

R. Haubner, S. Strobl

Microstructure of an extraordinary Bronze Age copper ingot with a high antimony content

Gefüge eines außergewöhnlichen bronzezeitlichen Kupfergusskuchens mit hohem Antimongehalt

Received: 09.02.2022
Accepted: 09.03.2022
Translation: Edda Engert

Eingegangen: 09.02.2022
Angenommen: 09.03.2022

Abstract

The Cu ingot from Velem contains approximately 10 wt.% Sb, 4.5 wt.% As, 1.2 wt.% S and Ag, as well as other trace elements in an amount below 0.2 percent by weight. A Cu_2S band running virtually across the entire width of the ingot suggests that it was formed by the reaction of molten Cu with antimonite (Sb_2S_3). Remarkably, the generated cutting surface was not copper-colored but had a silvery appearance which, however, can be attributed to the high Sb content. The metallographic examinations revealed a very inhomogeneous structural composition of

Kurzfassung

Der Cu-Gusskuchen aus Velem enthält etwa 10 Gew.% Sb, 4,5 Gew.% As, 1,2 Gew.% S und Ag sowie weitere Spurenelemente unter 0,2 Gew.%. Aufgrund eines Cu_2S Bandes, das sich über nahezu die gesamte Breite des Gusskuchens zieht, kann geschlossen werden, dass dieser durch die Reaktion von geschmolzenem Cu mit Antimonit (Sb_2S_3) entstanden ist. Auffällig war, dass die erzeugte Schnittfläche nicht kupferfarben, sondern silbrig war, was aber durch den hohen Sb-Gehalt erklärt werden kann. Die metallographischen Untersuchungen zeigten einen sehr inhomogenen Gefügebautbau des Gusskuchens. Große Be-

Authors:

Roland Haubner, Susanne Strobl TU Wien, Institute of Chemical Technologies and Analytics, Getreidemarkt 9/164-03, A-1060 Wien; E-mail: roland.haubner@tuwien.ac.at

 Open Access. © 2022 the author(s), published by De Gruyter.  This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License.

the ingot. Large areas consist of dendritically solidified Cu, while the interdendritic areas are characterized by mixtures of different phases of the elements Cu-Sb-As-S.

Keywords: Copper, antimony, ingot, Bronze Age

1 Introduction

The history of metallurgy began with the extraction and processing of copper in the late Neolithic period and the early Bronze Age [1]. In the Alpine region, especially in Salzburg, Tyrol, and Graubünden, it began at the end of the third millennium BC [2–4]. The mineralogical composition of the ores was crucial for copper extraction. Oxidic ores, such as cuprite Cu_2O , malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, and azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ were first used as they can easily be smelt using charcoal [5, 6]. Some time later, fahlores, such as tetrahedrite $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and tennantite $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ were processed, followed by chalcocopyrite CuFeS_2 . Central Europe's Bronze Age was characterized by the large chalcocopyrite deposits in the Mitterberg, Salzburg [7, 8]. Owing to the existence of different copper ores, different copper alloys could be preserved in the form of end products. Virtually pure copper could be extracted from oxidic ores [9], arsenic bronzes were made from fahlores [10], and copper containing a certain amount of sulfur was extracted from chalcocopyrite (CuFeS_2) [11].

Not only various copper alloy objects, but also copper ingots were found. As they are mostly found in so-called hoards, it can be assumed that they were provided as a starting material for further melting and casting processes [12–14].

Copper products from Velem, western Hungary, represent a particularity: they have relatively high contents of antimony and are

reiche bestehen aus dendritisch erstarrtem Cu und in den interdendritischen Bereichen findet man Mischungen von unterschiedlichen Phasen der Elemente Cu-Sb-As-S.

Schlagwörter: Kupfer, Antimon, Gusskuchen, Bronzezeit

1 Einleitung

Die Geschichte der Metallurgie begann mit der Gewinnung und Verarbeitung von Kupfer, was zeitlich im späten Neolithikum und der frühen Bronzezeit stattfand [1]. Für den Alpenraum, speziell in Salzburg, Tirol und Graubünden, war dies am Ende des 3. Jahrtausends v.Chr. [2–4]. Die mineralogische Zusammensetzung der Erze, war für die Kupfergewinnung von entscheidender Bedeutung, wobei zuerst oxydische Erze wie z. B. Kuprit Cu_2O , Malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ und Azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ zum Einsatz kamen, da diese sich leicht mit Holzkohle verhütten lassen [5, 6]. Etwas später wurden Fahlerze wie z. B. Tetraedrit $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ und Tennantit $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, gefolgt von Chalcocopyrit CuFeS_2 verarbeitet. Die Bronzezeit in Mitteleuropa wurde durch die großen Chalcocopyritvorkommen am Mitterberg, Salzburg geprägt [7, 8]. Aufgrund der verschiedenen Kupfererze wurden auch unterschiedliche Kupferlegierungen als Endprodukte erhalten. Aus oxidischen Erzen konnte nahezu reines Kupfer gewonnen werden [9], aus Fahlerzen bildeten sich Arsenbronzes [10] und aus Chalcocopyrit (CuFeS_2) gewann man Kupfer mit einem gewissen Schwefelgehalt [11].

Neben verschiedenen Gegenständen aus Kupferlegierungen, wurden oft auch Kupfergusskuchen gefunden. Da diese meist in sogenannten Horten vorliegen, kann davon ausgegangen werden, dass sie als Ausgangsmaterial für weitere Schmelz- und Gießverfahren vorgesehen waren [12–14].

Eine Besonderheit stellen die Kupferprodukte aus Velem, Westungarn, dar, denn sie enthalten relativ hohe Gehalte an Antimon und sind

therefore to be called antimony bronzes [15, 16]. Due to the As/Sb ratio found in the bronzes, R. F. Tylecote already presumed that Sb was added to the bronze [17]. It should also be noted here that Velem is located near the geological formation "Rechnitz Window", Burgenland, Austria, which is known for its rich deposits of antimonite [18, 19].

2 Samples, sample preparation, and examination methods

The Velem ingot dating from the Urnfield period (BLM Inv. No. A154201) supplied by the Burgenland State Museum has an irregular diameter of approx. 9 to 12 cm (Figure 1a). For sampling, a strip with an approx. width of 1 cm was taken from the ingot using a cutting machine and reduced into smaller pieces. After cold mounting in Araldite and planar grinding, it was gradually ground and polished up to a diamond grit of 1 µm. The samples were examined in their polished and etched condition using a light optical microscope (LOM) and a scanning electron microscope (SEM). Owing to the fact that some of the present phases have an inherent color, the microstructure is already discernible in the polished condition. Klemm II solution was used as etchant. However, chemical etching was not always necessary as the structure became clearly visible after 7 days of storage of the samples in air ("self-etching effect").

X-ray Fluorescence Analyses (RFA) and Energy Dispersive X-ray Analyses in the SEM (SEM-EDS) were carried out to determine the chemical composition.

3 Examination results and discussion

The top side of the ingot is characterized by numerous pimples which were formed by

somit als Antimonbronzes zu bezeichnen [15, 16]. Aufgrund des in den Bronzen vorliegenden As zu Sb Verhältnisses vermutete bereits R. F. Tylecote, dass Sb der Bronze zugesetzt wurde [17]. Es muss noch erwähnt werden, dass Velem nahe der geologischen Formation „Rechnitzer Fenster“, Burgenland, Österreich, liegt, das bekannt für seine reichhaltigen Antimonitvorkommen ist [18, 19].

