

## Expertise

Probenummer PC 378-67

### Objekt:

Bronzekopf



**1. Gegenstand des Gutachtens:**

Kopf aus Bronze, Höhe 24,5 cm  
Herkunft: Nigeria, Kultur: Benin

**2. Auftrag:**

Alterszuordnung mittels abgestufter Legierungsanalyse und Patina-Analyse

**3. Vorgehensweise:**

Mikroelementanalyse mittels Atomemissionspektrometrie (ICP-OES-Messung)  
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

**4. Beschreibung der Einzeluntersuchungen**

**4.1 Probenahme:**

Metallproben: mittels 1-mm-HSS-Bohrer.

Nach Säuberung der Oberfläche von Korrosionsprodukten und geologischen Ablagerungen mittels Senkbohrer werden eine Oberflächenprobe (bis ca 1 mm Tiefe) und eine Tiefenprobe (bei ausreichender Materialstärke bis 5 mm) entnommen.  
Probenahme am unteren Halsrand vorne

Patinaproben: mittels Edelstahlskalpell wird die Korrosionsschicht so flach abgetragen, daß möglichst wenig unkorrodiertes Metall in die Probe gelangt.

Probenahme an der Scheitelöffnung (Randbereich)

**4.2 Analytische Untersuchung:**

Die entnommene Patinaprobe wurde im Rasterelektronenmikroskop auf ihre Elementzusammensetzung durchmustert. Das Spektrum zeigt als Hauptbestandteile Kupfer als Carbonat, Oxid und Chlorid (hoher Massenanteil von bis zu 12 - stellenweise 14 Gewichtsprozent), zusätzlich liegen Zink (als Oxid) und Zinn (als Metazinnsäure) als Nebenbestandteile vor. Bleisalze sind nicht detektierbar.

Weiterhin enthält die Patina mehr als 5% Alumosilikate sowie Spuren der Oxide von Eisen und Mangan, die aber als typisch geologische Verunreinigungen zu erklären sind.

Die Metallprobe wurde in destillativ gereinigter Mineralsäure gelöst und die vorhandenen Metalle mittels Atomemissionsspektrometrie gegen eine Standardlösung der Elemente Kupfer, Zink, Nickel, Blei, Zinn, Arsen, Antimon, Aluminium und Cadmium quantitativ bestimmt.

Es ergab sich folgende Elementzusammensetzung:

Kupfer:	70 %
Zink	24 %
Nickel	0,35 %
Blei	2,5 %
Zinn	2,5 %
Arsen	0,02 %
Antimon	0,07 %
Aluminium	0,29 %
Cadmium	< 0,01 %

#### **4.3 Beurteilung der Untersuchungen**

Aufgrund der Legierungszusammensetzung liegt der Typ Bronze vor, welcher auf den Zeitraum 16. JH zu datieren ist.

Die Spurenelemente Nickel und Antimon sind typische Begleitelemente einer Kupferverhüttung ohne neuzeitliche Raffination des Rohkupfers.

Der Aluminiumgehalt ist für eine neuzeitliche Aluminiumbronze nicht ausreichend. Als Quelle kommen Spuren der alumosilicathaltigen Korrosionsschicht in Frage, welche in die Metallprobe gelangt sind.

Weiterhin wurde die Anreicherung der Legierungselemente in der Patina beurteilt. Die Korrosion der Bronze führt zu Abreicherung von Legierungsbestandteilen, die schwerlösliche Verbindungen während des Korrosionsprozesses bilden. In Folge der Schwerlöslichkeit findet eine entsprechende Anreicherung der betreffenden Elemente in der Patina statt. Die Anreicherungsfaktoren sind im vorliegenden Fall abhängig vom Löslichkeitsprodukt folgender Korrosionsprodukte:

Zinn: Bildung von Metazinnsäure (keine Anreicherung)

Zink: Bildung von Zinkoxid (keine Anreicherung)

Verschiedene Partikel der Patinaprobe wurden einer Röntgenmikroanalyse unterzogen (Beispiel: Partikel 3, siehe Anlage). Neben geologischen Ablagerungen (hauptsächlich Alumosilicate und Eisen- bzw. Manganoxid) sind nur Elemente nachweisbar, welche durch die Korrosion von Legierungsbestandteilen zu erwarten sind.

Weitere Elemente, die auf eine neuzeitliche Behandlung der Oberfläche zum Zwecke einer künstlichen Patinierung hindeuten, sind nicht in den entsprechenden Konzentrationen

nachzuweisen. Der hohe Chloranteil in der Patina weist auf eine Behandlung mit chloridhaltigem Reinigungsmittel hin. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wurde Chlorwasserstoffsäure verwendet.

