

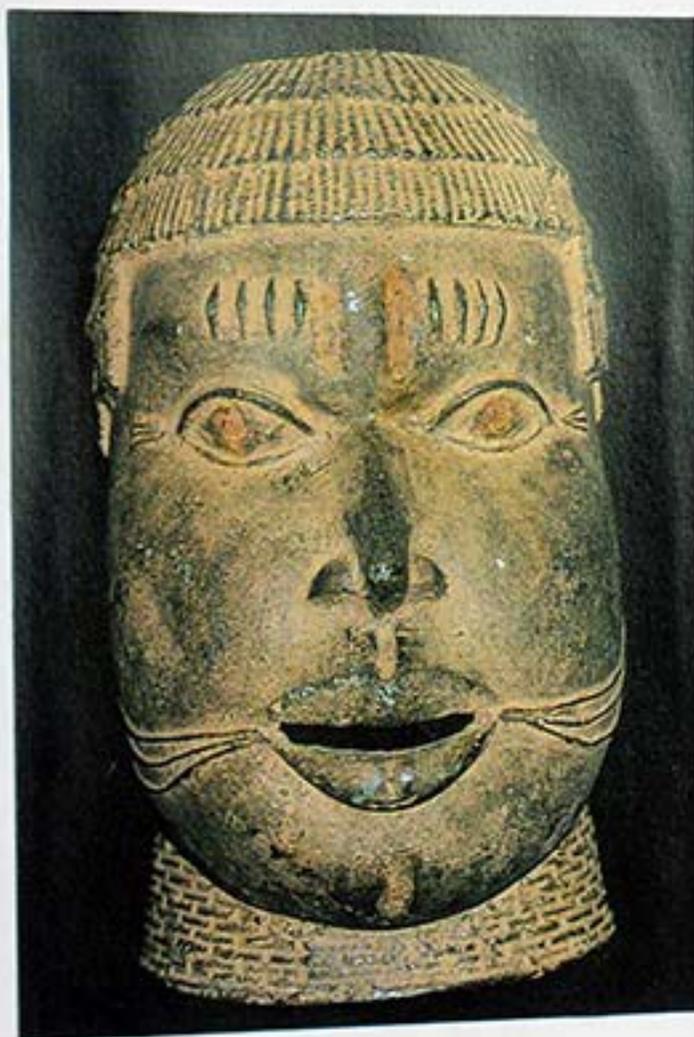
06.05.2002

Gutachten

Prüfbericht-Nr.: AA 02- 02303

Objekt

Bronzekopf



1. **Gegenstand des Gutachtens**

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

2. **Auftrag**

Authentizitätsprüfung mittels erweiterter Patina-Analyse (Line-scan)

3. **Vorgehensweise**

Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit angeschlossenem energiedispersivem Röntgenmikroelementanalysator (EDX)

4. **Beschreibung der Einzeluntersuchungen**

4.1 **Probenahme**

Probe für Line-scan: es wird eine Materialprobe (ca. 5 x 5 mm) entnommen, die den gesamten Querschnitt (Innenpatina - Metallschicht - Außenpatina) beinhaltet. Die Probe wird stirnseitig auf einer Ultrafräse so plangeschliffen, daß die innere Korrosionsrinde erhalten bleibt. Anschließend wird die Probe mit Kohlenstoff (ca. 0,7 nm Schichtdicke) bedampft und unter dem Rasterelektronenmikroskop einer korrelierenden orts aufgelösten Mikroelementanalyse unterworfen.
Probenahmestelle: Rand unten hinten

4.2 **Analytische Untersuchung**

Line-scan:

Die Vermessung der präparierten Probe erfolgte über die gesamte Patinaschicht und bis ca. 20 µm tief in das Metall (siehe rasterelektronenmikroskopisches Bild und zugehörige Elementverteilungsdiagramme).

