# a. Materialanalytische Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop

Robert Linke, Manfred Schreiner\*

#### EINLEITUNG

Die sasanidische Münzprägung weist aufgrund des Fehlens schriftlicher Quellen heute noch zahlreiche unbeantwortete Fragen auf. Neben einer stilkritischen Analyse der Ikonographie und der Prägestrukturen, sowie der Menge der Ausmünzung und des Umlaufgebietes, interessieren vor allem die Identifikation der Münzstätten und die Feingehalte der Münzen, weshalb neben der numismatischen und historischen Aufarbeitung der sasanidischen Münzprägung auch materialanalytische Untersuchungen an ausgewählten Exemplaren aus den Beständen des Wiener Münzkabinetts durchgeführt wurden. Die vorliegenden Analysen hatten das Ziel, die Münzen in ihrer chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren, um damit den Silbergehalt der unterschiedlichen Nominalien zu bestimmen sowie in weiterer Folge chronologische oder geographische Zuordnungen zu ermöglichen. Bereits in vorangegangenen Arbeiten<sup>1</sup> konnte gezeigt werden, dass durch eine zerstörungsfreie Analyse der Münzlegierungen eine geographische Einteilung (bezogen auf die Münzstätte) möglich ist.

Zur Untersuchung gelangten Silber-, Billon-, Bronze- und Kupfermünzen aus der Zeit von Ardashir I. (224–240 n. Chr.) bis Shapur I. (240–272 n. Chr.). Von einem Exemplar existiert eine Nachahmung<sup>2</sup>, die mit Hilfe der Materialanalyse eindeutig als solche identifiziert werden konnte. Neben den sasanidischen Prägungen wurden auch sechs spätparthische Münzen – drei Drachmen sowie drei Tetradrachmen von Vologases VI. (207/08–221/22) – untersucht, um sie mit den unmittelbar anschließenden Geprägen Ardashirs I. zu vergleichen. Hinzu treten zehn römische Münzen der Münzstätten Antiochia und Samosata, die im Jahre 260 n. Chr. von Shapur I. erobert wurden. Durch einen Vergleich der unmittelbar vor der Eroberung in diesen Münzstätten geprägten römischen Antoniniane mit sasanidischen Drachmen von auffallend geringem Silbergehalt sollte überprüft werden, ob diese die gleiche Legierungszusammensetzung aufweisen, bzw. ob eine Wiederverwertung von erbeuteten römischen Münzen stattgefunden haben könnte.

Erste materialanalytische Untersuchungen von sasanidischen Münzen wurden bereits 1968 von Kalsch/Zwicker 1968 publiziert. Von Hughes/Hall 1979 liegen vergleichende Untersuchungen von diversen sasanidischen und römischen Silberobjekten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse vor. Die Auswertung zeigt, dass die Anteile von Blei und Kupfer auf eine unterschiedliche Verarbeitungstechnologie der beiden Reiche schließen lassen. Caley 1955 untersuchte parthische Münzen nasschemisch durch Auflösung in Säuren und anschließender gravimetrischer Bestimmung, einer Methode die heute aufgrund der rasanten Entwicklung zerstörungsfreier physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden als nicht mehr zeitgemäß einzustufen ist.

Aktuelle Arbeiten über die Untersuchung von sasanidischen Silberobjekten mittels Neutronenaktivierungsanalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse und Bleiisotopenanalyse finden sich bei

<sup>\*</sup> Institut für Wissenschaften und Technologien in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Linke 1997, Linke/Schreiner/Winter/Alram 2000, Linke/Schreiner 2000, Linke/Schreiner/Demortier/Alram 2003.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Göbl 1959.

Meyers 1998 und Gunter/Jett 1992. Die Ausführungen von Meyers 1981 zeigen, dass das zur Münzenproduktion verwendete Silber sich in der chemischen Zusammensetzung weitgehend von dem im Kunsthandwerk verwendeten Silber unterscheidet, woraus geschlossen wird, dass die zur Münzenprägung verwendeten Legierungen strengen Auflagen entsprechen mussten. Gordus 1974 untersuchte 1400 sasanidische Drachmen mittels Neutronenaktivierungsanalyse, die in einem Zeitraum von ca. 400 Jahren emittiert wurden und konnte hier fallweise Chronologien in der chemischen Zusammensetzung nachweisen. Gegenüber der Röntgenfluoreszenzanalyse zeichnet sich die Neutronenaktivierungsanalyse durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Spurenelementen aus, hat aber den Nachteil, dass die untersuchten Elemente in instabile (radioaktive) Isotope umgewandelt werden.<sup>3</sup> Entsprechend den Halbwertszeiten und den Konzentrationen der erzeugten Isotope müssen die Münzen nach der Messung zum Abklingen für eine bestimmte Periode strahlungssicher aufbewahrt werden.

Eine Identifizierung der Prägestätte durch einen Vergleich mit bereits eindeutig zugeordneten Münzen, wird durch die Tatsache erschwert, dass eine systematisierte Nennung der Prägestätte auf den Münzen erst unter Wahram V. (420–438) erfolgte.<sup>4</sup> Frühere Münzen weisen nur vereinzelt Münzstättenbezeichnungen auf. Aufgrund des weitgehenden Fehlens gesicherter Schatzfundkomplexe und Streufundmünzen bekannter Provenienz kann die Zahl der Prägestätten der frühen sasanidischen Münzen nur mittels typologischer und stilkritischer Analysen bestimmt werden. Göbl schätzte die anfängliche Zahl der Münzstätten auf drei bis sechs.<sup>5</sup> Die vorliegende Untersuchung grenzt die Anzahl der Prägestätten Ardashirs auf vier bis fünf ein.<sup>6</sup> Hinzu treten möglicherweise auch "wandernde Münzämter", wie sie etwa bei Feldzügen häufig zum Einsatz kamen, und auch das sasanidische Hofmünzamt – später mit BBA signierend – besaß nach dem derzeitigen Wissensstand keinen festen Standort. Geht man davon aus, dass eine Verlagerung der Prägestätte nicht auch gleichzeitig eine Änderung des zur Münzenproduktion verwendeten Silbers bedingte, erweist sich eine geographische Zuordnung basierend auf einer Materialanalyse als äußerst schwierig.

Untersuchungen mittels Bleiisotopenanalyse, die von Meyers<sup>7</sup> an diversen sasanidischen Silberobjekten durchgeführt wurden, zeigen, dass das zur Silbergewinnung verwendete Erz größtenteils aus den reichen Silbervorkommen innerhalb des sasanidischen Reiches stammt. Als Quellen dienten sowohl silberhaltige Bleierze als auch natürlich vorkommendes gediegenes Silber. Große Silber- bzw. Bleierzvorkommen befanden sich unter anderem im Zagros- und Elburzgebirge. Auch wenn bis heute die archäologischen Beweise dafür fehlen, ist anzunehmen, dass im sasanidischen Reich zahlreiche Minen und Schmelzhütten existiert haben mussten, um den großen Bedarf an Silber zu decken. Aufgrund des florierenden Handels wurde neben den eigenen Silbervorkommen auch importiertes Silber zur Münzproduktion herangezogen, wobei dieser Anteil jedoch nur schwer abzuschätzen ist. Zusätzlich wurden die alten Münzen eingeschmolzen, möglicherweise mit fremdem Silber vermengt und zur Produktion neuer Münzen eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wiederverwertung alten Silbers ergeben sich bei der Auswertung und Interpretation von Spurenelementmustern potentielle Fehlerquellen, die zu berücksichtigen sind.