2 Proben, Probenpräparation und Untersuchungsmethoden

Der vom Burgenländischen Landesmuseum zur Verfügung gestellte, urnenfelderzeitliche Gusskuchen aus Velem (BLM Inv. Nr. A154201) hat einen unregelmäßigen Durchmesser von ca. 9 bis 12 cm (Bild 1a). Zur Probennahme wurde mittels Trennmaschine ein etwa 1 cm breiter Streifen aus dem Gusskuchen entnommen und dieser in weite Teilstücke zerkleinert. Nach dem Kalteinbetten mit Araldit und Planschleifen wurde stufenweise bis 1 µm Diamant geschliffen bzw. poliert. Die Proben wurden sowohl im polierten als auch im geätzten Zustand mittels Lichtmikroskop (LOM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Da einige der vorliegenden Phasen eine Eigenfarbe besitzen kann das Gefüge bereits im polierten Zustand erkannt werden. Als Ätzmittel diente Klemm 2-Lösung. Eine chemische Ätzung war aber nicht immer notwendig, denn das Gefüge wurde bei der Lagerung der Proben an Luft nach etwa 7 Tagen deutlich sichtbar („Selbstätzeffekt“).

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden einerseits Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) und andererseits Energiedispersive Röntgenanalysen im REM (REM-EDX) durchgeführt.

3 Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Die Oberseite des Gusskuchens weist zahlreiche Noppen auf, die während der Erstar-

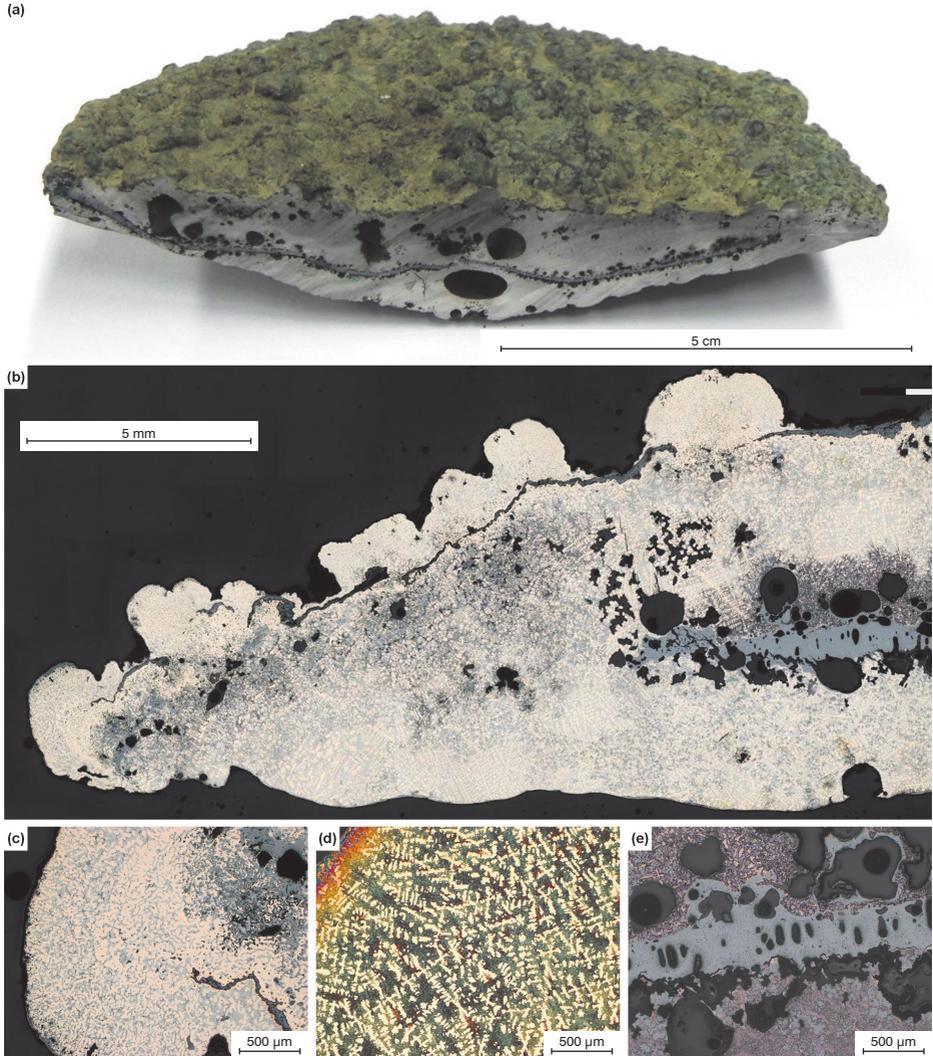


Figure 1a to e: Ingot from Velem. a) Cutting surface on the original piece, b) overview image of the cutting surface, c) pimple on the surface, d) dendritic microstructure, e) gray strip within the ingot. b, c) Polished, d) self-etched, e) Klemm II.

Bild 1a bis e: Gusskuchen aus Velem. a) Schnittfläche am Originalstück, b) Übersichtsaufnahme der Schnittfläche, c) Noppe an der Oberfläche, d) dendritisches Gefüge, e) grauer Streifen innerhalb des Gusskuchens. (b, c) poliert, d) Selbstätzung, e) Klemm II.

gases escaping during solidification (Figure 1a). The bottom side of the ingot is convex and the color of the patina varies from light brown to dark green.

Particularly noticeable was the fact that the cutting surfaces of the ingot were not copper-colored, but had a silvery appearance. Thus, doubts arose as to whether it is really a copper ingot. These doubts could, however, be dispelled by XRF measurements (Table 1). The measurements revealed a mean content of Sb of 10 wt.%, 4.5 wt.% of As, and 1.2 wt.% of S and Ag, respectively. This result is interesting by itself: up to 10 wt. % of As can be found in arsenic bronzes, however, the Sb contents are usually below 1 wt.% [20].

An overview image of the prepared cutting surface (Figure 1b) already reveals that the ingot has a very inhomogeneous structure. The superficial pimples (Figure 1c) are substantially different from the dendritically solidified areas (Figure 1d). A strip running through the ingot (Figure 1e) must also be considered separately.

In addition, numerous smaller (diameter: 0.5 mm) and some isolated large holes of a size up to 5 mm can be observed. The gray

ring durch entweichende Gase entstanden sind (Bild 1a). Die Unterseite des Gusskuchens ist konvex und die Farbe der Patina variiert von hellbraun bis dunkelgrün.

Besonders auffällig war, dass die Schnittflächen des Gusskuchens nicht kupferfarben sondern silbrig waren. Dies erzeugte anfängliche Zweifel ob es sich tatsächlich um einen Kupfergusskuchen handelt. Diese Zweifel konnten jedoch rasch durch RFA-Messungen ausgeräumt werden (Tabelle 1). Es wurde ein mittlerer Sb-Gehalt von 10 Gew.% sowie 4,5 Gew.% As und je 1,2 Gew.% S und Ag gemessen. Dieses Ergebnis ist bereits interessant, da in Arsenbronzes zwar bis zu 10 Gew.% As gefunden werden, aber die Sb-Gehalte üblicherweise unter 1 Gew.% liegen [20].

An einer Übersichtsaufnahme der präparierten Schnittfläche (Bild 1b) ist bereits erkennbar, dass der Gusskuchen sehr inhomogen aufgebaut ist. Die oberflächlichen Noppen (Bild 1c) unterscheiden sich deutlich von dendritisch erstarrten Bereichen (Bild 1d). Ein quer durch den Gusskuchen laufender Streifen (Bild 1e) muss auch noch gesondert betrachtet werden.

