

ANALYTISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLFUNDEN
VON URUK-WARKA UND KIŠ

von Ernst Pernicka

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

Bei der Zusammenstellung und typologischen Untersuchung archäologischer Metallfunde stellt sich häufig die Frage nach ihrer chemischen Zusammensetzung. Insbesondere bei Objekten des 3. Jahrtausends ist die Legierungszusammensetzung von großem Interesse, weil sowohl reines (unlegiertes) Kupfer, arsenhaltiges Kupfer (Arsenbronze) und Zinnbronze in Gebrauch waren. Dies läßt sich sowohl durch Textstellen¹ als auch durch die bisher analysierten Objekte aus Vorderasien² belegen. In diesem Zusammenhang ist der Zeitpunkt des Auftretens von Zinnbronze besonders wichtig, weil in der Literatur die frühe Verwendung dieser Legierung in der Nordostägäis besonders betont wird und daraus nicht selten die zeitliche Priorität und Unabhängigkeit der metallurgischen Entwicklung in der Ägäis abgeleitet wird.³

Die Frage nach der Legierungszusammensetzung kann im allgemeinen durch eine zerstörungsfreie Analyse beantwortet werden. Man verwendet dazu das Verfahren der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei dem das zu untersuchende Objekt mit einer Röntgenquelle bestrahlt wird und dadurch die Elemente in der Probe ihrerseits zur Emission von Röntgenlicht angeregt werden, das spezifisch für deren Art und Mengenverhältnisse ist. Detaillierte Beschreibungen der Methode sind in der einschlägigen Literatur zu finden.⁴ Die wesentlichsten Gesichtspunkte dieser Methode für die Untersuchung archäologischer Objekte sind die folgenden: a) Das Objekt wird durch die Untersuchung in keiner Weise verändert. b) Bei der Analyse wird nur die Oberfläche erfaßt (Informationstiefe etwa 0,1–0,5 mm, je nach analysiertem Element). Das bedeutet, daß von korrodierten Objekten nur die Korrosionsschicht analysiert wird, die meist nicht der ursprünglichen Metallzusammensetzung entspricht. c) Es werden nur Elemente mit Ordnungszahlen größer als etwa 20 bei Analyse in Luft bestimmt, d. h. daß die wichtigsten gesteinsbildenden Elemente, wie etwa Silizium, Aluminium, Magnesium und Sauerstoff nicht erfaßt werden. Dies sollte für Metallanalysen kein Problem darstellen, jedoch wäre bei Korrosionsschichten häufig interessant, ob sie neben den aus dem Metall stammenden Elementen auch andere enthalten, die z. B. von anhaftendem Bodenmaterial stammen. d) Es können nur Elemente bestimmt werden, die in Konzentrationen von größer als etwa 0,1 % vorliegen. Es handelt sich somit nicht um eine Methode zur Analyse von Spurenelementen. Außerdem ist die Quantifizierung bei unregelmäßiger Oberflächen schwierig, so daß die analytische Präzision gering ist. e) Die Methode kann auch auf spezieller Vorkehrungen und Erfahrung, so daß die Analyse nicht von jedermann ohne Einschulung durchgeführt werden kann. Außerdem ist in der Regel flüssiger Stickstoff für die Kühlung des Röntgendetektors notwendig, wodurch die Anwendbarkeit in manchen Gegenden eingeschränkt wird. Es gibt zwar Detektoren, die keinen flüssigen Stickstoff benötigen, diese sind jedoch bei gleicher Qualität relativ teuer oder bei günstigem Preis weit weniger spezifisch, wodurch sogar die Sicherheit der Elementidentifizierung sinken kann.

Im vorliegenden Fall stand zunächst die Bestimmung der Legierungszusammensetzung von fünf Objekten aus der Uruk-Warka-Sammlung in Heidelberg, der Röhre Nr. 31, dem Blechständer Nr. 1570 A,

¹ Waetzoldt/Bachmann 1984.

² z. B. Tallon 1987.

³ Renfrew 1972; Branigan 1974.

