# II MATERIALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BYZANTINISCHEN KLEINFUNDEN AUS EPHESOS

## **II.1 EINLEITUNG**

Im Rahmen des vorliegenden Projekts und einem damit verbundenen Forschungsaufenthalt in Selçuk 2012 wurden ca. 800 Fundstücke materialanalytischen Untersuchungen unterzogen. Als Analysenmethode wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), eine zerstörungsfreie Technik zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenkomponenten, gewählt. Diese naturwissenschaftlichen Untersuchungen hatten die Beantwortung folgender Fragestellungen zum Ziel:

1. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (quantitative Analyse) des Grundmaterials einer Vielzahl an Metallfunden.

2. Die Untersuchung besonderer Objektbereiche (z. B. Vergoldungen, Versilberungen, Lötstellen, Glas- oder Emailreste) mittels Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) an ca. 90 ausgewählten Objekten.

Entsprechend den Anforderungen dieser Themengebiete kamen zwei verschiedene Analysensysteme zum Einsatz. Im Anschluss an die Messungen, die für jeden Analysenpunkt ein sog. Spektrum (d. h. eine Darstellung der Röntgenemissionsintensitäten in Abhängigkeit von der Energie) lieferten, erfolgte eine Auswertung und Zusammenstellung der erhaltenen quantitativen Kompositionsdaten.

Der Aufbau der weiteren Abschnitte ist wie folgt: In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse erläutert sowie ihre Vor- und Nachteile bei der Untersuchung verschiedenster Materialien behandelt. Kapitel 3 stellt die beiden verwendeten Analysensysteme vor, beschreibt den grundsätzlichen Ablauf der Messungen sowie die Methode der Auswertung. Kapitel 4 enthält für ca. 400 ausgewählte Objekte (geordnet nach Objektgruppen und -untergruppen) die Resultate der quantitativen Untersuchungen sowie die Ergebnisse der  $\mu$ -RFA Messungen. In Kapitel 5 erfolgt neben einer Gesamtbetrachtung des Fundes aus chemischer Sicht schließlich eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.

## **II.2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN**

Das Analysenprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)<sup>1418</sup> basiert auf dem fotoelektrischen Absorptionsprozess: Einfallende hochenergetische Photonen (sog. Primärstrahlung) werden von der Objektmaterie unter Emission eines Elektrons der inneren Schalen (Photoelektron) absorbiert (Abb. 1). Diese Wechselwirkung erzeugt eine >Leerstelle< in der Elektronenhülle der Probenatome und damit einen hochangeregten und kurzlebigen Zustand. Die Rückkehr zu einer stabileren, energetisch niedriger liegenden Elektronenkonfiguration (Relaxation) erfolgt durch Emission eines Auger-Elektrons oder sekundärer Röntgenstrahlung, wobei Letztere im Fall der Röntgenfluoreszenzanalyse das maßgebende Signal darstellt. Das Verhältnis aus der Anzahl emittierter (sekundärer) Röntgenquanten zur Anzahl an erzeugten Leerstellen einer betrachteten Elektronenschale wird als Fluoreszenzausbeute  $\omega$  bezeichnet. Da diese Größe für Materialien aus leichten Elementen mit Ordnungszahlen Z<20 geringe Werte annimmt, sind solche Stoffe (wie z. B. organische Stoffe oder Silikatgläser) der Röntgenfluoreszenzanalyse nur begrenzt zugänglich. Vergleichsweise schwere Elemente, wie beispielsweise Kupfer (Cu), Zink (Zn), Zinn (Sn), Silber (Ag), Gold (Au) oder Blei (Pb), wie sie vor allem bei den gegenständlichen

<sup>&</sup>lt;sup>1418</sup> Janssens – van Grieken 2004; Müller 1967.



Abb. 1 Charakteristische Röntgenstrahlung als Ergebnis eines mehrstufigen Prozesses: Primäre Röntgenstrahlung (h·v<sub>in</sub>) trifft auf die Probenmaterie (I) unter Ionisation einer inneren Elektronenschale (in diesem Fall der K-Schale, II). Dieser energetisch angeregte Zustand relaxiert unter Aussendung sekundärer (»charakteristischer«) Röntgenstrahlung h·v<sub>ehar</sub> (III)

Untersuchungen von Interesse waren, sind hingegen aufgrund ihrer hohen Fluoreszenzausbeuten nahe bei 1 mithilfe der RFA sehr gut erfassbar.

Die Wellenlänge oder Energie der von der Objektmaterie emittierten Strahlung ist charakteristisch für die in der Probe vorhandenen chemischen Elemente, wodurch unmittelbar eine qualitative Analyse über die energetische Lage der Banden im erhaltenen Spektrum (Abb. 2) durch Vergleiche mit Tabellenwerken oder automatisiert über geeignete Software erfolgen kann. Berücksichtigt man ferner die Flächen unter den Emissionsbanden, welche direkt proportional zur Anzahl an detektierten sekundären Röntgenquanten sind, lassen sich mithilfe von Referenzmaterialien bekannter Zusammensetzung aber auch rein mathematischen und numerischen Verfahren (Fundamentalparametermethode<sup>1419</sup>) Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der untersuchten Probe treffen.

Eine RFA-Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Anregungsquelle zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung, einem Detektor zur Registrierung der von der Probe emittierten sekundären Röntgenstrahlung sowie einer Auswerte- und Steuerungseinheit, welche einen Computer mit entsprechender Software sowie verschiedenste elektronische Komponenten umfasst. Als Anregungsquellen dienen in den meisten kommerziellen Geräten sog. Röntgenröhren, welche aus einem versiegelten und evakuierten Gehäuse, einem Heizfilament aus Wolfram (W) als Kathode, einer Anode (zumeist aus Cr, Fe, Cu, Mo oder Ag) und einem Austrittsfenster aus dem leichten Element Beryllium (Be) bestehen<sup>1420</sup>. Durch Anlegen einer Hochspannung von typischerweise 25–50 kV treffen die vom Filament auf thermischem Wege emittierten Elektronen mit hoher Geschwindigkeit auf das hochreine Anodenmaterial. Durch die Abbremsung der hochenergetischen Elektronen entsteht Wärme (ca. 99 % der eingebrachten Energie), sog. Bremsstrahlung (kontinuierliches oder weißes Röntgenlicht) sowie für das Anodenmaterial elementspezifische Strahlung. Die so erzeugte Röntgenstrahlung kann durch das Be-Fenster aus der Röntgenröhre austreten und trifft nach Fokussierung durch Kollimatoren auf die zu untersuchende Probe.

Zur Detektion der von der Probe emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung kommen vor allem zwei unterschiedliche Prinzipien zum Einsatz: die energiedispersive (EDXRF) und die wellenlängendispersive (WDXRF) Detektion. Energiedispersive Detektoren bestehen meist aus einer mit Lithium (Li) dotierten Silizium (Si)-Schicht, welche auf hochreinem Si aufgebracht ist und bei tiefen Temperaturen (ca. –200 °C durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff) Halbleitereigenschaften besitzt. Trifft ein Röntgenquant auf diese aktive Schicht, kommt es zur Ionisation der Si-Atome und damit zu einer Anhebung von Si-Valenzelektronen in das Leitungsband. Der dadurch entstehende Stromfluss wird registriert (gemessen) und die Energie des ursprünglich auf-

160

<sup>&</sup>lt;sup>1419</sup> Jenkins 1977.

<sup>&</sup>lt;sup>1420</sup> Lachance – Claisse 1995.



Abb. 2 RFA-Spektrum einer Analysenstelle (Messpunkt 2 auf Objekt **K** 71, einem Vortragekreuz). Die Elemente Kupfer (Cu), Zinn (Sn) und Blei (Pb) können als Hauptkomponenten, Eisen (Fe), Nickel (Ni), Zink (Zn) und Arsen (As) als Neben- oder Spurenkomponenten bestimmt werden. Das Auftreten von Silber (Ag) im Spektrum ist auf die Verwendung einer Röntgenröhre mit Silber als Anodenmaterial zurückzuführen

treffenden Röntgenquants (und damit indirekt die chemische Natur des Probenatoms) errechnet. Eine neuere Entwicklung auf diesem Gebiet stellt der sog. Solid-State Drift Chamber Detector (SDD) dar, welcher elektronisch auf < -10 °C gekühlt wird (>Peltier-Kühlung<). Dadurch ist kein flüssiger Stickstoff notwendig, sodass derartige Detektoren speziell in tragbaren und miniaturisierten RFA-Geräten zum Einsatz kommen. In wellenlängendispersiven Detektoren wird die einfallende Röntgenfluoreszenzstrahlung gemäß der Bragg'schen Gleichung an einem Diffraktionskristall gebeugt und damit nach ihrer Wellenlänge aufgetrennt, wodurch – im Gegensatz zur energiedispersiven Detektion – lediglich Strahlung eines sehr engen Energiebereichs gleichzeitig erfasst wird. Dem Nachteil der längeren Analysendauer und der hohen Verluste am Beugungskristall steht eine deutlich bessere Auflösung der erhaltenen Spektren gegenüber. Die tatsächliche Detektion im wellenlängendispersiven Fall erfolgt durch einen Gasfluss-Proportionalzähler, einer zylindrischen mit Argon (Ar) gefüllten Einheit ähnlich einem Geiger-Müller-Zähler. Darin auftreffende Röntgenphotonen ionisieren die Ar-Atome, was wiederum einen messbaren Stromfluss zur Folge hat, der Rückschlüsse auf die Anzahl der eintreffenden Röntgenquanten (mit bekannter Energie) erlaubt.

## **II.3 EXPERIMENTELLES**

## II.3.1 RFA-Systeme

Den unterschiedlichen Fragestellung Rechnung tragend, wurden bei den Untersuchungen zwei verschiedene Gerätesysteme eingesetzt. Zur raschen, möglichst quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung des Grundmaterials der Untersuchungsobjekte kam ein tragbares EDXRF-Spektrometer (Bezeichnung xSort) der Firma Spectro Analytical Instruments (Kleve/Deutschland) zum Einsatz. Dieses Gerät liefert innerhalb weniger Sekunden fertige Analyseergebnisse, die allerdings anschließend aufbereitet werden müssen. In der verwendeten Ausstattung wird das Gerät mit einer Silber (Ag)-Röhre betrieben, deren maximale Spannung bei 40 kV liegt, der



Abb. 3 Handheld Spektrometer Spectro xSort fixiert in der Dockingstation. Die Steuerung des Geräts kann entweder über einen (über Funk oder Kabel) angeschlossenen PDA (Personal Digital Assistant) oder über einen separaten Auswerterechner erfolgen



Abb. 4 Schema der Anordnung von Röntgenröhre, Polykapillare zur Fokussierung, Objekt, Mikroskop und Detektor bei μ-RFA-Untersuchungen mittels des COPRA-Geräts

Strom wird je nach Methode zwischen 7 und 35  $\mu$ A variiert. Als Detektor wird ein hochauflösender Silizium-Drift-Detektor (SDD) verwendet. Der Primärröntgenstrahl liefert am Objekt einen annähernd kreisrunden Fleck mit einem vergleichsweise großen Durchmesser von ca. 7–8 mm. Betrieben werden kann das Gerät mithilfe eines Akkus und ist somit unabhängig von einer direkten Stromversorgung. Das Spektrometer selbst wird über einen Handheld PC via Bluetooth gesteuert, die qualitative Auswertung der gemessenen Spektren erfolgt mit der firmeneigenen Software XLab Pro.

Je nach Anforderung sind zumindest zwei Messanordnungen möglich. Verhältnismäßig kleine und flache Objekte (wie beispielsweise Münzen, Schmuckstücke etc.) können in einer sog. Dockingstation positioniert werden, einer mit Bleifolie ausgekleideten Kammer. Das RFA-Gerät selbst wird unter dem Messtisch fixiert. Da diese Dockingstation als Vollschutzgerät ausgeführt ist, sind RFA-Messungen ohne jegliche Röntgenstrahlenbelastung für die Umgebung durchführbar (Abb. 3).

Um für den Gebrauch dieses Geräts bei Messungen an Kunstobjekten und archäologischen Funden einen berührungsfreien Messaufbau garantieren und um größere Objekte untersuchen zu können, wurde ferner ein sog. Museumsadapter entwickelt, der es ermöglicht, das Messgerät in einem exakten Abstand von 3 mm vor dem Objekt zu positionieren, entweder waagerecht oder senkrecht.

Zur Untersuchung deutlich kleinerer Objektbereiche, wie beispielsweise mikroskopisch kleiner Glas- oder Emailrückstände oder Lötstellen, wurde eine Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (µ-RFA)-Apparatur verwendet (COPRA<sup>1421</sup>). Der Einsatz einer Polykapillare mit einem Strahldurchmesser von 126 µm Halbwertsbreite ermöglicht eine gute Ortsauflösung und eine exakte Positionierung der Messung. Die verwendeten Gerätekomponenten sowie einige technische Details finden sich in Tabelle 2, die geometrische Anordnung von Röntgenröhre, Probe, Detektor sowie CCD-Kamera ist in Abbildung 4 dargestellt. Der Detektor ist in einem Winkel von 90° zum einfallenden Primärröntgenstrahl angeordnet, die zu untersuchende Probe oder das Objekt können mithilfe einer externen Probenbühne, welche in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann, ausgerichtet werden. Die Steuerung des gesamten Systems erfolgt über einen Personal Computer und der Software XlabPro (Version 2.4 R 05 a, Hersteller: SPECTRO Analytical Instruments [Kleve/Deutschland]). Für sämtliche Messungen wurde ein Röhrenstrom von 0,8 mA, eine Röhrenspannung von 35 kV sowie eine Analysenzeit von 100 sec verwendet.

Röntgenröhre	Oxford XTF5010
Target	Mo
Maximale Leistung	50 W
Kühlung	Luft
Generator	Spellman XRM 50P50
Detektor	Röntec X-flash LT Driftchamber, X-bench OEM
Energieauflösung	<170 eV
Kühlung	>Peltier-Kühlung<
Fokussiereinrichtung	Polykapillare XOS 629-01
Optische Einheit	Mikroskop Opto Zoom 100D
Maximale Vergrößerung	10-fach
Schärfentiefe bei maximaler Vergrößerung	50 μm
Probenbühne	3 Step Motoren VT 80, MICOS, $30 \times 30 \times 5$ cm;
	Rotationstisch DMT 65, OWIS

Tab. 2 Komponenten des μ-RFA-Systems COPRA, welches für die Untersuchungen von kleinen Bereichen an ausgewählten Objekten verwendet wurde

<sup>&</sup>lt;sup>1421</sup> Bichlmeier u. a. 2001. Compact Portable Roentgen Analyzer, within the EU-Project No. SMT4-CT98-2237, project coordinator: Prof. Dr. K. Janssens, University of Antwerp.

Vor Beginn der Messung werden die zu untersuchenden Objekte auf der Probenbühne befestigt. Die exakte Positionierung des Röntgenspots auf der Oberfläche des Objekts kann mithilfe eines eingebauten Mikroskops und einer CCD-Kamera kontrolliert und dokumentiert werden (Abb. 5).

Bei der Interpretation aller Messergebnisse ist zu beachten, dass mit der gewählten Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht alle chemischen Elemente nachgewiesen werden können. Insbesondere die sog. leichten Elemente mit Ordnungszahlen kleiner als die von Schwefel (hier vor allem Kohlenstoff, Sauerstoff, aber auch Natrium und zu einem großen Teil auch Magnesium, Aluminium oder Silizium) bleiben bei geringen Konzentrationen im Objekt für die Messung nicht sichtbar<. Bedingt durch die Messung an Luft wird die Röntgenstrahlung dieser Elemente weitgehend absorbiert, bevor die elementspezifische Strahlung den Detektor erreichen kann. Für Al und Si gilt daher, dass diese Elemente nur bei hohen Anteilen (ca. über 10 % Gew.) in Objekten nachgewiesen werden können.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass es bei der energiedispersiven Detektion häufig zu Überlappungen von elementcharakteristischen Strahlungen kommen kann und daher nicht alle in einem Objekt vorhandenen Bestandteile identifiziert werden können, z. B. liegen die M-Linien von Hg und Pb bei etwa demselben Energiebetrag wie die K-Linien von S, sodass bei Anwesenheit von Hg und/oder Pb Schwefel nicht extra angeführt werden kann.

### **II.3.2** Darstellung der Ergebnisse quantitativer Analysen – ternäre Diagramme

Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Objekten ist eine geeignete grafische Darstellung der quantitativen Analyseresultate erforderlich. Nahezu alle untersuchten Objekte waren Legierungen, d. h. feste Mischungen, bestehend aus zumindest zwei Metallen, für deren prozentuelle Anteile  $x_i$  im allgemeinen Fall von n Legierungskomponenten *per definitionem* gilt

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = \sum_{i=1}^n x_i = 100.$$

In Worten bedeutet obige Gleichung die wohlbekannte Tatsache, dass die Summe der prozentuellen Anteile aller Komponenten 100 % ergibt (bzw. deren Anteile sich zu 1 summieren). Eine entscheidende Beobachtung ist ferner, dass lediglich n - 1 der n (prozentuellen) Anteile unabhängig sind, zumal sich ein Anteil aus der Beziehung

$$x_j = 100 - \sum_{\substack{i=1 \ i \neq j}}^n x_i$$

ergibt. Folglich sind zur grafischen Darstellung eines aus *n* Komponenten bestehenden Systems d = n - 1 Dimensionen ausreichend, also eine Gerade (d = 1) für eine binäre Mischung und eine Ebene (d = 2) für ein 3-Komponentensystem. Eine oftmals gewählte Darstellungsform für ternäre (n = 3) Mischungen sind die gleichnamigen ternären Diagramme<sup>1422</sup>, wie in Abbildung 6 für das (hypothetische) System Cu/Ag/Au dargestellt. Jeder der darin dargestellten 7 Punkte (P 1–P 7) repräsentiert in eindeutiger Weise die chemische Zusammensetzung einer aus Cu, Ag und Au bestehenden Legierung:

1. Die Punkte P 1, P 2 und P 3 in den Ecken des Diagramms stehen für die entsprechenden reinen Stoffe, bestehend lediglich aus z. B. Cu (P 1), Ag (P 2) und Au (P 3).

2. Punkte entlang der Seiten des Dreiecks (P 4, P 5 und P 6) repräsentieren die entsprechenden binären Legierungen. Die Zusammensetzung kann dabei an den Dreiecksseiten abgelesen werden. P 4 steht somit für eine Legierung aus 70 % Cu und 30 % Ag (die Skala entlang der unteren Dreiecksseite entspricht somit dem Cu-Anteil), P 5 für eine Legierung bestehend aus 80 % Au und 20 % Cu (die Skala entlang der linken Dreiecksseite repräsentiert somit den Au-Anteil),

<sup>&</sup>lt;sup>1422</sup> Aitchison 2003.



Abb. 5 Messung eines in einer Schaumstoffvorrichtung gesicherten Objekts mittels µ-RFA



Abb. 6 Ternäres Diagramm zur grafischen Veranschaulichung verschiedener Zusammensetzungen innerhalb eines hypothetischen Dreikomponentensystems Cu/Ag/Au

während Punkt P 6 für eine Mischung aus 60 % Au und 40 % Ag steht (die Skala entlang der rechten Dreiecksseite entspricht somit dem Ag-Anteil).

3. Im allgemeinen Fall eines echten Dreistoffsystems (dargestellt durch den Punkt P 7) werden von diesem Punkt ausgehend Geraden jeweils parallel zu den Dreiecksseiten gezogen (blaue strichlierte Linien) und die jeweiligen Anteile an den entsprechenden Skalen abgelesen. Punkt P 7 repräsentiert somit die Zusammensetzung 40 % Cu (abzulesen auf der waagrechten unteren Dreiecksseite), 40 % Ag (rechte Dreiecksseite) und 20 % Au (linke Dreiecksseite).

Ternäre Diagramme ermöglichen somit eine vergleichsweise rasche Entscheidung über die Ähnlichkeit oder Verschiedenheit zweier Zusammensetzungen: Liegen zwei Punkte im Diagramm benachbart, so kann von ähnlichen chemischen Zusammensetzungen ausgegangen werden. In den nachfolgenden Abschnitten wird diese Diagrammform für die Systeme Cu/Ag/Au und Cu/Sn/Pb verwendet. Weitere in diesen Legierungen vorhandene Elemente (betrifft zumeist Fe, das in geringen Mengen von typischerweise unter 1 % in zahlreichen Objekten detektiert werden kann) werden vernachlässigt.

Legierungen mit  $n \ge 4$  Komponenten können nicht ohne weiteres in Diagrammen des obigen Typs dargestellt werden. Dies betrifft die unter den untersuchten Objekten am stärksten vertretene Gruppe der Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen, für die (wieder unter Vernachlässigung von Spurenelementen) stets gilt

$$x_{Cu} + x_{Zn} + x_{Sn} + x_{Pb} = 100$$

Man behilft sich nun damit, dass ein Element – hier wurde das Hauptelement Cu gewählt – aus der Verbindung mathematisch eliminiert wird, wodurch man zur Sub-Komposition des Zn/Sn/Pb-Anteils gelangt (bezeichnet mit  $x'_{Zn}$ ,  $x'_{Sn}$  sowie  $x'_{Pb}$ ):

$$x_{Zn} = \frac{x_{Zn}}{100 - x_{Cu}} \quad x_{Sn} = \frac{x_{Sn}}{100 - x_{Cu}} \quad x_{Pb} = \frac{x_{Pb}}{100 - x_{Cu}}$$

Für dieses ternäre System gilt nun

$$x'_{Zn} + x'_{Sn} + x'_{Pb} = 100$$

und kann daher in einem herkömmlichen ternären Diagramm dargestellt werden. Die dabei zunächst >verlorengegangene< Information des Cu-Anteils wird dabei in den Diagrammen farblich codiert.

## **II.4 ERGEBNISSE**

## II.4.1 Vorbemerkungen

In diesem Abschnitt finden sich die Analyseresultate zu knapp 400 der untersuchten Objekte – separat für jede Gruppe (z. B. Ausstattung [A], Schmuck [S] etc.) und Untergruppe (z. B. sakrale Ausstattung, Beleuchtung etc.) und innerhalb dieser nach aufsteigenden Katalognummern geordnet. In der Regel wurden an jedem Objekt mehrere (im Durchschnitt 2-3) Messungen durchgeführt (sog. Messpunkte); die angegebene Zusammensetzung der Objekte ergibt sich als mittlere Zusammensetzung über diese Einzelmessungen. Weichen die quantitativen Ergebnisse von Messpunkten am selben Objekt, aber in verschiedenen Objektbereichen (z. B. Platte und Schiene eines Rings) deutlich voneinander ab, sind die Ergebnisse der jeweiligen Einzelbereiche getrennt angeführt. Die Darstellung der Resultate (stets in der Einheit Gewichtsprozent) erfolgt sowohl in tabellarischer als auch in grafischer Form mithilfe der im letzten Abschnitt beschriebenen ternären Diagramme. Die Tabellen enthalten stets die Gehalte der bedeutendsten Elemente Cu, Zn, Sn, Pb, Ag und Au in eigenen Spalten. In der letzten Tabellenspalte (weitere Elemente) sind darüber hinaus detektierte Elemente (zumeist Ti, Fe und As) mit oder ohne Konzentrationsangabe angeführt. Liegt eines dieser Elemente in vergleichsweise hohen Konzentrationen vor, ist es durch Fettdruck hervorgehoben. Bei den meisten Objekten konnten ferner leichte Elemente wie Al, Ca und Mg detektiert werden. Da diese Elemente keine Legierungsbestände darstellen und lediglich auf oberflächliche Kontaminationen mit z. B. Erdreich zurückzuführen sind, wird auf ihre Angabe verzichtet. In zahlreichen Fällen waren die Objekte in einem durch Korrosion bedingten schlechten Erhaltungszustand. Da die RFA eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode darstellt (die Eindringtiefe des Primärröntgenstrahls beträgt nur wenige Zehntel Millimeter), können die Ergebnisse, die für diese Objekte ermittelt wurden, deutlich verfälscht sein. Besteht für ein Objekt diese Gefahr, so wird im Text darauf hingewiesen.

An ca. 90 Objekten wurden zusätzlich  $\mu$ -RFA-Untersuchungen spezieller Objektbereiche durchgeführt. Die häufigsten Fragestellungen waren jene nach eventuell vorhandenen Vergoldungen, nach Glas- oder Emailresten als Einlagematerial in den Metallobjekten oder nach Lötstellen. Die bei diesen Untersuchungen erzielten Ergebnisse werden jeweils im Anschluss an die quantitativen Analyseresultate beschrieben und diskutiert.

