

## ZUSAMMENSETZUNG DER FRÜH- UND MITTELBRONZEZEITLICHEN METALLFUNDE AUS DER NEKROPOLE VON DEMİRCİHÜYÜK-SARIKET

von Ernst Pernicka

Von den Metallobjekten wurden kleine Proben abgetrennt oder durch Bohren entnommen. Die der frühbronzezeitlichen Kupfer- und Bronzeobjekte wurden mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse untersucht (zur Methodik siehe Kuleff und Pernicka, 1995). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt (die HDM Nummern sind Heidelberger Labornummern). Die Zusammensetzung der Gold- und Silberobjekte sowie der späteren Bronzeobjekte wurden mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt (Lutz und Pernicka 1996, dort auch eine Diskussion der Möglichkeiten und Grenzen der Methode, insbesondere bei korrodierten Objekten). Im Gegensatz zur Neutronenaktivierungsanalyse wird dabei nur die Oberfläche bis zu einer Tiefe von ca. 0.05 mm erfaßt. Dafür ist diese Methode weniger aufwendig und kann im Prinzip völlig zerstörungsfrei durchgeführt werden. Sie wird in der Regel angewandt, wenn im wesentlichen nur eine Materialbestimmung erfolgen soll. Unter den Meßbedingungen werden alle Elemente mit einer größeren Ordnungszahl als 19 (Kalium) erfaßt, d. h. alle im Altertum bekannten Metalle und deren typische Verunreinigungen. Die Analyse nichtmetallischer Proben erfordert eine Messung im Vakuum, die in diesen Fällen nicht angewendet wurde. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß sich Demircihüyük-Sariket in die anderen frühbronzezeitlichen Fundorte in Anatolien einreicht, was die Verwendung von Zinnbronze anbelangt. Etwa ein Drittel aller analysierten Funde enthält mehr als 5% Zinn und ist daher sicher als absichtliche Legierung anzusprechen. Dagegen enthalten fast alle Funde mit niedrigen Zinngehalten zwischen 0,6 und 4,9% Arsen, d. h. Zinn und Arsen werden alternativ verwendet. Eine Ausnahme bildet nur die Probe HDM 2473 (ein Keulenkopf), die auch durch den deutlich höchsten Nickelgehalt auffällt. Dagegen paßt der Streufund HDM 2483, ebenfalls ein Keulenkopf, sehr gut zu den anderen Proben aus Arsenkupfer, so daß an seiner frühbronzezeitlichen Datierung kein Zweifel besteht. Das 'Bronzeblech' von der Oberfläche (HDM 2493) enthält zwar nur 0,6% As, aber die Konzentrationen der anderen Elemente sind den übrigen Funden so ähnlich, daß dieser Fund durchaus zu dem Ensemble gezählt werden darf. Es ist aber nicht zu erkennen, daß die Legierungspraxis in irgendeiner Weise gezielt auf bestimmte Objekttypen angewandt wurde. So bestehen z. B. die sechs Keuleköpfe sowohl aus unlegiertem Kupfer (1 Stück) als auch aus Zinnbronze (2 Stück) und aus arsenreichem Kupfer (3 Stück).

Die alternative Verwendung von Zinn und Arsen als Legierungselement läßt vermuten, daß Arsenkupfer doch gezielt hergestellt wurde, obwohl mehrheitlich angenommen wird, daß es sich nicht um eine Legierung in dem Sinn handelt, daß metallisches Arsen dem Kupfer zugeschlagen wurde. Erstens ist metallisches Arsen in der Natur recht selten und zweitens würde eine solche Vorgehensweise wegen der Flüchtigkeit von Arsen nur mäßigen Erfolg zeigen. Wahrscheinlicher ist es, daß bestimmte Erze gezielt ausgesucht wurden, die beim Verhütten erfahrungsgemäß Kupfer einer bestimmten Materialqualität ergaben. Diese ganz gezielte alternative Verwendung von Zinn und Arsen zur Erzeugung eines härteren und farblich anders getöntes Kupfers ist auch an anderen Fundorten der Region beobachtet worden, wie z. B. in Troia (Pernicka et al. 1984), Poliochni (Pernicka et al. 1990) und Thermi (Begemann et al. 1992). Arsenkupfer ähnlicher Zusammensetzung taucht in Ilipinar und in Bulgarien bereits im Chalcolithikum auf (Begemann et al. 1994; Pernicka et al. 1997). Obwohl die Analysen nicht direkt vergleichbar sind, dürfte es sich auch bei der Mehrzahl der frühbronzezeitlichen Metallfunde vom İkiztepe (Bilgi 1984, 1990) um das gleiche Material handeln. Seine Herkunft ist derzeit noch unklar, aber bisher wurden solche arsenreichen Kupfererze in Nordwestanatolien oder der Ägäis noch nicht angetroffen, so daß man das Arsenkupfer derzeit wohl am besten als Import