**Schlußfolgerung:** Die Befunde sprechen für eine Herstellung des Objektes im Bereich des 16. Jahrhunderts.

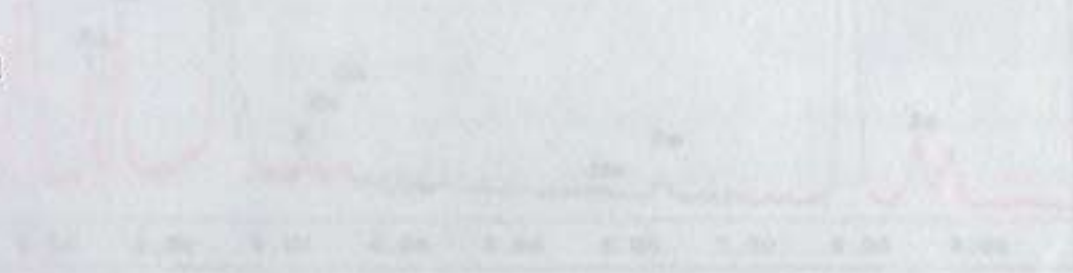
**Leiter des Prüflaboratoriums  
(Analytisches Laboratorium)**

**Dr. T. Land**

**Federführender Bearbeiter**

**Dr. G. Feucht**

Anlagen



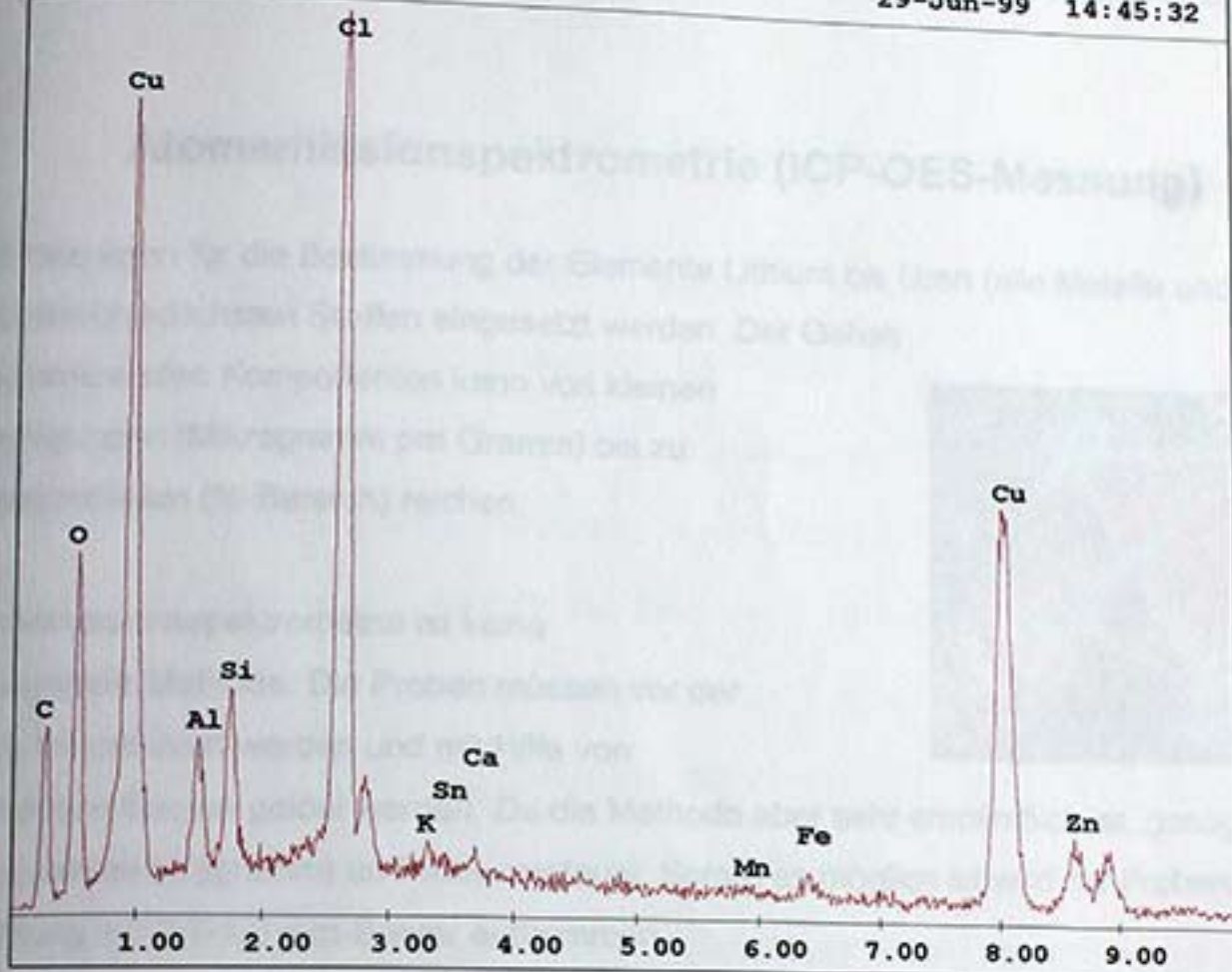
Retentionzeit	Peak	Fläche	Anteil
0.14	1	44.78	17.22
0.18	2	10.23	4.13
0.22	3	1.23	0.49
0.26	4	1.23	0.49
0.30	5	1.23	0.49
0.34	6	1.23	0.49
0.38	7	1.23	0.49
0.42	8	1.23	0.49
0.46	9	1.23	0.49
0.50	10	1.23	0.49
0.54	11	1.23	0.49
0.58	12	1.23	0.49
0.62	13	1.23	0.49
0.66	14	1.23	0.49
0.70	15	1.23	0.49
0.74	16	1.23	0.49
0.78	17	1.23	0.49
0.82	18	1.23	0.49
0.86	19	1.23	0.49
0.90	20	1.23	0.49
0.94	21	1.23	0.49
0.98	22	1.23	0.49
1.02	23	1.23	0.49
1.06	24	1.23	0.49
1.10	25	1.23	0.49
1.14	26	1.23	0.49
1.18	27	1.23	0.49
1.22	28	1.23	0.49
1.26	29	1.23	0.49
1.30	30	1.23	0.49
1.34	31	1.23	0.49
1.38	32	1.23	0.49
1.42	33	1.23	0.49
1.46	34	1.23	0.49
1.50	35	1.23	0.49
1.54	36	1.23	0.49
1.58	37	1.23	0.49
1.62	38	1.23	0.49
1.66	39	1.23	0.49
1.70	40	1.23	0.49
1.74	41	1.23	0.49
1.78	42	1.23	0.49
1.82	43	1.23	0.49
1.86	44	1.23	0.49
1.90	45	1.23	0.49
1.94	46	1.23	0.49
1.98	47	1.23	0.49
2.02	48	1.23	0.49
2.06	49	1.23	0.49
2.10	50	1.23	0.49
2.14	51	1.23	0.49
2.18	52	1.23	0.49
2.22	53	1.23	0.49
2.26	54	1.23	0.49
2.30	55	1.23	0.49
2.34	56	1.23	0.49
2.38	57	1.23	0.49
2.42	58	1.23	0.49
2.46	59	1.23	0.49
2.50	60	1.23	0.49
