# Original und Fälschung, Münzuntersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Synchrotronstrahlung

von
Axel Brüning

Diplomarbeit in Physik

angefertigt im
Institut für Strahlen- und Kernphysik

vorgelegt der
Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich–Wilhelms–Universität
Bonn

im Januar 1996

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

| | |
|---|---|
| Referent | : Prof. Dr. H. Mommsen |
| Koreferent | : Prof. Dr. P. David |

# Inhaltsverzeichnis

# Tabellen



# Abbildungen

# Kapitel 1

# Einleitung

In der Numismatik werden wie in der Archäometrie Fragen nach Herkunft, Herstellungsverfahren, wirtschaftlichen Zusammenhängen, Lagerstätten, Echtheit usw. gestellt und beantwortet. Dafür stehen neben rein typologischen Bestimmungsarten auch verschiedene naturwissenschaftliche Analyseverfahren zur Verfügung. Diese haben oft den Nachteil, daß sie nicht zerstörungsfrei und, wenn es sich um mechanische oder konventionelle chemische Methoden handelt, nicht sensitiv genug sind.

Bei der Röntgenfluoreszenzspektroskopie mit Synchrotronstrahlung (SyXRF[1]), wie sie seit 1989 von der Archäometriegruppe des Instituts für Strahlen– und Kernphysik am **EL**ektronen **S**tretcher and **A**ccelerator Ring(ELSA) des Physikalischen Instititus (PI) Bonn durchgeführt wird [PAN91], ist die Forderung nach Zerstörungsfreiheit und hoher Sensitivität erfüllt [SAR95]. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie ohne Standards auskommt, da hier mit der Fundamentalparametermethode (FPM), der Berechnung der Spektren unter Kenntnis sämtlicher Wirkungsquerschnitte, der anregenden Strahlung und der Geometrie, gearbeitet wird.

In dieser Arbeit werden nun fünf ausgewählte Münztypen auf ihren Elementgehalt hin untersucht. Die Analyseergebnisse sollen Aufschluß über die Möglichkeit der Fälschungserkennung anhand von Spurenelementen und der Homogenität der Legierung geben. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die SyXRF eine oberflächensensitive Methode ist und daher die Analyseergebnisse nicht unbedingt repräsentativ für die gesamte Münze sein müssen.

Im ersten Teil der Arbeit werden die untersuchten Münzen beschrieben und einige Begriffe erläutert, die in der Numismatik gebräuchlich sind. Hier wird vor allem auf eine Unterscheidung von Fälschung, Nachahmung und Nachprägung wert gelegt.

Im darauffolgenden Teil der Arbeit werden die erfolgten Messungen beschrieben, ausgewertet und die Probleme bei der Auswertung der Röntgenfluoreszenspektren gezeigt. Dazu wird zum einen der experimentelle Aufbau im Synchrotronstrahlungslabor des physikalischen Instituts Bonn vorgestellt, zum anderen wird eine Übersicht der Formeln gegeben, die benötigt werden, um nach der FPM die Elementkonzentrationen einer Probe zu bestimmen. Weiterhin werden maximal analysierbare Schichtdicken angegeben, um ein Maß für die Oberflächensensitivität zu haben.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden die Analyseergebnisse präsentiert und in-

[1] Synchrotron X–Ray Fluorescence

terpretiert. Der Ausblick stellt weitere Möglichkeiten für die Metallanalyse durch Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung vor.

# Kapitel 2

# Münzen

Bei den in dieser Arbeit analysierten Münzen handelt es sich um fünf unterschiedliche Typen aus verschiedenen Jahrhunderten. Es sind dies eine Goldmünze und vier Silbermünzen. Von jedem Typ stehen jeweils eine Fälschung bzw. eine Neuprägung und fünf bzw. vier Originale zur Verfügung. Fälschungen können sich von ihren Originalen durch das Gewicht, den Klang, die Festigkeit und gegebenenfalls auch durch das Aussehen unterscheiden. Dies sind alles Eigenschaften, die einer einfachen und direkten Beobachtung oder Messung zugänglich sind. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß sich unter Umständen Fälschungen anhand ihrer Zusammensetzung, also dem Anteil von Spurenelementen und ihrem Edelmetallgehalt erkennen lassen. Der Grund hierfür kann darin liegen, daß es einem möglichen Fälscher schwer gefallen ist, eine genaue Analyse der echten Münze zu erstellen, oder daß er aus rein wirtschaftlichen Gründen so weit wie möglich am Edelmetallgehalt gespart hat.

## 2.1 Begriffsdefinitionen

Bei dem Materialwert einer Münze unterscheidet man zwischen ihrem **Rauhgewicht** (=Gesamtgewicht), und ihrem **Feingewicht** (=Edelmetallgehalt). Die Silbermünzen des Altertums beispielsweise wurden in Feinheiten von 980/1000 bis 990/1000 geprägt und auch im Mittelalter waren Feinheiten zwischen 900/1000 bis 990/1000 üblich. Hier stimmt der Nennwert der Münze mit seinem Materialwert überein, was sie zu echtem *Währungsgeld* macht. Im 20. Jahrhundert wurde das Feingewicht immer geringer und es setzten sich die *Scheidemünzen* oder auch *Kurantmünzen* durch, bei denen der Metallwert unter dem Prägewert liegt. Hier schwankt der Silbergehalt zwischen 945/1000 und 400/1000 [ULM76].

Weiterhin sind bei Münzen zwei Seiten zu unterscheiden. Es ist schwierig zu bestimmen, welche die Vorder- und Rückseite darstellt. Man spricht z.B. von Vorderseite, Avers, Bildseite, Schauseite, Wertseite, Schriftseite, Adlerseite, Rückseite, Revers, „eine Seite“ und „andere Seite“ usw. In Deutschland wurde die Adlerseite gesetzlich zur Vorderseite einer Münze erklärt [JAE91].

Ein weiterer für diese Arbeit wichtiger Punkt ist die genaue Unterscheidung von Fälschung, Nachahmung, Nachprägung und manipulierter Münze.

**Fälschung** Nach §146 StGB u.f. macht sich derjenige der Falschmünzerei schuldig, der unberechtigt Geldzeichen (Münzen, Banknoten) nachmacht und in Verkehr bringt. Man kann also nur gesetzliche Zahlungsmittel als „echt“ bezeichnen, während nachgemachte oder unbefugt geprägte gültige Geldzeichen, die als Zahlungsmittel in Umlauf gebracht werden sollen, im juristischen Sinne Fälschungen sind.

**Nachahmung** Als Nachahmung oder Nachbildung sind alle die außer Kurs gesetzten Münzen oder Medaillen anzusehen, die nachgemacht und nicht auch für den Laien erkennbar eindeutig als solche gekennzeichnet wurden. Nachahmungen sollen als „echte“ Stücke in den Handel gebracht werden. Für gewöhnlich werden auch Nachbildungen als Fälschung bezeichnet.

**Nachprägung** Der Begriff Nach- oder Neuprägung findet sich weder in einem Gesetz noch in einer Verordnung. Mit Nachprägung bezeichnet man Münzen, die zeitlich später geprägt wurden, aber z.B. frühere Jahreszahlen tragen. Sie unterscheiden sich weder äußerlich noch nach ihrem Status von ihren Originalprägungen. Nachprägungen sind echte Münzen.

**Manipulierte Münze** Als letzter Begriff sei hier noch die manipulierte oder verfälschte Münze angesprochen. Hierbei handelt es sich um die Veränderung einer sonst echten Münze in ihren Gepragedetails. Juristisch handelt es sich je nach Umstand um einen Betrugsversuch oder einen vollendeten Betrug. Werden gesetzlich Zahlungsmittel manipuliert, kann gegebenenfalls Falschmünzerei vorliegen.

Falschmünzerei ist eine Straftat, während Nachahmungen im Sinne §11a des Münzgesetzes als Ordnungswidrigkeit gelten.

## 2.2 Beschreibung der Münzen

Die in dieser Arbeit untersuchten Münzen sollen nun im folgenden beschrieben werden.

### 2.2.1 3 Reichsmark

Abbildung 2.1: Kopf- und Adlerseite des 3 Reichsmarkstückes;
Originalgröße: ∅ 30.0$mm$

Bei der jüngsten Münze handelt es sich um **3 Reichsmark** von 1931, die anläßlich des 100. Todestages des Freiherrn vom Stein[1] geprägt wurde. Die Kopfseite zeigt das Portrait des Freiherrn vom Stein und die Umschrift «*ICH HABE NUR EIN VATERLAND UND DAS HEISST DEUTSCHLAND*». Die Adlerseite wird vom Reichsadler geziert und trägt neben der Umschrift «*DEUTSCHES REICH*», die Wertangabe «*DREI REICHSMARK*» und sowohl Prägejahr *1931* als auch Todesjahr *1831*. Auf dem Rand finden sich neben der Schrift «*EINIGKEIT UND RECHT UND FREIHEIT*» noch Arabeske, Stern und Arabeske. Von den ursprünglich in Umlauf gebrachten Münzen sind nach Außerkurssetzung am 1. 10. 1934 und den nachfolgenden Einlösungen noch 2.65% der Gesamtprägezahl vorhanden [JAE91].

Tabelle 2.1: Nominalwerte für 3 Reichsmark

| | Legierung in Tausendteilen | Rauhgewicht in $g$ (nominal) | Rauhgewicht in $g$ (gemessen) Fehler: $\pm 0.0001g$ |
|---|---|---|---|
| Münze 1 | Ag 500 Cu 500 | 15.000 | 15.0462 |
| Münze 2 | | | 15.1008 |
| Münze 3 | | | 15.0298 |
| Münze 4 | | | 14.9575 |
| Münze 5 | | | 15.0642 |
| Fälschung | | | 15.0071 |

[1] * 26. 10. 1757 Nassau, † 29. 6. 1831 Schloß Cappenberg (Westfalen), preußischer Reformer. Er lehnte den Absolutismus ebenso entschieden ab, wie den Liberalismus. 1807 führte er die Bauernbefreiung durch und reorganisierte die preußische Verwaltung

### 2.2.2 20 Goldmark


Abbildung 2.2: Kopf- und Adlerseite des 20 Goldmarkstückes;
Originalgröße: ∅ 22.5$mm$

Schon im Altertum ist Gold in Form der natürlich vorkommenden Körner oder als plattgedrückte Scheiben als Tauschmittel bekannt. Die ersten Münzen wurden ca. 650 v.Chr. aus Elektron[2] gefertigt [ULM76]. Durch den Preisverfall des Silbers gegenüber Gold gewinnt Gold erst in den letzten beiden Jahrhunderten wirkliche Bedeutung als Münzmetall. Erst im 19. Jahrhundert wird der Nennwert von Goldmünzen gesetzlich festgelegt, doch schon seit dem 1. Weltkrieg sind Goldmünzen als Zahlungsmittel nicht mehr gebräuchlich [ULM76].

Bei der hier analysierten Goldmünze handelt es sich um **20 Goldmark** von 1912. Die hier untersuchten Stücke wurden alle in der Münzstätte Berlin geprägt. Auch die Fälschung trägt das Münzzeichen «*A*» für Berlin. Die Randschrift lautet «*GOTT MIT UNS*». Auf der Kopfseite ist neben dem Portrait von Kaiser Wilhelm II. noch die Umschrift «*WILHELM II DEUTSCHER KAISER KÖNIG V. DEUTSCHLAND*» und das Münzzeichen für Berlin eingeprägt. Die Adlerseite trägt den preußischen Reichsadler mit Krone, die Wertangabe und das Prägejahr.

Tabelle 2.2: Nominalwerte für 20 Goldmark

| | Legierung in Tausendteilen | Rauhgewicht in $g$ (nominal) | Rauhgewicht in $g$ (gemessen) Fehler: $\pm 0.0001g$ |
|---|---|---|---|
| Münze 1 | Au 900 Cu 100 | 7.965 | 7.9609 |
| Münze 2 | | | 7.9735 |
| Münze 3 | | | 7.9638 |
| Münze 4 | | | 7.9682 |
| Münze 5 | | | 7.9572 |
| Fälschung | | | 7.9216 |

Schon während der Kaiserzeit stammte das Gold für Münzen zu einem erheblichen Teil aus dem Einschmelzen von ausländischen Goldmünzen und den Beständen

[2] natürlich vorkommende Goldlegierung mit wechselndem Silbergehalt

der Reichsbank. Große Mengen deutscher Goldmünzen flossen für Importe und Dienstleistungen ins Ausland, wo sie zum Teil eingeschmolzen wurden. Nach der Außerkurssetzung der Goldmünzen am 16. 8. 1938 mußten alle ungültigen in- und ausländischen Goldmünzen der Reichsbank zum Ankauf angeboten werden. Deshalb sind heute kaum noch mehr als 40 bis 50 % der ursprünglich geprägten Stücke vorhanden.

### 2.2.3 Maria–Theresien–Taler

Abbildung 2.3: Kopf- und Adlerseite des Maria–Theresien–Taler;
Originalgröße: ∅ 39.3$mm$

Die dritte hier untersuchte Münze ist ein **Maria–Theresien–Taler**, ein österreichischer Konventionstaler[3] mit dem Bild der Kaiserin Maria Theresia. Er wird seit 1753 bis in die Gegenwart geprägt. Seit dem Tode der Kaiserin wird er mit der Jahreszahl 1780 und dem Münzzeichen für Günzburg («*S.F.*») geprägt [BRO71]. Weiterhin trägt die Kopfseite die Umschrift «*M.THERESIA.D.G R.IMP.HU.BO.REG*». Auf der Adlerseite ist ein gekrönter, doppelköpfiger Reichsadler abgebildet. Als Umschrift ist neben dem jeweiligem Prägejahr auch noch «*BURG.CO.TYR.ARCHID.AVST.DUX*» eingeprägt. Die Randschrift lautet «*JUSTITIA ET CLEMENTIA*».

Tabelle 2.3: Nominalwerte für Maria–Theresien–Taler [BRO71]

| | Jahr | Münzzeichen | Legierung in Tausendteilen | Rauhgewicht in $g$ (nominal) | Rauhgewicht in $g$ (gemessen) Fehler: $\pm 0.0001g$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Münze 1 | 1780 | *S.F.* | Ag 833 | 28.06 | 27.9661 |
| Münze 2 | 1780 | *S.F.* | | | 27.7984 |
| Münze 3 | 1762 | k.A. | | | 27.9209 |
| Münze 4 | 1760 | | | | 27.8916 |
| Münze 5 | 1765 | *S.C.* | | | 28.0013 |
| Neuprägung | 1780 | *S.F.* | | | 28.0310 |

[3]Taler nach einem 1750 von Österreich eingeführten und 1753 vom bayerischen Kreis durch eine Konvention übernommenen Münzfuß (Vorschrift über Anzahl und Zusammensetzung von Münzen, die aus einer Gewichtseinheit des Münzmetalls ausgebracht werden darf).

### 2.2.4 24 Mariengroschen

Abbildung 2.4: Text- und Bildseite des 24 Mariengroschenstückes; Originalgröße: $\varnothing$ ca. $37mm$ bei Münze mit Motiv *springendes Pferd*, $\varnothing$ ca. $38mm$ bei Münze mit Motiv *wilder Mann*

Aus der Zeit der Welfen stammt der **Mariengroschen**. Er ist ein von Goslar ausgegangener niedersächsischer Groschen und wurde in verschiedenen Ausführungen und Werten von 1503 bis zur Einführung des Marksystems im Jahre 1871 geprägt. Ein Mariengroschen zählt $^1/_{36}$Taler [BRO71]. Auf der Bildseite ist entweder ein wilder Mann, der in der rechten Hand eine Tanne hält (Fälschung, Münze 2) oder ein springendes Roß (Münzen 1,3 & 4) zu sehen. Ebenso ist die Wertangabe aufgeprägt (Ausnahme Münze 4). Die Umschrift gibt jeweils die Namen der Herzöge Rudolf August und Anton Ulrich sowie die Namen der Herzogtümer Alt–Braunschweig und Alt–Lüneburg an. Eine Ausnahme bildet die Fälschung, bei der nur der Name «*RUDOLPH AUGUSTUS*» auftaucht. Auf der Textseite ist jeweils der Wert der Münze, das Prägejahr und eine Umschrift angegeben. Eine Ausnahme bildet Münze 4. Hier ist statt der ausgeschriebenen Wertangabe das gekrönte 11-feldige Wappenschild von Braunschweig eingeprägt [WEL71]. Der Rand ist bei Münze 4 gekerbt, bei den anderen ist er glatt. Die Silbermünzen dieser Herzogtümer waren entweder etwa 12–lötig[4] oder $15^8/_9$–lötig[5], wenn es sich um Feinsilbermünzen handelte[SCH30]. Heute versteht man unter Feinsilber Reinheitsgrade $\geq 99.97\%$[ULM76].

[4] Silbergehalt 75%

[5] Silbergehalt 99.3 %

Tabelle 2.4: Beschreibung des 24 Mariengroschenstückes, Angabe der Münzstätte und des Nominalgewichts aus [WEL71]

| | Jahr | Bildseite | | | Textseite | | | Rauhgewicht (nominal) in $g$ | Rauhgewicht in $g$ (gemessen) Fehler: $\pm 0.0001g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Motiv | Umschrift | Wert | Münzstätte | Umschrift | Wertangabe | | |
| Münze 1 | 1696 | Pferd | *DG. RUD:AUG& ANTH:VLR: DD:BR:& L* | $\frac{2}{3}$ | Braunschweig | *.FURST: BRUNS: LUNEB. MUNTZ.* | *XXIIII MARIEN GROSCHEN* | 16.5 | 17.1871 |
| Münze 2 | 1690 | wilder Mann | *D:G: RUD:AUG:& ANTH:VLR: DD:BR:& LU:* | *24* | k. A. | *REMIGIO ALTISSIMI UNI* | *24 MARIEN GROSCH: V.FEINSILB:* | 13 | 12.9815 |
| Münze 3 | 1695 | Pferd | *.D.G. RUD:AUG.& ANTH:VLR: DD:BR:& L.* | $\frac{2}{3}$ | Braunschweig | *FURST: BRUNS. LUNEB. MUNTZ.* | *XXIIII MARIEN GROSCHEN* | 16.5 | 17.1908 |
| Münze 4 | 1695 | Pferd | *DG.RUD.AUG.&. ANT.ULR. DD.BR.&. LUNEB.* | k. A. | Wolfenbüttel | *REMIGIO ALTISSIMI. UNI* | $\frac{2}{3}$ Wappenschild | 16.5 | 17.1848 |
| Fälschung | 1681 | wilder Mann | *D.G: RUDOLPH AUGUSTUS DUX B:E:L:* | *24* | k. A. | *REMIGIO ALTISSIMI* | *24 MARIEN GROSCH: V:FEINSILB:* | 13 | 14.0584 |

### 2.2.5 Trajanischer Denar

Abbildung 2.5: Kopf- und Bildseite des trajanischen Denars

Die Römer führten 296 v.Chr. den Silber–**Denar** als allgemeines Zahlungsmittel ein [ULM76]. Die in dieser Arbeit untersuchten Denare stammen aus der Zeit unter der Herrschaft des Kaisers Trajan[6]. Trotz vieler Feldzüge Trajans, bei denen auch Silberminen erbeutet wurden, prägte man, bis auf Ausnahmen, unter seiner Regentschaft nur in der Münzstätte von Rom [CARS90]. Die Denare aus der Zeit von 103–111 n.Chr. (Münzen 1,3,4 & 5) zeigen auf der Bildseite eine togatragende Person und tragen die Umschrift «*COS V*[7] *PP SPQR OPTIMO PRINCIPI*». Auf der Kopfseite ist der Kopf Trajans abgebildet und die Umschrift «*IMP TRAIANO AVG GER DAC PMTRP*» eingeprägt. In der Folgezeit von 112–117 n.Chr. (Münze 2) werden die Denare mit «*COS VI*» datiert. Die Fälschung unterscheidet sich rein optisch von den Originalen dadurch, daß ihre Konturen nicht so klar sind und daß die togatragende Person mehr einem Krieger ähnelt.

Tabelle 2.5: Meßwerte für trajanischen Denar

| | Jahr n.Chr. | Legierung[8] in Prozent | Rauhgewicht[9] in $g$ | Rauhgewicht in $g$ (gemessen) Fehler: $\pm 0.0001g$ |
|---|---|---|---|---|
| Münze 1 | 103–111 | Ag $89.83 \pm 3.73$ Pb $0.5 \pm 0.3$ | $3.15 \pm 0.21$ | 3.2375 |
| Münze 2 | 112–117 | | | 3.2748 |
| Münze 3 | 103–111 | | | 3.2773 |
| Münze 4 | | | | 3.2508 |
| Münze 5 | | | | 3.2143 |
| Fälschung | | | | 3.1773 |

[6] 98–117 n.Chr.

[7] *COS V*: Angabe derDatierung

[8] Diese Werte sind jeweils die Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen aus Röntgenfluoreszenzmessungen von 220 Denaren aus der Zeit von 103–117 n.Chr. Die Werte für Ag schwanken zwischen 77.5 bis 95.5 %, die für Pb zwischen 0.25 bis 1.75 % [WAL77].

[9] Mittelwert und Standardabweichung mit Schwankungen zwischen 2.6 bis 3.78g [WAL77].

# Kapitel 3

# Experimenteller Aufbau im Synchrotronstrahlungslabor des Physikalischen Institutes Bonn

Der Meßplatz für die Röntgenfluoreszenzanalyse befindet sich am Ende des Strahlrohres Bonn 1 des Synchrotronstrahlungslabors des Physikalischen Institutes Bonn am ELSA–Ring. In Abbildung 3.1 sind die zur Berechnung der spektralen Verteilung der Synchrotronstrahlung (SR[1]) wesentlichen Parameter dargestellt.

