

ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE VON MEROWINGISCHEN DENAREN UND SCEATTAS AUS DEM FUNDE VOM GOTING-KLIFF / FÖHR

Ernst Pernicka, früher Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg,
jetzt Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Archäometrie

Es ist seit langem bekannt, daß die Oberfläche von archäologischen Metallartefakten oft nicht der Zusammensetzung des gesamten Objektes entspricht. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung kann unbeabsichtigt bei der Abkühlung (Segregation) oder der Bodenlagerung (Korrosion) des Metalls zustande kommen. Sie kann aber auch absichtlich herbeigeführt werden und diese Möglichkeit ist besonders bei Münzen immer zu beachten.

Unter diesen Bedingungen wäre es wünschenswert, eine Analysenmethode zur Verfügung zu haben, die einerseits zerstörungsfrei angewandt werden kann und andererseits doch das Objekt als ganzes erfaßt. Solche Methoden gibt es, aber sie sind sehr aufwendig und sehr wenig verfügbar. Es handelt sich um die Neutronenaktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen und Aktivierungsanalyse mit geladenen Teilchen, die erstmals von MEYERS (1969) zur Analyse von Münzen vorgeschlagen und getestet wurde. Für beide benötigt man ein Cyclotron, das für die vorliegende Untersuchung nicht zur Verfügung stand. Aktivierungsanalyse mit thermischen Neutronen ist zwar prinzipiell eine Alternative (EMELEUS 1958), die auch an unserem Institut betrieben wird. Bei dieser Methode wird in den Münzen allerdings eine Radioaktivität von ^{110m}Ag induziert, die nur recht langsam (Halbwertszeit 250 Tage) abklingt. Das spezifische Gewicht erfaßt zwar die ganze Münze, aber es liefert keine Aussage über die chemische Zusammensetzung. Diese könnte man allenfalls bei Zweikomponentenlegierungen erschließen. Es war aber aus Voruntersuchungen bekannt, daß die vorliegenden Münzen aus komplexen Legierungen bestehen.

In dieser Situation blieb nur die Röntgenfluoreszenzanalyse, die leicht, schnell und zerstörungsfrei durchzuführen ist, aber nur die Oberfläche bis zu einer Tiefe von etwa 10 bis $50\mu\text{m}$ (0.01 bis 0.05 mm) erfaßt. Die chemische Zusammensetzung der vorliegenden Münzen wurde daher mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelt. Die Methode ist im wesentlichen dieselbe, die von LUTZ u. PERNICKA (1996) für Kupferlegierungen beschrieben wurde, nur daß die Münzen zerstörungsfrei untersucht wurden. Zusätzlich wurden noch einige selbst hergestellte Silber-Kupferlegierungen als Standards verwendet. Außerdem wurde versuchsweise die elektrische Leitfähigkeit der Münzen gemessen (zur Methode siehe HAMMER et al. 1997). Auch diese Methode ist völlig zerstörungsfrei. Das Prinzip beruht darauf, daß in der Münze durch ein Wechselstrommagnetfeld Wirbelströme induziert werden, die ihrerseits ein entgegengesetzt gerichtetes Magnetfeld aufbauen, das von derselben Sonde gemessen werden kann, mit der das primäre Magnetfeld erzeugt wird. Die Stärke der Wirbelströme und damit des Magnetfeldes hängen vor allem von der Leitfähigkeit der Legierung ab. Die Messungen wurden

dankenswerterweise von Herrn P. HAMMER, Scharfenstein, durchgeführt. Der Sonden-durchmesser betrug 12.7 mm und die Eindringtiefe des Wirbelstromes etwa 2 mm. Da-durch wurden die Münzen in ihrer Gesamtheit erfaßt. Leider gibt auch diese Methode, ähnlich wie das spezifische Gewicht, keine Auskunft über die chemische Zusammenset-zung. Es ist aber bekannt, daß die hohe Leitfähigkeit von Kupfer und Silber vor allem durch Zusätze von Zinn erniedrigt wird. Auf diese Weise konnte wenigstens der Zinnge-halt auf Konsistenz überprüft werden, denn es ist allgemein bekannt, daß sich Zinn bei der Korrosion von Kupferlegierungen an der Oberfläche anreichert. Das ist darauf zurückzu-führen, daß bei der Korrosion unlösliches Zinndioxid entsteht, während Kupfer in lösliche Verbindungen übergeht. Bei feuchter Bodenlagerung, wie sie in Mitteleuropa üblich ist, wird daher das Kupfer durch die Korrosion abgereichert und Zinn angereichert. Dasselbe gilt übrigens auch für Silber, das weit weniger löslich ist als Kupfer.

In Tabelle 1 sind die analytischen Rohdaten zusammengefaßt. Jede Münze wurde an ihrer Vorder- und Rückseite (diese Kennzeichnung erfolgte unabhängig von der Vorder- und Rückseitenzuweisung des Kataloges) gemessen, um die Variation der Zusammenset-zung abschätzen zu können. Dabei ergab sich, daß nur etwa die Hälfte der Münzen auf beiden Seiten die gleiche Zusammensetzung aufwiesen. Gelegentlich sind die Unter-schiede so groß, daß man sie fast als entmutigend bezeichnen muß. Ein überraschendes Er-gebnis ist die Beobachtung, daß fast alle Münzen geringe Mengen an Quecksilber enthal-ten, das bisher bei Analysen von Sceattas nicht erfaßt wurde (METCALF u. NORTHOVER 1994), obwohl die Nachweisgrenzen für die meisten der bestimmten Elemente unter den Quecksilbergehalten der vorliegenden Münzen lagen. Im vorliegenden Fall kann an der Anwesenheit von Quecksilber nicht gezweifelt werden, denn die Gehalte reichen bis zu 2.4 % (Probe 84 auf der Rückseite bei 0.8 % auf der Vorderseite; Probe 47 ca. 1.8 % auf beiden Seiten), die deutlich über der Bestimmungsgrenze der energiedispersiven Rönt-genfluoreszenzanalyse für Quecksilber von etwa 0.05 % liegen. Dieser Befund könnte auf eine absichtliche Versilberung der Oberfläche mit Amalgam deuten. Diese Technik war bereits im Altertum bekannt, scheint aber in Europa erst im 8. Jahrhundert n. Chr. einge-führt worden und erst im 13. Jahrhundert weit verbreitet gewesen zu sein (LA NIECE 1993). Somit hätte man mit den vorliegenden Münzen einen der frühesten Belege für die An-wendung dieser Technik. Es ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, daß das Quecksil-ber auch während der Bodenlagerung vom Silber aufgenommen wurde. Wir haben bisher nur Laborversuche zur Aufnahmefähigkeit von Quecksilber aus Lösungen durch Kupfer ermittelt (unveröffentlichte Daten). Danach wären solch hohe Quecksilbergehalte in Kup-fer nicht durch Bodenlagerung zu erklären. Silber liegt in seinen diesbezüglichen Eigen-schaften zwischen Gold, das bekanntlich Quecksilber sehr gut absorbiert, und Kupfer. Al-lerdings würde man bei Aufnahme von Quecksilber aus dem Boden eine gleichmäßige Konzentration auf der ganzen Oberfläche einer Münze erwarten, wenn diese nicht bezüg-lich Kupfer und Silber sehr inhomogen ist. Das wäre z. B. bei einer Silberplattierung denk-bar, die teilweise abgefallen ist. Die Münzen weisen aber keine Anzeichen für Plattierung mit Silberfolie auf. Eine andere, häufig angewandte Methode der Oberflächenveredelung ist das sogenannte Weißsieden, indem das Kupfer aus einer Kupfer/Silber-Legierung ge-

