

Archäometrische Analysen

Materialanalysen mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz

Die Zusammensetzungen der Objekte aus dem BLM Karlsruhe wurden im Archäometrielabor des RGZM in Mainz mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt.

Messmethode Mikro-Röntgenfluoreszenz

Mit der μ -RFA Methode lassen sich die meisten Elemente in einer Probe qualitativ und quantitativ bestimmen. Das Gerät am RGZM erfasst Elemente ab der Ordnungszahl 11 (Natrium) aufwärts.

Die Probe wird bei der Analyse durch eine dünne Glasfaserkapillare mit Röntgen-Strahlung beschossen. Diese primäre Strahlung regt dann im Material der Probe eine sekundäre Röntgenstrahlung an, die Fluoreszenzstrahlung. Da der Messfleck nur 0,3 mm groß ist, lassen sich auch feine Strukturen analysieren. Die in der Probe vorhandenen Elemente senden nach der Anregung Röntgenstrahlung von jeweils bestimmter charakteristischer Energie aus (»Linien«).

Die Intensität der Linie ist abhängig von der jeweiligen Konzentration des Elementes in der Probe. Im Detektor werden Energie und Intensitäten der Röntgenfluoreszenzstrahlung analysiert und daraus ein Spektrum erzeugt, das über Eichverfahren mit Standardproben bekannter Zusammensetzung quantitativ ausgewertet werden kann.

Die Methode ist zerstörungsfrei bzw. zerstörungsarm. Da die Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung gering ist, müssen eventuell vorhandene Korrosionsschichten abgetragen werden. Wegen des kleinen Messflecks (0,3 mm) kann diese Beschädigung sehr klein gehalten werden.

Um die hohe räumliche Auflösung zu realisieren, ergibt sich ein relativ geringer Arbeitsabstand zwischen Objekt und Röntgenoptik von wenigen mm. Dadurch sind bei manchen Objekten nicht alle Stellen einer direkten Messung zugänglich. Falls eine Materialbestimmung an solchen »versteckten Stellen« notwendig ist, müssen kleine Proben entnommen werden.

Probenvorbereitung und Messung

Zur Entfernung der Korrosion auf dem Glas wurde an den Messpunkten die obere Schicht mit einem Diamantfräser abgetragen.

Bei den Buntmetallobjekten wurde an den zu messenden Stellen mit einem Skalpell in einem kleinen Bereich die Korrosionsschicht abgekratzt. Edelmetallobjekte wurden ohne Probenvorbereitung an sauberen blanken Stellen der Oberfläche gemessen.

Es wurden, je nach Größe des Objektes, 2-3 Stellen gemessen, bei den sehr inhomogenen Bleibronzen 5 Stellen. Bei Objekten, die aus zahlreichen Komponenten zusammengesetzt sind wurden diese exemplarisch gemessen (z. B. Ketten, Aufhängeösen). Es wurden nur direkt zugängliche Stellen untersucht. Eine Probenentnahme erfolgte an den Objekten aus Karlsruhe nicht. Die Benennung der Buntmetalllegierungen ist angelehnt an die Klassifizierung von Josef Riederer¹.

Bei einigen der Silberobjekte wurde zur Beseitigung von Korrosion, Schmutz oder Materialien zur Konservierung an einem Teil der zu messenden Stellen jeweils in einem kleinen Bereich mit einem Skalpell die Oberfläche abgetragen. An jedem Silberobjekt bzw. an allen Komponenten des jeweiligen Stücks (z. B. Cuppa und Fuß eines Kelches) wurden jeweils mehrere Stellen gemessen, sowohl auf der Originaloberfläche »wie angeliefert« als auch an präparierten Stellen. Der Vergleich beider Messungen ergab in keinem Fall Hinweise auf eine Oberflächenbehandlung um z. B. den Silbergehalt an der Oberfläche zu erhöhen und den optischen Eindruck zu verbessern.

Gerät:

Eagle III der Firma Röntgenanalytik, Taurusstein
Rhodium-Röhre mit max. 40 kV, 1 mA, Oxford Instruments
Si(Li)-Detektor, EDAX, Auflösung 148 eV für MnK α
Probenkammer 75 × 75 × 135 cm
Röntgenoptik: Monokapillare mit 0,3 mm Brennfleck (entspricht Analysenfläche)
EDAX-Analytik, stickstoffgekühlt

¹ Kat. Berlin 1987-1988, 108.

Messparameter Glas:

Atmosphäre	Vakuum
Röhrenschnung	40 kV
Röhrenstrom	355 µA
Messzeit	300 sec
Formungszeit	35 µs
Filter	ohne
Quantifizierung	Kombination aus Fundamentalparametermethode und standardgestützter Methode mit Eichkurve

Messparameter Kupferlegierungen:

Atmosphäre	Luft
Röhrenschnung	40 kV
Röhrenstrom	125 µA
Messzeit	300 sec
Formungszeit	35 µs
Filter	Ti-25
Quantifizierung	Kombination aus Fundamentalparametermethode und standardgestützter Methode mit Eichkurve

Messparameter Gold- und Silberlegierungen:

Atmosphäre	Luft
Röhrenschnung	40 kV
Röhrenstrom	300 µA
Messzeit	300 sec
Formungszeit	35 µs
Filter	Ti-25
Quantifizierung	Kombination aus Fundamentalparametermethode und standardgestützter Methode mit Eichkurve

Messparameter Niello und Füllmaterial:

Atmosphäre	Vakuum
Röhrenschnung	40 kV
Röhrenstrom	300 µA
Messzeit	300 sec
Formungszeit	35 µs
Filter	ohne
Quantifizierung	Fundamentalparametermethode

Analysenergebnis:

