

Methodenreihe des Zentrallabors im BLfD

Teil 10: Mobile und stationäre Röntgenfluoreszenzanalyse

„611 Spangenbarren in acht Tagen? Unvorstellbar!“ So oder ähnlich hätte noch im Jahr 1970 die Antwort auf eine entsprechende Analyseanforderung gelautet. Heute jedoch Standard – dank handlicher, portabler XRF-Spektrometer. Natürlich kann die Tatsache, dass qualitative Elementbestimmungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF für X-ray fluorescence spectrometry) in Sekundenschnelle möglich sind, zu einer Bewertung eines Labors lediglich anhand des Probendurchsatzes verleiten. Im Fall des frühbronzezeitlichen Spangenbarrenhortfonds von Oberding, Landkreis Erding, welcher hier als Anwendungsbeispiel dient, bestand die Rolle des Zentrallabors jedoch „nur“ in einer qualitativen Vorsortierung der Barren anhand der Legierungszusammensetzung. Dies war tatsächlich in einer Messzeit von wenig mehr als einer Minute pro Barren möglich, sodass jeder externe Controller oder Rechnungsprüfer angesichts einer solchen Effizienz vermutlich Freudentränen in den Augen hätte.

Die Möglichkeiten der XRF gerade im Hinblick auf die Analysezeit verdeutlicht ein weiteres kleines Praxisbeispiel aus dem Bereich der Archäologie: Als in der Gemeinde Osterhofen, Landkreis Degendorf, unter anderen Beigaben eines frühmittelalterlichen Grabes eine Riemenzunge und mehrere Gürtelbeschläge gefunden wurden, ging die archäologische Grabungsfirma zunächst von Silber aus.

Jedoch hatte die Kollegin, die den Fund seitens des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege (BLfD) betreut, Zweifel an dieser – vermutlich unter den schwierigen Umständen bei Grabungen vor Ort getroffenen – Einschätzung. Und zwar zu Recht, wie sich mittels XRF-Analyse herausstellen sollte.

Die Riemenzunge besteht nicht aus Silber, sondern aus Blei und Zinn. Der gesamte Zeitaufwand, der diese Aussage ermöglicht, betrug inklusive Geräte- und Probenvorbereitung sowie tatsächlicher Messung nicht einmal zehn Minuten.

Bei der XRF sollte man bedenken, dass es sich zunächst um eine Methode zur Untersuchung von Oberflächen handelt; Rückschlüsse auf das innere Volumen eines Gegenstands sind nicht ohne weiteres möglich, was das Beispiel einer Euro-Cent-Münze verdeutlichen mag. Dies gilt natürlich besonders, wenn man es mit korrodierten Metalloberflächen zu tun hat, wie etwa auch im Fall des Spangenbarrenfonds von Oberding.

Die XRF im Kontext des Zentrallabors

Dem Zentrallabor des BLfD stehen verschiedene spektroskopische Untersuchungsmethoden zur Verfügung (vgl. Denkmalpflege Informationen Nr. 163, 164 und 165). Neben VIS-, Infrarot- und Ramanspektrometrie ist es vor allem

die XRF, die sich als „Arbeitspferd“ zur schnellen und vor allem zerstörungsfreien Analyse der Zusammensetzung von Materialproben und – ganz allgemein gesprochen – den unterschiedlichsten Gegenständen bewährt hat.

