
**Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen
mittels fs-LA-ICP-MC-MS
und ihre Anwendbarkeit für die Provenienzanalytik an
historischen Metallartefakten**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Jana Marie Schulze, M. Sc.

geboren am 05.07.1989 in Düren

2018

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

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

Tag der Promotion: 30.01.2018

„Alle Hindernisse und Schwierigkeiten sind Stufen, auf denen wir in die Höhe steigen.“

Friedrich Nietzsche

Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich allen aussprechen, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt haben.

Herzlicher Dank gilt meiner Erstprüferin *Frau Prof. Dr. Carla Vogt* für die Möglichkeit, meine Dissertation im Arbeitskreis Analytik zu verfassen. Sie gab mir die Gelegenheit zur freien Entfaltung eigener Ideen und uneingeschränktem, selbstständigen Arbeiten. Auch für Ihre Unterstützung bei meinem vorzeitigen Stellenwechsel zum Landeskriminalamt Brandenburg möchte ich mich herzlich bedanken.

Weiterhin danke ich *Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro* für die Übernahme des Zweitgutachtens und des Prüfungsvorsitzes sowie meinem Dritprüfer *Herrn Prof. Dr. Clemens Walther*.

Herrn Dr. Ingo Horn vom Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover danke ich zudem für die Ermöglichung der Isotopenverhältnismessungen am ICP-MC-MS, die Einweisung ins Gerät und den fs-Laser, sowie fachkundige Tipps.

Für die freundliche Zurverfügungstellung von Erzproben (Kassiterit) danke ich *Herrn Dr. Uwe Kolitsch* (Naturhistorisches Museum Wien), *Herrn Udo Scheer* (Ruhr Museum Essen), *Herrn Dr. Wilfried Ließmann* und *Herrn Dr. Ludwig H. Hildebrandt* sowie *Herrn Dr. Ulf Kempe* (TU Freiberg) und *Frau Dr. Christin Kehrer* (TU Freiberg).

Die Studien an den Kassiteritproben waren ein wichtiger Bestandteil meiner Arbeit, die ohne diese großartige und vielseitige Unterstützung nicht hätte entstehen können.

Großer Dank gilt weiterhin *Herrn Peter Kreiselmeier* (Zinnmanufaktur Kreiselmeier) sowie *Herrn Lothar Rieke* und seinem Team (Bronzegießerei Rieke) für die Ermöglichung von Gussexperimenten. Die Einblicke in verschiedene Prozesse der Metallverarbeitung sowie die zur Verfügung gestellten Proben haben meine Arbeit sehr bereichert.

Für die Durchführung der XRD-Messungen an den Erzproben danke ich herzlich *Herrn Dr. Michael Wiebcke* (Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover).

Insbesondere möchte ich auch allen Studenten danken, die mich im Rahmen ihrer wissenschaftlichen Qualifizierungsarbeiten unter meiner Betreuung bei der Durchführung von praktischen Arbeiten unterstützt haben. Im Einzelnen danke ich *Herrn Marco Ziegerick* (ZIEGERICK 2016), *Frau Svetlana Cvetkova* (CVETKOVA 2016) und *Herrn Marvin Ch. Glowania* (GLOWANIA 2016).

Dem gesamten Arbeitskreis Analytik danke ich herzlich für die großartige Zeit und ein paar wahrlich unvergessliche Jahre. Für inspirierende fachliche und stets erheiternde Gespräche danke ich besonders *Marie Rinne*, *Jan Thieleke*, *Fabian Zimmermann*, *Yangxi Tan* und *Damian Motz*. Weiterhin möchte ich mich bei *Frau Dr. Petra Kühn-Stoffers* für ihre Hilfe bei Fragen zu Chemometrie und Personalangelegenheiten sowie ihr stets offenes Ohr bedanken.

Last but not least gilt besonderer Dank meinen Eltern *Eva* und *Christoph Schulze* sowie meiner Schwester *Lu*, die mich während meines gesamten Studiums und der Anfertigung dieser Promotionsarbeit in jeglicher Hinsicht bedingungslos unterstützt haben.

Hannover, im Oktober 2017

Kurzfassung

Insbesondere in den letzten Jahren rückte die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in den Fokus unterschiedlicher archäometrischer Studien. Dabei steht die Frage nach der Herkunft des Zinns in historischen Metallartefakten bzw. der Herkunft der verwendeten Zinnerze im Vordergrund.

Die Kopplung der für Isotopenverhältnismessungen eingesetzten Multikollektor-Massenspektrometrie (ICP-MC-MS) mit Laserablation (LA) ermöglicht die direkte, minimal-invasive Beprobung von Erzen und Metallen und damit auch die optisch kaum sichtbare Beprobung wertvoller Artefakte.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war daher die Methodenentwicklung für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen mittels fs-LA-ICP-MC-MS (SCHULZE et al. 2017). Die besten mittels Laserablation an Zinn und Kassiterit erreichten erweiterten Unsicherheiten lagen für die meisten Isotopenverhältnisse bei 0,02-0,06 ‰ (zweifacher Standardfehler, 2SE). Damit wurden ähnliche Präzisionen erreicht, wie für flüssiganalytische Messungen mit 0,02-0,03 ‰.

Durch flüssiganalytische Modellexperimente konnte kein Einfluss von polyatomaren Interferenzen und Matrixkomponenten für Kassiterit und Bronze auf die Sn-Isotopie festgestellt werden. Die isobare Interferenz durch Te wurde unter Annahme natürlicher Häufigkeiten über die simultane Messung von ^{125}Te korrigiert.

In der Fachliteratur wurde die Sn-Isotopie bisher ausschließlich flüssiganalytisch untersucht. Durch den erstmaligen Einsatz der Laserablation für Sn-Isotopenverhältnismessungen konnten im Rahmen dieser Arbeit schwerlösliche Kassiteritproben direkt analysiert und so Fraktionierungseffekte bei der meist zeitaufwändigen Probenvorbereitung für die Flüssiganalytik untersucht werden. Bei der Reduktion von Kassiterit (Realproben) mit Kaliumcyanid (KCN) wurden je nach Probe unterschiedlich starke Isotopenfraktionierungen von bis zu 1 ‰ für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ festgestellt. Für die Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion konnten bei Wiederfindungsraten von $99,6 \pm 0,8 \%$ ($n = 3$) keine relevanten Fraktionierungseffekte beobachtet werden.

Nach erfolgreicher Methodenentwicklung galt es zudem die Anwendbarkeit der Sn-Isotopie für die Provenienzanalytik zu beurteilen. Vor diesem Hintergrund wurden 66 Kassiteritproben aus 18 Ländern untersucht, wobei sowohl historisch relevante Lagerstätten als auch moderne Abbaugebiete betrachtet wurden. Die Erze wurden in Vorbereitung für die Laserablation mittels XRD, μ -RFA und REM-EDX charakterisiert, wobei die Identifizierung von Kassiterit sowie die Lokalisierung geeigneter Messstellen für die Laserablation im Fokus standen. Für die analysierten Erzproben ($\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn} = -2,12 \%$ bis $+1,12 \%$) konnte keine Unterscheidbarkeit bezüglich der Sn-Isotopie festgestellt werden.

Weiterhin wurden Sn-Isotopenfraktionierungen bei der Reduktion mit Holzkohle untersucht und in Zusammenarbeit mit Metallgießereien Gussexperimente (Zinn gießen in Dauerformen, Bronzegießen im Wachs ausschmelzverfahren) durchgeführt. Dabei wurden bei allen Reduktions- und Gussexperimenten Fraktionierungen der Sn-Isotope mit unterschiedlichem Ausmaß festgestellt. In den meisten Fällen wurde ein Verlust der leichteren Isotope beobachtet, was höchstwahrscheinlich auf die Verdampfung flüchtiger Zinnverbindungen zurückzuführen ist.

Aufgrund der fehlenden Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnlagerstätten sowie der auftretenden Fraktionierungseffekte bei der Pyrometallurgie ist die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen für die Provenienzanalytik an historischen Metallartefakten nach den aus dieser Arbeit hervorgehenden Ergebnissen nicht geeignet.

Dennoch bietet die erfolgreich entwickelte und präzise Messmethodik mit ortsauflösender Laserablation als Beprobungseinheit hohes Potenzial für eine mögliche Anwendung zur Beantwortung geowissenschaftlicher Fragestellungen bezüglich der Genese von Zinnerzlagern, was in zukünftigen Studien weitergehend untersucht werden sollte.

Schlagwörter: Sn-Isotopenverhältnisse, Laserablation, Kassiterit, Bronze, Archäometrie

Abstract

Especially in recent years, analyses of tin isotope ratios came into focus of different archaeometrical studies. Thereby the main question is the origin of tin or rather tin ores used for the production of ancient metal artefacts.

The combination of multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MC-MS), used for isotope ratio analysis, with laser ablation (LA) enables the direct and minimal-invasive sampling of ores and metals and thereby a not visible sampling of valuable artifacts.

Therefore the method development for the analysis of tin isotope ratios by fs-LA-ICP-MC-MS was in the focus of the present study (SCHULZE et al. 2017). The best expanded uncertainties that could be achieved by using laser ablation for the analysis of tin and cassiterite were about 0.02-0.06 ‰ (twofold standard error, 2SE) for most tin isotope ratios. Thus, a similar accuracy could be achieved as obtained for liquid measurements with 0.02-0.03 ‰ (2SE).

By model experiments with solutions no influence of polyatomic interferences and matrix components of cassiterite and bronze on the tin isotopy could be determined. The isobaric interference of Te was corrected by measuring ^{125}Te assuming natural isotope abundances.

In all previously published studies the tin isotopy was measured by liquid analyses. The first application of laser ablation for tin isotope ratio analyses in the present study enabled the direct analysis of slightly soluble cassiterite samples. Thereby fractionation effects during the time consuming sample preparation for liquid analyses could be investigated. For the reduction of cassiterite using potassium cyanide (KCN) a sample dependent variation of isotope fractionations up to 1 ‰ could be determined for $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$. For the sample purification by solid phase extraction recovery rates of $99.6 \pm 0.8 \%$ ($n = 3$) and no significant fractionation effects could be observed.

After a successful method development the applicability of tin isotope ratios for provenance studies should be evaluated. Therefore 66 cassiterite samples from 18 countries were analyzed, whereby deposits of historical importance were regarded as well as mining areas of modern tin production. In preparation for laser measurements the ore samples were characterized by XRD, μ -XRF and REM-EDX. Thereby the identification of cassiterite and the localization of suitable measurement positions were in the focus. For the analyzed ore samples ($\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn} = -2.12 \%$ to $+1.12 \%$) no differentiation by tin isotope ratios could be determined.

Furthermore tin isotope fractionation during the reduction of cassiterite with charcoal was investigated. In addition casting experiments (tinsmithing using steel moulds, bronze casting using lost wax technique) were performed in cooperation with metal foundries. For all reduction and casting experiments tin isotope fractionations with varying extent could be observed. In most cases a loss of lighter tin isotopes was observed, which can most likely be attributed to the evaporation of volatile tin compounds.

According to the results of the present study the analysis of tin isotope ratios cannot be applied for provenance analyses of ancient metal artifacts, due to the missing distinguishability of different tin deposits as well as fractionation effects during pyrometallurgical processes.

Nevertheless the successfully developed measurement method with locally resolving laser ablation for sampling offers a high potential for a possible application to answer geoscientific questions concerning the genesis of tin deposits. This should be further investigated in future studies.

Key words: tin isotope ratios, laser ablation, cassiterite, bronze, archaeometry

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielsetzung	13
2. Historischer und Theoretischer Hintergrund	17
2.1 Die historische Bedeutung von Zinn	19
2.2 Kassiterit	22
2.2.1 Eigenschaften und Lagerstättentypen	22
2.2.2 Historische Abbaustätten und Handelsrouten	28
2.2.3 Methoden der historischen Erzverhüttung	30
2.3 Zinn und seine Legierungen	33
2.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	33
2.3.2 Techniken der historischen Metallverarbeitung	37
2.4 Isotopensysteme in der Archäometrie	41
2.4.1 Zinnisotopenverhältnisse für die Provenienzanalytik	43
3. Analytische Methoden	51
3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	53
3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	57
3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)	60
3.4 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	62
3.4.1 Quadrupol-Massenspektrometrie	65
3.4.2 Doppelfokussierende Massenspektrometrie mit Multikollektor	66
3.4.3 Kopplung mit Laserablation	68
3.4.4 Interferenzen und Massendiskriminierung	73
4. Probenpräparation	75
4.1 Probenauswahl und Probenahme	77
4.2 Probenvorbereitung für die Flüssiganalytik	80
4.2.1 Reduktion von Kassiterit	80
4.2.2 Lösen von Zinn und Bronze sowie Aufreinigung mittels SPE	90
4.3 Probenvorbereitung für die Festkörperanalytik	97
5. Probencharakterisierung mittels XRD, μ-RFA und REM-EDX	101
5.1 Messmethodik	103
5.2 Kassiterit	105
6. Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels ICP-MC-MS	113
6.1 Messmethodik	115
6.1.1 Flüssiganalytik	119
6.1.2 Laserablation	121
6.2 Definition von Isotopenstandards	125
6.3 Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit	129
6.4 Interferenzen und Matrixeffekte	133

7. Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit	139
7.1 Homogenität der Isotopenverhältnisse in Kassiterit	141
7.2 Sn-Isotopenkarten weltweiter Kassiteritlagerstätten.....	143
8. Fraktionierungseffekte bei Erzverhüttung und Metallverarbeitung.....	149
8.1 Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle.....	151
8.2 Zinngießen	155
8.3 Bronze gießen	166
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	177
10. Literaturverzeichnis	185
11. Anhang.....	201
I – Abbildungsverzeichnis.....	203
II – Tabellenverzeichnis	210
III – Abkürzungsverzeichnis	212
IV – Geräteliste	213
V – Chemikalienliste.....	216
VI – Materialienliste	218
VII – Übersicht Kassiteritproben.....	219
VIII – Sn-Isotopenverhältnisse Kassiteritproben	229
IX – Lebenslauf.....	231

1

Motivation und Zielsetzung

Nachfolgend werden die Hintergründe und Zielsetzungen dargelegt, aus denen diese Arbeit entstanden ist. Dabei wird für eine umfassende Gesamtübersicht eine kurze Einführung in alle Teilbereiche gegeben und auf die jeweiligen Kapitel verwiesen, denen weiterführende Informationen sowie Angaben zur Fachliteratur entnommen werden können.

In der Archäometrie liefert die Bestimmung von Isotopenverhältnissen einen wesentlichen Beitrag zur Klärung verschiedener kulturhistorischer Fragestellungen (vergl. Kapitel 2.4). Speziell für die Provenienzanalytik von historischen Metallartefakten sind beispielsweise Pb und Cu etablierte Isotopensysteme, um u.a. Fragen nach der Rohstoffherkunft und historischen Handelsrouten zu beantworten.

Zur Herkunft von historisch verwendetem Zinn ist, insbesondere zu den prähistorischen Zinnquellen, bisher vergleichsweise wenig bekannt. Vor allem in den letzten Jahren rückte daher die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in den Fokus unterschiedlicher archäometrischer Studien (vergl. Kapitel 2.4.1). Durch den Vergleich der Sn-Isotopensignatur in historischen Artefakten mit Zinnerzen sollen Rückschlüsse zur Herkunft der Zinnrohstoffe ermöglicht werden. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Sn-Isotopie für die Herkunftsanalytik ist die Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnlagerstätten. Weiterhin dürfen sich die Sn-Isotopenverhältnisse während der Erzverhüttung und Metallverarbeitung bis zum fertigen Objekt nicht verändern.

Die Erfüllung der genannten Voraussetzungen wurde in der bisher publizierten Fachliteratur teilweise untersucht. Die bisher umfangreichsten Sn-Isotopendaten für Kassiteritproben sowie erste Versuche für Herkunftsbestimmungen historischer Objekte liegen von Haustein et. al vor (vergl. Kapitel 2.4.1). Das bekannteste Beispiel für die Herkunftsbestimmung von Zinn über Sn-Isotopenverhältnisse ist die Himmelscheibe von Nebra, für die eine wahrscheinliche Zinnherkunft aus Cornwall ermittelt wurde (HAUSTEIN 2013; HAUSTEIN et al. 2010). Aufgrund der fehlenden Lagerstättenunterscheidung kann eine eindeutige Herkunftszuweisung jedoch nicht erfolgen.

Weder für Sn, noch für das zur *mass bias* Korrektur verwendete Sb gibt es zertifizierte Referenzmaterialien mit definierten Isotopenverhältnissen. Problematisch ist daher häufig die Verwendung unterschiedlicher Isotopenstandards und die Betrachtung verschiedener Isotopenverhältnisse, was die Vergleichbarkeit der Studien erschwert.

Weiterhin wurden alle bisherigen Untersuchungen von Sn-Isotopenverhältnissen flüssiganalytisch durchgeführt. Neben einem hohen Zeitaufwand bei der Probenvorbereitung kann es dabei durch die häufig angewendete Reduktion von schwerlöslichem Kassiterit zu Fraktionierungseffekten kommen. Auch die Aufreinigung von in Lösung gebrachten Erz- und Metallproben mittels Festphasenextraktion kann Fraktionierungen der Sn-Isotope verursachen. Die in der Literatur beobachteten Fraktionierungseffekte gehen, wie in Kapitel 2.4.1 und 4.2 näher erläutert wird, je nach verwendetem Elutionsverfahren und betrachteten Fehlerangaben auseinander.

Die Kopplung der für Isotopenverhältnismessungen eingesetzten Multikollektor-Massenspektrometrie mit Laserablation ermöglicht die direkte, minimal-invasive Beprobung von Erzen und Metallen. Der Zeitaufwand für die Probenvorbereitung kann so deutlich verringert und Fraktionierungen durch Reduktionen und Aufreinigungsprozesse verhindert werden. Die spezielle fs-Laserablation minimiert durch die schnelle Energieübertragung der Ultrakurzpulse im Vergleich zu ns-Lasern zudem Fraktionierungen durch den Ablationsprozess.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand daher in der Methodenentwicklung für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS (SCHULZE et al. 2017). Nach erfolgreicher Methodenentwicklung galt es zudem die Anwendbarkeit der Sn-Isotopie für die Provenienzanalytik durch Erzanalysen und Modellexperimente zur Pyrometallurgie zu beurteilen. Im Falle einer Einsetzbarkeit für Herkunftsfragen bietet die Laserablation die Möglichkeit einer minimal-invasiven und optisch kaum sichtbaren Beprobung von wertvollen Artefakten.

Die historischen und theoretischen Hintergründe, die den durchgeführten Arbeiten zu Grunde liegen, werden im nachfolgenden Kapitel 2 näher erläutert. Dabei werden sowohl historische als auch chemische Grundlagen zu Zinn und Bronze sowie deren Gewinnung und Verarbeitung betrachtet.

In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen der Analysetechniken (XRD, RFA, REM-EDX, ICP-MS) erläutert, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Der Schwerpunkt wird auf die Massenspektrometrie und deren Kopplung mit Laserablation gelegt. Dabei werden insbesondere gerätespezifische Besonderheiten sowie analytische Schwierigkeiten, wie mögliche Interferenzen und Massendiskriminierung, näher betrachtet.

Kapitel 4 widmet sich der Probenauswahl und Probenvorbereitung für die Flüssiganalytik (Reduktion von Kassiterit mit KCN, Auflösen metallischer Proben, Aufreinigung mittel Festphasenextraktion) sowie für die Festkörperspektroskopie (Einbettung in Epoxidharz). Für die Reduktion der Zinnerze mit KCN, einer häufig in der Literatur zu findenden Probenvorbereitung, wurden Sn-Isotopenfraktionierungen untersucht, um die Richtigkeit der nach der Reduktion erhaltenen Sn-Isotopenverhältnisse im metallischen Zinn zu beurteilen (vergl. Kapitel 4.2.1). Der erstmalige Einsatz der Laserablation für Sn-Isotopenverhältnismessungen ermöglichte hierbei direkte Vergleiche der Reduktionsprodukte mit dem Ausgangsmaterial. Zudem wurden Fraktionierungseffekte bei der Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion betrachtet, die in der Fachliteratur für die Aufreinigung von Bronzeproben und teilweise Aufgeschlossenen Erzproben angewendet wird (vergl. Kapitel 4.2.2).

Die Kassiteritproben wurden in Vorbereitung für die Laserablation mittels XRD, μ -RFA und

REM-EDX charakterisiert (vergl. Kapitel 5). Vordergründige Ziele dabei waren die eindeutige Identifizierung von Kassiterit sowie die Lokalisierung geeigneter Beprobungsstellen für die Laserablation, um einen effektiven Probendurchsatz und möglichst genaue Messdaten zu gewährleisten.

Die Methodenentwicklung zur Laserablation-Massenspektrometrie wird in Kapitel 6 ausführlich beschrieben. Neben der messtechnischen Parameteroptimierung und Definition geeigneter Isotopenstandards wurden die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit betrachtet. Weiterhin wurden Einflüsse isobarer und polyatomarer Interferenzen sowie Matrixeffekte für die Analyse von Bronze und Kassiterit untersucht.

Eine eindeutige Unterscheidung von Kassiteritlagerstätten anhand ihrer Sn-Isotopie konnte in bisherigen Studien nicht erreicht werden. Hinzu kommt die Frage nach möglichen Fraktionierungseffekten bei der Erzverhüttung und weiteren Pyrometallurgie, die bisher lediglich in Ansätzen untersucht wurden. Die Anwendbarkeit von Sn-Isotopenverhältnismessungen für archäometrische Fragestellungen, im Besonderen für die Herkunftsanalytik an historischen Metallartefakten, konnte daher trotz der publizierten vereinzelt Anwendung für Metallartefakte noch nicht eindeutig geklärt werden.

Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit war daher die Analyse weiterer Kassiteritproben, wobei sowohl historisch relevante Lagerstätten, wie Cornwall und das Erzgebirge, als auch Abbaugelände der modernen Zinnproduktion, wie Malaysia und Bolivien, betrachtet wurden (vergl. Kapitel 7). Die Homogenität der Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit wurde exemplarisch untersucht. Für die Überprüfung der Lagerstättenunterscheidbarkeit nach Herkunftsländern wurden Vier-Isotopen-Karten herangezogen.

Weiterhin wurden Sn-Isotopenfraktionierungen bei der Reduktion mit Holzkohle im Labormaßstab untersucht (vergl. Kapitel 8.1). In Zusammenarbeit mit Metallgießereien wurden zudem Gussexperimente durchgeführt, um mögliche Veränderungen der Sn-Isotopenverhältnisse beim Zinngießen in Dauerformen (vergl. Kapitel 8.2) und beim Bronzeguss im Wachs-ausschmelzverfahren (vergl. Kapitel 8.3) zu untersuchen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden somit wesentliche Voraussetzungen für die Anwendbarkeit von Sn-Isotopenverhältnismessungen für die Provenienzanalytik untersucht und mit bisherigen Ergebnissen aus der Fachliteratur verglichen. Durch den erstmaligen und erfolgreichen Einsatz der Laserablation-Massenspektrometrie für die Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen konnten dabei neue Erkenntnisse zu Fraktionierungseffekten, insbesondere während der Erzverhüttung, gewonnen werden.

2

Historischer und Theoretischer Hintergrund

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in die wesentlichen historischen und theoretischen Hintergründe, die dieser Arbeit zur Sn-Isotopie zu Grunde liegen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Stand der Forschung zu Sn-Isotopenverhältnismessungen für archäometrische Fragestellungen gelegt. Die vorliegende Arbeit hat ihren Schwerpunkt in der Methodentwicklung zur Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen mittels fs-LA-ICP-MC-MS und erhebt daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit der historischen und geowissenschaftlichen Daten. Die umfangreich vorhandene Fachliteratur kann im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig erfasst und diskutiert werden. Mit exemplarischen Literaturziten werden daher wesentliche theoretische Grundlagen behandelt, die zum Verständnis der experimentellen Arbeiten und geschichtlichen Hintergründe dienen.

2.1 Die historische Bedeutung von Zinn

Zinn ist noch heute ein bedeutender metallischer Rohstoff. Seine Verwendung als reines Metall geht bis ins 3. Jahrtausend v. Chr. zurück. Beispielsweise konnte für sumerische Objekte aus dieser Zeit die Verwendung von metallischem Zinn als Lötmaterial nachgewiesen werden (RIEDERER 1994). Als Lötmetall ermöglichte Zinn durch seinen niedrigen Schmelzpunkt die einfache Verbindung von höher schmelzenden Metallen. Auf Lesbos wurde ein Ring aus reinem Zinn gefunden, der um 2650-2550 v. Chr. datiert ist (RIEDERER 1987). Die ältesten überlieferten Zinngegenstände sind prähistorische kleine Schmuckstücke, Ringe und Fibeln, die bei Grabungen in Savoyen und in der Schweiz geborgen wurden (WACHA 1983).

Durch seine leichte Verformbarkeit konnte Zinn schon früh zu Blechen gehämmert werden, aus denen beispielsweise Gefäße hergestellt wurden. Sehr vielfältige Anwendung fand Zinn in der Antike, z.B. als Lötmaterial und in Form von Zinnfolien zum Hinterlegen von Glas spiegeln. Bekannt sind Zinngegenstände aus dem antiken Rom, Griechenland sowie Ägypten (RIEDERER 1981). Auch für die Münzherstellung wurde Zinn seit der Antike verwendet. Besonders häufig wurde Zinn für die Herstellung von Haushaltsgegenständen wie Geschirr eingesetzt, die miniaturisiert auch als Grabbeigaben eingesetzt wurden. Kleine Kreuze und Amulett-ähnliche Gegenstände wurden beispielsweise in koptischen Gräbern aus dem 4.-7. Jh. gefunden (WACHA 1983).

Verwendet wurde Zinn außerdem als Einlage für Intarsien, die besonders in der Renaissance sehr beliebt waren. Beschrieben wurden Intarsien mit Zinn zudem von Hesiod, Herodot und Homer im Zusammenhang mit der Waffenherstellung für Achilles, Agamemnon und Herakles. Aus Zinn wurden auch medizinische Geräte und Instrumente hergestellt, wie z.B. in den Schriften von Hippokrates festgehalten ist. Der hellenistische Arzt Gallienus sowie Plinius d. Ä. bezeichneten das „weiße Blei“ als das gesündeste Metall ihrer Zeit. Neben Gefäßen aus Glas, Horn und Silber wurden auch Zinngefäße zum Verabreichen von Medizin empfohlen. (WACHA 1983)

Seine Blütezeit erlebte das Zinn wohl im Mittelalter, wo insbesondere Zinngeschirr sowie liturgische Gebrauchsgegenstände der Kirche breite Verwendung fanden. Wie auch Silber war Zinn anfänglich den Wohlhabenden vorbehalten, wurde aber schnell zu dem am häufigsten verwendeten Material für dauerhafte Gebrauchsgegenstände. Der gesellschaftliche Status des Besitzers wurde durch die handwerkliche Qualität und das Ausmaß der Verzierungen ausgedrückt. Seit dem Jahr 1360 gibt es Zinngießer in Nürnberg. Noch heute ist die Stadt für ihr einst blühendes Zinngießerhandwerk bekannt und beherbergt einige der letzten Zinngießereien der heutigen Zeit (vergl. Kapitel 8.2). Ein bekanntes Anwendungsbeispiel sind

zudem Orgelpfeifen, die seit 1615 durch Walzen aus Zinn bzw. Zinn-Blei-Legierungen hergestellt werden. Historische Orgelpfeifen weisen mit Blei als Hauptbestandteil meist Zinngehalte bis zu 20 % auf, seltener bis zu 50 %. Neben zeitlichen Unterschieden ließen sich durch Metallanalysen auch Variationen des Zinngehaltes in Abhängigkeit von der Größe der Orgelpfeifen feststellen. Legierungen mit höheren Zinngehalten ermöglichen die Herstellung dünnerer Bleche und wurden für kleinere Pfeifen eingesetzt. Höhere Zinngehalte liefern zudem einen höheren und schärferen Klang. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1981)

Eine weitere Anwendung fand Zinn als Überzugsmetall für Metallobjekte und Keramiken. Die Griechen und Römer verzinneten beispielsweise Kochgeschirr aus Bronze und Kupfer. Aus dem Mittelalter ist zudem verzinnter Bronzeschmuck bekannt. Eine weitere mittelalterliche Anwendung ist das Verzinnen von Spiegeln, eine Weiterentwicklung der Verwendung von Zinnfolien in der Antike. Weißblech (verzinnertes Eisenblech) wurde ab der Mitte des 16. Jhs. industriell produziert. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1981)

Nach seiner Blütezeit im Mittelalter wurde Zinn durch leichter zu reinigende und widerstandsfähigere Materialien wie Keramik, Glas und Porzellan mehr und mehr verdrängt. Nachdem im 19. Jh. die Zinnproduktion stark zurückging, wurde es im Jugendstil und dem Art-Deco wiederentdeckt.

Antike Objekte aus reinem Zinn sind aufgrund von Recycling sowie der starken Korrosion und des schnellen Zerfalls im Boden nur vereinzelt erhalten (Abbildung 2-1). Nur in England wurde römisches Zinn in größeren Mengen gefunden. Insgesamt ca. 200 Gegenstände, überwiegend Geschirr, die häufig mit Ornamenten und christlichen Symbolen graviert sind. Zinn wurde aber nicht nur aus Kostengründen wieder eingeschmolzen. Es gibt alte Rezepturen, nach denen die Verwendung eines gewissen Anteils an Altzinn für den Guss neuer Zinnobjekte zu einer Qualitätsverbesserung führt (WACHA 1983). Erst aus der Zeit nach dem Mittelalter sind häufiger Zinngegenstände überliefert.



Abbildung 2-1 Mittelalterlicher Zinnkelch, Bodenfund, Rijksmuseum in Amsterdam (WACHA 1983).

Die wichtigste und früheste Verwendung fand Zinn in der Bronzeherstellung, die bis ins 4. Jahrtausend v. Chr. zurückgeht. Die ältesten bekannten Bronzen, darunter zwei Axtscheiden mit 12-15 % Sn, wurden in den Königsgräbern von Ur gefunden und werden in die Zeit um 3500 - 3200 v. Chr. datiert (MANTELL & LIDLE 1937). Die Legierung mit mehr als 60 % Kupfer gab einer ganzen Epoche ihren Namen und wurde unter anderem für die

Produktion von Waffen, Werkzeugen, Gebrauchsgegenständen und Schmuck eingesetzt. Der Zinnzusatz führte zu einer Verbesserung der Schmelz- und Gießeigenschaften (vergl. Kapitel 2.3). Im Gegensatz zu reinem Kupfer war Bronze zudem härter und daher besonders für Gegenstände wie Waffen und Werkzeuge geeignet, die einer längeren, starken Beanspruchung standhalten mussten. (REITZ 2003)

Neben den reinen Kupfer-Zinn-Bronzen wurden auch Bronzen mit weiteren Legierungsbestandteilen wie Blei hergestellt. Diese Kupfer-Zinn-Blei-Bronzen enthalten bis zu 35 % Pb und wurden aus Kostengründen vor allem in Krisenzeiten bevorzugt produziert (RIEDERER 1987). Blei war leichter zugänglich und entsprechend preiswerter als Zinn. Daher wurde es bei der Bronzherstellung verwendet, um das teurere Zinn zu ersetzen und so die Materialkosten möglichst zu senken. Zudem führte der Bleizusatz zu einer weiteren Verbesserung der Gießarbeit.

Weitere Hintergründe zur Zinn- und Bronzherstellung, von den verwendeten Erzen und deren Verhüttung bis zum Metallgießen, werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

2.2 Kassiterit

Kassiterit (SnO_2), auch Zinnstein genannt, war und ist das einzige Zinnmineral von wirtschaftlicher Bedeutung für die Zinnproduktion. Durch den heutigen Zinnbergbau in Konfliktgebieten wie der Demokratischen Republik Kongo (Afrika) gehört Kassiterit, wie beispielsweise auch Gold und Diamanten, zu den sogenannten Konfliktrohstoffen bzw. speziell Konfliktmineralien (AMTSBLATT DER EUROPÄISCHE UNION 2017). Studien bezüglich einer möglichen Lagerstättenunterscheidung von Zinnerzen sind daher nicht nur für archäometrische und geowissenschaftliche Fragestellungen von Interesse, sondern könnten auch für die Identifizierung von Zinn aus Konfliktgebieten und illegalem Mineralabbau herangezogen werden.

2.2.1 Eigenschaften und Lagerstättentypen



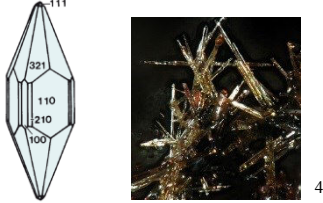

Zinn(IV)-oxid, Hauptbestandteil von Kassiterit, hat eine molare Masse von 150,71 g/mol und weist einen Schmelzpunkt von 1630 °C auf. Bei technischem Zinndioxid handelt es sich um ein weißes Pulver, das unter Normalbedingungen in Wasser, Säuren sowie Alkalilaugen unlöslich ist. Das amphotere Zinndioxid kann beispielsweise mit heißer verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Sn(IV)-sulfat gelöst werden. Es sublimiert oberhalb von 1800 °C und kann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder Glühen mit Koks zu metallischem Zinn reduziert werden. (HOLLEMAN et al. 2007)

Das Mineral Kassiterit löst sich oft nur unvollständig und der Lösevorgang erfordert ein umfangreiches Aufschlussprogramm mit erhöhten Temperaturen und Drücken. Auch Aufschlüsse wie das Schmelzen mit Kaliumhydroxid oder der Freiburger Aufschluss sowie mechanische Vorbehandlungen lösen das Mineral häufig nur unvollständig (CILOGLU 1974).

Kassiterit gehört zur Mineralklasse der „Oxide und Hydroxide“ und weist meist eine gelbbraune bis schwarzbraune Farbe auf, die auf unterschiedliche Spurenelemente (insbesondere Fe), Einschlüsse und Gitterstörungen zurück zu führen ist. Seltener sind auch hellere bis farblose Kristalle zu finden, Ausnahmen bilden rote, grüne oder blaue Kassiterite. Der theoretische Zinngehalt liegt bei 78,8 %. Aufgrund der Substitution von Sn^{4+} durch Fremdionen von z.B. Fe, Ti, Nb, Ta oder Zr liegt der tatsächliche Sn-Gehalt jedoch meist unter dem theoretischen Wert. Kassiterit weist eine Dichte von 6,8-7,1 g/cm³ auf und besitzt eine Mohshärte von 6 bis 7. Das tetragonale Kristallsystem (Kristallklasse 4/m2/m2/m) entspricht der Rutilstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Sn. Die Kristallflächen weisen einen Diamantglanz auf, Bruchflächen Fettglanz. Je nach Bildungstemperatur treten unterschiedliche Formen von Kassiterit auf. Diese sind Graupen (kurzsäuliger Habitus),

Zwillingskristalle (Visiergraupen), Nadelzinn und Holzzinn (Tabelle 2-1). (OKRUSCH & MATTHES 2014; MARKL & MARKS 2011; BINDE 1986; GODIN & LAFEMINA 1994)

Tabelle 2-1 Übersicht über die verschiedenen Kristallstrukturen von Kassiterit (OKRUSCH & MATTHES 2014). Fotos nach ¹ (BOTTRILL 2009), ² (SCHORN 1999c-2017), ³ (COMPTON 2017), ⁴ (SCHORN 1999a-2017), ⁵ (WELLER 2015).

Art	Kristallform	Beispiel
unverzwillingte Kristalle (Graupen)	kurzprismatisch-gedrunge	
Zwillingskristalle (Visiergraupen)	zwei mit einander verzwilligte kurzprismatisch-gedrunge Kristalle	
Nadelzinn	langprismatisch-gedrunge	
Holzzinn	nierig-glaskopffartig mit konzentrisch-schaliger Struktur	

Abhängig von den erzbildenden Prozessen und dem geologischen Umfeld weisen Kassiterite unterschiedliche Begleitminerale und Spurenelemente auf. Verschiedene Lagerstätten lassen sich anhand ihres Spurenelementfingerabdrucks unterscheiden, wobei die Spurenelementgehalte stark von den jeweiligen geologischen Verhältnissen und dem Chemismus der erzbringenden Reagenzien abhängen (BINDE 1986; CIERNY et al. 2005). Gäbler und Goldmann analysierten Spurenelemente in Kassiterit mittels Laserablation-Massenspektrometrie. Sie konnten zeigen, dass über den Spurenelementfingerabdruck (v.a. U, Sc, W, Fe, Nb, Ga, V, Zn, Mn, Ta) Rückschlüsse über die Herkunft von Kassiteritproben gezogen werden können, um beispielsweise Erze aus Konfliktgebieten zu identifizieren (GÄBLER et al. 2013; GOLDMANN 2016). Die Bestimmung von Spurenelementen in Zinnerzen und Metallobjekten für die Herkunftsbestimmung von historischem Zinn ist jedoch problematisch, da sich die Spurenelementgehalte während der Erzverhüttung und Metallverarbeitung zum Teil stark verändern. Beispielsweise bei der Erzverhüttung bleiben viele Verunreinigungen in der Schlacke zurück. Aus diesem Grund werden Spurenelementanalysen im Rahmen der

vorliegenden Arbeit nicht zur Provenienzanalytik herangezogen sondern die Anwendbarkeit von Sn-Isotopenverhältnismessungen näher betrachtet. Rückschlüsse zur Metallherkunft wären nur anhand von Elementen möglich, die sich während der Metallherstellung nicht verändern und mit den Gehalten im Ausgangserz übereinstimmen, was durch umfangreiche Modellexperimente geprüft werden müsste.

Eine klare Definition von verschiedenen Lagerstätten ist schwierig zu treffen. In der Fachliteratur lassen sich unterschiedliche Einteilungen von Kassiteritlagerstätten finden, denen verschiedene Kriterien zugrunde liegen. Zu finden sind beispielsweise Einteilungen nach ökonomischer Sichtweise, wobei die Gruppierung der Lagerstätten nach ihren Begleitmetallen erfolgt, sowie Einteilungen nach Entstehungsprozessen oder der plattentektonischen Gegebenheiten (NEUKIRCHEN 2014; OKRUSCH & MATTHES 2014; MANTELL & LIDLE 1937; SIMMERSBACH 1920; TAYLOR 1979; HUTCHISON 1988; LEHMANN 1990). Keine zwei Lagerstätten sind identisch, wodurch teilweise sehr detaillierte Untergruppen eingeteilt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nicht die Lagerstättenogenese und geowissenschaftlichen Fragestellungen im Vordergrund stehen, wurden in Abbildung 2-2 die wesentlichen Lagerstättentypen von Kassiterit nach ihren Entstehungsprozessen aufgeführt und nachfolgend kurz erläutert. Die Entstehungsprozesse werden im Zusammenhang mit der Untersuchung von Sn-Isotopenverhältnissen in Kassiterit meist als entscheidendes Unterscheidungsmerkmal herangezogen, da Unterschiede in der Isotopensignatur aus verschiedenen erzbildenden Prozessen resultieren (vergl. Kapitel 2.4). Häufig kommt Zinn in granitgebundenen Erzgängen vor, die sich bei hohen Temperaturen in der Erdkruste bilden (ATKINSON 2010; SEBASTIAN 2014).

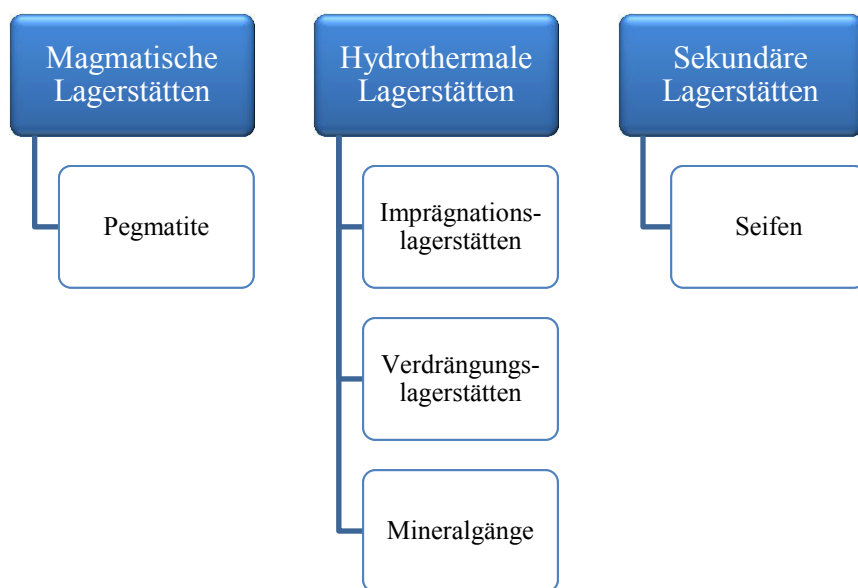


Abbildung 2-2 Lagerstättentypen für Kassiterit (OKRUSCH & MATTHES 2014; NEUKIRCHEN 2014).

Magmatische Lagerstätten entstehen durch Kristallisation der silikatischen Schmelze, auch Magma genannt. Je nach Art des Magmas (karbonatisch, oxidisch, sulfidisch), den jeweiligen Kristallisationsprozessen (fraktionierte Kristallisation, flüssige Entmischung) und des Anteils an SiO_2 im Magma (saures Magma $\text{SiO}_2 > 66\%$, basisches Magma SiO_2 54-52 %) variiert die Zusammensetzung magmatischer Lagerstätten. Kassiterit wird bei der Erstarrung von saurem Magma gebildet und tritt in Pegmatiten auf. Saures Magma entsteht durch starke Fraktionierung der Mantelschmelze sowie durch Schmelzbildung in der Kruste. Bei diesem Prozess kommt es zu einer Anreicherung von Elementen mit geringer Häufigkeit wie beispielsweise Li, Be, U, Nb, Sn und Ta. **Pegmatite** werden aus der Restschmelze nach der Kristallisation der Hauptmasse des silikathaltigen Gesteins gebildet. Die Restschmelze ist reich an leichtflüchtigen Komponenten wie F, B_2O_3 und H_2O . Aufgrund ihrer variierenden Ionenradien und hohen Feldstärken können Elemente wie Li, Be, Sn, W, Rb, Cs, Nb, Ta und U während der Kristallisation nicht in die Struktur des silikatischen Gesteins eingebaut werden. Zinnhaltige Pegmatite weisen eine vielfältige mineralische Zusammensetzung auf. Charakteristische Mineralien für Pegmatite sind Quarz, Albit, K-Feldspat, Glimmer, Kassiterit, Spodumen, Muskovit, Lepidolith, Beryll, Coltan, Wolframit oder Molybdänit. Vorkommen von Pegmatiten mit höheren Anreicherungen von Kassiterit sind beispielsweise in South Dakota (USA) und Maine (USA) zu finden. (NEUKIRCHEN 2014; OKRUSCH & MATTHES 2014)

Hydrothermale Lagerstätten bezeichnen mineralische Ausscheidungen, die bei erhöhtem Druck und Temperaturen von 50 - 700 °C aus wasserreichen Schmelzen, überkritischen Fluiden oder unterkritischen Lösungen auskristallisieren. Dieser Lagerstättentyp kann in Form von hydrothermalen Imprägnationen, hydrothermal-metasomatischen Verdrängungen oder hydrothermalen Erz- und Mineralgängen sowie in Kombinationen aus den genannten Formen auftreten. Hydrothermale Lagerstätten werden weiterhin nach ihren Bildungsorten unterschieden. Beispielsweise werden hydrothermale Lagerstätten am Meeresboden als submarin-vulkanogene Erzlagerstätten bezeichnet.

Kassiterit ist in hydrothermalen Lagerstätten in drei Formen zu finden, Gänge, Imprägnationen und Verdrängungen. **Hydrothermale Imprägnationslagerstätten** entstehen durch das Eindringen neu gebildeter Mineralien aus der hydrothermalen Lösung in das poröse Gestein. Zinn liegt in hydrothermalen Lösungen als Sn^{4+} vor, eingebunden in wässrige Komplexe. Die Abscheidung des Zinns in Form von Kassiterit erfolgt während der Temperatur- und Salinitätserniedrigung sowie der Erhöhung des pH-Wertes. Typische Begleitminerale sind Muskovit, Quarz, Topas, Fluorit und Turmalin. Während der hydrothermalen Imprägnation können Kassiteritgänge oder Zinnreisen gebildet werden. Häufige Begleitminerale sind

Quarz, Topas, Turmalin, Wolframit, Apatit, Fluorit, Scheelit, Molybdänit, Lepidolith und Hämatit. Bei einem überwiegenden Anteil an Quarz im Gestein wird es als Greis bezeichnet. Abhängig von der Korngröße werden unterschiedliche Bezeichnungen für Zinngreise verwendet. Die feinkörnige Variante wird als Zwitter bezeichnet, ein Begriff, der von den sächsischen Bergleuten geprägt wurde. Zinngreise treten beispielsweise in Cornwall (England), Nordportugal, Altenberg (Deutschland) oder in Frankreich auf. Hydrothermale Imprägnationen in Form von Kassiteritgängen sind z.B. im Zinnwald (Tschechien) zu finden. Eine weitere Form hydrothermalen Lagerstätten bilden die **hydrothermalen Verdrängungslagerstätten**. Diese entstehen durch metasomatischen Stoffaustausch in Dolomiten oder Kalksteinen. Dabei werden Calcit oder Dolomit durch Erzminerale ersetzt, die Sn, W, Mo, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ag, Co, As, Bi, Hg oder Mg enthalten. Gesteine, die aus Kalkstein gebildet wurden, werden als Skarne bezeichnet. In Skarnen kommen neben Kassiterit häufig Pyrit, Shalerit, Galenit, Chalkopyrit, Magnetit, Hämatit, Arsenopyrit und Stannit vor. Wichtige Zinnskarne-Lagerstätten sind z.B. in Mania (Tasmanien) und Antamania (Peru) zu finden. (NEUKIRCHEN 2014; OKRUSCH & MATTHES 2014)

Die dritte Form hydrothermalen Lagerstätten sind **Erz- und Mineralgänge**. Für ihre Entstehung ist das Vorhandensein von offenen tektonischen Spalten erforderlich, in denen die hydrothermalen Lösungen auskristallisieren können. Es werden Aggregate aus Erzmineralen und Gangarten gebildet, die von hydrothermalen Imprägnationen und Verdrängungen begleitet werden. Hydrothermale Kassiterit-Gänge kommen beispielsweise im bolivianischen Zinngürtel vor. Hier kam es durch die rasche Abkühlung von zinnführenden Fluiden zu Temperaturunterschieden in den hydrothermalen Lösungen, wodurch im Zinngürtel Boliviens alle Kristallarten von Kassiterit zu finden sind. Typische Begleitminerale sind z.B. Quarz, Pyrit, Arsenopyrit, Wolframit, Bismutit und Akanthit. Die Zusammensetzung von Kassiterit-Gängen ist dabei von den Bildungsregionen und den in der hydrothermalen Lösung vorhandenen Elementen abhängig. (NEUKIRCHEN 2014; OKRUSCH & MATTHES 2014)

Ein weiterer wichtiger Lagerstättentyp für Kassiterit sind **sekundäre Lagerstätten**. Diese entstehen durch langfristige mechanische und chemische Verwitterungsprozesse an der Erdoberfläche. Die aus den Primärlagerstätten gebildeten Verwitterungsprodukte werden als Sedimente bezeichnet. Je nach Ursprung werden Sedimente in zwei Gruppen unterteilt. Klastische Sedimente wie Sand oder Ton werden durch die mechanische Verwitterung von Gesteinen gebildet. Chemische Sedimente wie Kalkstein oder Dolomitgestein entstehen aus der übersättigten Verwitterungslösung. (OKRUSCH & MATTHES 2014)

Zu den klastischen Sedimenten gehören die **Seifenlagerstätten**, in denen auch Kassiterit

vorkommt. Seifen bestehen aus schweren und verwitterungsbeständigen Mineralien, die zum Großteil durch den fluviatilen Transport in Flüssen oder an Stränden abgelagert werden. Kassiterit ist durch seine hohe Dichte und relativ große Mohshärte ein typisches Seifenmineral. Zinnseifen kommen z.B. in China, Nigeria, DR Kongo und Cornwall (England) vor. (NEUKIRCHEN 2014; CIERNY et al. 2005)

In Abbildung 2-3 ist eine Karte der Länder mit Kassiteritvorkommen dargestellt. Detaillierte Informationen zu den jeweiligen Lagerstätten und genauen Lokalitäten können der angegebenen Literatur entnommen werden.

Die größten Erzmengen für die moderne Zinnindustrie wurden 2016 in China (100 kt), Indonesien (55 kt), Burma (33 kt), Brasilien (26 kt) und Bolivien (20 kt) gefördert. Weitere wichtige Zinnlieferanten sind Peru, Vietnam, die DR Kongo, Australien, Malaysia, Rwanda und Nigeria. Im Jahr 2016 wurden weltweit insgesamt 280 kt Zinnerze abgebaut. Die weltweiten Erzreserven belaufen sich auf etwa 4.700.000 Tonnen. (SCHUYLER ANDERSON 2017)

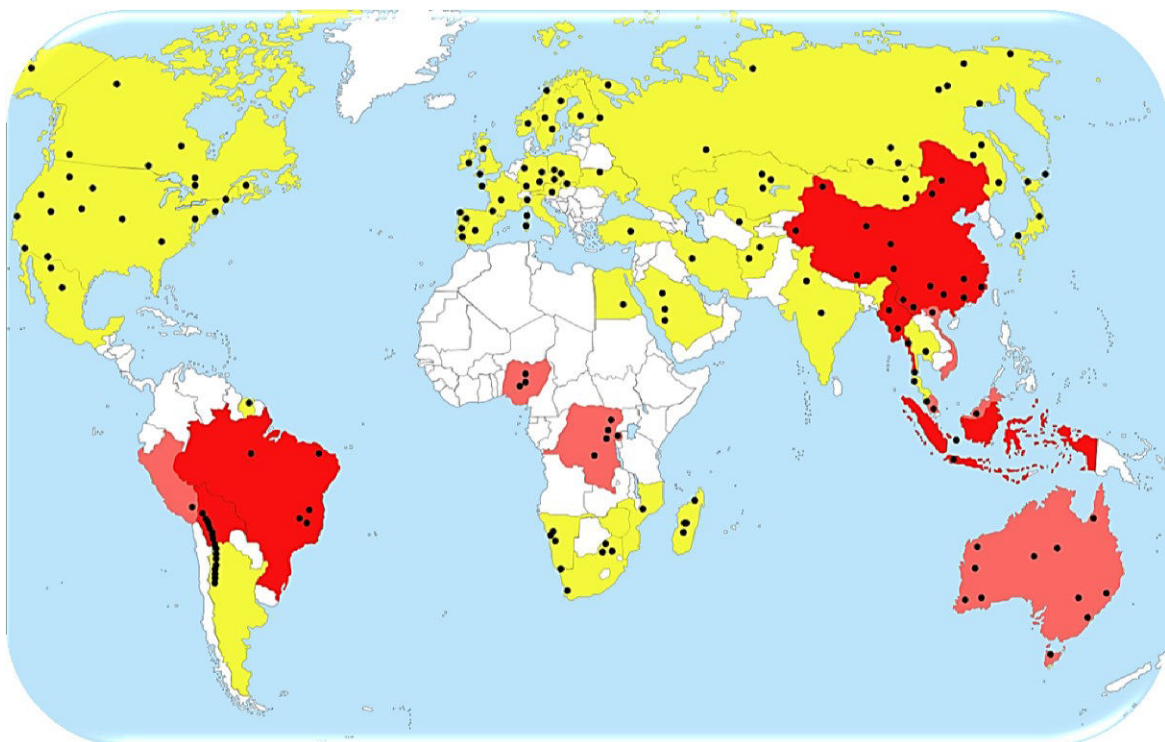


Abbildung 2-3 Übersicht der Länder mit Kassiteritlagerstätten (gelb). Die im vorigen Abschnitt genannten 12 Länder mit dem größten Beitrag zur Zinnproduktion im Jahr 2016 sind rot hervorgehoben. Die ungefähre Lage der Erzlagerstätten ist durch schwarze Punkte markiert. (SCHORN 1999b-2017; COMPTON 1993-2017; SCHUYLER ANDERSON 2017)

Die für die historische Zinnengewinnung vermutlich hauptsächlich relevanten Lagerstätten und Handelsrouten werden im nachfolgenden Kapitel näher betrachtet.

2.2.2 Historische Abbaustätten und Handelsrouten

Wie auch heute war in der Geschichte Kassiterit das einzige Zinnerz von relevanter Bedeutung für die Zinngewinnung. Dabei wurden vermutlich vorwiegend Zinnseifen aus Flussablagerungen genutzt. Aber auch primäre Lagerstätten mit größeren Zinnsteinvorkommen wurden für die Zinnherstellung bergmännisch abgebaut. Im Gegensatz zu beispielsweise relevanten historischen Blei- und Kupferlagerstätten und Handelswegen ist insbesondere über die prähistorischen Zinnquellen bisher wenig bekannt.

Archäologische Belege für einen Zinnbergbau existieren für Lagerstätten in Spanien, dem französischen Zentralmassiv und der Bretagne, Cornwall (England), sowie dem Erzgebirge (Deutschland) und der Toskana (Italien). Insbesondere durch die Lagerstätten in Spanien, England und Frankreich wurde vermutlich der Zinnbedarf der antiken Kulturen gedeckt. Die Erze aus Cornwall wurden zu Zeiten der Römer zunächst auf die heutige Insel Wight gebracht und von dort aus nach Gallien transportiert. Anschließend wurden sie mit Pferden bis zur Rhône und dann von Marseille aus auf dem Seeweg nach Rom befördert. In antiken Schriftquellen werden die Inseln in Cornwall, von denen aus Zinn nach Griechenland verhandelt wurde, als „Kassiteriden“ bezeichnet. Kleinere Zinnvorkommen, die in der Antike abgebaut wurden liegen in Griechenland, Armenien und Persien. Auch für die Lagerstätten in Portugal ist ein Abbau in der Antike möglich. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1987; PENHALLURICK 1986)

Es wird angenommen, dass Zinnerze aus Afghanistan von den frühen Kulturen im 2. und 1. Jt. v. Chr. im Vorderen Orient genutzt wurden, um Bronze herzustellen. In altassyrischen Texten werden Eselkarawanen erwähnt, die Zinn von Assur (im heutigen Irak) in den Westen transportierten. Aus Persien oder Indien beispielsweise sind keine Zinnlagerstätten bekannt, die den enormen Zinnbedarf für die damalige Bronzeproduktion hätten decken können. Weiterhin waren Kassiteritlagerstätten im Kaukasus von Bedeutung für den Vorderen Orient. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1987)

Die Zinnerzvorkommen in Malaysia, die auch für die moderne Zinnproduktion einen großen Beitrag leisten, wurden bereits im Mittelalter abgebaut und Zinn in die westlichen und östlichen Länder exportiert. Ab dem 17./18. Jh. wurden auch die besonders ergiebigen Lagerstätten in Bolivien erschlossen, um insbesondere Zinn für den europäischen Markt zu liefern. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1987)

Eine Übersicht über die vermutlich relevantesten Kassiteritlagerstätten für die historische Zinngewinnung ist in der nachfolgenden Abbildung 2-4 dargestellt.

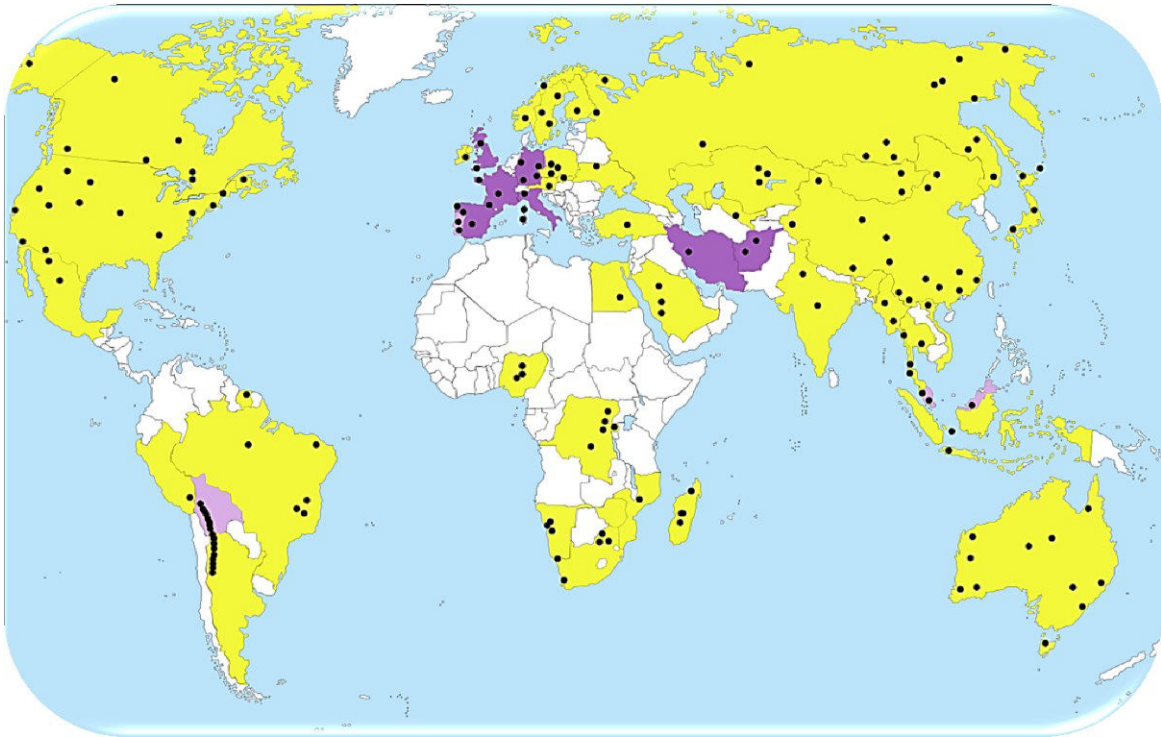


Abbildung 2-4 Übersicht der Länder mit Kassiteritlagerstätten (gelb). Die im vorigen Abschnitt genannten Länder mit der vermutlich größten Relevanz für die historische Zinngewinnung sind violett hervorgehoben. Die ungefähre Lage der Erzlagerstätten ist durch schwarze Punkte markiert. (SCHORN 1999b-2017; COMPTON 1993-2017; SCHUYLER ANDERSON 2017; RIEDERER 1987; RIEDERER 1994)

2.2.3 Methoden der historischen Erzverhüttung

Da Zinn in gediegener Form in der Natur sehr selten vorkommt, musste es durch Reduktion von Zinnerzen (Kassiterit) gewonnen werden. Eine mögliche Theorie, wie Zinn erstmals entdeckt wurde, ist das Auslöschen eines Feuers mit zinnsteinführenden Alluvialsanden (MANTELL & LIDLE 1937).

Die Verhüttung der Zinnerze erfolgte durch Reduktion mit Holzkohle. Der oxidische Zinnstein wird durch Reaktion mit dem Kohlenstoff in metallisches Zinn umgewandelt (1).



Die frühesten Schmelzversuche wurden mit Zinnseifen durchgeführt. Beispielsweise das Flusszinn aus St. Austell Moor (Cornwall) weist eine hohe Reinheit auf und lieferte somit hohe Zinnausbeuten. Weniger zinnreiche, zinnführende Gesteine wurden vor der Verhüttung mit hartem Gestein zerkleinert und gewaschen. Diese Methoden zur Trockenzerkleinerung wurden Anfang des 17. Jhs. weiterentwickelt, als Nasspochwerke eingeführt wurden, die durch ein Wasserrad angetrieben werden. (MANTELL & LIDLE 1937)

Zusätzlich können Verunreinigungen wie Arsen oder Schwefel durch Rösten der Erze entfernt werden (DWENGER 1989).

Aus archäologischen Funden ist bekannt, dass das mit Holzkohle gemischte Erz in einfachen Öfen erhitzt wurde. Zunächst wurden lediglich Vertiefungen im Boden mit Lehm ausgekleidet und als Ofen genutzt. Die Gruben wurden mit Reisig und Holzscheiten bestückt und angezündet. Wenn ausreichend glühende Asche vorhanden war, wurden kleinere Mengen Zinnstein darauf gegeben. Erz und Holz wurden weiter zugegeben, bis sich am Grubenboden ausreichend Zinn gesammelt hatte. Nachdem das Feuer herunter gebrannt war, wurde die auf dem Metall schwimmende Asche entfernt und das flüssige Zinn in eine kleinere Grube oder Tonform geschöpft. Eine wesentliche Weiterentwicklung der Erzverhüttung wurde durch die Einführung des Blasebalgs erreicht. Die Ofengruben wurden an Abhängen gegraben und Luft etwas oberhalb des Grubenbodens zugeführt. Das metallische Zinn sammelte sich als Schmelzkuchen im unteren Ofenteil oder wurde durch Kanäle abgeleitet. Später wurden kleine runde Lehmöfen anstelle einfacher Gruben gebaut. Berichte über die Zinnproduktion von der Erzerschließung bis zur Verhüttung sind beispielsweise von Agricola bekannt. (RIEDERER 1994; RIEDERER 1987; MANTELL & LIDLE 1937)

Die Untersuchung der pyrometallurgischen Prozesse bei historischen Erzverhüttungen steht immer wieder im Fokus von Studien der experimentellen Archäologie. Von Figueiredo et al. wurden Experimente zur Reduktion von Kassiterit nach historischem Vorbild durchgeführt (FIGUEIREDO et al. 2016). Verhüttet wurden Erze aus dem Nordwesten der iberischen

Halbinsel, wobei Zinnverluste von bis zu 80 % festgestellt wurden. Als Ursache für die teilweise sehr geringen Ausbeuten wird die Verdampfung von leichtflüchtigen Zinnverbindungen wie SnO vermutet. Kazenas et al. und Zimmermann et al. untersuchten die Verdampfung von Zinnverbindungen und beobachteten bei Temperaturen von 600-1150 °C hauptsächlich Sn_nO_n^+ Spezies ($n = 4, 2, 1, 6$) im Dampf über einer Schmelzmischung aus $\text{Sn}_{(l)}$ und $\text{SnO}_{2(s)}$ (YAMAZAKI et al. 2014; KAZENAS et al. 1996; ZIMMERMANN et al. 1996).

Auch für die Analyse der Zinnisotopie ist die experimentelle Archäologie von großer Bedeutung, da die Konstanz der Zinnisotopenverhältnisse während der Erz- und Metallverarbeitung Voraussetzung für Herkunftsanalysen ist. Die Verhüttungsprodukte aus den genannten Experimenten wurden auch bezüglich ihrer Sn-Isotopenverhältnisse untersucht, was in Kapitel 2.4.1 näher erläutert wird.



Abbildung 2-5 Experimente zum Reduzieren von Kassiterit mit Holzkohle nach historischem Vorbild. Links: (a) Graben der Ofengrube und der Rinnen für die Belüftungsrohre, (b) Finale Konstruktion mit Steinkreis zum Schutz vor Hitze, (c) Temperaturmessungen während der Reduktion, Rechts: Verwendete Kassiteritkörner und Reduktionsprodukte (FIGUEIREDO et al. 2016)

Das gewonnene Zinn wurde teilweise in Barren gegossen und so verhandelt. Es gibt einige wenige Funde von Zinnbarren aus der römischen Zeit, die überwiegend in versunkenen Schiffen auf dem Seeweg zwischen England, Spanien und Rom gefunden wurden. Die Barren weisen unterschiedliche Formen auf, von H-förmig über quadratisch bis zu unregelmäßigen fladenartigen Barren, und haben ein Gewicht von 3-8 kg. Analysen an 6 Barren mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergaben, dass es sich bei den englischen Barren um drei Zinn-

Blei-Legierungen mit unterschiedlichen Bleigehalten von 4,59 %, 30-45 % und 50-70 % handelt. Neben der wahrscheinlichen Verwendung des Zinns mit sehr hohen Bleigehalten als Lötmetall spiegeln die Analysenergebnisse die häufig hohen Bleigehalte in römischen Bronzen wider. Aufgrund der niedrigen Spurenelementgehalte in den untersuchten Barren kann geschlussfolgert werden, dass Zinn- und Bleierze die Spurenelementsignatur in Bronze kaum beeinflussen. Analysen der Spurenelemente in Bronzen ermöglichen somit Rückschlüsse über die verwendeten Kupfererze. (RIEDERER 1981; RIEDERER 1994; RIEDERER 1987)

Es gibt Theorien, dass zur Gewinnung von natürlichen Kupfer-Zinn-Legierungen Stannit verwendet wurde, allerdings konnte dies bisher nicht belegt werden (PENHALLURICK 1986).

Die Herstellung von Bronze erfolgte auf verschiedenen Wegen. Am Anfang wurde sicherlich Kassiterit für die Bronzeherstellung verwendet und kein metallisches Zinn. Die Zinnerze wurden mit Kupfer verarbeitet (Zementation) oder zusammen mit Kupfererzen wie Malachit reduziert (*co-smelting*). Das gemeinsame Schmelzen von metallischem Zinn und Kupfer nach vorheriger separater Verhüttung ist eine weitere Möglichkeit zur Bronzeerzeugung (FIGUEIREDO et al. 2016). Wie auch Zinn wurde Bronze häufig in Barrenform gegossen und verhandelt. Dies ist aus zahlreichen Funden von Bronzebarren bekannt, die in Form, Größe und Gewicht variieren.

Die nach der Erzverhüttung erhaltenen Metalle wurden auf vielfältige Weise zu unterschiedlichsten Metallgegenständen weiterverarbeitet. Einige historische Techniken zur Metallverarbeitung, die teilweise auch im Rahmen von Experimente in dieser Arbeit angewendet wurden, werden in Kapitel 2.3.2 näher betrachtet.

2.3 Zinn und seine Legierungen

Dieses Kapitel gibt einen Einblick in einige wesentliche physikalische und chemische Eigenschaften von Zinn und seinen Legierungen Bronze und Rotguss. Der Schwerpunkt wird dabei auf jene Eigenschaften gelegt, die im Zusammenhang mit historischen Objekten und archäometrischen Fragestellungen sowie für die Metallverarbeitung von besonderer Relevanz sind. Da Rotguss für historische Objekte weniger häufig verwendet wurde als Bronze, wird Rotguss in diesem Kapitel nur sehr kurz behandelt.

Die unterschiedlichen Techniken der Metallverarbeitung sind zu vielseitig und umfangreich, um sie im Rahmen dieses Kapitel vollständig abzuhandeln. Es werden daher einige ausgewählte Methoden betrachtet, wobei insbesondere das Zinngießen in Dauerformen sowie das Wachsausschmelzverfahren, die auch für Experimente im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, im Fokus stehen.

2.3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Zinn

Zinn ist ein weiches, unedles Metall der 4. Hauptgruppe des Periodensystems. Mit insgesamt 10 ist Zinn das Element mit den meisten stabilen Isotopen. Das silberglänzende Metall hat einen Schmelzpunkt von 231,91 °C und siedet bei 2687 °C. Reines Zinn ist durch seine geringe Härte (Mohshärte 1,5) gut dehnbar und lässt sich beispielsweise durch Walzen oder Hämmern leicht bearbeiten. Das beim Biegen einer Reinzinnstange zu vernehmende Knistern bzw. Knirschen wird als „Zinnschrei“ bezeichnet. Bei Raumtemperatur ist Zinn beständig gegen Luft und Wasser. Bei starkem Erhitzen verbrennt es unter Lufteinfluss zu Zinndioxid (SnO_2). Zinn ist zudem recht widerstandsfähig gegen schwache Säuren und Basen. Mit starken Säuren und Basen reagiert Zinn hingegen unter Bildung von Sn(II)- bzw. Sn(IV)-Verbindungen. In Salzsäure löst es sich beispielsweise unter Bildung von Sn(II)-chlorid und Wasserstoff. (MANTELL & LIDLE 1937; HOLLEMAN et al. 2007)

Zur Verbesserung der Gießfähigkeit sowie Erhöhung der Härte und Festigkeit wurde Zinn früher mit Blei legiert. Aufgrund der Giftigkeit wurde Blei später durch Legierungskomponenten wie Antimon, Kupfer oder Bismut ersetzt. Reinzinn weist zudem eine höhere Sprödigkeit auf und ist daher beispielsweise zum Gießen feiner Konturen wenig geeignet. Reinzinn wird daher überwiegend für die Herstellung von Lebensmittelgefäßen verwendet. (DWENGER 1989)

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, sind nur wenige historische Gegenstände aus Zinn erhalten. Dies

ist unter anderem auf den Zerfall durch Bodenlagerung zurückzuführen. Beim Übergang in eine andere Modifikation treten beim Zinn Zerfallsprozesse ein, bei dem sich das Zinn in graue pulverige Produkte umwandelt. Bei niedrigen Temperaturen $< 13\text{ °C}$ findet eine Umwandlung vom tetragonalen β -Zinn in die nichtmetallische α -Modifikation mit kubischer Kristallform statt (BINNEWIES & JÄCKEL 2004). Mit sinkender Temperatur wird die Umwandlung beschleunigt und erreicht bei -50 °C ihr Maximum. Es kommt zu einem schnellen, tiefgehenden Zerfall des Metallgefüges, der auch als „Zinnpest“ bezeichnet wird und sich durch anfängliche graue, warzenartige Flecke äußert. Zu beobachten ist die Zinnpest häufig an Zinngegenständen in Museen, die nicht ganzjährig beheizt werden, oder auch an Orgelpfeifen in Kirchen. (RIEDERER 1977; MANTELL & LIDLE 1937)

Bronze

Unter dem Oberbegriff „Bronzen“ werden verschiedene Metalllegierungen mit Kupfer (Cu) zusammengefasst. Die erste bekannte Bronzeart war die Arsenbronze, die im Kaukasus bereits im 6. Jt. v. Chr. verwendet wurde (RIEDERER 1987). Weitere heute gebräuchliche Sonderbronzen, die kein oder nur sehr wenig Zinn enthalten, sind z.B. Antimon-, Aluminium-, Nickel- oder Siliziumbronzen.

Die wohl bekannteste und historisch bedeutsamste Bronze ist die Zinnbronze, eine Legierung von Kupfer und Zinn mit kubisch-flächenzentriertem Gitter. In der gesamten vorliegenden Arbeit sind mit dem Begriff Bronze stets Kupfer-Zinn-Legierungen gemeint, sofern nicht anders angegeben. Die gebräuchlichsten Kupfer-Zinn-Gusslegierungen sind heute nach DIN EN 1982 genormt (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a). Durch die Zugabe von Zinn werden die Härte und Zugfestigkeit des Kupfers deutlich verbessert. Während reines Kupfer durch seinen hohen Schmelzpunkt von 1084 °C selten gegossen wurde sondern eher zur Herstellung von Gefäßen durch Treiben verwendet wurde, verringert die Zugabe von Zinn den Schmelzpunkt, was die Gießbarkeit deutlich verbessert. Eine Bronze mit 10 % Sn weist beispielsweise einen Schmelzpunkt von 1005 °C auf. Durch die geringere Adsorption von Sauerstoff und Gasen wird die Gussqualität erhöht und das Auftreten von Gussfehlern wie poröse Oberflächen verringert. (PAGE-GASSER 2001)

Beim Bronzegießen kann es aufgrund des breiten Erstarrungsintervalls zu starken Seigerungs-effekten (Entmischungen) und somit zu Konzentrationsunterschieden bei der Mischkristallbildung kommen. Die Entstehung der Kristallphasen beim Abkühlprozess ist dabei vom Gussverfahren (z.B. Sand- oder Kokillenguss, vergl. Kapitel 2.3.2) und dem Zinngehalt abhängig. Die durch Diffusionsträgheit hervorgerufene Kornseigerung kann durch

Glühbehandlungen und die damit verbundene Erweiterung des α -Phasenraums beseitigt und homogenisiert werden, was insbesondere für eine anschließende Kaltumformung der Bronze erforderlich ist. Weiterhin kann bei Gussbronzen die sogenannte „umgekehrte Blockseigerung“ auftreten, wobei der Zinngehalt am Rand der Bronzestücke höher ist, als im Inneren, was im Nachhinein nicht mehr behoben werden kann. (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a; HINZMANN 1941)

Der Zinngehalt variiert abhängig von der anschließenden Verarbeitung sowie Verwendung der Zinnbronze und bestimmt maßgeblich deren Eigenschaften. Während Bronze mit geringen Sn-Gehalten optimal zu verarbeiten ist, wird beispielsweise das Ziehen des Metalls ab 6 % Sn schwieriger. Dies resultiert aus der Änderung der Mischkristallstruktur von der kubischen flächenzentrierten zur kubisch innenzentrierten Kristallstruktur. Unter anderem deshalb steigt mit zunehmendem Zinngehalt auch die Härte der Bronze deutlich an. Bis 9 % Sn ist die Bronze noch walzbar, ab 14 % zwar noch gießbar, jedoch wird die Bronze bei diesen hohen Sn-Gehalten spröde und ist dadurch kaum noch schmied- bzw. hämmerbar. Diese hochwertigen Bronzen mit hohen Sn-Gehalten waren daher nicht mehr für Gebrauchsgegenstände oder gar Waffe geeignet, sondern wurden für die Herstellung von Schmuck und Repräsentationsgegenständen verwendet. (HAMMER 1993; KRABATH 2001)

Heute werden Knet- und Gusslegierungen unterschieden. Knetbronzen mit bis zu 8,5 % Sn und zusätzlichen Beimengungen wie Phosphor oder Zink werden für die Bearbeitung durch Kalt- und Warmverformung wie Walzen oder Ziehen eingesetzt. Bronzen mit 9-12 % Sn und Beimengungen wie Eisen, Nickel oder Blei werden als Gusslegierungen verwendet. Durch Bleizugabe werden beispielsweise die Spannbarkeit und Gleiteigenschaften verbessert, während die Festigkeit und Bruchdehnung verringert werden. Im festen Zustand ist Blei in Bronze unlöslich und liegt im Metallgefüge in Form von fein verteilten Körnern vor. (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2003; DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004b)

Bronze mit 15-25 % Sn wird zur Herstellung von Kirchenglocken eingesetzt und wird daher auch als Glockenbronze bezeichnet, wobei der Zinngehalt die Tonhöhe der Glocke beeinflusst (MANTELL & LIDLE 1937).

Die genannten Eigenschaften der Bearbeitbarkeit gelten bei Raumtemperatur. Beispielsweise können Bronzen mit 10 % Sn-Anteil bei ca. 500 °C durchaus noch durch Hämmern verformt werden (RIEDERER 1987). Neben dem Zinngehalt werden die mechanischen Eigenschaften der Bronze maßgeblich vom Gussverfahren und den damit verbundenen Abkühlgeschwindigkeiten bestimmt (siehe auch Kapitel 2.3.2).

Zinnbronzen sind sehr beständig gegenüber atmosphärischen Einflüssen und Bodenkorrosion,

da sich eine dichte, fest anhaftende Schutzschicht bildet. Die Korrosionsbeständigkeit von Bronze nimmt mit steigendem Zinngehalt zu und wird durch Zugabe von Blei weiter erhöht, insbesondere gegen Korrosion durch Schwefelsäure (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a).