Alle Angaben in Gew%

n. n.: nicht nachgewiesen

Spuren: im Spektrum sichtbar, zu wenig für Quantifizierung

II.1 Goldglasmosaik

Es wurden zwei Tesserae (je 2 Messpunkte) und die beiden zugehörigen Deckgläser (je 1 Messpunkt) analysiert. Alle vier Gläser sind sich sehr ähnlich und stammen vermutlich aus der gleichen Charge. Es handelt sich um ein Kalk-Natron-Glas, für das mineralisches Natron verwendet wurde. Das Goldglasmosaik ist daher wohl deutlich älter als ursprünglich an-

genommen (11.-12. Jh. nach Objektakte des BLM). Etwa ab dem 9. Jahrhundert wurde anstelle der mineralischen Soda solche aus Pflanzenasche verwendet. Die Rezeptur entspricht z. B. Mosaiksteinen aus Caričin Grad/Iustiniana Prima aus dem 6.-7. Jahrhundert (archäometrische Daten noch nicht veröffentlicht).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO	CuO	SrO	ZrO ₂
Tessera1	17.38	1.48	2.52	65.81	0.25	0.30	0.62	1.13	7.11	0.17	1.76	1.34	0.02	0.09	0.02
Tessera2	17.57	1.51	2.56	65.02	0.28	0.29	0.62	1.16	7.37	0.17	1.92	1.44	0.02	0.09	0.02
Deckglas1	17.52	1.42	2.51	65.28	0.26	0.29	0.62	1.15	7.53	0.17	1.74	1.38	0.02	0.08	0.02
Deckglas2	17.83	1.45	2.55	64.93	0.23	0.28	0.60	1.11	7.58	0.18	1.72	1.41	0.02	0.09	0.02

IV.35 Lampenständer

Das Objekt ist aus einer Blei-Zinn-Bronze mit geringem Blei- und Zinngehalt gefertigt.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
0.03	n.n.	0.08	83.00	Spuren	Spuren	10.80	0.23	5.59	0.26

IV.36 Lampenständer

Das Objekt besteht aus einer Blei-Zinn-Bronze mit hohem Bleigehalt.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
n.n.	0.01	0.10	79.77	n.n.	Spuren	12.70	n.n.	7.22	0.21

IV.59 Medaillon aus einer Aufhängung

Die runde durchbrochene Scheibe besteht aus Blei-Zinn-Messing.

Eines der gemessenen Kettenglieder ist aus Messing, ein anderes aus Blei-Messing.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
Scheibe	0.54	0.02	0.13	74.16	10.13	0.44	4.55	0.20	9.83	n.n.
Kette1	0.17	0.02	0.13	82.62	15.44	0.31	0.54	n.n.	0.77	n.n.
Kette2	0.15	0.01	0.09	84.35	11.05	1.01	2.39	n.n.	0.95	n.n.

IV.61 Kette

Es sind mit dem Auge drei Abschnitte zu erkennen:

A = kürzerer Abschnitt aus dickeren Gliedern

B = mittlerer Abschnitt aus dünneren Gliedern

C = langer Abschnitt aus dickeren Gliedern

Alle gemessenen Kettenglieder bestehen aus einander ähnlichen Messinglegierungen mit hohem Zinkgehalt.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
A1	0.09	n.n.	0.09	81.61	17.55	n.n.	0.12	n.n.	0.55	n.n.
A2	0.07	n.n.	0.07	87.44	11.61	n.n.	0.13	n.n.	0.69	n.n.
B1	0.22	n.n.	0.09	86.14	13.01	n.n.	0.19	n.n.	0.35	n.n.
B2	0.41	n.n.	0.12	84.43	14.36	n.n.	0.34	n.n.	0.34	n.n.
B3	0.68	n.n.	0.09	84.95	13.35	n.n.	0.57	n.n.	0.37	n.n.
C1	0.18	n.n.	0.08	82.82	15.64	n.n.	0.41	n.n.	0.88	n.n.
C2	0.48	n.n.	0.09	82.02	15.95	n.n.	0.46	n.n.	1.01	n.n.
C3	0.32	n.n.	0.09	85.86	12.84	n.n.	0.29	n.n.	0.61	n.n.

IV.62 Haken und Kettenglieder

Der Haken und die beiden gemessenen Kettenglieder bestehen aus Blei-Zinn-Bronze mit geringem Blei- und Zinngehalt.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
Haken	0.09	n.n.	n.n.	87.25	n.n.	n.n.	5.47	n.n.	7.19	n.n.
Kette 1	0.07	n.n.	n.n.	92.96	n.n.	n.n.	2.86	n.n.	4.11	n.n.
Kette 2	0.09	n.n.	n.n.	92.93	n.n.	n.n.	2.93	n.n.	4.05	n.n.

IV.63 Medaillon aus einer Aufhängung (?)

Die durchbrochene Scheibe eines Polykandelons besteht aus Blei-Zinn-Messing.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
0.16	0.02	0.11	75.79	17.21	0.34	3.81	n.n.	2.56	n.n.

IV.64 Aufhängung

Der runde mittlere Teil der dreiteiligen Vorrichtung ist aus Messing mit kleinen Anteilen von Blei und Zinn, ebenso die beiden Niete.

Haken und Öse sind Blei-Zinn-Bronze mit einem hohen Bleigehalt und einem kleinen Anteil Zink.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
Öse	0.54	n.n.	n.n.	63.33	1.80	0.46	23.60	0.21	10.07	n.n.
Haken	0.38	0.01	0.05	69.85	2.78	0.26	20.15	0.10	6.42	n.n.
Mittelteil	0.19	0.02	0.11	79.14	16.41	0.81	1.28	n.n.	2.04	n.n.
Niet1	0.12	n.n.	0.09	83.16	14.63	n.n.	0.85	n.n.	1.16	n.n.
Niet2	0.10	n.n.	0.10	82.88	15.30	n.n.	0.81	n.n.	0.82	n.n.

