

R. Haubner

Garment buttons from a Hallstatt period tumulus

Gewandknöpfe aus einem hallstattzeitlichen Hügelgrab

Received: 03.07.2022
Accepted: 20.07.2022
Translation: Edda Engert

Eingegangen: 03.07.2022
Angenommen: 20.07.2022

Abstract

A Hallstatt period burial mound (tumulus) in Schandorf, Burgenland, Austria, was opened and archaeologically investigated in 2021. Not only numerous pottery fragments, but also some garment buttons were found, one of which was provided for metallographic examinations, aiming at identifying the method of manufacture: soldering, riveting, casting? Prior to the metallographic examinations, micro-computed tomography ($\mu\text{m CT}$) was carried out at a resolution of $5 \mu\text{m}$. The Figures show that large areas are oxidized. It was, however, found that metallic portions still existed. The overall appearance suggests investment casting as the manufacturing method. Analytical measurements

Kurzfassung

In Schandorf, Burgenland, Österreich, wurde 2021 ein hallstattzeitliches Hügelgrab geöffnet und archäologisch untersucht. Neben zahlreichen Keramikstücken wurden auch einige Gewandknöpfe gefunden, von denen einer für metallographische Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurde. Es sollte das Herstellungsverfahren geklärt werden: Löten, Nieten, Gießen? Vor Beginn der metallographischen Untersuchungen wurde mikro-Computertomographie ($\mu\text{m-CT}$), mit einer Auflösung von $5 \mu\text{m}$, durchgeführt. Diese Bilder zeigen, dass große Bereiche oxidiert sind, aber teilweise noch metallische Anteile vorliegen. Der Gesamteindruck legt als Herstellungsmethode den Feinguss nahe. Analytische Messungen

Authors:

Roland Haubner Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, Getreidemarkt 9/164-CT, A-1060 Wien, Österreich; E-Mail: roland.haubner@tuwien.ac.at

revealed that the material is tin bronze. Despite severe corrosion, the metallographic sections still exhibit a clearly recognizable cast structure. There are presumably two types of corrosion: first, high temperature corrosion, which resulted in the formation of bronze oxides in the grain boundary areas during the cremation, and, second, corrosion in an aqueous environment, during which malachite formed.

So far, no comparable studies can be found in the literature.

Keywords: *bronze, button, Hallstatt period, investment casting*

1 Introduction

Schandorf in the Burgenland, Austria, was settled as early as in the Neolithic period. However, in the Hallstatt period (from approx. 750 before Christ), Schandorf became a hub for the production and trade of iron. A tumulus field with burial mounds of a height of up to 16 meters and a diameter of up to 40 meters comprising 285 graves dates back to this period.

In the Hallstatt period, the burial in tumuli was common [1] and their structure was already subject to multiple investigations [2–4].

Here, particular care is required, given the fact that such remains of our ancestors represent unique objects being destroyed in the course of archaeological excavations. In 2021, one of these tumuli was allowed to be opened and investigated [5].

The detailed analysis of the finds is still in progress. An attempt is made to reconstruct vessels from the numerous pottery shards and to provide a typological description of the metallic objects. Several garment buttons were among the materials found, and

haben gezeigt, dass es sich um Zinnbronze handelt. Die metallographischen Schliffe zeigen ein Gussgefüge, das trotz starker Korrosion noch gut erkennbar ist. Vermutlich liegen zwei Korrosionsformen vor: erstens eine Hochtemperaturkorrosion, bei der sich während der Brandbestattung in den Korngrenzbereichen der Bronze Oxide gebildet haben; zweitens eine Korrosion im wässrigen Milieu, bei der sich Malachit gebildet hat.

In der Literatur wurden bisher keine vergleichbaren Untersuchungen gefunden.

Schlagwörter: *Bronze, Knopf, Hallstattzeit, Feinguss.*

1 Einleitung

Schandorf im Burgenland, Österreich, ist bereits seit der Jungsteinzeit besiedelt, aber in der Hallstattzeit (ab ca. 750 v. Chr.) wurde Schandorf zu einem Zentrum für die Eisenproduktion und den Eisenhandel. Aus dieser Zeit stammt ein 285 Gräber umfassendes Hügelgräberfeld mit bis zu 16 Meter hohen und bis zu 40 Meter Durchmesser großen Grabhügeln.

