

Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz, Timo Wolff

Zerstörungsfreie Analyse von Metallartefakten. Eine Fallstudie

Zusammenfassung

Die naturwissenschaftliche Analyse historischer Materialien ermöglicht die Beantwortung kulturhistorischer Fragestellungen, die mit kunsthistorischen oder archäologischen Ansätzen allein nicht zu leisten sind. In dieser Studie wurden sechs römische Münzen mit unterschiedlich stark ausgeprägten Korrosionsschichten an unbehandelten und polierten Stellen mit vier zerstörungsfreien analytischen Methoden untersucht: Hoch- und Niederenergie Protonen Induzierter Röntgenemission (HE-/NE-PIXE), synchrotronbasierte Röntgenfluoreszenzanalyse (Sy-RFA) und Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) mit einem mobilen Gerät. Aufgrund von Unterschieden in den Messbedingungen und dem Einfluss der Patina-Schichten auf diese ergaben sich nur für wenige Elemente Übereinstimmungen in den quantitativen Daten. Zur Validierung zukünftiger Messkampagnen mit verschiedenen Methoden sind daher Vergleichstudien unerlässlich.

Keywords: Zerstörungsfreie Prüfung; protoneninduzierte Röntgenemission; Röntgenfluoreszenzanalyse

Investigations of physical properties and chemical composition of ancient materials generate important data for answering culture-historical questions that cannot be solved by art historical and archaeological methods alone. This contribution reports on the analysis of six Roman coins, with different degrees of corrosion layers in parts that were not handled or polished, using four non-destructive methods: low-energy particle-induced X-ray emission (PIXE, 2 MeV), high-energy PIXE (68 MeV), μ -X-ray fluorescence (XRF) spectrometry with a portable device and synchrotron-radiation induced XRF. Because of differences in the conditions needed for measurement and the influence of the layers of patina on these measurements, there were few elements where the quantitative data were in agreement. Thus

comparative analyses are essential to validate future measurement projects using different methods.

Keywords: Non-destructive testing; particle-induced X-ray emission; X-ray fluorescence analysis

Die Autor/innen danken Achim Berger (BAM), Wolf Görner (BAM), Heinrich Riesemeier (BAM) und Jörg Opitz-Coutureau (HZB) für ihre Anregungen und Diskussionen. Josef Riederer (chem. Rathgen-Forschungslabor, Berlin) stellte uns die römischen Münzen und die zugehörigen AAS-Daten zur Verfügung.

1 Einführung

Die naturwissenschaftliche Analytik von historischen Metallobjekten ist in vielen Fällen Bestandteil geisteswissenschaftlicher Forschung geworden. Metallobjekte bewahren Spuren von der Umwandlung des Erzes in ein Metall durch Verhüttung über die Herstellung von Gebrauchs- oder Kulturgut bis hin zur Alterung und Korrosion des Metalls zu charakteristischen Oxidationsprodukten. Erst die Analyse des Materials erlaubt die Beantwortung vieler kulturhistorischer Fragestellungen, die mit kunsthistorischen oder archäologischen Ansätzen allein nicht zu leisten sind. Eine dieser Methoden ist die Archäometallurgie, die sich aufgrund ihrer Geschichte der Verlinkung von mikrostrukturellen Eigenschaften von Metallobjekten mit deren Herstellung und deren physikochemischen Eigenschaften widmet. Sie bietet hiermit den naturwissenschaftlich-methodischen Ansatz zur Charakterisierung historischer Metallartefakte. Die analytischen Werkzeuge und Methoden der Archäometallurgie ermöglichen es, eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen zu bekommen über:

- die elementare Zusammensetzung der Metalle;
- primäre und sekundäre Mikrostrukturen der Metalle;
- den Gehalt von Resten nicht umgewandelter Erze;
- die Art der Oberflächenbehandlungen;
- und den Erhaltungszustand der Objekte.

Je nach Fragestellung ist das geeignete analytische Werkzeug heranzuziehen. Helfen die naturwissenschaftlich-analytischen Ergebnisse jedoch wirklich dabei, den Herstellungsprozess nachzuvollziehen, zu verstehen, wie der Handwerker das Objekt gefertigt hat?

Die Vorzüge, die eine bestimmte naturwissenschaftliche Methodik zur Untersuchung von Objekten als geeignet erscheinen lassen, können folgendermaßen zusam-

mengefasst werden: Zunächst ist die einfache Handhabbarkeit des ausgewählten Analyseverfahrens ein entscheidender Vorteil. Darüber hinaus sollte die Untersuchung in einem vertretbaren finanziellen und personellen Aufwand stattfinden. Die Messungen sollten einen umfassenden Einblick in die metallurgischen Eigenschaften und den Erhaltungszustand des Objektes ermöglichen. Das Messinstrument sollte flexibel, möglicherweise mobil, sowie anpassungsfähig an die jeweilige Messaufgabe sein. Schlussendlich erfolgt die Interpretation der naturwissenschaftlichen Analysen auf der Grundlage einer breiten materialwissenschaftlichen Kenntnis (Vergleichs- und Referenzmessungen, Datenbanken, experimentelle Archäologie), d.h. es handelt sich nicht um eine Einzeluntersuchung, deren Erkenntnisgewinn aufwendig validiert werden müsste.

Die Naturwissenschaftlerin oder der Naturwissenschaftler ist jedoch oftmals mit ganz anderen Fragen konfrontiert:

- Was ist eine geeignete, repräsentative Probe, die ein Objekt hinreichend charakterisiert?
- Wenn der Fall eintritt, dass eine Untersuchung nur an einer Stelle, unter Umständen sogar nur zerstörungsfrei ohne Probenentnahme möglich ist, wie repräsentativ ist das Ergebnis für das Gesamtobjekt?
- Ist eine zerstörungsfreie Analyse ohne ein Entfernen der Patina überhaupt möglich?
- Ist die Korrosion eventuell zu stark, als dass überhaupt noch eine Aussage zur ursprünglichen elementaren Zusammensetzung möglich wäre?
- War ein Metallobjekt im Laufe seiner Geschichte einer hohen Temperatur ausgesetzt, inwieweit sind Spuren seiner Bearbeitung dann noch sichtbar und inwieweit verändern sich weitere physikalische Eigenschaften wie die mechanische Stabilität oder die Korrosionsanfälligkeit?

Anhand einer Vergleichsstudie zur Erarbeitung vermeintlicher Vor- und Nachteile verschiedener analytischer Methoden sollen diese Fragen diskutiert werden. Bei dieser Vergleichsstudie handelt es sich um die Untersuchung von antiken Münzen (Abb. 1) mit unterschiedlichen röntgenanalytischen Methoden. Die Objekte wurden mit sogenannten Niedrigenergie-PIXE (NE-PIXE, Particle-Induced X-Ray Spectrometry, 2 MeV), Hochenergie-PIXE (HE-PIXE, 68 MeV), Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) mit einem transportablen Spektrometer sowie synchrotronbasierter Röntgenfluoreszenzanalyse (Sy-RFA) untersucht, um die elementare Zusammensetzung der Proben zu charakterisieren.

Diese Ergebnisse werden Ergebnissen, die aus Messungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) gewonnen wurden, gegenübergestellt. Die Untersuchungen mittels AAS erforderten allerdings eine Probenentnahme (Abb. 1).



Abb. 1 Sechs römische, antike Münzen aus der Sammlung Josef Riederer, Oberammergau.