IV.65 Aufhängung

Alle Komponenten der mehrteiligen Vorrichtung sind aus Blei-Zinn-Bronzen gefertigt.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
Mittelteil	0.25	0.07	0.13	79.12	0.79	0.87	8.82	n.n.	9.68	0.29
Stab	0.33	0.05	0.10	74.98	0.81	1.11	12.67	n.n.	9.57	0.38
Haken	0.10	0.02	0.13	70.86	n.n.	0.41	23.50	n.n.	4.32	0.65
Öse	0.11	0.02	0.13	63.88	n.n.	0.54	29.28	n.n.	5.26	0.80

IV.66a Glied einer Radleuchter-Aufhängung

Die Vorrichtung besteht aus einem größeren Teil und einem kleineren (Rest eines Hakens?), die beide aus sehr ähnlichen Blei-Zinn-Bronzen mit hohem Bleigehalten gefertigt wurden.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
gr. Teil	0.89	n.n.	n.n.	75.81	0.23	0.25	16.30	n.n.	6.26	0.26
kl. Teil	0.06	0.01	0.16	70.03	0.34	0.33	22.39	n.n.	6.18	0.50

IV.66b Glied einer Radleuchter-Aufhängung

Das flache durchbrochene Teil ist aus Blei-Zinn-Bronze mit hohem Bleigehalt hergestellt.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
0.04	0.01	0.15	75.29	0.99	0.28	16.89	n.n.	6.09	0.25

IV.67 Polykandelon

Für alle gemessenen Bauteile wurden unterschiedliche Legierungen verwendet. Die Scheibe besteht aus Blei Zinn-Bronze mit hohem Bleigehalt. Kette 1 ist aus Blei-Zinn-Bronze mit geringem Blei- und Zinngehalt. Kette 2 ist Messing. Die Öse und der Ring sind beide aus Blei Zinn-Bronze mit sehr hohem Bleigehalt aber nicht von gleicher Zusammensetzung.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Scheibe	0.01	n.n.	0.05	72.22	n.n.	n.n.	19.27	n.n.	n.n.	8.45	n.n.
Kette 1	0.06	n.n.	0.06	94.02	0.75	n.n.	3.02	n.n.	n.n.	2.09	n.n.
Kette 2	0.22	n.n.	0.08	85.94	12.44	n.n.	0.52	n.n.	n.n.	0.81	n.n.
Öse1	0.04	n.n.	0.08	66.38	n.n.	n.n.	25.82	n.n.	n.n.	7.70	n.n.
Ring	1.69	n.n.	0.07	57.87	1.53	n.n.	26.31	n.n.	0.27	12.28	n.n.

IV.68 Polykandelon

Die Scheibe des Leuchters, die aufgesetzte durchbrochene Halbkugel und die gemessene Aufhängeöse bestehen aus Blei-Zinn-Messing mit mittlerem Zinkgehalt und unterschiedlichen Bleigehalten. Bei Messungen in dem Bereich wo die Scheibe und die Halbkugel zusammengefügt sind konnte kein Lot detektiert werden.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
Scheibe	0.39	0.04	0.07	63.46	6.49	1.61	21.76	n.n.	6.20	n.n.
Halbkugel	0.53	0.02	0.20	75.48	8.52	n.n.	9.32	0.15	5.56	0.23
Öse1 (von 3)	0.46	0.04	n.n.	66.94	7.05	n.n.	18.81	n.n.	6.70	n.n.
Fügestelle Scheibe / Halbkugel	0.37	0.02	0.18	70.83	7.19	1.11	13.85	n.n.	6.45	n.n.

IV.69 Polykandelon

Die Scheibe und die gemessene Aufhängeöse bestehen aus Blei-Zinn-Messing.

Der Haken und eines der gemessene Kettenglieder sind Zinn-Messing. Ein anderes Kettenglied besteht aus Messing.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Scheibe	0.23	0.04	0.10	83.29	7.76	0.45	3.61	n.n.	n.n.	4.52	n.n.
Öse	0.22	0.03	0.11	78.26	8.29	0.91	7.93	n.n.	n.n.	4.25	n.n.
Kettenglied 1	0.44	0.04	0.09	89.73	8.59	n.n.	0.57	n.n.	n.n.	0.54	n.n.
Kettenglied 2	0.33	0.02	0.08	89.35	7.11	0.43	0.61	n.n.	n.n.	2.06	n.n.
Haken	0.37	0.02	0.12	88.39	9.11	n.n.	0.49	n.n.	n.n.	1.50	n.n.

IV.70 Relief mit der Darstellung der Opferung Isaaks

Das Relief besteht aus Blei-Zinn-Messing.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
0.77	n.n.	0.06	82.11	10.04	n.n.	3.86	n.n.	n.n.	3.16	n.n.
0.71	n.n.	0.07	80.15	11.48	n.n.	4.28	n.n.	n.n.	3.30	n.n.
0.70	n.n.	0.07	80.04	13.01	n.n.	3.12	n.n.	n.n.	3.07	n.n.
0.73	n.n.	0.07	80.77	11.51	n.n.	3.75	n.n.	n.n.	3.18	n.n.

IV.71 Relief mit Zirkusszene

Das Relief besteht aus Blei-Zinn-Messing.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
MW	0.58	n.n.	0.07	77.49	7.48	0.86	9.39	n.n.	0.21	3.92	n.n.

IV.81 Medaillon

Das Medaillon war wohl ursprünglich emailliert, davon sind keine Reste erhalten.

	Cu	Au	Pd	Ag
Blech	3.62	79.08	0.15	17.16
Stege	2.03	89.98	0.18	7.82

IV.84 Anhänger

Medaillon und Fassung bestehen aus Silber mit Einlagen aus Kupfer-Blei-Silber-Niello. Die Rückwand ist aus einer zinnarmen Bronze gefertigt.