Bei dem zur Silberproduktion verwendeten Prozess der Kupellation werden zunächst Blei- bzw. Silbererze geschmolzen und dadurch vom tauben Gestein getrennt. Durch die an-

<sup>7</sup> Meyers 1998, p. 239.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Gordus 1967.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Alram/Gyselen/Linke/Schreiner 1999.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Göbl 1968, p. 33.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> S. Beitrag von Alram in diesem Band (II.A.6. Münzstätten und Funde).

schließende Erhitzung der stark bleihaltigen Schmelze unter oxidierender Flamme bildet sich Schlacke (Bleioxid), die in periodischen Abständen abgezogen werden kann. Durch diesen Vorgang reichert sich Silber in der Schmelze an und kann, sobald ein entsprechender Reinheitsgrad erreicht ist, entnommen werden. Der nachfolgende Prozess des Feinbrennens reduziert den Anteil der Verunreinigungen in der Silberlegierung, wobei vor allem chemisch unedlere Metalle oxidiert und dadurch entfernt werden können. Um dem Metall die für die Münzprägung erforderliche Duktilität zu verleihen, wurde das Silber mit ca. fünf bis zehn Prozent Kupfer legiert.

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und dem Raffinationsprozess enthalten die Silberlegierungen zahlreiche Spurenelemente in unterschiedlichen Konzentrationen, die mit Hilfe physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden nachgewiesen werden können. Da aus ökonomischen Gründen anzunehmen ist, dass die Gewinnung und Weiterverarbeitung des Silbers bereits bei der Mine erfolgte, können sich Unterschiede sowohl durch das verwendete Erz als auch durch abweichende Technologien der Schmelzhütten untereinander ergeben.<sup>8</sup> Durch den Vergleich der unbekannten Münzen mit jenen, deren Prägestätten bekannt sind, wird bei der chemischen Analyse versucht, solche Unterschiede nachzuweisen, um dadurch weitere Informationen zur sasanidischen Silber- und Münztechnologie zu erhalten.

Die vorliegenden Messungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt, da sie die Möglichkeit einer probenahmefreien Untersuchung bietet.<sup>9</sup> Ferner wurden von einigen ausgewählten Exemplaren Querschliffe angefertigt und diese mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS) analysiert.

# Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse und der Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop

#### Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird eine Probe bzw. Münze einer hochenergetischen Röntgenprimärstrahlung ausgesetzt, wodurch die Atome in der Probe zur Emission von sekundärer Röntgenstrahlung, so genannter Röntgenfluoreszenzstrahlung, angeregt werden. Die Energie bzw. die Wellenlänge dieser emittierten Strahlung ist für jedes Element charakteristisch. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Konzentration der Probe erhält man unterschiedliche Informationen, die eine qualitative und quantitative Charakterisierung des Objekts ermöglichen. Ein großer Vorteil der RFA im Vergleich zu anderen instrumentellen Untersuchungsmethoden ist die Möglichkeit einer zerstörungsfrei durchzuführenden Messung. Dem Objekt muss weder Probematerial entnommen werden, noch wird es in irgendeiner Weise beschädigt oder verändert. *Abb. 1* zeigt ein typisches Röntgenspektrum einer sasanidischen Silber-Kupfermünze mit Spuren von Blei (Pb), Gold (Au) und Eisen (Fe).

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Linke/Schreiner 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Frau Barbara Schuster und Herrn Dipl.-Ing. Michael Melcher sei f
ür die sorgf
ältige Durchf
ührung der Messungen gedankt.



Abb. 1. Röntgenspektrum eines Tetradrachmons Ardashirs I. (Nr. 71), wobei eine Rhodium-Röntgenröhre als Primärquelle verwendet wurde.

Bei der energiedispersiven Detektion der sekundären Röntgenstrahlung durch einen Li-dotierten Si-Halbleiterdetektor werden die emittierten Röntgenquanten in Abhängigkeit von ihrer Energie registriert und in elektronische Impulse umgewandelt. *Abb. 2* zeigt schematisch die Messanordnung des verwendeten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers der Firma Tracor, Spectrace 5000, das für die Messungen verwendet wurde.

Die RFA-Untersuchungen wurden bei einer Röhrenspannung von 50 kV und einem Röhrenstrom von 0,04 mA durchgeführt. Die Analysen erfolgten an Avers und Revers, wobei für die weitere statistische Auswertung ein Mittelwert von beiden Messungen berechnet wurde. Um Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung sowie Einflüsse durch die Oberflächenrauhigkeit der Münzen zu minimieren, wurden die Objekte während der Analyse mit ca. sechs Umdrehungen pro Minute um ihre eigene Achse gedreht. Die Haupt- bzw. Nebenkomponenten Silber und Kupfer wurden mit Hilfe geeigneter Standards der Firma ÖGUSSA<sup>10</sup> quantifiziert und auf 100% normiert. Spurenelemente wie Blei, Gold und Wismut wurden semiquantitativ mit Hilfe der Röntgenintensitäten bestimmt.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> ÖGUSSA: Österreichische Gold- und Silberscheideanstalt.



Abb. 2. Schema des verwendeten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers der Firma Tracor.

Um mikrokristallines Wachs, mit dem die Münzen aus konservatorischen Gründen überzogen sind, vor den Untersuchungen zu entfernen, wurden diese mit Testbenzin in einem Ultraschallbad gereinigt. Obwohl die dünne Wachsschicht keinen messbaren Einfluss auf das quantitative Ergebnis hat, konnte eine Verschleppung von Korrosionspartikeln beim Einbürsten der Münzen nachgewiesen werden.

Ein großer Nachteil bei der Untersuchung von Objekten mittels RFA ist die geringe Informationstiefe. In Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung sowie der Energie der Röntgenprimärstrahlung beträgt die Austrittstiefe (Informationstiefe) beispielsweise von Ag-K $\alpha$ -Strahlung in einer Silbermatrix maximal ca. 100  $\mu$ m (0,1 mm). Dieser Nachteil wirkt sich vor allem bei der Untersuchung von korrodierten oder oberflächenbehandelten Objekten sehr stark aus, da die chemische Zusammensetzung der Oberfläche nicht mit jener des Kerns übereinstimmt.<sup>11</sup> Um den Gefügeaufbau zu charakterisieren bzw. Korrosionsprozesse an den Oberflächen der Münzen nachzuweisen, wurden zusätzlich bei einigen Exemplaren Untersuchungen an Querschliffen mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt, wobei die Münzen an den Kanten angeschliffen und poliert wurden.

Im Vergleich zu anderen in der Literatur häufig verwendeten Verfahren wie Neutronenaktivierungsanalyse, Massenspektrometrie oder Atomabsorptionsspektralanalyse, bei denen dem Objekt

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Mantler/Schreiner 2000.

zum Teil Probenmaterial entnommen werden muss, weisen sowohl RFA wie auch REM/EDS eine geringere Nachweisgrenze auf. Da es sich jedoch bei den vorliegenden Münzen um relativ seltene Objekte handelt, wäre eine Verwendung anderer Methoden nicht zu rechtfertigen. Ein weiterer Nachteil der RFA ist, dass sich Richtigkeit und Präzision der quantitativen Untersuchungsergebnisse umgekehrt proportional zur Konzentration verhalten. Obwohl das Nachweisvermögen im Vergleich zu REM/EDS größer ist, lassen sich Spurenelemente (Konzentrationsbereich  $\leq 1\%$ ) nur unter Berücksichtigung einer entsprechend großen Standardabweichung quantitativ bestimmen.