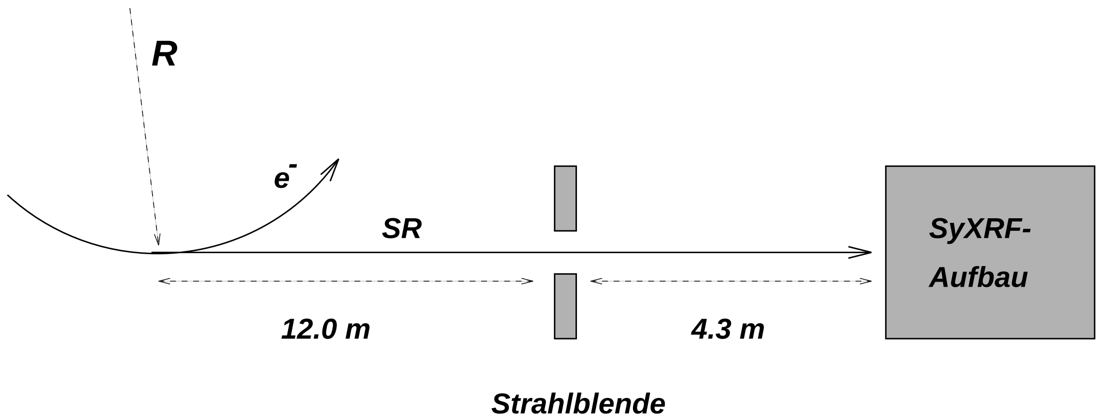


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des SyXRF–Meßplatzes am Strahlrohr BN1 an ELSA, $R = 10.88m$, Strahlblende: vertikal $= 10mm$, horizontal $= 1mm$ [HEIM95]

Die Quelle der Synchrotronstrahlung sind die auf einer Kreisbahn mit dem Radius $10.88m$ beschleunigten Elektronen. Durch Vakuumrohre und durch eine Blende von $1cm$ Höhe und $1mm$ Breite begrenzt, gelangt die in der Ebene des ELSA–Ringes polarisierte SR in den aus zwei Teilen bestehenden SyXRF–Aufbau. Der erste Teil besteht aus Komponenten zur Strahlanalyse und -formung. In der hinteren Hälfte, die sich in einer aus Strahlenschutzgründen mit Blei ausgekleideten Kammer befindet, wird die in der Probe angeregte Röntgenfluoreszenz (RF) gemessen.

[1]synchrotron radiation

## 3.1 Beschreibung des Aufbaus

Die SR tritt durch ein $200\mu m$ dickes Aluminiumfenster aus dem Vakuum in den in Luft befindlichen ersten Teil des Aufbaus (s. Abbildung 3.2).

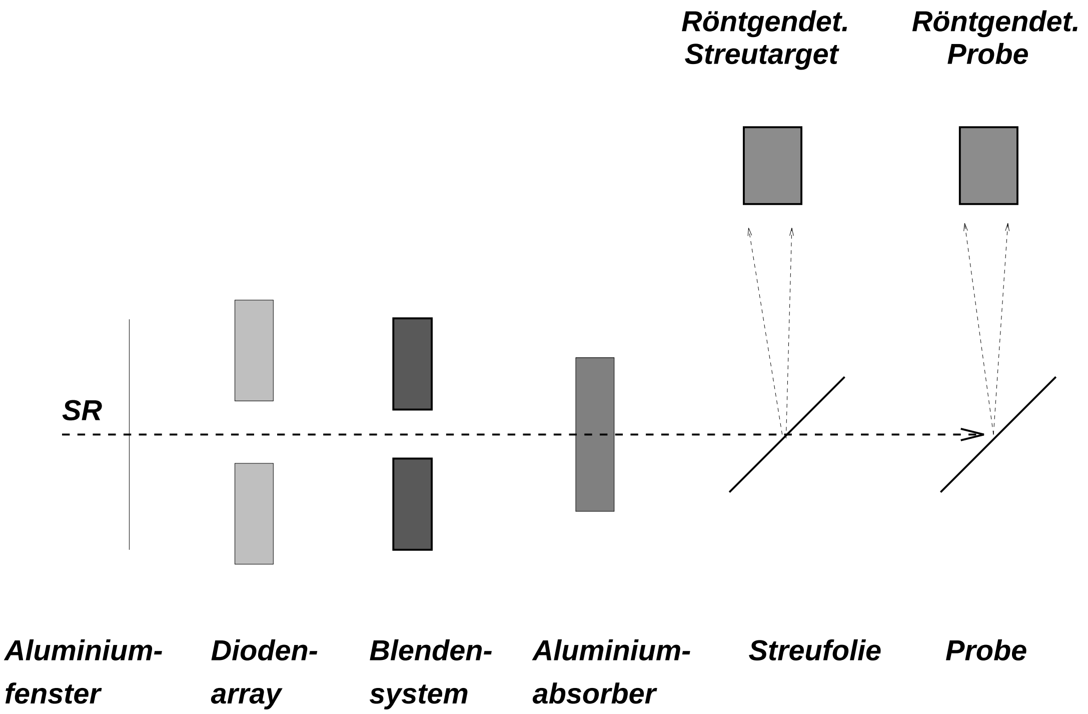


Abbildung 3.2: Blockbild des SyXRF–Meßaufbaus [HEIM95]

Das anschliessende Diodenarray [HEIM95] (s. Abbildung 3.2) dient der Bestimmung der vertikalen Elektronenstrahlbreite im ELSA–Ring. Mit sechs PIN–Photodioden des vertikal auf das Intensitätsmaximum zentrierbaren Arrays wird die vertikale Intensität der SR gemessen. Während einer Messung werden mehrere Einzelwerte für jede Diode aufgenommen, aus denen dann arithmetisch für jede Diode eine mittlere Intensität bestimmt wird. Mit den inneren vier Stützpunkten wird eine Gaußverteilung gefittet und mit der natürlichen vertikalen Strahlungsdivergenz entfaltet. So erhält man die vertikale Halbwertsbreite des Elektronenstrahls.

Das Blendensystem [DIT93] dient mit der vertikalen und horizontalen Blendeneinstellungsmöglichkeit zur Optimierung der Form und der Intensität der anregenden SR für die jeweilige Messung.

Zur Aufhärtung der anregenden SR, um dadurch z.B. zu hohe Gesamtfluoreszenzintensitäten und damit Totzeiteffekte im Detektorsystem[2] durch starke RF im niederenergetischen Bereich zu verhindern, werden Aluminiumabsorber unterschiedlicher Dicke[3] in den Aufbau gebracht. Die anregende SR verliert durch die Absorption im Aluminium insgesamt zwar an Intensität, die mittlere anregende Energie steigt jedoch.

[2] Während der Verarbeitung eines Signals ist das System für die Aufnahme weiterer Impulse gesperrt, so daß Ereignisse im Detektor in dieser Zeit nicht registriert werden und somit verloren gehen.

[3] $0mm$, $0.5mm$, $1mm$ und $2mm$

Zur Messung der Intensität der einfallenden SR wird diese an einer unter 45° stehenden $123\mu m$ dicken Kaptonfolie[4] gestreut und die hier entstehende Streustrahlung an einem vertikal zur Polarisationsebene, dem Maximum der Streuung, stehenden energiedispersiven Detektor[5] nachgewiesen.

Um mit möglichst geringem Streuuntergrund die aus der Probe stammende RF zu messen, ist ein energiedispersiver Detektor[6] in der Polarisationsebene der SR im rechten Winkel zur Einfallsrichtung, dem Minimum der Streuung, positioniert.

## 3.2 Anregende spektrale Verteilung

Um mit der Fundamentalparametermethode arbeiten zu können, ist es wichtig, Form und Intensität der anregenden spektralen Verteilung genau zu kennen. Diese Parameter werden im ersten Teil des SyXRF–Meßaufbaus ermittelt.

### 3.2.1 Form der spektralen Verteilung

Mittels der Elektronenenergie[7] und der Krümmung[8] des Elektronenstrahls durch die Ablenkung im Dipolmagneten, läßt sich die Intensität $I_{Ph}$ der abgestrahlten Photonen nach der Schwinger–Gleichung[KUN78, WES83] berechnen.

$$\underbrace{I_{Ph}(E_e, R, E_{Ph}, \psi)}_{I_{\parallel}+I_{\perp}} \sim \frac{\gamma^2}{\left(\frac{E_c}{E_{Ph}}\right)^2}\left[1+(\gamma\psi)^2\right]^2 \left(\underbrace{K_{2/3}^2(\xi)}_{\parallel} + \underbrace{\frac{(\gamma\psi)^2}{1+(\gamma\psi)^2}K_{1/3}^2(\xi)}_{\perp}\right) \tag{3.1}$$

$K_{1/3}, K_{2/3}$ modifizierte Besselfunktionen 2. Art

$E_{Ph}$ Energie der emittierten Photonen

$\psi$ vertikaler Emissionswinkel der Photonen

$$\gamma = \frac{E_e}{m_e c^2}$$

$$\xi = \frac{\left[1+(\gamma\psi)^2\right]^{\frac{3}{2}}}{2\frac{E_c}{E_{Ph}}}$$

$$E_c = \frac{3hc\gamma^3}{4\pi R}$$ charakteristische Energie der SR

[4] Polymer aus 3% Wasserstoff, 69% Kohlenstoff, 7% Stickstoff und 21% Sauerstoff

[5] KeVeX 10 und KeVeX 30, Burlingame, USA; Si(Li)–Detektor mit $10mm^2$ bzw. $30mm^2$ Kristalloberfläche

[6] Oxford Analytical/Link Systems Ltd., Abingdon, England; Si(Li)–Detektor mit $10mm^2$ Kristalloberfläche und einer Auflösung von $133eV$ bei $5.9keV$

[7] hier: $E_e = 2.3GeV$

[8] hier: $R = 10.88m$

Um die anregende spektrale Verteilung hinter einer Blende zu berechnen, wird die Schwinger–Gleichung über den vertikalen und horizontalen Emissionswinkel und eine effektive Elektronenverteilung integriert[SPE90, PAN91].

### 3.2.2 Bestimmung der Intensität der anregenden SR mittels Streutarget

Bei bekannter Zusammensetzung des Streutargets und gegebener spektraler Verteilung läßt sich nach der Fundamentalparametermethode ein Streuspektrum berechnen [STR93]. Unter der Berücksichtigung der Polarisation der SR wird unter Verwendung der tabellierten Formfaktoren [HUB75] der kohärent gestreute Anteil (Rayleigh–Streuung) mittels des Thomson–Streuquerschnittes berechnet

$$\begin{aligned} I_{coh}(E_{coh}) &= I_{pol}(E_0)\, N\, \epsilon(E_{coh})\, F^2(q,Z) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{TH} \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{TH} &= r_0^2\,(\cos^2\theta\cos^2\phi + \sin^2\phi) \\ E_{coh} &= E_0 \end{aligned} \tag{3.2}$$

und der inkohärente Anteil (Compton–Streuung) unter Verwendung der Streufaktoren [HUB79] nach der Klein–Nishina–Formel [EVA55].

$$\begin{aligned} I_{inc}(E_{inc}) &= I_{pol}(E_0)\, N\, \epsilon(E_{inc})\, S(q,Z) \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{KN} &= \frac{r_0^2}{2}\left(\frac{E_{inc}}{E_0}\right)^2 \left(\frac{E_0}{E_{inc}} + \frac{E_{inc}}{E_0} - 2\sin^2\theta\cos^2\phi\right) \\ E_{inc} &= \frac{1}{1+\frac{E_0}{m_e c^2}(1-\cos\theta)} E_0 \end{aligned} \tag{3.3}$$

- $I_{coh}(E_{coh})$, $I_{inc}(E_{inc})$: Intensität der kohärent bzw. inkohärent gestreuten Komponente der SR mit der Energie $E_{coh}$ bzw. $E_{inc}$
- $F(q,Z)$, $S(q,Z)$: Formfaktor bzw. Streufaktor für den Impulsübertrag $q$ bei der Streuung an dem Atom der Ordnungszahl $Z$
- $I_{pol}(E_0)$: vollständig polarisierte einfallende Intensität bei der Energie $E_0$
- $r_0$: klassischer Elektronenradius
- $\theta$,$\phi$: Streuwinkel
- $N$: Anzahl der Streuatome
- $\epsilon(E)$: Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für Photonen der Energie $E$

Das Verhältnis aus theoretisch berechnetem Streuspektrum und dem experimentell gemessenen gibt die tatsächliche, absolute Intensität der spektralen Verteilung an.

### 3.2.3 Absorber im Strahl

Beim Weg vom ELSA–Ring zum Meßaufbau passiert die SR verschiedene Absorber[9]. Die Berechnung der spektralen Verteilung nach Durchlaufen dieser Absorberstrecken erfolgt nach dem Lambert–Beer'schen Absorptionsgesetz.

$$I(E) = I_{Ph}(E) * e^{-\sum_{El} \mu_{El}(E)\tau_{El}} \tag{3.4}$$

$$\tau_{El} = \rho_{El} d_{El} \qquad \text{Flächenbelegung eines reinen Materials}$$

$$\tau = \sum_{El} W_{El}\tau_{El} \qquad \text{Flächenbelegung von Gemischen oder Verbindungen}$$

- $I_{Ph}(E)$: einfallende Intensität
- $\mu_{El}(E)$: Absorptionsquerschnitt
- $\rho_{El}$: Dichte des Absorbers
- $d_{El}$: mechanische Dicke des Absorbers
- $W_{El}$: Gewichtsfaktor für Element *El*

## 3.3 Die Röntgenfluoreszenz

Die Bestimmung der von der Probe ausgehenden Röntgenfluoreszenz und die daraus folgende Berechnung der elementaren Flächenbelegungen oder der Elementgehalte erfolgt nach der Fundamentalparametermethode [PAN91]. Dabei muß eine homogene Elementverteilung in der gesamten Probe, eine bekannte Geometrie (glatte Oberfläche) und die Kenntnis sämtlicher Wirkungsquerschnitte[10] vorausgesetzt werden. Die zu erwartende Fluoreszenzintensität einer Probe bei Anregung durch monochromatische Röntgenstrahlung wird nach der Sparks–Formel (s. Gleichung 3.5) [SPA76] unter Verwendung der tabellierten totalen Absorptionsquerschnitte $\mu_i^{abs}$ [STO70, VEI73] und Röntgenproduktionsquerschnitte[11] $\sigma_{ij}^{prod}$ [SCO73, SCO74, KRA78] berechnet und über alle Energien des anregenden Spektrums der SR integriert, um mit polychromatischer Anregung analysieren zu können. Dabei wird unabhängig vom Polarisationsgrad die gesamte auf die Probe fallende Intensität berücksichtigt[12]. Ebenso werden sekundäre Effekte wie Enhancement (Anregung von Röntgenstrahlung durch im Target erzeugte Strahlung), K–L Lochtransfer (auf K–Schalenanregung folgende L–Schalenanregung), Coster–Kronig–Übergänge (strahlungslose Übergänge zwischen Unterschalen bei L,M,$\cdots$ –Schalen) und Absorption von RF in der Probe und der Luft zwischen Target und Detektor berücksichtigt [SXN90].

[9] Vakuumfenster aus Beryllium(100$\mu m$), Aluminium(200$\mu m$) und Kapton(insg. 50$\mu m$)

[10] totaler Absorptionsquerschnitt der Probenmatrix, Röntgenproduktionsquerschnitte aller in Probenmatrix vorhandenen Elemente

[11] zusammengesetzt aus Ionisationsquerschnitten, Fluoreszenzwahrscheinlichkeiten, Linienverzweigungsverhältnissen und Coster–Kronig–Wahrscheinlichkeiten

[12] RF ist unabhängig vom Polarisationsgrad der SR

$$I_{ij}(E_{ij}) = I_0(E)\,\frac{\epsilon(E_{ij})}{4\pi R^2}\,\sigma_{ij}^{prod}(E)\,C_i * F_{tot} \tag{3.5}$$

$$F_{tot} = \frac{1 - e^{-\left(\mu^{abs}(E) + \mu^{abs}(E_{ij})\frac{\sin\psi}{\sin\phi}\right)\frac{\rho d}{\sin\psi}}}{\mu^{abs}(E) + \mu^{abs}(E_{ij})\frac{\sin\psi}{\sin\phi}}$$

$$\lim_{d\to\infty} F_{tot} = \frac{1}{\mu^{abs}(E) + \mu^{abs}(E_{ij})\frac{\sin\psi}{\sin\phi}} \quad \text{Grenzwert für dicke Proben}$$

- $I_{ij}(E_{ij})$: Intensität der RF der Linie $j$ des Elementes $i$ einer Probe mit der Energie $E_{ij}$ in *Zählrate/s (zps)* pro Detektorfläche
- $I_0(E)$: Intensität der anregenden SR der Energie $E$ in *zps*
- $\epsilon(E_{ij})$: Nachweiswahrscheinlichkeit für ein Photon der Energie $E_{ij}$ im Detektor
- $R$: Abstand zwischen Probe und Detektor
- $\sigma_{ij}^{prod}(E)$: Röntgenproduktionsquerschnitt der Linie $j$ des Elementes $i$ in der Probe bei Anregung durch SR der Energie $E$
- $\mu^{abs}(E)$, $\mu^{abs}(E_{ij})$: gesamter Massenabsorptionsquerschnitt der Matrix der Probenelemente in $cm^2/g$ für anregende SR der Energie $E$ bzw. für RF der Linie $j$ des Elements $i$ der Energie $E_{ij}$
- $C_i$: Konzentration des Elementes $i$ in der Probe in Gewichtsprozent
- $F_{tot}$: unter Berücksichtigung von Absorption und Geometrie analysierbare Flächenbelegung
- $\psi$: Winkel zwischen Targetoberfläche und einfallender SR
- $\phi$: Austrittswinkel der RF aus der Targetoberfläche bezüglich des Detektors
- $\rho d$: Flächenbelegung der Probe, Produkt aus Dichte $\rho$ und Dicke $d$

Für dicke Proben strebt $F_{tot}$ gegen einen festen Grenzwert, bei dem die beobachtbare Fluoreszenz aufgrund von Absorption und Streuung im Target nicht mehr größer wird. Die so festgelegte Oberflächensensitivität der SyXRF zeigt sich in maximal analysierbaren Schichtdicken.

## 3.4 Maximale Analysiertiefen von Metallen und Metallegierungen

Da die SyXRF eine oberflächensensitive Analyse ist und gerade bei Metallegierungen (in besonderem Maße z.B. Legierungen aus Kupfer und Silber) aufgrund unterschiedlichen Lösungsverhaltens beim Erstarren der Schmelze keine homogene Elementverteilung vom Rand bis in die Mitte der Legierung vorausgesetzt werden kann, muß theoretisch abgeschätzt werden, wie dick die maximal zu analysierenden Schichten sein können.

### 3.4.1 Beispiel 1: Eine Ag/Cu–Legierung

Hier wird die binäre Legierung Silber/Kupfer gerade deswegen näher untersucht, weil diese Kombination die größte technische Bedeutung hat und fast sämtliches Münz- und Juweliersilber aus dieser Legierung besteht.

In flüssigem Zustand sind beide Elemente untereinander vollkommen, im festen Zustand nur eingeschränkt löslich. Bei der eutektischen Temperatur[13] von $779^{\circ}C$ lösen sich noch 8.8 Massen-% Kupfer in Silber und umgekehrt 8.0 Massen-% Silber in Kupfer. Sinkt die Temperatur auf $200^{\circ}C$, beträgt die Lösbarkeit nur noch 0.2 Massen-% Cu in Ag bzw. $< 0.05$ Massen-% Ag in Cu. Abhängig von der Art der thermischen (langsames oder mäßiges[14] Abkühlen, schnelles Abschrecken) oder mechanischen (Verformung) Behandlung, verändern sich die Anteile von homogenen Mischphasen und kondensierenden Kupferpartikeln [ULM76, GME70]. Diese Ausscheidungen mit Korngrößen von $\varnothing > 2.5\mu m$, lagern sich bevorzugt an der Oberfläche ab. Aufgrund von Korrosion, Reinigung, Abrieb durch Benutzung usw. kommt es zu einer Verarmung von Kupfer und dadurch zu einer Anreicherung von Silber an der Oberfläche der Legierung. Das Maß der Oberflächenverarmung hängt von der Konzentration des jeweiligen Elementes und seiner Lösbarkeit in festem Silber ab. Liegen Konzentrationen von $< 0.5\%$ vor, wird keine Verarmung festgestellt [CART64].

Um diesen Effekt der Oberflächenverarmung von Kupfer nun qualitativ und quantitativ untersuchen zu können, ist es notwendig zu wissen, aus welchen maximalen Schichtdicken bei einer angenommenen homogenen Verteilung noch Kupfer nachweisbar ist.

Dazu werden einige Modellrechnungen für einen typischen Aufbau mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Elektronenenergie: $2.3 GeV$
- Elektronenstrom $*$ Meßdauer: $2050 mA*s$
- Elektronenstrahlbreite: $1.9 mm$
- Absorber bis Target: $100\mu m$ Be + Al + $122 cm$ Luft + $223\mu m$ Kapton
- Blendengröße: $100\mu m$ x $100\mu m$
- Abstand Target–Detektor: $9.85 cm$

Es wird eine Ag(50%)/Cu(50%)–Legierung gewählt, da diese Legierung der Nominalzusammensetzung des **3 Reichsmarkstückes** entspricht und sich bei der Auswertung zeigen wird, daß diese Zusammensetzung nicht verifiziert werden kann. Auf weitere Gründe hiefür wird bei der Diskussion der Ergebnisse eingegangen werden.