2 Experimente

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)¹ und die teilchen-induzierte Röntgenemission (PIXE)² haben heute einen wichtigen Platz bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut eingenommen, da die Objekte in der Regel zerstörungsfrei, das heißt ohne Probenahme und ohne Schädigung untersucht werden können.³ Unterschiedliche chemische Elemente können simultan und schnell analysiert werden. Die mögliche Analysentiefe bei der Verwendung von Röntgen- und Teilchenstrahlen in normaler Atmosphäre hängt allerdings stark von der Zusammensetzung des Objekts und der Energie der emittierten Röntgenstrahlung des gesuchten Elements ab. Letztere ist elementspezifisch und eine Funktion der Anordnung der Elektronenbahnen und der Ordnungszahl des Elementes. Grenzen werden der RFA bei der Detektion von leichten Elementen ($Z < 18$) unter Atmosphärendruck durch die Schwächung der Röntgenstrahlen in der Luft gesetzt. Üblicherweise wird die Röntgenfluoreszenzanalyse daher im Vakuum durchge-

1 Guerra 1998; Mantler und Schreiner 2000; Neelmeijer u. a. 2000; Hahn 2010.

2 Denker und Maier 2000; Denker und Blaich 2002; Reiche, Berger u. a. 2002; Reiche, Britzke u. a. 2005; Kanngießer u. a. 2007.

3 Janssens u. a. 2000.

führt. Dies ist bei der Untersuchung von Kunst- und Kulturgut nur bedingt möglich, da die Arbeit im Vakuum oft eine Probenentnahme erfordert.

Als Röntgenfluoreszenz wird ein atomarer Prozess bezeichnet, bei dem ein angeregtes Atom unter Abgabe von Strahlung wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Die Anregung des Atoms erfolgt durch Röntgenstrahlung. Als Quelle dieser Strahlung können Röntgenröhren, radioaktive Strahler oder Bremsstrahlung eines Synchrotrons dienen. Beim Röntgenfluoreszenzprozess wechselwirkt die anregende Röntgenstrahlung mit der Elektronenhülle des Atoms. Es wird bevorzugt ein kernnahes Elektron aus der Elektronenhülle des Atoms herausgeschlagen (die jeweiligen Elektronenhüllen werden aufsteigend mit den Buchstaben K, L, M bezeichnet). Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau der Elektronenhülle aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen beiden Energieniveaus wird bei diesem Prozess in Form eines Röntgenquants abgestrahlt. Da für jedes Element nur ganz spezifische Energieübergänge möglich sind, kann aus der Energieverteilung der abgestrahlten Röntgenfluoreszenzstrahlung das angeregte Element identifiziert werden.

In der Röntgenfluoreszenzspektroskopie wird mit einem geeigneten Detektionssystem die Energieverteilung der Röntgenfluoreszenzstrahlung in Form eines Energiespektrums sichtbar gemacht. Neben der qualitativen Elementanalyse ist auch eine quantitative Analyse möglich, da die Signalintensität Rückschlüsse auf die vorhandene Atomanzahl eines Elements erlaubt. Bei der RFA ist die Schwächung der Anregungs- und der Fluoreszenzstrahlung durch die untersuchte Probe der Grund dafür, dass nur oberflächennahe Bereiche analysiert werden können. Typische Werte liegen bei Metallen im Bereich bis zu einigen $10\ \mu\text{m}$.

Durch die neue Technologien für die Herstellung von Röntgendetektoren und -quellen, die mit einer deutlichen Verringerung von deren Volumina einherging, ist es heutzutage möglich, auch mobile Röntgenfluoreszenzspektrometer zu konstruieren, mit denen vor Ort in den Sammlungen und Museen Untersuchungen durchgeführt werden können. Spezielle Röntgenoptiken sorgen zudem für eine Fokussierung des Anregungsstrahls, so dass auch hochauflösende Messungen möglich sind. Das Spülen des Bereiches zwischen Probe und Detektor mit Helium oder das Messen in einer Heliumkammer reduziert die Absorption an Luft, so dass eine Detektion der leichten Elemente bis hin zu Natrium ohne eine Probenentnahme möglich ist.

Im Gegensatz zur RFA werden bei der PIXE die charakteristischen Röntgenstrahlen der Elemente im untersuchten Objekt nicht durch Röntgenstrahlung, sondern durch Protonen angeregt. Die Nachweistiefe bei Verwendung von Protonen mit einer Energie von $3\ \text{MeV}$ beträgt typischerweise ca. $34\ \mu\text{m}$ in Kupfer und $53\ \mu\text{m}$ in Zinn. Auch die Bestrahlung von Material mit geladenen Teilchen führt dazu, dass Elektronen aus den inneren Schalen der Atome im untersuchten Gegenstand herausgeschlagen werden

und in der Folge Röntgenstrahlung, deren Energie charakteristisch für das aussendende Atom ist, abgestrahlt wird. In der archäometrischen Praxis werden auch hier die Grenzen durch die Schwächung der emittierten Röntgenstrahlung in Luft bei der Ordnungszahl von Silizium ($Z=14$) gesetzt. Die große Reichweite der Protonen in Luft (18 mm bei 1 MeV und 111 mm bei 3 MeV) und die geringe Absorption der höherenergetischen Röntgenstrahlung erlauben archäometrische Untersuchungen ohne Vakuum.

Die maximale Analysentiefe bei Protonenenergien von 1 bis 3 MeV ist auch bei leichten Elementen (zum Beispiel: Kohlenstoff, Kalzium, Metalloxiden) auf weniger als 0,1 mm beschränkt. Das hat zur Folge, dass die zu untersuchenden Objekte keine Oberflächen- und/oder Korrosionsschichten haben dürfen. Liegen solche Schichten vor, müssen Protonenstrahlen mit höherer Energie verwendet werden. Höhere Protonenenergien bedeuten zum einen eine höhere Reichweite; zum anderen ist der Wirkungsquerschnitt (entspricht der Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung der Protonen mit den Elektronen der Atomhülle) für die Anregung der K-Linien schwerer Elemente groß genug, so dass diese über die K-Linien statt der L-Linien nachgewiesen werden können: Der Wirkungsquerschnitt für die Anregung schwerer Elemente ist bei einer Protonenenergie von 68 MeV 1000 mal größer als bei 3 MeV.⁴ Da die K-Linien deutlich weniger Absorption erfahren als die niederenergetischen L-Linien, sind durch den Einsatz hoher Protonenenergien größere Analysetiefen erreichbar.⁵ Nachfolgend werden zunächst die unterschiedlichen Messaufbauten näher erläutert.

2.1 Niedrigenergie-PIXE (NE-PIXE)

Für die Niedrigenergie-PIXE wurde das entsprechende Strahlrohr des 2 MV Tandembeschleunigers des Ionenstrahlanalytiklabors der BAM genutzt. Ein 2 MeV Protonenstrahl mit einem Durchmesser von 0,5 mm, begrenzt durch eine Kohlenstoffblende, verlässt das Hochvakuum durch eine 12,7 μm dicke Kaptonfolie[®]. Durch den Energieverlust der Protonen im Kupfer beträgt die Eindringtiefe ca. 18 μm in Kupfer (Abb. 2).⁶

Die Untersuchungsgegenstände verblieben in normaler Atmosphäre und wurden etwa 10 mm vor dem Austrittsfenster positioniert. Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung wird mit einem Halbleiterdetektor (Si(Li)) in einem Winkel von 135° relativ zur Anregungsstrahlung in einem Abstand von etwa 30 mm detektiert. Zur Probenpositionierung wird ein He-Ne-Laser verwendet. Die Messzeiten betragen bei diesem Versuchsaufbau zwischen 3 und 5 Minuten. Die Auswertung der Daten erfolgt mit der Software GUPIX-III⁷.