Ebenfalls erkennt man zahlreiche kleinere (0,5 mm Durchmesser) und vereinzelt bis zu 5 mm große Löcher. An der rechten Seite des

Ingot / Gusskuchen	wt.% / Gew.%
Cu	82.84
Sb	9.92
As	4.48
S	1.20
Ag	1.18
Fe	0.12

Ingot / Gusskuchen	wt.% / Gew.%
Bi	0.10
Zn	0.05
P	0.03
Si	0.03
Ni	0.02
Al	0.02

Table 1: Chemical composition of the ingot measured by XRF.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung des Gusskuchens gemessen mittels RFA.

band is already partially visible on the right side of the overview image (Figure 1b). It can also be seen that the microstructure in this area stands out from its surroundings.

3.1 Pimples on the surface of the ingot

The microstructure of the pimples on the ingot's top side appears rather homogeneous (Figure 2a). LOM images at low magnifications already reveal the coexistence of several phases lying side by side (Figure 2b). Higher magnifications reveal a rounded copper-colored phase with a likewise rounded gray phase next to it, as well as a dark multi-phase area in the interstices

Übersichtsbildes (Bild 1b) ist bereits ein Teil des grauen Bandes zu erkennen und es ist auch ersichtlich, dass sich das Gefüge in diesem Bereich deutlich von der Umgebung unterscheidet.

3.1 Noppen an der Oberfläche des Gusskuchens

Die Noppen an der Gusskuchenoberseite erscheinen in ihrem Gefüge eher homogen (Bild 2a). Bereits bei niedrigen Vergrößerungen im LOM ist erkennbar, dass mehrere Phasen nebeneinander vorliegen (Bild 2b). Bei höheren Vergrößerungen sieht man kupferfarbene, abgerundete Phase, daneben eine graue, ebenfalls abgerundete Phase sowie in den Zwischenräumen einen mehrphasig auf-

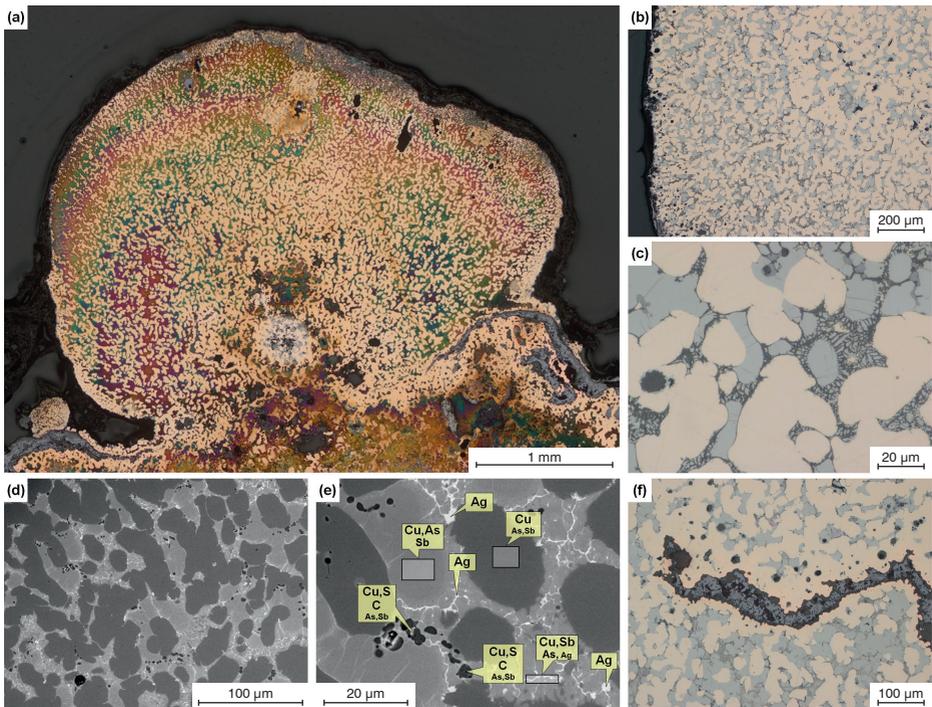


Figure 2a to f: Pimple on the surface of the ingot. a) Overview image, b, c) microstructure in the LOM, d, e) microstructure in the SEM, f) longitudinal oxide inclusion (LOM). a) Self-etched, b, c, f) polished.

Bild 2a bis f: Noppe an der Oberfläche des Gusskuchens. a) Übersichtsaufnahme, b, c) Gefüge im LOM, d, e) Gefüge im REM, f) länglicher Oxideinschluss (LOM). a) Selbstätzung, b, c, f) poliert.

(Figure 2c). The different phases can be assigned according to their gray scales using SEM (Figure 2d). The elemental compositions of the present phases were determined by SEM-EDS analysis (Figure 2e). The rounded dark gray areas were identified as Cu with low As and Sb contents. High concentrations of Cu and As, as well as little Sb, were measured in the light gray areas visible in the LOM and in the SEM, suggesting the presence of the phase Cu_3As . The black stains visible in the SEM image contain Cu, S, and C. It might be Cu_2S , however, this would not explain the presence of carbon. Between the described phases lie areas with a complex composition. A bright longitudinal phase can be also seen, in which higher contents an Ag were measured. Not only Cu and Ag, but also higher Sb contents were measured. The present microstructure suggests that the copper solid solution crystallized first, followed by Cu_3As , while the residual melt solidified last with the elements enriched by segregation. Figure 2f shows a gray strip in the otherwise metallic structure consisting of oxides. It is assumed that gases (SO_2 or CO_2) also developed within the ingot during solidification, which would explain the pores in the interior as well as the pimples on the surface. A thin superficial oxide layer formed after the beginning of the solidification process which, in turn, broke due to the melt being pushed upwards, resulting in the formation of the pimples.

3.2 The dendritically solidified main body of the ingot

Figure 3a is an overview image of a dendritically solidified area. Figures 3b to 3i show the dendritic microstructure in the LOM and SEM at higher magnifications. The grayish dendrites mainly consist of metallic

gebauten dunklen Bereich (Bild 2c). Im REM können die unterschiedlichen Phasen aufgrund ihrer Graustufen zugeordnet werden (Bild 2d). Mittels REM-EDX Analyse wurden die elementaren Zusammensetzungen der vorliegenden Phasen bestimmt (Bild 2e). Die dunkelgrauen, abgerundeten Bereiche wurden als Cu mit geringen As und Sb Gehalten identifiziert. In den sowohl im LOM als auch im REM hellgrauen Bereichen, wurden hohe Konzentrationen an Cu und As sowie wenig Sb gemessen, was die Anwesenheit der Phase Cu_3As nahelegt. Die im REM-Bild sichtbaren schwarzen Flecken enthalten Cu, S und C. Hierbei könnte es sich um Cu_2S handeln, wobei jedoch nicht die Anwesenheit von Kohlenstoff erklärt werden kann. Zwischen den beschriebenen Phasen liegen Bereiche mit komplexer Zusammensetzung vor, wobei auch eine helle längliche Phase zu sehen ist, in welcher höhere Gehalte an Ag gemessen wurden. Neben Cu und Ag wurden auch höhere Sb-Gehalte gemessen. Das vorliegende Gefüge legt nahe, dass zuerst Kupfermischkristall auskristallisierte, gefolgt von Cu_3As und zuletzt erstarrte die Restschmelze mit den durch Seigerung angereicherten Elementen. Bild 2f zeigt einen grauen Streifen im ansonsten metallischen Gefüge, welcher aus Oxiden besteht. Es wird vermutet, dass es während der Erstarrung noch zu einer Gasentwicklung (SO_2 oder CO_2) im Inneren des Gusskuchens kam, wodurch die Poren im Inneren und die Noppen an der Oberfläche erklärt werden können. Nach beginnender Erstarrung bildete sich oberflächlich eine dünne Oxidschicht, welche in weiterer Folge durch nach oben gedrückte Schmelze zerbrach und so die Noppen entstanden.

