

## ZUSAMMENSETZUNG DER METALLRESTE VOM RUNDEN BERG BEI URACH

Ernst Pernicka

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

### METHODE UND FRAGESTELLUNG

Für die Analyse von archäologischen Metallfunden steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Meist werden Analysen im Hinblick auf die Herkunft des Metalls oder zumindest zur Unterscheidung von Metallen verschiedener Herkunft durchgeführt. Dies gelingt, wenn überhaupt, nur durch eine möglichst genaue Bestimmung der Spurenelemente, die als Verunreinigungen aus dem Ausgangserz ins Metall gelangten. Die umfangreichste systematische Untersuchung dieser Art ist nach wie vor das Unternehmen des Württembergischen Landesmuseum Stuttgart zur Charakterisierung chalkolithischer und frühbronzezeitlicher Kupferlegierungen aus ganz Europa (Junghans et al. 1968–1974). Mittels der optischen Emissionsspektalanalyse bestimmte man die Elemente Sn, Pb, As, Sb, Co, Ni, Ag, Au, Fe, Zn und Bi bis zu Gehalten von 0,01 % und teilweise weniger. Heute können noch niedrigere Gehalte dieser und einiger anderer Elemente in Kupferobjekten mit Methoden wie der Atomabsorptionsspektrometrie, der Neutronenaktivierung oder Emissionsspektrometrie mit Plasmaanregung, um nur einige Beispiele zu nennen, gemessen werden (Pernicka 1986, 1987).

Der Nachteil dieser Methoden besteht darin, daß man von dem zu untersuchenden Objekt eine kleine Probe entnehmen muß, die in vielen Fällen vor der Analyse in Säuren gelöst wird und daher für weitere Untersuchungen verloren geht. Außerdem ist der Zeitaufwand für die Durchführung der Analyse meist nicht unbeträchtlich.

Die sehr schnell durchführbare Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubt die zerstörungsfreie Untersuchung von Metallobjekten allerdings zu einem Preis: Bei der Analyse der Oberfläche, die bei Metallen oft nicht repräsentativ für das Gesamtobjekt ist (Tate 1986), werden nur Elemente erfaßt, die in Konzentrationen von 0,05 % oder mehr vorliegen. Da sich Überlegungen zur Herkunft des Metalls bei unstratifiziertem Material verbieten und eine genaue Analyse von Spurenelementen nicht angezeigt war, bot sich diese Methode für die Untersuchung der Gußreste vom Runden Berg an. Ausschlaggebend für diese Wahl war die Fragestellung, ob die verstreuten Gußkuchen und -spritzer vom Runden Berg einheitlich zusammengesetzt sind oder nicht.

### DURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG

(Tab. 1)

Fast alle Proben wiesen zumindest einige Stellen glänzender Oberfläche auf, die mit einem Tuch gereinigt wurden. Danach wurde diese Oberfläche in Luft mit Röntgen- und Gammastrahlung aus zwei Radioisotopenquellen ( $^{241}\text{Am}$  und  $^{244}\text{Cm}$ ) bestrahlt und die charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung mit einem Si(Li)-Detektor gemessen. Die Analysendauer betrug zwischen 5 und 15 Minuten. Die Quantifizierung erfolgte durch Vergleich mit Metallstandards bekannter Zusammensetzung, wobei die Intensitätsverhältnisse der Röntgenlinien der verschiedenen Elemente zur K-Alpha-Linie des Kupfers herangezogen wurden. Wegen der Überlagerung der Alpha-Linien wurde für As und Pb die

K-Beta-Linie verwendet. Für eine quantitative Analyse muß die analysierte Oberfläche eben sein, was bei den meisten Objekten nicht der Fall war. Außerdem variierte ihre Zusammensetzung in weiten Bereichen und ließ sich nicht durch die zum Vergleich herangezogenen Standards vollständig abdecken. Unter Verzicht auf die Angabe von Zahlenwerten werden nur verschiedene Konzentrationsklassen angegeben (*Tab. 1*; vgl. *Liste 24*; *Karte 24*). Die Analyse ist zwar etwas genauer, als diese Konzentrationsklassen zunächst vermuten lassen, aber die zusätzliche Problematik der möglicherweise mangelnden Repräsentativität der Oberfläche war Anlaß, keine Zahlenwerte anzugeben, um Überinterpretationen vorzubeugen.

Wie schon angedeutet, ließ sich eine beträchtliche Variation der Zusammensetzung der Metallobjekte vom Runden Berg feststellen. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß die meisten Metallfunde wahrscheinlich unabsichtliche Verluste bei der Herstellung der Legierungen darstellen. Dennoch sind verschiedene Legierungsorten erkennbar, die vielleicht aus unterschiedlichen Zeitperioden stammen.

