdf>. Version: 2012

- [82] LUTZ, Gerhard (Hrsg.) ; KEMPER, Dorothee (Hrsg.): *Hildesheimer Domschatz*. Hildesheim : Schnell & Steiner, vors. 2017
- [83] JÜTTNER, H. J.: Restaurierungsbericht über den Godehardschrein. In: *Die Diözese Hildesheim in Vergangenheit und Gegenwart: Jahrbuch des Vereins für Geschichte und Kunst im Bistum Hildesheim* 12 (1975), 97–100. <http://gateway-bayern.de/BV038410249>
- [84] ARTIOLI, Gilberto: *Scientific methods and cultural heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford and New York : Oxford University Press, 2010. – ISBN 9780199548262
- [85] CILIBERTO, Enrico ; SPOTO, Giuseppe: *Modern analytical methods in art and archaeology*. New York and Chichester : Wiley, 2000. – ISBN 047129361x
- [86] GRASSERBAUER, Manfred ; DUDEK, Hans J. ; EBEL, Maria F.: *Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie, AES, Auger-Elektronen-Spektroskopie, XPS, Röntgen-Photoelektronen-Spektrometrie*. Berlin and Heidelberg [u.a.] : Springer, 1986. – ISBN 9780387150505
- [87] HUBBELL, J. H. ; SELTZER, Stephen M.: *NISTIR*. Bd. 5632: *Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements Z=1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest*. Web version. Gaithersburg, MD : U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 1996
- [88] DARGEL, Rainer: *Bestimmung von Schichtdicken und Untersuchung von Oberflächeneffekten mit mikro-RFA*. Hannover, Leibniz Universität, Diplomarbeit, 2003

- [89] LINKE, Robert ; SCHREINER, Manfred: Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis and X-Ray Microanalysis of Medieval Silver Coins. In: *Mikrochim. Acta* (2000), Nr. 133, 165–170. http://download.springer.com/static/pdf/389/art%253A10.1007%252Fs006040070087.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1007%2Fs006040070087&token2=exp=1464341016~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F389%2Fart%25253A10.1007%25252Fs006040070087.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1007%252Fs006040070087*~hmac=f60fad0a40746b0b42b0e7c1ae473a7cfcf96a90116ecb74e2c60b14d7c74e97
- [90] CAMMANN, Karl (Hrsg.): *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Heidelberg : Spektrum Akad. Verl., 2001 (Spektrum Lehrbuch). – ISBN 9783827427397
- [91] BECKHOFF, B.: *Handbook of practical x-ray fluorescence analysis*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2006 <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10176801>. – ISBN 9783540286035
- [92] HASCHKE, Michael: *Springer series in surface sciences*. Bd. 55: *Laboratory micro-X-ray fluorescence spectroscopy: Instrumentation and applications*. Cham : Springer, 2014. – ISBN 9783319048642
- [93] HAMMER, Peter ; LUTZ, Joachim ; VOSS, Hans-Ulrich: Untersuchungen römischer und germanischer Edel- und Buntmetallobjekte: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich mit Analysen. In: *Germania : Anzeiger der Römisch-Germanischen Kommission des Deutschen Archäologischen Instituts* 75 (1997), S. 101–118
- [94] LEHMANN, Robert: Die Leitfähigkeitsmessung: Teil 1: Methoden der Echtheitserkennung in der Numismatik. In: *Moneytrend* (2013), Nr. 11, S. 188–191
- [95] WELTER, Jean-Marie: Negative and Positive Impact of Minor Elements up to the 0/00 Range on Downward Properties. In: ALVAREZ MOISAN,

- Jaime (Hrsg.): *First meeting on minor element contaminants in copper metallurgy*. Concepción, Chile : University of Concepción, 2007. – ISBN 9562273156, S. 1–8
- [96] TIPP: *Elektrische Leitfähigkeit (WSW)*. Ilmenau, Technische Universität, Skript, 2015. https://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/wt/Lehre/Praktikum/Werkstoffwissenschaft_WSW/3._Fachsemester/_ElLeitW__Elektrische_Leitfaehigkeit_v2015.pdf
- [97] WEISSBACH, Wolfgang: *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung ; mit 248 Tabellen*. 18., überarb. Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2012 (Studium). – ISBN 9783834815873
- [98] AHMAD, Mohammad: *Einfluss von Materialeigenschaften auf das Messsignal bei der Leitfähigkeitsmessung und Laserablation*. Hannover, Leibniz Universität, Forschungspraktikum, 2014
- [99] GRAY, Alan L.: Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. In: *The Analyst* 110 (1985), Nr. 5, S. 551. <http://dx.doi.org/10.1039/an9851000551>. – DOI 10.1039/an9851000551. – ISSN 0003–2654
- [100] KOVACS, Robert ; SCHLOSSER, Sandra ; STAUB, Samuel P. ; SCHMIDERER, Alexander ; PERNICKA, Ernst ; GÜNTHER, Detlef: Characterization of calibration materials for trace element analysis and fingerprint studies of gold using LA-ICP-MS. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009), Nr. 4, S. 476. <http://dx.doi.org/10.1039/b819685k>. – DOI 10.1039/b819685k. – ISSN 0267–9477
- [101] JOCHUM, Klaus P. ; STOLL, Brigitte: Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA–(MC)–ICP–MS: successes and outstanding needs. In: SYLVESTER, Paul (Hrsg.): *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences* Bd. 40. Québec : Mineralogical Association of Canada, 2008. – ISBN 9780921294498, S. 147–168

- [102] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen ; Begriffe, Verfahren, Auswertung - DIN 32645*. Berlin, 2008-11
- [103] LONGERICH, Henry: Laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (LA–ICP–MS); an introduction. In: SYLVESTER, Paul (Hrsg.): *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences* Bd. 40. Québec : Mineralogical Association of Canada, 2008. – ISBN 9780921294498, S. 1–18
- [104] GUILLONG, M. ; HORN, I. ; GÜNTHER, D.: A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003), Nr. 10, S. 1224–1230. <http://dx.doi.org/10.1039/B305434A>. – DOI 10.1039/B305434A. – ISSN 0267–9477
- [105] HOFFNAGLE, John A. ; JEFFERSON, C. M.: Design and performance of a refractive optical system that converts a Gaussian to a flattop beam. In: *Applied Optics* 39 (2000), Nr. 30, S. 5488. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.39.005488>. – DOI 10.1364/AO.39.005488. – ISSN 0003–6935
- [106] VANHAECKE, Frank (Hrsg.) ; DEGRYSE, Patrick (Hrsg.): *Isotopic analysis: Fundamentals and applications using ICP-MS*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527650484>. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527650484>. – ISBN 9783527328963
- [107] KLEIN, Sabine: Dem Euro der Römer auf der Spur — Bleiisotopenanalysen zur Bestimmung der Metallherkunft römischer Münzen. In: WAGNER, Günther A. (Hrsg.): *Einführung in die Archäometrie*. Berlin [u.a.] : Springer, 2007. – ISBN 3540719377, S. 139–152
- [108] STACEY, J. S. ; KRAMERS, J. D.: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. In: *Earth and Planetary Science Letters* (1975), Nr. 26, S. 207–221
- [109] STOS-GALE, Zofia A. ; GALE, Noël H.: Metal provenancing using isotopes and the Oxford archaeological lead isotope database (OXALID).

In: *Archaeological and Anthropological Sciences* 1 (2009), Nr. 3, S. 195–213. <http://dx.doi.org/10.1007/s12520-009-0011-6>. – DOI 10.1007/s12520-009-0011-6. – ISSN 1866-9557

- [110] HORN, Ingo: Comparison of femtosecond and nanosecond laser interactions with geologic matrices and their influence on accuracy and precision of LA-ICP-MS data. In: SYLVESTER, Paul (Hrsg.): *Laser ablation ICP-MS in the Earth sciences* Bd. 40. Québec : Mineralogical Association of Canada, 2008. – ISBN 9780921294498, S. 53–65
- [111] HORN, Ingo: *Analytische Methoden - Femtosekunden Laser Ablation, Thermo Finnigan Neptune MC-ICP-MS*. https://www.mineralogie.uni-hannover.de/min_analytik_methoden.html. Version: 20.08.2015
- [112] MACDONALD, Lindsay ; GUERRA, Maria F. ; PILLAY, Ruven ; HESS, Mona ; QUIRKE, Stephen ; ROBSON, Stuart ; HOSSEININAVEH AHMADABADIAN, Ali: Practice-Based Comparison of Imaging Methods for Visualization of Toolmarks on an Egyptian Scarab. Version: 2014. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-07998-1_{_}27. In: ELMOATAZ, Abderrahim (Hrsg.) ; LEZORAY, Olivier (Hrsg.) ; NOUBOUD, Fathallah (Hrsg.) ; MAMMASS, Driss (Hrsg.): *Image and signal processing* Bd. 8509. Cham : Springer, 2014. – DOI 10.1007/978-3-319-07998-1_27. – ISBN 9783319079974, S. 239–246
- [113] JOHANSSON, Sven A. E. ; CAMPBELL, John L. ; MALMQVIST, Klas G.: *A Wiley Interscience publication*. Bd. 133: *Particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*. New York : Wiley, 1995. – ISBN 0471589446
- [114] KRAUSE, Rüdiger: *Vorgeschichtliche Forschungen*. Bd. 24: *Studien zur kupfer- und frühbronzezeitlichen Metallurgie zwischen Karpatenbecken und Ostsee*. Rahden/Westf. : Leidorf, 2003. – ISBN 9783896465061
- [115] STIEGHORST, Christian: *Neutronenaktivierungsanalyse in Archäometrie und Solarenergieforschung: Mainz, Univ., Diss., 2016*. Mainz : Universitätsbibliothek Mainz, 2016 <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hebis:77-diss-1000005480>

- [116] ALFASSI, Zeev B. (Hrsg.): *Activation analysis*. Boca Raton, Fla. : CRC Pr, 1990. – ISBN 0849345847
- [117] KRISCHNER, Harald: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Chemiker, Physikochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralogen im 2. Studienabschnitt*. 4., überarbeitete Auflage. Wiesbaden, s.l. : Vieweg+Teubner Verlag, 1990. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-98972-7>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-98972-7>. – ISBN 9783322989734
- [118] BROCKNER, Wolfgang ; HEIMBRUCH, G. ; KOERFER, S.: Archäometrische Untersuchungen an Eisen- und Kupferschlacken der Harzregion: Analytik, Mineralbestand und Mössbauerspektren. In: *Berliner Beiträge zur Archäometrie* (1992), Nr. 11, S. 47–65
- [119] LEHMANN, Eberhard: Neutronenuntersuchungen als Alternative zum konventionellen Röntgen: (Radiographie und Tomographie). In: GLUHAK, Tatjana (Hrsg.) ; GREIFF, Susanne (Hrsg.) ; KRAUS, Karin (Hrsg.) ; PRANGE, Michael (Hrsg.): *Metalla: Archäometrie und Denkmalpflege 2015: Jahrestagung an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz* Bd. Sonderheft 7. Bochum : Deutsches Bergbau-Museum Bochum, 2015, S. 27–29
- [120] GRILLENBERGER, Annemarie ; FRITSCH, Eveline: *Computertomographie: Einführung in ein modernes bildgebendes Verfahren*. Wien : Facultas-Verl., 2007. – ISBN 9783850767712
- [121] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG: *Größen und Einheiten – Teil 9: Physikalische Chemie und Molekularphysik - DIN EN ISO 80000-9*. 2013-08
- [122] SCHNELLEN, Theres ; BINNEWIES, Michael: Was ist eine Konzentration? In: *Nachrichten aus der Chemie* 64 (2016), Nr. 4, S. 437–438. <http://dx.doi.org/10.1002/nadc.20164046132>. – DOI 10.1002/nadc.20164046132. – ISSN 14399598
- [123] WEDEPOHL, Karl H.: *Glas in Antike und Mittelalter: Geschichte eines Werkstoffs*. Stuttgart : Schweizerbart, 2003. – ISBN 9783510652075

- [124] GRAHAM, D. J. ; MIDGLEY, N. G.: Graphical representation of particle shape using triangular diagrams: an Excel spreadsheet method. In: *Earth Surface Processes and Landforms* (2000), Nr. 25(13), S. 1473–1477
- [125] BEARDEN, J. A.: X-Ray Wavelengths. In: *Reviews of Modern Physics* 39 (1967), Nr. 1, S. 78–124. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.39.78>. – DOI 10.1103/RevModPhys.39.78. – ISSN 0034–6861
- [126] KÜSTER, Friedrich W. ; THIEL, Alfred ; RULAND, Alfred ; KÜSTER-THIEL: *Rechentafeln für die chemische Analytik*. 106. Aufl. Berlin : de Gruyter, 2008. – ISBN 9783110202489
- [127] NAVAS, Maria J. ; ASUERO, Agustin G. ; JIMENEZ, Ana M.: A Review of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) as an Analytical Tool in Numismatic Studies. In: *Applied spectroscopy* 70 (2016), Nr. 1, S. 207–221. <http://dx.doi.org/10.1177/0003702815616594>. – DOI 10.1177/0003702815616594. – ISSN 0003–7028
- [128] INGO, G. M. ; CARO, T. d. ; RICCUCCI, C. ; ANGELINI, E. ; GRASSINI, S. ; BALBI, S. ; BERNARDINI, P. ; SALVI, D. ; BOUSSELMI, L. ; ÇILINGIROGLU, A. ; GENER, M. ; GOUDA, V. K. ; AL JARRAH, O. ; KHOSROFF, S. ; MAHDJOUR, Z. ; AL SAAD, Z. ; EL-SADDIK, W. ; VASSILIOU, P.: Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin. In: *Applied Physics A* 83 (2006), Nr. 4, S. 513–520. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-006-3550-z>. – DOI 10.1007/s00339-006-3550-z. – ISSN 0947–8396
- [129] GIANONCELLI, A. ; KOUROUSIAS, G.: Limitations of portable XRF implementations in evaluating depth information: An archaeometric perspective. In: *Applied Physics A* 89 (2007), Nr. 4, S. 857–863. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-007-4221-4>. – DOI 10.1007/s00339-007-4221-4. – ISSN 0947–8396
- [130] VASSILIOU, P. ; GOUDA, V.: Ancient silver artefacts: corrosion processes and preservation strategies. Version: 2013. <http://dx.doi.org/10.1533/9781782421573.3.213>. In: DILLMANN, P. (Hrsg.) ;