zielt herausgelöst wurde, entweder nur durch organische Säuren oder durch Erhitzen, um das Kupfer zu oxidieren, und anschließendes Lösen des entstandenen Kupferoxids. Im ersten Fall würde man wieder eine homogene Oberfläche erwarten, im zweiten Fall könnte vielleicht durch ungleichmäßiges Erhitzen des Schrötlings eine ungleichmäßige Anreicherung entstehen.

Jedenfalls könnte man die mangelnde Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung der Vorder- und Rückseite vieler untersuchter Münzen dadurch erklären, daß die Silberschicht nicht einheitlich war. In der Tat waren auch manche Münzen nur an einer Seite schwarz (gelegentlich sogar rot) angelaufen. Wenn die Münzen tatsächlich mit Amalgam an der Oberfläche verändert wurden, dann sind natürlich auch die Analysen, bei denen Vorder- und Rückseite übereinstimmten, nicht zuverlässig. In diesem Fall wäre eben von einem relativ einheitlichen Silberüberzug auszugehen. Um diese verschiedenen Effekte, die die Richtigkeit der Analyse beeinflussen können, wenigstens in der Tendenz zu berücksichtigen, wurden in Tabelle 2 die „besten“ Werte zusammengestellt. Wenn die Analyse der Vorder- und Rückseiten weitgehend übereinstimmten, wurde der Mittelwert gebildet. Bei großen Differenzen, die fast immer die Gehalte von Kupfer und Zinn betrafen, wurde die Analyse mit dem höheren Kupfergehalt ausgewählt. In der Regel war das auch die Analyse mit dem niedrigeren Zinngehalt, so daß man vermuten darf, daß es sich um Oberflächenveränderung durch Korrosion handelt, durch die Kupfer nur angereichert werden kann. Nur in zwei Fällen gab es einen deutlichen Widerspruch zu den Leitfähigkeitsmessungen, nämlich bei den Proben 18:Rs. und 30:Vs. Ein wesentlich höherer Kupfergehalt war auf derselben Seite mit einem wesentlich höheren Zinngehalt verbunden als auf der Gegenseite. Die Leitfähigkeitsmessung legte in beiden Fällen den niedrigeren Zinngehalt als richtig nahe. Einen Sonderfall stellt Probe 37 dar. Die Kupfergehalte auf Vorder- und Rückseite sind um 50 % unterschiedlich, die Zinngehalte dagegen etwa um einen Faktor 7. Die Leitfähigkeitsmessung würde zwar den hohen Zinngehalt durchaus als möglich erscheinen lassen, sie schließt aber den niedrigen auch nicht aus. Generell sind die Leitfähigkeitswerte in den Münzen kleiner als bei reinen Legierungen erwartet (Abb. 1). Das kann z. B. durch Oxide in der Korrosionsschicht oder sogar im Inneren der Münze bedingt sein, denn die Korrosion dringt entlang von Korngrenzen relativ leicht in die Tiefe. Die Analyse mit dem niedrigeren Zinngehalt wurde in diesem Fall bevorzugt, weil das Kupfer/Zinn-Verhältnis in den meisten Münzen zwischen 5 und 20 schwankt (entsprechend etwa 5 und 17 % Zinn im Kupfer, siehe Abb. 2). Im vorliegenden Fall wäre das Kupfer/Zinn-Verhältnis mit dem hohen Zinngehalt nur 1.5. Es ist unwahrscheinlich, daß eine solche Legierung dem Silber zugeschlagen wurde, und in der Tat „verbessert“ sich das allgemeine Gesamtbild bezüglich des Kupfer/Zinn-Verhältnisses, wenn man nur die Analysen aus Tabelle 2 aufträgt (Abb. 3).

LITERATURVERZEICHNIS

- Emeleus 1958: V. M. Emeleus, The technique of neutron activation analysis as applied to trace element determination in pottery and coins. *Archaeometry* 1, 1958, S. 6–15.
- Hall 1961: E. T. Hall, Surface-enrichment of buried metals. *Archaeometry* 4, 1961, S. 62–66.
- Hammer et al. 1997: P. Hammer, J. Lutz u. H.-U. Voss, Untersuchungen römischer und germanischer Edel- und Buntmetallobjekte. *Germania* 75, 1997, S. 101–118.
- La Niece 1993: S. La Niece, Silvering. In: S. La Niece u. P. Craddock (Hrsg.), *Metal Plating & Patination. Cultural, technical & historical developments* (Butterworth - London 1993) S. 201–210.
- Lutz u. Pernicka 1996: J. Lutz u. E. Pernicka, Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient copper alloys: empirical values for precision and accuracy. *Archaeometry* 38 (2), 1996, S. 313–323.
- Metcalf u. Northover 1994: D. M. Metcalf u. J. P. Northover, What are sceattas made of? Historical implications of their alloys. In: D. M. Metcalf, *Thrymsas and Sceattas in the Ashmolean Museum Oxford*, 3. Royal Numismatic Society Special Publication No. 27 c (London 1994) S. 611–679.
- Meyers 1969: P. Meyers, Non-destructive activation analysis of ancient coins using charged particles and fast neutrons. *Archaeometry* 11, 1969, S. 67–83.