⁴ z. B. Tite 1972; Jenkins/de Vries 1969.

einem Beschlagteil,⁵ einer Pfeilspitze⁶ und einem Becher⁷ im Vordergrund. Alle Objekte, außer dem Becher, stammen aus dem sog. Riemchengebäude in Uruk (s. S. 21 Nr. 31) und datieren in die zweite Hälfte des 4. Jahrtausends v. Chr. Es erhob sich die Frage, ob sie aus dem gleichen Material hergestellt waren. Schon nach einer kurzen qualitativen Analyse von wenigen Minuten pro Probe konnte dies verneint werden. Die Abb. 15, a–e zeigen das Ergebnis dieser qualitativen Analyse. Es sind Röntgenspektren, in denen die Zählrate auf dem Detektor (Intensität) gegen die Energie der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung aufgetragen ist. Über einem Untergrund sind Linien etwa in der Form von schmalen Gauß-Verteilungen zu erkennen, deren Energie kennzeichnend für das jeweilige Element ist. Die Intensität der Linien ist ein Maß für die Konzentrationen der einzelnen Elemente in der Probe, wobei aber unterschiedliche Empfindlichkeiten für verschiedene Elemente zu berücksichtigen sind. So ist z. B. Zinn wesentlich empfindlicher als Kupfer, so daß in Abb. 15, e die Linien von Zinn intensiver sind als die des Kupfers, obwohl Kupfer Hauptbestandteil ist.

Schon ein oberflächlicher Vergleich der Abb. 15, a–e zeigt, daß die fünf untersuchten Objekte aus sehr verschiedenen Legierungen bestehen. Nur der neubabylonische Becher (W.21406,2) enthält Zinn als Legierungsbestandteil. Eine Überraschung war der hohe Silbergehalt der Pfeilspitze (W.18725m), der ebenfalls durch absichtliche Legierung herbeigeführt worden sein muß. Da sich die grüne Korrosionsschicht dieser Pfeilspitze nicht von der der anderen Objekte wesentlich unterschied, war eine solche Legierung durch oberflächliche Betrachtung nicht zu vermuten.

Durch Vergleich mit im Labor hergestellten Standardlegierungen kann man annähernd die Zusammensetzung der Objekte angeben (Abb. 16). Es sei noch einmal auf zwei wichtige Einschränkungen der Ergebnisse in der Tabelle Abb. 16 hingewiesen: a) Wegen der unregelmäßigen Oberfläche der Objekte ist eine absolute Quantifizierung der Elemente sehr schwierig. Es wurde deshalb der Hauptbestandteil (Kupfer) als innerer Standard verwendet. Aus diesem Grund sind aber nur die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Elemente zu Kupfer bestimmbar, d. h. die in der Tabelle Abb. 16 enthaltenen Prozentsangaben sind unter der Annahme berechnet, daß die Summe aller gemessenen Bestandteile 100% ergibt. Diese Annahme ist bei Korrosionsschichten natürlich nicht erfüllt. Bei einem Vergleich mit einer anderen Analysenmethode muß deshalb zuerst auf Kupfer normiert werden. Anders ausgedrückt geben die Zahlen in der Tabelle Abb. 16 die ursprüngliche Metallzusammensetzung wieder unter der Annahme, daß sich die Elementverhältnisse bei der Korrosion nicht verändert haben. Diese Annahme wird in vielen Fällen nicht zutreffen, so daß die Konzentrationen in der Tabelle Abb. 16 nur als Richtwerte angesehen werden können.

Es ist offensichtlich, daß solche Übersichtsanalysen zu weiterführenden Fragen Anlaß geben, z. B. ob nun der Ständer Nr. 1570 A und der Beschlagteil (W.18725d) aus demselben Material bestehen bzw. ob man aus diesen Analysen Aussagen über die Herkunft des Metalls machen kann. Für die Beantwortung der ersten Frage ist die Analysenmethode nicht präzise genug (man muß mit einer Standardabweichung von etwa einem Faktor 1,5–2 rechnen), und die zweite Frage berührt ein kontrovers diskutiertes Thema. Wenn man allerdings die Zusammensetzung dieser Objekte mit bestehenden Datenbanken vergleichen will, dann müssen präzisere und genauere Konzentrationsangaben ermittelt werden.⁸

Dazu muß von jedem Objekt eine Probe von etwa 50 mg entnommen werden, die nach Möglichkeit unverändertes Metall enthalten soll. Im vorliegenden Fall wurden die vier urukzeitlichen Objekte aus Uruk-Warka und fünf Gefäße aus Kiš (Nr 19. 158. 977. 1266. 1395) beprobt, wobei nur im Fall der Pfeil-

⁵ W.18725d: Lenzen 1959, 9 (dort fälschlich W.18764) Taf. 17, a links.