#### Energiedispersive Röntgenmikroanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM/EDS)

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probe bzw. Münze mit einem fein fokussierten (ca. 5 bis 100 nm Durchmesser) Elektronenstrahl abgerastert (*Abb. 3*). Infolge der Wechselwirkung der Primärelektronen mit dem Probematerial entsteht eine Vielzahl von Signalen, die mit Hilfe geeigneter Detektoren nachgewiesen werden kann. Unter anderem werden sowohl die vom Probematerial elastisch rückgestreuten Elektronen (BE<sup>12</sup>) als auch die von den Primärelektronen aus dem Elektronenverband der Probenatome herausgeschlagenen Sekundärelektronen (SE) zur Bilderzeugung verwendet. Da die Ausbeute an Rückstreuelektronen von der Ordnungszahl der Probenatome abhängig ist, geben "BE-Bilder" Aufschluss über die Verteilung der einzelnen Bestandteile und die Mikrostruktur des Gefüges. Sekundärelektronen werden zur topographischen Abbildung der Probenoberfläche verwendet, da die Anzahl an sekundären Elektronen von den Probenbestandteilen, aber vor allem vom Einfallswinkel der Primärelektronen auf die Probenoberfläche abhängig ist ("SE-Bilder").



Abb. 3. Schema eines Rasterelektronenmikroskops mit energiedispersivem Röntgendetektor.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Engl.: backscattered electrons.

Ferner werden, ähnlich wie bei der Wechselwirkung von Röntgenprimärstrahlung mit Materie, die in einer Münze vorhandenen Elemente zur Emission ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt. Durch die Auswertung der unterschiedlichen Signale erhält man sowohl Informationen über die chemische Zusammensetzung als auch über die Oberflächenbeschaffenheit und die Mikrostruktur (Gefügeaufbau) einer Probe. Im Vergleich zur RFA beträgt die Informationstiefe in Abhängigkeit von der Matrix jedoch nur ca. 1 µm. Durch die Möglichkeit, den Elektronenstrahl fein zu fokussieren, hat man gegenüber der RFA den Vorteil, Untersuchungen im µm-Bereich durchführen zu können.

Im vorliegenden Fall wurde die Rasterelektronenmikroskopie dazu eingesetzt, die Homogenität des Mikrogefüges zu untersuchen und quantitative Analysen im Kern der Münze durchzuführen. Dabei wurden jene Münzen, die sich bereits in einem schlechten Erhaltungszustand befunden haben oder von denen nur Fragmente erhalten waren, an der Kante mit SiC-Papier der Körnung 4000 leicht anpoliert.

Die Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma JEOL, Typ JSM 6400 bei 20 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgte mittels eines energiedispersiven Systems der Firma LINK. Die qualitative und quantitative Auswertung der Messergebnisse wurde mit Hilfe der kommerziellen Software der Firma LINK (Rel.1.35) durchgeführt, wobei auch die bei der RFA eingesetzten Ag/Cu-Standards der Fa. ÖGUSSA verwendet wurden.

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

## ARDASHIR I.

Von den Prägungen Ardashirs I. wurden 13 Drachmen, 12 Tetradrachmen, sechs Kupfer- bzw. Bronzemünzen sowie ein modernes Falsum untersucht.

#### Drachmen Ardashirs I.

Der Silbergehalt der 13 Drachmen reicht von 85,6% bis 93,7%. Die Messwerte der einzelnen Münzen finden sich in *Tab. 1.* Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit, die sich bei einer zerstörungsfreien Analysenmethode aus der Inhomogenität der Probe ergibt und die aufgrund von Voruntersuchungen auf  $\pm 3,0$  rel.% geschätzt wird<sup>13</sup>, weisen alle Münzen einen relativ einheitlichen Silbergehalt auf; der Mittelwert  $\pm$  einfacher Standardabweichung beträgt 90,6 $\pm 2,1\%$ . Neben Silber und Kupfer konnten in allen Drachmen Spuren von Blei und Gold nachgewiesen werden. Vereinzelt findet sich Eisen in Spuren (Nr. **132**, **193** und **213**), was jedoch chronologisch oder geographisch nicht von Bedeutung zu sein scheint. Da Eisen im Boden häufig vorhanden ist und im Vergleich zu den restlichen Legierungskomponenten chemisch gesehen ein relativ unedles Element darstellt, darf die Möglichkeit nicht außer Acht gelassen werden, dass Eisen in Form von Korrosionsprodukten möglicherweise auch aus dem Boden aufgenommen wird und sich an der Oberfläche der Münzen anlagert, weshalb es in der statistischen Auswertung der Messergebnisse keine Berücksichtigung fand. Zinn konnte ausschließlich bei einer Drachme (Nr. **30**) nachgewiesen werden.

Unter Ardashir I. werden vier bis fünf Münzstätten vermutet, die im Folgenden mit den Buchstaben A ("Stakhr"), B ("Ecbatana"), C ("Ctesiphon") und D ("Merw") bezeichnet werden; hinzu tritt eine unbestimmte Münzstätte (Typ VIII). Für die Untersuchung der Drachmen standen

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Bei Silber-Kupfermünzen mit nur geringem Silberanteil erhöht sich dieses Fehlerintervall um ein entsprechendes Verhältnis (s. *Tetradrachmen Ardashirs I.*).

ausschließlich Prägungen der vermuteten Prägestätten B ("Ecbatana") und C ("Ctesiphon") zur Verfügung. Die in *Tab. 1* angegebene Prägephase bezieht sich auf die chronologische Abfolge der Prägung. Insgesamt werden die Prägungen Ardashirs I. in vier Prägephasen unterteilt (*II.A.1.5. Typologie; Abb.2: Typensynchronogramm*). Erschwert wird ein Vergleich der Münzstätten vor allem durch die geringe Anzahl von Objekten aber auch durch deren ungleichmäßige Verteilung. Während von Münzstätte C ("Ctesiphon") elf Münzen untersucht werden konnten, waren aus der Prägestätte B ("Ecabatana") nur zwei Exemplare verfügbar.

Eine wesentliche Voraussetzung, um Vergleiche von Analysenergebnissen durchführen und auch statistisch absichern zu können, ist eine breite Materialbasis. Die Anzahl der benötigten Proben orientiert sich dabei immer an der Homogenität der Probengesamtheit. Als Richtwert sollte die Größe des Stichprobenumfangs mindestens die drei- bis vierfache Anzahl der Elemente (Variablen) betragen.<sup>14</sup> Besser noch wäre vor allem bei der Anwendung von deskriptiven statistischen Methoden wie Hauptkomponenten- und Faktorenanalyse ein mindestens zehnfacher Stichprobenumfang, da sonst die Resultate zu stark zufallsabhängig werden. Wenn möglich, sollten in einem Mehrprobenproblem alle Stichproben etwa gleich groß sein.

Sowohl im Silbergehalt als auch im Spurenelementmuster zeigen sich keine wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen den einzelnen Drachmen, die auf eine Zugehörigkeit zu unterschiedlichen Gruppen oder eine chronologische Abfolge schließen lassen könnten. Lediglich Drachme Nr. **30** unterscheidet sich von den restlichen Objekten durch einen relativ geringen Silbergehalt von 85,6%. Diese Münze stammt als einziges Exemplar aus Prägephase 2 und fällt auch bei einem Vergleich der Spurenkomponenten durch einen deutlichen Zinnanteil auf. Um daraus einen anfänglich etwas geringeren Silbergehalt der Drachmen abzuleiten, bedarf es weiterer Untersuchungen an Prägungen dieses Typs. Da jedoch keine weiteren Exemplare dieser frühen Prägeperiode für die Untersuchung zur Verfügung standen, kann eine zufällig bedingte Abweichung nicht ausgeschlossen werden.