In Salzsäure löst sich Bronze aufgrund der Resistenz des Kupfers nur unvollständig auf. Die Verwendung von Salpetersäure kann insbesondere bei konzentrierter HNO_3 zur Bildung von schwerlöslicher Zinnsäure führen. Durch Königswasser, eine 1:3 Mischung aus HNO_3 und HCl , kann Bronze vollständig in Lösung gebracht werden. (JANDER et al. 2006)

Rotguss

Rotguss oder auch Rotmessing bezeichnet Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen, die heute nach DIN EN 1982 genormt sind und einen Zinnanteil von 1,5-11 % aufweisen. Gegenüber der Zinnbronze ist die Legierung mit 1-9 % Zink witterungsbeständiger und weist bessere Gießeigenschaften auf. Der Zinkzusatz erhöht die Verformbarkeit von Knetlegierungen und bewirkt zudem die Desoxidation der Schmelze, wodurch auf den Zusatz von Phosphor verzichtet werden kann (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004b). Häufig wird zusätzlich 2,5-7 % Blei zugegeben, um die Spanbarkeit, Gleiteigenschaften und Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Gelegentlich wird den CuSnZn-Legierungen auch Nickel zulegiert, das bis zu Gehalten von etwa 2,5 % die Zähigkeit verbessert und die Abhängigkeit der Festigkeit von der Wandstärke verringert. Wie bei Zugabe von Blei wird zusätzlich die Korrosionsbeständigkeit verbessert, was beispielsweise für die Herstellung von Metallteilen für die Industrie besondere Relevanz hat. (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a)

Rotguss kann wie Bronze mit Hilfe von Königswasser in Lösung gebracht werden.

2.3.2 Techniken der historischen Metallverarbeitung

Für die Verarbeitung von Zinn und seinen Legierungen zum fertigen Metallgegenstand gibt es zahlreiche unterschiedliche Verfahren. Beispiele sind das Ziehen von Drähten, das Walzen oder Aushämmern zu Tellern und das Metallgießen in Dauerformen z.B. aus Stein oder Stahl, sowie das Gießen in „verlorener Form“, wie es beim Sandguss oder dem Wachsausschmelzverfahren durchgeführt wird. Damit sind nur einige Metallverarbeitungstechniken genannt, von denen nachfolgend ausgewählte Verfahren etwas näher erläutert werden. Dabei werden insbesondere das Zinn gießen in Stahlgussformen sowie das Wachsausschmelzverfahren zum Bronzegießen betrachtet, die im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Gießereien für die Durchführung von Gussexperimenten eingesetzt wurden. Insbesondere beim Erhitzen des Metalls kann es beispielsweise zu Verdampfungen kommen, die zu Änderungen der Isotopenverhältnisse führen können. Auch Abkühlvorgänge können Fraktionierungen verursachen und zu Inhomogenitäten führen. Für das Heranziehen von Isotopenverhältnissen für archäometrische Fragestellungen, wie zur Herkunft der verwendeten Metallrohstoffe, muss daher überprüft werden, ob es bei der Metallverarbeitung zu Änderungen in der Isotopie kommt (vergl. Kapitel 8.2 und 8.3).

Viele der heute noch gebräuchlichen Schmiede- und Gusstechniken waren schon den frühen Metallgießern in der Geschichte bekannt und haben sich im Laufe der Zeit kaum verändert.

Schmiedetechniken wurden insbesondere für flache oder dünnwandige Gegenstände verwendet. Insbesondere Zinn lässt sich mit Hammer und Amboss leicht verarbeiten und muss wie Silber und Gold nicht bis zur Glut erhitzt sondern lediglich etwas erwärmt werden. Da das Schmieden mit einem hohen Aufwand verbunden ist, wurde es vorwiegend für Einzelstücke oder zur Feinbearbeitung nach dem Guss angewendet. Für nicht schmiedbare Objekte und Massenanfertigungen wurden daher verschiedene Gusstechniken eingesetzt. (WACHA 1983)

Heute werden die Gießverfahren danach unterteilt, ob Dauerformen (z.B. aus Stein, Stahl) verwendet werden, die mehrfach eingesetzt werden können, oder ob sogenannte „verlorene Formen“ (z.B. Sandformen) genutzt werden, die nach einem Abguss für die Entnahme des Gussteils zerstört werden. Welches Verfahren zum Metallgießen angewendet wird, hängt beispielsweise von der Größe, Form und den Verzierungen des zu produzierenden Gusstückes ab, sowie von der gewünschten Anzahl. Je nach Gussverfahren ergeben sich unterschiedliche Abkühlungsgeschwindigkeiten und Erstarrungsabläufe, welche die Gefügestruktur und die Eigenschaften des Gussteils beeinflussen. Gusstechniken, bei denen eine schnellere Abkühlung des Metalls erfolgt, führen beispielsweise zu einem feinkörnigeren Gefüge und somit zu einer höheren mechanischen Festigkeit, als Techniken mit einer langsameren

Abkühlung wie z.B. dem Sandguss. (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2003)

Für alle Gussverfahren wurde das Metall in der Regel in Schmelztiegeln in Holzkohleöfen geschmolzen. Die Metalle wurden dabei auf Temperaturen etwas oberhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt (Überhitzen der Schmelze), um ausreichend Zeit zum Guss zu haben bevor das Metall innerhalb weniger Sekunden erstarrt.

Wachsausschmelzverfahren

Das Wachsausschmelzverfahren ist eine seit Jahrtausenden bekannte Technik, die heute noch für das Gießen verschiedener Metalle, darunter auch Zinn und Bronze, vielfältig angewendet wird. Frühe Nachweise für die Verwendung des Wachsausschmelzverfahrens sind beispielsweise aus Baluchistan im heutigen Pakistan bekannt und werden in das Ende des 4. bis Anfang des 3. Jahrtausends v. Chr. datiert (MILLE et al. 2004).

Wie auch beim Sandguss wird mit „verlorenen Formen“ gearbeitet, die nach dem Gussprozess zerstört werden, um das Gussteil aus der Form zu lösen. Beim Sandguss kann das Modell aus z.B. Holz, Stein oder Metall allerdings wiederverwendet werden, um neue Sandformen anzufertigen. Beim Wachsausschmelzverfahren wird neben der Gussform auch das Modell aus Wachs zerstört. Zunächst wird ein Wachsmodell angefertigt, für das früher beispielsweise Bienenwachs verwendet wurde. Die Modellanfertigung erfolgte per Hand und später durch die Verwendung von Negativformen, welche die reproduzierbare Anfertigung der Wachsmodelle ermöglichten. Negativformen aus Gips waren beispielsweise in der ägyptischen Spätzeit (712-332 v. Chr.) bekannt, wo große Mengen von Götterstatuetten nach dieser Gusstechnik angefertigt wurden (ROEDER 1956; FITZENREITER et al. 2014). Das Wachsmodell wies alle Einzelheiten und Details der späteren Gussobjekte auf und wurde mit Lehm umhüllt. Der Lehm wurde mit anorganischen Magerungsmitteln wie Quarzsand, Tierhaar oder Pferdemist versetzt, um eine Schrumpfung der Form beim Trocknen zu verhindern. Weitere organische Magerungsmittel optimierten die plastischen Eigenschaften des Lehms im feuchten Zustand, verringerten Risse beim Trocknen und verbesserten die Gasdurchlässigkeit aufgrund ihres Verbrennens beim Ausbrennen der Form. Für die Herstellung von Hohlgüssen mit dünner Metallwand wurde zusätzlich ein Kern in das Wachsmodell eingearbeitet, der unter anderem aus Ton und Schlacke bestand und mit Kernstützen z.B. aus Eisenblech innen an der Lehmform befestigt wurde, um ein Verrutschen zu verhindern. Insbesondere größere Objekte wie Statuen wurden häufig im Hohl-gussverfahren hergestellt, um Material zu sparen. Zur Aushärtung und Trocknung des Lehms wurde die Form gebrannt und gleichzeitig das Wachs ausgeschmolzen, das durch eine Öffnung aus der Form herausfloss. In die erkaltete Lehmform wurde anschließend das flüssige Metall eingegossen. Die richtige Metalltemperatur und Gieß-

geschwindigkeit sind dabei von Bedeutung für die Herstellung von fehlerfreien Gussteilen. Eine entscheidende Rolle spielt zudem die richtige Anbringung von Guss- und Lüftungskanälen, um Gussfehler durch Luftblasen zu verhindern. Nachdem das Metall erstarrt und abgekühlt ist, wird die Lehmform zerschlagen und das Gussobjekt entnommen.

Metallguss in Dauerformen

Insbesondere für die Herstellung von größeren Produktmengen, wie es beispielsweise bei Waffen oder Pfeilspitzen aus Metall der Fall war, werden widerstandsfähige Gussformen benötigt, die für eine Mehrfachverwendung geeignet sind. Solche Dauerformen wurden beispielsweise aus Sand- oder Speckstein sowie Ton hergestellt. Da das Negativ der Gussstücke direkt in das Formmaterial eingearbeitet wird, sind bei der Verwendung von Dauerformen keine Modelle erforderlich.

Dauerformen aus Metall werden heute als Kokillen bezeichnet. Diese sind in der Herstellung jedoch deutlich aufwendiger, als Formen aus Sand- oder Speckstein. Es wird daher diskutiert, ob und in welchem Rahmen Metallformen beispielsweise für den historischen Bronzeguss verwendet wurden. Denkbar ist auch der Einsatz von Metallformen für die Herstellung der Wachsmodele für das Wachsauuschmelzverfahren.

Gussformen aus Stahl sind für die historische Metallherstellung weniger von Bedeutung. Sie werden heute beispielsweise in Zinngießereien häufig eingesetzt (vergl. Kapitel 8.2). Im Mittelalter wurden zum Zinngießen Formen aus weichem Stein hergestellt, die zunehmend von praktikableren Gussformen aus Bronze abgelöst wurden (WACHA 1983).

Spezielle Varianten des Metallgießens mit Dauerformen sind der offene und verdeckte Herdguss, der Schalenguss sowie der Kernguss, die an dieser Stelle jedoch nicht näher betrachtet werden.

Zum Verbinden oder Reparieren von Metallgegenständen wurde beispielsweise der Überfangguss eingesetzt, wobei an ein bereits vorhandenes Gussstück ein weiteres Teil angegossen wird. Dies kann sowohl mit Hilfe des Wachsauuschmelzverfahrens als auch mit Dauerformen erfolgen. (DRESCHER 1958)

Die Richtige Metallzusammensetzung und Gießtemperatur sind von entscheidender Bedeutung, um Fehlgüsse zu verhindern. Beispielsweise kann der Guss von verunreinigter Bronze, die nicht heiß genug gegossen wird, zur Bildung von Hohlräumen, sogenannten Lunkern, führen. Dies führt bei Gegenständen, die starken Belastungen ausgesetzt werden, wie z.B. Lanzenspitzen zu einem schnellen Zerschlagen. Fehlgüsse wurden wieder eingeschmolzen oder weggeworfen, wie archäologische Funde belegen.

Im Anschluss an den Gussprozess wurde der Rohguss mit überwiegend kalten Verfahren wie Fräsen, Schleifen, Punzieren, Gravieren oder Tauschieren bearbeitet, um beispielsweise Gussnähte zu entfernen, Oberflächen zu glätten und die Gegenstände zu verzieren. In frühen Zeiten wurden einfache Hilfsmittel wie Schleifsteine sowie Leder oder Holz zum Polieren verwendet. Weitere Beispiele für die Nachbearbeitung sind das Löten oder die Feuervergoldung. Auch die Einarbeitung von Metalleinlagen oder die Oberflächenbehandlung z.B. mit Ölen zur Farbveränderung waren gängige Praxis. (PAGE-GASSER 2001; ROEDER 1956; RIEDERER 1987)

Weiterhin wurden auch Gegenstände mit Metallüberzügen versehen (plattiert), beispielsweise aus Zinn (vergl. Kapitel 2.1). Die jeweiligen Objekte wurden zum Verzinnen in die flüssige Zinnschmelze eingetaucht oder das auf etwa 300 °C erhitze Metallobjekt wurde mit einer Zinnstange bestrichen. Eine weitere Möglichkeit ist das Verzinnen durch mehrtägiges Kochen in einer Lösung aus Kaliumbitartrat mit Zinnkörnern. Kaliumbitartrat, auch Weinstein genannt, sind Salze der Weinsäure, die bei der Lagerung von Wein auskristallisieren. Dieses Verfahren ermöglicht die Aufbringung dünnerer Zinnüberzüge, als das Tauchverfahren. Dünne Zinnüberzüge sind für spätrömische und frühmittelalterliche Objekte charakteristisch. Es sind jedoch keine Rezepte zum Verzinnen mit Weinstein überliefert, was beispielweise in den vom Benediktinermönch Theophilus (1100 n. Chr.) verfassten Büchern über die Metallverarbeitung zu erwarten wäre, in denen er unter anderem die Herstellung von Zinngeräten beschreibt. Es ist daher fraglich, ob diese Überzugstechnik tatsächlich Anwendung fand. (RIEDERER 1981; RIEDERER 1994)

2.4 Isotopensysteme in der Archäometrie

Die Analyse von Isotopenverhältnissen erlangt in der Archäometrie zunehmend an Bedeutung und findet vielfältige Anwendung für unterschiedlichste Fragestellungen bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut. In der Archäometrie werden Isotopenanalysen beispielsweise an Wasser und Lebensmittelresten, Knochen, Mineralien und Edelsteinen, Pigmenten und Gemälden sowie Erzen, Metall- und Glasobjekten durchgeführt. Dabei stehen unter anderem Fragen nach Ernährungsgewohnheiten, Datierungen sowie nach der biologischen und geografischen Herkunft der Objekte im Vordergrund. Die nachfolgende Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über verschiedene Isotopensysteme, die in der Archäometrie routinemäßig genutzt werden bzw. Gegenstand von aktuellen Forschungsarbeiten bezüglich ihrer Anwendbarkeit sind.

Tabelle 2-2 Übersicht über Isotopensysteme in der Archäometrie (BERRY 2012), (ARTIOLI 2010), (SCHULZE 2014), ¹ (LOBO et al. 2014), ² (KRÜGER 2014), ³ (SPANGENBERG et al. 2010).

Element	betrachtete Isotope	Fragestellungen	Anwendungsbeispiele
Blei	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²¹⁰ Pb*	geografische Herkunft, *Datierung neuzeitlicher Objekte (Fälschungserkennung)	Erze, Metall, Glas, Pigmente, Boden, Biominerale, Knochen
Strontium	⁸⁴ Sr, ⁸⁶ Sr, ⁸⁷ Sr, ⁸⁸ Sr	geografische Herkunft, Rekonstruktion von Wanderbewegungen, Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten	Erze, Metall, Glas, Zähne, Knochen, Sedimente, Wasser
Zinn	¹¹⁶ Sn, ¹¹⁷ Sn, ¹¹⁸ Sn, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁰ Sn, ¹²² Sn, ¹²⁴ Sn	geografische Herkunft	Erze, Metall
Kupfer	⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu	geografische Herkunft	Kupfererze, Kupfer, Glas ¹
Neodym	¹⁴² Nd, ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁴ Nd, ¹⁴⁶ Nd	geografische Herkunft	mineralische Materialien z. B. Glas
Osmium	¹⁸⁷ Os, ¹⁸⁸ Os	geografische Herkunft	Erze, Gold ² , Eisen
Antimon	¹²¹ Sb, ¹²³ Sb	geografische Herkunft	Glas ¹
Kohlenstoff	¹² C, ¹³ C, ¹⁴ C*	biologische Herkunft, Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten, Siedlungsweise, Pflanzenmetabolismus *Datierung	organische Materialien, Mörtel, Carbonate, Boden
Stickstoff	¹⁴ N, ¹⁵ N	biologische Herkunft, Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten, Rekonstruktion von klimatischen Bedingungen	organische Materialien, Boden, Grundwasser
Sauerstoff	¹⁶ O, ¹⁷ O, ¹⁸ O	geografische Herkunft, Rekonstruktion von klimatischen Bedingungen, Pflanzen- und Tiermetabolismus	Wasser, Mineralien, Edelsteine, Glas, organische Materialien, Bicarbonate, Biphosphate, Sedimente
Schwefel	³² S, ³³ S, ³⁴ S	biologische Herkunft, Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten, geografische Herkunft	organische Materialien, Sulphate, Sedimente, Erze, Pigmente ³
Wasserstoff	¹ H, ² H	geografische Herkunft, biologische Herkunft, Rekonstruktion von Ernährungsgewohnheiten, Rekonstruktion von klimatischen Bedingungen, Pflanzenmetabolismus	Wasser, organische Materialien

In der Archäometallurgie spielen stabile Isotopensysteme eine große Rolle bei der Klärung

der Rohstoffherkunft von Metallobjekten. Isotope bezeichnen Atome desselben Elements, die sich aufgrund unterschiedlicher Neutronenzahlen leicht in ihren Massen unterscheiden. Durch diese Massendifferenz lassen sich Isotopenverhältnisse mittels Massenspektrometrie analysieren (vergl. Kapitel 3.4).

Die Möglichkeit, Provenienzfragen mit Hilfe stabiler Isotopensysteme zu beantworten, resultiert aus charakteristischen geochemischen Isotopenmustern. Diese ergeben sich, ausgehend von einer gegebenen Isotopenhäufigkeit, durch Massenfraktionierungen während geochemischer Prozesse. Das Ausmaß der Fraktionierung ist stark von der Temperatur und der relativen Massendifferenz zwischen den Isotopen der reagierenden Elemente abhängig. (ARTIOLI 2010)

Für Veränderungen der Isotopenhäufigkeiten bei der Lagerstättenentstehung sind insbesondere massenabhängige Gleichgewichtsfraktionierungen ausschlaggebend. Schwerere Isotope bevorzugen beispielsweise die Bildung von Substanzen mit starken Bindungen. Moleküle mit leichten Isotopen brechen hingegen leichter auseinander. Das unterschiedliche Bindungsverhalten leichter und schwerer Isotope resultiert aus den jeweiligen Unterschieden zwischen Dissoziations- und Nullpunktsenergie. Energieunterschiede fallen bei höheren Temperaturen zunehmend weniger ins Gewicht, wodurch das Ausmaß der stabilen Isotopenfraktionierung mit steigender Temperatur abnimmt. Weiterhin nehmen Fraktionierungen bei geringeren relativen Massenunterschieden und zunehmender Ordnungszahl ab. (WEYER 2012/13; WHITE 2015; HOEFS 2009)

Isotopenverhältnismessungen erlauben folglich Rückschlüsse über die geochemischen Prozesse, die zu der speziellen Fraktionierung geführt haben. Sie werden daher in den Geowissenschaften beispielsweise für Fragestellungen bezüglich der Entstehung und des Alters von Lagerstätten herangezogen. Weiterhin können Unterschiede in der Isotopensignatur verschiedener Lagerstätten durch den Vergleich von Erzen und Metallobjekten Informationen zur Herkunft der Rohstoffe sowie über historische Handelsbeziehungen ermöglichen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Isotopenverhältnismessungen zur Provenienzanalytik ist die Unveränderlichkeit der Isotopenverhältnisse während der Erz- und Metallverarbeitung sowie die Unterscheidbarkeit verschiedener Erzlagerstätten anhand ihrer Isotopensignaturen. Die breiteste und wohl bekannteste Anwendung ist die Analyse von Bleiisotopenverhältnissen, die Rückschlüsse über die Herkunft von z.B. Blei- Gold- und Kupferrohstoffen ermöglicht. Für die Bleiisotopie sind umfangreiche Datenbanken mit Erzanalysen sowie zahlreiche Herkunftsstudien zu historischen Objekten publiziert (BRETTSCAIFE DATABASE 2012; STOS-GALE 2014).

2.4.1 Zinnisotopenverhältnisse für die Provenienzanalytik

Die Herkunft der Zinnrohstoffe, die für die Herstellung historischer Metallartefakte verarbeitet wurden, ist insbesondere für die Anfänge der Verwendung von Zinn nicht vollständig geklärt. Insbesondere in den letzten Jahren gab es daher mehrere Studien verschiedener Forschungsgruppen, um die Eignung der Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen für die Herkunftsbestimmung von historisch verwendetem Zinn zu untersuchen.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits einige Hintergründe zu dem für die Zinnproduktion wichtigsten Zinnerz (Kassiterit) sowie der historischen Erz- und Metallverarbeitung dargelegt.

Wesentliche Voraussetzungen für die Verwendung von Isotopenverhältnismessungen für die Provenienzanalytik sind die Unterscheidbarkeit verschiedener Erzlagerstätten sowie die Konstanz der Isotopenverhältnisse während der Erz- und Metallverarbeitung. Nur so können durch einen Vergleich von historischen Objekten und Erzen Rückschlüsse auf die Rohstoffherkunft und historische Handelsrouten gezogen werden.

Die bisherigen Ansätze und Ergebnisse der Fachliteratur, auf denen die vorliegende Arbeit zur Sn-Isotopie aufbaut, werden nachfolgend zusammengefasst und einige wesentliche Punkte näher erläutert. In den Kapiteln 6 bis 8 werden zudem detailliertere Vergleiche der Messresultate dieser Arbeit mit Literaturdaten vorgenommen.

Die erste Studie zu Sn-Isotopenverhältnissen im Zusammenhang mit archäometrischen Fragestellungen wurde 1997 von Gale publiziert. Untersucht wurden Veränderungen der Sn-Isotopie beim Wiedereinschmelzen und Recyceln von Bronze (GALE 1997).

Begemann et al. erwähnen 1999 erstmals die mögliche Verwendung von Sn-Isotopenverhältnissen für Herkunftsstudien (BEGEMANN et al. 1999).

Darauf folgten weitere Forschungsarbeiten, die sich u.a. mit der Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in Zinnerzen und Metallartefakten beschäftigten (Tabelle 2-4 und Tabelle 2-5).

Die umfangreichsten Studien wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Pernicka am Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie durchgeführt.

Der Großteil der Sn-Isotopenmessungen wurde und wird, seit der erstmaligen Anwendung für Sn-Isotopenverhältnismessungen von (YI et al. 1999), mittels ICP-MC-MS durchgeführt. Aufgrund der hohen ersten Ionisierungsenergie von Sn (7,344 eV) ist die zuvor eingesetzte Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) weniger geeignet.

Ein grundlegendes Problem für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen sind fehlende zertifizierte Referenzmaterialien mit definierten Isotopenverhältnissen. Weder für Sn, noch für das zur *mass bias* Korrektur verwendete Sb (vergl. Kapitel 6.1), sind entsprechende

Isotopenstandards erhältlich. Eine Übersicht über die bisher verwendeten Sn- und Sb-Standards, die teilweise auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, ist in Tabelle 2-3 aufgeführt.

Tabelle 2-3 Übersicht über die in der Fachliteratur verwendeten Sn- und Sb-Lösungen/Metalle, die als Isotopenstandards eingesetzt wurden. Rot hervorgehobene Standards sind zum Entstehungszeitraum der vorliegenden Arbeit nicht mehr frei erhältlich. Grün markiert sind die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Standards (vergl. Kapitel 6.2).

Standard	Bezeichnung	angegebene Isotopenverhältnisse	Literatur
Sn-Standard	CLSN2-2Y, (<i>SPEX 1</i>) Lot#CL5-45SN; SPEX CertiPrep- Inc.	◦ $\delta^{116-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$, $\delta^{122,124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic)	(YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014) ◦ (BRÜGMANN et al. 2017)
Sn-Standard	PLSN5-2Y, (<i>SPEX 2</i>) Lot#14-84SN, SPEX CertiPrep- Inc.	* $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = -0,04 \pm 0,03 \text{ ‰}$ (δ - Werte gegen SPEX 1) ◦ $\delta^{116-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$, $\delta^{122,124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic)	* (YAMAZAKI et al. 2013) ◦ (BRÜGMANN et al. 2017)
Sn-Standard	NIST SRM 3161a, Lot#080330	* $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,30 \pm 0,06 \text{ ‰}$ ◦ $\delta^{116-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$, $\delta^{122,124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic) ^ als <i>Bracketing</i> -Standard	* (YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014) ◦ (BRÜGMANN et al. 2017) ^ (MASON et al. 2016)
Sn-Standard	Fluka, Switzerland, lot 1342599	Als <i>Bracketing</i> -Standard	(BALLIANA et al. 2013)
Sn-Standard (<i>bracketing</i> - Standard)	Puratronic Grade 1 tin metal foil (PSn), Firma Johnson Matthex	* $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn} = 0,31863 \pm 0,00006$ * $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn} = 0,89311 \pm 0,00005$ ◦ $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn} = 0,318634 \pm$ 0,000075 ◦ $^{119}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,263325 \pm$ 0,000010 ◦ enthält Vergleiche zu mehreren anderen Literaturwerten	* (NICKEL et al. 2012) ◦ (CLAYTON et al. 2002) (BERGER et al. 2016; HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013; BRÜGMANN et al. 2017; BRÜGMANN et al. 2015; MARAHRENS et al. 2016; GILLIS & CLAYTON 2008; NOWELL et al. 2002; CLAYTON et al. 2002; YI et al. 1999; GALE 1997; MCNAUGHTON & ROSMAN 1991; ROSMAN 1987; ROSMAN et al. 1984)
Sb-Standard (<i>mass bias</i>)	Cat#PLSB7-2Y, (<i>Sb</i> <i>SPEX</i>), Lot#13-134SB; SPEX CertiPrep Inc.	* $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb} = 0,7479$ (als „wahrer Wert“ angenommen)	* (YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014)
Sb-Standard (<i>mass bias</i>)	SCP Science, Canada, lot SC 7053507		(BALLIANA et al. 2013)
Sb-Standard (<i>mass bias</i>)	Specpure ICP-AES, (<i>Sb Fisher</i>) Fisher Chemicals	* $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb} = 0,747710$ (ermittelter „wahrer Wert“) ◦ 0,747682	* (NICKEL et al. 2012) ◦ (NOWELL et al. 2002) (BRÜGMANN et al. 2017; HAUSTEIN 2013; HAUSTEIN et al. 2010; CLAYTON et al. 2002)
Bronze- Standard	BAM 211	$\delta^{116-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$, $\delta^{122,124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic)	(BRÜGMANN et al. 2017; MARAHRENS et al. 2016)
Bronze- Standard	IARM-91D	* $\delta^{116-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$, $\delta^{122,124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic)	* (BRÜGMANN et al. 2017) (BALLIANA et al. 2013)

Wichtig für die präzise Untersuchung von Isotopenfraktionierungen ist die Auswahl geeigneter Isotopenverhältnisse mit ähnlichen Häufigkeiten und möglichst großen Massenunterschieden. In bisherigen Studien wurden daher in der Regel die Sn-Isotope ^{116}Sn bis ^{124}Sn und die beiden Sb-Isotope ^{121}Sb und ^{123}Sb gemessen.

Häufig werden Isotope im Verhältnis zu ^{120}Sn angegeben. Insbesondere $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ wird häufig betrachtet. Auch die Isotopenverhältnisse $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ und $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ sind oft zu finden.

Durch die unterschiedlichen Bezugsstandards und die variierenden Angaben der Sn-Isotopenverhältnisse, die zudem teilweise als Absolut- und teilweise als Delta-Werte angegeben sind, wird der Vergleich der Literaturdaten erschwert.

Zuletzt befassten sich Brüggmann et al. mit dieser Problematik. In der 2017 publizierten Studie wurde u. a. der eigene hausinterne Sn-Standard (Puratronic) mit den in anderen Studien verwendeten Materialien verglichen, um zukünftig eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten (BRÜGGMANN et al. 2017).

Alle in der Fachliteratur publizierten Arbeiten zu Sn-Isotopenverhältnismessungen wurden bisher flüssiganalytisch durchgeführt. Dies ist mit einer aufwändigen Probenvorbereitung, wie Erzreduktion und Festphasenextraktion, sowie damit einhergehenden möglichen Isotopenfraktionierungen verbunden (HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013; NICKEL et al. 2012; YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014; BALLIANA et al. 2013). Weiterhin wird mehr Probenmaterial benötigt, als dies bei Isotopenverhältnismessungen mittels Laserablation-Massenspektrometrie der Fall ist. Für Kassiterit werden Probenmengen im ein- bis zweistelligen Milligrammbereich eingesetzt.

Berger et al. untersuchten Fraktionierungseffekte bei der Reduktion von Kassiterit in unterschiedlichen Labor- und Feldexperimenten (verl. Kapitel 2.2.3). Dabei wurde bei der Reduktion mit Holzkohle in Öfen nach historischem Vorbild eine Anreicherung schwererer Sn-Isotope im metallischen Zinn festgestellt, was auf die Verdampfung leichterer Isotope während der Reduktion zurückgeführt wurde (BERGER et al. 2016). Bei der Beurteilung des Ausmaßes der Fraktionierung wurde jedoch stets die Isotopie des aus der Reduktion mit KCN im Labor erhaltenen Zinns als Referenz herangezogen. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass bei dieser Reduktionsvariante in Grafitteglern keine Fraktionierung stattfindet und die Sn-Isotopie im Zinn der des Ausgangserzes entspricht. Ein direkter Vergleich mit den Sn-Isotopenverhältnissen in den Erzproben konnte aufgrund der fehlenden festkörperspektroskopischen Messmethodik für präzise Sn-Isotopenverhältnismessungen bisher nicht erfolgen.

Neben der Reduktion der Erze kann auch die Aufreinigung der Probelösungen mittels Fest-

phasenextraktion (SPE) zu unerwünschten Fraktionierungseffekten führen. Insbesondere Bronzeproben werden in der Fachliteratur häufig über eine Säulenaufreinigung mit TRU-Resin aufbereitet, um für die Isotopenmessungen störende Interferenz- und Matrixelemente abzutrennen. In der Literatur sind unterschiedliche Beobachtungen zur dabei auftretenden Fraktionierung der Sn-Isotope zu finden (vergl. Kapitel 4.2.2).

Untersuchungen darüber, welche Elemente die Isotopenmessungen tatsächlich stören und in welchen Fällen eine Abtrennung aus der Probenlösung erforderlich ist, liegen jedoch nur vereinzelt vor.

Einige Experimente zu Interferenzen und Matrixeffekten wurden beispielsweise von Haustein veröffentlicht (HAUSTEIN 2013). Dabei konnte für eine Probenlösung mit 1 mg/L Sn und 0,25 mg/L Sb kein signifikanter Einfluss von Cu und Fe (je 0,1 mg/L) auf die Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden. Weiterhin wurde eine Multielementlösung (je 0,01 mg/L As, Cr, Co, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, V, Zn, Cd) zu einer entsprechenden Sn/Sb-Lösung zugegeben. Eine deutliche Veränderung des Isotopenverhältnisses $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ wurde auf die isobare Interferenz von ^{116}Cd zurückgeführt. Die individuelle Beurteilung möglicher polyatomarer Interferenzen ist jedoch durch die Verwendung von Multielementlösungen, die ebenfalls isobare Interferenzelemente enthalten, nicht möglich. In der genannten Studie wurde die Annahme getroffen, dass die untersuchten Elemente (bis auf Cd) keinen Einfluss auf die Sn-Isotopenverhältnismessungen haben, da andere Isotopenverhältnisse wie $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ keine signifikante Veränderung zeigten.

Die Einflüsse weiterer isobarer Interferenzen wie In (^{115}In) oder Te (^{120}Te , ^{122}Te , ^{124}Te) wurden in der bisher publizierten Fachliteratur nicht untersucht. Insbesondere Te wird jedoch stets als relevante Interferenz genannt und ist neben Sb (mögliche Störung der *mass bias* Korrektur) der Hauptgrund für die Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion.

In der Regel werden daher vor allem ungesäulte Probenlösungen im Vorfeld der Sn-Isotopenverhältnismessungen auf die Gehalte möglicher Störelemente hin untersucht.

Die flüssiganalytische Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen ist daher mit einem hohen Präparationsaufwand verbunden, bei dem stets sicher gestellt werden muss, dass während der gesamten Probenvorbereitung keine Veränderungen der Isotopenverhältnisse auftreten.

Das für die Zinnherstellung bedeutendste Mineral ist Kassiterit (vergl. Kapitel 2.2). Isotopenmessungen an Kassiterit sind daher wesentlicher Bestandteil der meisten Studien zur Sn-Isotopie. Eine Übersicht über die in der Fachliteratur vorhandenen Sn-Isotopendaten für Kassiteritproben ist in Tabelle 2-4 dargestellt. Variationen der Sn-Isotopenverhältnisse verschiedener Erzlagerstätten resultieren aus massenabhängigen Fraktionierungsprozessen wäh-

rend der erzbildenden Prozesse (vergl. Kapitel 2.4). Neben Gleichgewichtsfractionierungen spielen insbesondere kinetische Fractionierungen beim Lösen bzw. Auskristallisieren eine wesentliche Rolle (MCNAUGHTON & ROSMAN 1991).

Tabelle 2-4 Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopenverhältnismessungen an Zinnerzen. Genauere Angaben zu den Proben und Messwerte können der angegebenen Literatur entnommen werden.

Erz (Anzahl)	Lokalität	angegebene Isotopenverhältnisse	Literatur
Kassiterit (31), Stannit (1), Seifenzinn (1) Zinnerz (4)	Erzgebirge	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (2)	Erzgebirge	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008)
Kassiterit (1)	Erzgebirge	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(NOWELL et al. 2002)
Kassiterit (63)	Erzgebirge und angrenzende Gebiete	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic), Vergleich mit (HAUSTEIN et al. 2010)	(MARAHRENS et al. 2016)
Kassiterit (5)	Sauschwemme	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (4)	Greifenbach	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Seifenzinn (4)	Fichtelgebirge	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (7)	Schlaggenwald	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (8)	Vogtland	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (24), Stannit (3), Seifenzinn (2), Zinnerz (1)	Cornwall	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1)	Cornwall	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008)
Seifen (5), Greisen und Quarzgänge (54)	Cornwall, Devon	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic), Vergleich mit (HAUSTEIN et al. 2010)	(MARAHRENS et al. 2016)
Kassiterit (1)	Frankreich	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1)	Sardinien	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1)	Spanien	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1), Zinnerz (1)	Italien	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1)	Slowakei	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (2)	Slowakei	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(NOWELL et al. 2002)
Kassiterit (1)	Thailand	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN 2013)
Kassiterit (1)	Egypten	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008)
Kassiterit (2)	Kirgistan	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008)
Kassiterit (1)	Malaysia	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(CLAYTON et al. 2002)
Kassiterit (1)	Malaysia	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(NOWELL et al. 2002)
Kassiterit (1)	Malaysia	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen SPEX 1)	(YAMAZAKI et al. 2013)
Kassiterit (7)	Japan	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen SPEX 1)	(YAMAZAKI et al. 2013)
Kassiterit (7)	China	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen SPEX 1)	(YAMAZAKI et al. 2013)
Kassiterit (3)	Thailand	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen SPEX 1)	(YAMAZAKI et al. 2013)
Kassiterit (10)	Australien	$^{112-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	(LAETER & JEFFERY 1965)
Kassiterit (7)	Afrika	$^{112-124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	(LAETER & JEFFERY 1965)
Kassiterit (2), Archaikum		Fraktionierung pro Masseneinheit	(MCNAUGHTON & ROSMAN 1991)
Kassiterit (4), Phanerozoikum		Fraktionierung pro Masseneinheit	(MCNAUGHTON & ROSMAN 1991)
Holzzinn (2)		Fraktionierung pro Masseneinheit	(MCNAUGHTON & ROSMAN 1991)

Die bisher umfangreichsten Sn-Isotopenverhältnismessungen an Zinnerzen wurden von Haustein et al. und Marahrens et al. durchgeführt, wobei die meisten Daten für Kassiteritproben aus Cornwall und dem Erzgebirge vorliegen (HAUSTEIN 2013; HAUSTEIN et al. 2010; MARAHRENS et al. 2016).

Für weitere Lokalitäten liegen lediglich vereinzelte Sn-Isotopendaten vor, wodurch die Frage nach der Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnlagerstätten anhand ihrer Sn-Isotopie noch nicht eindeutig beantwortet werden konnte. Zudem erschweren, wie oben erläutert, die unterschiedlich angegebenen Isotopenverhältnisse und verschiedenen Standards den Vergleich der Messdaten aus unterschiedlichen Studien.

Aus den bisherigen Literaturdaten lassen sich keine eindeutigen Unterschiede in den Sn-Isotopenverhältnissen verschiedener Kassiteritlagerstätten erkennen. Die Fraktionierungen variieren in einem Wertebereich von ca. 2 ‰ und zeigen deutliche Überschneidungen von Kassiteritproben aus unterschiedlichen Ländern und Lagerstättentypen.

Für die Herkunftsanalytik ist Recycling eine häufig schlecht kalkulierbare und problematische Einflussgröße. Bisherige Untersuchungen haben ergeben, dass es beim Wiedereinschmelzen von Bronze nicht zu Veränderungen der Sn-Isotopenverhältnisse kommt (GALE 1997; YI et al. 1999; HAUSTEIN 2013). Yamazaki et al. konnten bei der Verwendung von Reinzinn zur Herstellung von Bronze und dem Gießen eines Bronzeblocks geringe Verluste leichter Isotope feststellen, was in erster Linie auf Verdampfungseffekte zurückgeführt wurde (YAMAZAKI et al. 2014).

Bei der Mischung von Metallen aus verschiedenen Rohstoffen kann es zudem immer zu signifikanten Veränderungen der Isotopenverhältnisse kommen.

Bei der Provenienzanalytik wird daher stets angenommen, dass das untersuchte Objekt noch den Rohstoffquellen zugeordnet werden kann. Nur in seltenen Fällen sind Informationen zum Recycling bekannt oder können anhand von Mischungslinien zwischen Lagerstätten oder Objektgruppen erkannt werden.

Obwohl bisher noch nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob Sn-Isotopenverhältnisse für archäometrische Fragestellungen herangezogen werden können, wurden bereits einige Untersuchungen an archäologischen Funden durchgeführt. Eine Übersicht über die bisher in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopenverhältnismessungen an Metallobjekten und Zinnbarren ist in Tabelle 2-5 aufgeführt.

Die Übereinstimmung der Sn-Isotopenverhältnisse in Bronze und natürlich entstandener Korrosionsschicht wurde von Haustein et al. nachgewiesen. Lediglich künstlich erzeugte Patina zeigte abweichende Isotopenverhältnisse, was eventuelle zur Erkennung von Kunst-

fälschungen herangezogen werden könnte. (HAUSTEIN 2013; NICKEL et al. 2012)

Tabelle 2-5 Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopenverhältnismessungen an historischen Metallartefakten. Genauere Angaben zu den Objekten und Messwerten können der angegebenen Literatur entnommen werden.

Objekte/Proben (Anzahl)	angegebene Isotopenverhältnisse	Literatur
Himmelsscheibe von Nebra	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	(HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013; NICKEL et al. 2012; BRÜGMANN et al. 2015)
Bronzeobjekte der Aunjetitzer Kultur aus der Region um Halle (20)	$\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen Puratronic)	(BRÜGMANN et al. 2015)
Scherben mit Zinnüberzug aus Asine (antikes Griechenland)	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008)
Zinnbarren aus Israel und von Schiffswracks vor der israelischen Küste	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GILLIS & CLAYTON 2008; NOWELL et al. 2002; GALE 1997)
Bronzeartefakte (52) der späten Bronzezeit aus Serbien und Rumänien	$^{124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{120}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen NIST 3161a)	(MASON et al. 2016)
Bronzezeitliche Artefakte (9)	Fraktionierungsfaktor pro atomarer Masseneinheit	(BEGEMANN et al. 1999)
Bronzeproben aus China (6)	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen SPEX 1)	(YAMAZAKI et al. 2014)
Bronzezeitliche Bronzeproben (6)	$^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$	(GALE 1997)
Historische Bronzefunde aus Spanien (32)	$^{124}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{120}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$, $^{118}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ (δ -Werte gegen...)	(BALLIANA et al. 2013)
Bronzeartefakte (5)	$^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	(YI et al. 1999)

Das wohl bekannteste Anwendungsbeispiel ist die Himmelsscheibe von Nebra, für die Cornwall als wahrscheinliche Zinnquelle ermittelt wurde. Die erneute Analyse der zugrunde liegenden Erzproben aus Cornwall und dem Erzgebirge zeigte jedoch keine eindeutige Unterscheidbarkeit der untersuchten Proben, wodurch eine klare Herkunftszuweisung nicht möglich ist (MARAHERNS et al. 2016; HAUSTEIN et al. 2010).

Für Bronzeartefakte der späten Bronzezeit aus Serbien und Rumänien konnte beispielsweise eine unterschiedliche Sn-Isotopenfraktionierung für Objekte aus unterschiedlichen Lokalitäten festgestellt werden. Es ist jedoch nicht eindeutig, ob dies aus der Verwendung unterschiedlicher Zinnrohstoffe, unterschiedlichen Herstellungsprozessen oder Recycling resultiert. (MASON et al. 2016)

Es ist daher fraglich, wie sinnvoll die Beprobung von Artefakten für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen ist, solange die wesentlichen Voraussetzungen für die Anwendbarkeit zur Herkunftsanalytik nicht ausgiebig untersucht und erfüllt sind. Insbesondere für die nass-chemischen Analysen ist aufgrund der erforderlichen Materialmengen eine deutlich sichtbare Beprobung der Objekte erforderlich. Zum Schutz der Objekte wird dies in der Regel nur durchgeführt, wenn die invasive Beprobung durch einen signifikanten Erkenntnisgewinn gerechtfertigt ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Methodenentwicklung zur direkten, minimal-

invasiven Beprobung von Erzen und Metallen mittels fs-Laserablation und der daran gekoppelten massenspektrometrischen Analyse der Sn-Isotopenverhältnisse (vergl. Kapitel 3.4.3 und 6).

Weiterhin galt es die Anwendbarkeit der Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen für die Provenienzanalytik an historischen Metallobjekten zu beurteilen, was anhand von Erzanalysen, Reduktionsversuchen und Gussexperimenten erfolgt ist (vergl. Kapitel 7 und 8).

3

Analytische Methoden

Nachfolgend werden die wesentlichen theoretischen Grundlagen aller im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Analysetechniken (μ -RFA, REM-EDX, XRD, ICP-MS) erläutert, wobei insbesondere gerätespezifische Besonderheiten und für die untersuchten Proben relevante analytische Schwierigkeiten näher beleuchtet werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzten Massenspektrometrie in Kopplung mit Laserablation (fs-LA-ICP-MC-MS).

3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine Analysetechnik zur zerstörungsfreien qualitativen und quantitativen Materialanalytik. Eingesetzt wird die RFA vor allem in der Metallurgie, der Geologie, in der Kohle- und Erzgewinnung, sowie in der Zement-, Glas- und Keramikindustrie (CAMMANN 2010). Durch die Zerstörungsfreiheit eignet sich diese Methode außerdem besonders zur Untersuchung wertvoller archäologischer Objekte. Die Entwicklung portabler RFA-Geräte ermöglicht zudem den Einsatz dieser Technik bei Messungen im Gelände, wie beispielsweise auf archäologischen Ausgrabungen, und für schnelle Multi-elementanalysen an schwer zu transportierenden Kunstobjekten (SCHULZE 2012; SCHULZE 2014).

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Atome der Probe mit energiereicher, primärer Röntgenstrahlung von etwa 0,02-2 nm (HAHN-WEINHEIMER et al. 1984) angeregt und emittieren Fluoreszenzstrahlung mit elementspezifischer Wellenlänge im Röntgenbereich. Es können alle Elemente des Periodensystems, außer Wasserstoff und Helium, nachgewiesen werden. Praktisch wird die Röntgenfluoreszenzanalyse überwiegend für die Analyse von Elementen mit Ordnungszahlen $N > 10$ genutzt, da sich die leichteren Elemente aufgrund ihrer geringen Fluoreszenzausbeute schlechter nachweisen lassen, wie später noch näher erläutert wird (SKOOG & LEARY 1996).

Die mittels RFA erreichbaren Informationstiefen sind stark von der verwendeten Röntgenröhre und Energie der Primärstrahlung, der Spotgröße, dem Analyten, sowie der Dichte und Geometrie der Probe abhängig. Beispielsweise erreichen die Austrittstiefen der $K\alpha$ -Strahlung für Metalle bis zu einigen hundert Mikrometer (HAHN-WEINHEIMER et al. 1984). Für die erreichbaren Nachweisgrenzen spielen zudem auch die Analysendauer sowie die Art des Detektors eine wesentliche Rolle. Die niedrigsten Nachweisgrenzen liegen zwischen 1 $\mu\text{g/g}$ für Ni, Cu, Rb, Sr, Y und 1150 $\mu\text{g/g}$ für Na. Für den Großteil der Elemente liegt die Nachweisgrenze unter 20 $\mu\text{g/g}$ (CAMMANN 2010).

Der Aufbau eines RFA-Gerätes setzt sich allgemein zusammen aus einer Röntgenröhre, von der die Primärstrahlung erzeugt wird, einer Röntgenoptik wie beispielweise einer Polykapillare, der Probenhalterung mit Probe, dem Detektor und einem System für die Datenverarbeitung (Abbildung 3-1).

Die Detektion kann bei der Röntgenfluoreszenzanalyse energiedispersiv (ED-RFA) oder wellenlängendispersiv (WD-RFA) erfolgen. Mit der WD-RFA können höhere Auflösungen erreicht werden, die ED-RFA erzielt hingegen höhere Empfindlichkeiten und ist zudem kostengünstiger und weniger störanfällig. Da in der vorliegenden Arbeit ein energie-

dispersiver Detektor eingesetzt wurde, wird die WD-RFA hier nicht näher behandelt.

Die Anregung der Fluoreszenzstrahlung erfolgt umso intensiver, je näher die charakteristische Strahlung der Anregungsquelle an den Absorptionskanten der Analyten liegt. In der Regel können Anoden (*Targets*) aus Rh (häufigste Anwendung), Au, Ta, Cu, Cr, Mo, Ag, Pd oder W verwendet werden (WINKLMAIR 2008).

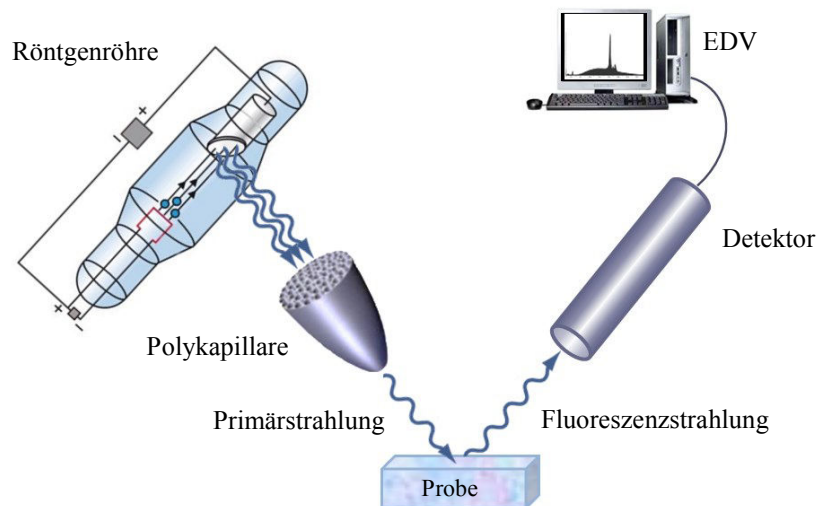


Abbildung 3-1 Schematischer Aufbau eines energiedispersiven RFA-Gerätes (ED-RFA), nach (LEHMANN 2011; FRATER & DILGER 2014-2017).

Die von der Kathode emittierten Elektronen werden durch Anlegen einer Spannung in Richtung der Anode beschleunigt, wodurch das Spektrum des *Targets* (Bremsstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung) emittiert wird und die Röntgenröhre durch ein Berylliumfenster verlässt. Bei dem für diese Arbeit verwendeten μ -RFA-Gerät wird eine Rhodium-Röntgenröhre eingesetzt. Nach der DUANE-HUNT'schen Gleichung (1) ist die kleinste von der Röntgenröhre emittierte Wellenlänge λ_{min} ausschließlich von der angelegten Hochspannung U abhängig.

$$\lambda_{min} = h \cdot c / U \quad (1)$$

mit: h = PLANCK'SCHES Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit

Die Polykapillare ermöglicht durch Totalreflexion die Fokussierung des Röntgenstrahls auf einen Probenbereich mit bestimmtem Durchmesser. Somit ist im μm -Bereich eine orts aufgelöste Unterscheidung möglich.

Die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung wird zum Detektor geleitet, der die Röntgenquanten in elektrische Impulse umwandelt und anschließend nach Energie und Anzahl detektiert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät wird ein Si(Li)-Detektor verwendet. Um die Aufwärmung des Detektors zu kompensieren wird eine Kühlung ver-

wendet, die bei dem hier verwendeten stationären Gerät mit flüssigem Stickstoff betrieben wird. Bei neueren Geräten sowie bei portablen Ausführungen wird häufig eine Peltier-Kühlung eingesetzt.

Die bei der Wechselwirkung von primärer Röntgenstrahlung mit Atomen der Probe auftretenden Prozesse sind in Abbildung 3-2 dargestellt. Durch die energiereiche Röntgenstrahlung wird ein Elektron aus der inneren Schale eines Atoms herausgeschlagen. Diesen Prozess bezeichnet man als den photoelektrischen Effekt. Es entsteht ein Ion, das sich in einem angeregten Zustand befindet. Bei der Rückkehr in seinen Grundzustand findet eine Energieabstrahlung statt, bei der zwei verschiedene Mechanismen unterschieden werden. Bei der Röntgenfluoreszenz wird die Elektronenlücke in der inneren Schale durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird dabei als Röntgenstrahlung abgegeben und ist für jedes Element charakteristisch. Je nachdem, in welcher Schale sich die aufzufüllende Elektronenlücke befindet, wird zwischen K-, L- und M-Linien differenziert. Die Intensität der α -Linien ist dabei am größten, da Übergänge zwischen benachbarten Schalen häufiger auftreten. Durch die charakteristischen Wellenlängen der Linien kann das jeweilige Element bestimmt werden.

In Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz steht der Auger-Effekt, bei dem die Energiedifferenz auf ein Elektron in einer höheren Schale übertragen wird, das durch die Energieübertragung ebenfalls aus der Elektronenschale herausgeschlagen wird. In diesem Fall entsteht ein zweifach ionisiertes Atom. Das Auger-Elektron besitzt eine kinetische Energie, die ebenfalls elementspezifisch ist. Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Fluoreszenzausbeute zu, sodass für leichtere Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl (bis $Z = 15$) geringere Empfindlichkeiten bei der RFA zu erwarten sind, da bei diesen Elementen der Auger-Effekt überwiegt.

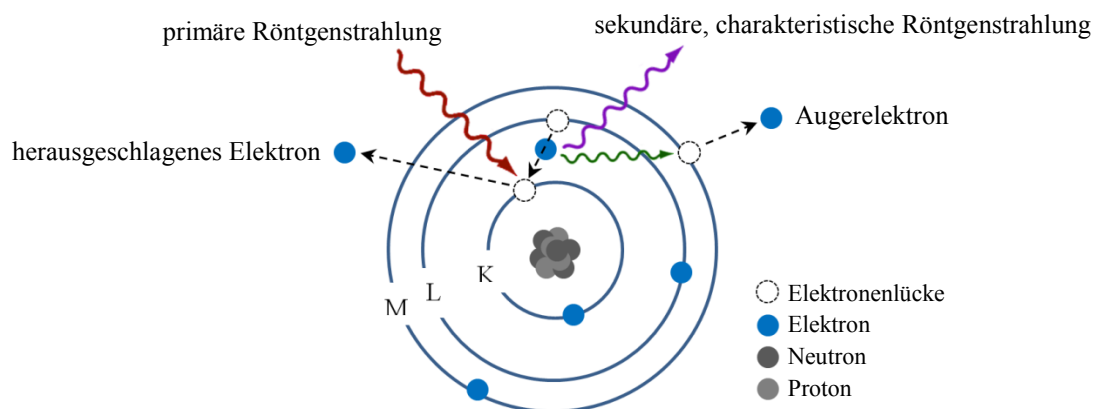


Abbildung 3-2 Vorgänge bei der Wechselwirkung zwischen Atomen und energiereicher Röntgenstrahlung (HAHN-WEINHEIMER et al. 1984).

Der Zusammenhang zwischen der Frequenz der charakteristischen Röntgenstrahlung ν_{char} und der Ordnungszahl Z sowie den Hauptquantenzahlen der beteiligten Schalen wird durch das Moseley'sche Gesetz (2) beschrieben. Vereinfacht gesagt nimmt die Energie der emittierten Strahlung mit dem Quadrat der Ordnungszahl zu ($E \sim Z^2$).

$$\nu_{char} = \text{Konstante} \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (2)$$

mit: σ = Abschirmungskonstante

Die Fluoreszenzintensität wird neben dem Auger-Effekt auch von der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung und durch unterschiedliche Streueffekte (Compton- und Rayleigh-Streuung) beeinflusst. Diese Streuprozesse führen durch inelastische oder elastische Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Elektronen zu Intensitätsverlusten. Während sich bei der inkohärenten Compton-Streuung Richtung und Energie der gestreuten Strahlung ändern, findet bei der kohärenten Rayleigh-Streuung keine Energieübertragung sondern lediglich eine Richtungsänderung statt. Aufgrund der Rayleigh-Streuung sind in den meisten Spektren auch Röntgenlinien des Targetmaterials zu sehen. Der Compton-Peak äußert sich als zusätzliche Fluoreszenzlinie und liegt im Fall von Rhodium im Bereich von 18-20 keV.

Es können zudem verschiedene Störpeaks (Summen-, Escapepeaks) auftreten, die das Analyseergebnis verfälschen. Summenpeaks treten bei hochkonzentrierten Proben und intensiver Einstrahlung auf, wenn zwei Photonen gleichzeitig den Detektor erreichen und als ein Photon mit der Summe der Einzelenergien registriert werden. Escapepeaks entstehen bei der Anregung des Detektormaterials durch kurzwellige Fluoreszenzstrahlung. Bei Si-Detektoren wird dadurch ein dem Hauptpeak um 1,74 eV vorgelagerter Escapepeak erzeugt.

Insbesondere Störpeaks und Linienüberlagerungen sowie erhöhte Streuuntergründe können die Peakidentifizierung und eine exakte qualitative und quantitative Auswertung erschweren. Die für Quantifizierungen häufig herangezogenen Fundamentalparametermodelle können aus den genannten Gründen sowie bei Probenbestandteilen mit geringer Fluoreszenzausbeute zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Eine Kalibrierung über matrixangepasste Festkörperstandards ist daher vorteilhaft, je nach Probe jedoch häufig schwer zu realisieren.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein mikroskopisches Verfahren, das durch Abrastern einer Probe mit einem Elektronenstrahl die quasi-zerstörungsfreie topographische Analyse fester Probenoberflächen ermöglicht. Im Vergleich zu Licht- oder Durchlichtmikroskopen weisen Rasterelektronenmikroskope eine hohe Schärfentiefe auf. Diese topographischen Informationen werden durch die Sekundärelektronen (SE) erhalten. Durch den Einsatz weiterer Detektoren können beispielsweise über Rückstreuielektronen (engl.: *backscattered electrons*, BSE) und durch energiedispersive Röntgenanalysen (EDX) Informationen zur Materialzusammensetzung erhalten werden.

Der vereinfachte Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3-3 dargestellt (NIEDERAUER & SCHÄFER 1985). Von einer Elektronenkanone, bestehend aus Kathode (z.B. Wolframhaarnadel, LaB₆-Kristall), Wehnelt-Zylinder und Anode, werden durch Erhitzen Elektronen emittiert und durch Anlegen einer Hochspannung beschleunigt. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird durch eine Reihe elektromagnetischer Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Rastervorgang wird durch Ablenkspulen ermöglicht. Die Vergrößerung wird durch das Verhältnis von Bildgröße und abgerasterter Probenfläche bestimmt. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen mit der Luft werden die Analysen in der Regel im Hochvakuum durchgeführt, weshalb die Probe eine gute Vakuumstabilität aufweisen muss.

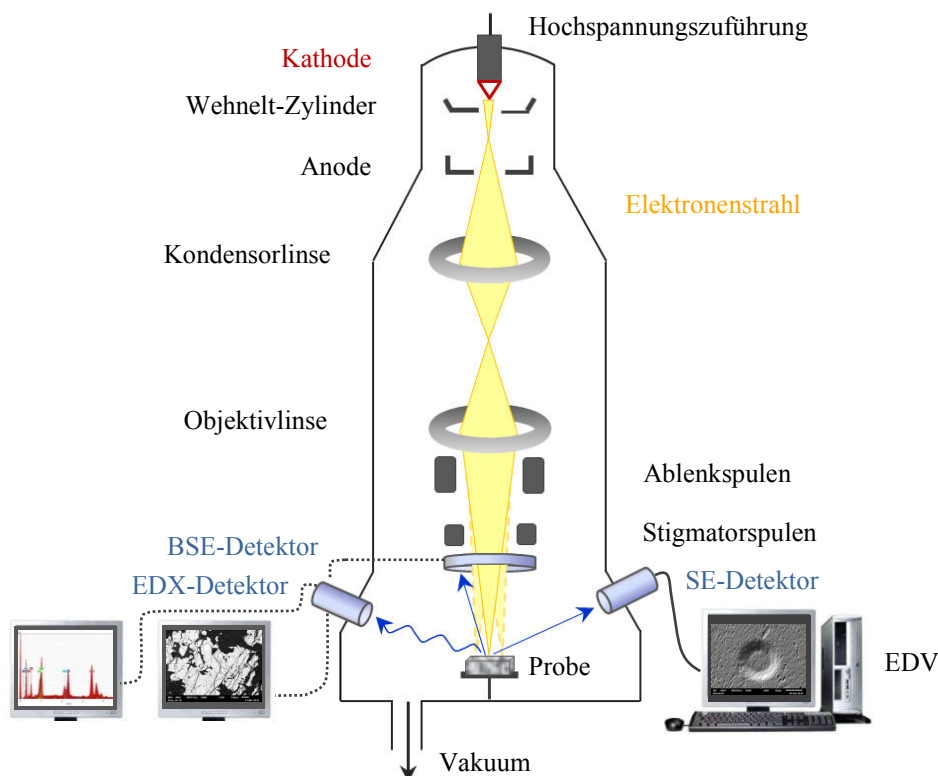


Abbildung 3-3 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach (NIEDERAUER & SCHÄFER 1985).

Die unterschiedlichen Emissionsprodukte, die durch die Wechselwirkung des Primärstrahls mit der Probe erzeugt werden, stammen aus unterschiedlichen Probenbereichen, wodurch die Informationstiefen variieren (Abbildung 3-4). Bei sehr dünnen Proben können zusätzlich transmittierte Elektronen auftreten. Die Wechselwirkungsbereiche sind von der Ordnungszahl und der Dichte des Probenmaterials sowie von der Beschleunigungsspannung abhängig.

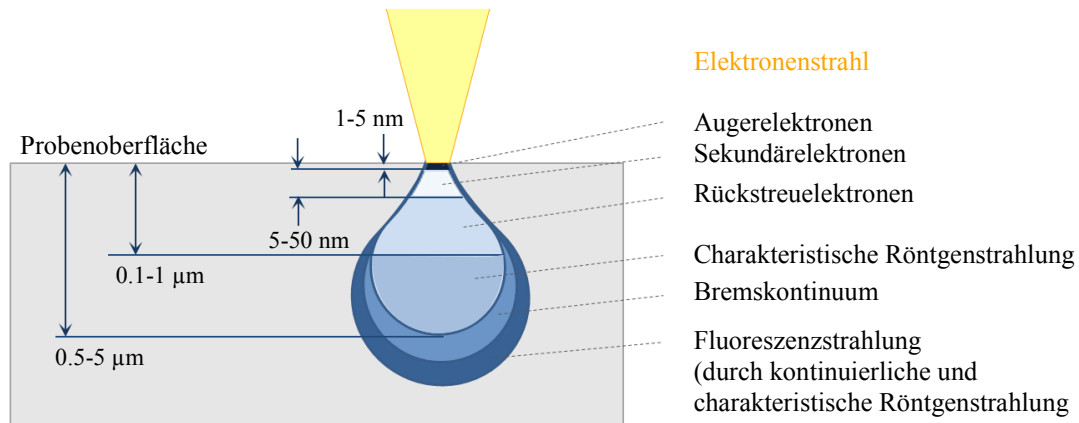


Abbildung 3-4 Schematische Darstellung der räumlichen Ausdehnung der Anregungszonen für die verschiedenen Emissionsprodukte, nach (NIEDERAUER & SCHÄFER 1985).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neben Sekundärelektronenbildern insbesondere Rückstreuielektronenaufnahmen und Röntgenanalysen für die Untersuchung von Kassiteritproben eingesetzt. Daher werden nachfolgend diese drei Modi näher betrachtet.

Die inelastisch gestreuten Sekundärelektronen stammen mit einer Energie von einigen eV aus den obersten Nanometern der Probe und bilden somit die Topografie ab. Dabei erscheinen dem Detektor zugewandte Flächen heller (Flächenneigungskontrast). Die Sekundärelektronenausbeute ist dabei im Wesentlichen von der Energie des Primärstrahls abhängig. Das Auflösungsvermögen der SE-Bilder wird wesentlich durch den Elektronenstrahldurchmesser bestimmt.

Ein weiteres häufig angewendetes Abbildungsverfahren ist die Detektion von Rückstreuielektronen, die Energien von einigen keV aufweisen. Die Rückstreuielektronen entstehen durch elastische Streuung der Primärelektronen durch die Probe, die zur Richtungsänderung bei konstant bleibender Energie führt. Die Signalintensität ist dabei von der Ordnungszahl des untersuchten Materials abhängig. Schwere Elemente erscheinen aufgrund der starken Rückstreuung hell, Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen dunkel. Die so erhaltenen Materialkontrastbilder ermöglichen daher Rückschlüsse über das Objektmaterial und dessen Verteilung im betrachteten Bildbereich.

Für die Charakterisierung der Elementzusammensetzung kann die charakteristische Röntgen-

strahlung genutzt werden. Der Prozess der Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung wurde bereits in Kapitel 3.1 im Zusammenhang mit der Röntgenfluoreszenzanalyse erläutert. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass Elektronen als Primärstrahlung eingesetzt werden und keine Röntgenstrahlung wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse. In der Regel erfolgt eine energiedispersive Analyse mit Halbleiterdetektoren. Auch im REM-EDX entstehen Augerelektronen als Konkurrenzprozess, jedoch werden durch die Anregung mit einem Elektronenstrahl bessere Nachweisgrenzen für die leichteren Elemente erreicht, wodurch beispielsweise auch C, N, und O mittels REM-EDX analysiert werden können.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie können eine Reihe von Linsenfehlern (Aberrationen) auftreten, die das Auflösungsvermögen bestimmen und überwiegend durch den Einsatz von Aperturblenden und Linsen korrigierbar sind (REIMER & PFEFFERKORN 1973; ALEXANDER 1997). Ein wichtiger Linsenfehler ist der Öffnungsfehler (sphärische Aberration), bei dem Achsennahe und achsenferne Strahlen unterschiedliche Brennweiten aufweisen. Beim Farbfehler (chromatische Aberration) resultieren verschiedene Brennweiten aus unterschiedlichen Elektronenenergien. Der axiale Astigmatismus beschreibt die variierenden Brennweiten senkrecht einfallender Elektronen aufgrund kleiner Abweichungen rotations-symmetrischer Spulenkörper von der Idealform. Die genannten Linsenfehler werden mit abnehmender Apertur kleiner. Nicht korrigierbar ist hingegen der Beugungsfehler, der sich aufgrund der endlichen Ausdehnung der Blenden ergibt. Der Beugungsfehler ist umso größer, je kleiner die Blende ist.

Darüber hinaus kann es bei elektrisch nicht leitenden Materialien (Isolatoren) zu Aufladungseffekten kommen. Bei zu geringen Elektronenenergien werden nur wenige Sekundärelektronen abgestrahlt und es kommt zur lokal negativen Aufladung der Probe. Ein energetisch zu starker Primärstrahl führt hingegen zur positiven Aufladung, wodurch das Ablösen weiterer Sekundärelektronen verhindert wird. Solche Aufladungseffekte können beispielsweise durch das häufig angewendete Bedampfen (Besputtern) mit einer dünnen Edelmetallschicht (z.B. Gold, Platin) oder Kohlenstoff verringert werden. Alternativ kann eine probenabhängige Optimierung der Beschleunigungsspannung (meist < 3 keV) erfolgen, bei der der eingestrahlte Elektronenstrom dem abgestrahlten Elektronenstrom entspricht.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Beugungsverfahren, das zur Substanzidentifizierung, Phasenanalyse und auch zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Kristallstrukturen eingesetzt wird (SPIEB et al. 2009; BORCHARDT-OTT 2009; KLEBER et al. 2010; ETTER & DINNEBIER 2014).

Das Grundprinzip dieser Technik bildet die Beugung eingestrahelter Primärröntgenstrahlung an der als Beugungsgitter fungierenden Probe. Lage und Intensität der Reflexe im resultierenden Röntgendiffraktogramm ermöglichen Rückschlüsse über Art und Struktur des Festkörpers. Die mathematischen Zusammenhänge dieses Prinzips werden im Wesentlichen durch die BRAGG'sche Gleichung (3) beschrieben. Danach ist das Auftreten eines Beugungsmaximums vom Netzebenenabstand d_{hkl} , dem Beugungswinkel θ und der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung abhängig. (SPIEB et al. 2009)

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3)$$

mit n = Beugungsordnung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Pulverdiffraktometrie, ein Verfahren der Röntgendiffraktometrie zur Analyse polykristalliner Proben, angewendet. Vordergründiges Ziel war die eindeutige Identifizierung von Kassiterit.

Bei der Pulverdiffraktometrie wird monochromatische Strahlung ($\lambda = \text{konst.}$) auf einen Polykristall (Pulver) geleitet. Somit können nur aus bestimmten Kombinationen von θ und d_{hkl} Reflexe resultieren. Bei der Pulverdiffraktometrie liegen viele Kristallite möglichst regellos orientiert vor, wodurch immer eine bestimmte Kristallanzahl so liegt, dass an einer bestimmten Netzebenenschar kohärente Beugung auftritt. Durch ein Rotieren der Probe kann die Lagestatistik zudem verbessert werden. Voraussetzung für die Pulverdiffraktometrie ist eine ausreichende Probenmenge und Zerkleinerung (1-10 μm), sowie Homogenisierung der zu analysierenden Substanz. Bei unzureichendem Vermahlen können Textureffekte die Schärfe der Beugungsmuster beeinträchtigen. Zu feine Pulver mit Partikelgrößen $< 0,2 \mu\text{m}$ führen hingegen zu Linienverbreiterungen. Die Reflexbreite kann somit zur Abschätzung der Korngröße herangezogen werden (wenn $d < 100 \text{ nm}$, Scherrer-Gleichung). (ALLMANN 2003)

Die häufig eingesetzte Messung in Transmission (Debye-Scherrer-Anordnung), die auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen verwendet wurde, ist schematisch in Abbildung 3-5 dargestellt. Die Probe wird dabei in der Regel in eine dünne Glaskapillare gegeben oder zwischen zwei dünnen Folien in einem Probenhalter befestigt. Aufgrund der geringen benötigten Probenmengen wird die Debye-Scherrer-Anordnung beispielsweise in

der Mineralogie, Forensik und für Werkstoffentwicklungen eingesetzt. Eine qualitative Phasenanalyse sowie eine grobe Abschätzung der Gefügeausbildung und ein Nachweis der Kristallinität können bereits mit wenigen Körnern erfolgen. (SPIEB et al. 2009)

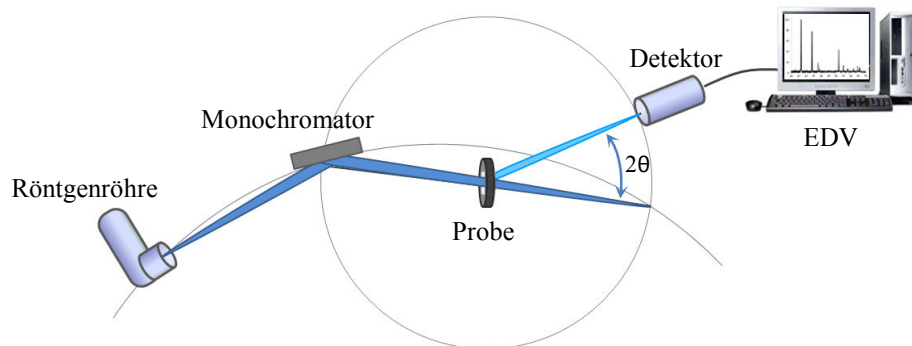


Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Anordnung für die Pulverdiffraktometrie im Transmissions-Modus, nach (FIX 2004; SPIEB et al. 2009).

Bei Messungen in Transmission kann insbesondere die Analyse von eisenhaltigen Proben (z.B. Eisenerze oder Erze mit eisenhaltigen Verwachsungen) zu Problemen führen. Grund ist die Anregung des Eisens zur Röntgenfluoreszenz durch die in der Regel genutzte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (STUCKI et al. 1987; FIX 2004). Alternativ kann die Messung im Reflexionsmodus (Bragg-Brentano-Anordnung) durchgeführt werden, was jedoch größere Probenmengen erfordert.

3.4 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Massenspektrometrie (MS) ist ein Verfahren, bei dem Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt werden. Auf diese Weise lassen sich sowohl Strukturen organischer Verbindungen untersuchen, als auch anorganische Elemente bestimmen. Die anorganische Massenspektrometrie findet Anwendung bei der Analyse gasförmiger, flüssiger und fester Proben und ist auf Gebieten wie der Geologie, Mineralogie, Umweltanalytik, Medizin und auch der Archäometrie eine etablierte, häufig eingesetzte Methode (HOLLAND & TANNER 2003).

Der Grundaufbau eines Massenspektrometers setzt sich zusammen aus einem Einlasssystem, einer Ionisierungsquelle, dem *Interface*, einem Massenanalysator und dem Detektor (beide in einem Vakuumsystem), sowie einer elektronischen Datenverarbeitung. Abhängig von der zu analysierenden Probe sowie der Problemstellung werden unterschiedliche Anforderungen an das Messsystem gestellt und dementsprechend unterschiedliche Ausfertigungen und Kopplungssysteme eingesetzt. Nachfolgend werden daher insbesondere die für diese Arbeit eingesetzten Geräteausführungen näher betrachtet.

Im Einlasssystem werden kleine Probenmengen in ein Trägergas eingebracht. Bei flüssigen Proben werden meist Zerstäuber (z.B. Meinhard-Zerstäuber) und Sprühkammern eingesetzt. So wird ein feines Aerosol in die Ionenquelle transportiert. Bei Feststoffen kann eine direkte Beprobung durch einen Laser erfolgen. Das ablatierte Material wird dann ebenfalls durch ein Trägergas zur Ionisierungseinheit geleitet. Die Laserablation wird in Kapitel 3.4.3 näher erläutert.

Bei der Ionisierungsquelle handelt es sich bei der ICP-MS um ein induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: *inductively coupled plasma*, ICP). Als Plasma wird ein ionisiertes Gas definiert, das man auch als den „vierten“ Aggregatzustand bezeichnet. Eine Plasmafackel besteht aus drei konzentrischen Quarzrohren, um die eine Hochfrequenzspule gelegt ist (Abbildung 3-6 links). Die Zündung des Plasmas erfolgt durch einen Teslafunken, der die Anfangsionisierung des Plasmagases bewirkt. Durch die Wechselwirkung mit dem fluktuierenden Magnetfeld der Induktionsspule nehmen die entstehenden Ionen und Elektronen Energie auf und erzeugen weitere Elektronen, Ionen und metastabile Plasmagasatome, wodurch ein Plasma mit hoher Elektronendichte und Temperaturen bis zu 10.000 K generiert wird. Gelangt die Probe in das Plasma, wird das Lösungsmittel verdampft und die Probenbestandteile atomisiert und teilweise ionisiert. Die Ionisierung der Probe erfolgt durch inelastische Stöße mit den metastabilen Plasmagasatomen, Plasmagasationen sowie Elektronen,

die höhere kinetische Energien aufweisen. Da die erste Ionisierungsenergie für die meisten Elemente unterhalb der des Argons liegt, wird in der Regel Argon als Träger- und Plasmagas eingesetzt. Dadurch wird eine über 50 %ige Ionisierungsausbeute erzielt und es werden überwiegend einfach positiv geladene Ionen erzeugt.

Zwischen der Ionenquelle (Atmosphärendruck) und dem Massenanalysator (Hochvakuum) besteht eine große Druckdifferenz. Für einen stabilen Übergang zwischen diesen Druckbereichen und die Extraktion der Ionen aus der Ionisierungsquelle wird ein *Interface* aus metallischen *Cones* eingesetzt (Abbildung 3-6 rechts). Die beispielsweise aus Nickel bestehenden *Cones* müssen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Der *Sampler-Cone* wird mit seiner Öffnung ($\varnothing < 1 \text{ mm}$) in der Spitze des Plasmas platziert. Durch die bestehende Druckdifferenz strömen die Teilchen durch die kleine Öffnung auf den *Skimmer-Cone* und weiter durch eine Ionenoptik in den Massenanalysator. Damit ausschließlich die Ionen die Analysatoreinheit erreichen, werden diese durch Ionenlinsen abgelenkt, während Neutralteilchen und Photonen auf ihrer Flugbahn bleiben und durch eine Stopblende abgefangen werden.

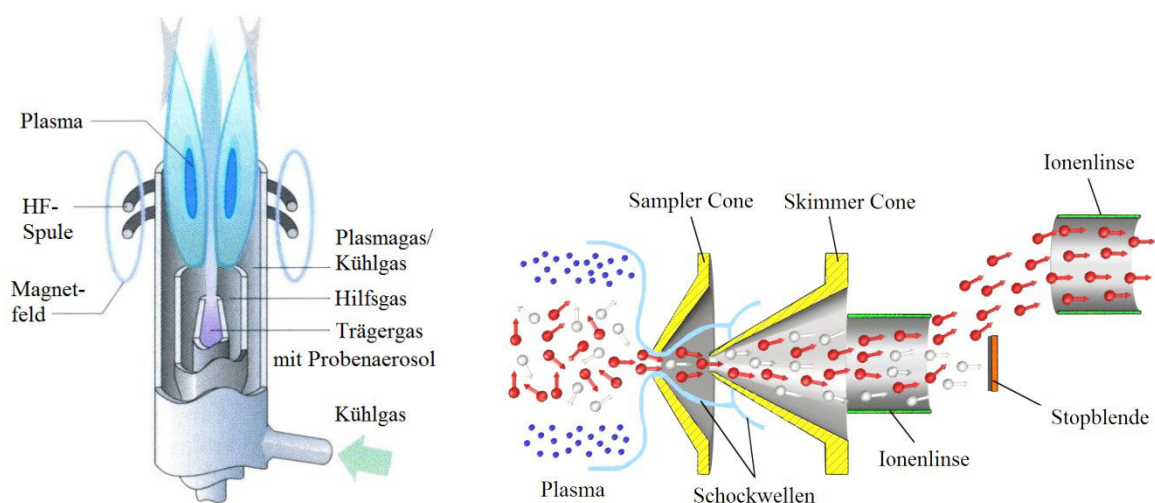


Abbildung 3-6 Schematische Darstellung von Plasmafackel (links) und Interface (rechts) nach (SCHWEDT 2008; LEHMANN 2011).

