

# Chemische Analysen von spätbronzezeitlichen Metallprodukten – ein Hinweis auf die Erzeugungsstätten?

Hubert Preßlinger, Trieben

## Einleitung

Selten kommt es zu Hortfunden von metallischen Objekten an einem Werkplatz. Vielfach sind die geborgenen Fundstücke, wie Schwerter, Meißel, Beile, Fibeln, usw., Lesefunde, die meist bei Erdarbeiten (Pflügen, Wegebau) oder Baggerungen in Flüssen durch Zufall freigelegt werden (1).

In wenigen Fällen werden diese prähistorischen Fundstücke von den Archäologen zu werkstoffkundlichen Untersuchungen freigegeben. Wenn sich aber die Archäologen durchgerungen haben, am Fundstück eine werkstoffzerstörende Prüfung durchführen zu lassen, wollen sie vom Metallurgen aus der übergebenen Probe (Probenmenge ca. 5 g) folgende Fragen beantwortet wissen:

- aus welchem(n) Werkstoff(en) wurde das Werkstück hergestellt,
- mit welcher Metallurgie wurde das Werkstück produziert,
- welche Werkstoffeigenschaften besitzt das Werkstück,
- zu welchem Zweck wurde das Werkstück eingesetzt,
- welches handwerkliche Können und Wissen besaßen die Schmelzer und die Schmiede,
- in welcher Werkstätte wurde das Werkstück erzeugt.

Die Beiträge zum Schlacken-katalog (2, 3), in dem klar eine Zuordnung der Schlacken durch signifikante Spurenelemente und Spurenelementverhältnisse im Gebiet der Eisenerzer Alpen und Rottenmanner Tauern zu den Tatsachen möglich ist, bestärkt die Forderung der Archäologen. Dass man mit dem heutigen metallurgischen Wissen über die prähistorische Verfahrenstechnik aber noch weit von einer quantitativen Zuordnung metallischer Fundstücke entfernt ist, soll der nachfolgende Beitrag aufzeigen.

## Chemische Beurteilung der Funde

### – Zustand der Probe

Die Rohkupfererzeugung in der Spätbronzezeit erfolgte in einem Schachtofen. Das Ergebnis eines Schmelzprozesses war ein Schwarzkupferkuchen, der sich am Ofenboden zunächst als Kupferschmelze sammelte, mit Kupferstein und Schlacke chemischen Re-

aktionen ausgesetzt war und am Ende des Prozesses im Ofen erstarrte. Das metallurgische Ergebnis ist ein inhomogenes Rohprodukt, welches bereits mit dem Auge erkennbar eine Mehrschichtigkeit ausweist.

Diese Inhomogenität äußert sich natürlich in den chemischen Analysen der Schwarzkupferkuchen. Ein Blick auf die Elemente Kupfer und Eisen in **Tabelle 1** zeigt, dass von einem Werkstück unterschiedlichste Analysenwerte zu erwarten sind. Die gleiche Streubreite der Analysenwerte ist auch bei Arsen und Antimon zu erkennen. Neben der inhomogenen Probe spielen natürlich auch das angewendete Analysenverfahren und die verwendeten Standards, vor allem bei den Spurenelementen, eine wesentliche Rolle.

### – Probeentnahmeort an den Metallprodukten

Nehmen wir zunächst an, das metallische Werkstück ist ein Gussprodukt und wurde aus mindestens zwei Rohwerkstücken gefertigt, ein Beispiel dafür ist ein Schwert mit Klinge und Griffstück. An welchem Probenort entnimmt man eine für das Kulturgut repräsentative Probe, da Werkstückdimensionen und Abkühlbedingungen durch die Seigerung der Elemente auf die Elementverteilung einen erheblichen Einfluss haben?

Dies wird am folgenden Beispiel andiskutiert (4). Aus einem Dreiwulstschwert wurden drei metallische Proben entnommen (**Abb. 1**). Der Griff (Probe 1) hat sehr geringe Konzentrationsunterschiede und damit ein sehr schwach strukturiertes Gussgefüge. Vermutlich wurde mit dem Griffrohling eine Wärmebehandlung durchgeführt und damit durch die erfolgte Diffusion der Elemente ein teilweiser Konzentrationsausgleich erreicht.