Nr.	Тур	Prägephase	Münzstätte	Ag-Gehalt [%]
30	IIe/3a	2c	С	85,6
125	IIIa/3a	3	С	89,9
131	IIIa/3b	3	С	92,4
133	IIIa/3a	3	С	90,3
136	IIIa/3b	3	С	93,2
143	IIIa/3b	3	С	90,3
155	IIIa/3b	3	С	89,5
190	V/3a	3	С	91,6
209	IIIb/3b	3	В	91,4
232	VI/3b	3	В	92,0
251	IIIa/3a	4	С	88,0
255	IIIa/3a	4	C	93,7
256	IIIa/3b	4	C	90,1

Tab. 1. Silbergehalte der Drachmen Ardashirs I.

<sup>14</sup> Flury/Riedwyl 1983.

Neben den hier angeführten Objekten gelangte auch ein modernes Falsum zur Untersuchung (Nr. **268**). Mit Hilfe der RFA konnte die Münze als versilberte galvanoplastische Reproduktion identifiziert werden (*Abb. 4*). Der relativ hohe Quecksilberanteil in der Legierung lässt auf eine durch Amalgamierung durchgeführte Versilberung, wie sie vorwiegend bis zur Hälfte des 19. Jahrhunderts zum Einsatz kam, schließen.



Abb. 4. Vergleich der Spektren einer galvanoplastischen Reproduktion (Nr. 268) mit einer originalen Drachme (Nr. 136).

Ob es im Zuge der Machtübernahme Ardashirs I. in Iran auch zu einer Veränderung des Münzfußes gekommen war, sollte ein Vergleich mit den Drachmen des Arsakidenkönigs Vologases VI. (207/08–221/22) zeigen.

InvNr.	Prägestätte	Nominale	Herrscher	Legierung	Ag-Gehalt [%]	Tafel
23.177	Ecbatana (B)	D	Vologases VI.	Silber	73,5	39, E 8
23.176	Ecbatana (B)	D	Vologases VI.	Silber	71,3	39, E 9
23.175	Ecbatana (B)	D	Vologases VI.	Silber	70,2	39, E 10

Tab. 2. Zusammenstellung der untersuchten arsakidischen Drachmen von Vologases VI. aus der Münzstätte Ecbatana.

Wie *Tab. 2* zu entnehmen ist, unterscheidet sich der geringe Silbergehalt sehr deutlich von den zeitlich folgenden Prägungen Ardashirs I. in *Tab. 1*. Als Spurenbestandteile der Silberlegierung konnten bei allen drei Münzen Blei, Gold, Eisen und Zinn nachgewiesen werden. Während sich Blei, Gold und fallweise auch Eisen bei den Drachmen Ardashirs I. nachweisen ließen, deutet ein geringer Zinnanteil auf die Verwendung eines anderen Blei- oder Kupfererzes oder zumindest auf eine unterschiedliche Raffinationsmethode hin. Aufgrund der geringen Anzahl von Münzen

lassen sich jedoch derzeit keine weiteren Aussagen über die Provenienz oder eine chronologische Abfolge in der Emission treffen.

#### Tetradrachmen Ardashirs I.

Die 12 untersuchten Tetradrachmen der Münzstätte C ("Ctesiphon") bestehen aus Billon, einer kupferreichen Silber-Kupferlegierung. Im Vergleich zu den Drachmen weisen die Billonmünzen einen wesentlich schlechteren Erhaltungszustand auf, was sich auf die chemische Zusammensetzung der Münzen zurückführen lässt. Da die untersuchten Tetradrachmen durchschnittlich 80% Kupfer enthalten, neigen sie leichter zu Korrosion, wodurch eine genaue quantitative Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung mit Hilfe der RFA erschwert wird. Zusätzlich kann angenommen werden, dass die Münzen bei der Produktion auch dem Prozess des Weißsiedens unterzogen wurden, um ihnen das Aussehen und den Glanz von "hochwertigen" Silbermünzen zu verleihen. Dabei wird die Münze zunächst unter Luftzutritt geglüht, wodurch Kupfer an der Oberfläche oxidiert. In einem weiteren Arbeitsschritt wird die Münze mit einem Säurebad behandelt, wodurch Kupfer bzw. Kupferoxid von der Oberfläche gelöst wird und sich dadurch Silber an der Oberfläche relativ anreichern kann. Im Altertum wurden vor allem organische Säuren wie Essig- und Weinsäure für derartige Behandlungen verwendet. Materialanalytische Untersuchungen von weißgesiedeten römischen Silbermünzen des 3. nachchristlichen Jahrhunderts finden sich unter anderem bei Klockenkämper 1978, Klockenkämper/Hasler 1978, sowie bei Zwicky-Sobczyk/Stern 1997.

Um den Erhaltungszustand und ein mögliches Weißsieden der Münzen zu untersuchen, wurde von Nr. **50** eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung durchgeführt. Dabei wurde das Objekt an der Kante mit SiC-Papier poliert, wodurch sich die Möglichkeit ergab, die chemische Zusammensetzung des Münzkerns zu bestimmen. Die Messungen wurden an fünf Bereichen des Querschliffs durchgeführt und ein Mittelwert berechnet. Während REM/EDS einen durchschnittlichen Gehalt von 78,6% Cu, 18,9% Ag, 2,0% Zn und 0,5% Pb ergab, zeigte sich bei den mittels RFA auf der Münzoberfläche durchgeführten Messungen ein durchschnittlicher Silbergehalt von 21,2%. Die Differenz der Silbergehalte beider Methoden von 2,3% liegt innerhalb des statistischen Fehlerintervalls der RFA und deutet deshalb nicht zwingend auf eine Anreicherung von Silber im oberflächennahen Bereich hin. Aus konservatorischen Gründen konnten REM-Untersuchungen jedoch nur an wenigen, exemplarisch ausgesuchten Münzen durchgeführt werden, wobei vergleichbare Ergebnisse erhalten wurden.

*Tab. 3* zeigt die mittels RFA bestimmten Silbergehalte der Tetradrachmen Ardashirs I. Die Werte variieren von 18,4 bis 29,9%, der Mittelwert beträgt 23,0 $\pm$ 3,2%. Aufgrund des schlechten Erhaltungszustandes der Münzen wird der Messfehler auf  $\pm$ 20 rel.% geschätzt. Für präzisere und im Sinne der Statistik auch richtigere Messungen sind ausschließlich Methoden mit Probenahme bzw. REM/EDS-Analysen von Anschliffen heranzuziehen.

Nr.	Тур	Prägephase	Münzstätte	Ag-Gehalt [%]
35	IIe/3a	2c	С	27,0
36	IIe/3a	2c	С	21,4
45	IIe/3a	2c	С	20,0
47	IIe/3a	2c	С	23,6
48	IIe/3a	2c	С	26,2
50	IIe/3a	2c	С	21,9
57	IIh/3a	2c	С	20,8
61	IIh/3a	2c	С	18,4
67	IIe od. h/3a	2c	С	23,6
71	IIi/3a	2c	С	22,8
72	IIi/3a	2c	C	29,9
103	IIe, h od. i/3a	2c	C	20,2

Tab. 3. Silbergehalte der Tetradrachmen Ardashirs I.