- WATKINSON, D. (Hrsg.) ; ANGELINI, E. (Hrsg.) ; ADRIAENS A. (Hrsg.): *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts* Bd. no. 65. Cambridge and UK : Woodhead Publishing, 2013. – DOI 10.1533/9781782421573.3.213. – ISBN 978-1-78242-154-2, S. 213–235
- [131] FITZGERALD, K. P. ; NAIRN, J. ; SKENNERTON, G. ; ATRENS, A.: Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. In: *Corrosion Science* 48 (2006), Nr. 9, S. 2480–2509. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.09.011>. – DOI 10.1016/j.corsci.2005.09.011. – ISSN 0010938X
- [132] LIN, H. ; FRANKEL, G. S.: Atmospheric Corrosion of Cu during Constant Deposition of NaCl. In: *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 8, S. C336–C344. <http://dx.doi.org/10.1149/2.037308jes>. – DOI 10.1149/2.037308jes. – ISSN 0013-4651
- [133] MATEO, M. P. ; CABALIN, L. M. ; LASERNA, J. J.: Chemical imaging using microline laser ablation: performance comparison of Gaussian and flat top lasers. In: *Applied spectroscopy* 57 (2003), Nr. 3, S. 343–348. <http://dx.doi.org/10.1366/000370203321558272>. – DOI 10.1366/000370203321558272. – ISSN 0003-7028
- [134] KÜSTER, Friedrich W. ; THIEL, Alfred: *Analytik: Daten, Formeln, Übungsaufgaben*. 108. Aufl. Berlin and Boston : de Gruyter, 2016 (De Gruyter Studium). – ISBN 9783110414950
- [135] WIELAND-WERKE: *Das Wieland-Buch Schwermetalle*. 3. Aufl. Ulm/Donau : Wieland-Werke AG, 1964
- [136] KNAPP, Ulrich: *Kataloge des Dom-Museums Hildesheim*. Bd. Bd. 3: *Ego sum Hildensemensis: Bischof, Domkapitel und Dom in Hildesheim 815 bis 1810*. Petersberg : M. Imhoff, 2000. – ISBN 978-3932526749
- [137] GMELIN, Leopold (Hrsg.): *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Kupfer*. Bd. 60. 8. Weinheim : Verlag Chemie GmbH, 1955
- [138] HELMICH, Lailah: *Schmucksteinanalytik an Objekten des Hildesheimer Doms*. Hannover, Leibniz Universität, Bachelorarbeit, 2014

- [139] RÖHRS, Stefan: *Authentizitätsuntersuchungen an Limousiner Malereimails durch mikro-röntgenfluoreszenzspektrometrische Materialanalysen*
- [140] OSTRITZ, Sven (Hrsg.): *Die mittelalterliche jüdische Kultur in Erfurt. Bd. 2: Der Schatzfund: Analysen, Herstellungstechniken, Rekonstruktionen.* Langenweißbach : Beier & Beran, 2010. – ISBN 9783941171213
- [141] BUDAEUS, Guillaume: *De asse et partibus ejus, Libri.* Ab eodem Budaee castigati. Venetiis : Aldine anchor & dolphin, 1522
- [142] LA NIECE, Susan: Niello: an Historical and Technical Survey. In: *The Antiquaries Journal* 63 (1983), Nr. 02, S. 279–297. <http://dx.doi.org/10.1017/S000358150006652X>. – DOI 10.1017/S000358150006652X. – ISSN 0003–5815
- [143] EGGERT, Gerhard ; FISCHER, Andrea: Gefährliche Nachbarschaft. Durch Glas induzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten: - das GIMME-Projekt. In: *Restaurio* 118 (2012), Nr. 1, 38–43. http://objektrestaurierung.abk-stuttgart.de/wp-content/uploads/2013/11/re1_2012_38-43_Eggert.pdf
- [144] LEHMANN, Robert: *Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen.* Hannover, Leibniz Universität, Promotionschrift, 2011
- [145] SUNDBLAD, K.: A genetic reinterpretation of the Falun and Ammeberg ore types, Bergslagen, Sweden. In: *Mineralium Deposita* 29 (1994), Nr. 2, S. 170–179. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00191514>. – DOI 10.1007/BF00191514
- [146] LEHMANN, Robert: *Materialuntersuchungen am Dreikönigenschrein und Godehardschrein.* Hannover, Leibniz Universität, Poster, 2014
- [147] WILLER, Frank ; KEMPER, Dorothee ; WORCH, Dirk ; LEHMANN, Robert ; VOGT, Carla ; HORN, Ingo ; THOMAS, Hans-Martin: Untersuchungen und Metallanalysen an Beschlagblechen des Dreikönigenschreins. In: KEMPER, Dorothee (Hrsg.): *Die Goldschmiedearbeiten*

am Dreikönigenschrein Bd. 1. Köln : Verl. Kölner Dom, 2014. – ISBN 9783922442783, S. 367–398

- [148] KÄTER, David: *Charakterisierung von historischen Verhüttungsschlacken aus dem Harz*. Hannover, Leibniz Universität, Projektpraktikum, 2015
- [149] EGGERS, T. ; RUPPERT, H. ; KRONZ, A.: Change of copper smelting techniques during medieval times in the Harz-Mountains. In: RAMMLMAIR, Dieter (Hrsg.): *Applied mineralogy*. Rotterdam : Balkema, 2000. – ISBN 9058091635, S. 971–974
- [150] BROCKNER, Wolfgang: Archäometrische Untersuchungen an ausgewählten Grabungsfunden zur Erhellung der frühen Silbergewinnung in der Harzregion. In: SEGERS-GLOCKE, Christiane (Hrsg.): *Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft* Bd. 21. Hameln : Niemeyer, 2000. – ISBN 9783827180216, S. 39–46
- [151] LINKE, Friedrich-A. ; KLAPPAUF, Lothar ; HASSMANN, Henning ; FANSA, Mamoun ; BOTH, Frank: Riefenbach: eine saisonal betriebene Buntmetallhütte des hohen Mittelalters. In: *Archäologie Land Niedersachsen: 25 Jahre Denkmalschutzgesetz: 400 000 Jahre Geschichte* (2004), S. 201
- [152] LIESSMANN, Wilfried: *Historischer Bergbau im Harz*. 3., korrigierte und erg. Aufl. Berlin [u.a.] : Springer, 2008. – ISBN 9783540313274
- [153] KRAUME, Emil: *Tausend Jahre Rammelsberg: 968-1968*. Goslar : Preussag AG, Abt. Öffentlichkeitsarbeit, 1968

A. Anhang

Ein Teil der ausgewerteten Daten dient im gedruckten Anhang als Diskussionsvorlage, wenngleich die allermeisten Rohdaten und weitere Auswertetabellen im elektronischen Anhang zu finden sind.

A.1 Fotos und Inventarlisten

Für die Experimente über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Topographie wurden die Kupferplatten in den Abbildungen A.1 bis A.3 mit einem Fräsmesser mit V-förmigem Spitzkopf gefräst.



Abb. A.1: Die gefrästen Rillen im Kupfer. Sie sind 0,1 bis 0,4 mm tief. **Abb. A.2:** Die gefrästen Rillen im Kupfer. Sie sind 0,5 bis 0,8 mm tief. **Abb. A.3:** Die gefrästen Rillen im Kupfer. Sie sind 0,9 bis 1,2 mm tief.

Die untersuchten Schmucksteine in Kapitel 3.3 haben alle eine eigene Inventarnummer, die aus den Abbildungen A.4 bis A.6 herausgelesen werden können.

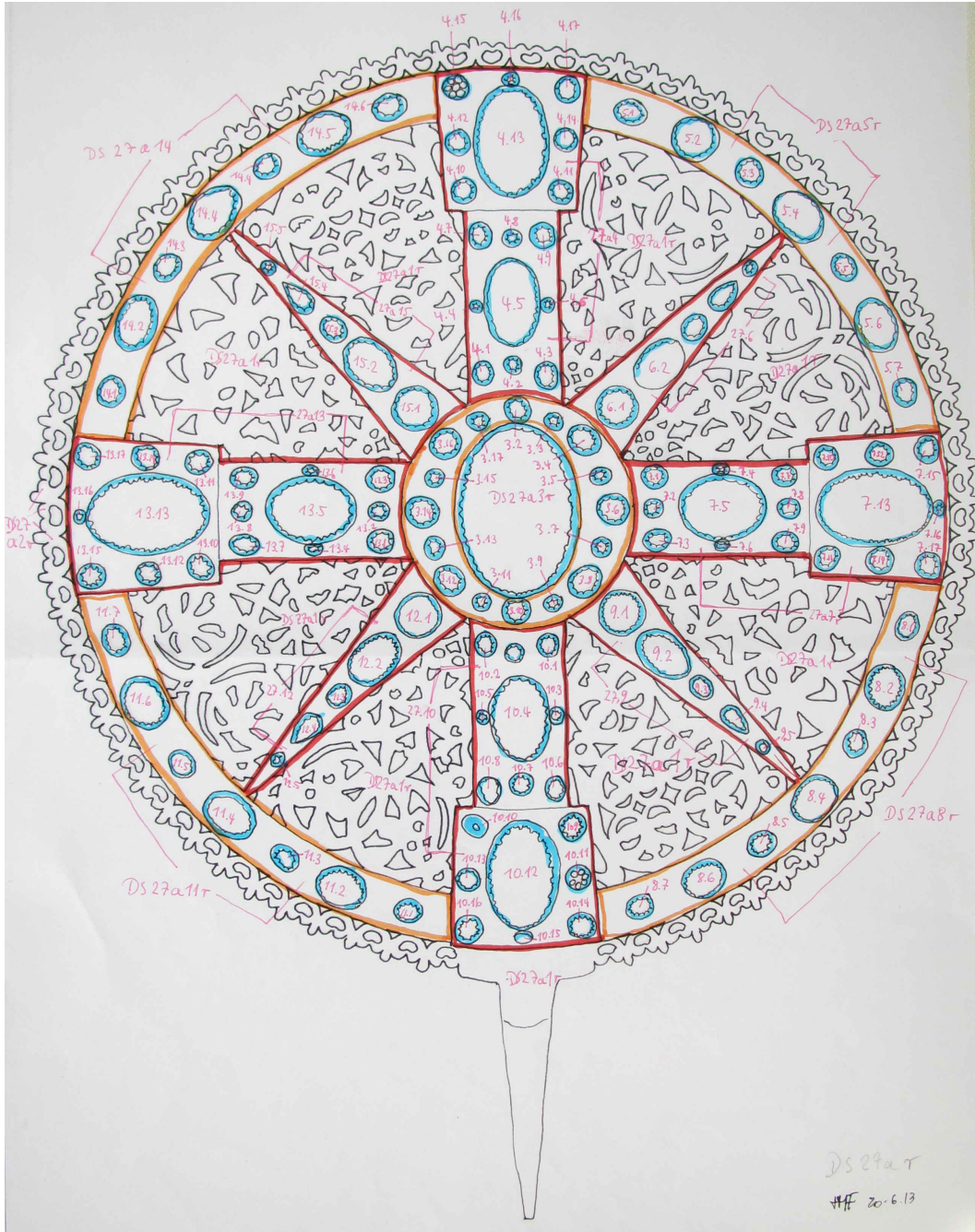


Abb. A.4: Inventarnummern der Schmucksteine am großen Scheibenkreuz a.

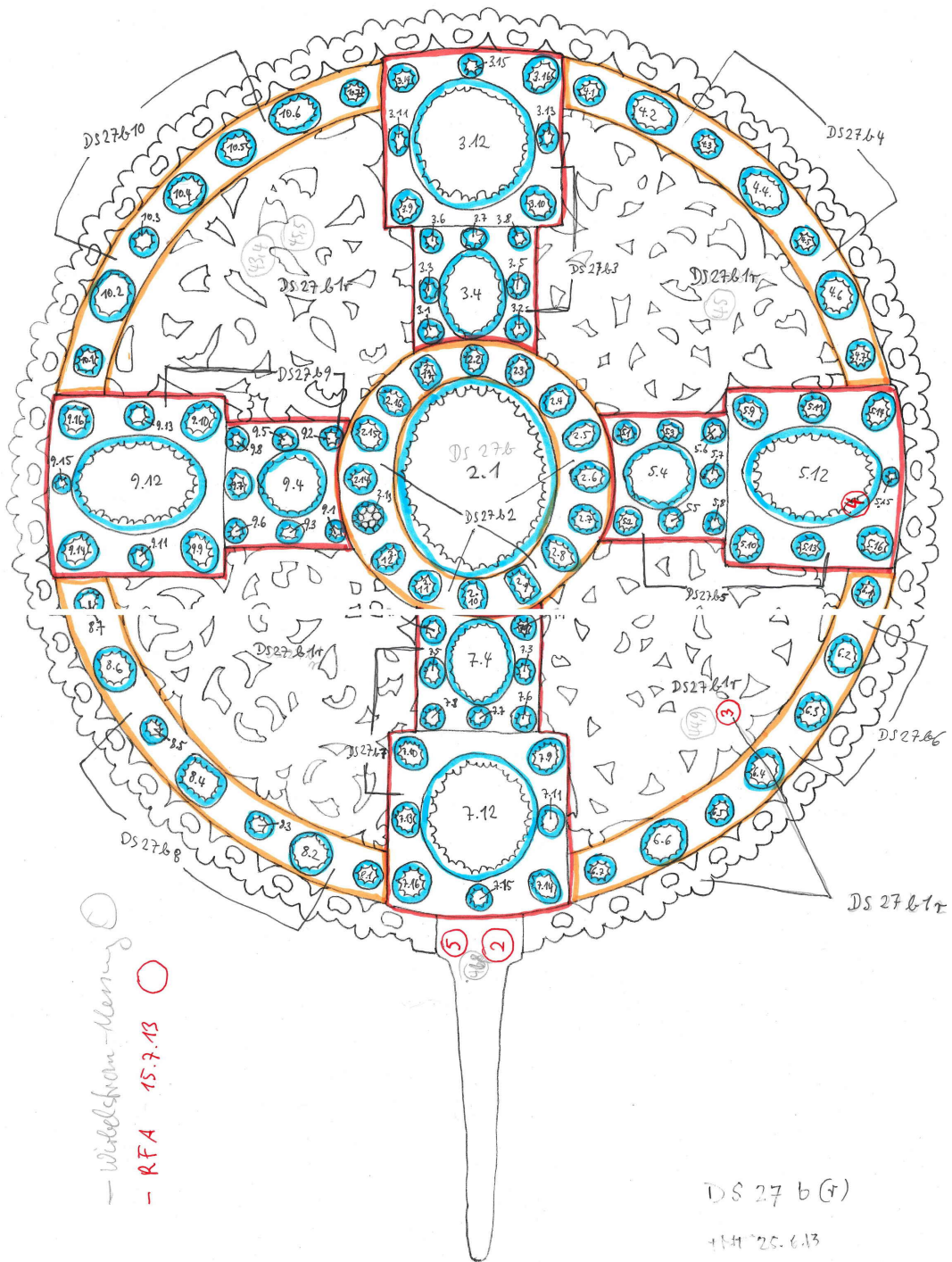


Abb. A.5: Inventarnummern der Schmucksteine am Scheibenkreuz b.

