

## CHEMISCHE UND BLEIISOTOPENANALYSEN AN ZWEI SILBERGEFÄßEN AUS EINEM EISENZEITLICHEN KRIEGERGRAB BEI TARQUINIA

E. Pernicka

Ein eisenzeitliches Kriegergrab bei Tarquinia enthielt u. a. zwei Silbergefäße, einen *kantharos* und eine Tasse mit einem Henkel. Eine Materialanalyse sollte Informationen über deren Zusammengehörigkeit und mögliche Herkunft liefern. Zunächst wurde eine Probe in Form eines kleinen Fragmentes (Originalbezeichnung 6326 bzw. C96-97, Labornummer MA-100453) von Uwe Peltz, Restaurator in der Antikensammlung, Berlin, entnommen und zur Verfügung gestellt. Da eine sichere Zuordnung zu einem der beiden Gefäße nicht möglich war, wurden zwei weitere Bruchstücke aus diesem Befund untersucht, deren genaue Zuordnung aber ebenfalls nicht möglich war, denn es handelt sich um abgefallene Fragmente (Originalbezeichnung Misc. 6326, 96 oder 97, **Kat. 4-5**, Labornummern MA-102840 und MA-102841).

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) entsprechend dem von J. Lutz und E. Pernicka<sup>674</sup> beschriebenen Korrekturverfahren ermittelt. Die Isotopenverhältnisse des Bleis wurden mit einem Multikollektor-Massenspektrometer mit Plasmaanregung (MC-ICP-MS) gemessen<sup>675</sup>.

Die chemische Analyse ergab, dass es sich um sehr reines Silber handelt, das nur knapp 1 % Kupfer enthält (**Tab. 6**). Auffallend ist die Tatsache, dass die Bleikonzentration unter der Nachweisgrenze der verwendeten Methode von etwa 0,01 % liegt. Im östlichen Mittelmeerraum und in Vorderasien enthalten prähistorische Silberobjekte in der Regel mehr als 0,1 % Blei, was auf eine Silbergewinnung aus silberhaltigen Bleierzen schließen lässt. Bei diesem Verfahren wird zunächst auf Blei verhüttet und aus diesem sogenannten Werkblei wird das Silber durch selektive Oxidation (Kupellation) gewonnen. Dabei bleibt ein kleiner Rest des Bleis im Silber, während alle leichtflüchtigen und leicht oxidierbaren Elemente fast vollständig entfernt werden. Im Gegensatz dazu enthält gediegen Silber (in der Natur als Metall vorkommendes Silber) meist sehr wenig Blei, dafür aber häufig flüchtige Elemente wie Quecksilber und leicht oxidierbare Elemente wie Antimon, Uran und andere<sup>676</sup>. Deshalb kann gediegen Silber von verhüttetem sicher unterschieden werden, wenn es nicht zu hoch legiert ist.

Zunächst kann festgehalten werden, dass alle drei Proben chemisch sehr ähnlich sind. Zumindest die Proben MA-102840 und MA-102841 dürften von demselben Gefäß stammen, wobei nicht klar ist, ob vom *kantharos* oder von der Tasse. Demnach dürfte die Probe mit unterschiedlicher Zusammensetzung von dem anderen Gefäß stammen.

Auffällig ist der geringe Bleigehalt aller Proben; dafür wurden Quecksilber und – zumindest in einer Probe – Zinn nachgewiesen. Diese Elemente werden bei der Silbergewinnung aus silberhaltigen Bleierzen nicht angetroffen. Bei diesem Prozess wird zunächst ein Werkblei durch Reduktion hergestellt, das Silber neben einer Reihe anderer Spurenelemente enthält, die aus dem Erz stammen. In einem zweiten Schritt wird das Silber vom Blei durch selektive Oxidation getrennt. Diesen Vorgang nennt man Kupellation. Dabei werden flüchtige und leicht oxidierbare Elemente vollständig entfernt. Im Silber verbleiben nur Gold, die Platinmetalle, meist weniger als 0,5 % Kupfer, und Blei, meist wenige Promille<sup>677</sup>. Dieses Verfahren ist seit dem 4. Jt. v. Chr. bekannt<sup>678</sup> und wurde bis in die Neuzeit zur Silbergewinnung eingesetzt.

<sup>674</sup> Lutz und Pernicka 1996.

<sup>675</sup> Die experimentellen Bedingungen sind in Niederschlag et al. 2003 beschrieben.

<sup>676</sup> Patterson 1971; Pernicka 1987.

<sup>677</sup> Pernicka und Bachmann 1983.

<sup>678</sup> Pernicka et al. 1998.

