

ARCHÄOMETALLURGISCHE UND FEINSCHMIEDETECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN MITTELS RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE AN FUNDOBJEKTEN AUS DEM GRÄBERFELD MANNERSDORF AM LEITHAGEBIRGE, NÖ

Birgit Bühler
Matthias Kucera¹



Abb. 1: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil I: Lichtmikroskopisches Detail, x8 (B. Bühler,VIAS).

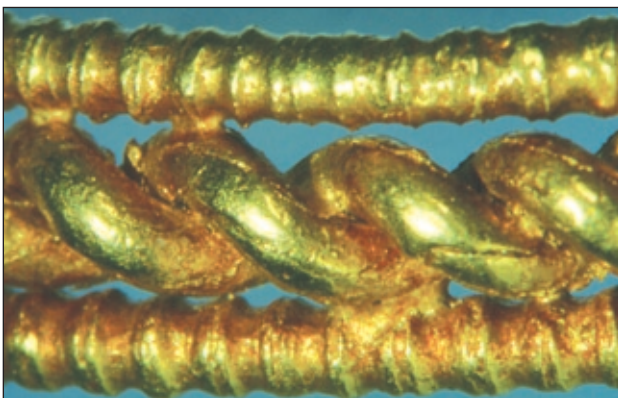


Abb. 2: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: Lichtmikroskopisches Detail, x20 (B. Bühler,VIAS).

Abstract

Aus dem latènezeitlichen Gräberfeld von Mannersdorf/ Niederösterreich wurden 8 Edelmetallobjekte und eine Bronzefibel im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht, wobei nur der kompliziert aufgebaute Goldarmreif Mannersdorf 115/7b detaillierten herstellungstechnischen Studien (Licht- und Rasterelektronenmikroskopie) unterzogen worden ist. Die Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Firma Zeiss, EVO 60 VP), kombiniert mit einer energiedispersiven Materialanalyseeinheit (EDX, Firma Oxford) durchgeführt. Als Lötverfahren konnte Reaktionslötung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Materialanalysen der einzelnen Objekte werden einander gegenübergestellt. Ebenso wurde eine organische Applikation mit teilweiser Vergoldung auf der Bronzefibel dokumentiert.

1. Zur Herstellungstechnik des Goldarmreifs Mannersdorf 115/7

1.1 Aufbau des Armreifs

Jede der beiden Hälften² des goldenen Armreifs Mannersdorf 115/7 besteht aus vier langen Perldrähten, einem Stück „Kordeldraht“ und einer Granalie: Das Kernstück des schmalen Reifs bildet ein langes Drahtstück mit rundem Querschnitt („rundstabiger Draht“; Dm. ca. 1,0 mm), das in der Mitte umgebogen worden ist, wobei man die beiden Stränge anschließend miteinander verwunden hat (Abb. 1).

Der so entstandene „Kordeldraht“ wird von zwei Perldrähten, mit denen er punktuell verlötet worden ist, eingefasst (Abb. 2).

¹ VIAS, Vienna Institute for Archaeological Science, Bühler Birgit birgit.buehler@univie.ac.at, Matthias Kucera matthias.kucera@univie.ac.at

² Die Hälfte mit hakenförmigem Ende wird hier als Teil I bezeichnet, jene mit ösenförmigem Ende als Teil II.



Abb. 3: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil I: Lichtmikroskopisches Detail, x6 (B. Bühler,VIAS).

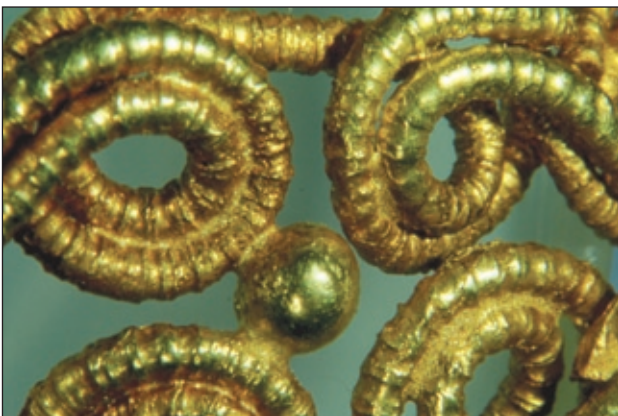


Abb. 4: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: Lichtmikroskopisches Detail, x10 (B. Bühler,VIAS).



Abb. 5: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil I: Lichtmikroskopisches Detail, x10 (B. Bühler,VIAS).

Die beiden Zierteile mit achterschleifenförmigem Dekor dürften jeweils aus zwei langen, parallel verlaufenden und stellenweise miteinander verlöteten Perldrastücken (Dm. ca. 1,2 mm) zusammengebogen (Abb. 3) und an den Reif angelötet (Abb. 1) worden sein. Zwischen den vier doppelten „Achterschleifen“ befindet sich eine einzelne, große Granalie (Dm. knapp 3 mm), die punktuell mit den umgebenden Perldrähten verlötet worden ist (Abb. 3 und 4). Wie fast alle Lötstellen dieses Armreifs sind auch jene zwischen Granalien und Perldrast auffallend fein und punktuell. Dies spricht gegen die Verwendung einer Goldlotlegierung, vermutlich wurden entweder die „Sintermethode“ (auch Diffusionsverbindung genannt) oder das „Reaktionslötverfahren“ angewendet (s.u.).

1.2 Zu den verwendeten Drahtherstellungsverfahren

1.2.1 Perldrast

Die zur Herstellung des goldenen Armreifs Mannersdorf 115/7 verwendeten Perldrähte (Dm. 1,0–1,2 mm) weisen auffallend schmale Perlen bikonischer Form mit „Äquatorschnitt“ („equatorial cut“)³ auf; die Abstände zwischen den einzelnen Perlen sind hingegen vergleichsweise groß (vgl. Abb. 1–4). Das Vorhandensein eines „Äquatorschnittes“ jeweils an der stärksten Stelle der Perle spricht dafür, dass der Perldrast durch „Rollen“ mittels eines Werkzeuges mit ein oder mehreren, scharfen Kanten hergestellt worden ist: Indem beim „Rollen“ einer Klinge über einen rundstabigen Draht eine Kerbe entsteht, bildet sich, infolge der Verdrängung des Metalls auf beiden Seiten der Kerbe je ein Wulst. An jener Stelle, wo jeweils zwei solche Wülste zusammenlaufen und eine „Perle“ bilden, entsteht eine Art „Naht“ – der sogenannte „Äquatorschnitt“. In diesem Fall kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob die Perldrähte durch „Rollen“ mit einem ein- oder mehrkantigen Werkzeug hergestellt worden sind.

