

## CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG KUPFERNER FUSSRINGE VON RUŽINDOL-BOROVÁ UND JELŠOVCE

Von Ernst Pernicka

Von den beiden Fußringen aus der Kreisgrabenanlage von Ružindol (Borová) in der Slowakei, die in die jüngere Phase der Stufe I der Lengyel-Kultur datiert werden kann, wurde eine kleine Bohrprobe mit einem Stahlbohrer mit einem Durchmesser von 1 mm entnommen. Ein Ring (Probe HDM 1662) stammt aus einer Tiefe von 155 cm im Schnitt IV der Anlage und wog 12.2 g vor der Probenahme, während der andere (Probe HDM 1663) in einer Tiefe von 210 cm im selben Schnitt geborgen wurde. Dieser Ring wog 11.8 g vor der Probenahme. Die Probenentnahmestellen wurden unmittelbar nach der Probenahme mit flüssigem Holz restauriert. Kleine Aliquots der Bohrspäne von je etwa 20 mg wurden ohne weitere Vorbehandlung in eine Polyethylenkapsel eingewogen und zusammen mit geeigneten Standards vier Stunden im Reaktor des Deutschen Krebsforschungszentrums in Heidelberg mit thermischen Neutronen bei einem Fluß von ca.  $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  bestrahlt. Nach Abklingzeiten von drei, sieben und dreißig Tagen wurden Gammaskpektren gemessen (zur Methodik siehe Pernicka 1984). Die Analyseergebnisse sind in Tabellen zusammengefaßt.

Die beiden Metallringe sind demnach nicht nur äußerlich und in ihrem Gewicht außerordentlich ähnlich, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung. Deshalb kann man sie trotz der unterschiedlichen Fundlage als zusammengehörig betrachten. Man kann im Grunde genommen sogar noch weiter gehen und feststellen, daß das Material der beiden Ringe im Rahmen der analytischen Genauigkeit fast ununterscheidbar ist, d. h. sie sind sicher aus dem gleichen Ausgangsmaterial und - im Falle einer Herstellung durch Guß - sehr wahrscheinlich im gleichen Gußvorgang hergestellt worden. Kleine Unterschiede, die über die analytische Unsicherheit hinausgehen, sind nur bei Fe, Zn und Cr festzustellen; alle Elemente, die sich relativ leicht aus Kupfer entfernen lassen und deren Konzentration daher mehr von Zufälligkeiten bei der Herstellung der Artefakte abhängt als bei anderen.

Das Kupfer der beiden Ringe ist zwar ziemlich rein aber nicht in demselben Maße wie etwa der Ring von Svodín (Pavúková 1990). Soweit man gediegenes Kupfer von verhüttetem an Hand der chemischen Zusammensetzung unterscheiden kann (Pernicka 1990), spricht die Zusammensetzung der beiden Ringe dafür, daß das Rohmaterial zu ihrer Herstellung aus Erzen durch Verhüttung gewonnen wurde. Anlaß für diese Vermutung geben insbesondere die hohen Arsengehalte von ca. 0.5 %, kombiniert mit hohen Antimon- und Goldgehalten. Insofern kann man durchaus von einem Arsenkupfer sprechen und in der Tat entspricht die Zusammensetzung dieser Ringe am besten dem Cluster Nr. 2 von B. Ottaway (1982), der vor allem Kupfer der frühen metallführenden Kulturen im nördlichen Alpenvorland (Pfyn, Cortailod, Attheim, Mondsee) enthält. Wenn sich die Datierung der beiden Fußringe von Ružindol bestätigen ließe, würden sie zu den frühesten Repräsentanten dieser Kupfersorte in Europa gehören. Im System von Junghans *et al.* (1968) würden sie wohl der Materialgruppe E01A angehören (eine genaue Eingruppierung ist wegen des fehlenden Bismutgehaltes nicht möglich), die in Mittel- und Südosteuropa ihren Gipfel der Häufigkeit in der Spätkupferzeit erreicht.

Tab. 1. Spurenelementgehalte in Prozenten im Kupfer der beiden Fußringe von Ružindol. Die Unsicherheit der Neutronenaktivierungsanalyse beträgt etwa  $\pm 5\%$  für alle gemessenen Elemente mit Ausnahme von Co, das nahe an der Erfassungsgrenze liegt und daher einen größeren Fehler (ca.  $\pm 20\%$ ) aufweist. Blei läßt sich mit dieser Methode nicht bestimmen. In Klammern sind die mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie ermittelten Gehalte in einer zweiten Probe aus demselben Objekt angegeben. Bei dieser weniger empfindlichen Methode liegen die Fehler etwa bei  $20\%$ .