Tabelle 1: Analytische Rohdaten von merowingischen Denaren und Sceattas (n.n. bedeutet nicht nachgewiesen). Die Analysen wurden mittels EDRFA durchgeführt, wobei von jeder Münze beide Seiten untersucht wurden, gekennzeichnet durch die Probennummer ohne und mit R. Die Spalte Lfk enthält die Werte für die elektrische Leitfähigkeit in Megasiemens pro Meter.

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Lfk MS/m
1	77	13	2.70	2.24	0.05	4.2	0.12	0.22	0.24	2.0
1R	82	10	2.10	1.80	0.04	3.2	0.09	0.16	0.14	2.0
2	62	32	0.77	2.11	0.03	2.2	0.06	0.98	0.15	7.1
2R	46	44	1.62	3.60	0.04	2.6	0.24	1.43	0.36	7.1
3	52	36	1.62	1.03	0.03	8.9	0.15	0.28	0.19	10.4
3R	73	22	1.16	0.90	0.02	2.2	0.07	0.27	0.18	10.4
4	40	48	0.22	10.50	0.03	0.8	0.14	0.54	0.35	7.4
4R	49	41	0.17	6.90	0.02	1.3	0.02	0.55	0.66	7.4
5	59	32	0.85	2.73	0.04	4.1	0.12	1.19	0.07	6.3
5R	65	29	0.59	2.13	0.02	2.5	0.08	0.87	0.06	6.3
6	54	40	0.31	1.92	0.02	2.7	0.06	0.35	0.10	5.5
6R	48	41	0.55	2.89	0.02	6.8	0.22	0.42	0.12	5.5
7	57	36	1.74	2.12	0.03	2.1	0.04	0.41	0.05	5.5
7R	55	34	1.82	3.80	0.04	5.2	0.10	0.37	0.08	5.5
8	55	36	1.37	3.60	0.09	2.7	0.15	1.00	0.39	6.3
8R	56	31	1.29	3.40	0.09	7.2	0.18	0.66	0.21	6.3
9	41	51	0.73	1.27	0.01	5.7	0.12	0.46	0.08	4.1
9R	55	36	1.49	2.39	0.04	4.9	0.14	0.38	0.22	4.1
10	77	13	2.02	1.03	0.06	6.1	0.23	0.57	0.16	9.9
10R	68	21	2.27	0.65	0.06	7.9	0.18	0.21	0.15	9.9
11	49	42	0.62	2.44	0.02	4.9	0.12	0.70	0.46	7.1
11R	54	40	0.52	1.73	0.02	2.1	0.07	0.58	0.42	7.1
12	75	19	0.97	1.65	0.02	2.6	0.07	0.60	0.05	7.3
12R	68	21	1.46	2.64	0.04	6.4	0.15	0.59	0.07	7.3
13	51	43	0.61	1.06	0.05	4.2	0.06	0.44	0.05	8.2
13R	59	37	0.53	1.05	0.05	1.7	0.03	0.35	n.n.	8.2
14	64	28	1.69	0.87	0.04	5.3	0.10	0.66	0.16	7.1
14R	64	24	1.66	1.06	0.05	8.0	0.16	0.53	0.25	7.1
15	57	34	1.40	1.71	0.04	5.0	0.10	0.40	0.18	6.4
15R	62	31	1.16	1.42	0.04	3.4	0.06	0.37	0.11	6.4
16	73	17	1.61	0.65	0.04	7.2	0.16	0.22	0.06	7.1
16R	85	12	1.17	0.46	0.03	1.5	0.04	0.15	0.08	7.1

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Lfk MS/m
17	60	30	0.88	2.63	0.03	4.2	0.14	1.66	n.n.	5.4
17R	76	10	0.78	2.16	0.03	9.5	0.10	1.30	n.n.	5.4
18	39	58	0.34	1.75	0.01	1.2	0.04	n.n.	n.n.	8.9
18R	16	73	0.52	3.30	0.02	6.5	0.13	n.n.	0.05	8.9
19	76	17	1.19	1.78	0.05	3.8	0.09	0.15	0.11	0.6
19R	70	19	1.73	2.52	0.04	6.2	0.09	0.25	0.13	0.6
20	67	23	0.94	1.07	0.05	7.2	0.12	0.29	0.06	5.6
20R	69	26	0.80	0.83	0.06	3.3	0.08	0.19	n.n.	5.6
21	66	24	0.98	1.20	0.03	6.4	0.13	0.39	0.05	6.2
21R	68	26	1.04	0.86	0.03	3.4	0.08	0.32	0.09	6.2
22	53	44	0.51	0.61	0.02	1.4	0.04	0.13	0.24	7.0
22R	47	45	0.62	0.77	0.02	5.9	0.09	n.n.	0.20	7.0
23	70	26	0.87	0.82	0.02	1.8	0.05	0.15	0.08	7.0
23R	66	27	1.01	1.04	0.03	4.4	0.08	0.18	0.09	7.0
24	63	32	0.89	0.90	0.03	1.8	0.07	0.81	0.09	8.7
24R	66	29	0.81	1.09	0.02	1.8	0.03	0.81	0.05	8.7
25	55	37	1.08	0.97	0.02	6.0	0.12	0.17	0.11	6.5
25R	48	47	0.82	0.80	0.03	2.8	0.08	0.17	0.19	6.5
26	57	36	1.29	1.34	n.n.	4.0	0.07	0.11	0.38	0.6
26R	73	16	3.18	2.87	n.n.	4.2	0.09	0.23	0.38	0.6
27	59	34	0.71	1.35	0.02	4.3	0.06	0.24	0.07	7.4
27R	60	35	0.78	1.09	0.02	2.7	0.08	0.25	0.10	7.4
27Q	44	51	0.56	1.40	0.02	2.3	0.04	0.57	0.16	7.4
28	56	28	1.06	3.20	0.04	6.6	0.15	4.80	n.n.	2.6
28R	78	12	1.29	2.17	0.03	3.4	0.09	3.40	n.n.	2.6
29	56	36	0.26	1.48	0.01	3.2	0.07	2.39	0.19	10.5
29R	55	40	0.25	1.02	0.01	2.5	0.06	1.79	0.20	10.5
30	48	43	0.80	2.21	0.02	6.0	0.10	n.n.	0.13	21.7
30R	67	29	0.57	1.66	0.02	1.8	0.05	n.n.	0.19	21.7
31	59	35	0.81	0.89	0.02	4.0	0.08	0.72	0.13	7.8
31R	56	38	0.73	1.34	0.03	3.0	0.09	0.94	0.10	7.8
32	48	46	0.48	0.90	0.01	3.3	0.05	0.51	0.09	11.4
32R	38	57	0.59	1.21	0.01	2.2	0.07	0.48	0.15	11.4
33	34	58	0.43	1.52	0.02	3.8	0.07	0.11	1.46	21.0
33R	31	63	0.54	2.41	0.02	2.0	0.13	n.n.	0.96	21.0
34	62	32	1.33	1.04	0.03	3.4	0.06	0.43	0.17	8.2