1.2.2 Rundstabiger Draht

Als Ausgangsmaterial für die Perldrastherstellung diente massiver, rundstabiger Draht, der durch „Verdrillen“ (Tordieren) eines Blechstreifens mit rechteckigem bis quadratischem Querschnitt sowie anschließendes Glätten, z.B. durch Rollen zwischen zwei ebenen Platten aus hartem Material (z.B. Stein, insbesondere Marmor, oder Hartholz) hergestellt worden ist⁴. Das kennzeichnende Merkmal dieses Drahtherstellungsverfahrens – spiralförmig umlaufende Nuten auf der Drahtoberfläche – hat sich stellenweise auf den Kerbdrahten sowohl des Reifs (Abb. 2) als auch im Bereich des achterschleifenförmigen Dekors (Abb. 4) erhalten. Auch auf der Oberfläche der „Kordeldrähte“ sind zahlreiche Spuren spiralförmiger Nuten erkennbar (Abb. 2). Somit ist erwiesen, dass auch diese rundstabigen Drähte durch „Verdrillen“ hergestellt worden sind. Als

³ Vgl. z.B. WHITFIELD 1998, 63 (mit weiteren Literaturangaben).

⁴ Vgl. z.B. WOLTERS 1996a, 206; ODDY 1977, 83–86; OGDEN 1991, 97–100; NICOLINI 1995, 453–457.

Ausgangsmaterial für die Herstellung der rundstabigen Drähte dürften Blechstreifen mit annähernd quadratischem Querschnitt gedient haben. Dies ist an zwei Stellen sichtbar: An einem Ende des achterschleifenförmig gestalteten Kerbdrahtes von Teil II sowie im Bereich des hakenförmigen Verschlusses (Teil I; vgl. Abb. 5), wo in direkter Abfolge die Merkmale drei verschiedener Produktionsstadien (1. Metallstab mit annähernd quadratischem Querschnitt – 2. durch Verdrillen hergestellter Draht mit spiralförmigen Nuten – 3. leicht unregelmäßiger Perldraht) erkennbar sind. Vor der Erfindung des Drahtziehens (im frühen Mittelalter) war das „Verdrillen“ jahrtausendlang eines der „Standardverfahren“ zur Herstellung feiner, rundstabiger Drähte, ebenso wie die beiden Zierdrahttypen „Perldraht“ und „Kordeldraht“.

1.3 Zu den verwendeten Lötverfahren

Als „Reaktionslötverfahren“⁵ bezeichnet man ein historisches Hartlötverfahren für Edelmetalle, bei dem anstatt metallischer Lotlegierungen mineralische oder künstlich hergestellte Kupferverbindungen verwendet wurden. Diese Kupferverbindungen wurden in pulverisierter Form mit der wässrigen Lösung eines organischen Klebstoffs vermischt, auf die Lötstelle aufgetragen und erhitzt. Die Entstehung einer Lotverbindung basiert auf der Reduktion der Kupferverbindung zu metallischem Kupfer. Letzteres bildet mit dem Grundmaterial der zu lötenden Edelmetalle eine Oberflächenlegierung.

Von der ebenfalls durch sehr feine Lötstellen gekennzeichneten „Sintermethode“ (auch Diffusionsverbindung oder Eutektische Verbindung genannt)⁶ lässt sich das Reaktionslötverfahren ausschließlich durch den Nachweis des deutlich erhöhten Kupfergehaltes im Bereich der Lötstelle mit Sicherheit abgrenzen, obwohl vor allem bei Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop auch optische Unterschiede erkennbar sind: Während die für das Reaktionslötverfahren kennzeichnenden, annähernd sanduhrförmigen „Löthälse“ eine dendritische Struktur aufweisen, ist für gesinterte Lötstellen eine körnige Materialstruktur⁷ charakteristisch. Da beim „Sintern“ weder metallisches Lot noch ein Reaktionslot aufgetragen werden, unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung der Lötstellen nicht von jener des Grundmetalls. Hingegen wäre bei Verwendung einer Goldlotlegierung (metallisches Hartlot) stets ein deutlich erhöhter Silbergehalt (möglicherweise gemeinsam mit einer höheren Kupferkonzentration) im Bereich der Lötstellen zu erwarten. Zudem sind die Lötstellen

bei Verwendung eines metallischen Hartlotes meist wesentlich gröber und großflächiger als „gesinterte“ oder „reaktionsgelötete“ Lötverbindungen.

Häufig liegt die auf der Oberfläche eines Goldobjektes gemessene Kupferkonzentration deutlich unter dem durchschnittlichen Kupfergehalt der Gold-Silber-Kupferlegierung: Mögliche Gründe hierfür können einerseits die sogenannte „Oberflächenanreicherung“ des Goldes⁸ und andererseits eine deutliche Verringerung des an der Oberfläche vorhandenen Kupfers durch Abbeizen⁹ der beim Lötvorgang entstandenen Oxydschichten (bei Gold-Silber-Kupferlegierungen bildet sich nur Kupferoxyd) sein. Um eine eventuell vorhandene Kupferanreicherung im Bereich des Löthalses mit Sicherheit nachweisen zu können, wäre es daher wünschenswert, einen Querschnitt durch die Lötstelle und den angrenzenden Bereich anzufertigen, was jedoch bei Originalen nur in Ausnahmefällen möglich ist¹⁰.

Zur Charakterisierung der bei dem Goldarmreif Mannersdorf 115/7 verwendeten Lote wurden am Vienna Institute of Archaeological Science (VIAS) der Universität Wien (gemeinsam mit Herrn Mag. Ing. Mathias Mehofer) zerstörungsfreie Mikroanalysen im Rasterelektronenmikroskop (zur Methode allgemein s.u.) durchgeführt: Es handelt sich um ein Gerät vom Typ ZEISS EVO 60 XVP mit integriertem energiedispersivem Röntgenspektrometer Inca 300 (Oxford Instruments)¹¹.

Auch bei dem Goldarmreif Mannersdorf 115/7 konnte auf der Oberfläche der Lötstellen (zwischen zwei Drähten oder Granalie und Kerbdraht) meist nur eine geringe Zunahme des Kupfergehaltes (vorwiegend zwischen 2,5 und 5,0% Kupfer) im Vergleich zum Grundmetall (ca. 2% Kupfer) gemessen werden.

Wesentlich aufschlussreicher waren hingegen die Messungen im Bereich einer zerbrochenen, „halsförmigen“ Lötverbindung zwischen zwei Kerbdrähten im Übergangsbereich Reif – achterschleifenförmiger Zierteil bei Teil II des Goldarmreifs von Mannersdorf. Hierdurch ergab sich die einzigartige Möglichkeit, „zerstörungsfreie“ Analysen im Inneren einer Lötstelle durchzuführen: Bei einem Flächenscan auf der Oberfläche der zerbrochenen Lötstelle (Abb. 6) wurde eine durchschnittliche Zusammensetzung von 75,0% Gold, 18,0% Silber und 7,0% Kupfer ermittelt (vgl. Abb. 7). Der Kupfergehalt im Bereich der Lötstelle hatte sich also gegenüber der auf der Oberfläche eines benachbarten Kerbdrahtes (Abb. 8) ge-

Vgl. z.B. NESTLER, FORMIGLI 1993; WOLTERS 1996, 193–195.