2.54	61	1.23	0.49
2.58	62	1.23	0.49
2.62	63	1.23	0.49
2.66	64	1.23	0.49
2.70	65	1.23	0.49
2.74	66	1.23	0.49
2.78	67	1.23	0.49
2.82	68	1.23	0.49
2.86	69	1.23	0.49
2.90	70	1.23	0.49
2.94	71	1.23	0.49
2.98	72	1.23	0.49
3.02	73	1.23	0.49
3.06	74	1.23	0.49
3.10	75	1.23	0.49
3.14	76	1.23	0.49
3.18	77	1.23	0.49
3.22	78	1.23	0.49
3.26	79	1.23	0.49
3.30	80	1.23	0.49
3.34	81	1.23	0.49
3.38	82	1.23	0.49
3.42	83	1.23	0.49
3.46	84	1.23	0.49
3.50	85	1.23	0.49
3.54	86	1.23	0.49
3.58	87	1.23	0.49
3.62	88	1.23	0.49
3.66	89	1.23	0.49
3.70	90	1.23	0.49
3.74	91	1.23	0.49
3.78	92	1.23	0.49
3.82	93	1.23	0.49
3.86	94	1.23	0.49
3.90	95	1.23	0.49
3.94	96	1.23	0.49
3.98	97	1.23	0.49
4.02	98	1.23	0.49
4.06	99	1.23	0.49
4.10	100	1.23	0.49

D:\EDAX32\EDS\USR\Spektren\55374-3.spc

Label:PC 378-6; Benin/Ife-Bronze 67, Partikel 3

FS : 1273 Lsec : 60

29-Jun-99 14:45:32



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %
C K	24.08	47.32
O K	16.63	24.53
AlK	2.70	2.36
SiK	2.57	2.16
ClK	11.99	7.98
K K	0.27	0.16
SnL	0.44	0.09
CaK	0.25	0.14
MnK	0.34	0.15
FeK	0.86	0.36
CuK	33.44	12.42
ZnK	6.43	2.32
Total	100.00	100.00

## Atomemissionspektrometrie (ICP-OES-Messung)

Die Methode kann für die Bestimmung der Elemente Lithium bis Uran (alle Metalle und Halbmetalle) in den unterschiedlichsten Stoffen eingesetzt werden. Der Gehalt der interessierenden Komponenten kann von kleinen Verunreinigungen (Mikrogramm pro Gramm) bis zu Hauptbestandteilen (%-Bereich) reichen.