3.2 Der dendritisch erstarrte Grundkörper des Gusskuchens

Bild 3a zeigt eine Übersichtsaufnahme eines dendritisch erstarrten Bereichs. Das dendritische Gefüge ist in den Bilder 3b bis 3i bei höheren Vergrößerungen im LOM und REM zu sehen. Die gräulichen Dendriten bestehen

Cu which solidified first during cooling. The remaining elements accumulated in the interdendritic areas where a mixture of phases containing Cu, As, Sb, and S can be observed (Figure 4).

A look at the Cu-Sb and Cu-As phase diagrams allows to assess which phases may be present in the ingot [21]. The value of approx. 10 wt.% Sb measured in the ingot by XRF corresponds to the solubility of Sb in Cu at > 500 °C. During the solidification of such a melt, a Cu solid solution (CuSb_{ss}) with a low Sb concentration would first be formed, which explains the presence of the Cu den-

überwiegend aus metallischem Cu, welches bei der Abkühlung zuerst erstarrte. In den interdendritischen Bereichen haben sich die restlichen Elemente angereichert und es liegt eine Mischung aus Cu-, As-, Sb- und S-enthaltenden Phasen vor (Bild 4).

Betrachtet man die Cu-Sb und Cu-As Phasendiagramme, so lässt sich abschätzen welche Phasen im Gusskuchen vorliegen könnten [21]. Die im Gusskuchen mittels RFA gemessenen etwa 10 Gew.% Sb entsprechen der Löslichkeit von Sb in Cu bei > 500 °C. Bei der Erstarrung einer derartigen Schmelze würde zuerst ein Cu Mischkristall (CuSb_{ss}) mit einer niedrigen Sb Konzentration gebildet, was das

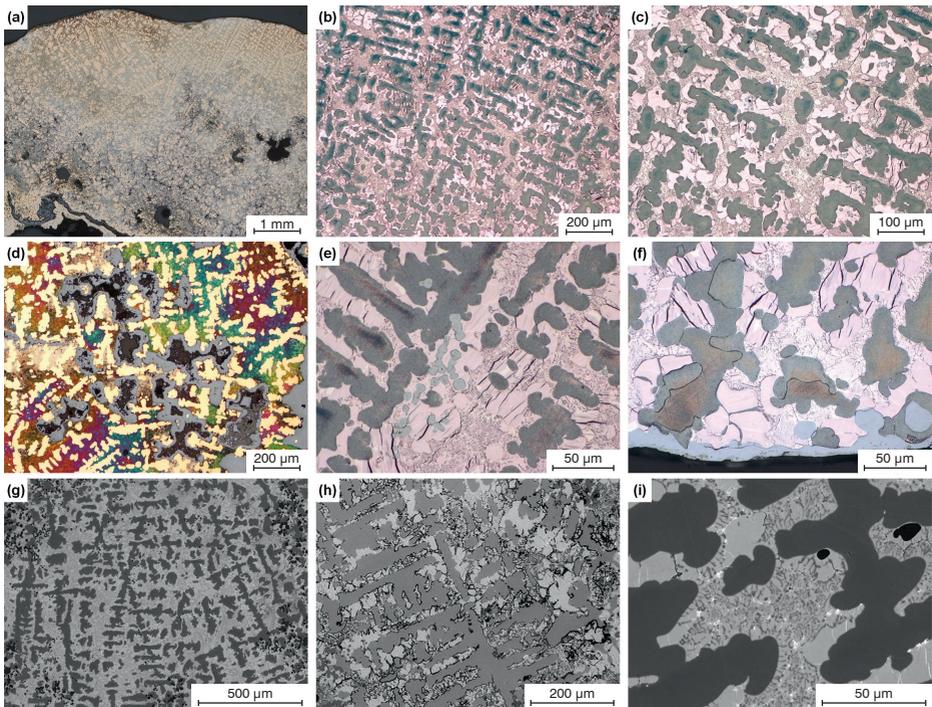


Figure 3a to i: Area of the ingot showing dendritic solidification. a–f) LOM, g–i) SEM. a) Polished, b, c, e, f) Klemm II, d) self-etched.

Bild 3a bis i: Bereich des Gusskuchens mit dendritischer Erstarrung. a–f) LOM, g–i) REM. a) poliert, b, c, e, f) Klemm II, d) Selbstätzung.

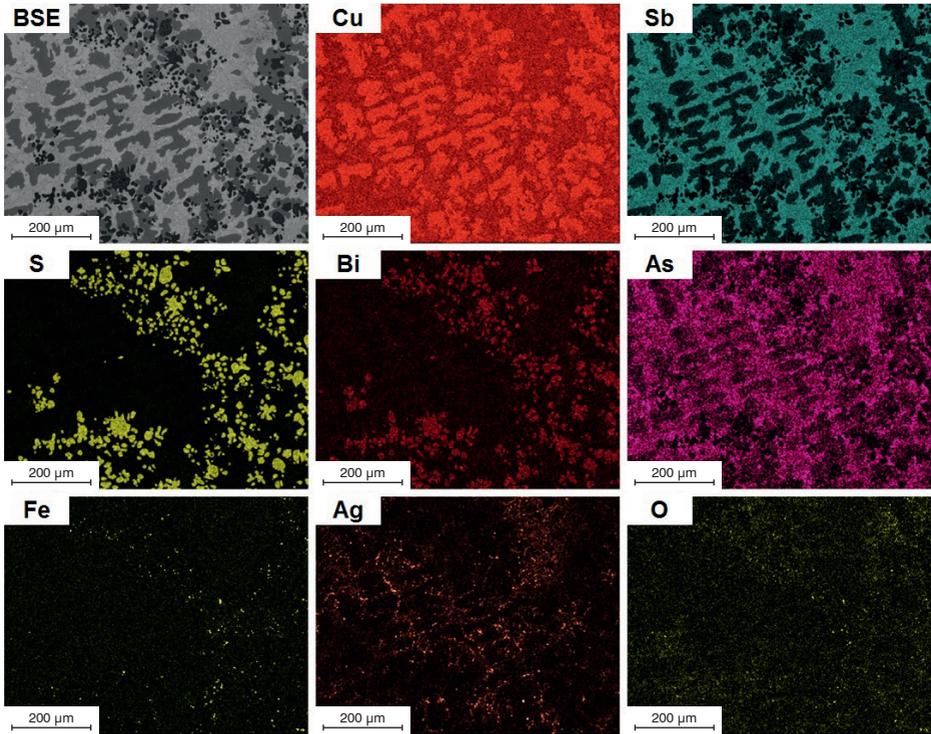


Figure 4: SEM-EDS element distribution of a dendritically solidified area.

Bild 4: REM-EDX Elementverteilung eines dendritisch erstarrten Bereichs.

drites. Upon cooling, Sb concentrates in the melt and the residual melt solidifies to β phase and Cu_{SS} at the eutectic temperature (645 °C). Upon further cooling, Cu_4Sb may be formed at 455 °C, which, again, reacts to form $\text{Cu}_{78}\text{Sb}_{20}$ at 400 °C.

The Cu-As phase diagram [21] shows that, at an amount of 5 wt.% As in the alloy, As is completely dissolved in the Cu. When As, in turn, accumulates during the solidification of the melt, CuAs_{SS} and Cu_3As would be formed at the eutectic [22]. It is difficult to assess to what extent the phenomena influence each other in the simultaneous presence of As, Sb, and S. However, the present

Vorliegen der Cu-Dendriten erklärt. Während der Abkühlung reichert sich Sb in der Schmelze an und beim Eutektikum (645 °C) erstarrt die restliche Schmelze zu β -Phase und Cu_{SS} . Während der weiteren Abkühlung kann bei 455 °C Cu_4Sb gebildet werden, welches wiederum bei 400 °C zu $\text{Cu}_{78}\text{Sb}_{20}$ reagiert.