	Cu	Au	Pb	Ag
Medaillon	5.89	0.62	2.31	91.18
Fassung	3.27	0.64	0.84	95.26

	Cu	Pb	Sn
Rückwand, Bronze	96.05	0.90	3.04

	S	Cu	Pb	Ag
Niello	17.02	29.44	12.20	41.28

IV.85 Medaillon

Medaillon aus Silber mit Einlagen aus Kupfer-Blei-Silber-Niello. Ein weißes Material in Vertiefungen hat einen hohen Gehalt an Kalzium und ist vermutlich ein Rest von Poliermittel (Kreide, »Wiener Kalk« o. Ä.).

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Ag
Medaillon	0.32	7.28	0.18	0.66	3.06	88.50

	S	Cu	Pb	Ag
Niello	14.50	31.01	7.41	47.03

IV.86 Medaillon

Die Plakette mit dem Bild zweier Soldaten, Zarge und Öse sind aus ähnlichen hochwertigen Goldlegierungen gefertigt. Der Goldgehalt eines kleinen Bleches zwischen Zarge und Öse ist deutlich niedriger. Als Lot wurde eine Legierung mit erhöhten Kupfer- und Silbergehalten verwendet. Deren genaue Zusammensetzung kann nicht ermittelt werden, da die Messung immer eine Mischanalyse von Lot plus Untergrund liefert.

	Cu	Au	Pd	Ag
Bildseite	4.01	89.89	0.19	5.91
Zarge	3.03	91.17	0.18	5.63
Öse	4.40	88.65	0.18	6.76
Blech Zarge/Öse	8.30	80.04	0.16	11.50
Fügestelle	6.87	78.87	0.13	14.12

IV.93 Münzfingerring

	Cu	Au	Pd	Ag
Münze	0.63	98.33	0.21	0.83
Fassung	1.19	89.11	0.16	9.54
Ringschiene	0.92	89.35	0.17	9.57
Granalie 1	0.92	88.92	0.19	9.97
Granalie 2	1.02	95.35	0.20	3.43
Granalie 3	0.71	96.90	0.23	2.16
Lot Granalie	1.85	90.84	0.21	7.11

IV.95 Münzfingerring

Münze und Ringschiene bestehen aus recht unterschiedlichen Legierungen. Das Gold der Münze ist sehr rein und enthält zahlreiche Osmium-Iridium-haltige Einschlüsse, die man häufig bei byzantinischen Goldobjekten findet. Diese Einschlüsse sind ein Hinweis darauf, dass zur Herstellung Seifengold aus Flüssen verwendet wurde (im Gegensatz zu Gold aus Bergwerken). Der Goldgehalt der Ringschiene ist deutlich geringer. Die Zusammensetzung an der Lötstelle entspricht vermutlich einer Mischanalyse einer dünnen Lotschicht auf dem Untergrund der Ringschiene.

	Cu	Au	Ag
Münze	0.28	98.68	1.03
Ringschiene	15.70	60.36	23.94
Lötstelle	4.95	78.83	16.22

IV.106 Phalera

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	5.79	n.n.	0.67	0.22	n.n.	93.31

IV.107 Phalera

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	7.94	n.n.	0.83	0.08	n.n.	91.15

IV.109 Diskos

Oberteil und Fuß wurden in Einem gefertigt.

Die Legierung besteht aus Silber, Kupfer, Gold und Blei mit Spuren von Wismut und Zink.

Das Oberteil der Patene weist eine Reparatur auf, die mit Zinn ausgeführt wurde (im Reparaturbereich ist Zinn das Hauptelement mit unterschiedlichen Anteilen von Silber, je nach Dicke der Schicht).

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Oberteil	0.11	3.41	0.08	0.76	0.42	0.10	95.12
Fuß	0.12	3.48	0.09	0.63	0.42	Spuren	95.27

IV.110 Diskos

Die große Patene hat einen hohen Silbergehalt mit Spuren von Wismut. Zink wurde nicht nachgewiesen.

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	2.33	n.n.	0.49	0.14	0.09	96.98

IV.111 Löffel

Der Löffel besteht aus Silber, Kupfer, Gold und Blei mit Spuren von Zink und Wismut.

In Resten von dunklem Material in den Vertiefungen der Buchstaben wurden neben den Bestandteilen der Silberlegie-

rung (Silber, Kupfer, Gold, Blei) typische Elemente detektiert, die im Erdboden vorhanden sind (Natrium, Magnesium, Aluminium, Silizium, Schwefel, Kalzium, Eisen). Mit der Analyse-methode kann nicht unterschieden werden, ob Anteile des Silber- bzw. Schwefelsignals durch Reste von Niello (Silbersulfid) verursacht sind.

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	2.78	0.03	0.64	0.61	Spuren	95.95

IV.112 Kelch

Die Röntgenbilder zeigen, dass Cuppa und Fuß aus einem Stück gefertigt sind. Dies spiegelt sich auch im Analyseergebnis.

Zwei neuzeitliche Flickstellen an der Wandung der Cuppa bestehen zu einem großen Teil aus Silizium und anderen leichten Elementen sowie Eisen und Silber, die wahrscheinlich als Füllstoffe in einer organischen Matrix (Kunstharz) eingebettet sind. Die Elemente der organischen Verbindung werden bei der RFA nicht detektiert.

Ein silbriges Material im Riss am oberen Rand ist ein Blei-Zinn-Lot. Ein roter Belag in der Vertiefung eines Buchstabens ist eine Eisenverbindung (Polierrot?).

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Fuß	0.32	2.19	n.n.	0.46	0.44	0.16	96.43
Cuppa	0.18	1.66	n.n.	0.53	0.37	0.13	97.14

IV.113 Schüssel

Die Legierung der Schüssel besteht aus Silber, Kupfer, Gold und Blei mit Spuren von Wismut.

Die Reste einer Vergoldung enthalten kein Quecksilber, es ist also keine Feuervergoldung.