Das Einsatzgebiet und die Probenvielfalt eines Massenspektrometers werden in erster Linie durch die, hauptsächlich vom Massenfilter (z.B. Quadrupol, Sektorfeld) abhängige, erreichbare Auflösung bestimmt. Die Auflösung R ist definiert als Verhältnis zwischen einer Masse m und der Massendifferenz Δm , bezogen auf eine benachbarte Masse, die gerade noch von der Masse m unterschieden werden kann ($R = m/\Delta m$).

Zur Umwandlung des Ionenstroms in elektrische Signale werden unterschiedliche Detektoren wie Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und Faraday-Cups eingesetzt. Die verschiedenen Detektortypen unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Empfindlichkeit bzw. dem Ansprechverhalten auf unterschiedlich große Ionenströme, ihrer Robustheit und Zeitkonstanz des Messsignals. Ein wichtiges Kriterium ist zudem die Möglichkeit zur sequenziellen oder simultanen Detektion verschiedener Isotope.

Nachfolgend werden die Besonderheiten der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Massenanalysatoren und Detektoren, sowie die Kopplung mit Laserablation zur Beprobung näher betrachtet.

3.4.1 Quadrupol-Massenspektrometrie

Für die Erstellung von Elutionsprofilen für die Säulenaufreinigung Sn-haltiger Probelösungen sowie die qualitative Analyse einiger Kassiteritproben wurde in der vorliegende Arbeit ein Quadrupol-Massenspektrometer (ICP-QMS) eingesetzt.

Mit Quadrupol-Massenspektrometern können Auflösungen bis zu $R = 1000$ erreicht werden, die für die anorganische Elementanalytik in der Regel ausreichend sind. Der Quadrupol ist aus vier Metallstäben (ca. 6 x 15 mm) aufgebaut, an denen eine hochfrequente Gleichspannung angelegt wird. Dabei besitzen die diagonal liegenden Stäbe die gleiche Ladung (Abbildung 3-7). Durch eine hochfrequente Wechselfspannung, die die Gleichspannung überlagert, werden die Ionen auf spiralförmige Bahnen gelenkt, die jeweils nur für ein bestimmtes Masse-Ladungs-Verhältnis stabil sind. Somit kann durch Variation der angelegten Frequenz der komplette Massenbereich sequenziell betrachtet werden. Dem relativ geringen Auflösungsvermögen stehen die Robustheit, Kompaktheit und geringe Kosten gegenüber, wodurch Quadrupol-Systeme die in der Massenspektrometrie am häufigsten eingesetzten Massenfilter sind. (SKOOG & LEARY 1996; CAMMANN 2010; BATEY 2014)

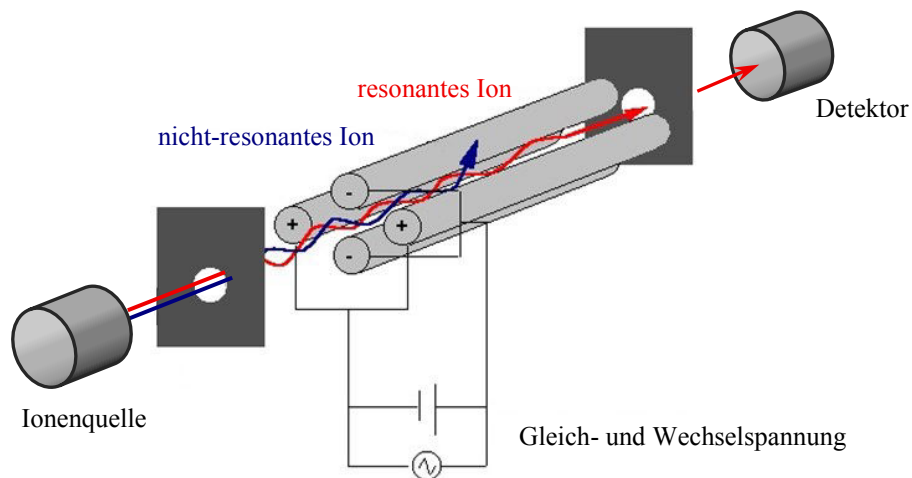


Abbildung 3-7 Darstellung stabiler und instabiler Ionenbahnen in einem Quadrupol, nach (TISSUE 2000).

Als Detektor wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eingesetzt. Hier werden durch den Ionenstrahl Elektronen aus der ersten Dynode herausgeschlagen und durch Anlegen einer Spannung in Richtung weiterer Dynoden beschleunigt. Bei jedem weiteren Aufprall auf Dynoden werden weitere Elektronen herausgeschlagen, wodurch eine Elektronenlawine entsteht. Bei geringen Signalintensitäten wird das Signal am Ende der Dynodenkaskade detektiert (Pulse-Count-Modus). Bei höheren Intensitäten wird das Signal zum Schutz des Detektors bereits nach etwa der Hälfte des Detektors abgegriffen (Analog-Modus).

3.4.2 Doppelfokussierende Massenspektrometrie mit Multikollektor

Für die Messung der Sn-Isotopenverhältnisse werden spezielle Anforderungen an das Analysegerät, insbesondere den Massenanalysator und den Detektor gestellt. Für präzise Messungen von Isotopenverhältnissen sind insbesondere Massenanalysatoren mit hoher Auflösung sowie eine simultane Detektion der betrachteten Isotope relevant.

Als Massenfilter wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät ein hochauflösendes, doppelfokussierendes Sektorfeldsystem aus einem elektrostatischen Analysator (ESA) und einem Magnetfeld in Nier-Johnson-Geometrie eingesetzt (Abbildung 3-8).

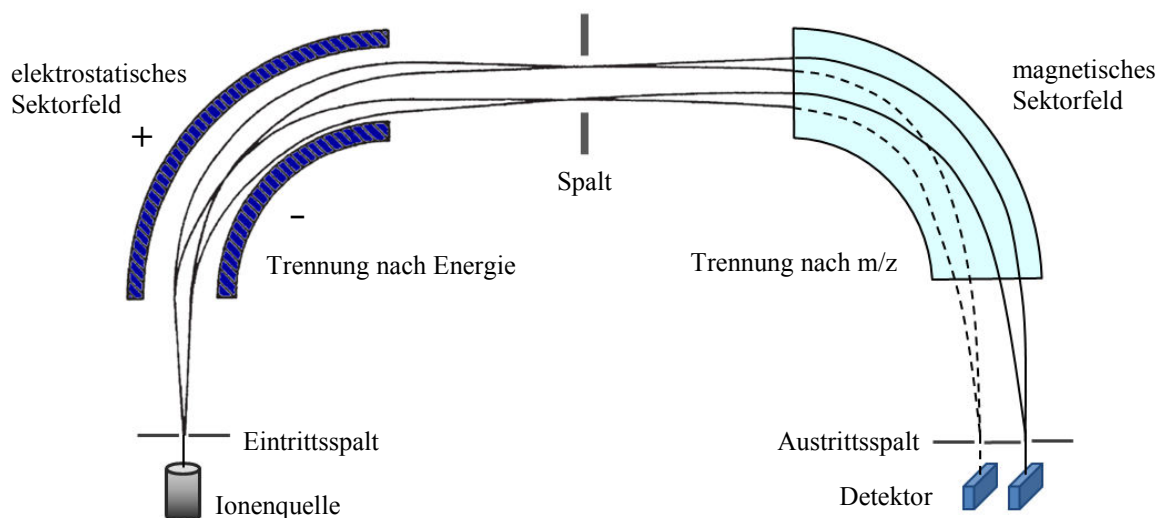


Abbildung 3-8 Vereinfachte Darstellung eines doppelfokussierenden Sektorfelds in Nier-Johnson-Geometrie, exemplarisch für Ionen mit zwei Energien und zwei Massen, nach (SKOOG & LEARY 1996).

Nach einer ersten Fokussierung nach der Energie im elektrischen Feld des ESA werden die Ionen im darauf folgenden Magneten in Abhängigkeit ihrer Masse auf unterschiedliche Flugbahnen gelenkt. So können Energie- und Richtungsunterschiede in einer Ionenpopulation minimiert werden.

Doppelt fokussierende Massenspektrometer können Auflösungen von $R > 100.000$ erreichen. Dieser sehr hohen Auflösung stehen hohe Kosten und die limitierte simultane Messung von wenigen Isotopen bei der Verwendung eines Multikollektors entgegen.

Bei dem hier eingesetzten Multikollektor handelt es sich um ein System aus 9 Faraday-Cups, die manuell positioniert werden können (Abbildung 3-9). Dieses Multikollektorsystem ermöglicht die simultane Detektion der zu analysierenden Isotope. Ein Faraday-Detektor ist ein

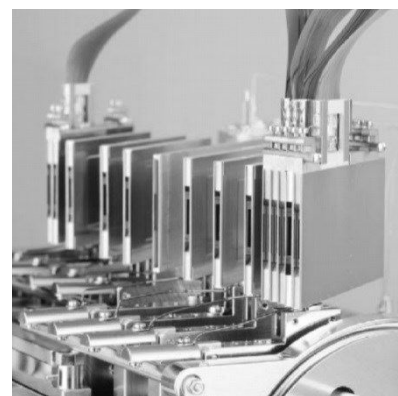


Abbildung 3-9 Anordnung von Faraday-Cups eines Thermo Scientific Neptune ICP-MS. An den beiden äußeren Cups befinden sich zusätzlich miniaturisierte SEV (VANHAECKE & DEGRYSE 2012).

Edelstahlbecher mit Kollektorelektrode, die über einen hohen Widerstand mit dem Erdpotential verbunden ist. Es werden Spannungsimpulse gemessen, die durch die Ladungsneutralisation der auf die Metallwand auftreffenden Ionen erzeugt werden. Der Spannungsabfall wird über einen hochohmigen Verstärker erhöht. Den geringen Kosten, einer langen Lebensdauer und dem großen Messbereich stehen eine geringe Empfindlichkeit und lange Ansprechzeit gegenüber. (SKOOG & LEARY 1996; JAKUBOWSKI et al. 1998)

Ein zusätzlicher Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) sowie verschiedene Verstärkerwiderstände des eingesetzten Gerätes ermöglichen simultane Analysen von Isotopen mit deutlich variierenden Häufigkeiten in unterschiedlichen Matrices. Mit dem eingesetzten Neptune-MS (Abbildung 3-10) können Auflösungen von bis zu $R = 11.000$ erreicht werden, wobei für die Messung stabiler Isotope i.d.R. Auflösungen von $R < 400$ verwendet werden.

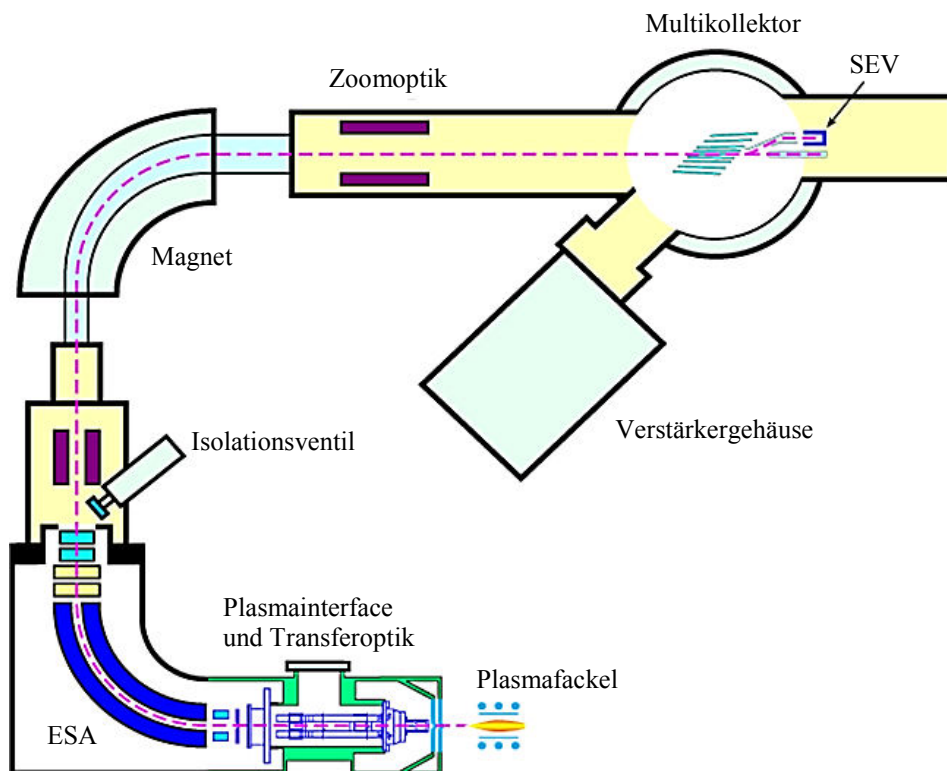


Abbildung 3-10 Schematischer Aufbau eines doppelfokussierenden Multikollektor ICP-MS (Thermo-Finnigan Neptune), nach (HORN 2014).

3.4.3 Kopplung mit Laserablation

Bei der Untersuchung archäologischer Funde und Kunstgegenstände hat der Schutz der Objekte stets oberste Priorität. In Kombination mit der Massenspektrometrie kommen hier daher Lasersysteme für die Probenahme zum Einsatz. So wird die Entnahme von winzigen, mit bloßem Auge kaum sichtbaren, Probemengen ermöglicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Lasersysteme in Kopplung mit unterschiedlichen Massenspektrometern für die qualitative Analyse von Erzen sowie zur Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen in Erzen und Metallen eingesetzt.

Die erste Publikation zur Kopplung von Laserablation als Beprobungssystem und einem Massenspektrometer als Analysatoreinheit wurde 1985 von Gray veröffentlicht (GRAY 1985). Die Laserablation bietet die Möglichkeit einer minimal-invasiven Beprobung unterschiedlichster Probenarten. Laserspotdurchmesser im ein- bis dreistelligen μm -Bereich ermöglichen einen orts aufgelösten Informationsgewinn mit Probenmengen im ng-Bereich. Laser werden daher zunehmend in der Medizin, beispielsweise für die Charakterisierung von Implantatmaterialien und Bioimaging von Organen, eingesetzt (LUM et al. 2016; ZHANG et al. 2016; SHARIATGORJI et al. 2016; HACHMÖLLER et al. 2016; VANO HERRERA 2015; BECKER et al. 2014). Weiterhin wird die Laserablation beispielsweise zur Charakterisierung von Referenzmaterialien (SCHWARTZE 2013; DREYER 2016; PIAZOLO et al. 2017) verwendet. Häufigen Einsatz findet sie zudem in den Geowissenschaften zur Analyse von Elementgehalten und Isotopenverhältnissen (STEINHOEFEL et al. 2009; OESER et al. 2015; SCHUTH et al. 2017), um nur einige Anwendungsfelder zu nennen.

Vielfältige Anwendung findet die Laserablation-Messenspektrometrie zudem in der Archäometrie, insbesondere zur minimal-invasiven Beprobung wertvoller Objekte (DUSSUBIEUX et al. 2016; RESANO et al. 2010; GIUSSANI et al. 2009). Durch den Einsatz spezieller Laserkammern mit offenem bzw. flexiblem Kammerboden können durch Positionieren der Kammer auf der Objektoberfläche auch größere Gegenstände minimal-invasiv beprobt werden (DEVOS et al. 1999; WAGNER & JĘDRAL 2011; TABERSKY et al. 2013). Portable Lasersysteme und die Adsorption des ablatierten Probenmaterials auf Filtern mit späterer Analyse im Labor ermöglichen zudem die Beprobung schwer zu transportierender Objekte, beispielsweise direkt im Museum (GLAUS et al. 2013; GLAUS et al. 2012). Speziell Femtosekunden-Laser wurden in der Archäometrie bisher für die Analyse der Isotopenverhältnisse von Pb (BAO et al. 2016) und Os (JANSEN et al. 2016) sowie zur Untersuchung von Spurenelementfingerabdrücken (BROSTOFF et al. 2009) eingesetzt.

Die Laserablation bietet weiterhin den Vorteil, dass die für die Flüssiganalytik häufig

zeitaufwendigen Probenvorbereitungen wie Aufschlüsse und Aufreinigungsprozesse entfallen. So gewinnt die Laserablation für zeitsparende und ortsauflösende Analysen, insbesondere in Kopplung mit der Massenspektrometrie, zunehmend an Bedeutung. Der schematische Aufbau eines solchen Kopplungssystems im Laboraufbau ist in Abbildung 3-11 dargestellt.

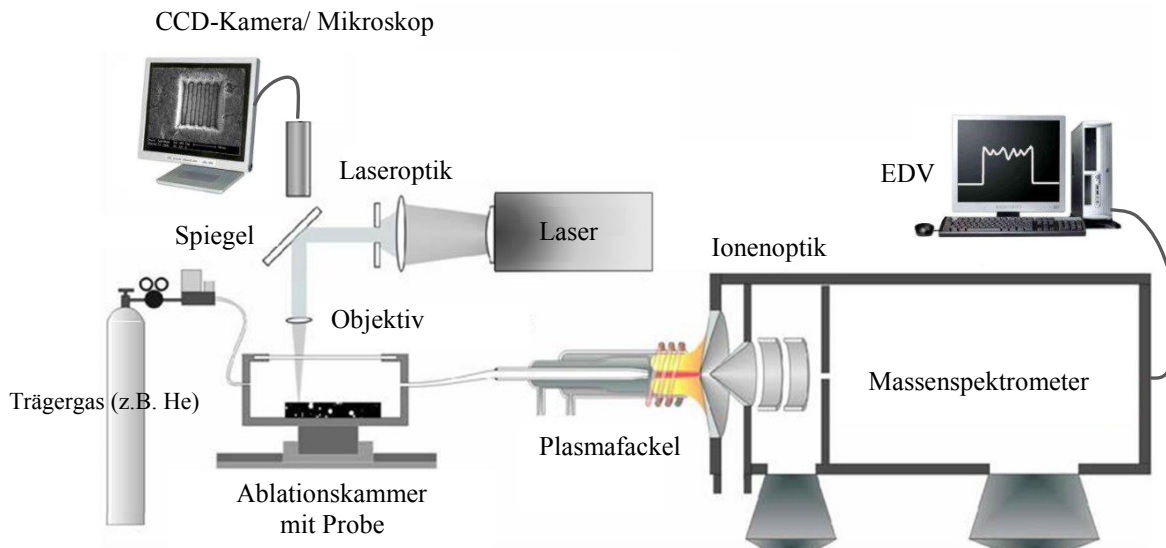


Abbildung 3-11 Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS, nach (THIELEKE 2017; LEHMANN 2011).

Als Trärgas wird in der Laserablation häufig Helium eingesetzt. Die Verwendung von Helium ist zwar kostenintensiver, bietet aber beispielsweise den Vorteil, dass vom Helium aufgrund seiner niedrigeren Dichte in der Probenkammer ein größeres Volumen durchströmt werden kann. Dadurch erhöht sich die, die Auswerteeinheit erreichende, Menge an ablatiertem Material, wodurch höhere Signalintensitäten erzielt werden. Weiterhin werden bei der Laserablation in He kleinere Partikel generiert als beispielsweise mit Ar oder Ne (HORN & GÜNTHER 2003).

Ein kohärenter und intensiver Laserstrahl resultiert aus der Erzeugung von Lichtstrahlen identischer Polarisierung, Richtung, Phase und Frequenz. Der vereinfachte Aufbau der wesentlichen Komponenten eines Lasers (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) ist schematisch in Abbildung 3-12 dargestellt. Dem aktiven Lasermedium (in Resonatorraum) wird von einer Pumpquelle Energie zugeführt (z.B. optisches Pumpen durch Blitzlampe). Im aktiven Medium findet der wesentliche Prozess zur Erzeugung von Laserstrahlung, die stimulierte Emission, statt. Hierbei werden angeregte Elektronen durch ein von außen kommendes Photon zur Relaxation auf ein niedrigeres Energieniveau angeregt. Dabei wird ein weiteres kohärentes Photon ausgesendet, dessen Wellenlänge und Richtung der des eingestrahlteten Photons entsprechen. Die eingestrahlte Lichtwelle wird verstärkt.

Dieser Prozess der stimulierten Emission ist möglich, wenn sich mehr Elektronen auf einem höheren Energieniveau befinden, als auf einem niedrigeren (Besetzungsinversion). Der erzeugte Laserstrahl wird im Resonator verstärkt und verlässt diesen durch einen teildurchlässigen Spiegel. (EICHLER & EICHLER 2015; KNEUBÜHL & SIGRIST 2005)

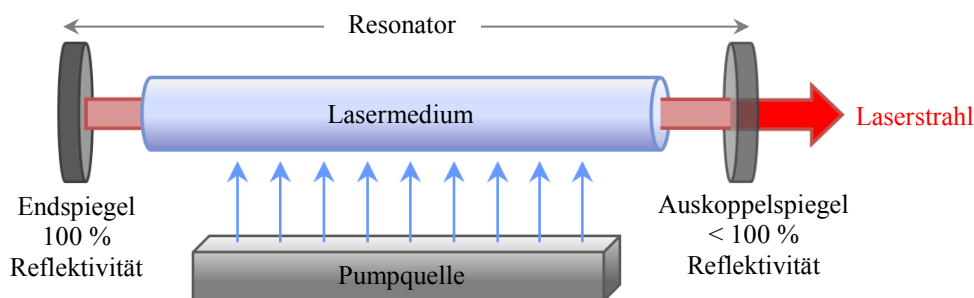


Abbildung 3-12 Schematische Funktionsweise eines Lasers, nach (EICHLER & EICHLER 2015).

Es gibt unterschiedliche Lasertypen, wie z.B. Festkörperlaser oder Gaslaser. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Lasersysteme eingesetzt, beides Festkörperlaser. Als aktives Medium fungieren bei Festkörperlaser Kristall- oder Glasstäbe, die durch optisches Pumpen mit Lampen, anderen Lasern oder Halbleiterlaserdioden angeregt werden. Das Wirtsmaterial (Kristall oder Glas) muss gute optische, thermische und mechanische Eigenschaften besitzen und wird mit lichtemittierenden Ionen wie Ti, Cr, Co oder Nd dotiert. Für Glasstäbe werden Silikate oder Phosphate verwendet, für Kristalle werden Oxide und Fluoride eingesetzt. Beispiele für verwendete Oxide sind Granate, insbesondere $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Aluminium Granat, YAG), und Saphir. Weiterhin werden Wolframate und Vanadate, z.B. YVO_4 , verwendet. Bei den Fluoriden sind besonders CaF_2 und YLiF_4 (YLF) zu nennen. (EICHLER & EICHLER 2015)

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Festkörperlaser handelt es sich um einen Nd-YAG-Laser (in Kopplung mit einem Quadrupol-MS) und um einen Ti-Saphir-Laser + Nd:YLF (in Kopplung mit einem doppelfokussierenden MC-MS für die Isotopenverhältnismessungen). Da die Isotopenmessungen mit dem für die Erzeugung von ultrakurzen Pulsen im Femtosekundenbereich (fs, 10^{-15} s) genutzten Ti-Saphir-Laser den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden, wird das hier eingesetzte Lasersystem nachfolgend näher erläutert.

Es wurde ein hausintern konstruiertes Lasersystem aus einem Hurricane I Laserverstärker (Spectra Physics) mit Frequenzkonvertersystem und einem Up-XP Laserstage System (New Wave Research) eingesetzt (HORN & BLANCKENBURG 2007). Im Hurricane I wird ein Titan-Saphir Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) von einem kontinuierlich betriebenen Nd:YLF Laser, mit einer Leistung von 5 W und einer intern frequenzverdoppelten Wellenlänge von 532 nm, gepumpt.

Es werden Laserpulse mit Pulsdauern < 100 fs generiert. Diese weisen eine Pulsfrequenz von 40 kHz und Energien von wenigen nJ auf. Die Wellenlänge ist von 775-785 nm einstellbar. Dieser Laserpuls wird in einen regenerativen Verstärker eingespeist. Dieser besteht erneut aus

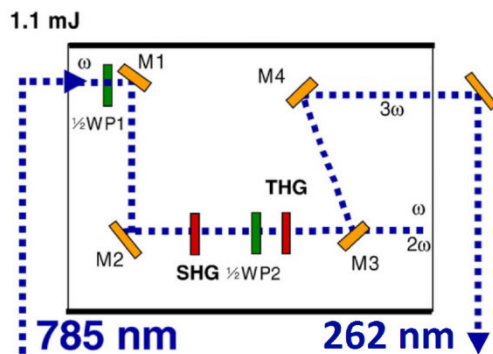


Abbildung 3-13 Schematischer Aufbau zur Frequenzverdreifachung des fs-Laserpulses. ω = Frequenz, $\frac{1}{2}$ WP# = $\lambda/2$ -Plättchen (engl. half-wave plate), M# = Spiegel (engl. mirror), SHG = Frequenzverdopplung (engl. second harmonic generation), THG = Frequenzverdreifachung (engl. third harmonic generation), nach (HORN & BLANCKENBURG 2007).

einem Ti:Al₂O₃-Kristall, der von einem zweiten intern frequenzverdoppeltem Nd:YLF Laser mit 10 W Leistung gepumpt wird. In diesem Verstärker durchläuft er mehrfach ein Lasermedium, wird dabei wiederholt verstärkt und wird schließlich aus der Verstärkerschleife wieder ausgekoppelt. Es entsteht ein Laserpuls mit einer Pulsdauer von 100 fs, einer Wellenlänge von 785 nm und einer Energie von 1,0-1,1 mJ/Puls. Abschließend erfolgt eine Frequenzverdreifachung durch ein Spiegelsystem zur Strahlumleitung, $\lambda/2$ -Plättchen zur Drehung der Polarisation und BBO-Kristallen (Barium Betaborat). Der

schematische Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 3-13 dargestellt. Der so erzeugte 262 nm Laserpuls, mit einer Pulsweite von ca. 200 fs und einer Pulsenergie von ca. 0,01 mJ, wird durch ein System aus Spiegeln in Richtung Probe geleitet und schließlich durch eine Linse (die einzige im gesamten Aufbau) auf einen Fokuspunkt knapp unterhalb der Probenoberfläche fokussiert. Mit dem fokussierten Laserstrahl (Spotdurchmesser i.d.R. im μm -Bereich) wird eine im ng-Bereich liegende Probenmenge verdampft. Bei diesem, als Laserablation bezeichnetem Prozess, werden große Teile der vom Laser eingestrahnten Energie vom Probenmaterial absorbiert und es entsteht ein Plasma.

Je nach Pulslänge des Laserstrahls kann es durch thermische Effekte zu Aufschmelzprozessen der Probe kommen, die Isotopenfraktionierungen hervorrufen können. Dies kann durch den Einsatz von Ultrakurzpulslasern verhindert werden, was einen der wesentlichen Vorteile von fs-Lasern darstellt (Abbildung 3-14). Wie die Namen schon sagen ist die Energieübertragungszeit beim fs-Laser geringer, wodurch ein Aufschmelzen der Probe um den Laserstrahl herum, wie es beim ns-Laser auftritt, verhindert wird. Für die Messung von Isotopenverhältnissen ist dies relevant, da das Aufschmelzen der Probe zu Isotopenfraktionierungseffekten führt, die die Richtigkeit der gemessenen Isotopenverhältnisse beeinflussen.

Weiterhin generieren fs-Laser stabilere Signale, die weniger von *Spikes* gestört sind, als beim ns-Laser. Zudem ist durch die höhere Bestrahlungsdichte beim Einsatz von fs-Lasern der Einfluss von Matrixeffekten geringer, als beispielsweise bei ns-Lasern (ZHANG et al. 2013;

GONZÁLEZ et al. 2004; POITRASSON et al. 2003).

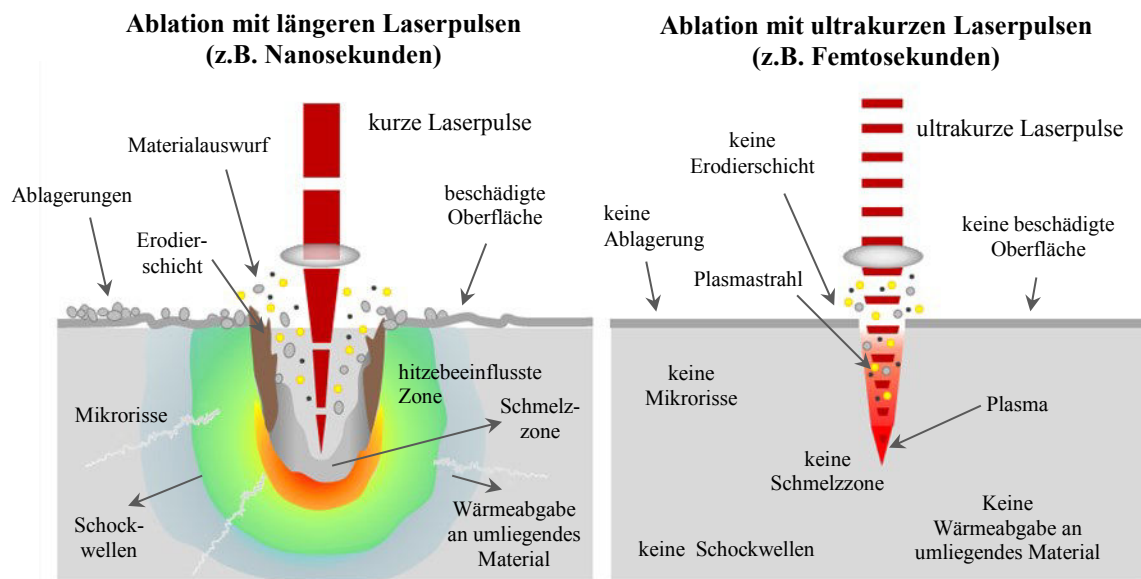


Abbildung 3-14 Effekte bei der Laserablation mit ultrakurzen Pulsen im Vergleich zu längeren Laserpulsen, nach (HYPSH & SHANNON 2014). • Ionen, · Elektronen, ◦ Partikel

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist zudem die Wellenlänge des Laserstrahls, die beispielsweise die Kratergeometrie und Partikelgrößenverteilung beeinflusst.

Vorteilhaft ist die Verwendung von Lasern im kurzwelligen UV-Bereich, in dem eine stärkere Absorption der auf die Probe auftreffenden Quanten stattfindet, wodurch ein feineres Aerosol entsteht. Durch die vollständige Ionisierung kleiner Partikel und Agglomerate im ICP können Fraktionierungseffekte verringert werden (DIWAKAR et al. 2013). Die Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Wellenlänge konnte bisher für ns-Laser belegt werden (GUILLONG et al. 2003; HORN et al. 2001). Eine kürzere Wellenlänge ermöglicht somit einen gleichmäßigeren Ablationsprozess mit geringeren Matrixeinflüssen und Fraktionierungseffekten. Kleinere Partikelgrößen können zudem durch längere Ablationszeiten oder größeren Spotdurchmessern erreicht werden. Die Wellenlänge hat ebenfalls Einfluss auf die Kratermorphologie (HATTENDORF & GÜNTHER 2014). Beispielsweise wird für transparente Materialien die Morphologie der Laserkrater durch den Einsatz von kürzeren Wellenlängen (193, 213 nm) deutlich optimiert (HORN et al. 2003; E. JEFFRIES et al. 1998).

Den genannten Vorteilen von UV-fs-Lasern (keine Fraktionierung, kein Schmelzen der Probe, keine Matrixeffekte) stehen technisch aufwändige Gerätekonstruktionen und die damit verbundenen hohe Kosten gegenüber.

3.4.4 Interferenzen und Massendiskriminierung

Häufige Probleme treten in der Massenspektrometrie durch verschiedene Arten von Interferenzen auf, welche die Richtigkeit der Analyse beeinflussen. Besonders relevant sind isobare und polyatomare Interferenzen. Isobare Interferenzen entstehen, wenn ein Isotop des Analyten und ein Isotop eines anderen Elements das gleiche bzw. ein ähnliches m/z -Verhältnis aufweisen. Bei Elementen mit mehreren Isotopen kann dies meist überprüft und korrigiert bzw. durch die Auswahl eines geeigneten Isotops vermieden werden. Durch das Analytsignal überlagernde Signale von Molekülonen, die mit Gas-, Lösemittel- oder Matrixbestandteilen gebildet werden können (z.B. in Verbindung mit Ar, Cl oder N), treten zudem polyatomare Interferenzen auf. Diese können beispielsweise durch den Einsatz von Kollisions- oder Reaktionszellen verringert werden. Weitere Interferenzen können durch mehrfach geladene Ionen und Oxidbildung auftreten. Dikationen werden besonders leicht von Elementen mit niedrigen zweiten Ionisierungsenergien gebildet und interferieren durch ihr halbiertes m/z -Verhältnis mit deutlich leichteren Analyten. Dieser Effekt kann durch eine Optimierung der ICP-MS-Parameter minimiert werden. Speziell für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen relevante Interferenzen werden in Kapitel 6.4 näher erläutert. Die Verwendung von höher auflösenden Massenspektrometern kann den Einfluss von Interferenzen verringern, da die Signale des Analyten und der überlagerten Interferenzen besser getrennt werden können.

Weiterhin können Matrixeffekte die Richtigkeit der ICP-MS-Analysen beeinflussen (AGATEMOR & BEAUCHEMIN 2011). Dazu zählen Effekte, die durch Matrixbestandteile hervorgerufen werden und Signalverringerungen oder Signalerhöhungen oder Signaldrift zur Folge haben. Beispielsweise durch die Ablagerung von Salzen an den *Cones* und der Probenzuführung, Prozesse im Plasma oder Fraktionierungseffekte.

Bei der ICP-MS kommt es zur Massendiskriminierung, auch „*mass bias*“ genannt, die bei Isotopenverhältnismessungen zu Abweichungen vom tatsächlichen Wert führt (PONZEVERA et al. 2006; ANDRÉN et al. 2004). Die genauen Vorgänge dieses Phänomens sind bisher nicht vollständig geklärt. Vermutete Ursachen sind Effekte der Überschallbeschleunigung der Ionen beim Durchtritt durch das Interface (engl.: „*nozzle effect*“) und Raumladungseffekte (engl.: „*space charge effect*“). Die Überschallbeschleunigung der Ionen beim Durchtritt durch den *Sampler Cone* bewirkt die Massendiskriminierung leichterer Isotope aufgrund ihrer niedrigeren kinetischen Energie. Zusätzlich tritt zwischen gleich geladenen und gleich schnellen Ionen im Ionenstrahl eine Coulomb-Abstoßung auf. Dies führt zur verstärkten Ablenkung leichterer Isotope und zum bevorzugten Durchtritt schwererer Ionen durch das Interface.

Beide Effekte bewirken somit die Anreicherung schwererer Isotope, was die Richtigkeit der gemessenen Isotopenverhältnisse beeinflusst. Diese Massendiskriminierung muss korrigiert werden, wofür in der Vergangenheit unterschiedliche Methoden und Korrekturmodelle entwickelt wurden (VANHAECKE & DEGRYSE 2012). In der Regel wird dafür ein Referenzmaterial mit einer dem Analyten ähnlichen Masse und bekanntem Isotopenverhältnis simultan mitgemessen. Im Falle der Sn-Isotopie erfolgt die Korrektur durch Sb über das exponentielle Gesetz nach Russell (RUSSELL et al. 1987), worauf in Kapitel 6.1 noch näher eingegangen wird.

4

Probenpräparation

Nachfolgend werden die Probenpräparationen für die Charakterisierung von Erzen mittels μ -RFA, XRD und REM-EDX sowie für die anschließenden Sn-Isotopenverhältnismessungen an Erzen und Metallen erläutert. Betrachtet wird die Probenvorbereitung für Flüssiganalysen und festkörperspektroskopische Methoden. Für eine bessere Nachvollziehbarkeit werden mögliche Isotopenfraktionierungseffekte bei der Reduktion von Kassiterit mit Kaliumcyanid (KCN) sowie der Aufreinigung Sn-haltiger Probelösungen mittels Festphasenextraktion direkt in den jeweiligen Kapiteln diskutiert. Nähere Informationen zu den Messparametern und der Durchführung der Isotopenverhältnismessungen sind in Kapitel 6 zu finden.

4.1 Probenauswahl und Probenahme

Kassiterit

Die untersuchten Kassiteritproben wurden unter anderem vom Naturhistorischen Museum Wien und dem Ruhr Museum Essen zur Verfügung gestellt. Eine Übersichtstabelle mit allen untersuchten Erzproben ist in Anhang VII – Übersicht Kassiteritproben zu finden. Die Entnahme von Proben wurde jeweils von den Leihgebern durchgeführt.

Anschließend wurden von den zur Verfügung gestellten Proben entsprechende Mengen für die Lasermessungen bzw. Reduktionsversuche entnommen. Der Kassiterit war je nach Probe mehr oder weniger stark mit anderen Mineralien verwachsen. Es wurde daher versucht den Kassiterit für die weitere Probenvorbereitung, insbesondere für die Lasermessungen, möglichst von weiteren Fremdbestandteilen zu separieren. Dies erfolgte mit Hilfe von Lupe, Skalpell und Pinzette. Bei größeren Kassiteriten wurden mit einer Zange Proben abgezackt. Die weitere Beprobung für die Isotopenverhältnismessungen erfolgte mittels Laserablation. Da die Durchmesser der Laserspiralen maximal 250 μm betragen (vergl. Kapitel 6.1.2), waren kleine Kassiteritkörner von einigen Millimetern Größe für die Lasermessungen ausreichend.

Zinn

Metallisches Zinn wurde im Rahmen der Erzreduktionen sowie der Gussexperimente mit der Zinngießerei Kreismeyer in Nürnberg untersucht. Da Zinn ein sehr weiches Metall ist, konnte die Beprobung einfach mittels Skalpell und Zange durchgeführt werden. Bei den Reduktionsexperimenten mit KCN und Holzkohle wurden Zinnkugeln erhalten, die mittels Skalpell halbiert worden sind (vergl. Kapitel 4.2.1 und 8.1). Für die festkörperspektroskopischen Isotopenverhältnismessungen erfolgte die weitere Beprobung mittels Laserablation. Die Beprobung der Gussstücke aus Zinn wird für eine bessere Anschaulichkeit der Probenahmestellen in Kapitel 8.2 näher erläutert.

Bronze

Im Rahmen der Gussexperimente, die mit der Bronzegießerei Rieke in Worpswede durchgeführt wurden, sind zwei Bronzelegierungen und ein Rotguss untersucht worden. Die Beprobung erfolgte mit Hilfe einer Handsäge für Metalle sowie einer Zange. Nach der Entnahme von Metallstücken mit der Handsäge wurden Reste vom Gips der Gussformen und Oxidschichten mit einer Schleif- und Poliermaschine entfernt (AutoMet 250TM, BUEHLER, P320). Anschließend wurden mit der Zange Metallstücke zur Vorbereitung für die Isotopenverhältnismessungen entnommen (vergl. Kapitel 4.2). Die Beprobung der Gussstücke wird für eine bessere Anschaulichkeit der Probenahmestellen in Kapitel 8.3 noch näher erläutert.

Nachfolgend sind schematische Übersichten aller weiteren Probenvorbereitungsschritte von Kassiterit sowie Zinn- und Bronze- und Bronzeproben für die Isotopenmessungen dargestellt (Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2). Die einzelnen Punkte zur jeweiligen Probenpräparation für Flüssigmessungen und Laserablation werden in den nachfolgenden Kapiteln im Detail erläutert.

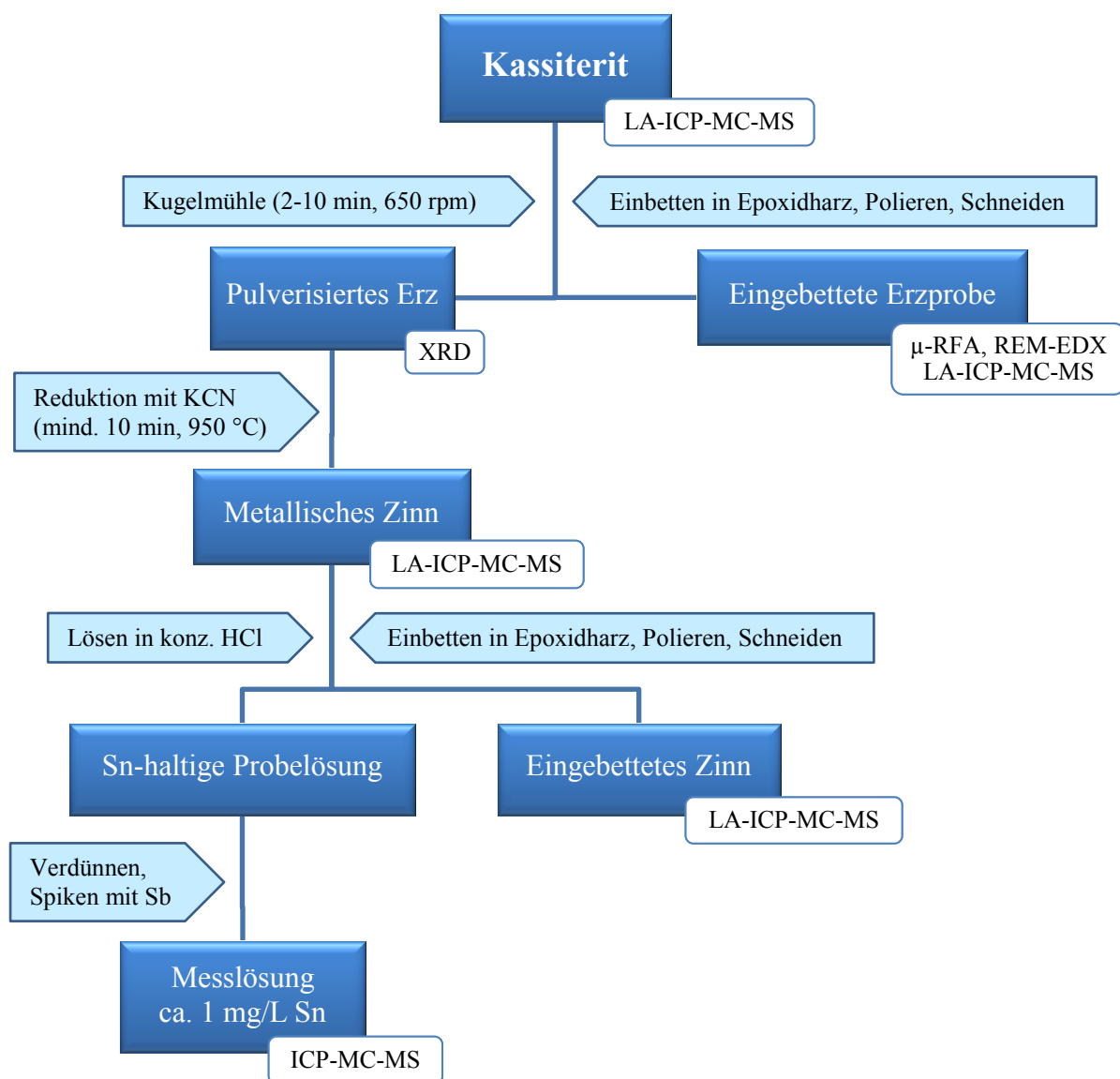


Abbildung 4-1 Schematische Übersicht über die Probenvorbereitung von Kassiterit für flüssiganalytische und festkörperspektroskopische Sn-Isotopenverhältnismessungen.

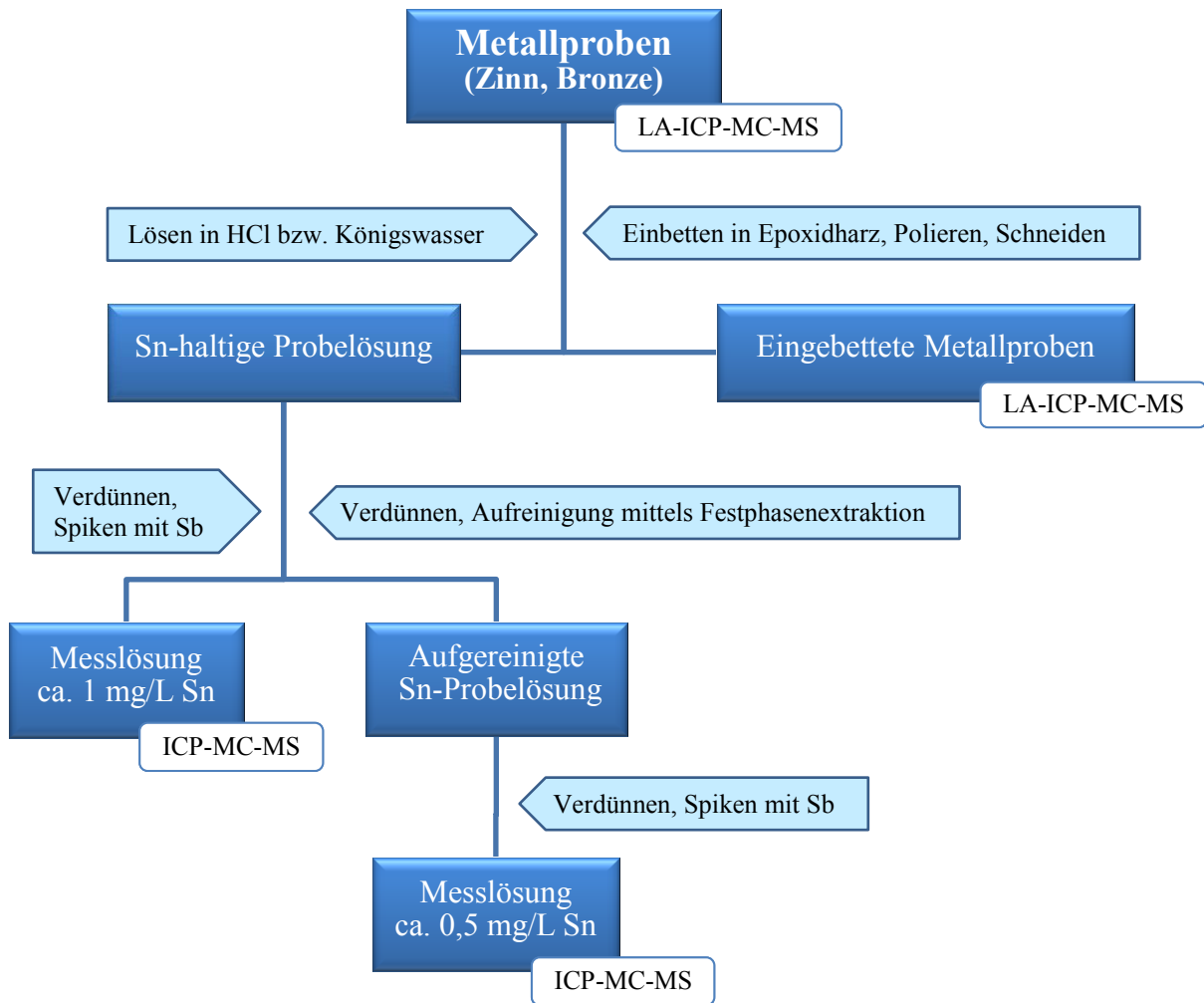


Abbildung 4-2 Schematische Übersicht über die Probenvorbereitung von Metallproben (Zinn, Bronze) für flüssiganalytische und festkörperspektroskopische Sn-Isotopenverhältnismessungen. Das dargestellte Schema kann auch für die Analyse der Sn-Isotopie von historischen Metallobjekten angewendet werden.

4.2 Probenvorbereitung für die Flüssiganalytik

Im Vergleich zur Probenvorbereitung für die Laserablation (vergl. Kapitel 4.3) ist jene für die flüssiganalytische Bestimmung der Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit und Metallproben mit einem größeren Zeitaufwand und mehreren Arbeitsschritten verbunden. Neben dem Aufschluss des Erzes, der in der Regel eine Reduktion zum Zinn und den anschließenden Lösevorgang beinhaltet, muss die Probenlösung ggf. mittels Festphasenextraktion aufgereinigt werden, um für die Isotopenmessungen störende Interferenzelemente aus der Zinnfraktion abzutrennen. Die Aufreinigung gelöster Metallproben wird in der Fachliteratur insbesondere bei Bronzeproben angewendet. Die einzelnen Arbeitsschritte werden in den beiden nachfolgenden Kapiteln ausführlich erläutert sowie wesentliche Einflussgrößen beleuchtet.

4.2.1 Reduktion von Kassiterit

Zinnstein gehört zu den schwerlöslichsten Metalloxiden ($\log_{10}K^0 = -64,39 \pm 0,32$ (RAI et al. 2011)) und ist durch einen Säureaufschluss daher nur unvollständig in Lösung zu bringen. Das Löseverhalten kann nur durch sehr zeitaufwändige mechanische Vorbehandlungen und Aufschlussprogramme verbessert werden (CILOGLU 1974). Für die flüssiganalytische Untersuchung der Sn-Isotopie wird der Zinnstein daher in der Regel zunächst zum Zinn reduziert, das anschließend in HCl vollständig gelöst werden kann.

Für die Reduktion werden in der Fachliteratur verschiedene Verfahren genannt. Im Zusammenhang mit Sn-Isotopenanalysen wurden bisher Reduktionsvarianten mit Kohlenstoff (CLAYTON et al. 2002), (NOWELL et al. 2002) und Kaliumcyanid (HAUSTEIN et al. 2010), (HAUSTEIN 2013) angewendet. Alternativ wurde ein in der Regel mehrtägiges Löseverfahren mit Iodwasserstoffsäure eingesetzt (YAMAZAKI et al. 2013).

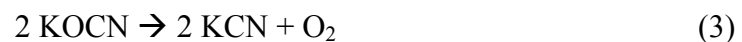
Für den Vergleich von Flüssiganalytik und Laserablation in dieser Arbeit wurde zunächst unabhängig von historischen Reduktionsprozessen ein geeignetes Reduktionsverfahren gesucht, das für beide Analysenwege mit einem möglichst geringen Präparationsaufwand verbunden ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reduktionsverfahren mit Kohlenstoff und Kaliumcyanid (KCN) getestet. Die Variante mit HI wurde hier aufgrund des vergleichsweise hohen Zeitaufwandes nicht betrachtet. Weiterhin bietet die Reduktion des Erzes gegenüber weiteren Aufschlussmöglichkeiten den Vorteil, auch das entstehende Zinn festkörperspektroskopisch mittels LA-ICP-MS bezüglich seiner Sn-Isotopie zu untersuchen.

Die Reduktionsversuche wurden zunächst mit einem synthetischen SnO₂ Pulver (Fisher) hinsichtlich der Reduktionsbedingungen für möglichst hohe Ausbeuten und gut handhabbare Reduktionsprodukte getestet und optimiert.

Im Vergleich zur nachfolgend erläuterten Reduktion mit KCN erwies sich die Reduktion mit C (mit Graphitpulver im Graphittiegel) für die Routineanwendung als weniger praktikabel. Das gewonnene Zinn war mit Kohlenstoff verunreinigt und die Bergung der Zinnkugeln aufwändiger als bei der Reduktion mit KCN. Die Reduktion mit Graphitpulver und Holzkohle wurde daher erst für die Beurteilung der Anwendbarkeit der Sn-Isotopie für die Provenienzzanalytik näher betrachtet. Die Experimente und Ergebnisse werden in Kapitel 8.1 erläutert.

Als zielführend für den Vergleich von Flüssiganalytik und Laserablation erwies sich hingegen die Reduktion mit KCN. Reduktionsvarianten für Kassiterit mit KCN sind beispielsweise in (DOELTER 1918), (HARALDSEN 1956), (JANDER et al. 2005) und (HAUSTEIN 2013) beschrieben. Die Probenvorbereitung, insbesondere die Reduktion von Kassiterit für die Sn-Isotopie, wurde in den oben genannten Publikationen nur sehr grob umrissen. Daher sollen hier alle Schritte und Einflussgrößen für eine optimale Reproduzierbarkeit eingehend untersucht und detailliert erläutert werden.

Bei der Reduktion des Zinnsteins zum Zinn mit KCN entsteht Kaliumcyanat (2), das sich bei Temperaturen oberhalb von 700 °C wieder zu Kaliumcyanid und Sauerstoff zersetzt (3).



Die Reduktion und auch die anschließende Bergung des Zinns wurden aufgrund der möglichen Entwicklung von giftigen Cyaniddämpfen unter einem Abzug durchgeführt. Eventuell vorhandenes KCN wurde nach jeder Reduktion im Basischen mit H₂O₂ und einer kleinen Spatelspitze CuSO₄ als Katalysator oxidiert.

Alle Versuche wurden zunächst in offenen 4 mL Porzellantiegeln im Muffelofen (Controler B 180, NABERTHERM) durchgeführt. Das SnO₂ Pulver lag teilweise leicht agglomeriert vor und wurde vor der Reduktion im Achatmörser fein pulverisiert. Die Tiegel wurden nicht im Ofen aufgeheizt, sondern bei erreichter Temperatur für eine definierte Zeit in den Ofen gestellt und anschließend an der Luft abgekühlt. Nach dem Erkalten wurde Reinstwasser in den Tiegel gegeben, wodurch sich die wasserlöslichen Bestandteile (KCN, KOCN) lösten und das Sn am Tiegelboden zurück blieb. Es wurde filtriert und das Sn nochmals mit Reinstwasser gewaschen. Auf ein direktes Lösen des Zinns beispielsweise durch Spülen des Filters mit HCl wurde verzichtet, um mögliche Verschleppungen von Verunreinigungen aus dem Filter zu vermeiden. Zudem wurden Teile des Zinns für die Laserablation benötigt. Nach dem Trocknen wurde das Sn mit Spatel und Pinzette soweit möglich vom Filterpapier geborgen und in Schnappdeckelgläschen aufbewahrt. Bei eventuell vorhandenen Zinnresten am Tiegel-

boden wurden diese mit ca. 1 mL konz. HCl gereinigt, um Zinnreste zu entfernen und Kontaminationen zu vermeiden.

Für ein möglichst optimales Reduktionsergebnis wurden zunächst verschiedene Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten und Mischungsverhältnisse getestet und optimiert. Hierbei wurden jeweils ca. 50 mg Zinnstein eingesetzt, um bei maximaler Probenmenge (20-50 mg) eine optimale Umsetzung zu gewährleisten.

Die beispielsweise in (HAUSTEIN 2013) genannte Reaktionstemperatur von 800 °C erwies sich auch hier als erforderliche Minimaltemperatur. Reduktionsversuche bei 700 °C und 750 °C lieferten keine vollständige Umsetzung sowie ein im Tiegel sehr fein verteiltes Zinn, das sich nicht vom Filterpapier abtrennen ließ.

Auch die beispielsweise in (HAUSTEIN 2013) genannte Reaktionsdauer von 10 min wurde beibehalten. Im Vergleich zu Reduktionszeiten von 1 min, 5 min und 7 min konnten bei 10-minütigen Reduktionen höhere Ausbeuten erzielt werden. Lediglich bei kleineren Zinnsteinmengen können auch kürzere Reaktionszeiten optimale Ergebnisse erzielen.

Für die Reduktion erwies sich hier die Verwendung einer 6-fachen Gewichtsmenge KCN als optimal. Im Vergleich zur 2-fachen und 4-fachen Gewichtsmenge konnten hier die höchsten Ausbeuten bis zu 99 % erzielt werden. Die 2-fache KCN Menge lieferte bei 800 °C und 10 min keine vollständige Reduktion. Das entstandene Sn war noch von in Wasser unlöslichen Zinnsteinresten umgeben. Weiterhin zeigte sich, dass sich bei höheren KCN-Mengen die entstandenen Sn-Kügelchen, wie auch in (DOELTER 1918) beschrieben, durch leichtes Schwenken in der noch flüssigen Schmelze zu größeren Sn-Kugeln vereinigen lassen. Hierfür erwies sich die 6-fache KCN-Menge als besonders geeignet. Das Schwenken bietet den Vorteil höherer Ausbeuten, da auch kleine Sn-Partikel mit vereinigt werden (Tabelle 4-1). Weiterhin kann die so erhaltene größere Zinnkugel nach der Zugabe von Wasser direkt aus dem Tiegel geborgen werden, wodurch keine Filtration erforderlich ist. Die Handhabbarkeit wird somit deutlich einfacher und der Zeitaufwand verringert.

Für die Reduktion von Zinnstein mit KCN erwiesen sich für die Modellsubstanz demnach eine Reaktionstemperatur von **800 °C**, eine Reaktionszeit von **10 min** und die **6-fache Gewichtsmenge KCN** als optimal für ein bestmögliches Reduktionsprodukt.

Weiterhin wurden der Einfluss der Mischungsart, der eingesetzten Zinnsteinmasse (20 mg, 30 mg, 40 mg, 50 mg) und des Tiegelbodendurchmessers (Ø 5 mm, 9 mm) auf das Reduktionsergebnis untersucht. Es wurden die folgenden Mischungsarten getestet (das Zinnsteinpulver wurde immer nochmals im Achatmörser behandelt):

gemörsert: Zinnsteinpulver und KCN wurden im Achatmörser pulverisiert und vermengt

gemischt: Pulverisierter Zinnstein und unbehandeltes KCN wurden im Tiegel mit Hilfe eines Spatels durch mehrfaches Umrühren gut durchmischt.

geschichtet 1: Zunächst wurde das unbehandelte KCN in den Tiegel gegeben. Der pulverisierte Zinnstein wurde oben auf das KCN gegeben. $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{KCN}$

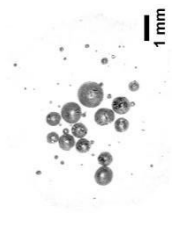
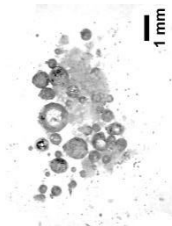
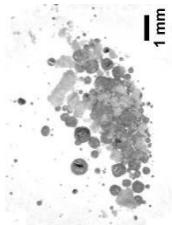
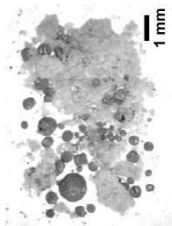
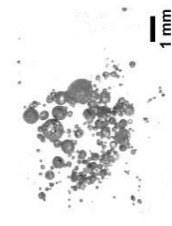

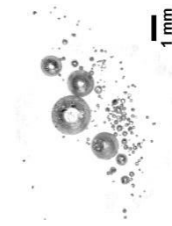
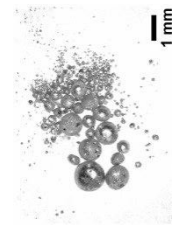
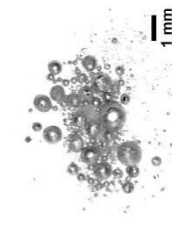
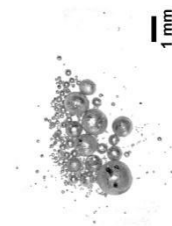
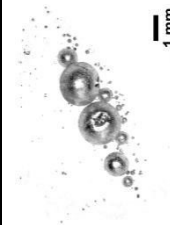
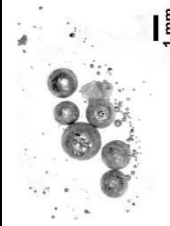

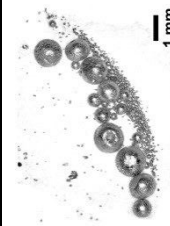
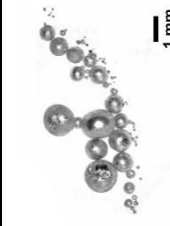
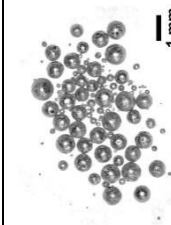
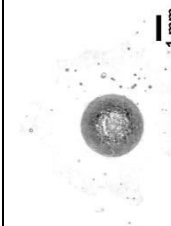
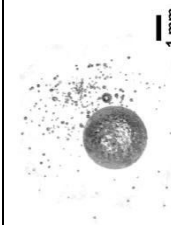
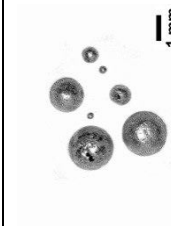

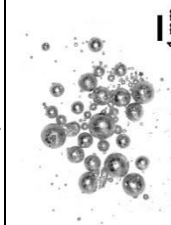
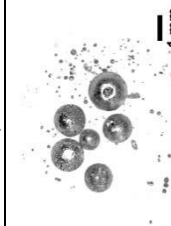
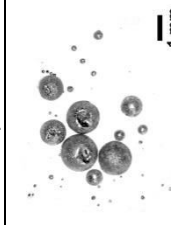
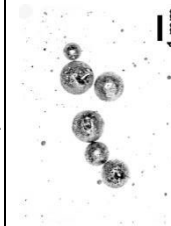
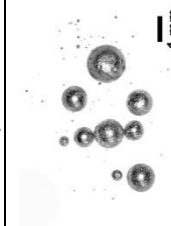
geschichtet 2: Zunächst wurde der pulverisierte Zinnstein in den Tiegel gegeben und anschließend mit dem unbehandelten KCN bedeckt. $\text{KCN} \rightarrow \text{SnO}_2$

geschichtet 3: Zunächst wurde die Hälfte der unbehandelten KCN-Menge in den Tiegel gegeben. Anschließend wurde der pulverisierte Zinnstein auf die KCN-Schicht gegeben. Dieser wurde mit dem restlichen unbehandelten KCN bedeckt. $\text{KCN} \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{KCN}$

Die Ergebnisse bezüglich der erzielten Ausbeute und Größe der resultierenden Sn-Kügelchen sind exemplarisch in Tabelle 4-1 dargestellt. Die unterschiedlichen Größen der Zinnkügelchen sind insbesondere für die weitere praktische Handhabung relevant. Kleine Kügelchen sind lediglich für das spätere Abwiegen und lösen kleiner Zinnmengen vorteilhaft. Größere Kügelchen hingegen lassen sich wie schon erwähnt deutlich leichter und mit größeren Ausbeuten handhaben. Dies ist insbesondere für Realproben mit geringeren SnO_2 Gehalten relevant. Aufgrund der geringen Härte von Zinn lassen sich größere Kugeln, wie beispielsweise nach dem Schwenken in der Schmelze, mittels Skalpell leicht zerschneiden. Zudem eignen sich größere Kügelchen besser für die Einbettung in Epoxidharz für Analysen mittels Laserablation. Bei kleineren Zinnsteinmengen (20, 30 mg) ließen sich geringere Ausbeuten feststellen, die teilweise auf einen unvollständigen Umsatz und eventuelle Verdampfung von Zinn in Form leichtflüchtiger Verbindungen wie SnO zurückzuführen sind. Dies kann insbesondere dann auftreten, wenn nicht während der gesamten Reduktion eine flüssige KCN-Schmelze vorhanden ist, was bei kleinen Mengen aufgrund der teilweisen Verdampfung des KCN schneller auftritt. Bei kleinen Einwaagen empfiehlt es sich daher etwas mehr als die 6-fache KCN-Menge zu verwenden, um eine durchgehende flüssige Schmelze zu gewährleisten. Dies ist insbesondere für eine Reduktion ohne Isotopenfraktionierung relevant und wird auf den nachfolgenden Seiten noch näher erläutert.

Kleinere Tiegelböden führen auch bei nicht geschwenkten Proben zur Bildung größerer Zinnkügelchen, was zu bevorzugen ist. Bezüglich der Ausbeuten und einer guten Handhabbarkeit hat sich das Vermörsern von Zinnstein mit KCN und die anschließende Vereinigung kleiner Zinnkugeln durch das Schwenken in der flüssigen Schmelze als optimal erwiesen. Alle weiteren Reduktionsversuche mit Modellsubstanzen und Realproben wurden daher mit diesem Verfahren durchgeführt.

Tabelle 4-1 Einfluss von eingesetzter Zinnsteinmenge, Mischungart und Tiegelform (Bodendurchmesser) auf Ausbeute und Kugelgröße des bei der Reduktion mit KCN entstehenden Zinns. Alle Reaktionen wurden mit synthetischem SnO₂ und der 6-fachen Gewichtsmenge KCN für 10 min bei 800 °C im Muffelofen durchgeführt. Sofern möglich ist jeweils die Ausbeute für das abgebildete Beispiel angegeben.

	gemörsert	gemischt	geschichtet 1	geschichtet 2	geschichtet 3	gemörsert + Schwenken in der Schmelze	geschichtet 1 + Schwenken in der Schmelze
ca. 20 mg SnO ₂ Ø 5 mm	 69,98 %	 SnO ₂ -Reste	 SnO ₂ -Reste	 SnO ₂ -Reste	 leichte SnO ₂ -Reste	kein Schwenken möglich	kein Schwenken möglich
ca. 30 mg SnO ₂ Ø 5 mm	 79,60 %	 78,47 %	 leichte SnO ₂ -Reste	 leichte SnO ₂ -Reste	 88,83 %	kein Schwenken möglich	kein Schwenken möglich
ca. 40 mg SnO ₂ Ø 5 mm	 91,39 %	 87,66 %	 88,84 %	 86,98 %	 88,25 %	kein Schwenken möglich	kein Schwenken möglich
ca. 50 mg SnO ₂ Ø 5 mm	 86,54 %	 84,12 %	 84,64 %	 86,40 %	 91,86 %	kein Schwenken möglich	kein Schwenken möglich
ca. 50 mg SnO ₂ Ø 9 mm	 90,65 %	 87,65 %	 86,03 %	 85,04 %	 83,28 %	kein Schwenken möglich	kein Schwenken möglich

Nach den Modellversuchen mit synthetischem Zinnstein stellt sich die Frage, ob sich das Reduktionsverfahren auf Realproben übertragen lässt. Es wurden daher temperatur- und zeitabhängige Reduktionsversuche mit einem zertifizierten Sn-Erz-Konzentrat (BCR[®]-010 mit 765,9 g/kg Sn, überwiegend Kassiterit) durchgeführt und mit den Resultaten für das synthetische Material verglichen (Abbildung 4-3). Die Reduktionen wurden mit der mindestens 6-fachen Gewichtsmenge an KCN im offenen Porzellantiegel durchgeführt (gemörsert + Schwenken). Exemplarisch wurden beide Proben bei 900 °C für 10 min auch mit Porzellandeckel reduziert. Es wurden jeweils 3 Reduktionen durchgeführt und zunächst Mittelwerte und Standardabweichungen der erzielten Ausbeuten betrachtet (Abbildung 4-3).

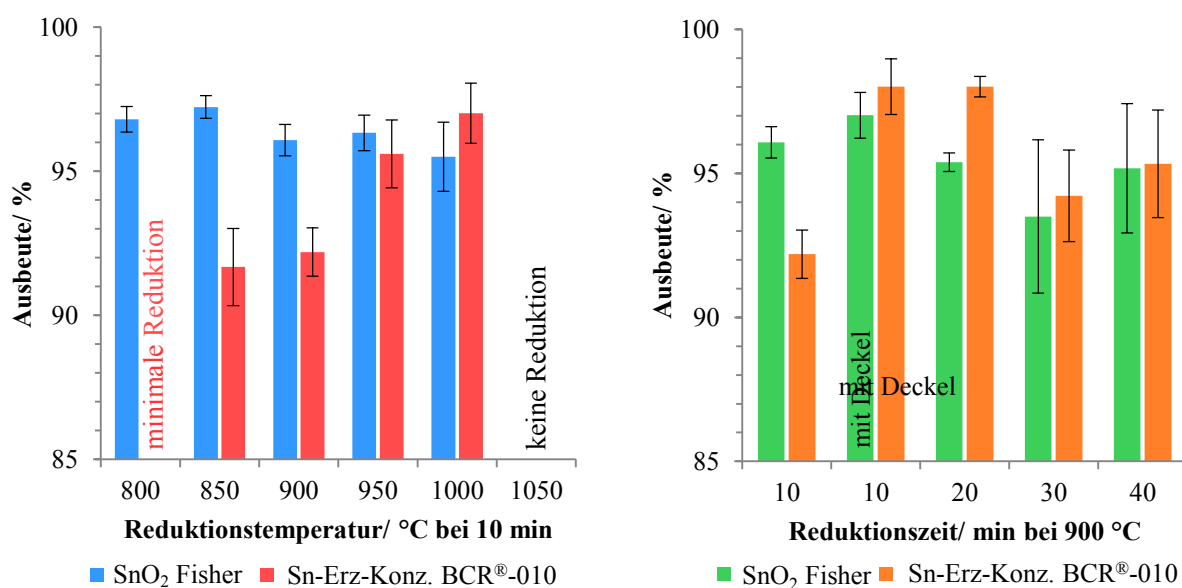


Abbildung 4-3 Vergleich der bei der Reduktion mit KCN erzielbaren Ausbeuten für synthetisches SnO₂ Pulver (Fisher) und ein zertifiziertes Sn-Erz-Konzentrat (BCR[®]-010) in Abhängigkeit von Reduktionstemperatur und Reduktionszeit. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte mit Standardabweichungen aus 3 Reduktionen.

Während Reduktionszeit und -temperatur für das synthetische SnO₂ keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute haben, sind für das Sn-Erz Konzentrat Unterschiede erkennbar. Bei einer Reaktionszeit von 10 min findet bei 800 °C nur eine minimale Reduktion statt. Die winzigen Sn-Kügelchen ließen sich aufgrund der hohen Erzreste nicht durch Schwenken vereinigen und nicht einzeln aus dem Filter bergen. Mit steigender Temperatur ließen sich auch steigende Ausbeuten feststellen. Bei zu hohen Temperaturen hingegen verdampft das KCN bevor die Reduktion stattfinden kann. Hohe Ausbeuten ließen sich ebenfalls durch eine verlängerte Reduktionszeit erreichen, die exemplarisch bei 900 °C variiert wurde. Bei längerer Dauer wurde jedoch eine stärkere Standardabweichung der Ausbeuten festgestellt, was sich auf stärkere Anhaftungen am Tiegelboden zurückführen lässt.

Auch die Verwendung eines Deckels führte beim Erzkonzentrat zu einer Steigerung der

Ausbeute. Allerdings ist bei allen Reduktionen darauf zu achten, dass ausreichend KCN zugegeben wird, um ein Eintrocknen zu vermeiden. Bei entsprechenden Reduktionen konnte eine Verringerung der Ausbeuten um bis zu 30 % festgestellt werden. Daher wurde bei längeren Reduktionen nach je 10 min eine Spatelspitze KCN nachgegeben. Dies ist bei Reduktionen mit Deckel nicht möglich, da dieser am Tiegel haftet (durch Abscheidung von KOCN/ KCN) und sich erst mit Wasser lösen lässt. Zwar verdampft bei einer Reduktion mit Deckel weniger KCN, sodass eine Schmelze länger vorhanden ist und weniger Chemikalien benötigt werden, allerdings können die Vollständigkeit der Reduktion sowie das Vereinigen der Sn-Kugeln beim Schwenken nicht optisch überprüft werden. Dies ist auch der Nachteil bei den von Berger et al. verwendeten geschlossenen Graphitplatten (BERGER et al. 2016). Wie in Abbildung 4-4 noch gezeigt wird, hat der Deckel zudem keinen Einfluss auf die Sn-Isotopie des aus der Reduktion entstandenen Zinns, wodurch alle Reduktionen von Realproben im offenen Tiegel durchgeführt wurden.

Neben einer möglichst zeitsparenden Reduktion mit hohen Ausbeuten ist es essentiell, dass keine Isotopenfraktionierungen während der Erzaufbereitung stattfinden. Dies ist ein entscheidendes Kriterium, um Herkunftszuweisungen über Vergleiche von Metallobjekten und Erzlagerstätten durchführen zu können. Laut Haustein sind bei 800°C keine Fraktionierungseffekte durch den Reduktionsprozess zu erwarten (HAUSTEIN 2013). In bisherigen Sn-Isotopenstudien, bei denen die Zinnerze mit KCN reduziert wurden, ist die Annahme getroffen worden, dass die Isotopenverhältnisse im erhaltenen Zinn mit denen im Ausgangserz übereinstimmen (BERGER et al. 2016). Dies wurde jedoch noch nicht durch den analytischen Vergleich mit den Ausgangserzen bestätigt.

Die hier erstmals für Sn-Isotopenanalysen eingesetzte Laserablation-Massenspektrometrie ermöglicht im Vergleich zur Flüssiganalytik die direkte Analyse der Sn-Isotopie im Ausgangserz. Die Reduktionsprodukte aus den zeit- und temperaturabhängigen Experimenten wurden daher mittels fs-LA-ICP-MC-MS untersucht (vergl. Kapitel 6.1.2) und mit den jeweiligen Ausgangsstoffen verglichen (Abbildung 4-4). Die Ergebnisse der Sn-Isotopenanalysen zeigen, dass die Reduktionen unabhängig von der erzielten Ausbeute innerhalb der internen Fehler (2SE) reproduzierbare Ergebnisse liefern. Im Vergleich zum jeweiligen Ausgangsmaterial lässt sich eine leichte Erhöhung der δ -Werte um etwa 0,1 ‰ feststellen, die unter Berücksichtigung der internen Fehler jedoch vernachlässigbar ist. Es konnte somit gezeigt werden, dass mit KCN eine Reduktion von Kassiterit ohne signifikante Fraktionierungseffekte möglich ist. Voraussetzung bei der hier gewählten Reduktionsmethode im offenen Porzellantiegel ist eine flüssige Schmelze zum Schutz vor Verdampfung. Andernfalls

können deutliche Fraktionierungseffekte auftreten. Bei entsprechenden Versuchen ohne KCN-Nachgabe bei 950 °C und 20-30 min Reduktionszeit konnten Abweichungen von bis zu 3,2 ‰ für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ festgestellt werden.