Zunächst tritt relativ reines Kupfer auf (Metallsorte A) mit geringen Gehalten anderer Elemente, wobei das Eisen überwiegt. Das Vorkommen von Eisen in Kupfer ist nicht ungewöhnlich, enthalten doch die meisten Kupfererze beträchtliche Mengen Eisen. Je nach Erzzusammensetzung wird Eisen bei der Verhüttung sogar zugeschlagen, um die Schlackenbildung zu erleichtern. Man kann deshalb sagen, daß die Trennung des Kupfers von Eisen und Schwefel das Hauptziel bei der Pyrometallurgie des Kupfers darstellen. Eisengehalte im Kupfer, besonders wenn sie mit erhöhten Schwefelgehalten gepaart sind, weisen auf sogenanntes Schwarzkupfer hin, das noch nicht raffinierte Rohprodukt aus der Kupferverhüttung. Unter den oben beschriebenen Bedingungen ist Schwefel zwar nicht meßbar, doch läßt sich diese Metallsorte vermutlich als Rohkupfer ansprechen.

Die zweite Gruppe von Analysen (Metallsorte B) dürfte aus einer Mischung aus Rohkupfer (Metallsorte A) und Blei in verschiedenen Mischungsverhältnissen zustande gekommen sein. Blei ist ein seit der späten Bronzezeit sehr häufig anzutreffender Bestandteil von Kupferlegierungen, da es den Schmelzpunkt erniedrigt und die Gußfähigkeit verbessert. Die mechanischen Eigenschaften solcher Legierungen (Härte, Festigkeit, Schmiedbarkeit) sind allerdings denen von Cu/Sn- oder Cu/As-Legierungen unterlegen. Bemerkenswert bei dieser Gruppe von Objekten ist, daß die Bleigehalte offenbar über weite Bereiche streuen. In zwei Fällen überwiegt der gewichtsmäßige Anteil des Bleis den des Kupfers. Selbst unter Berücksichtigung der besonderen Neigung von Cu/Pb-Legierungen zu Seigerungserscheinungen und der daraus entstehenden Unsicherheit der Analyse, kann man nicht von einer einheitlichen Legierungszusammensetzung sprechen.

Metallsorte C unterscheidet sich durch die relativ hohen Gehalte an Sb und Ag deutlich von diesen beiden Gruppen. Antimon tritt nur selten als Legierungsbestandteil auf. Einige Beispiele sind u. a. in der frühen Bronzezeit Westungarns bekannt (Junghans et al. 1968–1974). Die Auswirkungen eines Zusatzes von Antimon zu Kupfer sind ähnlich wie bei Arsen oder Zinn: Die Legierung wird mit steigendem Antimongehalt härter und spröder. Solche »Antimonbronzen« können durch Verhüttung antimonreicher Kupfererze durchaus natürliche Legierungen darstellen, wofür auch der durchweg hohe Kupfergehalt dieser Metallsorte spricht. Die Assoziation Cu/Sb/Ag läßt auf die Verhüttung von Fahlerzen (allgemeine chemische Formel  $\text{Cu}_{24}\text{Sb}_8\text{S}_{26}$ , wobei Cu u. a. durch Silber und Sb am häufigsten durch As ersetzt werden kann) schließen. Eine ähnliche Zusammensetzung weist ein Großteil der frühbronzezeitlichen Ösenhalsringe auf und manches, z. B. ihre Verbreitung in Mitteleuropa, läßt darauf schließen, daß sie aus Fahlerzen aus dem Unterinntal hergestellt wurden (Menke 1982). Diese Lagerstätten im Raum Schwaz wurden bekanntlich im Mittelalter vorwiegend zur Silbergewinnung abgebaut (Suhling 1976).

Es ist schwierig, aus der chemischen Zusammensetzung eines Metallobjekts auf dessen Entstehungszeit zu schließen. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand scheint die Verwendung dieses »Fahlerzmetalls« in der ausgehenden Frühbronzezeit abzunehmen. Wann und ob überhaupt diese Metallsorte später wieder Verwendung fand, ist noch unsicher. Da man erst im 15. Jahrhundert lernte, das Silber aus solchen Erzen zu gewinnen, ist zumindest ein terminus ante quem gegeben. Alle kalottenförmigen Barren bestehen aus diesem Metall. Die Beimengungen von Sn und Pb stammen wahrscheinlich nicht aus dem Erz, sondern wurden später zulegiert. Wahrscheinlich handelt es sich sogar um eingeschmolzenes Altmetall.

Metallsorte D ist vielleicht nur eine Variante der Metallsorte A. Auch hier gilt, daß arsenhaltige Kupfersorten eigentlich nur sehr früh verwendet und später von anderen Legierungen abgelöst werden.

Metallsorte S ist eine hochlegierte Zinnbronze. Wenn die Oberfläche repräsentativ ist, dann enthalten diese Objekte mehr Zinn als die meisten Zinnbronzen, die üblicherweise etwa 10–15 % aufweisen. Solche Legierungen sind spröde und lassen sich schlecht nach dem Guß bearbeiten.

Metallsorte B/S ist möglicherweise eine Mischung aus B und S.