Neben Kupfer und Silber ließen sich mit der RFA auch Spuren von Blei, Zinn und Eisen nachweisen. Bei Münze Nr. 57 konnten geringe Mengen von Zink festgestellt werden. Da es sich bei den vorliegenden Tetradrachmen um Münzen einer Münzstätte und aus einer Prägephase handelt, konnten keine weiteren Vergleiche durchgeführt werden.

Gleichfalls in die Untersuchung miteinbezogen wurden die Tetradrachmen des Arsakiden Vologases VI. aus den Jahren 208/09, 210/11 und 213/14 um mögliche Veränderungen im Münzfuß nach der Übernahme der Münzstätte durch Ardashir I. im Jahre 226/27 nachzuweisen.

InvNr.	Prägestätte	Nominale	Herrscher	Legierung	Ag-Gehalt [%]	Tafel
23.174	Seleucia (C)	4D	Vologases VI.	Billon	17,1	39, E 11
29.280	Seleucia (C)	4D	Vologases VI.	Billon	12,7	39, E 12
29.279	Seleucia (C)	4D	Vologases VI.	Billon	9,7	39, E 13

Tab. 4. Zusammenstellung der untersuchten arsakidischen Tetradrachmen von Vologases VI. aus der Münzstätte Seleucia.

Der Silbergehalt der untersuchten arsakidischen Tetradrachmen unterliegt großen Schwankungen. Aufgrund des fortgeschrittenen Korrosionsprozesses und einer damit verbundenen Änderung der chemischen Zusammensetzung der Münzoberfläche wird das Vertrauensintervall auf  $\pm$  20,0 rel.% geschätzt. Im Silbergehalt unterscheiden sich deutlich die arsakidischen Tetradrachmen von jenen Ardashirs I., die einen durchschnittlichen Silbergehalt von 23,0 $\pm$ 20,0 rel.% aufweisen. Als Neben- bzw. Spurenbestandteile konnten Blei und Eisen nachgewiesen werden. Münze 23.174 enthält zusätzlich Spuren von Zinn und Quecksilber. Um jedoch Aussagen betreffend die Provenienz oder eine chronologische Abfolge in der Emission machen zu können, bedarf es einer deutlich größeren Anzahl von Münzen.

## Bronze- und Kupfermünzen Ardashirs I.

Zu den Bronze- und Kupfermünzen zählen die Exemplare Nr. 21, 74, 107 und 183 der Prägestätten B ("Ekbatana") und C ("Ctesiphon"), sowie Nr. 237 und 243 einer unbekannten Münzstätte. *Tab. 5* zeigt eine Zusammenstellung der untersuchten Münzen mit den zugehörigen Prägestätten und den chronologischen Zuordnungen.

Nr.	Nominalien	Тур	Prägephase	Münzstätte
21	Æ/2	IId/3a	2c	В
74	Æ/2	IIi/3a	2c	С
107	Æ/3	IIIh od. i/3a	2c	С
183	Æ/3	VI(?)/3a	3	С
237	Æ/1	VIII/3a	3	?
243	Æ/1	VIII/3a	3	?

Tab. 5. Zusammenstellung der untersuchten Bronze- und Kupfermünzen Ardashirs I.

Im Gegensatz zu den Silber- und Billonmünzen ergaben sich bereits bei der qualitativen Auswertung deutliche Unterschiede innerhalb dieser Gruppe. Die Exemplare Nr. 237 und 243 können nicht nur durch ihre Größe von den restlichen Bronzemünzen differenziert werden, sie zeigen auch eine andere chemische Zusammensetzung als die Münzen Nr. 21, 74, 107 und 183. Während diese Münzen Zinn als Nebenbestandteil der Kupferlegierung enthalten, konnte dieses Element bei den Objekten Nr. 237 und 243 nicht nachgewiesen werden. Ferner unterscheiden sich diese beiden Objekte, verglichen mit den Bronzemünzen durch einen wesentlich geringeren Bleianteil. Ein Vergleich mit zwei Prägungen des indo-parthischen Königs Farn-Sasan aus Sakastan-Arachosien (**Tf. 39, E18-E20**), die von Barrandon mittels Neutronenaktivierungsanalyse untersucht wurden (*I.3.b. Metallurgie*, Nr. **16** und **17**), zeigt eine vergleichbare Zusammensetzung wie jene der "Thronfolgerprägungen" Ardashirs. Aus den Untersuchungen folgt, dass es sich bei den Münzen Nr. **237** und **243** um "reine" Kupfermünzen handelt, während der deutliche Zinnanteil die anderen Exemplare als Bronzemünzen ausweist. Eine Quantifizierung der Messergebnisse konnte nicht vorgenommen werden, da die Münzen aufgrund fortgeschrittener Korrosion bereits äußerlich einen relativ schlechten Erhaltungszustand erkennen lassen und es sich bei der RFA um eine oberflächenspezifische Untersuchungsmethode handelt. Ob aus der unterschiedlichen Legierungszusammensetzung auf eine andere Münzstätte zu schließen ist, wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Jedenfalls kann aufgrund einer semiquantiativen Abschätzung des relativ hohen Zinngehalts geschlossen werden, dass die Bronzelegierungen durch eine bewusste Zugabe von Zinn hergestellt wurden.

#### SHAPUR I.

Auf Ardashir I. folgte dessen Sohn Shapur I. (240–272). Aus dieser Periode konnten 36 Drachmen, eine Halbdrachme (Nr. 44), drei 1/6Drachmen (Nr. 23, 47 und 188), sowie ein Tetradrachmon (Nr. 76) analysiert werden.

## Drachmen Shapurs I.

Die Drachmen Shapurs I. weisen einen durchschnittlichen Silbergehalt von 94,1±3,1% auf, der damit geringfügig höher ist als jener der Drachmen Ardashirs I. Als Spurenelemente konnten in allen Münzen die Elemente Blei und Gold nachgewiesen werden. Untypisch hohe Bleigehalte weisen die Münzen Nr. **102** und **161** auf, zeigen aber sonst keine weiteren Auffälligkeiten. In der Drachme Nr. **145** konnte ein überdurchschnittlich hoher Goldgehalt nachgewiesen werden.

Sieben der 36 analysierten Drachmen (Nr. **120, 130, 132, 136, 139, 141** und **142**) weisen vom Mittelwert deutlich abweichende Silbergehalte von 11,7 bis 62,3% auf und sind in die Berechnung des durchschnittlichen Silbergehalts nicht miteinbezogen (Werte in *Tab. 6* fett hervorgehoben). Äußerlich lassen diese Münzen eine von den anderen Objekten abweichende Metallfarbe erkennen. Im Spurenelementbereich weisen sie im Vergleich zu den übrigen Exemplaren einen deutlich höheren Blei-, Zinn- und Eisenanteil auf. Da die Unterschiede zu den restlichen Drachmen sowohl im Silbergehalt als auch im Spurenelementbereich so groß sind, kann angenommen werden, dass bewusst Legierungen von schlechter Qualität Verwendung fanden. Eine produktionsbedingte, zufällige Abweichung kann aufgrund der großen Unterschiede ausgeschlossen werden. Da in diesen sieben Exemplaren – wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen – die gleichen Spurenelemente wie in den übrigen Drachmen nachgewiesen werden konnten, ist anzunehmen, dass es sich dennoch um zeitgenössische Fertigungen handelt.