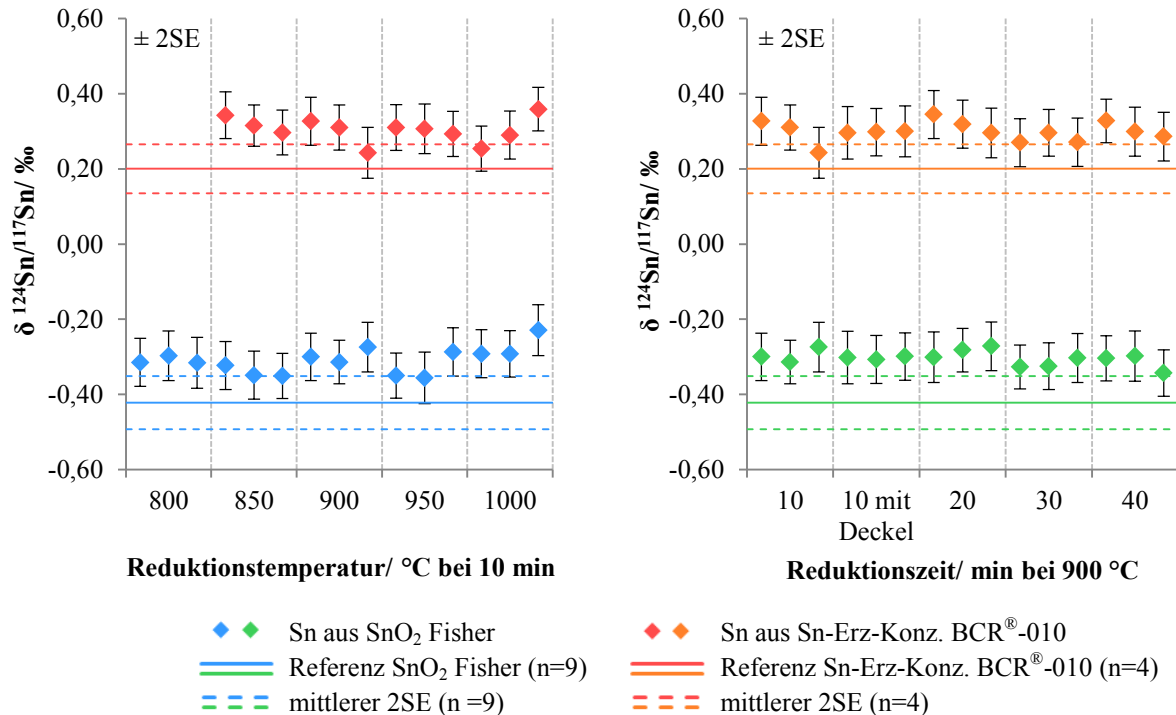


Abbildung 4-4 Vergleich der aus den zeit- und temperaturabhängigen Reduktionen mit KCN erhaltenen Zinnkugeln mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien, die für die Laserablation in Epoxidharz eingebettet wurden.

Die Reduktion von realen Erzproben verhält sich ähnlich zu der des Sn-Erz Konzentrats. Eine Reduktion von pulverisiertem Kassiterit mit KCN fand bei 800 °C und 10 min nicht statt. Zudem ist, wie bei Erzproben zu erwarten, die Ausbeute an metallischem Zinn geringer, sodass je nach Zinngehalt höhere Einwaagen erforderlich sind. Weiterhin sind je nach Probe bei gleicher Temperatur unterschiedliche Reduktionsdauern erforderlich, um einen möglichst vollständigen Umsatz und eine gut handhabbare Zinnkugel zu erhalten. Die Reduktion im offenen Tiegel ermöglicht hier eine regelmäßige Kontrolle des Reduktionsfortschritts und die eventuelle KCN-Nachgabe.

Nach der Optimierung von Eduktmenge, Mischungsart, Reduktionstemperatur und Reduktionsdauer in über 300 Experimenten erwies sich die folgende Probenvorbereitung als erfolgsbringend für Kassiteritproben (Tabelle 4-2). Kassiteritkörner der Realproben wurden zunächst in einer Kugelmühle (Pulverisette 6, FRITSCH) pulverisiert (vergl. Kapitel 4.3). 50-100 mg des pulverisierten Erzes wurden im Porzellantiegel bei 950 °C für mind. 10 min mit der 6-fachen Gewichtsmenge KCN reduziert (gemörsert + schwenken). Nach 10 min erfolgten die

Zugabe einer weiteren Spatelspitze KCN und eine erneute Reduktion von 10 min. Je nach Probenart und -menge musste dieser Vorgang bis zu einer Gesamtreduktionsdauer von 30 min wiederholt werden. Es wurde immer so viel KCN nachgegeben, dass eine Schmelze vorhanden ist, in der die entstehenden Zinnkügelchen geschwenkt werden können. Alle Schritte der optimierten Methodik zur Reduktion von Kassiterit mittels KCN sind in Tabelle 4-2 und Abbildung 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-2 Übersicht über die erforderlichen Schritte für die Reduktion von Kassiterit mit KCN zu metallischem Zinn.

Probenvorbereitungsschritt	Parameter
Mahlen der Erzprobe	2-10 min, 650 rpm (Kugelmühle, ZrO ₂ -Mahlwerkzeug, 2-4 Mahlkugeln)
Mörsern mit KCN	50-100 mg des pulverisierten Erzes mit der 6-fachen Gewichtsmenge KCN im Achatmörser vermörsern und Einfüllen in einen Porzellantiegel
Reduzieren zum Zinn	Mind. 10 min, 950 °C, Nachgabe einer Spatelspitze KCN nach je 10 min, sodass stets eine Schmelze vorhanden ist (Muffelofen). Am Ende der Reduktion Zinnkügelchen in der flüssigen Schmelze durch Schwenken so weit wie möglich vereinigen.
Reinigen der Zinnkügelchen	Zugabe von Reinstwasser zur erkalteten Schmelze, Abfiltrieren wasserlöslicher Bestandteile, Waschen der Zinn-Kügelchen im Filter mit Reinstwasser. Bei einer durch Schwenken erhaltenen Kugel kann die Filtration entfallen und die Sn-Kugel mit einer Pinzette direkt aus dem Tiegel entnommen werden.

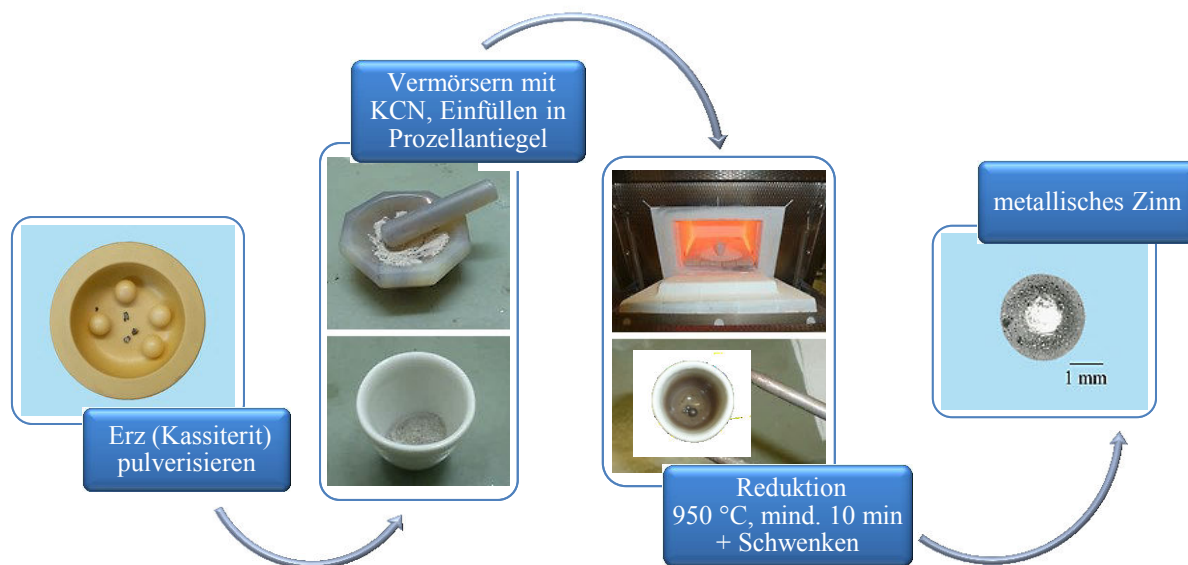


Abbildung 4-5 Schematische Übersicht über die finale Methode zur Reduktion von Kassiterit mit KCN.

Bei allen Proben wurden die Zinnkügelchen in der Schmelze geschwenkt, um eine möglichst große Zinnkügelchen zu erhalten. Diese wurde mittels Skalpell durchgeschnitten und eine Hälfte für Isotopenmessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS in Epoxidharz eingebettet (Kapitel 4.3). Die andere Hälfte wurde, wie im nachfolgenden Kapitel 4.2.2 beschrieben, für flüssiganalytische Isotopenmessungen aufgelöst.

Ob es bei Realproben zu Fraktionierungseffekten kommt wurde exemplarisch für neun Kassiteritproben aus Cornwall (Sn 42, 43, 44), Indonesien (Sn 62, 63, 64) und Bolivien (Sn 66, 67, 68) untersucht.

Die aus den Reduktionen erhaltenen Sn-Kugeln wurden auch für den Vergleich von Flüssiganalytik und Laserablation herangezogen (vergl. Kapitel 6.3).

Wie die nachfolgende Abbildung 4-6 zeigt, lassen sich für die untersuchten Realproben teilweise deutlich stärkere Fraktionierungseffekte feststellen, als bei den zuvor betrachteten Modellsubstanzen. Trotz der flüssigen KCN-Schmelze findet überwiegend eine Verschiebung zu höheren δ -Werten um bis zu ca. 1 ‰ ($\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$) statt, was auf die Verdampfung leichterer Isotope hindeutet. Allerdings lassen sich keine einheitlichen Abweichungen zwischen Kassiterit und Sn-Kugel beobachten, wodurch die Verwendung eines Korrekturfaktors nicht möglich ist.

Die direkte Analyse der Erze ist daher einer Probenvorbereitung durch Reduktion vorzuziehen, um die Richtigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Auch für die Vergleichbarkeit von Erzanalysen verschiedener Studien ist eine wesentliche Voraussetzung, dass während der Probenvorbereitung keine Isotopenfraktionierungen auftreten.

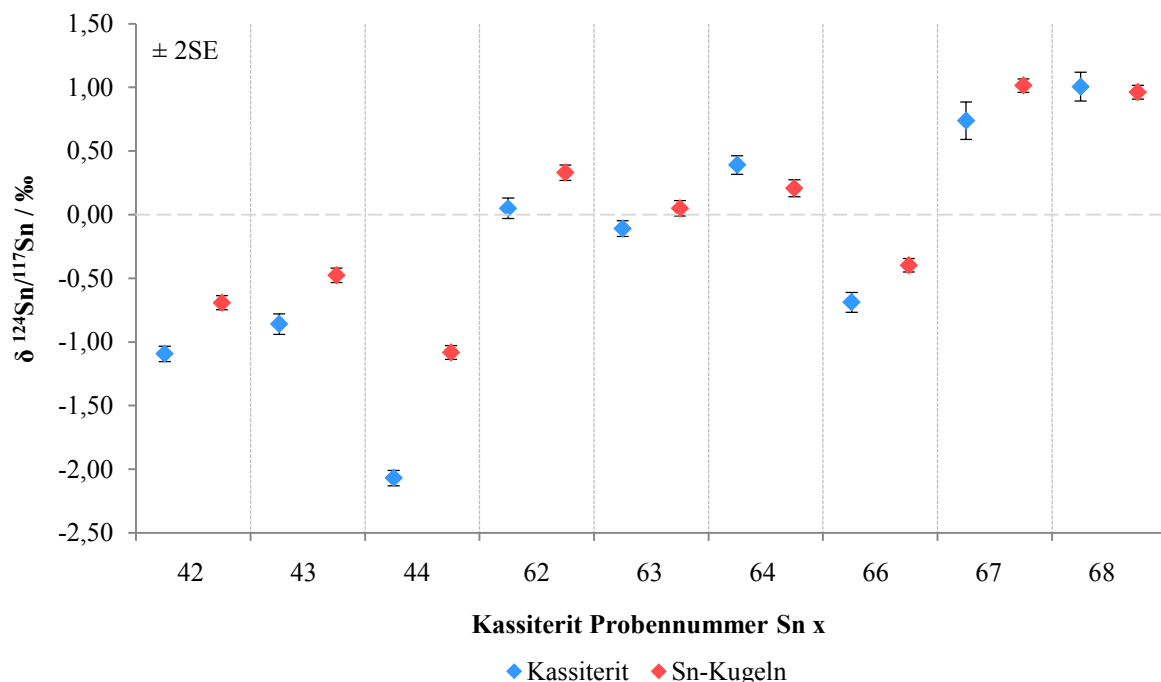


Abbildung 4-6 Vergleich der Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit und den jeweils aus der Reduktion mit KCN (950 °C, 20 min) erhaltenen Sn-Kugeln. Die Analysen wurden mittels fs-LA-ICP-MC-MS durchgeführt (vergl. Kapitel 6.1.2).

4.2.2 Lösen von Zinn und Bronze sowie Aufreinigung mittels SPE

Das nach der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Reduktion des Kassiterits erhaltene metallische Zinn muss für eine flüssiganalytische Isotopenmessung zunächst in Lösung gebracht werden. Hierfür wurden einige Milligramm in ca. 1 mL konz. HCl gelöst.

Das zum Zinngießen verwendete Zinn mit Beimengungen von Sb und Cu (vergl. Kapitel 8.2) wurde in 1 mL Königswasser (HNO₃ und HCl, 1:3) gelöst. Auch die Bronze- und Rotgussproben (vergl. Kapitel 8.3) wurden mit Königswasser vollständig in Lösung gebracht.

Alle Proben wurden über Nacht stehen gelassen, anschließend mit Reinstwasser auf 5-10 mL aufgefüllt und für die Sn-Isotopenverhältnismessungen mit 3% HNO₃/Spuren HF auf ca. 1 mg/L Sn verdünnt (vergl. Kapitel 6.1.1).

Die Festphasenextraktion (engl.: *solid phase extraction*, SPE) ist eine weit verbreitete Methode zur Anreicherung des Analyten, Entfernung von Störkomponenten oder zum Wechsel der Matrix. Für die flüssiganalytische Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen kann die Aufreinigung der Probelösung zur Abtrennung von Störelementen erforderlich sein, die bei den Messungen zu Interferenzen führen würden. Daher wurde die Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion für alle in Frage kommenden Störkomponenten getestet. Der Analyt (hier Sn) liegt zusammen mit den Störelementen und Matrixbestandteilen gelöst in der flüssigen mobilen Phase vor. Sowohl der Analyt als auch einige der betrachteten Störkomponenten werden an der festen stationären Phase (hier TRU-Resin) adsorbiert. Einige der Störkomponenten und Lösemittelmoleküle werden hingegen nicht adsorbiert. Nach dem Auswaschen verbleibender Störkomponenten wird der Analyt mit einem geeigneten Lösemittel vom Sorbens eluiert.

Für die Säulenaufreinigung wurden fertig gepackte 2 mL PP-Säulen mit 100-150 µm TRU-Resin (in 0,1M HNO₃) der Firma Triskem verwendet. Für die Wiederverwendung wurden zudem die passenden Säulenverschlusskappen von Triskem eingesetzt. Bei dem TRU-Resin handelt es sich um das Ionenaustauscherharz Octylphenyl-N,N-di-isobutylcarbamoylephosphinoxid (CMPO) in Tri-n-butylphosphat (TBP). Dieses Austauscherharz findet bisher hauptsächlich Anwendung zur Abtrennung von Actiniden wie Americium und Uran. Weiterhin hat es sich im Bereich Archäometrie für die Aufreinigung Sn-haltiger Lösungen bereits in mehreren Studien bewährt (HAUSTEIN et al. 2010), (NICKEL et al. 2012), (HAUSTEIN 2013), (BALLIANA et al. 2013), (YAMAZAKI et al. 2013), (YAMAZAKI et al. 2014). Je nach betrachteten Elementen und Säulenvolumina wurden dabei variierende Elutionsprogramme verwendet. Die genannte Fachliteratur diente auch als Grundlage für die Entwicklung des Elutionsprogramms in dieser Arbeit.

Vor dem Gebrauch wurden die Säulen gemäß Herstellervorschrift präpariert. Die Fritte wurde bis knapp über das Resin heruntergedrückt und die überstehende Lösung mit einer Pipette abgesaugt. Die Elution wurde mithilfe einer SPE-Vakuumkammer durchgeführt (Abbildung 4-7). Für alle Elutionsverfahren wurde ein äußerst geringer Druck von max. 0,5 inHg (0,017 bar) eingestellt, was einem Elutionsvolumen von ca. 4 mL/min entsprach. Es wurde jeweils bei geschlossenem Hahn Lösung auf die Säule gegeben und anschließend eluiert, bis der Flüssigkeitsspiegel knapp oberhalb der oberen Fritte stand.



Abbildung 4-7 Für die Festphasenextraktion verwendete Vakuumkammer und SPE-Säulen von Triskem.

Das Elutionsverfahren wurde mit einem Multielementstandard optimiert. Hierfür wurden neben Sn (*SPEX 2*) und Sb (*mass bias* Korrektur) Interferenzelemente ausgewählt, die direkt (isobar) oder in Verbindungen mit Ar, O, N oder C (polyatomar) die Sn-Isotopenverhältnismessungen stören könnten. Welche Interferenzen für die Sn-Isotopenmessungen tatsächlich relevant sind wird in Kapitel 6.4 näher betrachtet.

Insgesamt wurden 11 Elemente (Sn, Sb (je 2 mg/L), Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd (je 0,2 mg/L)) betrachtet. Ziel war die möglichst vollständige Abtrennung aller Interferenzelemente, um eine möglichst reine Sn-Fraktion für die Isotopenmessungen zu erhalten. Die Abtrennung weiterer Probenbestandteile wie Bi, Pb oder Cu ist nicht relevant, da ihre Anwesenheit in der Sn-Fraktion die Isotopenmessungen nicht stört. Wie in Kapitel 6.4 erläutert wird, konnte auch praktisch keine Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse durch exemplarisch untersuchte Matrixelemente festgestellt werden.

Alle Elutionsfraktionen sowie die aufgegebene Probenlösung wurden mittels ICP-QMS analysiert. Es wurden 15 Isotope gemessen, die möglichst frei von Interferenzen sind (^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{95}Mo , ^{101}Ru , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{113}In , ^{115}In , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{128}Te). Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3 Für die Analyse der Elutionsfraktionen mittels ICP-QMS verwendeten Parameter. Gasflüsse und auch Linseneinstellungen wurden bei jedem Gerätetuning leicht variiert.

Parameter	Verwendete Einstellung
Kühlgas	13 L/min
Hilfsgas	0,8 L/min
Zerstäubergas	1 L/min, 1,8 bar
Dwell time	0,01 s
Probenaufnahme	45 s
Spülzeit	60 s
Peristaltische Pumpe	20 rpm
Plasmaleistung	1400 W

Es wurde eine Driftkorrektur nach Formel (4) durchgeführt. Der Driftstandard (2 µg/L Sn, Sb und 0,2 µg/L Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd) wurde in der Regel nach jeder zehnten Probe gemessen.

$$f = \frac{I_1}{I_2} + \left(\frac{I_1}{I_3} - \frac{I_1}{I_2} \right) \cdot \left(\frac{t_x - t_2}{t_3 - t_2} \right) \quad (4)$$

mit: f = Korrekturfaktor, I_1 = Intensität des ersten Driftstandard, I_2 = Intensität des Driftstandard vor der Probe, I_3 = Intensität des Driftstandard nach der Probe, t_x = Zeitdifferenz der Probe zum ersten Driftstandard, t_2 = Zeitdifferenz des Driftstandard vor der Probe zum ersten Driftstandard, t_3 = Zeitdifferenz des Driftstandard nach der Probe zum ersten Driftstandard

Aufgrund der Störung durch ArCl auf ^{75}As wurden die Intensitäten über ^{77}Se korrigiert (MATTER 1995). Über ^{82}Se wird mit Hilfe der natürlichen Häufigkeiten zunächst der Gehalt an ^{77}Se bestimmt (5). Anschließend wird durch Subtraktion des ^{77}Se -Gehaltes von der gemessenen Intensität auf der Masse 77 (I_{77}) der Anteil von $^{77}\text{ArCl}$ ermittelt (6). Im letzten Schritt ergibt sich die korrigierte ^{75}As -Intensität durch Subtraktion des ArCl-Anteils von der gemessenen Intensität auf der Masse 75 (I_{75}) (7). Der Anteil an $^{75}\text{ArCl}$ wird dabei ebenfalls über die natürlichen Häufigkeiten bestimmt.

$$^{77}\text{Se} = ^{82}\text{Se} \cdot \left(\frac{7,6}{9,2} \right) \quad (5)$$

$$^{77}\text{ArCl} = I_{77} - ^{77}\text{Se} \quad (6)$$

$$^{75}\text{As}_{\text{korrigiert}} = I_{75} - \left(^{77}\text{ArCl} \cdot \left(\frac{75,77}{24,23} \right) \right) \quad (7)$$

Aufgrund der durch diese Störung vorgetäuschten hohen As-Gehalte erwies sich die Korrektur insbesondere für die Elutionsfraktionen in HCl als unverzichtbar. Die ArCl-Störung kann jedoch bei höher konzentrierten Säuren über diese Korrekturformel nicht ausreichend korrigiert werden.

Bezogen auf die Probenlösung wurden für alle Analyten relative Intensitäten ermittelt (8).

$$I_{\text{rel}} = \frac{I_{\text{Elutionsfraktion}}}{I_{\text{Probe}}} \quad (8)$$

mit: I_{rel} = relative Intensität, $I_{\text{Elutionsfraktion}}$ = Intensität in der Elutionsfraktion, I_{Probe} = Intensität in der aufgegebenen Probe

Für die Optimierung des Elutionsprofils wurden jeweils 10 mL Probelösung mit ca. 2 mg/L Sn-Gehalt und den oben angegebenen Gehalten an abzutrennenden Elementen auf die Säule aufgegeben. Alle eluierten Fraktionen wurden mit Reinstwasser auf 10 mL aufgefüllt (entspricht dem aufgegebenen Probenvolumen). Bei vollständiger Elution in einer Fraktion ergäbe sich somit jeweils eine relative Intensität von 1. Es ist zu beachten, dass es sich bei den erstellten Elutionsprofilen um eine qualitative Darstellung der Elutionsreihenfolge handelt. Aufgrund der stark variierenden Konzentrationen in den einzelnen Fraktionen sind trotz Spülschritten mit ca. 2 % HNO₃ zwischen den Messungen Memoryeffekte nicht auszuschließen, was teilweise zu relativen Gesamtintensitäten über 1 führt.

Nach Optimierung aller Parameter (Elutionsmittel, Elutionsmittelkonzentrationen und Elutionsvolumina) ergab sich folgendes in Tabelle 4-4 angegebene Elutionsprogramm für eine optimale Probenaufreinigung.

Dabei ist zu beachten, dass das Elutionsprogramm bei anderen Säulengrößen und Füllmengen variieren kann. Zudem ist der Elutionsschritt 2 mit 2M HCl lediglich bei hohen Ag-Gehalten in der aufzureinigenden Probe erforderlich, was in Realproben (Bronze, Zinn, Kassiterit) nicht zu erwarten ist. Nach Beendigung aller Elutionsschritte wurden die Säulen wieder in 0,1 M HNO₃ (wie im Neuzustand vom Hersteller) gelagert.

Tabelle 4-4 Für die Probenaufreinigung mittels SPE-Säulen (TRU-Resin) optimiertes Elutionsverfahren. Elutionsschritt 2 ist nur erforderlich, wenn Ag in der Probe enthalten ist.

Elutionsschritt	Elutionsmittel	Volumen/ mL	Betrachtete eluierende Elemente
Vorspülen 1	1 M HNO ₃	10 mL	
Vorspülen 2	1 M HCl	5 mL	
Vorspülen 3	H ₂ O	5 mL	
Vorspülen 4	1 M HCl	5 mL	
Probenaufgabe	ca. 2 mg/L Sn	10 mL	Sb, As, Pd, Te, Ru, Se, Cd
Elution 1	0,25 M HCl	20 mL	Sb, As, Pd, Te, Ru, Se, Cd, Mo, In, Ag
Elution 2	2 M HCl	20 mL	Ag
Elution 3	2,5 M HNO₃	12 mL	Sn
Elution 4	1 M HNO₃	8 mL	Sn
Nachspülen 1	1 M HCl	5 mL	
Nachspülen 2	H ₂ O	5 mL	
Nachspülen 3	1 M HNO ₃	5 mL	
Nachspülen 4	0,1 M HNO ₃	5 mL	
Lagerung der gespülten Säule in 0,1 M HNO ₃			

Das resultierende Elutionsprofil für 10 mL der Multielementlösung (ca. 2 mg/L Sn) ist in Abbildung 4-8 dargestellt.

Für die Separation von Sn aus Bronzelösungen wurde das in Tabelle 4-4 beschriebene Elutionsverfahren für eine Modell-Bronzelösung getestet, die neben den genannten 11 Elementen zusätzlich ca. 95 mg/L Cu und ca. 1 mg/L Pb enthielt. Zwar ist die Abtrennung dieser Elemente für die Isotopenmessungen nicht relevant, dennoch sollte eine mögliche Säulenüberladung, insbesondere durch hohe Cu-Gehalte überprüft werden, die eventuell die vollständige Abtrennung der Interferenzelemente stört. Das resultierende Elutionsprofil für 10 mL der Bronzelösung (2 mg/L Sn) ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Es zeigt, dass Cu und Pb direkt bei der Probenaufgabe mit eluieren und keinen wesentlichen Einfluss auf die Trennung haben.

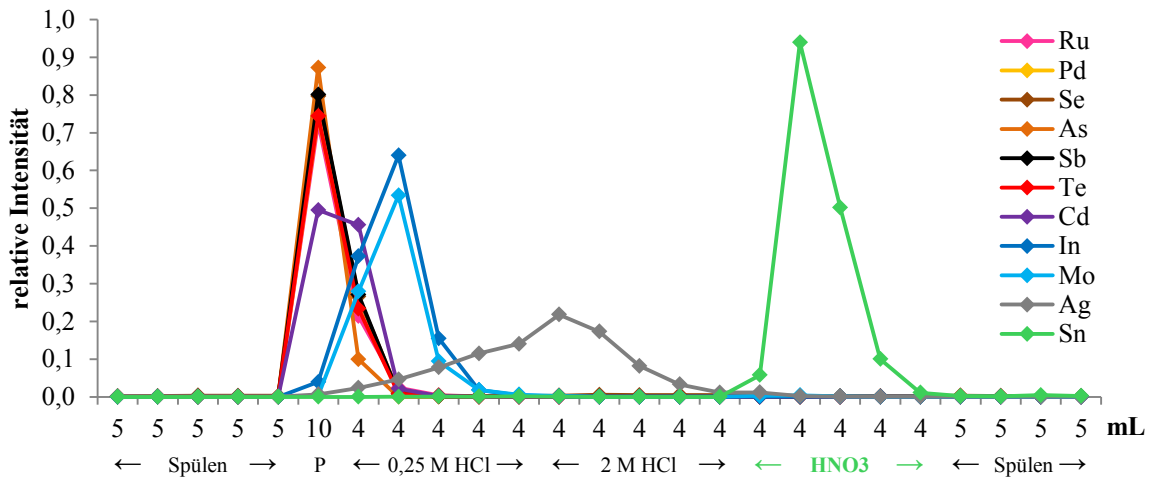


Abbildung 4-8 Elutionsprofil für eine Multielementlösung (2 mg/L Sn, Sb; 0,2 mg/L Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd). Nach Abtrennung aller möglichen Interferenzelemente wird das Zinn in einer Gesamtfraktion von 20 mL HNO₃ eluiert.

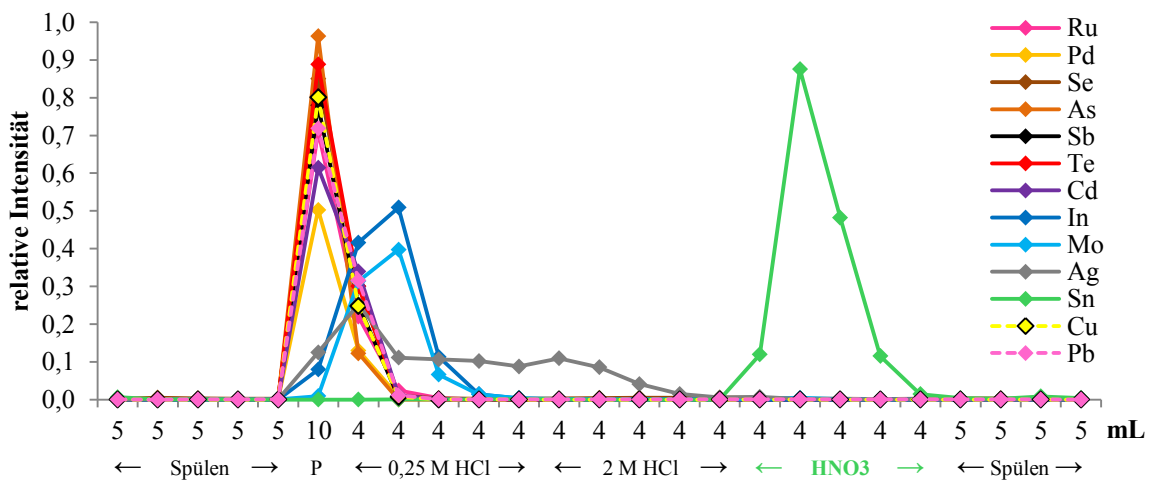


Abbildung 4-9 Elutionsprofil für eine Multielementlösung (2 mg/L Sn, Sb; 0,2 mg/L Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd; 1 mg/L Pb; 95 mg/L Cu). Hohe Pb- und Cu-Gehalte haben keinen relevanten Einfluss auf die Sn-Abtrennung.

Für eine *SPEX 2* Standardlösung mit ca. 2 mg/L Sn wurden mit dem in Tabelle 4-4 dargestellten Elutionsprofil Wiederfindungsraten von $99,6 \pm 0,8$ % ($n = 3$) erreicht.

Für alle Probenaufreinigungen muss stets sichergestellt werden, dass das Isotopenverhältnis in der aufgereinigten Messlösung noch dem der Ausgangsprobe entspricht. Bezüglich einer möglichen Sn-Isotopenfraktionierung während der Säulenaufreinigung gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben. Von Yamazaki et al. wurde eine Fraktionierung beobachtet und $-0,66 \pm 0,09$ ‰ als Korrekturfaktor für die angegebenen $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ Werte verwendet (YAMAZAKI et al. 2013). Haustein et al. und Balliana et al. konnten hingegen keine Fraktionierung feststellen (HAUSTEIN et al. 2010; HAUSTEIN 2013; NICKEL et al. 2012; BALLIANA et al. 2013). Ein möglicher Grund kann in den trotz des gleichen Säulenmaterials variierenden Elutionsverfahren liegen. Eine weitere mögliche Erklärung kann auch die Betrachtung unterschiedlicher Fehler sein. Yamazaki betrachtete die 2SE. Von Haustein sind keine Angaben gemacht, allerdings kann bei der konstanten Betrachtung der 2SD davon ausgegangen werden, dass diese auch für die Beurteilung der Fraktionierungseffekte betrachtet wurden. Da in allen zitierten Studien ähnliche Wiederfindungsraten für Sn ermittelt wurden ($95,3 \pm 1,6$ % (YAMAZAKI et al. 2013), 93-97% (HAUSTEIN 2013), 98 ± 2 % (BALLIANA et al. 2013)), scheint dies nicht die Ursache für die unterschiedlichen Aussagen zu Fraktionierungseffekten zu sein.

Bei dem in dieser Arbeit angewendeten Elutionsprofil konnte für eine ca. 2 mg/L Sn-Lösung aus *SPEX 2* innerhalb der internen Fehler (2SE) keine relevante Isotopenfraktionierung festgestellt werden. Dies entspricht auch den erreichten Wiederfindungsraten von nahezu 100 %.

Es stellt sich die Frage, ob eine Säulenaufreinigung für die Sn-Isotopenmessungen überhaupt notwendig ist. Von Haustein et al. wurde hierzu geschrieben, dass die aus der KCN-Reduktion entstehenden Sn-Kugeln eine ausreichende Reinheit aufweisen, um eine direkte Isotopenmessung ohne vorherige Probenaufreinigung durchführen zu können. Dies konnte auch durch quantitative Untersuchungen der aus den Sn-Kugeln angesetzten Probenlösungen mit ICP-QMS im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Die Probenlösungen der Sn-Kugeln wiesen bei 1 mg/L Sn keine quantifizierbaren Te-Gehalte auf. Diese lagen bei den ungesäulten Probenlösungen unterhalb der Nachweisgrenze von 24 ppt. Bei diesen Gehalten findet, wie in Kapitel 6.4 gezeigt wird, keine Verfälschungen der Sn-Isotopenverhältnisse statt. Weiterhin konnten in den Probenlösungen der Sn-Kugeln keine relevanten Sb-Gehalte gemessen werden. Der Großteil der Gehalte lag unterhalb der Nachweisgrenze von 30 ppt. Die Aufreinigung des Zinns aus den Reduktionen mit KCN ist somit nicht erforderlich.

Wie in Kapitel 6.4 noch gezeigt wird, haben für die Sn-Isotopie mögliche Interferenzelemente

wie Cd, Ag und Pd keinen Einfluss auf die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Sn-Isotopenverhältnisse. Gleiches gilt für Matrixelemente in Kassiterit und Bronze. Dies bestätigt, dass auf den Spülschritt mit 2 M HCl für die Abtrennung von Ag verzichtet werden kann, da dieses die Messungen nicht stört.

Lediglich Te verfälscht die Isotopenverhältnisse in höheren Konzentrationen. Dies kann jedoch unter der Annahme einer natürlichen Häufigkeitsverteilung von Te bis zu einem gewissen Grad korrigiert werden (vergl. Kapitel 6.4).

Da für die simultane *mass bias* Korrektur eine Sb-Lösung mit definiertem Isotopenverhältnis eingesetzt wird, kann eine Abtrennung von Sb aus der Probenlösung erforderlich sein.

Eine Säulenaufreinigung wäre daher insbesondere für Bronzen mit hohen Sb-Gehalten erforderlich. Die Beeinflussung der Richtigkeit der Sn-Isotopenverhältnisse durch Sb ist für unterschiedliche Proben nicht abschätzbar, wenn das Sb-Isotopenverhältnis nicht bekannt ist. Eine Verfälschung der Ergebnisse erfolgt nur dann, wenn die Probe ein gegenüber dem *mass bias* Standard stark abweichendes Sb-Isotopenverhältnis aufweist.

Der Einsatz der Laserablation schließt eine Probenaufreinigung hier aus, bietet jedoch entscheidende Vorteile. Durch die Untergrundmessung der Sb-Standardlösung und den Beginn der Ablation nach ca. 50 Zyklen kann direkt geprüft werden, ob in der Probe (Kassiterit, Zinn, Bronze,...) relevante Sb-Gehalte vorliegen, und ob diese das Sb-Isotopenverhältnis aus der Untergrundmessung beeinflussen (vergl. Kapitel 6.1.2).

In der vorliegenden Arbeit war die Säulenaufreinigung von Realproben nicht erforderlich. Die Kassiteritproben wurden nach erfolgreicher Methodenentwicklung mittels Laserablation beprobt. Für die Metallproben aus den Gießereien konnte kein Einfluss von enthaltenem Sb auf die *mass bias* Korrektur festgestellt werden. Zudem waren lediglich die Unterschiede zum jeweiligen Ausgangsmaterial von Bedeutung, wodurch auch hier auf eine Probenaufreinigung verzichtet werden konnte (vergl. Kapitel 8).

4.3 Probenvorbereitung für die Festkörperanalytik

Aufgrund der Ablation im μm -Bereich sind für die Beprobung mittels **Laserablation** nur sehr geringe Probengrößen erforderlich. Die Ablation kann direkt auf den Erzen bzw. Objekten durchgeführt werden, sofern diese in die Messkammer hineinpassen. Eine Probenvorbereitung ist in diesen Fällen nicht erforderlich und die Beprobung semi-zerstörungsfrei und kaum sichtbar.

Bei größeren Erzen oder Objekten ist die Entnahme von Proben erforderlich, sofern keine speziellen Messkammern mit flexiblen Böden verfügbar sind (vergl. Kapitel 3.4.3). Diese können auf Klebträgern fixiert oder in Epoxidharz eingebettet werden. Die Einbettung hat den Vorteil eines höheren Probendurchsatzes. Es können viele Proben in einem Träger in die Messkammer eingebracht werden, was das häufige Wechseln der Probenträger erspart. Weiterhin befinden sich die Probenoberflächen durch das Polieren des Trägers alle auf einer Höhe, sodass individuelles Fokussieren nicht erforderlich ist. Eine glatte Probenoberfläche ermöglicht zudem eine gleichmäßigere Ablation und stabilere Messsignale, was zu einer höheren Messpräzision führt. Es konnte so ein effizienter Probendurchsatz erreicht werden.

Von den Kassiteriten wurden kleine Proben in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und auf ca. 1 cm Schliffdicke zugeschnitten (Abbildung 4-10). Insbesondere für die während der Methodenentwicklung durchgeführten Homogenitätsmessungen wurden für einige Erze mehrere bzw. größere Proben (mehrere mm) eingebettet. Für die Einbettung wurde eine Mischung aus 100 Teilen Harz (EpoThinTM 2 Epoxy Resin, BUEHLER) und 45 Teilen Härter (EpoThinTM 2 Epoxy Hardener, BUEHLER) verwendet. Die Aushärtezeit betrug etwa 9 h.

Für das anschließende Schleifen und Polieren mit einer AutoMet 250TM der Firma BUEHLER wurde SiC-Nassschleifpapier von BUEHLER (P180 (78,0 μm), P320 (46,2 μm), P1200 (15,3 μm), P2500 (8,4 μm)) mit kontinuierlicher Wasserzufuhr eingesetzt. Die Schleif- und Polierzeiten mit den unterschiedlichen Stufen wurden an die jeweiligen Proben angepasst. Alle Schliffe wurden so bearbeitet, dass von allen Proben möglichst große Probenbereiche an der Schliffoberfläche freigelegt waren und optisch auf den Proben möglichst keine Kratzspuren mehr erkennbar waren. Feine Kratzer haben keinen Einfluss auf die Lasermessungen, sind allerdings für die Aufnahme von REM-Bildern unschön.

Nach dem Polieren wurden alle Probenträger mit einer Präzisionssäge (IsoMet[®] 1000) der Firma BUEHLER auf eine Höhe von ca. 1 cm zugeschnitten (\emptyset Metallschliffe 3 cm; 2,5 cm). Angaben der Geräteparameter von Schleif- und Poliermaschine sowie der Präzisionssäge sind auch in Anhang IV – Geräteliste aufgeführt. Alle Schliffe wurden in verschließbaren Polystyrol-Schachteln aufbewahrt.

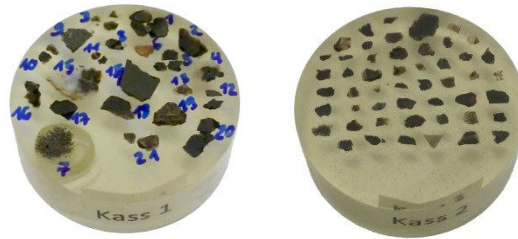


Abbildung 4-10 In Epoxidharz eingebettete Kassiteritproben (Schliffdurchmesser Ø 3 cm).

Die Durchführung von Einbetten, Schleifen und Schneiden wurde auch für alle weiteren Proben analog durchgeführt, wie beispielsweise für das Reinzinn Sn 99,9 % und die aus den Reduktionen von Kassiterit erhaltenen Zinnkugeln.

Diese wurde mittels Skalpell durchgeschnitten und eine Hälfte für Isotopenmessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS in Epoxidharz eingebettet (Abbildung 4-11). Die andere Hälfte wurde für Flüssigmessungen aufgelöst (vergl. Kapitel 4.2.2) oder als Rückstellprobe in Schnappdeckelgläschen aus Glas aufbewahrt.



Abbildung 4-11 Durchgeschnittene und in Epoxidharz eingebettete Zinnkugeln (Ø 1-2 mm).

Die so präparierten Schlitze wurden auch für die Erstellung von Elementverteilungskarten mittels μ -RFA verwendet.

Für die Charakterisierung mittels **REM-EDX** wurden die Schlitze zusätzlich mit einer dünnen Goldschicht besputtert (30 mA, 60 s), um Aufladungseffekte zu reduzieren.

Für eine bessere Sichtbarkeit der zu ablatierenden Probenstellen wurde die Goldschicht für die Laserablation wieder entfernt. Dies erfolgte durch Abreiben mit Light-Duty Tissue Wipers (VWR) oder durch kurzes Polieren mit einer 1 μ m Diamantpolitur (BUEHLER).

Für die Charakterisierung der Erze mittels **XRD** wurde jeweils ein Teil der Proben pulverisiert. Hierfür wurde ein möglichst repräsentativer Probenteil ausgewählt, um alle jeweils enthaltenen Minerale bestimmen zu können. Die Probenmenge wurde in Abhängigkeit des zur Verfügung stehenden Gesamtprobenmaterials gewählt.

Zur Pulverisierung wurde eine Kugelmühle von FRITSCH mit einem Mahlbecher und je nach Probenmenge 2-4 Mahlkugeln (Ø 15 mm, 55.0150.27, FRITSCH) aus Zirkoniumdioxid verwendet (vergl. Abbildung 4-5). Je nach Probe wurde eine Mahldauer von 2-10 min bei

einer Rotationsgeschwindigkeit von 650 rpm gewählt.

Mahlbecher und Mahlkugeln wurden nach jeder Probe durch einen Reinigungsschritt gesäubert. Herfür wurde je nach Grad der Verunreinigung etwas Quarz (Quarz zur Analyse, 1.07536.1000, MERCK) mit VE-Wasser 1-3 min bei 650 rpm gemahlen. Anschließend wurde alles mit VE-Wasser und Reinstwasser gespült und mit Light-Duty Tissue Wipers (VWR) abgetrocknet.

Von den so pulverisierten Proben wurde eine kleine Spatelspitze zwischen zwei Folien gegeben, in einem XRD-Probenträger befestigt und leicht angedrückt. Für ein optimales Diffraktogramm wurden die Proben in einer möglichst dünnen Schicht in die Probenträger gefüllt. Eine möglichst feine Pulverisierung der Erze verringert zudem mögliches Untergrundrauschen. Dies war insbesondere bei geringen Probenmengen aufgrund der hohen Verluste beim Malvorgang jedoch nur bedingt möglich.

Die so pulverisierten Erze wurden auch für die Reduktionsverfahren mit KCN verwendet (vergl. Kapitel 4.2.1).

5

Probencharakterisierung mittels XRD, μ -RFA und REM-EDX

Für die Sn-Isotopenverhältnismessungen wurden alle Erzproben im Vorfeld bezüglich ihrer Materialzusammensetzung und Homogenität charakterisiert. Dies erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ -RFA) und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgeneinheit (REM-EDX). Nach einer kurzen Erläuterung zur Messmethodik und den jeweils verwendeten Parametern werden die Ergebnisse, die mit den verschiedenen Analysemethoden erhalten wurden, einzeln diskutiert. Durch die Kombination der genannten Messtechniken konnten anschließend effiziente Isotopenverhältnismessungen mittels Laserablation gewährleistet werden.

5.1 Messmethodik

Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ -RFA)

Von allen in Epoxidharz eingebetteten Erzproben wurden Elementverteilungskarten mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ -RFA) erstellt. Ziel war die qualitative Charakterisierung der Proben sowie die Überprüfung und Veranschaulichung der jeweiligen Homogenität. Es wurden jeweils Übersichtsmappings der kompletten Probenträger angefertigt.

Die Analysen wurden mit einem Eagle μ -Probe II von EDAX und der Software Vision32, Version 3.999 durchgeführt. Weitere Details zu allen verwendeten Geräten sind in Anhang IV – Geräteliste zu finden.

Die Elementauswahl (maximal 16 Elemente simultan messbar) wurde anhand von Punktmessungen an unterschiedlichen Probenstellen getroffen (Spannung: 40 kV, Stromstärke: 200-400 μ A, Amp.Tm: 17 μ s, Messzeit: 100 s).

Berücksichtigt wurden für Erzproben zudem Elemente von mit Kassiterit vergesellschafteten Mineralen und mögliche isobare Interferenzen für die Sn-Isotopenmessungen.

Die Messungen wurden bei maximaler Röhrenspannung von 40 kV durchgeführt. Die Stromstärke wurde so angepasst, dass eine durchschnittliche Intensität von ca. 5000 cps und eine Totzeit von ca. 30 % erreicht wurde. Matrix und Messzeit pro Spot (*dwelltime*) wurden als Kompromiss zwischen einem optimalen Messpunktstand sowie hoher Signalintensität und einer akzeptablen Messzeit gewählt.

Alle verwendeten einheitlichen Parameter sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Tabelle 5-1 Für die Erstellung von Elementverteilungskarten mittels μ -RFA verwendete Parameter für Erze.

Parameter	Einstellungen
Röhrenspannung	40 kV
Stromstärke	325 μ A
AmpTm.	10 μ s
Spotgröße	50 μ m
Matrix	512 x 400
Messzeit pro Spot	200 ns
EDS Mode	Live Time
Data Type	Net. Intensity
Spectrum Map	None
Gesamt-Mappingzeit	ca. 20 h
16 Elemente	AlK, SiK, SrL, SK, PdL, SnL, SbL, CaK, TeL, MnK, FeK, CuK, WL, ZnK, AsK, ZrK

Individuelle Angaben, wie die Größe des Mappingbereichs und der Messpunktstand, sind den jeweiligen Bildunterschriften der Elementverteilungskarten zu entnehmen.

Die Übereinanderlegung ausgewählter Elementverteilungskarten erfolgte mit dem Programm ImageJ 1.48v.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur qualitativen Charakterisierung der Erze wurden zudem von einigen Proben Pulverdiffraktogramme mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) angefertigt. Die Messungen wurden von Herrn Dr. Michael Wiebcke vom Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

Die Diffraktogramme wurden mit einem Stadi-P Transmissionsdiffraktometer der Firma STOE aufgenommen. Die Messungen erfolgten mit CuK_α -Strahlung in Transmission und einem Messbereich von $20\text{-}70^\circ$ 2 Theta. Die Untergrundkorrektur aller Pulverdiffraktogramme sowie die Identifizierung der jeweiligen Minerale erfolgten mit der Software STOE WinXPOW (Version 1.08).

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgeneinheit (REM-EDX)

Kassiteritproben, die stärkere Verwachsungen aufwiesen, sowie Erze, die mittels XRD nicht eindeutig identifizierbar waren, wurden zusätzlich mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgeneinheit (REM-EDX) untersucht. Zum Einsatz kam dabei ein JSM-6610LV der Firma JEOL. Weitere Details zu allen verwendeten Geräten sind in Anhang IV – Geräteliste zu finden. Aufnahmen mittels Rückstreuelektronendetektor (BSE) sowie Punktmessungen und die Erstellung von Elementverteilungskarten mittels EDX wurden für die Charakterisierung der Verwachsungen sowie die Auswahl geeigneter Messstellen für die Laserablation ergänzend herangezogen.

Um Aufladungseffekte durch das Epoxidharz zu verringern wurden die Probenträger mit Gold besputtert (vergl. Kapitel 4.3). Relevante Parameter sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Die Mappingdauer für die Erstellung von Elementverteilungskarten wurde probenabhängig variiert und betrug i.d.R. 10 min. Die Elementauswahl erfolgte anhand von Punktmessungen individuell für jede Probe.

Tabelle 5-2 Für BSE-Aufnahmen sowie REM-EDX-Analysen verwendete Parameter.

Parameter	Verwendete Einstellung
Spannung	20 kV
Arbeitsabstand	10 mm
Spotgröße	i.d.R. 60 μm (für EDX je nach Probe variiert)
Vergrößerung	30-250 x (je nach Probengröße variiert)

5.2 Kassiterit

Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ -RFA)

An den eingebetteten Erzproben wurden mittels μ -RFA zunächst Elementverteilungskarten erstellt. Die Messungen zeigten bei einigen Proben, die als Kassiterit deklariert waren, kein Sn-Signal, weshalb es sich bei diesen Erzen vermutlich nicht um Kassiterit handelt. Weiterhin waren einige Proben sichtbar mit anderen Mineralen verwachsen. Beispielhaft sind in Abbildung 5-1 die Elementverteilungskarten von ausgewählten Elementen für die Erzproben Sn1-Sn21 dargestellt.

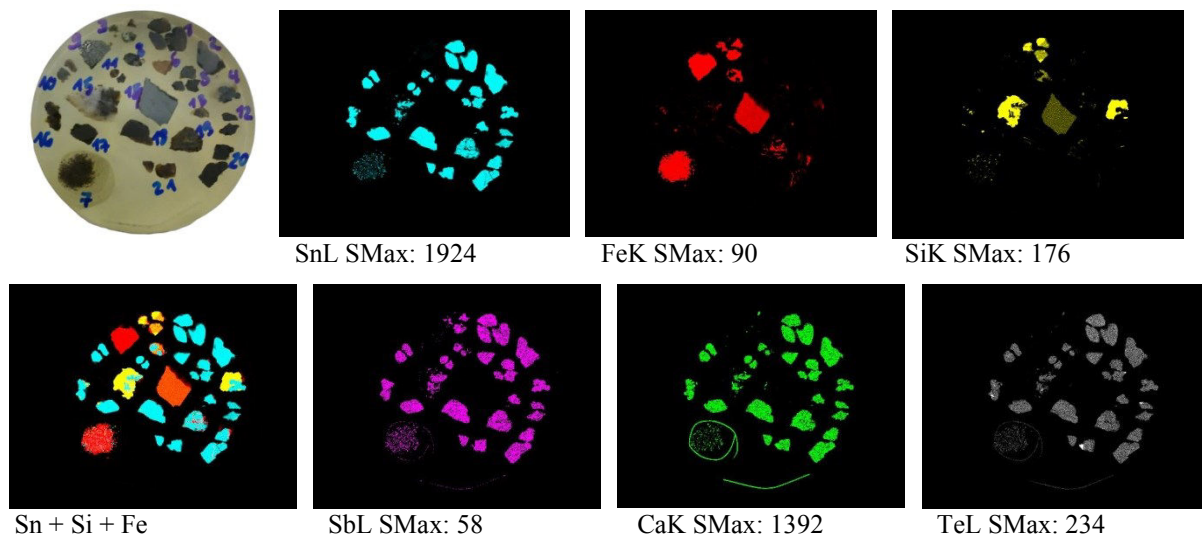


Abbildung 5-1 Mittels μ -RFA erstellte Elementverteilungskarten für die Erzproben Sn1-Sn21 (eingebettet in Epoxidharz, Träger Kass 1). Bildmaßstab: 44,54 x 34,84 mm, Messpunkt Abstand in x-Richtung: 87 μ m, Messpunkt Abstand in y-Richtung: 87 μ m. SMax gibt die jeweilige gemittelte Maximalintensität an.

Insbesondere Verwachsungen mit Fe- und Si-haltigen Mineralen konnten mittels μ -RFA veranschaulicht werden. Die Elementverteilungskarten erleichterten somit bei der Beprobung mittels Laserablation die schnelle Lokalisierung einer geeigneten Messposition.

Weitere Nebenbestandteile können eventuell Rückschlüsse auf potenzielle Mineralien ermöglichen. Von besonderem Interesse für die Isotopenmessungen mittels Laserablation sind mögliche Interferenzelemente. Wie in Kapitel 6.4 gezeigt wird, sind dies im Falle der Sn-Isotopie Te und Sb. Mittels μ -RFA sind aufgrund von Linienüberlagerungen (immer exemplarische Angabe der $L\alpha$ -Linien) keine eindeutigen Aussagen über die Te- und Sb-Gehalte möglich. Die Elementverteilungskarten für Sb und Te weisen eine Korrelation mit dem Sn-Signal auf. Die Überlagerung der jeweiligen L-Linien (SnL α 3,443 keV; SbL α 3,604 keV; TeL α 3,869 keV) wird auch im Gesamtspektrum in Abbildung 5-2 deutlich. Auch die CaK-Linien (CaK α 3,690 keV) sind von der Linienüberlagerung mit Sn betroffen. Weitere Linienüberlagerungen treten beispielsweise bei Pd (PdL α 2,838 keV) und dem Rh der

Röntgenröhre (RhL α 2,696 keV) sowie bei Si (SiK α 1,739 keV) und Sr (SrL α 1,806 keV) auf. Hinweise auf die tatsächliche Anwesenheit der jeweiligen Elemente können die gemittelten Maximalintensitäten liefern. So ist das Sr-Signal in den Elementverteilungskarten mit SMax = 10 auf das Si-Signal mit SMax = 176 zurückzuführen. Die Gehalte von Sb und Te in Kassiterit sind zudem nur gering zu erwarten (z.B. 69,1 %, 60 mg/L Te, 2 mg/L Sb (HAUSTEIN et al. 2010)) und sind daher mit den Nachweisgrenzen der μ -RFA nur schwer nachweisbar. Die Intensitäten liegen auch hier deutlich unterhalb der Sn-Intensität und resultieren daher vordergründig aus den Linienüberlagerungen.

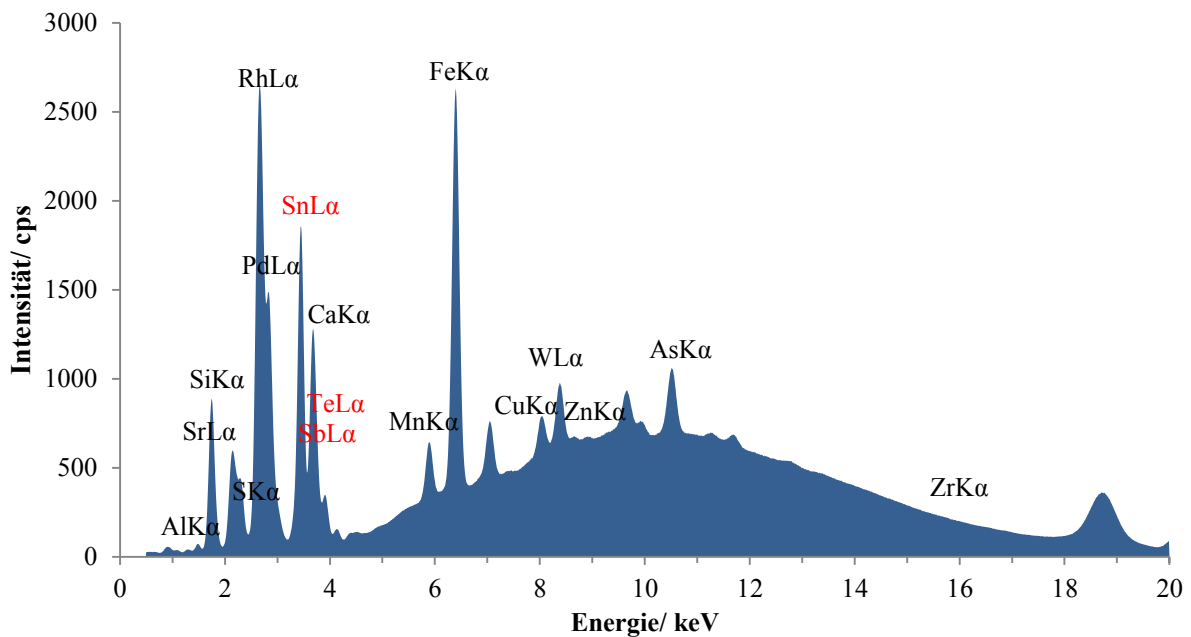


Abbildung 5-2 Mittels μ -RFA aufgenommenes Gesamtspektrum der in Abbildung 5-1 dargestellten Elementverteilungskarten für die Erzproben Sn1-21 (eingebettet in Epoxidharz, Träger Kass 1).

Die Erstellung von Elementverteilungskarten wird daher für die Identifizierung von Zinnerzen und geeigneten Messstellen für die Laserablation empfohlen.

Eine exakte Mineralidentifizierung oder Gehaltsüberprüfung möglicher Interferenzen für die Isotopenmessungen ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Aufgrund der geringen Fluoreszenzausbeute können leichte Elemente wie C, N, und O nicht detektiert werden. Weiterhin wird lediglich eine Elementanalyse durchgeführt, die keine eindeutige Strukturaufklärung ermöglicht, wie dies beispielsweise bei der Röntgendiffraktometrie (XRD) der Fall ist. Auch bei Proben, die in den Elementverteilungskarten eindeutige Sn-Signale zeigen, kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um andere Zinnminerale wie Stannit handelt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Alle Erzproben wurden zusätzlich mittels XRD untersucht um zu prüfen, dass es sich tatsächlich um Kassiterit handelt. Weiterhin wurden anhand der XRD-Diffraktogramme verwachsene Minerale identifiziert. Alle mittels XRD bestimmten Minerale sind für die jeweiligen Proben in Tabelle 11-1 in Anhang VII – Übersicht Kassiteritproben angegeben.

In Abbildung 5-3 sind die Diffraktogramme des technischen SnO₂ von Fisher sowie des Zinnerzkonzentrats BCR[®]-010 dargestellt. Beide Materialien wurden in der vorliegenden Arbeit für Reduktionsexperimente eingesetzt. Das Erzkonzentrat könnte zudem als zukünftiger Isotopenstandard für Kassiteritanalysen verwendet werden.

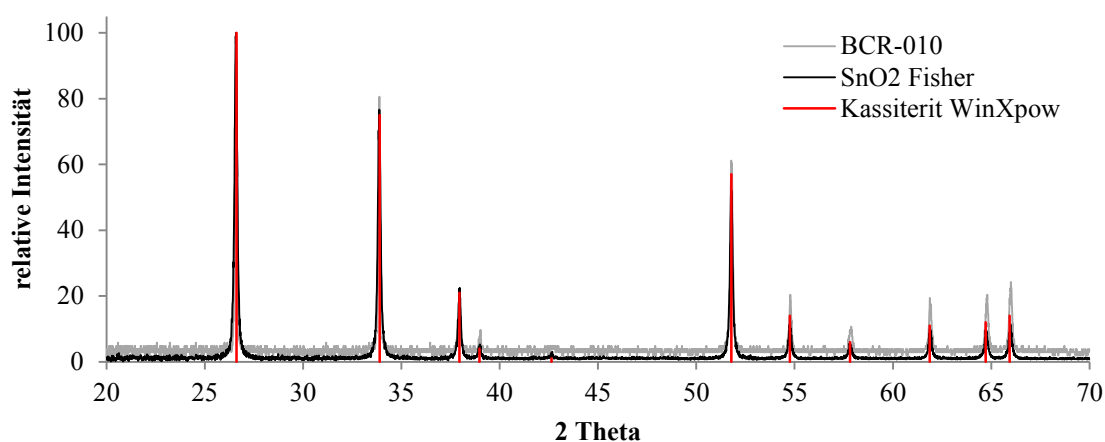


Abbildung 5-3 Pulverdiffraktogramm für das synthetische SnO₂ (Fisher) und das Zinnerz-Konzentrat BCR[®]-010 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.

Nachfolgend sind exemplarisch die Diffraktogramme einiger Erzproben dargestellt. Im Großteil der Diffraktogramme konnte Zirkoniumdioxid identifiziert werden, was vermutlich auf Rückstände durch das Mahlbesteck für die Pulverisierung mittels Kugelmühle zurückgeführt werden kann. Je nach Probenhärte und Mahldauer sind unterschiedlich starke Reflexe für ZrO₂ zu beobachten. Abbildung 5-4 zeigt das Diffraktogramm für die Probe Sn 19, die Kassiterit enthält. Spuren von ZrO₂ lassen sich lediglich anhand eines kleinen Reflexes bei etwa 30° 2 θ erahnen. Das nachfolgende Diffraktogramm der Probe Sn 2 weist hingegen deutliche ZrO₂ Reflexe auf (Abbildung 5-5).

Die Vermutung, dass das ZrO₂ nicht aus den Erzproben stammt wird auch durch das Röntgenfluoreszenzspektrum in Abbildung 5-2 bestätigt, das keinen Zr-Peak aufweist.

Ein Reflex bei etwa 28° 2 θ tritt in einigen Diffraktogrammen auf, konnte jedoch nicht zugewiesen werden.

Eine häufig auftretende Verwachsung ist Quarz, der beispielsweise bei Probe Sn15 im XRD nachgewiesen werden konnte (Abbildung 5-6).

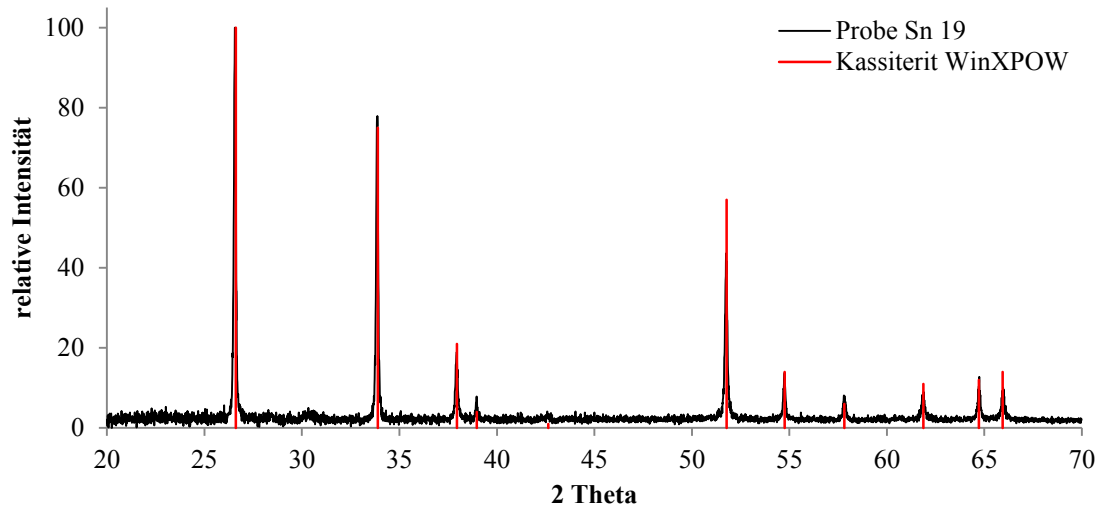


Abbildung 5-4 Pulverdiffraktogramm für die Kassiteritprobe Sn19 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.

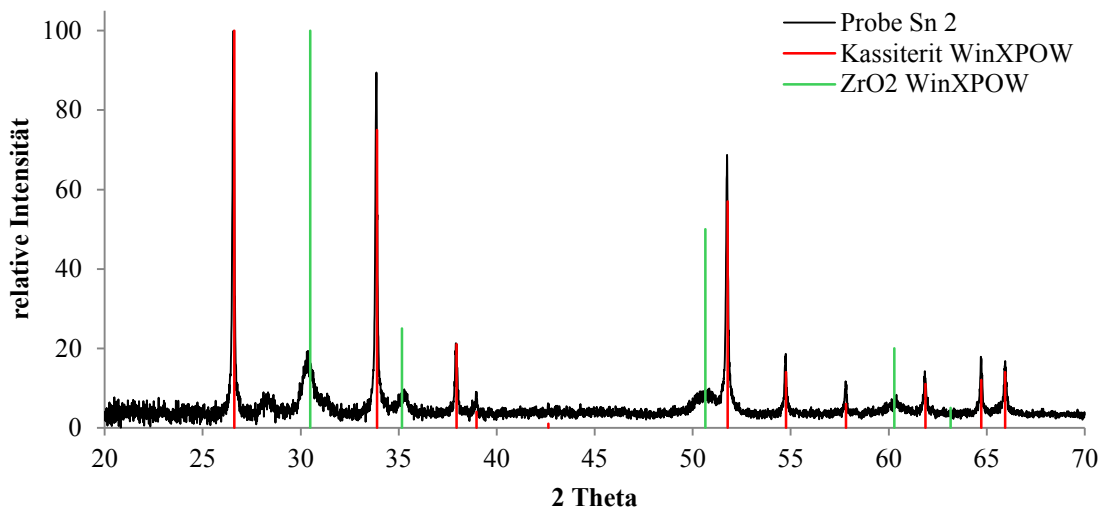


Abbildung 5-5 Pulverdiffraktogramm für die Kassiteritprobe Sn2 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] und Zirkoniumdioxid [27-997] aus der Datenbank von WinXpow.

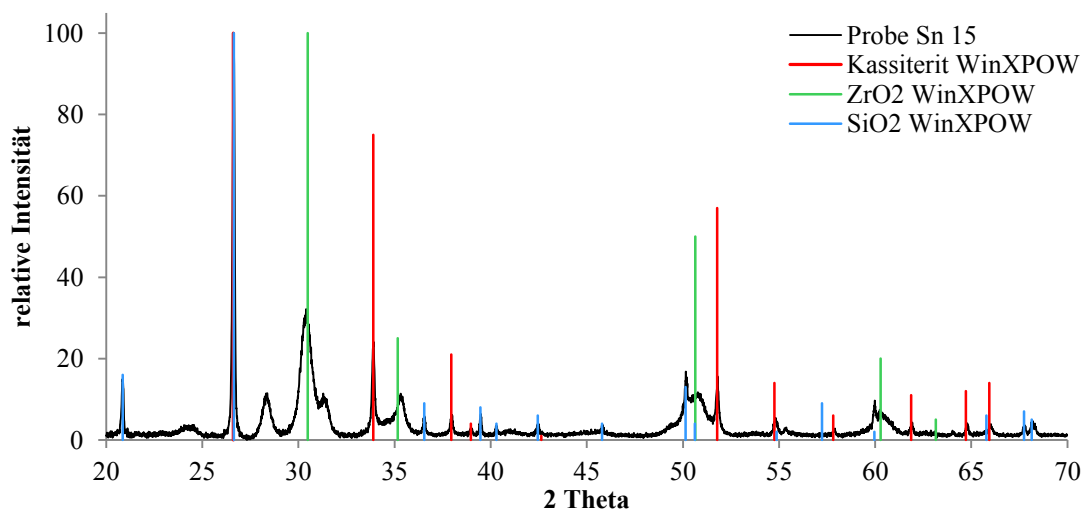


Abbildung 5-6 Pulverdiffraktogramm für die Probe Sn15 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445], Zirkoniumdioxid [27-997] und Quarz [46-1045] aus der Datenbank von WinXpow.

Einige Diffraktogramme wiesen durch ihren erhöhten Untergrund auf stark Fe-haltige Minerale hin. Die Energie der CuK α -Strahlung entspricht der Anregungsenergie der Elektronen im Eisen und führt somit zur Anregung von Röntgenfluoreszenz. Die Folge ist ein erhöhtes Untergrundrauschen und eine Verringerung der Intensität. In Abbildung 5-7 ist dies exemplarisch für Probe Sn 7 dargestellt. Eine exakte Auswertung und Zuweisung der Reflexe ist anhand der in Transmission gemessenen Diffraktogramme nur eingeschränkt möglich. Die Überprüfung, ob die Proben Kassiterit enthalten, war dennoch möglich. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist für Probe Sn 7 nur das Vergleichsdiffraktogramm für Kassiterit mit abgebildet. Weiterhin konnten Quarz, Arsenopyrit, Pyrit und Chalkopyrit als wahrscheinliche Probenbestandteile vermutet werden.

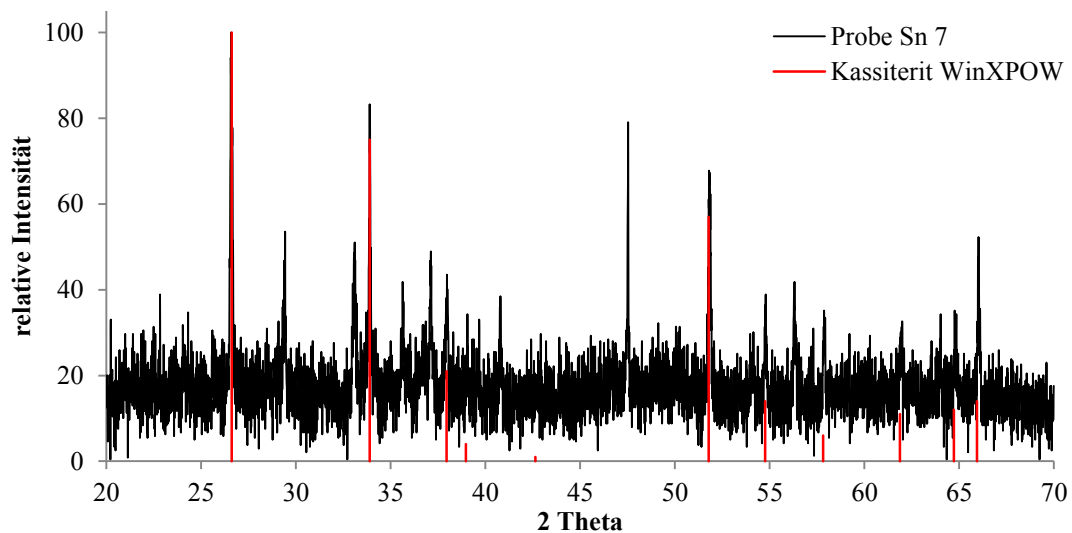


Abbildung 5-7 Pulverdiffraktogramm für die Probe Sn7 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.

Weitere Pulverdiffraktogramme zeigten, dass es sich bei vier der untersuchten Proben (Sn 9, 14, 38, 40) nicht um Kassiterit handelt (vergl. Anhang VII – Übersicht Kassiteritproben). Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der μ -RFA Mappings überein. Bei dem Großteil der von den Leihgebern zur Verfügung gestellten Proben handelt es sich somit wie angegeben um Kassiterit.

Da die eindeutige Identifizierung von Proben, die keinen Kassiterit enthalten für die Sn-Isotopie nicht relevant ist, wurde auf weitere Messungen in Reflexion, die die Identifizierung von Fe-haltigen Proben ermöglichen, verzichtet. Die oben genannten Proben wurden daher nicht für die Sn-Isotopenmessungen verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgeneinheit (REM-EDX)

Einige Proben, die stärkere Verwachsungen aufwiesen oder im XRD nicht eindeutig charakterisierbar waren, wurden zusätzlich mittels REM-EDX untersucht. Insbesondere bei stärker verwachsenen Proben ist es für die Beprobung mittels Laserablation erforderlich, an der richtigen Probenstelle, nämlich auf dem Kassiterit zu ablatieren, um unnötige Fehlmessungen zu vermeiden. Für drei Proben sind in Abbildung 5-8 bis Abbildung 5-10 exemplarisch BSE-Aufnahmen sowie Elementverteilungskarten (REM-EDX) abgebildet. Trotz der Verwachsungen ermöglicht es eine 100-250 μm große Ablationsspirale auf dem Kassiterit zu ablatieren und Signalschwankungen durch die Mitablation von Sn-freien Probenbereichen zu vermeiden.

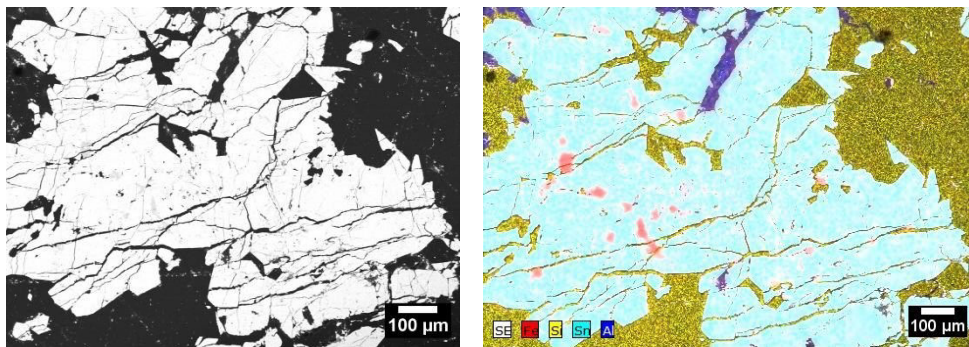


Abbildung 5-8 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn15 (rot: Fe, gelb: Si, türkis: Sn, blau: Al). Mittels XRD konnten Kassiterit und Quarz eindeutig identifiziert werden.

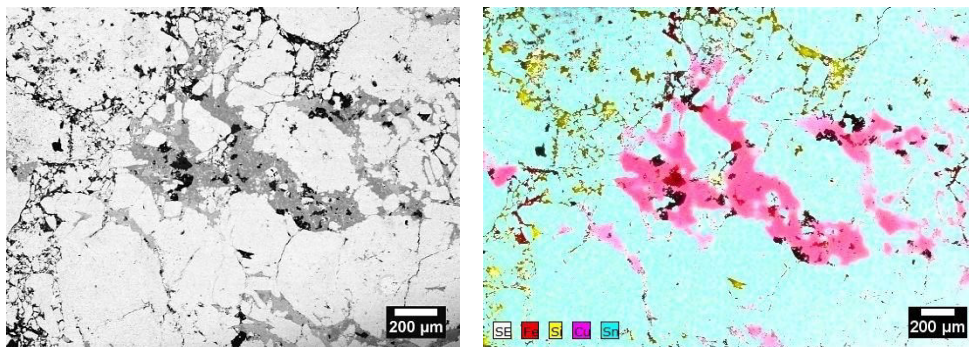


Abbildung 5-9 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn19 (rot: Fe, gelb: Si, pink: Cu, türkis: Sn). Mittels XRD konnte Kassiterit eindeutig identifiziert werden.

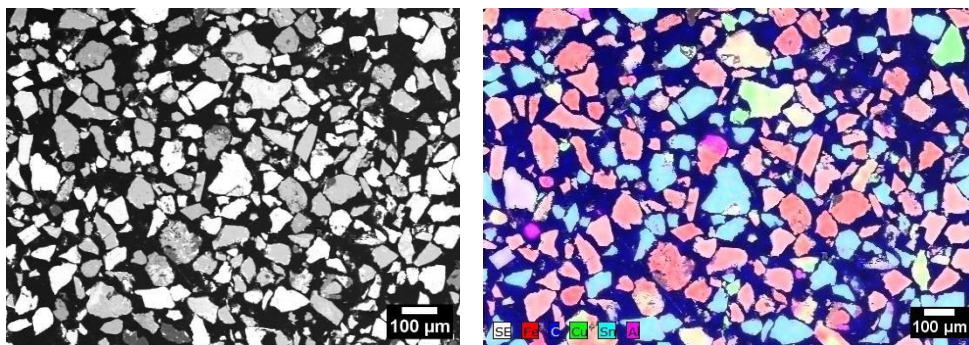


Abbildung 5-10 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn7 (rot: Fe, blau: C, grün: Cu, türkis: Sn, pink: Al). Mittels XRD konnte Kassiterit eindeutig identifiziert werden. Quarz, Arsenopyrit, Pyrit und Chalkopyrit sind weiterhin wahrscheinlich.

Die Praxiserfahrungen haben gezeigt, dass bei den meisten verwachsenen Proben geeignete Messstellen rein optisch lokalisiert werden können, wenn der Kassiterit farbliche Unterschiede zu den Verwachsungen aufweist, wie es beispielsweise beim Quarz der Fall ist. Mittels μ -RFA erstellte Elementverteilungskarten des Probenträgers erleichtern zusätzlich die schnelle Auswahl geeigneter Probestellen und erhöhen damit den Probendurchsatz. Lediglich bei stärker verwachsenen Proben ist die zusätzliche Probencharakterisierung mittels REM-EDX erforderlich, um geeignete Stellen für die Laserablation zu bestimmen.