4 Paul und Sacher 1989.

5 Pineda und Peisach 1991.

6 Ziegler 2004.

7 Campbell 2000.



Abb. 2 Messaufbau der Niedrigenergie-PIXE (NE-PIXE).

2.2 Hochenergie-PIXE (HE-PIXE)

Die Protonenenergien des IonenstrahlLABs variieren generell von 30 MeV bis 72 MeV. Als Anregungsenergie wurden für die hier untersuchten Objekte aus Gründen der technischen Einfachheit 68 MeV gewählt. Für die PIXE-Messungen wird die Intensität des Protonenstrahls, der auch für andere Messungen und Verfahren zur Verfügung steht, auf einem Leuchtquarz in der gewünschten Größe fokussiert. Der Strahlfleck kann zwischen 0,5 mm und 25 mm Durchmesser variiert werden, für die Messungen wurden 2-3 mm verwendet.

Die Proben stehen auf einem xy-Tisch mit einer Positionierpräzision von 0,1 mm, die Positionierung erfolgt mit Hilfe zweier Laserkreuze (Abb. 3). Um die Zählrate des Detektors nicht zu groß werden zu lassen, werden üblicherweise Stromstärken zwischen 0,1 pA und 1 pA eingesetzt. Der Protonenstrahl verlässt das Vakuum der Strahlführung durch eine 80 μm dünne Kaptonfolie, so dass die zu untersuchenden Gegenstände in normaler Atmosphäre bleiben können.⁸ Die Reichweite von 68 MeV Protonen in Kupfer beträgt 7 mm.

Zwei Detektoren messen die durch die Protonen erzeugte Röntgenstrahlung unter einem Winkel von 135° bezogen auf die Anregungsstrahlung: Ein 30 mm² großer HPGe Detektor (High-Purity Germanium) mit einer Energieauflösung von 180 eV bei 5,9 keV misst die K-Linien der schweren Elemente und eventuell auftretende γ -Strahlung aus Kernreaktionen. Ein 12,5 mm² Halbleiterdetektor, Si(Li), mit einer Auflösung von 155 eV bei 5,9 keV misst die L-Linien der schweren und die K-Linien der leichten Elemente. Typische Messzeiten sind 200 Sekunden. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software GUPIX-II⁹.

⁸ Denker, Bohne u. a. 2005.

⁹ Campbell 1995; Denker, Opitz-Coutureau u. a. 2004.

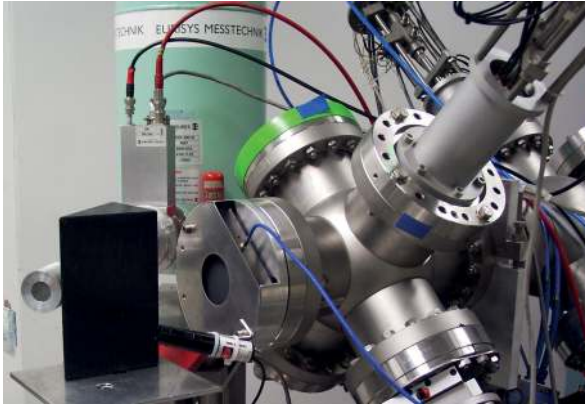


Abb. 3 Messaufbau der Hochenergie-PIXE (HE-PIXE) im Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH.

2.3 Mobile Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA)

Die Analyse erfolgte mit dem mobilen MikroTAX®-Gerät der Firma Bruker AXS. Die Anregungsröhre (Molybdäntarget, 50 kV, 0,6 mA) und der Detektor (Xflash™ detector) befinden sich in einem Messkopf, der bis zu einem Abstand von 0,5 cm an die Oberfläche des Objektes herangebracht wird. Mit Hilfe einer Polykapillarlinse wird der Anregungsstrahl auf eine Größe von 70 μm im Durchmesser fokussiert (Abb. 4).

Auch dieses Gerät ist so konzipiert, dass an Luft gemessen werden kann. Durch die Verwendung eines thermoelektrisch gekühlten Silizium-Driftkammer-Detektors (XFlash™) entfällt die Notwendigkeit einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff, die sonst bei Halbleiterdetektoren erforderlich ist.¹⁰ Mit Hilfe einer xyz-Schrittmotoreinheit kann dieser Messkopf an eine beliebige Stelle positioniert werden. Zur exakten Positionierung des Messflecks markiert eine Leuchtdiode die Stellung des Anregungsstrahls. Eine CCD-Kamera überwacht die Positionierung.

Die quantitative Auswertung erfolgt mit einem Fundamentalparameteransatz unter Berücksichtigung der Elam-Datenbank.¹¹ Für eine Charakterisierung des Anregungsspektrums wird eine umfassende Kalibrierung verwendet, welche die Transmission der Röntgenstrahlung durch die Röntgenlinse berücksichtigt.

2.4 Synchrotronbasierte Röntgenfluoreszenzanalyse (Sy-RFA)

Röntgenstrahlung, die als Bremsstrahlung eines Synchrotrons geliefert wird, bietet einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Röntgenquellen. Es wird eine große Anzahl

10 Bronk u. a. 2001.

11 Elam, Ravel und Siber 2002.

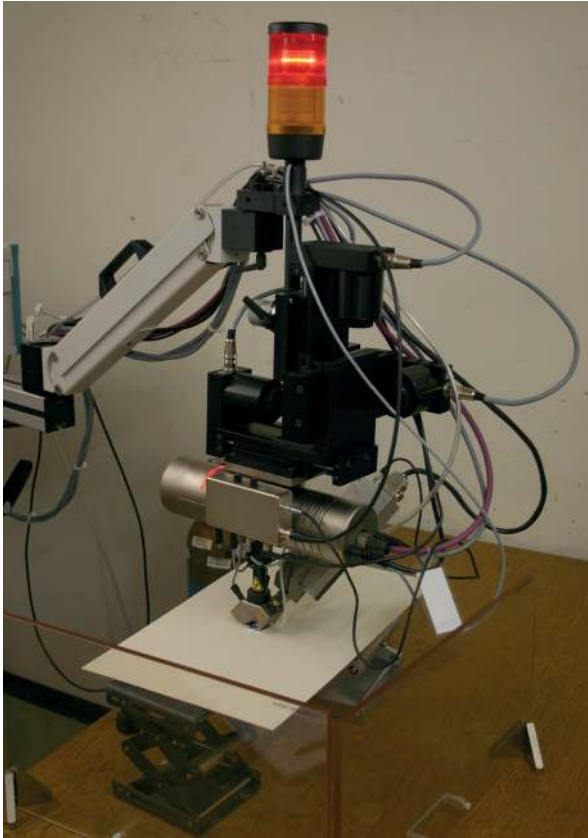


Abb. 4 Messaufbau der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA).

von Röntgenquanten pro Fläche, Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs für die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung zur Verfügung gestellt. Die Quanten schwingen zudem nur in einer Ebene, was letztendlich in einem geringeren Streuuntergrund bei den Messungen und damit kleineren Nachweisgrenzen resultiert

Die RFA-Untersuchungen wurden an der *BAMline* am Elektronenspeicherring BESY II durchgeführt¹². Die hochenergetische Röntgenstrahlung (Photonenenergie: 4 - 100 keV) wird im Speicherring mit einem sogenannten Wellenlängenschieber erzeugt. Für die Messungen wurde mit einem nachgeschalteten Monochromator das einstrahlende Röntgenlicht auf eine Energie von 40 keV monochromatisiert. Durch ein Schlitzsystem können Strahlfleckgrößen von $80 \times 15 \text{ mm}^2$ bis $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ eingestellt werden (Abb. 5).¹³

12 Riesemeier u. a. 2005.

13 Müller u. a. 2001; Görner u. a. 2006.



Abb. 5 Messaufbau der synchrotronbasierten Röntgenfluoreszenzanalyse (Sy-RFA).