⁶ Vgl. z.B. ECHT, THIELE 1987, 213–222; CARROLL 1974, 35–36; BAINES 1991, 44–46.

⁷ ECHT, THIELE 1987, 218 und Taf. 34–35.

⁸ Vgl. z.B. die Definition dieses Phänomens bei ECHT 1988, 185: „Während langer Erdlagerung korrodieren die unedleren Bestandteile der Legierung aus der Oberfläche des Werkstücks, bis schließlich oft nur das Gold zurückbleibt. Man muss daher annehmen, dass quantitative

Analysen der Oberfläche von Bodenfunden stets den Goldanteil höher bemessen, als es dem Durchschnitt der Legierung entspricht“.

⁹ BREPOHL 1962, 348–349; ECHT, THIELE 1995, 437.

¹⁰ Vgl. z.B. PARRINI, FORMIGLI, MELLO 1982, 118–121.

¹¹ Das Rasterelektronenmikroskop wurde Anfang 2004 im Rahmen des FWF-Projektes „Der Goldschatz von Sănnicolau Mare (Nagyszentmiklós, Rumänien)“, Projekt-Nr. P 16489, angekauft.

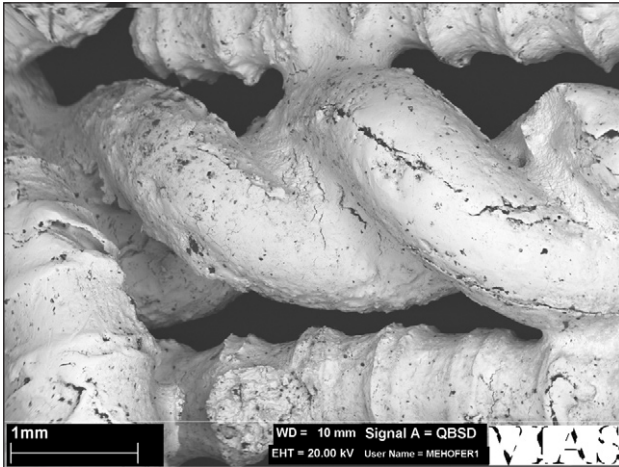


Abb. 6: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: Rasterelektronenmikroskopisches Detail (M. Mehofer, VIAS).

gemessenen Zusammensetzung des Grundmetalls (80,3% Gold, 17,5% Silber und 2,2% Kupfer; vgl. Abb. 9), mehr als verdreifacht, während sich der Silbergehalt nicht wesentlich verändert hatte. Für alle hier angeführten Messergebnisse ist von einem Fehler von durchschnittlich 0,5% auszugehen.

Nach Echt und Thiele¹² ist das Reaktionslötverfahren nördlich der Alpen bereits im 6. Jahrhundert v. Chr. bei Goldschmiedearbeiten der Stufe Hallstatt D1 nachweisbar, während die Verwendung von tertiären Goldlotlegierungen (Gold-Silber-Kupfer) im „keltischen“ Siedlungsgebiet erst in der Stufe Hallstatt D3 belegt ist. Im 7. und 6. Jh. v. Chr. gehören sowohl das Reaktionslötverfahren als auch das sog. Sintern zu den Standardverfahren des etruskischen Goldschmiedehandwerks, wo sie vor allem zur Herstellung feiner Granulationsarbeiten verwendet worden sind. Es ist daher anzunehmen, dass das Reaktionslötverfahren im frühen 6. Jahrhundert – einer Zeit verstärkter Kontakte der Kelten mit dem Mittelmeerraum – durch Technologietransfer aus dem etruskischen in das keltische Siedlungsgebiet gelangt ist.