Um die Analysiertiefen zu bestimmen, wird die totale Flächenbelegung berechnet, bei der 99% der erwarteten maximalen Intensität erreicht ist. Dieses Kriterium

[13] Temperatur, bei der Auskristallisation von Komponenten einer Legierung aus geschmolzenem Zustand beginnt, die bei höheren Temperaturen noch vollkommen untereinander löslich sind

[14] industrielles Gießen

wird gewählt, da etwa 1% Fehler bei der Peakflächenbestimmung vorliegt (statistischer Fehler und Unsicherheit bei der Berücksichtigung des Untergrundes). Es ergeben sich dabei folgende Dicken, die den Analysiertiefen einer reinen Kupfer- und reinen Silbermatrix gegenübergestellt werden.

Tabelle 3.1: Analysiertiefen in Strahlrichtung für Cu und Ag in einer Legierung bestehend aus 50% Ag und 50% Cu mit $0.7mm$ Al–Absorber

| | Cu in Leg. | Ag in Leg. | reines Cu | reines Ag |
|---|---|---|---|---|
| in $\mu m$ | 17.3 | 70.4 | 31.4 | 55.7 |
| in $mg/cm^2$ | 16.8 | 68.4 | 28.1 | 58.5 |

In Abbildung 3.3 kann man sehr deutlich beobachten, wie mit steigender Targetdicke die Fluoreszenzintensität zunächst zunimmt, bis sie ab einer festen Grenzdicke (die Analysiertiefe) einen konstanten Wert erreicht. Der Grund dafür ist, daß bei dünnen Targets die Absorptionseffekte vernachlässigt werden können, während sie bei zunehmender Probendicke immer stärker ins Gewicht fallen, bis RF–Strahlung aus tieferen Schichten vollständig absorbiert wird.

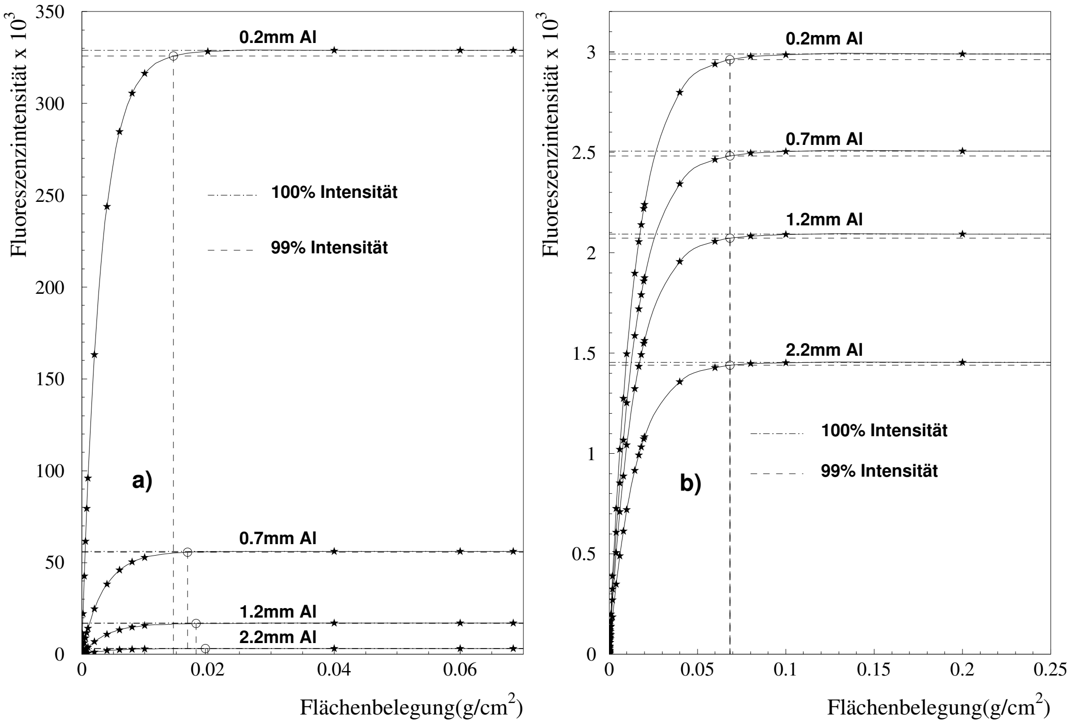


Abbildung 3.3: Maximale Analysiertiefen von Cu (Abb. **a)**) und Ag (Abb. **b)**) in einer Ag(50%)/Cu(50%)–Legierung in Abhängigkeit von der Dicke der Aluminiumabsorber; jeweils in Strahlrichtung

Um nun größere Analysiertiefen zu erreichen, muß die Energie der anregenden SR erhöht werden, da dann auch tiefere Schichten zur RF angeregt werden. Dies erreicht man auf zweierlei Wegen. Die erste Möglichkeit ist die Erhöhung der Elektronenenergie, die zweite die Aufhärtung der anregenden SR durch Aluminiumabsorber.

Es zeigt sich, daß bei Aufhärtung der anregenden SR durch einen Aluminiumabsorber von $2mm$ die Analysiertiefe für Cu in der Ag(50%)/Cu(50%) Legierung für alle betrachteten Elektronenenergien um etwa 30% gegenüber $0.2mm$ Aluminium zu steigern ist. Mit der Abnahme der Gesamtfluoreszenzintensität steigt jedoch ihr statistischer Fehler, im vorliegenden Fall von 0.2% auf 1.8%. Dagegen wird die maximal analysierbare Schichtdicke bei Steigerung der Elektronenenergie von $2.3GeV$ auf $3.0GeV$ bei jeder betrachteten Aluminiumdicke nur um etwa 10% größer, der statistische Fehler jedoch liegt bei $2.3GeV$ zwischen 0.07–0.4% und bei $3.0GeV$ sogar nur noch zwischen 0.04–0.2%. Entscheidend für die Größe des statistischen Fehlers ist allerdings auch die Meßdauer, da die Peakflächen der gemessenen RF–Linien linear mit der Meßdauer steigen und damit ihr statistische Fehler kleiner wird. Eine Verdopplung der Meßzeit beispielsweise bedeutet eine Abnahme des relativen statistischen Fehlers um 29%. Um eine möglichst hohe Anzahl von Messungen zu erhalten, sollte die Meßzeit jedoch nicht zu lang sein. Hier wurden $300s$ gewählt. Das Ergebnis dieser Überlegung zeigt Abbildung 3.4(mit obigen Parametern). Insgesamt ist jedoch zu bedenken, daß die Analysiertiefen in erster Linie durch die Absorption der RF–Strahlung im Target beschränkt werden.

Betrachtet man die Analysiertiefen für Silber, erkennt man, daß diese für die jeweilige Elektronenenergie bei Erhöhung der Dicke der Aluminiumabsorber von $0.2mm$ auf $2.2mm$ nur um 2–3% größer werden, während bei einer Erhöhung der Elektronenenergie von $2.3GeV$ auf $3.0GeV$ eine Steigerung um 13–17% möglich ist.

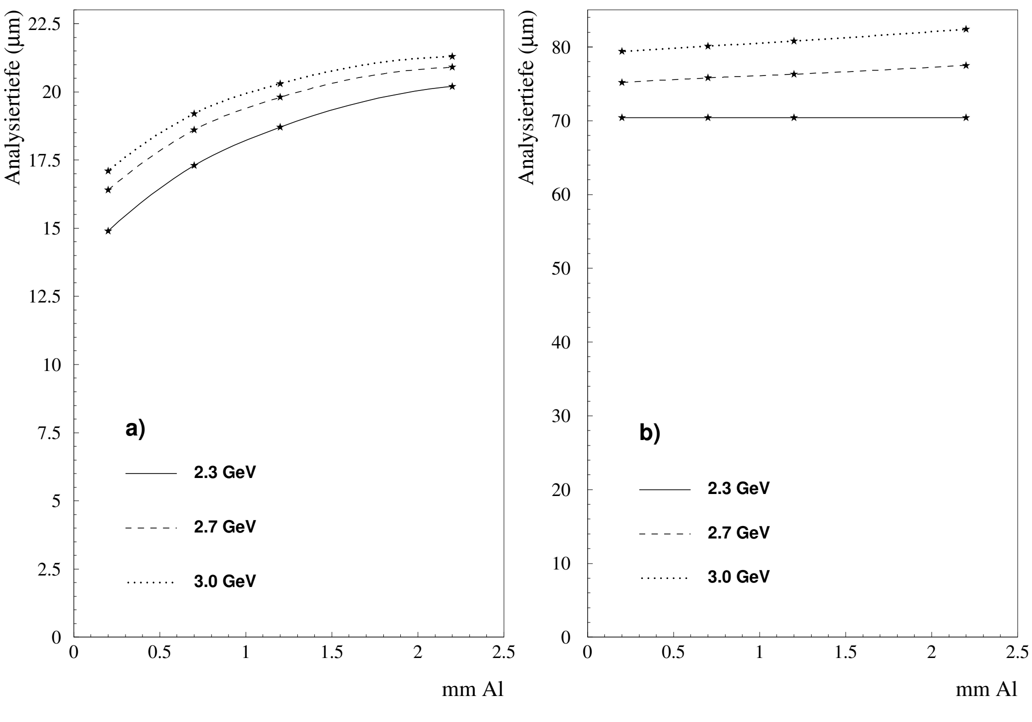


Abbildung 3.4: Vergrößerung der Analysiertiefen von Cu (Abb. **a)**) und Ag (Abb. **b)**) in einer Ag(50%)/Cu(50%)–Legierung durch Erhöhung der Energie der anregenden SR; jeweils in Strahlrichtung

Ein weiterer Vorteil der höheren Elektronenenergie ist die Verbreiterung des Spektrums der SR zu höheren Energien, wodurch hochenergetische RF–Linien, wie z.B. Ag$\overline{K}_\alpha = 22.1keV$ oder Sb$\overline{K}_\alpha = 25.19keV$ stärker angeregt werden.

### 3.4.2 Beispiel 2: Eine Au/Cu–Legierung

Entsprechend der Nominalzusammensetzung für das **20 Goldmarkstück** von 90% Gold und 10% Silber ergeben sich mit obigen Parametern für diese Legierung folgende Analysiertiefen:

Tabelle 3.2: Analysiertiefen in Strahlrichtung für Au und Cu in einer Legierung bestehend aus 90% Gold und 10% Kupfer im Vergleich zu reinem Gold bzw. reinem Kupfer

| | Au in Leg. | Cu in Leg. | reines Au | reines Cu |
|---|---|---|---|---|
| in $\mu m$ | 6.9 | 5.8 | 6.7 | 31.4 |
| in $mg/cm^2$ | 12.7 | 10.7 | 13.0 | 28.1 |

Hier sieht man deutlich, daß Röntgenstrahlung von Gold sehr viel stärker abgeschwächt wird als von Silber. Die Photoionisation stellt dabei den Hauptanteil an der Gesamtabschwächung dar. Betrachtet man die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte[STO70] von Gold für den Energiebereich der Cu–$K$[15]– und Au–$L$[16]–Strahlung, im Vergleich zu denen von Kupfer und Silber, sieht man diesen Einfluß sehr deutlich. Für Elemente mit $Z > 56$ wird die $L$–Strahlung untersucht, da wegen der stark abfallenden Intensität der SR für eine Elektronenenergie von $2.3 GeV$ die $K$–RF–Linien mit Energien $> 35 keV$ nur noch sehr schwach angeregt werden und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors schnell abnimmt (s. Abbildung 4.1).

Tabelle 3.3: Photoionisationsquerschnitte von Cu, Ag und Au im Bereich von $E_\gamma = 2keV$ bis $E_\gamma = 30keV$ in der Einheit $10^5 \frac{barn}{Atom}$; die Energien der Absorptionskanten wurden weggelassen

| $E_\gamma\,[keV]$ | Cu | Ag | Au |
|---|---|---|---|
| 2 | 2.2300 | 2.4800 | 3.6300 |
| 3 | 0.7880 | 0.9030 | 6.6300 |
| 4 | 0.3610 | 2.3100 | 3.6700 |
| 5 | 0.1950 | 1.3200 | 2.1200 |
| 6 | 0.1170 | 0.8130 | 1.3500 |
| 8 | 0.0527 | 0.3770 | 0.6430 |
| 10 | 0.2260 | 0.2060 | 0.3610 |
| 15 | 0.0770 | 0.0674 | 0.5240 |
| 20 | 0.0348 | 0.0302 | 0.2480 |
| 30 | 0.0109 | 0.0642 | 0.0842 |

[15] $\overline{K}_\alpha = 8.04keV$, $\overline{K}_\beta = 8.91keV$
[16] $L_{\alpha^1} = 9.71keV$, $L_{\beta^1} = 11.44keV$

# Kapitel 4

# Messungen und Auswertung der Spektren

Aufgrund der Nachweiswahrscheinlichkeit des verwendeten Link–Detektors können nur Elemente mit einem $Z \geq 11$ nachgewiesen werden. Die Röntgenlinien aller Elemente mit $Z < 11$ liegen unterhalb von $1keV$ und haben damit nur ein geringes Durchdringungsvermögen der Totschicht. Die von diesen Linien erzeugten Signale sind so klein, daß sie im Detektorrauschen untergehen. Die maximale Nachweiswahrscheinlichkeit liegt im Bereich von 5–25$keV$ und wird über die Röntgen- und $\gamma$–Linien der radioaktiven Eichpräparate $^{54}$Mn, $^{57}$Co und $^{241}$Am bestimmt[HEN92, HEIM95].

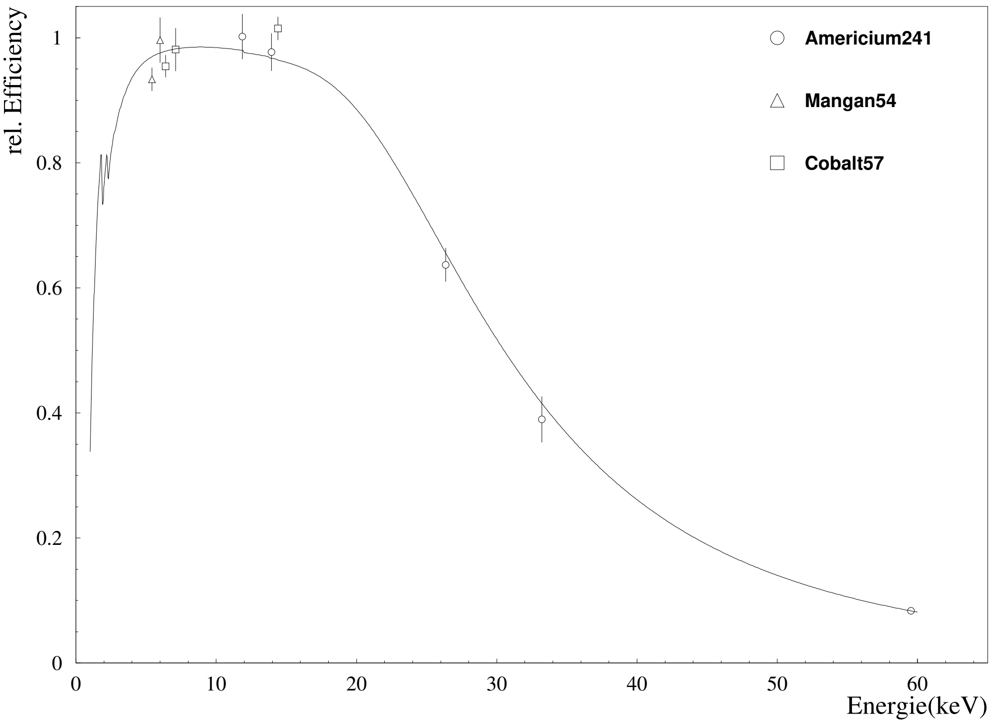


Abbildung 4.1: Relative Nachweiswahrscheinlichkeit des Link–Detektors bei einem Abstand Quelle–Detektoroberfläche von $2.65cm$

Die Flächenbelegung oder den Prozentgehalt eines Elementes in einer Probe erhält man, indem von der Peakfläche einer Röntgenlinie im Spektrum auf den Elementgehalt geschlossen wird. Dafür werden die Flächen der RF–Linien mit dem Spektrenauswerteprogramm **CSA**[KUM89] bestimmt und dann mit der Fundamentalparametermethode[SXN90] ausgewertet. Dabei wird die Konzentration der Elemente so lange variiert, bis die theoretischen Intensitäten mit den experimentellen übereinstimmen.

## 4.1 Beschreibung der Messungen

Die Messungen beginnen jeweils mit der Bestimmung des vertikalen und horizontalen Intensitätsmaximums der SR. Dies erfolgt durch vertikales bzw. horizontales Abrastern des SR–Profils mit der schrittmotorgesteuerten Spaltblende[DIT93], indem die von der durch die Spaltblende fallende SR in einem Silbertarget erzeugte $\overline{K}_\alpha$–Linie gemessen wird. Die Fluoreszenzintensität ist annähernd proportional zur einfallenden Intensität. Sowohl das Blendensystem als auch das Diodenarray werden in das Maximum der SR gefahren.

Der Auftreffpunkt der SR am Probenort wird ermittelt, indem man unter Versuchsbedingungen[1] röntgenempfindliches Photopapier bestrahlt. Auf den dabei belichteten Strahlfleck wird ein in der Ebene der SR stehender Laser so justiert, daß der Laserstrahl den Auftreffpunkt des SR–Strahls trifft. Blendengröße, Targetabstände der Detektoren und Dicke des Aluminiumabsorbers werden so gewählt, daß einerseits die gesamten Streu- bzw. Fluoreszenzintensitäten nicht zu Totzeiteffekten im Detektorsystem führen, andererseits das Target optimal angeregt wird.

Eine spezielle Reinigung der Münzen, z.B. für Silbermünzen eine elektrolytische Säuberung in einer Lösung aus Perchlorsäure wie sie G.F. Carter[CART64] vorschlägt, wurde nicht durchgeführt, da die Münzen, wie sie vom Münzhändler zur Verfügung gestellt wurden, sich optisch in einem guten Zustand befanden. Sie wurden lediglich mit einem weichen Tuch abgewischt.

Insgesamt wurden 113 Messungen an 29 Münzen durchgeführt. Diese verteilen sich wie folgt:

Tabelle 4.1: Anzahl der Messungen

| | # Münzen | # Messungen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | gesamt | „eine Seite“ | „andere Seite“ |
| **3 Reichsmark** | 6 | 16 | 7 | 9 |
| **20 Goldmark** | 6 | 32 | 14 | 18 |
| **Maria–Theresien–Taler** | 6 | 13 | 6 | 7 |
| **24 Mariengroschen** | 5 | 25 | 15 | 10 |
| **Trajanischer Denar** | 6 | 27 | 15 | 12 |

Vom 07.–09. Februar 1995 wurden an drei verschiedenen Münztypen mit jeweils vier Exemplaren erste Testmessungen bei einer Elektronenenergie von $2.3 GeV$, einer Meßzeit von $300 s$ und einem Al–Absorber von $1.2 mm$ Dicke durchgeführt. Als Intensitätsmonitor wurde hier der KeVeX10–Streudetektor eingesetzt. Das Ziel dieser

[1] Der Targethalter steht unter jeweils $45^\circ$ zur Strahlrichtung und zum Fluoreszenzdetektor

Messungen war es, für die Analysen einen geeigneten Experimentaufbau[2] zu erhalten. Bei den während dieser Zeit analysierten Münzen handelte es sich um die **20 Goldmark**, die **24 Mariengroschen** und den **trajanischen Denar**. Hierbei stellte sich heraus, daß der verwendete Versuchsaufbau bei den **20 Goldmark** nur den Nachweis der Elemente Eisen, Nickel, Kupfer und Gold zuließ. Da in modernem Gold auch Spuren von Chrom und Mangan[3] erwartet werden können[HER95] und diese Elemente durch Verwendung eines Al–Absorbers von $1.2mm$ kaum noch zur Fluoreszenz angeregt werden[HEIM95, PAN91], wurde für eine genauere Untersuchung dieser Münze $0.7mm$ Aluminium als Absorber gewählt.

Am 28. März 1995 und 07. April 1995 wurden die restlichen Münzen systematisch untersucht. Zur Normierung der Fluoreszenzspektren auf die einfallende Intensität wurde als Monitor der KeVeX30–Streudetektor verwendet. Die Meßzeit betrug auch hier jeweils $300s$, die Elektronenenergie $2.3GeV$.

## 4.2 Auswertung der Spektren

Die Auswertung der Spektren erfolgt mittels des Spektrenauswerteprogrammes CSA[KUM89]. Nach einer Energiekalibration des Spektrums werden alle in den Spektren vorhandenen Peaks identifiziert, wobei nur solche ausgewertet werden, die sich deutlich vom Untergrund abheben. Nach Abzug des als linear angenommenen Untergrundes werden die Peakflächen über die Integration aller Zählraten zwischen den Peakgrenzen ermittelt. Für die Linienflächen und ihren rein statistischen Fehler gilt:

$$\begin{aligned} N_p &= N_g - N_u \qquad (4.1) \\ \sigma_{N_p} &= \sqrt{\sigma_{N_g}^2 + \sigma_{N_u}^2} \\ &= \sqrt{N_g + N_u} \end{aligned}$$

- $N_p$: Nettozählrate im Fluoreszenzpeak
- $N_g$: Gesamtzählrate im Fluoreszenzpeak
- $N_u$: Untergrundzählrate
- $\sigma_i$: Standardabweichung der jeweiligen Zählrate

Ein weiteres Problem bei der Peakidentifikation stellen Reflexe dar. Sie entstehen in Folge der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen mit periodischer Raumgitterstruktur. Nach der Theorie von W. Bragg kann man die Röntgenbeugung als Interferenz der an den Netzebenen eines Kristalles reflektierten Röntgenstrahlen deuten. Reflexe können leicht erkannt werden, wenn die gleiche Targetstelle unter verschiedenen Winkeln analysiert wird. Dadurch verschwinden oder verschieben sich Reflexpeaks, während sich die Position echter Röntgenlinien im Spektrum nicht

[2] Aluminiumabsorber, Blendengröße, Abstand Target–Fluoreszenzdetektor
[3] In Feingold (Au–Gehalt $\geq 99.97\%$) Mn $< 5ppm$, Cr $< 3ppm$

verändert. Da hier keine Winkelmessungen erfolgt sind, wurden Reflexe über den Vergleich der Spektren einer Münze erkannt. Ein Beispiel für ein solches Spektrum ist die Analyse des gefälschten **24 Mariengroschenstückes** mit zwei Meßpunkten auf der Textseite. Die Spektren wurden am 28. März 1995 aufgenommen.