Folgende Merkmale sind vorhanden:

- Die Innenpatina hat an der untersuchten Stelle eine Schichtdicke von ca. 35 μm
- Chloride sind mit einem breiten, strukturierten Maximum massiv in einer äußeren Schicht von etwa 10 μm vertreten, sowie in geringen Mengen in der gesamten Patina. Die Grenzschicht zum Metall ist jedoch praktisch chloridfrei
- Silicium, Aluminium und Sauerstoff korrelieren auf niedrigem Konzentrationsniveau und ohne besondere lokale Ausprägung in der gesamten Patina. Ein Maximum wird jedoch an der Oberfläche erreicht
- Kohlenstoff korreliert mit Sauerstoff (Hinweis auf Carbonate) und teilweise auch mit Kupfer (Hinweis auf Kupfercarbonat)
- Im Inneren der Patina sowie teilweise in der Grenzschicht zum Metall korreliert Kupfer mit Sauerstoff (Hinweis auf Kupferoxid)
- Zinkverbindungen sind mit mehreren Maxima angereichert
- Im Metall kann eine Entzinkungszone beobachtet werden
- Zinnverbindungen zeigen bis auf ein prägnantes Maximum in der Grenzschicht zum Metall keine besondere Ausprägung
- Blei ist in der Patina angereichert (teilweise Korrelation mit Chlor)

4.3 Beurteilung der Untersuchungen

Das Vorliegen einer oxidischen und carbonatischen Schicht in der Tiefe der Patina und an der Grenze zum Metall spricht trotz dem Chlorgehalt für eine natürlich gewachsene Korrosionsschicht.

Die Korrosion der Bronze führt zur Abreicherung von Legierungsbestandteilen, die schwerlösliche Verbindungen während des Korrosionsprozesses bilden. In Folge der Schwerlöslichkeit findet eine entsprechende Anreicherung der betreffenden Elemente in der Patina statt. Die Anreicherungsfaktoren sind abhängig vom Löslichkeitsprodukt der Korrosionsprodukte:

Blei: Bildung von Bleichlorid und basischem Bleicarbonat

Zinn: Bildung von Zinnsäure

Zink: Bildung von Zinkoxid

Im vorliegenden Fall ist eine starke Anreicherung von Zink, sowie eine deutliche Anreicherung von Blei erkennbar.

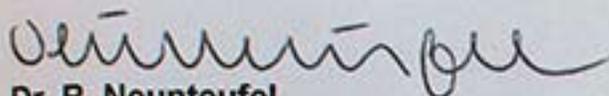
Geologische Ablagerungen sind nur an der Oberfläche, jedoch nicht in die Patina eingewachsen, vorhanden.

5. Schlussfolgerung

Für eine künstliche Erzeugung der Patina liegen keine Hinweise vor.

Aufgrund der Ergebnisse des Multielement-Line-scans muß aber von einer massiven nachträglichen Behandlung mit einem chlorhaltigen Reinigungsmittel ausgegangen werden. Die Ergebnisse der vorliegenden erweiterten Patina-Analyse mittels Röntgenmikroanalyse über den gesamten Querschnitt der Patina (Line-scan) bestätigen somit die Aussage in der Aventis-Expertise PC 378-67.