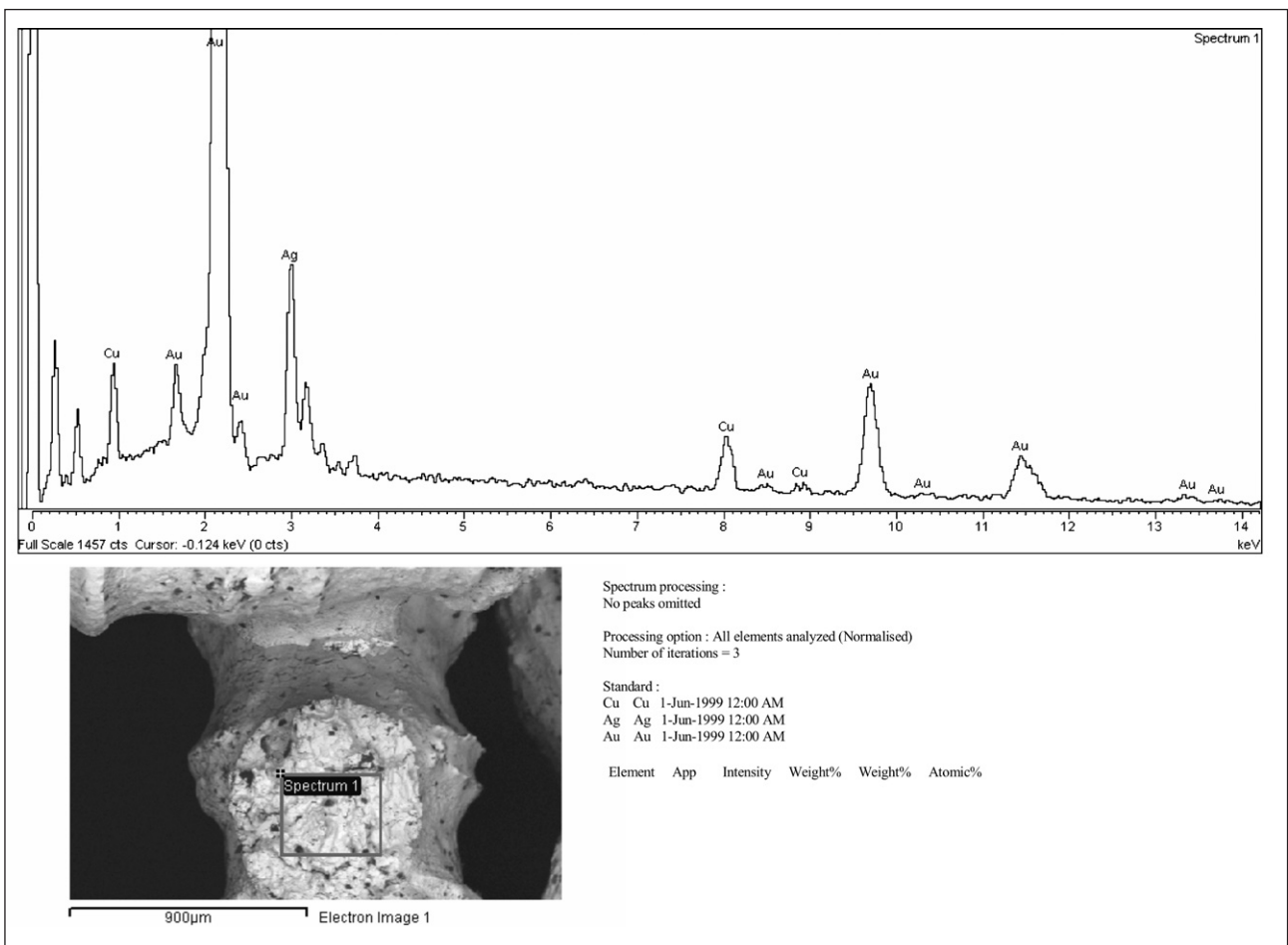


Abb. 7: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: EDX-Spektrum im Bereich der zerbrochenen Lötstelle (M. Mehofer, VIAS).

¹² ECHT, THIELE 1987, 435–451.

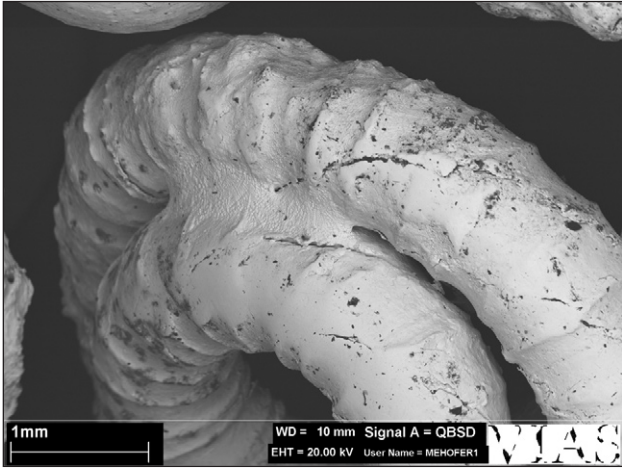


Abb. 8: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: Rasterelektronenmikroskopisches Detail (M. Mehofer, VIAS).

1.4 Zusammenfassung

Bei dem Goldarmreif Mannersdorf 115/7 handelt sich um eine Goldschmiedearbeit relativ guter, jedoch nicht hervorragender Qualität. Die verwendeten Techniken (Herstellung von rundstabigem Draht durch „Verdrillen“, Perldrahtherstellung durch „Rollen“ mittels eines ein- oder mehrkantigen Werkzeuges, Reaktionslötverfahren) gehörten im Mittelmeerraum bereits seit Jahrhunderten zu den Standardverfahren für die Herstellung qualitativ hochwertiger Goldschmiedearbeiten, dürften aber zum Zeitpunkt der Anfertigung dieses Armreifs (Latène B1, 380– 325 v. Chr.) auch im keltischen Siedlungsgebiet nicht mehr unbekannt gewesen sein.

Von besonderer Bedeutung war die bei diesem Objekt vorhandene Möglichkeit, im Bereich einer zerbrochenen Lötverbindung „zerstörungsfreie“ Materialanalysen im Inneren der Lötstelle durchzuführen und somit die Verwendung des Reaktionslötverfahrens nachzuweisen: Der Kupfergehalt im Bereich

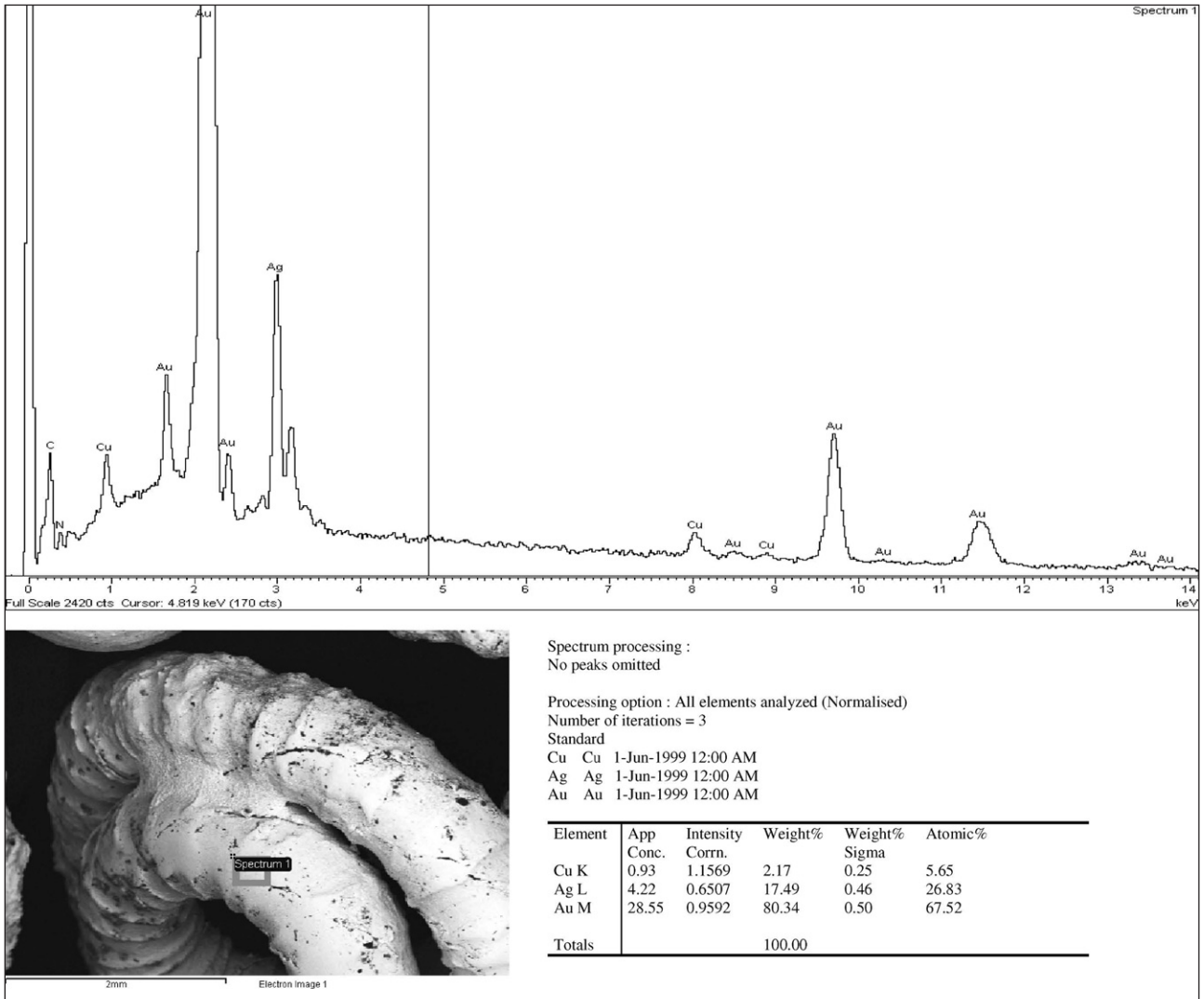


Abb. 9: Goldarmreif Mannersdorf 115/7, Teil II: EDX-Spektrum auf Oberfläche des Kerbdrahtes (M. Mehofer, VIAS).

der Lötstelle hatte sich gegenüber der auf der Oberfläche eines benachbarten Kerbdrahtes gemessenen Zusammensetzung des Grundmetalls mehr als verdreifacht, während sich der Silbergehalt nicht wesentlich verändert hatte.