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Lfk MS/m
34R	71	24	0.94	0.85	0.03	2.0	0.06	0.37	0.10	8.2
35	74	13	2.54	0.93	0.05	9.2	0.19	0.42	0.30	12.4
35R	92	6	1.11	0.51	0.02	0.2	n.n.	0.33	0.19	12.4
36	66	27	0.95	1.65	0.04	4.4	0.08	n.n.	0.29	25.3
36R	59	37	1.05	1.64	0.05	0.8	0.11	n.n.	0.21	25.3
37	76	15	0.55	2.39	0.04	1.9	0.04	3.20	n.n.	4.6
37R	61	21	0.85	1.88	0.02	13.9	0.04	1.36	n.n.	4.6
38	57	38	0.75	0.85	0.03	3.1	0.08	0.33	n.n.	7.5
38R	60	35	0.81	0.63	0.03	3.2	0.08	0.23	0.06	7.5
39	66	29	0.92	1.11	0.02	2.4	0.06	0.43	0.29	7.5
39R	69	26	1.06	1.04	0.03	2.5	0.08	0.45	0.45	7.5
40	40	47	0.58	5.50	n.n.	6.4	0.11	0.48	0.24	5.0
40R	41	47	0.58	3.90	0.01	6.8	0.10	0.61	0.18	5.0
41	45	49	0.16	1.96	0.02	3.2	0.06	n.n.	0.07	6.4
41R	47	48	0.17	2.12	0.02	3.2	0.08	n.n.	0.10	6.4
42	64	31	0.94	0.87	0.02	2.4	0.05	0.33	0.05	7.5
42R	65	31	0.93	0.92	0.02	2.4	0.05	0.39	n.n.	7.5
43	37	53	0.61	2.86	0.05	5.5	0.10	0.81	0.10	5.4
43R	39	50	0.62	3.30	0.05	5.5	0.11	0.86	0.08	5.4
44	53	42	1.13	2.49	0.04	1.0	0.13	0.17	0.22	31.0
44R	45	50	1.09	2.47	0.02	1.0	0.18	0.10	0.22	31.0
45	59	36	0.85	1.09	0.03	3.0	0.06	0.55	0.05	7.1
45R	57	38	0.82	1.12	0.02	2.8	0.07	0.65	0.05	7.1
46	52	40	0.69	2.18	0.05	4.2	0.12	0.80	0.10	6.7
46R	54	39	0.69	1.38	0.08	4.1	0.13	0.60	0.06	6.7
47	41	52	0.60	1.43	0.02	2.6	0.09	0.48	1.69	11.8
47R	37	58	0.56	0.92	0.01	1.8	0.08	n.n.	1.77	11.8
48	86	6	1.67	1.57	0.01	3.9	0.10	0.24	0.13	1.8
48R	74	21	1.23	0.92	0.02	2.9	0.08	0.19	0.06	1.8
49	47	44	0.44	3.30	0.04	5.1	0.11	0.51	n.n.	5.0
49R	44	46	0.43	4.31	0.02	4.9	0.09	0.66	n.n.	5.0
50	44	48	0.55	1.43	0.02	5.5	0.12	0.20	0.16	5.0
50R	47	42	0.57	3.19	n.n.	6.0	0.14	0.32	0.17	5.0
51	40	52	1.20	1.57	0.02	5.4	0.18	n.n.	0.12	10.0
51R	43	48	1.21	1.42	0.02	6.0	0.19	n.n.	0.21	10.0
52	59	37	0.88	1.16	0.02	1.6	0.02	0.60	0.12	6.2
52R	66	29	0.80	1.19	0.02	1.7	0.06	0.53	0.29	6.2

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Lfk MS/m
53	26	69	0.54	1.85	0.01	1.4	0.09	0.21	0.06	33.4
53R	28	68	0.60	2.40	n.n.	1.5	0.11	n.n.	0.06	33.4
54	68	26	1.41	1.10	0.02	2.1	0.08	0.69	0.15	8.7
54R	69	26	1.40	1.00	0.03	2.1	0.06	0.59	0.13	8.7
55	53	43	0.75	0.99	0.03	2.1	0.06	0.44	0.43	4.0
55R	58	37	0.77	1.29	0.03	2.2	0.07	0.37	0.67	4.0
56	51	41	0.63	1.26	0.03	4.7	0.10	0.67	0.12	5.8
56R	52	40	0.74	1.27	0.02	4.9	0.09	0.75	0.20	5.8
57	45	45	0.74	3.80	0.01	4.1	0.08	1.29	0.06	4.0
57R	47	44	0.75	2.78	0.02	4.2	0.11	1.44	0.06	4.0
58	42	50	0.46	1.71	0.02	4.7	0.10	0.54	0.07	6.4
58R	50	42	0.70	1.53	0.02	5.0	0.13	0.39	0.10	6.4
59	77	18	1.25	0.44	0.03	2.7	0.08	0.41	n.n.	7.3
59R	78	17	1.14	0.48	0.03	2.7	0.08	0.35	n.n.	7.3
60	62	33	0.76	1.03	0.03	2.5	0.07	0.40	n.n.	5.9
60R	56	40	0.75	0.92	0.02	2.2	0.07	0.45	0.05	5.9
61	51	42	0.78	1.41	0.02	4.6	0.08	0.77	n.n.	5.9
61R	52	40	0.74	1.57	0.02	4.8	0.10	0.68	0.12	5.9
62	66	30	0.98	0.78	0.02	1.9	0.05	0.40	0.08	8.0
62R	78	17	1.17	0.77	0.03	2.0	0.06	0.32	0.10	8.0
63	77	19	1.33	0.72	0.03	2.2	0.10	0.14	n.n.	5.9
63R	76	19	1.40	0.78	0.03	2.2	0.05	0.11	n.n.	5.9
64	43	49	0.64	1.93	0.03	4.6	0.09	0.14	0.11	5.9
64R	47	44	0.70	1.97	0.03	5.7	0.10	0.17	0.20	5.9
65	48	48	0.67	0.62	0.02	3.3	0.05	0.16	0.12	1.7
65R	54	40	0.73	0.74	0.03	3.6	0.07	0.12	0.13	1.7
66	58	36	0.42	1.44	0.03	4.2	0.06	n.n.	0.09	6.1
66R	63	30	0.51	1.16	0.03	4.5	0.08	n.n.	0.07	6.1
67	42	50	0.70	1.75	0.03	4.9	0.10	0.63	0.09	7.2
67R	45	46	0.68	2.24	0.03	5.1	0.10	0.66	0.06	7.2
68	72	24	1.02	0.63	0.03	2.0	0.06	0.32	n.n.	7.0
68R	77	19	1.08	0.71	0.03	2.1	0.05	0.38	0.12	7.0
69	55	39	0.78	1.03	0.02	3.1	0.07	0.52	n.n.	6.2
69R	56	38	0.80	1.09	0.02	3.1	0.05	0.49	0.05	6.2
70	41	50	0.53	2.43	0.02	5.1	0.08	0.57	0.11	4.0
70R	46	45	0.63	2.35	0.03	5.4	0.09	0.53	0.12	4.0
71	65	28	0.94	1.32	0.03	4.3	0.07	0.17	0.06	6.4