Labornr.	Cu	Ag	Sn	Au	Hg	Bi	Pb
MA-100453	0,96	98	0,07	0,39	0,10	0,06	<0,01
MA-102840	1,1	99	n. a.	0,18	0,04	0,06	0,01
MA-102841	1,0	99	n. a.	0,20	0,09	0,04	0,01

**Tab. 6** Chemische Zusammensetzung der Silberproben; alle Angaben in Masseprozent. Zink, Cadmium und Antimon lagen unter der Nachweisgrenze von etwa 0,005 %. Quecksilber wurde halbquantitativ bestimmt. – (Tabelle E. Pernicka).

Cu	Zn	Ag	Cd	Sn	Sb	Au	Hg	Pb	Bi
0,1-3,3	0,06-1,9	67-100	<0,005- 0,07	<0,005- 0,14	<0,005- 0,14	<0,005- 0,045	<0,005- 33	<0,005- 0,14	<0,005- 0,013

**Tab. 7** Chemische Zusammensetzung von neun Proben gediegen Silbers aus der Lagerstätte Herrerías (prov. Almeria, Spanien); alle Angaben in Masseprozent. – (Tabelle E. Pernicka).

Das Zinn könnte theoretisch zusammen mit dem Kupfer in Form von Bronze in das Silber gelangt sein. In der Tat würde das Verhältnis von Kupfer und Zinn dieser Annahme nicht widersprechen. Die Absolutgehalte sind aber so gering, dass eine absichtliche Zugabe von Bronze unwahrscheinlich ist. Eine unbeabsichtigte Verunreinigung, etwa durch Wiederverwendung eines Tiegels, der auch beim Bronzeguss eingesetzt wurde, wäre denkbar, ist aber nicht anzunehmen, wenn man den Wert des Silbers bedenkt. Man wird ein solch edles Material kaum in einem verschmutzten Tiegel schmelzen.

Gegen diese Interpretation spricht aber der sehr geringe Bleigehalt in allen Proben. Dagegen würde man Zinn, Quecksilber und ein hohes Bi/Pb-Verhältnis in gediegenem Silber erwarten. Obwohl Silber zu den in der Natur vorkommenden Metallen zählt, wurde im Altertum Silber ganz überwiegend aus Bleierzen gewonnen. Zumindest für das 1. Jt. v. Chr. ist diese Feststellung vielfach durch die antike Literatur und umfangreiche Bergwerksanlagen sowie Schlackenhalde in der Ägais, die von der Bleiverhüttung stammen<sup>679</sup>, belegt. Die archaischen Silbermünzen Athens bestehen aus sehr reinem Silber, das als Modell für die technischen Möglichkeiten dieser Zeit bezüglich der Herstellung reinen Silbers gelten kann. Die meisten dieser Prägungen enthalten zwischen 0,05 und 0,5 % Blei<sup>680</sup>. Der Bismutgehalt ist immer mindestens eine Größenordnung tiefer. Auf diese Weise lassen sich kupelliertes und gediegen Silber mit einiger Sicherheit unterscheiden, weil gediegen Silber meist weniger als 0,01 % Blei und bis zu 1 % Bismut enthält. Außerdem treten häufig signifikante Mengen von Quecksilber und anderen Elementen auf, die bei der Kupellation vollständig entfernt werden<sup>681</sup>.

Wenn man deshalb annimmt, dass für die Herstellung der hier untersuchten Silbergefäße gediegen Silber als Rohmaterial verwendet wurde, kann die Herkunft räumlich eingegrenzt werden, denn die einzigen bekannten Vorkommen im Mittelmeerraum liegen in Südostspanien in der Sierra Almagrera (Prov. Almeria)<sup>682</sup>, die wahrscheinlich bereits in der frühbronzezeitlichen El Argar-Kultur bekannt waren und genutzt wurden<sup>683</sup>. Im 3. Jt. v. Chr. wurde Silber in Europa mit Ausnahme der Ägais nicht verwendet. Die ägäischen Funde bestehen aber ausnahmslos aus verhüttetem Silber<sup>684</sup>. Die Zusammensetzung des gediegen Silbers aus einer dieser Lagerstätten (Herrerías) weist im Mittel eine ähnliche Zusammensetzung auf, wenn auch die Schwankungen in diesem Natursilber groß sind (**Tab. 7**, unveröffentlichte Daten, Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie, Mannheim).

Für die Herkunftsbestimmung von Metallen, insbesondere Blei, werden seit einigen Jahrzehnten die Bleiisotopenverhältnisse eingesetzt. Anders als bei anderen schweren Elementen ist die Isotopenzusammensetzung

<sup>679</sup> Pernicka 1987.

<sup>680</sup> Gale et al. 1980.

<sup>681</sup> Patterson 1971; Pernicka 1987.

<sup>682</sup> Martines-Frias et al. 1989.

<sup>683</sup> Montero et al. 1995.

<sup>684</sup> Pernicka 1987, 1990.