HDM Labornr.	Cu	Sn	As	Sb	Co	Ni	Ag	Au	Fe	Zn	Se
Frühbronzezeit II											
2471	87	<35	49000	390	2,3	272	243	60	3520	49	92
2472	92	77000	910	158	12,4	143	390	110	<190	93	49
2473	101	<25	214	18	114	560	141	8,6	380	8	18
2474	100	<40	33000	270	0,6	156	229	3,4	148	13	8
2475	88	52000	154	113	15,4	277	241	49	2375	19	48
2476	72	131000	5400	570	1,6	133	1460	14	770	17	97
2477	98	205	25900	90	1,1	161	410	2,3	69	109	24
2478	95	96000	73	83	7,3	15	350	84	<450	<23	99
2479	70	<60	19700	330	1,3	<22	1100	24,6	3200	<15	43
2480	78	132000	1080	8	3,1	31	790	0,3	<190	17	<2
2481	97	<60	43000	1060	0,6	20	500	3,2	<190	6	22
2482	86	1280	45000	246	0,1	80	360	25,7	<155	<9	24
2483	101	<100	34000	65	0,1	66	4400	0,2	<325	<16	86
2488	88	<90	33000	980	0,8	67	780	11,5	1210	50	26
2489	93	<30	10800	86	91	267	272	14,5	370	275	18
2490	68	<90	8300	154	10,7	103	480	2,2	3300	<23	22
2491	97	58000	480	107	34	294	179	37	<140	8	35
2493	93	141	6000	238	1,3	34	980	67	1240	<10	43
Mittlere Bronzezeit											
2492	45	110000	1000	148	2,1	31	33	1,3	2250	65	4

Tab. 1 Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse von Kupfer- und Bronzefunden der Frühbronzezeit II und der Mittelbronzezeit von Demircihüyük-Sarıket. Alle Angaben in mg/g, außer Cu, das in Gewichtsprozent angegeben ist. Ir und Te Gehalte lagen in allen unter der Nachweisgrenze von 0.01 bzw. 25 µg/g. Pb und Bi wurden nicht bestimmt.

betrachtet. Für die Zinnbronze gilt dies ohnehin, denn das kleine Zinnvorkommen von Soğukpınar in der Nähe von Bursa (Çağatay et al. 1981) ist an Fahlerz gebunden und war sicher nicht für die Bronzeherstellung zugänglich (Pernicka et al. 1984).

Die mittelbronzezeitlichen Objekte bestehen alle aus Zinnbronze, wobei HDM 2486 mit 1,5% etwas aus dem Rahmen fällt (Tabelle 2). Es gibt aber zumindest eine Textstelle aus Ebla, in der die Herstellung ähnlich niedrig legierter Zinnbronze beschrieben wird (Waetzoldt und Bachmann 1984). Es ist nicht ganz klar, mit welcher Absicht solch eine Legierung hergestellt wurde, denn weder die mechanischen noch die ästhetischen Eigenschaften von Kupfer werden dabei merklich verändert. Gerade bei mittelbronzezeitlichen Objekten könnte der niedrige Zinngehalt auch durch die Verwendung von Altmetall zustande gekommen sein. Die Wiederverwendung von Altmetall läßt sich nicht ausschließen, obwohl sie im allgemeinen wohl überbewertet wird, denn bei dieser Vorgehensweise ist die Zusammensetzung des Metalls nicht vorhersehbar, was sicher nicht angestrebt wurde. Die vier formal ähnlichen massiven Armringe HDM 2503–2506, die gelegentlich als Barren gedeutet werden, bestehen aus sehr ähnlichem Kupfer; dagegen sind aber die Zinnkonzentrationen nicht ganz einheitlich und schwanken zwischen 5,6 und 12,4%. Dies spricht gegen eine Interpretation als Barren, denn in diesem Fall würde man wohl einen standardisierten Zinngehalt erwarten, der in der mittleren Bronzezeit ganz sicher technisch möglich war. Außerdem wurden selbst in der späten Bronzezeit Kupfer und Zinn getrennt in Barrenform transportiert, wie das Schiffswrack von Uluburun zeigt. Zinnbronze scheint dagegen nicht in Barrenform in den Handel gekommen zu sein.