Das Material einer Flickstelle ist eine Art Zement. Hauptkomponente ist Kalzium, dazu Magnesium, Aluminium, Barium, Titan, Eisen und Zink. Möglicherweise vorhandene organische Anteile (Kunstharz) können mit der RFA nicht detektiert werden.

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	3.29	n.n.	0.77	0.34	Spuren	95.58

IV.114 Kreuz

Das Kreuz und die an den Balkenenden aufgesetzten Tropfen bestehen aus Legierungen mit hohem Silbergehalt und relativ niedrigen Kupfergehalt.

Am Übergang Tropfen/Balkenende konnte kein Lot nachgewiesen werden. Allerdings könnte ein besonders niedriger Kupfergehalt in einem Bereich dadurch verursacht worden sein, dass ein Lot durch chemische Behandlung an die Umgebung angepasst wurde, um Farbunterschiede durch unterschiedliche Zusammensetzung auszugleichen.

Die am unteren Balkenende befestigte Arretierung sowie die drei dazu verwendeten Niete unterscheiden sich vom Material des Kreuzes durch den Zinkgehalt von ca. 0,12 %.

Die Kettchen entsprechen mit Spuren Zink und ca. 2-3 % Kupfer dem Kreuz sowie anderen byzantinischen Objekten.

Die Nielloeinlagen bestehen aus einem Silber-Kupfer-Niello mit zusätzlichem geringen Bleianteil. Da möglicherweise ein unbekannter Anteil des detektierten Silbers und anderer Elemente aus dem Untergrund stammen, ist eine exakte Quantifizierung nicht möglich.

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Tropfen 1	0.05	1.14	n.n.	0.68	0.45	Spuren	97.70
Übergang Tr. 1 / Balken	0.22	0.64	n.n.	0.55	0.23	n.n.	98.37
Kreuzbalken	n.n.	2.13	n.n.	0.55	0.79	n.n.	96.54
Tropfen 2	n.n.	1.55	n.n.	0.80	0.59	Spuren	97.06
Übergang Tr. 2 / Balken	n.n.	1.67	n.n.	0.75	0.64	Spuren	96.94
Arretierung	n.n.	3.57	0.12	0.65	0.56	Spuren	95.10
Niet 1 Arretierung	n.n.	2.06	0.10	0.92	0.46	Spuren	96.47
Niet 2 Arretierung	n.n.	3.44	0.12	0.55	0.70	Spuren	95.20
Niet 3 Arretierung	n.n.	0.88	0.06	1.14	0.32	Spuren	97.60
Kettchen 1	0.05	3.25	0.08	0.71	0.58	0.07	95.26
Kettchen 2	0.04	2.82	0.08	0.66	0.55	n.n.	95.86
Kettchen 3	0.07	1.91	0.06	0.54	0.24	n.n.	97.19

IV.115 Kelch (Cuppa und Fuß)

Cuppa und Fuß bestehen aus zwei ähnlichen Legierungen mit hohem Silbergehalt. Die Zarge war wegen der Geometrie des Objektes nicht zugänglich. In den Vertiefungen der Buchstaben am oberen Rand befindet sich ein dunkles Material. Es besteht aus den typischen Elementen, die man im Boden findet (Aluminium, Silizium, Kalzium, Schwefel u.a.). Reste von Niello wurden nicht nachgewiesen. Aufliegende grüne Kupferkorrosionsprodukte stammen nicht aus diesem Objekt. Auf dem Objekt (wie auch auf einigen anderen) findet sich Quecksilber, obwohl es nicht vergoldet ist. Möglicherweise haben sich Quecksilberdämpfe aus der Luft der Werkstatt niedergeschlagen, in der vergoldet wurde. Brom auf der Oberfläche ist Bestandteil der Silberkorrosion (zusammen mit Chlor, das mit den verwendeten Messparametern nicht nachgewiesen wird).

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Cuppa	n.n.	4.57	0.03	0.60	0.61	Spuren	94.18
Fuß	n.n.	4.30	0.09	0.63	0.74	Spuren	94.24

IV.116 Löffel

Die Silberlegierung des Löffels enthält zusätzlich zu den angegebenen Elementen Spuren von Quecksilber. (Siehe dazu o. IV.115)

Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
n.n.	5.75	0.05	0.53	0.64	Spuren	93.03

IV.117 Hängekreuz

Die Legierung des Kreuzes besteht aus Silber, Kupfer, Gold, Blei mit Spuren von Zink und Wismut.

Eine der aufgesetzten Kugeln wurde gemessen. Ihre Legierung enthält kein Zink und Wismut. Die Kugeln sind mit Hilfe von Lot aus zwei Hälften zusammengesetzt und an den Spitzen der Kreuzbalken befestigt. Das Lot ist eine Silberlegierung mit erhöhtem Kupferanteil (»Hartlot«). Die Zusammensetzung variiert von Messpunkt zu Messpunkt und wird deshalb nicht quantifiziert.

Zwei Drahtstücke sind ähnlich zusammengesetzt, wie die anderen Komponenten des Kreuzes, stammen aber nicht vom selben Draht.

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
langes Drahtstück	0.11	2.65	0.03	0.58	0.67	n.n.	95.98
kurzes Drahtstück	0.05	4.81	0.04	0.65	0.41	n.n.	94.07
Kreuzbalken	n.n.	4.29	n.n.	0.61	0.34	Spuren	94.75
Spitze 2, Lot	0.05	12.06	n.n.	0.56	0.41	n.n.	86.91
Kugel, 2. Hälfte	n.n.	4.60	n.n.	0.58	0.58	n.n.	94.50
Kugel, 1. Hälfte	n.n.	5.41	n.n.	0.60	0.60	n.n.	93.70
Kugel, Naht/Lot	n.n.	11.99	n.n.	0.60	0.33	n.n.	87.08

IV.118 Kelch (Kuppa und Fuß)

Cuppa und Fuß bestehen aus zwei ähnlichen Legierungen mit hohem Silbergehalt. Der Silbergehalt der Zarge ist etwas geringer, allerdings ist diese Komponente stark korrodiert, was sich auf das Messergebnis auswirken kann. Die Legierungen enthalten Spuren von Zink und Wismut. Der Kelch ist teilweise feuervergoldet. Aufliegende grüne Kupferkorrosionsprodukte stammen nicht aus diesem Objekt.