2. Archäometallurgische und feinschmiedetechnische Untersuchungen an Fundobjekten aus Mannersdorf/ Niederösterreich mittels Rasterelektronenmikroskopie

2.1 Methode – Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskope (REM) bieten eine verlässliche und über die Jahre verfeinerte und erprobte Methode, Mikrostrukturen und chemische Zusammensetzung verschiedenster Materialien zu untersuchen. Ihre Einsetzbarkeit bei der Analyse anorganischer wie auch organischer Proben eröffnet ein breites Anwendungsspektrum. Im Unterschied zu einem Lichtmikroskop, wo realiter Photonen zur Oberflächendarstellung genutzt werden, dienen bei einem REM Elektronen dazu, eine bis zu einem Faktor 100 höhere Auflösung zu erzielen, als dies mit einem herkömmlichen Lichtmikroskop möglich ist. In Abhängigkeit von Probenmaterial und Beschaffenheit der Probenoberfläche können so bis zu 100000-Vergößerungen und mehr erreicht werden. Treffen nun Elektronen auf das Probenmaterial, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen, deren Produkte detektiert und in Signale umgewandelt werden, die Informationen über Topographie und chemische Zusammensetzung der Probe liefern.

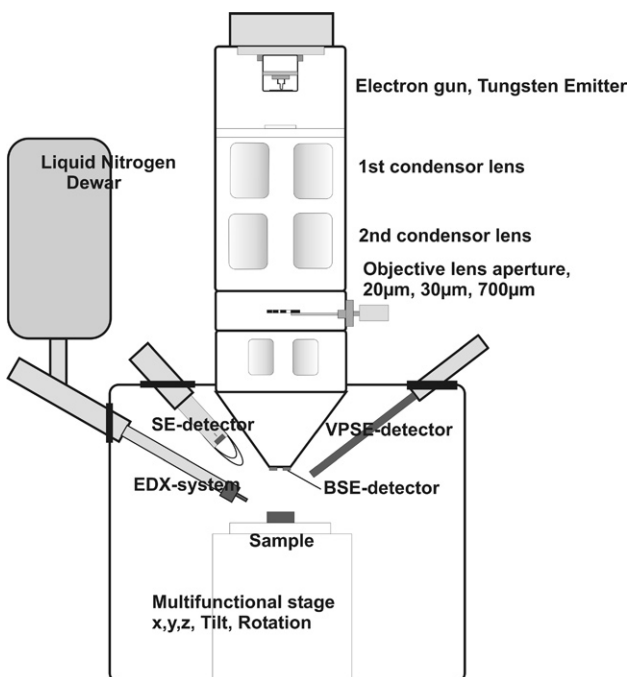


Abb. 10: Komponenten und Detektoren eines Rasterelektronenmikroskops.

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten eines REM beschrieben, wie Abbildung 10 zeigt. Ähnlich einer Glühbirne wird ein Elektronenstrahl über ein Wolfram-Filament durch Glühemission im Hochvakuum (10^{-6} mbar) erzeugt. Die Elektronen können nun auf Energien von 1 bis 30kV beschleunigt werden. Da es sich bei Elektronen um elektrisch geladene Teilchen handelt, kann die Fokussierung des Strahles über elektromagnetische Linsensysteme erfolgen. Vorerst wird der Strahl auf 1 bis 100 nm fokussiert, ehe er eine Lochblende von 20 bis 30 µm passieren muss. Über diese Lochblende ist eine manuelle Zentrierung des Elektronenstrahls möglich. Ebenso ist der Strom, den der Elektronenstrahl transportiert, in einem Bereich von wenigen Pikoampere bis einigen Mikroampere regelbar. Der so fokussierte und zentrierte Strahl wird nun durch Anlegen eines weiteren veränderlichen elektromagnetischen Feldes abgelenkt und rastert somit die Probe ab.

Durchdringen Elektronen einen Festkörper, führt dies zu einigen Wechselwirkungen. Generell wird zwischen elastischen und unelastischen Wechselwirkungen unterschieden. Bei elastischen Stößen wird in einem System nur kinetische Energie umgewandelt. Es kommt zu keiner Umwandlung von kinetischer Energie in potentielle Energie oder Wärme. Ein klassischer elastischer Stoß wäre z.B. bei der Kollision zweier absolut starrer Kugeln gewährleistet, ein inelastischer bei der Kollision von zwei Autos, wo die kinetische Energie auch in Deformationsenergie umgewandelt wird.

Treffen nun die Primärelektronen (PE), also die Elektronen des fokussierten Strahls, auf die Probe, wird ein Teil von ihnen elastisch mit den Atomen des Probenmaterials wechselwirken. Normalerweise werden sie an den Coulomb-Feldern der Atomkerne um kleine Winkel von 2– 3° gestreut. Viel seltener, aber in trotzdem für ihre Detektion ausreichend



Abb. 11: BSE-Bild. Mit Silber und Kupfer tauschierte eiserne Gürtelschnalle. Durch Korrosion und Restauration selbst unter dem Lichtmikroskop kaum zu erkennen.

großer Zahl werden die Primärelektronen rückgestreut, d.h. der Streuwinkel beträgt annähernd 180°. Die Energie dieser Rückstreuelektronen (back scattered electrons, BSE) ist von der gleichen Größenordnung wie die der PEs. Sie werden von einem um den Elektronenstrahlauslaß ringförmig angeordneten Detektor (BSE-Detektor) erfasst. Da die Menge der rückgestreuten Elektronen proportional zu Z^2 ist, wobei Z für die Anzahl der Protonen im Kern steht, werden von Bereichen des Probenmaterials, wo schwerere Elemente vorhanden sind, mehr Elektronen reflektiert. Die Detektion der BSEs ermög-

licht es somit, die Verteilung verschieden schwerer Elemente sichtbar zu machen, erlaubt aber freilich noch keine Aussage darüber, um welche Elemente es sich handelt. Die generierten Bilder liefern einen Materialkontrast über die Intensitätsverteilung (Abb. 11).