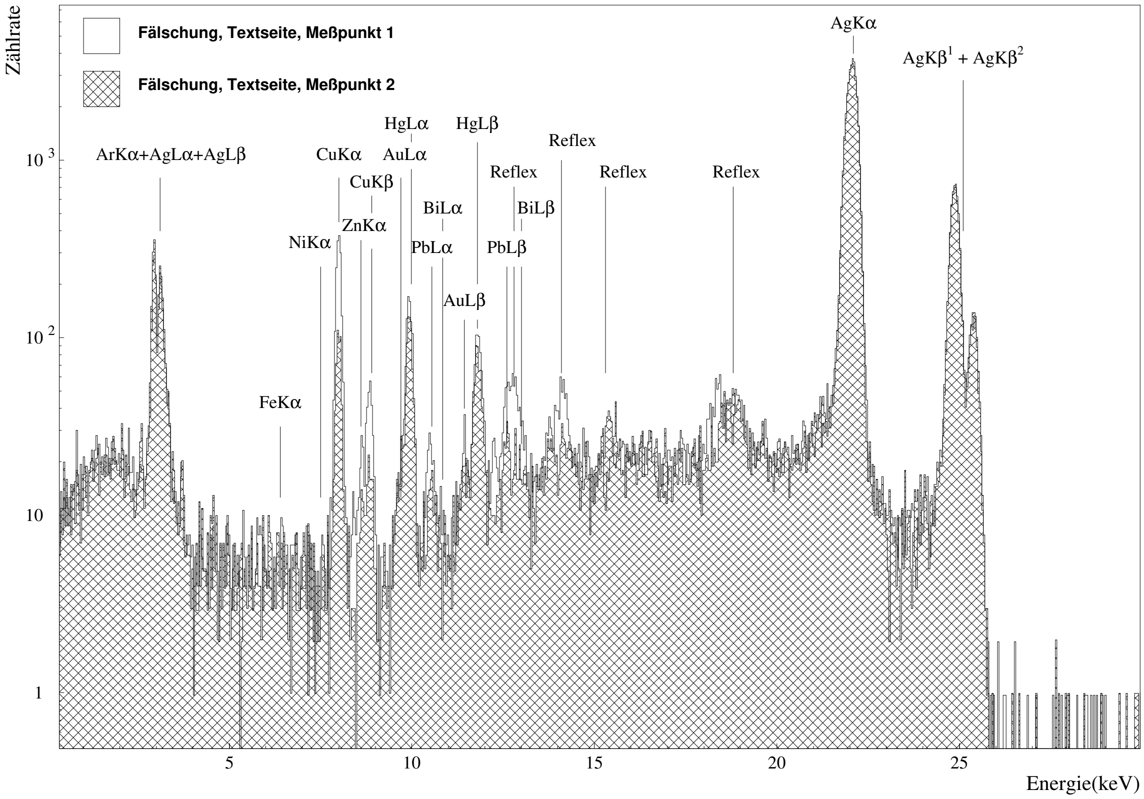


Abbildung 4.2: Analyse des gefälschten **24 Mariengroschenstückes** an zwei Meßpunkten auf der Textseite bei $2.3GeV$, $1.2mm$ Al–Absorber, $300s$ Meßzeit, einem ELSA–Strom von $39.7mA$ bzw. $36.2mA$ und einer Blende von 150 x $150\mu m^2$

Der Fall eines Spektrums bei dem zwar etliche Linien zu erkennen, aber nicht alle zu identifizieren oder auszuwerten sind, weil sie sich kaum über den Untergrund erheben, liegt bei der Analyse eines echten **20 Goldmarkstückes** vor. Die Messungen wurden ebenfalls am 28. März 1995 durchgeführt. Aus oben genanntem Grund wurde hier der $0.7mm$ Al–Absorber verwendet. Wie erwartet sind im Spektrum Röntgeninien zu erkennen, die von Cr und Mn stammen können. Ebenfalls sind Linien sichtbar, die als $\overline{K}_\alpha$–Strahlung von Ti und V erklärbar sind. Die jeweiligen Energien liegen bei:

Tabelle 4.2: $\overline{K}_\alpha$–Energien von Ti, V, Cr und Mn

| | Ti | V | Cr | Mn |
|---|---|---|---|---|
| $\overline{K}_\alpha$ | 4.51 | 4.95 | 5.41 | 5.895 |

Die Peakflächen dieser Linien ergeben zwar Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze[SAR95], jedoch ist eine eindeutige Identifikation nicht möglich, da zum einen die jeweiligen $K_\beta$–Linien nicht sichtbar sind und es sich zum anderen auch um $L$–Strahlung von Ba handeln könnte:

Tabelle 4.3: $L$–Röntgenlinien von Barium

| | $L_{\alpha^1}$ | $L_{\beta^1}$ | $L_{\gamma^1}$ | $L_l$ |
|---|---|---|---|---|
| Energie $[keV]$ | 4.47 | 4.83 | 5.53 | 3.95 |

Weiterhin muß aufgrund des großen Fehlers in der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors unterhalb von $5keV$[HEIM95] und den sehr kleinen Peakflächen mit einem Fehler in der Bestimmung der Konzentration von bis zu 100% gerechnet werden. Daher ist eine Auswertung dieser Linien nicht erfolgt. Der Argon–Peak stammt als Fluoreszenzlinie vom Argon der Luft.

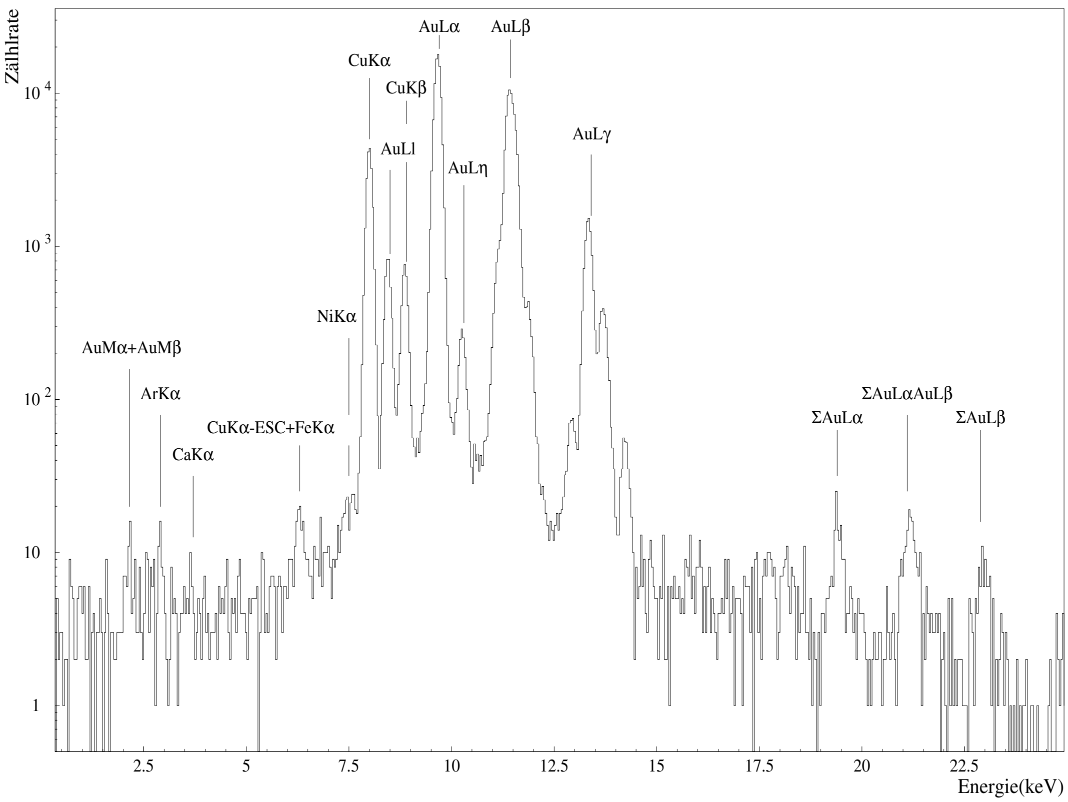


Abbildung 4.3: Analyse eines echten **20 Goldmarkstückes** auf der Adlerseite bei $2.3GeV$, $0.7mm$ Al–Absorber, $300s$ Meßzeit, einem ELSA–Strom von $36.5mA$ und einer Blende von 100 x $100\mu m^2$

Um die in verschiedenen Meßzyklen aufgenommenen Fluoreszenzspektren miteinander vergleichen zu können, werden sie absolut auf die Intensität der einfallenden SR normiert[ROS94]. Dazu wird über das Verhältnis von gemessenem zu theoretisch berechnetem Streuspektrum ein Intensitätsfaktor bestimmt, der ein Maß für den effektiven Elektronenstrom, die Meßzeit, die horizontale Blendenbreite und Abschattungseffekte ist.

# Kapitel 5

# Analyseergebnisse und ihre Interpretation

Die Analyse der Meßergebnisse ergab, daß hier eine Unterscheidung von Fälschung und Original nach der Konzentration der Haupt- bzw. Spurenelemente möglich ist. Eine anfangs vermutete Differenzierung der Münzen nach ihrer Homogenität ist jedoch nur zum Teil möglich, da sich die Schwankungen im Elementgehalt einer Münze meist nicht signifikant von denen einer anderen des selben Typs unterscheiden.

Allerdings ist es verfrüht, auf eine Allgemeingültigkeit dieses Ergebnisses zu schließen, da aufgrund der rein oberflächensensitiven Messungen die Elementkonzentrationen nicht unbedingt mit denen des Münzkernes übereinstimmen müssen. Darüberhinaus können auch andere Faktoren wie z.B.

- das *Weißsieden* oder *Beizen*[1] von Silbermünzen, um dünne Oxidschichten und Kupfer in den obersten Metallschichten zu lösen

  ➨ an Oberfläche verbleibt ziemlich reines Silber

- eine elektrolytische oder mechanische (z.B. Bestrahlung mit Aluminiumoxidpuder [CART64]) Reinigung der Münzen

  ➨ Verminderung der Oberflächenkonzentration der im Hauptmünzmetall nicht oder nur schlecht lösbaren Elemente

- ein verschieden starker Gebrauch und damit eine unterschiedliche Abnutzung der Münzen

  ➨ Oberfläche abgenutzter Münzen ist stärker an im Hauptmünzmetall nicht oder nur schlecht lösbaren Elementen verarmt als die von gut erhaltenen Münzen

- unterschiedliche Fähigkeiten eines Münzfälschers bzw. verschiedene Kenntnisse über die Nominalzusammensetzung einer Münzlegierung

  ➨ z.B. Versilberung oder Vergoldung eines Münzrohlings aus unedlem Metall

[1] Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure

zu anderen Analyseergebnissen führen. Um mit anderen Röntgenfluoreszenzanalysen vergleichen zu können, sollten daher die Münzen grundsätzlich elektrolytisch und/oder durch Bestrahlung mit feinem Aluminiumoxidpuder gereinigt werden. Dabei wird eine Oberflächenschicht von bis zu 10–15$\mu m$ abgetragen [CART78]. Die direkte Untersuchung des Münzkernes ist nicht möglich, da hierzu die Münze zerschnitten werden müßte.

## 5.1 Fehlerbetrachtungen

Im folgenden werden nun die Elementkonzentrationen der einzelnen Münzen in Gewichtsprozent angegeben. Der Fehler in der Konzentration für jeden einzelnen Meßpunkt setzt sich dabei aus der Genauigkeit der Wirkungsqueschnitte, dem Meßfehler und der Unsicherheit des Targetwinkels (Winkel zwischen Targetoberfläche und einfallender SR) zusammen. Die totalen Absorptionsquerschnitte $\mu^{abs}$ sind, abhängig vom Element und von der Energie, mit einer Genauigkeit von 3–5% bekannt [STO70, VEI73], während die Röntgenproduktionsquerschnitte (s. Kapitel 3.3) element- und energieabhängig für K–Linien mit 5% und für L–Linien mit 10% Fehler berechnet werden können[SCO73, KRA78]. Der Fehler im Targetwinkel ergibt sich aus Unebenheiten auf der Münzoberfläche und wurde mit $\pm 10^\circ$ abgeschätzt. Die gemessenen Konzentrationen ändern sich in Abhängigkeit des Targetwinkels. Bei kleinem Targetwinkel, also steiler Einstrahlung auf die Probe, werden tiefere Schichten unter der Oberfläche angeregt, wodurch die von der RF im Target zurückgelegte Wegstrecke länger wird. Dies bedeutet, daß aufgrund von Absorption im Target ein geringerer Anteil an niederenergetischer RF die Probe verläßt und so erniedrigte Konzentrationswerte ermittelt werden. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurden durch rechnerische Variation des Targetwinkels die Schwankungen in der Elementkonzentration bestimmt. Die Abbildung 5.1 zeigt den Fehler aus den Unsicherheiten des Targetwinkels im Vergleich zu typischen Meßfehlern.

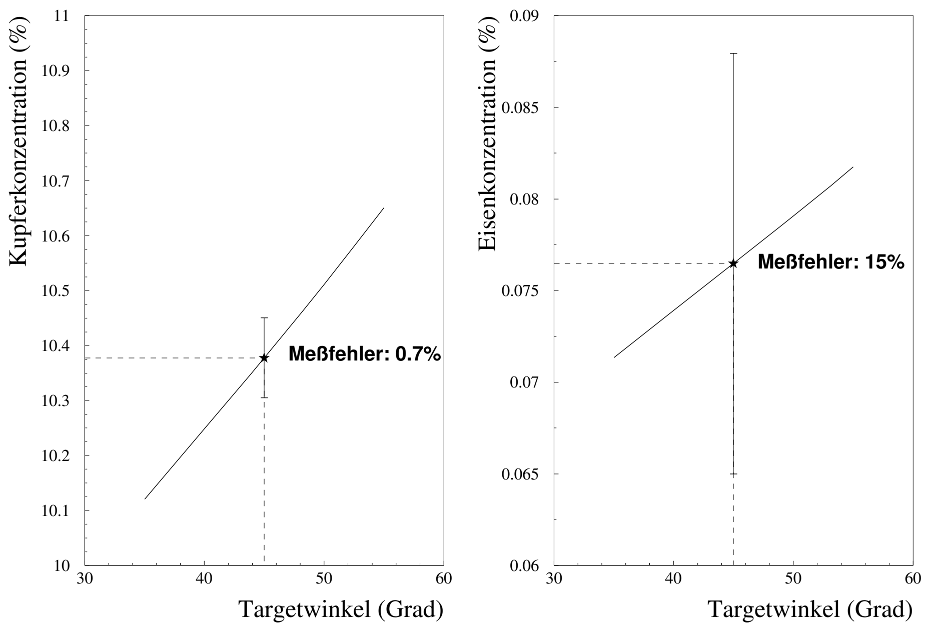


Abbildung 5.1: Meßfehler und Einfluß des Targetwinkels auf die Cu– und Fe–Konzentration für einen Meßpunkt einer echten Goldmarkmünze; Elementzusammensetzung bei 45°: Fe 760$ppm$, Ni 720$ppm$, Cu 10.38%, Au 89.47%

Im Folgenden werden für die Einzelmeßwerte nur die Unsicherheiten im Targetwinkel berücksichtigt. Die anderen Fehler gehen multiplikativ (Röntgenabsorptionsquerschnitte näherungsweise nur für dicke Targets) in den Gesamtfehler ein.

## 5.2 20 Goldmark

Die Nominalzusammensetzung der **20 Goldmark** konnte mit einer Abweichung zwischen 0.02% (Münze 5) und 1.6% (Münze 3) für Gold bzw. zwischen 1.8% (Münze 5) und 12.7% (Münze 3) für Kupfer verifiziert werden. Dies liegt innerhalb des Fehlers von [SXN90]. Darüberhinaus konnte noch Eisen und Nickel nachgewiesen werden.

Tabelle 5.1: Elementkonzentrationen der **20 Goldmark** in Prozent mit Angabe der Streuung des Mittelwertes und der Anzahl der Meßwerte pro Münze

| | Fälschung (9) | Originale (23) | Münze 1 (5) | Münze 2 (5) |
|---|---|---|---|---|
| Fe($\pm\sigma$) | 0.117(0.064) | 0.082(0.052) | 0.087(0.029) | 0.074(0.063) |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.082(0.018) | 0.062(0.019) | 0.075(0.025) | 0.063(0.007) |
| Cu($\pm\sigma$) | 13.5(1.1) | 10.34(0.81) | 10.48(0.33) | 10.92(0.26) |
| Au($\pm\sigma$) | 86.4(1.1) | 89.51(0.83) | 89.36(0.35) | 88.95(0.28) |

| | Münze 3 (4) | Münze 4 (4) | Münze 5 (5) |
|---|---|---|---|
| Fe($\pm\sigma$) | 0.085(0.049) | 0.051(0.057) | 0.107(0.061) |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.061(0.004) | 0.058(0.016) | 0.054(0.027) |
| Cu($\pm\sigma$) | 11.27(0.45) | 9.19(0.20) | 9.82(0.55) |
| Au($\pm\sigma$) | 88.59(0.48) | 90.70(0.16) | 90.02(0.58) |

In Abbildung 5.2 sind die Meßwerte aller untersuchten Punkte dargestellt. Aufgetragen sind die jeweiligen Elementkonzentrationen in Prozent gegen die von Gold bzw. Kupfer unter Angabe des jeweiligen aus der Targetwinkelunsicherheit resultierenden Fehlers. Man kann deutlich erkennen, daß sich Original und Fälschung nur durch die Hauptlegierungsbestandteile Gold und Kupfer unterscheiden lassen, während die Eisen- und Nickelkonzentration der gefälschten und echten Münzen innerhalb ihrer Fehler gleich ist. Bei der Fälschung liegen sowohl alle Gold- als auch alle Silbermeßwerte außerhalb der $1\sigma$–Breite des jeweiligen Elementgehaltes der Originale. Dies zeigt sehr deutlich die Abbildung 5.3, in der die Abstände der jeweiligen Meßwerte zum dazugehörigen Mittelwert der echten Münzen dargestellt sind. Wie erwartet ist der Edelmetallgehalt der Fälschung kleiner als der der Originale und zwar um 3.6%.

Aufgrund der großen Streuung in der Fe–Konzentration sowohl bei den Originalen als auch in der Fälschung kann angenommen werden, daß Eisen eine Verunreinigung in der Legierung ist. Da die Streuung von Nickel geringer ist, kann vermutet werden, daß es gezielt zugesetzt wurde, möglicherweise zur Modifikation der Eigenschaften und Farbe der Legierung [ULM76].