#### **II.4.2** Bewegliche Ausstattungselemente

II.4.2.1 IKONEN, LITURGISCHES GERÄT, SAKRALE AUSSTATTUNGSELEMENTE

Tab. 3 Analyseresultate der Objekte der Untergruppen Ikonen, liturgisches Gerät, sakrale Ausstattungselemente (Gruppe Bewegliche Ausstattungselemente)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
A 1	Α	442	60,8	0,3	_	1,4	37,1	0,3	0,2 Ni, As
AI	В	442	61,9	0,3	-	1,2	36,0	0,4	0,01 Fe, 0,2 Ni, As
A	3	697	4,2	Spuren	-	0,4	94,6	0,5	0,3 Ni, As
A	4	778	12,8	1,5	6,0	78,9	-	-	0,5 Fe, As
A	6	673	68,1	1,0	10,9	18,7	-	-	0,02 V, 0,2 Fe, 0,1 Ni, As
A	7	541	66,2	1,4	11,1	19,4	-	-	0,9 Fe, 0,01 Ni, As
A	12	558	77,8	0,4	9,2	10,3	-	-	0,3 Fe, 0,4 Ni, As
A	14	783	71,5	-	27,9	0,4	-	-	—
A	18	556	69,3	0,5	14,5	12,9	-	-	2,0 Fe

In der Untergruppe Ikonen, liturgisches Gerät, sakrale Ausstattungselemente liegen zu 8 der 19 Objekte Analyseresultate vor (Tab. 3). Die fünf Objekte A 6, A 7, A 12, A 14 und A 18 stellen dabei Cu-Legierungen mit niedrigen bis mittleren Cu-Anteilen zwischen 66 und 78 %, geringen Zn-Anteilen um 1 % sowie variierenden Sn/Pb-Verhältnissen dar. Während die Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils für die vier Objekte A 6, A 7, A 12 und A 18 ähnlich ist, weist Objekt A 14 ein deutlich zu Sn verschobenes Sn/Pb-Verhältnis auf, wie aus dem ternären [Zn; Sn; Pb]-Diagramm (als Teil des Systems Cu/Zn/Sn/Pb) in Abbildung 7 ersichtlich ist. Beide Teile (Bezeichnungen A für die Abbildung des hl. Demetrios und B für den hl. Nikólaos) des Objekts A1 sowie Objekt A3 können im System Cu/Ag/Au als Cu/Ag-Legierungen mit geringsten Mengen an Au identifiziert werden. Auffallend sind die - im Rahmen der Messfehler - identischen Zusammensetzungen der beiden Teile A und B des Objekts A 1. Das Objekt A 3 (Plättchen mit Heiligendarstellung) ist im Vergleich dazu deutlich reicher an Ag. Objekt A 4 (Platte mit Heiligenszene) kann schließlich als Pb- bzw. Pb/Cu-Legierung mit geringem Sn-Anteil klassifiziert werden. Als Spurenelemente können zumeist Fe und Ni in Konzentrationen von typischerweise  $\leq$  1 % nachgewiesen werden (Ausnahme: Objekt **A 18** mit 2,0 % Fe), bei Objekt **A 6** (Medaillon mit Heiligendarstellung) zusätzlich die Elemente Vanadium (V) und Arsen (As). Es sollte abschließend darauf hingewiesen werden, dass alle Cu-Objekte dieser Untergruppe vergleichsweise stark korrodiert und teilweise mit Erdreich kontaminiert waren, wodurch mit höheren Analysenfehlern zu rechnen ist.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA an beiden Teilen des Objekts A 1 identifizierten die dunklen/schwarzen Plättchen auf der Rückseite als – im Vergleich zum Grundmaterial – Ca-, Ti-, P- und teilweise Fe-reiche sowie deutlich an Cu verarmte Objektbereiche. In den Rillen und Vertiefungen des Teils B des Objekts konnte kein Hinweis auf Reste einer Vergoldung gefunden werden, zumal die Au-Intensitäten in diesen Bereichen ähnlich hoch wie im Grundmaterial sind, in dem Au mit ca. 0,3–0,4 % nachgewiesen wurde. Bei Objekt A 2 (für das keine quantitativen Analyseergebnisse vorliegen) konnte kein Hinweis auf signifikante Mengen an Phosphor (P) gefunden werden, welche typisch für ein aus Elfenbein bestehendes Objekt sind. Bei Objekt A 14 wurde durch die  $\mu$ -RFA Untersuchung in einem nicht bis wenig korrodierten Teil des Objekts das Vorliegen einer Sn-reichen Cu/Sn-Legierung bestätigt.







Abb. 7 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] und [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Ikonen, liturgisches Gerät, sakrale Ausstattungselemente



Abb. 8 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Beleuchtung. Teil B des Objekts A 47 fehlt aufgrund schwankender Messergebnisse in der Darstellung

#### II.4 Ergebnisse

II.4.2.2	Beleuchtung
----------	-------------

K	Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
A	23	931	90,3	3,7	0,4	4,6	-	-	0,04 V, 0,9 Fe
A 26		932	90,5	4,2	1,8	2,8	-	-	0,04 V, 0,5 Fe, As
A	. 36	325	91,2	6,4	_	0,1	-	-	0,3 Ti, <b>2,0 Fe</b>
A	41	81	79,4	6,9	1,4	9,8	-	-	2,6 Fe
A 42	Α	60	92,0	1,3	3,6	2,6	-	-	0,3 Fe, As
A 42	В	09	90,4	5,5	2,5	1,0	-	-	0,4 Fe
A	43	70	87,7	6,6	2,5	2,9	_	_	0,3 Fe
A	44	431	93,6	Spuren	0,9	5,1	-	-	0,1 Ti, 0,4 Fe
A	45	35	77,3	13,7	0,3	7,8		-	0,8 Fe
A	46	437	77,3	17,5	3,1	1,0		-	0,1 Ti, 0,8 Fe, As
	Α		86,2	4,2	1,6	6,5	_	-	<b>1,0 Fe</b> , 0,09 Ni, As
A 47	В	374	68,5– 87,2	8,5– 11,5	_	2,0– 19,1	-	_	$0,3-1,0$ Fe, $\leq 0,02$ Ni, As
A	49	552	77,6	3,5	3,8	13,0	-	-	0,2 Ti, 0,2 V, 0,03 Cr, <b>1,0 Fe</b> , 0,04 Ni, As
A	53	786	71,4	10,9	2,2	13,8	_	-	0,03 Cr, 0,9 Fe, 0,03 Ni, As
A	. 62	777	81,0	0,2	9,0	8,9	_	-	0,02 Cr, 0,3 Fe, 0,1 Ni, As
A	. 66	545	68,5	-	15,6	14,5	_	-	0,2 Ti, 0,4 Fe, 0,6 Ni, As

Tab. 4 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Beleuchtung (Gruppe Ausstattungselemente)

Sämtliche 14 untersuchten Objekte der Untergruppe Beleuchtung bestehen aus Legierungen des Typs Cu/Zn/Sn/Pb (Tab. 4 bzw. Abb. 8) mit mittleren bis sehr hohen Cu-Anteilen (zwischen ca. 68 und 94 %). Typisch für diese Gruppe sind ferner variable Zn/Pb-Verhältnisse: so weist Objekt A 36 einen Zn-Anteil von ca. 6,4 % bei einer Pb-Konzentration von lediglich 0,1 % auf, während bei Objekt A 44 nahezu die umgekehrte Situation vorliegt (Spuren an Zn, etwa 5 % Pb). Der Sn-Anteil an den Nicht-Cu-Bestandteilen liegt üblicherweise bei maximal 20 %; Ausnahmen bilden hier lediglich die beiden Teile des Objekts A 42 (Gliederkette), A 62 und A 66 (Lampengriff und Lampenverzierung oder Gürtelhaken). Besonders die Objekte A 23, A 36, A 47, A 49 und A 62 weisen stark korrodierte Oberflächen auf, die die Qualität der Messergebnisse möglicherweise negativ beeinflussen. So lassen sich vermutlich auch die stark schwankenden Analyseergebnisse für einzelne Kettenglieder des Objekts A 47 erklären. Aus diesem Grund findet sich auch eine >Von-bis-Angabe< für dieses Objekt in Tabelle 4. Häufig auftretende Spurenelemente sind abermals Fe (mit Ausnahme der Objekte A 36 und A 41 stets maximal 1 %) und Ni (typischerweise unter 0,1 % mit dem außergewöhnlich hohen Wert von 0,6 bei Objekt A 66).

II.4.2.3 Kleinteiliges Mobiliar: Verschlusselemente und deren Bestandteile

 

 Tab. 5
 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Kleinteiliges Mobiliar: Verschlusselemente und deren Bestandteile (Gruppe Ausstattung)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
A 71	386	72,8	21,6	0,6	4,6	-	_	0,01 V, 0,2 Fe, 0,06 Ni, As
A 80	30	89,1	6,3	0,2	3,0	-	—	0,07 V, 0,8 Fe, 0,2 Ni, As
A 81	123	83,4	9,7	0,3	6,1	_	_	0,1 Ti, 0,1 Cr, 0,2 Fe,
								0,1 Ni, As
A 82	1	75 7	10.5	_	30	_	_	0,1 Ti, 0,04 V, 0,7 Fe,
A 02	1	15,1	17,5	_	5,7	_		0,01 Ni, As
A 83	77	86,3	10,6	1,1	0,4	-	_	<b>1,6 Fe</b> , 0,04 Ni
4.02	22	707	0.5	27	7 1			0,01 V, 0,3 Cr, 0,5 Fe,
A 92	23	/0,/	9,5	5,7	/,1	_	_	0,03 Ni, As
4.00	795	061	4.4	0.0	7.0			0,2 Ti, 0,1 V, 0,9 Fe,
A 90	/85	80,4	4,4	0,9	/,0	-	_	0,1 Ni, As
A 102	311	87,6	4,6	2,7	4,4	-	_	0,05 V, 0,6 Fe, 0,03 Ni, As
A 109	24	77,4	8,6	3,6	8,0	-	_	0,3 Ti, 0,02 V, <b>2,0 Fe</b> , As



Abb. 9 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Kleinteiliges Mobiliar: Verschlusselemente und deren Bestandteile

#### Tab. 5 Fortsetzung

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
A 110	52	85,6	8,2	0,4	4,3	-	_	0,08 V, 1,1 Fe, 0,2 Ni, As
A 111	542	83,3	7,7	2,1	6,3	-	_	0,2 Fe, 0,02 Ni, As
A 113	675	91,8	5,7	-	0,5	-	-	0,2 Ti, <b>1,7 Fe</b> , 0,07 Ni, As
A 116	705	82,1	3,2	4,7	8,2	-	-	0,5 Fe, 0,1 Ni, As
A 118	548	79,1	6,4	3,7	9,6	-	_	0,02 V, 0,6 Fe, 0,04 Ni
A 119	694	66,1	4,9	4,9	18,4	-	_	0,4 Ti, <b>5,1 Fe</b>

Sämtliche untersuchten Objekte der Untergruppe Kleinteiliges Mobiliar: Verschlusselemente und deren Bestandteile sind vom Cu/Zn/Sn/Pb-Typ. Mit Ausnahme der Objekte A 119 (Schlüssel; vergleichsweise niedriger Cu-Anteil von ca. 66 %) und A 113 (Beschlag mit sehr hohem Cu-Anteil von knapp 92 %) weisen alle Objekte mittlere bis hohe Cu-Gehalte zwischen ca. 73 und 89 % auf (Tab. 5). Wie aus Abbildung 9 ersichtlich, liegt der Sn-Anteil an den Nicht-Cu-Metallen typischerweise unter 20 % (beim Kästchenbeschlag A 102 [Taf. 86 Farbtaf. 99] und der Buchschließe A 116 etwas darüber), wobei zwei Untergruppen ausgemacht werden können: während die Objekte A 113, A 82, A 71, A 80, A 110 und A 81 im ternären Diagramm nahezu auf der Zn-Pb-Geraden liegen (und demnach nur geringe Sn-Anteile aufweisen), liegt der Sn-Gehalt relativ zu Zn und Pb bei den übrigen Objekten deutlich höher. Wie bereits in der Untergruppe Beleuchtung sind variable Zn/Pb-Verhältnisse für die Objekte dieser Untergruppe zu beobachten, erkennbar an einer weiten Streuung der Objekte entlang der Zn-Pb-Geraden in Abbildung 9. Auffallend sind weiter die hohen Fe-Gehalte einiger Objekte (A 83, A 109, A 110 zwischen ca. 1 und 2 % und vor allem Objekt A 119 mit ca. 5 % Fe).

Die Objekte A 81, A 92, A 98, A 102, A 111, A 113 sowie A 119 waren sehr stark korrodiert, weshalb für diese Objekte deutlich höhere Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung zu erwarten sind. Dementsprechend streuen auch die Einzelmesswerte bei den Objekten A 98 und A 111 (aber ebenso für Objekt A 71) vergleichsweise stark (bis zu ca. 10 % bei den Elementen Cu, Zn und Pb), was die Aussagekraft des Mittelwerts über mehrere Messungen für diese Objekte reduziert.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA an Objekt A 99 in goldglänzenden Objektbereichen brachten keinen Hinweis auf Reste einer Vergoldung.



Abb. 10 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Spielsteine oder Plättchen

## II.4.2.4 Spielsteine oder Plättchen

Tab. 6 Analyseresultate des Objekts A 128 der Untergruppe Spielsteine oder Plättchen (Gruppe Ausstattung)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
A 128	594	77,2	0,4	6,1	14,7	_	_	0,06 Fe, 0,4 Ni, As

In der Untergruppe Spielsteine oder Plättchen mit insgesamt vier Objekten liegt lediglich für Objekt **A 128** (Polyhedron) eine quantitative Analyse vor. Es handelt sich demnach um eine Cu/Zn/Sn/Pb-Legierung mit mittlerem Cu-Anteil (Tab. 6). Wie aus Abbildung 10 ersichtlich, weist der Nicht-Cu-Anteil hohe Mengen an Pb bei mittleren Sn- und sehr geringen Zn-Gehalten auf.

## II.4.3 Geräte

II.4.3.1 WAAGEN UND GEWICHTE

Tab. 7 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Waagen und Gewichte (Gruppe Geräte)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G	G 3	791	88,3	9,7	0,3	0,8	_	_	0,2 Fe
	Α		86,6	6,0	2,8	4,1	_	_	0,4 Fe, 0,1 V, 0,02 Ni, As
G 4	В	356	86,5	6,2	2,6	4,0	—	_	0,1 Ti, 0,1 V, 0,5 Fe, 0,02 Ni, As
G	<del>,</del> 5	129	88,7	10,5	-	0,2	-	-	0,01 V, 0,6 Fe, 0,03 Ni
6	<b>5</b> 6	48	88,7	5,9	1,2	3,3	_	—	0,01 V, 0,8 Fe, 0,04 Ni, As
6	<b>F</b> 7	40	82,5	11,5	0,7	4,7	_	—	0,06 V, 0,4 Fe, 0,07 Ni, As
G	<b>5</b> 8	435	98,8	-	-	Spuren	—	—	0,01 Cr, 1,1 Fe, As
G	10	550	84,5	0,6	4,2	9,1	—	—	0,3 Fe, 0,1 Ni, As
G	11	560	93,2	1,7	2,1	2,5	—	—	0,2 Fe, 0,08 Ni
G	18	76	87,9	4,9	1,5	3,7	_	—	0,01 Cr, <b>2,1 Fe</b> , As
G	19	112	84,2	6,8	1,3	6,8	-	_	0,2 Ti, 0,03 V, 0,7 Fe, As
G	20	119	98,4	Spuren	-	1,2	_	-	0,06 Ti, 0,05 V, 0,01 Cr, 0,3 Fe, 0,02 Ni, As
G	21	158	88,0	3,9	1,7	5,9	_	_	0,3 Fe, 0,01 Ni, As
G	34	755	60,3	1,5	12,1	25,0	_	_	0,07 Fe
G	38	753	0,3	-	_	99,5	_	_	_
G	39	975	82,3	0,9	2,5	13,2	_	_	0,2 Fe, 0,1 Ni, As



Abb. 11 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Waagen und Gewichte

Mit Ausnahme des Objekts **G 38** (Gewicht/Kontorniat), das aus nahezu 100 % Pb mit Spuren an Cu besteht, können alle Objekte der Untergruppe Waagen und Gewichte als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen klassifiziert werden. Bis auf Objekt **G 34** (Handelsgewicht mit einem Cu-Gehalt von lediglich 60 %) weisen die Objekte hohe bis sehr hohe Cu-Anteile zwischen ca. 82 und nahezu 100 % auf. Herausragend sind hier **G 8** (Feinwaage) und **G 20** (Haken) mit Cu-Gehalten > 98 % (Tab. 7). Der Nicht-Cu-Teil der Objekte besteht vorwiegend aus Zn und Pb (in variablen Verhältnissen) bei niedrigen bis mittleren Sn-Anteilen. Ausnahmen hiervon stellen die Objekte **G 10**, **G 34** und **G 39** dar, die in Abbildung 11 nahe der Sn-Pb-Geraden bei hohen Pb-Gehalten liegen. Auffallend sind ferner die Objekte **G 3** und **G 5** (beides Feinwaagen), die als Cu/Zn-Legierungen bezeichnet werden können (lediglich Spuren von Sn und Pb unter 1 %). Die Fe-Anteile liegen typischerweise (deutlich) unter 1 %, lediglich **G 18** weist einen Wert von ca. 2 % auf.

Die Objekte G 3, G 4 (beides Feinwaagen) und G 10 (Kippmünzwaage) sind mittel bis stark korrodiert, womit ihre Ergebnisse als vergleichsweise unsicher gelten.

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G 44	596	68,0	0,1	16,0	12,5	-	_	0,6 Ti, <b>2,8 Fe</b> , 0,03 Ni, As
G 45	699	82,1	13,8	0,3	2,1	-	_	<b>1,6 Fe</b> , 0,03 Ni, As
G 49	78	91,1	7,9	0,2	0,2	-	_	0,4 Fe
G 50	78	91,4	7,9	0,1	0,2	-	_	0,4 Fe
G 51	430	96,4	Spuren	2,8	0,5	-	_	0,02 V, 0,2 Fe, 0,02 Ni, As
G 52	345	88,8	8,1	0,9	0,6	-	_	0,08 Cr, <b>1,5 Fe</b> , As

II.4.3.2 HANDARBEIT/HAUSHALT – BEWEGLICHES INVENTAR

Tab. 8 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Handarbeit/Haushalt – bewegliches Inventar (Gruppe Geräte)

Die sechs analysierten Objekte der Untergruppe Handarbeit/Haushalt – bewegliches Inventar können als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit hohem bis sehr hohem Cu-Anteil charakterisiert werden. Einzige Ausnahme bildet dabei das Objekt G 44 (Fingerhut) mit einem Cu-Gehalt von lediglich 68 % (Tab. 8). Hinsichtlich der Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils Zn/Sn/Pb erkennt man Ähnlichkeiten unter den Objekten G 45, G 49, G 50 und G 52 (geringe Sn- und Pb-Anteile), während die Objekte G 44 (Fingerhut) und G 51 (Spindelhaken) nur geringe Zn-Gehalte (absolut im Bereich von ca. 0,1 %) aufweisen. Auffallend sind ferner die hohen Fe-Gehalte der Objekte G 44, G 45 und G 52 zwischen 1,5 und nahezu 3 %.



Abb. 12 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Handarbeit/ Haushalt – bewegliches Inventar

II.4.3.3 STEMPEL UND MODELLE/BLEIGEWICHTE (?)

Tab. 9 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Stempel und Modelle (Gruppe Geräte)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G 54		622	84,0	6,3	0,5	7,9	-	_	0,1 Ti, 0,7 Fe, As
C 55	F	(5)	44,1	-	_	-	55,4	0,3	0,09 Ti, 0,2 Fe
6 33	K	055	27,2	Spuren	_	0,1	71,9	0,5	0,2 Ni
G 63		772	0,6	_	1,3	96,6	_	_	0,2 Ti, 0,04 Mn, <b>1,2 Fe</b> , <b>0,6 Ni</b>
G 64		399	Spuren	_	1,7	95,8	-	_	0,2 Ti, 0,08 Cr, 0,03 Mn, <b>2,2 Fe</b>
G	65	771	-	-	0,8	98,8	-	_	0,1 Ti, 0,1 Fe

In der Untergruppe der Stempel und Modelle/Bleigewichte (?) finden sich Objekte des Legierungstyps Cu/Zn/Sn/Pb (Amphorenstempel, Objekt G 54), Cu/Ag/Au (Amphorenstempel [?], Objekt G 55 mit den beiden Teilbereichen Stempelfuß [F] und Stempelkappe [K]) als auch Cu/ Zn/Pb mit Pb als Hauptelement (Objekte G 63, G 64 und G 65). Bei Objekt G 54 handelt es sich im Wesentlichen um eine Cu/Zn/Pb-Legierung mit vergleichbaren Anteilen an Zn und Pb und nur geringen Mengen an Sn (0,5 %). Sowohl der Stempelfuß als auch die Stempelkappe des Objekts G 55 können als Ag/Cu-Legierungen mit Au als Spurenkomponente unter 1 % charakterisiert werden, jedoch unterscheiden sich die Legierungen deutlich hinsichtlich ihrer Ag/Cu-Verhältnisse. Schließlich handelt es sich bei den stark korrodierten Objekten G 63, G 64 und G 65 um annähernd reine Pb-Objekte mit Sn als Nebenkomponente um 1 % und Cu als Spurenkomponente mit Anteilen von unter 1 %. Der Fe-Anteil liegt bei den Objekten G 63 und G 64 mit ca. 1 und 2 % vergleichsweise hoch.







Au





Abb. 14 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Glöckchen. Man beachte, dass Objekt G 80 aufgrund des hohen Fe-Anteils von ca. 18 % im strengen Sinn als Cu/Zn/Sn/Pb/Fe-Legierung zu charakterisieren ist

Abb. 13 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] und [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Stempel und Modelle. Die Objekte G 63, G 64 und G 65 liegen im ternären [Cu; Sn; Pb] Diagramm nahezu übereinander in der Pb-Ecke



Abb. 15 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe medizinische/kosmetische Instrumente

#### II.4.3.4 GLÖCKCHEN

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G 72	147	69,2	11,0	2,4	15,8	-	—	0,01 V, <b>1,1 Fe</b> , 0,2 Ni, As
G 79	148	57,8	8,4	5,3	26,3	-	_	0,04 V, 1,4 Fe, As
G 80	788	51,4	1,1	24,0	4,9	-	-	0,3 Ti, <b>18,1 Fe</b>

Tab. 10 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Glöckchen (Gruppe Geräte)

Die drei analysierten Objekte der Untergruppe Glöckchen weisen durchgehend sehr niedrige bis niedrige Cu-Anteile zwischen etwa 50 und 70 % auf (Tab. 10). Während die Objekte G 72 und G 79 eine vergleichsweise ähnliche Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils aufweisen, weicht Objekt G 80 durch seinen hohen Sn- und geringen Zn-Anteil deutlich von diesen ab (Abb. 14). Beachtenswert ist ferner der außergewöhnlich hohe Fe-Anteil des Objekts G 80 mit ca. 18 %, wodurch dieses als Cu/Zn/Sn/Pb/Fe-Legierung zu charakterisieren wäre. Generell sind aufgrund stark korrodierter Objektoberflächen die Analyseresultate der Objekte G 79 und G 80 mit höheren Unsicherheiten versehen.

II.4.3.5 MEDIZINISCHE/KOSMETISCHE INSTRUMENTE

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G 82	962	91,9	6,7	0,7	0,5	_	_	0,08 Ti, 0,01 V, 0,2 Fe, 0,06 Ni
G 83	135	72,3	17,7	-	3,3	-	-	0,2 Ti, <b>6,6 Fe</b> , As
G 88	391	90,4	8,8	-	-	-	-	0,1 Fe
G 89	392	83,6	10,6	2,4	3,1	-	-	0,05 Fe, As
G 90	108	82,3	13,7	0,3	3,1	-	-	0,09 Ti, 0,5 Fe, 0,03 Ni
G 93	128	85,0	14,1	-	0,2	-	-	0,05 Cr, 0,6 Fe
G 96	680	92,3	5,6	0,9	0,7	-	-	0,1 Ti, 0,3 Fe
G 99	50	88,2	8,7	0,7	0,5	-	-	0,02 V, <b>1,7 Fe</b> , 0,1 Ni
G 100	978	79,8	7,9	2,3	7,1	-	-	0,2 Ti, 0,01 V, <b>2,6 Fe</b> , As
G 101	751	94,4	4,3	0,8	0,1	_	_	0,06 Ti, 0,08 V, 0,3 Fe, 0,05 Ni, As
G 102	754	98,7	_	_	1,1	_	_	0,05 Ti, 0,06 Fe, 0,01 Ni, As
G 103	770	0,1	_	0,1	99,7	_	_	-

Tab. 11 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe medizinische/kosmetische Instrumente (Gruppe Geräte)

Mit Ausnahme von **G 103** (Spiegelrahmen; annähernd reines Pb mit Spuren an Cu und Sn) handelt es sich bei allen Objekten der Untergruppe Medizinische/kosmetische Instrumente um Legierungen des Cu/Zn/Sn/Pb-Typs mit mittleren, aber vor allem hohen und sehr hohen Cu-Gehalten (Tab. 11). Wesentliches Legierungselement ist Zn, das absolut in Anteilen zwischen ca. 4 und 18 % bei geringen Sn- und Pb-Anteilen bis zu etwa 3 % vorkommt. In Abbildung 15 wird ferner deutlich, dass die Sn- und Pb-Gehalte am Nicht-Cu-Anteil jeweils 20 % nicht übersteigen. Einzige Ausnahme ist Objekt **G 100** mit einem Pb-Gehalt von ca. 7 %. Objekt **G 102** (Pinzette/Klemme) hat innerhalb dieser Untergruppe durch seinen sehr hohen Cu-Anteil von fast 99 % und dem einzigen Legierungselement Pb (ca. 1 %) eine Sonderstellung, die auch die besondere Lage in Abbildung 15 erklärt. Ferner wurden für die Objekte **G 83**, **G 99** und **G 100** erhöhte Fe-Anteile bis zu ca. 6 % bestimmt.

Bei den Objekten **G 83**, **G 93** und **G 96** ist aufgrund des schlechten Erhaltungszustands (stark korrodierte und teilweise kontaminierte Objektoberflächen) mit größeren Analysenfehlern zu rechnen. Diese Tatsache erklärt bei Objekt **G 93** auch die stark streuenden quantitativen Ergebnisse der Einzelmessungen (ca. 10 % für die Elemente Cu und Zn).