Leiter der Prüfeinrichtung

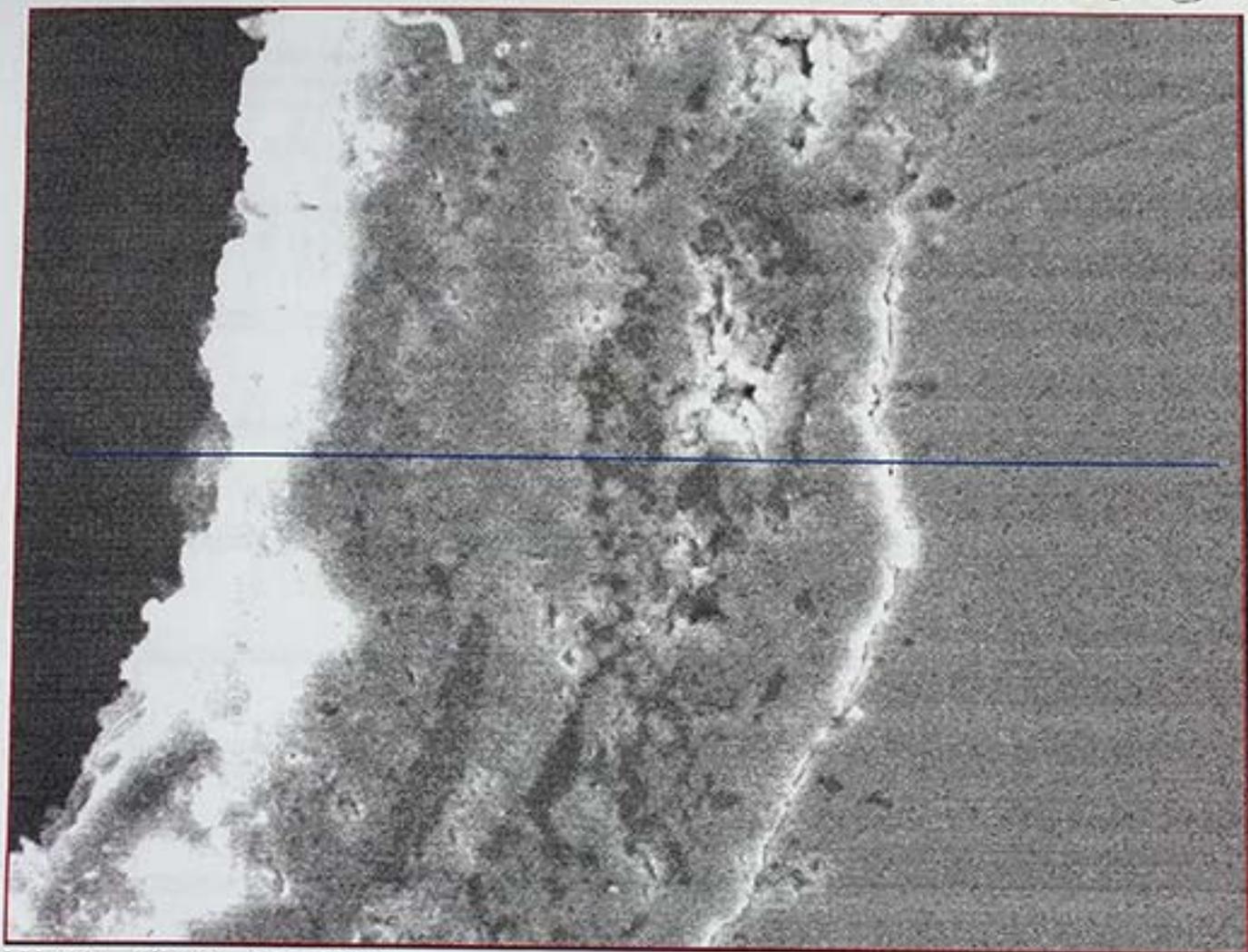


Dr. R. Neunteufel

Anlagen

Die Erstellung dieses Gutachtens erfolgte nach bestem Wissen und Gewissen auf der Grundlage von analytischen Untersuchungen der Analytik Kalle-Albert von InfraServ GmbH & Co. Knapsack KG, eines renommierten, nach EN 45001 akkreditierten und nach DIN EN ISO 9001 zertifizierten Prüflaboratoriums. Antiques Analytics GmbH übernimmt jedoch keine Haftung für finanzielle Verluste infolge eventueller fehlerhafter Analysen oder daraus resultierender irrtümlicher Schlussfolgerungen.