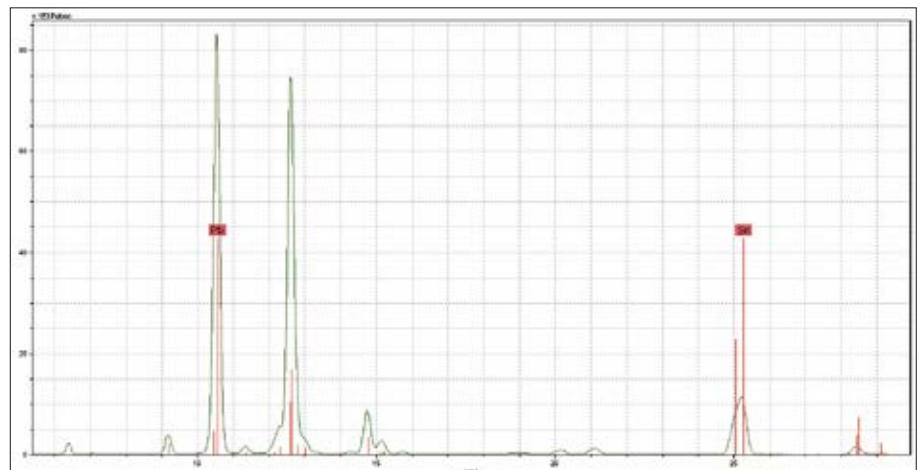
Eine stationäre XRF älterer Bauart gehört seit langem quasi zur „Grundausstattung“ des Zentrallabors. Seit einigen Jahren erfreuen sich dessen Mitarbeiter und gerade auch die Kollegen aus den Restaurierungswerkstätten des Amtes an einer mobil einsetzbaren XRF-„Pistole“, also einem Handgerät vergleichsweise geringer Größe. Die Hauptgründe für dessen Beliebtheit liegen in der bereits erwähnten Zerstörungsfreiheit der Untersuchungen sowie der Schnelligkeit, mit der die Elementspektren erzeugt werden können. Die breite Anwendung der Methode im Bereich von Restaurierung und Archäologie verwundert daher nicht.

Die XRF ist besonders zur schnellen qualitativen Erfassung („screening“) der Elementzusammensetzung einer Probe geeignet, und zwar bis hinunter in den ppm-Bereich (ppm = parts per million. Merkhilfe: 1 ppm = 1 Preuße per Munich. – Die Pflege einer längst vergangenen landeshauptstadttypischen Beschaulichkeit sei einem Mitarbeiter der Denkmalfachbehörde verziehen).

Wie in der Abbildung auf S. 63 unten erkennbar, kann der Untersuchungsgegenstand einfach auf bzw. vor das Mess-

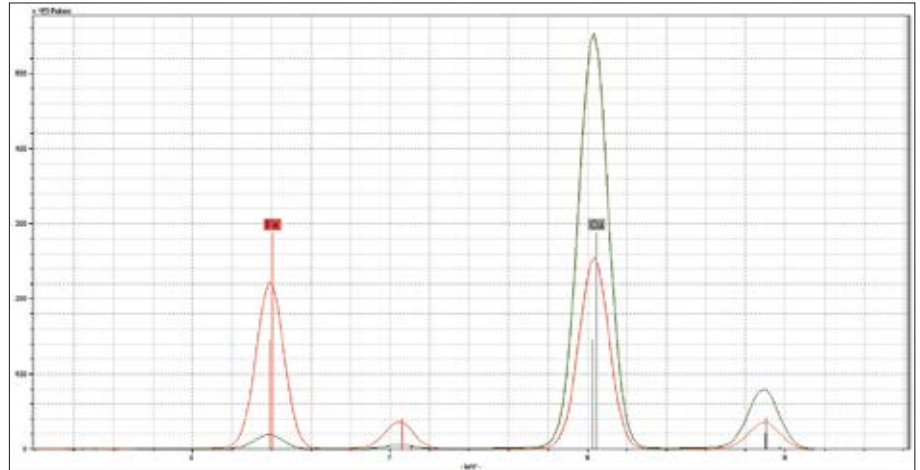


Riemenzunge aus Osterhofen.
Oben in natura, rechts als
Röntgenfluoreszenzspektrum dargestellt.
Ergebnis: Blei und Zinn
(alle Fotos: BLfD, Zentrallabor)





1-Cent-Stück nach erheblichem Kaufkraftverlust, verursacht durch abrasive Behandlung der ca. 30 µm starken Kupferschicht. Der unter der dünnen Verkupferung liegende Eisenkern macht sich im XRF-Spektrum der intakten Münzoberfläche zwar bemerkbar (grüne Kurve); tritt jedoch erst nach der mechanischen Ausdünnung der Kupferschicht deutlich hervor (rote Kurve). Rückschlüsse auf das Volumen des Gegenstands allein anhand von Oberflächenmessungen, hätten in diesem Fall zu einem erheblichen Fehlschluss geführt.



fenster des entsprechend aufgestellten XRF-Spektrometers gelegt werden. Für diese Art der Anwendung des Messgerätes dürfen die Proben natürlich noch deutlich kleiner sein als der hier zu sehende Spangenbarren. Dabei ist zunächst einmal nur zu beachten, dass der interessierende Bereich der Probe durch den Röntgenstrahlen-Messfleck von 4 mm Durchmesser erfasst wird.