Abb. 16 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Waffen und Werkzeuge

II.4.3.6 WAFFEN UND WERKZEUGE

Tab. 12 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Waffen und Werkzeuge (Gruppe Geräte)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
G 119	977	88,2	8,8	0,2	2,4	-	_	0,3 Fe
G 122	971	97,4	_	-	0,5	-	-	0,5 Fe, As
G 123	790	86,6	1,4	8,3	1,1	-	-	0,08 Cr, <b>2,4 Fe</b>
G 124	161	97,1	Spuren	0,2	1,6	-	-	0,2 Ti, 0,7 Fe, As
G 125	34	Spuren	_	2,4	96,6	-	-	0,1 Ti, 0,6 Fe
C 126	44	Snuron			06.7			0,3 Ti, 0,08 Cr, 0,06 Mn,
6 120		Spuren	_	—	90,7	_	_	2,8 Fe
G 127	287	Spuran		0.2	02.6			0,6 Ti, 0,2 V, 0,1 Cr,
0127	207	Spuren	_	0,2	92,0	_	_	0,1 Mn, 6,2 Fe
G 128	308	-	-	_	98,1	-	-	0,2 Ti, 0,1 V, <b>1,5 Fe</b>
C 120	210	Snuron		1 /	02.9			0,5 Ti, 0,07 Cr, 0,07 Mn,
0123	510	Spuren	_	1,4	95,8	_	_	3,8 Fe
G 132	904	0,1	_	_	96,0	-	_	0,2 Ti, 1,3 V, <b>2,2 Fe</b> , As
C 122	405 A	0,1	-	-	99,6	-	-	0,08 Fe
G 155	403 B	Spuren	_	1,4	97,9	-	-	0,4 Fe
C 149	441	Snuron			07.7			0,2 Ti, 0,09 Cr, 0,08 Mn,
0 140	441	Spuren	_	_	71,1	_	_	1,8 Fe

Die 12 analysierten Objekte der Untergruppe Waffen und Werkzeuge sind z. T. vom Cu/Zn/ Sn/Pb-Typ mit hohen bis sehr hohen Cu-Anteilen zwischen ca. 87 und 97 % (Angelhaken G 119 sowie die Netznadeln G 122, G 123 und G 124), andererseits annähernd reine Pb-Objekte mit signifikanten Fe-Anteilen von bis zu ca. 6 %, geringen Mengen an Sn und lediglich Spuren an Cu von maximal 0,1 % (G 125–G 129, G 132, G 133 und G 148). Die Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils bei den Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen variiert in weiten Grenzen (Abb. 16): Während bei Objekt G 119 Zn mit knapp 9 % dominierender Legierungsbestandteil ist, ist dies bei G 123 Sn mit etwa 8 %. Durch die hohen Cu-Anteile der Objekte G 122 und G 124 von etwa 97 % ist deren Lage in Abbildung 16 wenig aussagekräftig. Absolut weisen beide Objekte maximal Spuren an Zn und Sn auf.

Zahlreiche Objekte dieser Untergruppe waren stark bis sehr stark korrodiert und teilweise kontaminiert, vor allem die Pb-Objekte G 125, G 126, G 127, G 128, G 132 und G 148, wodurch sich Abweichungen der ermittelten von der wirklichen Zusammensetzung des Objekte ergeben können.



Abb. 17 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Anhängerkreuze

#### II.4.4 Kreuze

II.4.4.1 ANHÄNGERKREUZE

-					-		••	
Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
K 3	757	71,0	0,3	5,9	20,9	-	-	0,1 Fe, 0,1 Ni, As
K 4	656	59,6	0,4	26,0	12,7	-	-	0,7 Fe, 0,09 Ni, As
K 5	528	78,9	0,2	17,8	3,1	-	-	0,08 Ni
K 7	518	76,3	2,7	6,9	12,7	-	-	<b>1,2 Fe</b> , As
K 8	534	73,7	1,7	12,7	10,2	-	_	0,3 Ti, 0,04 V, <b>1,1 Fe</b> , 0,01 Ni, As
K 10	654	74,0	4,1	6,5	13,9	-	-	0,7 Fe, 0,05 Ni, As
K 11	538	65,2	8,5	6,5	18,8	-	-	0,2 Ti, 0,2 Fe, 0,2 Ni, As
K 15	465	72,3	14,5	7,3	3,7	-	-	<b>1,9 Fe</b> , As
K 17	467	83,3	5,6	3,1	6,2	-	-	<b>1,5 Fe</b> , 0,01 Ni, As
K 18	535	69,9	1,1	15,5	12,7	-	-	0,1 Fe, 0,03 Ni, As
K 20	532	31,5	-	-	1,0	66,1	0,9	0,2 Ni
K 21	519	74,4	1,7	9,3	13,3	-	-	0,3 Fe, 0,2 Ni, As

 Tab. 13
 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Anhängerkreuze (Gruppe Kreuze)

Mit Ausnahme des Objekts **K 20**, bei dem es sich um eine Ag/Cu-Legierung (ca. 66 % Ag, 32 % Cu) mit Au-Anteilen von ca. 1 % handelt (die Messung wurde auf der Rückseite durchgeführt, zumal auf der Vorderseite Au und Hg auf eine Feuervergoldung hinweisen), stellen sämtliche untersuchten Objekte Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit typischerweise mittleren Cu-Anteilen dar. Objekt **K 4** weicht mit einem Cu-Anteil von lediglich ca. 60 % deutlich von den übrigen Objekten dieser Untergruppe ab (Tab. 13). Wie Abbildung 17 zu entnehmen ist, handelt es sich bei den Anhängerkreuzen zumeist um Sn/Pb-Legierungen mit geringen Zn-Anteilen, das Sn/Pb-Verhältnis variiert allerdings in weiten Bereichen: Während dieses beispielsweise für Objekt **K 3** ca. 0,3 beträgt, kehren sich die Verhältnisse bei Objekt **K 5** mit einem Wert von etwa 5,7 um. Höhere Zn-Anteile im Nicht-Cu-System können lediglich für die Objekte **K 11**, **K 15** und **K 17** bestimmt werden (Abb. 17). Der Fe-Gehalt liegt zumeist deutlich unter 1 %, bei den Objekte **K 7**, **K 8**, **K 15** und **K 17** zwischen 1 und ca. 2 %. Die Analyseergebnisse für die Objekte **K 5**, **K 11** und **K 21** sind aufgrund starker Korrosion mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Resultierend daraus ergeben sich beispielsweise für die Objekte **K 4** und **K 5** Streuungen um ca. 10 % für die Elemente Cu und Sn bei Betrachtung der einzelnen Messpunkte.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA an den Objekten **K 1** und **K 20** (für Ersteres liegen keine quantitativen Analyseergebnisse für das Grundmaterial vor) zeigen durch den eindeutigen Nachweis von Quecksilber (Hg) und Au auf der Vorderseite von **K 20** Reste einer Feuervergoldung an. Bei Objekt **K 1** konnte hingegen kein Hinweis auf eine (vormals vorhandene) Vergoldung gefunden werden. Die fraglichen goldglänzenden Bereiche auf diesem Objekt sind vermutlich durch das Fehlen der Korrosionsschicht zu erklären, wodurch das Cu-reiche Grundmaterial zum Vorschein kommt.

Mittels µ-RFA sollte ferner geklärt werden, ob die farblichen Unterschiede (rot sowie grünlich) verschiedener Bereiche an Objekt **K 5** auf unterschiedliche Legierungen zurückzuführen sind. Im Vergleich zum – im Wesentlichen aus Cu und Sn bestehenden – Grundmaterial finden sich in den grünen Objektbereichen Anreicherungen der Elemente Zn, Sn und Pb zulasten des Hauptelements Cu. Für die Verhältnisse Zn/Cu sowie Sn/Cu ist dabei eine Verdopplung, für Pb/Cu gar eine Verdrei- oder Vervierfachung festzustellen. In den roten Bereichen kann eine Verarmung an Zn und Sn festgestellt werden. Die Pb/Cu-Intensitätsverhältnisse sind hingegen starken Schwankungen unterworfen, wodurch keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

Eine ähnliche Fragestellung bestand bei Objekt **K 16**, auf dessen Oberfläche ebenfalls grüne und rot bis rotbraune Bereiche zu erkennen sind. In beiden Bereichen können im Vergleich zum Grundmaterial Anreicherungen von Sn und As bei gleichzeitig niedrigeren Pb-Intensitäten festgestellt werden. Im Vergleich zu Objekt **K 5** fallen die Unterschiede allerdings deutlich geringer aus und sind möglicherweise auf Korrosionsprodukte zurückzuführen.

	Kat ID-Nr Cu Zn Sn Ph Ag Au weitere Flemente										
K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente		
K 25	A	672	86,1	11,0	0,1	2,0	-	-	0,8 Fe, 0,05 Ni		
K 25	B	072	88,0	10,4	Spuren	1,2	-	-	0,4 Fe, 0,03 Ni		
K	26	533	76,6	2,8	1,2	17,3	-	_	0,2 Ti, 0,01 Cr, <b>1,5 Fe</b> , As		
K	27	659	68,2	2,4	9,3	19,0	-	_	0,3 Fe, 0,06 Ni, As		
K	29	660	57,6	1,3	25,0	13,4	-	_	0,3 Ti, <b>2,5 Fe</b> , As		
K	32	449	72,8	6,7	2,4	16,9	-	_	0,2 Ti, 0,8 Fe, 0,05 Ni, As		
K	33	443	73,5	4,9	2,0	17,7	-	_	0,8 Fe, 0,04 Ni, As		
K	34	445	61,4	11,3	6,0	19,5	-	_	0,6 Fe, 0,06 Ni, As		
K	35	526	68,9	6,4	4,2	20,2	-	_	0,09 Ni, As		
V 2C	A	(())	94,4	0,3	0,6	3,8	_	_	0,06 Ti, 0,3 Fe, 0,05 Ni		
K 30	В	662	91,7	0,8	1,9	5,4	_	_	-		
K	37	658	70,7	7,4	1,9	17,7	_	_	0,2 Ti, <b>2,0 Fe</b> , 0,05 Ni, As		
K	38	562	44,5	2,8	-	4,7	38,2	0,5	1,6 Ti, 6,7 Fe		
K	41	444	69,1	8,2	2,7	19,1	-	_	0,5 Fe, 0,04 Ni, As		
K	46	525	87,5	2,7	1,8	7,3	-	_	0,4 Fe, 0,04 Ni, As		
K	47	446	59,0	0,3	25,8	8,8	-	_	0,4 Ti, 0,1 Mn, <b>5,1 Fe</b> , As		
K	49	451	82,7	5,5	7,4	3,8	-	_	0,09 Ti, 0,3 Fe, 0,1 Ni, As		
K	50	521	83,9	2,9	7,2	4,8	-	_	0,8 Fe		
K	51	458	71,3	0,3	13,1	15,1	-	_	0,09 Ni		
K	53	452	56,0	1,0	19,1	22,2	_	_	0,3 Fe, 0,07 Ni, As		
IZ 54	G	455	56,1	33,4	2,3	6,9	_	_	0,8 Fe, 0,3 Ni		
K 54	Α	455	56,6	28,9	1,5	7,1	_	_	0,8 Fe, <b>4,5</b> Ni, As		
K	55	453	9,1	_	6,6	83,2	_	_	0,06 Ti, <b>1,0 Fe</b>		
K	56	523	13,3	0,2	6,4	79,3	_	_	0,6 Fe, As		
K	58	530	87,4	0,1	8,8	3,8	_	_	0,02 Fe		

II.4.4.2 Reliquienkreuze

Tab. 14 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Reliquienkreuze (Gruppe Kreuze)

Die Untergruppe der Reliquienkreuze erweist sich als inhomogen, sowohl hinsichtlich der vorkommenden Legierungstypen als auch innerhalb der Cu/Zn/Sn/Pb-Gruppe. Mit Ausnahme der Objekte **K 38** (Cu/Ag-Legierung mit vergleichbaren Anteilen an Cu und Ag) und der beiden Pb-reichen Objekte **K 55** und **K 56** (Pb-Anteil um 80 %, Cu um 10 % sowie ca. 6 % Sn) liegen



ausschließlich Legierungen des Typs Cu/Zn/Sn/Pb vor (Tab. 14). Wie im ternären Diagramm in Abbildung 18 ersichtlich, sind Zusammensetzungen mit den unterschiedlichsten Cu-Anteilen vertreten (von 56 % für Objekt **K 53** bis zu über 90 % für die beiden Teile des Objekt **K 36**). Wie die Abbildung nahelegt, können anhand der Konzentrationsverhältnisse der Nicht-Cu-Metalle zumindest drei Untergruppen ausgemacht werden:

1. Die beiden Teile des Objekts K 25 sowie die beiden Teilbereiche (Grundmaterial G und Anhänger A) des Objekts K 54 weisen eine ähnliche Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils auf (hohe Zn- sowie geringe Sn- und Pb-Anteile), allerdings bei stark unterschiedlichen Cu-Niveaus (ca. 86 % für K 25, ca. 56 % für K 54).

2. Die Objekte **K** 29, **K** 47, **K** 49, **K** 50 und **K** 58 bilden eine etwas inhomogenere Gruppe; sie weisen zwar ebenso unterschiedliche Cu-Anteile auf, ihr Nicht-Cu-Anteil kann allerdings als Sn- und Pb-reich mit geringen (**K** 29, **K** 47, **K** 58) oder etwas erhöhten (**K** 49, **K** 50) Zn-Anteilen charakterisiert werden.

3. Die restlichen im ternären Diagramm im Bereich der Pb-Ecke liegenden Objekte weisen zumeist niedrige bis mittlere Cu-Anteile auf (Ausnahmen sind hier K 36 und K 46 mit Cu-

Gehalten zwischen 88 und 94 % sowie das Cu-ärmste Objekt **K 53** mit ca. 56 %). Die Nicht-Cu-Fraktion dieser Objekte ist charakterisiert durch hohe Pb-Anteile bei variierenden Zn/Pb-Verhältnissen.

Bedeutende Fe-Anteile über 1 % bis zu knapp 7 % können für die Objekte **K 26**, **K 29**, **K 37**, **K 38** und **K 47** bestimmt werden. Auffallend ist weiter der sehr hohe Ni-Gehalt bei Teil A (Anhänger) des Objekts **K 54** mit etwa 4,5 %.

Generell sind zahlreiche Objekte der Untergruppe Reliquienkreuze an ihren Oberflächen stark korrodiert, allen voran die Objekte K 25–27, K 32, K 35–38 und K 56. Ihre Analyseergebnisse müssen daher als vergleichsweise unsicher gelten, zumal bei vielen dieser Objekte aber auch bei K 33, K 50, K 53 und K 54 Schwankungen bei den Elementgehalten für Cu, Sn und Pb von bis zu ca. 10 % zwischen einzelnen Messpunkten registriert wurden.

Detailuntersuchungen mittels µ-RFA wurden an insgesamt sieben Objekten dieser Untergruppe vorgenommen:

1. **K 24** (Taf. 34 Farbtaf. 31): Die dunklen/schwarzen Bereiche auf der Objektrückseite zeigen eine deutliche Anreicherung des Elements Pb im Vergleich zum Grundmaterial, während die Elemente Zn, Fe und Sn sowie Cu in signifikant geringeren Mengen vorkommen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass das Grundmaterial auf dem gesamten Objekt starke Korrosionserscheinungen aufweist.

2. **K 28** (Taf. 34 Farbtaf. 32): Auf diesem Objekt finden sich – ähnlich zu Objekt **K 24** – dunkle bis schwarze Bereiche auf der Rückseite. Im Vergleich zum Grundmaterial ist an diesen Stellen eine Anreicherung der Elemente Cu und Zn bei gleichzeitiger Verarmung an Pb festzustellen, womit dieses Ergebnis im Gegensatz zu jenem für Objekt **K 24** steht.

3. **K 35** (Taf. 36 Farbtaf. 34): Die  $\mu$ -RFA Messungen liefern keinen Hinweis auf Reste einer Vergoldung.

4. **K 43** (Taf. 38 Farbtaf. 37): Wie in mikroskopischen Aufnahmen zu erkennen, finden sich auf der Objektrückseite sowohl rötliche Partien (es wird vermutet, dass es sich dabei um das Grundmaterial handelt) als auch dunkle (schwarze) Bereiche. Für den Letzteren können deutlich geringere Fe- und leicht reduzierte Pb-Intensitäten festgestellt werden (bei gleichzeitig höheren Cu- und Zn-Anteilen). Im schwarzen Bereich können im Gegensatz zum rötlichen Grundmaterial außerdem hohe Mengen an Schwefel (S) nachgewiesen werden.

5. **K 51** (Taf. 40 Farbtaf. 38): Es sollte festgestellt werden, ob Materialunterschiede zwischen dem dunklen Grundmaterial und den durch Ablösung oberer Metallschichten sichtbar gewordenen, helleren Bereichen bestehen. Für die helleren Bereiche kann eine im Vergleich zum Grundmaterial abweichende Zusammensetzung konstatiert werden (deutlich höhere Zn- und Sn-Anteile), während für das Element Pb kein einheitlicher Trend ermittelt werden kann.

6. **K 54** (Taf. 41 Farbtaf. 39): Der Nachweis signifikanter Mengen an Ag beweist Reste einer Versilberung des Objekts.

7. **K 58** (Taf. 42 Farbtaf. 40): Mittels  $\mu$ -RFA sollten die chemischen Unterschiede gewisser türkiser und goldglänzender Bereiche um den inneren Ring des Objekts im Vergleich zum Grundmaterial bestimmt werden. In beiden Bereichen ist im Vergleich zum Grundmaterial Cu (und manchmal auch das Spurenelement Fe) in deutlich höheren Konzentrationen anzutreffen, während die Gehalte an Sn und Pb deutlich geringer sind. Aufgrund der teilweisen Überlagerung der Röntgenlinien für Cu und Zn ist eine Aussage für letzteres Element schwer, sein Gehalt ist in allen Bereichen des Objekts (Grundmaterial, türkise und goldglänzende Stellen) annähernd konstant. In keinem Messpunkt kann Au nachgewiesen werden.

II.4 Ergebnisse



Abb. 19 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Schaftkreuze

#### II.4.4.3 Schaftkreuze

Tab. 15	Analyseresultate de	r Objekte der	Untergruppe Schaftkreuze	(Gruppe Kreuze)
				(

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
K 59	527	79,8	5,5	3,8	10,1	-	_	0,3 Fe, 0,06 Ni, As
K 64	681	89,5	7,4	_	2,5	-	_	0,02 V, 0,05 Cr, 0,3 Fe, 0,06 Ni, As
K 65	682	76,3	6,6	2,5	13,7	-	_	0,05 Ti, 0,7 Fe, 0,04 Ni, As
K 66	524	70,5	0,4	10,2	18,4	-	-	0,03 Fe, 0,05 Ni
K 67	686	17,9	1,1	3,1	76,5	-	-	0,7 Fe, As
K 69	775	66,7	16,5	4,0	11,4	-	-	0,8 Fe, 0,01 Ni, As
K 70	470	75,9	0,4	13,7	9,5	-	-	0,09 Fe, 0,01 Ni, As
K 71	472	73,0	1,3	11,3	13,6	-	-	0,2 Fe, 0,05 Ni, As
K 72	469	65,4	1,5	18,0	14,5	-	_	0,1 Fe, 0,05 Ni, As
K 74	471	70.4	0.8	7.9	17.7	_	_	2.1 Fe. 0.06 Ni. As

Bis auf das Cu-reiche Pb-Objekt **K 67** (mit geringen Mengen an Zn und Sn) können alle Objekte der Untergruppe Schaftkreuze als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit geringem bis hohem (ca. 65–90 %) Cu-Anteil klassifiziert werden (Tab. 15). Anhand der Zusammensetzung des Nicht-Cu-Teils des Objekts ergibt sich eine Zn-arme Untergruppe bestehend aus den Objekten **K 66**, **K 70**, **K 71**, **K 72** und **K 74** mit variierenden Sn/Pb-Verhältnissen (Objekt **K 70** weist knapp 14 % Sn und 10 % Pb auf, während bei Objekt **K 74** mehr als doppelt so viel Pb im Vergleich zu Sn vorliegt – 8 bzw. 18 %). Die übrigen Objekte dieser Gruppe können als vergleichsweise Sn-arme Legierungen (maximal ca. 20 % der Nicht-Cu Bestandteile) mit variierenden Zn/Pb-Verhältnissen beschrieben werden. Auffallend ist zuletzt der hohe Fe-Anteil des Objekts **K 74** mit ca. 2 % (Abb. 19).

Besonders die Objekte **K 59**, **K 64**, **K 67** und **K 69** weisen sehr stark korrodierte Oberflächen auf, wodurch mit einer geringeren Qualität der Analyseresultate zu rechnen ist.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden an Objekt **K 64** vorgenommen, um die chemischen Unterschiede zwischen dem heller erscheinenden Material in Vertiefungen des Objekts und dem dunkleren Grundmaterial zu bestimmen. Lediglich signifikant höhere Mengen an Ni können für die hellen Bereiche im Vergleich zum Grundmaterial festgestellt werden. Im Falle des Objekts **K 70** stellt sich die Frage, ob an den Stellen, an denen offenbar früher ein weiteres Metallstück befestigt war, Lötmaterial nachweisbar ist. Im Vergleich zum Grundmaterial ist in den vermuteten Lötungsbereichen eine Anreicherung an Cu (und teilweise auch Zn) festzustellen, während alle anderen Elemente (vor allem Sn) in geringeren Konzentrationen vorliegen. Messungen in einem weißlich erscheinenden Lötbereich wiederum zeigen Anreicherungen der Elemente Fe, Zn und Pb und somit kein eindeutiges Ergebnis.

#### II. 4.4.4 KREUZE MIT UNTERSCHIEDLICHER FUNKTION

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
V 01	A	550	77,9	13,2	1,0	6,4	-	-	0,01 V, <b>1,3 Fe</b> , 0,04 Ni, As
K 01	G	559	69,1	8,3	5,7	14,4	-	-	<b>1,8 Fe</b> , 0,01 Ni, As
K	83	781	8,5	0,8	6,3	83,6	-	-	0,6 Fe
	D		82,2	3,2	1,3	11,8	-	-	0,1 Ti, <b>1,4 Fe</b>
K 85	K	684 + 685	86,0	4,9	1,9	6,2	-	-	0,03 V, <b>1,1 Fe</b> , 0,04 Ni, As
	A		88,5	5,4	1,8	3,8	-	—	0,6 Fe
K	88	664	72,9	16,4	1,5	6,6	_	_	0,2 Ti, 0,05 V, <b>2,1 Fe</b> , 0,03 Ni
K	89	665	78,5	9,4	3,2	7,7	-	_	0,8 Fe, 0,01 Ni, As

Tab. 16 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Kreuze mit unterschiedlicher Funktion (Gruppe Kreuze)

Mit Ausnahme des Objekts **K 83** (eine Pb-Legierung mit vergleichbaren Anteilen an Cu und Sn zwischen ca. 6 und 8 %) handelt es sich bei allen untersuchten Objekten dieser Untergruppe um Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit mittlerem bis hohem Cu-Gehalt (zwischen knapp 70 und 89 %, Tab. 16). Der Sn-Anteil unter den Nicht-Cu-Metallen ist maximal ca. 20 % bei stark variierenden Zn/Pb-Verhältnissen (Abb. 20). Man beachte bei den Objekten **K 81** (Kreuz als Teil einer Gliederkette; Teil A entspricht dem langen, unverzierten Anhänger, Teil K dem Kreuz) und **K 85** (Kreuzbeschlag und Aufhängung) die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Teilbereiche (Draht, Kreuz und Anhänger). Einige Objekte dieser Untergruppe weisen vergleichsweise hohe Fe-Anteile zwischen 1 und ca. 2 % auf (**K 81**, **K 85**, **K 88**). Besonders die Objekte **K 83** (Kreuz als Teil einer Gliederkette), **K 85** und **K 89** waren stark korrodiert, was zu höheren Unsicherheiten in der Messung führen kann.



Abb. 20 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Kreuze mit unterschiedlicher Funktion



Abb. 21 Ternäres Diagramm des Systems [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Guss- und Treibmodelle

#### II.4.4.5 Guss- und Treibmodelle

Tab. 17 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Guss- und Treibmodelle (Gruppe Kreuze)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
K 91	461	0,2	-	60,3	39,2	-	_	0,3 Fe
K 92	668	Spuren	-	-	98,8	-	_	0,1 Ti, 0,9 Fe
K 93	696	0,2	Spuren	1,9	97,6	-	_	0,05 Ti, 0,3 Fe
K 94	669	0,2	-	-	97,4	-	_	0,3 Ti, 2,1 Fe
K 95	670	Spuren	-	0,2	99,7	—	—	-

Wie in Tabelle 17 und Abbildung 21 ersichtlich, handelt es sich bei den Objekten **K 92–95** um annähernd reine Pb-Objekte (zumindest 97 % Pb) mit Fe-, Cu-, Zn- und Sn-Anteilen zumeist im Spurenbereich. Objekt **K 91** weicht durch eine Zusammensetzung von ca. 60 % Sn und 40 % Pb deutlich von dieser Gruppe ab. Es ist allerdings zu beachten, dass alle Objekte dieser Untergruppe sehr stark korrodiert und kontaminiert waren, weshalb die Analyseresultate große Unsicherheiten beinhalten.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA an Objekt **K 96**, einem Gesteinsobjekt, zeigen zum einen Anreicherungen der Elemente Ti, Fe, Cu und Zn in den Vertiefungen des Objekts, wobei die Unterschiede relativ zum Grundmaterial bei Fe am größten und bei Ti, Cu und Zn sehr gering ausfallen (ein möglicher, aber keinesfalls eindeutiger Hinweis auf Reste einer Einlage). Zum zweiten wurde ermittelt, dass die dunklen Schmelzreste am Objekt reich an den Elementen Ti, Mn und Fe sind.

#### **II.4.5 Körperschmuck**

II.4.5.1 UNVERZIERTE OHRRINGE AUS RUNDDRAHT

Tab. 18 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Unverzierte Ohrringe aus Runddraht (Gruppe Schmuck)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
6 1	A	766 1 000	61,7	-	-	1,1	37,1	0,1	-
51	В	/00 + 888	65,3	-	-	-	34,1	Spuren	-
S	2	641	15,5	0,2	-	1,7	81,7	0,7	0,2 Ni
S	3	63	91,2	6,8	-	0,7	-	-	1,3 Fe
S	6	402	98,3	0,1	Spuren	1,6	-	-	-
S	9	719	1,0	-	-	-	13,2	85,6	0,3 Fe
S	10	724	5,2	-	-	-	48,5	46,3	-



Abb. 22 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Unverzierte Ohrringe aus Runddraht

Die Untergruppe Unverzierte Ohrringe aus Runddraht ist – vom chemischen Standpunkt aus betrachtet – sehr inhomogen (Tab. 18). Bei den Objekten S 3 und S 6 (beides einfache Ohrringe aus Runddraht) handelt es sich um Cu-reiche (Cu-Anteil über 90 %) Cu/Zn/Pb-Legierungen, beide Teile des Objekts S 1 (einfaches Ohrringpaar aus Runddraht ohne Verzierung) sowie S 2 (einfacher Ohrring ohne Verzierung) sind als Cu/Ag-Legierungen mit Au-Spuren zu klassifizieren, während die Objekte S 9 und S 10 Au/Ag-Legierungen mit geringen Cu-Anteilen von 1 und ca. 5 % darstellen. Selbst innerhalb dieser Kleingruppen sind (mit Ausnahme der beiden Teile des Objekts S 1) kaum Gemeinsamkeiten festzustellen (Abb. 22).