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Cuppa	0.06	4.40	0.09	0.47	0.77	Spuren	94.24
Cuppa/Zarge	0.49	3.51	0.48	2.93	0.27	n.n.	92.31
Fuß	n.n.	4.25	0.07	0.46	1.03	n.n.	94.17

IV.119 Kelch

Cuppa und Fuß bestehen aus zwei ähnlichen Legierungen. Die Zarge war wegen der Geometrie des Objektes nicht zugänglich. Der Kelch ist teilweise feuervergoldet.

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Cuppa	0.06	5.70	0.26	1.31	1.12	n.n.	91.57
Fuß	0.03	4.07	0.10	0.81	0.86	n.n.	94.14

IV.120 Rauchgefäß

Die Zusammensetzung der Schale des Weihrauchfasses entspricht mit dem relativ hohen Silbergehalt und kleinen Anteilen von Gold, Blei und Zink den Legierungen anderer byzantinischer Objekte. Der Silbergehalt der Ketten und des Ringes ist etwas niedriger. Auf Ketten und Ring wurden geringe Spuren Quecksilber gefunden, wie sie auch auf den früher untersuchten Silbergegenständen gelegentlich vorkamen.

Möglicherweise entstand die Verunreinigung durch Quecksilberdämpfe in einer Werkstatt, in der auch Feuervergoldungen durchgeführt wurden. Im Inneren der Schale sind grüne Korrosionsprodukte zu sehen. Sie bestehen im Wesentlichen aus Kupfer und Zink, stammen also von einem Messingobjekt.

	Fe	Cu	Zn	Au	Pb	Bi	Ag
Schale	n.n.	3.71	0.29	0.62	0.19	Spuren	95.14
Kette	n.n.	10.43	2.21	0.56	0.76	Spuren	85.91
Ring	n.n.	7.73	0.85	0.59	0.52	n.n.	90.24

IV.153 Klappmessergriff

Der Griff ist aus einer Blei-Zinn-Bronze mit geringem Bleigehalt.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn	Sb
0.24	0.11	n.n.	73.20	0.99	0.88	9.08	n.n.	15.50	0.24

IV.157 Weihrauchfass

Das Weihrauchfass besteht aus Blei-Zinn-Messing.

Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
0.29	0.02	0.07	79.63	11.29	0.71	6.04	n.n.	n.n.	1.94	n.n.

IV.158 Becken

Das Becken besteht aus Blei-Zinn-Messing.

Da bleihaltige Buntmetalllegierungen immer inhomogen sind, ist die hohe Bleikonzentration in der angesetzten Öse wegen der geringen Anzahl Messpunkte etwas unsicher, der Unterschied zum Becken ist aber eindeutig.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Rand	0.49	0.02	0.13	76.78	9.51	0.77	7.77	n.n.	0.24	4.31	n.n.
Standing	0.52	0.02	0.12	81.78	7.87	0.46	5.87	n.n.	0.21	3.16	n.n.
Öse	0.38	n.n.	n.n.	63.85	3.39	n.n.	28.27	n.n.	n.n.	4.10	n.n.

IV.159 Kanne

Alle drei Bauteile der Kanne bestehen aus Blei-Zinn-Bronzen mit geringem Bleigehalt und einem geringen Anteil von Zink.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Ag	Sn
Standing	0.14	0.01	0.10	83.45	2.31	0.24	2.83	0.11	10.81
Wand	0.65	0.01	0.13	78.95	2.46	0.39	3.20	0.16	14.06
Henkel	0.22	0.01	0.11	84.54	1.64	n.n.	4.01	n.n.	9.46

IV.163 Griff

Das »Vorderteil« mit den beiden Splinten besteht aus Messing mit mittlerem Zinkgehalt.

Die Platte ist aus Blei-Zinn-Messing.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Zange	5.84	n.n.	n.n.	82.80	10.48	n.n.	0.89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Platte	0.16	n.n.	Spuren	85.66	5.98	0.50	4.87	0.05	0.27	2.05	0.50

IV.165 Klemme

Die Zange ist aus einer Blei-Zinn-Bronze mit geringem Blei- und Zinngehalt und einem kleinen Anteil Zink.

Der Ring ist aus Zinn-Messing mit hohem Zinkgehalt.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Zange	0.15	n.n.	0.08	78.90	2.78	0.91	9.73	n.n.	0.19	7.25	n.n.
Ring	0.23	n.n.	n.n.	84.75	13.33	n.n.	0.27	n.n.	n.n.	1.43	n.n.

IV.166 Klemme

Die Zange und der Knebel bestehen aus Blei-Zinn-Bronzen mit hohem Bleigehalt.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ag	Sn	Sb
Zange	0.04	n.n.	Spuren	74.92	n.n.	Spuren	18.55	n.n.	n.n.	6.50	n.n.
Knebel	0.02	n.n.	n.n.	76.35	n.n.	n.n.	16.90	n.n.	n.n.	6.74	n.n.