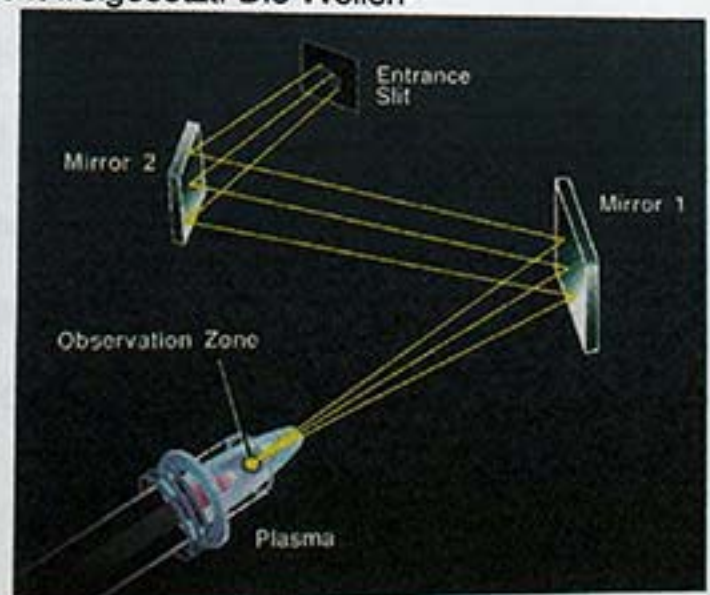


Die Atomemissionsspektrometrie ist keine zerstörungsfreie Methode. Die Proben müssen vor der Messung mineralisiert werden und mit Hilfe von anorganischen Säuren gelöst werden. Da die Methode aber sehr empfindlich ist, genügen kleinste Mengen (wenige Milligramm) an Probenmaterial. Sofern es möglich ist wird die Probenmenge durch eine Bohrung mit 0,7-1,0 mm-Bohrer entnommen.

### Wie funktioniert die Atomemissionsspektrometrie:

Die gelöste Probe wird über ein Probeneinführungssystem in ein Argonplasma eingebracht. Hier liegt eine Temperatur von ca. 8000°C vor. Die Probenlösung wird im Plasma getrocknet und verdampft. Anschließend werden die Atome in den angeregten Zustand überführt. Beim Rücksprung in den Grundzustand wird Energie in Form von Licht freigesetzt. Die Wellen-

länge der freigesetzten Energie ist spezifisch für jedes Element. Die Energiemenge ist abhängig von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes. Nach einer Kalibration mit den betreffenden Elementen kann eine quantitative Aussage über Art und Konzentration der Elemente in der Probe gemacht werden.



## Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden Strukturen anorganischer und organischer Proben auf  $\mu\text{m}$ - und  $\text{nm}$ -Skala charakterisiert. Das REM ermöglicht hierbei nicht nur Abbildungen mit hoher Ortsauflösung sondern auch lokale Elementanalysen der abgebildeten Strukturen. Die Proben sind in der Regel feste Substanzen (in kompakter Form als Werkstoffe, Bauteile, Folien, dünne Filme etc. oder in Form kleiner Teilchen). Im REM trifft der Elektronenstrahl (verwendete Energie: 5-40 keV) auf die Oberfläche der Probe. Hierbei werden zum einen durch inelastische Streuung Sekundärelektronen (SE) ausgelöst und zum anderen ein Teil der elastisch gestreuten Elektronen um die Atomkerne herum wieder in Richtung zur Oberfläche zurückgestreut (Rückstreuelektronen, RE). Sekundär- und Rückstreuelektronen treten aus der Oberfläche aus und werden mit entsprechenden Detektoren gemessen. Die Zahl und damit die Intensität der austretenden Elektronen hängt von der Flächenneigung der jeweiligen Probenstelle zum Elektronenstrahl (Topographiekontrast) und ihrer chemischen Zusammensetzung ab (Materialkontrast). Die Oberflächentopographie (z.B. Poren, Risse etc.) wird mittels Sekundärelektronen (Informationstiefe: ca. 50nm) abgebildet, während die Rückstreuelektronen (Informationstiefe: ca.  $1\mu\text{m}$ ) Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sichtbar machen (schwere Elemente erzeugen mehr RE als leichte Elemente). Die durch inelastische Streuung erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung wird zur Elementanalyse (EDX: energiedispersive Röntgenmikroanalyse) genutzt (laterale Auflösung: ca.  $1\mu\text{m}$ ; Nachweisgrenze: ca. 0.5 at %).