Die eisenzeitliche Probe HDM 2508 (Seeher 1998) wurde vom Ausgräber zunächst als Fragment eines Bronzerings mit einem weißen, harten Kern beschrieben. Es handelt sich offensichtlich um eine Silber-Kupfer-Legierung (Tabelle 3), die wegen der grünen Korrosionsprodukte als Bronze angesprochen wurde. Messung HDM 2508a wurde an der Außenseite, HDM 2508b an der Innenseite des Fragmentes vorgenommen. Die Außenseite scheint stärker korrodiert zu sein, und es ist aufgrund dieses Zustandes nicht mehr möglich, die ursprüngliche Zusammen-



HDM Labornr.	Cu	Sn	Pb	As	Sb	Ni	Ag	Fe
2486	88	1,5	4,3	3,5	0,50	n.n.	0,12	1,9
2487	92	13,4	2,3	1,7	0,02	0,06	0,02	0,4
2501	78	20	0,2	1,0	0,07	0,08	n.n.	2,0
2502	72	7,0	0,2	0,2	0,09	0,02	0,01	4,5
2503	76	7,5	0,1	0,9	0,07	0,06	0,02	0,3
2504	87	12,4	0,1	0,1	0,01	n.n.	n.n.	0,5
2505	93	5,6	0,2	0,7	0,05	0,05	0,02	0,1
2506	90	8,7	0,1	0,5	0,04	0,03	0,01	0,2

Tab. 2 Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse von Bronzefunden der Mittelbronzezeit vom Demircihyük-Saruket. Alle Angaben sind in Gewichtsprozent. Die Konzentrationen von Co, Zn, Au und Bi lagen in allen Fällen unter der Nachweisgrenze von etwa 0,1%. n.n. bedeutet 'nicht nachgewiesen', d. h. unter der Nachweisgrenze, die bei Ni, Pb und As etwa 0,1% beträgt und bei Ag und Sn 0,05%. Die Probe HDM 2508b enthielt außerdem noch ca. 0,2% Zn.

setzung zu ermitteln. Der Ring dürfte aus einem kupferreichen Silber hergestellt worden sein. Der Goldgehalt ist auffällig, denn wenn Silber aus Bleierzen gewonnen wurde, wie es bis in die Neuzeit üblich war, dann sind die Goldgehalte in der Regel weit niedriger. Silber mit etwa 1 bis 2% wurden auch in der Levante beobachtet (Philip und Rehren 1996). Silber-Kupfer-Legierungen wurden in Mesopotamien bereits in der späten Urukzeit hergestellt (Pernicka 1994). In diesem Fall scheint aber nahezu goldfreies Silber verwendet worden zu sein, das aus Bleierzen hergestellt wurde.

Ähnlich sind aber auch die beiden frühbronzezeitlichen Silberfunde zusammengesetzt. Sie enthalten 1,6 bzw. 23% Gold, das sich allerdings in der Farbe des Metalls nicht bemerkbar macht. Deshalb erhebt sich die Frage, warum man solch goldreiches Silber verwendete; aus heutiger Sicht eine Verschwendung des wertvolleren Goldes. Zunächst ist festzuhalten, daß Gold und Silber häufig gemeinsam vorkommen. Das meiste in der Natur auftretende Gold enthält mehr oder weniger Silber, wobei Mischungen von silberreichem Gold bis zu goldreichem Silber bekannt sind. Für das silberreiche Gold mit mehr als etwa 20% Ag hat sich die Bezeichnung Elektrum eingebürgert, die aber nicht scharf definiert ist. Es könnte sich also bei den Proben HDM 2494 und 2495 um eine natürliche Legierung von Silber und Gold handeln. Andererseits sprechen die Kupferkonzentrationen von etwa 2% und vor allem die Bleigehalte von 0,1 bzw. 0,2% dagegen, denn gediegen Gold oder Elektrum enthält meist noch weit weniger Blei, während bei der Kupellation (der Trennung von Gold und Silber von Blei durch selektive Oxidation) typischerweise zwischen 0,1 und 1% Blei im Edelmetall verbleiben. Das festgestellte Eisen dürfte durch eine Kontamination mit dem Erdreich zustande gekommen sein und braucht hier nicht weiter diskutiert zu werden.