Das Cu-As Phasendiagramm [21] gibt an, dass bei 5 Gew.% As in der Legierung das As vollständig im Cu gelöst ist. Wenn es bei der Erstarrung der Schmelze wiederum zu einer Anreicherung von As in der Schmelze kommt, würden beim Eutektikum CuAs_{SS} und Cu_3As gebildet [22]. Inwieweit sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von As, Sb und S die Phänomene beeinflussen, lässt sich schwer abschät-

microstructures can essentially be explained using the phase diagrams.

Besides the already described distribution of As and Sb, an EDS element distribution map (Figure 4) shows an association of S with Bi. The local association of Fe and O suggests that FeO is also present. Silver was localized in the interdendritic areas and, as there is no agreement with another element, it can be assumed that Ag occurs in its metallic form.

3.3 The gray band in the center of the ingot and its surroundings

Figure 5a shows a detail of the gray band and a transition zone on both its sides. The gray band is characterized by longitudinal holes with a size of approx. 100 µm. Above and below the band, the holes attain a size of up to approx. 0.5 mm.

SEM-BSE images of the transition area (Figures 5b, c) show that Sb (brighter areas) is preferentially located outside the gray band.

zen, aber im Wesentlichen können die vorliegenden Gefüge mit den Phasendiagrammen erklärt werden.

In einer EDX Elementverteilung (Bild 4) ist, neben der bereits beschriebenen Verteilung von As und Sb auch zu erkennen, dass S mit Bi vergesellschaftet ist. Der lokale Zusammenhang von Fe und O lässt vermuten, dass auch FeO vorliegt. Silber wurde in den interdendritischen Bereichen lokalisiert und da keine Übereinstimmung mit einem anderen Element vorliegt, kann angenommen werden, dass Ag metallisch vorliegt.

3.3 Das graue Band im Zentrum des Gusskuchens und seine Umgebung

Das Bild 5a zeigt einen Ausschnitt des grauen Bandes und an beiden Seiten eine Übergangszone. Innerhalb des grauen Bandes sind längliche ca. 100 µm große Löcher zu erkennen. Oberhalb und unterhalb des Bandes erreichen die Löcher eine Größe von bis zu ca. 0,5 mm.

REM-BSE Bilder des Übergangsbereichs (Bilder 5b, c) zeigen, dass Sb (hellere Bereiche) bevorzugt außerhalb des grauen Bandes vorliegt,

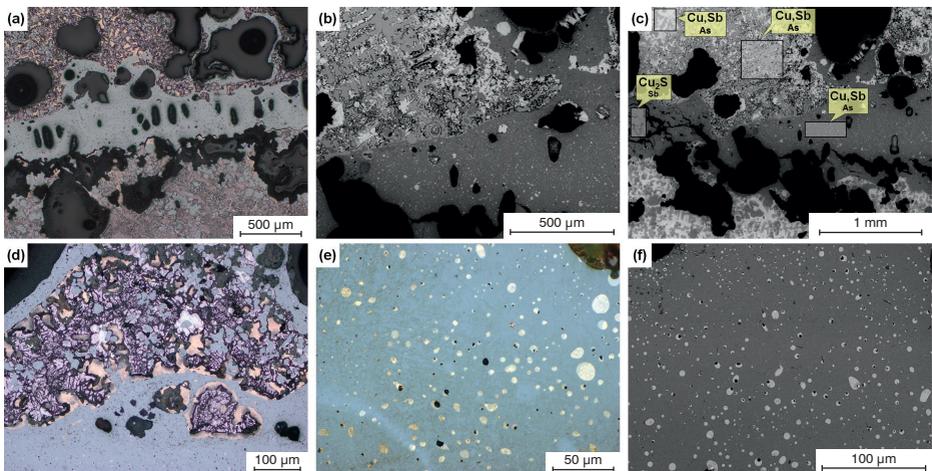


Figure 5a to f: Gray band and surroundings. a, d, e) LOM, b, c, f) SEM. a, d) Klemm II, e) polished. **Bild 5a bis f:** Graues Band und Umgebung. a, d, e) LOM, b, c, f) REM. a, d) Klemm II, e) poliert.

However, it can also be found in small spheres within the band. EDS analyses show that the gray band consists of Cu_2S and that the spherical inclusions contain higher concentrations of Sb and some As (Figure 5c). A mixture of different phases, primarily metallic Cu- and Sb-rich phases which appear violet in the LOM and exhibit cracks, can be found in the immediate vicinity of the Cu_2S phase (Figure 5d). It cannot be assessed whether they are Cu_4Sb or Cu_3Sb [23]. The SEM-EDS analysis (23 wt.% Sb, 10 wt.% As, balance Cu) suggests Cu_4Sb . However, an influence of As cannot be ruled out. The gray band, on the other hand, consists of Cu_2S and contains Cu-Sb inclusions (Figures 5e, f).

aber auch in kleinen Kugeln innerhalb des Bandes. EDX Analysen zeigen, dass das graue Band aus Cu_2S besteht und die sphärischen Einschlüsse enthalten höhere Konzentrationen an Sb und etwas As (Bild 5c). In unmittelbarer Nähe zur Cu_2S Phase liegt eine Mischung unterschiedlicher Phasen vor, wobei hauptsächlich metallisches Cu und Sb-reiche Phasen vorliegen, welche im LOM violett erscheinen und Risse aufweisen (Abb. 5d). Ob es sich hierbei um Cu_4Sb oder Cu_3Sb handelt, kann nicht beurteilt werden [23]. Die REM-EDX Analyse (23 Gew.% Sb, 10 Gew.% As, Rest Cu) würde Cu_4Sb vermuten lassen, aber Beeinflussungen durch As können nicht ausgeschlossen werden. Das graue Band hingegen besteht aus Cu_2S und enthält Einschlüsse aus Cu-Sb (Bilder 5e, f).

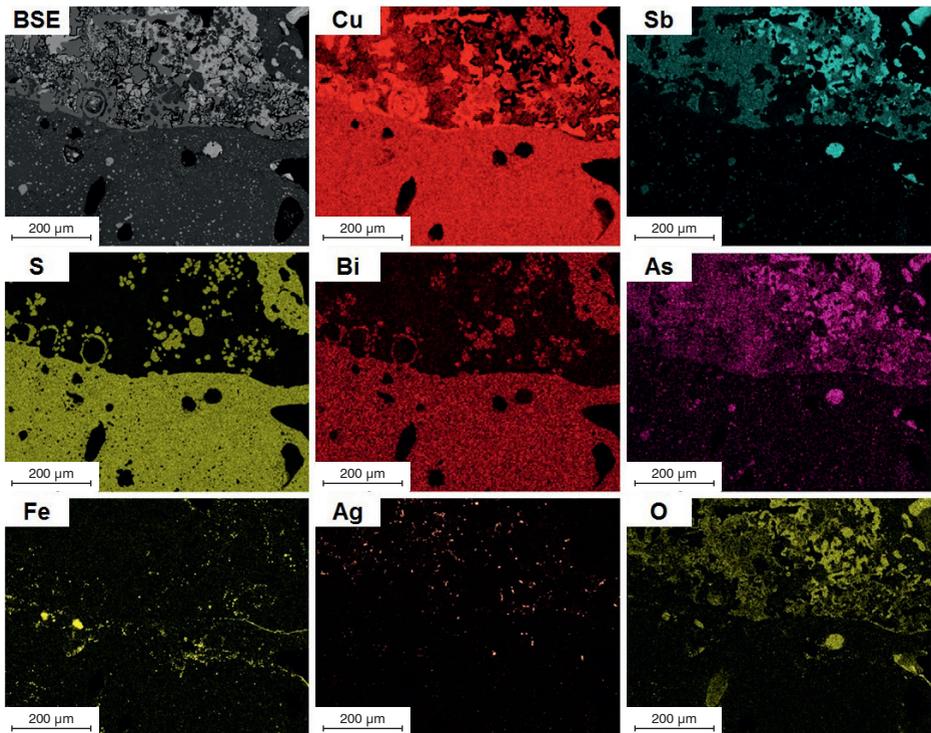


Figure 6: SEM-EDS element distribution in the area of the gray band and its immediate vicinity.