Allgemeiner und naturwissenschaftlicher Hintergrund

Während bei vielen gängigen spektroskopischen Methoden für die Anregung des Untersuchungsgegenstands der Spektralbereich des sichtbaren Lichts bzw. des Infrarots verwendet wird, erfolgt bei der XRF die Anregung durch Röntgenstrahlung. Dies ist der kürzerwellige und somit energiereichere Bereich des elektromagnetischen Spektrums, und genauer der Spektralbereich von ca. 0,02 bis 2 nm Wellenlänge (1 Nanometer entspricht einem Milliardstel Meter, also 10^{-9} m).

Röntgenstrahlung kann entstehen, wenn hochbeschleunigte Elektronen im Material einer Anode abgebremst oder umgelenkt werden. Je nach Anodenmaterial – im Gerät des Zentrallabors wird das chemische Element Rhodium verwendet, gebräuchlich sind aber auch Kupfer, Wolfram oder Molybdän – entsteht ein Röntgenstrahlen-Spektrum, welches einen bestimmten Wellen-

längen- und damit Energiebereich abdeckt. Dieses Spektrum, aufgrund des oben erwähnten Vorgangs der Abbremsung der Elektronen in der Anode auch „Bremsstrahlung“ genannt, wird zur Anregung der Fluoreszenz im Probenmaterial verwendet. Wie aber kann man sich das vorstellen?

Interaktion in der Atomhülle – der Photoeffekt

Ein „Teilchen“ der Röntgenstrahlung – im folgenden Photon genannt, ohne näher auf die atom- und quantenphysikalischen Zusammenhänge einzugehen – kann in der Elektronenhülle eines Atoms des bestrahlten Materials ein ziemliches Chaos anrichten. Ein häufig zu beobachtender Effekt hierbei ist die Ionisierung des Atoms, das heißt es werden (in diesem Fall) Elektronen



Spangenbarren Nr. 727 aus dem Fund von Oberding während der Untersuchung

der Atomhülle durch hineinschießende Photonen „herauskatapultiert“, wodurch das Atom ionisiert wird. Stark vereinfacht kann man sich die Elektronenhülle aus mehreren Schalen bestehend vorstellen, welche den Atomkern in verschiedenen (aber allesamt winzigen) Abständen umgeben. Die hochenergetischen Photonen der anregenden Röntgenstrahlung haben nun die Eigenschaft, je nach Element Elektronen der innersten oder zumindest kernnahen Schalen „herauszuschlagen“. Hierdurch entstehen quasi Lücken auf den Elektronenschalen, das Atom insgesamt befindet sich in angeregtem Zustand (dieser hält jedoch nur etwa 10^{-8} s an). Denn bestimmte Elektronen der äußeren Schalen werden bestrebt sein, die energetisch „günstigeren“ Leerstellen auf den inneren Schalen zu besetzen und hierbei die Energiedifferenzen zwischen den Elektronenschalen als Röntgenstrahlung (in diesem Fall auch sekundäre Röntgenstrahlung genannt) abzugeben. Das „Muster“ dieser Energiedifferenzen ist elementspezifisch

und kann somit durch geeignete Detektionsverfahren zur Bestimmung des Elements verwendet werden.

