

Metallanalysen

Originalveröffentlichung in: Erika Feucht (Hrsg.), *Vom Nil zum Neckar. Kunstschatze Ägyptens aus pharaonischer und koptischer Zeit an der Universität Heidelberg*, Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo 1986, S. 225-227; Online-Veröffentlichung auf *Propylaeum-DOK* (2024), DOI: <https://doi.org/10.11588/propylaeumdok.00006054>

Archäologische Metallobjekte sind seit fast zweihundert Jahren Gegenstand naturwissenschaftlicher Untersuchungen. Die Methoden haben sich zwar grundlegend geändert, aber die Fragestellungen sind nach wie vor die gleichen: Materialidentifizierung, Herstellungstechnik und Herkunft des Rohmetalls.

Nach unserem derzeitigen Kenntnisstand wurde Kupfer schon vor etwa 10000 Jahren zur Herstellung von Schmuckgegenständen und Kleingeräten verwendet. Der Ursprung der Metallverarbeitung ist unbekannt, doch die geographische Verteilung der frühesten Kupferfunde in Ostanatolien, dem nördlichen Irak und dem nordwestlichen Iran läßt vermuten, daß dort auch die Anfänge der Metallurgie zu suchen sind.

Die frühesten Metallobjekte waren aus gediegenem Kupfer gefertigt, das in der Natur vergleichsweise häufig vorkommt. Später, als Kupfer und, nebenbei bemerkt, auch Blei aus Erzen erschmolzen wurden, trat zunehmend auch die erste Legierung – arsenhaltiges Kupfer oder Arsenbronze – auf, die härter als reines Kupfer war. Ob es sich dabei um einen absichtlichen Zusatz von Arsen handelt, ist allerdings unbekannt. Mit Beginn des 3. Jahrtausends v. Chr. tauchen die ersten Zinnbronzen in Mesopotamien und im ägäischen Raum auf. Im weiteren Verlauf verdrängt das Zinn Arsen als wichtigsten Legierungspartner von Kupfer. Ab dem 2. Jahrtausend v. Chr. wird auch häufig Blei zugesetzt, vermutlich um den Schmelzpunkt zu erniedrigen und den Metallguß zu verbessern.

Über ägyptische Metallartefakte ist im Vergleich zu anderen Regionen der Alten Welt wenig bekannt. Die wichtigste Informationsquelle ist nach wie vor Lucas

und Harris (1962). Danach wurde im Alten Reich vorwiegend unlegiertes und arsenhaltiges Kupfer verwendet. Zinnbronze tritt in nennenswerten Mengen erst ab der 18. Dynastie auf. Das ist besonders interessant, weil die Herkunft des Zinns für die frühe Bronzetechnologie nach wie vor unbekannt ist. Viele Spekulationen über Zinnlagerstätten im östlichen Mittelmeerraum und Vorderasien haben sich als haltlos erwiesen. Nur in Ägypten, in der Ostwüste, wurden tatsächlich Zinnvorkommen gefunden, aber es wird allgemein angenommen, daß sie zumindest im Alten Reich nicht ausgebeutet wurden. Ein wichtiges Indiz dafür ist die Abwesenheit von Zinn im Alten Reich (Muhly, 1976).

In diesem Zusammenhang ist es durchaus interessant, Museumssammlungen wie die des Ägyptologischen Instituts der Universität Heidelberg systematisch zu untersuchen. Methodisch bieten sich dafür mehrere Möglichkeiten an. Die vorliegende Untersuchung wurde vorwiegend mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse mit Radioisotopenanregung durchgeführt. Mit dieser Analysenmethode werden etwa 2 cm² der Oberfläche eines Objektes bis zu einer Tiefe von etwa 0,1 mm erfaßt. Die geringe Analysentiefe birgt gewisse Gefahren, weil die Oberfläche korrodiert sein kann, auch wenn sie metallisch glänzt, und deshalb oft nicht repräsentativ für das Gesamtobjekt ist (Tate, 1986). Andererseits bietet die relativ große Analysenfläche einen Vorteil gegenüber sehr kleinen Proben, weil in Legierungen beim Erkalten lokale Inhomogenitäten auftreten können, die eine Analyse ebenfalls verfälschen können. Solche Inhomogenitäten treten besonders häufig bei ho-