Bild 6: REM-EDX Elementverteilung im Bereich des grauen Bandes und seiner unmittelbaren Umgebung.

An EDS element distribution map (Figure 6) illustrates that the areas containing S are clearly separated from the areas where Sb accumulated. As opposed to Figure 4, the Sb-rich zones contain considerably more oxygen and Fe is present in the form of an oxide.

Details on the transition area between the gray band and the dendritically solidified area are put together in Figure 7. Cu dendrites (Figures 7a, b) with concentrations of the accompanying elements can partially be found in the interdendritic areas. The actual transition structure is composed of an uncontrolled mixture of metallic copper, Cu-Sb phases, and Cu₂S (Figures 7c, d). The metallic copper forms rounded aggregates which are mostly associated with

Eine EDX Elementverteilung (Bild 6) zeigt anschaulich, dass die S-haltigen Bereiche klar von jenen mit Sb-Anreicherung getrennt sind. Im Gegensatz zu Bild 4 enthalten die Sb-reichen Gebiete deutlich mehr Sauerstoff und Fe liegt als Oxid vor.

Details zum Übergangsbereich zwischen grauem Band und dendritisch erstarrtem Bereich sind in Bild 7 zusammengestellt. Es finden sich teilweise Cu-Dendriten (Bilder 7a, b) mit Anreicherung der Begleitelemente in den interdendritischen Bereichen. Das eigentliche Übergangsgefüge besteht aus einer unkontrollierten Mischung von metallischem Kupfer, Cu-Sb Phasen und Cu₂S (Bilder 7c, d). Das metallische Kupfer bildet abgerundete Aggregate meist vergesellschaftet mit kugelförmig-

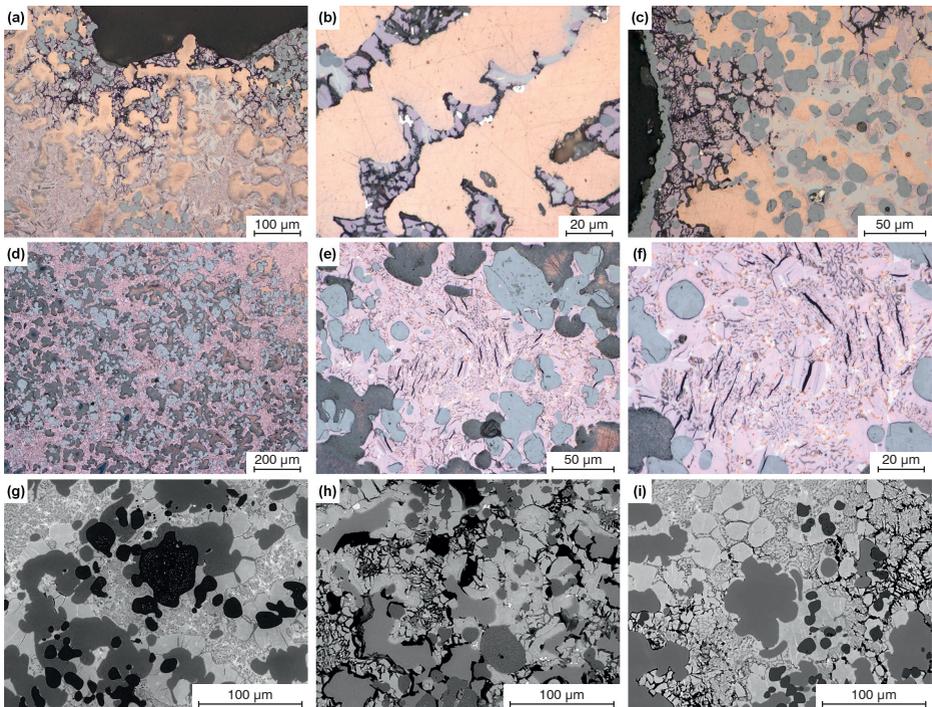


Figure 7a to i: Area of the ingot showing dendritic solidification. a-f) LOM, g-i) SEM. a-f) Klemm II.
Bild 7a bis i: Bereich des Gusskuchens mit dendritischer Erstarrung. a-f) LOM, g-i) REM. a-f) Klemm II.

spherical Cu_2S . Therebetween lie Cu-Sb phases. They have a light violet color and, in turn, have cracks (Figures 7e–f). The different structures are also well revealed by SEM-BSE (Figures 7g–i). What is noticeable in the EDS element distribution mapping is the fact that, here, the oxygen is not as strongly associated with the Sb, but with the carbon (Figure 8). Silver is present in small aggregates and is rather evenly distributed across the analyzed area.

3.4 Reflections on the making of the ingot

No Cu deposits are known of in the immediate vicinity of Velem. However, there are de-

gem Cu_2S . Cu-Sb-Phasen liegen dazwischen und sind hell-violett gefärbt und weisen wiederum Risse auf (Bilder 7e–f). Die unterschiedlichen Strukturen sind auch gut mittels REM-BSE zu erkennen (Bilder 7g–i). In der EDX-Elementverteilung fällt auf, dass hier der Sauerstoff nicht so stark mit dem Sb vergesellschaftet ist, sondern mit dem Kohlenstoff (Bild 8). Silber liegt in kleinen Aggregaten und eher gleichmäßig über die analysierte Fläche vor.

3.4 Überlegungen zur Entstehung des Gusskuchens

In der unmittelbaren Nähe von Velem sind keine Cu-Vorkommen bekannt, aber sehr wohl in der

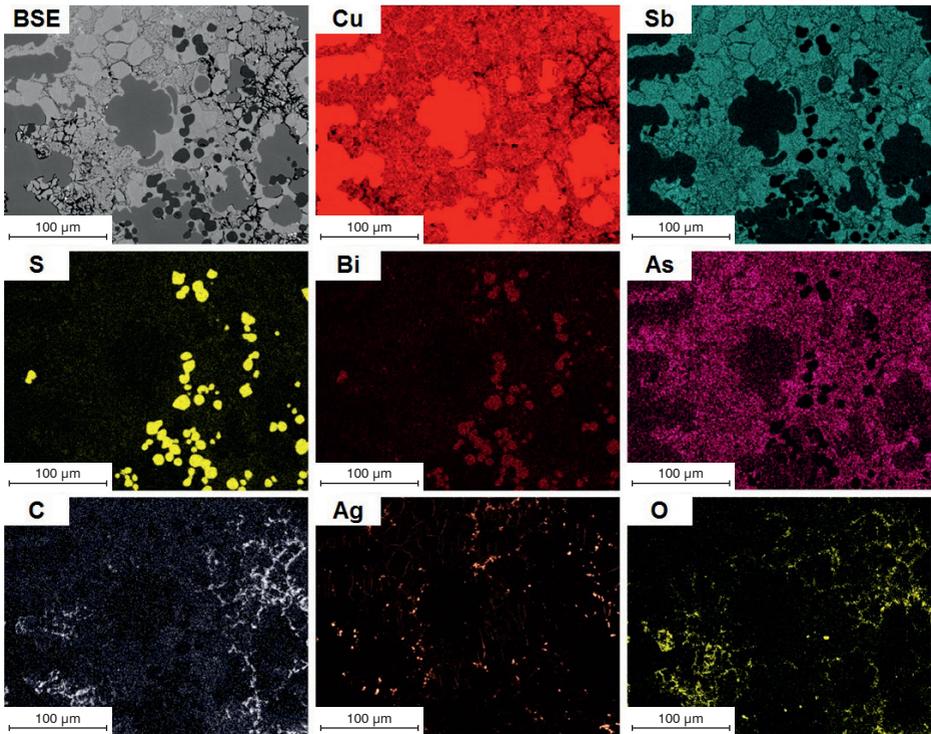


Figure 8: SEM-EDS element distribution in the transition area gray band/dendritic solidified area.