⁶ W.18725m: Lenzen 1959, 10 (dort fälschlich W.18725i) Taf. 18, b.

⁷ W.21406,2: Doppelpfgrab Nr. 173 aus dem Planquadrat OeXVII₁ (neubabylonisch; s. S. 236 Anm. 6).

⁸ Zur Unterscheidung der Begriffe „präzise“ und „genau“ siehe Pernicka 1984.

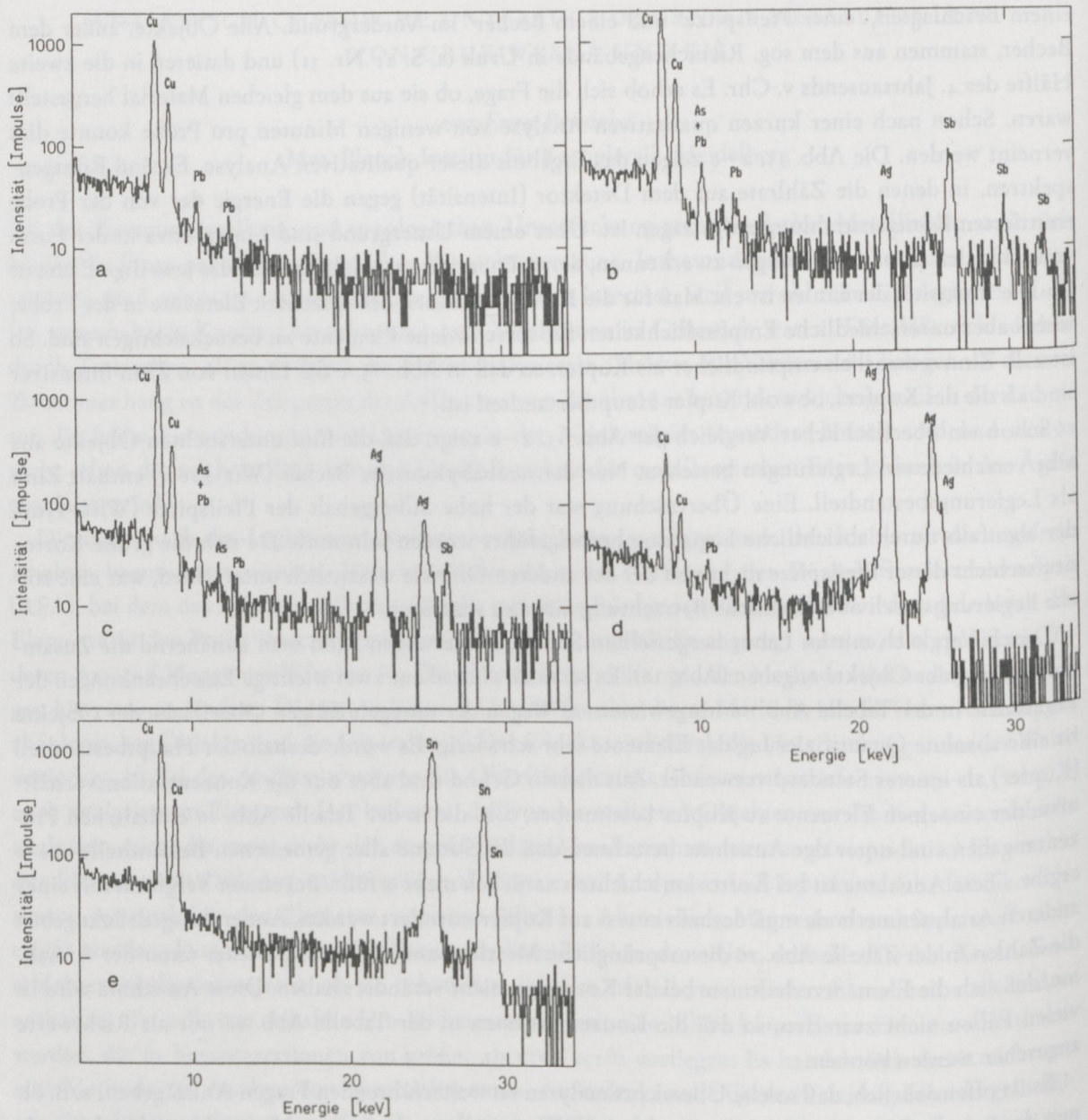


Abb. 15. Röntgenfluoreszenzspektren von Metallobjekten aus Uruk. Die Anregung erfolgte mit einer ^{241}Am -Quelle und die Messung mit einem Si(Li)-Detektor mit einer Auflösung von etwa 250 eV bei 5,9 keV
 a Röhre Nr. 31. – b Blechständer Nr. 1570 A. – c Beschlagteil W. 18725 d. – d Pfeilspitze W. 18725 m. – e Becher W.

21406,2

spitze (W.18725m) blankes Metall noch vorhanden war. Die übrigen Objekte waren vollständig oxidiert. Die Proben wurden mittels instrumenteller Neutronenaktivierung (INAA) analysiert, die auch zur Bestimmung von Spurenelementen geeignet ist.⁹ Die Ergebnisse sind in der Tabelle Abb. 17 zusammengefaßt. Ein Vergleich mit Abb. 15 ergibt einige deutliche Unterschiede, die durch die unterschiedliche Analysetechnik erklärbar sind. Für die Pfeilspitze (W.18725m) wurde mit der RFA ein höherer

⁹ Die angewandte Methode ist ebd. beschrieben.

Katalog- bzw. Grabungsinv.-Nr.	Datierung	Cu	Sn	Pb	As	Sb	Ag
31	Uruk	99	—	0.2	1.0	—	—
1570 A	Uruk	97	—	0.8	1.7	0.3	+
W. 18725 d	Uruk	97	—	0.6	1.8	0.2	+
W. 18725 m	Uruk	35–60	—	1.0	—	—	40–65
W. 21406,2	1. Jt. v. Chr.	95	5	—	—	—	—