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Lfk MS/m
71R	60	33	0.90	1.37	0.02	4.0	0.07	0.21	0.09	6.4
72	84	11	1.53	0.46	0.03	2.4	0.04	0.28	0.16	6.8
72R	81	15	1.44	0.56	0.03	2.1	0.04	0.24	0.10	6.8
73	47	46	0.59	1.85	0.02	2.7	0.08	1.11	0.05	6.5
73R	49	45	0.59	1.73	0.03	2.8	0.05	1.02	0.07	6.5
74	44	51	0.67	0.71	0.02	2.4	0.04	0.19	n.n.	5.7
74R	49	46	0.79	0.86	0.02	2.7	0.04	0.15	0.06	5.7
75	75	19	1.32	1.00	0.03	3.4	0.12	0.38	0.20	1.1
75R	65	28	1.30	1.58	0.02	3.1	0.10	0.46	0.25	1.1
76	61	34	0.91	0.63	0.03	2.6	0.07	0.31	0.07	6.6
76R	63	32	0.90	0.62	0.03	2.7	0.06	0.32	0.05	6.6
77	63	31	0.99	1.00	0.03	3.0	0.08	0.64	0.19	7.5
77R	62	32	0.99	1.05	0.03	3.0	0.05	0.62	0.21	7.5
78	72	24	0.95	0.79	0.04	1.9	0.05	0.57	n.n.	7.6
78R	74	21	0.98	0.72	0.03	1.9	0.06	0.43	0.06	7.6
79	45	50	0.62	0.96	0.02	3.6	0.06	0.19	0.10	6.3
79R	46	47	0.63	1.23	0.02	3.7	0.07	0.26	0.08	6.3
80	52	42	0.66	1.24	0.03	4.3	0.06	0.15	0.22	5.5
80R	54	40	0.65	1.26	0.03	4.1	0.06	n.n.	0.07	5.5
81	51	43	0.54	1.05	0.09	3.5	0.11	0.70	0.12	6.3
81R	49	45	0.50	1.02	0.08	3.4	0.09	0.64	0.11	6.3
82	58	34	0.71	1.54	0.05	5.6	0.11	0.21	0.28	6.6
82R	59	33	0.85	0.74	0.06	5.7	0.12	0.21	0.30	6.6
83	53	41	0.81	0.81	0.02	4.6	0.09	n.n.	0.10	6.4
83R	52	41	0.80	1.00	0.03	4.9	0.09	n.n.	n.n.	6.4
84	61	29	0.92	1.61	0.03	6.5	0.10	0.36	0.80	5.8
84R	55	35	0.89	1.48	0.03	5.8	0.06	0.18	2.40	5.8
85	67	27	1.28	0.39	0.02	3.4	0.07	n.n.	0.10	6.8
85R	66	29	1.24	0.48	0.02	3.2	0.09	0.03	0.07	6.8
86	56	40	0.83	0.84	0.02	1.7	0.06	n.n.	0.14	42.0
86R	60	36	0.96	1.05	0.03	1.9	0.05	n.n.	0.24	42.0
87	61	31	0.87	0.90	n.n.	5.8	0.11	0.15	0.18	7.2
87R	58	34	0.78	0.88	0.01	5.5	0.10	0.12	0.15	7.2

Tabelle 2: Zusammenstellung der „besten“ Werte für die Zusammensetzung der Münzen aus Tabelle 1 (n.n. bedeutet nicht nachgewiesen, Nachweisgrenzen für Zn etwa 0.1 %, für Au, Hg, Pb etwa 0.01 %, für Bi, Sn und Sb etwa 0.005 %). Die Rohdaten wurden nach analytischen und metallurgischen Gesichtspunkten bewertet und nach bestimmten Kriterien (siehe Text) wurde entweder die Vorderseite V, die Rückseite R, der Querschnitt Q oder der Mittelwert M als repräsentativ beurteilt. Zusätzlich wurden die Werte stark gerundet, um die Unsicherheit bezüglich der wahren Zusammensetzung auszudrücken.