Wie in Kapitel 6.4 noch gezeigt wird, konnte für ausgewählte Matrixelemente kein Einfluss auf die Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden. Die Te- und Sb-Gehalte können bei den Isotopenmessungen zudem direkt überprüft werden. Die Charakterisierung von Verwachsungen ist daher für die Sn-Isotopenmessungen nicht zwingend erforderlich. Da die Proben, bei denen es sich nicht um Kassiterit handelt auch mittels μ -RFA und REM-EDX identifiziert werden konnten, da sie kein Sn-Signal bzw. beim REM-EDX kein zusätzliches O-Signal aufwiesen, konnte auf eine Charakterisierung weiterer Kassiteritproben mittels XRD verzichtet werden. Dies bietet den Vorteil, dass die mit einem hohen Zeitaufwand und Probenverbrauch verbundene Pulverisierung der Erzproben nicht erforderlich ist.

Sinnvoll wäre die zukünftige Charakterisierung der Erzproben mit einem Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit einer Software zur automatischen Mineralidentifizierung (engl.: Mineral Liberation Analysis, MLA). Durch die Auswertung von BSE-Bildern und zusätzlichen EDX-Informationen können so mineralische Phasen in Erzkonzentraten und polierten Schliffen bestimmt werden (MELCHER et al. 2015). Dies könnte bei Erzproben die eindeutige Identifizierung von Kassiterit und die gleichzeitige Lokalisierung geeigneter Messstellen für die Laserablation-Massenspektrometrie ermöglichen. Die REM-MLA wurde beispielsweise von Goldmann zur Charakterisierung von Zinnerzen für die Analyse von Spurenelementen mittels LA-ICP-MS genutzt (GOLDMANN 2016).

6

Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels ICP-MC-MS

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten Sn-Isotopenverhältnismessungen wurden an Geräten des Instituts für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt.

Im Anschluss an die für alle Isotopenmessungen geltenden Parameter und Korrekturen werden Besonderheiten erläutert, die speziell für die Flüssiganalytik bzw. Laserablation relevant sind.

Nach der Definition von Isotopenstandards und der Überprüfung von Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wurden zudem Einflüsse verschiedener Interferenzen und Matrixeffekte auf die Sn-Isotopenverhältnismessungen untersucht.

Wesentliche Ergebnisse der Methodenentwicklung wurden zudem 2017 in der Fachzeitschrift *Spectrochimica Acta Part B* publiziert (SCHULZE et al. 2017).

6.1 Messmethodik

Die Analysen von Sn-Isotopenverhältnissen erfolgten am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover mit einem ICP-MC-MS (Neptune) der Firma Thermo Scientific. Die genauen Geräteparameter sind in Anhang IV – Geräteliste aufgeführt.

In bisherigen Arbeiten zur Sn-Isotopie wurde auf die simultane Messung von Isotopen zur Korrektur möglicher isobarer Interferenzen verzichtet. Gemessen wurden bisher in der Regel die beiden Sb-Isotope (^{121}Sb , ^{123}Sb) zur *mass bias* Korrektur sowie 7 Sn-Isotope (^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn). Um fehlerhafte Isotopenmessungen zu verhindern wurden die Probelösungen im Vorfeld bezüglich der Gehalte möglicher Störelemente quantitativ untersucht und teilweise durch Festphasenextraktion aufgereinigt (vergl. Kapitel 2.4.1 und 4.2).

In der vorliegenden Arbeit wurden ^{121}Sb und ^{123}Sb sowie insgesamt 6 Sn-Isotope und das Te-Isotop ^{125}Te gemessen. Dabei wurden neben den, von direkten isobaren Interferenzen freien, Isotopen ^{117}Sn , ^{118}Sn und ^{119}Sn drei weitere Isotope ausgewählt, die lediglich eine direkte Te-Interferenz aufweisen (^{120}Sn , ^{122}Sn und ^{124}Sn).

Die genaue Besetzung aller 9 vorhandenen Faraday-Cups ist in Tabelle 6-1 aufgeführt. Es wurden 10^{11} Verstärker verwendet und ein 10^{10} Verstärker auf dem Isotop ^{120}Sn , das von den Sn-Isotopen die höchste natürliche Häufigkeit aufweist.

Tabelle 6-1 Für die Sn-Isotopenanalysen betrachtete Isotope sowie die verwendeten Cup-Konfigurationen der Faraday-Detektoren. ¹Best measurement from a single terrestrial source (BERGLUND & WIESER 2011), ²(LAETER et al. 2003).

Cup	Position/ mm	Verstärker/ Ω	Isotop	nat. Häufigkeiten/ % ¹	Atommassen ²
L4	53,498	10^{11}	^{117}Sn	7,676(22)	116.902955(3)
L3	39,192	10^{11}	^{118}Sn	24,223(30)	117.901608(3)
L2	24,608	10^{11}	^{119}Sn	8,585(13)	118.903311(3)
L1	9,999	10^{10}	^{120}Sn	32,593(20)	119.9021985(27)
Center	0	10^{11}	^{121}Sb	57,213(32)	120.9038222(26)
H1	10,006	10^{11}	^{122}Sn	4,629(9)	121.9034411(29)
H2	24,399	10^{11}	^{123}Sb	42,787(32)	122.9042160(22)
H3	38,629	10^{11}	^{124}Sn	5,789(17)	123.9052745(15)
H4	53,001	10^{11}	^{125}Te	7,139(2)	124.9044241(20)

Durch die simultane Messung des Te-Isotops muss aufgrund der begrenzten Anzahl an Faraday-Cups ein Sn-Isotop weniger gemessen werden, als dies in den meisten Sn-Isotopenstudien der Fachliteratur der Fall ist. Das häufig betrachtete ^{116}Sn wurde in der vorliegenden Arbeit nicht analysiert. Neben dem Detektor für dieses Isotop müsste zusätzlich noch ein Cd-Isotop mitgemessen werden, um mögliche isobare Interferenzen zu korrigieren.

Die Te-Korrektur erfolgte für die Isotope ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{123}Sb und ^{124}Sn über ^{125}Te , unter der

Annahme einer natürlichen Häufigkeitsverteilung der Te-Isotope.

$$I_a = i_a - \left(i_{125\text{Te}} \cdot \frac{H_{\text{Te}a}}{H_{125\text{Te}}} \right) \quad (9)$$

mit: I_a = wahre Intensität von Isotop a; i_a = gemessene Intensität von Isotop a; $i_{125\text{Te}}$ = gemessene Intensität von ^{125}Te ; $H_{\text{Te}a}$ = natürliche Häufigkeit vom Te-Isotop mit der Masse von Isotop a; $H_{125\text{Te}}$ = natürliche Häufigkeit vom Isotop ^{125}Te

Dadurch erfolgte die Korrektur von relevanten isobaren Interferenzen für die Sn-Isotopie erstmals durch die Messung lediglich eines weiteren Isotops (^{125}Te). Dies ermöglicht für die Flüssigmessungen die Kontrolle über mögliche Verunreinigungen oder Kontaminationen und ist insbesondere bei der Laserablation, bei der keine Säulenaufreinigung möglich ist, für die Interferenzkorrektur zwingend erforderlich.

Der Einfluss von Te auf die Sn-Isotopenverhältnisse sowie die Effektivität des Korrekturmodells werden anhand von Modellexperimenten in Kapitel 6.4 näher betrachtet.

Die *mass bias* Korrektur über Sb und die Berechnung der tatsächlichen Sn-Isotopenverhältnisse erfolgte nach dem exponentiellen Rechenmodell nach (RUSSELL et al. 1987), das auch in anderen Studien zur Sn-Isotopie erfolgreich angewendet wurde (vergl. Kapitel 2.4.1).

$$R_{(c/d)} = r_{(c/d)} \cdot \left(\frac{m_c}{m_d} \right)^\beta \quad (10)$$

$$\beta = \ln \left(\frac{R_{(123\text{Sb}/121\text{Sb})}}{r_{(123\text{Sb}/121\text{Sb})}} \right) / \ln \left(\frac{m_{123\text{Sb}}}{m_{121\text{Sb}}} \right) \quad (11)$$

mit: R = „wahres“ Isotopenverhältnis (0,7479); r = gemessenes Isotopenverhältnis; β = Korrekturfaktor; m = Masse; a, b, c, d = Isotope

Aufgrund der Interferenz von Te auf dem Isotop ^{123}Sb wurde nach der *mass bias* Korrektur von ^{125}Te eine iterative Korrektur mit vier Iterationsschritten durchgeführt, bis auch für Proben mit höheren Te-Gehalten eine Konstanz des β -Faktors erreicht war.

Alle Proben wurden im Standard-Probe-Standard *Bracketing* gemessen, sodass neben den absoluten Isotopenverhältnissen auch Delta(δ) -Werte bestimmt werden konnten. Diese geben die Fraktionierung der Probe in Bezug auf den verwendeten Referenzstandard an (vergl. Kapitel 6.2).

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{(R_{\text{Standard 1}} + R_{\text{Standard 2}})/2} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (12)$$

mit: R_{Probe} = Isotopenverhältnis der Probe; $R_{\text{Standard 1}}$ = Isotopenverhältnis des Standards vor der Probe; $R_{\text{Standard 2}}$ = Isotopenverhältnis des Standards nach der Probe

Für alle Messungen wurde eine in der Geochemie übliche Ausreißerkorrektur nach 2sigma durchgeführt.

Bei Isotopenverhältnismessungen werden für eine hohe Präzision mehrmalige Wiederholungsmessungen (Zyklen) für jede Probe durchgeführt. Alle Isotopenverhältnisse des Messlaufs einer Probe wurden durch Berechnung des arithmetischen Mittelwertes (\bar{x}) gemittelt (GOTTWALD 2004). Wie in den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 noch näher erläutert wird, ergeben sich für Flüssig- und Lasermessungen 100-120 Zyklen, aus denen das mittlere Sn-Isotopenverhältnis für eine Messung ermittelt wird.

Für den Mittelwert aus N Zyklen wurden die Standardabweichung (engl.: *standard deviation*, SD) sowie die Standardunsicherheit bzw. der Standardfehler (engl.: *standard error*, SE = SD/N^{0,5}) berechnet.

Nach GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) wird für die Angabe des Standardfehlers als erweiterte Unsicherheit der Erweiterungsfaktor k verwendet (JCGM 100:2008). In der vorliegenden Arbeit wird ein k-Faktor von 2 verwendet, wodurch der wahre Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 95 % im Bereich der erweiterten Unsicherheit liegt. Wie in vielen geowissenschaftlichen Publikationen üblich, wird der zweifache Standardfehler auch hier als interner Fehler für jedes Isotopenverhältnis angegeben ($\bar{x} \pm 2SE$).

Die zweifachen Standardfehler der δ -Werte wurden über Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermittelt (13).

$$\Delta\delta = \left| \frac{\partial\delta}{\partial R_{\text{Probe}}} \right| \cdot \Delta R_{\text{Probe}} + \left| \frac{\partial\delta}{\partial R_{\text{Standard 1}}} \right| \cdot \Delta R_{\text{Standard 1}} + \left| \frac{\partial\delta}{\partial R_{\text{Standard 2}}} \right| \cdot \Delta R_{\text{Standard 2}} \quad (13)$$

Es ist zu beachten, dass es sich bei den angegebenen 2SE um die internen Fehler einer Messung handelt, diese jedoch nicht die Messunsicherheit der kompletten Methode widerspiegeln. Hierfür müssten weiterhin Unsicherheiten berücksichtigt werden, die sich beispielsweise durch die *mass bias* Korrektur (z.B. Unsicherheiten der verwendeten Molmassen) sowie Wäge- oder Pipettierfehler ergeben.

Für Mittelwerte aus Mehrfachmessungen (z.B. Standardmessungen an verschiedenen Messtagen) wurde, wie oft üblich, die zweifache Standardabweichung 2SD angegeben.

Ein wesentlicher Punkt ist die Auswahl geeigneter Isotopenverhältnisse. In der Literatur werden unterschiedliche Verhältnisse angegeben (vergl. Kapitel 2.4.1).

Mit hoher Präzision lassen sich Isotopenverhältnisse mit ähnlichen Häufigkeiten bestimmen. Zusätzlich lassen sich massenabhängige Fraktionierungen besonders gut durch Isotopenverhältnisse mit hohen Massenunterschieden untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird daher vorwiegend das Isotopenverhältnis ¹²⁴Sn/¹¹⁷Sn betrachtet. Lediglich für die Untersuchung der

Interferenz- und Matrixeffekte wurden die jeweils betroffenen Verhältnisse herangezogen.

Zur Erstellung von Vier-Isotopen-Karten für die untersuchten Kassiteritproben wurde zudem das Isotopenverhältnis $^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ betrachtet, das den zweithöchsten Massenunterschied der gemessenen Sn-Isotope aufweist.

Da der Vergleich von Literaturdaten aufgrund der variierenden Standards und Verhältnisangaben schwierig ist, werden in dieser Arbeit zudem teilweise die Verhältnisse $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ und $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ angegeben, um zumindest eine gewisse Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Weiterhin werden sowohl δ -Werte als auch absolute Isotopenverhältnisse angegeben, da eine Vergleichbarkeit von δ -Werten nur bei gleichen Bezugsstandards oder mit bekannten Korrekturfaktoren zur Umrechnung möglich ist.

Wie jedoch in Kapitel 6.3 noch gezeigt wird, weisen die Absolutwerte stärkere Schwankungen zwischen verschiedenen Messtagen auf, wodurch die Verwendung von δ -Werten zu bevorzugen ist und daher auch für die meisten Ergebnisbetrachtungen in der vorliegenden Arbeit erfolgt.

6.1.1 Flüssiganalytik

Für die Untersuchung von Interferenzen und Matrixeffekten sowie den Vergleich der mittels Flüssiganalytik und Laserablation erreichbaren Präzisionen, wurden einige Sn-Isotopenverhältnismessungen aus der Lösung durchgeführt.

Alle wesentlichen Parameter für die flüssiganalytischen Isotopenmessungen sind in Tabelle 6-2 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass einige Parameter (z.B. Gasflüsse) in Abhängigkeit des messtagabhängigen Gerätetunings oder gerätetechnischen Veränderungen (z.B. andere Cones oder Schläuche) leicht variieren können.

Tabelle 6-2 Für die Sn-Isotopenanalysen aus der Lösung wesentliche Parameter.

Parameter	Verwendete Einstellung
Sprühkammer	Glas (kombinierte Zyclon, Scott)
Zerstäuber	PFA micro-flow
Kapillargrößen	100 µL/min
Cones	Ni
Zyklen	120 (1 Block)
Integrationszeit	4 s
Auflösung	Niederauflösung R = 400
Plasmaleistung	≈1200 W
Zerstäubergas	≈ 1,1 L/min
Hilfsgas	≈ 1,1 L/min
Kühlgas	≈ 15 L/min
Extraktionsspannung	-2000 V
Pumpgeschwindigkeit	≈ 8 rpm

Für alle gemessenen Isotope wurde eine Blankkorrektur durchgeführt. Der Blank (i.d.R. 3 % HNO₃/ Spuren HF) wurde etwa alle 20 Proben gemessen.

Es wurde im Standard-Probe-Standard *Bracketing* gemessen. Als Sn-Isotopenstandard und für die *mass bias* Korrektur wurden zwei Lösungen von SPEX CertiPrep (*SPEX 1*, *Sb SPEX*) verwendet. Sofern nicht anders angegeben dient *SPEX 1* immer als Bezugsstandard für die Angabe von δ -Werten. Der *Sb SPEX* Standard wurde für die *mass bias* Korrektur zu jeder Sn-Probe zugegeben und so simultan gemessen. Näheres zu den verwendeten Standards wird in Kapitel 6.2 erläutert. Informationen zu allen verwendeten Standards sind zudem in Anhang V – Chemikalienliste zu finden.

Für eine hohe Genauigkeit bei den Isotopenmessungen wurde der Einfluss des Sb-Gehaltes bei gleichbleibendem Sn-Gehalt sowie des Sn- und Sb-Gehalts bei gleichbleibendem Verhältnis untersucht. Die Proben wurden jeweils aus dem Sn-Standard *SPEX 2* und *Sb SPEX* angesetzt. Wie Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 zeigen, nehmen Richtigkeit und insbesondere Präzision der Messungen mit sinkenden Gehalten ab. Dies ist auf die geringeren Signal-

intensitäten zurückzuführen.

Folglich wurden alle weiteren Flüssiganalysen mit einem Sn-Gehalt von 1 mg/L und einem Sb-Gehalt von 1,5 mg/L durchgeführt. Die Isotope ^{120}Sn und ^{121}Sb mit den höchsten natürlichen Häufigkeiten lieferten so ein Signal von etwa 20 V.

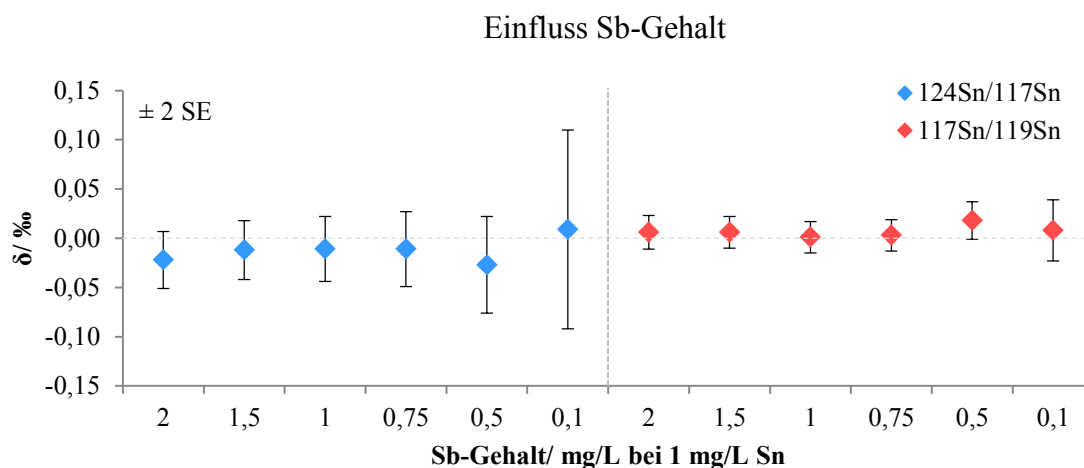


Abbildung 6-1 Einfluss des Sb-Gehaltes zur *mass bias* Korrektur bei 1 mg/L Sn. Mit sinkendem Sb-Gehalt werden insbesondere unterhalb von 0,75 mg/L die internen Fehler (2SE) größer.

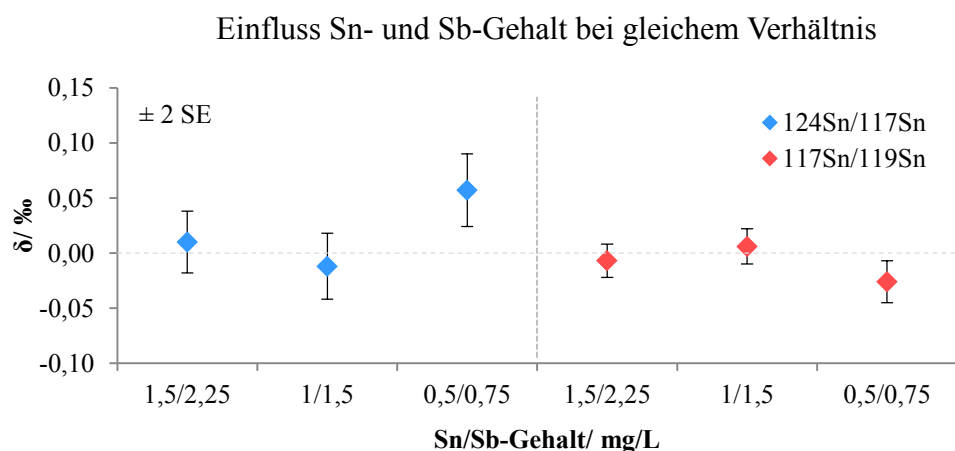


Abbildung 6-2 Einfluss des Sn/Sb-Gehaltes bei gleichbleibendem Verhältnis. Bei 0,5/0,75 mg/L ist eine stärkere Abweichung zu den Isotopenverhältnissen bei höheren Elementgehalten zu beobachten.

Vor jede Messreihe wurden take up Zeit und Waschzeit bestimmt. Die take up Zeit vom Beginn der Messung bis zum Erreichen der maximalen Signalstärke betrug etwa 120 s. Die Waschzeit vom Ende einer Messung bis zum Beginn der nächsten Messung bei einem Signalabfall unterhalb von 0,01 V für das höchste Signal lag bei etwa 90 s. Somit ergab sich eine Gesamtmesszeit von ungefähr 12 min pro Probe. Bei Proben mit geringeren Sn- und Sb-Gehalten sowie bei der Verwendung von kürzeren Schläuchen konnten die take up- und Waschzeiten geringer ausfallen. Die kürzeste Messzeit pro Probe lag bei ca. 10 min.

6.1.2 Laserablation

Die Methodenentwicklung zur Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in Kassiterit und Metallen mittels Laserablation-Massenspektrometrie war wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

Für die Messungen wurde das ICP-MC-MS an einen am Institut für Mineralogie konstruierten fs-Laser gekoppelt, der auf einem Hurricane I (Spectra Physics, USA) und einem Up-XP Laserstage System zur Strahlführung (New Wave Research) basiert. Nähere Informationen zum verwendeten System können Kapitel 3.4.3 und Anhang IV – Geräteliste entnommen werden.

Alle wesentlichen Parameter für die Isotopenmessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS sind in Tabelle 6-3 aufgeführt. Es ist zu beachten, dass einige Parameter (z.B. Gasflüsse) in Abhängigkeit des messtagabhängigen Gerätetunings oder gerätetechnischen Veränderungen (z.B. andere Cones oder Schläuche) leicht variieren können.

Tabelle 6-3 Für die Sn-Isotopenanalysen mittels Laserablation wesentliche Parameter für das ICP-MC-MS sowie den Laser.

Parameter	Verwendete Einstellung
Sprühkammer	Glas (kombinierte Zyclon, Scott)
Zerstäuber	PFA micro-flow
T-Stück	Teflon
Kapillargrößen	50 µL/min
Cones	Ni-Cones (A Serie)
Zyklen	200
Integrationszeit	1 s
Auflösung	Niederauflösung R = 400
Plasmaleistung	≈ 1200 W
Zerstäubergas	≈ 0,98 L/min
Hilfsgas	≈ 0,7 L/min
Kühlgas	≈ 15 L/min
Extraktionsspannung	-2000 V
Pumpgeschwindigkeit	≈ 5 rpm
Wellenlänge	262 nm
Pulsweite	200 fs
Spotdurchmesser	ca. 40 µm (parameter- und materialabhängig)
Ablationsspirale	100-250 µm
Ablationstiefe	< 1 µm (Reinzinn)
Pulsenergie	≈ 0,01 mJ
Frequenz	2-50 Hz (materialabhängig)
He-Fluss	≈ 0,41 L/min
Vorablation	keine
Schlauchlänge	≈ 4 m

Da die Laserablation-Massenspektrometrie für die Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen in dieser Arbeit erstmalig eingesetzt wurde, sind keine Festkörperstandards vorhanden, für die

Vergleichswerte aus der Fachliteratur vorliegen. Als Bezugsstandard für die Bestimmung von δ -Werten wurde daher ein Reinzinnmaterial (*Sn-Stange*) verwendet. Für die *mass bias* Korrektur wurde wie auch bei den Flüssigmessungen *Sb SPEX* eingesetzt. Detaillierte Informationen zu den verwendeten Standards sind in Kapitel 6.2 und in Anhang V – Chemikalienliste zu finden.

Die Sb-Lösung für die *mass bias* Korrektur (hier 3,75 mg/L) wurde stets simultan mitgemessen und über ein T-Stück zusammen mit dem He-Strom aus der Laser-Kammer ins Plasma geführt (Abbildung 6-3). Durch die Verwendung einer Rotlichtlampe wurde das Risiko einer Kondensation im T-Stück minimiert.

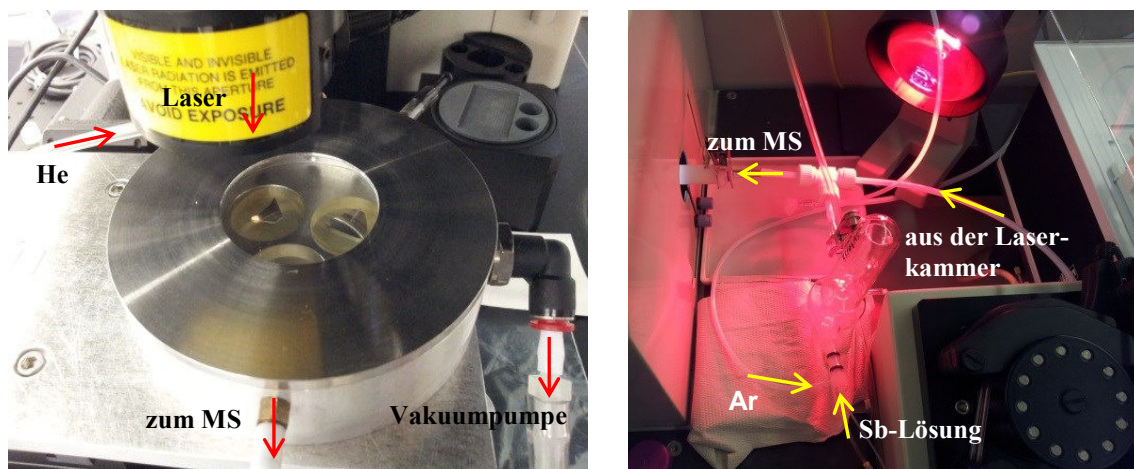


Abbildung 6-3 Geräteaufbau für Sn-Isotopenverhältnismessungen (Links: Laserkammer, Rechts: T-Stück).

Die Ablation erfolgte mit einem ca. 40 μm -Spot in Spiralen mit einem Durchmesser von ca. 100-250 μm . Dies ermöglicht sowohl die orts aufgelöste Analyse verwachsener Erzproben, als auch eine minimal-invasive, kaum sichtbare Beprobung von historischen Objekten.

Unterschiedliche Spiralgrößen führen lediglich zu leicht unterschiedlichen Kratertiefen, die auch von den Ablationsparametern wie Frequenz und Leistung abhängig sind.

Exemplarische Rasterelektronenmikroskopaufnahmen für 100 μm und 200 μm Spiralen auf Reinzinn und Kassiterit sind in Abbildung 6-4 dargestellt. Aufgrund der hohen Sn-Gehalte im untersuchten metallischen Zinn sowie in den Kassiteritproben erfolgte nur ein oberflächlicher Materialabtrag. Die Kratertiefe bei der Ablation von Reinzinn mit einer 100 μm Spirale lag bei maximal 1 μm . Lediglich bei Kassiteritproben mit geringeren Sn-Gehalten wurden leicht höhere Ablationstiefen erreicht. Einflüsse auf die Präzision der gemessenen Isotopenverhältnisse konnten dabei nicht festgestellt werden.

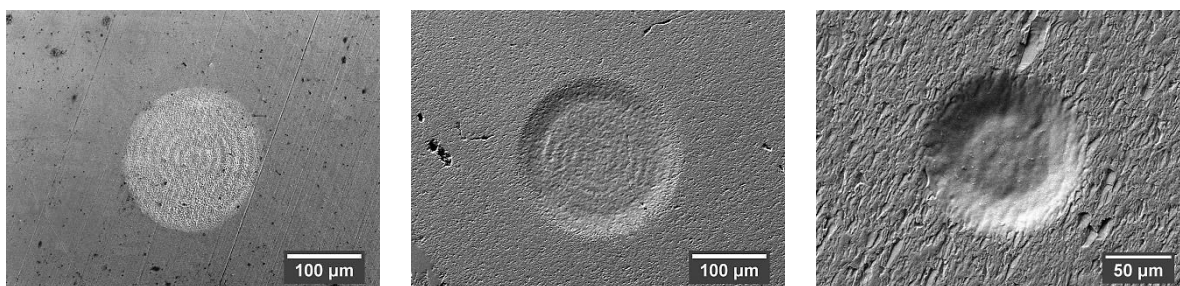


Abbildung 6-4 Exemplarische REM-SEI Aufnahmen von Laserkratern einer 200 µm Spirale auf Reinzinn (links), auf Kassiterit (mitte) und einer 100 µm Spirale auf Kassiterit (rechts).

Laserleistung und Frequenz wurden in Abhängigkeit des Sn-Gehalts der jeweiligen Probe variiert. Bei metallischem Zinn wurde mit minimalen Einstellungen von 22,8-23,4 A und einer Frequenz von 2-10 Hz ablatiert. Für Kassiterit wurde mit gleicher Leistung gearbeitet, wobei die Frequenz abhängig vom Sn-Gehalt zwischen 7-50 Hz eingestellt wurde. Diese Parameter sowie das Tuning der Gasflüsse wurden dabei so optimiert, dass ein möglichst stabiles Signal mit einer ungefähren Signalintensität von jeweils 20 V für ^{121}Sb und ^{118}Sn erreicht wurde.

In wie fern höhere Leistungen und geringere Frequenzen die Sn-Isotopenverhältnismessungen beeinflussen konnte nur sehr eingeschränkt getestet werden, da die für die Faraday-Cups maximal zulässigen 50 V sonst schnell überschritten worden wären.

Für metallisches Zinn und Kassiterit konnte für eine Variation der Leistung bis 24 A (2 Hz) kein Einfluss auf die Signalstabilität oder die resultierenden Isotopenverhältnisse beobachtet werden. Insbesondere bei Messreihen von Proben mit unterschiedlichen Sn-Gehalten ist daher die Variation der Frequenz bei gleicher Leistung am praktikabelsten.

Etwa die ersten 50 Zyklen wurde lediglich die Sb-Lösung gemessen, um eine Untergrundkorrektur vornehmen zu können. Anschließend wurde die Ablation gestartet.

Nach der Signalstabilisierung stehen ca. 100-120 Zyklen für die Auswertung der Isotopenverhältnisse zur Verfügung (Abbildung 6-5). Neben der Untergrundkorrektur kann dadurch überprüft werden, ob sich das Sb-Isotopenverhältnis mit Ablationsbeginn verändert (Abbildung 6-6). So kann über die Sb-Signalintensität und das Sb-Isotopenverhältnis ausgeschlossen werden, dass Sb aus der Probe mit vom Standard abweichendem Isotopenverhältnis die *mass bias* Korrektur verfälscht.

Eine Beeinflussung der *mass bias* Korrektur durch in der Probe enthaltenes Sb konnte für keine der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben festgestellt werden.

6 | Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels ICP-MC-MS

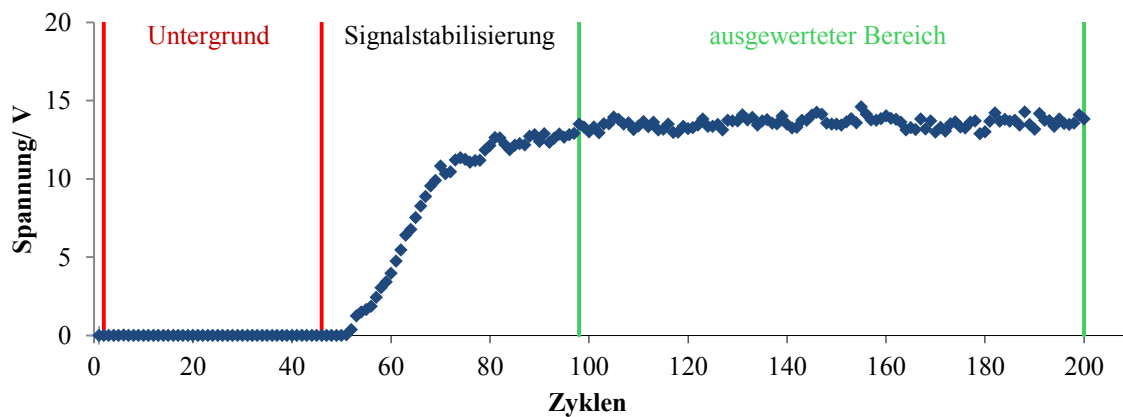


Abbildung 6-5 Exemplarisches Lasersignal für ^{118}Sn an Reinzinn.

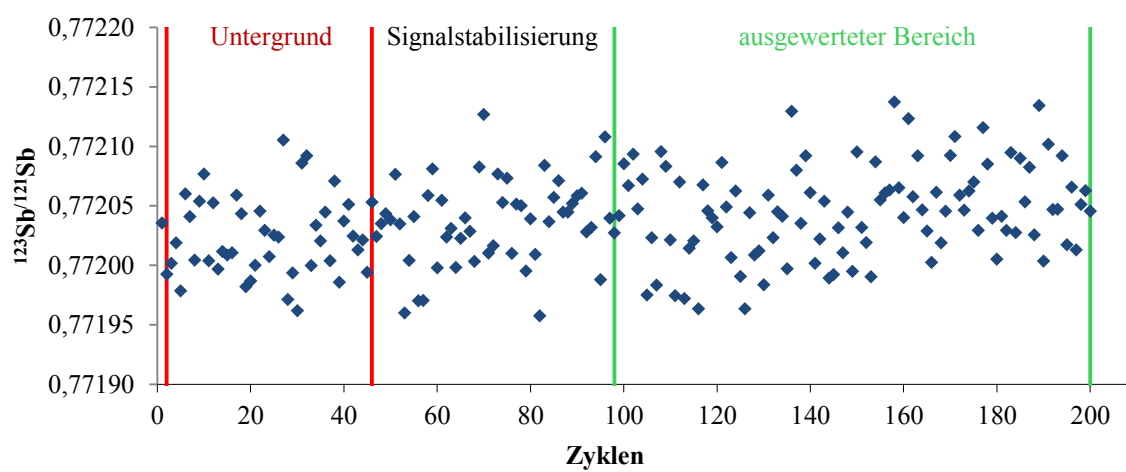


Abbildung 6-6 Exemplarisches Isotopenverhältnis $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ für die Sb-Lösung vor und während der Laserablation auf Reinzinn.

6.2 Definition von Isotopenstandards

Für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen gibt es derzeit keine Referenzmaterialien mit zertifizierten Isotopenverhältnissen. Weder für Sn noch für das zur *mass bias* Korrektur genutzte Sb sind entsprechende Standards erhältlich. Somit müssen sowohl für Flüssiganalysen als auch für die Laserablation eigene Standards definiert werden.

Ein Überblick über die in der bisher publizierten Fachliteratur verwendeten Sn- und Sb-Standards wurde in Tabelle 2-3 dargestellt. Problematisch ist, dass die Standards teilweise nicht mehr erhältlich sind und die δ -Werte unterschiedlicher Studien aufgrund der verschiedenen hausinternen Standards nicht oder nur eingeschränkt miteinander vergleichbar sind (vergl. Kapitel 2.4.1).

Aufgrund der Verfügbarkeit und Vergleichbarkeit wurden für die Flüssigmessungen die Sn-Standards *SPEX 1* (1000 $\mu\text{g/L}$, 1 % HNO_3 / 1 % HF , CLSN2-2Y, Lot: CL8-02SNY, SPEX CertiPrep.) und *SPEX 2* (1000 $\mu\text{g/L}$, 20 % HCl , PLSN5-2Y, Lot: 20-168SNY, SPEX CertiPrep.) verwendet, die auch in den Studien von Yamazaki et al. und zuletzt vergleichend von Brüggmann et al. Anwendung fanden (YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014; BRÜGGMANN et al. 2017). Die Benennung der Standards wird in dieser Arbeit übernommen. *SPEX 1* dient dabei als Bezugsstandard für die Berechnung von δ -Werten. *SPEX 2* wurde für die Untersuchung von Fraktionierungseffekten bei der Säulenaufreinigung sowie dem Einfluss von Interferenzen und Matrixeffekten als Sn-Probe verwendet.

Für die *mass bias* Korrektur wurde hier ebenfalls der auch von Yamazaki et al. verwendete Sb-Standard eingesetzt (1000 $\mu\text{g/L}$, H_2O / 0,6 / Tart. Acid/ Tr. HNO_3 , PLSB7-2Y, Lot: 21-33SBY, SPEX CertiPrep.). Dieser wird im Folgenden als *Sb SPEX* bezeichnet. Als „wahrer“ Wert wurde auch hier 0,7479 angenommen (YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014).

Vergleichend wurde zudem der unter anderem von Haustein et al. verwendete Sb-Standard getestet (1000 mg/L in ca. 1 M Salzsäure, Für die AAS, J/8215/08, Lot: 1413397, FISHER CHEMICAL). Für den in der vorliegenden Arbeit als *Sb Fisher* bezeichneten Standard wurde ein „wahrer“ Wert von 0,747710 angenommen (HAUSTEIN 2013).

Es ist anzumerken, dass hier zwar die gleichen Lösungen wie in der angegebenen Literatur verwendet wurden, diese allerdings nicht aus denselben Chargen stammen. Abweichungen in den Sn-Isotopenverhältnissen sind daher möglich.

Die Messungen von *SPEX 2* gegen *SPEX 1* mit den jeweiligen *mass bias* Lösungen unter Berücksichtigung der jeweiligen „wahren“ Werte zeigten eine sehr gute Übereinstimmung der Sn-Isotopenverhältnisse innerhalb der 2SE (Tabelle 6-4). Die Verwendung des „wahren“

Wertes von *Sb SPEX* für *Sb Fisher* würde hingegen zu deutlichen Abweichungen führen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass beide in der Literatur angegebenen „wahren“ Werte für den jeweiligen Standard richtig sind. Für alle weiteren Analysen wurde *Sb Spex* verwendet.

Tabelle 6-4 Vergleich zweier Sb-Lösungen für die *mass bias* Korrektur. Alle Lösungen enthielten 1 mg/L Sn (*SPEX 2*) und 1,5 mg/L Sb. Alle Angaben in ‰ und mit internen Fehlern (2SE).

Standard	$\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	2SE	$\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	2SE	$\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	2SE
<i>Sb SPEX (0,7479)</i>	-0,028	0,030	0,002	0,015	-0,017	0,034
<i>Sb Fisher (0,747710)</i>	-0,023	0,028	0,008	0,014	-0,011	0,034
<i>Sb Fisher (0,7479)</i>	0,878	0,029	-0,254	0,014	0,496	0,034

Da bisher keine Sn-Isotopenanalysen mittels Laserablation-Massenspektrometrie durchgeführt wurden, existieren keine entsprechenden Festkörperstandards, für die bereits Literaturdaten vorhanden sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Dreieckstange aus Reinzinn 99,9 % als hausinterner Standard und Bezugsstandard für die Bestimmung von δ -Werten eingesetzt (Abbildung 6-7). Der Standard wird in der vorliegenden Arbeit als *Sn-Stange* bezeichnet. Es handelt sich um von der Feinhütte Halsbrücke (zertifiziert nach DIN EN ISO 9001:2008) produzierte Stangen, die derzeit im Handel bei verschiedenen Anbietern frei erhältlich sind (vergl. Anhang V – Chemikalienliste). Nach Auskunft der Feinhütte werden die Stangen aus einer homogenen Schmelze gegossen und gleichmäßig abgekühlt. Es sind daher keine gravierenden Inhomogenitäten oder Isotopenfraktionierungen zu erwarten. Die Stange mit einer Dicke von ca. 1 cm hat ein Gesamtgewicht von ca. 200 g, wodurch für zukünftige Analysen und die eventuelle Vergabe von Stücken des Standards an andere Arbeitsgruppen ausreichend Material vorhanden ist. Somit besteht auch die Möglichkeit der externen Nutzung dieses Materials, was die Vergleichbarkeit von Isotopenmessungen verschiedener Arbeitsgruppen deutlich erleichtern würde.



Abbildung 6-7 Dreieckstange Reinzinn Sn 99,9 % (200 g). Von drei Bereichen (Mitte, sowie 5 cm von beiden Enden entfernt) wurde jeweils ein 0,5 cm dickes Stück abgesägt und für Homogenitäts- und Sn-Isotopenmessungen in Epoxidharz eingebettet (Ø 2,5 cm).

Trotz der erwarteten Homogenität der Isotopenverhältnisse in der Zinnstange wurde diese sowohl flüssiganalytisch als auch mittels Laserablation überprüft.

Es wurden drei etwa 0,5 cm dicke Stücke aus der Stange gesägt (in der Mitte und jeweils ca. 5 cm von den Enden entfernt: Rand 1, Rand 2). Anschließend wurden die Stücke zur besseren Handhabung eingebettet und für optimale Lasermessungen geschliffen und poliert (vergl. Kapitel 4.3). Von denselben Schnittstellen wurden zudem kleine Stücke für die Flüssigmessungen in konz. HCl gelöst und mit Reinstwasser sowie 3 % HNO₃/ Spuren HF auf ca. 1 mg/L Sn-Gehalt verdünnt (vergl. Kapitel 6.1.1).

Wie in Abbildung 6-8 gezeigt, weisen die Flüssigmessungen der drei Proben eine gute Übereinstimmung innerhalb der 2SE auf, was auf eine homogene Sn-Isotopenverteilung schließen lässt.

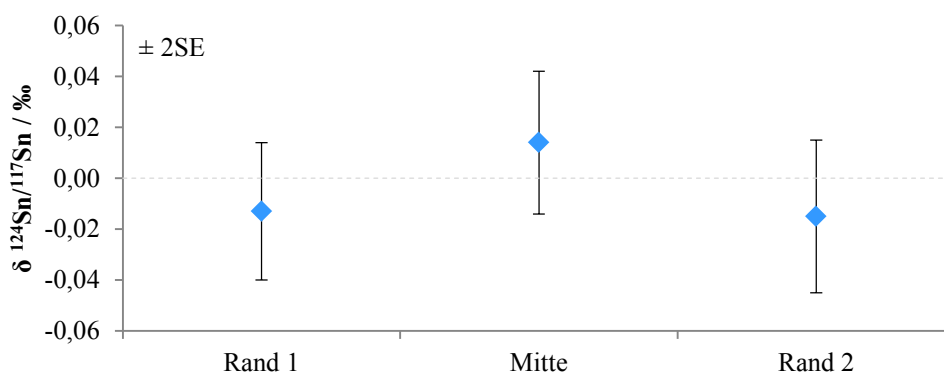


Abbildung 6-8 Sn-Isotopenverhältnisse von 3 Stücken der *Sn-Stange* (Flüssigmessungen).

Die Homogenität der Sn-Stange wurde ebenfalls mittels Laserablation-Massenspektrometrie untersucht. In den Abbildungen 6-9 und 6-10 werden exemplarisch die Absolutwerte für $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ betrachtet. Trotz der stärkeren Variation der Absolutwerte weisen die Sn-Isotopenverhältnisse eine gute Übereinstimmung innerhalb der 2SE auf. Dies spricht für die Eignung des Reinzinnmaterials als Festkörperstandard für Sn-Isotopenverhältnismessungen.

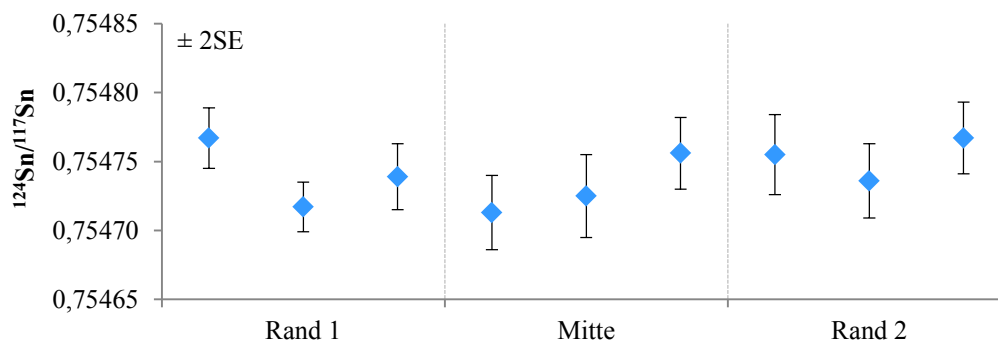


Abbildung 6-9 Sn-Isotopenverhältnisse von 3 Stücken der *Sn-Stange* (Laserablation-Massenspektrometrie, 3 Messpunkte pro Stück).

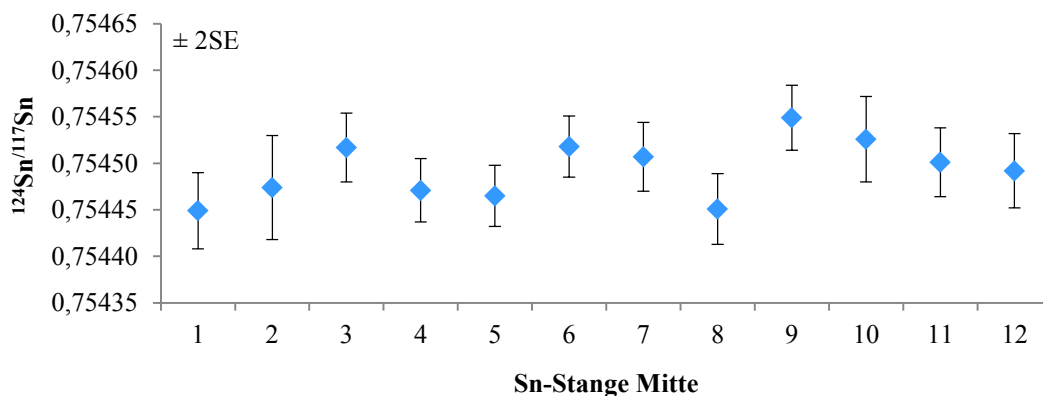


Abbildung 6-10 Mehrfachmessungen mittels Laserablation-Massenspektrometrie auf dem Mittelstück der *Sn-Stange* ($n = 12$).

Die verwendeten Sn-Standards wurden über einen Gesamtzeitraum von 18 Monaten wiederholt analysiert. Die gemittelten Sn-Isotopenverhältnisse sowie die jeweiligen erweiterten Standardabweichungen (2SD) sind Tabelle 6-5 zu entnehmen. Die δ -Werte der Flüssiganalysen für *SPEX 2* und die *Sn-Stange* beziehen sich jeweils auf *SPEX 1*.

Diese Angaben sollen für die Überprüfung der Richtigkeit zukünftiger Isotopenanalysen dienen. Da die *Sn-Stange* gegenüber *SPEX 1* keine Isotopenfraktionierung aufweist, kann geschlossen werden, dass die δ -Werte für diese Bezugsstandards auch zwischen verschiedenen Studien vergleichbar sind.

Tabelle 6-5 Übersicht über die Sn-Isotopenverhältnisse der in dieser Arbeit verwendeten Standards. Angegeben sind jeweils die absoluten Isotopenverhältnisse sowie die δ -Werte. Es handelt sich jeweils um die Mittelwerte aller im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Standardmessungen sowie die jeweiligen zweifachen Standardabweichungen (2SD).

Standard	$^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	2SD	$^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	2SD	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	2SD
<i>SPEX 1</i> ($n = 327, d = 10$) Absolutwerte	0,754469	0,000120	0,893180	0,000049	0,177549	0,000009
<i>SPEX 2</i> ($n = 13, d = 5$) Absolutwerte	0,754483	0,000146	0,893180	0,000060	0,177549	0,000016
<i>SPEX 2</i> ($n = 13, d = 5$) δ-Werte	-0,01	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02
<i>Sn-Stange</i> ($n = 16, d = 6$) Absolutwerte, flüssig	0,754471	0,000110	0,893179	0,000067	0,177551	0,000010
<i>Sn-Stange</i> ($n = 16, d = 6$) δ-Werte, flüssig	0,01	0,04	0,00	0,01	0,01	0,04
<i>Sn-Stange</i> ($n = 119, d = 9$) Absolutwerte, Laser	0,754447	0,000362	0,893146	0,000171	0,177531	0,000045

Weitere Ergebnisse zur Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit für Flüssig- und Lasermessungen werden im nachfolgenden Kapitel 6.3 erläutert. Dabei werden insbesondere die mittels Flüssiganalysen und Laserablation erreichbaren Präzision näher betrachtet.

6.3 Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit

Sowohl für die Flüssiganalytik als auch für die Isotopenmessungen mittels Laserablation wurden die Messgenauigkeit (Präzision und Richtigkeit) sowie die Reproduzierbarkeit an einem und verschiedenen Messtagen untersucht.

Weiterhin soll in diesem Kapitel der Vorteil der δ -Notation gegenüber der Verwendung von absoluten Isotopenverhältnissen veranschaulicht werden.

Da für Sn keine Referenzmaterialien mit zertifizierten Isotopenverhältnissen erhältlich sind, wurde die Richtigkeit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sn-Isotopenverhältnismessungen durch den Vergleich mit Literaturdaten überprüft. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert wurde, sind einige der in der Fachliteratur verwendeten Sn-Standards nicht mehr frei erhältlich. Für andere sind keine Zahlenwerte angegeben, die für einen Vergleich herangezogen werden könnten. Daher wurden die von Yamazaki et al. verwendeten Sn-Standards *SPEX 2* und *SPEX 1* verwendet. Unterschiedliche Sb-Lösungen für die *mass bias* Korrektur wurden bereits in Kapitel 6.2 verglichen.

Für die Bestimmung der Sn-Isotopenverhältnisse in *SPEX 2* gegen *SPEX 1* (jeweils mit *Sb SPEX*) publizierten (YAMAZAKI et al. 2013) einen Wert von $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = -0,04 \pm 0,03 \text{ ‰}$ ($n = 5$, 2SD). Dies entspricht innerhalb der erweiterten Standardabweichungen dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert von $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,00 \pm 0,02 \text{ ‰}$ ($n = 9$, 2SD). Dies bestätigt die Richtigkeit der hier durchgeführten flüssiganalytischen Messungen.

Auch die erreichten Präzisionen für alle flüssiganalytischen Sn-Isotopenverhältnismessungen in Bezug auf *SPEX 1* entsprechen mit 0,02-0,04 ‰ (2SE) den von Yamazaki et al. angegebenen Werten (YAMAZAKI et al. 2013; YAMAZAKI et al. 2014).

Um Variationen der Isotopenverhältnisse zwischen verschiedenen Proben feststellen zu können ist zudem die langfristige Reproduzierbarkeit der Messungen eine wesentliche Voraussetzung. Signifikante Abweichungen dürfen lediglich aus den Proben und nicht aus messtagabhängigen Schwankungen resultieren.

Die Reproduzierbarkeit der Flüssigmessungen wurde an der *Sn-Stange* (Mitte), gemessen gegen *SPEX 1* untersucht. Wie in Abbildung 6-11 exemplarisch für das Verhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ gezeigt, weisen die δ -Werte bei den Flüssigmessungen innerhalb der 2SE sowohl an einem Messtag, als auch an verschiedenen Messtagen eine sehr gute Übereinstimmung auf.

Die absoluten Isotopenverhältnisse hingegen weisen innerhalb der 2SE für unterschiedliche Messtage keine Überschneidung auf (Abbildung 6-12). Dies verdeutlicht, dass die Angabe von δ -Werten gegenüber Absolutwerten vorzuziehen ist. Eine gute Reproduzierbarkeit ist für

einen Vergleich von Proben, die an verschiedenen Messtagen analysiert wurden unabdingbar. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit vorwiegend δ -Werte betrachtet.

Zudem kann aufgrund der Reproduzierbarkeit der δ -Werte innerhalb der 2SE auf zeitaufwändige Mehrfachmessungen verzichtet werden. Die erweiterten Standardabweichungen der gemittelten Mehrfachmessungen an einem oder verschiedenen Tagen sind meist kleiner als die erweiterten Unsicherheiten einer Einzelmessung. Daher wird die Angabe von Einzelmessungen mit 2SE hier als ausreichend angesehen. Für einzelne Experimente wie beim Metallgießen wurden lediglich exemplarisch Mehrfachmessungen durchgeführt (vergl. Kapitel 8.2 und 8.3)

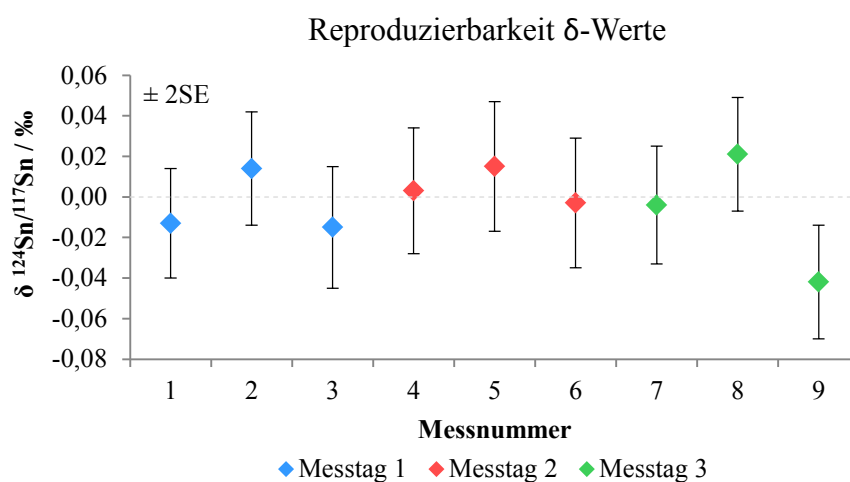


Abbildung 6-11 Reproduzierbarkeit der Delta-Werte für die Flüssigmessungen der *Sn-Stange* an verschiedenen Messtagen.

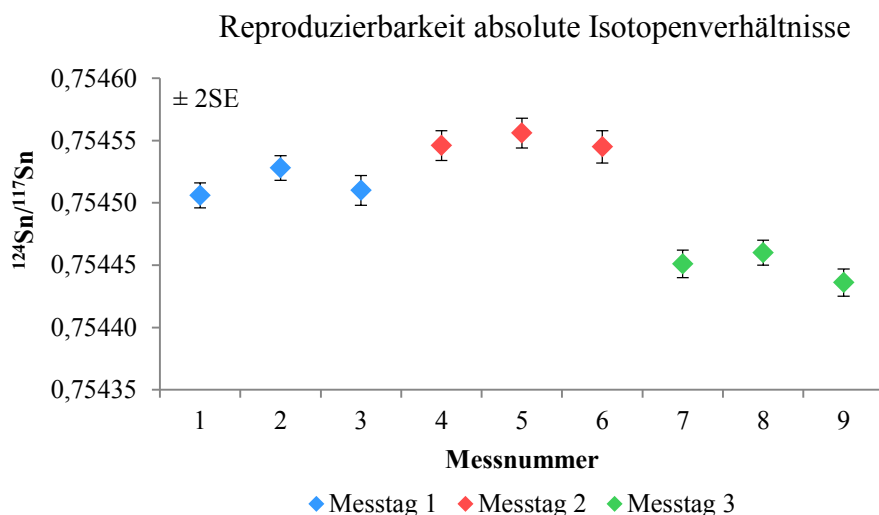


Abbildung 6-12 Reproduzierbarkeit der absoluten Isotopenverhältnisse für die Flüssigmessungen der *Sn-Stange* an verschiedenen Messtagen.

Im Falle der Laserablation galt es ebenfalls zunächst die Richtigkeit zu prüfen. Dies wurde anhand von neun aus den jeweiligen Erzen reduzierten Sn-Kugeln untersucht, da Zinn im Gegensatz zu Kassiterit einfach und vollständig in Lösung gebracht werden kann. Exemplarisch wurden je drei Proben aus Cornwall (Sn 42, 42, 44), Indonesien (Sn 62, 63, 64) und Bolivien (Sn 66, 67, 68) ausgewählt. Genauere Informationen zu den Kassiteritproben können Tabelle 11-1 in Anhang VII – Übersicht Kassiterit entnommen werden. Alle Proben wurden für die Bestimmung von δ -Werten jeweils gegen die *Sn-Stange* als Bezugsstandard gemessen (vergl. Kapitel 6.1.2 und 6.2).

Wie in Abbildung 6-13 dargestellt, weisen die Ergebnisse der Lasermessungen innerhalb der internen Fehler (2SE) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Flüssigmessungen auf, was die Richtigkeit der Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS bestätigt.

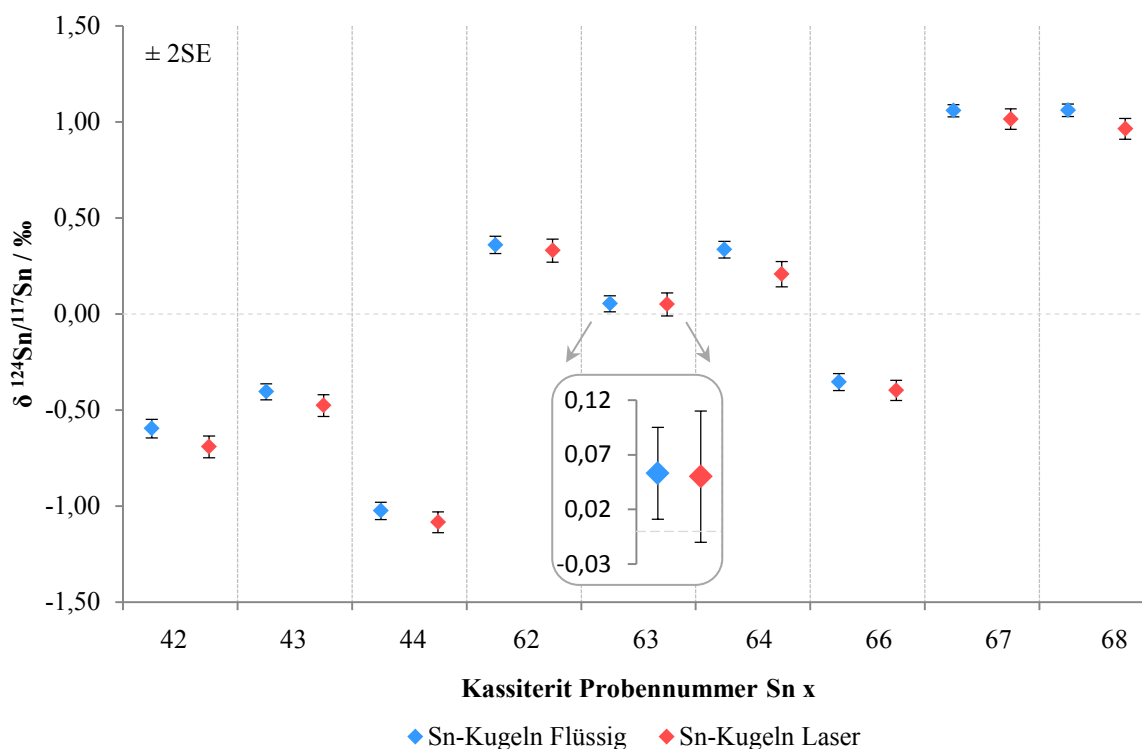


Abbildung 6-13 Vergleich von Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS mit den Ergebnissen der Flüssiganalytik, exemplarisch für neun Kassiteritproben aus Cornwall (Sn 42, 42, 44), Indonesien (Sn 62, 63, 64) und Bolivien (Sn 66, 67, 68). Analysiert wurden jeweils die aus den Reduktionen der Erze mit KCN erhaltenen Sn-Kugeln.

Die mittels Laserablation-Massenspektrometrie erreichten Präzisionen liegen nur leicht unter denen der flüssiganalytischen Messungen. Je nach betrachtetem Isotopenverhältnis variieren die erweiterten Unsicherheiten (2SE) für die Laserablation zwischen 0,02 und 0,06 ‰. Lediglich das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ weist mit 0,2 ‰ bei den Lasermessungen eine deutlich schlechtere Präzision auf als mit 0,03 ‰ für die Flüssigmessungen (Tabelle 6-6).

Der Grund für die Abweichung ist möglicherweise auf unterschiedliche Signalstärken bedingt durch den $10^{10} \Omega$ Verstärker auf dem Isotop ^{120}Sn zurück zu führen. Da aufgrund der hohen Sn-Gehalte bei der Laserablation selbst bei niedriger Leistung und Frequenz hohe Signalintensitäten erreicht werden, wurde hier ein Signal von ca. 20 V für das Isotop ^{118}Sn eingestellt. Bei den Flüssigmessungen hingegen erfolgte dies für das Isotop ^{120}Sn . Da in beiden Fällen das Signal für ^{123}Sb etwa 20 V betrug, könnten diese Signalunterschiede zu abweichenden Präzisionen führen. Dies sollte in zukünftigen Studien näher untersucht und optimiert werden. Eine mögliche Lösung wäre eventuell die Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers ($10^{13} \Omega$) anstatt eines Faraday-Cups für das Isotop ^{125}Te , das für die hier untersuchten Proben Signale $< 0,0006 \text{ V}$ lieferte. Dadurch könnten alle Sn-Isotope mit $10^{11} \Omega$ Verstärkern gemessen werden.

Tabelle 6-6 Beste Präzisionen (2SE, jeweils ca. 110 Zyklen) für δ -Werte verschiedener Probenmaterialien, die mittels Flüssiganalysen und Laserablation-Massenspektrometrie erreicht werden konnten. Als Bezugsstandard wurde jeweils die *Sn-Stange* verwendet.

Probenmaterial	2SE/ ‰			
	$^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	$^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	$^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	$^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$
Zinnkugeln (flüssig)	0,03	0,02	0,03	0,03
Zinnkugeln (laser)	0,05	0,02	0,16	0,06
Kassiterit (laser)	0,05	0,03	0,15	0,06

Schlechtere Präzisionen, als die in Tabelle 6-6 angegebenen, können aus stärkeren Signal-schwankungen durch inhomogenere Proben resultieren bzw. aus Proben mit inhomogenen Sn-Isotopenverhältnissen.

Präzision und Reproduzierbarkeit könnten eventuell durch die Anwendung der Laserablation im tiefen UV Bereich mit kürzeren Wellenlängen $< 263 \text{ nm}$ weiter verbessert werden. Für die ns-Laserablation konnte gezeigt werden, dass eine Wellenlänge von 193 nm zu kleineren Partikelgrößen und optimierten Ionisierungseffekten im Plasma führt. Dies führt zu einer höheren Signalstabilität und konsistenteren Isotopenverhältnissen (GUILLONG et al. 2003; HORN et al. 2001). Mittels fs-Laserablation (196 nm) wurden bereits Präzisionen von teilweise besser als 0,1 ‰ (2SD) für Isotopenverhältnisse der Elemente Fe, Si, Mg oder Cu erreicht (LAZAROV & HORN 2015; OESER et al. 2014; CHMELEFF et al. 2008; HORN et al. 2006).

Durch die lediglich leicht höheren internen Fehler (2SE) ist die Laserablation-Massenspektrometrie eine vielversprechende Methode zur minimal-invasiven und orts aufgelösten Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in Erzen und Metallen. Sogar die direkte Analyse von Kassiterit resultiert in ähnlichen Präzisionen wie Lasermessungen an den homogenen Zinnkugeln.

6.4 Interferenzen und Matrixeffekte

Die Untersuchung des Einflusses von möglichen Interferenz- und Matrixelementen auf die Richtigkeit der Ergebnisse sind in der Isotopenanalytik von grundlegender Bedeutung.

Im Zusammenhang mit der Sn-Isotopie wurden beispielsweise von Haustein et al. isobare Interferenzen anhand eines Multielementstandards sowie die Matrixelemente in Bronzen (Cu und Pb) untersucht (vergl. Kapitel 2.4.1). Während für Cu und Pb keine Beeinflussung der Isotopenverhältnisse festgestellt wurde, ist die Abweichung durch den Multielementstandard auf die Interferenz von ^{116}Cd auf ^{116}Sn zurückgeführt worden (HAUSTEIN 2013). Das individuelle Ausmaß dieser Interferenz sowie der Einfluss weiterer Elemente können bei einer Multielementlösung allerdings nicht untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher weitere Untersuchungen bezüglich möglicher Interferenzen und Matrixeffekte in Kassiterit und Bronze durchgeführt.

Welche Elemente aufgrund ihrer Isotope mit ähnlichen Massen isobare Interferenzen hervorrufen können ist von den betrachteten Sn-Isotopen abhängig. Weiterhin können polyatomare Interferenzen, beispielsweise durch Kombination mit Ar, N oder O, auftreten (vergl. Kapitel 3.4.4). Eine Übersicht für alle 10 stabilen Sn-Isotope sowie die zur *mass bias* Korrektur verwendeten Sb-Isotope ist in Tabelle 6-7 aufgeführt.

Tabelle 6-7 Übersicht über mögliche isobare und polyatomare Interferenzen für die 10 stabilen Sn-Isotope sowie die für die *mass bias* Korrektur verwendeten Sb-Isotope.

Stabile Sn-Isotope	Isobare Interferenzen (natürliche Häufigkeit/ %)	Polyatomare Interferenzen
^{112}Sn	^{112}Cd (24)	$^{14}\text{N}^{98}\text{Mo}$, $^{16}\text{O}^{96}\text{Mo}$, $^{40}\text{Ar}^{72}\text{Ge}$, $^{16}\text{O}^{96}\text{Zr}$
^{114}Sn	^{114}Cd (28,8)	$^{40}\text{Ar}^{74}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{98}\text{Mo}$, $^{14}\text{N}^{100}\text{Mo}$, $^{40}\text{Ar}^{74}\text{Ge}$
^{115}Sn	^{115}In (95,7)	$^{40}\text{Ar}^{75}\text{As}$
^{116}Sn	^{116}Cd (7,6)	$^{40}\text{Ar}^{76}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{100}\text{Mo}$, $^{40}\text{Ar}^{76}\text{Ge}$
^{117}Sn		$^{40}\text{Ar}^{77}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{101}\text{Ru}$
^{118}Sn		$^{12}\text{C}^{106}\text{Cd}$, $^{40}\text{Ar}^{78}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{102}\text{Ru}$, $^{16}\text{O}^{102}\text{Pd}$
^{119}Sn		$^{12}\text{C}^{107}\text{Ag}$, $^{16}\text{O}^{103}\text{Ru}$
^{120}Sn	^{120}Te (0,1)	$^{14}\text{N}^{106}\text{Cd}$, $^{40}\text{Ar}^{80}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{104}\text{Ru}$, $^{16}\text{O}^{104}\text{Pd}$
^{121}Sb		
^{122}Sn	^{122}Te (2,5)	$^{12}\text{C}^{110}\text{Cd}$, $^{16}\text{O}^{106}\text{Cd}$, $^{14}\text{N}^{108}\text{Cd}$, $^{40}\text{Ar}^{82}\text{Se}$, $^{16}\text{O}^{106}\text{Ru}$, $^{16}\text{O}^{106}\text{Pd}$
^{123}Sb	^{123}Te (0,9)	
^{124}Sn	^{124}Te (4,6), ^{124}Xe (0,1)	$^{12}\text{C}^{112}\text{Cd}$, $^{14}\text{N}^{110}\text{Cd}$, $^{16}\text{O}^{108}\text{Cd}$, $^{16}\text{O}^{108}\text{Pd}$, $^{16}\text{O}^{108}\text{Ag}$

Für die Messung von Isotopenverhältnissen sollten immer möglichst störungsfreie Isotope ausgewählt werden. Auftretende Interferenzen müssen durch entsprechende Korrekturmodelle herausgerechnet werden, sofern eine Abtrennung aus der Probenmatrix nicht möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Sn-Isotope ^{117}Sn - ^{124}Sn sowie ^{121}Sb und ^{123}Sb analysiert (vergl. Kapitel 6.1). Daher sind in Bezug auf isobare und polyatomare Interferenzen lediglich

einige für diese Isotope relevante Elemente betrachtet worden.

Zur Beurteilung des Ausmaßes von polyatomaren Interferenzen wurden die Elemente Se, Cd, Ag und Pd einzeln und in verschiedenen Konzentrationen bezüglich ihrer Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse untersucht. Die Störelemente wurden jeweils einer Lösung mit 1 mg/L Sn (*SPEX 2*) und 1,5 mg/L Sb (*Sb Fisher*) zugegeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb der zweifachen Standardfehler (2SE) keine Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden kann (Abbildung 6-14). Selbst bei einem Störelementgehalt von 167 µg/L, was der 6-fachen Sn-Menge (6xSn) entspricht, ist keine Abweichung von der reinen Sn/Sb-Lösung (*SPEX 2*) zu beobachten.

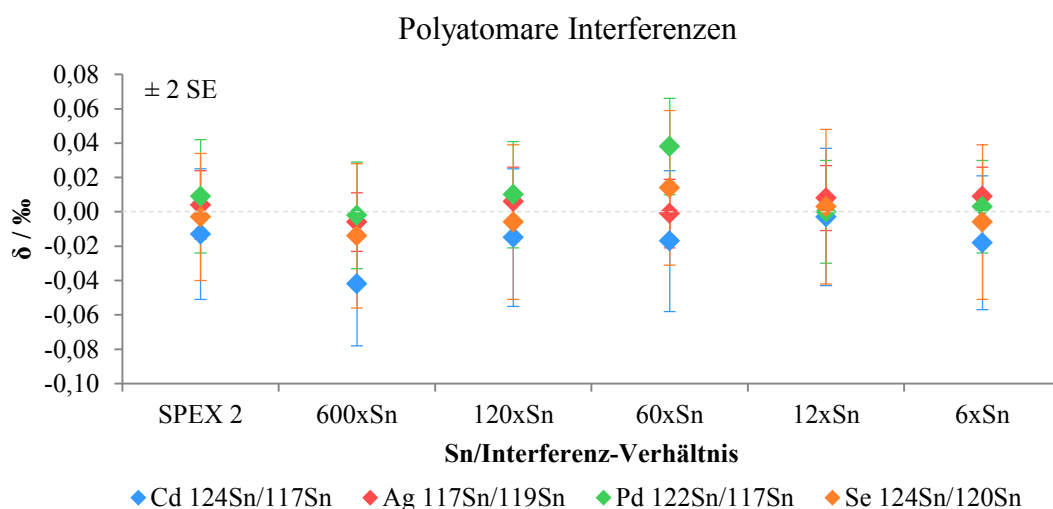


Abbildung 6-14 Einfluss von polyatomaren Interferenzen durch Cd, Se, Ag und Pd bei Sn-Isotopenverhältnismessungen.

Als relevante isobare Interferenz tritt bei den betrachteten Sn- und Sb-Isotopen lediglich Te auf. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, wurde der Einfluss von Te auf Sn-Isotopenverhältnismessungen in bisherigen Studien nicht untersucht.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls konzentrationsabhängige Modellversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind nachfolgend exemplarisch für das Isotopenverhältnis mit der höchsten Massendifferenz $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ sowie das ungestörte $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ dargestellt.

Für $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ lässt sich bei der mindestens 600-fachen Sn-Menge eine signifikante Verschiebung zu höheren δ -Werten feststellen (Abbildung 6-15). Innerhalb der internen Fehler (2SE) liegt keine Übereinstimmung mehr vor.

Analog lässt sich auch bei dem eigentlich ungestörten $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ spätestens ab der 120-fachen Sn-Menge eine Abweichung feststellen (Abbildung 6-16). Dies ist auf die gleichzeitige Störung des Sb-Isotops ^{123}Sb durch ^{123}Te bedingt, wodurch die *mass bias* Korrektur beeinflusst wird.

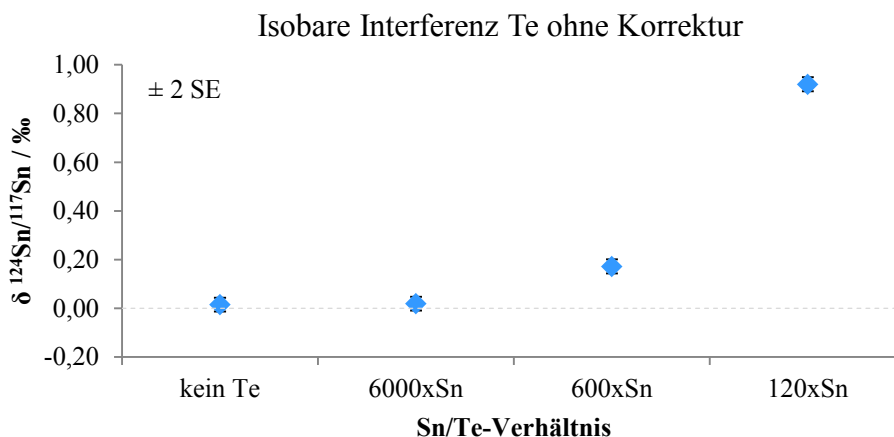


Abbildung 6-15 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ ohne Interferenzkorrektur.

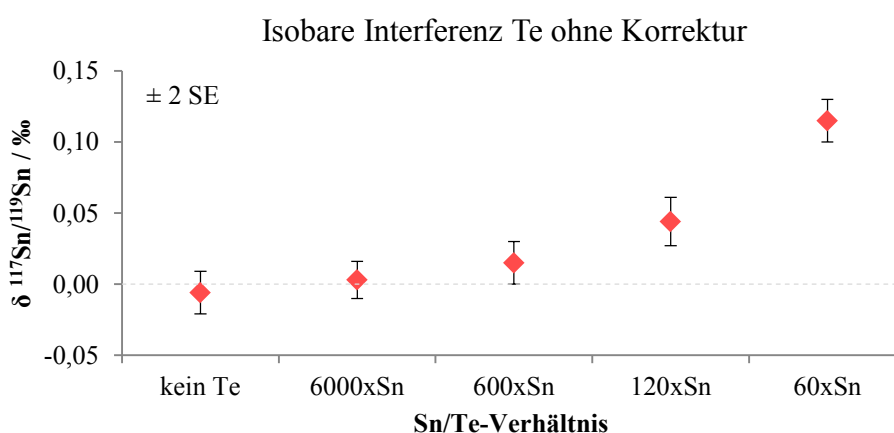


Abbildung 6-16 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ ohne Interferenzkorrektur.

Solch hohe Te-Gehalte mit Sn/Te-Verhältnissen unter 6.000 sind in Kassiteritproben nicht zu erwarten. Exemplarische Sn- und Te-Gehalte wurden von (HAUSTEIN et al. 2010) mit 69,1 % Sn und 60 mg/kg Te angegeben. Dies entspricht einem >10.000-fachen Sn-Gehalt.

Zwar sind insbesondere in Sn- und Kassiteritproben nur sehr geringe Te-Gehalte zu erwarten, dennoch sind Einflüsse bei Kassiterit- und insbesondere Bronze- und Bronzeproben nicht auszuschließen. Besonders im Falle der Laserablation kann keine Abtrennung von Te erfolgen, wie es bei der Analyse von Flüssigproben möglich ist (vergl. Kapitel 4.2.2).

Daher wurde, wie bereits in Kapitel 6.1 erwähnt, das Isotop ^{125}Te zur Korrektur unter Annahme einer natürlichen Häufigkeitsverteilung mitgemessen. Dies sollte für die Gewährleistung der Richtigkeit bei den Isotopenmessungen und zum Ausschluss von möglichen Kontaminationen durch Te immer erfolgen.

Die Te-Korrektur ermöglicht auch bei höheren Te-Gehalten die Messung richtiger Isotopenverhältnisse. Für das Verhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ tritt eine Abweichung mit Korrektur erst bei der 120-fachen Sn-Menge auf (Abbildung 6-17). Für das Verhältnis $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ konnte bei der 12-fachen Sn-Menge eine leichte Abweichung festgestellt werden (Abbildung 6-18).