Bild 8: REM-EDX Elementverteilung im Übergangsbereich vom grauen Band zum dendritisch erstarrten Bereich.

posits in the geological formation "Rechnitz Window", where different copper minerals but also antimonite (Sb_2S_3) were found [19].

During the smelting of fahlores, which not only contain S, but also As and Sb, As evaporates as gaseous As_4 or As_2 during roasting and Sb forms liquid Sb_2O_3 which is removed with the slag [24]. These alloys are called arsenic or antimony bronzes, as copper from fahlore may nevertheless contain As and Sb. Copper, which is extracted from yellow copper ore (chalcopyrite), typically contains only very little As and Sb, if any at all.

The results of the examination of the ingot suggest that this ingot was not produced from copper ore and antimonite by smelting them together, but that pre-existing copper was melted and reacted with Sb_2S_3 , as R. F. Tylecote already suspected [17].

The ingot's composition suggests that Cu reacted with Sb_2S_3 .

Based on the fact that the ingot contained As, it can be assumed that arsenic bronze was used as starting material. A Cu_2S strip runs across virtually the entire cross section, which was to be expected when molten Cu reacts with Sb_2S_3 , as the more stable compound Cu_2S forms (melting point 1130 °C) and also solidifies first. The released Sb dissolves in the Cu melt and forms different Cu-Sb phases during the cooling [23].

During conventional smelting of ores, sulfur should be evenly distributed in the ingot.

The locally high carbon concentrations can be attributed to the use of charcoal or stirring the melt using wooden sticks. The increased oxygen content can be explained

geologischen Formation „Rechnitzer Fenster“, wo verschiedene Kupferminerale, aber auch Antimonit (Sb_2S_3), gefunden wurden [19].

Bei der Verhüttung von Fahlerzen, welche neben S auch As und Sb enthalten, verflüchtigt sich As beim Rösten als gasförmiges As_4 oder As_2 und Sb bildet flüssiges Sb_2O_3 , welches mit der Schlacke abgetrennt wird [24]. Da Kupfer aus Fahlerz dennoch As und Sb enthalten kann, werden diese Legierungen Arsen- bzw. Antimonbronzes bezeichnet. Kupfer, welches aus Kupferkies (Chalkopyrit) gewonnen wird, enthält üblicherweise, wenn überhaupt, nur sehr wenig As und Sb.

Die Untersuchung des Gusskuchens deutet darauf hin, dass dieser Gusskuchen nicht aus Kupfererz und Antimonit durch gemeinsames Verhütten hergestellt wurde, sondern, dass bereits vorhandenes Kupfer aufgeschmolzen und mit Sb_2S_3 umgesetzt wurde, wie bereits R. F. Tylecote vermutete [17].

Der Aufbau des Gusskuchens legt nahe, dass Cu mit Sb_2S_3 umgesetzt wurde.

Da As im Gusskuchen enthalten ist, kann angenommen werden, dass Arsenbronze als Ausgangsmaterial verwendet wurde. In diesem Gusskuchen zieht sich ein Cu_2S -Streifen durch nahezu den gesamten Querschnitt, was zu erwarten ist, wenn geschmolzenes Cu mit Sb_2S_3 reagiert, da sich zuerst die stabilere Verbindung Cu_2S bilden (Schmelzpunkt 1130 °C), welche auch zuerst erstarrt. Das freigesetzte Sb löst sich in der Cu-Schmelze und bildet während der Abkühlung verschiedene Cu-Sb-Phasen [23].

Bei einer konventionellen Verhüttung von Erzen sollte der Schwefel gleichmäßig im Gusskuchen verteilt sein.

Die lokal hohen Kohlenstoffkonzentrationen könnten auf die Verwendung von Holzkohle oder das Umrühren der Schmelze mit Holzstäben zurückzuführen sein. Der erhöhte Sauer-

by the fact that present Fe impurities react to form FeO, but also by the fact that Sb oxides are readily formed.

One can only speculate on the reasons why melted Cu or As bronze were smelted with antimonite. Was it to "bulk up" the copper to increase the mass for trading? Was it to enhance the material properties of the copper?

4 Summary

For a short time, the Cu ingot from Velem raised some amazement as the generated cutting surface was not copper-colored but had a silvery appearance. The phenomenon could be explained based on a XRF analysis which evidenced 10 wt.% Sb, as well as 4.5 wt.% As in the ingot. In addition, 1.2 wt.% S and Ag, as well as further trace elements below 0.2 wt.% were measured.

Pimples on the surface of the ingot were presumably formed by melt pushed outwards during the solidification.

Large areas consist of dendritically solidified Cu and the interdendritic areas are characterized by mixtures of different phases of the elements Cu-Sb-As-S.

Remarkably, a gray Cu_2S strip runs through virtually the entire width of the ingot. The environment of this strip was characterized by less metallic Cu and more Cu-Sb phases. SEM-EDS element distribution maps show that Sb is associated with As, while S is associated with Bi and Fe with O. Ag is evenly distributed in the last solidified microstructures. It can be concluded from the known literature on the smelting of copper ores and the present structure of the ingot that the latter was formed by the reaction of molten Cu with antimonite (Sb_2S_3).

stoffgehalt kann dadurch erklärt werden, dass vorhandenen Fe Verunreinigungen zu FeO reagieren, aber auch leicht Sb-Oxide entstehen.

Über die Beweggründe, warum aufgeschmolzenes Cu oder As-Bronze mit Antimonit verhüttet wurde, kann nur spekuliert werden. Sollte das Kupfer gestreckt werden, um die Masse für den Handel zu erhöhen? Sollten die Materialeigenschaften des Kupfers verbessert werden?

4 Zusammenfassung

Der Cu-Gusskuchen aus Velem sorgte kurzfristig für Verwunderung, da die erzeugte Schnittfläche nicht kupferfarben sondern silbrig war. Durch eine RFA Analyse konnte dieses Verhalten erklärt werden, denn in diesem Gusskuchen wurden 10 Gew.% Sb sowie 4,5 Gew.% As nachgewiesen. Zusätzlich wurden je 1,2 Gew.% S und Ag sowie weitere Spurenelemente unter 0,2 Gew.% gemessen.

Noppen an der Oberfläche des Gusskuchens entstanden vermutlich dadurch, dass Schmelze während der Erstarrung nach außen gedrückt wurde.

Große Bereiche bestehen aus dendritisch erstarrtem Cu und in den interdendritischen Bereichen findet man Mischungen von unterschiedlichen Phasen der Elemente Cu-Sb-As-S.