hen Bleizusätzen in Kupferlegierungen auf.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse, wie sie von uns angewandt wurde, ist auch nicht sehr empfindlich, aber der Fragestellung nach der Legierungsidentifizierung durchaus angemessen. Sie hat aber den großen Vorteil, daß die Analyse vollkommen zerstörungsfrei durchgeführt werden kann. Die Meßwerte aller Elemente wurden auf Kupfer bezogen und mit selbst hergestellten Standards verglichen. Zinn, Silber und Antimon wurden mit ²⁴¹Am angeregt und Blei, Arsen, Eisen und Gold mit einer ²⁴⁴Cm-Quelle. Die Genauigkeit der Methode wird auf etwa $\pm 20\%$ geschätzt.

Die Meßergebnisse für Blei, Zinn und Antimon sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Erfassungsgrenze für Arsen lag wegen spektraler Überlagerung mit Blei knapp unter 1%. In den meisten Objekten lag der Arsengehalt in diesem Bereich oder tiefer. Deswegen wurde er nur bei einigen Analysen angegeben.

Für die frühe Bronzezeit, als die Wiederverwendung von Altmetall vermutlich noch eine geringe Rolle spielte, gibt es eine große Zahl von Vergleichsanalysen aus ganz Europa und dem östlichen Mittelmeerraum (Junghans et al., 1960 und 1974). Diese Analysen schlossen auch Spurenelemente im prähistorischen Kupfer und in Kupferlegierungen ein und wurden vor allem im Hinblick auf die Herkunft der Rohmetalle diskutiert. Deswegen wurden die Objekte aus dem Alten und Mittleren Reich mittels Neutronenaktivierungsanalyse auch auf Spurenelemente untersucht. Die Methode wurde schon beschrieben (Pernicka, 1984). Für die Analyse wurden jeweils 50–100 mg Probe mit einem Stahlbohrer

Tabelle 1. Zusammensetzung verschiedener Metallobjekte aus der Sammlung des Ägyptologischen Institutes der Universität Heidelberg (Angaben in Prozent, Hauptmenge Kupfer, falls nicht anders angegeben, n. b. = nicht bestimmt)