AA 02-02303



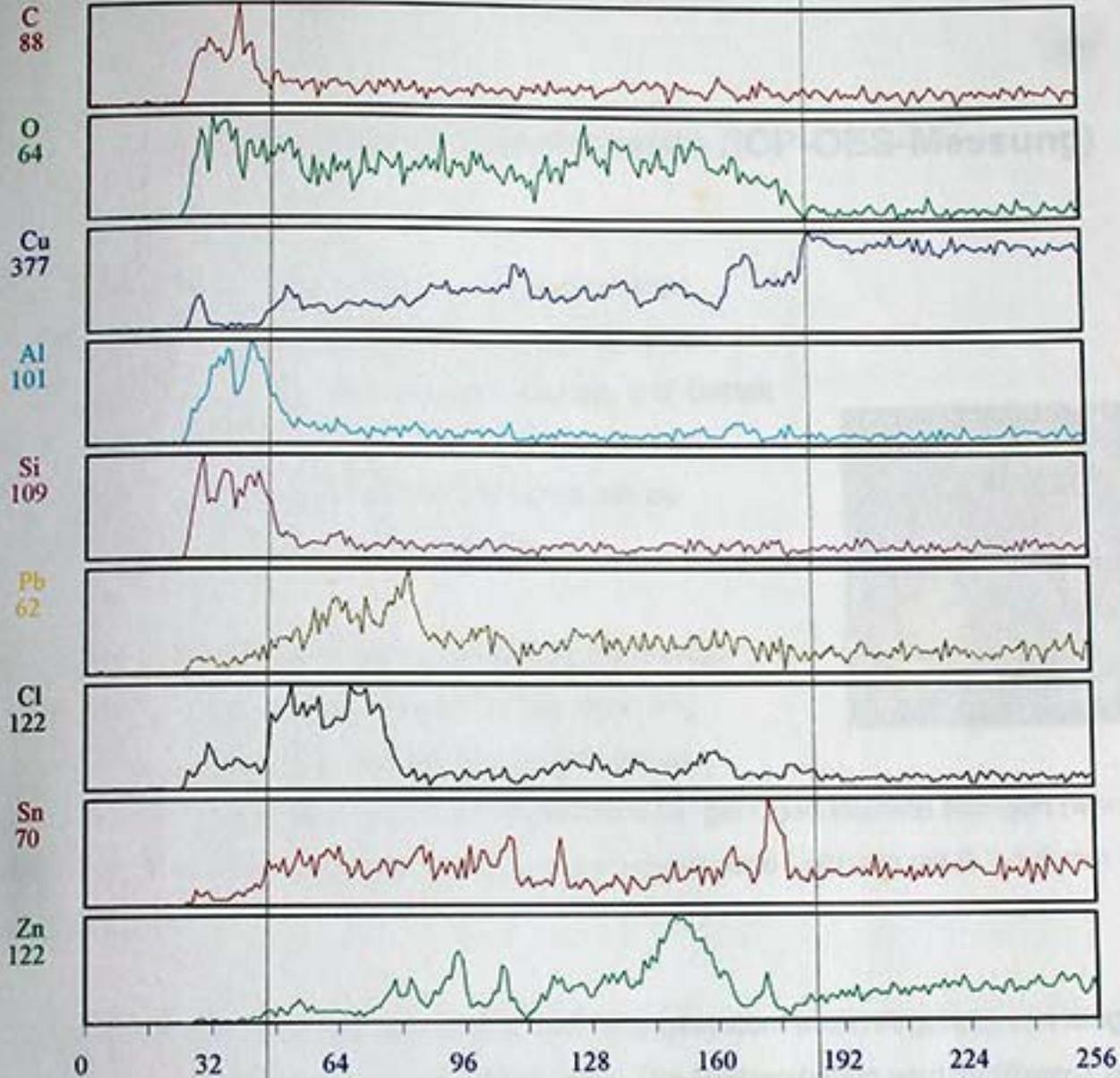
kV: 20 Tilt: 0 Mag:1660x

20020091

10 um

AA 02-02303

Multipoint Automation Linescan Plot 27-Mar-2002 15:26:49
ROI Integral Intensities Vertical Full Scale (Cps) : Auto



ca. 35 μ m

20020091

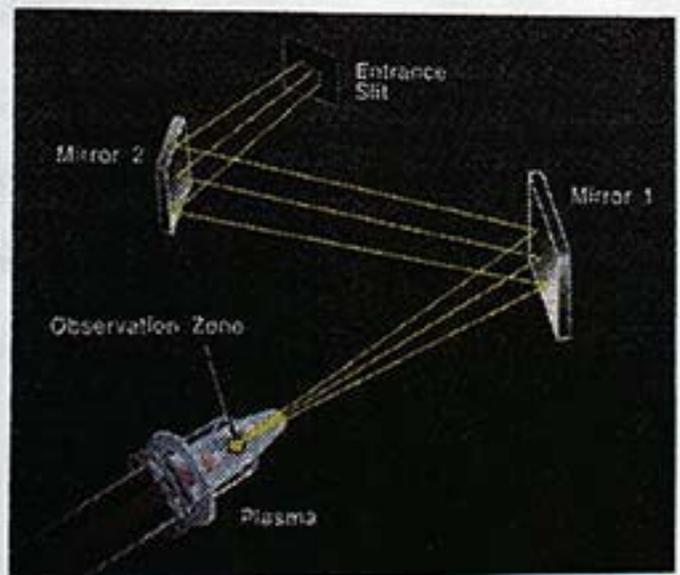
Atomemissionspektrometrie (ICP-OES-Messung)

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

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



Die gelöste Probe wird über ein Probeneinführungssystem in ein Argonplasma eingebracht. Hier liegt eine Temperatur von ca. 8000°C vor. Die Probenlösung wird im Plasma getrocknet und verdampft. Anschließend werden die Atome in den angeregten Zustand überführt. Beim Rücksprung in den Grundzustand wird Energie in Form von Licht freigesetzt. Die Wellenlänge der freigesetzten Energie ist spezifisch für jedes Element. Die Energiemenge ist abhängig von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes. Nach einer Kalibration mit den betreffenden Elementen kann eine quantitative Aussage über Art und Konzentration der Elemente in der Probe gemacht werden.



Rasterelektronenmikroskopie (REM)

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