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Pos.
1	80	12	2.4	2.0	0.04	3.7	0.10	0.2	0.19	M
2	46	44	1.6	3.6	0.04	2.6	0.24	1.4	0.36	R
3	73	22	1.2	0.9	0.02	2.3	0.07	0.3	0.18	R
4	45	44	0.2	8.7	0.02	1.1	0.08	0.6	0.50	M
5	64	29	0.6	2.1	0.02	2.5	0.08	0.9	0.06	R
6	54	40	0.3	1.9	0.02	2.7	0.06	0.4	0.10	V
7	57	36	1.7	2.1	0.03	2.1	0.04	0.4	0.05	V
8	54	36	1.4	3.6	0.09	2.7	0.15	1.0	0.39	V
9	41	51	0.7	1.3	0.01	5.7	0.12	0.5	0.08	V
10	68	21	2.3	0.7	0.06	7.9	0.18	0.2	0.15	R
11	54	40	0.5	1.7	0.02	2.1	0.07	0.6	0.42	R
12	75	19	1.0	1.7	0.02	2.6	0.07	0.6	0.05	V
13	55	40	0.6	1.1	0.05	2.9	0.04	0.4	n.n.	M
14	64	26	1.7	1.0	0.04	6.6	0.13	0.6	0.20	M
15	60	33	1.3	1.6	0.04	4.2	0.08	0.4	0.15	M
16	85	12	1.2	0.5	0.03	1.5	0.04	0.2	0.08	R
17	60	30	0.9	2.6	0.03	4.2	0.14	1.7	n.n.	V
18	16	73	0.5	3.3	0.02	6.5	0.13	n.n.	0.05	R
19	76	17	1.2	1.8	0.05	3.8	0.09	0.2	0.11	V
20	69	26	0.8	0.8	0.06	3.3	0.08	0.2	n.n.	R
21	68	26	1.0	0.9	0.03	3.4	0.08	0.3	0.09	R
22	53	44	0.5	0.6	0.02	1.4	0.04	0.1	0.24	V
23	70	26	0.9	0.8	0.02	1.8	0.05	0.2	0.08	V
24	65	31	0.9	1.0	0.02	1.8	0.05	0.8	0.07	V
25	48	47	0.8	0.8	0.03	2.8	0.08	0.2	0.19	R
26	57	36	1.3	1.3	n.n.	0.07	0.11	1.3	0.38	V
27	44	51	0.6	1.4	0.02	2.3	0.04	0.6	0.16	Q
28	56	28	1.1	3.2	0.04	6.6	0.15	4.8	n.n.	V
29	55	38	0.3	1.3	0.01	2.9	0.07	2.1	0.19	M
30	67	29	0.6	1.7	0.02	1.8	0.05	n.n.	0.19	R
31	57	36	0.8	1.1	0.02	3.5	0.08	0.8	0.11	V

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Pos.
32	38	57	0.6	1.2	0.01	2.2	0.07	0.5	0.15	R
33	33	61	0.5	2.0	0.02	2.9	0.10	n.n.	1.21	M
34	62	32	1.3	1.0	0.03	3.5	0.06	0.4	0.17	V
35	92	6	1.1	0.5	0.02	0.2	n.n.	0.3	0.19	R
36	59	37	1.1	1.6	0.05	0.8	0.11	n.n.	0.21	R
37	76	15	0.6	2.4	0.04	1.9	0.04	3.2	n.n.	V
38	58	36	0.8	0.7	0.03	3.1	0.08	0.3	0.05	M
39	67	27	1.0	1.1	0.03	2.4	0.07	0.4	0.37	M
40	40	47	0.6	4.7	0.01	6.6	0.11	0.5	0.21	M
41	46	48	0.2	2.0	0.02	3.2	0.07	n.n.	0.09	M
42	64	31	0.9	0.9	0.02	2.4	0.05	0.4	n.n.	M
43	38	52	0.6	3.1	0.05	5.5	0.11	0.8	0.09	M
44	45	50	1.1	2.5	0.02	1.0	0.18	0.1	0.22	R
45	58	37	0.8	1.1	0.03	2.9	0.06	0.6	0.05	M
46	53	40	0.7	1.8	0.06	4.2	0.13	0.7	0.08	M
47	37	58	0.6	0.9	0.01	1.8	0.08	n.n.	1.80	R
48	74	21	1.2	0.9	0.02	2.9	0.08	0.2	0.06	R
49	45	45	0.4	3.8	0.03	5.0	0.10	0.6	n.n.	M
50	44	48	0.6	1.4	0.02	5.5	0.12	0.2	0.16	V
51	41	50	1.2	1.5	0.02	5.7	0.18	n.n.	0.17	M
52	59	37	0.9	1.2	0.02	1.6	0.02	0.6	0.12	R
53	27	69	0.6	2.1	0.01	1.4	0.10	0.1	0.06	M
54	69	26	1.4	1.1	0.03	2.1	0.07	0.6	0.14	M
55	53	43	0.8	1.0	0.03	2.1	0.06	0.4	0.43	V
56	52	41	0.7	1.3	0.03	4.8	0.09	0.7	0.16	M
57	46	44	0.8	3.3	0.02	4.1	0.09	1.4	0.06	M
58	42	50	0.5	1.7	0.02	4.7	0.10	0.5	0.07	V
59	78	18	1.2	0.5	0.03	2.7	0.08	0.4	n.n.	M
60	56	40	0.8	0.9	0.02	2.2	0.07	0.5	0.05	R
61	51	41	0.8	1.5	0.02	4.7	0.09	0.7	0.07	M
62	66	30	1.0	0.8	0.02	1.9	0.05	0.4	0.08	V
63	76	19	1.4	0.8	0.03	2.2	0.07	0.1	n.n.	M
64	43	49	0.6	1.9	0.03	4.6	0.09	0.1	0.11	V
65	48	48	0.8	0.6	0.02	3.3	0.05	0.2	0.12	V
66	58	36	0.4	1.4	0.03	4.2	0.06	n.n.	0.09	V
67	42	50	0.7	1.8	0.03	4.9	0.10	0.6	0.09	V
68	72	24	1.0	0.6	0.03	2.0	0.06	0.3	n.n.	V

Probe	Ag %	Cu %	Au %	Pb %	Bi %	Sn %	Sb %	Zn %	Hg %	Pos.
69	56	39	0.8	1.1	0.02	3.1	0.06	0.5	n.n.	M
70	41	50	0.5	2.4	0.02	5.1	0.08	0.6	0.11	V
71	60	33	0.9	1.4	0.02	4.0	0.07	0.2	0.09	R
72	81	15	1.4	0.6	0.03	2.1	0.04	0.2	0.10	R
73	48	46	0.6	1.8	0.02	2.8	0.06	1.1	0.06	M
74	44	51	0.7	0.7	0.02	2.4	0.04	0.2	n.n.	V
75	65	28	1.3	1.6	0.02	3.1	0.10	0.2	0.25	R
76	62	33	0.9	0.6	0.03	2.7	0.06	0.3	0.06	M
77	62	32	1.0	1.0	0.03	3.0	0.07	0.6	0.20	M
78	73	23	1.0	0.8	0.03	1.9	0.06	0.5	0.05	M
79	46	49	0.6	1.1	0.02	3.5	0.07	0.2	0.09	M
80	53	41	0.7	1.3	0.03	4.2	0.06	0.1	0.14	M
81	50	44	0.5	1.0	0.08	3.5	0.10	0.7	0.12	M
82	58	33	0.8	1.1	0.06	5.7	0.12	0.2	0.29	M
83	53	41	0.8	0.9	0.02	4.8	0.09	n.n.	0.07	M
84	55	35	0.9	1.5	0.03	5.8	0.06	0.2	2.40	R
85	67	28	1.3	0.4	0.02	3.3	0.08	n.n.	0.08	M
86	56	40	0.8	0.8	0.02	1.7	0.06	n.n.	0.14	V
87	58	34	0.9	0.9	0.01	5.5	0.10	0.1	0.15	R