Dasselbe gilt für die vier frühbronzezeitlichen Goldproben (Tabelle 3). Sie weisen alle einen geringen Eisengehalt auf, der mit Sicherheit nicht Bestandteil des Metalls ist. Sonst ist die Zusammensetzung durchaus für gediegen Gold typisch, wobei die Proben HDM 2496 und 2497 als Elektrum anzusprechen sind und eine deutlich andere Farbe aufweisen als die andern beiden Goldobjekte.

Die Bleigefäße bestehen aus nahezu reinem Blei, wenn man wieder den Eisengehalt als Verunreinigung aus dem Boden ansieht. Beide Proben waren stark korrodiert und Eisen könnte bei der Bildung der Korrosionsschicht aufgenommen worden sein. Die wichtigste Frage bei bronzezeitlichen Bleigegegenständen ist, ob sie entsilbert wurden, denn in der Bronzezeit wurde Blei nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht um seiner selbst Willen produziert. Es gab kaum Anwendungen für dieses weiche Metall und es fiel in genügend großer Menge bei der Silberproduktion an. Dabei scheint es eine Vorauswahl gegeben zu haben, welches Blei der Kupellation zur Entsilberung zugeführt wurde. Da dies ein Prozeß mit hohem Brennstoffverbrauch ist, wurde offenbar nur sehr silberreiches Blei kupelliert und der Rest als billiges Material für andere Zwecke verwendet. Bei der Kupellation fällt Blei als Oxid (Bleiglätte) an, aus dem es durch einfache Reduktion mit Holzkohle wieder gewonnen werden kann.



HDM Labornr.	Au	Ag	Cu	Pb	Fe
Goldblechfragmente					
2484	95	3,3	0,7	n.n.	0,7
2485	97	1,7	0,8	n.n.	0,2
2496	76	21	2,0	n.n.	0,6
2497	77	29	0,6	n.n.	0,9
Silberblechfragmente					
2494	23	73	2,2	0,2	0,7
2495	1,6	95	1,4	0,1	1,6
Bleiegefäße					
2498	n.n.	0,04	0,2	93	6,6
2499	n.n.	0,02	0,1	97	3,1
Eisenzeit					
2508a	0,3	50	49	0,13	0,7
2508b	0,8	64	34	0,27	0,2

Tab. 3 Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse von Gold-, Silber- und Bleiobjekten der Frühbronzezeit vom Demircihüyük sowie eines eisenzeitlichen Ringfragmentes. Alle Angaben sind in Gewichtsprozent. Die Konzentrationen von As, Sn, Sb und Bi lagen in allen Fällen unter der Nachweisgrenze von etwa 0,1% bzw. 0,05% für Sn und Sb. n.n. bedeutet 'nicht nachgewiesen'. Co, Ni und Zn sind in diesen Metallen nicht zu erwarten und wurden auch nicht qualitativ nachgewiesen.

Dieser Prozeß scheint aber in der Bronzezeit wegen des Mangels an Verwendungsmöglichkeiten für Blei nicht durchgeführt worden zu sein. Aus Untersuchungen an Bleifunden aus der Ägäis hat sich gezeigt, daß in der Frühbronzezeit die Grenze für kupellationswürdiges Blei bei etwa 0,1% Silber lag und in der späten Bronzezeit auf etwa 0,05% absank (Pernicka 1984). In der klassischen Antike bis ins Mittelalter lag die Grenze bei etwa 0,01%. In diesem Zusammenhang fügen sich die hier vorliegenden Bleiobjekte gut in dieses Bild ein, in dem sie offenbar nicht entsilbert wurden, weil der Silbergehalt wahrscheinlich nicht ausreichend hoch war.