— bedeutet unter der Nachweisgrenze von etwa 0.1 %

+ bedeutet qualitativ festgestellt (ca. 0.1–1%)

Abb. 16. Zusammensetzung von Metallobjekten aus Uruk, ermittelt mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse. Alle Angaben in Prozent unter der Annahme, daß die analysierten Bestandteile zusammen 100% ergeben

Silbergehalt gemessen. Allerdings ist dieser Wert mit einer großen Unsicherheit behaftet, weil keine Standardlegierung ähnlicher Zusammensetzung zur Verfügung stand und von niedrigen Silbergehalten im Standard auf sehr hohe in der Probe extrapoliert werden mußte. Da Silber außerdem edler und damit weniger löslich als Kupfer ist, könnte es sich außerdem in der Oberfläche angereichert haben. Beide Effekte wirken in die gleiche Richtung, so daß die Unterschiede zumindest verständlich erscheinen. Es bleibt aber die Tatsache bestehen, daß es sich um eine ungewöhnliche Legierung von Kupfer mit Silber handelt, die mittels RFA zerstörungsfrei erkannt werden konnte.

Wenn man berücksichtigt, daß der Blechständer Nr. 1570 A im Mittel nur 59,8 % Kupfer enthält und vielleicht noch weniger in der Oberfläche, stimmen die Analysen für Arsen und Antimon gut überein. Blei wird durch die INAA nicht erfaßt. Weniger gute Übereinstimmung liegt beim Beschlagteil (W.18725d) und der Röhre Nr. 31 vor. Hier kann nur vermutet werden, daß die Oberfläche der Korrosionsschicht etwas anders als der Kern zusammengesetzt ist.