Nr.	Nominalien	Stil	Тур	Prägephase	Ag [%]
13	D	A/a	IIc/1a	1	94,6
15	D	A/b	IIc/1a	1	95,3
16	D	A/c	IIc/1a	1	95,8
17	D	A/c	IIc/1a	1	95,6
23	1/6D	A/d	IIc/1a	1	95,3
40	D	A/-	IIc/1a	1	95,3
44	1/2D	A/-	IIc/1a	1	94,5
47	1/6D	A/-	IIc/1a	1	95,7
63	D	E/a	IIc/1a	1	90,3
67	D	E/a	IIc/1a	1	85,9
68	D	E/a	IIc/1a	1	93,7
69	D	E/a	IIc/1a	1	93,8
70	D	E/b	IIc/1a	1	95,8
71	D	E/c	IIc/1a	1	95,3
83	D	G	IIc/1a	1	96,1
84	D	Н	IIc/1a	1	96,8
85	D	Н	IIc/1a	1	93,4
88	D	I/b	IIc/1a	1	95,9
94	D	J/b	IIc/1a	1	97,4
102	D	L	IIc/1a	1	94,9
106	D	L	IIc/1a	1	92,6
120	D	indéterminé	IIc/1a	1	62,3
130	D	P/c/1	IIc/1b	2	19,5
132	D	P/c/1	IIc/1b	2	12,4
134	D	P/c/1	IIc/1b	2	83,2
136	D	P/c/1	IIc/1b	2	11,7
139	D	P/c/2	IIc/1b	2	49,5
141	D	P/c/2	IIc/1b	2	27,2
142	D	P/c/2	IIc/1b	2	61,6
145	D	P/d	IIc/1b	2	95,9
161	D	P/f	IIc/1b	2	95,0
163	D	P/g	IIc/1b	2	94,9
168	D	Q/a	IIc/1b	2	96,5
175	D	Q/c	IIc/1b	2	96,0
181	D	R	IIc/1b	2	95,9
184	D	indéterminé	IIc/1b	2	93,8
185	D	indéterminé	IIc/1b	2	96,4
188	1/6D	indéterminé	IIc/1b	2	85,4
244	D	Т	IIc/1c	2	92,8
249	D	Е	Falsum, IIc/1a	2	89,6
	-			1	

Tab. 6. Silbergehalte der Drachmen sowie deren Teilstücke Shapurs I. Die fett hervorgehobenen Werte zeigen deutliche Abweichungen vom durchschnittlichen Silbergehalt von 94,1±3,1% (siehe Text).

Um die Möglichkeit einer Abweichung der chemischen Zusammensetzung vom Mittelwert infolge fortgeschrittener Korrosion bzw. Weißsiedens ausschließen zu können, wurde eine der sieben betroffenen Drachmen (Nr. **139**) an der Kante angeschliffen und eine Untersuchung mittels REM/EDS durchgeführt. Eine Analyse aller Exemplare war aus konservatorischen Gründen nicht möglich. Das Mikrogefüge der gewählten Münze lässt deutliche Spuren von Korrosion an der Oberfläche erkennen (*Abb. 5*). Die hellen Bereiche kennzeichnen die silberreiche Phase, während die dunklen Gefügebestandteile durch einen hohen Kupferanteil charakterisiert sind. Hohlräume und Risse sind in *Abb. 5* als schwarze Flächen zu erkennen. Eine quantitative Analyse im Kern der Münze mittels REM/EDS ergab einen durchschnittlichen Silbergehalt von 43,9%. Ein Vergleich zu dem mittels RFA ermittelten Silbergehalt von 49,5% lässt auf eine durch Korrosion bedingte oberflächliche Anreicherung von Silber schließen.



Abb. 5. BE-Bild eines Querschliffs einer Drachme Shapurs I. (Nr. 139).

Im Vergleich dazu zeigt *Abb. 6* eine Drachme Shapurs I. (Nr. **181**) mit einem relativ hohen Silbergehalt von 95,9% (RFA) bzw. 93,4% (REM/EDS). Der Anschliff zeigt, dass unter dem Mikroskop erkennbare Korrosionsspuren weitgehend die Oberfläche der Münze betreffen. Durch den relativ hohen Silberanteil und die Tatsache, dass primär Kupfer bei der Korrosion aus dem Münzmaterial ausgelaugt wird, folgt, dass bei den Münzen mit hohem Silberanteil die Korrosion insgesamt nur sehr schwach ausgeprägt ist. Daher stimmt auch der an der Münzoberfläche mittels RFA gemessene Silbergehalt relativ gut mit jenem des Kerns der Münze überein.



Abb. 6: BE-Bild einer teilweise angeschliffenen Drachme Shapurs I. (Nr. 181).

Um die mittels RFA gemessenen Silbergehalte zu überprüfen, wurden von einigen schlecht erhaltenen Exemplaren Untersuchungen an Anschliffen durchgeführt. Ein Vergleich der RFA-Werte mit den mittels REM/EDS im Kern der Münzen gemessenen Silbergehalten ergibt eine relativ gute Übereinstimmung (*Tab. 7*). Die Abweichung beträgt durchschnittlich 2,2 abs.% und liegt damit innerhalb der geschätzten Fehlergrenze von  $\pm 3,0$  rel.%. Da die Mehrheit der RFA-Werte höher als jene der REM/EDS-Messungen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche mit Silber angereichert ist. Da jedoch für die vergleichenden Untersuchungen ausschließlich (korrodierte) Exemplare in schlechtem Erhaltungszustand zur Verfügung standen, die Mehrheit der übrigen Münzen sich aber in einem wesentlich besseren Erhaltungszustand befindet, ist anzunehmen, dass die mittels RFA ermittelten Silbergehalte der übrigen Drachmen wesentlich besser mit dem wahren Wert korrelieren.

Nr.	Ag [%] (RFA)	Ag [%] (REM/EDS)	Differenz: RFA-REM/EDS
16	95,8	97,5	-1,7
17	95,6	93,2	2,4
68	93,7	90,2	3,5
70	95,8	89,1	6,7
132	12,4	8,4	4,0
168	96,5	94,8	1,7
175	97,4	91,5	5,9
181	95,9	93,4	2,5

Tab. 7. Vergleich der mittels energiedispersiver RFA und energiedispersiver Röntgenmikroanalyse im REM ermittelten Silbergehalte von Münzen Shapurs I.

#### Ein Tetradrachmon Shapurs I.

Das einzig untersuchte Tetradrachmon Shapurs I. (Nr. **76**, Typ IIc/1a, Stil E/-, Prägephase 1) besitzt einen Silbergehalt von 26,9 %, der sie als Billonmünze ausweist. Die Hauptkomponente bildet Kupfer, als Neben- bzw. Spurenelemente konnten Eisen, Zinn, Blei und Gold nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit den Tetradrachmen Ardashirs I. (*Tab. 3*) zeigt sowohl im Silbergehalt als auch im Spurenelementbereich weitgehende Übereinstimmung, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Zusammensetzung einer einzelnen Münze nicht repräsentativ ist.

## Untersuchungen an zehn Antoninianen

Unter Shapur I. drangen die Sasaniden unter anderem bis ins römische Syrien vor, wo ihnen im Jahre 260 n. Chr. die Münzstätten Antiochia und Samosata in die Hände fielen. Durch einen Vergleich der unmittelbar vor der Eroberung in diesen Prägestätten hergestellten römischen Antoninianen mit sasanidischen Drachmen von auffallend geringem Silbergehalt sollte überprüft werden, wie weit die chemischen Zusammensetzungen einander gleichen bzw. sich unterscheiden.