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 11		717	Spuren	-	-	-	-	100	-
6 12	Α	80	88,2	9,9	-	0,6	_	-	1,3 Fe
515	В	00	81,9	4,0	4,3	9,6	-	-	0,2 Fe
S	16	764	87,2	0,1	8,4	3,8	_	_	0,1 Ti, 0,3 Fe, 0,01 Ni, As
S	17	590	2,6	-	-	-	12,5	84,8	0,05 Fe
S	18	718	Spuren	-	-	—	5,7	94,2	0,1 Fe
\$ 10	Α	100	89,9	8,6	-	0,3	-	-	0,2 Ti, <b>1,1 Fe</b>
519	В	109	88,7	10,0	-	0,2	-	-	0,1 Ti, <b>1,0 Fe</b>
S	20	723	0,3	_	_	_	8,1	91,3	0,07 Ti, 0,2 Fe
S	21	591	0,9	_	_	_	5,7	93,1	0,3 Fe

II.4.5.2 VERZIERTE OHRRINGE AUS RUNDDRAHT

Tab. 19 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Verzierte Ohrringe aus Runddraht (Gruppe Schmuck)

Die Hälfte der untersuchten Teilobjekte (beide Teile der Objekte S 13 und S 19 sowie Objekt S 16) der Untergruppe Verzierte Ohrringe aus Runddraht können als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen charakterisiert werden (Tab. 19). Während beide Teile des Objekts S 19 – ein tordierter Ohrring aus Runddraht (A) sowie ein Fragment (B) – mit ca. 90 % Cu und etwa 10 % Zn mit geringen Fe- und Pb-Anteilen sowie Teil A des Objekts S 13 (verziertes Ohrringpaar aus Runddraht) eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen, sind Teil B des Objekts S 13 sowie S 16 deutlich von diesen, aber auch untereinander verschieden (bedeutende Sn- und Pb-Anteile). Andererseits stellen die Objekte S 11, S 17, S 18, S 20 und S 21 Au/Ag-Legierungen mit sehr hohen Au-Anteilen (bis zu annähernd 100 %) und Ag-Gehalten bis zu ca. 13 % dar. Die ermittelten

II.4 Ergebnisse



Abb. 23 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Verzierte Ohrringe aus Runddraht

Zusammensetzungen der Objekte **S** 16 und **S** 19 sind aufgrund der sehr starken Korrosion als möglicherweise stark fehlerbehaftet anzusehen. So erklären sich auch die divergierenden Ergebnisse einzelner Messpunkte bei Objekt **S** 16 (Unterschiede bis zu ca. 8 % bei den Elementen Cu und Sn) (Abb. 23).

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA an den Perlen der Objekte **S** 17 und **S** 18 sollten klären, ob es sich um Glas- oder Naturperlen handelt. In keiner der Messungen konnte Silizium (Si), der wichtigste Bestandteil in Silikatgläsern, detektiert werden. Die Perlen des Objekts **S** 18 bestehen aus fast reinem Ca mit Spuren an Strontium (Sr), die des Objekts **S** 17 weisen Ca, Mn und Fe als Hauptbestandteile sowie Al, Cr, Ti, Cu und Sr als Neben- oder Spurenelemente auf. Objekt **S** 20 weist einige dunkel verfärbte Stellen an dem aus Au bestehenden Grundmaterial auf. Diese Bereiche unterscheiden sich chemisch vom Grundmaterial lediglich in den Röntgenintensitäten der Elemente K, Ca und Fe. Interessanterweise ist der Gehalt dieser drei Elemente im unverfärbten Grundmaterial höher als in den dunklen Bereichen.

II.4.5.3 DRAHTOHRRINGE M	t Filigran und Granulatio	N
--------------------------	---------------------------	---

Tab. 20 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Drahtohrringe mit Filigran und Granulation (Gruppe Schmuck)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S	22	742	60,0	-	0,2	1,0	38,4	0,4	0,01 Ni
6 22	Α	714 + 715	1,7	-	-	_	4,7	93,6	-
5 25	В	/14 + /13	1,6	-	—	—	4,5	93,9	0,2 Fe

Wie aus Tabelle 20 und Abbildung 24 ersichtlich, handelt es sich bei Objekt S 22 und beiden Teilen des Objekts S 23 um Legierungen aus dem System Cu/Ag/Au. Während S 22 allerdings zu ca. 60 % Cu und knapp 40 % Ag (geringe Mengen an Sn, Au und Pb) besteht, weisen die untereinander sehr ähnlichen Teile des Objekts S 23 knapp 94 % Au, 5 % Ag sowie geringe Mengen an Cu auf. Einzelmessungen an S 22 ergeben allerdings um knapp 10 % schwankende Messwerte für Cu und Ag – eine Folge der starken Korrosion an diesem Objekt.

Detailuntersuchungen der Lötstellen mittels  $\mu$ -RFA an den beiden Teilen des Objekts **S 23** ergaben deutliche Anreicherungen vor allem der Elemente Cu und Ag, was auf die Verwendung eines Cu- und Ag-reichen Lötmaterials schließen lässt.

185





Abb. 24 Ternäres Diagramm des Systems [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Drahtohrringe mit Filigran und Granulation

Abb. 25 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Ohrringe mit gebogenem Zierteil, Filigran und Granulation

#### II.4.5.4 OHRRINGE MIT GEBOGENEM ZIERTEIL, FILIGRAN UND GRANULATION

Tab. 21Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ohrringe mit gebogenem Zierteil, Filigran und Granulation<br/>(Gruppe Schmuck)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S	24	589	4,4	_	-	_	12,7	82,9	—
S 25	A	607	40,2	_	-	1,2	58,2	0,4	—
5 25	В	087	61,9	-	0,6	0,5	39,8	0,3	0,01 Ni
6.26	Z	544	75,1	_	5,6	0,2	18,7	0,2	0,1 Ni
5 20	R	544	89,4	_	10,4	_	-	_	0,07 Fe

Die Untergruppe Ohrringe mit gebogenem Zierteil, Filigran und Granulation zeigt hinsichtlich der auftretenden Legierungen eine hohe Heterogenität. Während die Messung am Stecker des Objekts **S 26** eine Cu/Sn-Legierung mit ca. 90 % Cu und 10 % Sn ergibt, erweist sich der Zierteil am selben Objekt als eine Cu/Ag-Legierung (Tab. 21). Beide Teile des Objekts **S 25** (ein halbmondförmiges Ohrringpaar mit freistehender Dreiecksgranulation) bestehen ebenso aus Cu/ Ag-Legierungen, allerdings mit deutlich unterschiedlichen Zusammensetzungen. Bei Objekt **S 24** handelt es sich um eine Au/Ag/Cu-Legierung mit einem Au-Anteil von etwa 83 %. Vor allem die Zusammensetzungen der Objekte **S 25** und **S 26** müssen aufgrund stark divergierender Ergebnisse für die Einzelmessungen (vermutlich eine Folge der starken Korrosion an diesen Objekten) als sehr unsicher gelten (Abb. 25).

Detailuntersuchungen mittels µ-RFA in den Lötbereichen des Objekts **S 24** (zwischen den aus Au bestehenden Perlen) zeigen deutlich erhöhte Röntgenintensitäten der Elemente Fe, Cu und Ag im Vergleich zum Grundmaterial, was auf die Verwendung eines Cu- und Ag-reichen Lötmaterials schließen lässt. In den Vertiefungen des Objekts können zwar deutlich höhere Intensitäten der Elemente Mn und Fe im Vergleich zum Grundmaterial nachgewiesen werden, jedoch kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese von Verunreinigungen stammen oder Reste von Einlagematerial darstellen. Si kann bei keiner Messung detektiert werden. Untersuchungen der Lötbereiche des Objekts **S 25** zeigen um einen Faktor 30 erhöhte Cu-Intensitäten, was abermals auf Cu-reiches Lötmaterial schließen lässt.



Abb. 26 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für Objekt **S 27** der Untergruppe Ohrring mit Email/sogenannter Schläfenanhänger

11.4.5.5 UHRRING MIT EMAIL/SOG. SCHLAFENANHANGER
--

Tab. 22 Analyseresultat des Objekts S 27 der Untergruppe Ohrring mit Email/sog. Schläfenanhänger (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 27	792	92,6	0,1	0,8	4,6	_	_	0,1 Ti, 0,03 V, 0,1 Mn, 0,7 Fe

Wie aus Tabelle 22 und Abbildung 26 ersichtlich, besteht der dreiviertelmondförmige, hohle Ohrring mit Emaildekoration (sog. Schläfenanhänger) aus einer Cu-reichen (ca. 93 %) Cu/Zn/ Sn/Pb-Legierung mit Pb als Hauptlegierungskomponente (knapp 5 %).

Detailuntersuchungen mittels µ-RFA an diesem Objekt sollen die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Farben sowie des Drahts, der als Umrandung der hellen (weißen) Bereiche dient, ermitteln. Ferner ist von Interesse, ob in bestimmten Objektbereichen Vergoldungsreste vorhanden sind. Tabelle 23 und Abbildung 27 zeigen die qualitativen Analyseergebnisse sowie die Positionen der neun durchgeführten Messungen (M1–M9) in den verschiedenen Bereichen.

Die Messungen M1 und M2 (in unterschiedlich intensiven Blaubereichen) zeigen trotz unterschiedlicher Intensitätsverhältnisse Si, K, Ca und Fe als eindeutige Hauptkomponenten, wodurch Ultramarin als Blaupigment in Frage kommt. Im hellblauen Bereich (Messpunkt M2) können dabei weniger Si, K, Ca und Mn, jedoch größere Mengen an Cu und Pb im Vergleich zum dunkelblauen Bereich (Messpunkt M1) festgestellt werden. Die Ergebnisse für die Messpunkte M3 und M5 (Umrandung des inneren sowie des roten Bereichs) stimmen qualitativ überein, Cu ist in beiden Fällen eindeutige Hauptkomponente. Aufgrund des geringen Durchmessers und der geringen Breite dieses Objektbereichs enthalten beide Spektren auch Beimischungen der umgebenden Objektbereiche. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Messpunkte mit dem Grundmaterial (Messpunkt M7) zeigt jedoch, dass es sich wahrscheinlich nicht um dasselbe Material handelt. Die deutlich höheren Pb- und As-Intensitäten im Grundmaterial gehen vor allem zulasten der Elemente K, Ca, Ti, Mn und Fe, also derjenigen Elemente, die typisch für die die Messbereiche aus M3 und M5 umgebenden Objektbereiche (welche bei diesen Messungen miterfasst wurden) sind. In den roten (Messpunkt M4) und weißen Bereichen (M6) stellen Si, K, Ca, Fe und Cu stets die Hauptkomponenten dar, die Unterschiede zwischen beiden liegen vor allem in den Zn- und Pb-Gehalten (Hauptelemente im roten Bereich, Spurenelemente im weißen). Die Spektren der Messpunkte M8 und M9 belegen durch die vorhandenen Au- und Hg-Banden eindeutig, dass es sich um ein feuervergoldetes Objekt gehandelt hat und noch Reste dieser Vergoldung vorhanden sind.



Abb. 27 Blau gefärbte Objektbereiche (Messpunkt M1 in der linken, M2 in der rechten oberen Abbildung), bräunliche Drähte zur Umrandung von Farbbereichen (Messpunkte M3 und M5, mittlere und untere linke Abbildung), rötlicher Objektbereich (Messpunkt M4, rechte mittlere Abbildung) sowie vergoldeter Bereich (Messpunkt M8, unten rechts)

	Messpunkt	Qualitative Analyze		
Nr.	Beschreibung	Quantative Analyse		
M1	blauer Bereich im Zentrum (dunkelblau)	Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb		
M2	blauer Bereich im Zentrum (bellblau)	Anreicherung: Cu, Pb		
IVIZ	blader Bereich im Zehltum (nehblad)	Verarmung: Si, K, Ca, Mn		
M3	dunkle Umrandung des inneren Bereichs	Si K Ca Ti Cr Mn Fe Cu Ph		
1415	(Draht [?])	51, K, Cu, 11, Cl, Will, 1C, Cu, 10		
M4	innerer, roter Bereich	Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb		
M5	dunkle Umrandung des roten Bereichs	Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Pb		
M6	kleiner, heller (weißer) Bereich am oberen Rand	Si, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Pb		
M7	Grundmaterial in der Nähe des Lochs	Si, K, Ca, V, Fe, Cu, As, Pb		
M8	vergoldeter Bereich	Ca, Ti, Fe, Cu, Au, Hg		
M9	vergoldeter Bereich	Si, Ca, Fe, Cu, Au, Hg		

Tab. 23 Qualitative Analyseergebnisse für die neun durchgeführten μ-RFA Messungen an Objekt S 27. Elemente in Fettdruck stellen die Hauptbestandteile dar

#### II.4.5.6 Armringe

Tab. 24 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Armringe (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 29	892.1	89,0	8,9	-	1,1	-	_	0,05 Cr, 0,7 Fe, 0,2 Ni
S 30	892.2	91,0	2,1	4,0	1,8	-	_	0,04 Cr, 0,8 Fe, 0,08 Ni, As
S 31	892.3	89,4	9,3	0,7	0,4	-	_	0,05 Cr, 0,1 Fe, 0,06 Ni
S 32	892.4	72,5	26,9	0,2	0,1	_	—	0,04 V, 0,2 Fe, 0,05 Ni
S 33	892.5	78,5	7,2	1,2	12,9	_	—	0,01 Fe
S 34	892.6	84,6	13,3	1,0	0,5	-	-	0,05 Ti, 0,5 Fe, As
S 35	892.7	94,3	5,4	-	0,1	-	-	0,1 Ni
S 36	892.8	58,2	0,2	39,8	1,6	-	-	0,2 Ti
S 37	892.9	92,2	3,0	1,1	3,3	-	-	0,02 Ni, As
S 38	892.10	77,9	21,2	-	0,9	-	-	0,06 Fe
S 39	892.11	80,4	17,2	0,3	1,9	-	-	0,1 Ni
S 40	747	95.6	10.7	0.6	1.5			0,2 Ti, 0,07 Cr, <b>1,4 Fe</b> ,
5 40	/4/	85,0	10,7	0,0	1,5	_	_	0,03 Ni
S 41	143	80,0	0,9	3,7	13,4	-	_	1,4 Fe, 0,01 Ni, As
S 42	893	91,9	5,7	0,2	1,4	_	_	0,06 Cr, 0,6 Fe, As
S 45	787	93,5	0,1	4,9	1,1	_	_	0,2 Fe, 0,01 Fe

Sämtliche 15 untersuchten Objekte der Untergruppe Armringe können als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen klassifiziert werden. Mit Ausnahme des Objekts **S** 36, das im Wesentlichen aus einer Cu/Sn-Legierung mit einem Cu-Gehalt von lediglich ca. 60 % besteht, weisen alle Objekte mittlere bis sehr hohe Cu-Anteile zwischen ca. 73 und 94 % auf (Tab. 24). Der Großteil der Objekte (9) liegt im ternären Diagramm des Nicht-Cu-Teils in der Nähe der Zn-Ecke, weist also– im Verhältnis zur Zn-Menge – geringe Sn- und Pb-Anteile auf. Ebenfalls als vergleichsweise Sn-arm (maximal 20 % Sn-Gehalt im Nicht-Cu-Teil) mit variierendem Zn/Pb-Verhältnis können die Objekte **S** 33, **S** 37 und **S** 41 beschrieben werden. Die Objekte **S** 30, **S** 36 und **S** 45 hingegen weisen den höchsten Sn-Gehalt im Nicht-Cu-Anteil auf. Besonders die Objekte **S** 40 und **S** 41 waren stark korrodiert, womit auch die Schwankungen der Ergebnisse der Einzelmessungen von ca. 10 % bei Cu und Pb zu erklären sind. Auch sind es gerade diese beiden Objekte, die relativ hohe Fe-Anteile von ca. 1,5 % aufweisen (Abb. 28).



Abb. 28 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Armringe

#### II.4.5.7 ANHÄNGER

Tab. 25 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Anhänger (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 58	698	0,6	0,2	-	98,7	-	-	0,1 Ti, 0,3 V, 0,1 Cr, 0,3 Fe
S 59	713	14,2	_	-	-	82,6	1,6	0,04 Co, 0,5 Ni, <b>Hg</b>
S 61	721	0,1	-	-	-	6,8	92,2	0,05 Ti, 0,9 Fe
S 62	722	1,2	-	-	-	7,8	89,8	0,1 Ti, 1,1 Fe
S 63	720	Spuren	-	-	-	6,1	93,9	0,03 Fe
S 65	555	91,1	1,2	3,0	3,3	-	-	0,7 Fe, I
S 66	62	79,5	20,0	Spuren	0,2	-	-	0,3 Fe, 0,01 Cr, As
<b>S</b> 67	6	86,3	8,0	2,6	1,3	_	_	0,2 Ti, 0,03 V, <b>1,4 Fe</b> , 0,1 Cr, As
S 68	593	76,6	8,0	5,9	8,2	-	-	1,0 Fe

Die vier Cu/Zn/Sn/Pb-Objekte (Amulett), **S 66**, **S 67** (beide Anhänger) und **S 68** (Siegelkapsel) weisen, wie Tabelle 25 und Abbildung 29 zeigen, unterschiedlichste Zusammensetzungen auf. Während **S 66** als binäre Cu/Zn-Legierung mit geringsten Mengen an Sn und Pb charakterisiert werden, spielt bei Objekt **S 65** Zn im Teilsystem Zn/Sn/Pb nur eine untergeordnete Rolle. Schließlich sind im Objekt **S 68** sowohl Zn als auch Sn und Pb bedeutende Legierungskomponenten mit Anteilen zwischen ca. 6 und 8 % vorhanden. Die Cu-Anteile liegen im mittleren bis hohen Bereich (ca. 77–91 %).

Vier weitere Objekte der Gruppe (die Anhänger S 59, S 61–63) können als Cu/Ag/Au-Objekte klassifiziert werden. Während S 59 lediglich geringe Mengen von knapp 2 % an Au aufweist (sowie interessanterweise auch auf der nichtvergoldeten Seite Hg), stellen die Objekte S 61–S 63 untereinander sehr ähnliche Au-Objekte dar, mit Au-Anteilen zwischen ca. 89 und 93 % mit 6–8 % Ag. Cu kommt lediglich in geringen Mengen bis etwa 1 % vor.

Objekt **S** 58 ist schließlich ein Objekt aus annähernd reinem Pb (etwa 99 %) mit Spuren an Cu, Zn und Fe. Bemerkenswert ist ferner der Nachweis signifikanter Mengen an Iod (I) sowohl auf der Vorder- als auch auf der Rückseite des Objekts **S** 65.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden an den Objekten S 59, S 62, S 63 und S 68 vorgenommen:

1. **S 59** (Taf. 18 Farbtaf. 17): Eine qualitative Charakterisierung der verwendeten Glasarten weist Pb als Hauptbestandteil des grünen Glases aus, wobei die vergleichsweise geringen Mengen an Si und Ca, aber auch der übrigen Elemente überraschend sind. Das zentrale Glas weist hohe Anteile an Si, K und Ca auf, alle weiteren Elemente liegen im Spurenbereich. Die Zusam-



mensetzung des dunklen Glases am Rand des Objekts stimmt bis auf leichte Unterschiede in den Mn- und Fe-Gehalten mit der des zentralen Glases überein. Im vergoldeten Bereich auf der Vorderseite des Objekts stellen erwartungsgemäß Au und Hg die Hauptkomponenten dar, alle weiteren Elemente liegen im Spurenbereich. Auf der Objektrückseite sind Hg und Ag die beiden dominierenden Bestandteile, Cu kommt in geringen Mengen, Pb lediglich im Spurenbereich vor. Im Vergleich dazu weist der Lötbereich auf der Rückseite deutlich höhere Cu- und interessanterweise auch Au-Anteile bei gleichzeitig geringeren Mengen an Ag und Hg auf.

2. **S 62** (Taf. 18 Farbtaf. 17): Untersuchungen des verwendeten Lötmaterials zeigen stark schwankende Intensitäten der meisten Elemente (Si, K, Ca, Ti und Fe sowie Au und Cu), ein einheitlicher Trend kann nicht festgestellt werden. Am ehesten sind im Bereich der Lötungen erhöhte Anteile der Elemente Si, K, Ca, Ti und Fe sowie ein erhöhtes Ag/Au-Verhältnis festzustellen.

3. **S 63** (Taf. 18 Farbtaf. 17): Messungen an der Perle des Objekts liefern Ca als Hauptkomponente sowie Fe und Strontium (Sr) als Spurenbestandteile. Da kein Si nachgewiesen werden kann, handelt es sich nicht um eine Glas-, sondern um eine Naturperle.

4. S 68 (Taf. 19 Farbtaf. 18): Ziel war die chemische Charakterisierung der unterschiedlich gefärbten Bereiche auf der Objektvorderseite. Eine Übersicht der Ergebnisse der qualitativen



Analyse findet sich in Tabelle 26, die genauen Messpositionen sind in Abbildung 30 ersichtlich. Das Grundmaterial (Messung M3 am Steg in der rechten Objekthälfte) besteht im Wesentlichen aus Cu, Zn und Sn. Der Pb-Anteil ist deutlich geringer als die Messungen auf der Rückseite vermuten lassen. Das dunkelblaue Material (Messpunkte M1 und M5) konnte als Si- und Careiches Glas identifiziert werden mit geringen Zusätzen an Mn, Fe, Cu, Zn und Pb. Eine ähnliche Zusammensetzung weist auch das violett erscheinende Glasmaterial (linke Objekthälfte, leicht oberhalb des dunkelblauen Glases) auf – lediglich die Cu- und Zn-Intensitäten sind dort um einen Faktor von ca. 3–4 höher. Ein Vergleich des dunkelblauen Glases (z. B. Messpunkt M1) mit dem pinken Bereich (Messpunkt M7) zeigt eine Anreicherung der Elemente Cu, Zn und vor allem Pb im pinkfarbigen Bereich bei gleichzeitig geringeren Intensitäten der Elemente Si, K, Ca, Fe und Sr. Mn ist hier im Gegensatz zum dunkelblauen Bereich nicht nachzuweisen. Die hohen Gehalte an den Elementen Cu, Zn und Pb könnten einerseits darin begründet sein, dass

#### II.4 Ergebnisse

Grundmaterial bei der Messung miterfasst wurde, allerdings weist der pinke Bereich im Vergleich zum Grundmaterial ein ca. 10-fach erhöhtes Intensitätsverhältnis von Pb/Cu auf. Für das helle kristalline Material (Messpunkte M2 und M6) wird qualitativ eine ähnliche Zusammensetzung wie für das Grundmaterial bestimmt (Hauptkomponenten Cu, Zn, Sn und Pb), die typischen glasbildenden Elemente Si, Ca, Ti, Fe und Mn sind als Nebenkomponenten vorhanden. Es kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass zu einem gewissen Teil Grundmaterial bei den Messungen miterfasst wurde.

Tab. 26	Ergebnisse der qualitativen Analyse der farbigen Bereiche des Objekts S 68. Hauptelemente sind durch Fett-
	druck hervorgehoben

	Messpunkt	Qualitativa Analysa			
Nr.	Beschreibung	Quantative Allaryse			
M1	dunkelblauer Bereich rechts	Si, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Pb			
M2	helles kristallines Material rechts	Si, P, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn, Pb			
M3	Grundmaterial auf Steg rechts der Mitte	Si, Cl, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sn, Pb			
M4	violett geförbter Bereich linke Objekthölfte	wie Messpunkt M1, allerdings deutlich höhere			
114	violett geralbter Bereich ninke Objekthante	Cu- und Zn-Intensitäten			
M5	dunkelblauer Bereich linke Objekthälfte	wie Messpunkt M5			
M6	waißer kristelliner Pereich Objektmitte	ähnlich Messpunkt M2, geringere Mengen an			
IVIO	weißer kristannier Bereich Objektinnte	Fe, Zn, Sn, erhöhte Mengen an Pb			
M7	pinker Bereich neben M6	Si, Ca, Fe, Cu, Zn, Sn, Pb			

#### II.4.5.8 RINGE MIT MONOGRAMM, INSCHRIFT ODER KREUZ

Tab. 27 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit Monogramm, Inschrift oder Kreuz (Gruppe Schmuck)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S	74	384	74,1	9,1	3,3	12,9	-	-	0,01 V, 0,1 Fe, 0,05 Ni, As
S	75	610	1,5	Spuren	_	0,4	97,5	Spuren	0,4 Fe
\$ 77	Р	604	77,1	12,4	_	9,3	-	-	0,1 Ti, 0,8 Fe, 0,1 Ni, As
5//	S	004	90,4	5,7	_	3,4	-	-	0,1 Ti, 0,4 Fe, 0,01 Ni, As
G	79	606	96.6	6.9	1 2	4,1	_	_	0,1 Ti, 0,03 V, <b>1,1 Fe</b> ,
6	/0	606	80,0	0,8	1,2				0,04 Ni, As
S	79	763	83,0	13,2	_	3,1	-	-	0,6 Fe, 0,02 Ni, As
S	82	818	82,6	13,0	1,5	2,6	-	-	0,3 Fe
S	83	620	79,2	0,7	3,3	15,4	-	-	0,2 Fe, 0,1 Ni
S	87	613	82,3	9,2	2,2	5,5	-	-	0,7 Fe, 0,01 Ni, As
S	88	637	89,1	7,9	2,0	0,7	-	-	0,04 Ni, 0,4 Fe, As
S	90	856	92,3	5,4	_	1,6	-	-	0,6 Fe, 0,01 Ni, As
S	91	846	93,4	4,0	_	1,8	-	-	0,2 Ti, 0,6 Fe, 0,1 Ni, As
S	92	624	7,0	0,1	_	0,7	90,9	0,7	0,5 Fe, 0,1 Ni, <b>Hg</b>
\$ 03	Р	626	9,8	-	_	0,9	88,4	0,5	0,4 Fe, 0,08 Ni
393	S	030	4,9	Spuren	_	0,9	93,1	0,6	0,4 Fe, 0,1 Ni
S	94	642	82,7	16,9	_	0,2	-	-	0,04 Ti, 0,1 Fe, 0,02 Ni, As

Der Großteil der Objekte der Untergruppe Ringe mit Monogramm, Inschrift oder Kreuz kann als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit mittleren bis hohem Cu-Anteil beschrieben werden (Tab. 27). Der Sn-Anteil an den Nicht-Cu-Metallen liegt stets unter 20 %, die Zn/Pb-Verhältnisse variieren stark. So liegt bei Objekt **S 83** der Pb-Anteil beim 22-fachen des Zn-Anteils (15,4 sowie 0,7 %), während bei Objekt **S 94** die Verhältnisse etwa umgekehrt liegen (knapp 17 % Zn, 0,2 % Pb). Interessanterweise bemerkt man, dass Objekte mit vergleichsweise geringem Cu-Anteil (wie beispielsweise die Ringplatte der Objekte **S 77**, **S 74** und **S 83**, in Abbildung 31 als grüne Punkte dargestellt) tendenziell einen höheren Pb-Anteil (im Vergleich zu Zn) des Nicht-Cu-Anteils aufweisen als Objekte mit hohem bis sehr hohem Cu-Gehalt (dargestellt durch blaue und rote Punkte). Auffallend ist ferner, dass die Cu-reichsten Objekte **S 75** (Monogrammfingerring),



Abb. 31 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Ringe mit Monogramm, Inschrift oder Kreuz

**S 92** und **S 93** (beides Fingerringe mit arabischer Inschrift) stellen Cu/Ag/Au-Legierungen mit Ag als Hauptelement mit zumindest 88 % und lediglich geringen Mengen an Au (stets unter 1 %). Weiters sei erwähnt, dass für die Objekte **S 77** und **S 93** getrennte Werte für die Platte und Schiene des Rings angeführt werden (Kürzel P und S in Abb. 31), da die Messungen in diesen Objektbereichen deutlich unterschiedliche quantitative Ergebnisse lieferten und eine Mittelwertbildung (wie bei allen anderen Objekten außer **S 83**, für das nur ein Messwert für die Ringplatte vorliegt) nicht sinnvoll wäre. Bei Objekt **S 92** wurden neben geringen Mengen an Au auch Spuren von Hg detektiert, was auf Reste einer Feuervergoldung schließen lässt. Der Fe-Anteil der Objekte dieser Untergruppe liegt zumeist deutlich unter 1 %. Starke Korrosion wurde bei den Objekten **S 78**, **S 83** und **S 86** festgestellt.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA erfolgten bei den Objekten **S 75** und **S 91**. Bei Objekt **S 75** konnte kein Hinweis auf Lötmaterialreste gefunden werden. In den Vertiefungen des Objekts **S 91** können zwar – im Vergleich zum Grundmaterial – höhere Intensitäten der Elemente Cl, V, Cr, Fe, Ni, Zn und Pb festgestellt werden bei einer gleichzeitig geringeren Cu-Konzentration, allerdings kein eindeutiger Hinweis auf Reste von Einlagematerial.