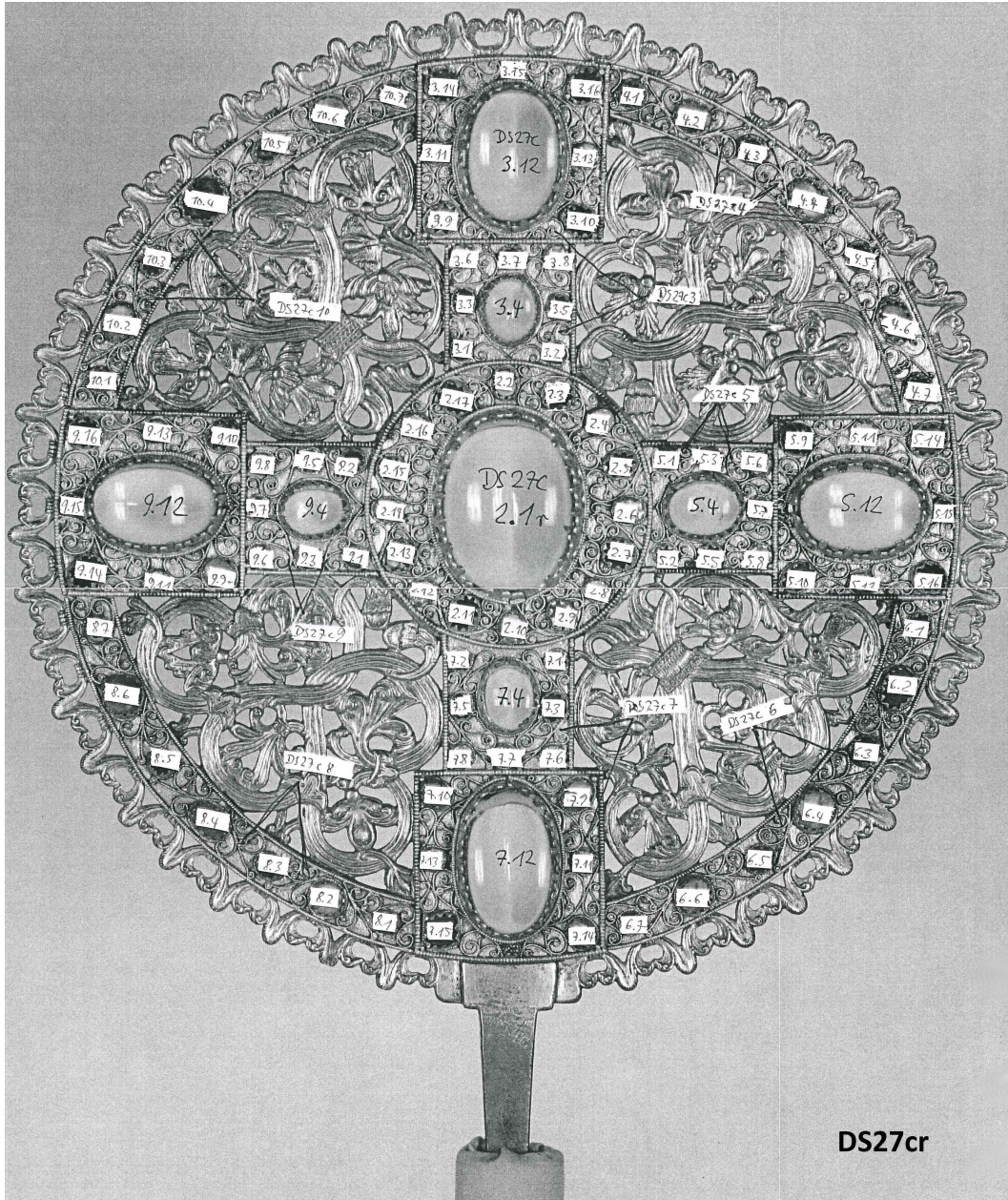


Abb. A.6: Inventarnummern der Schmucksteine am Scheibenkreuz c.

A.2 Verwendete Referenzmaterialien

Nach Möglichkeit sollen zertifizierte Referenzmaterialien für die Kalibrierung und Überprüfung von Messergebnissen verwendet werden. Die 13 zertifizierten Festkörperstandards auf Kupferbasis sind mit ihren Detailinformationen, Elementgehalten und Unsicherheiten in den Tabellen A.1 bis A.6 gelistet.

Tab. A.1: *Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 1)*

Nr.	Name	Quelle	Anzahl der Analyten	Herstellungsart
1	ERM -EB377	BAM	13	Chill Cast Disc
2	ERM -EB376	BAM	23	Chill Cast Disc
3	31X B27	Fluxana (MBH)	15	Chill Cast Disc
4	31X B24	Fluxana (MBH)	14	Chill Cast Disc
5	31X B8	Fluxana (MBH)	13	Chill Cast Disc
6	33X GM7	Fluxana (MBH)	16	Chill Cast Disc
7	32XSN5A	MBH	17	Chill Cast Disc
8	32XSN7A	MBH	15	Chill Cast Disc
9	MI 1	Institute of	18	Chill Cast Disc
10	MI 2	Non-Ferrous	18	Chill Cast Disc
11	MI 3	Metals	17	Chill Cast Disc
12	MI 4	Gliwice,	18	Chill Cast Disc
13	MI 5	Polen	17	Chill Cast Disc

Tab. A.2: *Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 2)*

Nr.	ELEMENTGEHALT \pm UNSICHERHEIT IN $\frac{mg}{kg}$									
	BERYLLIUM		BOR		SILICIUM		PHOSPHOR		SCHWEFEL	
1										
2	41	\pm 1					203	\pm 5	133	\pm 5
3			5		44	\pm 9	159	\pm 7	80	\pm 13
4							65	\pm 3	500	\pm 20
5			21	\pm 3	51	\pm 3				
6					33		820	\pm 20	640	\pm 30
7									9	\pm 2
8							560	\pm 30		
9	0,9	\pm 0,1			32	\pm 3	280	\pm 14	470	\pm 43
10	8,5	\pm 0,1			120	\pm 70	220	\pm 13	490	\pm 20
11	19	\pm 2			310	\pm 13	150	\pm 9	230	\pm 13
12	65	\pm 4			600	\pm 29	73	\pm 2	120	\pm 10
13	72	\pm 4			820	\pm 24	27	\pm 2	19	\pm 3

Tab. A.3: Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 3)

Nr.	ELEMENTGEHALT \pm UNSICHERHEIT IN %											
	KUPFER			ZINK			ZINN			BLEI		
1	94,04	\pm	0,05	0,0101	\pm	0,0003	5,92	\pm	0,1300	0,004	\pm	0,0002
2	99,50	\pm	1,00	0,0217	\pm	0,0003	0,025	\pm	0,0003	0,024	\pm	0,0004
3	80,65	\pm	0,07	17,7	\pm	0,080	0,99	\pm	0,02	0,492	\pm	0,0160
4	95,65	\pm	0,09	1,99	\pm	0,030	1,93	\pm	0,03	0,050	\pm	0,0030
5	90,28	\pm	0,08	9,52	\pm	0,050	0,035	\pm	0,0030	0,072	\pm	0,0020
6	85,40	\pm	0,10	2,72	\pm	0,020	9,61	\pm	0,05	1,12	\pm	0,014
7	78,96	\pm	0,12	0,494	\pm	0,005	16,1	\pm	0,09	0,259	\pm	0,0040
8	80,30	\pm	0,06	1,96	\pm	0,020	12,6	\pm	0,09	2,60	\pm	0,030
9	95,71	\pm	0,06	3,54	\pm	0,062	0,150	\pm	0,0056	0,006	\pm	0,0002
10	93,35	\pm	0,05	6,19	\pm	0,036	0,100	\pm	0,0015	0,016	\pm	0,0009
11	91,46	\pm	0,08	8,01	\pm	0,045	0,066	\pm	0,0025	0,042	\pm	0,0008
12	88,35	\pm	0,05	11,1	\pm	0,086	0,013	\pm	0,0007	0,071	\pm	0,0012
13	94,69	\pm	0,04	4,44	\pm	0,052	0,004	\pm	0,0002	0,096	\pm	0,0008

Tab. A.4: Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 4)

Nr.	ELEMENTGEHALT \pm UNSICHERHEIT IN $\frac{mg}{kg}$														
	MAGNESIUM			ALUMINIUM			CHROM			MANGAN			EISEN		
1				45	\pm	1	67	\pm	2	92	\pm	2	104	\pm	3
2	124	\pm	4	182			400			206	\pm	3	235	\pm	3
3				15						59	\pm	6	1110	\pm	40
4				24						30	\pm	2	342	\pm	8
5				13						12	\pm	2	267	\pm	13
6				110	\pm	7				88	\pm	5	500	\pm	30
7				4740	\pm	60	585	\pm	14	7200	\pm	40	12000	\pm	200
8				520	\pm	30				10	\pm	1	600		
9				400	\pm	13				30	\pm	1	2400	\pm	130
10				550	\pm	24				81	\pm	2	1500	\pm	100
11				150	\pm	11				350	\pm	12	850	\pm	12
12				80	\pm	1				500	\pm	11	400	\pm	33
13				21	\pm	2				690	\pm	24	150	\pm	10

Tab. A.5: Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 5)

NR.	ELEMENTGEHALT \pm UNSICHERHEIT IN $\frac{mg}{kg}$									
	COBALT		NICKEL		ARSEN		ZIRCONIUM		SILBER	
1			107	\pm 2					64	\pm 1
2	208	\pm 2	209	\pm 6	200	\pm 3	42	\pm 2	163	\pm 2
3			315	\pm 13	480	\pm 20				
4			1340	\pm 20	116	\pm 6				
5			83	\pm 10	81	\pm 12				
6	950	\pm 20	5110	\pm 60	1030	\pm 40			500	\pm 30
7	1380	\pm 30	5020	\pm 60	619	\pm 13			990	\pm 30
8	4430	\pm 70	1750	\pm 10	10710	\pm 120			3050	\pm 50
9			59	\pm 1	720	\pm 15			38	\pm 2
10			180	\pm 8	540	\pm 12			90	\pm 2
11			730	\pm 13	340	\pm 14			190	\pm 7
12			1400	\pm 60	31	\pm 2			260	\pm 11
13			2500	\pm 39	150	\pm 10			320	\pm 16

Tab. A.6: Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Kupferbasis (Teil 6)

NR.	ELEMENTGEHALT \pm UNSICHERHEIT IN $\frac{mg}{kg}$									
	CADMIUM		ANTIMON		TELLUR		GOLD		BISMUT	
1			13	\pm 1					42	\pm 2
2	186	\pm 3	202	\pm 5	215	\pm 7			200	\pm 5
3			243	\pm 15					320	\pm 11
4	8	\pm 1	1180	\pm 50					126	\pm 10
5			108	\pm 7					310	\pm 40
6			1092	\pm 13					1190	\pm 20
7	1450	\pm 20	6640	\pm 50			102	\pm 4	970	\pm 20
8	385	\pm 12	2630	\pm 50			5	\pm 1	520	\pm 20
9	230	\pm 12	4,4	\pm 0,4	65	\pm 2			6,3	\pm 0,4
10	160	\pm 6	19	\pm 1	110	\pm 5			5,6	\pm 0,3
11	110	\pm 7			31	\pm 2			26	\pm 1,3
12	54	\pm 1	6,0	\pm 0,1	21	\pm 2			26	\pm 2,3
13	12	\pm 1	96	\pm 3					43	\pm 1,2

Tab. A.7: Zertifizierte Elementgehalte der Festkörperstandards auf Silberbasis.

STANDARD	ELEMENTGEHALT IN $\frac{mg}{kg}$						
	Eisen	Nickel	Kupfer	Zink	Selen	Palladium	Silber
NA1	15,0	3,0	47,0	2,5	3,2	3,2	99,99
NA2	2,0	0,1	38,0	0,1	2,5	2,5	99,99
	Cadmium	Antimon	Tellur	Platin	Gold	Blei	Bismut
NA1	2,5	3,0	4,5	4,0	5,0	8,5	3,0
NA2	0,1	0,4	1,5	0,2	1,2	4,0	0,1

A.3 Mikroskopaufnahmen

Korrodierte Standards Für die Qualitätssicherung der pRFA wurde ein Modellexperiment entwickelt und in Kapitel 2.1 auf Seite 70 vorgestellt um den Einfluss der Korrosion zu erfassen. Dazu wurden alle zertifizierten Referenzmaterialien auf Kupferbasis 21 Tage in 10 %iger Schwefelsäure aufbewahrt. Die Anschliffe zeigen im Folgenden die Dicke der Korrosion anhand der Verfärbung. Diese resultiert wahrscheinlich aus der Bildung von schwarzem Kupfer(II)-oxid.