Zur Untersuchung gelangten sechs Antoniniane der Münzstätte Antiochia und vier Exemplare aus Samosata. Die Prägung erfolgte unter der Samtherrschaft der Kaiser Valerianus und Gallienus (253–260). In *Tab. 8* sind die Silbergehalte der Münzen zusammengestellt. Der mittels RFA ermittelte Silbergehalt der Antoniniane reicht von 13,5 % bis 31,6 %. Von sieben der zehn Münzen, die sich in einem weniger guten Erhaltungszustand befanden, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den polierten Kanten durchgeführt. Im Vergleich zu den RFA-Messungen zeigen sich unterschiedlich große Abweichungen bei den Silbergehalten zwischen den RFA- und den REM/EDS-Ergebnissen bzw. zwischen Oberfläche und Kern der Münzen. Mit Ausnahme der Nr. 16991 weisen alle Antoniniane einen größeren Silbergehalt an der Oberfläche als im Kern auf. Bei Münze Nr. 16991 beträgt die Abweichung 5 rel.% und liegt damit innerhalb des Fehlerintervalls, das bei Münzen mit einem nur geringen Silbergehalt auf  $\pm 20,0$  rel.% geschätzt wird. Die Tatsache des erhöhten Silbergehalts an der Oberfläche kann durch korrosion aber auch durch einen Oberflächenveredelungsprozess verursacht sein. Welche der beiden Ursachen im vorliegenden Fall bestimmend ist, lässt sich jedoch mithilfe der verwendeten Methoden nicht bestimmen.

MIR	IR Münzstätte Kaiser		Ag [%] (RFA)	Ag [%] (REM)
1598a	Antiochia	Valerianus	17,5	-
1598a	Antiochia	Valerianus	16,1	-
1599a	Antiochia	Valerianus	23,6	14,0
1602a	Antiochia	Valerianus	14,1	11,2
1603b	Antiochia	Gallienus	13,5	10,7
1603b	Antiochia	Gallienus	31,4	18,2
1685e od. 1700f	Samosata	Valerianus	21,4	17,4
1688m	Samosata	Gallienus	31,6	-
16991	Samosata	Valerianus	15,0	15,7
1700q	Samosata	Valerianus	27,2	15,8

Tab. 8. Silbergehalte von zehn Antoninianen der Münzstätten Antiochia und Samosata aus der Samtherrschaft von Valerianus und Gallenius (253–260).

Die Hauptkomponente der römischen Antoniniane bildet Kupfer, Silber findet sich als Nebenbestandteil. Als Spurenkomponenten konnten Blei, Gold und Zinn nachgewiesen werden. Ebenso wie beim Kupfer- und Silbergehalt sind auch im Spurenelementbereich keine Unterschiede bezogen auf die Münzstätte und den Prägeherren festzustellen. Von den Drachmen Shapurs I. wurden vier mit ähnlich geringen Silbergehalten (Nr. 130, 132, 136 und 141) gewählt. Bei einem qualitativen Vergleich der Spurenkomponenten zeigt sich, dass sowohl die römischen als auch die sasanidischen Münzen die gleichen Elemente enthalten. Geringfügige Unterschiede zeigen sich in der semiquantitativen Auswertung, erlauben jedoch keine Unterscheidung bezüglich der Münzstätte oder die Prägeperiode und scheinen daher auf produktionstechnische Abweichungen zurückzuführen zu sein.

Obwohl ein direkter Vergleich dadurch erschwert wird, dass durch die Analyse einer derart geringen Probenanzahl keine statistische Sicherheit gegeben ist, wurde zur Interpretation der Analysenergebnisse die Faktorenanalyse, eine multivariate statistische Methode zur Datenreduktion, angewendet. Das Grundprinzip dieser Methode ist die Verringerung der Variablen (Röntgenintensitäten der Elemente) auf eine bestimmte Anzahl linear unabhängiger Faktoren. Da die Größe der Röntgenintensitäten von den zur Berechnung gewählten Integrationsgrenzen abhängig ist, werden die Zahlenwerte vor der statistischen Behandlung standardisiert.<sup>15</sup> Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Unterdrückung von Rauschprozessen. Um Unsicherheiten in den Korrelationskoeffizienten bzw. in den Faktorladungen<sup>16</sup> möglichst gering zu halten, empfiehlt sich die Verwendung einer möglichst großen Probenanzahl, eine Forderung, die im vorliegenden Fall nicht erfüllt werden konnte. Zur graphischen Darstellung der statistischen Ergebnisse wurde das Softwareprogramm "Winstat<sup>®</sup>" verwendet.



Abb. 7. Der Vergleich von zehn römischen Antoninianen mit vier sasanidischen Drachmen (Nr. **130**, **132**, **136** und **141**) lässt keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung erkennen.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Von den Röntgenintensitäten werden die Mittelwerte subtrahiert und die Differenz durch die einfache Standardabweichung dividiert.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Mit dem Begriff "Faktorladungen" werden die Elemente der Faktorenmatrix bzw. deren Gewichtung bezeichnet.

Wie im Streudiagramm in *Abb.* 7 zu erkennen ist, zeigen die römischen und sasanidischen Münzen keine Unterscheidungsmerkmale in ihrer chemischen Zusammensetzung. Ob eine Wiederverwendung der römischen Antoniniane stattgefunden hat, kann aufgrund einer chemischen Analyse nicht beantwortet werden. Jedenfalls kann davon ausgegangen werden, dass zur Produktion der römischen und sasanidischen Münzen Silberlegierungen der gleichen chemischen Zusammensetzung verwendet worden sind.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung gelangten Silber-, Billon-, Bronze- und Kupfermünzen der beiden ersten sasanidischen Könige Ardashir I. und Shapur I. Die durchgeführten Analysen dienten primär dem Zweck, den Silbergehalt der Münzen zu ermitteln. Ferner wurde versucht, aufgrund des Spurenelementmusters in den Silberlegierungen Hinweise auf unterschiedliche Präge- bzw. Erzlagerstätten zu finden. Als Untersuchungsmethode wurde die energiedispersive RFA gewählt, da sie die Möglichkeit einer zerstörungsfreien und schnellen Analyse bietet. Von einigen ausgewählten Exemplaren erfolgten Untersuchungen an Anschliffen der Münzen mittels REM/EDS, um mögliche Korrosionseffekte nachzuweisen. Ein Vergleich der quantitativen Analysenergebnisse zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der RFA und jenen aus REM/EDS-Messungen.

Die Auswertung der Messergebnisse zeigt, dass die unter beiden Herrschern geprägten Silbermünzen eine weitgehend idente chemische Zusammensetzung aufweisen. Drachmen, 1/2Drachmen und 1/6Drachmen zeigen sowohl im Silbergehalt als auch im Spurenelementmuster keine Unterschiede und wurden demnach aus den gleichen Legierungen hergestellt. Bei einigen Silbermünzen zeigen sich starke Abweichungen im Silbergehalt, die eine bewusste Manipulation vermuten lassen. Die Möglichkeit, dass bereits im Altertum Fälschungen mit einem überdurchschnittlich hohen Kupferanteil in betrügerischer Absicht hergestellt worden sind, ist jedenfalls nicht außer Acht zu lassen. Ein Vergleich der Drachmen des Arsakiden Vologases VI. mit den zeitlich anschließenden Prägungen Ardashirs I. zeigt einen deutlichen Anstieg des Silbergehalts von durchschnittlich  $71,7\pm1,4\%$  auf ca.  $90,6\pm2,1\%$ .