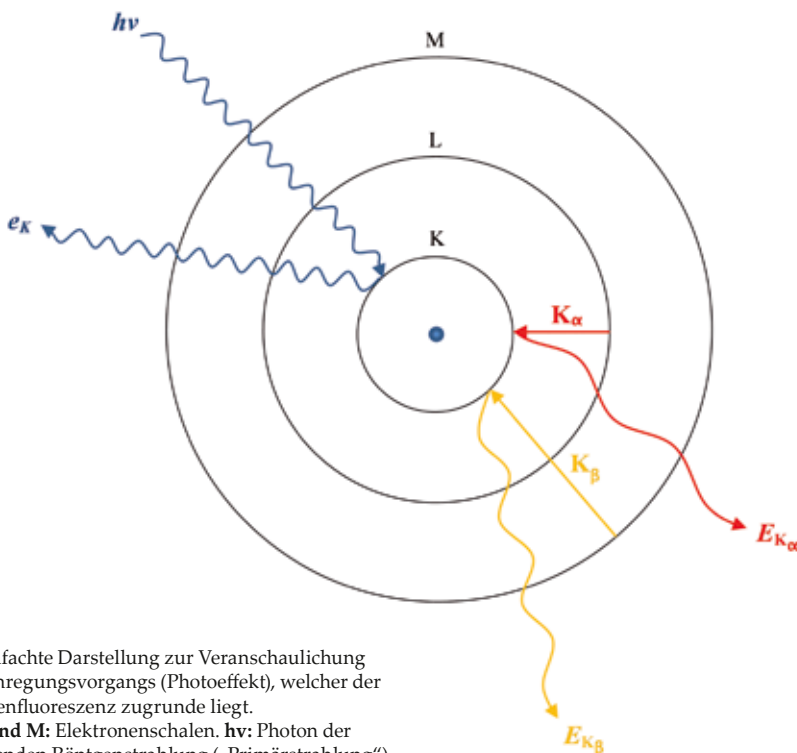
Aufgrund verschiedener Möglichkeiten der Interaktion zwischen den anregenden Photonen und den Elektronen der Atomhülle muss nicht zwangsläufig der Effekt der Fluoreszenz eintreten. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass es bei der Anregung eines Elements mit Röntgenstrahlen zur Fluoreszenz kommt, von Element zu Element verschieden. Die „Fluoreszenzausbeute“ variiert also – eine Tatsache, die bei der Interpretation von XRF-Spektren berücksichtigt werden sollte. Beispielsweise tritt bei Elementen niedriger Ordnungszahl (sog. „leichten“ Elementen) zumeist der Effekt auf, dass die durch einen Elektronenübergang zunächst freigesetzte Energie durch ein Elektron einer äußeren Schale wiederum absorbiert wird. Dieser Vorgang heißt „interne Konversion“ oder Auger-Effekt. In diesen Fällen gelangt die sekundäre Röntgenstrahlung also gar nicht bis zum

Detektor des XRF-Spektrometers, folglich ist die Detektion des betreffenden Elements anhand der Fluoreszenzstrahlung sehr erschwert. Unter anderem aus diesem Grund ist ein sinnvoller Einsatz der XRF des Zentrallabors erst für chemische Elemente ab Magnesium im Periodensystem aufwärts möglich – Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff können mit dieser Methode nicht ohne weiteres erkannt werden, weshalb sich organisch-chemische Verbindungen einer Analyse entziehen.

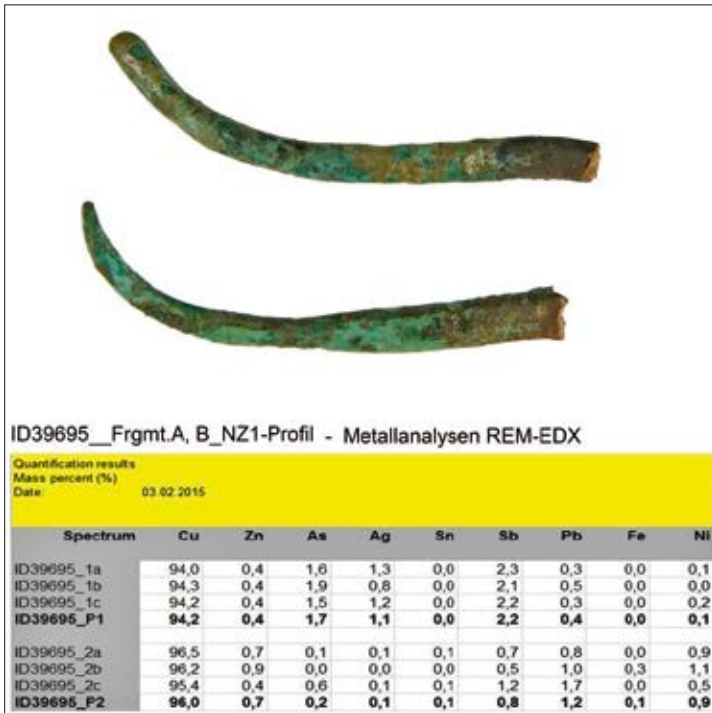
Untersuchungen am Spangenbarrenfund von Oberding