Die Proben werden in einem Winkel von 45° relativ zur einfallenden Primärstrahlung montiert und verbleiben unter Luftatmosphäre. Ein „Long-Range-Mikroskop und ein Videosystem dienen zur detaillierten Auswahl der Messpunkte. Die von der Probe emittierte Röntgenfluoreszenzstrahlung wurde mit einem Halbleiterdetektor Si(Li) mit einer nominellen Energieauflösung von 130 eV bei 5,9 keV energiedispersiv detektiert. Die Messzeit beträgt 200 Sekunden pro Messpunkt. Die Quantifizierung erfolgte in diesem Fall mit Referenzmaterialien, könnte aber auch standardprobenfrei erfolgen.“¹⁴

3 Fallbeispiel

3.1 Antike Münzen

Nach der vergleichenden Analyse anhand von Referenzmaterialien wurden sechs antike römische Münzen¹⁵ untersucht. Es handelt sich um fünf Messingobjekte und eine Bronzemünze, die unterschiedliche Korrosionsschichten beziehungsweise Patina aufweisen. Die Objekte wurden für die Untersuchungen präpariert, so dass grundsätzlich drei verschiedene Messstellen jeweils an einer Münze untersucht wurden:

- eine Stelle, an der die Patina komplett durch Polierung abgetragen wurde, so dass das reine Bulkmetall analysiert werden konnte;
- eine Stelle, an der durch Behandlung mittels Glasfaserbürste die Patina teilweise entfernt wurde;
- eine unveränderte, korrodierte Oberfläche.

¹⁴ Radtke, Vincze und Görner 2010.

¹⁵ Riederer 2001.

3.2 Ergebnisse

Aufgrund unterschiedlicher Nachweisgrenzen der verschiedenen Methoden ergeben sich bereits Unterschiede in der qualitativen Analyse. Elemente mit einer kleineren Ordnungszahl als 26 ($Z < 26$) konnten nur mit der NE-PIXE und der Mikro-RFA bestimmt werden. Das Element Nickel wurde nur mittels Sy-RFA analysiert, die Elemente Arsen und Antimon nur mit der HE-PIXE und der Mikro-RFA. Die Nachweisgrenzen für Zinn und Blei liegen bei der NE-PIXE höher als bei den anderen Verfahren, daher wurden diese beiden Elemente mittels NE-PIXE nur in der Münze bestimmt, in der Zinn und Blei höhere Gehalte als 1 % aufweisen.

Zunächst wurden drei der genannten Verfahren anhand zertifizierter Referenzmaterialien miteinander verglichen. Es handelt sich um die Hochenergie-, die Niedrigenergie-PIXE und die Mikro-RFA. Die synchrotronbasierte RFA fällt hier heraus, da die Referenzmaterialien für die Quantifizierung selbst benutzt werden.

Abb. 6 zeigt die relative Abweichung – normiert und deshalb nur positiv – der quantitativen Konzentrationen als Funktion der zertifizierten Elementgehalte. Zunächst ist kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den unterschiedlichen Methoden sichtbar. Allerdings ist eine starke Korrelation zwischen den Elementgehalten und den assoziierten Unsicherheiten sichtbar: Es wird deutlich, dass die Abweichungen mit geringer werdenden Elementgehalten größer werden. Für Elementgehalte höher als 1 % sinken die prozentualen Abweichungen unter 25 % (mit Ausnahme der NE-PIXE). Für Konzentrationen größer als 10 % sinken die Abweichungen unter 5 % (wieder mit Ausnahme der NE-PIXE). Im Konzentrationsbereich unterhalb von 1 % steigen die Abweichungen von den zertifizierten Elementgehalten stark an; Elemente mit Konzentrationen unterhalb von 0,1 % konnten nur mit der HE-PIXE und der Mikro-RFA detektiert werden.

Abb. 7 fasst exemplarisch die Ergebnisse der vier unterschiedlichen Analysemethoden an einer Münze (Dupondius Nero) zusammen. Bei der Quantifizierung der Resultate wurde die Probe nicht als Mehrschichtensystem aufgefasst, sondern als homogene, ‚dicke‘ Schicht betrachtet und die Korrosionsschicht als eigenständige Schicht vernachlässigt.

Zunächst wird deutlich, dass das Vorhandensein der Korrosionsschicht einen deutlichen Einfluss auf die Messergebnisse bei der Untersuchung mittels NE-PIXE hat. Der Effekt ist bei den anderen analytischen Verfahren ebenfalls sichtbar, aber deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Erklärung ist durch die geringe Informationstiefe der NE-PIXE gegeben: Die Eindringtiefe der Protonen beträgt zwar 18 μm für reines Kupfer. Diese Schichttiefe im Metall erreichen sie aber gar nicht erst, da sie schon in der darüber liegenden Korrosionsschicht absorbiert werden. Die Ergebnisse der NE-PIXE an der korrodierten Probe geben somit die Zusammensetzung der Patina an; neben den Elementen aus dem Münzmetall, das heißt Kupfer und Zink, wurden Elemente wie Silizium, Phos-

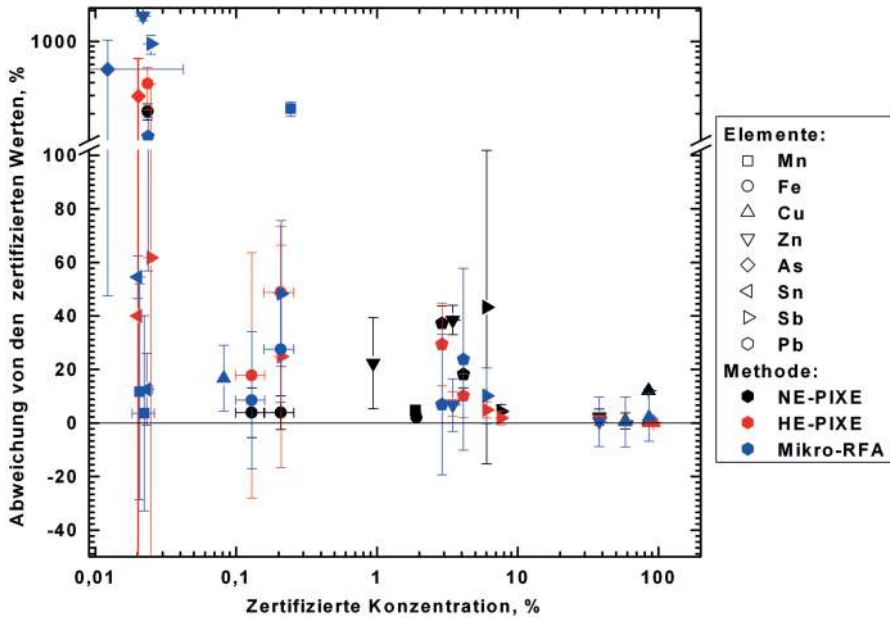


Abb. 6 Abweichung der mittels NE-PIXE, HE-PIXE und Mikro-RFA bestimmten Konzentrationen als Funktion von zertifizierten Elementgehalten.

phor, Kalzium und Eisen nachgewiesen. Letztere sind Kontaminationen aufgrund der Wechselwirkung des Bodens mit der Münzoberfläche.