Im Jahre 260 n. Chr. wurden unter Shapur I. die römischen Münzstätten Antiochia und Samosata erobert. Ein Vergleich der in diesen Münzstätten geprägten Antoniniane mit sasanidischen Drachmen mit auffallend geringem Silbergehalt zeigt keine Unterschiede in der Material- bzw. keine deutliche Änderung in der Legierungszusammensetzung. Ob eine Wiederverwendung von erbeuteten römischen Münzen stattgefunden hat, lässt sich durch eine Materialanalyse nicht beweisen. Aufgrund der großen Ähnlichkeit kann jedoch davon ausgegangen werden, dass zumindest die gleichen Lagerstätten oder Technologien Verwendung gefunden haben.

## b. Analyse des monnaies en alliage d'argent et de cuivre au Centre Ernest Babelon d'Orléans

Jean-Noël Barrandon\*

L'analyse des monnayages en alliage argent-cuivre ou en alliage cuivreux doit faire face à deux contraintes:

- les monnaies argent-cuivre subissent un phénomène d'enrichissement superficiel en argent.
- les monnaies en cuivre et alliage cuivreux présentent à la surface une couche de corrosion, la patine des historiens de l'Art, dont l'épaisseur est variable et la composition fort différente de celle de l'intérieur de la monnaie<sup>1</sup>.

C'est pour ces raisons que nous avons développé une méthode d'analyse globale et non destructive des monnayages «cuivreux» : l'analyse par activation avec des neutrons rapides de cyclotron<sup>2</sup>.

Les principales caractéristiques de la méthode sont les suivantes:

- elle donne la composition globale et moyenne de la monnaie car les neutrons rapides traversent la monnaie (épaisseur dans le cuivre est de 3,6 cm).
- onze éléments sont déterminés par simple spectrométrie gamma après irradiation: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Au et Pb.
- les limites de détection sont, suivant les éléments, comprises entre la fraction de ppm pour Au, Sb, Sn, As à quelques ppm pour Co, Ni, Zn, Pb, Fe, Cu, Ag.
- La précision est de l'ordre de 5 % relatifs pour les éléments-traces et de 2 % relatifs pour le titre des monnaies argent-cuivre.

Ce sont 17 monnaies qui ont été analysées par cette méthode (tableau joint).

Les résultats sont donnés dans le tableau joint. Ils montrent que l'on est en présence de cinq variétés d'alliages ou de métaux différents:

- une monnaie en bon argent (92.9 %) frappée par Shapur Ier, trouvée à Suse (n° 189).
- quatre monnaies en alliage argent-cuivre (billon) aux teneurs en argent variable, de 8.55 à 28.8 % frappées par Shapur Ier (n° 178, 179, 133 et 165). On notera que pour les cinq monnaies en argent pur ou alliage, la teneur en Au est proportionnelle à celle en argent (fig. 2); ce qui nous indique l'utilisation d'un même type de minerai d'argent pour réaliser ces monnaies.
- deux monnaies sont frappées avec du cuivre pur (99.8 et 99.98), il s'agit des monnaies n° 238 d'Ardashir et n° E 18 (pl. 39) de Farn-Sasan.
- deux monnaies sont frappées avec du cuivre contenant de faibles teneurs en plomb: Shapur Ier n° 5 (1.23 % de Pb) et la monnaie n° E 19 (pl. 39) de Farn-Sasan.
- quatre monnaies sont des «bronze au plomb». Les monnaies n° 100 et n° 193 frappées par Shapur Ier et deux monnaies frappées par Ardashir Ier n° 194 et n° 18.
- enfin, quatre monnaies frappées par Shapur Ier (n° 191, 192, 194 et 246) sont des «cuivre au plomb» avec quantités de plomb de l'ordre du tiers.

Si l'on regarde l'évolution (*fig. 3*) de la teneur en argent en fonction de celle du plomb dans les monnaies contenant des quantités de plomb significatives et ajoutées volontairement (entre 10 et 30 %), on observe une proportionnalité, la pente de la droite donne la teneur résiduelle en argent dans le plomb issu de la galène argentifère; cette valeur de 1.3 % est relativement élevée si on la compare avec les teneurs résiduelles chez les Grecs (0.02 %) ou chez les Romains (0.002 %).

<sup>\*</sup> Centre Ernest Babelon, Centre National de la Recherche Scientifique, Orléans.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Barrandon 1986.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Barrandon 1984; Beauchesne/Barrandon/e.a. 1988.

Le problème posé par les deux monnaies n° **E** 18 et **E** 19 (Farn-Sasan) de poids environ moitié l'une par rapport à l'autre est de savoir si elles ont pu être frappées par le même atelier. Si l'on compare les compositions relatives des éléments-traces (autres que *Cu*) (*fig.* 4), on observe dans la monnaie n° **E** 19 des quantités beaucoup plus importantes en plomb (ajout volontaire  $\simeq 0,6 \%$  de *Pb*) révélant deux compositions différentes. Bien que la composition de la monnaie d'Ardashir n° 238 et la monnaie n° **E** 18 soient de composition très proche, on ne peut raisonnablement avancer l'hypothèse d'un même lieu de frappe; il en est de même pour la monnaie n° **5** de Shapur et la n° **E** 19.

Cette analyse a aussi pu mettre en évidence la grande variété des alliages utilisés: argent pur, argent-cuivre ou billon, bronze au plomb, cuivre au plomb et enfin cuivre pur.

N°		N° cata- logue	Cu	Ag	Pb	Sn	Sb	As	Au
1	Ardashir I	n° 238	99,8	0,04	0,022	0,0009	0,0005	0,024	0,0006
2	Shapur I	n° 189	3,95	92,9	2,46	0,16	0,003	0,002	0,54
3	Shapur I	n° 178	83,3	14	1,34	1,1	0,067	0,1	0,045
4	Shapur I	n° 179	77,8	18,6	1,42	1,85	0,065	0,14	0,068
5	Shapur I	n° 193	82,9	0,22	13,9	2,66	0,1	0,05	0,0027
6	Shapur I	n° 246	66,3	0,37	33	0,25	0,023	0,029	0,0019
7	Shapur I	n° 192	69,6	0,35	29,8	0,15	0,021	0,023	0,0003
8	Shapur I	n° 100	82,2	0,15	15,7	1,67	0,079	0,1	0,0016
9	Shapur I	n° 5	98,6	0,06	1,23	0,094	0,0019	0,02	0,0002
10	Shapur I	n° 191	66,5	0,49	33	0,004	0,0085	0,0073	0,0015
11	Shapur I	n° 133	86,5	8,55	2,57	1,8	0,062	0,09	0,053
12	Shapur I	n° 165	64,8	28,8	3,8	2,18	0,062	0,07	0,17
13	Shapur I	n° 194	71	0,32	28,3	0,28	0,023	0,025	0,0023
14	Ardashir I	n° 194	76,6	0,4	20,4	2,41	0,057	0,045	0,0042
15	Ardashir I	n° 18	81	0,19	16,2	2,2	0,28	0,062	0,0032
16	Farn-Sasan	E 18	99,98	0,005	0,0015	<0,0001	0,0015	0,0085	<0,00003
17	Farn-Sasan	E 19	98.18	0.01	0.57	0.029	0.0014	0.019	0.0002

Fig. 1. Monnaies analysées et leur composition.



Fig. 2. Teneur proportionnelle en Au des monnaies d'argent.



Fig. 3. Teneur en Ag et Pb des monnaies «bronze au plomb» et «cuivre au plomb».



Fig. 4. Composition de deux monnaies indo-parthes (Farn-Sasan).