Das Zentrallabor wurde frühzeitig in die Untersuchung des Spangenbarrenfunds von Oberding einbezogen, und zwar zu einem Zeitpunkt, als die Barren aus dem kleinen Block der Bergung bereits freigelegt wurden, der Hauptteil der Barren jedoch noch „unbehelligt“ im großen Block schlummerte. Eine der Fragestellungen bei der Untersuchung des Funds betrifft die Legierung der Kupferbarren: Handelt es sich um eine einheitliche Legierung oder lassen sich Unterschiede im Barrenmetall feststellen? – Zur Vorab-Einschätzung der Legierungszusammensetzung der Kupferbarren ist die XRF das Mittel der Wahl: Aufgrund eines zeitlichen Untersuchungsaufwands von nur wenigen Minuten pro Barren eignet sie sich in besonderem Maße für eine „Reihenuntersuchung“ an solch einer großen Fundstückmenge. Zudem ist eine vorherige Entnahme von Proben nicht notwendig, die Barren können also unter maximal möglicher Schonung der Substanz – dann allerdings nur an der korrodierten Oberfläche – analysiert werden (wegen der geringen Eindringtiefe der hochenergetischen Röntgenstrahlen wird im Fall der Kupferbarren nur die Oberfläche bis ca. 0,2 mm Tiefe erfasst).

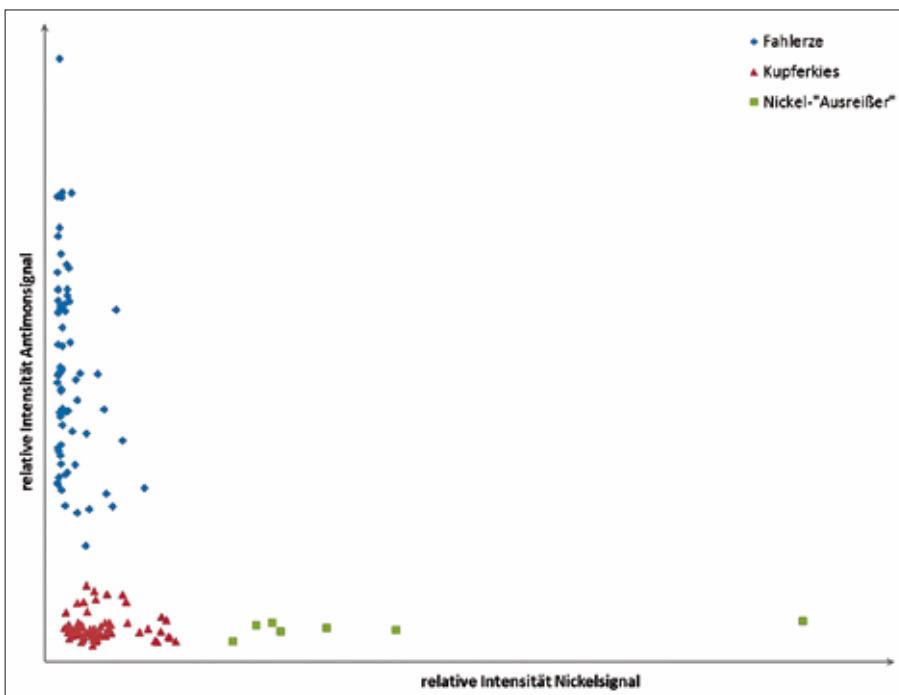
Voruntersuchungen des Zentrallabors mittels REM/EDX (REM/EDX: Energiedispersive Röntgenanalytik im Rasterelektronenmikroskop, eine physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung der Elementzusammensetzung, [auch] in mikroskopisch kleinen Proben) und XRF an Bruchstücken eines Spangenbarrens deuteten auf variierende Gehalte von Stickstoffgruppen-Elementen (Arsen, Antimon und Bismut) sowie variierende Silber- und