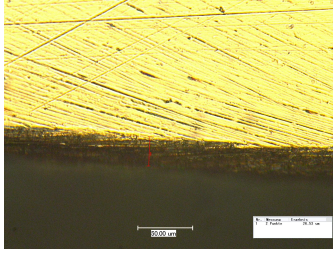


Abb. A.7: *31X B24 a.*

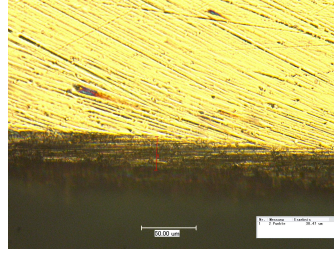


Abb. A.8: *31X B24 b.*

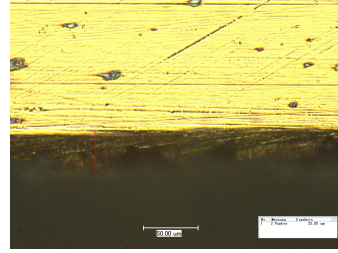


Abb. A.9: *31X B24 c.*

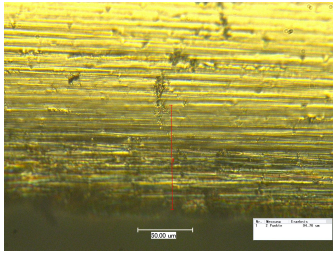


Abb. A.10: *31X B27 a.*

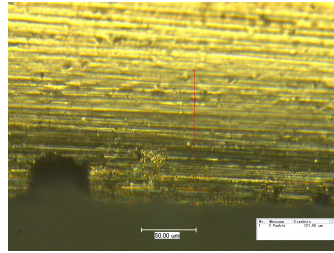


Abb. A.11: *31X B27 b.*

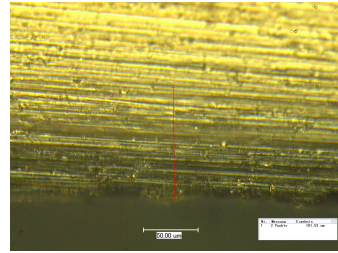


Abb. A.12: *31X B27 c.*

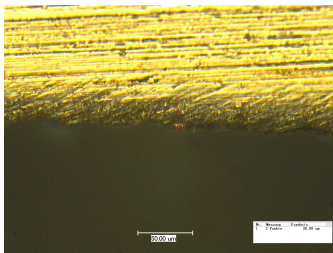


Abb. A.13: *31X B8 a.*

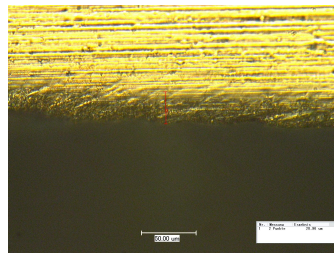


Abb. A.14: *31X B8 b.*

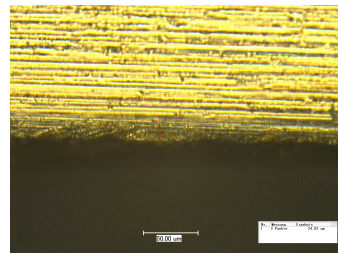


Abb. A.15: *31X B8 c.*

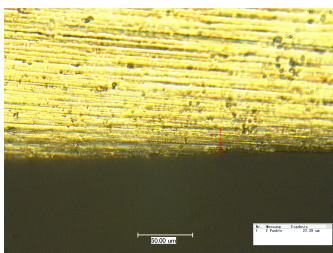


Abb. A.16: *32X SN5A a.*

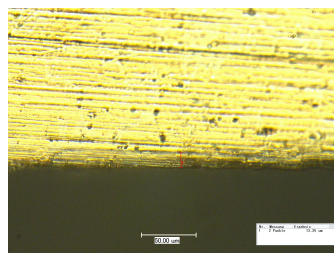


Abb. A.17: *32X SN5A b.*

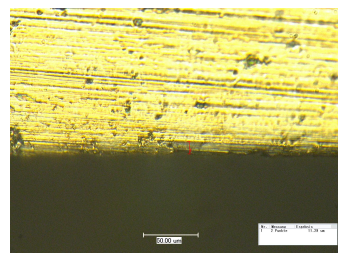


Abb. A.18: *32X SN5A c.*

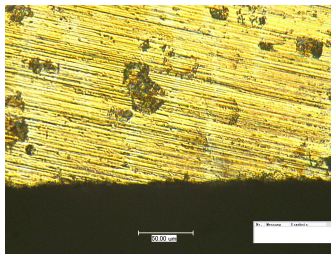


Abb. A.19: keine erkennbare Korrosion bei SN7A.

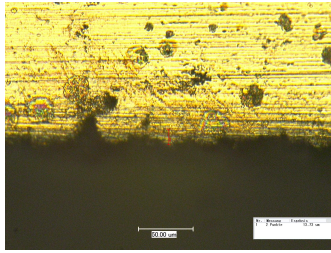


Abb. A.20: 33X GM7 a.

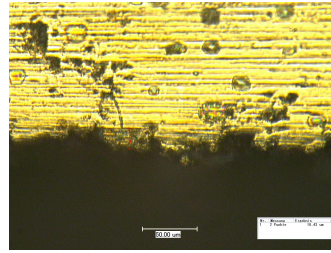


Abb. A.21: 33X GM7 b.

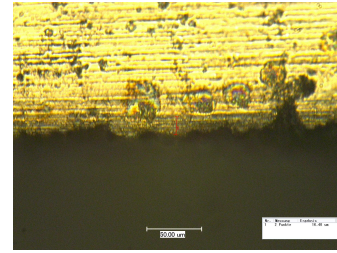


Abb. A.22: 33X GM7 c.

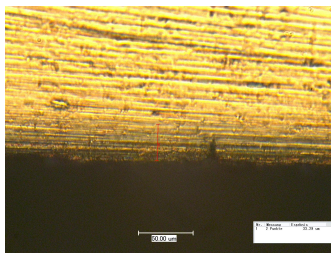


Abb. A.23: BAM-376 a.

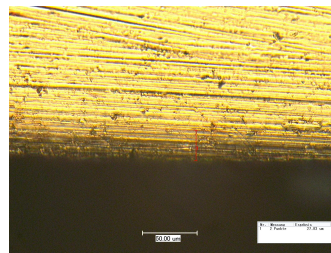


Abb. A.24: BAM-376 b.

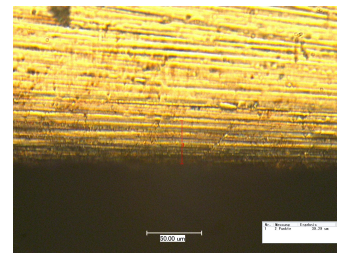


Abb. A.25: BAM-376 c.

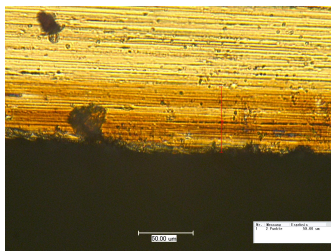


Abb. A.26: BAM-377 a.

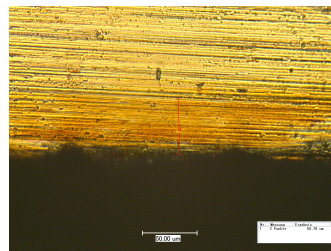


Abb. A.27: BAM-377 b.

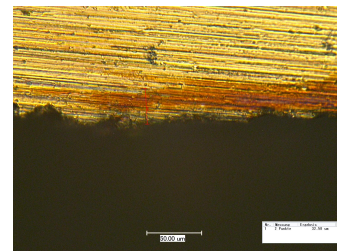


Abb. A.28: BAM-377 c.

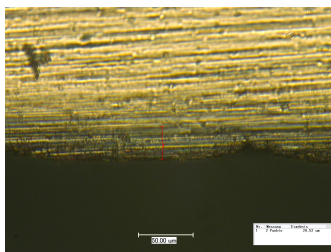


Abb. A.29: MI 1 a.

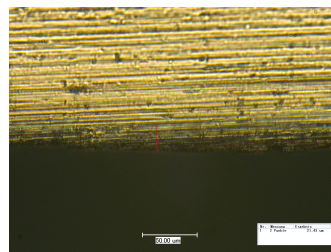


Abb. A.30: MI 1 b.

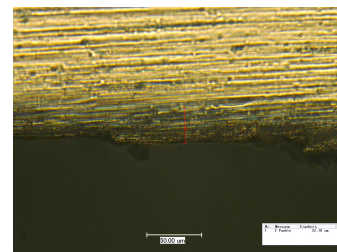


Abb. A.31: MI 1 c.

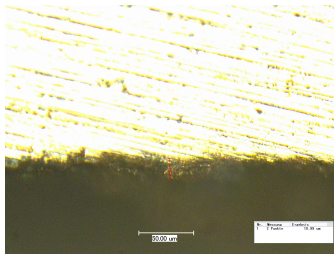


Abb. A.32: *MI 2 a.*

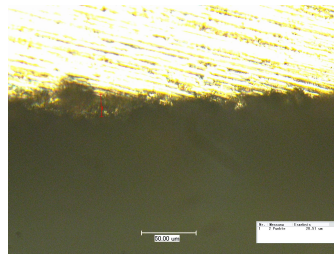


Abb. A.33: *MI 2 b.*

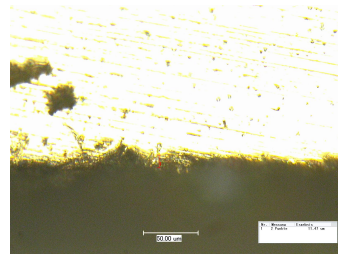


Abb. A.34: *MI 2 c.*

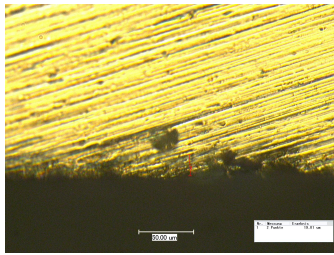


Abb. A.35: *MI 3 a.*

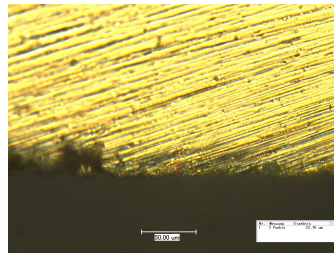


Abb. A.36: *MI 3 b.*

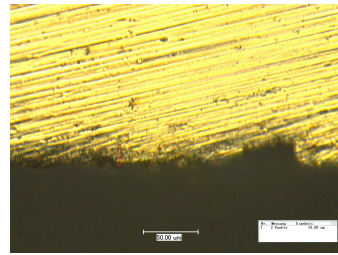


Abb. A.37: *MI 3 c.*

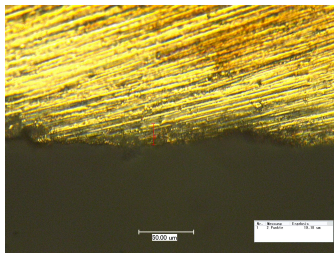


Abb. A.38: *MI 4 a.*

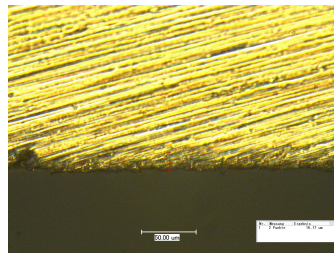


Abb. A.39: *MI 4 b.*

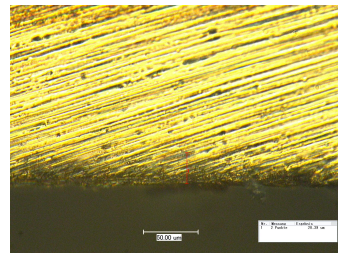


Abb. A.40: *MI 4 c.*

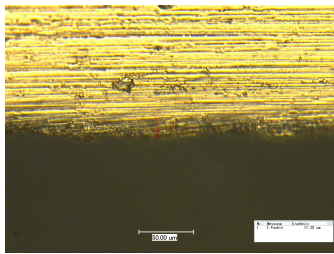


Abb. A.41: *MI 5 a.*

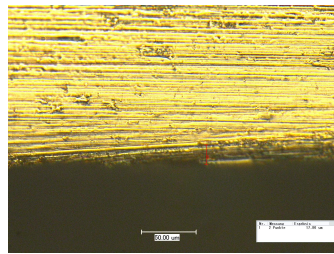


Abb. A.42: *MI 5 b.*

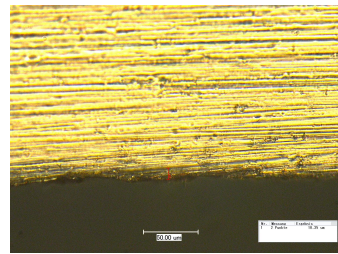


Abb. A.43: *MI 5 c.*

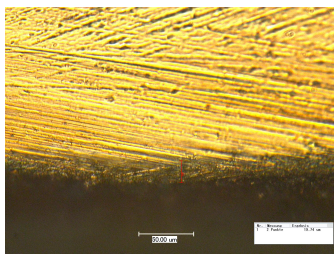


Abb. A.44: *Kupfer a.*

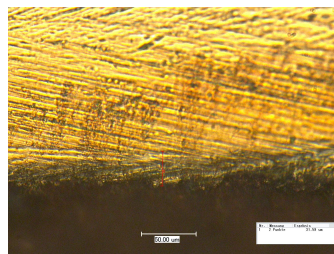


Abb. A.45: *Kupfer b.*

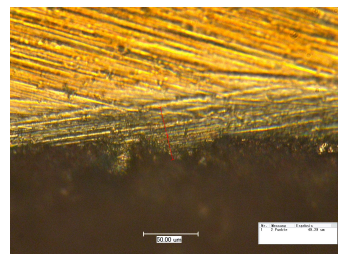


Abb. A.46: *Kupfer c.*

A.4 Ausgewertete Messdaten

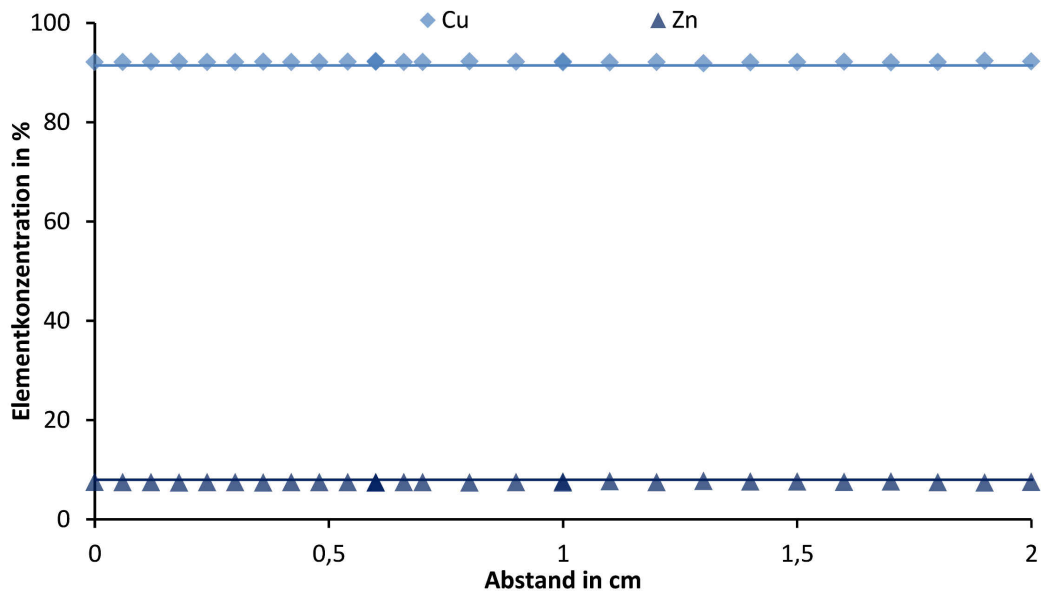


Abb. A.47: Die Ergebnisse der pRFA Messungen am zertifizierten Standard MI3 in Abhängigkeit des Abstandes, Haupt- und Nebenbestandteile.