Da solch hohe Gehalte an Te weder in Kassiterit noch in Bronzen auftreten, kann mit der Te-Korrektur die Richtigkeit der gemessenen Sn-Isotope sichergestellt werden.

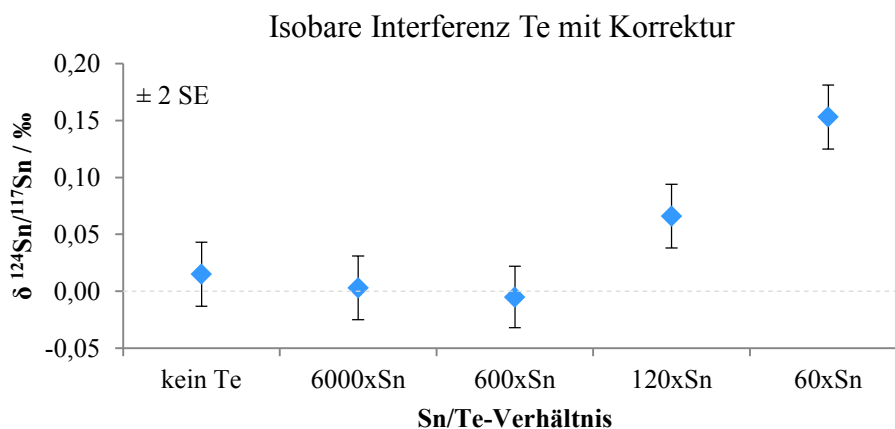


Abbildung 6-17 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ mit Te-Korrektur über die natürlichen Häufigkeiten.

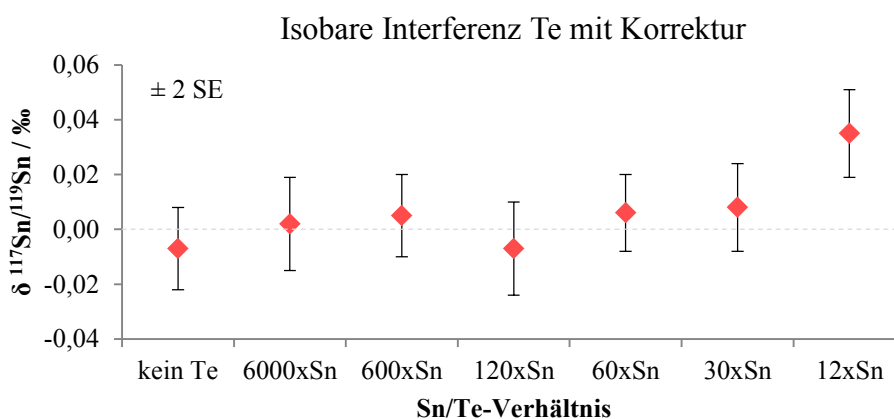


Abbildung 6-18 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ mit Te-Korrektur über die natürlichen Häufigkeiten.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kassiteritproben lagen die Signalstärken für ^{125}Te unterhalb von 0,0006 V. Auch für die analysierten Metallproben wurden keine höheren Te-Gehalte festgestellt.

Neben den bereits betrachteten Elementen wurden weitere für Kassiterit und Bronze relevante Matrixkomponenten untersucht. Es wurden ebenfalls konzentrationsabhängige Analysen durchgeführt, wobei auch hier alle Lösungen 1 mg/L Sn (*SPEX 2*) und 1,5 mg/L Sb (*Sb SPEX*) enthielten. Diesen wurden Mutelementlösungen mit den jeweiligen Matrixkomponenten für Kassiterit bzw. Bronze zugegeben.

Die Elementauswahl beruht für Kassiterit auf einigen qualitativen Messungen mittels ns-LA-ICP-MS. Es wurden einige Elemente mit den höchsten Intensitäten ausgewählt, die teilweise aus dem Kassiterit selbst, teilweise aus Begleitmineralien stammen (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Zr,

W). Die Intensitätsverhältnisse zum Sn-Signal wurden als Richtwert für die kleinste gewählte Konzentration herangezogen. Es wurden Lösungen mit der 10-fachen, der 100-fachen, der 1.000-fachen und der 100.000-fachen Sn-Menge untersucht.

Für Bronzen wurde die Elementauswahl anhand typischer Matrixkomponenten von Bronze getroffen. Der Gehalt an Pb, As, Zn und Fe betrug jeweils 1 % (0,05-0,5 mg/L) bezogen auf den Sn-Gehalt von 1 mg/L. Der Cu-Gehalt wurde entsprechend angepasst (3,78-47 mg/L bzw. 75-94 %). So wurden Bronzeproben mit Sn-Gehalten von 2 % (Mindestgehalt für Bronzen) bis zu 20 % (Glockenbronze) simuliert.

Es zeigte sich, dass keine der Matrixkomponenten einen relevanten Einfluss auf die Sn-Isotopenverhältnisse hat (Abbildung 6-19, Abbildung 6-20). Auch bei hohen Konzentrationen an Matrixelementen weisen die Isotopenverhältnisse eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der 2SE auf.

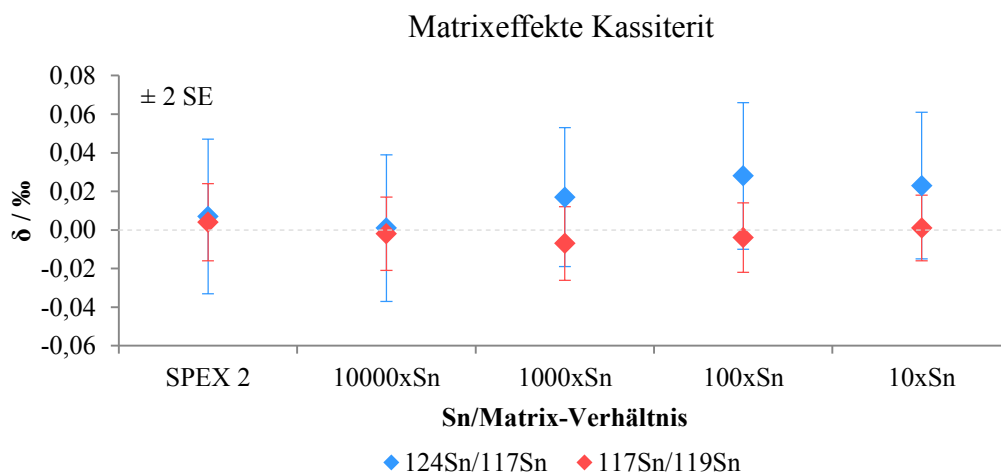


Abbildung 6-19 Einfluss der Matrixelemente Al, Si, Ti, Cr, Mn, Zr und W auf die Sn-Isotopenverhältnisse.

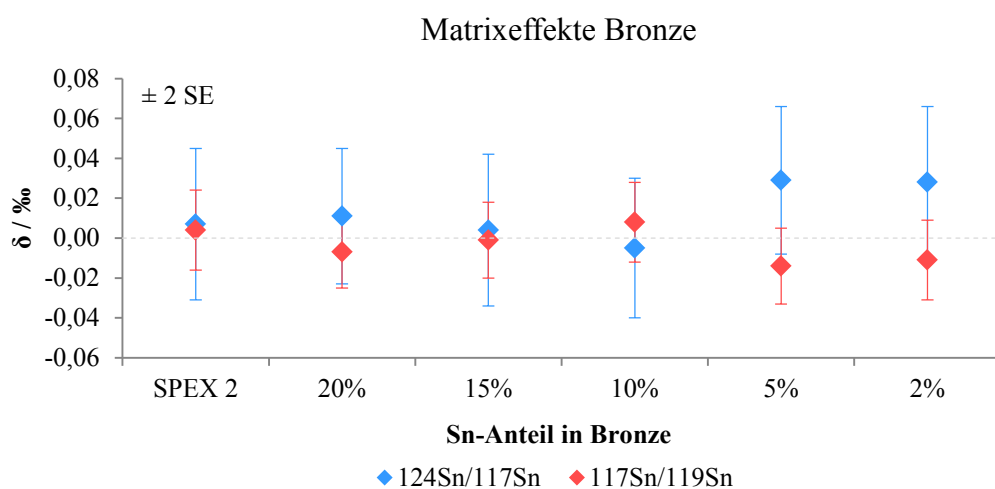


Abbildung 6-20 Einfluss der Matrixelemente Cu, Pb, As, Fe und Zn auf die Sn-Isotopenverhältnisse.

Als weitere Störkomponente für die Bestimmung der Sn-Isotopenverhältnisse kommt somit neben Te nur noch Sb in Frage. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erläutert wurde sind erhöhte Sb-Gehalte in der Probe jedoch nur dann störend für die Sn-Isotopenverhältnismessungen, wenn das Sb-Isotopenverhältnis von dem des zur *mass bias* Korrektur verwendeten Standards abweicht. Dies konnte jedoch für keine der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben beobachtet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Sn-Isotopenverhältnismessungen an Kassiterit und Bronze auch ohne vorherige Probenaufreinigung möglich sind, was für die Anwendung der Laserablation-Massenspektrometrie eine wichtige Voraussetzung ist.

7

Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der direkten Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in Kassiteritproben mittels fs-LA-ICP-MC-MS. Zeitaufwändige Probenpräparationen durch Aufschlüsse und Festphasenextraktion sowie damit einhergehende Fraktionierungseffekte können so vermieden werden.

Zunächst wurde exemplarisch die Homogenität der Sn-Isotopenverhältnisse in neun Kassiteritproben untersucht.

Für eine Beurteilung der Anwendbarkeit von Sn-Isotopenverhältnismessungen für die Provenienzanalytik wurden darüber hinaus insgesamt 66 Erzproben aus 18 Ländern untersucht und anhand von Vier-Isotopen-Karten bezüglich ihrer Unterscheidbarkeit verglichen.

7.1 Homogenität der Isotopenverhältnisse in Kassiterit

Die Homogenität der Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit ist für deren Bestimmung mittels Laserablation-Massenspektrometrie ist eine wesentliche Voraussetzung.

Diese wurde exemplarisch an den 9 Kassiteritproben aus Cornwall (blau: Sn 42, 43, 44), Indonesien (grün: Sn 62, 63, 64) und Bolivien (rot: Sn 66, 67, 68) getestet, die bereits für den Vergleich von Flüssiganalytik und Laserablation herangezogen wurden (vergl. Kapitel 6.3).

Für drei Kassiteritkörner wurden exemplarisch jeweils drei Mehrfachmessungen durchgeführt. Die Abstände zwischen den Messpunkten betragen jeweils ca. 150-200 μm .

Die Messungen von drei unterschiedlichen Probenstellen desselben Kassiteritkorns weisen jeweils eine gute Übereinstimmung innerhalb der internen Fehler (2SE) auf (Abbildung 7-1).

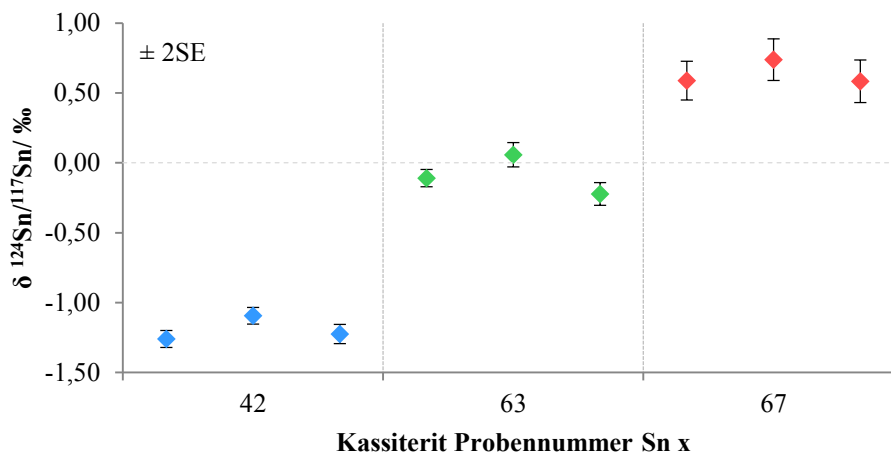


Abbildung 7-1 Homogenität innerhalb eines Kassiteritkorns. Es wurden auf drei verschiedenen Proben jeweils drei Messungen an unterschiedlichen Probenstellen durchgeführt.

Weiterhin wurden von jeder der neun Proben die Sn-Isotopenverhältnisse in drei unterschiedlichen Kassiteritkörnern (1-2 mm) bestimmt (Abbildung 7-2). Für die meisten Proben zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der 2SE. Lediglich bei den Proben Sn62, Sn63 und Sn64 sind etwas stärkere Unterschiede in den δ -Werten zu beobachten, sodass mit Berücksichtigung der 2SE besonders bei Probe Sn62 leichte Abweichungen zwischen den drei Kassiteritkörnern auftreten.

Dies kann bezüglich der Gesamtaussage zur Unterscheidbarkeit verschiedener Lagerstätten jedoch vernachlässigt werden. Die neun untersuchten Kassiteritproben weisen für das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ eine Variation der δ -Werte zwischen -2,12 ‰ und +1,14 ‰ auf. Die erweiterten Standardabweichungen (2SD) der Mittelwerte aus den jeweils drei betrachteten Kassiteritkörnern liegen zwischen 0,06 ‰ und 0,3 ‰ für $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$.

In Kapitel 7.2 wird zudem gezeigt, dass die Streuung verschiedener Proben einer Lagerstätte deutlich größer ist, als die teilweise leichten Variationen der Einzelproben.

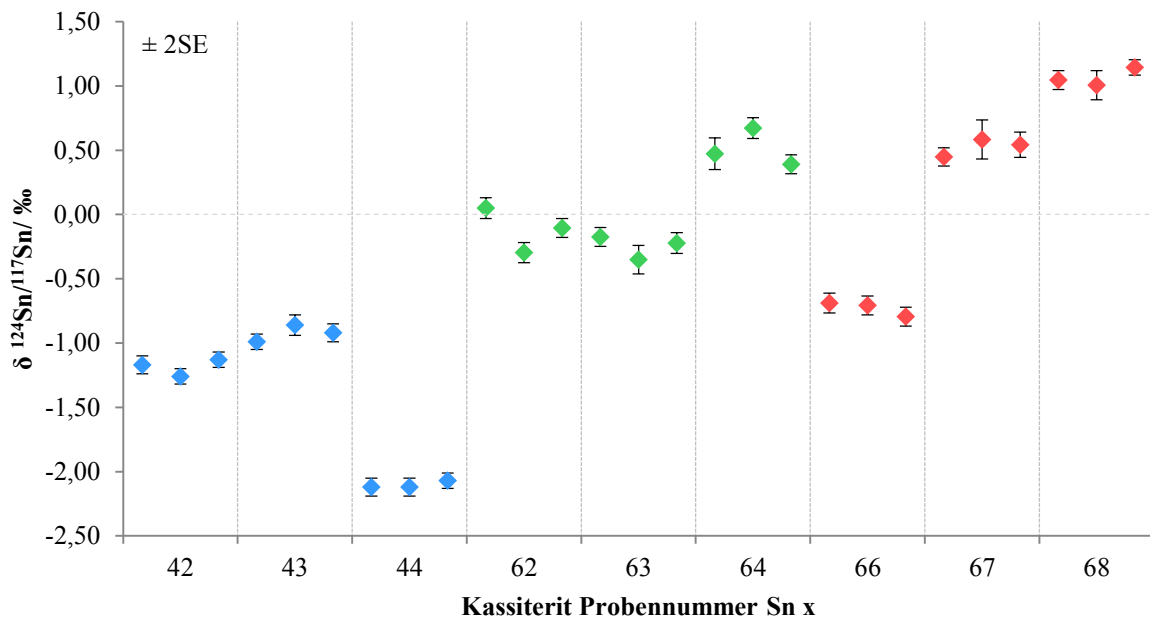


Abbildung 7-2 Homogenität verschiedener Kassiteritkörner derselben Probe. Es wurden für insgesamt 9 Proben jeweils 3 Kassiteritkörner untersucht.

Aufgrund der exemplarisch gezeigten Homogenität der Isotopenverhältnisse wurde für die Analyse weiterer Erzproben auf zeitaufwändige Mehrfachmessungen verzichtet.

Natürlich kann es durch Zonierungen im Erz und sich ändernde Bedingungen bei der Kristallisation zu stärkeren Fraktionierungen der Sn-Isotopenverhältnisse innerhalb eines Kassiteritkorns kommen. Dies ist insbesondere für Untersuchungen zur Lagerstättengeneese relevant.

Für die Beantwortung archäometrischer Fragestellungen kann dies jedoch vernachlässigt werden. Neben der in Kapitel 7.2 gezeigten Überschneidung verschiedener Lagerstätten wurden die Erzproben nicht einzeln, sondern in größeren Mengen verhüttet. In historischen Objekten liegen daher immer Mischungsverhältnisse vor, auch wenn für die Metallherstellung Erze aus nur einer Lagerstätte verwendet wurden.

7.2 Sn-Isotopenkarten weltweiter Kassiteritlagerstätten

Für die Herstellung von Zinn und seinen Legierungen ist Kassiterit das bedeutendste Mineral. Die Unterscheidbarkeit verschiedener Erzlagerstätten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung von Isotopenverhältnismessungen zur Herkunftsanalytik an historischen Metallartefakten (vergl. Kapitel 2.4.1). Eine Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopendaten für Zinnerze wurde in Tabelle 2-4 aufgeführt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Kassiteritproben aus weltweiten Vorkommen bezüglich ihrer Sn-Isotopie untersucht werden. Insgesamt wurden 66 Erzproben aus 18 Ländern für Analysen zur Verfügung gestellt (Abbildung 7-3). Dabei wurden sowohl historische Lagerstätten, als auch für die moderne Zinnproduktion relevante Abbauggebiete berücksichtigt (vergl. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4).

Der Großteil der untersuchten Proben wurde vom Naturhistorischen Museum Wien zur Verfügung gestellt. Weitere Informationen zu den Erzproben sowie den Lokalisationen und Leihgebern können Tabelle 11-1 in Anhang VII – Übersicht Kassiteritproben entnommen werden.

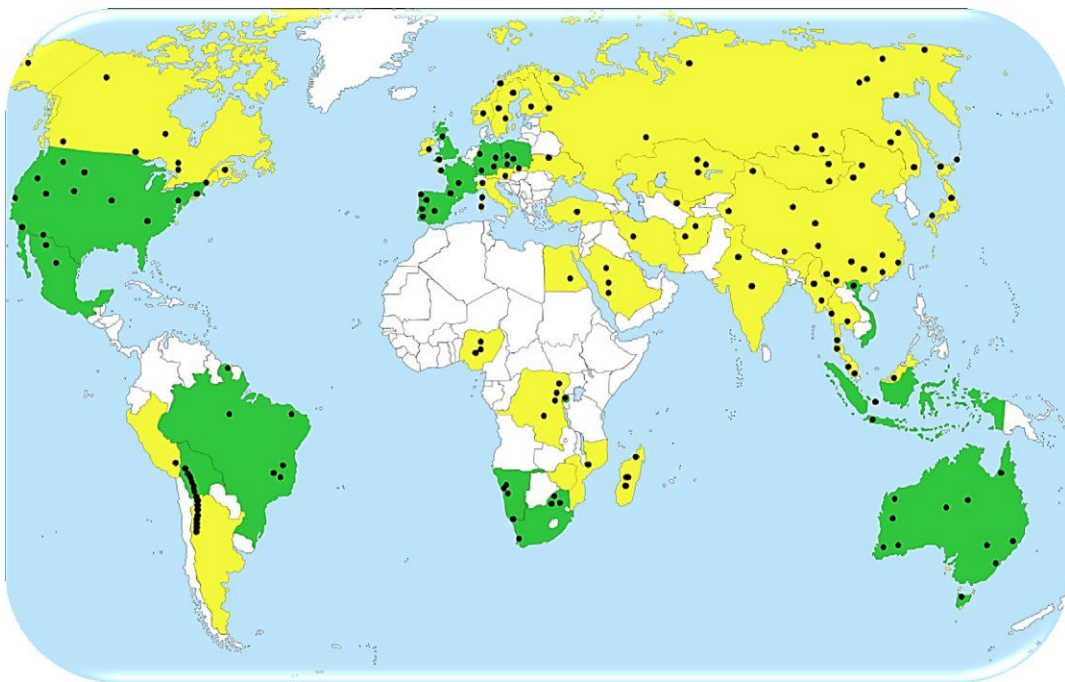


Abbildung 7-3 Weltkarte mit allen Ländern, aus denen Kassiteritproben mittels fs-LA-ICP-MC-MS bezüglich ihrer Sn-Isotopenverhältnisse untersucht wurden (grün markiert). Weitere, hier nicht erfasste Herkunftsgebiete von Kassiterit sind gelb markiert (vergl. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4).

Alle Proben wurden mittels fs-LA-ICP-MC-MS analysiert (vergl. Kapitel 6.1.2). Untersuchungen zur Homogenität von Sn-Isotopenverhältnissen in Kassiterit wurden im vorangegangenen Kapitel 7.1 erläutert.

In der Archäometrie werden häufig Isotopenkarten für Herkunftsanalysen herangezogen.

Dabei werden in Vier-Isotopen-Karten Objektproben und Referenzdaten unterschiedlicher Erzlagerstätten verglichen, um eine mögliche Rohstoffherkunft zu ermitteln. Die Erzproben werden dabei in der Regel nach Ländern oder konkreten Lagerstätten wie z.B. Erzgebirge aufgetragen.

Für die Erstellung der Isotopenkarten wurden hier die beiden Isotopenverhältnisse $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ und $^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ verwendet, da sie vier unterschiedliche Isotope mit den größten Massenunterschieden (von den sechs gemessenen Sn-Isotopen) enthalten. Dadurch können unterschiedliche Isotopenfraktionierungen zwischen den Proben am besten erfasst werden.

In den Abbildungen 7-4 bis 7-7 sind die untersuchten Kassiteritproben nach Ländern aufgetragen. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden diese zudem nach Kontinenten in separaten Isotopenkarten, mit Angabe der gemittelten internen Fehler (2SE), dargestellt.

Zusätzlich sind in allen Karten die theoretischen Fraktionierungslinien dargestellt. Für massenabhängige Fraktionierungen kann diese über die Isotopenmassen kalkuliert werden (YOUNG et al. 2002). Für die Isotopenverhältnisse $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ und $^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$ ergibt sich nach Formel (14) eine Steigung von $\beta_{\text{kin}} = 0,57$.

$$\beta_{\text{kin}} = \ln(m_{122}/m_{118}) / \ln(m_{124}/m_{117}) \quad (14)$$

Wie den Isotopenkarten zu entnehmen ist, liegen alle untersuchten Proben entlang der theoretischen Fraktionierungslinie. Signifikante Abweichungen würden auf isobare Interferenzen hindeuten (VANHAECKE & DEGRYSE 2012), was hier nicht beobachtet werden konnte.

Die Kassiteritproben aus unterschiedlichen Ländern weisen breite Streuungen und deutliche Überschneidungen auf. Allein die 33 Proben aus Deutschland, Tschechien und England streuen über den kompletten hier erfassten Wertebereich von -2,12 ‰ bis +1,12 ‰ für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ bzw. -1,20 ‰ bis +0,62 ‰ für $\delta^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$. In diesem Isotopenfeld liegen auch alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Kassiteritproben.

Dies entspricht auch den Ergebnissen von Haustein et al. und Marahrens et al., die für das Erzgebirge und Cornwall ebenfalls keine eindeutige Unterscheidbarkeit feststellen konnten. Für Kassiterit aus Cornwall wurden Werte im Bereich von $\delta^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn} = -0,54 \text{ ‰}$ bis $+1,37 \text{ ‰}$ und für das Erzgebirge von $-0,46 \text{ ‰}$ bis $+0,79 \text{ ‰}$ erhalten (MARAHRENS et al. 2016). Yamazaki et al. untersuchte 18 Proben aus Ost- und Südostasien (Japan, China, Thailand und Malaysia). Für das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ wurden δ -Werte von $-0,44 \text{ ‰}$ bis $+0,34 \text{ ‰}$ angegeben (YAMAZAKI et al. 2013). Die hier untersuchten Proben aus Indonesien und Vietnam liegen mit Werten von $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = -0,10 \text{ ‰}$ bis $+0,36 \text{ ‰}$ ebenfalls in diesem Bereich.

Alle Zahlenwerte (δ -Werte) für die Isotopenverhältnisse der untersuchten Proben können

Tabelle 11-2 in Anhang VIII – Sn-Isotopenverhältnisse Kassiteritproben entnommen werden. Neben den beiden für die Isotopenkarten betrachteten Isotopenverhältnissen sind dort zusätzlich die Isotopenverhältnisse $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ und $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ aufgeführt.

Aus den Erzanalysen der vorliegenden Arbeit sowie den vorhandenen Literaturdaten können bisher keine Differenzierungen zwischen verschiedenen Herkunftsländern oder Lagerstätten für Kassiterit anhand der Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden. Sowohl für historisch relevante als auch modern abgebaute Zinnlagerstätten liegen Überschneidungen vor, die eine Herkunftsbestimmung des Zinns in historischen Objekten durch einen Vergleich mit den Erzdaten nicht ermöglichen.

Die Voraussetzung der Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnlagerstätten für die Anwendung von Sn-Isotopenverhältnismessungen für die Provenienzanalytik ist daher nach dem derzeitigen Forschungsstand nicht erfüllt.

Für viele Lagerstätten liegen nach wie vor nur vereinzelte Sn-Isotopendaten vor. Von der TU Freiberg und dem Naturhistorischen Museum Wien wurden 34 weitere Kassiteritproben (Sn73 - Sn107) zu Verfügung gestellt, die aufgrund eines längeren Gerätedefektes im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bezüglich ihrer Sn-Isotopenverhältnisse untersucht werden konnten. Dies sollte in zukünftigen Messreihen zur Ergänzung der Datenlage nachgeholt werden. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass sich die Gesamtaussage bezüglich der Lagerstättenvergleichbarkeit dadurch ändert, da die bereits untersuchten Proben eine zu breite Streuung aufweisen. Lediglich Lagerstätten mit stärkeren Isotopenfraktionierungen, die in deutlich anderen Wertebereichen liegen, könnten eine Unterscheidung ermöglichen.

Potential bietet die Möglichkeit der präzisen Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen mittels fs-LA-ICP-MC-MS insbesondere auch für zukünftige geowissenschaftliche Studien, die sich mit der Lagerstättenogenese und Unterscheidbarkeit verschiedener Lagerstättentypen beschäftigen. In wie fern Sn-Isotopenverhältnisse für derartige Fragestellungen herangezogen werden können, muss in weiteren Forschungsarbeiten eindeutig überprüft werden.

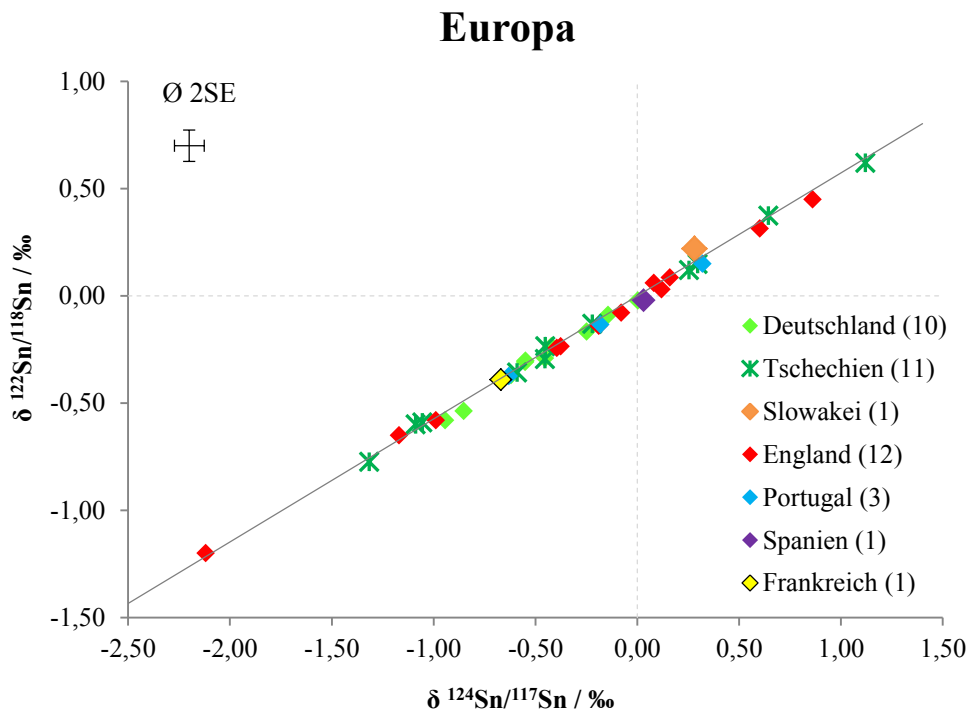


Abbildung 7-4 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Europa sowie die theoretische Fraktionierungslinie. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.

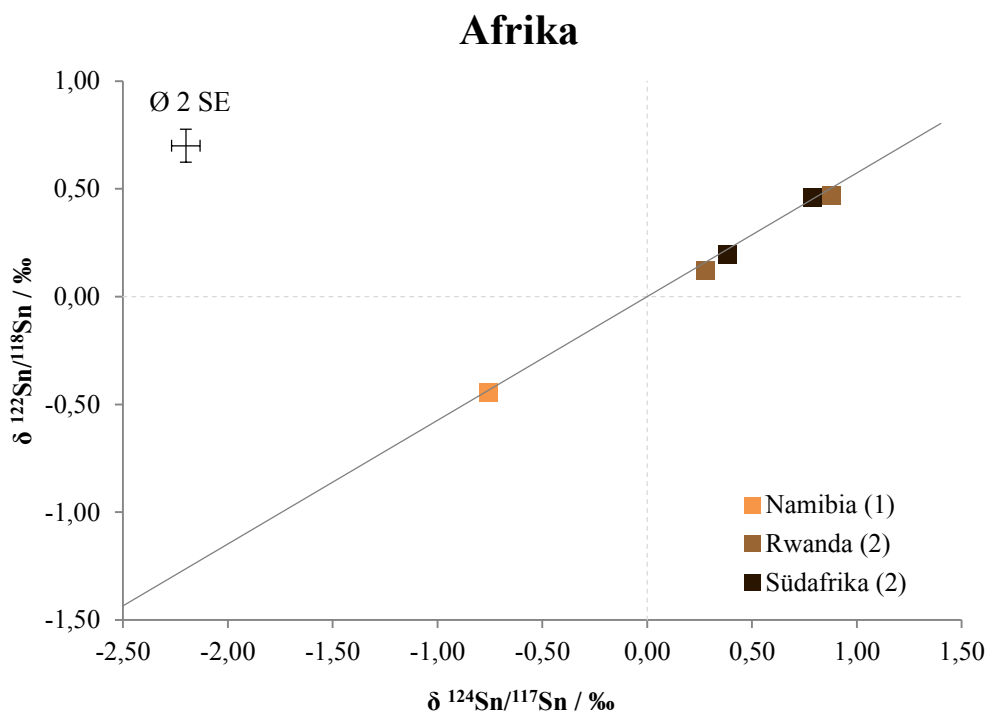


Abbildung 7-5 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Afrika sowie die theoretische Fraktionierungslinie. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.

Südostasien und Australien

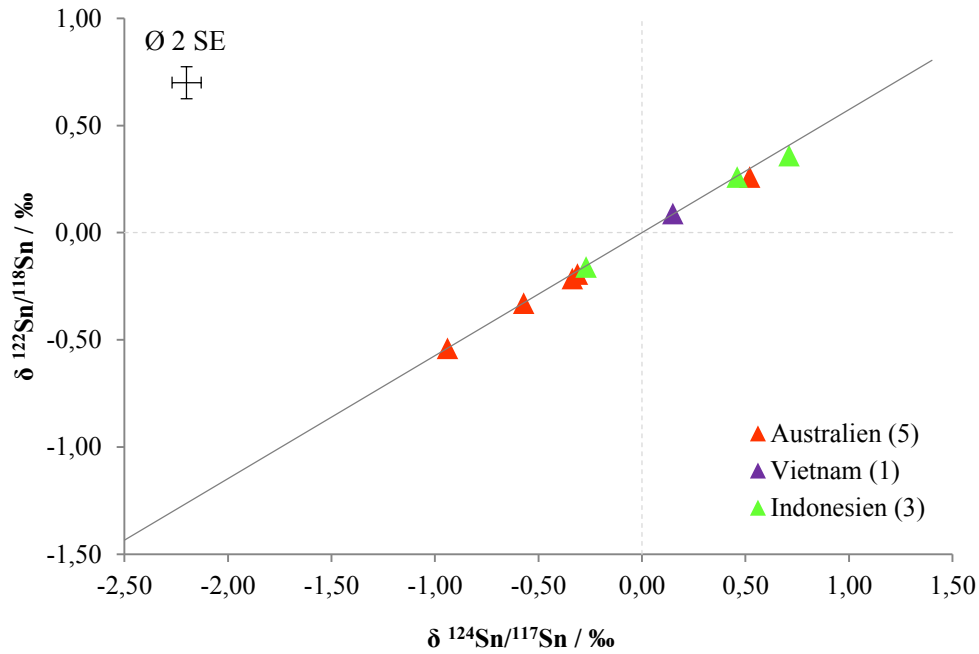


Abbildung 7-6 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Südostasien und Australien sowie die theoretische Fraktionierungslinie. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.

Amerika

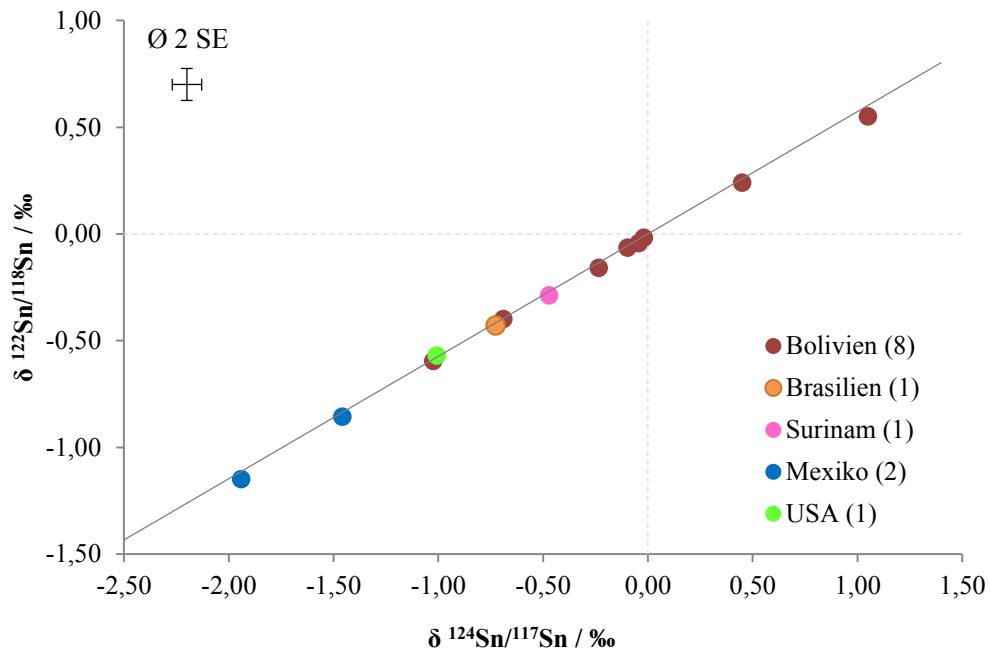


Abbildung 7-7 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Amerika sowie die theoretische Fraktionierungslinie. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.

8

Fraktionierungseffekte bei Erzverhüttung und Metallverarbeitung

Die Konstanz der Sn-Isotopenverhältnisse während der Erz- und Metallverarbeitung ist neben der Unterscheidbarkeit verschiedener Erzlagerstätten eine weitere wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Isotopenverhältnismessungen für die Provenienzzanalytik.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher Fraktionierungseffekte bei der Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle sowie beim Zinn- und Bronze gießen untersucht.

In Zusammenarbeit mit der Zinn gießerei Kreiselmeyer in Nürnberg und der Bronze gießerei Rieke in Worpsswede wurden verschiedene Gussexperimente durchgeführt. Das aus den Reduktionen gewonnene Zinn sowie die Gusstücke aus den Gussexperimenten wurden bezüglich ihrer Sn-Isotopenverhältnisse untersucht und mit dem jeweiligen Ausgangsmaterial verglichen.

Da in diesem Fall zunächst keine detaillierte Ortsauflösung oder zerstörungsfreie Analytik erforderlich war, wurden Teile aller Metallproben in Lösung gebracht und nasschemisch analysiert.

8.1 Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle

Die Reduktion der Zinnerze ist der erste Schritt zur Herstellung von Zinn- und Bronzeobjekten. Um die Sn-Isotopensignaturen der Objekte und Erze für die Provenienzzanalytik einsetzen zu können muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass während der Erzverarbeitung keine Fraktionierung auftritt und sich die Isotopenverhältnisse nicht verändern. Die in Kapitel 4.2.1 beschriebene Reduktion von Kassiterit mit KCN ist keine historisch angewendete Methode und dient lediglich der Probenvorbereitung für flüssiganalytische Isotopenverhältnismessungen.

Historische Verhüttungen von Zinnerzen wurden mit Holzkohle durchgeführt. Eine exakte Rekonstruktion der Verhüttungsbedingungen kann nie erreicht werden, in entsprechenden Experimenten aber möglichst realitätsnah nachgestellt werden (vergl. Kapitel 2.2.3).

Größere Versuche zur Erzverhüttung mit der experimentellen Archäologie konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Daher wurden einige Laborexperimente durchgeführt, um Fraktionierungseffekte bei der Reduktion mit Holzkohle zu untersuchen und mittels Laserablation-Massenspektrometrie erstmals das erhaltene Zinn direkt mit dem Ausgangserz zu vergleichen.

Die Reduktionsexperimente wurden in tongebundenen Graphittiegeln (Höhe 45 mm, oberer Ø 40 mm) mit Graphitpulver und Holzkohle durchgeführt. Exemplarisch wurden jeweils drei Reduktionen mit synthetischem SnO₂ (Fisher), Sn-Erz-Konzentrat BCR[®]-010 und einer Realprobe aus dem Erzgebirge (Sn1) durchgeführt. Für eine bessere Handhabbarkeit bei der Bergung des Zinns wurde jeweils ca. 1 g Kassiterit reduziert.

Eine schematische Übersicht über die Schritte der Reduktionsexperimente ist in Abbildung 8-1 dargestellt. Auf den Tiegelboden wurde eine etwa 1 cm dicke Schicht Graphitpulver gegeben, um die Anhaftung von Zinn am Tiegelboden zu vermeiden. In das Graphitpulver wurde eine kleine Mulde gedrückt und der Kassiterit hineingefüllt. An den Seiten wurden kleinere Holzkohlestücke platziert und anschließend alles mit größeren Kohlestücken abgedeckt. Der so bestückte Tiegel wurde für 20 min in den auf ca. 1200 °C geheizten Muffelofen gestellt. Im Anschluss wurde der Tiegel im Ofen auf ca. 900-1000°C abgekühlt, aus dem Ofen genommen und an der Raumluft auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Tiegelinhalt wurde in eine Petrischale aus Glas gekippt und das metallische Zinn möglichst vollständig geborgen. Das Zinn wurde mit Wasser und fusselarmen Vliestüchern (VWR) gereinigt, um Anhaftungen des Graphitpulvers weitgehend zu entfernen.

Neben einem größeren Zinnregulus sind teilweise auch kleinere Zinnkugeln entstanden. Dies war insbesondere beim synthetischen SnO₂ zu beobachten, da dieses sehr feinpulvrig war und

sich schwieriger an einer Stelle am Tiegelboden einfüllen ließ. Die Ausbeuten lagen bei $74 \pm 4 \%$ (SD, $n = 3$), was hauptsächlich auf eine unvollständige Bergung des Zinns aufgrund von zu kleinen Zinnkugeln zurückzuführen ist. Für das Sn-Erz-Konzentrat BCR[®]-010 lagen die Ausbeuten bei $85 \pm 3 \%$ (SD, $n = 3$).

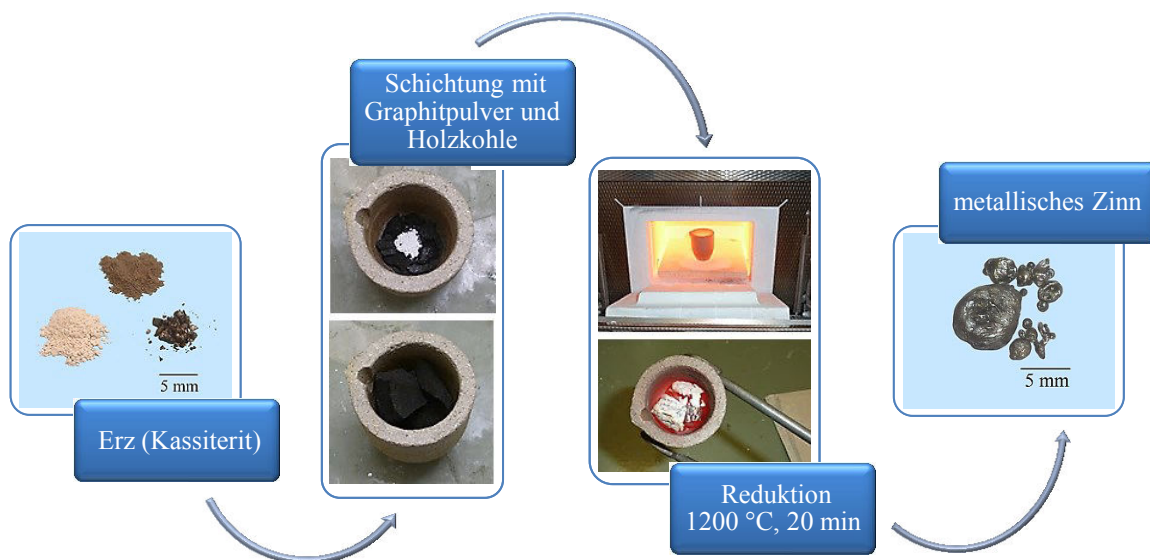


Abbildung 8-1 Schematische Darstellung der Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle im Laborexperiment.

Das bei den Reduktionen entstandene Zinn wurde bezüglich der Sn-Isotopenverhältnisse untersucht. Proben der Reduktionsprodukte wurden in konz. HCl gelöst und mit Reinstwasser auf 10 mL aufgefüllt. Für die Isotopenmessungen wurden die Proben mit 3 % HNO₃/ Spuren HF auf etwa 1 mg/L Sn verdünnt und mit ca. 1,5 mg/L Sb (*Sb SPEX*) versetzt (vergl. Kapitel 4.2.2 und 6.1.1).

Die Ergebnisse wurden mit der jeweiligen Isotopie des Ausgangsmaterials, die mittels Laserablation-Massenspektrometrie bestimmt wurde, verglichen. Für alle drei untersuchten Materialien konnte eine Fraktionierung bei der Reduktion festgestellt werden (Abbildung 8-2, Abbildung 8-3). Es findet eine Verschiebung zu höheren δ -Werten statt. Bei der Reduktion kommt es somit zu einem Verlust leichterer Isotope. Dies kann auf die Verdampfung von flüchtigen Zinnverbindungen zurückgeführt werden, wobei leichte Isotope schneller verdampfen (vergl. Kapitel 4.2.1).

Bei der Reduktion von synthetischem SnO₂ und dem zertifizierten Sn-Erz Konzentrat mit KCN wurden nur geringe Tendenzen zu höheren δ -Werten um ca. 0,1 ‰ für ¹²⁴Sn/¹¹⁷Sn festgestellt, die innerhalb der internen Fehler (2SE) vernachlässigbar sind (vergl. Abbildung 4-4). Bei der Reduktion mit Holzkohle sind hingegen stärkere Fraktionierungseffekte von 0,2-0,3 ‰ für ¹²⁴Sn/¹¹⁷Sn zu beobachten.

Für das synthetische SnO₂ und das Sn-Erz-Konzentrat zeigen die drei Reduktionen eine gute Reproduzierbarkeit. Für das synthetische SnO₂ ergibt sich ein Mittelwert (\pm SD, n = 3) von $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn} = -0,20 \pm 0,01$ ‰ und für das Sn-Erz-Konzentrat von $+0,47 \pm 0,05$ ‰.

Die Realprobe Sn1 zeigt hingegen eine schlechtere Reproduzierbarkeit von $0,87 \pm 0,21$ ‰. Weiterhin lassen sich bei der Kassiteritprobe Sn1 stärkere Abweichungen zum Ausgangserz von etwa 0,4 ‰ bis zu 0,9 ‰ feststellen.

Die Reduktion mit Kohlenstoff führt demnach, wie auch die Reduktion mit KCN, bei gleichen Reduktionsbedingungen für verschiedene Proben zu unterschiedlich starken Isotopenfraktionierungen.

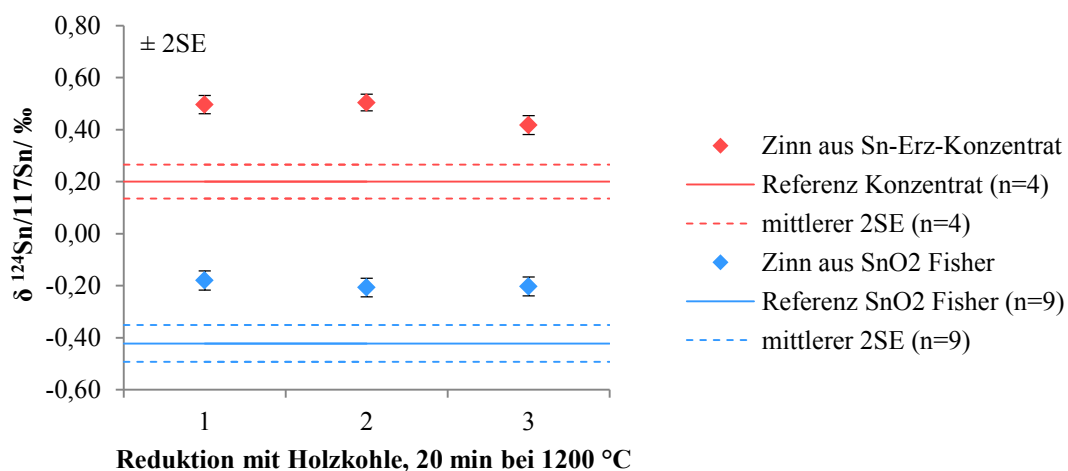


Abbildung 8-2 Sn-Isotopenfraktionierung bei der Reduktion von synthetischem SnO₂ (Fisher) und einem Sn-Erz-Konzentrat (BCR[®]-010).

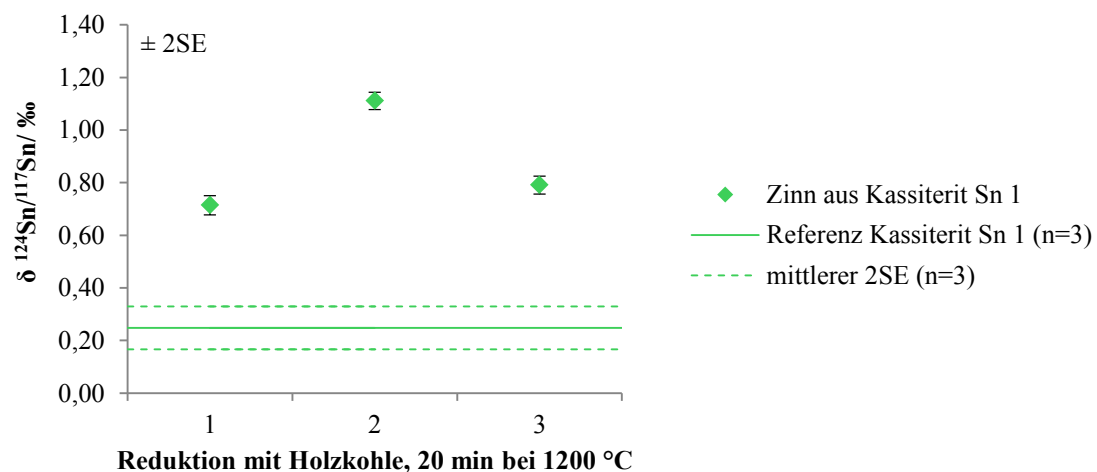


Abbildung 8-3 Sn-Isotopenfraktionierung bei der Reduktion einer Kassiteritprobe (Sn1).

Die beobachteten Isotopenfraktionierungen bei der Reduktion mit Kohlenstoff weichen von den Ergebnissen der Reduktionsexperimente von Berger et al. ab (vergl. Kapitel 2.2.3 und 2.4.1). Bei der Reduktion von zwei Zinnerzen aus Portugal und Spanien in Feldexperimenten

wurden Ausbeuten von 20-30 % sowie Fraktionierungen von etwa 0,1-0,15 ‰ für $^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ beobachtet, was in Anbetracht der breiten Streuung von Erzproben einer Lagerstätte als vernachlässigbar angesehen wurde (BERGER et al. 2016). Als Referenz für die Beurteilung der Fraktionierung bei der Reduktion wurde jedoch nicht das eigentliche Ausgangserz untersucht, sondern das Zinn aus der Reduktion mit KCN im Labormaßstab herangezogen. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass die Isotopie nach der Reduktion mit KCN der des Ausgangsmaterials entspricht und keine Fraktionierung auftritt. Dies konnte jedoch für Realproben bei einer ähnlichen Reduktionsvariante mit KCN in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden (vergl. Kapitel 4.2.1).

Ob und in welchem Ausmaß Sn-Isotopenfraktionierungen bei der historischen Erzverhüttung tatsächlich aufgetreten sind, lässt sich jedoch nicht eindeutig feststellen, da die Reduktionsbedingungen nicht vollständig bekannt und nachstellbar sind.

Die Ergebnisse der Reduktionsexperimente zeigen jedoch, wie schnell es zu signifikanten Änderungen der Isotopenverhältnissen kommen kann. Aufgrund der teilweise schlechten Reproduzierbarkeit sowie der probenabhängigen Variation des Fraktionierungsausmaßes können diese zudem nicht durch einheitliche Faktoren korrigiert werden.

Die Veränderung der Sn-Isotopenverhältnisse bei der Erzverarbeitung spricht, wie auch die in Kapitel 7.2 gezeigte fehlende Unterscheidbarkeit der Erzlagerstätten, gegen eine Anwendung für die Provenienzzanalytik von Metallartefakten. Durch einen Vergleich von Objekten und Erzen können keine Rückschlüsse über die Rohstoffherkunft gezogen werden, wenn die Isotopenverhältnisse bei der Erzverhüttung nicht konstant bleiben.

Hinzu kommt, dass Zinnerze in größeren Mengen verhüttet wurden, wodurch Mischungsverhältnisse der hier einzeln untersuchten Erzproben einer oder mehrerer Lagerstätten entstehen.

Die weitere Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse durch die Metallverarbeitung beim Zinngießen in Dauerformen und dem Bronzeguss im Wachsauerschmelzverfahren wird in den nachfolgenden Kapiteln 8.2 und 8.3 näher betrachtet.

8.2 Zinn gießen

Zur Untersuchung von eventuellen Fraktionierungen der stabilen Sn-Isotope während der Zinnverarbeitung wurden Proben von verschiedenen Zinngüssen bezüglich ihrer Sn-Isotopie analysiert und mit dem Ausgangsmaterial sowie der Zinnschmelze und Schlacke verglichen.

Die Umsetzung dieses Projektes ermöglichte Peter Kreiselmeier, der in seiner Zinnmanufaktur in Nürnberg verschiedene Gusstechniken sowie die Bearbeitung der Gussgegenstände am Beispiel von Bratwurstherzln und Telleraufhängern, Zinnkannendeckeln und einem Brautbecher durchführte (Abbildung 8-4).



Abbildung 8-4 Zinngegenstände aus der Zinnmanufaktur Kreiselmeier in Nürnberg. Von links nach rechts: Bratwurstherzln, Kanne, Brautbecher nach (KREISELMEYER 2017).

In der Gießerei Kreiselmeier werden seit über 30 Jahren historische Gusstechniken mit traditionellem und modernen Design vereint. So gehört neben traditionellen Bratwurstherzln oder Zunftwappen auch hochglänzendes Geschirr für die Gastronomie zum Repertoire der Gießerei. Peter Kreiselmeier verarbeitet heute ca. 2 Tonnen Zinn im Jahr und führt eine der wenigen Zinngießereien in Deutschland, die trotz der stark zurückgegangenen Nachfrage noch regelmäßig gießen. Zinngegenstände höchster Qualität werden in aufwändiger Handarbeit hergestellt. Die Zinnkannen sind die aufwändigsten Produkte der Gießerei Kreiselmeier. Sie benötigen etwa 3-4 Stunden Arbeitszeit für die komplette Fertigung und haben einen Preis von 200-300 €. Das Handwerk des Zinn gießens erfordert viel Erfahrung im Umgang mit dem Metall sowie der Bearbeitung der Gussgegenstände. Nur durch eine optimale Gussgeschwindigkeit sowie langsames Abkühlen und ausreichendes Nachgießen können fehlerfreie Güsse entstehen. Beispielsweise variieren die Menge an Wasser mit denen die Lappen zum Abkühlen getränkt werden sowie die Abkühldauer je nach Größe des Gussgegenstandes.

Zur Herstellung der Zinngegenstände verwendet Kreiselmeier Stahlformen und Gusszinn mit 95 % Zinn, 3 % Antimon und 2 % Kupfer. Das früher aus Kostengründen zulegierte Blei wird

aufgrund der Lebensmittelgesetze heute nicht mehr verwendet. Die Zulegierung von beispielsweise Sb und Cu erhöht die Härte und Flexibilität des Zinns.

Die Legierung wird in einem Ofen bei etwa 400 °C geschmolzen (Abbildung 8-6). Eine sich bildende Haut und Schlacke schützen das flüssige Zinn vor dem Verdampfen. Fehlgüsse sowie Reste von Gusskanälen oder bei der Bearbeitung anfallende Späne werden wieder eingeschmolzen. Nach Aussage von Herrn Kreiselmeyer verändern sich die Guseigenschaften des Zinns mit jedem wiederholten Einschmelzen (Zinn wird härter und spröder), was eventuell auf Änderungen der Legierungszusammensetzung, beispielsweise durch Verdampfen, zurückgeführt werden kann. Durch Zugabe von Reinzinn (99,99 % Sn) und Kupfer passt er die Zinnschmelze bei Bedarf den optimalen Gussbedingungen an. Die jeweiligen Mengen schätzt Kreiselmeyer auf Grundlage seiner langjähriger Erfahrung mit dem Metall ab.

Jeweils drei Bratwursttherzln und Kannendeckel wurden im Heißgussverfahren hergestellt. Hierbei werden die Gussformen in der flüssigen Zinnschmelze vorgewärmt, anschließend zusammengesetzt und mit Zinn befüllt. Die wesentlichen Arbeitsschritte sind in den Abbildungen 8-7 bis 8-11 dargestellt und beschrieben.

Die Gussformen für den Heißguss weisen zwei Gusskanäle auf. Das Zinn wird in den Eingusskanal (Anguss) gegossen und fließt durch die Form, bis in den Ausflusskanal (Steiger). Verunreinigungen im Zinn bleiben am Ende des Eingusskanals unmittelbar vor dem eigentlichen Gussgegenstand zurück. Da sich das Volumen des Zinns während des langsamen Abkühlvorgangs mit nassen Tüchern verringert, wird mehrfach Zinn in dem Steiger nachgegossen. Für die Sn-Isotopenanalysen wurden jeweils Proben vom Gusskanal (direkt am Gussstück) und dem Steiger, sowie exemplarisch vom Anguss genommen, um das Gussstück selbst nicht zu beschädigen (Abbildung 8-5).

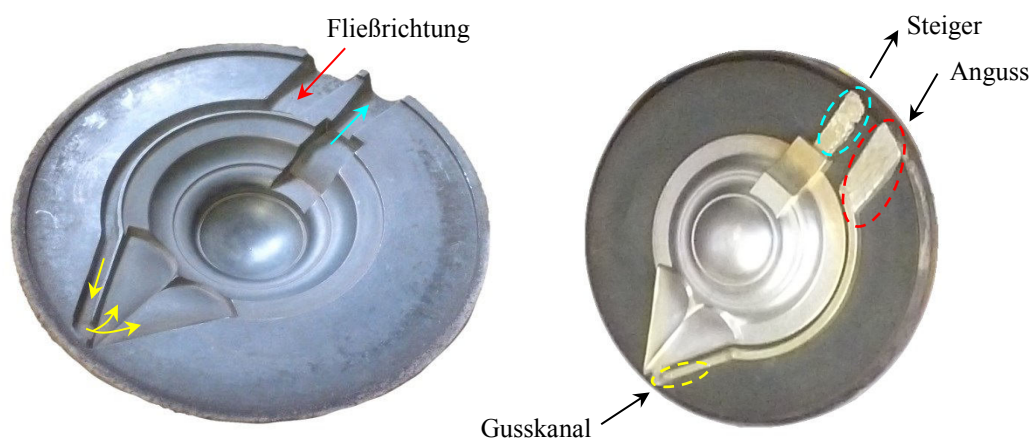


Abbildung 8-5 Probenahmestellen beim Heißguss. Exemplarisch dargestellt an der Gussform eines Kannendeckels. Es wurden Stücke vom Anguss (rot), Gusskanal (gelb) und Steiger (blau) entnommen, um das Gussstück selbst nicht zu beschädigen.

Weiterhin wurden jeweils drei Telleraufhänger im Kaltgussverfahren gegossen (Abbildung 8-12). Im Gegensatz zum Heißguss wird das flüssige Zinn hier direkt in eine Form gegossen, ohne diese vorzuwärmen. Das Zinn erstarrt durch das schnelle Abkühlen sofort und die Aufhänger können direkt aus der Form gelöst werden. Von jedem Guss wurde ein kleiner Aufhänger für die Sn-Isotopenmessungen verwendet.

Als einziges Mitglied vom „Bundesverband des deutschen Zinngießerhandwerks e.V.“ stellt die Manufaktur Kreiselmeyer den Brautbecher her, dessen Geschichte bis ins Mittelalter zurückreicht. Der Legende nach wollte im 13. Jh. ein junger Goldschmied die Tochter eines Edelmannes zur Frau nehmen. Als Bedingung stellte der Vater seiner Auserwählten dem Goldschmied die vermeindlich unlösbare Aufgabe, einen Becher zu fertigen aus dem zwei Personen gleichzeitig trinken können ohne einen Tropfen zu verschütten. Der Goldschmied erfand den Brautbecher mit einem großen Becher als Rock und einem Frauentorso, der mit erhobenen Armen einen kleinen, schwenkbaren Becher hält. (KREISELMEYER 2010)

Die Bearbeitung und Zusammensetzung der Gussteile eines Brautbechers durch Fräsen, Drehen, Löten, Polieren und Reinigen sind in den Abbildungen 8-13 bis 8-17 dargestellt. Aus den matten und durch die Hitze teilweise gelblich verfärbten Gussteilen wird durch die vielfältigen Arbeitsschritte und viel handwerkliches Geschick ein makellos glänzender Brautbecher. Von den Zinnspänen, die beim Drehen des Bechers anfallen, wurden sowohl von der Außenseite als auch von der Innenseite Proben für die Sn-Isotopenanalysen genommen.

Zur Untersuchung der Isotopenfraktionierung während der Gussprozesse und der anschließenden Bearbeitung wurden zusätzlich Proben des Ausgangsmaterials (Zinnbarren), der Ofenschlacke und der flüssigen Zinnschmelze im Ofen genommen. Hierfür wurden durch eine mit Löchern versehene Kelle Zinnlote auf eine Metallplatte gezogen, die durch das schnelle Abkühlen sofort erstarrten (Abbildung 8-18 rechts). Weiterhin wurde mit einer Brennerflamme, die auch zum Löten verwendet wurde, Zinn vom Gusskanal eines Bratwurstherzls abgetropft, um mögliche Fraktionierungen zu untersuchen (Abbildung 8-18 links).

Eine Übersicht über alle für die Sn-Isotopenanalysen verwendeten Proben ist in Tabelle 8-1 aufgeführt.



Abbildung 8-6 Schmelzofen mit eingelegten Gussformhälften für das Heißgussverfahren in der Zinnmanufaktur Kreiselmeyer. Die Form wird so auf die gleiche Temperatur (ca. 400 °C) gebracht, wie das flüssige Zinn. Auf der Zinnschmelze sind eine die durch oberflächliches Abkühlen entstehende Haut sowie Schlacke zu sehen.

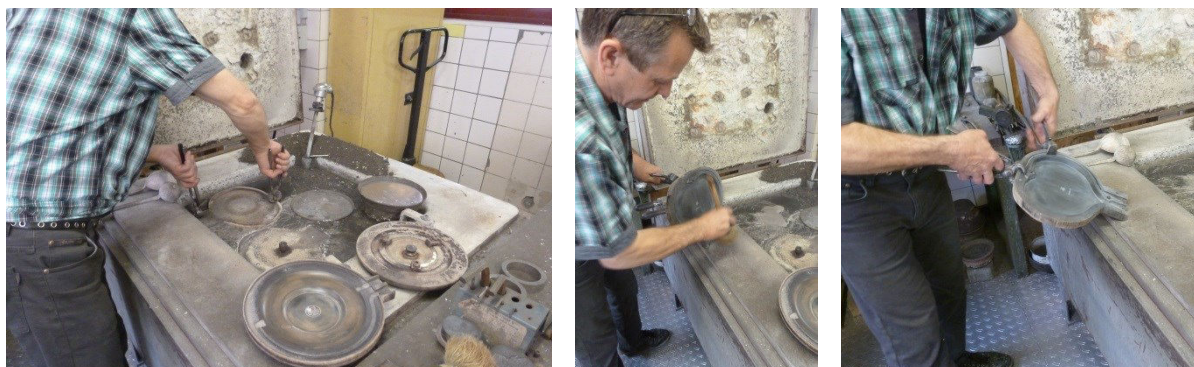


Abbildung 8-7 Entnahme der vorgewärmten Gussform aus der Zinnschmelze und Säubern mit einem nassen Pinsel.



Abbildung 8-8 Zusammensetzen und Einspannen der Gussform in eine Presse über einem Wasserbecken. Das flüssige Zinn wird mit einem Gießlöffel schräg in den Gusskanal eingegossen.



Abbildung 8-9 Langsames Abkühlen der Gussform von hinten nach vorne mit nassen Tüchern und mehrmaliges Nachgießen.



Abbildung 8-10 Ausspannen der abgekühlten Gussform und Herausschlagen des Gussgegenstandes (Bratwurstherzl).



Abbildung 8-11 Herstellung von Deckeln für Zinnkannen im Heißgussverfahren (analog zu den Abbildungen 8-7 bis 8-10).

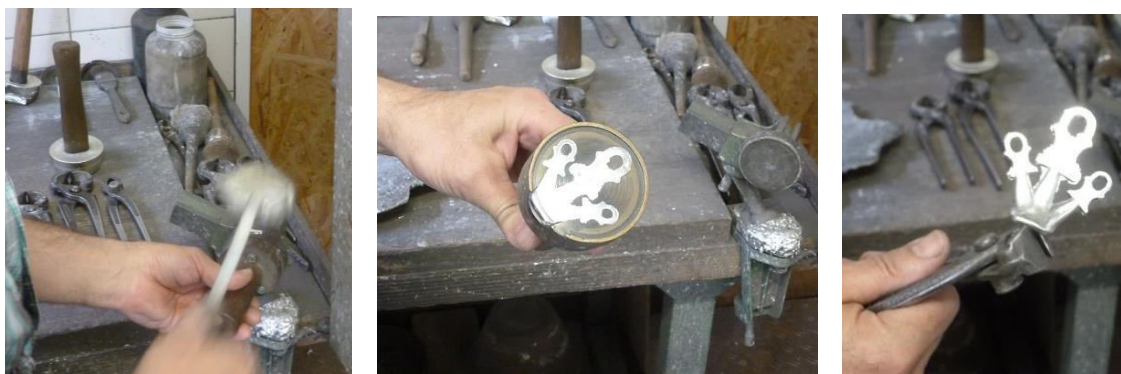


Abbildung 8-12 Herstellung von Telleraufhängern im Kaltgussverfahren. Das flüssige Zinn wird direkt in die kalte Form gegossen. Das Zinn wird sofort fest und kann aus der Form gelöst werden.



Abbildung 8-13 Abfräsen der Naht an einem Brautbecher.



Abbildung 8-14 An einer Drehbank werden Außen- und Innenseite des Bechers für eine glatte und glänzende Oberfläche bearbeitet.



Abbildung 8-15 Anlöten der Figur an den Brautbecher.



Abbildung 8-16 Für eine makellose Oberfläche und optimalen Glanz erfolgen mehrere Schleif- und Polierschritte.



Abbildung 8-17 Trocknen des Brautbechers mit Sägemehl und Einsetzen des kleinen, schwenkbaren Bechers.



Abbildung 8-18 Links: Tropfprobe vom Gießkanal eines Bratwurstherzels, Rechts: Herstellung von Zinnloten aus der Zinnschmelze.

Tabelle 8-1 Übersicht über die Zinnproben aus der Gießerei Kreiselmeyer.

Bezeichnung	Gussobjekt/ Material	Beschreibung
BH1GK	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 1, Gusskanal (Heißguss)
BH1SP	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 1, Späne (Heißguss)
BH2S	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 2, Steiger (Heißguss)
BH2GK	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 2, Gusskanal (Heißguss)
BH3S	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 3, Steiger (Heißguss)
BH3GK	Bratwurstherzl	Bratwurstherzl 3, Gusskanal (Heißguss)
KD1A	Kannendeckel	Kannendeckel 1, Anguss (Heißguss)
KD1S	Kannendeckel	Kannendeckel 1, Steiger (Heißguss)
KD2GK	Kannendeckel	Kannendeckel 2, Gusskanal (Heißguss)
KD2S	Kannendeckel	Kannendeckel 2, Steiger (Heißguss)
KD3GK	Kannendeckel	Kannendeckel 3, Gusskanal (Heißguss)
KD3S	Kannendeckel	Kannendeckel 3, Steiger (Heißguss)
TA1	Telleraufhänger	kleiner Telleraufhänger (Kaltguss)
TA2	Telleraufhänger	kleiner Telleraufhänger (Kaltguss)
TA3	Telleraufhänger	kleiner Telleraufhänger (Kaltguss)
BB innen	Brautbecher	Späne vom Drehen der Becherinnenseite
BB außen	Brautbecher	Späne vom Drehen der Becheraußenseite
Sn 95	Gusszinn	Späne vom Rohmaterial (Gusszinn)
Sn 99,99	Reinzinn	Späne vom Reinzinn (zur Legierung)
Schlacke	Ofenschlacke	Schlacke von der Oberfläche der Zinnschmelze
Lot	Lot Zinnschmelze	Lot aus der Zinnschmelze im Schmelzofen
TP	Tropfprobe	Tropfprobe vom Gusskanal eines Bratwurstherzls (Brenner wird auch zum Löten verwendet)

Von allen Gusstücken und Zinnmaterialien wurden mittels Skalpell und Zange Proben entnommen, in 1 mL konz. HCl gelöst und mit Reinstwasser auf 10 mL aufgefüllt. Für die Sn-Isotopenanalysen wurde jede Probe mit 3 % HNO₃/ Spuren HF auf ca. 1 mg/L Sn-Gehalt verdünnt und mit 1,5 mg/L Sb (*Sb SPEX*) versetzt (vergl. Kapitel 6.1.1).

Für die hier untersuchten Proben konnte kein Einfluss des in der Probe enthaltenen Sb auf die *mass bias* Korrektur festgestellt werden.

Für drei Proben wurden beispielhaft Dreifachmessungen, verteilt über einen Messtag, durchgeführt. Die Standardabweichungen der drei Messwerte (SD, n = 3) waren mit $0,279 \pm 0,015$ ‰ (Sn 95), $0,175 \pm 0,023$ ‰ (Lot) und $-0,061 \pm 0,012$ ‰ (Sn 99,99) kleiner als die internen Fehler der Einzelmessungen von durchschnittlich 0,034 ‰ (2SE). Wie bereits in Kapitel 6.3 erläutert sind die Messungen somit innerhalb der 2SE reproduzierbar, wodurch für alle weiteren Proben Einfachmessungen ausreichend waren.

Die Ergebnisse der Sn-Isotopenverhältnismessungen an den in Tabelle 8-1 aufgeführten Proben sind in den nachfolgenden Abbildungen 8-19 und 8-20 dargestellt.

Das Lot, das aus der flüssigen Zinnschmelze im Ofen gezogen wurde, weist gegenüber dem Ausgangsmaterial (Sn 95) eine leichte Verschiebung zu kleineren δ -Werten auf (Abbildung 8-19). Dies ist vermutlich durch die oben beschriebene Zulegierung von Reinzinn (Sn 99,99) zu erklären, das durch seine deutlich leichtere Isotopie den Anteil leichterer Isotope in der

Schmelze erhöht. Die von der Zinnbadoberfläche entnommene Schlacke weist innerhalb der internen Fehler (2SE) ähnliche Isotopenverhältnisse auf, wie das Lot aus der Zinnschmelze.

Auffällig ist das Ergebnis für die Tropfprobe, für die das Lot verwendet wurde. Das Abtropfen von Zinn mit einem Brenner hat offensichtlich zu einer Isotopenfraktionierung geführt. Die Tropfprobe weist einen um ca. 0,2 ‰ kleineren δ -Wert auf als das Lot. Dies entspricht nicht der bei den hohen Brenntemperaturen zu erwartenden Verdampfung leichterer Sn-Isotope, wie sie auch bei der Reduktion von Kassiterit zu beobachten war (vergl. Kapitel 4.2.1 und 8.1).

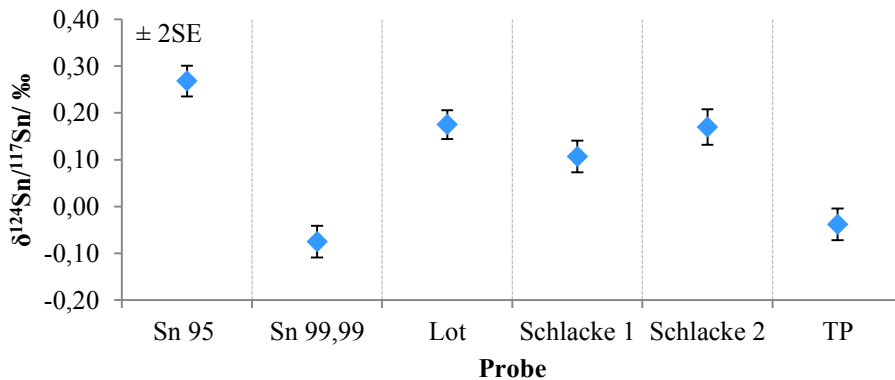


Abbildung 8-19 Sn-Isotopenverhältnisse der für die Gussexperimente verwendeten Ausgangsmaterialien, der Schmelze und Schlacke aus dem Schmelzofen sowie der Tropfprobe.

Für die durchgeführten Gussexperimente zum Zinn gießen in Stahlformen konnten ebenfalls deutliche Fraktionierungseffekte festgestellt werden (Abbildung 8-20). Die Sn-Isotopenverhältnisse der Gussgegenstände stimmen mit denen der Tropfprobe überein und weichen damit ebenfalls zu kleineren δ -Werten hin von der Isotopie des verwendeten Zinns aus dem Schmelzofen ab.

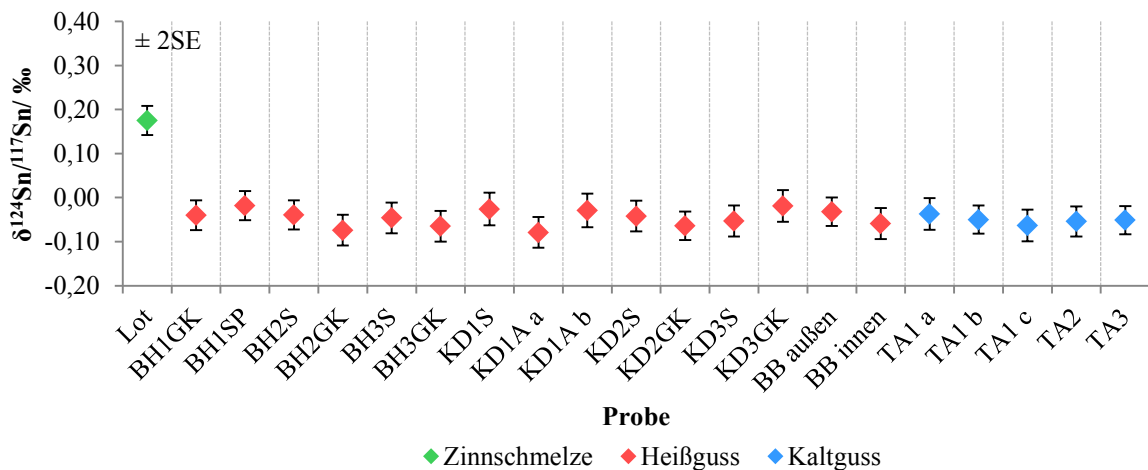


Abbildung 8-20 Sn-Isotopenverhältnisse für die im Heiß- und Kaltguss hergestellten Zinngegenstände sowie für das verwendete Zinn aus dem Schmelzofen.

Im Vergleich zur Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle (1200 °C) und zu dem im nachfolgenden Kapitel betrachteten Bronzegießen (1050 °C) erfolgt das Zinngießen bei niedrigeren Temperaturen (400 °C). Es ist daher naheliegend, dass beim Zinngießen weniger Verdampfungseffekte leichter Sn-Isotope auftreten.

Dennoch konnte bisher keine Erklärung für den Verlust schwererer Isotope gefunden werden, wie es offenbar beim Zinngießen der Fall ist. Da zwischen Heiß- und Kaltguss keine Unterschiede festgestellt werden konnten, haben die Temperatur der Gussform oder das Abkühlen mit feuchten Lappen offenbar keinen Einfluss auf die Veränderung der Sn-Isotopenverhältnisse. Die mit dem Gussverfahren variierende Abkühlzeit, die hier zwischen einigen Sekunden (Kaltguss) und 10 min (Heißguss) lag, hat somit offenbar keinen Einfluss auf das Ausmaß der Isotopenfraktionierung.

Zwischen den untersuchten Proben von Gusskanälen und Steigern, sowie des Angusses konnten weder für einen Guss noch für verschiedene Güsse variierende Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden. Auch innerhalb eines Gussstückes scheint eine homogene Isotopenverteilung vorzuliegen, was durch die Analyse von drei Proben desselben Telleraufhängers (TA1) gezeigt wurde.

Bei geologischen Prozessen, wie der Auskristallisation von Mineralen aus einer Schmelze, finden beispielsweise kinetische Fraktionierungen statt, bei denen leichtere Isotope schneller reagieren. Allerdings findet beim Zinngießen eine komplette Erstarrung bzw. Kristallisation des in die Form gegossenen Metalls statt. Es bleibt keine Schmelze zurück, die eine schwerere Isotopie aufweisen könnte. Eine Adsorption leichter Sn-Isotope an der Wandung der Gussformen ist ebenfalls unwahrscheinlich, da zumindest keine optisch sichtbaren Zinnanhaftungen vorhanden waren.