Vereinfachte Darstellung zur Veranschaulichung des Anregungsvorgangs (Photoeffekt), welcher der Röntgenfluoreszenz zugrunde liegt.
K, L und M: Elektronenschalen. **$h\nu$:** Photon der anregenden Röntgenstrahlung („Primärstrahlung“).
 e_K : Elektron, das durch die anregende Röntgenstrahlung in einen energiereicheren Zustand versetzt (aus der K-Schale „herausgeschlagen“) wurde – „erster Schritt“.
 K_α : Elektronenübergang aus der L- in die K-Schale;
 K_β : Elektronenübergang aus der M- in die K-Schale;
 $E_{K\alpha}$, $E_{K\beta}$: Energie der jeweiligen Fluoreszenzstrahlung („sekundäre“ Röntgenstrahlung) – „zweiter Schritt“.
 Nicht dargestellt sind Elektronenübergänge aus „Unterschalen“ (Nebenquanten), in die L- und M-Schale sowie aus höheren Schalen als der M-Schale.



REM/EDX-Analyse an Metallspänen aus zwei Bohrungen aus den Barrenfragmenten, ausgeführt von Christian Gruber, Zentrallabor. Dargestellt ist die Auswertung hinsichtlich der Gehalte der Elemente Kupfer, Zink, Arsen, Silber, Zinn, Antimon, Blei, Eisen und Nickel (fett: Mittelwerte). Die eine Gruppe von Messwerten zeichnet sich durch hohe Gehalte von Arsen, Antimon und Silber bei gleichzeitig niedrigem Nickelgehalt aus. Im Fall der anderen Gruppe sind die Arsen-, Antimon- und Silbergehalte deutlich niedriger, der Nickelgehalt ist höher.



Darstellung des Antimon-Nickel-Verhältnisses von den als erstes untersuchten rund 140 Spangenbarren zur Illustration einer möglichen Gruppenscheidung anhand der qualitativen XRF-Voruntersuchungen. Im derzeitigen Stadium der Untersuchungen können drei Messwertgruppen postuliert werden.

Nickelgehalte hin. Folglich stellte sich die Frage, ob sich diese Unterschiede auch in der Masse des Spangenbarrenfonds bestätigen.

Anhand der Ergebnisse der anschließenden XRF-Messungen an einer ersten Teilmenge des Fonds wurden die Spangenbarren zunächst in zwei Erztypen unterschieden: die Fahlerze sowie den Kupferkies. Mittels weiterer, extern durchgeführter sowie quantifizierender Untersuchungen am Volumen ausgewählter Barren konnte diese „Vorsortierung“ präzisiert und schließlich drei Legierungstypen benannt werden: Den arsen- bzw. antimonreichen Legierungen liegen die sogenannten Fahlerze (im wesentlichen Arsen- und Antimonfahlerz) als Ausgangsmaterial zugrunde. Demgegenüber kann ein zweiter, arsen- und antimonarmer Legierungstyp identifiziert werden, als dessen Ausgangsmaterial Kupferkies (Kupfer-Eisen-Sulfid) anzunehmen ist. Schließlich kann eine dritte Messwertgruppe, die durch höhere Nickelwerte gekennzeichnet ist, unterschieden werden.

Fazit

Mit der XRF dem „Universalanalysator“ ein Stück näher? Von einem Standpunkt im Jahr 1970 aus betrachtet ganz bestimmt: „Point and Shoot“-Analysemethoden („einfach draufhalten und losmessen“) waren damals tatsächlich noch weitgehend Science-Fiction und beflügelten die Fantasie von Drehbuchautoren – man denke nur an den „Tricorder“, den Analysator aus der Fernsehserie „Raumschiff Enterprise“, mit dessen Hilfe z. B. unbekannte Lebensformen und Objekte auf Knopfdruck analysiert werden konnten. Für die Analyse der Elementzusammensetzung irdischer Gegenstände ist diese Vision in Form der mobilen XRF inzwischen Wirklichkeit geworden.

Björn Seewald

Literatur

Leicht, Jakob/Stöckl, Thomas: *Ein Spangenbarrenhort der frühen Bronzezeit aus Oberding*, in: *Das archäologische Jahr in Bayern* 2014, Darmstadt 2015, S. 39–42

Stolz, Jörg: *CT-Analysen an Blockbergungen aus Oberding – bisher größter bekannter Spangenbarrenhortfund*, in: *Denkmalpflege Informationen*, Nr. 163 (2016), S. 51–53