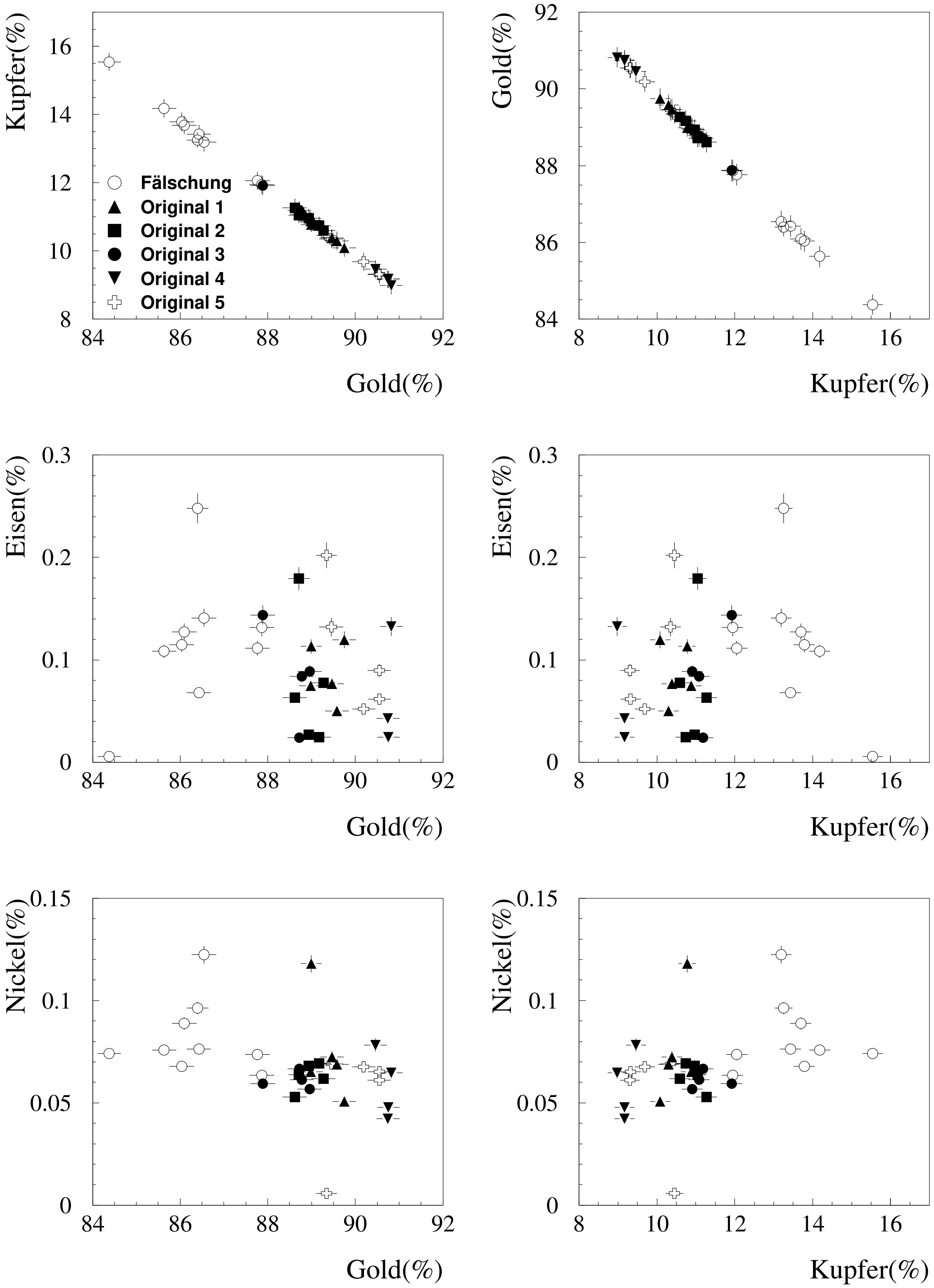


Abbildung 5.2: Fe-, Ni-, Cu- und Au-Konzentrationen in Prozent der **20 Goldmark**, aufgetragen gegen die Au– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

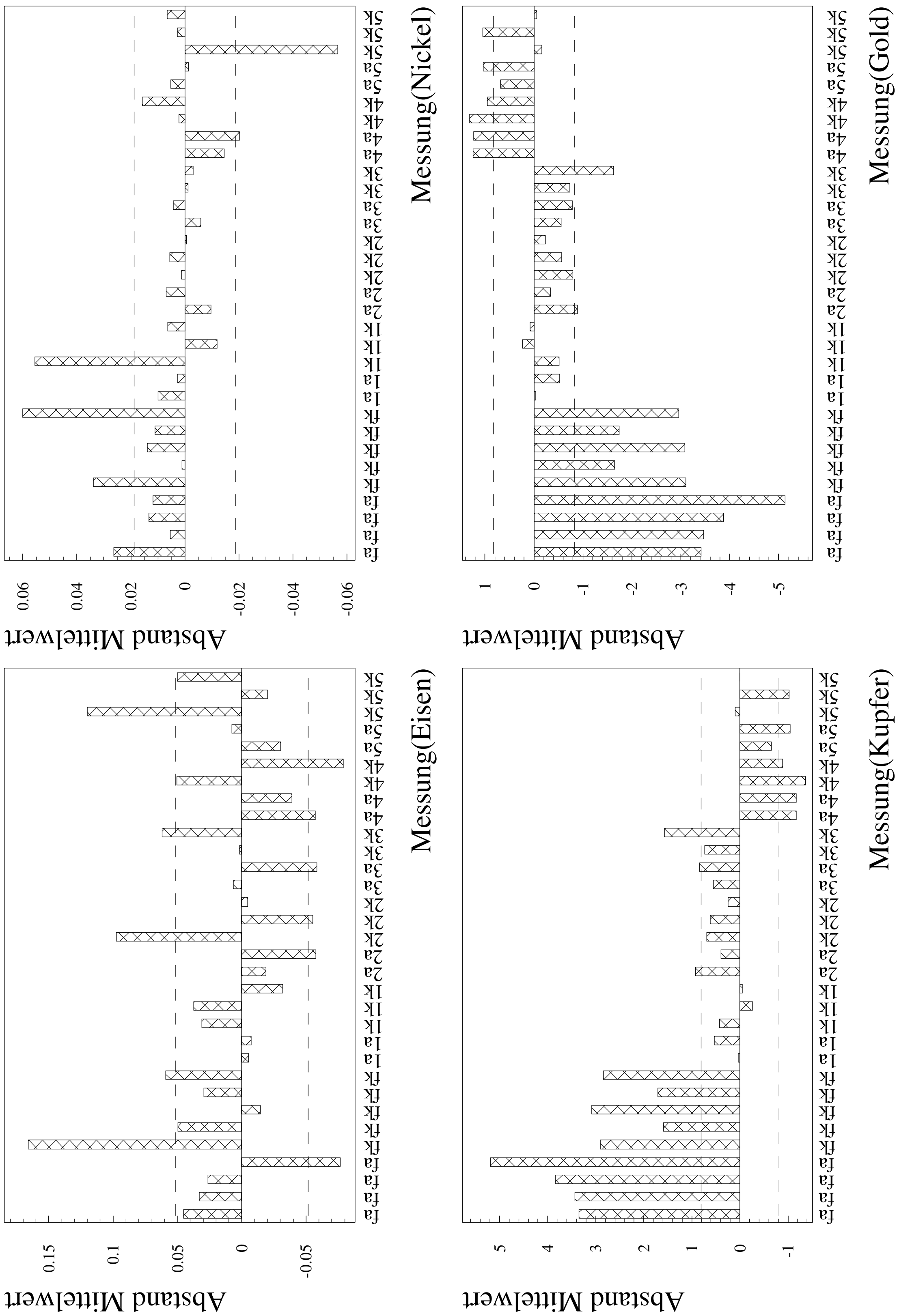


Abbildung 5.3: Abstand der Meßwerte für Fe, Ni, Cu und Au zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration der echten **20 Goldmark**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, a: Adlerseite, k: Kopfseite

## 5.3 3 Reichsmark

Der Silbergehalt der **3 Reichsmark** ist mit (76.8±3.8)% um 54% größer als der Nominalgehalt. Dies läßt sich mit der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Silberanreicherung an der Oberfläche einer Ag/Cu–Legierung erklären, die z.B. durch *Weißsieden* noch verstärkt wird. Für eine Silberanreicherung an der Oberfläche der Münze spricht auch, daß die Münze etwa 15.8$g$ wiegen müßte, wenn angenommen wird, daß die gemessene Zusammensetzung homogen über die gesamte Münze verteilt ist[2].

Da in einer Ag(50%)/Cu(50%)–Legierung Kupfer nur aus Tiefen zwischen 17–20$\mu m$ nachgewiesen werden kann, während Silber auch noch aus einer Schicht von 70$\mu m$ Dicke meßbare RF erzeugt, muß die Oberfläche der Münze noch mehr Silber enthalten. Dies erklärt sich aus der Annahme, daß in der Probe eine homogene Elementverteilung vorliegt und daher bei der Berechnung nach der FPM eine über die gesamte analysierbare Targetdicke mittlere Elementkonzentration bestimmt wird. Nach einer ersten Abschätzung unter der Voraussetzung, daß Kupfer nur in einer Schicht von 20$\mu m$ Dicke verarmt ist, während darunter der Silber- und Kupfergehalt der Münze jeweils 50% ausmacht, beträgt die Ag–Konzentration in der Oberfläche der Münze etwa 90–95%. Weiter konnte noch Nickel und Zink nachgewiesen werden. Die Fälschung enthält darüberhinaus noch Kobalt und Gold, während die echten Münzen nur noch Blei beinhalten. Dies ermöglicht eine direkte Unterscheidung.

Tabelle 5.2: Elementkonzentrationen der **3 Reichsmark** in Prozent mit Angabe der Streuung des Mittelwertes und der Anzahl der Meßwerte pro Münze

| | Fälschung (5) | Originale (11) | Münze 1 (3) | Münze 2 (2) |
|---|---|---|---|---|
| Co($\pm\sigma$) | 0.063(0.015) | | | |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.053(0.024) | 0.113(0.014) | 0.102(0.004) | 0.123(0.003) |
| Cu($\pm\sigma$) | 30.1(2.0) | 22.9(3.8) | 21.2(4.9) | 28.7(2.2) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.422(0.012) | 0.077(0.011) | 0.072(0.003) | 0.083(0.018) |
| Ag($\pm\sigma$) | 69.3(2.0) | 76.8(3.8) | 78.5(4.9) | 71.0(2.2) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.055(0.015) | | | |
| Pb($\pm\sigma$) | | 0.113(0.027) | 0.122(0.016) | 0.082(0.014) |

| | Münze 3 (2) | Münze 4 (2) | Münze 5 (2) |
|---|---|---|---|
| Co($\pm\sigma$) | | | |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.125(0.018) | 0.101(0.018) | 0.120(0.009) |
| Cu($\pm\sigma$) | 23.4(0.1) | 21.4(0.4) | 20.5(1.1) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.079(0.009) | 0.085(0.015) | 0.067(0.003) |
| Ag($\pm\sigma$) | 76.26(0.03) | 78.31(0.42) | 79.3(1.1) |
| Au($\pm\sigma$) | | | |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.109(0.017) | 0.144(0.044) | 0.104(0.004) |

Die Meßwerte von Ni, Cu, Zn und Ag sind in Abbildung 5.4 abgebildet. Die jeweiligen Elementkonzentrationen in Prozent sind gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration aufgetragen. Der Fehler ergibt sich wieder aus der Unsicherheit im Targetwinkel. Obwohl eine starke Anreicherung von Silber an der Oberfläche vorliegt, lassen sich Originale und Fälschung dennoch anhand ihres Ag– und Cu–Gehaltes unterscheiden. Die Silberkonzentration der Fälschung ist um 9.8% geringer als bei den echten Münzen.

[2]mittlere Dichte: $\rho = 10.14\frac{g}{cm^3}$

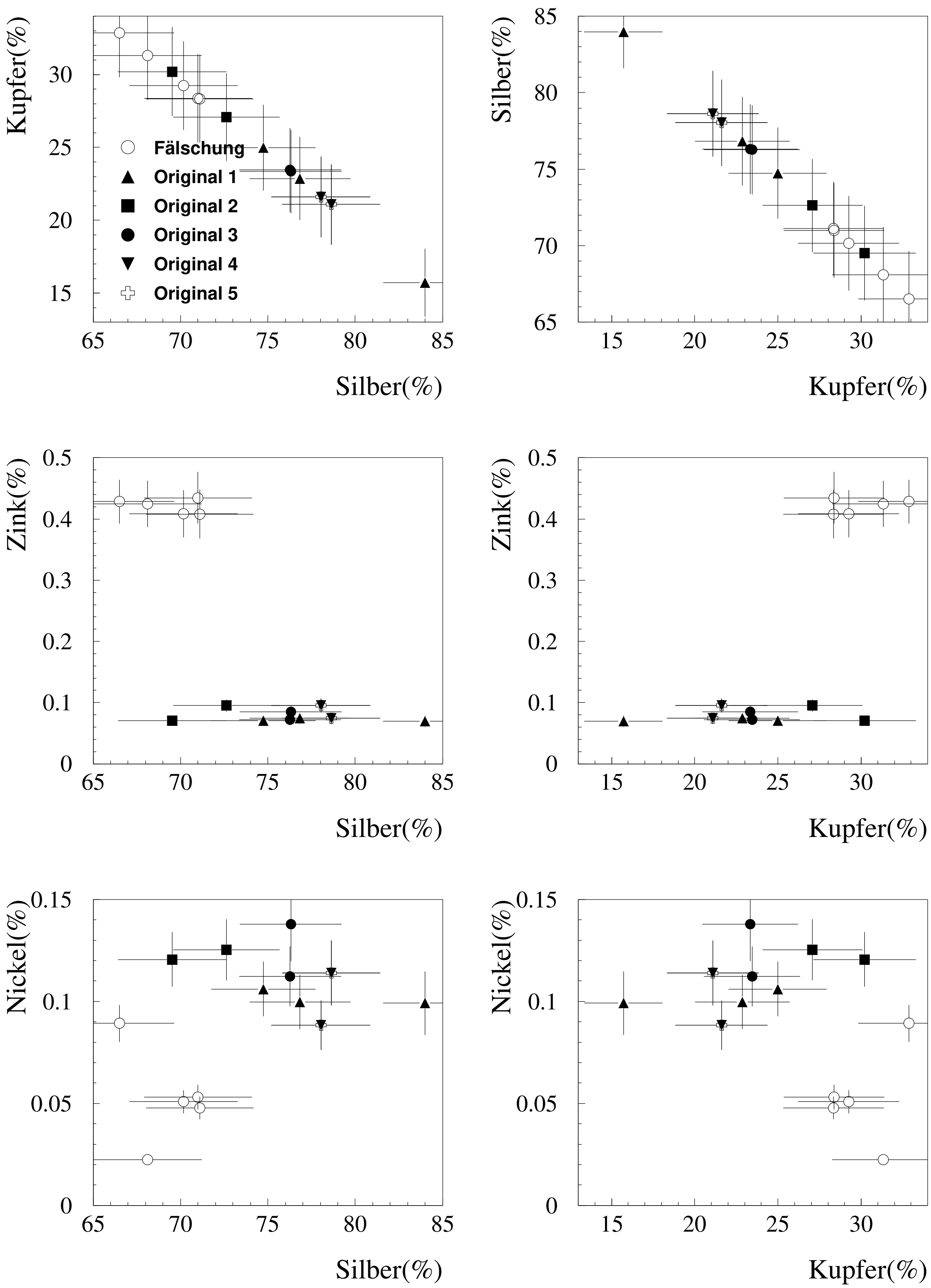


Abbildung 5.4: Ni-, Cu-, Zn- und Ag-Konzentrationen in Prozent der **3 Reichsmark**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

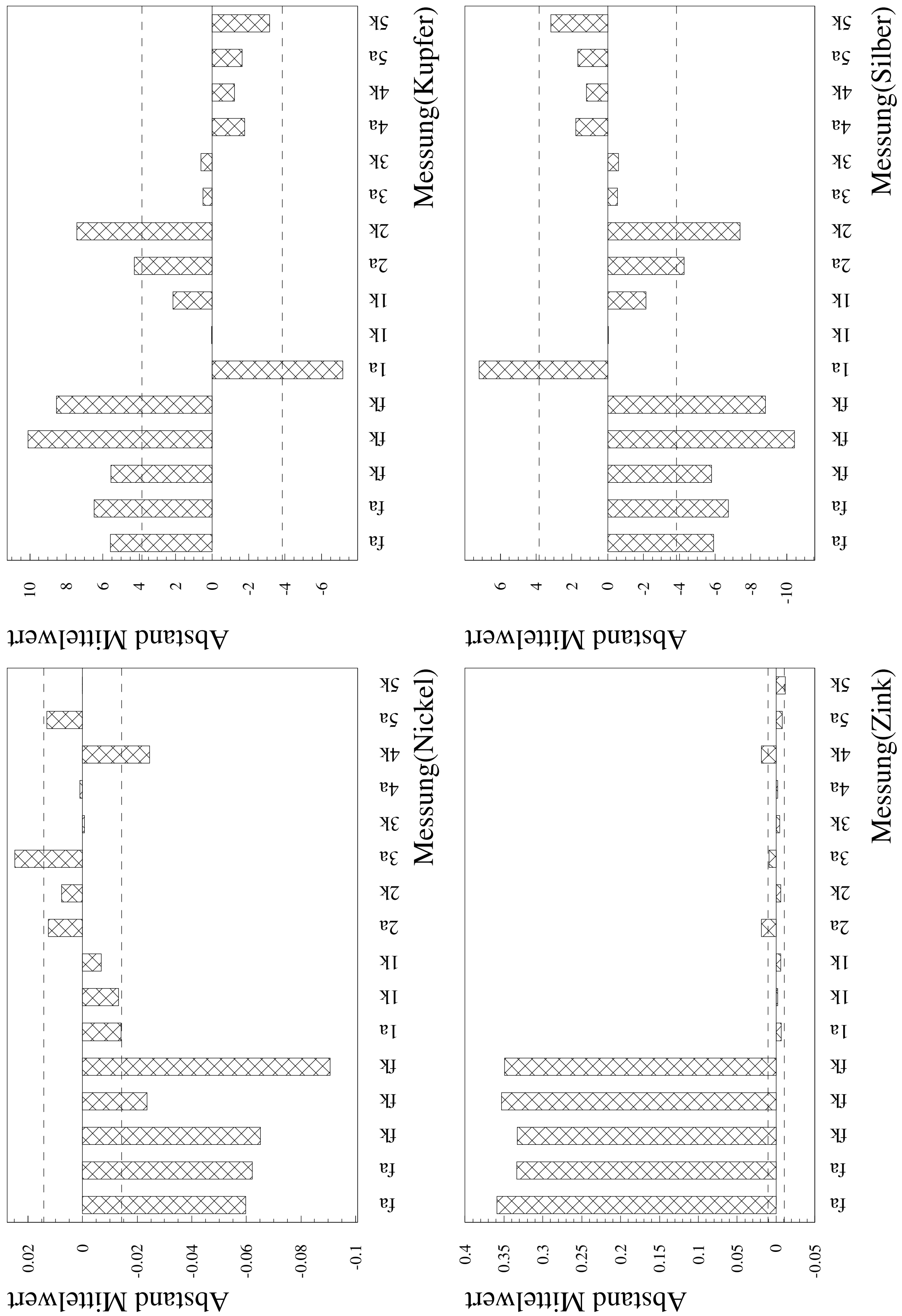


Abbildung 5.5: Abstand der Meßwerte für Ni, Cu, Zn und Ag zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration der echten **3 Reichsmark**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, a: Adlerseite, k: Kopfseite

Die gefälschte Münze weicht ebenfalls in der Zn– und Ni–Konzentration von den echten Münzen ab, und zwar ist der Zn–Gehalt in den Originalen um 82% geringer, während der Ni–Gehalt in der Fälschung um 53% kleiner ist. Da nach [CART64] erst bei Konzentrationen größer als 0.2–0.5% eine Oberflächenverarmung von in Silber nur schlecht löslichen oder unlösliche Elementen wie z.B. Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Gold und Blei auftritt, ist in diesem Fall eine Unterscheidung von Original und Fälschung nach Zink und Nickel besser geeignet.

In Abbildung 5.5 wird deutlich, daß alle Ni–, Cu–, Zn– und Ag–Werte der Fälschung außerhalb der $1\sigma$–Breite des jeweiligen Elementgehaltes der Originale liegen und daher eine eindeutige Unterscheidung möglich ist.

Da es verschiedene Möglichkeiten der Silberproduktion gibt, wie z.B.

- *Minenproduktion*, d.h. Gewinnung aus silberhaltigen Erzen[3]
- Auflösung von *Vorräten*, z.B. Silbermünzen
- Scheidung von *Tafelsilber* und *Korpuswaren*
- *Recycling* von Photoschlämmen[4], Röntgen- und Spielfilmen, Filmverschnitt, photograhphische Fixierbäder, Photopapierverschnitt
- Aufarbeitung von *silberhaltigem Abfall* aus der Elektroindustrie
- Aufarbeitung von inaktiv gewordenen *silberhaltigen Katalysatoren* aus der chemischen Industrie
- Aufarbeitung von Abfällen aus der Herstellung von Amalgamzahnfüllungen

und Beimengungen von Nickel, Zink und Spuren weiterer Metalle in Legierungen für Silbermünzen durchaus üblich sind[ULM76], kann der Anteil an Nickel, Zink und Blei in den echten Münzen bzw. der Kobalt- und Goldgehalt in der Fälschung nicht geklärt werden.

## 5.4 Maria–Theresien–Taler

Der Nominalgehalt von 83.3% Silber konnte auch beim **Maria–Theresien–Taler** nicht bestätigt werden. Dies kann wieder mit der Verarmung von Kupfer an der Oberfläche einer Ag/Cu–Legierung erklärt werden. Weitere Bestandteile der Originallegierung sind außerdem noch Eisen, Nickel, Zink, Gold, Quecksilber und Blei. Die Neuprägung enthält dagegen neben Kupfer und Silber nur noch Nickel und Zink.

Eine Unterscheidung der Neuprägung von den Originalen ist anhand von Kupfer und Silber nicht möglich. Die jeweiligen Elementgehalte sind innerhalb ihrer Fehler gleich. Auch ist es nicht möglich die Münzen in Nickel zu diskriminieren, da auch hier die Konzentrationen innerhalb der Fehler gleich sind. Dies ist deutlich in Abbildung 5.6 zu erkennen. Nur Zink als ein Element, daß sowohl in den Originalen als

[3] Silbermineralien, Blei- und Blei/Zink-Erze, Kupfererze (teils Ni- und Co-haltig), Golderze, silberhaltige Zinnerze

[4] entstehen bei Herstellung von Filmen und Photopapier

auch in der Neuprägung enthalten ist, weist eine unterschiedlich hohe Konzentration auf. Zink ist mit 90*ppm* gegenüber 560*ppm* in den Originalen nur sehr gering in der Neuprägung enthalten und hat damit eine um 84% geringere Konzentration als in den Originalen.

Tabelle 5.3: Elementkonzentrationen des **Maria–Theresien–Talers** in Prozent mit Angabe der Streuung des Mittelwertes, des Prägejahres und der Anzahl der Meßwerte pro Münze

| | Münze 4<br>(2) 1760 | Münze 3<br>(2) 1762 | Münze 5<br>(2) 1765 | Münze 1<br>(2) 1780 | Münze 2<br>(2) 1780 | Originale<br>(10) | Neuprägung<br>(3) 1780 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe($\pm\sigma$) | 0.044(0.007) | 0.034(0.013) | 0.094(0.084) | 0.104(0.026) | 0.48(0.60) | 0.15(0.27) | |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.013(0.007) | 0.009(0.011) | 0.023(0.007) | 0.012(0.002) | 0.010(0.002) | 0.013(0.007) | 0.011(0.009) |
| Cu($\pm\sigma$) | 3.7(1.3) | 3.46(0.80) | 7.7(4.1) | 7.6(3.0) | 8.98(0.92) | 6.3(3.0) | 4.28(0.81) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.097(0.033) | 0.026(0.007) | 0.049(0.024) | 0.047(0.021) | 0.059(0.010) | 0.056(0.029) | 0.009(0.004) |
| Ag($\pm\sigma$) | 95.8(1.3) | 96.14(0.86) | 91.8(4.3) | 91.8(3.1) | 90.1(1.5) | 93.1(3.2) | 95.70(0.82) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.125(0.010) | 0.104(0.003) | 0.095(0.001) | 0.079(0.006) | 0.076(0.021) | 0.096(0.020) | |
| Hg($\pm\sigma$) | 0.02063(0.0002) | 0.011(0.007) | 0.024(0.002) | 0.082(0.003) | 0.016(0.002) | 0.031(0.028) | |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.261(0.016) | 0.216(0.014) | 0.250(0.040) | 0.243(0.080) | 0.280(0.001) | 0.250(0.038) | |

In Abbildung 5.7 sieht man deutlich, daß alle Zn–Meßwerte der Neuprägung außerhalb der $1\sigma$–Breite der Zn–Konzentration der Originale liegen und damit der unterschiedliche Zn–Gehalt von Original und Neuprägung signifikant ist.