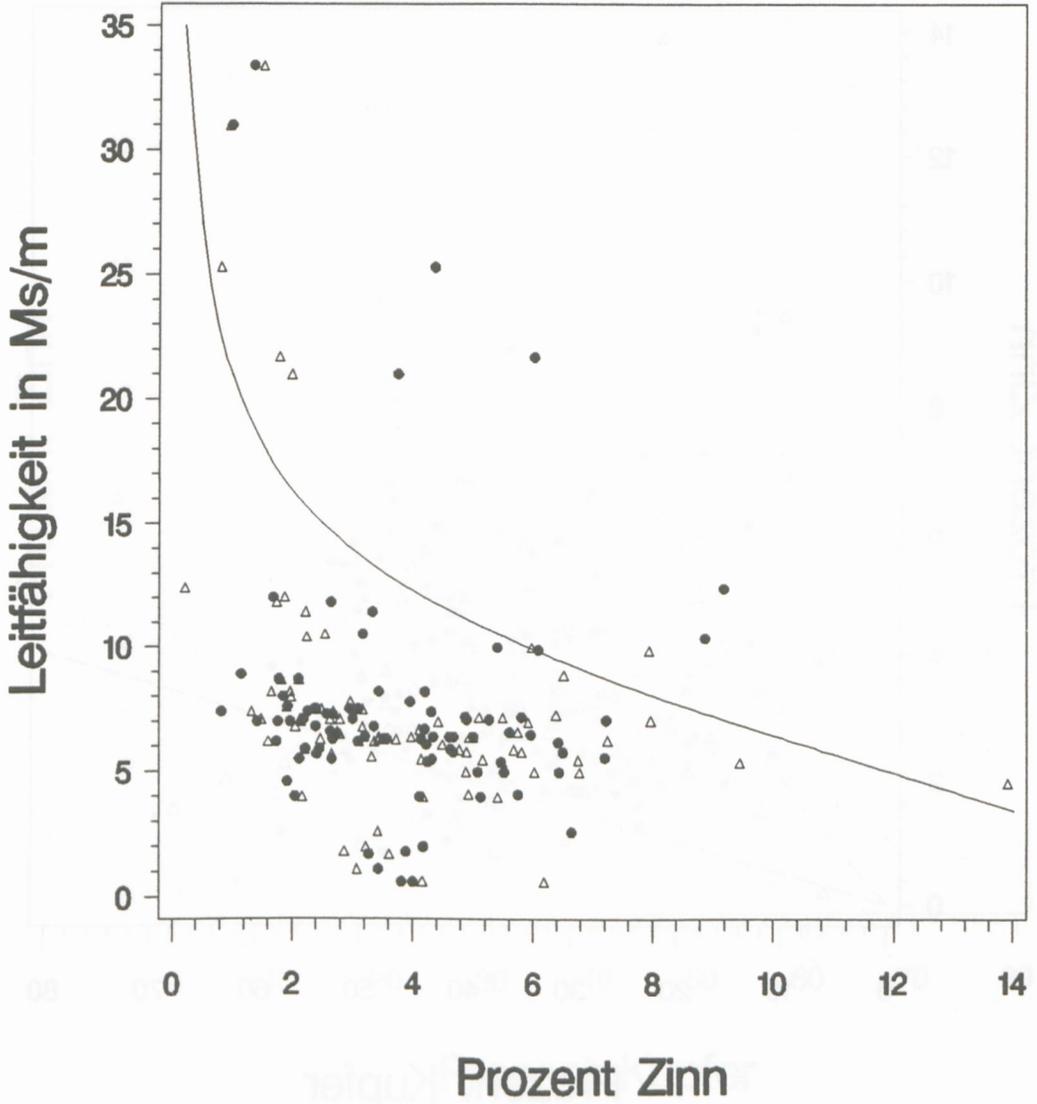


Abb. 1: Diagramm von Leitfähigkeitswerten und Zinngehalten in den untersuchten Münzen. Punkte beziehen sich auf die Vorderseite und Dreiecke auf die Rückseite. Die Leitfähigkeit wurde nur an einer Seite gemessen, weil dabei ohnehin praktisch die gesamte Münze erfaßt wird. Die Kurve stellt den ungefähren Verlauf der Leitfähigkeit von Kupfer in Abhängigkeit vom Zinngehalt dar.