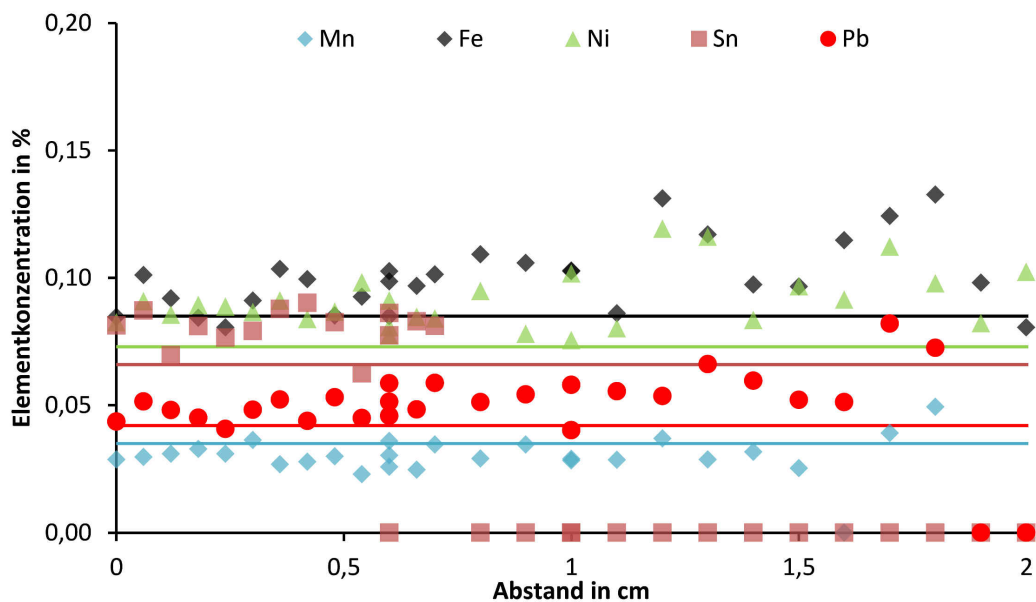


Abb. A.48: Die Ergebnisse der pRFA Messungen am zertifizierten Standard MI3 in Abhängigkeit des Abstandes, Spuren.

Im Kapitel 3.1.7 ab Seite 75 wurde der Einfluss einer reinen Blattvergoldung auf dem Messingstandard MI3 vorgestellt. In Ergänzung ist in Abbildung A.49 die Messreihe von 23-karätigem Gold auf reinem Kupfer dargestellt. Der Verlauf verkompliziert sich durch den zusätzlichen Parameter Silber.

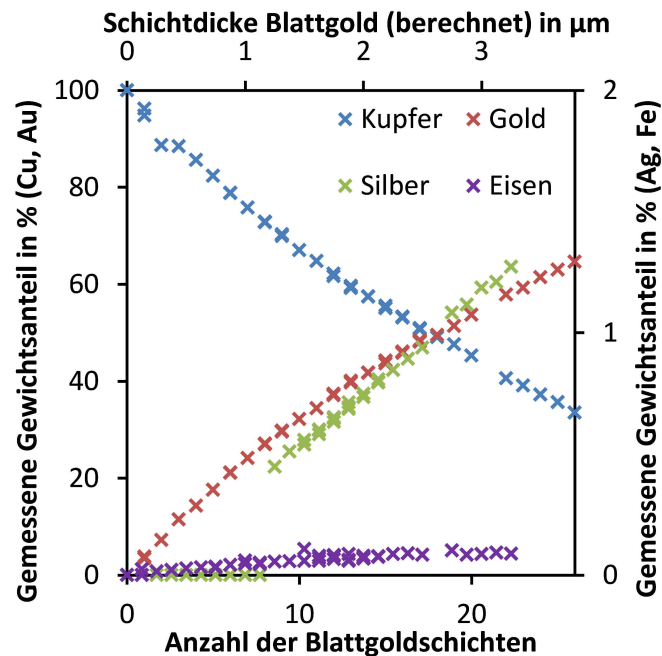


Abb. A.49: Messdaten der pRFA auf dem schrittweise Blatt-vergoldeten Kupfer.

Die Projektion der LFK auf die Scheibenkreuze b und c in den Abbildungen A.50 und A.51 ergibt die gleichen Aussagen wie in Kapitel 3.3. Dort konnte mit Abbildung 3.35 gezeigt werden, dass einerseits der Grundkörper aus sehr homogenem Material zusammengesetzt ist und andererseits der angebrachte Dorn durch die minimal niedrigere LFK wohl weniger stark in Form gehämmert wurde.

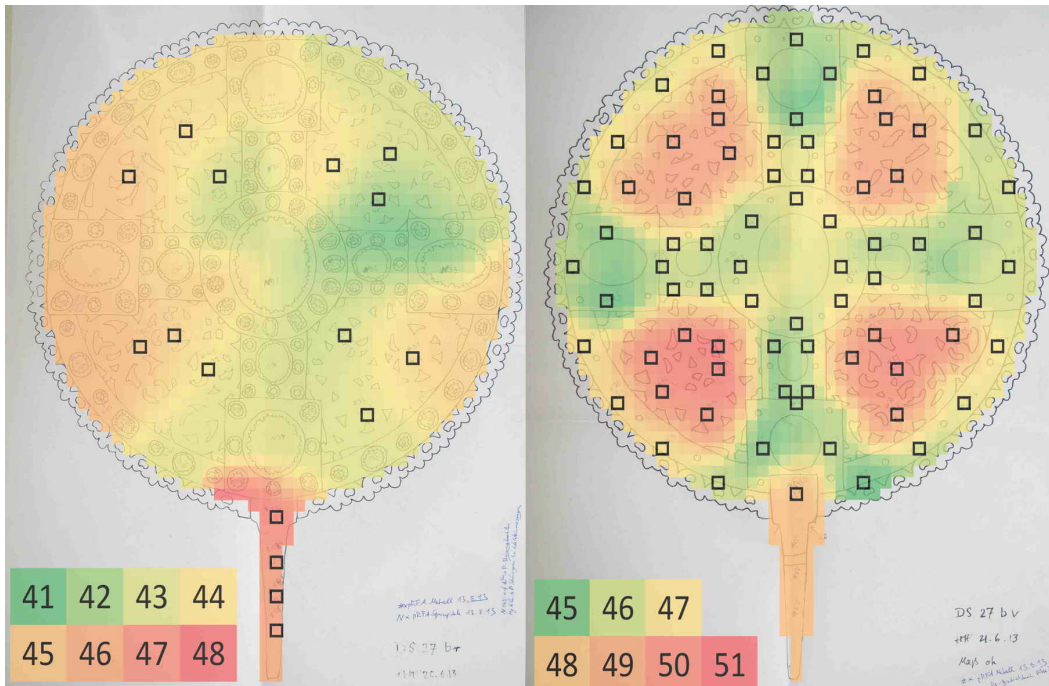


Abb. A.50: Ortsaufgelöste LFK am Scheibenkreuz b, links Vorderseite, rechts Rückseite.

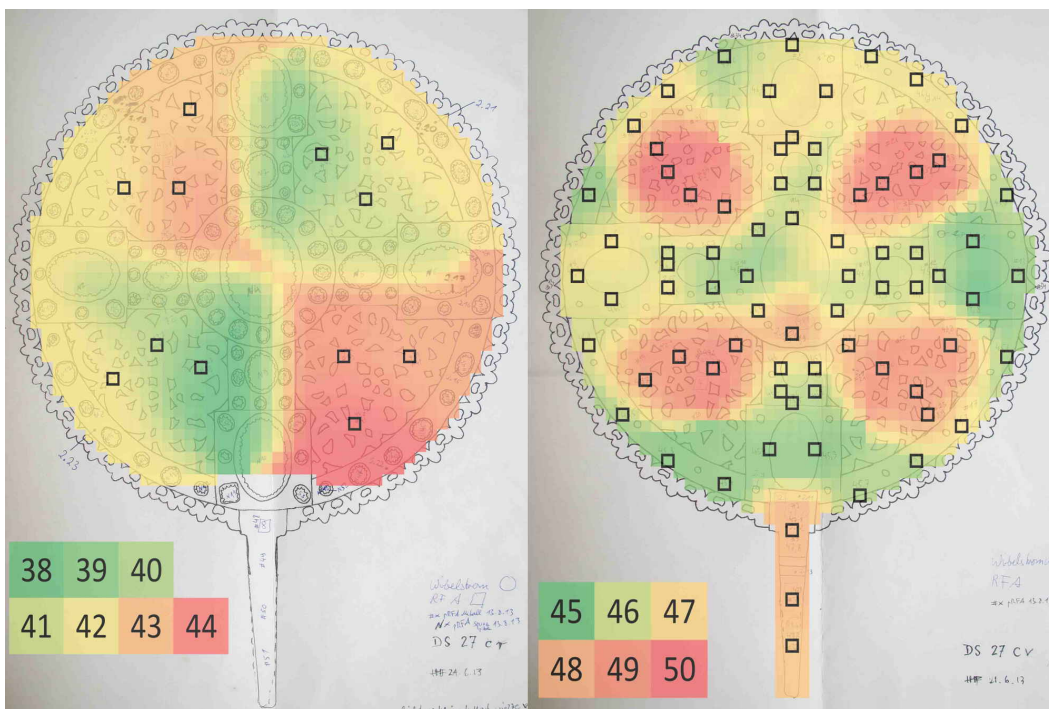


Abb. A.51: Ortsaufgelöste LFK am Scheibenkreuz c, links Vorderseite, rechts Rückseite.

Im Dreiecksdiagramm oben rechts in Abbildung A.52 sind Gold, Kupfer und Quecksilber gegeneinander aufgetragen. Das Grundgerüst aus Kupfer wurde offensichtlich feuervergolddet. Das zeigen die Quecksilber-Rückstände. Ein

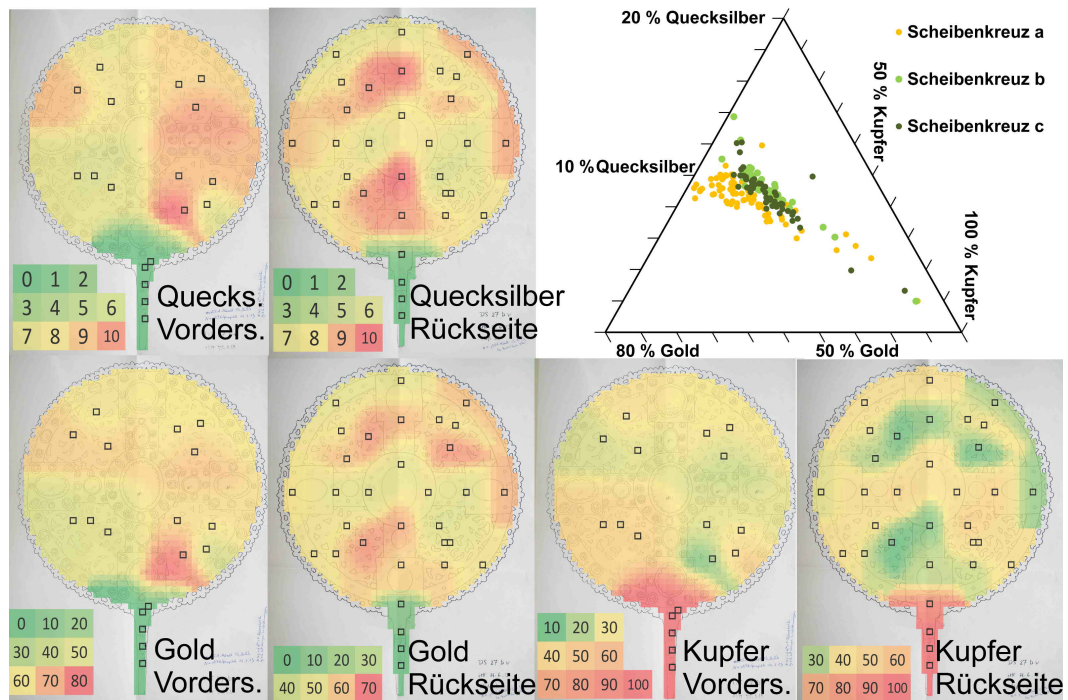


Abb. A.52: Zusammengefasste Darstellung der mit der pRFA ermittelten Gehalte für Kupfer, Gold und Quecksilber auf dem Scheibenkreuz mit gebrochenen Steinen (b).

Vergleich zu den anderen Objekten zeigt, dass das große Scheibenkreuz a am stärksten, aber kurz erhitzt wurde, was sich in dem geringeren Quecksilberanteil und größerer Streuung widerspiegelt. Die Abbildungen A.52 und A.53 zeigen insgesamt makroskopisch inhomogene Vergoldungen. Damit liefern sie die gleichen Informationen zur Herstellungstechnik, wie im Kapitel 3.3 vorgestellt.