Auffällig ist ein grauer Streifen aus Cu_2S , der sich durch nahezu die gesamte Breite des Gusskuchens zieht. In der Umgebung dieses Streifens werden weniger metallisches Cu und mehr Cu-Sb-Phasen gefunden. REM-EDX Elementverteilungen zeigen, dass Sb mit As vergesellschaftet ist, S mit Bi und Fe mit O. Ag liegt gleichmäßig verteilt in den zuletzt erstarrten Gefügen vor. Aus der bekannten Literatur zur Verhüttung von Kupfererzen und dem vorliegenden Aufbau des Gusskuchens kann geschlossen werden, dass dieser durch die Reaktion von geschmolzenem Cu mit Antimonit (Sb_2S_3) entstanden ist.

5 Acknowledgement

We would like to thank Mr. Hannes Herdits and Mrs. Manuela Thurner from the Burgenland State Museums in Eisenstadt for supplying the sample.

The authors acknowledge TU Wien Bibliothek for financial support through its Open Access Funding Program.

5 Danksagung

Unser Dank geht an Herrn Hannes Herdits und Frau Manuela Thurner von den Burgenländischen Landesmuseen in Eisenstadt für die Bereitstellung der Probe.

Die Autoren danken der TU Wien Bibliothek für die finanzielle Unterstützung durch ihr Open-Access-Förderprogramm.

References / Literatur

- [1] Pare, C.: Bronze and the Bronze Age, in: *Metals Make The World Go Round*, C. Pare (Ed.), 2000, pp. 1–38, Oxbow Books, Oxford
- [2] Höppner, B.; Bartelheim, M.; Huijsmans, M.; Krauss, R.; Martinek, K.-P.; Pernicka, E.; Schwab, R.: Prehistoric copper production in the Inn Valley (Austria), and the earliest copper in Central Europe, *Archaeometry* 47, 2, (2005), 29, pp. 3–315.
- [3] Martinek, K.-P.; Sydow, W.: Frühbronzezeitliche Kupfermetallurgie im Unterinntal (Nordtirol), *Der Anschnitt, Beiheft 17* (2004), pp. 199–211.
- [4] Krause, R.: Der Beginn der Metallzeiten in: *Archäologie in Württemberg*, D. Plank (Ed.), 1988, pp. 111–139, Theiss, Stuttgart.
- [5] Tylecote, R. F.: *A History of Metallurgy*, The Metals Society, Mid County Press London, 1976.
- [6] Haubner, R.: Die prähistorische Kupfermetallurgie – allgemeine Betrachtungen, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, (2021), BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 166 (2021), S. 343–351. DOI: 10.1007/s00501-020-01056-0
- [7] Pernicka, E.; Lutz, J.; Stöllner, T.: Bronze age copper produced at Mitterberg, Austria, and its distribution, *Archaeologia Austriaca*, by Österreichische Akademie der Wissenschaften, Wien, 100 (2016), pp. 19–19.
- [8] Herdits, H.: Die ostalpine bronzezeitliche Kupfererzeugung im überregionalen Vergleich am Grundbeispiel eines Hüttenplatzes in Mühlbach/Sbg., *Dissertation an der Universität Wien*, 2017
- [9] Haubner, R.; Strobl, S.; Thurner, M.; Herdits, H.: Ein Metallflächbeil der Kupferzeit aus Bernstein, Burgenland, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 165 (2020), S. 447–452 DOI: 10.1007/s00501-020-00983-2
- [10] Haubner, R.; Ertl, F.; Strobl, S.: Examinations of a Bronze Ingot Made of Fahlore, *Practical Metallography*, 54 (2017), pp. 107–107.
- [11] Herdits, H.: Die ostalpine bronzezeitliche Kupfererzeugung im überregionalen Vergleich am Grundbeispiel eines Hüttenplatzes in Mühlbach/Sbg., *Dissertation an der Universität Wien*, Wien 2017 DOI: 10.3139/147.110446
- [12] Krenn-Leeb, A.: Ressource versus Ritual – Deponierungsstrategien der Frühbronzezeit in Österreich, In: *Der Griff nach den Sternen*, H. Meller und F. Bertemes (Hrsg.), *Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 5, Halle/Saale* (2010), pp. 281–315.
- [13] Reiter, V.; Linke, R.: Ein Werkplatz mit Brucherdépot der ausgehenden Bronzezeit aus Rannersdorf, *Niederösterreich, Fundberichte aus Österreich* 55, (2016), pp. 144–182.
- [14] Modl, D.: Recording plano-convex ingots (Gusskuchen) from Late Bronze Age Styria and Upper Austria : a short manual for the documentation of morphological and technological features from production and partition, in: R. Turck, T. Stöllner and G. Goldenberg (Eds), *Alpine Copper II – Alpenkupfer II – Rame delle Alpi II – Cuivre des Alpes II. New Results and Perspectives on Prehistoric*

- Copper Production, Der Anschnitt, Beiheft 42, Verlag Marie Leidorf, Bochum., pp. 373–373.
- [15] Helm, O., Chemische Analyse vorgeschichtlicher Bronzen aus Velem St. Veit in Ungarn, Zeitschrift für Ethnologie, 25 (1900), S. 359–365
- [16] Költő, L.; Varga, K. M.; McLaen, P.: Analysis of high antimony concentration finds with various methods XRF analysis of antimony bronzes, in: Jerem, E., Bíró, T. K., Rudner, E. (eds.), Archaeometry, 98. Proceedings of the 31st Symposium Budapest, April 26–May 3 1998, I–II, BAR, 1, Budapest, (2002), pp. 405–405.
- [17] Tylecote, R. F.: The early history of metallurgy, London–New York, (1987)
- [18] Feuerbach, M.; Unger, H.: Die Schwefelkieslagerstätte Bernstein (Burgenland, Österreich), Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen, 9 (1969), S. 33
- [19] Die Mineralien des Burgenlandes, Red.: Götzinger, M. A.; Huber P., Wissenschaftliche Arbeiten aus dem Burgenland, Bd. 126, Landesmuseum Eisenstadt, (2009)
- [20] Pernicka, E.: Provenance Determination of Metal Artifacts – Methodological Considerations, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 814 (1986), pp. 24–24.
DOI: 10.1016/0168-583X(86)90418-0
- [21] Massalski, T. B.: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Metals Park OH, 1990
- [22] Mödlinger, M.; Oro Calderon, R.; Haubner, R.: Arsenic loss during metallurgical processing of arsenical bronze, Archaeol Anthropol Sci, 11 (2019), pp. 133–133.
DOI: 10.1007/s12520-017-0534-1
- [23] Strobl, S.; Haubner, R.: Microstructural Examinations of Copper Antimony Alloys, Practical Metallography, 58 (2021), pp. 620–629
DOI: 10.1515/pm-2021-0054
- [24] Haubner, R.; Strobl, S.: Considerations on copper smelting from fahlores and the metallurgy of Cu-As bronzes, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte
DOI: 10.1007/s00501-022-01230-6

Bibliography

DOI 10.1515/pm-2022-1004

Pract. Metallogr. 59 (2022) 12; page 732-748

© 2022 Walter de Gruyter GmbH,

Berlin/Boston, Germany

ISSN 0032–678X · e-ISSN 2195–8599

Roland Haubner



is Ao.Univ.Prof. at TU-Wien. His fields of activity till now were industrial tungsten production, CVD (Chemical Vapor Deposition) and the low-pressure diamond deposition. He is also involved in materials characterization, ceramics, corrosion and archaeometallurgy.

Susanne Strobl



is working as a scientific officer at the Institute of Chemical Technologies and Analytics (TU-Wien) and is teaching supervisor of metallography. She studied chemistry and her doctoral thesis was about sintered steels.