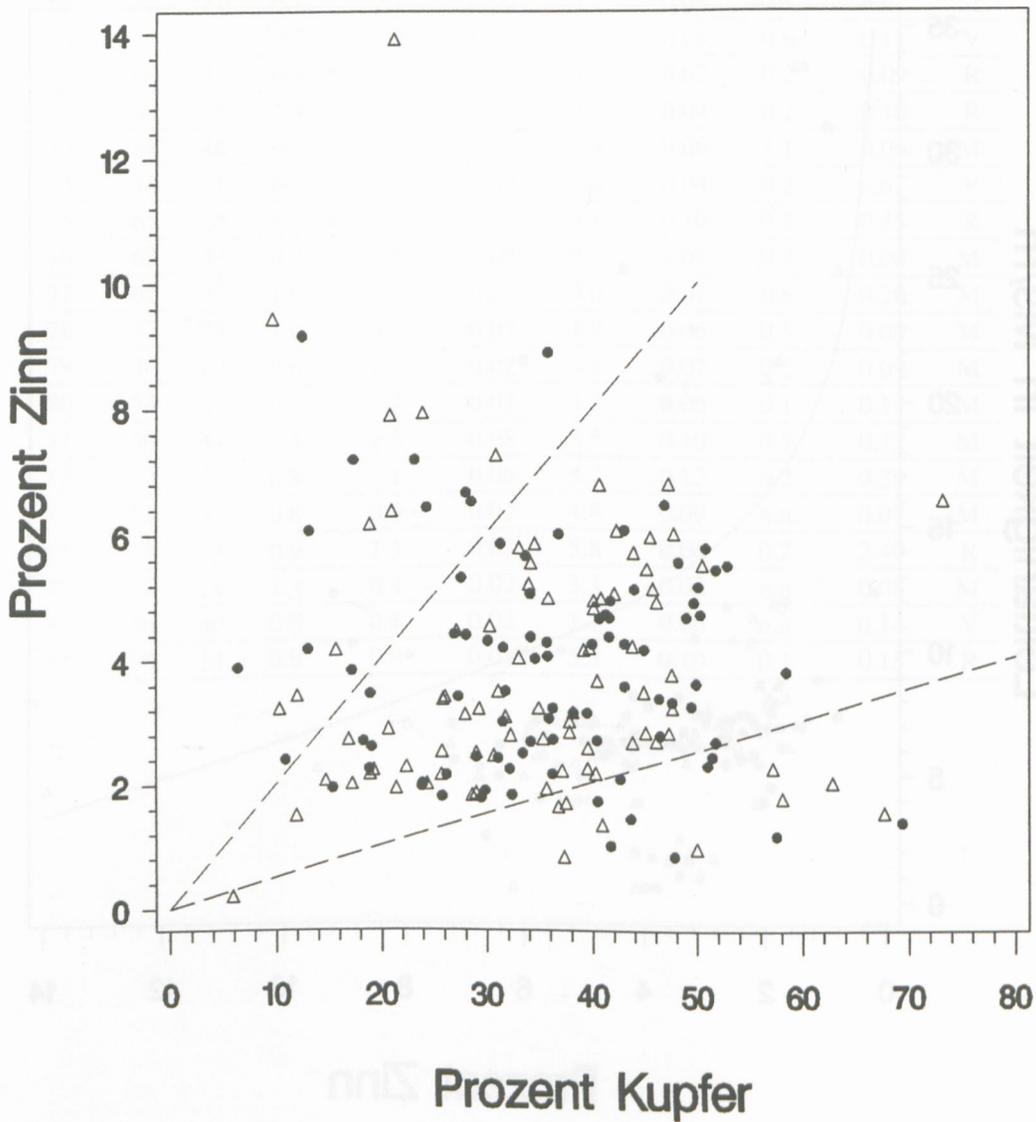


Abb. 2: Diagramm von Kupfer- und Zinngehalten in den untersuchten Münzen. Punkte beziehen sich auf die Vorderseite und Dreiecke auf die Rückseite. Die beiden strichlierten Linien bezeichnen Cu/Sn-Verhältnisse von 5 (oben) bzw. 20 (unten), die Zinngehalten von ca. 5 bzw. 17% im Kupfer entsprechen, wenn man davon ausgeht, daß dem Silber Bronze zulegiert wurde.

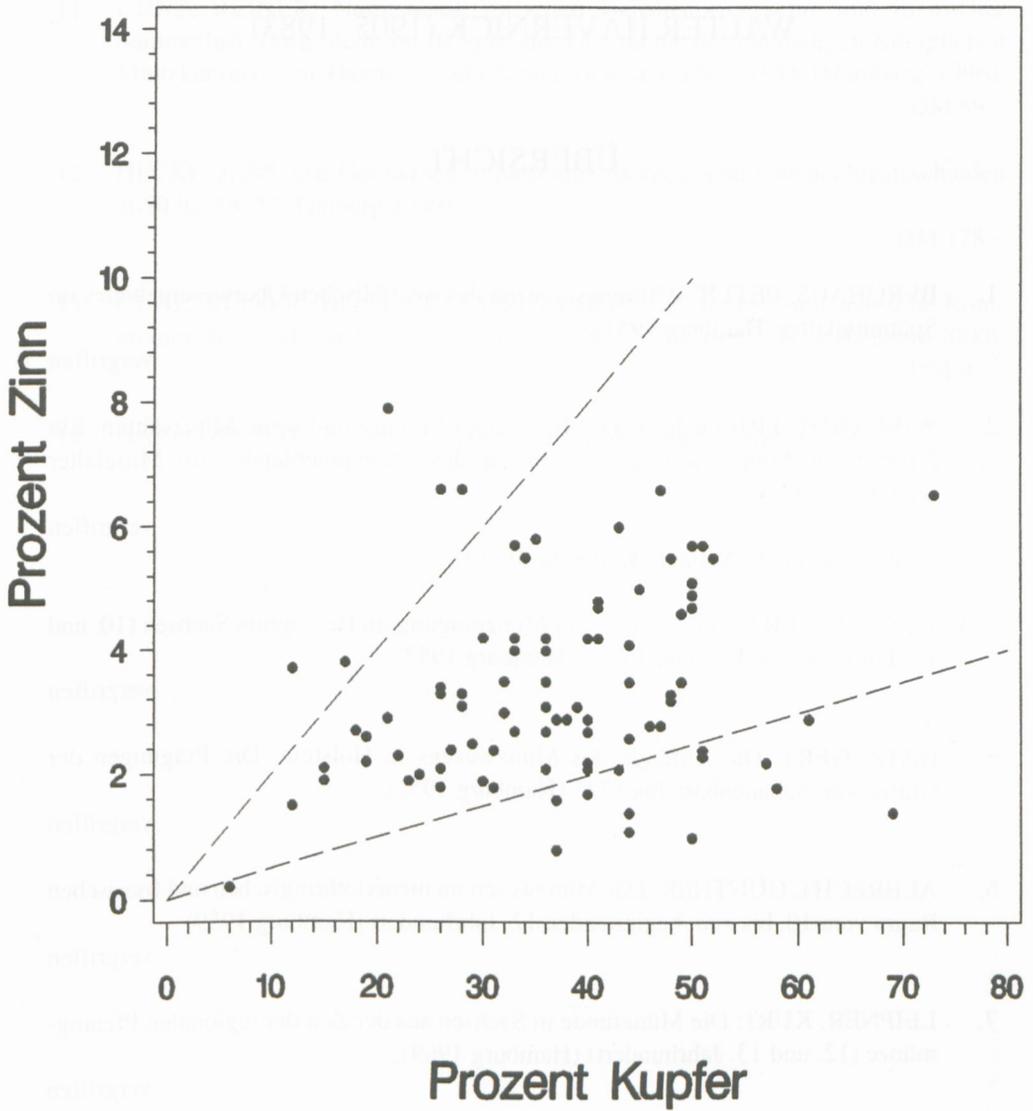


Abb. 3: Dieselbe Darstellung wie in Abb. 2, aber mit den „besten“ Analysewerten aus Tabelle 2. Es ist zu erkennen, daß nur mehr wenige Münzen ein Cu/Sn-Verhältnis von weniger als 5 aufweisen, so daß man annehmen kann, daß die Auswahlkriterien der Analysen von Tabelle 2 weitgehend richtig sind.