Sonngard Hartmann

Herkunftsanalysen der Silberobjekte mit Hilfe von Bleisotopen

Seit vielen Jahren schon nutzen die Archäologie und die Archäometrie Bleisotopenverhältnisse, um die Herkunft des Metalls von archäologischen Objekten zu bestimmen. Die Methode basiert auf dem Vergleich der Bleisotopenverhältnisse von Erzlagerstätten (diese Verhältnisse sind geologischen Prozessen unterworfen) und denen von archäologischen Objekten. Da durch archäometallurgische Untersuchungen verschiedene in byzantinischer Zeit ausgebeutete Silberlagerstätten bekannt geworden sind², besteht über die Bleisotopenanalyse insbesondere bei Silberobjekten die Möglichkeit, die Herkunftsregion des Rohmaterials näher einzugrenzen. Deshalb wurden aus dem Bestand des BLM die 14 Silberobjekte für eine Beprobung ausgewählt. Die Proben wurden im RGZM vom Restaurator Stephan Patscher entnommen und am Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie in Mannheim analysiert.

Bei der Ermittlung der Materialprovenienzen mithilfe von Bleisotopen handelt es sich um ein Ausschlussverfahren. Stimmen die Isotopenverhältnisse von Objekt und Lagerstätte nicht überein, so kann die Lagerstätte auch nicht die Quelle des Erzes sein, aus dem das Metall für das Objekt erschmolzen wurde. Eine Übereinstimmung der Isotopenverhältnisse bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass die Quelle des Materials identifiziert wurde. Es ergeben sich eine Reihe von Problemen, die bedacht werden müssen:

² Yener/Toydemir, Silver Mines. – Mundell Mango, Tracking Byzantine Silver 221 f.

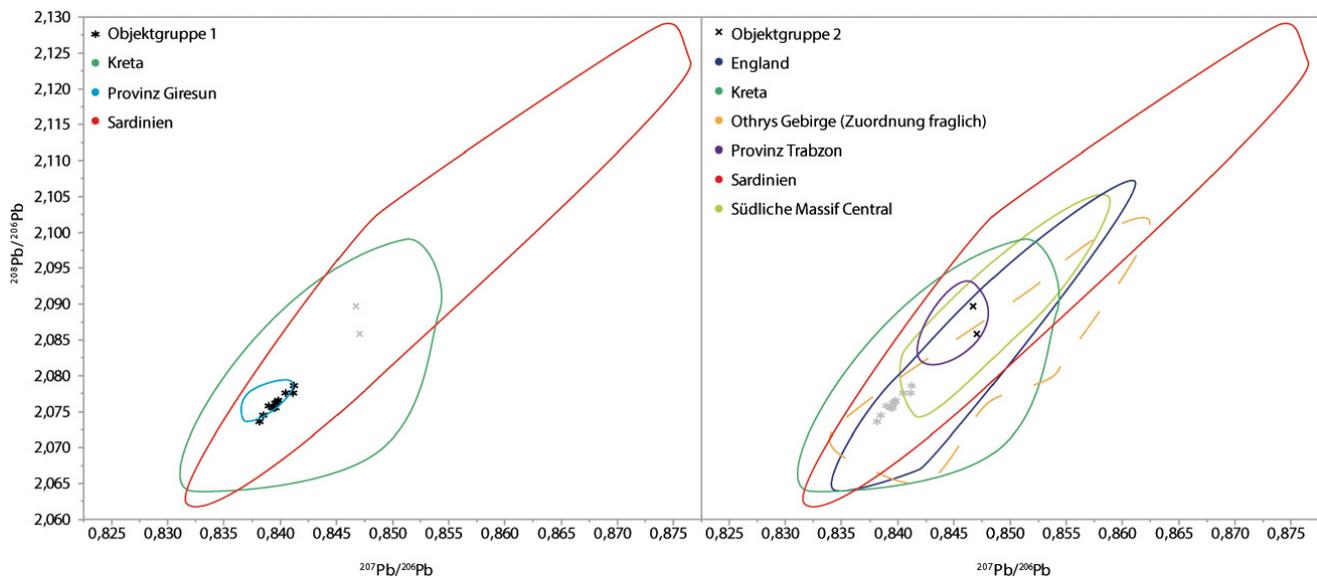


Abb. 62 Bleisotopendiagramme der Objektgruppen 1 und 2 mit den Bleisotopenfeldern der infrage kommenden Lagerstätten. – (F. Ströbele, RGZM).

- Lagerstätten sind nicht homogen. Aufgrund natürlicher Prozesse haben Lagerstätten nicht ein festes Isotopenverhältnis, sondern eine gewisse Streuung. Liegt die Lagerstätte in einem Gebiet mit komplexer Geologie, kann diese Streuung erheblich sein. Die Isotopenfelder können sich mit denen anderer Lagerstätten überschneiden, was eine eindeutige Herkunftsbestimmung anhand nur der Isotopenverhältnisse unmöglich macht. Im vorliegenden Fall gilt dies für die Lagerstätten auf Sardinien und Kreta.
- Das »Recyclingproblem«. Auch früher war es schon üblich, Altmetall zu sammeln und aufzuschmelzen. Wenn bei einem solchen Recyclingprozess Metalle aus verschiedenen Lagerstätten zusammengeschmolzen werden, wird es praktisch unmöglich, aus den Bleisotopenverhältnissen irgendeine verwertbare Information zu ziehen.
- Politische Situation und Handelsbeziehungen können unter Umständen bestimmte Lagerstätten von vornherein ausschließen. Sie sind in der Auswertung mit äußerster Vor-

sicht zu behandeln, da nicht klar ist, ob und wie es möglich war, an Material aus den entsprechenden Lagerstätten zu kommen. Hier muss jedoch auch an Vorratshaltung oder das reine Umschmelzen von Gegenständen (ohne die Vermischung mit Material anderer Herkunft) gedacht werden.

- Die Vollständigkeit der Referenzdatenbanken ist stets ein Problem. Die Datenbank, die in diesem Fall verwendet wurde, ist aus der archäometrischen und geologischen Literatur zusammengetragen (s. u.). Im Rahmen der ständig stattfindenden Literaturrecherche und Bearbeitung von Bleisotopendaten wird die Datenbank ständig erweitert.