		5		• • •	•			* ·
Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 95	607	8,7	-	-	0,4	89,9	1,0	0,09 Ni
S 96	635	75,3	9,4	6,8	8,0	-	-	0,2 Ti, 0,2 Fe
S 97	860	67,9	0,1	16,8	10,6	-	_	0,3 Ti, 0,01 Cr, <b>4,0 Fe</b> , 0,02 Ni

Tab. 28 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit Darstellungen (Gruppe Schmuck)

II.4.5.9

RINGE MIT DARSTELLUNGEN

Die drei analysierten Objekte der Untergruppe Ringe mit Darstellungen zeigen eine große chemische Variation. Objekt **S 95** (Fingerring mit pyramidalem Ringkopf und Greifendarstellung) besteht aus einer Ag/Cu-Legierung mit ca. 90 % Ag, 9 % Cu und 1 % Au, Objekt **S 96** (Fingerring mit ovalem Ringkopf und geflügelter Figur) stellt eine Cu/Zn/Sn/Pb-Legierung mit einem Cu-Anteil von 75 % und vergleichbaren Konzentrationen an Zn, Sn und Pb (zwischen ca. 7 und 9 %) dar und Objekt **S 97** (Fingerring mit ovaler Ringplatte und geflügelter Figur) kann als Cu/Sn/Pb-Legierung mit etwa 68 % Cu, 17 % Sn und 11 % Pb beschrieben werden. Auffallend bei letzterem Objekt ist ferner der sehr hohe Fe-Gehalt von 4 % (Tab. 28 und Abb. 32).

II.4 Ergebnisse



Abb. 32 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Ringe mit Darstellungen



Abb. 33 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Ringe mit Kreispunktzier

II.4.5.10 RINGE MIT KREISPUNKTZIER

Tab. 29	Analyseresultate der	Objekte der	Untergruppe	Ringe mit l	Kreispunktzier	(Gruppe S	chmuck)
		<b>j</b>	- ·· · · · · · · · · · · · · ·	0.		( F F	/

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 98	876	80,2	2,2	6,9	8,1	-	-	<b>2,3 Fe</b> , 0,05 Ni, As
S 101	842	69,8	0,4	7,2	21,2	-	-	0,5 Fe, As
S 102	844	74,1	13,8	1,6	7,8	-	-	<b>2,5 Fe</b> , 0,06 Ni
S 103	799	69,8	10,0	4,2	13,9	-	—	<b>1,5 Fe</b> , 0,04 Ni

Die vier analysierten Objekte **S** 98 (Fingerring mit ovaler Ringplatte) sowie **S** 101–**S** 103 (jeweils ein Fingerring mit runder Ringplatte) stellen Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit mittleren Cu-Gehalten zwischen ca. 70 und 80 % dar (Tab. 29). Die Verhältnisse der Elemente Zn/Sn/Pb streuen in einem weiten Bereich, wie aus Abbildung 33 ersichtlich. Bemerkenswert ist der hohe Fe-Anteil zwischen ca. 1,5 und 2,5 % in drei der vier Objekte (Ausnahme Objekt **S** 101). Während die angegebenen Konzentrationen für die Objekte **S** 98 und **S** 102 mittlere Angaben

der Gehalte in der Ringplatte und -schiene darstellen, liegt bei Objekt **S 101** nur ein Ergebnis für die Schiene des Rings und im Falle des Objekts **S 103** lediglich ein Wert für die Ringplatte vor. Außerdem ist das Objekt **S 103** stark korrodiert, was vermutlich höhere Fehler in den Analyseresultaten mit sich bringt.

Detailuntersuchungen mittels µ-RFA an Objekt S 102 lieferten keinen Hinweis auf (Reste an) Niello-, Glas- oder Emaileinlagen.

			5		0 11	U	U	、 II	,
Kat.		ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 105		795	72,7	8,1	6,9	5,8	_	-	<b>6,3 Fe</b> , 0,01 Ni, As
S 106		875	60,1	0,4	14,5	23,2	_	-	0,5 Fe, 0,1 Ni, As
S 107	Р	027	74,0	6,6	5,8	11,7	_	-	0,2 Ti, <b>1,3 Fe</b> , 0,02 Ni, As
5 107	S	83/	82,5	6,9	3,9	5,6	_	-	0,6 Fe, 0,02 Ni
<b>S</b> 1	112	880	76,5	0,3	6,6	14,7	_	_	0,9 Fe, 0,05 Ni

### II.4.5.11 RINGE MIT PENTAGRAMM

Tab. 30 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit Pentagramm (Gruppe Schmuck)

Die vier untersuchten Objekte der Untergruppe Ringe mit Pentagramm stellen Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit geringem bis mittelhohem Cu-Anteil (ca. 60–83 %) dar (Tab. 30). Während die Objekte S 106 und S 112 als Cu/Sn/Pb-Legierungen mit geringen Mengen an Zn charakterisiert werden können, weisen die Objekte S 105 und S 106 signifikante Mengen aller drei Legierungselemente Zn, Sn und Pb auf (und finden sich daher im Zentrum des ternären Diagramms in Abb. 34). Auffallend ist weiters der überdurchschnittlich hohe Fe-Anteil des Objekts S 105 mit über 6 % und die Materialunterschiede zwischen Platte (P) und Schiene (S) des Fingerrings mit ovaler Ringplatte S 107. Für Objekt S 106 liegt lediglich ein Messwert für die Ringschiene vor.

#### II.4.5.12 RINGE MIT ARABESKEM MOTIV

Tab. 31 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit arabeskem Motiv (Gruppe Schmuck)

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 1	15	600	70,0	7,4	15,2	6,4	-	-	0,1 Ti, 0,2 Fe, As
S 1	16	605	73,5	0,1	22,0	2,8	-	-	0,2 Ti, <b>1,0 Fe</b>
S 1	17	619	60,7	4,1	19,7	14,3	-	-	0,08 Ti, 0,2 Fe, As
S 1	19	634	13,2	Spuren	7,2	73,8	-	-	0,3 Ti, 0,01 Mn, <b>4,1 Fe</b> , As
S 1	20	809	90,9	3,6	0,1	4,1	-	_	0,2 Ti, <b>1,1 Fe</b> , 0,06 Ni, As
S 1	21	810	76,2	Spuren	21,4	2,4	-	_	_
6 122	Р	704	71,9	3,3	-	21,4	-	_	0,2 Ti, <b>2,7 Fe</b>
5 122	S	/94	92,4	3,2	-	2,8	-	_	0,2 Ti, <b>1,4 Fe</b> , 0,03 Ni, As
S 1	23	631	90,5	6,1	-	2,6	-	_	0,2 Ti, 0,5 Fe, 0,08 Ni
S 1	24	621	89,3	7,9	0,2	1,6	-	_	0,01 V, 0,8 Fe, 0,1 Ni, As
S 1	25	882	92,2	2,9	1,1	3,0	-	_	0,5 Fe, 0,07 Ni
S 1	26	798	93,6	5,1	-	1,0	-	_	0,3 Fe, 0,05 Ni
6 1 20	Р	500	70,8	9,2	-	19,1	-	_	0,2 Ni
5 120	S	599	86,8	11,7	_	1,3	_	_	0,06 Ti, 0,2 Fe, 0,05 Ni
S 1	30	797	75,9	0,1	5,6	18,1	_	_	0,07 Ni, As
S 1	31	597	61,8	0,1	24,6	12,5	_	_	0,2 Ti, 0,07 Fe, 0,1 Ni, As

Mit Ausnahme des aus hauptsächlich Pb (mit Cu und Sn als weiteren Hauptkomponenten) bestehenden Objekts **S 119** können sämtliche analysierten Objekte dieser Untergruppe als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen bezeichnet werden (Tab. 31). Wie aus Abbildung 35 ersichtlich, wäre eine Einteilung der Objekte anhand ihrer Cu-Anteile und Zusammensetzung des Nicht-Cu-Anteils in 3–4 Gruppen möglich. Zum einen liegt ein Großteil der Objekte im ternären Diagramm entlang der Zn-Pb-Seite bei Sn-Anteilen  $\leq 20$  % (am Nicht-Cu-Anteil). Diese Gruppe zerfällt gemäß ihres Cu-Anteils in eine Gruppe mit hohen bis sehr hohen Cu-Gehalten, bestehend aus sieben blau und rot gekennzeichneten Objekten in Abbildung 35: **S 120**, **S 122** (S)–**S 126** und **S 128** (S). Bemerkenswert ist zum einen, dass lediglich die Messungen an den Ringschienen (S) der



Abb. 35 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Ringe mit arabeskem Motiv

Objekte **S 122** und **S 128** und nicht die zugehörigen Ringplatten in diese Gruppe fallen. Wie in den Ergebnissen der  $\mu$ -RFA-Detailuntersuchungen beschrieben, sind diese Unterschiede nicht auf tatsächliche Materialunterschiede zwischen der Schiene und Platte des Rings zurückzuführen, sondern auf Reste eines Pb-reichen Einlagematerials. Mit Ausnahme des Objekts **S 125** stellen diese Objekte Cu/Zn/Pb-Legierungen dar, in denen Sn unter der Nachweisgrenze liegt.

Die zweite Untergruppe bilden die Objekte S 122 (P), S 128 (P) sowie S 130, die mittlere Cu-Gehalte zwischen etwa 71 und 76 % aufweisen und deren Nicht-Cu-Anteil vorwiegend aus Pb (zwischen 18 und 21 %) besteht. Während für S 122 (P) und S 128 (P) der Sn-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze liegt, kommt bei S 130 Zn lediglich in Spuren um 0,1 % vor. Da – wie zuvor erwähnt – die Ergebnisse für die Platten der Objekte S 122 und S 128 durch die Miterfassung von Resten von Pb-reichem Grundmaterial verfälscht sind, ist Objekt S 130 als einziger Vertreter in dieser Gruppe zu verstehen. Die dritte Gruppe bilden die Objekte S 115, S 117 und S 131, welche durch geringen Cu-Anteil zwischen ca. 60 und 70 % und der Dominanz des Elements Sn auffallen. Weiters sind noch die Objekte S 116 und S 121 zu erwähnen, die eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen: mittlere Cu-Gehalte um 0,5 %, etwa 22 % Sn sowie knapp 3 % Pb mit Zn lediglich im Spurenbereich. Schließlich sind noch die Objekte S 116, S 120 und S 122 durch ihre hohen Fe-Gehalte zwischen 1 und 3 % hervorzuheben. S 120 und S 122 sowie Objekt S 127 sind stark korrodiert, wodurch ihre präsentierten Analysewerte mit bedeutenden Fehlern behaftet sein können. Die angegebenen Resultate stellen für alle Objekte S 117 (lediglich Wert für die Ringplatte vorhanden) sowie S 131 (nur Messwert für die Schiene vorhanden).

 $\mu$ -RFA-Detailuntersuchungen wurden an den neun Objekten S 115, S 119, S 122–S 124, S 126–S 128 und S 131 durchgeführt:

1. S 115 (Taf. 23 Farbtaf. 21): Die Vermutung einer Vergoldung konnte nicht bestätigt werden.

2. **S 119** (Taf. 23 Farbtaf. 22): Es besteht der Verdacht, dass Pb in der Mitte der Ringschiene angereichert ist. Zu diesem Zweck wurden Messungen an fünf Positionen durchgeführt: zentral auf der Ringschiene (M1), im hellen Objektbereich (M2), im dunklen Bereich rechts (M3) sowie links der Mitte (M4 und M5). Durch Auswertung der Spektren können zwei wesentliche Schlussfolgerungen gezogen werden: (a) Der chemische Hauptunterschied zwischen dunklen und hellen Objektpartien ist der Fe-Anteil. So wurden in den hellen Objektbereichen rund doppelt so hohe Intensitäten im Vergleich zu den dunklen Stellen festgestellt. Ebenso liegen die Ti-, K- und teilweise auch die Si-Intensitäten in den hellen Objektbereichen deutlich über jenen der dunklen Stellen. (b) Der Pb-Gehalt in der Mitte der Schiene ist signifikant höher als in allen benachbarten Bereichen der Schiene.

3. **S 122** (Taf. 23 Farbtaf. 22): In den Vertiefungen der Platte des Rings lassen sich erhöhte Gehalte der Elemente Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Pb sowie vergleichsweise geringere Intensitäten der Hauptbestandteile des Grundmaterials Cu und Zn nachweisen. Einerseits kann dadurch die Anwesenheit von Glas- und Emailresten bestätigt werden, andererseits erkennt man, dass der scheinbar erhöhte Pb-Anteil in der Ringplatte (s. Tab. 31) lediglich aufgrund der Pb-reichen Einlagen, die aufgrund des vergleichsweise großen Primärröntgenstrahldurchmessers bei den quantitativen Analysen miterfasst werden, zustande kommt. Der wahre Pb-Anteil des Grundmaterials der Platte ist gering.

4. S 123 (Taf. 23 Farbtaf. 22): Ein Vergleich der Spektren gemessen im Grundmaterial und in den Vertiefungen der Ringplatte zeigt höhere Intensitäten der Elemente K, Ti, Fe und Pb in den Vertiefungen bei gleichzeitig etwas geringeren Zn-Mengen. Bei den Si- und Ca-Intensitäten (beide Elemente wären für Glas-/Email-Einlagen charakteristisch) sind keine Unterschiede fest-zustellen.

5. **S 124** (Taf. 23 Farbtaf. 22): Es sollte untersucht werden, ob hellere Objektbereiche in den Vertiefungen der Ringplatte Reste von Einlagen darstellen können. Im Vergleich zum Grundmaterial können in den Vertiefungen deutlich erhöhte Intensitätswerte für die Elemente K, Ca, Ti und Fe festgestellt werden, in einem Fall auch ein Vielfaches (ungefährer Faktor 4) der Pb-Intensität des Grundmaterials. Der glänzende Bereich in einer Vertiefung zeichnet sich lediglich durch etwas geringere Zn- und Fe-Intensitäten aus und ist ansonsten dem Grundmaterial ähnlich.

6. **S 126** (Taf. 24 Farbtaf. 22): Messungen in den Vertiefungen der Ringplatte liefern keinen Hinweis auf vorhandene Einlagen.

7. **S** 127 (Taf. 24 Farbtaf. 22): Messungen im erhabenen Bereich des Grundmaterials auf der Ringplatte sowie in einer Vertiefung zeigen deutliche Unterschiede in den Intensitäten der Elemente Fe, Cu (relative Anreicherung im Grundmaterial) sowie Mn und Pb (deutliche Anreicherung in den Vertiefungen). Da Zn als zweiter Hauptbestandteil der Legierung in beiden Bereichen mit vergleichbarer Intensität in den beiden Bereichen bestimmt werden kann, liegt ferner ein unterschiedliches Cu/Zn-Verhältnis vor. Da die K-, Ca- und Ti-Intensitäten in den beiden Bereichen ebenfalls näherungsweise übereinstimmen, handelt es sich wahrscheinlich nicht um Kontaminationen in den Vertiefungen der Ringplatte, sondern möglicherweise um Einlagenreste.

8. **S 128** (Taf. 24 Farbtaf. 22): Anhand von μ-RFA-Untersuchungen sollte festgestellt werden, ob Hinweise auf eine Versilberung gefunden werden können. Dazu wurden vier Messungen (A1 im Bereich des Grundmaterials auf der Ringplatte neben einer Vertiefung, A2 in einer Vertiefung, A3 am Rand an der Platte sowie A4 auf der Schiene des Rings) durchgeführt. Ag kann in allen vier Messpunkten mit leicht schwankenden Intensitäten detektiert werden. Die höchsten Werte werden dabei für die Platte in erhabenen Bereichen (nicht in Vertiefungen) bestimmt. In den Vertiefungen selbst können signifikant (ungefährer Faktor 15–20) höhere Pb-Intensitäten festgestellt werden, daneben noch leichte relative Anreicherungen von Ca, Mn und Fe bei gleichzeitig deutlich niedrigeren Zn-Werte. Si kann in keinem Messpunkte nachgewiesen werden. Die gemäß Tabelle 31 für die Ringplatte ermittelte, im Vergleich zur Ringschiene sehr Pb-reiche Zusammensetzung ist vermutlich auf Reste an Pb-reichen Einlagen und nicht auf Materialunterschiede zwischen der Schiene und der Platte des Rings zurückzuführen.

9. S 131 (Taf. 24 Farbtaf. 22): Es besteht die Vermutung, dass Materialunterschiede zwischen dem äußeren (flachen) und den inneren (rauen, erhöhten) Bereichen der Ringplatte bestehen. Es zeigt sich, dass das Grundmaterial im Wesentlichen aus den Elementen Cu, Sn und Pb mit geringen Mengen an Fe und eventuell Spuren an Zn besteht. Im Vergleich dazu weisen die erhabenen Bereiche deutlich höhere Sn-Gehalte bei gleichzeitig geringeren Cu- und Pb-Intensitäten auf. Man kann somit annehmen, dass es sich bei den erhöhten Bereichen um Korrosionsprodukte von Sn handelt.

		- /							
K	Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S	133	609	72,0	2,8	3,4	18,1	-	-	0,3 Ti, <b>3,0 Fe</b> , 0,02 Ni, As
S 135		973	89,7	5,2	1,6	2,2	-	-	0,3 Ti, 0,8 Fe, 0,04 Ni, As
S 136		965	10,3	0,4	12,4	76,4	-	-	0,2 Ti, 0,4 Fe
S	137	632	84,0	11,7	0,9	3,0	-	-	0,2 Fe, As
6 1 2 0	Р	975	86,5	4,8	0,6	7,2	-	-	0,4 Fe, 0,2 Ni, As
5 1 3 8	S	865	91,5	3,8	0,6	3,6	-	-	0,07 Fe, 0,2 Ni, As
S	142	821	49,4	1,7	34,4	9,6	-	-	0,7 Fe, 0,04 Ni, As
S	143	800	70,1	-	13,6	15,9	-	-	0,1 Ni
S	144	612	56,7	0,2	38,9	3,8	-	-	As
S	145	615	63,8	0,1	27,7	6,4	-	-	<b>1,1 Fe</b> , 0,04 Ni, As
S	147	640	11,3	0,1	18,7	67,5	-	_	<b>1,8 Fe</b> , As
S 140	Р	050	80,1	4,5	9,8	3,7	-	_	<b>1,2 Fe</b> , 0,09 Ni, As
5 148	S	000	76.0	2.9	11.6	3.0	_	_	0.4 Ti. <b>5.5 Fe</b> . 0.02 Ni. As

II.4.5.13	RINGE MIT	ORNAMENTALEM/	GEOMETRISCHEM	Motiv
-----------	-----------	---------------	---------------	-------

Tab. 32 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit ornamentalem/geometrischem Motiv (Gruppe Schmuck)

Zwei der elf analysierten Objekte (ein Fingerring mit ovaler Ringplatte, **S** 136, und ein Fingerring mit runder Ringplatte, **S** 147) sind als Pb/Cu/Sn-Legierungen zu klassifizieren, die restlichen neun Objekte stammen aus dem System Cu/Zn/Sn/Pb mit stark variierenden Cu-Anteilen zwischen 57 und 92 % (Tab. 32). Auch die Zusammensetzung des Nicht-Cu-Teils schwankt in sehr weiten Grenzen, wie im ternären Diagramm in Abbildung 36 ersichtlich ist. So finden sich in dieser Untergruppe bei Betrachtung des Nicht-Cu-Anteils Sn-arme Objekte mit unterschiedlichen Zn/Pb-Verhältnissen, wie **S** 133, **S** 136, **S** 137 und **S** 138 (in Abb. 36 entlang der Zn/Pb-Seite), vergleichsweise Sn-reiche Objekte mit geringen Zn- und Pb-Anteilen (**S** 142. **S** 144, **S** 145, **S** 148) sowie Objekt **S** 143, das als Cu/Sn/Pb-Legierung mit annähernd gleichen Sn- und Pb-Gehalten beschrieben werden kann. Bei den Objekten **S** 138 und **S** 148 weichen die Messwerte für die Ringplatte und -schiene deutlich voneinander ab, sodass die Einzelwerte dieser beiden Objekte **S** 133 und **S** 148 mit 3 und 5,5 %. Starke Korrosion wird bei den Objekten **S** 133, **S** 144, **S** 146 und **S** 148 beobachtet. Als Folge davon sind die stark streuenden Einzelmessergebnisse bei Objekt **S** 144 (bis zu 14 % bei den Elementen Cu, Sn und Pb) zu nennen. Möglicherweise



Abb. 36 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Ringe mit ornamentalem/geometrischem Motiv

bedingt die Korrosion bei Objekt **S** 148 auch die deutliche Abweichung der Einzelmessungen für die Ringplatte und -schiene. Mit Ausnahme der Objekte **S** 136 (nur Analysewert für die Schiene des Rings verfügbar), **S** 142 und **S** 144 (nur Werte für die Ringplatte vorhanden) stellen die in Tabelle 32 angeführten Ergebnisse die Mittelwerte aus Schiene und Platte der Ringe dar.

 $\mu$ -RFA-Detailuntersuchungen wurden bei den Objekten S 146 und S 147 durchgeführt. Bei Objekt S 146 sind die chemischen Unterschiede der optisch leicht zu unterscheidenden Bereiche (hell, dunkel, rötlich und grünlich) von Interesse. Die Spektren der Messungen in den dunklen, grünlichen und hellen/weißen Bereichen sind praktisch identisch (im hellen Bereich kann lediglich ein geringerer Zn-Gehalt bestimmt werden). Für die rötlich gefärbten Bereiche können deutlich höhere (ungefährer Faktor 2) Cu-Intensitäten bei gleichzeitig geringeren Sn- und Pb-Gehalten im Vergleich zu den dunklen Bereichen der Ringplatte festgestellt werden. Für Objekt S 147 wurde die Hypothese widerlegt, dass in der Mitte der Schiene (auf der der Platte gegenüberliegenden Seite) Pb-Anreicherungen vorliegen.

II.4.5.14 RINGE MIT VERTIKALEN GRAVIERTEN LINIEN ALS MOTIV

Tab. 33 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit vertikalen gravierten Linien als Motiv (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 161	801	76,0	-	7,9	15,6	-	—	0,08 Ni, As

Das einzige analysierte Objekt dieser Gruppe (Fingerring mit ovaler Ringplatte S 161) kann als Cu/Sn/Pb-Legierung mit ca. 76 % Cu, 8 % Sn und knapp 16 % Pb charakterisiert werden (Tab. 33, Abb. 37).

Π	.4.5.1	5 1	Ringe	MIT	NICHT	VERZIEI	RTER	Ring	PLATT	Έ
---	--------	-----	-------	-----	-------	---------	------	------	-------	---

Tab. 34 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit nichtverzierter Ringplatte (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 164	819	74,5	4,8	6,8	12,2	-	_	0,6 Fe, 0,05 Ni, As
S 168	625	77,6	6,4	4,9	8,4	-	_	0,2 Ti, <b>1,8 Fe</b> , 0,02 Ni, As
S 169	831	81,4	11,6	1,1	5,0	-	_	0,08 Ti, 0,8 Fe, 0,06 Ni, As



Abb. 37 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Ringe mit vertikalen gravierten Linien als Motiv

Abb. 38 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Ringe mit nichtverzierter Ringplatte

Die drei analysierten Objekte der Untergruppe Ringe mit nichtverzierter Ringplatte weisen einen mittleren bis hohen Cu-Anteil auf (zwischen ca. 75 und 81 %) (Tab. 34). Während das Cu-reichste Objekt S 169 (Fingerring mit fast runder Ringplatte) im Wesentlichen als Cu/Zn/Pb-Legierung mit lediglich 1 % Sn beschrieben werden kann, weisen die beiden anderen Objekte S 164 und S 168 (jeweils Fingerringe mit ovaler Ringplatte) signifikante Gehalte aller drei Elemente Zn, Sn und Pb auf (zwischen ca. 5 und 12 %). Für das stark korrodierte Objekt S 164 ist lediglich ein Analysewert für die Ringplatte verfügbar (Abb. 38).