	Fußring aus 155 cm Tiefe (Labornummer HDM 1662)	Fußring aus 210 cm Tiefe (Labornummer HDM 1663)
Cu	100	97
Cr	0,0034	0,0015
Fe	0.0127 (< 0.05)	<0.0115 (< 0.05)
Co	0.00055 (< 0.05)	0.00049 (< 0.05)
Ni	0.0111 (< 0.05)	0.0117 (< 0.05)
Zn	0.0017 (< 0.05)	0.00094 (< 0.05)
As	0.507 (0.52)	0.501 (0.52)
Se	0.00134 (< 0.01)	0.00132 (< 0.01)
Ag	0.0122 (0.01)	0.0124 (0.01)
Sn	0.0021 (0.01)	0.0025 (0.01)
Sb	0.0243 (0.02)	0.0242 (0.02)
Te	0.00282 (< 0.01)	0.00301 (< 0.01)
Ir	< 0.0000004	< 0.0000003
Au	0,000289	0,000306
Hg	0,00006	0,00005
Pb	-(0.03)	-(0.03)

Tab. 2. Spurenelementgehalte in Prozenten im Kupfer der beiden Fußringe von Jelšovce. Die Unsicherheit der Bestimmung mit Neutronenaktivierungsanalyse der Messung beträgt etwa  $\pm 5\%$  für alle Elemente mit Ausnahme von Co, Ni, Se und Sn, die nahe an der Erfassungsgrenze liegen und daher einen größeren Fehler (ca.  $\pm 20-30\%$ ) aufweisen. Blei läßt sich mit dieser Methode nicht bestimmen. Mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie konnten in diesen Proben keine Elemente außer Kupfer nachgewiesen werden, d. h. daß Cr, Fe, Co, Ni, Zn und Pb unter  $0.05\%$  und die restlichen Elemente unter  $1\%$  liegen.

	Fußring (Grab 73/1) (Labornr. HDM 1664)	Fußring (Grab 73/2) (Labornr. HDM 1665)
Cu	96	100
Cr	0,00086	0,0011
Fe	0,0039	0,0079
Co	0,00008	0,00004
Ni	0,0025	0,0024
Zn	0,0021	0,0018
As	0,00087	0,00077
Se	0,0001	0,00007
Ag	0,0107	0,0086
Sn	0,0001	< 0,0008

Tab. 2. - Fortsetzung.

	Fußring (Grab 73/1) (Labornr. HDM 1664)	Fußring (Grab 73/2) (Labornr. HDM 1665)
Sb	0,0069	0,0048
Te	< 0,0004	< 0.0005
Ir	< 0,0000002	< 0.0000001
Au	0,000064	0,000048
Hg	0,00016	n.b.
Pb	n.b.	n.b.

Ähnliches gilt für die beiden Fußringe vom spätlengyelzeitlichen Grab 73 des Gräberfeldes von Jelšovce in der Slowakei (HDM 1664 und HDM 1665). Beide sind in Form, Gewicht und Material sehr ähnlich (Tab. 2), so daß sie mit einiger Sicherheit aus demselben Ausgangsmaterial gefertigt wurden. Die Ringe von Jelšovce unterscheiden sich aber von denen von Ružindol deutlich in ihrer chemischen Zusammensetzung, denn sie bestehen aus sehr reinem Kupfer, das möglicherweise ursprünglich gediegenes Kupfer war und typisch für die frühäneolithischen Metallobjekte in Südosteuropa ist. Nach der Stuttgarter Nomenklatur (Junghans *et al.* 1968) hätte man es mit der Materialgruppe E00 zu tun. Es ist auffällig, daß die späteren Fundobjekte noch aus diesem Metall bestehen und die Ringe von Ružindol schon aus Arsenkupfer. Eine Probenverwechslung im Labor oder bei der Probenahme ist unwahrscheinlich, denn sowohl die Ringe von Ružindol als auch die von Jelšovce wurden im Rahmen einer Gesamtstudie der Metallfunde von Jelšovce noch einmal unabhängig erprobt (Frau Dr. E. Schalk, Heidelberg, sei an dieser Stelle für ihre Hilfe bei der Probenahme herzlich gedankt) und mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie analysiert. Diese Ergebnisse sind jeweils in Klammern in den Tabellen 1 und 2 angegeben und zeigen ganz klar eine Bestätigung des oben diskutierten Befundes.

Darüber hinaus wurden zwei Proben eines großen Spiraldrahtes, ebenfalls aus Grab 73 mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie analysiert. Dieses Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten. Bei dem Spiraldraht konnte ebenso wie bei den Fußringen aus diesem Grab außer Kupfer kein Element nachgewiesen werden. Es handelt sich demnach ebenfalls um sehr reines Kupfer, wie es für das Äneolithikum charakteristisch ist.

## Literaturverzeichnis

- JUNGHANS, S. - SANGMEISTER, E. - SCHRÖDER, M. 1968: *Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas*. Band 1-3, Berlin, 1968; Band 4, Berlin, 1974.
- OTTAWAY, B. S. 1982: Earliest copper artefacts of the northalpine region: their analysis and evaluation. *Schr. Sem. f. Ur- und Frühgesch.* Heft 7. Bern.
- PAVÚKOVÁ, V. 1990: Vortrag gehalten beim Internationalen Symposium über frühen Bergbau und Metallurgie in Südosteuropa. Donji Milanovac, Mai 1990.
- PERNICKA, E. 1984: Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte: Ein Methodenvergleich. *Jahrb. Röm.-Germ. Zentralmus.*, 31, 1984, S. 517-531.
- PERNICKA, E. 1990: Gewinnung und Ausbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit. *Jahrb. Röm.-Germ. Zentralmus.*, 37, S. 21-129.