Probennr.	208Pb/206Pb	207Pb/206Pb	208Pb/204Pb	207Pb/204Pb	206Pb/204Pb
MA-100453	2,0956	0,85171	38,534	15,661	18,388
MA-102840	2,0973	0,85237	38,540	15,663	18,376
MA-102841	2,0969	0,85214	38,543	15,663	18,381

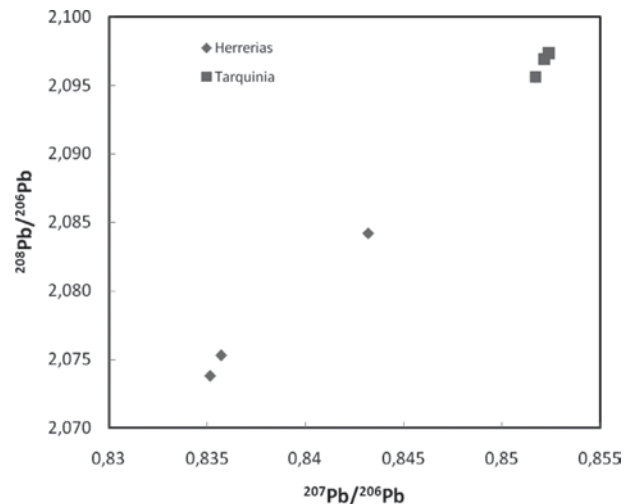
**Tab. 8** Bleiisotopenverhältnisse in der Silberprobe von Tarquinia. Die Messunsicherheit beträgt <0,03 % für die ersten beiden Verhältnisse und < 0,1 % für die restlichen drei. – (Tabelle E. Pernicka).

zung des Bleis variabel. Ausschlaggebend dafür ist der radioaktive Zerfall von Uran und Thorium über mehrere Zwischenprodukte zu Blei.

Isotope besitzen weitgehend gleiche chemische Eigenschaften, sodass ihre Verhältnisse durch chemische Reaktionen nicht verändert werden können. Deshalb sind die Bleiisotopenverhältnisse einer Lagerstätte auch in den daraus erzeugten Fertigprodukten zu finden. Dies ist ein wichtiger Vorteil gegenüber dem Spurenelementmuster, das durch Aufbereitung, Verhüttung, Raffination und gegebenenfalls Korrosion verändert werden kann. Alle diese Prozesse beruhen auf chemischen Reaktionen, die keinen Einfluss auf die Bleiisotopenverhältnisse haben. Ebenso spielt es keine Rolle, in welcher chemischen Form und in welcher Mineralphase das Blei vorliegt. Dadurch ist es möglich, selbst solche Lagerstätten zu charakterisieren, auf denen im Altertum andere Erze abgebaut wurden als heute.

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist die Annahme, dass keine Mischungen stattgefunden haben, was für gediegen Silber wohl zutreffen dürfte. Größere Lagerstätten sind in Europa sehr selten und bei der Vermischung mit verhüttetem Silber würde der Bleigehalt höher sein. Obwohl in diesem Fall praktisch nur eine Herkunftsregion infrage kommt, wurden trotzdem die Bleiisotopenverhältnisse in der vorliegenden Probe gemessen (**Tab. 8**).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bleiisotopenverhältnisse zumindest in den beiden Proben MA-102840 und MA-102841 im Rahmen der Messpräzision nicht unterscheidbar sind, d. h., sie stammen vermutlich vom gleichen Gefäß. Alle drei Proben sind sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in ihrer Bleiisotopencharakteristik so ähnlich, dass sie aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt worden sein dürften. Die Bleiisotopenverhältnisse werden üblicherweise in einem Diagramm mit den beiden Variablen mit größter Messpräzision aufgetragen (**Abb. 97**). Auch hier gibt es wenigstens drei Vergleichswerte von der Lagerstätte Herrerías<sup>685</sup>. Obwohl die Proben von Tarquinia nicht mit den Proben von Herrerías übereinstimmen, kann aus diesem Diagramm noch keine Schlussfolgerung über die Zugehörigkeit gezogen werden, weil die Bleiisotopenverhältnisse in der Lagerstätte relativ stark streuen und deshalb eine größere Anzahl von geologischen Proben nötig wäre, um die Isotopencharakteristik des Bleis in dieser Lagerstätte ausreichend zu bestimmen. Außerdem gibt es in der Region noch weitere Vorkommen von gediegen Silber, die bisher noch nicht geochemisch untersucht sind.



**Abb. 97** Bleiisotopenverhältnisse in drei geologischen Proben gediegen Silbers von Herrerías und in den Silberproben von Tarquinia. – (Graphik E. Pernicka).

<sup>685</sup> Unveröffentlichte Daten, Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie, Mannheim.