μ-RFA-Detailuntersuchungen wurden an den Objekten **S 164**, **S 165** und **S 166** durchgeführt. Bei Objekt **S 164** stand die Frage im Vordergrund, ob den unterschiedlich gefärbten Objektbereichen Materialunterschiede zugrunde liegen. Insgesamt ergibt sich kein einheitliches Bild. Die unterschiedlichen Färbungen sind vermutlich auf unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Haupt- und Nebenbestandteile Cu, Zn, Sn und Pb zurückzuführen, was wiederum mit der vergleichsweise starken Korrosion des Objekts zu tun haben kann. Auch bei Objekt **S 165** bestand eine ähnliche Fragestellung (brauner sowie grünlich gefärbter Bereich im Zentrum der Ringplatte, heller/weißer Bereich, braune sowie rotbraune Randbereiche, s. Tab. 35 und Abb. 39). Unterschiedliche Mn, Cu, Sn und Pb-Gehalte sind für die Braun- und Grünfärbung auf der Platte verantwortlich. Die Hauptkomponente im weißen Bereich ist eindeutig Pb mit geringen Mengen an Ti, Fe, Cu und Sn als Neben- und Spurenelemente.

Tab. 35 Ergebnisse der μ-RFA-Untersuchungen an Bereichen mit unterschiedlichen Farbtönen des Objekts S 165; die Begriffe Anreicherung und Verarmung sind stets im Verhältnis zum Grundmaterial (gegeben durch Messpunkt M1) zu sehen

	Messpunkt	Qualitativa Analyza		
Nr.	Beschreibung	Quantative Analyse		
M1	brauner Bereich im Zentrum der Platte	Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Pb		
MO	grüner Pereich im Zentrum der Platte	angereichert: Cu, Sn		
IVIZ	gruner Bereich im Zentrum der Flatte	verarmt: Mn, Pb		
M3	weißer Bereich	Ti, Fe, Cu, Sn, Pb		
MA	brouper Bandbergich	angereichert: Mn, Fe, Cu, Sn		
1014		verarmt: Pb		
M5	brouper his rothrouper Bondhoroigh	angereichert: Mn, Fe		
1015		verarmt: Pb		



Auch bei Objekt **S 166** sind die verschiedenfarbigen Bereiche des Grundmaterials (dunkler, fast schwarzer Bereich, hellbrauner und dunkelbrauner Bereich) auf der Ringplatte von Interesse. Ein Spektrenvergleich zeigt deutliche Unterschiede in den Intensitäten (und damit Gehalten) der Hauptelemente Cu, Zn, Sn und Pb. Während Sn lediglich im dunklen Bereich in Mengen oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden kann, liegen Fe, Cu, Zn und Pb in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen vor. Der dunkel erscheinende Bereich ist vergleichsweise Cu- und Sn-reich und arm an den Nebenelementen Fe, Zn und Pb. Der hellbraune Bereich weist vor allem hohe Pb-Gehalte auf, während sich die dunkelbraunen Bereiche durch relativ hohe Fe- und mittlere Zn- und Pb-Anteile auszeichnen.



Abb. 40 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/ Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Ringe mit Fassungen und Einlagen

II.4.5.16 RINGE MIT FASSUNGEN UND EINLAGEN

Tab. 36 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Ringe mit Fassungen und Einlagen (Gruppe Schmuck). Bei den Objekten S 171 und S 176 sind getrennte Werte für die Fassung (F) und Schiene (S) des Rings angegeben, bei S 183 für Schulter (SU) und Schiene (SI) und bei S 186 für Platte (P) und Schiene (S) des Rings

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 170		765	85,7	10,8	0,2	2,3	_	_	0,09 Ti, 0,9 Fe, 0,07 Ni, As
G 171	F	702	79,5	5,1	6,7	7,0	-	_	<b>1,0 Fe</b> , As
51/1	S	/95	84,3	5,1	4,7	4,8	-	_	0,5 Fe, As
S 172		806	73,2	6,1	12,8	7,0	-	_	0,7 Fe, 0,05 Ni, As
S 173		807	73,4	3,1	5,8	16,1	-	_	0,2 Ti, 0,6 Fe, 0,02 Ni, As
S 175		845	85,0	8,3	2,8	3,6	-	-	0,08 Ti, 0,1 Fe, As
\$ 176	F	850	72,9	7,7	6,5	11,2	-	_	0,2 Ti, <b>1,2 Fe</b> , 0,03 Ni, As
5170	S	839	89,3	8,0	_	2,5	-	_	0,1 Fe, 0,02 Ni
S 177		877	86,2	2,4	2,5	7,5	-	_	0,3 Ti, <b>1,1 Fe</b> , 0,03 Ni, As
S 178		832	82,9	13,7	0,2	2,7	-	_	0,09 Ti, 0,4 Fe, 0,07 Ni, As
S 179		833	91,9	3,2	0,5	4,0	-	_	0,2 Fe, 0,03 Ni
S 180		853	71,7	2,4	17,0	8,2	-	_	0,1 Ti, 0,4 Fe, 0,01 Ni, As
S 182		872	86,4	12,1	0,3	0,7	-	_	0,04 Ti, 0,5 Fe
G 192	SU	642	78,5	14,2	1,8	3,3	-	_	<b>2,1 Fe</b> , As
5 105	SI	043	87,5	7,9	0,2	2,7	-	_	1,8 Fe
S 185		618	67,1	30,6	_	1,9	-	_	0,4 Fe
\$ 186	Р	911	68,0	7,4	0,1	23,5	_	_	0,5 Fe
5 100	S	011	94,4	4,6	_	0,9	_	_	0,08 Fe, 0,04 Ni
S 188		603	75,4	8,0	1,3	7,4	_	_	0,1 Ti, <b>7,7 Fe</b> , As

Wie aus Tabelle 36 und Abbildung 40 ersichtlich, variieren die chemischen Zusammensetzungen innerhalb der Untergruppe Ringe mit Fassungen und Einlagen sehr stark. So liegt der Cu-Anteil zwischen ca. 67 (Objekt S 185) und 94 % (Schiene des Objekts S 186). Tendenziell weisen die Objekte dieser Gruppe einen mittleren bis hohen Cu-Gehalt auf. Zahlreiche Objekte (S 182, S 185, S 186, S 178, S 192, S 176, S 183 sowie S 188 und S 179) liegen entlang der Zn-Pb-Seite in Abbildung 40, die den Nicht-Cu-Anteil charakterisiert, und verfügen somit über einen geringen Sn-Anteil. Eine etwa gleich große Anzahl an Objekten (S 175, S 172, S 171, S 176, S 177, S 173) verfügt über signifikante Mengen an allen drei Legierungskomponenten Zn, Sn und Pb. Das Objekt S 180 kann schließlich als Sn- und Pb-reiche Cu-Legierung mit mittlerem Cu-Anteil und geringen Mengen an Zn beschrieben werden. Bei den Objekten S 171, S 176, S 183 und S 186 wurden für bestimmte Teilbereiche wie Fassung (F), Schiene (S bzw. SI), Schulter (SU) oder Ring (R) abweichende Ergebnisse erzielt, weshalb diese Bereiche getrennt angeführt werden. Besonders bei den Objekten **S 176** (Fingerring mit Kastenfassung) und **S 186** (Fingerring mit spitzovaler Ringplatte und Emaileinlagen) sind die beobachteten Unterschiede mit ca. 16 und 26 % für Cu zunächst beachtlich. Wie in den Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA allerdings nachgewiesen werden kann, sind die hohen Pb-Gehalte (und damit verbunden die geringen Cu-Anteile) in der Ringplatte des Objekts **S 186** auf Reste von Pb-reichem Einlagematerial zurückzuführen. Als repräsentativer Wert der Grundmaterialzusammensetzung kann somit nur jener der Ringschiene herangezogen werden (ca. 94 % Cu, 5 % Zn und 1 % Pb). Bemerkenswert ist ferner der sehr hohe Fe-Gehalt des Objekts **S 188** mit knapp 8 %. Vor allem die Objekte **S 185** und **S 186** weisen stark korrodierte Oberflächen auf.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden an allen Objekten in Tabelle 36 sowie an **S** 174 und **S** 187 durchgeführt:

1. **S 170** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Im Bereich der Vertiefungen können im Vergleich zum Grundmaterial deutlich höhere Intensitäten der Elemente Si, K, Ca, Ti, Fe und As bei gleichzeitig geringeren Mengen an Pb detektiert werden. Es handelt sich dabei vermutlich um Reste von Glas- oder Emailbestandteilen.

2. S 171 (Taf. 27 Farbtaf. 25): Bei der Analyse des grünlichen Einlagematerials können die typischen Glasbestandteile Si, K, Ca, Ti, Mn und Fe detektiert werden, darüber hinaus noch bedeutende Mengen an Cu, Zn und Pb sowie Spuren von Sn. Letztere Elemente stammen möglicherweise auch (z. T.) von der Metallhalterung, welche aus einer Cu/Zn/Sn/Pb-Legierung besteht.

3. S 172 (Taf. 27 Farbtaf. 25): Die blaue Einlageperle besteht aus einem Silikatglas mit den Hauptbestandteilen Si, K und Ca und den Nebenelementen Cl, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr und Pb, möglicherweise auch aus geringsten Mengen an Mg und P. Dunkel- und hellblaue Bereiche unterscheiden sich vor allem in den Elementen Mn und Zn – beide kommen in den hellblauen Bereichen in deutlich geringeren Mengen verglichen mit dem dunkelblauen Objektbereich vor.

4. **S 173** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Die hellblaue Einlage (Perle) in der Platte des Rings besteht aus den typischen Glasbestandteilen Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Mn und Fe sowie aus den Elementen Cu, Zn und Pb. Der rötliche Bereich weist qualitativ die gleiche Zusammensetzung auf, jedoch kann deutlich mehr Fe nachgewiesen werden (ca. um einen Faktor 1,5–2).

5. **S 174** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Die Analyse der grünlich/türkisen Einlage in der Ringplatte bringt die typischen Glasbestandteile Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Pb sowie Spuren von Sn zutage. Die unterschiedlichen Färbungen kommen durch unterschiedliche Mengenverhältnisse vor allem der Elemente Si, Ca, Ti, Mn, Fe und Cu zustande. Während im bräunlichen Bereich vergleichsweise große Mengen an Fe und Ti detektiert werden können, zeichnet sich der helle Bereich durch hohe Ca-, Mn- und Cu-Anteile aus.

6. **S** 175 (Taf. 27 Farbtaf. 25): Bei mikroskopischer Betrachtung der blauen Einlagemasse in der Ringfassung zeigt sich, dass das blau erscheinende Material von rötlichen Bereichen durchzogen ist (s. Abb. 41). Als Hauptelemente in beiden Bereichen können Si, K und Ca, als



Abb. 41 Bläulich rötliches Einlagematerial in der Ringfassung von Objekt S 175

Neben- und Spurenkomponenten Cl, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr und Pb bestimmt werden, wodurch auf Glasmaterial geschlossen werden kann. Verglichen mit dem blauen Bereich sind die Elemente Ca, Ti und Fe in den rötlichen Bereichen deutlich angereichert, während Si, Cl, Cu und Sr in signifikant geringeren Mengen vorkommen. Die Zn- und Pb-Gehalte liegen in vergleichbaren Größenordnungen.

7. **S 176** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Im grünlich/blauen Einlagematerial können die typischen Glasbestandteile Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn sowie beträchtliche Mengen an Pb und Spuren an Sn nachgewiesen werden. Man kann daher von einer Glaseinlage ausgehen. Dass auch Cu, Zn und Pb tatsächlich im Glas vorhanden sind und nicht etwa durch ein >Miterfassen< von Teilen der Metallfassung nur vorgetäuscht werden, erkennt man an dem gänzlich unterschiedlichen Verhältnis dieser Elemente im Glas oder im Metall. Im Vergleich zum Grundmaterial weisen die Lötstellen relative Anreicherungen der Elemente Zn und Sn bei gleichzeitig geringeren Mengen an Fe und Cu auf.

8. **S 177** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Beim Einlagematerial in der Fassung dieses Objekts handelt es sich um eine Glasperle mit den Hauptkomponenten Si, K und Ca. Als Neben- und Spurenkomponenten können Cl, Ti, Mn, Fe, Cu, Sr und Pb, eventuell auch Mg, Zn und As nachgewiesen werden.

9. **S 178** (Taf. 27 Farbtaf. 25): Das Einlagematerial (blaue Perle) dieses Objekts besteht aus den Hauptkomponenten Si, K und Ca, den Nebenkomponenten Mn und Fe und den Spurenkomponenten P, Cl, Ti, Pb und Sr.

10. **S 179** (Taf. 27 Farbtaf. 26): Das Einlagematerial (blaue Perle) des Objekts **S 179** besteht aus den typischen Glasbestandteilen Si, P, K, Ca, Ti, Mn und Fe sowie geringen Mengen an Cu, Zn, As und Pb. In bräunlich gefärbten Bereichen liegen deutlich höhere Mengen der Elemente Cu und Zn, dafür aber geringe Mengen an Si, Ca und Mn vor. In der Metallfassung sind im Vergleich dazu ein deutlich geringerer Zn-Gehalt, dafür erhöhte Cu- und Pb-Anteile festzustellen.

11. **S 180** (Taf. 27 Farbtaf. 26): Messungen in den Vertiefungen der Ringplatte zeigen deutlich geringere Intensitäten der Elemente Fe und Sn bei gleichzeitig höheren Mengen an Ca, Fe und teilweise auch Zn. Eindeutige Hinweise auf eine möglicherweise vorhandene Einlage aus Glas oder Email können nicht gefunden werden.

12. **S 182** (Taf. 27 Farbtaf. 26): Im Vergleich zum Grundmaterial sind im Bereich der Vertiefung der Ringplatte deutliche Anreicherungen der Elemente Si, K, Ca, V, Cr, Mn und Fe (Letzteres weist eine um einen Faktor von ca. 2 höhere Intensität in der Vertiefung auf) festzustellen. Cl (vermutlich auf Korrosionsprodukte oder Verunreinigungen zurückzuführen) und Ti sowie die Hauptbestandteile des Grundmaterials (Cu und Zn) liegen entsprechend in der Vertiefung in geringeren Mengen vor.

13. **S 183** (Taf. 28 Farbtaf. 26): In der Einlage der Ringplatte können die typischen Glasbestandteile Si, K, Ca, Mn und Fe, ferner noch Al und Sr (in Spuren) sowie Ti, Cu, Zn und Pb (jeweils in geringen Mengen) nachgewiesen werden.

14. **S 185** (Taf. 28 Farbtaf. 26): Als Hauptbestandteile des hellblauen Emails wurden die Elemente Si, Sn und Pb mit geringen Mengen an K, Ca, Mn, Fe, Cu und Zn ermittelt. In den dunkelblauen bis schwarzen Bereichen können im Vergleich deutlich geringere Intensitäten für die Elemente Si, Sn und Pb sowie signifikant höhere Gehalte für die Elemente Ca, Fe, Cu und Zn bestimmt werden. Auffallend sind außerdem die vergleichsweise hohen As-Intensitäten. Da das Grundmaterial aus Messing mit einem vergleichsweise hohen Zn-Anteil von knapp 31 % besteht, wäre es denkbar, dass bei den Messungen in den dunkelblauen Partien in geringem Maß Grundmaterial miterfasst wurde und auf diese Art erhöhte Cu- und Zn-Intensitäten zustande kommen.

15. **S 186** (Taf. 28 Farbtaf. 26): Im Bereich der Vertiefung der Ringplatte können z. T. deutlich erhöhte Gehalte der Elemente Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe und vor allem Pb (eventuell auch Sn) nachgewiesen werden, während für Cu und Zn niedrigere Intensitäten bestimmt werden können. Man kann daraus einerseits schließen, dass die grünlichen Einlagen in der Vertiefung der Platte Glas- oder Emailreste darstellen, und andererseits dass der erhöhte Pb-Anteil in der Platte (s. Tab. 36) zu einem hohen Maße auf eben diese Einlagen zurückzuführen ist. Als für das gesamte Material repräsentative Zusammensetzung können daher nur die Werte der Ringschiene und -schulter genannt werden. Messungen im Bereich grünlicher Korrosionsprodukte auf der Schiene der Platte zeigen keine erhöhten Cl-Gehalte, weshalb selbige vermutlich aus Cu-Carbonaten bestehen.

16. **S 187** (Taf. 28 Farbtaf. 26): Eine Messung in einem möglicherweise versilberten Objektbereich zeigt deutlich erhöhte Intensitäten der Elemente Cu und Sn, während im Grundmaterial ein signifikant höherer Gehalt an Pb nachgewiesen werden kann. In keinem der Messpunkte ist eine Ag-Konzentration über der Nachweisgrenze festzustellen. Möglicherweise liegt also eine oberflächliche Verzinnung vor.

17. **S 188** (Taf. 28 Farbtaf. 26): Über die chemische Zusammensetzung des dunklen Materials (eventuell ein Klebstoff), das in den Bohrungen der Ringplatte abgelagert ist, kann aufgrund stark schwankender Intensitäten keine eindeutige Aussage getroffen werden. Qualitativ bestimmt wurden Cu, Zn und Fe als Hauptelemente sowie geringe Mengen an Si, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Pb und As, in zumindest einem der beiden Messpunkte auch Mn, Ni und Sn.

II.4.5.17 BANDARTIGE FINGERRINGE OHNE RINGPLATTE

Tab. 37 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Bandartige Fingerringe ohne Ringplatte (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 191	313	90,8	7,6	-	0,2	-	-	0,2 Ti, <b>1,2 Fe</b> , As
S 196	47	91,6	7,1	-	1,2	-	-	0,1 Fe, As
S 197	342	89,1	6,2	1,3	3,2	-	-	0,08 Fe
S 198	980	23,0	-	-	0,4	75,9	0,3	0,1 Ti, 0,2 Fe, 0,1 Ni

Die durchwegs stark korrodierten und teilweise auch kontaminierten vier analysierten Objekte der Untergruppe Bandartige Fingerringe ohne Ringplatte stellen mit Ausnahme des Objekts **S 198** (unverzierter offener Fingerring) Cu-reiche (ca. 89–92 %) und Sn- sowie Pb-arme Cu/Zn-Legierungen dar (Tab. 37). Bei Objekt **S 198** handelt es sich um eine Ag/Cu-Legierung (ca. 76 % Ag, 23 % Cu mit geringen Mengen an Pb und Au). Aufgrund der starken Korrosion der Objekte kann es zu deutlichen Abweichungen der ermittelten von der wahren Zusammensetzung kommen.



Abb. 42 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Bandartige Fingerringe ohne Ringplatte



Abb. 43 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Schlüsselringe

#### II.4.5.18 Schlüsselringe

Tab. 38 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Schlüsselringe (Gruppe Schmuck)

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 199	762	86,9	5,8	2,2	1,1	_	-	0,1 Ti, <b>3,8 Fe</b> , 0,1 Ni, As
S 200	36	92,4	5,2	0,9	0,2	-	_	0,1 Ti, 0,06 V, 0,05 Cr, <b>1,1 Fe</b> , 0,1 Ni, As
S 201	652	81,7	11,8	1,3	3,1	-	—	0,09 Ti, 0,01 V, <b>2,0 Fe</b>
S 202	760	82,3	16,3	0,3	0,6	-	—	0,1 Ti, 0,4 Fe
S 203	651	0,9	0,3	_	0,8	_	_	0,02 V, 97,9 Fe, 0,2 Ni

Wie aus Tabelle 38 und Abbildung 43 ersichtlich, handelt es sich bei allen analysierten Objekten der Untergruppe Schlüsselringe – mit Ausnahme des Objekts **S 203** – um Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit hohem bis sehr hohem Cu-Anteil (zwischen ca. 82 und 92 %). Der Nicht-Cu-Anteil besteht hauptsächlich aus Zn mit geringen Sn- und Pb-Anteilen. Auffallend ist außerdem der hohe Fe-Anteil der Objekte **S 199** und **S 201** (ca. 4 sowie 2 %). Bei Objekt **S 203** handelt es sich um ein Fe-Objekt (Anteil etwa 98 %) mit geringen Mengen an Cu, Zn und Pb. Es muss darauf hingewiesen werden, dass sämtliche Objekte dieser Untergruppe sehr stark korrodiert sind, wodurch es zu starken Abweichungen der ermittelten von den wahren Zusammensetzungen kommen kann.

II.	4.5.19	ANHANG:	NICHTBYZANTINISCHE	Schlüsselringe
-----	--------	---------	--------------------	----------------

Tab. 39	Analyseresultate d	ler Objekte der	Untergruppe	Nichtbyzantinische	Schlüsselringe (	(Gruppe Schmuck)
	-	0	÷	-	Ų	

Kat.		ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 204		127	89,0	9,5	_	1,0	-	-	0,01 V, 0,3 Fe, 0,09 Ni
S 205		138	83,7	15,5	0,3	0,3	-	-	0,2 Fe, As
S 206		165	90,3	6,8	0,6	0,7	-	-	0,2 Ti, 0,02 V, <b>1,3 Fe</b> , As
S 209		629	85,7	9,6	1,1	2,6	-	-	0,9 Fe, As
S 210		644	88,1	4,1	3,7	1,0	-	-	0,3 Ti, 0,01 Cr, <b>2,9 Fe</b> , As
S 212		646	56,1	2,0	4,1	5,7	31,6	-	0,07 Ti, 0,3 Fe, 0,01 Ni
S 213		647	88,4	8,5	2,3	0,3	-	-	0,4 Fe, 0,02 Ni
S 214	Р	619	81,6	-	6,3	11,6	-	-	0,3 Fe, 0,1 Ni
5 2 1 4	S	040	74,6	0,1	10,8	13,5	-	-	0,1 Ti, 0,01 V, 0,8 Fe, As
S 215		649	92,0	4,6	0,8	0,5	-	-	0,2 Ti, 0,01 Cr, <b>1,8 Fe</b> , 0,01 Ni, As



Abb. 44 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Ag; Au] für die Untergruppe Nichtbyzantinische Schlüsselringe

Tab.	39	Fortsetzung

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
S 216	650	83,4	15,2	0,8	0,2	_	-	0,2 Fe, As
S 217	761	85,2	10,5	1,9	1,3	_	-	0,1 Ti, 0,9 Fe, As
S 218	840	81,2	17,2	1,0	0,4	_	-	0,03 Ti, 0,2 Fe
S 219	841	88,7	8,8	0,9	0,8	_	-	0,05 Ti, 0,8 Fe, 0,01 Ni
S 220	890	90,9	7,1	0,5	0,2	_	-	0,2 Ti, <b>1,0 Fe</b> , 0,01 Ni, As

Die Objekte der Untergruppe Nichtbyzantinische Schlüsselringe stellen (mit Ausnahme des Objekts **S 212**, bei dem es sich um eine Cu/Ag-Legierung mit ca. 56 % Cu, 32 % Ag und geringen Mengen an Zn, Sn und Pb handelt) Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit hohem bis sehr hohem Cu-Anteil (bis zu 92 %) dar (Tab. 39). Wie aus Abbildung 44 für den Nicht-Cu-Anteil ersichtlich, ist Zn das dominierende Legierungselement, lediglich die Objekte **S 209** (hoher Pb-Anteil), **S 210** (vergleichsweise hoher Sn-Anteil) und **S 214** (eine Cu/Sn/Pb-Legierung mit Spuren an Zn) fallen aus der Reihe. Bei letzterem Objekt ergeben sich leicht unterschiedliche Ergebnisse für die Platte (P) und Schiene (S) des Rings, die aus diesem Grund getrennt betrachtet werden. Möglicherweise ist dies auf die starke Korrosion des Objekts zurückzuführen. So sind bei **S 214** (und ebenso bei **S 219**) um bis zu 7 % variierende Messwerte für die Elemente Cu, Zn, Sn und Pb festzustellen. Wie schon zuvor stellen die in Tabelle 39 aufgelisteten Ergebnisse Mittelwerte aus Messungen an der Platte und der Schiene der Objekte dar; lediglich bei Objekt **S 210** steht nur ein Messwert der Schiene zur Verfügung. Generell sind alle Objekte dieser Untergruppe stark bis sehr stark korrodiert, wodurch die ermittelten Zusammensetzungen als vergleichsweise unsicher zu sehen sind. Auffallend sind ferner die hohen Fe-Gehalte der Objekte **S 210** und **S 215** mit knapp 3 und 2 %.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden zu den Objekten S 210, S 211 und S 219 durchgeführt – stets stand die Vermutung einer Vergoldung im Mittelpunkt der Fragestellung. Bei keinem der drei Objekte konnte allerdings eine solche nachgewiesen werden. II.4 Ergebnisse



Abb. 45 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Untergruppe Schnallen; das Objekt T 26 besteht aus nahezu 100 % Cu mit Spuren an Fe, Pb und As und kann daher nicht sinnvoll abgebildet werden

## **II.4.6 Gewandschmuck**

## II.4.6.1 Schnallen

Tab. 40	Analyseresultate de	r Obiekte der	Untergruppe Schnallen	(Gruppe Gewandschmuck	5)
		j		(ernppe ernmennen	-/