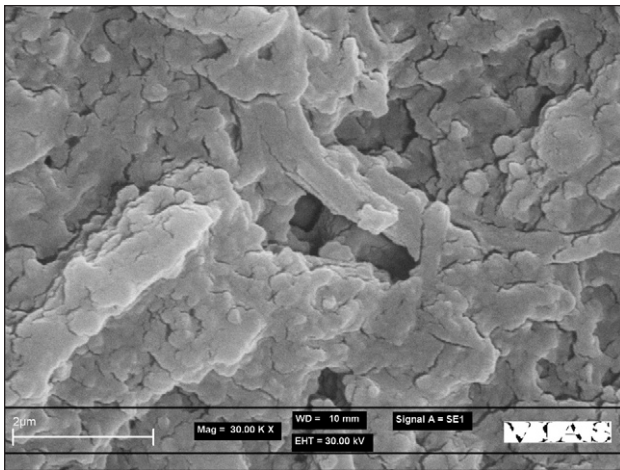


Abb. 12: SE-Bild. Aluminiumoxid bei 30000-facher Vergrößerung.

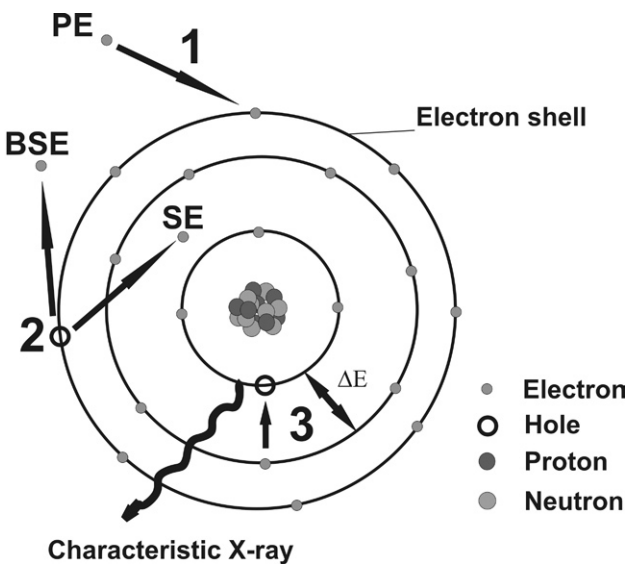


Abb. 13: Schematisches Atommodell nach Rutherford. Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung.

Bei inelastischen Prozessen wird ein Teil der kinetischen Energie der eindringenden Elektronen in potentielle Energie umgewandelt, indem einzelne Elektronenniveaus der Targetatome angeregt werden. Tatsächlich schlagen die Primärelektronen Elektronen aus den Elektronenhüllen der Targetatome. Diese sogenannten Sekundärelektronen hinterlassen Leerstellen und somit ionisierte Atome. Da ein Großteil der kinetischen Energie der Primärelektronen darauf verwendet wurde die Bindungsenergie der späteren Sekundärelektronen zu überwinden, ist die auf die SE übertragene kinetische Energie im Bereich von einigen Elektronvolt sehr gering. Daher wird ein Ansaugpotential von einigen 100Volt benötigt um genügend SE auf den Detektor zu leiten (Szintillator mit Photomultiplier). Da die detektierten SEs aus einer dünnen Oberflächenschicht von max. 10 nm stammen, einem Bereich, wo der primäre Elektronenstrahl noch kaum aufgeweitet ist, erweist sich die räumliche Auflösung der SE-Abbildungen mit bis zu 3 nm im Vergleich zu 1µm bei einem Lichtmikroskop als außerordentlich hoch (Abb. 12).

Wie bereits erwähnt, hinterlassen die SEs Löcher in den Orbitalen der Atome. Diese Löcher werden nun mit Elektronen aus höheren Energieniveaus desselben Atoms gefüllt (Abb. 13). Mit der Energie ist in diesem Fall die Bindungsenergie der Elektronen an den Atomkern gemeint. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Da der Atomaufbau und somit auch die Energieniveaus für jedes Element charakteristisch sind, kann über die Energie der Röntgenstrahlung auf die Atomart geschlossen werden. Daher wird auch von der charakteristischen Röntgenstrahlung gesprochen, wobei typische Energien bei 0.05 bis 30 keV liegen.

Zur Messung der Energie und Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung werden energiedispersive und wellenlängendispersive ($E=hv$, wobei v für die Frequenz einer Welle steht) Spektrometer benutzt. Mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDX) ist es möglich, die Intensitäten der Elemente von Bor bis Uran gleichzeitig zu messen. Die Röntgenquanten werden von einem Halbleiterdetektor detektiert, der die einzelnen Photonen in elektrische Pulse umwandelt. Abbildung 14 zeigt ein typisches Spektrum, wobei die Position des Peak auf der x-Achse ein bestimmtes Element determiniert und die Höhe des Peaks die primäre Intensität der Strah-

lung wiedergibt. Werden die einzelnen Intensitäten der Peaks in Verhältnis gesetzt, kann die Konzentration der einzelnen Elemente ermittelt werden. Diese Methode erlaubt die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe mit einer Genauigkeit von weniger als 1%, während die Detektionsempfindlichkeit bei 0.1 bis 0.01% eines bestimmten Elementes liegt.

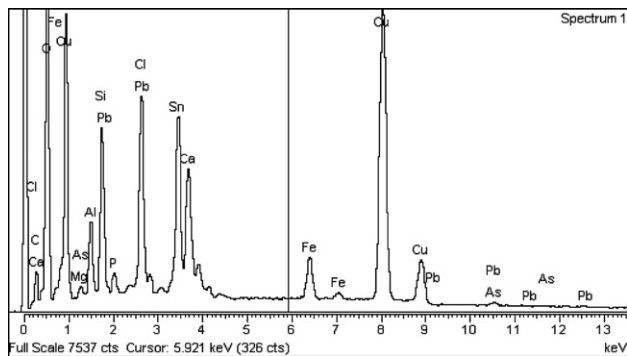


Abb. 14: EDX-Spektrum. Schmelztiegel mit Bronzeresten (Pb, Sn, Cu). Ort des Peaks auf der x-Achse entspricht dem Element, Höhe des Peaks korreliert mit der Menge eines Elements.

Durch das Abtasten der Probe mit dem Elektronenstrahl wird Ladung auf die Probe gebracht, die, falls sie nicht abgeleitet wird, Störfelder aufbaut. Ist das Probenmaterial elektrisch leitend, wird die Ladung direkt über die Probe abgeleitet. Nichtleitende Materialien können durch Aufdampfen von Kohlenstoff oder Gold mit einer leitenden Oberfläche versehen werden. Allerdings ist diese Methode nicht immer möglich, unter anderem auch deshalb, weil sie das Probenmaterial verändern und sogar zerstören kann. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Probenkammer im Niedrigvakuum (einige Pa bis 700Pa) zu betreiben (*variable pressure mode*, VP-Mode). Die auf der Probe befindlichen Ladungen werden nun durch Ionisation des Restgases abgeleitet. Natürlich wird durch das Restgas auch der primäre Elektronenstrahl aufgeweitet, was zu einer Verminderung des Auflösungsvermögens führt. Die große Stärke dieser Methode liegt jedoch darin, dass sie eine Analyse sämtlicher sogar feuchter Materialien ohne spezielle Behandlung ermöglicht, was letztendlich für archäologisch interessante Objekte von großer Bedeutung ist.