Da die Objekte nicht vollständig beprobt und untersucht wurden, sondern lediglich an den in Abbildung 8-5 dargestellten Stellen Metallproben entnommen wurden, besteht die Möglichkeit, dass eine Anreicherung der schwereren Sn-Isotope an hier nicht untersuchten Stellen stattgefunden hat. Es ist möglich, dass es bei der Erstarrung des Metalls zu Inhomogenitäten kommt, die anhand der hier untersuchten Proben nicht erfasst werden konnten.

Dies könnte in zukünftigen Gussexperimenten und einer damit verbundenen umfangreichen Beprobung der Gussstücke näher untersucht werden. Dabei sollten auch Reinzinn und Zinn mit anderen Beimengungen als Sb und Cu mit betrachtet werden, um ähnlich wie beim Bronzegießen im nachfolgenden Kapitel Erkenntnisse über Fraktionierungseffekte bei unterschiedlichen Zinnlegierungen zu erhalten.

Zudem könnte durch eine kontrollierte und langsame Abkühlung des Zinns nach dem

Gussvorgang geprüft werden, ob diese eventuell zu homogeneren Gussstücken führt, als eine Erstarrung innerhalb von einigen Sekunden oder Minuten. Dies könnte durch Modellversuche im kleineren Labormaßstab erfolgen. Silikonformen zum Zinn gießen von kleinen Barren sind beispielsweise neben Formen für Zinnsoldaten und Tierfiguren bei online-Händlern für Hobby-Zinn gießer erhältlich. So könnte auch untersucht werden, ob das Material der verwendeten Gussform einen Einfluss auf die Sn-Isotopenfraktionierung hat. Historisch wurden Formen aus Lehm, Sand, Gips, Holz, Schiefer, verschiedenen Metallen und vereinzelt sogar Papier zum Zinn gießen verwendet (DWENGER 1989).

Weiterhin könnte durch die orts aufgelöste Analyse der Gussstücke im Querschnitt mittels Laserablation-Massenspektrometrie überprüft werden, ob Fraktionierungen zwischen der Oberfläche und dem Kern der Zinngegenstände existieren. In Epoxidharz eingebettete Querschnittproben wurden bereits präpariert, konnten aufgrund eines längeren Gerätedefektes im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr untersucht werden.

Grundsätzlich lässt sich jedoch festhalten, dass die Isotopenverhältnisse in den Gussobjekten und der Zinnschmelze deutliche Abweichungen zeigen. Dies spricht gegen eine Anwendung der Sn-Isotopenverhältnismessungen für die Herkunftsanalytik an historischen Metallartefakten. Durch eine Isotopenfraktionierung während der Erzreduktion und Metallverarbeitung werden Rückschlüsse bezüglich der verwendeten Zinnrohstoffe erschwert.

Die Fraktionierung der Sn-Isotope während dem Bronzegießen im Wachsausschmelzverfahren wird im nachfolgenden Kapitel näher betrachtet.

8.3 Bronzegießen

Seit Jahrtausenden ist das Wachs ausschmelzverfahren eine häufig eingesetzte Methode zur Herstellung von Bronzeobjekten und anderen Metallgegenständen (vergl. Kapitel 2.3.2). In Zusammenarbeit mit Lothar Rieke und seinem Team von der Werkstatt für Bronzeguss Rieke in Worpswede wurden daher exemplarisch Güsse im Wachs ausschmelzverfahren durchgeführt, um eine mögliche Fraktionierung der Sn-Isotope während der Bronzeverarbeitung zu untersuchen.

Seit über 30 Jahren beschäftigt sich Lothar Rieke in seiner Bildgießerei mit dem Bronzeguss im Wachs ausschmelzverfahren und hat dabei über 100 Tonnen Bronze abgegossen. Zu seinen über 740 Kunden gehören überwiegend Künstler, Museen und öffentliche Bauträger. Für die Anfertigung von Modellen kommt zunehmend auch ein gießereieigener 3D-Drucker zum Einsatz. Da in der Gießerei Rieke wie in vielen modernen Gießereien ausschließlich Siliziumbronzen vergossen werden, konnten keine Gusstücke aus der laufenden Produktion beprobt werden, wie es bei der Zinngießerei Kreiselmeier der Fall war (vergl. Kapitel 8.2).

Speziell für die nachfolgend erläuterten Gussexperimente wurden daher Zinnbronzen eingesetzt. Exemplarisch wurden Güsse mit drei Legierungen durchgeführt, zwei Bronzelegierungen (CuSn10-C, CuSn12-C) und ein Rotguss (CuSn5Zn5Pb5-C).

Für die verwendeten Barren wurden von der Gießerei Raguse & Voss Analysenatteste mit den Legierungszusammensetzungen mitgeliefert. Die Angaben der Analysenatteste und Vorgaben nach DIN EN 1982 (zuvor DIN 1705) sind in Tabelle 8-2 aufgeführt.

Tabelle 8-2 Zusammensetzungen der drei für die Gussexperimente verwendeten Legierungen nach DIN EN 1982 sowie die Werte der Analysenatteste von F.W. Hempel Legierungsmetall GmbH & Co. KG. Alle Angaben in %.

Legierung	nach DIN EN 1982		Analysenattest Hempel Legierungsmetall
	Legierungsbestandteile	zulässige Beimengungen	
CuSn10-C (GBz10) Barren 1	Cu 88,0-90,0 Sn 9,0-11,0	Ni 2,00; Zn 0,50; Sb 0,20 Fe 0,20; P 0,20; S 0,05 Pb 1,00	Cu 88,79; Pb 0,68; Sn 9,90 Zn 0,22; Ni 0,33; Mn 0,001 Sb 0,02; Al 0,001; Fe 0,03 Si 0,003; P 0,01; S 0,01
CuSn12-C (GBz12) Barren 3	Cu 85,0-88,5 Sn 11,0-13,0	Ni 2,00; Zn 0,50; Sb 0,70 Fe 0,20; P 0,60; S 0,05 Pb 0,70	Cu 87,32; Pb 0,45; Sn 11,63 Zn 0,13; Ni 0,41; Mn 0,001 Sb 0,01; Al 0,001; Fe 0,02 Si 0,003; P 0,01; S 0,01
CuSn5Zn5Pb5-C (Rg5) Barren 2	Cu 83,0-87,0 Sn 4,0-6,0 Zn 4,0-6,0 Pb 4,0-6,0	Ni 2,0; Sb 0,25; Fe 0,30 P 0,10; S 0,10	Cu 83,87; Sb 0,08; Sn 4,61 Fe 0,15; Zn 5,09; P 0,02 Pb 5,48; S 0,03; Ni 0,84

Im Modellexperiment wurden Metallplatten mit einer Höhe von 30 cm und einer Breite von 5 cm gegossen. Die Dicke entsprach dabei der üblichen Wandstärke für Hohlgüsse von etwa 0,7 cm. Die Verwendung von Platten ermöglichte eine zeitsparende und gut reproduzierbare Herstellung der Wachsmodelle und Gussformen. Für jede Legierung wurden jeweils 3 Platten angefertigt, um den Einfluss verschiedener Sn-Gehalte sowie die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die Herstellung der Modelle erfolgte mit Wachs (mikrokristallines Paraffin). Um ein Verrutschen des Wachsmodells zu verhindern, wurden Metallstäbe an den Modellen angebracht. Die Wachsmodelle wurden mit formstabilem Gips umhüllt, in das ein Metallgitter zur Stabilisierung der Formen eingearbeitet wurde. Die Formen wurden ca. 10 h bei Temperaturen $< 700\text{ °C}$ gebrannt, um die Gipsmasse zu härten, das Wachs auszuschmelzen und die Formen zu säubern. Um das Springen der Formen während des Gussprozesses und der anschließenden Abkühlung zu verhindern, wurden die Formen in einen mit Zirkonsand gefüllten Holzkasten gestellt (Abbildung 8-21 links).

Für jede Legierung wurde ein neuer Tiegel aus Ton verwendet, der vor dem Schmelzen des Metalls einmal durchgeglüht wurde. Die mit jeweils 8-10 kg des Metalls bestückten Tiegel wurden anschließend in einen mit Propangas geheizten Schmelzofen gestellt. Bei einer Ofentemperatur von ca. 1150 °C wurden die Tiegel entnommen (Abbildung 8-21 rechts) und das flüssige Metall in die Formen gegossen (Abbildung 8-22). Die Metallreste in den Tiegeln wurden in Zirkonsand ausgegossen (Abbildung 8-23). Anschließend wurden die fertig abgegossenen Formen aus dem Zirkonsand entnommen (Abbildung 8-24) und die erstarrten aber noch heißen Gussstücke aus den Gipsformen herausgeschlagen (Abbildung 8-25, Abbildung 8-26). Zur schnelleren Abkühlung wurden die Gussstücke mit Wasser abgeschreckt.

Alle 9 Gussstücke, die jeweiligen Tiegel und ausgegossenen Metallreste sowie die Reste der Metallbarren (Abbildung 8-27) wurden zur weiteren Bearbeitung in die Universität Hannover transportiert, wo die Beprobung und die anschließenden Sn-Isotopenanalysen erfolgten.



Abbildung 8-21 Links: In Zirkonsand gebettete Gussformen, Rechts: Tiegelentnahme aus dem Ofen.



Abbildung 8-22 Abgießen der Gussformen.



Abbildung 8-23 Ausgießen von Metallresten im Tiegel in Zirkonsand.



Abbildung 8-24 Fertig abgegossene Gussformen und Entnahme aus dem Zirkonsand.



Abbildung 8-25 Herausschlagen der Gussstücke aus den Gussformen



Abbildung 8-26 Herausnehmen der Gussstücke aus dem zur Stabilisierung verwendeten Metallgitter.

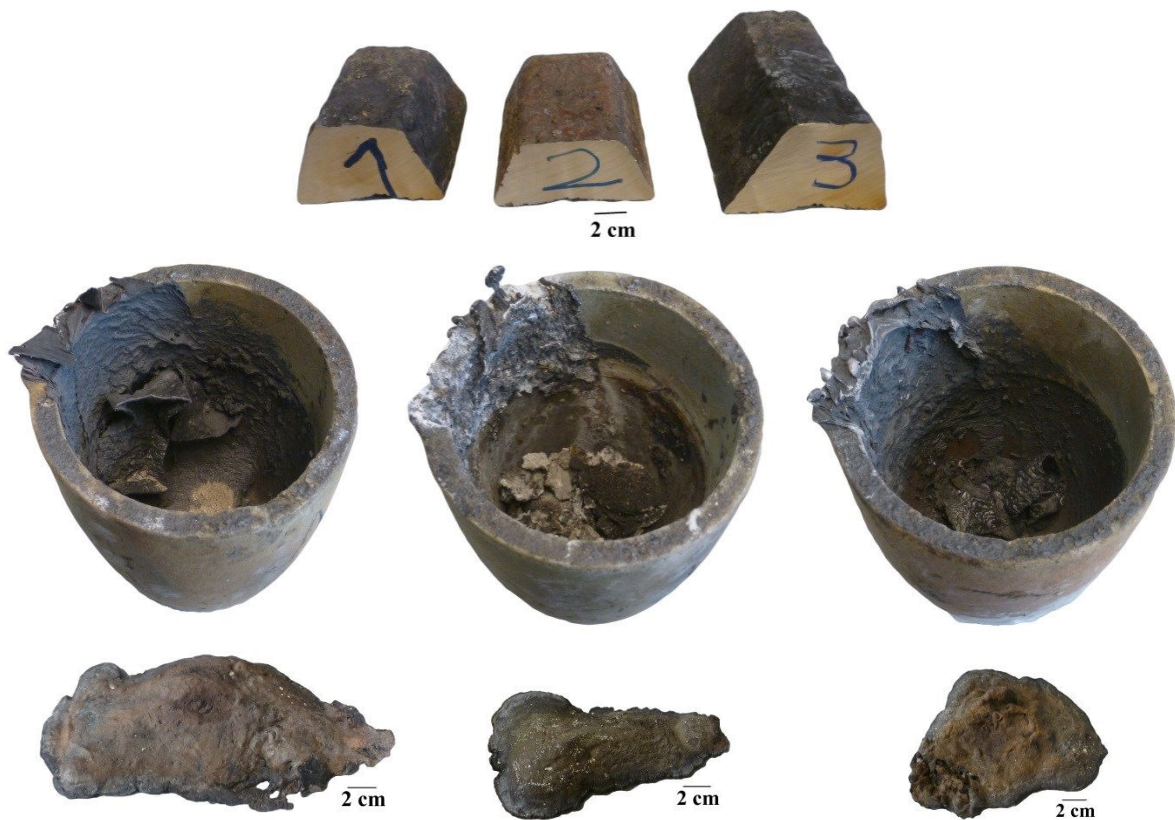


Abbildung 8-27 Reste der Metallbarren und die abgekühlten Gusstiegel, sowie die in Zirconsand ausgegossenen Metallreste aus den Tiegeln (von links nach rechts vom Metall 1 (GBz10), 2 (Rg5), 3 (GBz12), vergl. Tabelle 8-2). Die Tiegel weisen eine Höhe von ca. 17,5 cm und einen oberen Durchmesser von 15 cm auf.

Um grobe Anhaftungen von Gipsresten zu entfernen, wurden die Gussstücke mit Wasser gereinigt und der Gips abgebürstet (Abbildung 8-28). Die zur Stabilisierung angebrachten Metallstäbe wurden mit einer Zange entfernt. Die Legierungen wurden von 1 bis 3 nummeriert, was für die Analyse der Barren, Tiegelinhalte und Gussstücke immer als erste Nummer beibehalten wurde (vergl. Tabelle 8-2 und Tabelle 8-3).



Abbildung 8-28 Mit Wasser gereinigte Gussstücke mit Eingusstrichtern. Von links nach rechts GBz10 (1-1 bis 1-3), Rg5 (2-1 bis 2-3), GBz12 (3-1 bis 3-3), vergl. Tabelle 8-2).

Von allen Barren, Metallresten und Gussstücken wurden jeweils drei Proben mit einer Handsäge herausgesägt. Die Entnahmestellen der Gussstücke sind in Abbildung 8-29 exemplarisch für Gussstück 3-3 dargestellt. Es wurden Proben von der Oberseite des Eingusstrichters sowie der Ober- und Unterseite der Gussplatte entnommen, um mögliche Fraktionierungsunterschiede entlang der Gussrichtung (z.B. durch unterschiedliche Temperaturänderungen beim Abkühlvorgang) zu untersuchen.



Abbildung 8-29 Exemplarische Darstellung der Probenahmestellen (rot markiert) für das Gussstück 3-3.

Alle Proben wurden mit einer Schleif- und Poliermaschine (AutoMet 250TM, BUEHLER, P 320) geschliffen, um Verunreinigungen von Gipsresten und Oxidschichten zu entfernen. Mit einer Zange wurden von den gereinigten Metallstücken Proben entnommen, in 1 mL Königswasser aufgelöst und mit Reinstwasser auf 10 mL aufgefüllt. Für die Sn-Isotopenanalysen wurde jede Probe mit 3 % HNO₃/ Spuren HF auf ca. 1 mg/L Sn-Gehalt verdünnt und mit 1,5 mg/L Sb (*Sb SPEX*) versetzt (vergl. Kapitel 6.1.1).

Eine Übersicht über alle zur Analyse entnommenen Proben ist in Tabelle 8-3 aufgeführt.

Tabelle 8-3 Übersicht über alle Proben aus den Bronzegussexperimenten, die für Sn-Isotopenverhältnismessungen entnommen wurden.

Bezeichnung	Legierung	Beschreibung
B1-1 bis B1-3	GBz10	Proben vom Rohmaterial (Barren 1)
B2-1 bis B2-3	Rg5	Proben vom Rohmaterial (Barren 2)
B3-1 bis B3-3	GBz12	Proben vom Rohmaterial (Barren 3)
R1-1 bis R1-3	GBz10	Proben vom in Zirkonsand gegossenen Metallrest aus Tiegel 1
R2-1 bis R2-3	Rg5	Proben vom in Zirkonsand gegossenen Metallrest aus Tiegel 2
R3-1 bis R3-3	GBz12	Proben vom in Zirkonsand gegossenen Metallrest aus Tiegel 3
G1-1-1 bis G1-1-3	GBz10	Proben von Gussstück 1-1
G1-2-1 bis G1-2-3	GBz10	Proben von Gussstück 1-2
G1-3-1 bis G1-3-3	GBz10	Proben von Gussstück 1-3
G2-1-1 bis G2-1-3	Rg5	Proben von Gussstück 2-1
G2-2-1 bis G2-2-3	Rg5	Proben von Gussstück 2-2
G2-3-1 bis G2-3-3	Rg5	Proben von Gussstück 2-3
G3-1-1 bis G3-1-3	GBz12	Proben von Gussstück 3-1
G3-2-1 bis G3-2-3	GBz12	Proben von Gussstück 3-2
G3-3-1 bis G3-3-3	GBz12	Proben von Gussstück 3-3

Die Ergebnisse der Sn-Isotopenverhältnismessungen für die drei untersuchten Legierungen sind in den Abbildungen 8-30 bis 8-32 exemplarisch für ¹²⁴Sn/¹¹⁷Sn dargestellt.

Für drei Proben der Gussstücke wurden beispielhaft Dreifachmessungen, verteilt über einen Messtag, durchgeführt. Die Standardabweichungen der drei Messwerte (SD, n = 3) waren mit 0,201 ± 0,005 ‰ (G1-1-1), 0,177 ± 0,008 ‰ (G1-2-2) und 0,157 ± 0,026 ‰ (G1-2-1) kleiner als die internen Fehler der Einzelmessungen von durchschnittlich 0,035 ‰ (2SE). Wie bereits in Kapitel 6.3 erläutert sind die Messungen somit innerhalb der 2SE reproduzierbar, wodurch für alle weiteren Proben Einfachmessungen ausreichend waren.

Analog zu den in Kapitel 8.2 untersuchten Zinnproben konnten auch für die Bronze- und Rotgussproben keine Einflüsse des in den Proben enthaltenen Sb auf die *mass bias* Korrektur festgestellt werden.

Für den Rotguss Rg5 konnte innerhalb der internen Fehler (2SE) keine signifikante Veränderung der Sn-Isotopenverhältnisse durch den Gussprozess beobachtet werden (Abbildung 8-30).

Beim Schmelzen von Rotguss und Bronze kann es zur Sauerstoffaufnahme in die Schmelze kommen. Dies wird beim Rotguss aufgrund der Verdampfung von Zink verhindert, die zu Zinkverlusten von bis zu 5 % führt (HINZMANN 1941). Da die Verdampfung des Zinns hauptsächlich auf die Bildung von flüchtigen Oxiden zurückgeführt wird (vergl. Kapitel 2.2.3), könnte dies eine Erklärung für die bessere Übereinstimmung der Sn-Isotopenverhältnisse beim Rotguss im Vergleich zur Bronze sein.

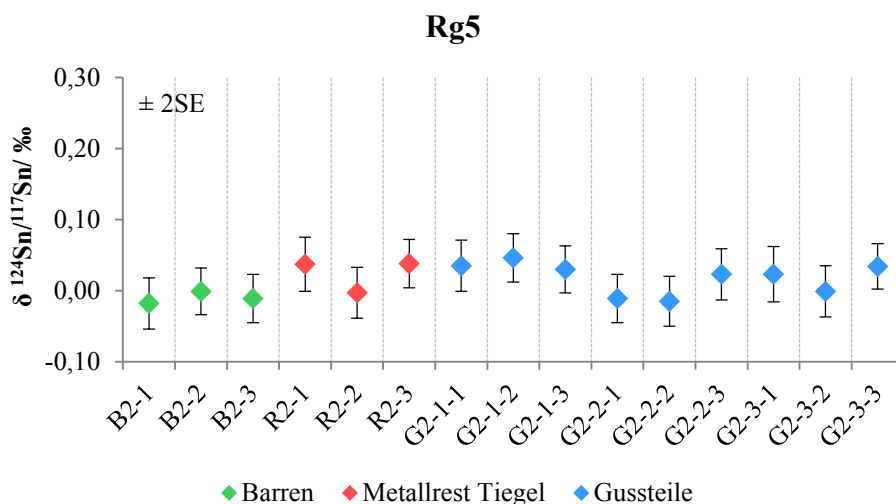


Abbildung 8-30 Sn-Isotopenverhältnisse für den Rotguss RG5 vor und nach dem Guss im Wachs ausschmelzverfahren.

Bei den beiden untersuchten Bronzelegierungen GBz10 und GBz12 lässt sich für die meisten untersuchten Proben eine gegenüber dem Ausgangsmaterial um ca. 0,1 ‰ schwerere Isotopie feststellen (Abbildung 8-31 und Abbildung 8-32). Dies trifft sowohl für die Metallreste aus den Tiegeln als auch für die Proben der Gussteile zu. Bei der Legierung GBz10 ist für drei der Proben von den Gussteilen G1-1-1, G1-2-1 und G1-2-2 sogar eine Verschiebung zu höheren δ -Werten um ca. 0,2 ‰ zu beobachten. Eine systematische Abweichung von Proben bestimmter Gussteile oder von den gleichen Probenahmestellen konnte dabei jedoch nicht festgestellt werden. Unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten entlang der Gussrichtung haben daher offenbar keinen Einfluss auf die Sn-Isotopenfraktionierung.

Da als Beprobungswerkzeug lediglich eine Handsäge zur Verfügung stand, wurden jeweils nur die drei in Abbildung 8-29 markierten Stellen der Gussobjekte beprobt. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass insbesondere bei der Legierung GBz10 stärkere Inhomogenitäten vorliegen, die mit den hier untersuchten Proben nicht erfasst werden konnten. Dies könnte durch die Entnahme weiterer Proben, beispielsweise mit einem Kernbohrer überprüft werden.

Wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde, kann es beim Bronze gießen durch Seigerungseffekte beim Abkühlprozess zu Konzentrationsunterschieden im Gussobjekt kommen, die vom Gussverfahren sowie vom Zinngehalt abhängig sind. Die sogenannte „umgekehrte Blockseigerung“ kann bei Gussbronzen zudem zu höheren Zinngehalten am Rand der Bronzen führen. (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a)

Derartige Inhomogenitäten, insbesondere an der Oberfläche der Gussobjekte, könnten durch die Analyse von Querschnittproben mittels Laserablation-Massenspektrometrie untersucht werden. Neben Unterschieden im Zinngehalt könnten so auch unterschiedliche Sn-Isotopenverhältnisse ortsaufgelöst erfasst werden.

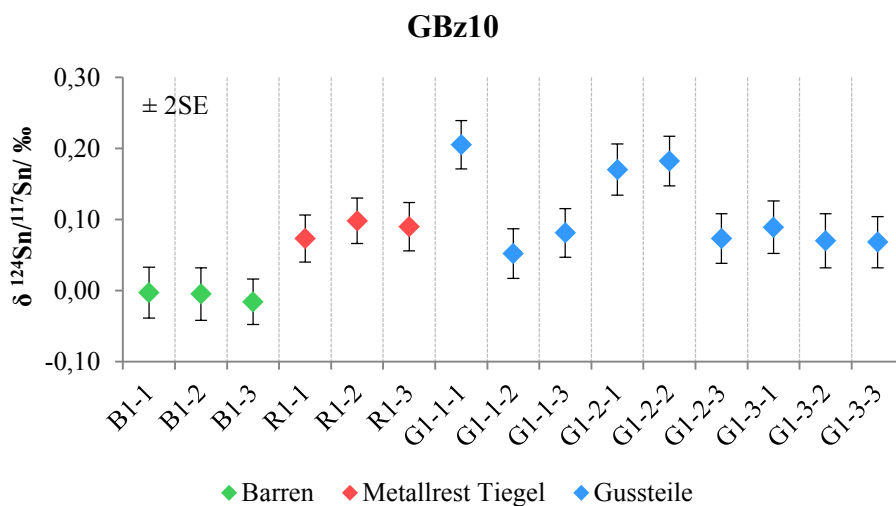


Abbildung 8-31 Sn-Isotopenverhältnisse für die Bronzelegierung GBz10 vor und nach dem Guss im Wachsau-schmelzverfahren.

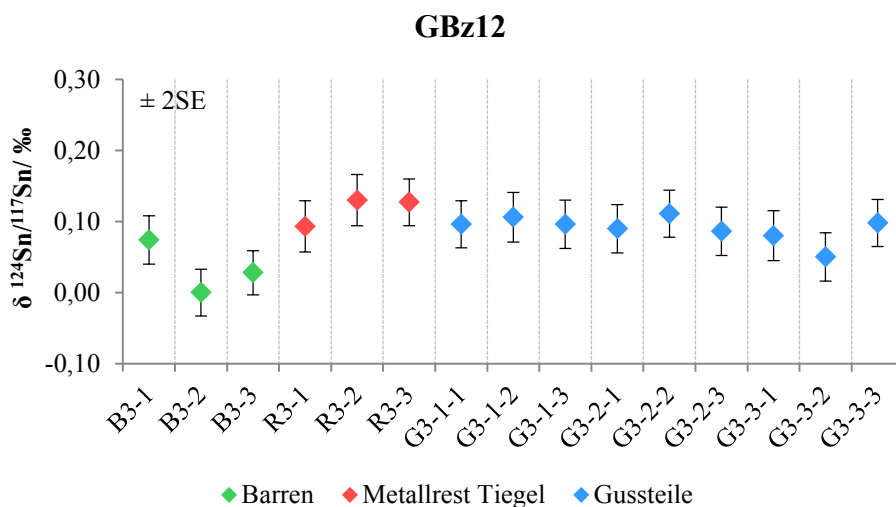


Abbildung 8-32 Sn-Isotopenverhältnisse für die Bronzelegierung GBz12 vor und nach dem Guss im Wachsau-schmelzverfahren.

Die Fraktionierung der Sn-Isotope beim Metallgießen wurde in der vorhandenen Fachliteratur nur vereinzelt untersucht (vergl. Kapitel 2.4.1). Bisherige Studien haben ergeben, dass beim Wiedereinschmelzen von Bronze keine Fraktionierung der Sn-Isotope auftritt (HAUSTEIN 2013; GALE 1997; YI et al. 1999).

Yamazaki et al. führten ein Gussexperiment durch, bei dem Bronze aus Reinzinn hergestellt wurde, aus der anschließend ein Bronzeblock gegossen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass an der Oberfläche des Bronzeblocks eine gegenüber dem verwendeten Reinzinn um 0,22 ‰ ($\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$) schwerere Sn-Isotopie vorliegt. Der Verlust leichterer Isotope wurde analog zur Reduktion von Kassiterit in erster Linie auf Verdampfungseffekte zurückgeführt (vergl. Kapitel 2.2.3). Als weiterer Grund werden Fraktionierungseffekte zwischen der erstarrten und flüssigen Phase genannt. Die Erstarrung des Metalls in der Gussform findet von außen nach innen statt. Dabei sind, entsprechend dem Phasendiagramm von Bronze (Abbildung 8-33), die zunächst auskristallisierenden Mischkristalle an Cu angereichert. Die flüssige Metallschmelze enthält somit zunehmend Sn, woraus Konzentrationsunterschiede im Gussobjekt resultieren. (YAMAZAKI et al. 2014)

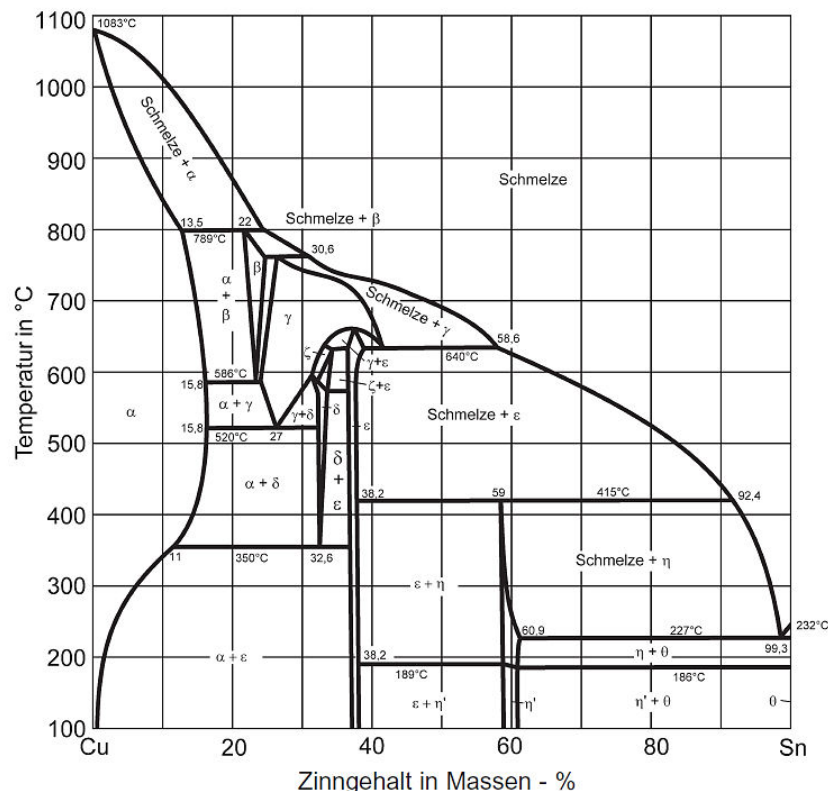


Abbildung 8-33 Phasendiagramm Cu-Sn (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a).

Da jedoch schwerere Isotope bevorzugt stabilere Bindungen eingehen, müssten sich diese in der festen Phase anreichern (BIGELEISEN & MAYER 1947; LEHMANN & SIEGENTHALER 1991).

Dies widerspricht jedoch den Beobachtungen von Yamazaki et al., die für den zuerst erstarrten Bereich am Boden des Bronzeblockes eine leichtere Sn-Isotopie feststellten als an der Oberseite. Daher wurde die Verdampfung leichterer Isotope als wahrscheinlicher Hauptgrund für die Sn-Isotopenfraktionierung genannt (YAMAZAKI et al. 2014).

Die Ergebnisse von Yamazaki et al., sowie die hier beobachteten Sn-Isotopenfraktionierungen beim Wachsauflöschverfahren, die offenbar für verschiedene Legierungen unterschiedlich stark auftreten, sprechen gegen eine Anwendung für die Provenienzanalytik an historischen Metallartefakten. Durch Veränderungen der Sn-Isotopie bei den pyrometallurgischen Prozessen können keine Herkunftszuweisungen durch einen Vergleich mit Zinnerzen erfolgen. Zusätzlich erschweren Inhomogenitäten in den Gussobjekten eine minimal-invasive und dennoch aussagekräftige Beprobung. Insbesondere bei wertvollen Artefakten steht der Schutz der Objekte stets im Vordergrund, der keine umfangreiche Probenahme erlaubt.

Gegenstand zukünftiger Studien könnte neben systematischen Homogenitätsuntersuchungen die weitergehende Erforschung von Fraktionierungseffekten bei unterschiedlichen Gusstechniken wie dem Sandguss oder dem Bronze gießen in offenen Steinformen sein (vergl. Kapitel 2.3.2).

9

Zusammenfassung und Ausblick

Das nachfolgende Kapitel fasst die wesentlichen Ergebnisse zusammen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu Sn-Isotopenverhältnismessungen erhalten wurden.

Zudem werden einige mögliche Ansätze für weiterführende Experimente und Analysen mittels fs-LA-ICP-MC-MS aufgezeigt, die Gegenstand zukünftiger Studien auf dem Gebiet der Sn-Isotopie sein könnten.

Isotopenverhältnisse finden in der Archäometrie vielfältige Anwendung. Beispielsweise Pb und Cu sind etablierte Isotopensysteme für die Untersuchung der Provenienz historischer Metallobjekte. Die Herkunft des Zinns bzw. der Zinnerze, die für die Metallherstellung verwendet wurden, ist insbesondere für prähistorische Metallartefakte nicht eindeutig geklärt. Vor allem in den letzten Jahren trat daher die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in den Fokus verschiedener archäometrischer Studien. Wesentliche Voraussetzungen für die Anwendung in der Provenienzanalytik sind die Unterscheidbarkeit verschiedener Erzlagerstätten sowie die Konstanz der Sn-Isotopenverhältnisse während der Erzreduktion und Metallverarbeitung.

Das vordergründige Ziel der vorliegenden Arbeit, die Methodenentwicklung für Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels Laserablation-Massenspektrometrie (fs-LA-ICP-MC-MS), konnte erreicht werden. Weiterhin ist es gelungen, durch Experimente zur Reduktion von Zinnerzen sowie zum Metallgießen von Zinn und Bronze, die Anwendbarkeit der Sn-Isotopie für die Provenienzanalytik an historischen Metallartefakten zu beurteilen.

Da weder für Sn noch für das zur *mass bias* Korrektur verwendete Sb zertifizierte Referenzmaterialien mit definierten Isotopenverhältnissen vorliegen, wurden hausinterne Standards definiert. Für flüssiganalytische Sn-Isotopenverhältnismessungen wurden die Sn-Lösungen *SPEX 1* und *SPEX 2* sowie die Sb-Lösung *Sb SPEX* eingesetzt, die unter anderem von Yamazaki et al. verwendet wurden. Probelösungen mit 1 mg/L Sn und 1,5 mg/L Sb erwiesen sich als optimal für eine hohe Messgenauigkeit. Durch den Vergleich mit Literaturdaten konnte die Richtigkeit der Sn-Isotopenverhältnismessungen gewährleistet werden. *SPEX 1* diente als Bezugsstandard für die Bestimmung von δ -Werten, die innerhalb der erweiterten Unsicherheiten (2SE) eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit aufweisen, als die absoluten Isotopenverhältnisse. Gemessen wurden sechs Sn-Isotope (^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn) sowie die beiden Sb-Isotope ^{123}Sb und ^{121}Sb .

Da alle bisherigen Sn-Isotopenanalysen flüssiganalytisch durchgeführt wurden, existieren keine Festkörperstandards, für die Vergleichswerte in der Fachliteratur vorliegen. Als Bezugsstandard für die Laserablation wurde hier ein homogenes Reinzinnmaterial (*Sn-Stange*) eingesetzt. Die Ablation erfolgte mit einem ca. 40 μm Laserspot in Spiralen mit 100-250 μm Durchmesser. Für ein Signal von ca. 20 V auf dem Isotop ^{118}Sn wurde mit einer Leistung von 22,8-23,4 A gearbeitet, wobei die Frequenz in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt der Probe zwischen 2-50 Hz variiert wurde. Eine Lösung mit 3,75 mg/L *Sb SPEX* wurde für die *mass bias* Korrektur nach dem exponentiellen Rechenmodell über ein T-Stück simultan mitgemessen.

Die Richtigkeit der Messungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS wurde exemplarisch anhand von neun Kassiteritproben aus Cornwall (Sn 42, 43, 44), Indonesien (62, 63, 64) und Bolivien (Sn 66, 67, 68) überprüft. Hierfür wurde das aus Reduktionen mit KCN erhaltene Zinn sowohl flüssiganalytisch als auch mittels Laserablation untersucht. Der Vergleich zeigte eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der 2SE. Die besten mittels Laserablation-Massenspektrometrie erreichten erweiterten Unsicherheiten (2SE) lagen je nach Isotopenverhältnis zwischen 0,02 ‰ und 0,06 ‰. Damit konnten ähnliche Präzisionen erreicht werden wie bei der Flüssiganalytik mit 0,02-0,03 ‰.

In zukünftigen Studien zur Sn-Isotopie könnte beispielsweise die Verwendung eines fs-Lasers mit kürzerer Wellenlänge getestet werden, um die erreichbaren Präzisionen eventuell noch weiter zu optimieren.

Der Einfluss verschiedener polyatomarer Interferenzen (Cd, Se, Ag, Pd) und Matrixkomponenten von Bronze (Cu, Pb, As, Fe, Zn) und Kassiterit (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Zr, W) auf die Sn-Isotopenverhältnismessungen wurde flüssiganalytisch in konzentrationsabhängigen Modellexperimenten untersucht. Dafür wurde der Sn-Standard *SPEX 2* mit den jeweiligen Störkomponenten versetzt. Für die untersuchten Elemente konnte keine Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden.

Die isobare Interferenz durch Te wurde hier erstmals durch die simultane Messung von ^{125}Te unter Annahme von natürlichen Isotopenhäufigkeiten korrigiert. Dies ist insbesondere für die Laserablation-Massenspektrometrie von Bedeutung, bei der keine Abtrennung von Interferenzelementen aus der Probe erfolgen kann. Für die hier untersuchten Proben wurden Te-Signale $< 0,0006$ V gemessen, wobei keine Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnisse auftritt.

Flüssiganalytische Sn-Isotopenverhältnismessungen sind häufig mit einer zeitaufwändigen Probenvorbereitung, wie der Reduktion von schwerlöslichen Zinnerzen und der Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion, verbunden. Dabei muss stets sichergestellt werden, dass es nicht zu Fraktionierungen der Sn-Isotope kommt.

Bei der Probenaufreinigung mittels Festphasenextraktion konnte für das hier optimierte Elutionsverfahren mit TRU-Resin keine signifikante Sn-Isotopenfraktionierung festgestellt werden. Dies entspricht den für eine 2 mg/L Lösung von *SPEX 2* beobachteten Wiederfindungsraten von $99,6 \pm 0,8$ % ($n = 3$). Da für die untersuchten Interferenz- und Matrixelemente keine Beeinflussung der Sn-Isotopenverhältnismessungen festgestellt werden konnte, ist bei der Korrektur der Te-Interferenz über die simultane Messung von ^{125}Te eine Probenaufreinigung nur erforderlich, wenn die Probe störende Sb-Gehalte aufweist. Dies ist dann der

Fall, wenn die Probe erhöhte Sb-Gehalte mit vom *mass bias* Standard (*Sb SPEX*) abweichendem Isotopenverhältnis enthält, was für keine der in dieser Arbeit analysierten Proben beobachtet werden konnte.

Kassiterit war und ist bis heute das einzige Zinnmineral mit wirtschaftlicher Bedeutung für die Zinngewinnung und ist daher Gegenstand der meisten archäometrischen Studien zur Sn-Isotopie. Dabei ist die Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnlagerstätten eine wesentliche Voraussetzung für eine Anwendung in der Herkunftsanalytik.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher 66 Kassiteritproben aus 18 Ländern untersucht. Dabei konnte eine breite Streuung der Proben in einem Bereich von -2,12 ‰ bis +1,12 ‰ für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ festgestellt werden. Aufgrund der Überlappung von Proben aus historisch relevanten Lagerstätten und modernen Abbaugebieten kann keine Unterscheidung verschiedener Lagerstätten erreicht werden. Dies entspricht auch den bisherigen Ergebnissen der Fachliteratur. Weitere 34 Kassiteritproben wurden für Sn-Isotopenverhältnismessungen zur Verfügung gestellt, die jedoch bedingt durch einen längeren Gerätedefekt im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Dies sollte in zukünftigen Studien nachgeholt werden, um die Datenlage weiter auszubauen. Es ist bei der beobachteten Überschneidung der Proben jedoch nicht zu erwarten, dass eine eindeutige Differenzierung zwischen verschiedenen Lagerstätten und Herkunftsländern möglich ist.

Da metallisches Zinn im Gegensatz zu Kassiterit leicht in Lösung gebracht werden kann, ist die Reduktion der Erze mit KCN eine häufig in der Literatur eingesetzte Methode zur Probenvorbereitung von Zinnerzen für Sn-Isotopenverhältnismessungen. Dabei wurde bisher die Annahme getroffen, dass die Sn-Isotopie bei der Reduktion unverändert bleibt, was jedoch nicht durch die Analyse der Ausgangserze bestätigt wurde.

Der erstmalige Einsatz der Laserablation-Massenspektrometrie für die Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen in der vorliegenden Arbeit ermöglichte die Untersuchung von Fraktionierungseffekten bei der Reduktion von Kassiterit durch den direkten Vergleich der Reduktionsprodukte mit dem Ausgangserz. Zur Optimierung der Reduktion mit KCN und der Untersuchung von Fraktionierungseffekten wurden über 300 Reduktionsexperimente durchgeführt. Für die Reduktion von synthetischem SnO_2 sowie des Sn-Erz-Konzentrats BCR[®]-010 konnte in temperatur- und zeitabhängigen Experimenten trotz variierender Ausbeuten für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ lediglich eine leichte Verschiebung um ca. 0,1 ‰ zu schwereren Isotopen festgestellt werden, die innerhalb der internen Fehler (2SE) jedoch vernachlässigbar ist. Bei der Reduktion von neun Realproben (950 °C, 20 min) konnten hingegen variierende Isotopenfraktionierungen von bis zu 1 ‰ für $\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ beobachtet werden.

Durch die Verwendung der Laserablation-Massenspektrometrie kann somit die direkte Analyse von Erzen und Metallen erfolgen, wodurch eventuelle Fraktionierungseffekte bei der Probenvorbereitung für die Flüssiganalytik vermieden werden können. Dies ist für den Vergleich verschiedener Erzproben untereinander sowie mit Metallartefakten von großer Relevanz.

Bei der Reduktion mit KCN handelt es sich um eine moderne Methode zur Probenvorbereitung. Die historische Verhüttung von Zinnerzen erfolgte hingegen mit Holzkohle. Bei Modellversuchen mit dem synthetischen SnO₂, dem Sn-Erz-Konzentrat BCR[®]-010 und einer Realprobe aus dem Erzgebirge (Sn1) wurden für alle Ausgangsmaterialien deutliche Fraktionierungseffekte von bis zu 0,4-0,9 ‰ ($\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$) für Sn1 beobachtet.

Weitergehende Fraktionierungen der Sn-Isotope bei der Metallverarbeitung wurden durch Gussexperimente in Zusammenarbeit mit der Zinngießerei Kreiselmeyer in Nürnberg und der Bronzeießerei Rieke in Worpsswede untersucht.

Beim Zinngießen von Bratwurstherzln, Kannendeckeln und Telleraufhängern sowie für Proben eines Brautbeckers wurde für alle Gussobjekte eine Verschiebung zu kleineren δ -Werten um ca. 0,2 ‰ ($\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$) gegenüber dem Ausgangsmaterial festgestellt. Ein Unterschied zwischen Heiß- und Kaltguss konnte dabei nicht beobachtet werden. Auch die hier entnommenen Proben von Gusskanal, Anguss und Steiger stimmen innerhalb der 2SE überein. Es konnte bisher keine Erklärung für die leichtere Sn-Isotopie der Gussstücke gefunden werden, die im Widerspruch zu der vermuteten Verdampfung leichterer Sn-Isotope steht. Möglicherweise konnten Inhomogenitäten im Objekt durch die hier erfolgte Beprobung nicht erfasst werden. Der Verbleib der schwereren Isotope sollte in weiteren Gussexperimenten mit umfangreicherer Beprobung näher untersucht werden.

Das Wachsausschmelzverfahren ist eine seit Jahrtausenden angewandte Technik zur Herstellung von Metallgegenständen. In Modellexperimenten wurden Metallplatten (30 x 10 x 0,7 cm) aus Rotguss (Rg5) und Bronze (GBz10, GBz12) gegossen. Pro Legierung wurden drei Güsse angefertigt, die exemplarisch an jeweils drei Stellen mit einer Handsäge beprobt wurden. Je nach verwendeter Legierung konnten unterschiedliche Fraktionierungen beobachtet werden. Während für den Rotguss keine Veränderung der Sn-Isotopenverhältnisse festgestellt werden konnte, zeigten die Bronzen eine gegenüber dem jeweiligen Ausgangsmaterial schwerere Isotopie. Für die meisten Proben wurde eine Verschiebung zu höheren δ -Werten um etwa 0,1 ‰ festgestellt. Für drei Proben der Bronzelegierung GBz10 wurden Abweichungen von 0,2 ‰ beobachtet.

Der Verlust leichterer Isotope ist wahrscheinlich vordergründig auf die Verdampfung flüchti-

ger Sn-Verbindungen wie SnO zurückzuführen. Ähnlich wie beim Zinnguss sind jedoch lediglich einige Stellen exemplarisch beprobt worden, wodurch eventuelle Inhomogenitäten möglicherweise nicht ausreichend erfasst wurden. Dies kann durch die Entnahme weiterer Proben beispielsweise mit einem Kernbohrer überprüft werden.

Die Konstanz der Sn-Isotopenverhältnisse beim Rotguss ist vermutlich auf die Verdampfung von Zn und die damit unterbundene Sauerstoffaufnahme in die Schmelze zu erklären, wodurch die Verdampfung von oxidischen Sn-Verbindungen offenbar verhindert wird.

Zusammenfassend kann aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit geschlossen werden, dass die Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen mittels Laserablation-Massenspektrometrie (fs-LA-ICP-MC-MS) mit hohen Präzisionen möglich ist, die nur leicht unter denen der Flüssiganalytik liegen. Für die Anwendung in der Provenienzanalytik an historischen Metallartefakten sind Sn-Isotopenverhältnismessungen nach den bisherigen Ergebnissen allerdings nicht geeignet ist. Aufgrund der fehlenden Unterscheidbarkeit verschiedener Zinnerzlagerstätten sowie der variierenden Fraktionierungseffekte während der pyrometallurgischen Prozesse, können durch den Vergleich von Erzen und Metallobjekten nach derzeitigem Kenntnisstand keine Rückschlüsse über die Herkunft der verwendeten Rohstoffe gezogen werden. Das tatsächliche Ausmaß der Sn-Isotopenfraktionierung bei der Pyrometallurgie lässt sich zudem nur schwer erfassen, da die genauen Bedingungen bei der Erzverhüttung und Metallverarbeitung nicht vollständig bekannt sind und nur ansatzweise durch entsprechende Versuche nachgestellt werden können. Hinzu kommen die Möglichkeit weiterer Fraktionierungen beim Recycling sowie die Bildung von Mischungsverhältnissen beim Einschmelzen von Objekten mit unterschiedlicher Materialherkunft.

Dennoch bietet die erfolgreich entwickelte Messmethodik zur Analyse von Sn-Isotopenverhältnissen mittels Multikollektor-Massenspektrometrie in Kopplung mit ortsauflösender fs-Laserablation hohes Potential für zukünftige Studien. Insbesondere eine mögliche Anwendung für geowissenschaftliche Fragestellungen zur Genese von Zinnlagerstätten sollte weitergehend untersucht werden.

10

Literaturverzeichnis

- AGATEMOR, C.; BEAUCHEMIN, D. (2011):** Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review, *Analytica chimica acta*, 1, 706, S. 66–83, DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.027.
- ALEXANDER, H. (1997):** Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie, *Teubner Studienbücher Angewandte Physik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l. ISBN: 978-3-519-03221-2.
- ALLMANN, R. (2003):** Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, 2., korrigierte und erweiterte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. ISBN: 978-3-642-56079-8.
- AMTSBLATT DER EUROPÄISCHE UNION (2017):** VERORDNUNG (EU) 2017/ 821 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES - vom 17. Mai 2017 - zur Festlegung von Pflichten zur Erfüllung der Sorgfaltspflichten in der Lieferkette für Unionseinführer von Zinn, Tantal, Wolfram, deren Erzen und Gold aus Konflikt- und Hochrisikogebieten, *Amtsblatt der Europäischen Union*, L 130, <http://data.europa.eu/eli/reg/2017/821/oj>.
- ANDRÉN, H.; RODUSHKIN, I.; STENBERG, A.; MALINOVSKY, D.; BAXTER, D. C. (2004):** Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS, Optimization of instrumental parameters based on experimental observations, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 19, S. 1217–1224, DOI: 10.1039/B403938F.
- ARTIOLI, G. (2010):** Scientific methods and cultural heritage, An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science, Oxford University Press, Oxford, England, New York. ISBN: 9780199548262.
- ATKINSON, R. L. (2010):** Tin and tin mining, *Shire Album*, repr, Band 139, Shire Publ, Aylesbury, Bucks. ISBN: 0852637330.
- BALLIANA, E.; ARAMENDÍA, M.; RESANO, M.; BARBANTE, C.; VANHAECKE, F. (2013):** Copper and tin isotopic analysis of ancient bronzes for archaeological investigation: development and validation of a suitable analytical methodology, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 9, 405, S. 2973–2986, DOI: 10.1007/s00216-012-6542-1.
- BAO, Z.; YUAN, W.; YUAN, H.; LIU, X.; CHEN, K.; ZONG, C. (2016):** Non-matrix-matched determination of lead isotope ratios in ancient bronze artifacts by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 402, S. 12–19, DOI: 10.1016/j.ijms.2016.03.001.
- BATEY, J. H. (2014):** The physics and technology of quadrupole mass spectrometers, *Vacuum*, 101, S. 410–415, DOI: 10.1016/j.vacuum.2013.05.005.
- BECKER, J. S.; MATUSCH, A.; WU, B. (2014):** Bioimaging mass spectrometry of trace elements - recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review, *Analytica chimica acta*, 835, S. 1–18, DOI: 10.1016/j.aca.2014.04.048.

- BEGEMANN, F.; KALLAS, K.; SCHMITT-STRECKER, S.; PERNICKA, E. (1999):** Tracing ancient tin via isotope analyses, *Der Anschnitt - The Beginning of Metallurgy*, 9.
- BERGER, D.; BRÜGMANN, G.; FIGUEIREDO, E.; PERNICKA, E. (2016):** Zinnisotopenverhältnisse von Verhüttungsprodukten von Kassiterit und ihre Bedeutung für die Kerkunftsbestimmung von Zinn, Band 8, Deutsches Bergbaumuseum Bochum, Bochum.
- BERGLUND, M.; WIESER, M. E. (2011):** Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2, 83, S. 397–410, DOI: 10.1351/PAC-REP-10-06-02.
- BERRY, S. (2012):** Antike im Labor, Kleopatra, Ötzi und die modernen Naturwissenschaften, von Zabern, Darmstadt. ISBN: 3805344503.
- BIGEISEN, J.; MAYER, M. G. (1947):** Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions, *The Journal of Chemical Physics*, 5, 15, S. 261–267, DOI: 10.1063/1.1746492.
- BINDE, G. (1986):** Beitrag zur Mineralogie, Geochemie und Genese des Kassiterits, Mit 6 Tabellen, Bergakad., Diss. Freiberg, *Freiberger Forschungshefte C Geowissenschaften, Mineralogie - Geochemie*, 1. Aufl., Band 411, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig. ISBN: 3342009225.
- BINNEWIES, M.; JÄCKEL, M. (2004):** Allgemeine und anorganische Chemie, *Spektrum Lehrbuch*, 1. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg. ISBN: 3827402085.
- BORCHARDT-OTT, W. (2009):** Kristallographie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler ; mit 47 Tabellen, *Springer-Lehrbuch*, 7., überarbeitete und erweiterte Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-78271-1.
- BOTTRILL, R. (2009):** Cassiterite, Copyright by Keith Compton, <https://www.mindat.org/mesg-69-137380.html>, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- BRETTSCAIFE DATABASE (2012):** Lead isotope Ratios for Mediterranean Ores, <http://www.brettscaife.net/lead/data/index.html>, zuletzt geprüft am 10.01.2017.
- BROSTOFF, L. B.; GONZÁLEZ, J. J.; JETT, P.; RUSSO, R. E. (2009):** Trace element fingerprinting of ancient Chinese gold with femtosecond laser ablation-inductively coupled mass spectrometry, *Journal of Archaeological Science*, 2, 36, S. 461–466, DOI: 10.1016/j.jas.2008.09.037.
- BRÜGMANN, G.; BERGER, D.; PERNICKA, E. (2017):** Determination of the Tin Stable Isotopic Composition in Tin-bearing Metals and Minerals by MC-ICP-MS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 3, 41, S. 437–448, DOI: 10.1111/ggr.12166.
- BRÜGMANN, G.; BERGER, D.; PERNICKA, E.; NESSEL, B. (2015):** Zinn-Isotope und die Frage nach der Herkunft prähistorischen Zinns, Band 7, Bergbau Museum Bochum, Bochum.

- CAMMANN, K. (2010):** Instrumentelle analytische Chemie, Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung, 1., Aufl., Nachdr, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg. ISBN: 3827427398.
- CHMELEFF, J.; HORN, I.; STEINHOEFEL, G.; BLANCKENBURG, F. von (2008):** In situ determination of precise stable Si isotope ratios by UV-femtosecond laser ablation high-resolution multi-collector ICP-MS, *Chemical Geology*, 1-2, 249, S. 155–166, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.12.003.
- CIERNY, J.; STÖLLNER, T.; WEISGERBER, G. (2005):** Zinn in und aus Mittelasien, <http://www.bergbaumuseum.de/de/forschung/publikationen-zum-download/item/kupfer-zinn-steppe-cierny-et-al-2005>.
- CILOGLU, C. (1974):** Auflösung von Zinnstein nach mechanischer Vorbehandlung, Dissertation, Technische Universität Berlin, Fachbereich für Werkstoffwissenschaften, Berlin.
- CLAYTON, R.; ANDERSSON, P.; GALE, N. H.; GILLIS, C.; WHITEHOUSE, M. J. (2002):** Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 17, S. 1248–1256, DOI: 10.1039/b205835a.
- COMPTON, K. (1993-2017):** Cassiterite, Localities for cassiterite, <https://www.mindat.org/min-917.html>, zuletzt geprüft am 01.08.2017.
- COMPTON, K. (2017):** cassiterite, copyright by Rob Lavinsky & ionrocks.com, <https://www.mindat.org/min-917.html>, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- CVETKOVA, S. (2016):** Präparation von Kassiteritproben für Isotopenverhältnismessungen, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- DEUTSCHES KUPFERINSTITUT (2003):** Bronze - unverzichtbarer Werkstoff der Moderne, https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/brosch20.pdf.
- DEUTSCHES KUPFERINSTITUT (2004a):** Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zinn-Zinn-Gusslegierungen (Zinnbronzen), Informationsdruck i.25, https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/i025.pdf, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- DEUTSCHES KUPFERINSTITUT (2004b):** Kupfer-Zinn-Knetlegierungen (Zinnbronzen), Informationsdruck i.15, https://www.kupferinstitut.de/fileadmin/user_upload/kupferinstitut.de/de/Documents/Shop/Verlag/Downloads/Werkstoffe/i015.pdf, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- DEVOS, W.; MOOR, C.; LIENEMANN, P. (1999):** Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4, 14, S. 621–626, DOI: 10.1039/a900073i.

- DIWAKAR, P. K.; HARILAL, S. S.; LAHAYE, N. L.; HASSANEIN, A.; KULKARNI, P. (2013):** The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, S. 1420–1429.
- DOELTER, C. (1918):** Die Elemente und Verbindungen von: Ti, Zr, Sn, Th, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi, V und H, Band III. Erste Abteilung, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. ISBN: 978-3-642-49495-6.
- DRESCHER, H. (1958):** Der Überfangguss. Ein Beitrag zur vorgeschichtlichen Metalltechnik, Mainz.
- DREYER, A. (2016):** Präparation und Charakterisierung polymerer Ein- und Mehrschichtsysteme als Referenzmaterialien für die Kalibrierung festkörperspektroskopischer Analysenverfahren, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- DUSSUBIEUX, L.; GOLITKO, M.; GRATUZE, B. (2016):** Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. ISBN: 978-3-662-49894-1.
- DWENGER, R. (1989):** Kunsthandwerkliches Zinn gießen, 4., erw. Aufl., Fachbuchverl., Leipzig. ISBN: 3343005509.
- E. JEFFRIES, T.; E. JACKSON, S.; P. LONGERICH, H. (1998):** Application of a frequency quintupled Nd:YAG source ($\lambda = 213 \text{ nm}$) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 13, S. 935–940, DOI: 10.1039/A801328D.
- EICHLER, H. J.; EICHLER, J. (2015):** Laser, Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, 8., aktualisierte und überarbeitete Auflage, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-41437-4.
- ETTER, M.; DINNEBIER, R. E. (2014):** A Century of Powder Diffraction: a Brief History, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 15, 640, S. 3015–3028, DOI: 10.1002/zaac.201400526.
- FIGUEIREDO, E.; LACKINGER, A.; COMENDADOR REY, B.; SILVA, R. J.; VEIGA, J. P.; MIRÃO, J. (2016):** An experimental approach for smelting tin ores from Northwestern Iberia, *Materials and Manufacturing Processes*, 7-8, 32, S. 765–774, DOI: 10.1080/10426914.2016.1244837.
- FITZENREITER, M.; LOEBEN, C. E.; RAUE, D.; WALLENSTEIN, U.; AUENMÜLLER, J. (2014):** Gegossene Götter, Metallhandwerk und Massenproduktion im alten Ägypten, Leidorf, Rahden/Westf. ISBN: 3-86757-456-1.
- FIX, I. (2004):** Anwendungen der quantitativen Röntgendiffraktometrie (QXRD) in der pharmazeutischen Analytik, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Bonn.
- FRATER, H.; DILGER, P. (2014-2017):** Röntgenröhre, <http://www.wissen.de/lexikon/roentgenroehre>.

- GÄBLER, H.-E.; REHDER, S.; BAHR, A.; MELCHER, F.; GOLDMANN, S. (2013):** Cassiterite fingerprinting by LA-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 28, S. 1247, DOI: 10.1039/c3ja50106j.
- GALE, N. H. (1997):** THE ISOTOPIC COMPOSITION OF TIN IN SOME ANCIENT METALS AND THE RECYCLING PROBLEM IN METAL PROVENANCING, *Archaeometry*, 1, 39, S. 71–82, DOI: 10.1111/j.1475-4754.1997.tb00791.x.
- GILLIS, C.; CLAYTON, R. (2008):** Tin and the aegaeon in the bronze age, Pragmata Publ, Rethymnon. ISBN: 978-960-98261-0-5.
- GIUSSANI, B.; MONTICELLI, D.; RAMPAZZI, L. (2009):** Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: a review, *Analytica chimica acta*, 1, 635, S. 6–21, DOI: 10.1016/j.aca.2008.12.040.
- GLAUS, R.; DORTA, L.; ZHANG, Z.; MA, Q.; BERKE, H.; GÜNTHER, D. (2013):** Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 28, S. 801, DOI: 10.1039/c3ja30379a.
- GLAUS, R.; KOCH, J.; GUNTER, D. (2012):** Portable laser ablation sampling device for elemental fingerprinting of objects outside the laboratory with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical chemistry*, 12, 84, S. 5358–5364, DOI: 10.1021/ac3008626.
- GLOWANIA, M. (2016):** Optimierung der Aufreinigung Sn-haltiger Probelösungen mittels Festphasenextraktion für Sn-Isotopenverhältnismessungen, Forschungsbericht, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- GODIN, T. J.; LAFEMINA, J. P. (1994):** Atomic structure of the cassiterite SnO₂(11) surface, *Surface Science*, 301, S. 354–370.
- GOLDMANN, S. (2016):** Mineralogical-Geochemical Characterisation of Cassiterite and Wolframite Ores for an Analytical Fingerprint: Focus on Trace Element Analysis by LA-ICP-MS, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Hannover.
- GONZÁLEZ, J.; LIU, C.; MAO, X.; RUSSO, R. E. (2004):** UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 9, 19, S. 1165–1168, DOI: 10.1039/B403205E.
- GOTTWALD, W. (2004):** Statistik für Anwender, *Die Praxis der instrumentellen Analytik*, [2. Nachdr.], Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 3527297804.
- GRAY, A. L. (1985):** Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry, *Analyst*, 110, S. 551–556, DOI: 10.1039/AN9851000551.
- GUILLONG, M.; HORN, I.; GÜNTHER, D. (2003):** A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd, YAG laser for laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 18, S. 1224, DOI: 10.1039/b305434a.

- HACHMÖLLER, O.; AICHLER, M.; SCHWAMBORN, K.; LUTZ, L.; WERNER, M.; SPERLING, M.; WALCH, A.; KARST, U. (2016):** Element bioimaging of liver needle biopsy specimens from patients with Wilson's disease by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 35, S. 97–102, DOI: 10.1016/j.jtemb.2016.02.001.
- HAHN-WEINHEIMER, P.; HIRNER, A.; WEBER-DIEFENBACH, K. (1984):** Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l. ISBN: 978-3-528-08565-0.
- HAMMER, P. (1993):** Metall und Münze, Mit 57 Tabellen, 1. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart. ISBN: 3342005386.
- HARALDSEN, H. (1956):** Elemente der Vierten Hauptgruppe II, Germanium · Zinn, *Handbuch der Analytischen Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-25643-5.
- HATTENDORF, B.; GÜNTHER, D. (2014):** Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS), *Handbook of Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley, Weinheim. ISBN: 9783527654703.
- HAUSTEIN, M. (2013):** Isotopengeochemische Untersuchungen zu möglichen Zinnquellen der Bronzezeit Mitteleuropas, *Forschungsberichte des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle*, Band 3, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt, Halle an der Saale. ISBN: 9783939414995.
- HAUSTEIN, M.; GILLIS, C.; PERNICKA, E. (2010):** TIN ISOTOPY-A NEW METHOD FOR SOLVING OLD QUESTIONS, *Archaeometry*, 5, 52, S. 816–832, DOI: 10.1111/j.1475-4754.2010.00515.x.
- HINZMANN, R. (1941):** Nichteisenmetalle, Erster Teil: Kupfer, Messing, Bronze, Rotguß, *Werkstatbücher, Für Betriebsbeamte, Konstrukteure und Facharbeiter*, Zweite, verbesserte Auflage, Band 45, Springer, Vienna. ISBN: 978-3-7091-5222-5.
- HOEFS, J. (2009):** Stable Isotope Geochemistry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-540-70708-0.
- HOLLAND, J. G.; TANNER, S. D. (2003):** Plasma source mass spectrometry, Applications and emerging technologies, Royal Society of Chemistry, Cambridge. ISBN: 978-1-84755-168-9.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N. (2007):** Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl., de Gruyter, Berlin. ISBN: 978-3-11-020684-5.
- HORN, I. (2014):** Skript zur Vorlesung Massenspektrometrie, Modul Isotopengeochemie, 2014, Institut für Mineralogie, Leibniz Universität Hannover.
- HORN, I.; BLANCKENBURG, F. von (2007):** Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 4, 62, S. 410–422, DOI: 10.1016/j.sab.2007.03.034.

- HORN, I.; BLANCKENBURG, F. von; SCHOENBERG, R.; STEINHOEFEL, G.; MARKL, G. (2006):** In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14, 70, S. 3677–3688, DOI: 10.1016/j.gca.2006.05.002.
- HORN, I.; GUILLONG, M.; GÜNTHER, D. (2001):** Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles - implications for LA-ICP-MS, *Applied Surface Science*, 182, S. 91–102.
- HORN, I.; GÜNTHER, D. (2003):** The influence of ablation carrier gases Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols, Implications for LA-ICP-MS, *Applied Surface Science*, 1-4, 207, S. 144–157, DOI: 10.1016/S0169-4332(02)01324-7.
- HORN, I.; GÜNTHER, D.; GUILLONG, M. (2003):** Evaluation and design of a solid-state 193 nm OPO-Nd: YAG laser ablation system, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 10, 58, S. 1837–1846, DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00163-0.
- HUTCHISON, C. S. (1988):** Geology of Tin Deposits in Asia and the Pacific, Selected Papers from the International Symposium on the Geology of Tin Deposits held in Nanning, China, October 26-30, 1984, jointly sponsored by ESCAP/RMRDC and the Ministry of Geology, People's Republic of China, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783642727672.
- HYPSE, S.; SHANNON, G. (2014):** Femtosecond laser processing of metal and plastics in the medical device industry, <http://www.industrial-lasers.com/articles/print/volume-29/issue-5/features/femtosecond-laser-processing-of-metal-and-plastics-in-the-medical-device-industry.html>, zuletzt geprüft am 06.04.2017.
- JAKUBOWSKI, N.; MOENS, L.; VANHAECKE, F. (1998):** Sectorfield mass spectrometers in ICP-MS, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53, S. 1739–1763.
- JANDER, G.; BLASIUS, E.; STRÄHLE, J.; SCHWEDA, E.; ROSSI, R. (2006):** Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, [mit Poster "Trennungsgang der Kationen - Gefahrstoffrecht" und mit Begleitheft "Erste Hilfe bei akuten Notfällen"]; mit 67 Tabellen und 36 Kristallaufnahmen, 16., überarb. Aufl., Hirzel, Stuttgart. ISBN: 3-7776-1388-6.
- JANDER, G.; BLASIUS, E.; STRÄHLE, J.; SCHWEDA, E.; ROSSI, R.; Jander-Blasius (2005):** Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, (einschließlich der quantitativen Analyse); mit 69 Tabellen, 15., neu bearb. Aufl., Hirzel, Stuttgart. ISBN: 3777613649.
- JANSEN, M.; AULBACH, S.; HAUPTMANN, A.; HÖFER, H. E.; KLEIN, S.; KRÜGER, M.; ZETTLER, R. L. (2016):** Platinum group placer minerals in ancient gold artifacts – Geochemistry and osmium isotopes of inclusions in Early Bronze Age gold from Ur/Mesopotamia, *Journal of Archaeological Science*, 68, S. 12–23, DOI: 10.1016/j.jas.2016.02.004.

- KAZENAS, E. K.; MOL'SHIKH, M. A.; PETROV, A. A. (1996):** Thermodynamics of processes of vaporization, dissociation, and gas-phase reactions in vapors over tin-oxygen system, *Russian Metallurgy (Metally)*, 3, S. 23–29.
- KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J. (2010):** Einführung in die Kristallographie, 19, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München. ISBN: 978-3486590753.
- KNEUBÜHL, F. K.; SIGRIST, M. W. (2005):** Laser, *Teubner Studienbücher Physik*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, s.l. ISBN: 978-3-8351-0032-9.
- KRABATH, S. (2001):** Die hoch- und spätmittelalterlichen Buntmetallfunde nördlich der Alpen, Eine archäologisch-kunsthistorische Untersuchung zu ihrer Herstellungstechnik, funktionalen und zeitlichen Bestimmung, Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 1999, *Internationale Archäologie*, Band 63, Leidorf, Rahden/Westf. ISBN: 3896463357.
- KREISELMEYER, P. (2010):** Bundesverband des deutschen Zinngießerhandwerks e. V., Hochzeitsbecher aus Zinn, <http://www.zinngiesser.de/unsere-produkte/hochzeitsbecher-aus-zinn.html>, zuletzt geprüft am 03.10.2017.
- KREISELMEYER, P. (2017):** Kreiselmeyer, stilvoll - glanzvoll - zinnvoll, <http://www.zinnmanufaktur.de/>, zuletzt geprüft am 28.04.2017.
- KRÜGER, M. (2014):** Beiträge zur präzisen Bestimmung von Os-Isotopenverhältnissen, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- LAETER, J. R. de; BÖHLKE, J. H.; BIÈVRE, P. de; HIDAKA, H.; PEISER, H. S.; ROSMAN, K.; TAYLOR, P. (2003):** Atomic weights of the elements Review 2000, (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 6, 75, S. 683–800.
- LAETER, J. R. de; JEFFERY, P. M. (1965):** The isotopic composition of terrestrial and meteoritic tin, *Journal of Geophysical Research*, 12, 70.
- LAZAROV, M.; HORN, I. (2015):** Matrix and energy effects during in-situ determination of Cu isotope ratios by ultraviolet-femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 111, S. 64–73, DOI: 10.1016/j.sab.2015.06.013.
- LEHMANN, B. (1990):** Metallogeny of tin, Freie Univ., Habil.-Schr--Berlin, *Lecture notes in earth sciences*, Band 32, Springer, Berlin. ISBN: 978-3-540-52806-7.
- LEHMANN, M.; SIEGENTHALER, U. (1991):** Equilibrium oxygen- and hydrogen-isotope fractionation between ice and water, *Journal of Glaciology*, 125, 37, S. 23–26, DOI: 10.1017/S0022143000042751.
- LEHMANN, R. (2011):** Archäometallurgie von mittelalterlichen deutschen Silberbarren und Münzen, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- LOBO, L.; DEGRYSE, P.; SHORTLAND, A.; EREMIN, K.; VANHAECKE, F. (2014):** Copper and antimony isotopic analysis via multi-collector ICP-mass spectrometry for

- provenancing ancient glass, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1, 29, S. 58–64, DOI: 10.1039/C3JA50303H.
- LUM, T.-S.; HO, C.-L.; TSOI, Y.-K.; SIU, C.-H.; YUE, P. Y.-K.; WONG, W.-Y.; LEUNG, K. S.-Y. (2016):** Elemental bioimaging of platinum in mouse tissues by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry for the study of localization behavior of structurally similar complexes, *International Journal of Mass Spectrometry*, 404, S. 40–47, DOI: 10.1016/j.ijms.2016.05.005.
- MANTELL, C. L.; LIDLE, W. (1937):** Zinn - Berg- und hüttenmännische Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung, Monographien über Chem.-Techn. Fabrikations-Methoden, Band 58, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).
- MARAHRENS, J.; BERGER, D.; BRÜGMANN, G.; PERNICKA, E. (2016):** Vergleich der stabilen Zinn-Isotopenzusammensetzung von Kassiteriten aus europäischen Zinn-Lagerstätten, Band 8, Bergbau Museum Bochum, Bochum.
- MARKL, G.; MARKS, M. (2011):** Minerale und Gesteine, Mineralogie - Petrologie - Geochemie, 2., verb. und erw. Aufl., durchges. Nachdr, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg. ISBN: 3827418046.
- MASON, A. H.; POWELL, W. G.; BANKOFF, H. A.; MATHUR, R.; BULATOVIC, A.; FILIPOVIC, V.; RUIZ, J. (2016):** Tin isotope characterization of bronze artifacts of the central Balkans, *Journal of Archaeological Science*, 69, S. 110–117, DOI: 10.1016/j.jas.2016.04.012.
- MATTER, L. (1995):** Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie, Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis, VCH, Weinheim, New York. ISBN: 978-3-527-62425-6.
- MCNAUGHTON, N. J.; ROSMAN, K. J. R. (1991):** Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, S. 499–504.
- MELCHER, F.; GRAUPNER, T.; GÄBLER, H.-E.; SITNIKOVA, M.; HENJES-KUNST, F.; OBERTHÜR, T.; GERDES, A.; DEWAELE, S. (2015):** Tantalum–(niobium–tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites, Constraints from Ta–Nb oxide mineralogy, geochemistry and U–Pb geochronology, *Ore Geology Reviews*, 64, S. 667–719, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.09.003.
- MILLE, B.; DESENVAL, R.; BOURGARIT, D. (2004):** Frühes Gießen in verllorener Form in Baluchistan (Pakistan): das "Leoparden-Gewicht" aus Shahi-Tump.
- NEUKIRCHEN, F. (2014):** Die Welt der Rohstoffe, Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte, Springer Spektrum, Berlin. ISBN: 978-3-642-37739-6.
- NICKEL, D.; HAUSTEIN, M.; LAMPKE, T.; PERNICKA, E. (2012):** IDENTIFICATION OF FORGERIES BY MEASURING TIN ISOTOPES IN CORRODED BRONZE OBJECTS*, *Archaeometry*, 1, 54, S. 167–174, DOI: 10.1111/j.1475-4754.2011.00598.x.
- NIEDERAUER, K.; SCHÄFER, W. (1985):** Das Rasterelektronenmikroskop, *Physik in unserer Zeit*, 6, 16, S. 180–190.

- NOWELL, G.; CLAYTON, R. E.; GALE, N. H.; SOTS-GALE, Z. A. (2002):** Sources of tin - is isotopic evidence likely to help?, *Die Anfänge der Metallurgie in der alten Welt*, S. 291–302.
- OESER, M.; DOHMEN, R.; HORN, I.; SCHUTH, S.; WEYER, S. (2015):** Processes and time scales of magmatic evolution as revealed by Fe–Mg chemical and isotopic zoning in natural olivines, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154, S. 130–150, DOI: 10.1016/j.gca.2015.01.025.
- OESER, M.; WEYER, S.; HORN, I.; SCHUTH, S. (2014):** High-Precision Fe and Mg Isotope Ratios of Silicate Reference Glasses Determined In Situ by Femtosecond LA-MC-ICP-MS and by Solution Nebulisation MC-ICP-MS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 3, 38, S. 311–328, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.00288.x.
- OKRUSCH, M.; MATTHES, S. (2014):** Mineralogie, Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, *Springer-Lehrbuch*, 9. Aufl., Springer Spektrum, Berlin. ISBN: 978-3-642-34659-0.
- PAGE-GASSER, M. (2001):** Götter bewohnten Ägypten, Bronzefiguren der Sammlungen "Bibel + Orient" der Universität Freiburg Schweiz, *Orbis biblicus et orientalis*, Univ.-Verl.; Vandenhoeck & Ruprecht, Freiburg, Schweiz, Göttingen. ISBN: 3525539967.
- PENHALLURICK, R. D. (1986):** Tin in antiquity, Its mining and trade throughout the ancient world with particular reference to Cornwall, *Book / The Institute of Metals*, Band 325, London. ISBN: 0904357813.
- PIAZOLO, S.; BELOUSOVA, E.; LA FONTAINE, A.; CORCORAN, C.; CAIRNEY, J. M. (2017):** Trace element homogeneity from micron- to atomic scale: Implication for the suitability of the zircon GJ-1 as a trace element reference material, *Chemical Geology*, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.03.001.
- POITRASSON, F.; MAO, X.; MAO, S. S.; FREYDIER, R.; RUSSO, R. E. (2003):** Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon, *Analytical chemistry*, 22, 75, S. 6184–6190, DOI: 10.1021/ac034680a.
- PONZEVERA, E.; QUETEL, C. R.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; EVANS, P.; LOSS, R. D.; FORTUNATO, G. (2006):** Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements: investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651), *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 10, 17, S. 1412–1427, DOI: 10.1016/j.jasms.2006.06.001.
- RAI, D.; YUI, M.; SCHAEF, H. T.; KITAMURA, A. (2011):** Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺–H⁺–OH[–]–Cl[–]–H₂O System, *Journal of Solution Chemistry*, 7, 40, S. 1155–1172, DOI: 10.1007/s10953-011-9723-1.