Werden alle Unwägbarkeiten soweit möglich bedacht, kommen beim augenblicklichen Stand der Referenzdatenbank die in der Graphik (Abb. 62) aufgezählten Lagerstätten als Quelle der Metalle in Frage. Die untersuchten Objekte lassen sich anhand ihrer Isotopenverhältnisse in zwei Gruppen einteilen:

Katalognummer	Objekt	Gruppe	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
IV.106	phalera	2	2,0898	0,84667	38,649	15,658	18,494
IV.107	phalera	2	2,0859	0,84698	38,524	15,643	18,469
IV.109	Diskos	1	2,0745	0,83844	38,766	15,668	18,687
IV.110	Diskos	1	2,0759	0,83896	38,778	15,672	18,68
IV.111	Löffel	1	2,0776	0,84111	38,697	15,667	18,626
IV.112	Kelch	1	2,0787	0,84121	38,703	15,662	18,619
IV.113	Schüssel	1	2,0776	0,84047	38,722	15,665	18,638
IV.114 Dorn	Kreuz	1	2,0762	0,83955	38,746	15,668	18,662
IV.114 Kreuz	Kreuz	1	2,0736	0,83812	38,762	15,667	18,693
IV.115 Cuppa	Kelch	1	2,0756	0,83937	38,741	15,667	18,665
IV.116	Löffel	1	2,0766	0,83975	38,741	15,666	18,656
IV.117	Hängekreuz	1	2,0756	0,83927	38,749	15,668	18,669
IV.118 Cuppa	Kelch	1	2,0763	0,83973	38,729	15,663	18,653
IV.119	Kelch	1	2,0777	0,84046	38,724	15,664	18,638
IV.120	Rauchgefäß	1	2,0756	0,83957	38,739	15,670	18,664
2 σ Konfidenzintervall (Durchschnitt aus allen Messungen)			$\pm 0,0001$	$\pm 0,00003$	$\pm 0,006$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$

Tab. 1 Bleisotopendaten der untersuchten Objekte. – (F. Ströbele, RGZM).

Für die Gruppe 1 (IV.109-120) kommen die Region um Giresun/TR, Kreta und Sardinien in Frage, wobei die Zuordnung zu den letzten beiden genannten Abbauregionen aufgrund der Datenlage unsicher ist. Von den genannten Möglichkeiten ist meines Wissens bisher nur in der Region an der Nordküste Kleinasiens, zu der auch Giresun zu rechnen ist, Silberbergbau für die frühbyzantinische Zeit nachgewiesen worden, in der die untersuchten Objekte hergestellt worden sind³.

Die Daten der Gruppe 2, d.h. der Silberscheiben (*phalerae*) aus Hüfingen (IV.106-107), dagegen unterschieden sich deutlich von Gruppe 1. Als mögliche Abbauregionen kommen England, das südliche Massif Central in Frankreich, die Gegend um Trabzon/TR, Kreta, Sardinien oder das Othrys-Gebirge in Griechenland in Frage. Für das Letztgenannte ist die Datenlage allerdings unsicher. Anders als bei Gruppe 1 ist für die Silberscheiben aus Hüfingen eine Provenienz des Rohmaterials aus Lagerstätten in Westeuropa möglich.

Für diesen Beitrag relevante Literatur (Bleiisotopendaten)

- O. Brevart / B. Dupré / C. J. Allègre, Metallogenic Provinces and the Remobilization Process Studies by Lead Isotopes: Lead-Zinc Ore Deposits from the southern Massif Central, France. *Economic Geology* 77, 1982, 564-575.
- N. H. Gale, Some Aspects of Lead and Silver Mining in the Aegean. In: C. Doumas (Hrsg.), *Thera and the Aegean World II* (London 1980) 161-195.
- N. H. Gale / O. Picard / J. N. Barrandon, The Archaic Thasian Silver Coinage. *Der Anschnitt*, Beiheft 6, 1988, 212-223.
- Y. Hirao / J. Enomoto / H. Tachikawa, Lead isotope Ratios of Copper, Zinc and Lead Minerals in Turkey. In: H. I. H. Prince / T. Mikasa (Hrsg.), *Essays on Ancient Anatolia and its Surrounding Civilizations* (Wiesbaden 1995) 89-114.
- E. V. Sayre / E. C. Joel / M. J. Blackman / K. A. Yener / H. Özbal, Stable Lead Isotope Studies of the Black Sea Anatolian Ore Sources and Related Bronze Age and Phrygian Artefacts from Nearby Archaeological Sites. Appendix: New Central Taurus Ore Data. *Archaeometry* 43(1), 2001, 77-115.
- T. C. Seeliger / E. Pernicka / G. A. Wagner / F. Begemann / S. Schmitt-Strecker / C. Eibner / Ö. Öztunal / I. Baranyi, Archäometallurgische Untersuchungen in Nord- und Ostanatolien. *JbRGZM* 32, 1985, 597-659.
- M. Vavelidis / I. Bassiakos / F. Begemann / K. Patriarcheas / E. Pernicka / S. Schmitt-Strecker / G. A. Wagner, Geologie und Erzvorkommen. *Der Anschnitt*, Beiheft 3, 1985, 59-80.
- G. A. Wagner / E. Pernicka / Ö. Öztunal / I. Baranyi / F. Begemann / S. Schmitt-Strecker, Geologische Untersuchungen zur frühen Metallurgie in MW-Anatolien. *Bulletin of the Mineral and Exploration Institute of Turkey* 100-101, 1985, 45-81.

Zusätzlich wurde die frei zugängliche Datenbank OXALID (Oxford Archaeological Lead Isotope Database) herangezogen: <http://oxalid.arch.ox.ac.uk/> (13.5.2014).

Florian Ströbele

³ Mundell Mango, *Tracking Byzantine Silver* 222 Abb. 15.2. – Pitarakis, *Mines* 163 Nr. 30.