2.2 Material

Neben dem kompliziert aufgebauten Goldarmreif Mannersdorf 115/7, dessen Herstellungstechnik im Detail vorgestellt worden ist (s. o., Kap. 1), wurden insgesamt acht weitere

Fundstücke aus dem latènezeitlichen Gräberfeld in Mannersdorf/Lgb., Niederösterreich auf ihre chemische Zusammensetzung und Verarbeitungsspuren untersucht. Der Probenatz bestand aus zwei goldenen Armreifen, zwei stark restaurierten silbernen Armreifen, zwei goldenen Fingerringen, einem silbernen, verzierten Fingerring und einer Bronzefibel. Da die Objekte ohne Vorbehandlung materialschonend untersucht werden sollten, erschwerten Korrosion, Verunreinigungen und Restaurationsspuren die Quantifizierbarkeit der Messungen. Zudem variierte die chemische Zusammensetzung der einzelnen Objekte über das gesamte Probenvolumen. Die Messergebnisse sind in Hinblick darauf zu interpretieren. Von besonderem Interesse war, ob es sich bei den Lötstellen, wie sie sich vor allem auf dem Goldarmreif Fnr. 8 aus Grab 115 erkennen ließen, um Reaktionslotspuren handelte. In diesem Kontext wäre ein höherer Kupfergehalt im Bereich der Lötstellen zu erwarten (s.o., Kap. 1.3).

2.3 Ergebnisse

Im Folgenden soll auf die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Objekte eingegangen werden. Im Anhang finden sich die Messergebnisse in detaillierter Auflistung, wobei jeweils ein Spektrum, Messergebnis, Messbereich und ein kurzer Kommentar zur Messung selber angegeben sind.

Wie bereits erwähnt galt dem goldenen Armreif Fnr. 8 aus Grab 115 (Abb. 15) besonderes Interesse. Einige der Lötstellen waren bereits aufgebrochen, was eine zerstörungsfreie und signifikante Analyse erlaubte.



Abb. 15: Goldarmreif Fnr. 8 aus Grab 115 (Mannersdorf/Lgb.).

In Abbildung 16 werden zwei Spektren verglichen, wobei Spektrum 3 (türkis) außerhalb einer Lötstelle aufgenommen wurde. Deutlich ist der Unterschied der Intensität der $K\alpha_1$ -Linie

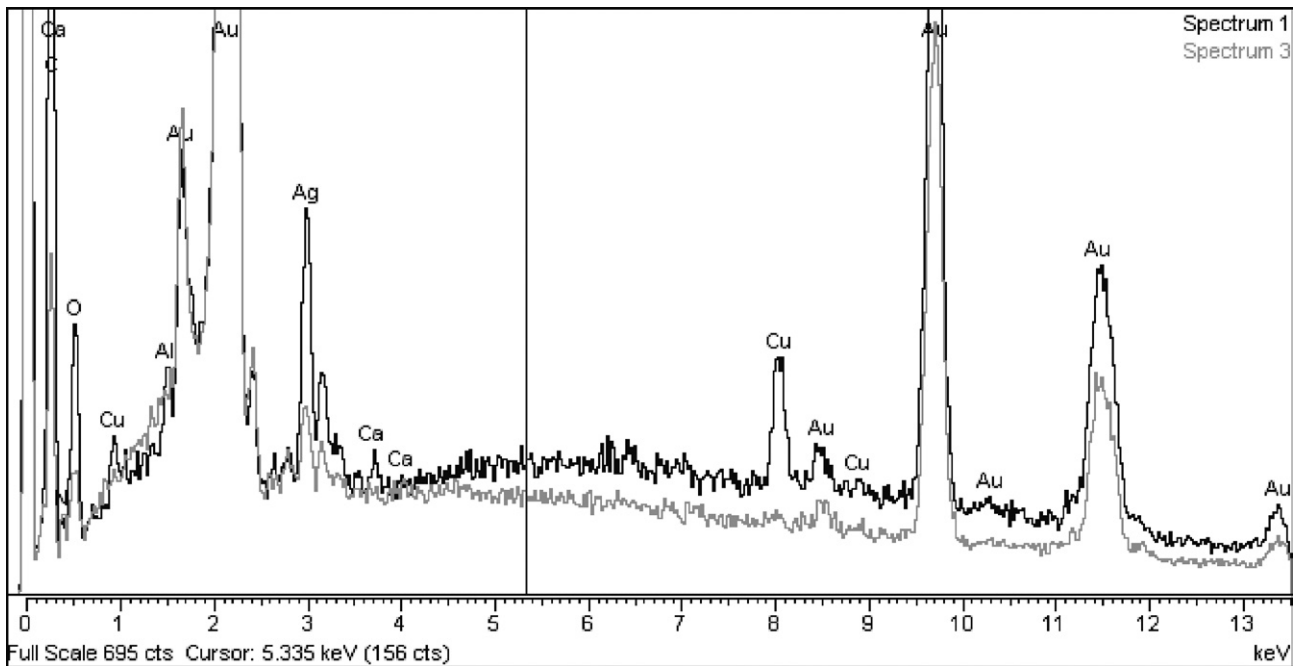


Abb. 16: Vergleich eines Spektrums einer Lötstelle (schwarz) mit einem Spektrum des Trägermaterials des Armreifens. N.B.: $K\alpha_1$ -Linie von Kupfer bei 8.04 keV.



Abb. 17: Goldarmreif Fnr. 1 aus Grab 86 (Mannersdorf/Lgb.).



Abb. 18: Goldfingerringe Fnr. 10/17 und 86/2 (Mannersdorf/Lgb.).

von Kupfer bei 8,04 keV zwischen Spektrum 1 und Spektrum 3 zu erkennen. Der Kupfergehalt im Bereich der Lötstelle ist mit bis zu 4% um das 3 bis 5-fache höher als der Kupferanteil des Goldarmreifens selbst (0,5 bis 0,8%).

Aus den Messungen lässt sich auf die Verwendung des Reaktionslötverfahrens schließen. Ein Silberanteil von 4 bis 6 Gewichtsprozent konnte nachgewiesen werden. Ebenso wie der Kupferanteil schwankt auch die Verteilung des Silbers über das Volumen der Probe.