- REIMER, L.; PFEFFERKORN, G. (1973):** Raster-Elektronenmikroskopie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. ISBN: 978-3-540-06102-1.
- REITZ, M. (2003):** Auf der Fährte der Zeit, Mit naturwissenschaftlichen Methoden vergangene Rätsel entschlüsseln, *Erlebnis Wissenschaft*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim. ISBN: 3527307117.
- RESANO, M.; GARCIA-RUIZ, E.; VANHAECKE, F. (2010):** Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry in archaeometric research, *Mass spectrometry reviews*, 1, 29, S. 55–78, DOI: 10.1002/mas.20220.
- RIEDERER, J. (1977):** Kunst und Chemie - das Unersetzliche bewahren, Ausstellung der Staatlichen Museen Preußischer Kulturbesitz Oktober 1977 - Januar 1987.
- RIEDERER, J. (1981):** Kunstwerke chemisch betrachtet, Materialien, Analysen, Altersbestimmung, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 3540105522.
- RIEDERER, J. (1987):** Archäologie und Chemie, Einblicke in die Vergangenheit ; Ausstellung des Rathgen-Forschungslabors SMPK, September 1987 - Januar 1988, Rathgen-Forschungslabor SMPK, Berlin. ISBN: 3886092127.
- RIEDERER, J. (1994):** Echt und falsch, Schätze der Vergangenheit im Museumslabor, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 3540578935.
- ROEDER, G. (1956):** Ägyptische Bronzefiguren, *Mitteilungen aus der ägyptischen Sammlung*, Band 6, Berlin.
- ROSMAN, K. J. R. (1987):** High-Precision measurement of isotopic fractionation in tin, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 75, S. 91–98.
- ROSMAN, K. J. R.; LOSS, R. D.; LAETER, J. R. de (1984):** The isotopic composition of tin, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 56, S. 281–291.
- RUSSELL, W. A.; PAPANASTASSIOU, D. A.; TOMBRELLO, T. A. (1987):** Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 42, S. 1075–1090.
- SCHORN, S. (1999a-2017):** Mineralienatlas - Fossilienatlas, Kassiterit, Copyright by Hannes Osterhammer, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MediaDataShow#Medientabelle100>, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- SCHORN, S. (1999b-2017):** Mineralienatlas - Fossilienatlas, Kassiterit, Übersichtskarte, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/gpsmap.php?mid=1898>, zuletzt geprüft am 30.07.2017.
- SCHORN, S. (1999c-2017):** Mineralienatlas - Fossilienatlas, Kassiterit, Copyright by Rock Currier, <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MediaDataShow#Medientabelle100>, zuletzt geprüft am 23.05.2017.

- SCHULZE, M. (2012):** Charakterisierung mittelalterlicher Glasperlen ungeklärter Provenienz, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- SCHULZE, M. (2014):** Beiträge zur Provenienzanalytik an archäologischen Objekten aus dem Nahen Osten mittels Isotopenverhältnismessungen, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- SCHULZE, M.; ZIEGERICK, M.; HORN, I.; WEYER, S.; VOGT, C. (2017):** Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 130, S. 26–34, DOI: 10.1016/j.sab.2017.02.002.
- SCHUTH, S.; HORN, I.; BRÜSKE, A.; WOLFF, P. E.; WEYER, S. (2017):** First vanadium isotope analyses of V-rich minerals by femtosecond laser ablation and solution-nebulization MC-ICP-MS, *Ore Geology Reviews*, 81, S. 1271–1286, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.09.028.
- SCHUYLER ANDERSON, C. (2017):** USGS National Minerals Information Center, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Januar 2017, Tin, S. 174–175, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/mcs-2017-tin.pdf>.
- SCHWARTZE, G. C. (2013):** Polymere ein- und Mehrschichtmaterialien für die Kalibrierung moderner festkörperspektroskopischer Messsysteme, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- SCHWEDT, G. (2008):** Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis, *Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1, 2.*, vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 3527312064.
- SEBASTIAN, U. (2014):** Die Geologie des Erzgebirges, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-41756-6.
- SHARIATGORJI, M.; NILSSON, A.; BONTA, M.; GAN, J.; MARKLUND, N.; CLAUSEN, F.; KÄLLBACK, P.; LODEN, H.; LIMBECK, A.; ANDRÉN, P. E. (2016):** Direct imaging of elemental distributions in tissue sections by laser ablation mass spectrometry, *Methods*, 204, S. 86–92, DOI: 10.1016/j.ymeth.2016.05.021.
- SIMMERSBACH, B. (1920):** Geologische Rundschau: Zeitschrift für allgemeine Geologie, Zinn, Band 11, Leipzig Wilhelm Engelmann.
- SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. (1996):** Instrumentelle Analytik, Grundlagen - Geräte - Anwendungen, *Springer-Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-07917-1.
- SPANGENBERG, J. E.; LAVRIC, J. V.; MEISSER, N.; SERNEELS, V. (2010):** Sulfur isotope analysis of cinnabar from Roman wall paintings by elemental analysis/isotope ratio mass spectrometry--tracking the origin of archaeological red pigments and their authenticity, *Rapid communications in mass spectrometry : RCM*, 19, 24, S. 2812–2816, DOI: 10.1002/rcm.4705.

- SPIEB, L.; TEICHERT, G.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; GENZEL, C. (2009):** Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden. ISBN: 978-3-8351-0166-1.
- STEINHOEFEL, G.; HORN, I.; BLANCKENBURG, F. von (2009):** Matrix-independent Fe isotope ratio determination in silicates using UV femtosecond laser ablation, *Chemical Geology*, 1-2, 268, S. 67–73, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.07.010.
- STOS-GALE, Z. A. (2014):** Oxalid Database, Oxford Archaeological Lead Isotope Database, <http://oxalid.arch.ox.ac.uk/>, zuletzt geprüft am 10.01.2017.
- STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (1987):** Iron in Soils and Clay Minerals, Band 217, Springer, Dordrecht. ISBN: 978-94-009-4007-9.
- TABERSKY, D.; NISHIGUCHI, K.; UTANI, K.; OHATA, M.; DIETIKER, R.; FRICKER, M. B.; MADDALENA, I. M. de; KOCH, J.; GÜNTHER, D. (2013):** Aerosol entrainment and a large-capacity gas exchange device (Q-GED) for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in atmospheric pressure air, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 28, S. 831, DOI: 10.1039/c3ja50044f.
- TAYLOR, R. G. (1979):** Geology of tin deposits, *Developments in economic geology*, Band 11, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, New York, New York. ISBN: 0444418059.
- THIELEKE, J. (2017):** Beiträge zur Bestimmung von lokalen Verteilungen ausgewählter toxischer Elemente, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- TISSUE, B. M. (2000):** The Chemistry Hypermedia Project, Quadrupole Mass Spectrometry, <http://www.tissuegroup.chem.vt.edu/chem-ed/ms/quadrupo.html>, zuletzt geprüft am 13.03.2017.
- VANHAECKE, F.; DEGRYSE, P. (2012):** Isotopic analysis, Fundamentals and applications using ICP-MS, Wiley-VCH, Weinheim. ISBN: 978-3-527-65051-4.
- VANO HERRERA, K. (2015):** Untersuchung von Abbauprozessen an bioresorbierbaren Implantatmaterialien, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- WACHA, G. (1983):** Zinn und Zinngießer in den Ländern Mitteleuropas, *Keyser's Sammlerbibliothek*, Keyser, München. ISBN: 3874051617.
- WAGNER, B.; JEDRAL, W. (2011):** Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 26, S. 2058, DOI: 10.1039/c1ja10137d.
- WELLER, R. (2015):** Photos of Minerals, Cassiterite, <http://skywalker.cochise.edu/wellerr/mineral/cassiterite/cassiteriteL.htm>, zuletzt geprüft am 23.05.2017.
- WEYER, S. (2012/13):** Skript zur Vorlesung Isotopengeochemie, Modul Isotopengeochemie, Institut für Mineralogie.

- WHITE, W. M. (2015):** Isotope geochemistry, *Wiley Works*, [First edition], John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, Hoboken, NJ. ISBN: 978-0-470-65670-9.
- WINKLMAIR (2008):** RFA Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenspektrometrie, <http://www.winklmair.de/ian/Praktikum/RFA.pdf>, zuletzt geprüft am 03.10.2017.
- YAMAZAKI, E.; NAKAI, S.; SAHOO, Y.; YOKOYAMA, T.; MIFUNE, H.; SAITO, T.; CHEN, J.; TAKAGI, N.; HOKANISHI, N.; YASUDA, A. (2014):** Feasibility studies of Sn isotope compositions for provenancing ancient bronzes, *Journal of Archaeological Science*, 52, S. 458–467, DOI: 10.1016/j.jas.2014.09.014.
- YAMAZAKI, E.; NAKAI, S.; YOKOYAMA, T.; ISHIHARA, S.; TANG, H. (2013):** Tin isotope analysis of cassiterites from Southeastern and Eastern Asia, *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 1, 47, S. 21–35, DOI: 10.2343/geochemj.2.0237.
- YI, W.; BUDD, P.; MCGILL, R. A. R.; YOUNG, S. M. M.; HALLIDAY, ALEX, N.; HAGGERTY, RANDOLPH, SCAIFE, BRETT; POLLARD, A. M. (1999):** Tin isotope studies of experimental and prehistoric bronzes, *Der Anschnitt - The Beginning of Metallurgy*, 9.
- YOUNG, E. D.; GALY, A.; NAGAHARA, H. (2002),** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6, 66, S. 1095–1104, DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00832-8.
- ZHANG, B.; HE, M.; HANG, W.; HUANG, B. (2013):** Minimizing matrix effect by femtosecond laser ablation and ionisation in elemental determination, *Analytical chemistry*, 9, 85, S. 4507–4511, DOI: 10.1021/ac400072j.
- ZHANG, X.-Y.; ZHENG, L.-N.; WANG, HAI-LONG, SHI, JUN-WEN; FENG, W.-Y.; LI, L.; WANG, M. (2016):** Elemental Bio-imaging of Biological Samples by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 11, 44, S. 1646–1651, DOI: 10.1016/S1872-2040(16)60969-6.
- ZIEGERICK, M. (2016):** Beiträge zur Bestimmung von Zinn-Isotopenverhältnissen in Kassiterit, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Hannover.
- ZIMMERMANN, E.; KÖNIGS, S.; NEUSCHÜTZ, D. (1996):** Determination by Mass Spectrometry of the Partial Pressures of SnO, Sn₂O₂, Sn₄O₄ and Sn₆O₆ in Equilibrium with Oxygen Saturated Tin Melts, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 193, S. 195–206.

11

Anhang

Neben Abbildungs-, Tabellen- und Abkürzungsverzeichnissen können dem Anhang alle wesentlichen Informationen zu den Geräten, Chemikalien und Materialien entnommen werden, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden.

Weiterhin sind alle vorhandenen Details zu den untersuchten Kassiteritproben sowie die mittels fs-LA-ICP-MC-MS erhaltenen Analysendaten für exemplarische Sn-Isotopenverhältnisse aufgeführt.

I – Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Mittelalterlicher Zinnkelch, Bodenfund, Rijksmuseum in Amsterdam (WACHA 1983).....	20
Abbildung 2-2 Lagerstättentypen für Kassiterit (OKRUSCH & MATTHES 2014; NEUKIRCHEN 2014).....	24
Abbildung 2-3 Übersicht der Länder mit Kassiteritlagerstätten (gelb). Die im vorigen Abschnitt genannten 12 Länder mit dem größten Beitrag zur Zinnproduktion im Jahr 2016 sind rot hervorgehoben. Die ungefähre Lage der Erzlagerstätten ist durch schwarze Punkte markiert. (SCHORN 1999b-2017; COMPTON 1993-2017; SCHUYLER ANDERSON 2017)	27
Abbildung 2-4 Übersicht der Länder mit Kassiteritlagerstätten (gelb). Die im vorigen Abschnitt genannten Länder mit der vermutlich größten Relevanz für die historische Zinnengewinnung sind violett hervorgehoben. Die ungefähre Lage der Erzlagerstätten ist durch schwarze Punkte markiert. (SCHORN 1999b-2017; COMPTON 1993-2017; SCHUYLER ANDERSON 2017; RIEDERER 1987; RIEDERER 1994)	29
Abbildung 2-5 Experimente zum Reduzieren von Kassiterit mit Holzkohle nach historischem Vorbild. Links: (a) Graben der Ofengrube und der Rinnen für die Belüftungsrohre, (b) Finale Konstruktion mit Steinkreis zum Schutz vor Hitze, (c) Temperaturmessungen während der Reduktion, Rechts: Verwendete Kassiteritkörner und Reduktionsprodukte (FIGUEIREDO et al. 2016)	31
Abbildung 3-1 Schematischer Aufbau eines energiedispersiven RFA-Gerätes (ED-RFA), nach (LEHMANN 2011; FRATER & DILGER 2014-2017).....	54
Abbildung 3-2 Vorgänge bei der Wechselwirkung zwischen Atomen und energiereicher Röntgenstrahlung (HAHN-WEINHEIMER et al. 1984).	55
Abbildung 3-3 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach (NIEDERAUER & SCHÄFER 1985).....	57
Abbildung 3-4 Schematische Darstellung der räumlichen Ausdehnung der Anregungszonen für die verschiedenen Emissionsprodukte, nach (NIEDERAUER & SCHÄFER 1985).	58
Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der Debye-Scherrer-Anordnung für die Pulverdiffraktometrie im Transmissions-Modus, nach (FIX 2004; SPIEB et al. 2009)....	61
Abbildung 3-6 Schematische Darstellung von Plasmafackel (links) und Interface (rechts) nach (SCHWEDT 2008; LEHMANN 2011).	63
Abbildung 3-7 Darstellung stabiler und instabiler Ionenbahnen in einem Quadrupol, nach (TISSUE 2000).....	65

Abbildung 3-8 Vereinfachte Darstellung eines doppelfokussierenden Sektorfelds in Nier-Johnson-Geometrie, exemplarisch für Ionen mit zwei Energien und zwei Massen, nach (SKOOG & LEARY 1996).	66
Abbildung 3-9 Anordnung von Faraday-Cups eines Thermo Scientific Neptune ICP-MS. An den beiden äußeren Cups befinden sich zusätzlich miniaturisierte SEV (VANHAECKE & DEGRYSE 2012).	66
Abbildung 3-10 Schematischer Aufbau eines doppelfokussierenden Multikollektor ICP-MS (Thermo-Finnigan Neptune), nach (HORN 2014).	67
Abbildung 3-11 Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS, nach (THIELEKE 2017; LEHMANN 2011).	69
Abbildung 3-12 Schematische Funktionsweise eines Lasers, nach (EICHLER & EICHLER 2015).	70
Abbildung 3-13 Schematischer Aufbau zur Frequenzverdreifachung des fs-Laserpulses.....	71
Abbildung 3-14 Effekte bei der Laserablation mit ultrakurzen Pulsen im Vergleich zu längeren Laserpulsen, nach (HYPESH & SHANNON 2014). • Ionen, • Elektronen, • Partikel	72
Abbildung 4-1 Schematische Übersicht über die Probenvorbereitung von Kassiterit für flüssiganalytische und festkörperspektroskopische Sn-Isotopenverhältnismessungen.....	78
Abbildung 4-2 Schematische Übersicht über die Probenvorbereitung von Metallproben (Zinn, Bronze) für flüssiganalytische und festkörperspektroskopische Sn-Isotopenverhältnismessungen. Das dargestellte Schema kann auch für die Analyse der Sn-Isotopie von historischen Metallobjekten angewendet werden.	79
Abbildung 4-3 Vergleich der bei der Reduktion mit KCN erzielbaren Ausbeuten für synthetisches SnO ₂ Pulver (Fisher) und ein zertifiziertes Sn-Erz-Konzentrat (BCR [®] -010) in Abhängigkeit von Reduktionstemperatur und Reduktionszeit. Angegeben sind jeweils die Mittelwerte mit Standardabweichungen aus 3 Reduktionen.	85
Abbildung 4-4 Vergleich der aus den zeit- und temperaturabhängigen Reduktionen mit KCN erhaltenen Zinnkugeln mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien, die für die Laserablation in Epoxidharz eingebettet wurden.....	87
Abbildung 4-5 Schematische Übersicht über die finale Methode zur Reduktion von Kassiterit mit KCN.	88
Abbildung 4-6 Vergleich der Sn-Isotopenverhältnisse in Kassiterit und den jeweils aus der Reduktion mit KCN (950 °C, 20 min) erhaltenen Sn-Kugeln. Die Analysen wurden mittels fs-LA-ICP-MC-MS durchgeführt (vergl. Kapitel 6.1.2).....	89
Abbildung 4-7 Für die Festphasenextraktion verwendete Vakuumkammer und SPE-Säulen von Triskem.	91

Abbildung 4-8 Elutionsprofil für eine Multielementlösung (2 mg/L Sn, Sb; 0,2 mg/L Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd). Nach Abtrennung aller möglichen Interferenzelemente wird das Zinn in einer Gesamtfraction von 20 mL HNO ₃ eluiert.	94
Abbildung 4-9 Elutionsprofil für eine Multielementlösung (2 mg/L Sn, Sb; 0,2 mg/L Cd, In, Te, Se, As, Ag, Mo, Ru, Pd; 1 mg/L Pb; 95 mg/L Cu). Hohe Pb- und Cu-Gehalte haben keinen relevanten Einfluss auf die Sn-Abtrennung.	94
Abbildung 4-10 In Epoxidharz eingebettete Kassiteritproben (Schliffdurchmesser Ø 3 cm).	98
Abbildung 4-11 Durchgeschnittene und in Epoxidharz eingebettete Zinnkugeln (Ø 1-2 mm).	98
Abbildung 5-1 Mittels μ -RFA erstellte Elementverteilungskarten für die Erzproben Sn1-Sn21 (eingebettet in Epoxidharz, Träger Kass 1). Bildmaßstab: 44,54 x 34,84 mm, Messpunktastand in x-Richtung: 87 μ m, Messpunktastand in y-Richtung: 87 μ m. SMax gibt die jeweilige gemittelte Maximalintensität an.	105
Abbildung 5-2 Mittels μ -RFA aufgenommenes Gesamtspektrum der in Abbildung 5-1 dargestellten Elementverteilungskarten für die Erzproben Sn1-21 (eingebettet in Epoxidharz, Träger Kass 1).	106
Abbildung 5-3 Pulverdiffraktogramm für das synthetische SnO ₂ (Fisher) und das Zinnerz-Konzentrat BCR [®] -010 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.	107
Abbildung 5-4 Pulverdiffraktogramm für die Kassiteritprobe Sn19 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.	108
Abbildung 5-5 Pulverdiffraktogramm für die Kassiteritprobe Sn2 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] und Zirkoniumdioxid [27-997] aus der Datenbank von WinXpow.	108
Abbildung 5-6 Pulverdiffraktogramm für die Probe Sn15 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445], Zirkoniumdioxid [27-997] und Quarz [46-1045] aus der Datenbank von WinXpow.	108
Abbildung 5-7 Pulverdiffraktogramm für die Probe Sn7 sowie die Referenz-Reflexe für einen synthetischen Kassiterit [41-1445] aus der Datenbank von WinXpow.	109
Abbildung 5-8 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn15 (rot: Fe, gelb: Si, türkis: Sn, blau: Al). Mittels XRD konnten Kassiterit und Quarz eindeutig identifiziert werden.	110
Abbildung 5-9 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn19 (rot: Fe, gelb: Si, pink: Cu, türkis: Sn). Mittels XRD konnte Kassiterit eindeutig identifiziert werden.	110
Abbildung 5-10 REM-BSE Aufnahme und Elementverteilungskarten für die Kassiteritprobe Sn7 (rot: Fe, blau: C, grün: Cu, türkis: Sn, pin: Al). Mittels XRD konnte	

Kassiterit eindeutig identifiziert werden. Quarz, Arsenopyrit, Pyrit und Chalkopyrit sind weiterhin wahrscheinlich.	110
Abbildung 6-1 Einfluss des Sb-Gehaltes zur <i>mass bias</i> Korrektur bei 1 mg/L Sn. Mit sinkendem Sb-Gehalt werden insbesondere unterhalb von 0,75 mg/L die internen Fehler (2SE) größer.	120
Abbildung 6-2 Einfluss des Sn/Sb-Gehaltes bei gleichbleibendem Verhältnis. Bei 0,5/0,75 mg/L ist eine stärkere Abweichung zu den Isotopenverhältnissen bei höheren Elementgehalten zu beobachten.	120
Abbildung 6-3 Geräteaufbau für Sn-Isotopenverhältnismessungen (Links: Laserkammer, Rechts: T-Stück).	122
Abbildung 6-4 Exemplarische REM-SEI Aufnahmen von Laserkratern einer 200 µm Spirale auf Reinzinn (links), auf Kassiterit (mitte) und einer 100 µm Spirale auf Kassiterit (rechts).	123
Abbildung 6-5 Exemplarisches Lasersignal für ^{118}Sn an Reinzinn.	124
Abbildung 6-6 Exemplarisches Isotopenverhältnis $^{123}\text{Sb}/^{121}\text{Sb}$ für die Sb-Lösung vor und während der Laserablation auf Reinzinn.	124
Abbildung 6-7 Dreieckstange Reinzinn Sn 99,9 % (200 g). Von drei Bereichen (Mitte, sowie 5 cm von beiden Enden entfernt) wurde jeweils ein 0,5 cm dickes Stück abgesägt und für Homogenitäts- und Sn-Isotopenmessungen in Epoxidharz eingebettet Ø 2,5 cm).	126
Abbildung 6-8 Sn-Isotopenverhältnisse von 3 Stücken der <i>Sn-Stange</i> (Flüssigmessungen).	127
Abbildung 6-9 Sn-Isotopenverhältnisse von 3 Stücken der <i>Sn-Stange</i> (Laserablation-Massenspektrometrie, 3 Messpunkte pro Stück).	127
Abbildung 6-10 Mehrfachmessungen mittels Laserablation-Massenspektrometrie auf dem Mittelstück der <i>Sn-Stange</i> (n = 12).	128
Abbildung 6-11 Reproduzierbarkeit der Delta-Werte für die Flüssigmessungen der <i>Sn-Stange</i> an verschiedenen Messtagen.	130
Abbildung 6-12 Reproduzierbarkeit der absoluten Isotopenverhältnisse für die Flüssigmessungen der <i>Sn-Stange</i> an verschiedenen Messtagen.	130
Abbildung 6-13 Vergleich von Sn-Isotopenverhältnismessungen mittels fs-LA-ICP-MC-MS mit den Ergebnissen der Flüssiganalytik, exemplarisch für neun Kassiteritproben aus Cornwall (Sn 42, 42, 44), Indonesien (Sn 62, 63, 64) und Bolivien (Sn 66, 67, 68). Analysiert wurden jeweils die aus den Reduktionen der Erze mit KCN erhaltenen Sn-Kugeln.	131
Abbildung 6-14 Einfluss von polyatomaren Interferenzen durch Cd, Se, Ag und Pd bei Sn-Isotopenverhältnismessungen.	134
Abbildung 6-15 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ ohne Interferenzkorrektur.	135

Abbildung 6-16 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ ohne Interferenzkorrektur.....	135
Abbildung 6-17 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$ mit Te-Korrektur über die natürlichen Häufigkeiten.....	136
Abbildung 6-18 Einfluss von Te auf das Isotopenverhältnis $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ mit Te-Korrektur über die natürlichen Häufigkeiten.....	136
Abbildung 6-19 Einfluss der Matrixelemente Al, Si, Ti, Cr, Mn, Zr und W auf die Sn-Isotopenverhältnisse.....	137
Abbildung 6-20 Einfluss der Matrixelemente Cu, Pb, As, Fe und Zn auf die Sn-Isotopenverhältnisse.....	137
Abbildung 7-1 Homogenität innerhalb eines Kassiteritkorns. Es wurden auf drei verschiedenen Proben jeweils drei Messungen an unterschiedlichen Probenstellen durchgeführt.....	141
Abbildung 7-2 Homogenität verschiedener Kassiteritkörner derselben Probe. Es wurden für insgesamt 9 Proben jeweils 3 Kassiteritkörner untersucht.....	142
Abbildung 7-3 Weltkarte mit allen Ländern, aus denen Kassiteritproben mittels fs-LA-ICP-MS bezüglich ihrer Sn-Isotopenverhältnisse untersucht wurden (grün markiert). Weitere, hier nicht erfasste Herkunftsgebiete von Kassiterit sind gelb markiert (vergl. Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4).	143
Abbildung 7-4 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Europa. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.....	146
Abbildung 7-5 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Afrika. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.....	146
Abbildung 7-6 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Südostasien und Australien. Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.....	147
Abbildung 7-7 Vier-Isotopen-Karte für Kassiteritproben aus Amerika Die jeweilige Probenanzahl ist neben den Ländern in Klammern angegeben.....	147
Abbildung 8-1 Schematische Darstellung der Reduktion von Kassiterit mit Holzkohle im Laborexperiment.....	152
Abbildung 8-2 Sn-Isotopenfraktionierung bei der Reduktion von synthetischem SnO_2 (Fisher) und einem Sn-Erz-Konzentrat (BCR [®] -010).....	153
Abbildung 8-3 Sn-Isotopenfraktionierung bei der Reduktion einer Kassiteritprobe (Sn1). ..	153
Abbildung 8-4 Zinngegenstände aus der Zinnmanufaktur Kreiselmeyer in Nürnberg. Von links nach rechts: Bratwurstherzln, Kanne, Brautbecher nach (KREISELMEYER 2017).	155
Abbildung 8-5 Probenahmestellen beim Heißguss. Exemplarisch dargestellt an der Gussform eines Kannendeckels. Es wurden Stücke vom Anguss (rot), Gusskanal (gelb) und Steiger (blau) entnommen, um das Gussstück selbst nicht zu beschädigen.....	156

Abbildung 8-6 Schmelzofen mit eingelegten Gussformhälften für das Heißgussverfahren in der Zinnmanufaktur Kreiselmeyer. Die Form wird so auf die gleiche Temperatur (ca. 400 °C) gebracht, wie das flüssige Zinn. Auf der Zinnschmelze sind eine durch oberflächliches Abkühlen entstehende Haut sowie Schlacke zu sehen.	158
Abbildung 8-7 Entnahme der vorgewärmten Gussform aus der Zinnschmelze und Säubern mit einem nassen Pinsel.	158
Abbildung 8-8 Zusammensetzen und Einspannen der Gussform in eine Presse über einem Wasserbecken. Das flüssige Zinn wird mit einem Gießlöffel schräg in den Gusskanal eingegossen.	158
Abbildung 8-9 Langsames Abkühlen der Gussform von hinten nach vorne mit nassen Tüchern und mehrmaliges Nachgießen.	159
Abbildung 8-10 Ausspannen der abgekühlten Gussform und Herausschlagen des Gussgegenstandes (Bratwurstherzl).	159
Abbildung 8-11 Herstellung von Deckeln für Zinnkannen im Heißgussverfahren (analog zu den Abbildungen 8-7 bis 8-10).	159
Abbildung 8-12 Herstellung von Tellerabhängern im Kaltgussverfahren. Das flüssige Zinn wird direkt in die kalte Form gegossen. Das Zinn wird sofort fest und kann aus der Form gelöst werden.	160
Abbildung 8-13 Abfräsen der Naht an einem Brautbecher.	160
Abbildung 8-14 An einer Drehbank werden Außen- und Innenseite des Bechers für eine glatte und glänzende Oberfläche bearbeitet.	160
Abbildung 8-15 Anlöten der Figur an den Brautbecher.	161
Abbildung 8-16 Für eine makellose Oberfläche und optimalen Glanz erfolgen mehrere Schleif- und Polierschritte.	161
Abbildung 8-17 Trocknen des Brautbechers mit Sägemehl und Einsetzen des kleinen, schwenkbaren Bechers.	161
Abbildung 8-18 Links: Tropfprobe vom Gießkanal eines Bratwurstherzels, Rechts: Herstellung von Zinnloten aus der Zinnschmelze.	161
Abbildung 8-19 Sn-Isotopenverhältnisse der für die Gussexperimente verwendeten Ausgangsmaterialien, der Schmelze und Schlacke aus dem Schmelzofen sowie der Tropfprobe.	163
Abbildung 8-20 Sn-Isotopenverhältnisse für die im Heiß- und Kaltguss hergestellten Zinngegenstände sowie für das verwendete Zinn aus dem Schmelzofen.	163
Abbildung 8-21 Links: In Zirkonsand gebettete Gussformen, Rechts: Tiegelentnahme aus dem Ofen.	168
Abbildung 8-22 Abgießen der Gussformen.	168
Abbildung 8-23 Ausgießen von Metallresten im Tiegel in Zirkonsand.	168
Abbildung 8-24 Fertig abgegossene Gussformen und Entnahme aus dem Zirkonsand.	168

Abbildung 8-25 Herausschlagen der Gussstücke aus den Gussformen	169
Abbildung 8-26 Herausnehmen der Gussstücke aus dem zur Stabilisierung verwendeten Metallgitter.....	169
Abbildung 8-27 Reste der Metallbarren und die abgekühlten Gusstiegel, sowie die in Zirkonsand ausgegossenen Metallreste aus den Tiegeln (von links nach rechts vom Metall 1 (GBz10), 2 (Rg5), 3 (GBz12), vergl. Tabelle 8-2). Die Tiegel weisen eine Höhe von ca. 17,5 cm und einen oberen Durchmesser von 15 cm auf.....	169
Abbildung 8-28 Mit Wasser gereinigte Gussstücke mit EIngusstrichtern. Von links nach rechts GBz10 (1-1 bis 1-3), Rg5 (2-1 bis 2-3), GBz12 (3-1 bis 3-3), vergl. Tabelle 8-2).....	170
Abbildung 8-29 Exemplarische Darstellung der Probenahmestellen (rot markiert) für das Gussstück 3-3.....	170
Abbildung 8-30 Sn-Isotopenverhältnisse für den Rotguss RG5 vor und nach dem Guss im Wachsausschmelzverfahren.....	172
Abbildung 8-31 Sn-Isotopenverhältnisse für die Bronzelegierung GBz10 vor und nach dem Guss im Wachsausschmelzverfahren.....	173
Abbildung 8-32 Sn-Isotopenverhältnisse für die Bronzelegierung GBz12 vor und nach dem Guss im Wachsausschmelzverfahren.....	173
Abbildung 8-33 Phasendiagramm Cu-Sn (DEUTSCHES KUPFERINSTITUT 2004a).....	174

II – Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Übersicht über die verschiedenen Kristallstrukturen von Kassiterit (OKRUSCH & MATTHES 2014). Fotos nach ¹ (BOTTRILL 2009), ² (SCHORN 1999c-2017), ³ (COMPTON 2017), ⁴ (SCHORN 1999a-2017), ⁵ (WELLER 2015).....	23
Tabelle 2-2 Übersicht über Isotopensysteme in der Archäometrie (BERRY 2012), (ARTIOLI 2010), (SCHULZE 2014), ¹ (LOBO et al. 2014), ² (KRÜGER 2014), ³ (SPANGENBERG et al. 2010).....	41
Tabelle 2-3 Übersicht über die in der Fachliteratur verwendeten Sn- und Sb-Lösungen/Metalle, die als Isotopenstandards eingesetzt wurden. Rot hervorgehobene Standards sind zum Entstehungszeitraum der vorliegenden Arbeit nicht mehr frei erhältlich. Grün markiert sind die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Standards (vergl. Kapitel 6.2).	44
Tabelle 2-4 Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopenverhältnismessungen an Zinnerzen. Genauere Angaben zu den Proben und Messwerte können der angegebenen Literatur entnommen werden.	47
Tabelle 2-5 Übersicht über die in der Fachliteratur publizierten Sn-Isotopenverhältnismessungen an historischen Metallartefakten. Genauere Angaben zu den Objekten und Messwerten können der angegebenen Literatur entnommen werden.	49
Tabelle 4-1 Einfluss von eingesetzter Zinnsteinmenge, Mischungsart und Tiegelform (Bodendurchmesser) auf Ausbeute und Kugelgröße des bei der Reduktion mit.....	84
Tabelle 4-2 Übersicht über die erforderlichen Schritte für die Reduktion von Kassiterit mit KCN zu metallischem Zinn.	88
Tabelle 4-3 Für die Analyse der Elutionsfraktionen mittels ICP-QMS verwendeten Parameter. Gasflüsse und auch Linseneinstellungen wurden bei jedem Gerätetuning leicht variiert.	92
Tabelle 4-4 Für die Probenaufreinigung mittels SPE-Säulen (TRU-Resin) optimiertes Elutionsverfahren. Elutionsschritt 2 ist nur erforderlich, wenn Ag in der Probe enthalten ist.	93
Tabelle 5-1 Für die Erstellung von Elementverteilungskarten mittels μ -RFA verwendete Parameter für Erze.	103
Tabelle 5-2 Für BSE-Aufnahmen sowie REM-EDX-Analysen verwendete Parameter.	104
Tabelle 6-1 Für die Sn-Isotopenanalysen betrachtete Isotope sowie die verwendeten Cup-Konfigurationen der Faraday-Detektoren. ¹ Best measurement from a single terrestrial source (BERGLUND & WIESER 2011), ² (LAETER et al. 2003).....	115
Tabelle 6-2 Für die Sn-Isotopenanalysen aus der Lösung wesentliche Parameter.	119
Tabelle 6-3 Für die Sn-Isotopenanalysen mittels Laserablation wesentliche Parameter für das ICP-MC-MS sowie den Laser.	121

Tabelle 6-4 Vergleich zweier Sb-Lösungen für die <i>mass bias</i> Korrektur. Alle Lösungen enthielten 1 mg/L Sn (<i>SPEX 2</i>) und 1,5 mg/L Sb. Alle Angaben in ‰ und mit internen Fehlern (2SE).....	126
Tabelle 6-5 Übersicht über die Sn-Isotopenverhältnisse der in dieser Arbeit verwendeten Standards. Angegeben sind jeweils die absoluten Isotopenverhältnisse sowie die δ -Werte. Es handelt sich jeweils um die Mittelwerte aller im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Standardmessungen sowie die jeweiligen zweifachen Standardabweichungen (2SD).....	128
Tabelle 6-6 Beste Präzisionen (2SE, jeweils ca. 110 Zyklen) für δ -Werte verschiedener Probenmaterialien, die mittels Flüssiganalysen und Laserablation-Massenspektrometrie erreicht werden konnten. Als Bezugsstandard wurde jeweils die <i>Sn-Stange</i> verwendet.....	132
Tabelle 6-7 Übersicht über mögliche isobare und polyatomare Interferenzen für die 10 stabilen Sn-Isotope sowie die für die <i>mass bias</i> Korrektur verwendeten Sb-Isotope...	133
Tabelle 8-1 Übersicht über die Zinnproben aus der Gießerei Kreiselmeyer.....	162
Tabelle 8-2 Zusammensetzungen der drei für die Gussexperimente verwendeten Legierungen nach DIN EN 1982 sowie die Werte der Analysenatteste von F.W. Hempel Legierungsmetall GmbH & Co. KG. Alle Angaben in %.....	166
Tabelle 8-3 Übersicht über alle Proben aus den Bronzegussexperimenten, die für Sn-Isotopenverhältnismessungen entnommen wurden.	171

III – Abkürzungsverzeichnis

BSE	Rückstreuielektronen (engl.: <i>back scattered electrons</i>)
CCD	<i>charge coupled device</i>
cps	<i>counts per second</i>
ED-RFA	energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EDV	elektronische Datenverarbeitung
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
fs	Femtosekunde
fs-LA-ICP-MC-MS	Femtosekunden- Laserablation-Induktiv gekoppeltes Plasma- Multikol- lektor Massenspektrometrie
kt	Kilotonnen
LA	Laserablation
LA-ICP-MS	Laserablation-induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie
NHM	Naturhistorisches Museum Wien
ns	Nanosekunde
ns-LA-ICP-QMS	Nanosekunden-Laserablation- induktiv gekoppeltes Plasma-Quadrupol Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: <i>revolutions per minute</i>)
SD	Standardabweichung (<i>standard deviation</i>)
SE	Standardfehler (<i>standard error</i>)
SE	Sekundärelektronen
SEI	Sekundärelektronenbild
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SPE	Festphasenextraktion (engl.: <i>solid phase extraction</i>)
WD	Arbeitsabstand (<i>working distance</i>)
WD-RFA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgenbeugung (<i>X-ray diffraction</i>)
YAG	Yttrium Aluminium Granat ($Y_3Al_5O_{12}$)
YLF	Yttrium Lithium Fluorid ($YLiF_4$)
μ -RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse

IV – Geräteliste

ICP-MCMS

Gerätebezeichnung	Finnigan NEPTUNE MC-ICP-MS (THERMO)
Massenfilter	Sektorfeld
Kollisionszelle	Hexapol
Detektor	Multikollektor, 9 Faraday-Detektoren
Probenezuführung	peristaltische Pumpe
Zerstäuber	Zyklon-Zerstäuber
Leistung	1400 Watt

fs-Laser

Modell	Eigenbau, basierend auf mehreren gekoppelten Systemen: Hurricane I (Spectra Physics, USA), Up-XP laser stage system (New Wave Research)
Laser	Ti-Saphir-Laser + Nd:YVO4 + Nd:YLF → 262 nm, Klasse 4

ICP-QMS

Gerätebezeichnung	Thermo X2 (Hersteller: Thermo Electron Corp.)
Massenfilter	Quadrupol
Kollisionszelle	Hexapol
Detektor	Elektronenmultiplier (diskrete Dynoden)
Probenezuführung	peristaltische Pumpe
Zerstäuber	Meinhard-Typ
Leistung	1200 Watt
Software	Qtegra

ns-Laser

Modell	UP-213-2078, 8X objective (Hersteller "New Wave")
Laser	Nd-YAG-Laser, 213 nm
Software	Laser Ablation Software MEO Vers. 1.5.3.3 von New Wave

Rasterelektronenmikroskop

Gerätebezeichnung	JEOL JSM-6610LV
Beschleunigungsspannung	0,3 – 40 kV
Auflösung	9 nm @ 15 kV
Abbildungsmodi	SEI (secondary electron image), BSE (backscattering electrons), X-Ray Mapping
Charakteristiken	Wolfram-Glühkathode
EDXS	XFlash Detector 410-M (SDD mit integriertem FET)
Software	REM: SEM Control User Interface Vers. 0.08, EDX: Esprit 1.9
Detektor	Sekundärelektronendetektor, Rückstreuelektronendetektor

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer

Gerätebezeichnung	Eagle μ -Probe II (EDAX, Vertrieb durch „Röntgenanalytik Messtechnik GmbH“)
Röntgenröhre	Rh-Röhre mit Beryllium-Fenster, Rhodium-Target
Beschleunigungsspannung	10–40 [keV]
Kathodenstrom	20–1000 μ A
Detektor	Si(Li)-Detektor
Software	Edax-Vision32, Vers. 3.999, Sys-Disk V3.38 FundParam-Version 35
Analysatoreinheit	Phoenix, EDI-1
Röntgenoptik	Polykapillare Fa. KeveX, Typ XOS 107 Länge [mm]: 80,2 Fokusabstand [mm]: 8,9 Durchmesser des Ausgangsquerschnittes [mm]: 4,6 (cover) Spotgröße: ca. 50 μ m bei 5,9 [keV]

Digitales Mikroskop

Gerätebezeichnung	Digitales Mikroskop VHX-600DSO (KEYENCE)
Auswerteeinheit	VHX high resolution
Objektive	1000-fach Objektiv (Vergrößerungen 100 – 1000-fach), mit Polarisationsfiltern, 50-fach Objektiv (Vergrößerungen 5 – 50-fach)

Röntgendiffraktometer

Gerätebezeichnung	Stadi-P Transmissionsdiffraktometer (STOE)
Monochromator	gebogener Ge(111)-Monochromator CuK α 1-Strahlung
Detektor	linearer PSD (position sensitive detector)
Auswertesoftware	WinXPOW

Schleif- und Poliermaschine

Gerätebezeichnung	AutoMet 250 TM (BUEHLER)
Schleif-/Polierscheiben	Europäische Körnungsgrößen FEPA (Europa): P180 (82,0 μ m), P320 (46,2 μ m), P600 (25,8 μ m) P1200 (15,3 μ m), P2500 (8,4 μ m), 1 μ m Diamantpolitur (BUEHLER)

Präzisionssäge

Gerätebezeichnung	IsoMet [®] 1000 Precision Saw (BUEHLER)
Sägeblatt	Diamantsägeblatt, series 30 HC CONC, No. 11-4239, Isomet Wafering Blade (BUEHLER)

Sputteranlage

Gerätebezeichnung	Cressington Sputter Coater, 108auto
Target	Au

Planetkugelmühle

Gerätebezeichnung
Mahlbesteck

Pulverisette 6 (FRITSCH)
Material ZrO₂

Muffelofen

Gerätebezeichnung
Temperaturbereich

Controler B 180 (NABERTHERM)
30-3000 °C

V – Chemikalienliste

Epoxydharz	EpoThin 2, Epoxy Resin, 20-3440-032, BUEHLER
Epoxydhärter	EpoThin 2, Epoxy Hardener, 20-3442-064, BUEHLER
Flusssäure	50 %, p. a. -plus, 30054, RIEDEL DE HAËN
Graphitpulver	Graphit, Pulver, 385031000, Lot: A0359548, ACROS ORGANICS
Holzkohle	handelsübliche Grillkohle
Kaliumcyanid	Kaliumcyanid, Analytical reagent grade, P/4600/50, Lot: 1377390, FISHER CHEMICAL
Quarz	Quarz zur Analyse, 1.07536.1000, MERCK
Reinzinn (hausinterner Isotopenstandard)	Sn 99,9 %, Dreikantenstange, 200 g, Feinhütte Halsbrücke, 317146, OPITEC
Salzsäure	Salzsäure, OPTIMA Grade, A466-250, Lot: 4214120, FISHER CHEMICAL
Salzsäure	Salzsäure, 34-37 %. TraceMetal Grade, A508-P1, Lot: 4115020, FISHER CHEMICAL
Salpetersäure	Salpetersäure 65 %, zur Analyse, EMSURE, ISO, 1.00456.2510, MERCK, subboiled im Institut
Sb-Standards (<i>mass bias</i> Korr.)	Antimony, 1000 µg/L, H ₂ O/ 0,6 / Tart. Acid/ Tr. HNO ₃ , PLSB7-2Y, Lot: 21-33SBY, SPEX CertiPrep. (<i>Sb SPEX</i>) Antimon Metallstandard-Lösung, 1000 mg/L in ca. 1 M Salzsäure, Für die AAS, J/8215/08, Lot: 1413397, FISHER CHEMICAL (<i>Sb Fisher</i>)
Sn-Standards (hausinterne Isotopenstandards)	Tin, 1000 µg/L, 1 % HNO ₃ / 1 % HF, CLSN2-2Y, Lot: CL8-02SNY, SPEX CertiPrep. (<i>SPEX 1</i>) Tin, 1000 µg/L, 20 % HCl, PLSN5-2Y, Lot: 20-168SNY, SPEX CertiPrep. (<i>SPEX 2</i>)
Standards	Te (1000 mg/L, 0.5 mol/L HNO ₃ , 1.19514.0100, CertiPUR, MERCK) Pd (1000 mg/L, 10 % HCl, PLPD-2Y, Lot No. 14-152PD, SPEX CertiPrep) Ag (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , CLAG-2Y, Lot No. CL4-55AG, SPEX CertiPrep) Cd (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , 2238.2, Lot No. Z31930, ROTH) Se (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , CLSE2-2Y, Lot No. CL4-92SE, SPEX CertiPrep) Al (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , CLAL2-2Y, Lot No. CL4-94AL, SPEX CertiPrep) Si (1000 mg/L, 0.5 mol/L NaOH, 1.70236.0500, CertiPUR, MERCK) Ti (1000 mg/L, H ₂ O 1.70243.0500, CertiPUR, MERCK) Cr (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , PLCR2-2Y, Lot No. 14-104CR, SPEX CertiPrep) Mn (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , CLMN2-2Y, Lot No. CL4-111MN, SPEX CertiPrep) Zr (1000 mg/L, 2 % HNO ₃ , PLZR2-2Y, Lot No. 14-68ZR, SPEX

	CertiPrep)
	W (1000 mg/L, H ₂ O, PLW0-2Y, Lot No. 14-107W, SPEX CertiPrep)
Zinndioxid	Zinn(IV)-oxid, SnO ₂ , General purpose grade, T/1670/48, Lot: 1367317, FISHER CHEMICAL
Zinnerz Konzentrat	Certified Reference Material BCR [®] -010, 765,9 g/kg Sn, Partikelgröße < 150 µm, überwiegend Kassiterit, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)










VI – Materialienliste









Graphittiegel	Graphitschmelztiegel Tongebunden, Ø 40 mm, H 45 mm, 51811, Brennofen-handel
HDPE-Gefäße	Weithalsflaschen mit Schraubverschluss, HDPE, 30 mL (215-2431) und 60 mL (215-3432), VWR
Pasteurpipetten	Einweg-Pasteurpipetten, LDPE, verschiedene Größen, CARL ROTH, VWR
Pipettenspitzen	Pipettenspitzen, Standard, gelb 2-20 µL (613-1051) und blau 200-1000 µL (613-1050), VWR (gereinigt im Institut: 1 Woche in 2 % HNO ₃ , mehrmals mit Reinstwasser gespült)
Probenütten	Druckverschlussbeutel, LDPE verschiedene Größen, VWR, PLANO
Probenbehälter	Polystyrol-Schachteln, klar, 190 x 37 x 12 mm, PLANO
Porzellantiegel	4 mL, Ø 25 mm, H 28 mm, außen glasiert, 459-0000, VWR
SPE-Säulen	2 mL PP-Säulen, gepackt mit 100-150 µm TRU-Resin, TR-C50-A, TRISKEM
Säulenverschlusskappen	für 2 mL Säulen, AC-131-C, TRISKEM
Schnappdeckelgläschen	Rollrandgläser mit Schnappdeckel, ca. 3 mL, ASSISTENT
Tücher	Saugfähige, weiche und fusselfreie Vliestücher, VWR
Zentrifugenröhrchen	Zentrifugenröhrchen metallfrei, PP, konisch, aus natürlichem HDPE, 15 mL, 525-0461, VWR












VII – Übersicht Kassiteritproben


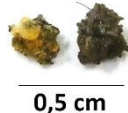









Tabelle 11-1 Übersicht über die für Analysen zur Verfügung gestellten Kassiteritproben. Alle Angaben bezüglich der Herkunft sowie die Beschreibung (sofern vorhanden) stammen von den Leihgebern. Kursiv gedruckt sind die Ergebnisse der XRD Pulverdiffraktogramme aufgeführt. Zirkoniumdioxid ist nicht mit angegeben, da es vom Mahlwerkzeug stammt. Weitere mögliche Minerale, die jedoch anhand der Diffraktogramme nicht eindeutig identifiziert werden konnten, sind in Klammern angegeben. Proben in denen kein Kassiterit identifiziert werden konnte sind rot markiert. Die Fotos wurden von für die jeweilige Probe repräsentativen Stücken an der Universität Hannover gemacht.












Die Proben wurden zur Verfügung gestellt von (Symbol nach der Inv. Nr.): ⁺ Dr. Ludwig H. Hildebrandt, [~] Ruhr Museum, [^] Dr. Wilfried Ließmann, ^{*} NHM Wien, [°] TU Freiberg












DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 1 Kass 1, 1	- ⁺	Deutschland	Ehrenfriedersdorf, Sauberg, Erzgebirge	Kassiterit-Körner mit weiteren Anhaftungen <i>Kassiterit</i>	
Sn 2 Kass 1, 2	RE 553.451.000 A 0003 [~]	Deutschland	Erzgebirge, Sachsen, Zinnwald	Kassiterit <i>Kassiterit</i>	
Sn 3 Kass 1, 3	RE 553.451.000 A 0011 [~]	Deutschland	Erzgebirge, Sachsen, Geyer (Einsturzpinge)	Kassiterit in Greisenzone <i>Quarz</i>	
Sn 4 Kass 1, 4	RE 553.451.000 A 0012 [~]	Deutschland	Sachsen, Vogtland, Schneckensteine, Grube Tannenberg	Kassiterit <i>Quarz, Kassiterit</i>	
Sn 5 Kass 1, 5	RE 549.514.710 A 0018 [~]	Deutschland/Tschechien	Erzgebirge, Zinnwald oder Cinovec	Kassiterit <i>Kassiterit</i>	
Sn 6 Kass 1, 6	RE 549.514.710 A 0007	England	Cornwall	Kassiterit (Zinnerz) als Seifenerz <i>Kassiterit</i>	
Sn 7 Kass 1, 7	RE 553.451.000 A 0018 [~]	England	Cornwall, Geevor Tin Mine	Kassiterit, 30 % Konzentrat <i>Kassiterit, (Quarz, Pyrit, Chalcopyrit)</i>	
Sn 8 Kass 1, 8	RE 553.451.000 A 0019 [~]	England	Cornwall, Noth Goonbarrow Pit	Kassiterit und Turmalin <i>Kassiterit</i>	
Sn 9 Kass 1, 9	RE 553.451.000 A 0020 [~]	England	Cornwall, Cligga Head Tin Mine	Kassiterit <i>Arsenopyrit,</i>	











DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 10 Kass 1, 10	RE 553.452.000 A 0001 ~	England	Cornwall	Kassiterit <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 11 Kass 1, 11	RE 549.514.710 A 0004 ~	Australien		Kassiterit [Zinnstein] aus Seifenlagerstätte <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 12 Kass 1, 12	RE 549.514.710 A 0009 ~	USA	South Dakota, Keystone	Kassiterit (Zinnstein) <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 13 Kass 1, 13	RE 549.514.710 A 0022 ~	Portugal	Distrikt Castelo Branco, Covilha, Panasquerira	Kassiterit mit Ankerit <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 14 Kass 1, 14	RE 553.451.000 A 0001 ~	Polen	Slask (Schlesien)	Kassiterit <i>Ferrocolumbit, (Hübnerit)</i>	 0,5 cm
Sn 15 Kass 1, 15	RE 553.451.000 A 0013 ~	Slowakei	Niedere Tatra, Gemerska Poloma, 15 km von Rožnava (deutsch: Rosenau)	Kassiterit <i>Kassiterit, Quarz</i>	 0,5 cm
Sn 16 Kass 1, 16	Min 793 ~	England	Cornwall, East Wheal Lovell	Cassiterit mit Fluorit in Glimmergreisen <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 17 Kass 1, 17	Min 788 ~	Deutschland	Westerzgebirge, Sauberg, Abbau 6408, 6. Sohle, Ehrenfriedersdorf	Körniger Cassiterit <i>Kassiterit, Quarz</i>	 0,5 cm
Sn 18 Kass 1, 18	Min 789 ~	Deutschland	Westerzgebirge, Sauberg, Abbau 6408, 6. Sohle, Ehrenfriedersdorf	Cassiterit in Zwittergang mit Gilbertit <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 19 Kass 1, 19	Min 1875 ~	Portugal	Südportugal, Neves- Corvo Mine	Dichter Cassiterit mit Chalkopyrit, (Sedex-Typ Erz) <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 20 Kass 1, 20	0292 ~	Südafrika	Rooiberg Mine, Transvaal	Derber grobkörniger Cassiterit <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm












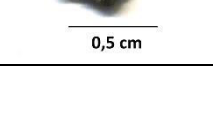
DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 21 Kass 1, 21	Min 1473	England	Cornwall, Marazion Beach Work, Penzance	Cassiterit, derb <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 22 Kass 2, 22	Dubletten *	Tschechien	Schlaggenwald [Böhmen]	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 23 Kass 2, 23	Dubletten *	Tschechien	Schlaggenwald [Böhmen]	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 24 Kass 2, 24	Dubletten *	Tschechien	Schlaggenwald [Böhmen]	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 25 Kass 2, 25	Dubletten *	Tschechien	Schönfeld, Schlaggenwald [Böhmen]		 0,5 cm
Sn 26 Kass 2, 26	Dubletten *	Tschechien	Zinnwald, Böhmen	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 27 Kass 2, 27	Dubletten *	Tschechien	Graupen, Böhmen		 0,5 cm
Sn 28 Kass 2, 28	Dubletten *	Tschechien	Graupen, Böhmen	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 29 Kass 2, 29	Dubletten *	Tschechien	Ober-Graupen, Böhmen	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 30 Kass 2, 30	Dubletten *	Tschechien	Abertham1), Böhmen	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 31 Kass 2, 31	Dubletten *	Tschechien	Hengstererben, Böhmen	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm













DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 32 Kass 2, 32	Dubletten *	Tschechien	Hengstererben, Böhmen	<i>Kassiterit</i>	
Sn 33 Kass 2, 33	Dubletten *	Deutschland	Altenburg [= Altenberg], Sachsen	<i>Kassiterit, Quarz</i>	
Sn 34 Kass 2, 34 Kass 3, 34	Dubletten *	Deutschland	Breitenbrunn, Sachsen	<i>Kassiterit, Sphalerit</i>	
Sn 35 Kass 2, 35	Dubletten *	Deutschland	Geyer, Sachsen	<i>Kassiterit</i>	
Sn 36 Kass 2, 36	Lagerstätten K 5243 *	Deutschland	Sauberg, Ehrenfriedersdorf, Sachsen	<i>Kassiterit</i>	
Sn 37 Kass 2, 37	Dubletten *	Deutschland	Sadisdorf, Sachsen	<i>Kassiterit, Quarz</i>	
Sn 38 Kass 2, 38	Dubletten *	Deutschland	Feldspatbruch, Spittal an der Drau, Kärnten	<i>(Ixiolit, Ferrocolumbit)</i>	
Sn 39 Kass 2, 39	Dubletten *	England	Condurrow Mine, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	
Sn 40 Kass 2, 40	Dubletten *	England	St. Huel Fortune, Cornwall	<i>Tennantit, (Quarz)</i>	
Sn 41 Kass 2, 41	Dubletten *	England	Pednandrea, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	
Sn 42 Kass 2, 42 Kass 3, 42	Dubletten *	England	St. Austell, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	





DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 43 Kass 2, 43 Kass 3, 43	Dubletten *	England	St. Austell, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	
Sn 44 Kass 2, 44 Kass 3, 44	Dubletten *	England	St. Austell, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	
Sn 45 Kass 2, 45	Dubletten *	England	St. Just, Cornwall	<i>Kassiterit</i>	
Sn 46 Kass 2, 46	Dubletten *	Spanien	Terrubias, Mina Nueva Banca, Prov. Salamanca	<i>Kassiterit</i>	
Sn 47 Kass 2, 47	N 9975 *	Portugal	Vallongo bei Oporto, Portugal (= Valongo, Porto district	<i>Kassiterit</i>	
Sn 48 Kass 2, 48	Dubletten *	Ruanda (Afrika)	Gatumba	<i>Kassiterit</i>	
Sn 49 Kass 2, 49	L 3578 *	Ruanda (Afrika)	Lutsiro	<i>Kassiterit</i>	
Sn 50 Kass 2, 50	Dubletten *	Namibia (Afrika)	Uis	<i>Kassiterit</i>	
Sn 51 Kass 2, 51	Lagerstätten keine Nr. *	Südafrika	Rooiberg mine, Rooiberg tin field, KwaZulu-Natal prov. (= heute offensichtlich Limpopo prov.)	<i>Kassiterit</i>	
Sn 52 Kass 2, 52	Dubletten *	Mexiko	Durango		
Sn 53 Kass 2, 53	Dubletten *	Mexiko	Durango	<i>Kassiterit</i>	

DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, <i>XRD</i>	Foto
Sn 54 Kass 2, 54	L 8302 *	Brasilien	Volta Grande, Nazareno bei São João del Rei pegmatite province, Minas Gerais		 0,5 cm
Sn 55 Kass 2, 55	L 3278*	Surinam	Fluß Marovijne	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 56 Kass 2, 56	Dubletten *	Australien	Mt. Wills, Gippsland, Victoria	<i>Kassiterit, Quarz</i>	 0,5 cm
Sn 57 Kass 2, 57	Dubletten *	Australien	New South Wales	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 58 Kass 2, 58	Lagerstätten A.d. 6579a *	Australien	New South Wales	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 59 Kass 2, 59	Dubletten *	Australien	Luttah mine (= Lottah), Tasmanien	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 60 Kass 2, 60	Dubletten *	Bolivien	Mina „San Luis“, Mte. Blanco, Quinza Cruz	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 61 Kass 2, 61	Lagerstätten keine Nr. *	Vietnam	Lam Dong	(„rough tin ore from river- bed“, also eine Zinnseife) <i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 62 Kass 2, 62 Kass 3, 62	Dubletten *	Indonesien	Bangka	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 63 Kass 2, 63 Kass 3, 63	Dubletten *	Indonesien	Bangka	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm
Sn 64 Kass 2, 64 Kass 3, 64	Dubletten *	Indonesien	Bangka	<i>Kassiterit</i>	 0,5 cm

DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, <i>XRD</i>	Foto
Sn 65 Kass 2, 65	Doubletten *	Bolivien	Altarani, Quinza Cruz	<i>Kassiterit</i>	
Sn 66 Kass 2, 66 Kass 3, 66	Doubletten *	Bolivien	Araca	<i>Kassiterit, Quarz</i>	
Sn 67 Kass 2, 67 Kass 3, 67	Doubletten *	Bolivien	Araca	<i>Kassiterit</i>	
Sn 68 Kass 2, 68 Kass 3, 68	Doubletten *	Bolivien	Araca	<i>Kassiterit</i>	
Sn 69 Kass 2, 69	Doubletten *	Bolivien	Clayanta Rio	<i>Kassiterit</i>	
Sn 70 Kass 2, 70	H 2485 *	Bolivien	Llallagua, Uncía, Potosí	<i>Kassiterit, Quarz</i>	
Sn 71 Kass 2, 71	H 2452 *	Bolivien	Barreno, Huanuni		
Sn 72 Kass 3, 72	N 70015 *	Frankreich	Beauvoir Quarry, Échassières, Ebreuil, Allier, Auvergne	<i>Kassiterit, Quarz</i>	
Sn 73 Kass 4, 73	*	Indonesien	Bangka	Kassiterit + Sulfiderz ?	
Sn 74 Kass 4, 74	*	Indonesien	Bangka		

DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, <i>XRD</i>	Foto
Sn 75 Kass 4, 75	*	Indonesien	Bangka		
Sn 76 Kass 4, 76	*	Indonesien	Bangka	Konzentrat 2	
Sn 77 Kass 4, 77	*	Indonesien	Bangka		
Sn 78 Kass 4, 78	*	Indonesien	Bangka		
Sn 79 Kass 4, 79	*	Indonesien	Bangka		
Sn 80 Kass 4, 80	*	Indonesien	Bangka		
Sn 81 Kass 4, 81	*	Indonesien	Bangka		
Sn 82 Kass 4, 82	*	Indonesien	Bangka		
Sn 83 Kass 4, 83	*	Indonesien	Bangka	Konzentrat 1	
Sn 84 Kass 5, 84	ED 5 °	Deutschland	Röhrenbohrerfeld, 0. Sohle, Gang 10, 1987		
Sn 85 Kass 5, 85	ED 8 °	Deutschland	Röhrenbohrerfeld, 5. Sohle, Gang 10, 1987		
Sn 86 Kass 5, 86	ED 21 °	Deutschland	Sauberg-Feld, 2- Sohle, Gang 17, 1987	Sic: vergreister Aplit	

DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, XRD	Foto
Sn 87 Kass 5, 87	ED 64 °	Deutschland	NW-Feld, 5. Sohle, Gang 5, 14.06.1989		
Sn 88 Kass 5, 88	ED 72 °	Deutschland	Röhrenborherfeld, 0. Sohle, Gang 3, 07.06.1989		
Sn 89 Kass 5, 89	ED 73 °	Deutschland	Westfeld, 2. Sohle, Gang 20, 16.06.1989		
Sn 90 Kass 5, 90	ED 75 °	Deutschland	Sauberg-Feld, 6. Sohle, Gang 13, 16.06.1989		
Sn 91 Kass 5, 91	ED 79 °	Deutschland	Röhrenbohrerfeld, 0. Sohle, Gang 7, 30.09.1989		
Sn 92 Kass 5, 92	ED 80 °	Deutschland	Röhrenbohrerfeld, 0. Sohle, Gang 10, 30.09.1989		
Sn 93 Kass 5, 93	ED 200 °	Deutschland	Sauberg-Feld, Teilsohle 5, Gang 7, 19.11.1991		
Sn 94 Kass 5, 94	Hä 2 °	Deutschland	+600 m Sohle, Qu 2, 105 m, 20.02.2991, Lagerstättenteil von Hämmerlein	Schiefererze	
Sn 95 Kass 5, 95	Hä 3 °	Deutschland	+600 m Sohle, Qu 2, 155 m, 20.02.1991, Lagerstättenteil von Hämmerlein	Schiefererze	
Sn 96 Kass 6, 96	1 °	England	Carnaquidden Mine, Carnaquidden, Madron, St Just District, Cornwall	Kassiterit	
Sn 97 Kass 6, 97	2 °	Australien	Fossilbrook, North Queensland	Zinnseife	
Sn 98 Kass 6, 98	3 °	USA	Custer Co., South Dakota	Zinnseife	

DB Nr. Schliff	Inv. Nr.	Herkunftsland	Lokalität	Beschreibung Leihgeber, <i>XRD</i>	Foto
Sn 99 Kass 6, 99	4 °	Indonesien	Jeboes-Distrikt, Bangka,	Zinnseife	 0,5 cm
Sn 100 Kass 6, 100	5 °	Australien	Herberton, Tablelands Region, Queensland	Zinnseife	 0,5 cm
Sn 101 Kass 6, 101	6 °	Bolivien	Grube Araca	Kassiterit	 0,5 cm
Sn 102 Kass 6, 102	7 °	USA	Black Hills, South Dakota	Zinnseife	 0,5 cm
Sn 103 Kass 6, 103	8 °	Tschechien	Horní Slavkov (Schlaggenwald), Karlový Vary Region, Bohemia (Böhmen)	Kassiterit	 0,5 cm
Sn 104 Kass 6, 104	9 °	Bolivien	Oruro	Kassiterit	 0,5 cm
Sn 105 Kass 6, 105	10 °	England	Botallack Mine, St Just, Cornwall	Kassiterit	 0,5 cm
Sn 106 Kass 6, 106	11 °	Bolivien	Grube Concordia bei Tupiza	Holzzinn	 0,5 cm
Sn 107 Kass 6, 107	12 °	Bolivien	Colquechaca	Holzzinn	 0,5 cm

VIII – Sn-Isotopenverhältnisse Kassiteritproben

Tabelle 11-2 Exemplarische Sn-Isotopenverhältnisse für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kassiteritproben. Weitere Informationen über die Erzproben können Tabelle 11-1 entnommen werden. Für alle Proben sind δ -Werte in Bezug auf die Reinzinnstange angegeben (in ‰ mit erweiterten Unsicherheiten 2SE).

DB Nr.	$\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$
Sn 1	-0,14	0,06	0,03	0,03	-0,09	0,06	-0,13	0,17
Sn 2	0,00	0,06	-0,01	0,03	-0,02	0,06	-0,03	0,18
Sn 4	-0,55	0,07	0,16	0,03	-0,30	0,06	-0,38	0,16
Sn 5	-0,42	0,06	0,12	0,03	-0,24	0,06	-0,27	0,17
Sn 6	-0,40	0,06	0,10	0,03	-0,24	0,06	-0,24	0,19
Sn 7	-0,19	0,06	0,06	0,03	-0,14	0,11	0,02	0,38
Sn 8	0,86	0,09	-0,27	0,04	0,45	0,11	0,49	0,33
Sn 10	0,08	0,07	-0,03	0,03	0,06	0,06	-0,05	0,21
Sn 11	-0,34	0,06	0,10	0,03	-0,21	0,07	-0,17	0,23
Sn 12	-1,01	0,09	0,31	0,04	-0,57	0,08	-0,58	0,22
Sn 13	0,32	0,08	-0,09	0,03	0,15	0,09	0,18	0,27
Sn 15	0,28	0,09	-0,09	0,04	0,22	0,13	0,20	0,43
Sn 16	0,60	0,07	-0,19	0,04	0,31	0,11	0,27	0,39
Sn 17	-0,45	0,07	0,11	0,03	-0,29	0,08	-0,21	0,27
Sn 18	-0,85	0,07	0,23	0,04	-0,54	0,08	-0,47	0,26
Sn 19	-0,18	0,07	0,05	0,04	-0,13	0,07	-0,12	0,22
Sn 20	0,79	0,08	-0,23	0,03	0,46	0,09	0,38	0,27
Sn 21	0,16	0,06	-0,06	0,03	0,09	0,07	0,03	0,23
Sn 22	-0,45	0,05	0,14	0,03	-0,24	0,05	-0,31	0,16
Sn 23	-0,22	0,07	0,07	0,03	-0,13	0,07	-0,13	0,23
Sn 24	0,25	0,06	-0,08	0,03	0,12	0,06	0,14	0,15
Sn 25	-0,59	0,06	0,18	0,03	-0,36	0,06	-0,36	0,19
Sn 26	-0,45	0,06	0,14	0,03	-0,30	0,07	-0,19	0,22
Sn 27	-1,09	0,08	0,34	0,04	-0,60	0,07	-0,68	0,24
Sn 28	0,30	0,06	-0,09	0,03	0,15	0,06	0,19	0,17
Sn 29	0,64	0,07	-0,19	0,03	0,37	0,06	0,32	0,16
Sn 30	-1,32	0,06	0,38	0,03	-0,77	0,06	-0,74	0,18
Sn 31	1,12	0,07	-0,32	0,03	0,62	0,08	0,58	0,25
Sn 32	-1,06	0,06	0,31	0,04	-0,59	0,07	-0,62	0,19
Sn 33	-0,25	0,07	0,08	0,03	-0,17	0,07	-0,16	0,20
Sn 35	-0,55	0,06	0,17	0,03	-0,31	0,06	-0,29	0,19
Sn 36	-0,62	0,08	0,18	0,03	-0,37	0,10	-0,32	0,34
Sn 37	-0,94	0,07	0,28	0,03	-0,58	0,07	-0,50	0,19
Sn 39	0,12	0,07	-0,04	0,03	0,03	0,07	0,07	0,19
Sn 41	-0,08	0,06	0,02	0,03	-0,08	0,07	-0,05	0,20
Sn 42	-1,17	0,07	0,35	0,03	-0,65	0,09	-0,73	0,30
Sn 43	-0,99	0,06	0,27	0,03	-0,58	0,07	-0,52	0,27
Sn 44	-2,12	0,06	0,62	0,04	-1,20	0,09	-1,18	0,32
Sn 45	-0,38	0,06	0,12	0,03	-0,24	0,07	-0,20	0,17
Sn 46	0,03	0,08	-0,01	0,04	-0,02	0,09	0,03	0,26
Sn 47	-0,63	0,06	0,19	0,03	-0,37	0,06	-0,28	0,17
Sn 48	0,88	0,07	-0,26	0,04	0,47	0,08	0,52	0,24
Sn 49	0,28	0,06	-0,08	0,03	0,12	0,07	0,19	0,24
Sn 50	-0,76	0,07	0,23	0,03	-0,45	0,08	-0,36	0,29
Sn 51	0,38	0,06	-0,11	0,03	0,19	0,06	0,25	0,16
Sn 52	-1,46	0,07	0,42	0,03	-0,86	0,07	-0,79	0,22
Sn 53	-1,94	0,06	0,56	0,03	-1,15	0,06	-1,01	0,19
Sn 54	-0,73	0,07	0,22	0,04	-0,43	0,07	-0,36	0,21
Sn 55	-0,47	0,07	0,16	0,04	-0,29	0,07	-0,17	0,23
Sn 56	-0,57	0,06	0,18	0,03	-0,33	0,06	-0,32	0,18
Sn 57	-0,31	0,06	0,08	0,04	-0,19	0,09	-0,18	0,30

DB Nr.	$\delta^{124}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{122}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$	$\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	$\pm 2\text{SE}$
Sn 58	-0,94	0,09	0,28	0,04	-0,54	0,08	-0,45	0,21
Sn 59	0,52	0,08	-0,18	0,03	0,26	0,10	0,31	0,31
Sn 60	-1,02	0,06	0,30	0,03	-0,60	0,07	-0,57	0,21
Sn 61	0,15	0,06	-0,04	0,03	0,09	0,07	0,15	0,22
Sn 62	0,46	0,06	-0,15	0,03	0,26	0,06	0,23	0,16
Sn 63	-0,27	0,08	0,05	0,04	-0,16	0,09	-0,10	0,24
Sn 64	0,71	0,08	-0,19	0,04	0,36	0,06	0,36	0,18
Sn 65	-0,04	0,07	0,02	0,03	-0,04	0,09	0,01	0,33
Sn 66	-0,69	0,08	0,21	0,04	-0,40	0,07	-0,39	0,20
Sn 67	0,45	0,07	-0,15	0,03	0,24	0,07	0,29	0,23
Sn 68	1,05	0,07	-0,28	0,04	0,55	0,07	0,45	0,21
Sn 69	-0,02	0,07	0,04	0,04	-0,02	0,08	-0,07	0,20
Sn 70	-0,10	0,07	0,04	0,04	-0,07	0,09	-0,09	0,34
Sn 71	-0,24	0,06	0,06	0,03	-0,16	0,09	-0,04	0,35
Sn 72	-0,67	0,06	0,21	0,03	-0,39	0,06	-0,42	0,18

IX – Lebenslauf

Name: Jana Marie Schulze, M. Sc.

Geboren: 05.07.1989 in Düren/ NRW

Nationalität: Deutsch

Schulabschluss: 28.06.2008 Abitur

Akademischer und beruflicher Werdegang

- seit 11/2017 Sachverständige für Gerichtschemie, Landeskriminalamt Brandenburg, Abteilung Kriminaltechnisches Institut
- 10/2014-01/2018 Promotion zum Dr. rer. nat., Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, AK Analytik
- 07/2015-10/2017 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, AK Analytik
- 2014 Abschluss interdisziplinäre Masterarbeit „Beiträge zur Provenienzzanalytik an archäologischen Objekten aus dem Nahen Osten mittels Isotopenverhältnismessungen“ mit 1,0; Gesamtnote 1,2
- 2012-2014 Zeitweise hilfswissenschaftliche Tätigkeit im Bereich Archäometrie, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, AK Analytik,
- 2013 Hilfswissenschaftliche Betreuung des Praktikums Qualitative und Quantitative Analytik (Saalbetreuung und Geräteversuch Ionenchromatographie), Leibniz Universität Hannover
- 2012-2014 Masterstudium Analytik, Leibniz Universität Hannover
- 2012 Abschluss interdisziplinäre Bachelorarbeit „Charakterisierung mittelalterlicher Glasperlen ungeklärter Provenienz“ mit 1,0
- 2008-2012 Bachelorstudium Chemie, Leibniz Universität Hannover

Praktika

- 2011 dreiwöchige Grabungsteilnahme bei der Sommergrabung des Biblisch Archäologischen Instituts (BAI) und des Deutschen Evangelischen Instituts (DEI) auf dem Tall Zirā'a in Jordanien
- 2010 zweiwöchige Grabungsteilnahme bei der Sommergrabung des Biblisch Archäologischen Instituts (BAI) und des Deutschen Evangelischen Instituts (DEI) auf dem Tall Zirā'a in Jordanien

Auszeichnungen und erhaltene Förderungen

- 01/2015-07/2015 Exposé-Stipendium, Graduiertenakademie Hannover, zur Promotionsvorbereitung
- 16.03.2013 „Preis des Präsidiums“ zur Prämierung hervorragender studentischer Leistungen im Wintersemester 2012/13 durch die Leibniz Universität Hannover, Auszeichnung der Bachelorarbeit
- 28.06.2008 GDCh-Preis für die jahrgangsbeste Abiturientin/den jahrgangsbesten Abiturienten im Fach Chemie an der Tellkampfschule-Europaschule Hannover

Publikationen und Tagungsbeiträge

Peer Reviewed Articles

- Schulze, M.; Ziegerick, M.; Horn, I.; Weyer, S.; Vogt, C.: **Determination of tin isotope ratios in cassiterite by femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B, Volume 130, 2017, S. 26-34, doi: 10.1016/j.sab.2017.02.002

Weitere Publikationen

- Lehmann, R.; Schulze, M.: **Archäometrische Forschungen zur Herkunftsbestimmung der Metallfunde im Rahmen des Gadara Region Projects**, Die Arbeiten des Jahres 2014, Tall Zira'a, Jordanien, e-Forschungsberichte des Deutschen Archäologischen Instituts, e-DAI-F 2015-2, ISSN 2198-7734.
- Schulze, M.; Lehmann, R.; Vieweger, D.; Loeben, C. E.; Vogt, C.: **Provenienzanalytik an archäologischen Objekten aus dem Nahen Osten mittels Bleisotopenverhältnismessungen (fs-LA-ICP-MC-MS)**, Tagungsband Archäometrie und Denkmalpflege 2015, Mainz 2015, METALLA, Sonderheft 7, Bochum 2015, Seite 219-221, ISSN 0947-6229.
- Schulze, M.; Lehmann, R.: **Alte und neue Analyseverfahren an den Bronzen des Museum August Kestner und was sie uns verraten**, In: M. Fitzenreiter, Ch. E. Loeben, D. Raue und U. Wallenstein (Hrsg.), Gegossene Götter, Metallhandwerk und Massenproduktion im alten Ägypten, Rahden/Westf.: VML, 2014, S. 133-154. ISBN: 978-3-86757-456-3.
- Schulze, M.; Lehmann, R.; Vogt, C.: **Tall Zirā'a - Archaeometry**, In: Kenkel, F.; Vieweger, D. (Hrsg.) With trowel and hightech – German archaeological projects in Jordan, Broschüre zur Posterausstellung der Deutschen Wochen 2014 im Jordan Museum in Amman, 13, Berlin, 2014.
- Schulze, M.; Lehmann, R.; Vogt, C.; Vieweger, D.: **Charakterisierung mittelalterlicher Glasperlen aus dem Heiligen Land**, Tagungsband Archäometrie und Denkmalpflege 2013, Weimar 2013, METALLA, Sonderheft 6, Bochum 2013, Seite 294-296, ISSN 0947-6229.

Poster

- Schulze, M.; Ziegerick, M.; Horn, I.; Vogt, C.: **Möglichkeiten und Grenzen der Laserablation (fs-LA-ICP-MC-MS) zur Bestimmung von Sn-Isotopenverhältnissen für die Provenienzanalytik**, Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege 2016, Göttingen 2016
- Schulze, M.; Lehmann, R.; Vieweger, D.; Loeben, C. E.; Vogt, C.: **Provenienzanalytik an archäologischen Objekten aus dem Nahen Osten mittels Bleisotopenverhältnismessungen (fs-LA-ICP-MC-MS)**, Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Mainz 2015 und ANAKON, Graz 2015

Lehmann, R.; Schulze, M.; Kaiser, A.; Vieweger, D.; Vogt, C.: **Archäometrische Forschungen in Jordanien – Was Keramik, Glas und vor allem Metall über die lokale Siedlungsgeschichte verraten können**, Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Mainz 2015

Schulze, M.: **Tall Zirā'a – Archaeometry of glass beads**, Posterausstellung im Jordan Museum im Rahmen der Deutschen Wochen in Amman, Jordanien, Mai 2014

Schulze, M.; Lehmann, R.; Vogt, C.; Vieweger, D.: **Charakterisierung mittelalterlicher Glasperlen aus dem Heiligen Land**, Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege, Weimar 2013

Vorträge

Schulze, M.; Horn, I.; Vogt, C.: **Application of femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (fs-LA-ICP-MC-MS) for tin isotope ratio analyses in cassiterite**: European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, St. Anton, Österreich, 2017

Schulze, M.; Lehmann, R.; Vogt, C.: **Herkunftsbestimmung an historischen Glasperlenfunden**, ICP-OES-Anwendertreffen, Hannover, 2013