

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES KUPFERNEN RINGES VON SVODIN

Von dem Metallring aus dem Gräberfeld von Svodin (Objekt 750/79), der in die jüngere Phase der Stufe I der Lengyel-Kultur datiert werden kann (siehe den Beitrag von V. Nemejcova-Pavukova in diesem Band), wurde eine keilförmige Probe von etwa 4 mg mit einer Stahlzange entnommen. Anschliessend wurde die Probenentnahmestelle fachmännisch am Landesdenkmalamt Baden-Württemberg in Stuttgart restauriert. Die Probe wurde 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. 2×10^{12} n. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Nach Abklingzeiten von drei, sieben und dreissig Tagen wurden Gammaspektren gemessen.¹ Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Der Metallring von Svodin besteht demnach aus sehr reinem Kupfer. Ein Vergleich mit der bisher umfangreichsten Analysenserie von prähistorischen Kupferobjekten² zeigt, dass es sich um die sogenannte Kupfersorte N handelt. Diese ist in der erwähnten, am Württembergischen Landesmuseum in Stuttgart angefertigten Studie als sehr reines Kupfer, in dem keine Spurenelemente nachzuweisen sind, definiert. Die Nachweisgrenze der dabei eingesetzten Methode (Emissionsspektralanalyse) liegt für die Elemente Sn, As, Sb, Co, Ni, Ag, Au und Zn bei etwa 100 $\mu\text{g/g}$.³ Fe wurde meist nur halbquantitativ gemessen.

Die übrigen Elemente aus Tabelle 1 wurden nicht bestimmt. Dafür wurden Blei und Wismut analysiert, die mit der Neutronenaktivierungsanalyse nicht erfasst werden.

Tabelle 1: Spurenelemente im Kupfer des Fingerringes von Svodin (750/79). Wegen der geringen Probenmenge liegen die Konzentrationen einiger Elemente in der Nähe der Nachweisgrenze. Deshalb sind die durch die Zählstatistik bedingten Unsicherheiten grösser als sonst üblich und einzeln angegeben. Ausserdem sind die arithmetischen Mittelwerte von mehr als 800 Analysen von gediegen Kupfer, vorwiegend aus Nordamerika⁴ angeführt. Die Konzentrationen aller Spurenelemente sind in $\mu\text{g/g}$ ($= 1 \text{ ppm} = 0,0001\%$) angegeben.

Die Stuttgarter Analysen haben gezeigt, dass die Kupfersorte N besonders in äneolithischen Kupferobjekten mit einem Verbreitungsschwerpunkt auf dem Balkan bis nach Ungarn vertreten ist. Insofern stimmt die chemische Zusammensetzung des Ringes von Svodin gut mit dem derzeitigen Kenntnisstand über die frühe Metallurgie im östlichen Mitteleuropa überein. Eine Herkunftsbeziehung in dem Sinne, dass man den Ring als Importstück aus dem Balkan betrachten kann, lässt sich allerdings nicht herstellen. Denn die Kupfersorte N ist nur negativ durch die "Abwesenheit" von Spurenelementen definiert und kann durchaus mehrere Untergruppen umfassen, die nur mit einer empfindlicheren Analysemerhode erkannt werden können.

¹ Zur Methodik siehe Pernicka 1984.

² Junghans et al. 1960; 1968; 1974.

³ Pernicka 1984.

⁴ Rapp, 1988.

	Fingerring (Labornummer HDM 1551)	Mittelwerte von Spurenelementen in gediegen Kupfer (Rapp, 1988)
Cu	99,6 ± 2,9	-
Cr	73 ± 2	9,4
Fe	2350 ± 50	970
Co	4,9 ± 0,4	14
Ni	57 ± 10	110
Zn	21 ± 3	170
As	11 ± 4	976
Se	1,5 ± 0,5	9,4
Ag	47 ± 6	238
Sn	< 45	-
Sb	8,2 - 1,4	4,4
Te	< 14	4,0
Ir	< 0,005	0,12
Au	0,62 ± 0,05	0,18
Hg	1,0 ± 0,4	17

Weil es schwer vorstellbar ist, dass solch reines Kupfer gerade am Beginn der Metallverwendung hergestellt werden konnte, wurde schon lange vermutet, dass es sich um in der Natur als Metall vorkommendes, sogenanntes gediegen Kupfer handeln könnte,⁵ das im allgemeinen ebenfalls sehr rein ist (siehe Tabelle 1). Andererseits wurde aber argumentiert, dass ein solches Kupfer auch aus sehr reinen Erzen gewonnen werden könnte und dass die chemische Analyse keine Identifikation von gediegen Kupfer erlaub.⁶ Deshalb konnte man bisher gediegen Kupfer nur an seiner Metallstruktur eindeutig erkennen, wenn es nicht geschmolzen worden war. In diesem Zusammenhang ist die Anwesenheit von Quecksilber (Hg) in dem Kupferring von Svodin ausserordentlich interessant, denn einerseits ist dieses Element relativ häufig in gediegen Kupfer zu vertreten⁷ und andererseits sollte es wegen seiner Flüchtigkeit in verhüttetem Kupfer nicht zu finden sein, selbst wenn es im Ausgangserz vorhanden war. Da der Ring von Svodin eine zwar geringe aber eindeutig identifizierbare Menge an Quecksilber enthält, liegt die Vermutung nahe, dass es sich tatsächlich um gediegen Kupfer handelt, das nur gehämmert und al-

lenfalls getempert (erhitzt) wurde. Archäologisch ist diese Annahme sicherlich plausibel. Für zukünftige Untersuchungen hat dieser Befund aber die erfreuliche Konsequenz, dass gediegen Kupfer auch durch chemische Analyse anhand von sehr kleinen Proben oder sogar zerstörungsfrei identifiziert werden kann. Im Gegensatz dazu werden für metallographische Untersuchungen der Metallstruktur relativ grosse Proben benötigt.

Ernst Pernicka
Max-Planck-Institut
für Kernphysik, Heidelberg

JUNGHANS, S. et al. - 1960, Sangmeister, E., Schröder, M., *Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa*, Berlin.

JUNGHANS, S. et al. - 1968, Sangmeister, E., Schröder, M., *Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas*, Band 1-3, Berlin.

JUNGHANS, S. et al. - 1974, Sangmeister, E., Schröder, M., *Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas*, Band 4, Berlin.

MADDIN, R. et al. - 1980, Wheeler, T.S., Muhly, J. D., Distinguishing Artifacts of Native Copper, *Journal Arch. Science*, 7, 211-225.

⁵ Otto-Witter 1952; Junghans 1968.

⁶ Maddin et al. 1980.

⁷ Rapp 1988.