Die Informationstiefe der drei anderen Methoden ist durch die Absorption der Röntgenphotonen auf ihrem Weg aus der Probe bestimmt. Die Selbstabsorption von Kupfer führt zu einer Abschwächung der Intensität der Cu-K-Fluoreszenz um den Faktor $1/e$ nach $21,6 \mu\text{m}$. Die Korrosionsschicht scheint dünner zu sein, demzufolge repräsentieren diese Ergebnisse eher die Zusammensetzung der Legierungsmetalle, dies gilt sowohl für die unbehandelten (korrodierten) Proben, als auch für die Proben, die teilweise poliert wurden. Dennoch sind auch diese Messungen von der Präsenz der Korrosionsschicht beeinflusst: Die Messungen auf den unbehandelten Proben geben ein höheres Cu/Zn-Verhältnis an, als die auf den polierten Proben (Tab. 1). Die Anreicherung von Kupfer gegenüber Zink in der Korrosionsschicht wird durch die NE-PIXE-Daten bestätigt. Dieser sogenannte Dezinkifizierungseffekt bei der Korrosion von Messing ist gut bekannt und beschrieben.¹⁶

Abb. 8 fasst die Ergebnisse aller Messungen an den sechs Münzen zusammen. Die Münze „Sesterz des Gordian“ wurde nicht mit der Sy-RFA analysiert. Die Elementge-

16 Campanella u. a. 2009.

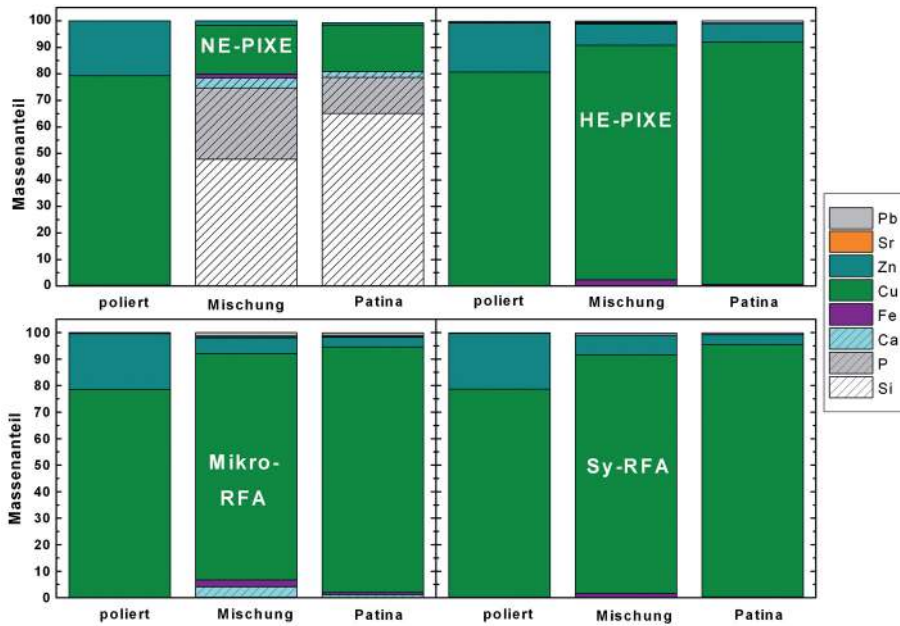


Abb. 7 Elementkonzentrationen einer Messingmünze (Dupondius Nero), die mittels NE-PIXE, HE-PIXE, Mikro-RFA und Sy-RFA untersucht wurde. Die Untersuchung erfolgte jeweils an drei unterschiedlichen Messstellen: 1) poliert, 2) Teilabnahme der Korrosionsschicht (= Mischung) und 3) unbehandelt (= Patina).

	NE-PIXE	HE-PIXE	Mikro-RFA	Sy-RFA
poliert	$3,80 \pm 0,05$	$4,40 \pm 0,07$	$3,7 \pm 0,7$	$3,74 \pm 0,50$
Mischung	$11,7 \pm 0,5$	$11,10 \pm 0,35$	$14,4 \pm 2,6$	$12,4 \pm 1,5$
unbehandelt	$21,5 \pm 1,4$	$13,1 \pm 0,4$	$25,2 \pm 4,6$	$26,5 \pm 3,1$

Tab. 1 Cu/Zn-Verhältnisse von unterschiedlichen Messpunkten (poliert, Korrosionsschicht/Mischung und unbehandelt/Patina) einer Messingmünze (Dupondius Nero). Der korrespondierende AAS-Wert ist $(4,3 \pm 0,3)$.

halte aus der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) werden hierbei als Referenzdaten zugrunde gelegt.

Für die AAS sind für den Sesterz des Gordian keine Zinnanteile angegeben, auch wenn die hierfür angegebene Nachweisgrenze von 0,25 %, unter der bei NE-PIXE, HE-PIXE und Mikro-RFA (jeweils 1 %) liegt. Die prozentualen Abweichungen der vier röntgenanalytischen Verfahren von den mittels AAS gewonnenen Daten sind als Funktion der AAS-Daten aufgetragen. Die Ähnlichkeiten zu Abbildung 2 sind offensichtlich: wie-

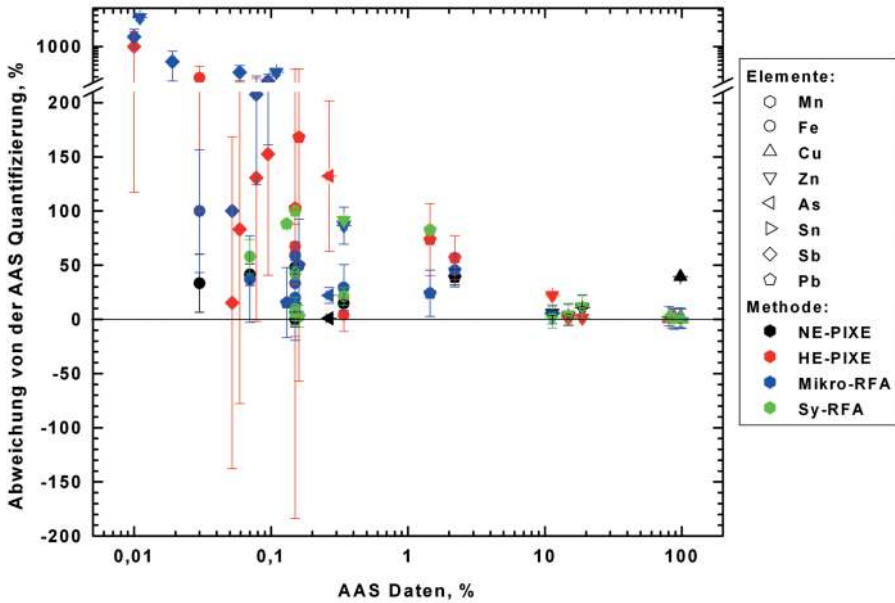


Abb. 8 Auftragung der prozentualen Abweichungen der mittels NE-PIXE, HE-PIXE, Mikro-RFA und Sy-RFA gewonnen Konzentrationen als Funktion von den mittels AAS gewonnenen Daten.

der ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Abweichung und dem Elementgehalt sichtbar. Allerdings sind hier die Abweichungen größer als im Falle der zertifizierten Referenzmaterialien; dies ist möglicherweise auf eine unregelmäßigere Probenoberfläche und auf Probeninhomogenitäten zurückzuführen. Im Folgenden werden nun die Elemente Eisen, Blei und Kupfer separat betrachtet.