## KATALOG DER UNTERSUCHTEN OBJEKTE

HDM Labornummer	Kontext	Fundnummer (Behälternummer)	Beschreibung
Frühe Bronzezeit			
2471	Grab 100	305	Fensterbeil (G. 100, f)
2472	Grab 243	794	Lanzenspitze (G. 243, g)
2473	Grab 243	795	Keulenkopf (G. 243, b)
2474	Grab 335	725	Keulenkopf (G. 335, b)
2475	Grab 316	951	Keulenkopf (G. 316, b)
2476	Grab 317	1119	Nadelfragment (G. 317, b)
2477	Grab 334	745	Keulenkopf (G. 334)
2478	Grab 376	942	Nadel (G. 376, c)
2479	Grab 421	916	Fragmente von einem Spatel oder Messer (G. 421, b)
2480	Grab 440	1010	Ringfragment (G. 440, b)
2481	Grab 494	1015	Axt (G. 494, b)
2482	Grab 582	1194	Nadelfragment (G. 582, a)
2483	Streufund	720	Keulenkopf (Abb. 55, 17)
2484	Grab 295	665	Goldblechfragment (G. 295, b)
2485	Grab 583	1245	Goldblechfragment (G. 583, b)
2488	Grab 21	53	Bronzeblech, Diadem? (G. 21, c)
2499	Grab 28	104	Bronzefragment (G. 28)
2490	Grab 87	336	Bronzeblech, Diadem? (G. 87)
2491	Grab 132	408	Keulenkopf (G. 132, a)
2493	Oberflächenfund		Bronzeblech, Diadem? (Abb. 55, 5)
2494	Grab 70	256	Silberblechfragment (G. 70, b)
2495	Grab 100	349	Fragmente von Silberblech, Diadem (G. 100, d)
2496	Grab 57	194	Fragmente von Goldblech (G. 57, f)
2497	Grab 83	255	Fragmente von Goldblech (G. 83, h)
2498	Grab 69	250	Fragmente eines Bleigefäßes (G. 69, a)
2499	Grab 92	288	Fragmente eines Bleigefäßes (G. 92, a)
Mittlere Bronzezeit			
2486	Grab 152	496	Ringfragment (G. 152)
2487	Grab 534	1236	Ringfragment (G. 534, b)
2492	Grab 133	445	Bronzering
2501	Grab 128	391a	Fragmente einer Bronzeperle von einem Ohr- gehänge (G. 128, b)
2502	Grab 128	391b	Drahtfragment des Ohrgehänges (G. 128, b)
2503	Grab 600	202a	massiver Armring (G. 600, c)
2504	Grab 600	202b	massiver Armring (G. 600, d)
2505	Grab 600	202c	massiver Armring (G. 600, e)
2506	Grab 600	202d	massiver Armring (G. 600, f)
Eisenzeit			
2508	Grab 96	294	Bronzering mit weißem, harten Kern (G. 96, b)



## LITERATUR

- Bilgi, Ö. 1984: Metal objects from İkiztepe – Turkey, *BeitrAllgA* 6, 31–96.
- Bilgi, Ö. 1990: Metal objects from İkiztepe – Turkey, *BeitrAllgA* 9–10, 119–219.
- Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Pernicka, E. 1992: The Metal Finds from Thermi III–V: A Chemical and Lead Isotope Study, *Studia Troica* 2, 219–243.
- Begemann, F., Pernicka, E., Schmitt-Strecker, S. 1994: The metal finds from Ilıpınar and the advent of arsenical copper, *Anatolica* 20, 203–219.
- Çağatay, A., Altun, Y., Arman, B. 1981: Mineralogy of the Madenbelenitepe (Soğukpınar-Bursa) tin mineralisation. MTA, Ankara.
- Kuleff, I., Pernicka, E. 1995: On the instrumental neutron activation analysis of native copper: Some methodological considerations, *Journ. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 191, 145–161.
- Lutz, J., Pernicka, E. 1996: Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient copper alloys: empirical values for precision and accuracy, *Archaeometry* 38 (2), 313–323.
- Pernicka, E. 1994: Analytisch-chemische Untersuchungen an Metallfunden von Uruk-Warka und Kis. In: M. Müller-Karpe: Metallgefäße im Iraq I. Von den Anfängen bis zur Akkad-Zeit, PBF, Abt. II, Bd. 14, 312–316.
- Pernicka, E., Seeliger, T. C., Wagner, G. A., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C., Öztunalı, Ö., Baranyi, I. 1984: Archäometallurgische Untersuchungen in Nordwest-Anatolien, *JbRGZM* 31, 533–599.
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Grimanis, A. P. 1990: On the Composition and Provenance of Metal Artefacts from Poliochni on Lemnos, *OxfJA* 9 (3), 263–297.
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Todorova, H., Kuleff, I. 1997: Prehistoric copper in Bulgaria: Its composition and provenance, *EurAnt* 3, 41–180.
- Philip, G., Rehren, T. 1996: Fourth millenium BC silver from Tell Esh-Shuna, Jordan: Archaeometallurgical investigation and some thoughts on ceramic skeuomorphs, *OxfJA* 15, 129–150.
- Seeher, J. 1998: Die Nekropole von Demircihüyük-Sarıket im 7. bis 4. Jahrhundert v. Chr., *IstMitt* 48, 1998, 135–155.
- Waetzoldt, H., Bachmann, H.-G. 1984: Zinn- und Arsenbronzen in den Texten aus Ebla und aus dem Mesopotamien des 3. Jahrtausends, *OA* 23, 1–18.