Probe 3, aus der Schwertschwertspitze, zeigt ein sehr feines dendritisches Gussgefüge (**Abb. 2**). Dies ist auf eine sehr starke Wärmeabfuhr, d. h. rasche Erstarrung, zurückzuführen. Probe 2, aus der Heftnähe, weist einen hohen Gasporenanteil, aber auch eine letzterstarrte, netzwerkförmige spröde  $\delta$ -Phase aus, **Abb. 3**. Das Entstehen der spröden  $\delta$ -Phase ist auf eine im Vergleich zur Klin-

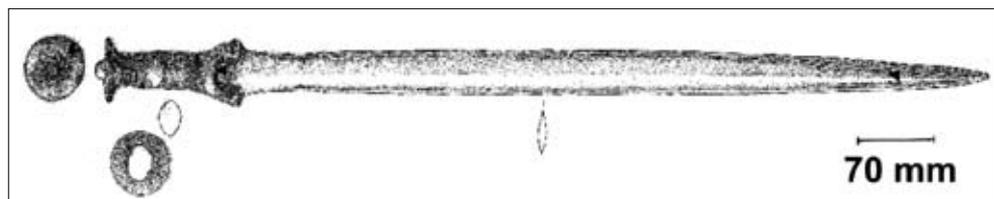
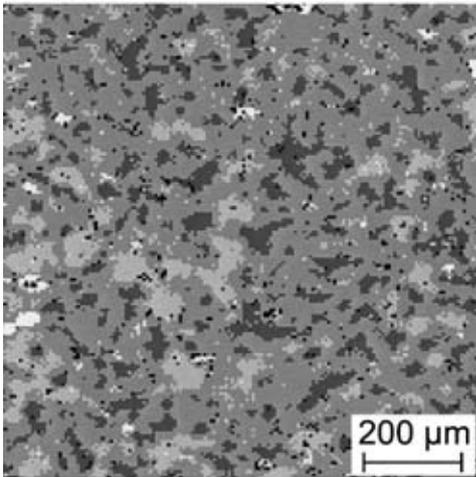
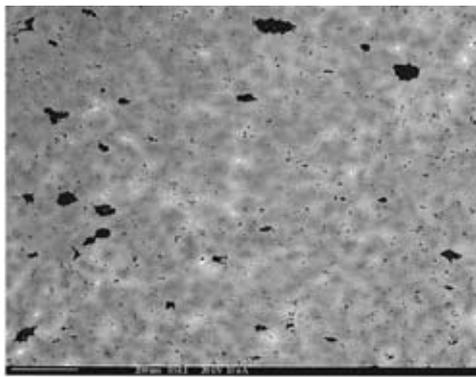
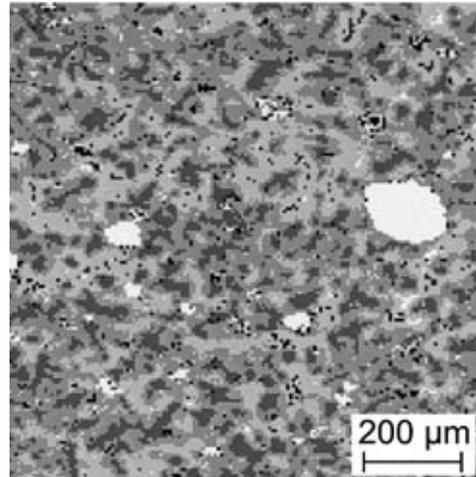
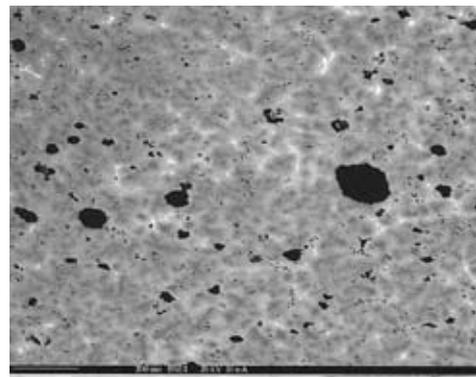


Abb. 1: Dreiwulstschwert mit Probenplan.