Abb. 9 zeigt die Abweichungen der ermittelten Kupferkonzentrationen als Funktion der AAS-Ergebnisse, hierbei wird im Gegensatz zu den vorherigen Vergleichen nun zwischen positiven und negativen Abweichungen unterschieden. Für höhere Kupferkonzentrationen liegen die durchschnittlichen Abweichungen unter 3 %. Eine Ausnahme ergibt sich bei der NE-PIXE-Messung; diese ist möglicherweise auf eine Messung an einer Stelle mit unvollständig entfernter Korrosionsschicht zurückzuführen.

Abb. 10 zeigt die Abweichungen der ermittelten Eisenkonzentrationen als Funktion der AAS-Ergebnisse. Insbesondere im Konzentrationsbereich unterhalb von 0,1 % sind hohe Abweichungen deutlich. Bemerkenswert ist, dass die vier röntgenanalytischen Verfahren in diesem Konzentrationsbereich allesamt höhere Konzentrationen als die AAS liefern. Insbesondere die HE-PIXE liefert Eisenkonzentrationen, die deutlich über den anderen Messergebnissen liegen.

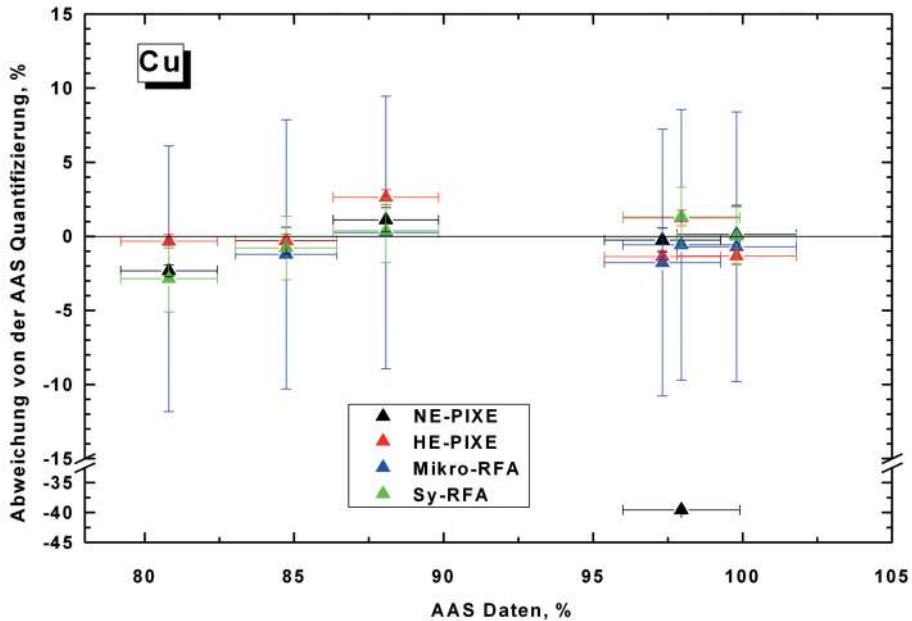


Abb. 9 Relative Abweichungen der ermittelten Kupferkonzentrationen als Funktion der AAS-Daten.

Abb. 11 zeigt die Ergebnisse der Blei-Analysen. Mit der NE-PIXE konnte Blei nur in einer Münze (Sesterz des Gordian) detektiert werden, da die Nachweisgrenze bei $500 \mu\text{g/g}$ liegt. Im Konzentrationsbereich zwischen $0,1$ bis $0,2$ % liegen die Untersuchungsergebnisse sehr weit auseinander, ein Hinweis auf die große Messunsicherheit. Im Bereich oberhalb von größer als 1 % liefern alle Methoden ähnliche Messergebnisse, allerdings geringer als die AAS-Messungen. Möglicherweise ist dies auf ein falsches AAS-Ergebnis zurückzuführen.

4 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Verfahren verdeutlichen, wie schwierig es ist, mit zerstörungsfreien Methoden Metallartefakte quantitativ zu untersuchen. Sind Korrosionsschichten vorhanden – und das ist bei archäologischen Metallobjekten praktisch ausnahmslos der Fall – sind die Ergebnisse mit einer hohen Messunsicherheit behaftet. Je nach Analysentiefe der ausgewählten Methode beeinflusst die Zusammensetzung der Korrosionsschicht die Quantifizierung (Tab. 2). Darüber hinaus spielen natürliche Pro-

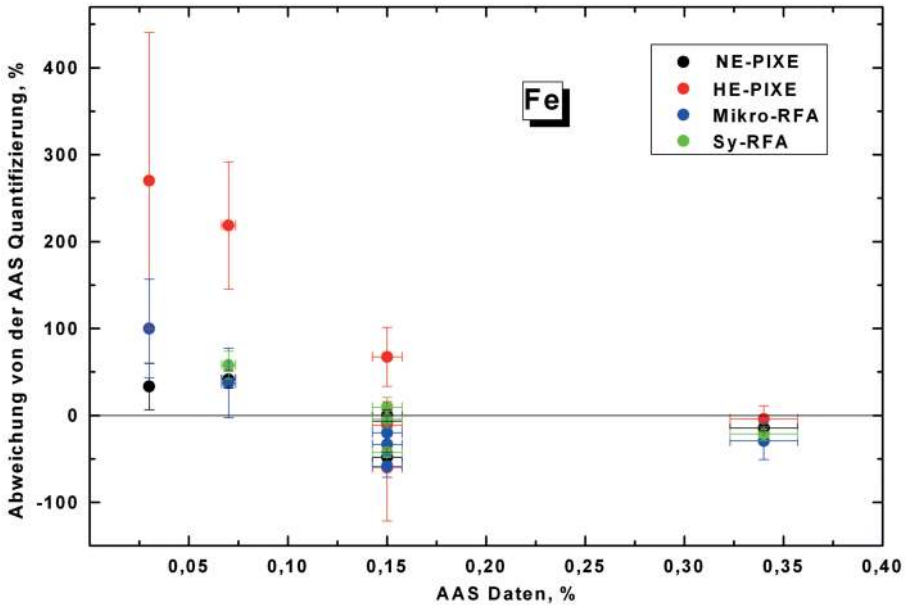


Abb. 10 Relative Abweichungen der ermittelten Eisenkonzentrationen als Funktion der AAS-Daten.