Goldarmreif Fnr. 1 aus Grab 86 (Abb. 17) weist einen mit $8,2 \pm 0,2$ Gewichtsprozent relativ hohen Silberanteil auf. Zusätzlich wurden noch $1,4 \pm 0,4\%$ Blei detektiert. Tabelle 1 fasst die Ergebnisse der reinen Materialuntersuchung zusammen.

Tabelle 1: Ergebnisse der Materialanalyse. Der niedrige Silbergehalt des Silberarmreifens Fnr. 21a und 21b aus Grab 13 erklärt sich aus der massiven Kunststoffschicht bedingt durch die Restaurationsarbeiten.

Die goldenen Fingerringe unterscheiden sich im Wesentlichen durch den hohen Silbergehalt ($6,6 \pm 0,2\%$) von den Goldfingerringen Fnr. 10/17 und 86/2 (Abb. 18). Bearbeitungsspuren sind auf keinem der beiden Ringe zu erkennen.

Bei den beiden silbernen Armreifens war der hohe Grad der Restauration einer exakten Analyse hinderlich. Wie aus den Ergebnissen im Anhang zu ersehen ist, wurde zu einem Großteil der Kohlenstoff des Klebstoffes gemessen. Neben Silber



Abb. 19: Silberfingerring Fnr. 10/14, gelötet.



Abb. 20: Bronzefibel Fnr. 22/11 (Mannersdorf/Lgb.), organische Applikation, im Zentrum vergoldet.

(ca. 20%) konnten keine anderen dem Silber beigemengten Metalle detektiert werden. Für eine genauere Analyse müsste die Klebstoffschicht entfernt werden.

Der reich verzierte gelötete Silberring Fnr. 14 aus Grab 10 (Abb. 19) wies einen geringen Anteil an Kupfer auf ($1,0 \pm 0,2\%$). Ob dieser Kupferanteil von der Verlötung des Ringes herrührt, konnte allerdings nicht nachgewiesen werden ohne die Lötstelle zu präparieren. Neben der ungünstigen Geometrie an dieser Stelle waren unter anderem makroskopisch sichtbare Verschmutzungen und Oxidationsspuren dafür verantwortlich.

Bei der bronzenen Fibel (Abb. 20) vom Typ Münsingen (Fnr. 11 aus Grab 22) wurde im Speziellen die Art der knopfartigen Applikation untersucht. Es handelt sich dabei um eine organische Auflage (fast ausschließliche Detektion von Sauerstoff und Kohlenstoff), die in ihrem Zentrum vergoldet ist. Im Bereich der Vergoldung wurden anteilmäßig $20,0 \pm 0,3\%$ Gold, $6,6 \pm 0,1\%$ Silber und geringere Mengen von Kupfer und Blei gemessen. Das Kupfer- Zinn- Blei Verhältnis der Bronze selbst ist mit $10 : 3 : 1$ anzugeben. Allerdings ist dieses Ergebnis im Hinblick auf die das Verhältnis der Bronzebestandteile beeinflussende Korrosion zu betrachten.

2.4 Zusammenfassung

Das bei dem goldenen Armreifen Fnr. 8 aus Grab 115 angewendete Lötverfahren konnte als Reaktionslötung identifiziert werden. Der im Bereich der Lötstellen signifikant höhere Kupferanteil war hierfür ein Indiz. Wegen des außerhalb der Messgenauigkeit stark schwankenden Anteils der einzelnen Elemente in ihrer Verteilung über das Probenvolumen, aber auch dem Restaurationszustand der Fundstücke entsprechend, ist es zumeist sinnvoller, nur auf das Vorhandensein gewisser Nebenelemente hinzuweisen. Dennoch ist der relativ hohe Silberanteil bei dem Goldarmreif Fnr. 1 aus Grab 86 zu beachten. Bemerkenswert ist die Vergoldung der organischen Applikation der Bronzefibel Fnr. 22/11.

Literatur

- ASHCROFT N.W., MERMIN, N.D.
2001 Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München – Wien.
- BAINES R.
1991 The significance of double-row granulation from Palestrina, *Jewellery Studies* 5, 43–48.
- BREPOHL E.
1962 Theorie und Praxis des Goldschmieds, Leipzig.
- CARROLL D. L.
1974 A classification for granulation in ancient metalwork, *American Journal of Archaeology* 78, 33–39.
- ECHT R.
1988 Technologische Untersuchungen an frülätènezeitlichem Goldschmuck aus Bad Dürkheim (Rheinland-Pfalz), *Archäologisches Korrespondenzblatt* 18, 183–195.
- ECHT R., THIELE W.-R.
1995 Sintering, Welding, brazing and soldering as bonding techniques in Etruscan and Celtic goldsmithing. In: MORTEANI G., NORTHOVER J.P. (Hrsg.), *Prehistoric gold in Europe: mines, metallurgy and manufacture*. Dordrecht – Boston – London, 433–51.
- HINTERBERGER F.
1997 Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg.
- KELLNER R., MERMET J.-M., OTTO M., VALCÁRCEL M., WIDMER H.M.
2004 Analytical Chemistry, Second Edition WILEY-VCH.
- MEHOFER, M., KUCERA, M.
2005 Rasterelektronenmikroskopie in der Archäologie, *Archäologie Österreich*, 16/1, 55–63.
- NESTLER G., FORMIGLI E.
1993 Etruskische Granulation – Eine antike Goldschmiedetechnik, Siena.
- NICOLINI G.
1995 Gold wire techniques of Europe and the Mediterranean around 300 B.C. In: MORTEANI G., NORTHOVER J.P. (Ed.), *Prehistoric gold in Europe: mines, metallurgy and manufacture*. Dordrecht – Boston – London, 453–470.
- ODDY A.
1977 The Production of Gold Wire in Antiquity – Hand-making methods before the introduction of the draw-plate, *Gold Bulletin* 10/3, 79–87.
- OGDEN J.
1991 Classical Gold Wire – some aspects of its manufacture and use, *Jewellery Studies* 5, 95–105.
- OTTO M.
2001 Analytische Chemie, 2. Auflage, WILEY-VCH.
- PARRINI P., FORMIGLI E., MELLO E.
1982 Etruscan granulation – Analysis of Orientalizing jewelry from Marsiliana d'Albegna, *American Journal of Archaeology* 86, 118–121.
- POVH B., RITH K., SCHOLZ C., ZETSCHKE, F.
2004 Teilchen und Kerne, 6. Auflage.
- WHITFIELD N.
1998 The manufacture of ancient beaded wire – Experiments and observations, *Jewellery Studies* 8, 57–86.
- WOLTERS J.
1996a Drahtherstellung im Mittelalter. In: LINDGREN U. (Hrsg.), *Europäische Technik im Mittelalter – 800 bis 1200*, Berlin, 205–216.
1996b Lötten im Mittelalter. In: LINDGREN U. (Hrsg.), *Europäische Technik im Mittelalter – 800 bis 1200*, Berlin, 187–203.