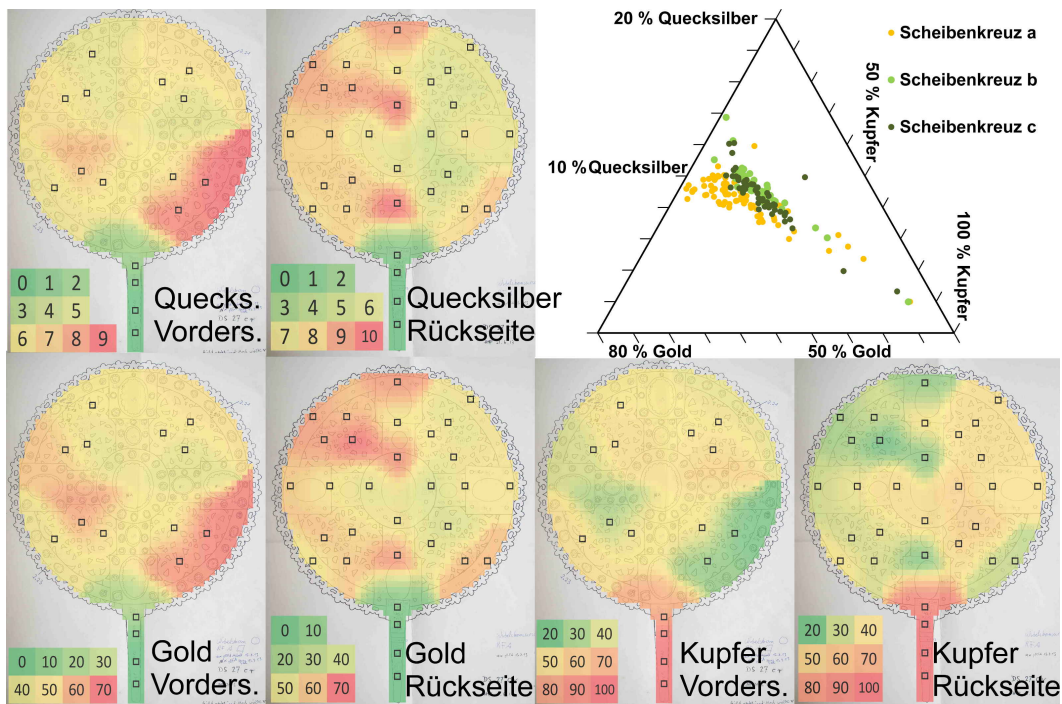


Abb. A.53: Zusammengefasste Darstellung der mit der pRFA ermittelten Gehalte für Kupfer, Gold und Quecksilber auf dem Scheibenkreuz mit gerippten Ranken (c).

Zu den im Kapitel 3.3 vorgestellten Signalverläufen der LA-ICP-MS gesellen sich die hier dargestellten Abbildungen A.54 bis A.56. Diese unterstützen die bereits gemachten Aussagen, dass u. a. auf dem Grundkörper silberfreies Gold verwendet wurde und die Vergoldung auf den originalen Nieten im Allgemeinen durch die exponierte Position stark abgetragen wurde.

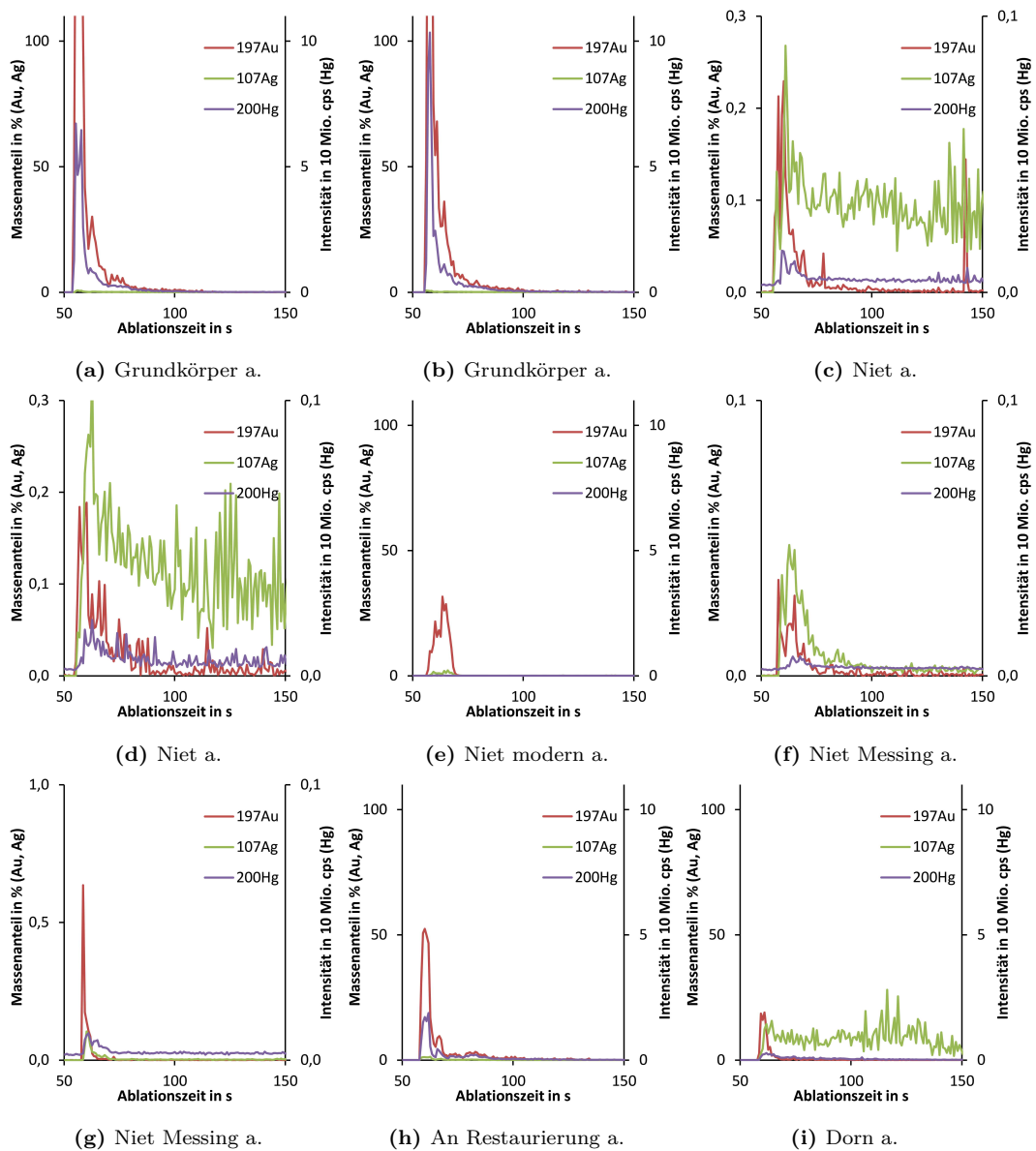


Abb. A.54: LA-ICP-MS-Signalverlauf auf Positionen des Scheibenkreuzes a.

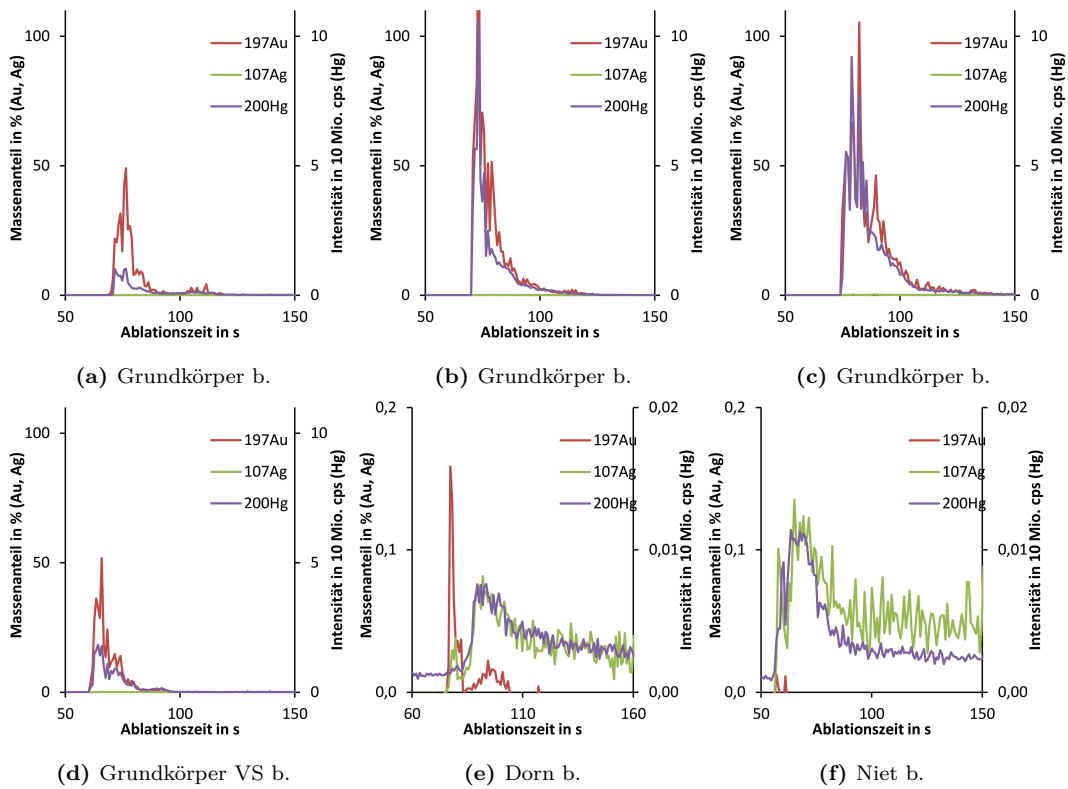


Abb. A.55: LA-ICP-MS-Signalverlauf auf Positionen des Scheibenkreuzes b.

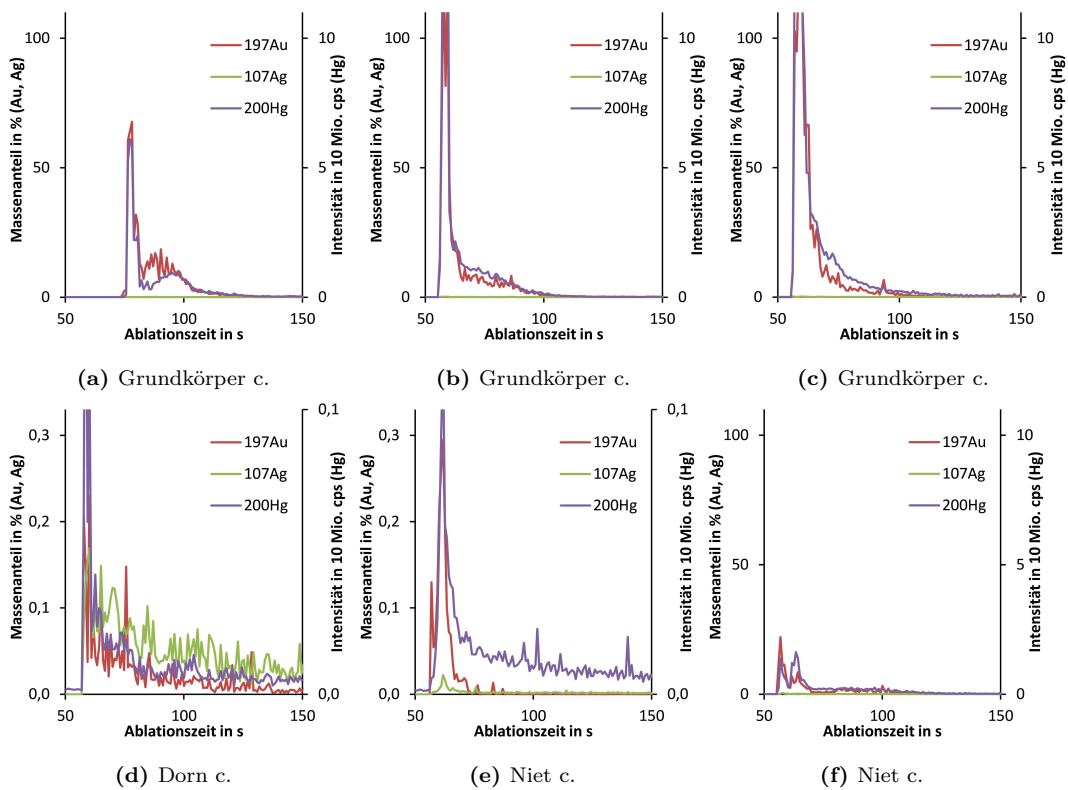


Abb. A.56: LA-ICP-MS-Signalverlauf auf Positionen des Scheibenkreuzes b.

Tab. A.8: Mittlere Gewichtsanteile der Spuren im Kupfer der Scheibenkreuze a, b und c sowie des Armreliquiar. Der Fehler ergibt sich aus der Summe von Vertrauensbereich und Standardabweichung.

OBJEKT	TEIL	GEHALT IN $\frac{mg}{kg}$					
		Ni	As	Ag	Sb	Pb	Bi
ARM-RELIQUIAR	GESAMT	428	1364	1402	3298	2394	89
SCHEIBENKREUZ A	GRUNDKÖRPER	277	268	1931	2574	2144	20
SCHEIBENKREUZ A	DORN	253	284	2022	3405	2503	21
SCHEIBENKREUZ A	NIET	429	205	2233	3223	1957	34
SCHEIBENKREUZ A	LILIENFASSUNG	887	1330	2937	2216	2017	206
SCHEIBENKREUZ A	ZACKENFASSUNG	563	818	7947	827	700	103
SCHEIBENKREUZ B	GRUNDK.	272	273	1321	1904	430	68
SCHEIBENKREUZ B	DORN	226	202	993	1552	378	42
SCHEIBENKREUZ B	NIET	306	841	1658	2612	2334	117
SCHEIBENKREUZ B	LILIENFASSUNG	563	552	2766	3725	972	152
SCHEIBENKREUZ B	ZACKENFASSUNG	555	1028	2431	396	359	24
SCHEIBENKREUZ C	GRUNDKÖRPER	396	341	1441	3025	734	116
SCHEIBENKREUZ C	DORN	239	264	977	1894	420	56
SCHEIBENKREUZ C	NIET	4	14	115	12	13	1

OBJEKT	TEIL	FEHLER IN $\frac{mg}{kg}$					
		Ni	As	Ag	Sb	Pb	Bi
ARM-RELIQUIAR	GESAMT	92	995	966	4333	3701	148
SCHEIBENKREUZ A	GRUNDKÖRPER	66	134	607	1443	1365	14
SCHEIBENKREUZ A	DORN	55	87	966	1076	1062	10
SCHEIBENKREUZ A	NIET	122	91	739	2627	1959	42
SCHEIBENKREUZ A	LILIENFASSUNG	306	494	1987	2053	2331	165
SCHEIBENKREUZ A	ZACKENFASSUNG	195	340	2120	1614	1290	61
SCHEIBENKREUZ B	GRUNDK.	122	125	621	1129	433	48
SCHEIBENKREUZ B	DORN	29	45	184	606	264	25
SCHEIBENKREUZ B	NIET	61	348	196	736	1423	67
SCHEIBENKREUZ B	LILIENFASSUNG	140	384	736	1399	1370	76
SCHEIBENKREUZ B	ZACKENFASSUNG	149	422	712	1004	1366	58
SCHEIBENKREUZ C	GRUNDKÖRPER	46	71	387	1228	500	87
SCHEIBENKREUZ C	DORN	134	185	806	1716	488	61
SCHEIBENKREUZ C	NIET	3	6	84	16	11	1

Am Ende des Kapitels 3.3 werden die Spurenelemente der Scheibenkreuze in Dreiecksdiagrammen gegenübergestellt. Die Tabelle A.8 zeigt mit den dazugehörigen Absolutwerten, dass die diskutierten Messpunkte tatsächlich Spurenelemente in der gleichen Größenordnung enthalten. Nur die fünf dabei diskutierten Niete auf dem Scheibenkreuz c enthalten kaum detektierbare Spuren.