■ alpha/1 ■ alpha/2 ■ alpha/3 ■ delta ■ Cu<sub>2</sub>S



■ alpha/1 ■ alpha/2 ■ alpha/3 ■ delta ■ Cu<sub>2</sub>S

Abb. 2: Gussstruktur im Dreiwulstschwert, Probenstelle 3

Abb. 3: Gussstruktur im Dreiwulstschwert, Probenstelle 2

genspitze langsamere Abkühlung der Klinge Mitte zurückzuführen.

Ein Vergleich der Gussstruktur der beiden Proben 2 und 3 lässt klar das Problem der geeignetsten Probenahme für die Untersuchung und Beurteilung von archaischen Metallprodukten, in diesem Fall des urnenfelderzeitlichen Dreiwulstschwertes, erkennen. Der Gusswerkstoff der Probe 3 mit der spröden  $\delta$ -Phase ist, trotz vergleichbarer chemischer Zusammensetzung mit Probe 2, ein völlig anderer als der Gusswerkstoff der Probe 2.

### Zusammenfassung

Die angeführten Beispiele zeigen, dass chemische Analysen mit großen Streuungen behaftet sind. Die in verschiedenen Veröffentlichungen angeführten Analysen von prähistorischen Metallprodukten dürfen daher nur als Richtwerte für errechnete Kennzahlen wie Verteilungskoeffizienten, Verhältniszahlen usw. herangezogen werden. Die Zahlenwerte in **Tabelle 2** unterstreichen das Geschriebene. Unter Berücksichtigung der Inhomogenitäten der Rohprodukte weisen die Gehalte der Begleitelemente wie Fe, Ni, As oder Sb in diesen die unterschiedlichsten Werte aus (**Tabelle 2**). Für die Verwendung des Rohkupfers musste in der Bronzezeit daher eine Raffination durchgeführt werden, in der diese Begleitelemente auf niedrigste Gehalte abgesenkt wurden.

Die in **Tabelle 3** aufgelisteten spätbronzezeitlichen Produkte wurden bei der montanarchaischen Grabung in der Siedlung Kaiserköpferl freigelegt. Sie können daher der Metallwerkstätte in der Siedlung Kaiserköpferl zugeordnet werden (zahlreiche Plattenschlackenfunde bestätigen das Vorhandensein dieser Metallwerkstätte in der Siedlung Kaiserköpferl). Bei einem Vergleich der chemischen Analysenwerte der Kupferkuchen von der Versunkenen Kirche oder Flitzen II in **Tabelle 2** mit den Produkten aus der Siedlung Kaiserköpferl kann nach dem derzeitigen Wissensstand keine quantitative, bewertbare Korrelation erstellt werden.

Bei Fertigprodukten ist bei prähistorischen Werkstücken zu berücksichtigen, dass bereits in der Frühbronzezeit eine Wiederverwertung von unbrauchbaren Metallprodukten durch Wiedereinschmelzen erfolgte. Dadurch ist eine Rückverfolgung der Metallgegenstände anhand von Spurenelementen auf die Erzeugungsstätte bzw. Erzlagerstätten zumeist auszuschließen. Weiters zeigen die Bleigehalte der Fertigprodukte in **Tabelle 3** an, dass zum Teil mit Blei eine Raffination der Rohkupferprodukte durchgeführt wurde. Bleirohlinge aus der Spätbronzezeit (mit Antimon- und Kupfergehalten) bestätigen diese Erkenntnisse (10).

Erst nach der Erarbeitung eines umfangreichen, schmelzmetallurgischen Wissens über die in der Spätbronzezeit durchgeführten Raffinationsprozesse und Le-

gierungstechniken, wozu montanarchäologische Grabungen an den metallurgischen Werkstätten zwingend erforderlich sind, kann man dieses Wissen nach der Beurteilung der Fertigproben als Kennung für die Erzeugungstätten mit einbinden.

Rohprodukte haben aber immer wieder Schlackeneinschlüsse. Mit der Mikroanalysetechnik sollte es aber in Zukunft möglich werden durch mikroanalytische Messungen von Schlackeneinschlüssen und deren Spurenelemente zumindest eine Zuordnung von Rohprodukten zu Regionen herzustellen.