## LITERATUR

Junghans et al. 1968–1974

S. Junghans/E. Sangmeister/M. Schröder, Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas (Berlin 1968–74).

Menke 1982

M. Menke, Studien zu den frühbronzezeitlichen Metalldépôts Bayerns. Jahresber. Bayer. Bodendenkmalpflege 1982.

Pernicka 1986

E. Pernicka, Provenance Determination of Metal Artifacts: Methodological Considerations. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B14, 1986, 24–29.

Pernicka 1987

E. Pernicka, Erzlagerstätten in der Ägäis und ihre Ausbeutung im Altertum: Geochemische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte. Jahrb. Röm.Germ. Zentralmus. 34, 1987, 607–714.

Suhling 1976

L. Suhling, Der Seigerhüttenprozeß (Stuttgart 1976).

Tate 1986

J. Tate, Some problems in analysing museum material by nondestructive surface techniques. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B14, 1986, 20–24.

Metallsorte A: Reinkupfer mit Spuren anderer Elemente und meist höheren Eisengehalten

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
K 36 20	–	a	–	–	–	–
K 38 23	–	a/b	a	–	–	–
N 32 19	–	a	–	–	b	a
K 40 34	–	–	–	–	b	–
L 33 52	–	–	–	–	–	–
K 40 25	–	–	–	–	b	–
H 32 46	–	–	–	–	b	–
K 35 5	–	–	–	–	c	a
J 36 8	–	–	–	–	c	–
L 27 55	–	–	–	–	b	–
O 35 Of.	–	–	–	–	b	–
H 33 15	–	–	a	–	–	–
O 35 Of.	a	–	–	–	–	–
L 42 24	a	a	a	b	a	–
L 25 63	a	a	a	–	–	–

Metallsorte B: Blei-/Kupferlegierungen bis Blei mit Beimengungen

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
K 37 24	a	a/b	–	b/c	–	–
M 35 37	a	–	–	c	–	–
K 36 89	b	a	a	c	–	–
L 36 14	a	–	–	c	–	–
L 41 18	–	–	–	e	–	–
K 36 30	–	–	–	c	b	–
N 38 1	a	–	–	d	c	–
N 33 63	–	–	–	d	–	–
L 36 9	–	–	–	c	–	–
K 35 67	–	–	–	c	–	–
M 32 6	b	a	a	e	–	–

Metallsorte C: Kupfer mit (Sn)/Sb/Ag (Fahlerzmetall?)

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
J 31 5	a	b	a/b	a	–	–
K 38 44	d	b	a	b	–	–
O 34 76	b	b	b	–	–	–
J 35 78	c	c	b	d	–	–
P 3	a	b	a/b	a	b	–
K 32 39	b	a	a	–	–	–
H 32 22	a	b/c	b	–	b	–
N 34 26	b	b	b	a	–	–
K 37 33	–	b	a	–	–	–
N 39 75	b	c	b	–	–	b
J 28 96	b	b/c	b	b	–	–
K 32 73	b	c	b	–	a	–
N 36 71	b	a	b	–	–	–
K 24 2	c	c	b	a	–	–
M 32 6	b	c	a	–	b	b
J 21 7	a	c	b	b	b	a
J 21 37	a	c	a	–	c	–
J 30 36	b	c	c	–	–	–

## Metallsorte D: Arsenkupfer, meist mit Fe

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
H 34 60	–	–	–	–	c	b
N 33 28	–	–	–	b	c	b
J 39 71	–	–	–	–	c	b

## Metallsorte S: hochlegierte Zinnbronze

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
I 35 98	d	b	–	–	–	–
O 35 Of.	d	–	a	–	–	–
I 35 79	d	a	b	–	–	–
K 39 79	c	–	–	–	–	–
J 36 28	d	–	a	–	–	–
L 23 30	d	a	a	–	–	–
J 29 53	d	a	a	–	–	–

## Metallsorte B/S: Pb/Sn/(Cu)-Legierungen

Fundnr.	Sn	Sb	Ag	Pb	Fe	As
N 31 6	d	a	a	c	–	–
N 37 38	e	–	–	c	–	–
L 36 24	d	a	–	c	–	–
O 35 1	c	–	a	c	–	–
K 36 84	d	a	a	c	–	–
K 39 7	d	–	a	c	–	–
L 35 36	d	a	a	d	–	–
L 36 21	e	b	b	d	–	–
L 36 14	d	–	a	c	–	–
J 22 6	d	a	–	d	–	–
L 36 7	d	a	a	d	c	–
N 37 22	d	a	a	c	b	–
L 25 64	d	–	a	c	–	–
Streif.	d	a	–	d	–	–

Tabelle 1. Halbquantitative Analyse von Gußkuchen und -spritzern vom Runden Berg bei Urach.  
 Konzentrationsklassen: – < 0,1 %; a 0,1–1 %; b 1–5 %; c 5–20 %; d 20–50 %; e > 50 %.