Die andere sehr deutliche Möglichkeit der Differenzierung von Originalen und Neuprägung bieten die in der Neuprägung fehlenden Elemente Eisen, Gold, Quecksilber und Blei. Der Gehalt an Quecksilber in den Originalen läßt vermuten, daß das Silber über *Amalgamation*[5], ein seit dem 16. Jahrhundert bekanntes Verfahren zur Silberproduktion, hergestellt worden sein könnte[GME70]. Die große Streuung des Eisengehaltes von (0.15±0.27)% (bzw. von (680±440)*ppm* bei Vernachlässigung eines stark erhöhten Fe–Wertes von (0.9±0.2)%) legt die Vermutung nahe, daß Eisen eine Verunreinigung in der Legierung ist. Der Gold- und Bleigehalt der Originalmünzen ist bei den hier aus verschiedenen Jahren zur Verfügung stehenden Beispielen des **Maria–Theresien–Talers** relativ konstant, was bedeuten könnte, daß diese Elemente der Legierung zugesetzt wurden, oder über Jahre die gleichen Rohstoffe verwendet wurden.

[5]Gediegenes oder chloridisch vorliegendes Silber wird gemahlen und mit Quecksilber eingeschmolzen. Die sich dabei im Quecksilber lösenden Metalle werden anschließend durch Destillation abgeschieden.

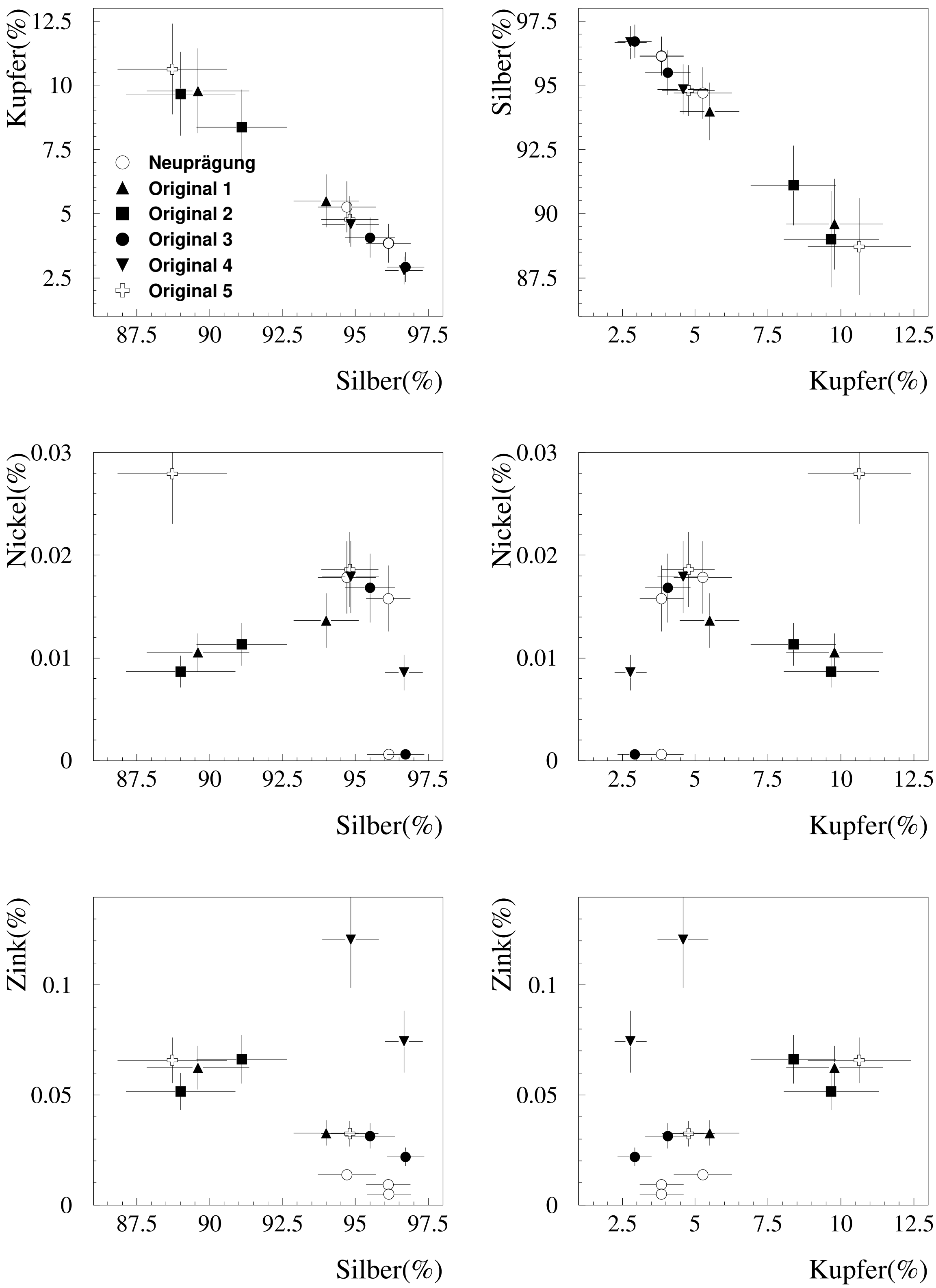


Abbildung 5.6: Ni-, Cu-, Zn- und Ag-Konzentrationen in Prozent des **Maria–Theresien–Talers**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

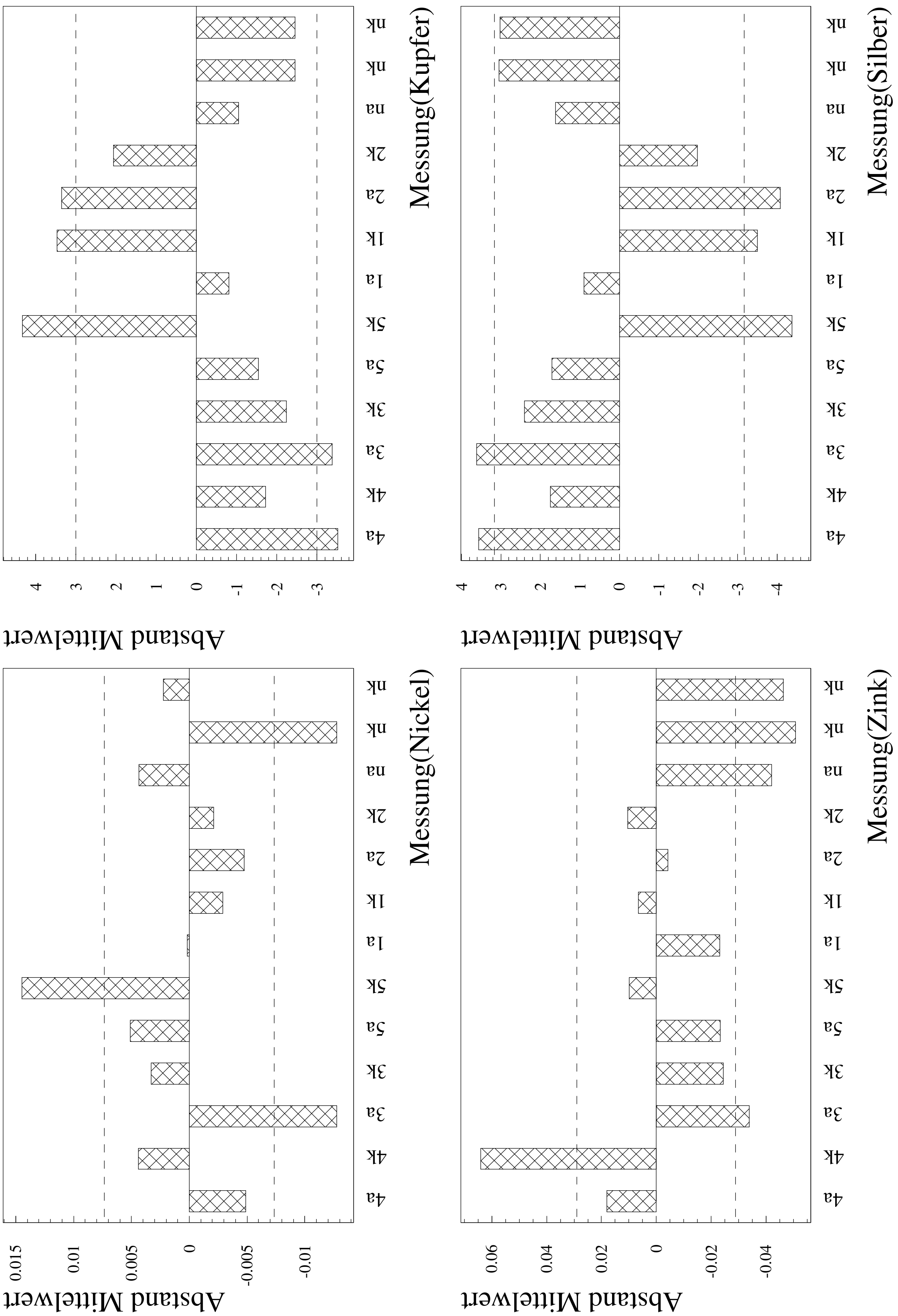


Abbildung 5.7: Abstand der Meßwerte für Ni, Cu, Zn und Ag zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration des originalen **Maria–Theresien–Talers**; eingezeichnet ist jeweils noch die 1$\sigma$–Breite; n: Neuprägung, 1–5: Originale, a: Adlerseite, k: Kopfseite

## 5.5 24 Mariengroschen

Die neben Kupfer und Silber im **Mariengroschen** noch nachgewiesenen Elemente sind Eisen, Nickel, Zink, Gold, Quecksilber, Blei und Wismut. Dabei zeigt sich, daß die Fälschung und die Originalmünze 2 innerhalb der Fehler die gleiche Konzentration an Kupfer, Nickel, Zink, Silber, Quecksilber, Blei und Wismut haben und sich, wie in den Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.10 gut zu erkennen ist, Originalmünze 2 von den anderen drei Originalen durch ihren Silber- bzw. Kupferanteil unterscheidet. Fälschung und Original 2 unterscheiden sich nur im Goldgehalt. Dieser ist bei der Fälschung mit $(260\pm80)ppm$ um 68% geringer als bei Original 2 mit $(800\pm120)ppm$. Allerdings gleicht die Originalmünze 2 im Gold- und Wismutgehalt innerhalb der Fehler den Originalen 1, 3 und 4. Eine Unterscheidung nach dem Eisengehalt der Münzen ist sehr kritisch, da dieser sehr streut. Eine Ausnahme bildet die Fälschung, da hier das Eisen sehr homogen über die Münze verteilt ist. Eine Unterscheidung von Original und Fälschung wird darüberhinaus noch durch die Tatsache erschwert, daß es sich bei den hier vorliegenden Beispielen des **Mariengroschens** um verschiedene Varianten aus unterschiedlichen Münzstätten handelt, deren Fein(Silber-)gehalt ebenfalls variiert (Fälschung, Original 2: Feinsilber; Original 1, 3, 4: keine Angabe).

Tabelle 5.4: Elementkonzentrationen der **24 Mariengroschen** in Prozent mit Angabe der Streuung des Mittelwertes, des Prägejahres und der Anzahl der Meßwerte pro Münze[7]

| | Fälschung (8) 1681 | Originale (13) | Originale 1,3,4 (10) | Münze 2 (3) 1690 |
|---|---|---|---|---|
| Fe($\pm\sigma$) | 0.042(0.023) | 0.17(0.14) | 0.144(0.066) | 0.27(0.17) |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.010(0.004) | 0.040(0.029) | 0.049(0.012) | 0.007(0.001) |
| Cu($\pm\sigma$) | 0.19(0.19) | 3.1(2.0) | 4.24(0.99) | 0.142(0.038) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.016(0.005) | 0.046(0.033) | 0.055(0.019) | 0.014(0.004) |
| Ag($\pm\sigma$) | 99.46(0.26) | 96.3(2.1) | 95.1(1.0) | 99.30(0.41) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.026(0.008) | 0.092(0.047) | 0.095(0.011) | 0.080(0.012) |
| Hg($\pm\sigma$) | 0.252(0.049) | 0.09(0.14) | 0.023(0.011) | 0.31(0.14) |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.037(0.016) | 0.24(0.19) | 0.306(0.065) | 0.040(0.021) |
| Bi($\pm\sigma$) | 0.011(0.006) | 0.019(0.012) | 0.019(0.005) | 0.022(0.011) |

| | Münze 3 (3) 1695 | Münze 4 (3) 1695 | Münze 1 (4) 1696 |
|---|---|---|---|
| Fe($\pm\sigma$) | 0.125(0.048) | 0.099(0.035) | 0.191(0.074) |
| Ni($\pm\sigma$) | 0.046(0.015) | 0.058(0.011) | 0.046(0.010) |
| Cu($\pm\sigma$) | 3.23(0.69) | 3.51(0.27) | 5.21(0.41) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.051(0.003) | 0.066(0.035) | 0.051(0.011) |
| Ag($\pm\sigma$) | 96.23(1.04) | 95.87(0.32) | 94.21(0.65) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.094(0.006) | 0.099(0.010) | 0.093(0.015) |
| Hg($\pm\sigma$) | 0.020(0.008) | 0.036(0.009) | 0.015(0.003) |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.377(0.012) | 0.241(0.048) | 0.301(0.039) |
| Bi($\pm\sigma$) | 0.014(0.003) | 0.017(0.005) | 0.023(0.004) |

[7]Für Cu und Ag bei der Fälschung und den Originalmünzen 1, 2, 3 jeweils ein Meßwert mehr

Neben dem bis auf Gold ähnlichen Elementmuster gleichen sich die Fälschung und die Originalmünze 2 auch noch im Aussehen. In beiden Fällen ist das Motiv der Bildseite der „wilde Mann“ und die Wertangabe auf der Textseite lautet: *«24 MARIEN GROSCH: V: FEINSILB:»*. Der somit für diese beiden Münzen vorgeschriebene Silbergehalt *Feinsilber* konnte durch die hier gemessenen Konzentrationen von (99.46±0.26)% (Fälschung) und (99.30±0.41)% (Original 2) sehr gut bestätigt werden. Die Ähnlichkeit von Fälschung und Original 2 in ihrem Elementgehalt, wird auch durch die Abstände der Meßwerte von ihrem jeweiligen Mittelwert aller Originalmünzen, die in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellt sind, sehr deutlich demonstriert.

Die Originalmünzen 1, 3 und 4 haben einen Bleigehalt von (0.306±0.065)% , was auf Silbergewinnung durch *verbleiendes Schmelzen*[8] oder *Seigerung*[9] hinweisen [GME70, ULM76] könnte. Da die Fälschung und Original 2 mit (0.267±0.079)% einen relativ hohen Quecksilbergehalt aufweisen, könnte hier das Silber über einen Amalgamationsproseß gewonnen worden sein. Die anderen Elemente scheinen aufgrund der Streuung ihrer Meßwerte (Eisen, Gold) oder ihres geringen Anteils (Nickel, Zink, Wismut) eher als Verunreinigung aus den Rohstoffen zu stammen.

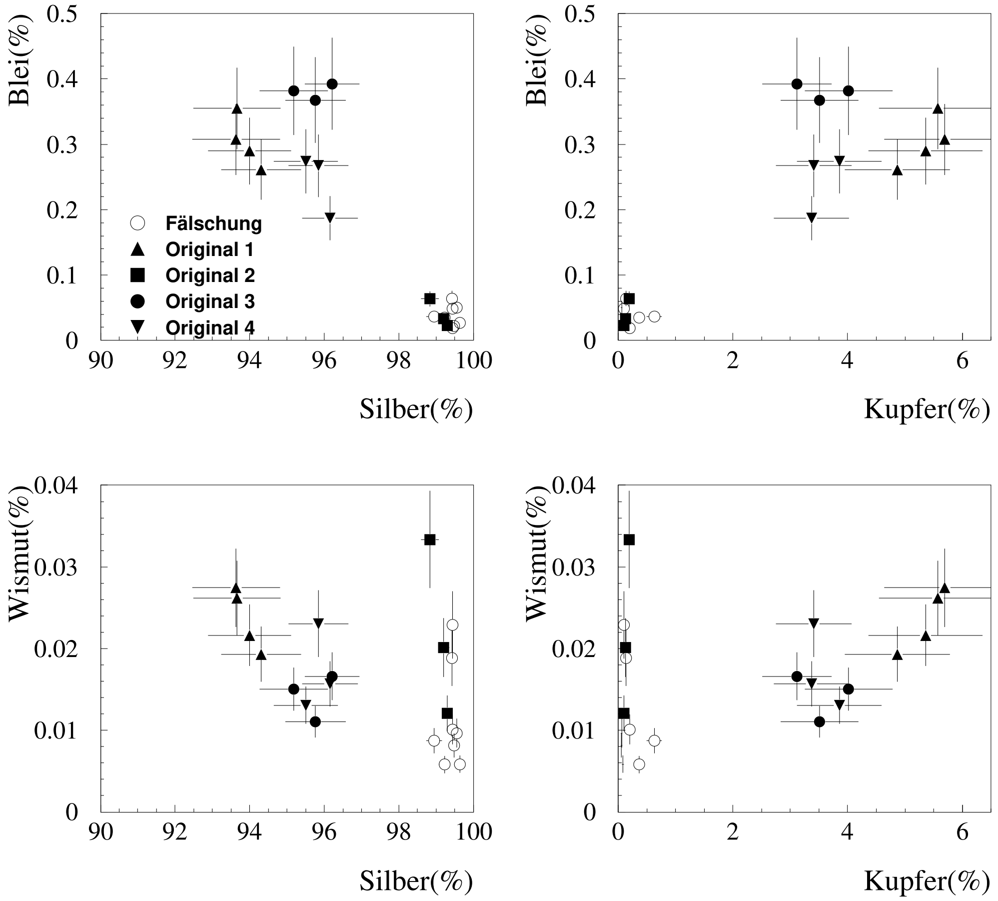


Abbildung 5.8: Pb- und Bi-Konzentrationen des **24 Mariengroschens**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

[8]Silberhaltige Bleierze werden geschmolzen, wobei das Blei durch Treiben (Zufuhr von Luft) in Bleiglätte (PbO) überführt wird. Das so entstehende Blicksilber (silberangereicherte Metallphase) kann dann mit Feinheiten zwischen 650/1000 bis 875/1000 abgetrennt werden. Durch anschließendes Feinbrennen (Treiben unter Zusatz von Blei) können Feinheiten bis 990/1000 erreicht werden.

[9]Silberhaltige Kupfererze werden mit Blei geschmolzen, wobei zuerst das silberhaltige Blei ausscheidet (seigert), welches durch anschließendes Treiben weiterverarbeitet wird.