Objekt	Kat.-Nr.	Inv.-Nr.		Pb	Sn	Sb	Sonstige
1. Beil	118	236	2. Dyn.	0.014	<0.1	<0.1	1.9% As
2. Waschkanne	119	235	2. Dyn.	0.014	<0.1	<0.1	0.83% As
3. Beil	494	2151	1. Zwischenzeit – Mittleres Reich	0.053	<0.1	<0.1	4.5% As
4. Dolchklinge	498	252	Mittleres Reich	1	0.5	0.1	
5. Mann	170	2127	Mittleres Reich	<0.5	1	0.2	1% As
6. Waschschüssel	120	209		18.7	10	0.26	0.32% As
7. Uschebtikörbchen	326	37	18. Dyn.	n. b.	1	0.1	
8. Beil	497	2153	18. Dyn.	0.004	7	<0.1	
9. Beil	496	240	18. Dyn.	0.023	<0.1	<0.1	0.26% As
10. Beil	495	2152	Neues Reich	0.097	14	<0.1	
11. Rasiermesser	363	2050	Neues Reich	<0.1	15	0.1	
12. Spiegel	361	160	Neues Reich	1	13	<0.1	
13. Räucherarm	261	241	22.–25. Dyn.	22	13	<0.1	
Falkenkopf	261	241	22.–25. Dyn.	13	12	<0.1	
14. Nefertem	477	144	Spätzeit	6	23	<0.1	
15. Katzenkopf	476	2138	Spätzeit	50	2	0.3	
16. Katze	475	2137	Spätzeit	37	1	1.5	
17. Katze	474	2136	Spätzeit	26	11	0.2	
18. Sachmet	472	1569	Spätzeit	20	13	0.1	
19. Bastet mit Korb	473	2100	Spätzeit	13	12	0.3	
20. Stab mit Hathorkopf	352	2006	Spätzeit	33	8	0.1	
21. Eidechsensarg	481	264	Spätzeit	34	0.1	7	
22. Schlangensarg	479	2977	Spätzeit	33	9	2	
23. Schlangensarg	480	265	Spätzeit	60	0.3	2	
24. Falke auf Sarg	478	2570		34	1	0.1	
25. großer Osiris	457	1148		46	6	0.2	
26. Osiris, Fragment	466	2175		62	6	0.2	
27. Osiris	463	2125	Spätzeit	5	2	0.3	
28. Stehender Osiris	464	1565	Spätzeit	28	8	0.4	
29. Stehender Osiris	459	1564	Spätzeit	12	5	0.5	
30. Sitzender Osiris	465	1149	Spätzeit	40	1	0.3	
31. Großer stehender Osiris	458	2940	Spätzeit	53	4	0.2	
32. Mittelgroßer Osiris	462	2941	Spätzeit	3	5	0.8	
33. Kleiner Osiris	460	2939	Spätzeit	15	24	<0.1	
34. Osiris	461	2109	Spätzeit	48	10	0.5	
35. Isis/Horus	468	2133	Spätzeit	28	11	0.1	
36. Isis/Horus	469	2135	Spätzeit	51	3	0.1	
37. Isis/Horus	467	975	Spätzeit	9	16	0.2	
38. Harpokrates	470	2128	Spätzeit	20	3	1	
39. Harpokrates	471	2129	Spätzeit	20	6	<0.1	
40. Einlage	484	210	römisch	44	2	0.1	Goldaufl.
41. Lanzenspitze	500	164	Spätzeit	<0.1	<0.5	0.2	
42. Meerkatze	482	2017	Spätzeit	8	1.5	0.1	
43. Hund	527a	787	griech.-röm.	11	8	0.2	
44. Hund	527c	788	griech.-röm.	5	8	0.1	
45. Hund	527b	789	griech.-röm.	13	5	0.2	
46. Besteck zum Dornausziehen	509c	491	griech.-röm.	2	4	0.2	
47. Besteck zum Dornausziehen	509a	2065	griech.-röm.	2	15	0.15	
48. Nadel	516	1942	griech.-röm.	2	<0.5	0.1	
49. Sonde mit Löffel	511a	1927e	griech.-röm.	0.3	1	0.1	
50. Löffel mit Sonde	511b	2363	griech.-röm.	0.8	<0.4	0.1	
51. Armreif	370	2555	griech.-röm.	n. b.	n. b.	n. b.	Silber
52. Schöpfkelle	528a	803	koptisch	34	6	0.1	
Stiel		803	koptisch	14	2	0.3	
53. Schöpfkelle	528b	798	koptisch	30	3	0.3	
Stiel		798	koptisch	n. b.	n. b.	n. b.	Eisen

Tabelle 2. Nebenbestandteile und Spurenelementgehalte in frühbronzezeitlichen Metallobjekten aus der Sammlung des Ägyptologischen Institutes der Universität Heidelberg

Objekt	Kat.-Nr.	Inv.-Nr.	Cu (%)	Sn (%)	As (%)	Sb (µg/g)	Au (µg/g)	Ag (µg/g)	Se (µg/g)	Fe (µg/g)	Co (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)	Ir (µg/g)
1. Gefäß	119	235	96.5	<0.016	0.829	59	37	136	224	1200	67	1030	145	<0.006
2. Beil	118	236	97.4	<0.027	1.91	330	46	247	94	1800	9.3	284	<20	<0.009
3. Beil	494	2151	100	<0.028	4.49	340	28	167	50	4600	28	262	<20	<0.009
4. Beil	496	240	95.4	0.047	0.262	868	44	148	148	2700	11	142	<17	0.015
5. Beil	697	2153	92.1	6.80	0.0196	7	0.3	430	2	680	6.1	14	<10	0.015
6. Beil	495	2152	85.0	13.9	0.0962	70	0.5	281	54	1200	25	126	27	0.028
7. Gefäß	120	209	59.9	10.1	0.324	2700	82	1150	9	1100	55	407	7440	<0.02