Wie bereits die Ablationsprofile in den Abbildungen 3.25 und 3.26 in Kapitel 3.2.2 zeigen die Abbildungen A.57 und A.58 nach dem Abklingen des starken Sibersignals aus der Vergoldung nach 20 μm eine halbwegs homogene Verteilung der Spuren sowie des Hauptbestandteils Zink im Messing der Hand.

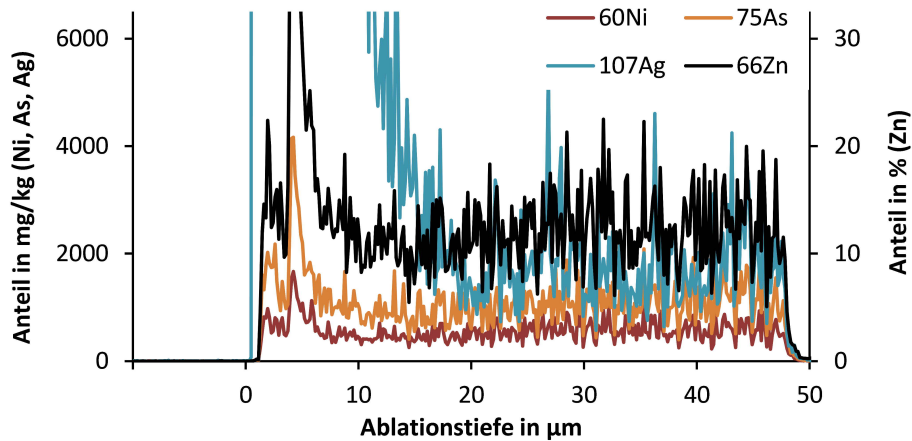


Abb. A.57: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

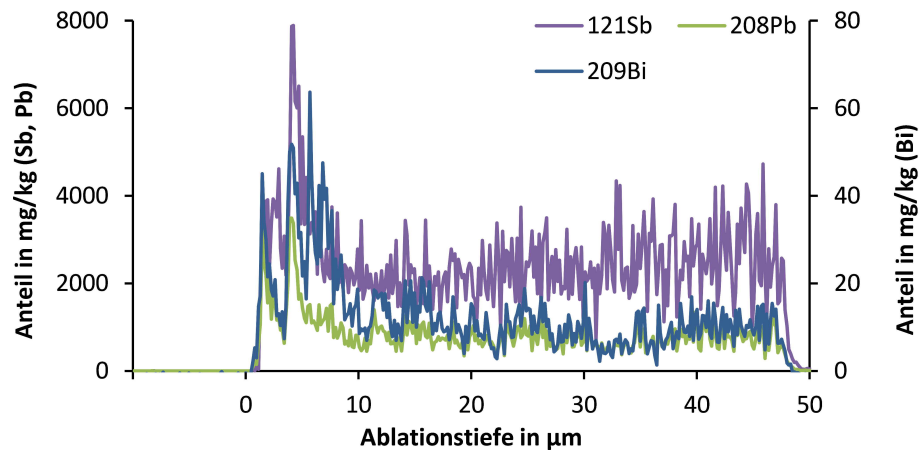


Abb. A.58: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

Eine unvergoldete Stelle der Hand bestätigt zwar die homogen vorliegenden Elemente Silber, Antimon, Arsen und Zink in Abbildung A.59. Auch Antimon liegt nach Abbildung A.60 homogen vor, während Blei und Bismut über einzelne Bereiche des Ablationsprofils stark ansteigen und somit kleine Einschlüsse offenbaren.

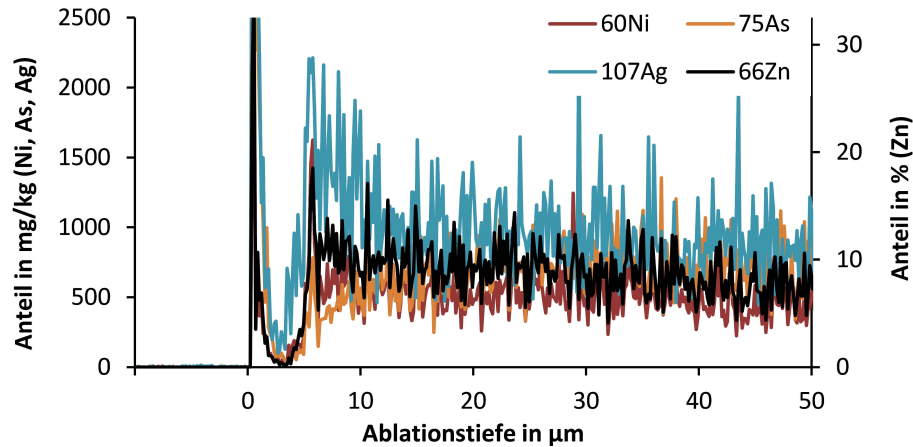


Abb. A.59: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf dem unvergoldeten Rand der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

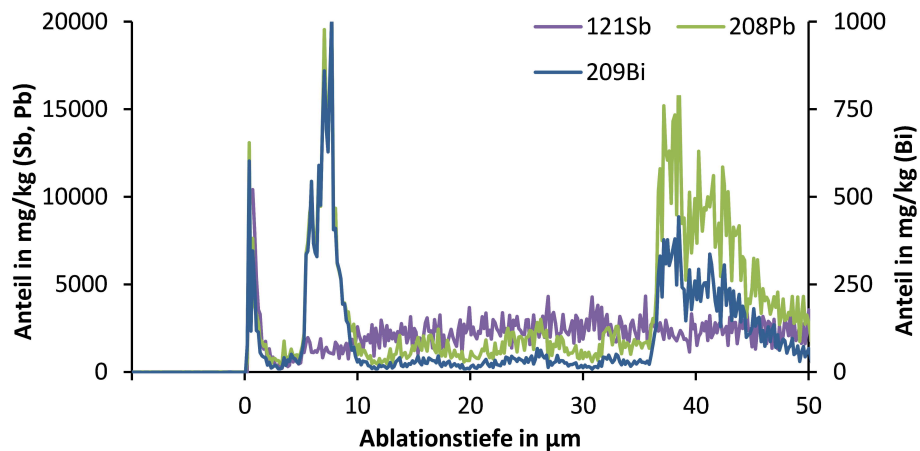


Abb. A.60: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf dem unvergoldeten Rand der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

Wie bereits die Ablationsprofile in den Abbildungen 3.29 und 3.30 in Kapitel 3.2.2 zeigen die Abbildungen A.61 und A.62, dass die Stege aus Kupfer sind. Zink ist nur eine geringe Spur, wahrscheinlich durch Kontamination mit dem umliegenden Material. Gleichzeitig sind Silber und Nickel homogen im Metall verteilt, während Arsen schon etwas inhomogener ist. Sehr inhomogen verteilen sich Antimon, Blei und Bismut, wobei sie sich gegenseitig gut folgen.

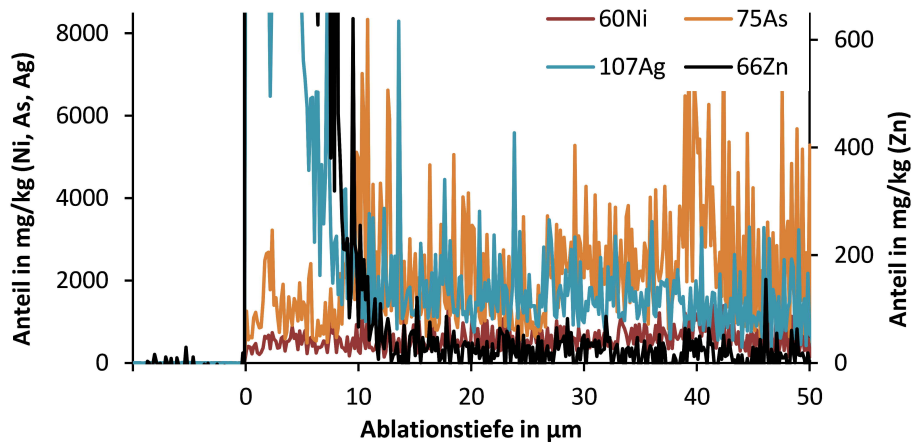


Abb. A.61: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf einem Kupfersteg der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

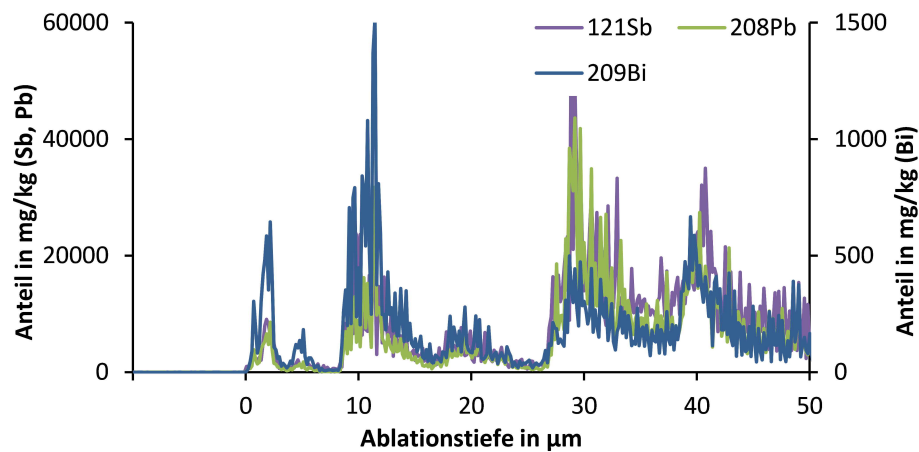


Abb. A.62: Exemplarische Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf einem Kupfersteg der Hand aus Messing des Gereon Armreliquiars.

Sowohl die Tiefenverteilung des Arms in den Abbildungen A.63 und A.64, als auch des Schildes am Gereon Armreliquiar in den Abbildungen A.65 und A.66 zeigen eine ähnliche Elementverteilung wie schon die ebenfalls aus Kupfer bestehenden Stege der Hand in Kapitel 3.2.2. Zink ist eine vernachlässigbare Spur, Nickel und Silber sind sehr homogen und Arsen minder homogen verteilt, während Antimon, Blei und Bismut sehr inhomogen sind.

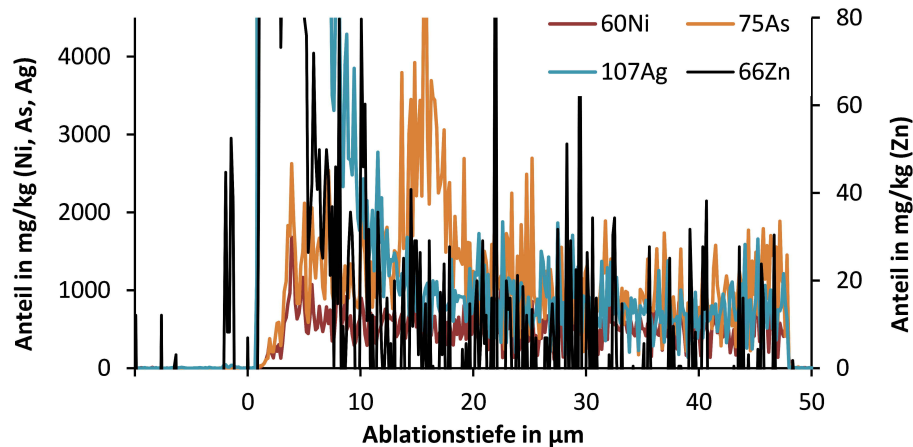


Abb. A.63: Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf dem Arm des Gereon Armreliquiars.

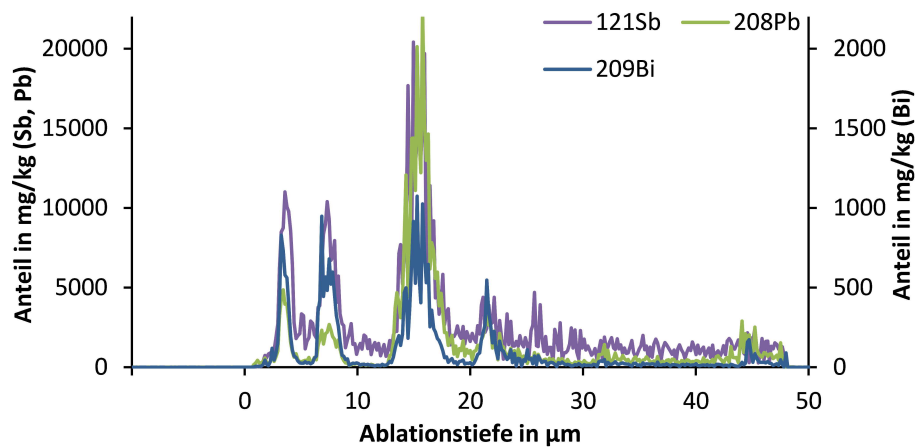


Abb. A.64: Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf dem Arm des Gereon Armreliquiars.

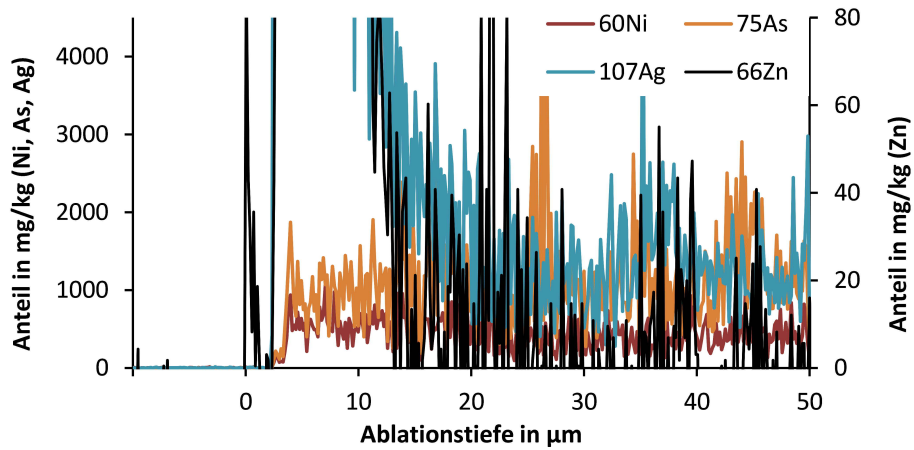


Abb. A.65: Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Nickel, Arsen, Silber und Zink beim Messpunkt auf dem Schild des Gereon Armreliquiars.