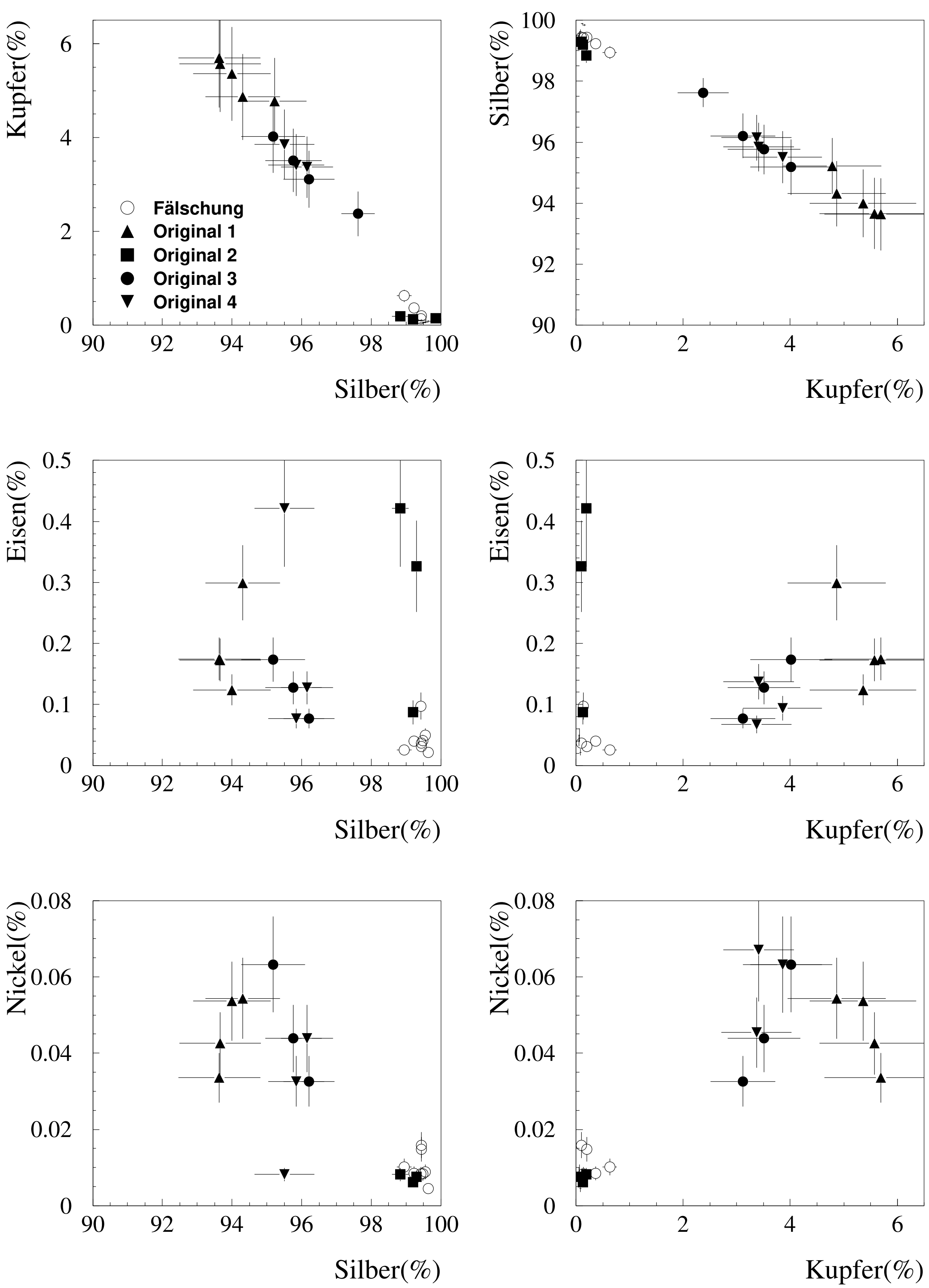


Abbildung 5.9: Fe-, Ni-, Cu- und Ag-Konzentrationen in Prozent des **24 Mariengroschens**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

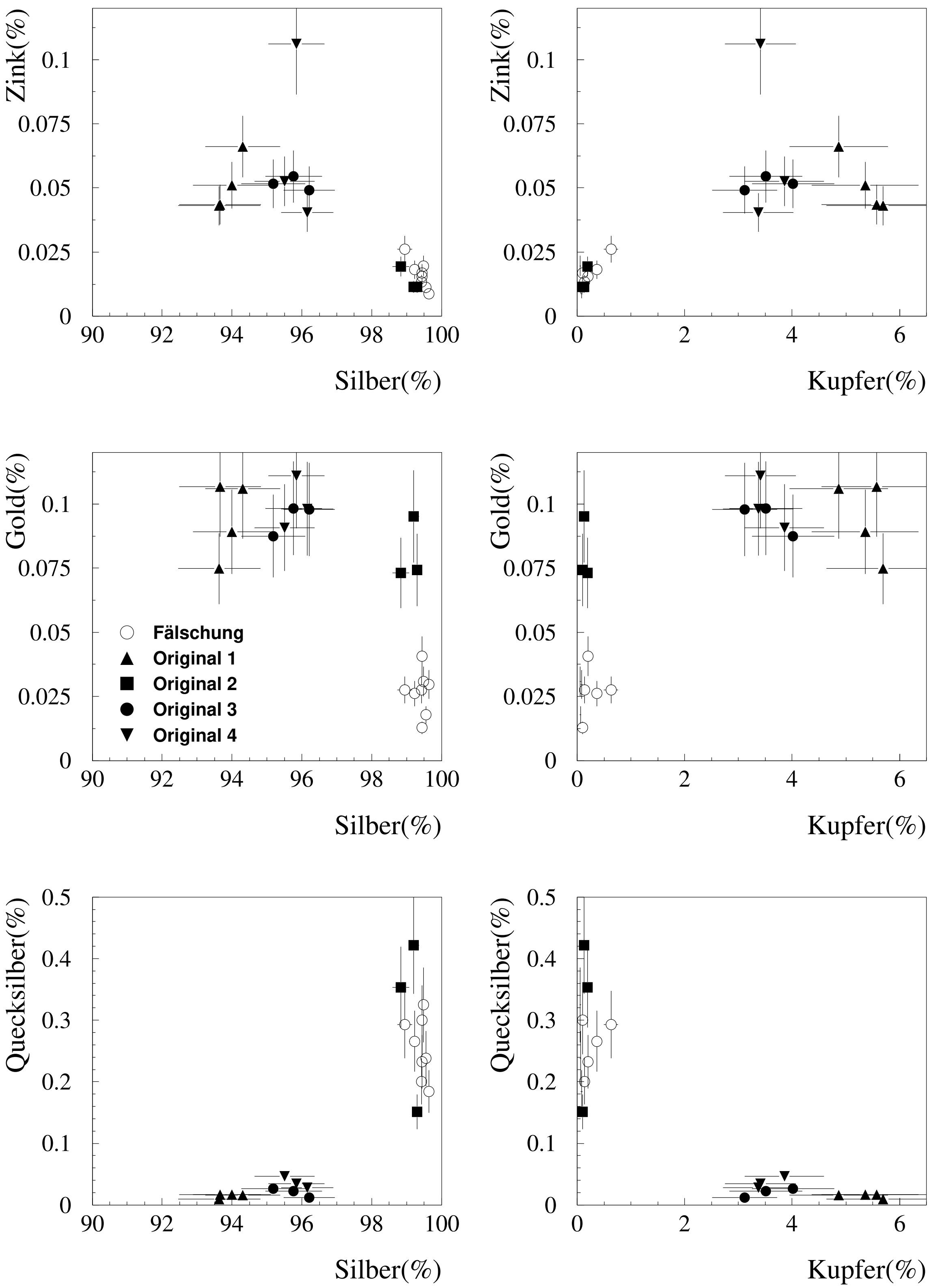


Abbildung 5.10: Zn-, Au-, Hg-Konzentrationen in Prozent des **24 Mariengroschens**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

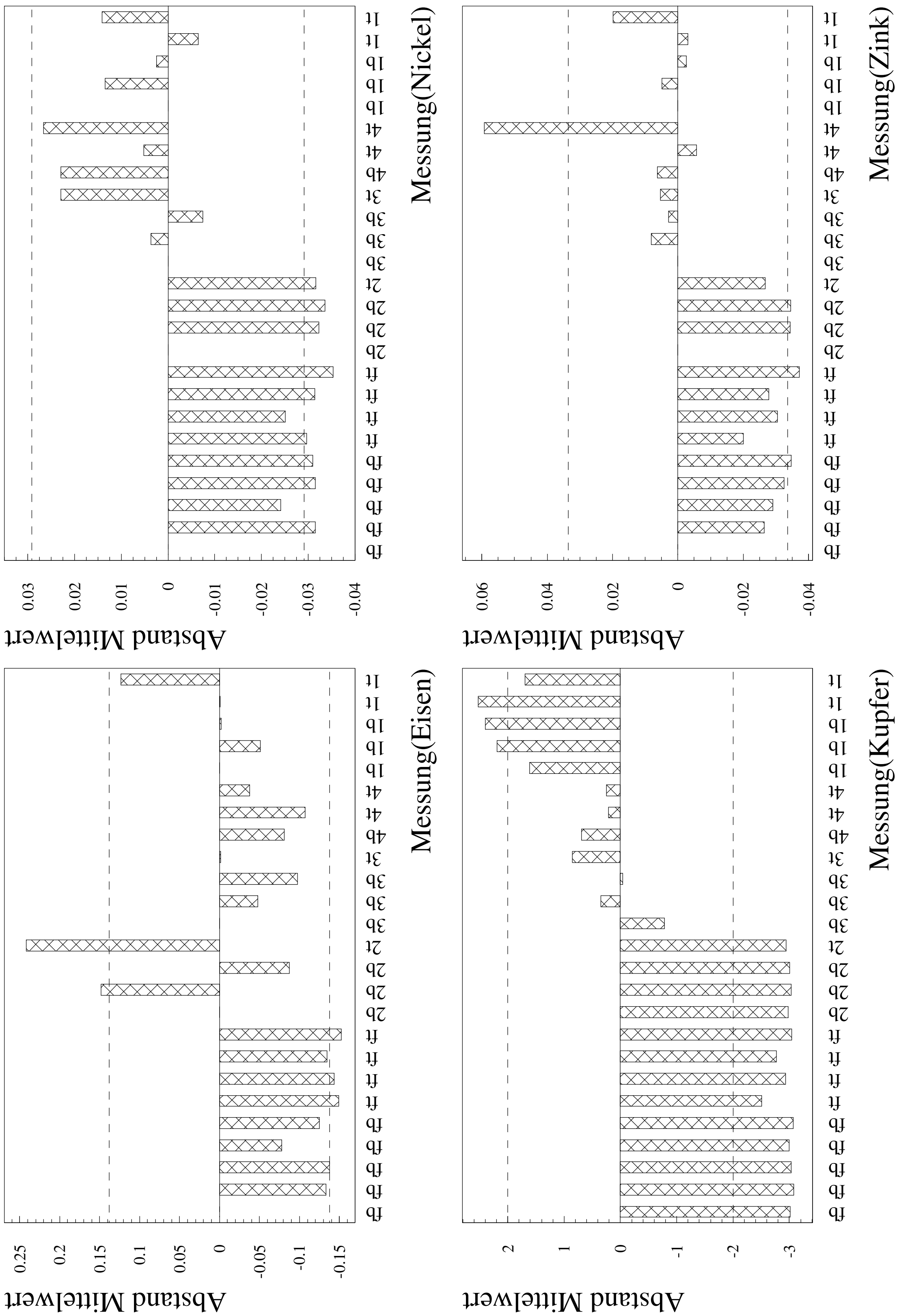


Abbildung 5.11: Abstand der Meßwerte für Fe, Ni, Cu und Zn zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration aller echten **Mariengroschen**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, t: Textseite, b: Bildseite

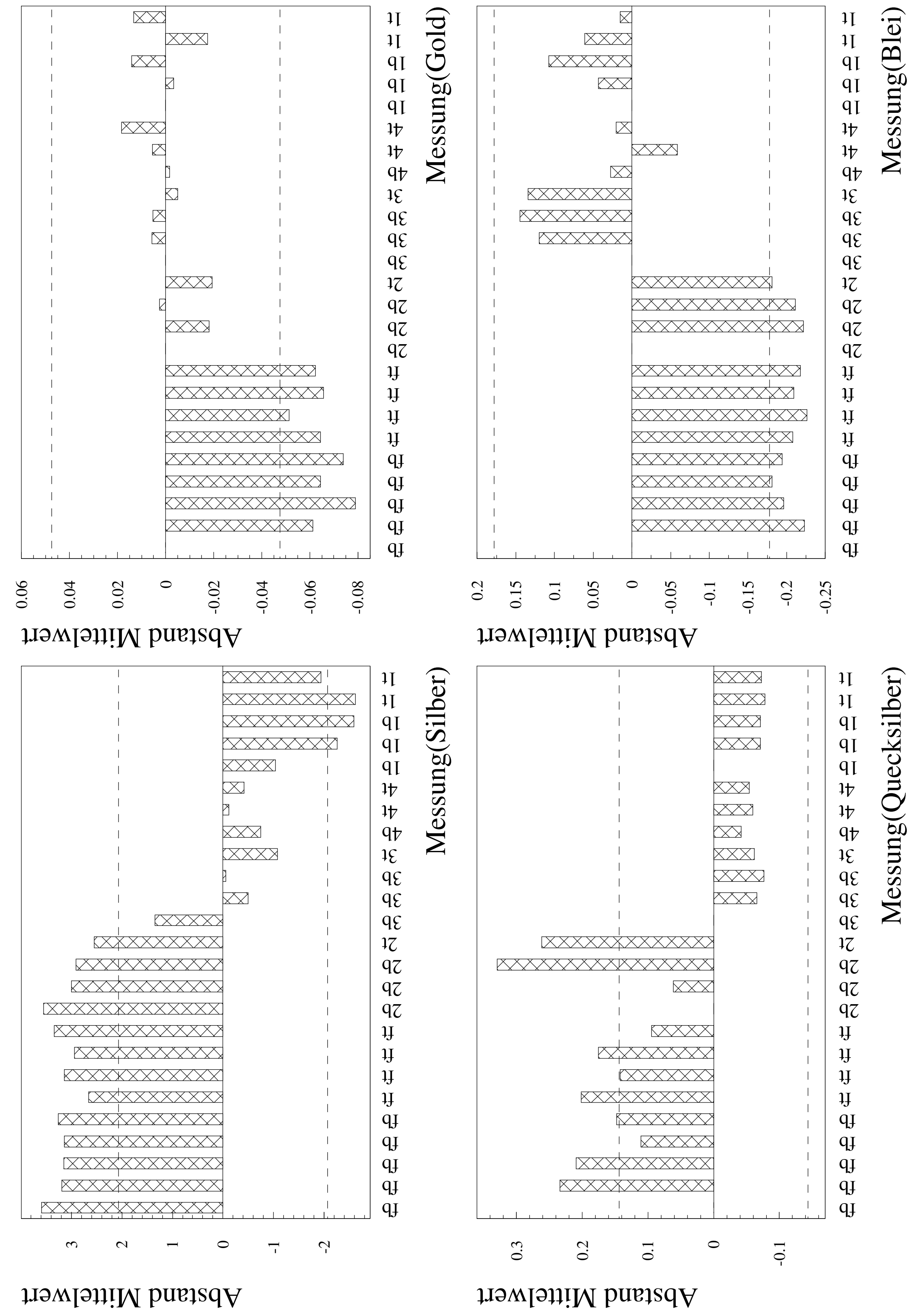

Abbildung 5.12: Abstand der Meßwerte für Ag, Au, Hg und Pb zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration aller echten **Mariengroschen**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, t: Textseite, b: Bildseite

## 5.6 Trajanischer Denar

Auch beim **Denar** weicht die Fälschung von den Originalen in ihrer Elementzusammensetzung ab. Allerdings ist die Differenz im Silbergehalt nicht unbedingt signifikant, da beim Silbergeld des zweiten Jahrhunderts n. Chr. nach dem Verzicht auf den von *Nero* erlassenen Standard für Silbermünzen[10] eine Schwankung zwischen 15–20% im Silberanteil der innerhalb eines Jahres geprägten Münzen festzustellen ist[CARS90, WAL77]. Bei den von [WAL77] mit RF–Spektroskopie untersuchten 275 Denaren aus den Jahren 98–117 n.Chr., schwankt der Silberanteil zwischen 77.5–96% mit einem Durchschnittswert von (90.5±3.6)%. Das bedeutet, daß bei einer reinen Betrachtung des Silbergehaltes die Fälschung mit einem Silbergehalt von (89.4±2.2)% durchaus als echte Münze gelten könnte.

Tabelle 5.5: Elementkonzentrationen des **trajanischen Denars** in Prozent mit Angabe der Streuung des Mittelwertes, des Prägejahres und der Anzahl der Meßwerte pro Münze

| | Fälschung (5) 103–111 n.Chr. | Originale (22) | Münze 1 (5) 103–111 n.Chr. | Münze 3 (4) 103–111 n.Chr. |
|---|---|---|---|---|
| Ni($\pm\sigma$) | 0.042(0.032) | 0.003(0.007) | | 0.007(0.012) |
| Cu($\pm\sigma$) | 9.6(1.9) | 2.64(0.79) | 2.19(0.59) | 3.16(0.93) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.29(0.12) | 0.046(0.041) | 0.058(0.034) | 0.073(0.046) |
| Ag($\pm\sigma$) | 89.4(2.2) | 96.55(0.82) | 97.35(0.63) | 96.07(0.98) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.260(0.045) | 0.18(0.11) | 0.029(0.008) | 0.152(0.026) |
| Hg($\pm\sigma$) | 0.014(0.007) | 0.001(0.001) | 0.001(0.001) | 0.0003(0.0006) |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.43(0.11) | 0.50(0.16) | 0.352(0.085) | 0.439(0.052) |
| Bi($\pm\sigma$) | 0.019(0.009) | 0.061(0.049) | 0.026(0.006) | 0.094(0.041) |

| | Münze 4 (4) 103–111 n.Chr. | Münze 5 (4) 103–111 n.Chr. | Münze 2 (5) 112–117 n.Chr. |
|---|---|---|---|
| Ni($\pm\sigma$) | | 0.003(0.002) | 0.001(0.001) |
| Cu($\pm\sigma$) | 2.13(0.52) | 2.68(0.45) | 2.47(0.40) |
| Zn($\pm\sigma$) | 0.057(0.018) | 0.088(0.010) | 0.060(0.035) |
| Ag($\pm\sigma$) | 96.69(0.54) | 96.45(0.42) | 96.75(0.69) |
| Au($\pm\sigma$) | 0.287(0.027) | 0.295(0.064) | 0.158(0.077) |
| Hg($\pm\sigma$) | 0.001(0.001) | 0.002(0.002) | 0.001(0.002) |
| Pb($\pm\sigma$) | 0.707(0.064) | 0.467(0.056) | 0.53(0.22) |
| Bi($\pm\sigma$) | 0.131(0.006) | 0.017(0.008) | 0.031(0.009) |

Betrachtet man jedoch noch den Nickel- und Zinkgehalt, so kann man sowohl in der Konzentration (s. Abbildungen 5.13, 5.14), als auch in der Streuung (s. Abbildungen 5.15, 5.16) einen deutlichen Unterschied feststellen. Der Zn–Gehalt der Originale ist mit (460±410)$ppm$ um 84% niedriger als bei der Fälschung mit (0.29±0.12)%. Noch offensichtlicher wird die Differenz im Ni–Gehalt. Nickel konnte bei den Originalen nur an 9 von insgesamt 22 Meßpunkten mit einer mittleren Konzentration von (30±70)$ppm$ nachgewiesen werden, was bedeutet, daß Nickel als reine Verunreinigung an der Münzoberfläche anzusehen ist. In der Fälschung dagegen ist Nickel mit (420±320)$ppm$ relativ stark vertreten. Dies könnte darauf deuten,

[10]Gewicht des Denars: 3.41$g$, durchschnittlicher Silberanteil des Denars: 94%

daß es sich um eine „moderne“ Fälschung handelt, wobei Nickel als Verunreinigung im Kupfer angesehen werden muß. Bei den silberhaltigen Erzlagerstätten die den Römern zur Verfügung standen (Südspanien, Balkan, Karpaten usw. [ULM76]), handelt es sich nur um Blei-, Blei/Zink-, Gold/Silber- und die eigentlichen Silber[11]-Erzgänge[GME70]. Die Gewinnung von Silber aus Kupfererzen, deren Begleitmetalle häufig Eisen, Nickel, Zink, Arsen, Antimon, Blei und Wismut sind, dürfte den Römern nicht bekannt gewesen sein, zumal der Silbergehalt hier sehr gering ist. Für eine „moderne“ Fälschung spricht auch der um 93% geringere Hg–Anteil in den Originalen, wobei Hg nur an 8 von 22 Meßpunkten der Originale nachgewiesen werden konnte. Dies könnte darauf hinweisen, daß das Silber der Fälschung über *Amalgamation* (erst seit dem 16. Jahrhundert bekannt[GME70]) gewonnen wurde.

Der unterschiedliche Gold- und Wismutanteil in den Originalen könnte bedeuten, daß für die Herstellung dieser Münzen entweder verschiedene Rohstoffe verwendet wurden oder die Produktionsqualität der für die Legierung nötigen Metalle unterschiedlich war.

Insgesamt ist jedoch eine eindeutige Interpretation der Meßwerte nicht möglich. Zum einen ist hier die Zahl der analysierten Denare nicht hoch genug, zum anderen sind auch bei den Römern verschiedene Methoden der Silberproduktion üblich gewesen (z.B. Minenproduktion oder Einschmelzen von Silbermünzen und -gegenständen).