(Durchmesser: 1,2 mm) entnommen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den beiden Tabellen ist zu erkennen, daß die Objekte, die eindeutig den frühen Perioden zugeordnet werden können, praktisch kein Zinn enthalten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur (Maddin et al., 1984). Obwohl man daraus kein Datierungsverfahren ableiten kann, spricht doch der hohe Zinn- und Bleigehalt der Waschschüssel (Kat.-Nr. 120) gegen eine Datierung vor dem Mittleren Reich. Eine Summe von weniger als 100% kann durch die Anwesenheit von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bedingt sein, die bei der Analyse nicht erfaßt werden. Das würde auf Beimischung von korrodiertem Material hindeuten. Die restlichen Analysen sind schwer zu interpretieren. Sie zeigen nur, daß die Legierungszusammensetzung im Neuen Reich und in der Spätzeit sehr variabel war und daß im allgemeinen viel Blei zugesetzt wurde. Das stimmt im großen und ganzen mit den Analysen von Riederer (1978) überein. Im Detail sind die Analysen aber kaum vergleichbar, da

Riederer sehr kleine Mengen (0,005–0,02 g) von Bohrspänen verwendete. Außerdem sind in diesem Artikel weder Angaben über Altersstellung der Objekte noch Literaturangaben enthalten. Die in Tabelle 1 angeführten Elemente sind übrigens auch gegenüber Korrosion beständiger als Kupfer, so daß man mit Oberflächenanreicherung rechnen muß. Deshalb müßten auch die ungewöhnlich hohen Gehalte von 7% an Antimon (Kat.-Nr. 481) und 24% Zinn (Kat.-Nr. 460) erst noch bestätigt werden. Abschließend noch einige Worte zur Terminologie. Als Bronzen bezeichnet man fast alle Kupferlegierungen, die nicht Zink als wichtigsten Legierungszusatz enthalten. Die Bezeichnung »Bronze« ist deshalb sehr unspezifisch. Im allgemeinen Sprachgebrauch versteht man darunter meist eine Kupfer-Zinn-Legierung mit etwa 10% Zinn. Gerade bei den frühen Metallobjekten variiert der Zinngehalt aber sehr stark und es kann bei kleinen Zinngehalten die Frage entstehen, ob das Zinn absichtlich zugegeben wurde oder ob es sich um eine vom Erz stammende Verunreinigung handelt. Es ist

zwar prinzipiell unmöglich, einen verbindlichen Grenzwert dafür festzulegen, aber es wird meist angenommen, daß Zinngehalte von mehr als 1–2% auf absichtliche Legierung schließen lassen.

S. Junghans, E. Sangmeister und M. Schröder. Studien zu den Anfängen der Metallurgie I, Berlin 1960, II, Berlin 1974.
A. Lucas – J.R. Harris, Ancient Egyptian Materials and Industries, London 1962.
R. Maddin, T. Stech, J.D. Muhly and E. Brovaski, Old Kingdom Models from the Tomb of Impy: Metallurgical Studies, JEA 70, 1984, 33–41.
J.D. Muhly, Supplement to Copper and Tin. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 46, 1976, 77–136.
E. Pernicka, Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte. Ein Methodenvergleich, in: Jb. Röm.-Germ. Zentralmus. 31, 1984, 517–531.
J. Riederer, Die naturwissenschaftliche Untersuchung der Bronzen des Ägyptischen Museums Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Berlin. Berliner Beiträge zur Archäometrie 3, 1978, 5–43.
J. Tate, Some problems in analyzing museum material by nondestructive surface sensitive techniques, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B14, 1986, 20–23.