Methode	Spotgröße	Max. Eindringtiefe (in Cu)	Max. Analysetiefe
NE-PIXE	ca. 20 mm ²	~ 0,02 mm (2 MeV)	~ 0,02 mm (Cu)
HE-PIXE	ca. 7 mm ²	~ 7 mm (68 MeV)	~ 1,2 mm (Pb)
Mikro-RFA	ca. 0,0038 mm ²	~ 0,022 mm (50 kV)	~ 0,022 mm (Cu)
Sy-RFA	0,2 mm ²	~ 0,12 mm (40 kV)	~ 0,06 mm (Sn)

Tab. 2 Unterschiedliche Messparameter der vier röntgenographischen Verfahren.

beninhomogenitäten eine entscheidende Rolle, deren Einfluss sich bei geringer werdender Messfleckgröße nachteilig auswirken kann.

Die NE-PIXE ist von den betrachteten Verfahren, wie sie hier durchgeführt wurden, die einzige Methode, die es aufgrund der geringen Informationstiefe erlaubt, die Zusammensetzung der Korrosionsschicht eindeutig zu bestimmen. In Kombination mit einem der drei anderen Verfahren bietet sich hier die Möglichkeit, zunächst die Korrosionsschicht zu untersuchen und diese Erkenntnisse bei der Quantifizierung des Bulkmetalls mit einzubeziehen.

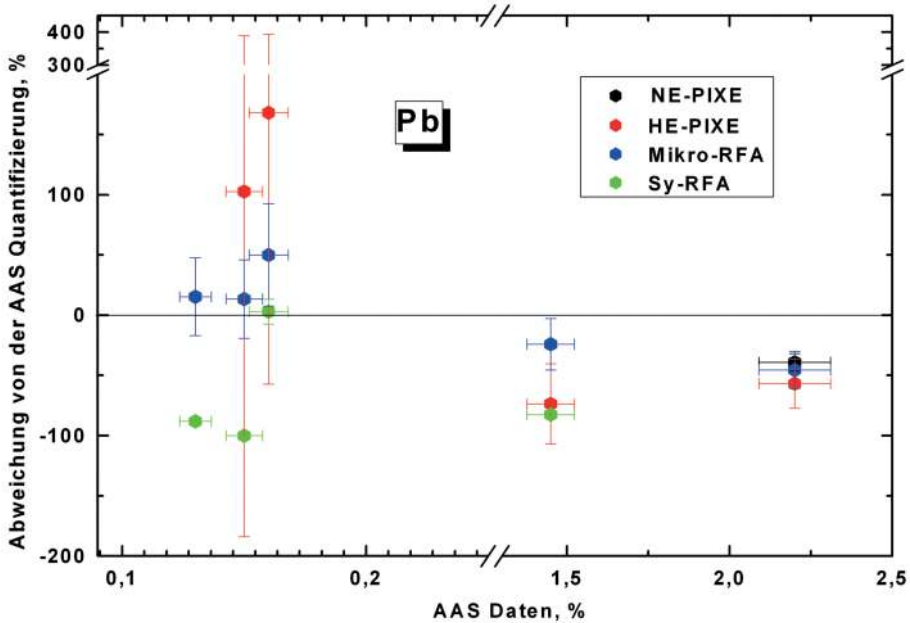


Abb. 11 Relative Abweichungen der ermittelten Bleikonzentrationen als Funktion der AAS-Daten.

Generell resultiert aus dem Fallbeispiel die Erkenntnis, dass eine kritische Diskussion der Analyseergebnisse unumgänglich ist. Die Auswahl der Methode beeinflusst selbstverständlich das Messergebnis, damit sind die Ergebnisse nicht unbedingt universell oder mit Datenbanken vergleichbar, die mit anderen Messmethoden gewonnen wurden.

Allgemein wird jedoch vorgeschlagen, dass naturwissenschaftliche Analysen generell als Bestandteil der kulturhistorischen Untersuchung von archäologischen Objekten durchzuführen sind. Sie stellen einen Mehrwert an Wissen über archäologische Quellen dar und ermöglichen daher einen neuen Erkenntnisgewinn über die Verbreitung und die Transformation von Wissen.

Bibliographie

Bronk u. a. 2001

Heike Bronk, Stefan Röhrs, Aniouar Bjeoumikhov, Norbert Langhoff, Jürgen Schmalz, Rainer Wedell, Hans Eberhard Gorny, Alexander Herold und Ulrich Waldschläger. „ArtTAX-a New Mobile Spectrometer for Energy-Dispersive Micro X-ray Fluorescence Spectrometry on Art and Archaeological Objects“. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 371.3 (2001), 307–316.

Campanella u. a. 2009

Luigi Campanella, Olimpia Colacicchi Alessandri, Marco Ferretti und Susanne H. Plattner. „The Effect of Tin on Dezincification of Archaeological Copper Alloys“. *Corrosion Science* 51.9 (2009), 2183–2191.

Campbell 1995

John L. Campbell. „The Guelph-PIXE Software Package-II“. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 95 (1995), 407–421.

Campbell 2000

John L. Campbell. „The Guelph PIXE Software Package III: Alternative Proton Database“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 170.1–2 (2000), 193–204.

Denker und Blaich 2002

Andrea Denker und Markus C. Blaich. „PIXE Analysis of Middle Age Objects Using 68 MeV Protons“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 189.1–4 (2002), 315–319.

Denker, Bohne u. a. 2005

Andrea Denker, Wolfgang Bohne, John L. Campbell, Peter Heide, Theo Hopman, John A. Maxwell, Jörg Opitz-Coutureau, Jaane Rauschenberg, Jörg Röhrich und Eric Strub. „High-Energy PIXE Using Very Energetic Protons: Quantitative Analysis and Cross-Sections“. *X-Ray Spectrometry* 219 (2005), 130–135.

Denker und Maier 2000

Andrea Denker und Karl Hugo Maier. „Investigation of Objects d'Art by PIXE with 68 MeV Protons“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 161 (2000), 704–708.

Denker, Opitz-Coutureau u. a. 2004

Andrea Denker, Jörg Opitz-Coutureau, John L. Campbell, John A. Maxwell und Theo Hopman. „High-Energy PIXE: Quantitative Analysis“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 219 (2004), 130–135.

Elam, Ravel und Siber 2002

William Timothy Elam, Bruce D. Ravel und John R. Siber. „A New Atomic Database for X-ray Spectroscopic Calculations“. *Radiation Physics and Chemistry* 63.2 (2002), 121–128.

Görner u. a. 2006

Wolf Görner, Maik Eichelbaum, Ralf Matschat, Klaus Rademann, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Heinrich Riesemeier. „Non-Destructive Investigation of Composition, Chemical Properties and Structure of Materials by Synchrotron Radiation“. *Insight* 48.9 (2006), 540–544.

Guerra 1998

Maria Filomena Guerra. „Analysis of Archaeological Metals. The Place of XRF and PIXE in the Determination of Technology and Provenance“. *X-Ray Spectrometry* 27.2 (1998), 73–80.

Hahn 2010

Oliver Hahn. „Analyses of Iron Gall and Carbon Inks by Means of X-ray Fluorescence Analysis: A Non-Destructive Approach in the Field of Archaeometry and Conservation Science“. *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 31.1 (2010), 41–64.

Janssens u. a. 2000

Koen Janssens, Guido Vittiglio, Ine Deraedt, A. Aerts, Bart Vekemans, Laszlo Vincze, F. Wei, I. Deryck, Olivier Schalm, Freddy Adams, Anders Rindby, Arndt Knöchel, Alexandre Simionovici und Anatoly Snigirev. „Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archeometry“. *X-Ray Spectrometry* 29 (2000), 73–91.