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
T 1	82	83,1	7,7	1,9	6,4	_	_	0,8 Fe
R R	250	73,0	8,6	1,5	16,2	-	_	0,3 Fe, As
C C	339	84,1	7,9	0,5	6,6	-	_	0,3 Fe, 0,02 Ni
Т 5	64	76,0	9,7	_	12,7	-	_	<b>1,3 Fe</b> , As
Τ7	139	96,0	0,1	0,2	3,3	-	_	0,2 Fe, 0,01 Ni, As
Т 8	130	68,7	6,4	6,3	18,3	-	_	0,06 Ni
T 20	258	73,3	3,7	3,3	18,3	_	_	0,7 Fe, 0,05 Ni
T 26	961	99,8	-	_	Spuren	_	_	0,1 Fe, As
T 27	266	73,5	11,9	0,5	12,9	_	_	0,5 Fe, 0,2 Ni, As
T 35	269	89,8	0,4	6,9	2,5	_	_	0,07 Ti, 0,06 Fe, As
Т 39	273	73,0	3,9	8,1	13,6	_	_	0,5 Fe, As
T 42	252	81,5	2,5	7,4	7,9	-	_	0,3 Fe, 0,01 Ni, As
T 49	249	72,2	10,8	4,4	9,6	_	_	<b>2,8 Fe</b> , 0,08 Ni, As
Т 50	295	74,1	7,3	2,9	14,0	_	_	0,07 Ti, 0,02 V, <b>1,2 Fe</b> ,
T 51	254	75.8	13.4	1.0	83			0.04 Ni, AS
T 52	982	83.8	9.8	1,7	4.8			0.2  Ti 1.3  Fe 0.06  Ni  As
T 55	277	63.2	1.0	18.7	15.6			0.8  Fe  0.05  Ni  As
T 56	275	66.8	1,0	7.0	21.0		_	0.6 Ti <b>3.4 Fe</b> As
T 62	282	71.0	12.0	61	10.4	_	_	0.4  Fe  0.03  Ni  As
T 63	283	55.7	1.1	17.4	22.7	_	_	<b>1.4 Fe</b> . 0.2 Ni. As
T 64	285	12.9	0.9	10.6	71.8	_	_	<b>3.6 Fe</b> . As
T 71	61	68.4	6.0	31	17.4	_	_	5.0 Fe As
T 72	360	72,3	10,2	0,1	16,8	_	_	0,08 Fe, 0,03 Ni, As

Alle Objekte der Untergruppe Schnallen – mit Ausnahme von **T** 64 (Schnalle mit rechteckigem Beschläg und Tierdarstellung), einem hauptsächlich aus Pb, Cu und Sn bestehenden Objekt – können als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen klassifiziert werden. Die Cu-Anteile schwanken dabei in weiten Bereichen (von 56 % bei Objekt **T** 63 bis annähernd 100 % bei **T** 26), der Großteil weist allerdings Cu-Anteile zwischen 70 und 80 % auf. Wie in Abbildung 45 ersichtlich, liegen nahezu alle Objekte in den oberen beiden Dritteln der Darstellung, d. h., der Nicht-Cu-Anteil weist hohe Pb-Anteile (typischerweise zumindest 40 % der Nicht-Cu-Metalle) auf. Andererseits weist der Nicht-Cu-Anteil – mit Ausnahme des Cu-reichsten Objekts T 7 – stets unter 75 % Pb auf. Das Verhältnis der beiden anderen Legierungselemente, Zn und Sn, streut ebenfalls in einem weiten Bereich. So ist bei den Objekten T 5, T 52 und T 72 Sn mit maximal 0,1 % vertreten, andererseits enthalten die Objekte T 7, T 35, T 55, T 56 und T 63 nur geringe Zn-Anteile von maximal ca. 1 %. Bei Objekt T 2 sind getrennte Werte für Bügel (R) und Dorn (D) angeführt, zumal sich die Einzelwerte für Cu und Pb um ca. 10 % unterscheiden. Starke Schwankungen der Einzelwerte sind außerdem für die Objekte T 39 (ca. 10 % für Cu und Pb), T 42 (ca. 10 % für Pb), T 51 (ca. 7 % für Cu und Pb) und T 55 (bis zu 14 % für die Elemente Cu, Sn und Pb) festzustellen. Dies ist mit großer Sicherheit auf die starke Korrosion einer Vielzahl an Objekten zurückzuführen, welche bei den Objekten T 1, T 7, T 27, T 35, T 39, T 42, T 46, T 51, T 52, T 55, T 56, T 62, T 64 und T 71 besonders ausgeprägt ist. Schließlich weisen noch die Objekte T 49, T 56, T 64 und T 71 auffallend hohe Fe-Anteile zwischen ca. 3 und knapp 6 % auf. Für Objekt T 26, das aus zwei Teilen unterschiedlicher Größe besteht, ist lediglich ein Analysewert für den kleineren Teil verfügbar.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden für die sieben Objekte **T 27** (Miniaturschnalle mit kreuzförmigem Beschläg), **T 35** (Schnalle mit durchbrochenem Dreiecksbeschläg und Endscheibe des Typs >Korinth<), **T 39** (Schnalle des Typs >Bologna<), **T 40** (Schnalle des Typs >Bologna<), **T 46** (Schnalle mit mandelförmigem Beschläg), **T 49** (Schnalle mit leicht gekehltem schildförmigem Beschläg) und **T 52** (Schnalle mit lang gestrecktem gekehltem Beschläg) durchgeführt:

1. **T 27** (Taf. 3 Farbtaf. 2): Messungen in den runden Vertiefungen auf der Objektvorderseite erbrachten keinen Hinweis auf eine Vergoldung.

2. T 35 (Taf. 3 Farbtaf. 3): Der bräunliche Überzug sowie das Grundmaterial des Objekts zeigen nahezu identische Spektren einer Cu/Sn-Legierung mit geringen Mengen an Pb und Zn und liefern keinen Hinweis auf eine Beschichtung unterschiedlicher Zusammensetzung.

3. **T 39** (Taf. 3 Farbtaf. 3): Messungen in den Vertiefungen des Objekts auf der Vorderseite zeigen im Vergleich zum Grundmaterial lediglich Anreicherungen an Ca, Ti und Fe, was wahrscheinlich auf Kontaminationen zurückzuführen ist. Die Gehalte an Si und Sn sind an jenen Stellen sogar geringer als auf dem erhabenen Bereich des Objekts. Da Ag in keinem Messpunkt detektiert und S aufgrund der Anwesenheit von Pb (Röntgenlinienüberlagerung) nicht bestimmt werden kann sowie die Pb-Intensitäten aufgrund des schlechten Erhaltungszustands des Objekts starken Schwankungen von Messpunkt zu Messpunkt (ohne feststellbarem Trend) unterworfen sind, finden sich keine Hinweise auf Glas-, Email- oder Niellorückstände. Ferner zeigen mehrere Messung deutliche Anreicherungen der Elemente Ca, Ti, Fe, Zn und Pb bei gleichzeitig geringeren Mengen der beiden Hauptbestandteile Cu und Sn bestimmt werden können, gleicht das Spektrum einer weiteren Messung annähernd dem des Grundmaterials. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der dunklen Masse um organisches Material handelt.

4. **T 40** (Taf. 4 Farbtaf. 3): In den Vertiefungen des Objekts können keine Hinweise auf Rückstände von Glas-, Email- oder Nielloeinlagen erkannt werden.

5. **T 46** (Taf. 4 Farbtaf. 4): Messungen in den Vertiefungen der Vorderseite des Objekts zeigen einerseits schwankende Intensitätsverhältnisse für die Hauptbestandteile der Legierung, andererseits können durchwegs Anreicherungen der vergleichsweise leichten Elemente Si, P, Ti, Cr, Mn und in einigen Fällen auch Fe festgestellt werden. Da die Intensitäten dieser glastypischen Elemente allerdings sehr gering und ebenso oberflächliche Kontaminationen zu bemerken sind, kann nicht mit Sicherheit auf Rückstände von Glas oder Email in den Vertiefungen des Objekts geschlossen werden.

6. **T 49** (Taf. 4 Farbtaf. 4): Messungen in den glänzenden Bereichen des Objekts zeigen zwar intensitätsschwache, aber eindeutige Au-Banden im fraglichen Bereich. Hg als starkes Indiz für eine Feuervergoldung kann nicht nachgewiesen werden.

7. **T 52** (Taf. 4 Farbtaf. 4): Messungen in den glänzenden Bereichen dieses Objekts zeigen in den zugehörigen Spektren deutliche Au-Linien mit leichten Schultern, die auf Hg hindeuten. Es kann daher von einer Feuervergoldung ausgegangen werden.

### II.4.6.2 GÜRTELBESTANDTEILE

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
T 80	73	78,1	12,4	0,3	6,9	-	_	<b>1,7 Fe</b> , 0,1 Ni, As
T 84	712	90,8	0,5	1,5	5,1	-	_	1,3 Fe, 0,1 Ni, As, Hg
Т 86	146	55,0	0,3	18,0	23,4	_	_	0,3 Ti, <b>0,7 V</b> , <b>1,1 Fe</b> , 0,3 Ni, As
Т 92	730	87,9	2,3	1,8	6,7	-	_	0,4 Fe, 0,05 Ni, As
Т 99	674	88,8	7,5	0,8	2,2	_	_	0,09 Ti, 0,3 Fe, 0,04 Ni, As

Tab. 41 Analyseresultate der Objekte der Untergruppe Gürtelbestandteile (Gruppe Gewandschmuck)

Die fünf analysierten Objekte der Untergruppe Gürtelbestandteile sind zwar alle vom Cu/ Zn/Sn/Pb-Legierungstyp, variieren in ihrer Zusammensetzung jedoch merklich. Die Cu-Gehalte schwanken zwischen 55 (Riemendurchzug **T 86**) und etwa 90 % (Riemenverteiler **T 84**), auch die Zn/Sn-Verhältnisse sind deutlich verschieden: So weist Objekt **T 80** (Beschlag) bei ca. 12 % Zn-Anteil lediglich Spuren an Sn auf (ca. 0,3 %), andererseits finden sich ca. 18 % Sn in Objekt **T 86** bei 0,3 % Zn. Sowohl in Tabelle 41 als auch in Abbildung 46 fehlen die Objekte **T 81** und **T 96**. Bei Ersterem kann aufgrund stark schwankender Einzelwerte kein sinnvoller Durchschnittsgehalt für das Grundmaterial gebildet werden, Objekt **T 96** ist vergoldet und gestattet so keine Bestimmung des Grundmaterials. Der in Tabelle 41 angegebene Analysewert für Objekt **T 84** wurde auf der Rückseite des Objekts bestimmt, zumal auf der Vorderseite Reste einer Vergoldung nachgewiesen werden können. Vor allem die Objekte **T 86**, **T 92** und **T 96** (an diesem Objekt wurden nur  $\mu$ -RFA-Detailuntersuchungen vorgenommen) sind sehr stark korrodiert, weshalb die Analyseresultate mit höheren Messfehlern behaftet sein können. Erwähnenswert sind außerdem die hohen Fe-Anteile der Objekte **T 80**, **T 84** und **T 86** mit ca. 1–2 % sowie der hohe Vanadium (V)-Anteil des Objekts **T 86** mit 0,7 %.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden an den fünf Objekten **T 84**, **T 94**, **T 96**, **T 99** und **T 104** vorgenommen:

1. **T 84** (Taf. 7 Farbtaf. 6): Durch den positiven Nachweis von Au und Hg kann auf Reste einer Feuervergoldung geschlossen werden. Interessanterweise finden sich auch im Grundmaterial geringe Mengen an Hg (wahrscheinlich deutlich unter 1 %).



Abb. 46 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Gürtelbestandteile 2. **T 94** (Taf. 9 Farbtaf. 7): Im blau gefärbten, glasartigen Bereich können die Elemente Si, Sn und Pb als Hauptkomponenten sowie Mn, Fe, Ni, Cu, Zn und As als Neben- oder Spurenkomponenten nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit dem gelben Bereich zeigt ein ähnliches qualitatives Ergebnis, allerdings mit Anreicherungen der Elemente Ti, Cu, Zn, Pb und möglicherweise auch Cr. As ist im gelben Bereich nicht vertreten (im blauen jedoch in vergleichsweise hohen Mengen). Geringere Intensitäten können für Mn, Fe, Cu und vor allem Si und Sn festgestellt werden. Einzige Hauptkomponente mit zweistelligen Prozentanteilen dürfte Pb (eventuell auch Sn) sein.

3. **T 96** (Taf. 9 Farbtaf. 7): Die Detektion signifikanter Mengen an Au und Hg bestätigt die Vermutung einer vorliegenden Feuervergoldung.

4. **T 99** (Taf. 9 Farbtaf. 7): Messungen in verschiedenen Bereichen auf der Objektvorderseite brachten keinen Hinweis auf Reste einer Vergoldung.

5. **T 104** (Taf. 10 Farbtaf. 8): Die Detektion signifikanter Mengen an Au und Hg bestätigen das Vorhandensein von Resten einer Feuervergoldung.

Tab. 42	Analyseresultate der	Objekte der	Untergruppe 1	Kleidungszubehör (	Gruppe	Gewandschmuck)
				· · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

Kat.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
T 116	58	87,7	10,4	0,1	0,8	-	-	1,1 Fe
T 117	428	85,3	6,7	2,4	3,6	-	-	0,01 V, <b>1,8 Fe</b> , As
T 129	91	94,0	4,3	-	0,6	-	-	<b>1,1 Fe</b> , 0,05 Ni, As
T 131	894	97,2	0,1	2,2	0,4	-	-	-
T 132	895	88,8	4,9	Spuren	0,2	-	-	0,4 Ti, <b>4,4 Fe</b> , As
T 133	896	96,4	-	2,1	0,4	-	-	0,08 Ti, 0,7 Fe, As
T 134	897	97,6	0,1	0,9	0,5	_	_	0,1 Ti, 0,8 Fe, As
T 135	898	96,0	0,6	_	0,8	_	_	0,3 Ti, <b>2,3 Fe</b>

Alle acht untersuchten Objekte der Untergruppe Kleidungszubehör können als Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen mit hohem bis sehr hohem Cu-Anteil zwischen 85 und 98 % charakterisiert werden (Tab. 42). Vorausgeschickt werden muss allerdings, dass alle Objekte sehr stark korrodiert waren und die Ergebnisse demzufolge stark fehlerbehaftet sein können. Wie aus Abbildung 47 ersichtlich, können die Objekte in zumindest zwei weitere Untergruppen unterteilt werden. So besteht der Nicht-Cu-Anteil der Objekte T 116, T 117, T 129, T 132 und T 135 vorwiegend aus Zn und Pb mit Sn-Werten zumeist (eine Ausnahme bildet Objekt T 117) im Bereich der Nachweisgrenze. Andererseits können die Objekte T 131, T 133 und T 134 als Cu/Sn/Pb-Legierungen mit Spuren



Abb. 47 Ternäres Diagramm des Systems [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) für die Untergruppe Kleidungszubehör an Zn beschrieben werden. Generell weisen die Objekte der Untergruppe Kleidungszubehör vergleichsweise hohe Fe-Werte bis zu 4,4 % (Objekt T 132) auf.

Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA wurden an den Objekten **T 111** und **T 131** (Taf. 12) durchgeführt. Bei Objekt **T 111** (Zwiebelknopffibel [Taf. 11 Farbtaf. 9]) können in den Vertiefungen relative Anreicherungen der Elemente K, Ca, Ti und möglicherweise auch P (im Gegenzug dazu vergleichsweise geringere Intensitäten für die Spurenkomponente As und den Hauptbestandteil Pb) nachgewiesen werden. Si kann in keinem der drei Messpunkte nachgewiesen werden. Es ist somit keine gesicherte Aussage in Bezug auf eventuelle Reste an Glas- oder Emaileinlagen möglich. An Objekt **T 131** können in den goldglänzenden Bereichen an der Ringöse des Objekts sowohl Au als auch Hg nachgewiesen werden, was auf eine Feuervergoldung schließen lässt.

## II.4.7 Varia

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
V 2		774	70,1	6,1	2,3	19,3	-	-	0,1 Ti, <b>1,3 Fe</b> , 0,05 Ni
V 4		910	93,7	-	2,2	3,9	-	-	0,1 V, 0,1 Cr, 0,02 Fe
V 6		913	0,1	-	-	97,1	-	-	0,2 Ti, 1,0 V, 0,1 Cr, 1,3 Fe
V 7		312	5,6	-	34,1	60,1	-	-	0,08 Fe
V 10		909	84,1	0,1	13,7	1,6	-	-	0,05 Cr, 0,2 Fe
V 12		912	17,7	-	3,3	76,3	-	-	0,3 Ti, 0,2 Cr, <b>2,3 Fe</b>
V 19		921	5,5	0,2	7,7	83,1	-	-	0,2 Ti, 0,04 Mn, <b>3,3 Fe</b>
V 22	Α	025	90,2	6,0	_	1,5	_	—	0,2 Ti, <b>2,1 Fe</b> , As
V 23	В	923	88,4	10,4	_	0,6	_	—	0,1 Cr, 0,4 Fe, 0,03 Ni, As
V 26	Α	0.20	98,7	0,1	0,3	0,3	_	—	0,5 Fe, As
V 20	В	928	98,7	Spuren	0,3	0,3	_	—	0,4 Fe, 0,03 Ni
V 28		020	0.1		36	80.4			0,6 Ti, 0,09 Cr, 0,1 Mn,
v 20		929	0,1	_	3,0	09,4		_	<b>5,5 Fe</b> , 0,02 Co
V 30		926	14	_	22	91.0	_		0,5 Ti, 0,1 Cr, 0,09 Mn,
1.50		,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	1,7		2,2	,,0			4,6 Fe
V 31	ļ	332	0,6	-	_	0,1	_	_	0,2 Ti, Sr, 99,1 Fe
	Δ		63.4	17	59	26.1	_	_	0,3 Ti, 0,08 V, 0,06 Cr,
V 33		19		1,7	,	20,1			<b>1,5 Fe</b> , 0,09 Ni, As
	B		14,2	1,4	11,1	72,5	_	_	0,1 Ti, 0,03 Mn, 0,8 Fe, As
V 35		25	87,2	8,9	2,5	0,7	_	_	0,4 Fe, 0,01 Ni, As
V 45	ļ	979	89,1	8,4	0,8	0,8	_	_	0,03 V, 0,9 Fe, As
V 46		981	93,9	4,8	0,1	0,6	_	_	0,09 V, 0,4 Fe, 0,2 Ni, As
V 47		22	98,3	-	_	1,0	-	_	0,1 Ti, 0,5 Fe, 0,03 Ni, As
V 49	ļ	339	88,3	7,6	_	1,2	_	_	0,3 Ti, <b>2,7 Fe</b> , As
V 50	ļ	20	9,3	3,0	16,8	69,9	_	_	0,02 Cr, 0,9 Fe
V 51	ļ	3	97,2	-	_	2,3	_	_	0,06 V, 0,3 Fe, 0,02 Ni, As
V 61	ļ	16	97,6	-	_	1,0	_	_	0,03 Cr, <b>1,2 Fe</b> , 0,05 Ni, As
V 64		28	94.4	3.5	_	0.1	_	_	0,2 Ti, 0,04 Cr, <b>1,5 Fe</b> ,
			. ,	- ,-		-,			0,2 N1, As
V 65		29	84,7	15,1	-	0,1	_	-	0,01 V, 0,04 Fe, 0,02 Ni, As
V 68		50	0,1	-	_	99,4	-	_	0,04 Ti, 0,2 Fe
V 70		288	86,9	9,7	-	1,4	-	-	0,2 Ti, 1,8 Fe, 0,06 Ni, As
V 71		290	88,3	9,4	_	Spuren	_	—	0,2 Ti, <b>1,8 Fe</b> , 0,02 Ni, As
V 77		304	96,8	-	0,1	2,3	_	—	0,05 V, 0,1 Ti, 0,7 Fe, As
V 84		326	90,7	4,1	1,6	2,3	_	_	0,07 Ti, <b>1,2 Fe</b> , 0,04 Ni
V 87		394	77,0	10,3	0,8	11,5	-	-	0,01 V, 0,3 Fe, As
V 90		401	80,8	0,2	6,5	11,9	_	_	0,2 Fe, 0,05 Ni, As
V 92		429	0,1	_	0,8	99,0	_	_	0,06 Cr
V 98		476	94,1	4,0	_	0,1	_	_	0,2 Ti, 0,05 V, 0,01 Cr, 1,5 Fe 0.08 Ni As
V 106		900	90,3	3,4	1,2	4,3	_	_	0,1 Ti, 0,01 V, 0,6 Fe, As

Tab. 43 Analyseresultate der Objekte der Gruppe Varia

K	at.	ID-Nr.	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au	weitere Elemente
V 109		901	93,1	4,9	-	1,4	-	_	0,4 Fe, 0,1 Ni
V 111		510	11,9	0,1	21,2	61,6	-	_	0,05 Cr, <b>5,1 Fe</b>
V 112		298	Spuren	-	-	98,6	-	_	0,2 Ti, 1,1 Fe
V 113		305	_	-	0,7	98,5	-	_	0,5 Fe
V 114		316	Spuren	-	0,6	98,7	-	_	0,05 Ti, 0,1 Cr, 0,4 Fe
V 115		440	Spuren	_	0,4	97,7	-	_	0,2 Ti, 0,01 V, <b>1,5 Fe</b>
V 116		434	0,1	-	-	99,6	-	_	0,01 Ti, 0,1 V, 0,1 Fe
V 117	A	207	-	-	4,8	88,2	-	_	0,7 Ti, 0,1 Mn, <b>6,0 Fe</b>
V 117	В	39/	_	-	5,1	89,9	-	_	0,5 Ti, 0,07 Mn, <b>4,3 Fe</b>
V 118		335	0,1	_	0,6	99,0	-	_	0,05 Ti, 0,2 Fe
					0.6	04.5			0,5 Ti, 0,05 V,
V 110	A	224	-	-	0,0	94,5	-	_	0,06 Mn, <b>4,2 Fe</b>
V 119	р	524	Carrow		1.0	0(2			0,3 Ti, 0,06 V,
	В		Spuren	-	1,0	96,2	-	_	0,02 Mn, <b>2,3 Fe</b> , As
			Courses			06.4			0,4 Ti, 0,09 Cr,
X 120	A	222	Spuren	_	_	90,4	_	_	0,04 Mn, <b>3,1 Fe</b>
V 120	р	522	Guineau			02.0			0,7 Ti, 0,1 Cr,
	В		Spuren	-	-	95,8	-	_	0,08 Mn, <b>5,3 Fe</b>
V 121		480	-	-	-	93,7	-	—	5,9 Fe
V 122		902	Spuren	_	-	99,2	-	—	0,06 Ti, 0,1 Cr, 0,3 Fe
V 123		902	Spuren	-	-	99,3	-	_	0,07 Ti, 0,5 Fe
V 124		902	-	-	1,2	98,7	-	_	-
V 126		404	Spuren	-	0,4	98,7	-	_	0,1 Ti, 0,1 Co, 0,5 Fe
V 127		204			5.4	02.0			0,2 Ti, 0,01 Cr, 0,05 Mn,
V 127		294	_	_	5,4	92,0	_	_	2,3 Fe
V 129		210	Snuran		17	04.7			0,4 Ti, 0,07 Cr,
V 120		519	Spuren	_	1,/	94,7	_	—	0,05 Mn, <b>3,0 Fe</b>
V 129		320	-	_	4,5	87,5	_	—	0,9 Ti, 0,09 Mn, <b>7,0 Fe</b>
V 120		221				02.5			0,8 Ti, 0,09 Cr, 0,1 Mn,
V 130		521	_	_	_	92,5	_	_	6,5 Fe
V 121		2.70	Snuran			05.0			0,5 Ti, 0,08 Cr, 0,1 Mn,
v 131		528	Spuren	_	_	95,0	_	_	4,3 Fe
V 132		317	Spuren		17,2	81,5	_	_	0,04 Cr, 0,01 Mn, <b>1,2 Fe</b>
V 133		318	Spuren	_	-	98,2	_	_	0,1 Ti, 0,2 V, 0,1 Cr, <b>1,0 Fe</b>
V 134		473	Spuren	_	-	0,6	_	_	0,7 Ti, <b>98,3 Fe</b> , 0,2 Ni
V 135		172	Spuran		0.1	0/1			0,5 Ti, 0,06 Cr, 0,06 Mn,
v 155		4/3	Spuren		0,1	94,1	_		5,2 Fe
V 136		490	Spuren	_	-	99,5	_	_	-

Tab. 43 Fortsetzung

Die 59 analysierten Objekte (mit insgesamt 65 Einzelteilen) der Gruppe Varia können zunächst aufgrund des Legierungstyps in drei Gruppen untergliedert werden:

1. Typ Cu/Zn/Sn/Pb mit Cu als Hauptkomponente (24 Objekte mit 26 Einzelteilen): Obwohl die Objekte erwartungsgemäß eine große chemische Variation zeigen, weisen sie zumeist einen hohen bis sehr hohen Cu-Anteil auf. Ausnahmen bilden lediglich die Objekte V 2, Teil A des Objekts V 33 und V 87 mit Cu-Gehalten von ca. 70, 63 und 77 %. In Abbildung 48 sind zudem einige Untergruppen zu erkennen:

1.1 Elf Objekte oder 12 Einzelteile (beide Teile von V 23, V 35, V 45, V 46, V 49, V 64, V 65, V 70, V 71, V 98 und V 109) befinden sich nahe der linken unteren Ecke des ternären Diagramms und weisen somit hohe Zn sowie niedrige Pb- und Sn-Anteile im Nicht-Cu-Teil auf. Der Cu-Gehalt in dieser Untergruppe beträgt zwischen ca. 85 und 94 %. Objekt V 84 ist ähnlich dieser Untergruppe, weist aber im Vergleich mehr Pb und Sn auf.

1.2 Sieben Objekte oder 8 Einzelteile (V 2, V 4, beide Teile des Objekts V 26, Teil A des Objekts V 33, V 87, V 90, V 106) weisen einen Pb-Anteil zwischen 40 und 80 % des Nicht Cu-Teils auf. Das Zn/Sn-Verhältnis dieser Objekte variiert stark. So besteht Objekt V 87 zu ca.

II.4 Ergebnisse



Abb. 48 Ternäre Diagramme der Systeme [Zn; Sn; Pb] (als Teilsystem von Cu/Zn/Sn/Pb mit farblicher Codierung des Cu-Anteils) sowie [Cu; Sn; Pb] für die Gruppe Varia. Die Abbildung des Systems [Cu; Sn; Pb] enthält nur 7 der 37 Einzelteile, die nicht dargestellten Objekte kommen in oder sehr nahe bei der Pb-Ecke zu liegen

10 % (1 %) aus Zn (Sn), während die Objekte V 4 und V 90 aufgrund ihres geringen Zn-Anteils im Spurenbereich als Cu/Sn/Pb-Legierung charakterisiert werden können.