**Tabelle 1: Vergleich der chemischen Analysenwerte der von einem Gusskuchen aus der Versunkenen Kirche mechanisch entnommenen Proben, die chemischen Analysen wurden in vier unterschiedlichen Labors durchgeführt. Angaben in Masse-%.**

Labor Element	1	2	3	4
Cu	77,0	79,56	91,44	76,0
Fe	9,7	4,5	2,12	7,5
Co	0,21	0,17	k. A.	0,19
Ni	0,24	0,24	0,12	0,24
As	9,7	8,64	5,05	13,5

k. A. = keine Analyse, 1 – Pernicka (5), 2 – Angerbauer (6), 3 – Riederer (7), 4 – Kunstmann (8).

**Tabelle 2: Chemische Analysen der im Rahmen dieses Projektes untersuchten, spätbronzezeitlichen Rohprodukte der Kupfermetallurgie. Angaben in Masse-%.**

Fundort Element	1	2	3	4	5
Cu	76,0	93,0	96,0	98,11	79,0
Fe	7,5	3,4	1,45	0,52	4,1
Co	0,19	0,06	0,03	0,015	1,11
Ni	0,24	2,11	k. A.	0,89	3,8
As	13,5	1,59	k. A.	0,08	2,52

k. A. = keine Analyse, 1 – Kuchen Versunkene Kirche, 2 – Kuchenfragment Flitzen II, 3 – Kuchen Saalfelden, 4 – Kuchen Steyregg, 5 – Kuchenfragment Gasteil.

**Tabelle 3: Zusammenstellung der chemischen Analysenwerte der in der Siedlung Kaiserköpperl freigelegten, spätbronzezeitlichen Werkstücke (6, 9). Angaben in Masse-%.**

Fundstück Element	Nadel	Rohling	Triangel
Cu	89,06	82,98	83,57
Fe	0,08	0,07	0,23
Co	0,22	0,01	0,01
Ni	k. A.	k. A.	0,11

k. A. = keine Angabe

### Anmerkungen

- (1) PRESSLINGER, HUBERT: Metallprodukte in der Ur- und Frühgeschichte – Aussagewert der metallurgischen und werkstoffkundlichen Untersuchungsergebnisse. – In: Berge, Beile, Keltenschatz – Linzer archäologische Forschungen (1998), Band 27; S. 64 – 73.
- (2) PRESSLINGER, HUBERT und PROCHASKA, WALTER: Chemische Analysen von bronzezeitlichen Laufschlacken. – In: res montanarum (2002), Heft 28; S. 10 – 14.
- (3) PRESSLINGER, HUBERT; PROCHASKA, WALTER und WALACH, GEORG: – In: res montanarum (2004), Heft 33; S. 37 – 39.
- (4) PRESSLINGER; HUBERT: Metall- und werkstoffkundliche Untersuchungen. – In: Neufunde von bronzezeitlichen Schwertern aus Luftenberg und Steyregg – zur Spätbronzezeit im Linzer Raum. Hrsg: Ruprechtsberger, E. M.: Linzer Archäologische Forschungen, Linz 2004, Sonderheft XXXI; S. 33 – 54:
- (5) PERNICKA, ERNST: Technische Universität Bergakademie Freiberg; Analysenbericht vom 9. August 2000.
- (6) ANGERBAUER, ALFRED: Werkstoffkundliche Untersuchungen an Kupferfunden aus der Bronzezeit. – Diplomarbeit Montanuniversität Leoben 1985.
- (7) RIEDERER, JOSEF: Staatliche Museen Preußischer Kulturbesitz; Analysenbericht vom 23. Februar 1981.
- (8) KUNSTMANN, LUTZ: Archäologische und archäometallurgische Untersuchungen zum Röstprozess in der spätbronzezeitlichen Kupfermetallurgie in den Ostalpen. – Diplomarbeit Technische Universität Bergakademie Freiberg 2003.
- (9) EIBNER, CLEMENS und PRESSLINGER, HUBERT: Eine befestigte Höhensiedlung im Bereich des urzeitlichen Kupfererzbergbaugebietes in der Obersteiermark. – In: Vorgeschichtliche Fundkarten der Alpen; Römisch-Germanische Forschungen (1991), Band 48; S. 427 – 450.
- (10) PRESSLINGER, HUBERT: Forschungsbericht für das Bundesdenkmalamt, Landeskonservatorat für Steiermark; unveröffentlicht.