Kanngießer u. a. 2007

Birgit Kanngießer, Andreas-Germanos Karydas, Roman Schütz, Dimosthenis Sokaras, Ina Reiche, Stefan Röhrs, Laurent Pichon und Joseph Salomon. „3D Micro-PIXE at Atmospheric Pressure: A New Tool for the Investigation of Art and Archaeological Objects“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 264.2 (2007), 383–388.

Mantler und Schreiner 2000

Michael Mantler und Manfred Schreiner. „X-ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology“. *X-Ray Spectrometry* 29.1 (2000), 1–17.

Müller u. a. 2001

Bernd R. Müller, Wolf Görner, Manfred P. Hentschel, Heinrich Riesemeier, Michael Krumrey, Gerhard Ulm, Wolfgang Dieter, Ulrich Klein und Ronald Frahm. „BAMline“ – the First Hard X-ray Beamline at BESSY II“. *Nucl. Instr. and Meth. A* 467–468 (2001), 703–706.

Neelmeijer u. a. 2000

Christian Neelmeijer, Isabelle Brissaud, Thomas Calligaro, Guy Demortier Aimo Hautojärvi, Max Mäder, Lucien Martinot, Manfred Schreiner, Timo Tuurnala und Georges Weber. „Paintings, a Challenge for XRF and PIXE Analysis“. *X-Ray Spectrometry* 29 (2000), 101–110.

Paul und Sacher 1989

Helmut Paul und Josef Sacher. „Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-shell Ionization by Protons“. *Data & Nucl. Data Tables* 42 (1989), 105–156.

Pineda und Peisach 1991

Carlos Pineda und Max Peisach. „Prompt Analysis of Rare Earths by High-Energy PIXE“. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 151.2 (1991), 387–396.

Radtke, Vincze und Görner 2010

Martin Radtke, Laszlo Vincze und Wolf Görner. „Quantification of Energy Dispersive SRXRF for the Certification of Reference Materials at BAMline“. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25.5 (2010), 631–634.

Reiche, Berger u. a. 2002

Ina Reiche, Achim Berger, Wolf Görner, Hélène Guicharnaud, Silke Merchel, Martin Radtke, Josef Riederer, Heinrich Riesemeier, Michael Roth, Alexandre Duval und Bevers Holm. „Non-Destructive Investigations of Dürer's Silver Point Drawings by PIXE and SR-XRF“. In *Art 2002 – 7th International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, 2–6 June 2002, Antwerp, Belgium. Hrsg. von R. van Grieken et al. Antwerp: University of Antwerp, 2002, 1–8.

Reiche, Britzke u. a. 2005

Ina Reiche, Ralf Britzke, Gregor Bukalis, Uwe Reinholz, Hans Peter Weise und Raffael D. Gadebusch. „An External PIXE Study: Mughal Painting Pigments“. *X-Ray Spectrometry* 34.1 (2005), 42–45.

Riederer 2001

Josef Riederer. „Die Berliner Datenbank von Metallanalysen kunstgeschichtlicher Objekte III. Römische Objekte“. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 18 (2001), 139–259.

Riesemeier u. a. 2005

Heinrich Riesemeier, Klaus Ecker, Wolf Görner, Bernd R. Müller, Martin Radtke und Michael Krumrey. „Layout and First XRF Applications of the BAMline at BESSY II“. *X-Ray Spectrometry* 34.2 (2005), 160–163.

Ziegler 2004

James F. Ziegler. „SRIM-2003“. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* 34.2 (2004), 160–163.

Abbildungs- und Tabellennachweis

ABBILDUNGEN: 1 Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB). 2 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. 3 Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (HZB). 4 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. 5 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. 6 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 7 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 8 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke

Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 9 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 10 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 11 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. **TABELLEN:** 1 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff. 2 Oliver Hahn, Andrea Denker, Silke Merchel, Martin Radtke, Uwe Reinholz und Timo Wolff.

OLIVER HAHN

Oliver Hahn studierte Chemie und Kunstgeschichte an der Universität zu Köln, Promotion in Physikalischer Chemie 1996. Habilitation im Bereich der Umweltchemie mit dem Thema „Zerstörungsfreie Charakterisierung von schwarzen Schreib- und Zeichenmaterialien“ 2011. Seit 2007 ist er Leiter der Arbeitsgruppe *Kunst- und Kulturgutanalyse* – nun Fachbereich gleichen Namens – in der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Prof. Dr. Oliver Hahn
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
12200 Berlin, Deutschland
E-Mail: oliver.hahn@bam.de

ANDREA DENKER

Andrea Denker studierte Physik an der Universität Stuttgart, Promotion 1994. 1997 Aufbau des Hochenergie-PIXE Messplatzes für archäometrische Messungen am Hahn-Meitner-Institut. Seit 2007 ist sie Leiterin der Abteilung *Protonentherapie* am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH (ehemals Hahn-Meitner-Institut).

Dr. Andrea Denker
Helmholtz-Zentrum Berlin für
Materialien und Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1
14109 Berlin, Deutschland
E-Mail: denker@helmholtz-berlin.de

SILKE MERCHEL

Silke Merchel studierte Chemie an der Universität zu Köln, Promotion 1998. Forschungsinteressen: Analyse langlebiger kosmogener Radionuklide, Isolierung und Identifikation interstellarer Materie, Nutzung ionisierender Strahlung für die analytische Chemie und Ressourcenanalytik. Neben zahlreichen Forschungsaufenthalten arbeitete sie am MPI für Chemie in Mainz, der BAM in Berlin und dem CNRS-Institut CEREGE in Aix-en-Provence. Seit 2008 ist sie am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) wissenschaftlich tätig.

Dr. Silke Merchel
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
01328 Dresden, Deutschland
E-Mail: s.merchel@hzdr.de

MARTIN RADTKE

Martin Radtke studierte Physik an der Universität Hamburg, Promotion 2000 am HASYLAB in Hamburg. Seit 2000 an der BAMline der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY II zuständig für Röntgenfluoreszenzmessungen.

Dr. Martin Radtke
BAM Bundesanstalt für Material-
forschung und -prüfung
12200 Berlin, Deutschland
E-Mail: martin.radtke@bam.de

UWE REINHOLZ

Uwe Reinholz studierte Physik an der Technischen Universität Dresden, Promotion 2007. Er arbeitet als Wissenschaftler im Bereich *Strukturanalytik* der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung an der BAMline am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung BESSY II. Forschungsschwerpunkte sind Anwendungen der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalytik, der Röntgenabsorptionsspektrometrie und der röntgenfluoreszenz-basierten Bildgebung.

Dr. Uwe Reinholz
BAM Bundesanstalt für Material-
forschung und -prüfung
12200 Berlin, Deutschland
E-Mail: uwe.reinholz@bam.de

TIMO WOLFF

Timo Wolff studierte Physik an der Technischen Universität Berlin, Promotion 2009. Im Rahmen seiner Promotion an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und der TU Berlin entwickelte er eine Fundamentalparameter basierte Quantifizierung für die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse. Nach Post-Doc Aufenthalten an der BAM und der TU Berlin arbeitet er seit Mai 2012 als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma Bruker Nano GmbH, Berlin.

Dr. Timo Wolff
Bruker Nano GmbH
Am Studio 2D
12489 Berlin, Deutschland
E-Mail: timo.wolff@bruker.com