Wegen des schlechten Erhaltungszustands der untersuchten Objekte und der geringen Anzahl von quantitativen Spurenelementanalysen ist es nicht zielführend, die Ergebnisse der INAA im Hinblick auf die Herkunft des Rohmetalls zu diskutieren. Außerdem werden die Möglichkeiten der Spurenelementanalyse in dieser Hinsicht stark unterschiedlich eingeschätzt.¹⁰ Deshalb sollten diese Analysen in einem größeren Zusammenhang betrachtet werden. Jedenfalls ist die Zusammensetzung der drei Kupferobjekte gemessen an ihrem Erhaltungszustand nicht unähnlich und es erscheint durchaus möglich, daß sie aus der gleichen Metallsorte, einem relativ unreinen Kupfer mit etwa 0,5–1 % Arsen und um 0,2 % Nickel und 0,3 % Eisen neben etwa 0,5 % Blei (RFA) als wichtigste Verunreinigungen, hergestellt wurden.

Von den fünf Metallgefäßen aus Kiš entspricht nur eines (Nr. 1395) in seiner chemischen Zusammensetzung den Objekten von Uruk-Warka. Zwei sind aus Zinnbronze und zwei aus Arsenbronze (Kupfer-Arsen-Legierung), wobei die beiden Legierungsmetalle vermutlich bewußt alternativ eingesetzt wurden, d. h. die Zinnbronze enthält nur wenig Arsen und umgekehrt. Bemerkenswert ist das ungewöhnlich hohe As/Sb-Verhältnis in der Größenordnung von 10^4 , wie es in Kupfererzen nur selten vor-

¹⁰ Eine sehr gute Zusammenfassung der älteren Diskussion um die Anwendung der Spektralanalyse ist bei Härke 1978 zu finden. Eine neuere Abschätzung der Möglichkeiten und

Grenzen dieses Ansatzes unter Verwendung anderer Analyseverfahren und moderner statistischer Methoden: Pernicka 1987.

Katalog- bzw. Grabungsinv.-Nr.	Fund- ort	Datie- rung	Labor- nummer	Cu	Sn	As	Sb	Ni	Ag	Fe	Co	Au	Zn	Se	Ir
				Prozent						ppm					
31	Uruk	Uruk	HDM 1286	80.3	0.0109	0.24	0.0034	0.18	0.0113	0.21	28.9	12.0	55	360	0.035
1570 A	Uruk	Uruk	HDM 1284	59.8	<0.0070	1.10	0.113	0.048	0.0042	0.15	7.3	8.6	40	23	<0.013
W. 18725 d	Uruk	Uruk	HDM 1283	58.5	0.0040	0.54	0.047	0.36	0.0132	0.54	38.0	10.0	40	125	0.016
W. 18725 m	Uruk	Uruk	HDM 1285	69.5	<0.28	1.06	0.0117	1.09	26.0	<1.9	32.2	2920	<1100	<120	<0.4
19	Kiš	ED I	HDM 1270	47.1	6.24	0.123	0.0043	0.106	0.0035	0.183	9.2	3.0	30	30	<0.005
158	Kiš ?		HDM 1271	88.9	2.36	0.215	0.284	0.077	0.0223	0.77	15.3	12.2	35	41	<0.013
977	Kiš	ED III b	HDM 1272	72.2	0.0133	4.87	0.0007	0.0335	0.0067	0.233	7.3	20.3	20	324	0.006
1266	Kiš	ED I	HDM 1273	60.8	0.0444	3.61	0.0052	0.0182	0.0030	0.241	3.7	4.8	16	176	<0.002
1395	Kiš	ED III b	HDM 1274	64.5	0.0316	0.95	0.311	0.225	0.0380	0.246	6.3	11.3	1100	104	<0.015

Abb. 17. Zusammensetzung von Metallobjekten aus Uruk und Kiš, ermittelt an Bohrproben mittels instrumenteller Neutronenaktivierungsanalyse. Angaben in Prozent für Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Nickel, Silber und Eisen und in ppm (= 0,0001%) für Kobalt, Gold, Zink, Selen und Iridium

kommt. Hier könnte man an die Verwendung sehr reiner Zuschlagstoffe wie Realgar (AsS) oder Auripigment (As₂S₃) zu gediegen Kupfer zur Herstellung einer solchen Legierung denken. Dies wurde für die Arsenbronzen der Kaukasusregion schon postuliert.¹¹ Es sei aber angemerkt, daß der Beweis dafür allein aufgrund der Metallzusammensetzung nicht geführt werden kann.

¹¹ Selimchanow 1974.