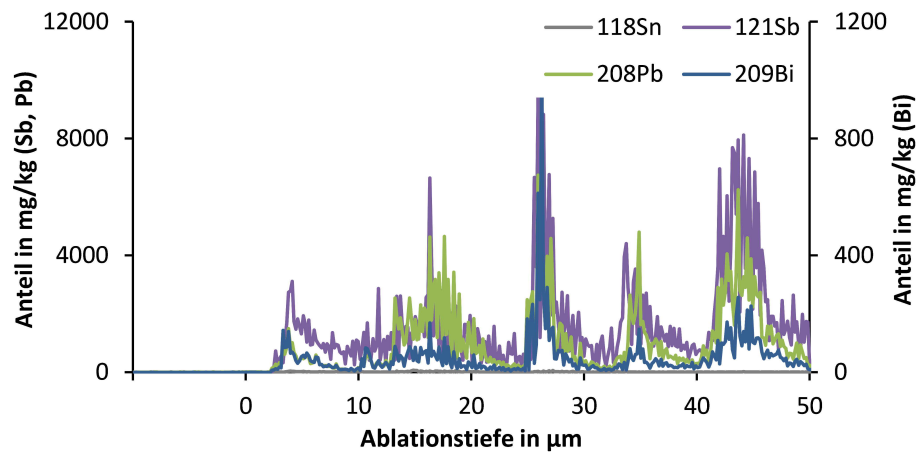


Abb. A.66: Darstellung des LA-ICP-MS-Signalverlaufs von Antimon, Blei und Bismut beim Messpunkt auf dem Schild des Gereon Armreliquiars.

Andere Auftragungen der Figurendaten in Abbildung A.67 zeigen im Grunde das selbe Bild wie die ausführlich diskutierten Abbildungen 3.63 im Kapitel 3.4.

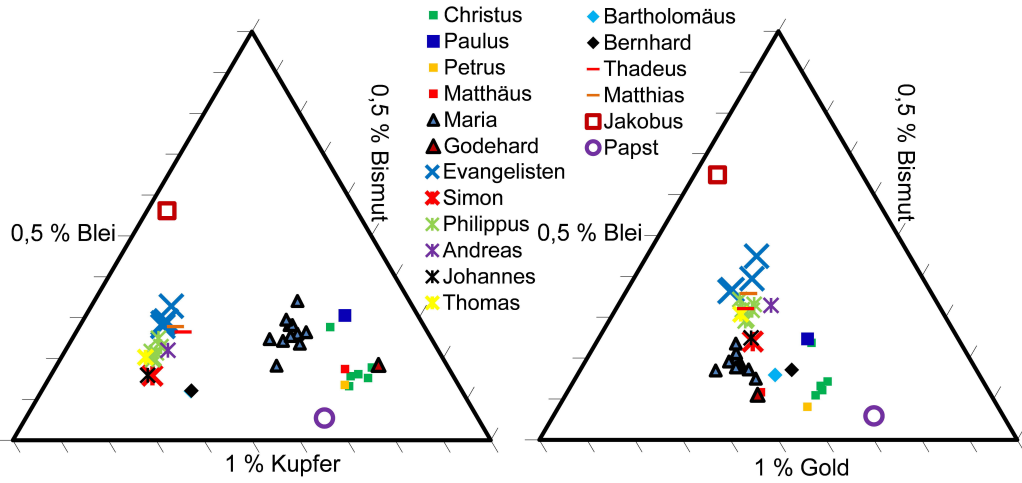


Abb. A.67: Messdaten der pRFA in Dreiecksdiagrammen, links: Kupfer, Bismut, Blei; rechts: Gold, Bismut, Blei. Alle originalen Figuren sind einzeln hervorgehoben.

Schon die Absolutwerte in Tabelle 3.10 zeigen einen grundlegenden Unterschied zwischen den Originalteilen und den Dachgruppen. Aber erst die graphische Auftragung am Ende von Kapitel 3.4 in Abbildung 3.69 erlaubt eine stimmige Interpretation. Dies kann mit weiteren Spuren in Abbildung A.68 bestätigt werden.

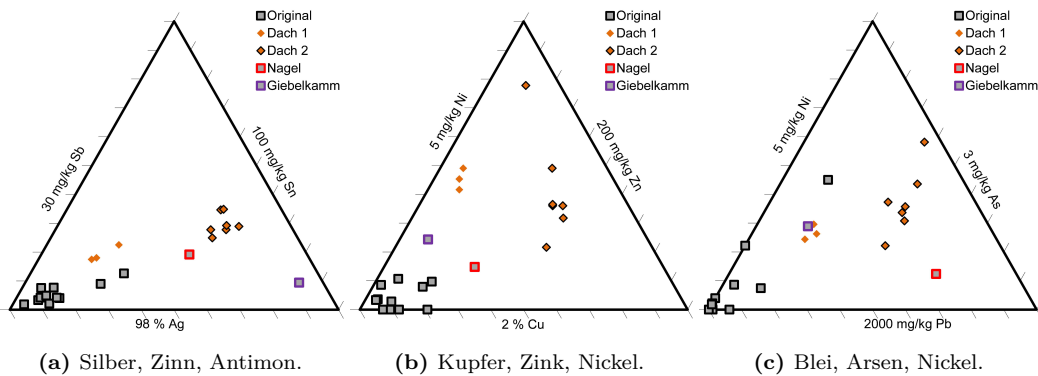


Abb. A.68: Auftragung mit LA-ICP-MS ermittelten Elementgehalte einiger Silberobjekte des Godehardschreins in Dreiecksdiagrammen.

Ein weiterer Messpunkt auf der neuen Vergoldung auf den Dachflächen bestätigt in Abbildung A.69 die Interpretation in Kapitel 3.4.4, Abbildung 3.76. Die sehr dünne Vergoldung wurde mit einer niedrigeren Laserleistung ablatiert um eine höhere Tiefenauflösung zu erreichen. Wie stark die Abtragsraten damit gesenkt werden können kann kaum abgeschätzt werden, sodass auf der X-Achse nur die Ablationszeit dargestellt ist.¹ Trotz niedriger Laserleistung sinkt das Goldsignal bereits nach wenigen Sekunden wieder stark ab. Dies steht im Einklang mit den pRFA-Ergebnissen, welche den Dachflächen die dünnste Vergoldungsschicht zugeordnet haben. Das Quecksilbersignal steigt nach dem ersten Schuss moderater als Gold. Dies ist bei der bereits diskutierten Technik der Blattvergoldung nach Verquickung zu erwarten. Bisher unbekannt war ein deutlicher Silberanteil im Blattgold.

Ein weiterer Messpunkt auf der Laibung 322 bestätigt in Abbildung A.70 die Interpretation in Kapitel 3.4.4, Abbildung 3.77. Die Probe zeigt auf einer nicht sichtbaren Seite eine quecksilberfreie Vergoldung im Ablationsprofil. Die

¹Laserparameter: Frequenz = 2 Hz, Spotdurchmesser = 100 μm , Laserleistung = 50 % = 0,5 $\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$, bei 50 % Leistung läuft der Laser weniger stabil als bei 100 %, sodass die Signale augenscheinlich stärker schwanken. Die Quantifizierung mit den Goldstandards NA 30 und NA 31 erklärt den unmöglichen Wert für Silber.

Messung fand bei normalen Laserparametern statt. Trotz relativ hoher Schichtdicke erscheint die Probe eher Silberfarben, damit lässt sich eine Tauchvergoldung ausschließen. Bei einer Blattvergoldung könnte das Gold nicht so tief in das Grundmaterial eindringen, besonders nicht ohne vorherige Verquickung.

Interessanterweise zeigt das Laserablationsprofil in Abbildung A.71 eines gemessenen Keilnagels eine erkennbare Quecksilber- und Goldkontamination auf der Oberfläche. Dieser hinter dem Giebelkamm auf Seite A befestigter Nagel könnte beim Durchstoßen des vergoldeten Blechs einen unsichtbaren Teil der Vergoldung abgerieben haben.

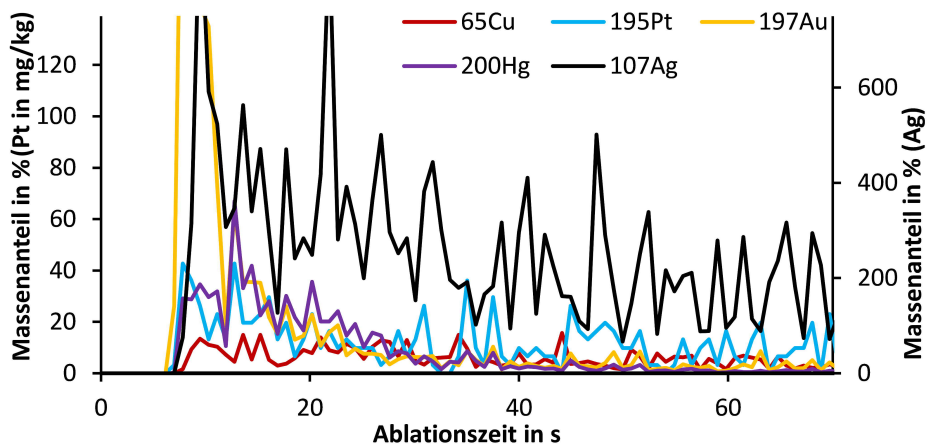


Abb. A.69: Signalverlauf von Kupfer, Platin, Gold, Quecksilber und Silber bei LA-ICP-MS-Messungen auf der (Silber-)Blech 44, welches der Gruppe Dach 1 am Godehardschrein zugeschrieben wird.

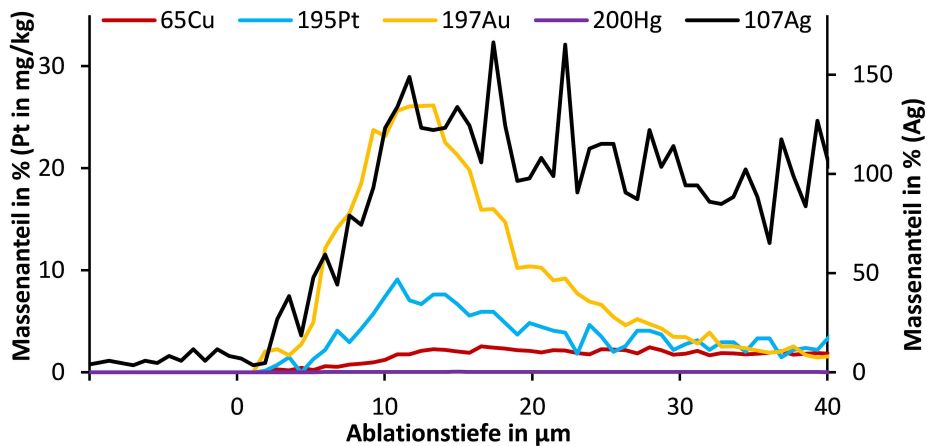


Abb. A.70: Signalverlauf von Kupfer, Platin, Gold, Quecksilber und Silber bei LA-ICP-MS-Messungen auf der (Silber-)Laibung 322 des Godehardschreins, Punkt 2.

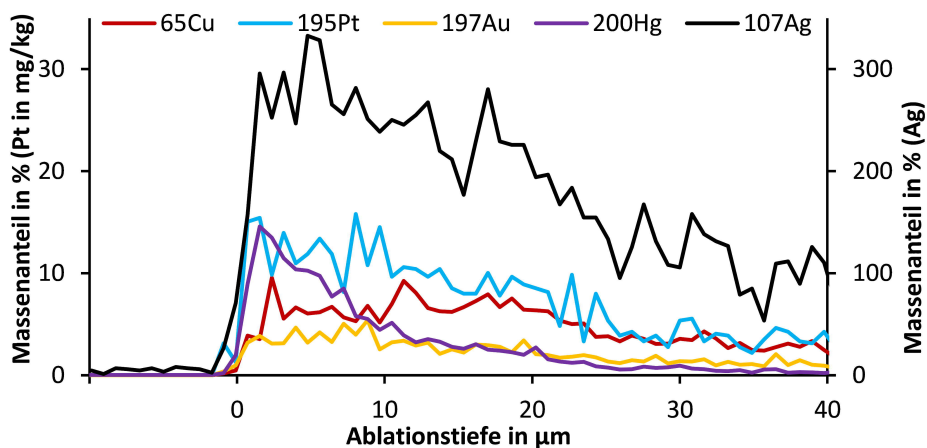
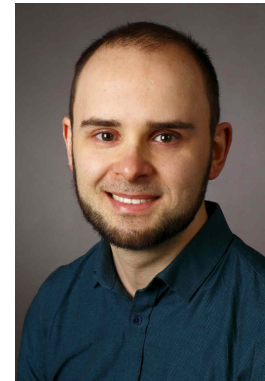


Abb. A.71: Signalverlauf von Kupfer, Platin, Gold, Quecksilber und Silber bei LA-ICP-MS-Messungen am Silbernagel unter dem Giebelkamm 57/58 des Godehardschreins.

Lebenslauf



Persönliche Angaben

Familienname Fellenger
Vorname Daniel
Geburtsdatum 30. Juni 1986 in Angarsk
Nationalität deutsch
Email fellenger@hotmail.de

Berufliche Tätigkeiten

seit 2012
Oktober

Promotion

- Im Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
- Thema: Archäometrische Untersuchungen am Hildesheimer Domschatz
- Metallanalysen mithilfe von LA-ICP-MS, RFA, REM-EDX, Digitalmikroskopie und Leitfähigkeitsmessungen

Ausbildung

an der Leibniz Universität Hannover

2010 – 2012
Oktober September

Masterstudium Analytik – M. Sc.

Masterarbeit:

- „Archäometallurgische Forschungen zum mittelalterlichen Niedersachsen“
- Themenbereich: Analytik, Archäometrie
- verwendete Technik: LA-ICP-MS, RFA, REM-EDX

2007 – 2010
Oktober November

Bachelorstudium Chemie – B. Sc.

Bachelorarbeit:

- „Präparation von Referenzmaterialien zur Charakterisierung von chitinösen Proben“
- Themenbereich: Analytik, Marinelebewesen
- verwendete Technik: RFA, Digitalmikroskopie

Hochschulreife

1999 – 2007
September August

Johannes Kepler Gymnasium – Garbsen