1.3 Die 4 Objekte V 47, V 51, V 61 und V 77, die alle in der Nähe der Pb-Ecke des ternären Diagramms zu liegen kommen, bestehen zu mindestens 97 % aus Cu, ca. 1–2 % aus Pb und verfügen über Zn- und Sn-Anteile lediglich im Spurenbereich. Ihre genaue Lage im Diagramm ist aufgrund des sehr hohen Cu-Anteils mit größerer Unsicherheit behaftet.

1.4 Das Objekt V 10 (im Wesentlichen eine Cu/Sn-Legierung mit ca. 1-2 % Pb) ist zu allen beschriebenen Untergruppen unähnlich und kann als >Ausreißer< betrachtet werden.

Bedeutender Legierungsbestandteil in der Gruppe der Cu/Zn/Sn/Pb-Objekte ist in vielen Fällen Fe, das mit bis zu knapp 3 % (Objekt V 49) vertreten ist.

2. Legierungen des Typs Pb/Cu/Sn mit Pb als Hauptkomponente (34 Objekte mit 37 Einzelteilen): Abbildung 48 enthält aus Darstellungsgründen lediglich solche Objekte des Systems [Cu; Sn; Pb], die signifikante Mengen an Cu und/oder Sn enthalten. Die nicht dargestellten Objekte befinden sich somit in oder sehr nahe der Pb-Ecke des ternären Diagramms. Bedeutendes Legierungselement der Objekte dieser Untergruppe ist ferner Fe, das in einigen Objekten (V 111, Teil A des Objekts V 117, Teil B des Objekts V 120, V 121, V 129, V 130 und V 135) mit über 5 % (und bis zu 7 %) vertreten ist.

3. Objekte aus annähernd reinem Fe: Die Objekte V 31 und V 134 (jeweils ein Nagel) bestehen aus ca. 99 sowie 98 % Fe. Weitere Legierungsbestandteile sind lediglich Cu und Pb im Konzentrationsbereich unter 1 %.

Zahlreiche Objekte der Gruppe Varia sind stark bis sehr stark korrodiert, darunter V 2, V 23, V 26, V 33, V 34, V 40, V 41, V 47, V 49, V 50, V 61, V 64, V 65, V 70, V 71, V 90, V 92, V 98, V 110, V 112, V 114, V 115, V 116, V 117, V 119, V 120, V 127, V 128, V 129 und V 130. Die in Tabelle 43 angeführten Zusammensetzungen dieser Objekte können mit vergleichsweise hohen Analysefehlern behaftet sein.

## **II.5 ZUSAMMENFASSUNG**

Insgesamt wurden materialanalytische Untersuchungen an knapp 700 Objekten mit mehr als 800 Einzelteilen vorgenommen. Eine Auswahl der Ergebnisse für etwa 380 Objekte wurde – getrennt nach Gruppen und Untergruppen – im vorangegangenen Abschnitt gegeben. Ziel ist es nun, einen zusammenfassenden Überblick über die vorkommenden Legierungen und Legierungstypen zu geben. Grundsätzlich können die vorkommenden Objekte einem der folgenden vier Typen zugeordnet werden (geordnet nach steigenden Häufigkeiten ihres Auftretens):

## **II.5.1** Objekte mit Fe als Hauptkomponente (n = 3)

Lediglich drei Objekte (der Schlüsselring S 203 sowie die beiden Nägel V 31 und V 134) weisen Fe als Hauptbestandteil in Gehalten zwischen ca. 98 und 99 % auf, wichtige Neben- oder Spurenbestandteile sind Cu und Pb, jeweils mit Anteilen von maximal 1 %.

## II.5.2 Objekte des Systems Cu/Ag/Au (n = 29)

Abbildung 49 zeigt die 35 Einzelteile (stammend von 29 Objekten) vom Cu/Ag/Cu-Legierungstyp. Zum einen erkennt man, dass 11 Objekte dieser Gruppe als Au/Ag-Legierungen (Au-Gehalt zwischen 83 und 100 %, Ag-Gehalt bis zu 13,2 %) mit lediglich geringen Mengen an Cu (bis zu 4,4 %) beschrieben werden können. Eine einzigartige Zusammensetzung weist Objekt S 10 mit etwa gleichen Anteilen an Au und Ag (ca. 46 sowie 48 %) und rund 5 % Cu auf. Der Großteil der Objekte (n = 17) dieser Gruppe besteht aus Ag/Cu-Legierungen verschiedenster Zusammensetzungen zwischen ca. 19 % Ag (Zierteil des Objekts S 26) bis hin zu ca. 98 % Ag (Monogrammfingerring S 75). Schwerpunkte liegen einerseits bei Zusammensetzungen um 30-40 % Ag (im Bereich der Objekte A 1, S 1, S 22, S 25, S 212) sowie bei hohen Ag-Anteilen  $\geq$  88 % (S 92, S 93, S 95, A 3, S 75). Mit Ausnahme von fünf Objekten (A 1, A 3, K 20, K 38, G 55) handelt es sich ausschließlich um Objekte der Gruppe Körperschmuck.

## II.5.3 Objekte des Systems Pb/Cu/Sn mit Pb als Hauptbestandteil (n = 62)

61 Objekte (65 Einzelteile) können als Pb/Cu/Sn-Legierungen klassifiziert werden. Eine Auswahl derjenigen 20 Objekte dieser Gruppe mit den geringsten Pb-Anteilen ist in Abbildung 50 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Darstellung wird auf die restlichen ca. 40 Objekte verzichtet, zumal sie in unmittelbarer Nähe zur Pb-Ecke des ternären Diagramms zu liegen kommen würden. Objekt **K 91** (Gussmodel) nimmt in dieser Gruppe als Sn/Pb-Legierung (ca. 60 % Sn, 40 % Pb ohne nennenswerte Spurenelemente) eine Sonderstellung ein. 34 Objektteile weisen einen Pb-Anteil  $\geq$  95 % auf, lediglich 13 einen Gehalt  $\leq$  80 %. Objekte dieses Legierungstyps sind vorwiegend in den Gruppen Geräte (13 Objekte), Kreuze (9 Objekte) sowie vor allem Varia (33 Objekte) anzutreffen. Charakteristisch für diesen Legierungstyp sind die vergleichsweise hohen Fe-Anteile. So weisen die Objekte **G 127**, **S 119**, **V 28**, **V 30**, **V 111**, **V 117** (Teile A und B), **V 119** (Teil A), **V 120** (Teil B), **V 121**, **V 129**, **V 130**, **V 131** und **V 135** Fe-Gehalte zwischen 4 und maximal ca. 7 % auf. Die Zn-Anteile liegen typischerweise deutlich unter 1 % (im Mittel bei 0,2, maximal bei ca. 3 %). Hervorzuheben sind weiters die hohen V-Gehalte von etwa 1 % bei den Objekten **G 132** und **V 6** sowie die hohe Ni-Konzentration bei **G 63** (alle anderen Objekte dieser Legierungsgruppe weisen Ni-Anteile unterhalb der Nachweisgrenze auf).

## II.5.4 Objekte des Systems Cu/Zn/Sn/Pb (ca. 280 Objekte)

Rund drei Viertel aller Objekte stellen Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungen dar. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt werden diese Legierungen über die [Zn; Sn; Pb]-Subkomposition und ihren farblich codierten Cu-Anteil dargestellt (Abb. 51), wobei auf Objektbezeichnungen aus Platz-







Abb. 50 Ternäres Diagramm der 20 Pb-ärmsten Objekte des Pb/Cu/Sn-Legierungstyps; die übrigen (ca. 40) nicht dargestellten Objekte dieser Legierungsgruppe liegen annähernd deckungsgleich in der Pb-Ecke des Diagramms



Abb. 51 Ternäres Diagramm der ca. 280 Objekte des Cu/Zn/Sn/Pb-Legierungstyps; dargestellt ist lediglich der nicht aus Cu bestehende Anteil der Legierung mit einer farblichen Codierung der Cu-Konzentration gründen verzichtet werden muss. Ein Großteil der Objekte weist Cu-Anteile mit mindestens 70 % auf, lediglich 12 Objekte weisen Anteile < 60 % auf, 31 Objekte liegen zwischen 60 und 70 %. Auch wenn – erwartungsgemäß – keine allgemeingültigen Aussagen über die vorkommenden Zusammensetzungen aufgrund der Vielzahl an Objekten getroffen werden können und die Einteilung des Cu-Gehalts in Klassen mit Intervalllänge 10 zum einen einen deutlichen Informationsverlust bringt und zum zweiten einigermaßen willkürlich ist, können über den Nicht-Cu-Teil der Legierungen aus Abbildung 51 einige Trends abgelesen werden:

1. Objekte mit sehr niedrigem (< 60 %) bis niedrigem (zwischen 60 und 70 %) Cu-Anteil – in Abbildung 51 durch schwarze und violette Punkte dargestellt – konzentrieren sich vorwiegend entlang der Pb-Sn-Geraden, weisen also einen niedrigen Zn-Anteil in der um Cu bereinigten Zusammensetzung auf. Das Pb/Sn-Verhältnis liegt dabei grob zwischen 0,25 (d. h. ca. 4 mal mehr Sn als Pb) und 4 (ca. 4 mal mehr Pb als Sn).

2. Objekte mit mittlerem Cu-Anteil zwischen ca. 70 und 80 % liegen vorwiegend in den oberen zwei Dritteln des Diagramms, weisen also nur selten geringe Pb-Anteile im Nicht-Cu-Teil der Legierung auf. Das Zn/Sn-Verhältnis ist dabei sehr variabel – es kommen sowohl Legierungen des Typs Cu/Sn/Pb (mit geringen Mengen an Zn), Cu/Zn/Pb (mit geringen Mengen an Sn) als auch alle Zwischenstufen vor.

3. Legierungen mit hohen Cu-Anteilen zwischen ca. 80 und 90 % sind in Abbildung 51 zu einem großen Teil im Bereich der Zn-Ecke zu finden (entsprechend handelt es sich bei diesen Objekten um Cu/Zn-Legierungen mit geringen Pb- und Sn-Anteilen) oder in einem zur Zn-Pb-Geraden parallelen Streifen bis ca. 20 % Sn. Der Nicht-Cu-Anteil der Legierung verfügt also bei diesen Objekten über einen Sn-Anteil bis zu 20 %. Das Zn/Pb-Verhältnis ist variabel, jedoch dominiert zumeist Zn.

4. Bei der Beurteilung von Objekten mit sehr hohen Cu-Anteilen (über 90 %) ist mit größeren Unsicherheiten hinsichtlich deren Lage im ternären Diagramm auszugehen. Dies kann beispielsweise anhand der beiden Teile des Objekts V 26 demonstriert werden: Die Zusammensetzung ist für beide Teile sehr ähnlich. Während Teil A über 98,65 % Cu, 0,07 % Zn, 0,27 % Sn und 0,34 % Pb verfügt, besteht Teil B aus 98,66 % Cu, 0,03 % Zn, 0,34 % Sn und 0,33 % Pb. Im Rahmen der Messfehler und unter Berücksichtigung des oft sehr schlechten Erhaltungszustands des Objekts können die beiden Teile hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als identisch betrachtet werden; trotzdem liegen sie in Abbildung 47 in einem erkennbaren Abstand zueinander, bedingt durch den Algorithmus (Elimination von Cu aus der Verbindung) und die (zu vernachlässigenden) Unterschieden in ihren Zn- und Pb-Anteilen. Tendenziell finden sich jedoch Cu-reiche Objekte in einigen wenigen Bereichen des ternären Diagramms konzentriert: (i) im Bereich der Zn-Ecke und entlang der Zn-Pb-Geraden bis zu ca. 20 % Pb (entsprechend Cu/Zn oder Cu/Zn/Pb-Legierungen mit deutlich überwiegendem Zn-Anteil und sehr geringen Mengen an Sn), (ii) in der Nähe der Zn-Pb-Geraden etwa auf Höhe der Hälfte (entsprechend annähernd gleichen Mengen an Zn und Pb) mit geringen Sn-Anteilen von maximal ca. 15 % des Nicht-Cu-Anteils, (iii) im Bereich der Pb-Ecke (Cu/Pb-Legierungen mit geringen Mengen an Zn und Sn) sowie (iv) in der Nähe der Sn-Pb-Geraden bei hohen Sn-Werten um 0,8 (entsprechend Cu/Sn/Pb-Legierungen mit geringem Pb-Anteil und kaum Zn).

Tabelle 44 zeigt eine zusammenfassende Charakterisierung aller Untergruppen mit mindestens fünf Objekten hinsichtlich ihres Legierungstyps. Aufgrund ihrer Inhomogenität nicht erfasst in dieser Aufstellung sind die Untergruppen Ringe mit Fassungen und Einlagen sowie Gürtelbestandteile. Eingeklammerte Buchstaben vor dem Untergruppennamen geben die Gruppe an (A für Ausstattung, G für Geräte, K für Kreuze, S für Körperschmuck, T für Gewandschmuck sowie V für Varia). Es muss betont werden, dass die Charakterisierung einer Gruppe nach einer typischen Zusammensetzung erfolgt. Einzelne Objekte, die davon abweichen, bleiben unberücksichtigt. Angaben in den Spalten Zn, Sn und Pb wie *gering* oder  $\leq 20$  % etc. sind in Bezug auf den Nicht-Cu-Anteil der Legierung zu verstehen. Von den 20 vertretenen Untergruppen zerfallen die der Schaftkreuze, Ringe mit arabeskem Motiv, Ringe mit ornamentalen/geometrischen Motiven,

cher farl	olicher Unterlegung s	ind einander ähnlich		
	Си	Zn	Sn	Pb
	gering bis mittel	gering	Sn/Pb 0,6–1,1	
	mittel bis sehr hoch	Zn/Pb variabel	bis ca. 20 %	Zn/Pb variabel
	mittel bis hoch	Zn/Pb variabel	bis ca. 20 %	Zn/Pb variabel
	hoch bis sehr hoch	Zn/Pb variabel	bis ca. 20 %	Zn/Pb variabel
	hoch bis sehr hoch	hoch	gering	gering
	hoch bis sehr hoch	hoch	gering	gering
	mittel	gering	Sn/Pb 0,5–2,0	
G 1	sehr gering bis hoch	hoch	gering	ca. 10–20 %
G 2	sehr gering bis hoch	sehr gering bis ca. 35 %	Sn/Pb 1,5–2,9	
G 3	gering bis mittel	Zn/Sn variabel		$\geq 60 \%$
G 1	mittel	Zn/Pb 0,5–3,0	bis ca. 20 %	Zn/Pb 0,5–3,0
G 2	mittel	gering	Sn/Pb 0,4–1,4	
	mittel bis hoch	Zn/Pb 0,8–2,5	bis ca. 20 %	Zn/Pb 0,8–2,5
	hoch	hoch	sehr gering	gering $\leq 10\%$
	mittel bis sehr hoch	hoch	gering bis sehr gering	bis ca. 20 %
	mittel bis sehr hoch	hoch	sehr gering bis ca. 20 %	bis ca. 40 %
	mittel	$\leq 40\%$	20-40 %	≥ 30 %
G 1	mittel bis sehr hoch	Zn/Pb variabel	sehr gering	Zn/Pb variabel
G 2	gering bis mittel	$\leq 40\%$	Sn/Pb 1,4–9,0	
G 1	hoch	Zn/Pb 0,2-3,9	$\leq 20 \%$	Zn/Pb 0,2-3,9
G 2	sehr gering bis mit- tel	≤ 25 %	hoch	≤ 20 %
	hoch bis sehr hoch	hoch	$\leq 20 \%$	$\leq 15\%$
	gering bis hoch	Zn/Sn variabel		$\geq 35 \%$
G 1	hoch bis sehr hoch	sehr hoch $\ge 55 \%$	$\leq 20 \%$	gering bis ca. 45 %
G 2	sehr hoch	gering	Sn/Pb 1,8–5,5	
G 1	hoch bis sehr hoch	hoch bis sehr hoch	sehr gering bis ca. 10 %	$\leq 20 \ \%$
G 2	Mittel bis sehr hoch	Zn/Sn variabel		$\geq 50 \%$
	cher far cher far 6 1 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3 6 3	cher far blicher Unterlegung scugering bis mittelmittel bis sehr hochmittel bis sehr hochhoch bis sehr hochnittel bis hochG 1sehr gering bis hochG 2sehr gering bis hochG 3mittel bis sehr hochmittel bis sehr hochmittel bis sehr hochmittel bis sehr hochmittel bis sehr hochG 1mittel bis sehr hochG 2gering bis mittelG 1mittel bis sehr hochG 2gering bis mittelG 1hoch bis sehr hochG 2sehr gering bis mittelG 1hoch bis sehr hochG 1hoch bis sehr hochG 2sehr gering bis hochG 1hoch bis sehr hochG 2sehr gering bis sehr hochG 3sehr dot bis sehr hochG 4hoch bis sehr hochG 5sehr bis sehr hochG 1hoch bis sehr hochG 2sehr bis sehr hochG 3gering bis hochgering bis sehr hoch <td>cher farblicher Unterlegung sind einander ähnlichcher farblicher Unterlegung sind einander ähnlich<math>Zn</math>gering bis mittelgering bis mittelmittel bis sehr hoch<math>Zn/Pb</math> variabelhoch bis sehr hoch<math>Zn/Pb</math> variabelhoch bis sehr hoch<math>Zn/Pb</math> variabelhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochnittelgering bis hochfolsehr gering bis hochfolgering bis hochfolmittelggering bis hochfolmittelfolfolfolmittelfolmittelfolpochfolfolfolmittelfolhochfol&lt;</td> <td>cher farblicher Unterlegung sind einander ähnlich         Cu       Sn/Pb 0,6-1,1         mittel bis sehr hoch       <math>Zn/Pb</math> variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch       <math>Zn/Pb</math> variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch       <math>Zn/Pb</math> variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch       <math>Zn/Pb</math> variabel       bis ca. 20%         hoch bis sehr hoch       <math>Zn/Pb</math> variabel       bis ca. 20%         noch bis sehr hoch       boch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G1       sehr gering bis hoch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G2       sehr gering bis noch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis noch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis ca. 35 %       Sn/Pb 0,5-2,0       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4       Sn/Pb 0,4-1,4         Mittel       Zn/Pb 0,5-2,0       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4         G1       mittel       Zn/Pb 0,8-2,5       bis can 20%       Sn/Pb 0,4-1,4         Mittel       sehr gering bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4       Co         Mittel</td>	cher farblicher Unterlegung sind einander ähnlichcher farblicher Unterlegung sind einander ähnlich $Zn$ gering bis mittelgering bis mittelmittel bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabelhoch bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabelhoch bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabelhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochhoch bis sehr hochhochnittelgering bis hochfolsehr gering bis hochfolgering bis hochfolmittelggering bis hochfolmittelfolfolfolmittelfolmittelfolpochfolfolfolmittelfolhochfol<	cher farblicher Unterlegung sind einander ähnlich         Cu       Sn/Pb 0,6-1,1         mittel bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabel       bis ca. 20%         mittel bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabel       bis ca. 20%         hoch bis sehr hoch $Zn/Pb$ variabel       bis ca. 20%         noch bis sehr hoch       boch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G1       sehr gering bis hoch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G2       sehr gering bis noch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis noch       hoch       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis ca. 35 %       Sn/Pb 0,5-2,0       Sn/Pb 0,5-2,0         G3       sehr gering bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4       Sn/Pb 0,4-1,4         Mittel       Zn/Pb 0,5-2,0       bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4         G1       mittel       Zn/Pb 0,8-2,5       bis can 20%       Sn/Pb 0,4-1,4         Mittel       sehr gering bis ca. 20%       Sn/Pb 0,4-1,4       Co         Mittel

Tab. 44 Charakterisierung der Legierungen derjenigen Untergruppen mit mindestens fünf Objekten; nicht erfasst sind ferner die sehr inhomogenen Untergruppen Ringe mit Fassungen

Kleidungszubehör und Varia in jeweils zwei Untergruppen, die Reliquienkreuze in deren drei (s. die Diskussion im vorangegangenen Abschnitt). Aufgrund dieser Ergebnisse kann eine Zuordnung der 20 Untergruppen oder (bei Berücksichtigung dieser Aufspaltung) der 27 Teilgruppen in vier Legierungsgruppen I–IV erfolgen:

Legierungsgruppe I ist charakterisiert durch typischerweise hohe bis sehr hohe Cu- und Zn-Anteile bei lediglich geringen Gehalten an Sn und Pb. Im ternären Diagramm befinden sich diese Objekte in der Nähe der Zn-Ecke (links unten), in Tabelle 44 sind diese Objekte grau hinterlegt. Zu dieser Legierungsgruppe zählen die Untergruppen (G) Handarbeit/Haushalt, (G) medizinische und kosmetische Instrumente, (K) Reliquienkreuze G 1, (S) Verzierte Ohrringe aus Runddraht, (S) Armringe, (S) Nichtbyzantinische Schlüsselringe und (V) Varia G 1.

Legierungsgruppe II ist charakterisiert durch typischerweise mittlere bis sehr hohe Cu-Anteile sowie Sn-Anteile von nicht mehr als 20 % (im System Zn/Sn/Pb). Das Verhältnis von Zn/Pb ist allerdings sehr variabel und reicht von hohen Zn- (und demnach niedrigen Pb-)Anteilen bis zu hohen Pb- und dementsprechend geringen Zn-Anteilen. Im ternären Diagramm ist diese Legierungsgruppe entlang der Zn-Pb-Seite und in geringem Abstand von selbiger zu finden; in Tabelle 44 sind Untergruppen, die zu dieser Legierungsgruppe gehören, gelb unterlegt. Sie umfasst die neun Untergruppen (A) Beleuchtung, (A) Kleinteiliges Mobiliar: Verschlusselemente und deren Bestandteile, (G) Waagen und Gewichte, (K) Vortragekreuze G 1, (K) Kreuze mit unterschiedlicher Funktion, (S) Ringe mit Monogramm, Inschrift oder Kreuz, (S) Ringe mit arabeskem Motiv G 1, (S) Ringe mit ornamentalem/geometrischem Motiv G 1 sowie (T) Kleidungszubehör G 1.

Legierungsgruppe III ist gekennzeichnet durch typischerweise geringe bis mittlere Cu-Gehalte, geringe Zn-Anteile und einem variablen Sn/Pb-Verhältnis. Im ternären Diagramm befindet sich diese Legierungsgruppe entlang der Sn-Pb-Seite in geringem Abstand von dieser, in Tabelle 44 sind die dazugehörenden Untergruppen rot hinterlegt und umfassen (A) Sakrale Ausstattung, (K) Anhängerkreuze, (K) Vortragekreuze G 2, (K) Reliquienkreuze G 2, (S) Ringe mit arabeskem Motiv G 2, (S) Ringe mit ornamentalem/geometrischem Motiv G 2 und (T) Kleidungszubehör G 2.

Legierungsgruppe IV umfasst schließlich jene Untergruppen, die durch hohe bis sehr hohe Pb-Anteile und zumeist geringe bis hohe Cu-Gehalte gekennzeichnet sind. Das Verhältnis Zn/ Sn ist dabei sehr variabel. Im ternären Diagramm ist diese Legierungsgruppe ausgehend von der Pb-Ecke bis etwa zur halben Höhe des Dreiecks zu finden, die horizontale Streuung reicht von der Zn-Pb- bis zur Sn-Pb-Seite. In Tabelle 44 sind die dazugehörenden Untergruppen blau hinterlegt und umfassen (K) Reliquienkreuze G 3, (S) Ringe mit Pentagramm, (T) Schnallen und (V) Varia G 2.

Neben der Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung wurden an etwa 90 Objekten Detailuntersuchungen mittels  $\mu$ -RFA durchgeführt, wovon etwa 80 in Abschnitt 4 dargestellt wurden. Hinsichtlich der Fragestellung kann dazu folgende Einteilung getroffen werden:

1. Untersuchung besonderer, zumeist vom Grundmaterial farblich abgehobener Objektbereiche: Diese wurden bei den Objekten A 1 (Teil A), K 5, K 16, K 24, K 28, K 43, K 51, K 58, K 64, S 20, S 27, S 68, S 119, S 131, S 146, S 164, S 165, S 166 und T 35 vorgenommen. Der Nachweis von Pb-Anreicherungen an der Ringschiene der Objekte S 119 (positiv) und S 147 (negativ) ist an dieser Stelle ebenfalls zu erwähnen.

2. Nachweis von Vergoldungen und Versilberungen: Ein negatives Ergebnis (kein Hinweis auf eine Vergoldung) wurde bei den Objekten A 1 (Teil B), A 99, K 1, K 35, S 115, S 210, S 211, S 219, T 27 und T 99 erzielt, ein positiver Nachweis von Rückständen einer Vergoldung gelang bei den Objekten K 20, T 49, T 52, T 84, T 96, T 104 und T 131. Versilberungen wurden bei den Objekten K 54 und S 128 detektiert, kein Nachweis einer solchen gelang bei Objekt S 187.

3. Nachweis von Lötmaterial sowie die chemische Charakterisierung desselben: Lötmaterial wurde bei Objekt K 20 nachgewiesen, bei S 21 gelang dies nicht. Eine Charakterisierung des Lötmaterials erfolgte bei den Objekten S 23 (beide Teile), S 24, S 25 und S 62.

4. Nachweis von Rückständen von Einlagematerial sowie die chemische Charakterisierung desselben: Der Nachweis von Rückständen von Einlagematerial gelang bei den Objekten S 122, S 170, S 182 und S 187, kein eindeutiges Ergebnis wurde bei S 91, S 127, S 128, S 180, T 46 und T 111 erzielt. Kein Hinweis auf Einlagematerial konnte bei den Objekten S 102, S 123, S 124, S 126 und T 39 entdeckt werden. Eine qualitative Charakterisierung des Einlagematerials wurde bei den Objekten S 59, S 171–S 179, S 183, S 185 und T 94 vorgenommen.

5. Untersuchung von Perlen: Bei den Objekten S 17, S 18 und S 63 wurden Naturperlen identifiziert.

6. Untersuchung besonderer Materialien: In diese Kategorie fallen die Untersuchungen an Objekt A 2 (kein Nachweis von Elfenbein), die Charakterisierung des Gesteinsobjekts A 96 sowie des Materials in den Bohrlöchern der Ringplatte des Objekts S 188. Außerdem wurde die Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung des Objekts A 14 mittels  $\mu$ -RFA vorgenommen.

Michael Melcher – Manfred Schreiner