[11] einziges Wertmetall, liegt in Form verschiedener Silbermineralien vor

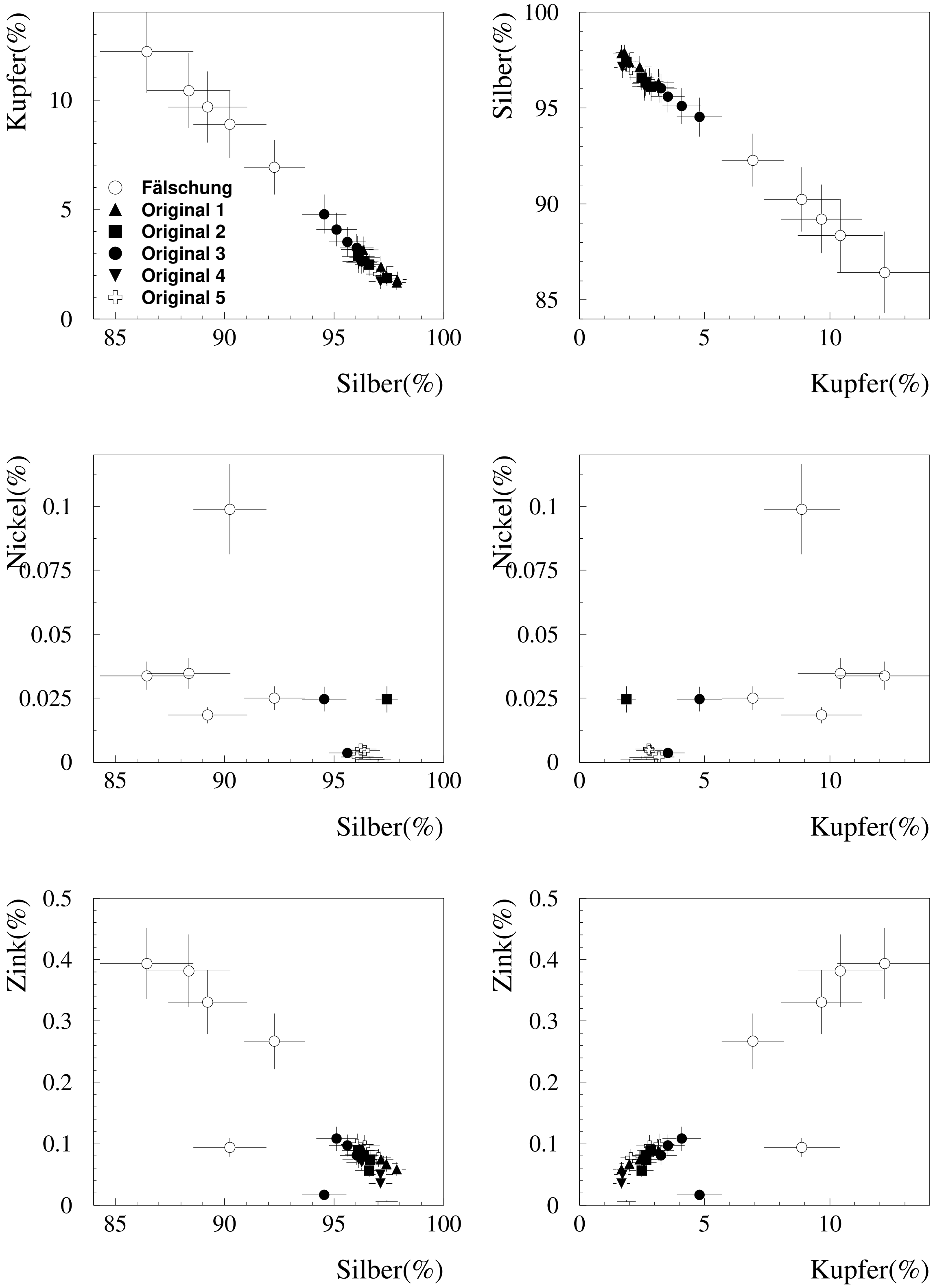


Abbildung 5.13: Ni-, Cu-, Zn-, Ag-Konzentrationen in Prozent des **trajanischen Denars**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

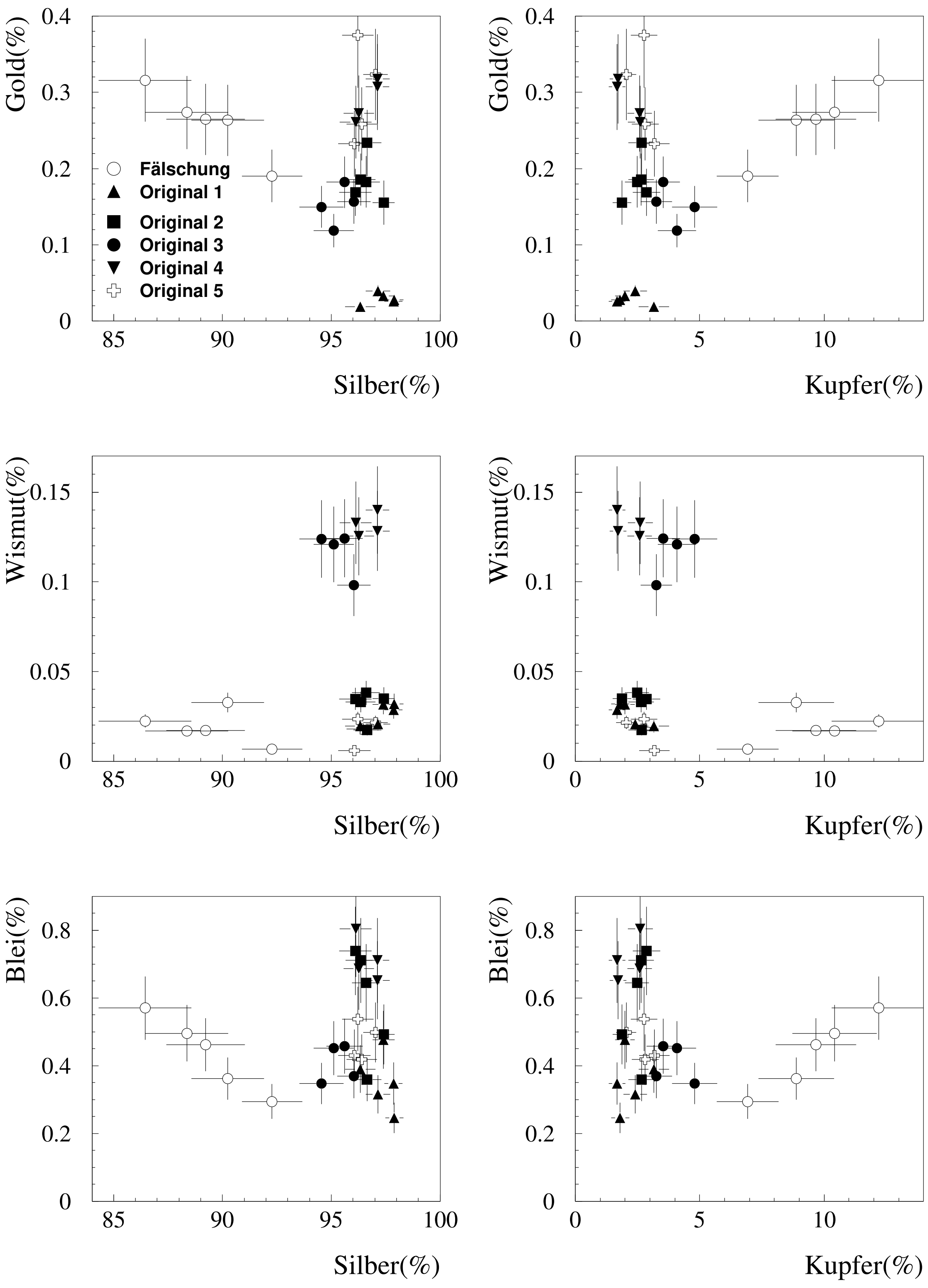


Abbildung 5.14: Au-, Pb-, Bi-Konzentrationen in Prozent des **trajanischen Denars**, aufgetragen gegen die Ag– bzw. Cu–Konzentration; Fehler aus Unsicherheit im Targetwinkel

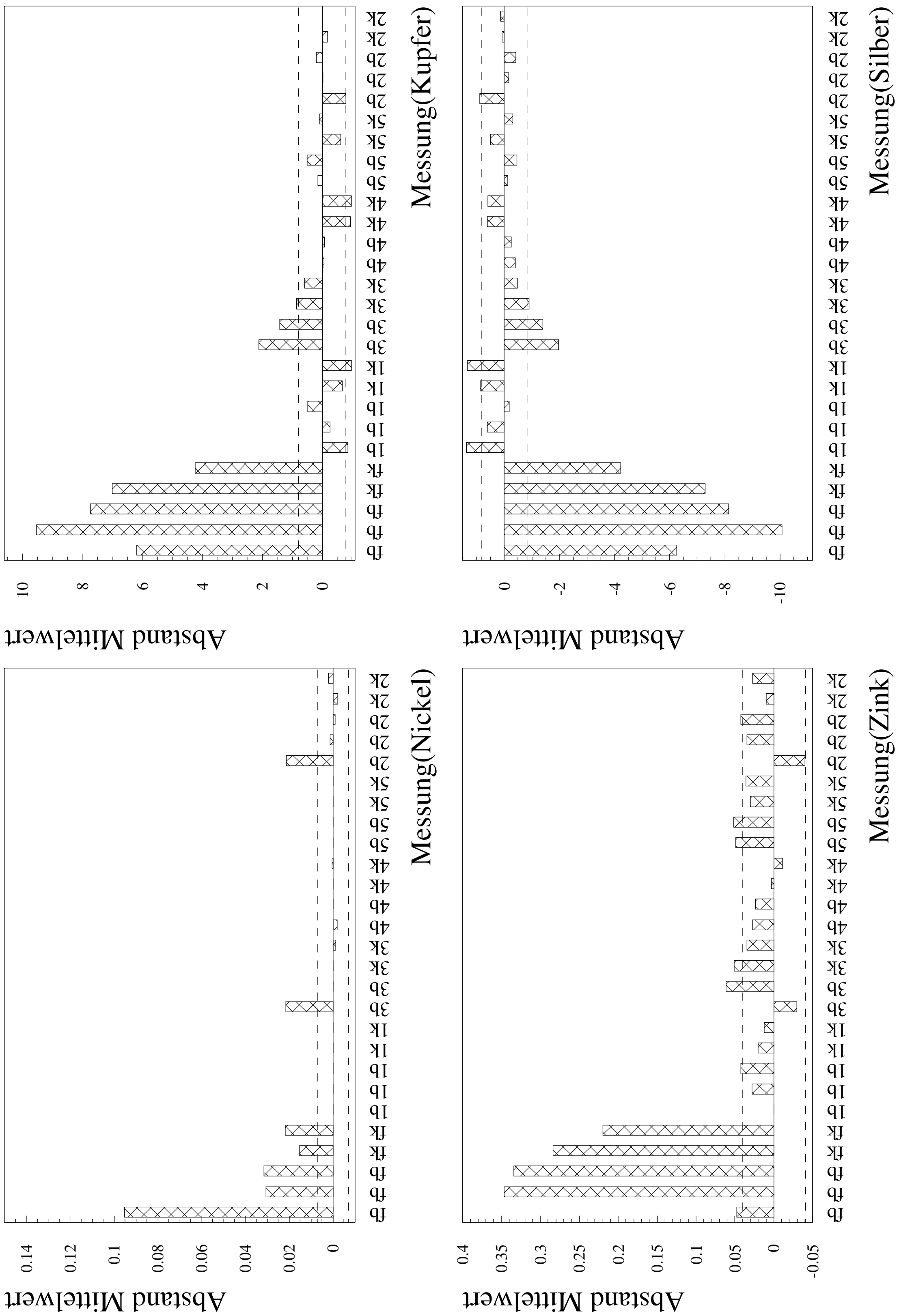


Abbildung 5.15: Abstand der Meßwerte für Ni, Cu, Zn und Ag zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration des echten **trajanischen Denars**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, b: Bildseite, k: Kopfseite

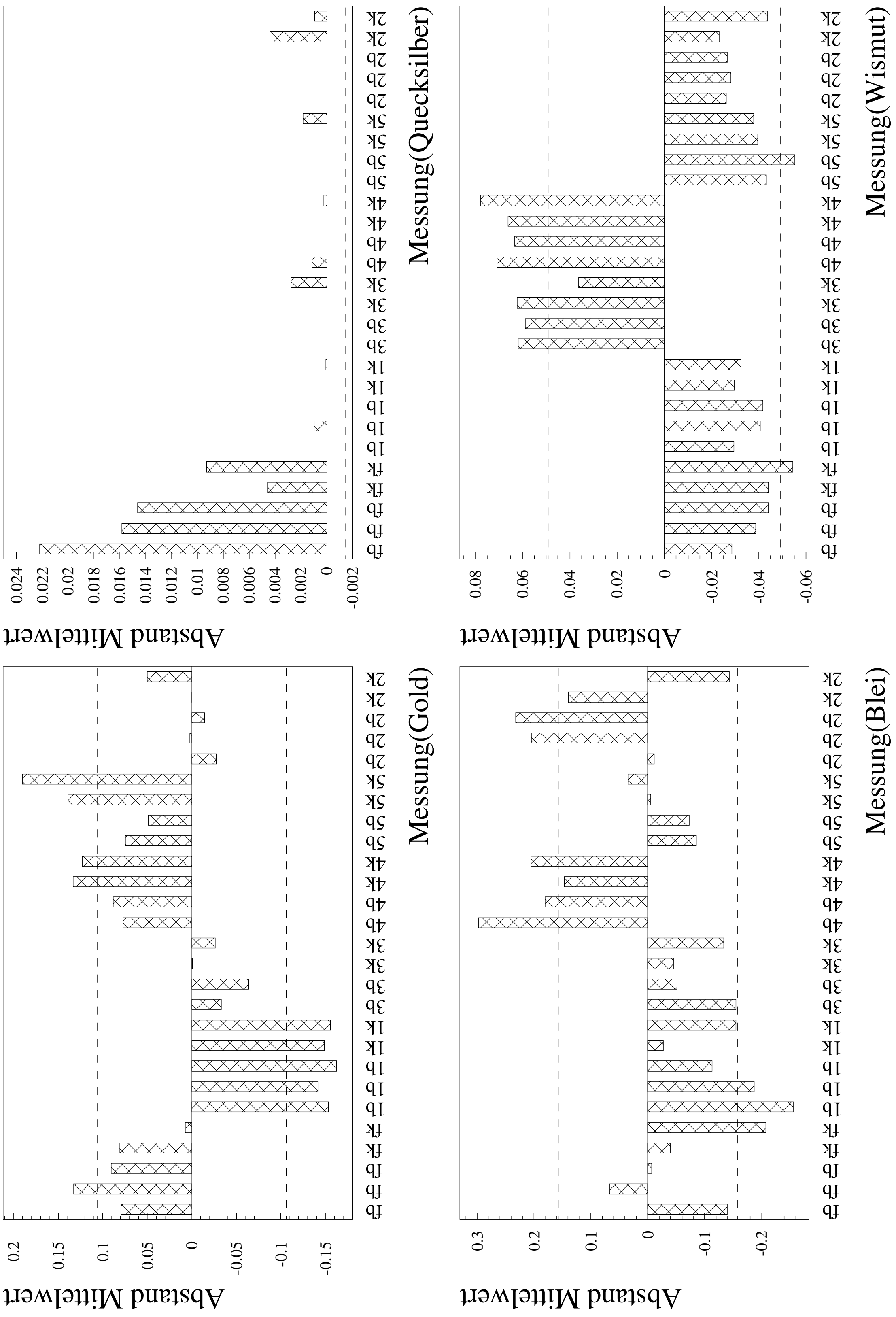


Abbildung 5.16: Abstand der Meßwerte für Au, Hg, Pb und Bi zur jeweiligen mittleren Elementkonzentration des echten **24 trajanischen Denars**; eingezeichnet ist jeweils noch die $1\sigma$–Breite; f: Fälschung, 1–5: Originale, b: Bildseite, k: Kopfseite

# Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Die Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Synchrotronstrahlung ist trotz oder gerade wegen ihrer reinen Oberflächensensitivität sehr gut für die Analyse von Metallen geeignet. Dabei kann sie sehr hilfreich sein, um z.B. die Echtheit von kulturhistorischen Gegenständen oder Münzen festzustellen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist es möglich echte Münzen von Fälschungen zu unterscheiden. Allerdings wird die SyXRF als einzige Analysemethode nicht ausreichen, da z.B. der Gehalt an Spurenelementen aufgrund verschiedener Produktionsverfahren und wechselnder Rohstoffe sehr stark schwanken kann. Auch ist es denkbar, daß beispielsweise ein qualifizierter Münzfälscher mit guten Kenntnissen über die Nominalzusammensetzung einer Münzlegierung in der Lage ist, Münzen zu prägen, die sich weder in ihrem Gewicht noch in ihrem Elementgehalt von den echten unterscheiden, so daß nur noch über typologische Methoden eine Differenzierung möglich ist. Daher kann die SyXRF die über andere Methoden angenommene Echtheit nur überprüfen.

Eine andere denkbare Anwendungsmöglichkeit der SyXRF ist die Bestimmung der Herkunft und Herstellung von Metallen. Aber auch hier ist als große Schwierigkeit anzusehen, daß neben der reinen *Minenproduktion*, in der Geschichte der Metalle auch immer wieder alte Metallgegenstände als Rohstoffe verwendet und eingeschmolzen wurden, wodurch eine eindeutige Feststellung der Herkunft sehr problematisch wird.

Über die Analyse von Münzen mit SyXRF können auch Aussagen über die wirtschaftliche Lage eines Staates, wie z.B. Inflation gemacht werden. Dafür müssen eine ganze Reihe von Münzen aus verschiedenen Jahren analysiert werden und auf ihren Gehalt an Edelmetallen hin untersucht werden. Eine über die Jahre signifikante Abnahme des Edelmetallgehaltes auch nur Zeiten mit schwankendem Gehalt an Silber/Gold können ein erstes Indiz für Inflation oder zumindest für gestiegene Edelmetallpreise sein.

Die Oberflächensensitivität der SyXRF kann ausgenutzt werden, um das unterschiedliche Lösungsverhalten von Metallen in Legierungen qualitativ und vor allem quantitativ zu analysieren. Ebenso kann untersucht werden, wie die Reinigung eines Metallgegenstandes die Zusammensetzung seiner Oberfläche beeinflußt.

# Literaturverzeichnis

[BRO71] *Brockhaus Enzyklopädie*, 17. Aufl., Band 12, F.A. Brockhaus, Wiesbaden 1971

[CART64] G.F. Carter, *Preparation of ancient coins for accurate x-ray fluorescence analysis*, Archaeometry **7**(1964), 106–113

[CART78] G.F. Carter, *Chemical compositions of copper-based roman coins*, Revue Numismatique **20**(1978), 69–88

[CARS90] R.A.G. Carson, *Coins of the roman empire*, Routledge, London & New York 1990

[DIT93] H. Dittmann, *Ein computergesteuertes Blendenpositioniersystem für die Synchrotron – XRF – Analysen an ELSA*, Diplomarbeit, Institut für Strahlen- und Kernphysik (ISKP), Bonn 1993

[EVA55] R.D. Evans, *The atomic nucleus*, McGraw–Hill, New York 1955

[GME70] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber*, System-Nr. 61, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970/72

[HEIM95] D. Heimermann, *Quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Dissertation, ISKP, Bonn 1995

[HEN92] F. Hennrich, *Aufbau und Test eines externen Strahlplatzes am Bonner Zyklotron zur archäometrischen Materialanalyse durch teilcheninduzierte Röntgenfluoreszenz*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn 1992

[HER95] W.C. Heraeus GmbH, Hanau, private Mitteilungen

[HUB75] J.H. Hubbel, WM.J. Veigele and E.A. Briggs, R.T. Brown and D.T. Cromer, R.J. Howerton, *J. Phys. Chem. Data*, Vol. 4, No. 3, 1975

[HUB79] J.H. Hubbel and I. Overbo, *J. Phys. Chem. Data*, Vol. 8, No. 1, 1979

[JAE91] K. Jaeger, P.N. Schulten (Hrsg.), *Die deutschen Münzen seit 1871*, 15. Aufl., O. Anhut, Neuwied 1991

[KRA78] M.O. Krause, C.W. Nestor jr., C.J. Sparks jr., E. Ricci, *X-ray fluorescence cross sections for K and L x-rays*, Oak ridge national laboratory, ORNL–5399, 1978

[KUM89] CSA, C–Programm von G. Kumbartzki, Programmbibliothek ISKP

[KUN78] C. Kunz (Editor), *Synchrotron radioation – Techniques and Applications*, Topics in current physics, Springer Verlag, 1978

[PAN91] F.J. Pantenburg, *Über die Anwendung der Methode der fundamentalen Parameter auf Röntgenfluoreszenzanalysen mit Synchrotronstrahlung an ELSA*, Dissertation, ISKP, Bonn 1991

[ROS94] A. Rosenberg, *Normierungsprobleme bei der archäometrischen Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SYXRF)*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn 1994

[SAR95] G. Sarrazin, *Die Nachweisgrenzen der Röntgenfluoreszenzanalyse an der Synchrotronstrahlungsquelle ELSA*, Diplomarbeit, ISKP, Bonn 1995

[SCH30] F. Frhr. v. Schrötter, *Wörterbuch der Münzkunde*, de Gruyter, Berlin/Leipzig 1930

[SCO73] J.H. Scofield, *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV*, Lawrence Livermore Laboratory, UCRL–51326, 1973

[SCO74] J.H. Scofield, *Hartree–Fock Values of L x-ray emission rates*, Physical Review A, Vol. 10/5(1974) pp. 1507–1510

[SPA76] C.J. Sparks jr., *Advances in X-ray analysis*, Vol. 19(1976) pp. 19–52

[SPE90] Spekform, Fortran–Programm von F.J. Pantenburg, Programmbibliothek ISKP

[STO70] E. Storm and H.I. Israel, *Photon cross sections from 1 keV to 100 MeV for elements* $Z = 1$ *to* $Z = 100$, NDT A7(1970), pp. 565–681

[STR93] Streu, Fortran–Programm von D. Heimermann, Programmbibliothek ISKP

[SXN90] Sxnax, Fortran–Programm von F.J. Pantenburg, Programmbibliothek ISKP

[ULM76] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Weinheim 1976/82

[VEI73] WM.J. Veigele, *Photon cross sections from 0.1 keV to 1 MeV for elements* $Z = 1$ *to* $Z = 94$, Atomic Data Tables, Vol. 5, No. 1, 1973

[WAL77] D.R. Walker, *The metrology of the roman silver coinage, Part II*, B.A.R. Supplementary Series 22, Great Britain 1977

[WEL71] G. Welter, *Die Münzen der Welfen seit Heinrich dem Löwen*, Band 1(1971), Band 2(1973) Klinkhardt & Biermann, Braunschweig 1971

[WES83] W.B. Westerveld, A. McPherson, J.S. Riseley, *Synchrotron Radiation Intensity for 50 MeV to 50 GeV Electrons*, ADNDT 28, No. 1, 1983

# Danksagung

Für die intensive Betreuung meiner Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Mommsen danken.

Ebenfalls danke ich der Münzenhandlung Fritz Rudolf Künker aus Osnabrück für die Bereitstellung der Münzen, ohne diese die Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. J. Hormes und Prof. Dr. D. Husmann vom Physikalischen Institut für die Möglichkeit an ELSA zu experimentieren.

Allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für ihre stete Hilfsbereitschaft danken.

Den jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe H. Dittmann, A. Hein, H. Ihmsen, A. Rosenberg und den ehemaligen Mitgliedern Dr. D. Heimermann, G. Sarrazin möchte ich meinen Dank für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen, die wesentlich zu dieser Arbeit beitrugen, aussprechen.

Ferner danke ich Herrn Dr. G. Eggert vom Rheinischen Landesmuseum Bonn für seine bereitwillige Zurverfügungstellung einer elektronischen Literaturdatenbank.

Ebenso bedanke ich mich bei Frau C. Klages vom Rheinischen Landesmuseum Bonn für ihre Unterstützung und Hinweise bei der Literatursuche.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern Ursula und Klaus Brüning ganz herzlich danken, deren Unterstützung es mir ermöglichte, Physik zu studieren.