Die Bestattung in Grabhügeln war in der Hallstattzeit weit verbreitet [1] und deren Aufbau ist bereits mehrfach untersucht worden [2–4].

Da es sich bei derartigen Hinterlassenschaften unserer Vorfahren um einzigartige Objekte handelt, die bei einer archäologischen Ausgrabung zerstört werden, ist mit besonderer Sorgfalt umzugehen. 2021 durfte einer dieser Grabhügel geöffnet und untersucht werden [5].

Die detaillierte Aufarbeitung der Funde ist noch in Arbeit. Es wird versucht aus den zahlreichen Keramikscherben Gefäße zu rekonstruieren und die metallischen Objekte typologisch zu beschreiben. Da auch einige Gewandknöpfe zum Fundmaterial gehören, durfte einer ge-

one of them was allowed to be examined more closely in order to determine how it was manufactured. Some finding reports on buttons in tumuli already exist [6–10], however no material studies are available.

2 Experimental procedure

Prior to the metallographic examinations, micro-computed tomography ($\mu\text{m CT}$) images were acquired with a resolution of $5\ \mu\text{m}$.

The button was furthermore examined using a 3D digital microscope (3D DM) and a scanning electron microscope (SEM).

It was then cold-embedded, metallographically prepared in layers, and documented. Owing to the severe corrosion, the microstructure is already clearly recognizable, so that the samples were not subjected to etching. A light optical microscope (LOM), a SEM in the BSE mode, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to examine the sections.

X-ray fluorescence (XRF) was used to perform an average analysis.

3 Results and discussion

3.1 3D DM and $\mu\text{m CT}$ examinations

Figures 1a–c show the button from different perspectives. It is severely corroded and, owing to the corrosion products, rock particles are also firmly bonded to the surface. The button has a diameter of approx. 1 cm and belongs to the group of shank buttons. The shank is attached to the plate of the button. The edge of the button plate is slightly wavy (Figure 1c).

Figures 1d–g are $\mu\text{m CT}$ slices of the area of the shank. The button's sheet metal has a

nauer untersucht werden, um dessen Herstellungsmethode zu eruieren. Es gibt bereits einige Fundberichte von Knöpfen in Hügelgräbern [6–10], es liegen jedoch keine werkstoffkundlichen Untersuchungen vor.

2 Experimentelles

Vor den metallographischen Untersuchungen wurden mikro-Computertomographie ($\mu\text{m-CT}$) Aufnahmen mit einer Auflösung von $5\ \mu\text{m}$ durchgeführt.

Der Knopf wurde auch mittels 3D-Digitalmikroskop (3D-DM) sowie Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Danach wurde kalt eingebettet und schichtweise metallographisch präpariert und dokumentiert. Ätzung wurde keine durchgeführt, da das Gefüge durch die starke Korrosion bereits gut sichtbar ist. Für die Untersuchungen der Schlitze wurden Lichtmikroskop (LOM) und REM im Rückstreuungskontrast (RE) sowie energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) eingesetzt.

Für eine Durchschnittsanalyse wurde Röntgenfluoreszenz (RFA) verwendet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 3D-DM und $\mu\text{m-CT}$ Untersuchungen

Die Bilder 1a–c zeigen den Knopf aus verschiedenen Blickrichtungen. Er ist stark korrodiert und durch die Korrosionsprodukte sind auch Gesteinspartikel fest mit der Oberfläche verbunden. Der Knopf hat einen Durchmesser von etwa 1 cm und gehört in die Gruppe der Ösenknöpfe. Die Öse ist in der Mitte der Knopfplatte angebracht. Der Rand der Knopfplatte ist leicht gewellt (Bild 1c).

In den Bildern 1d–g sind $\mu\text{m-CT}$ Schnitte im Bereich der Öse zu sehen. Das Knopfblech

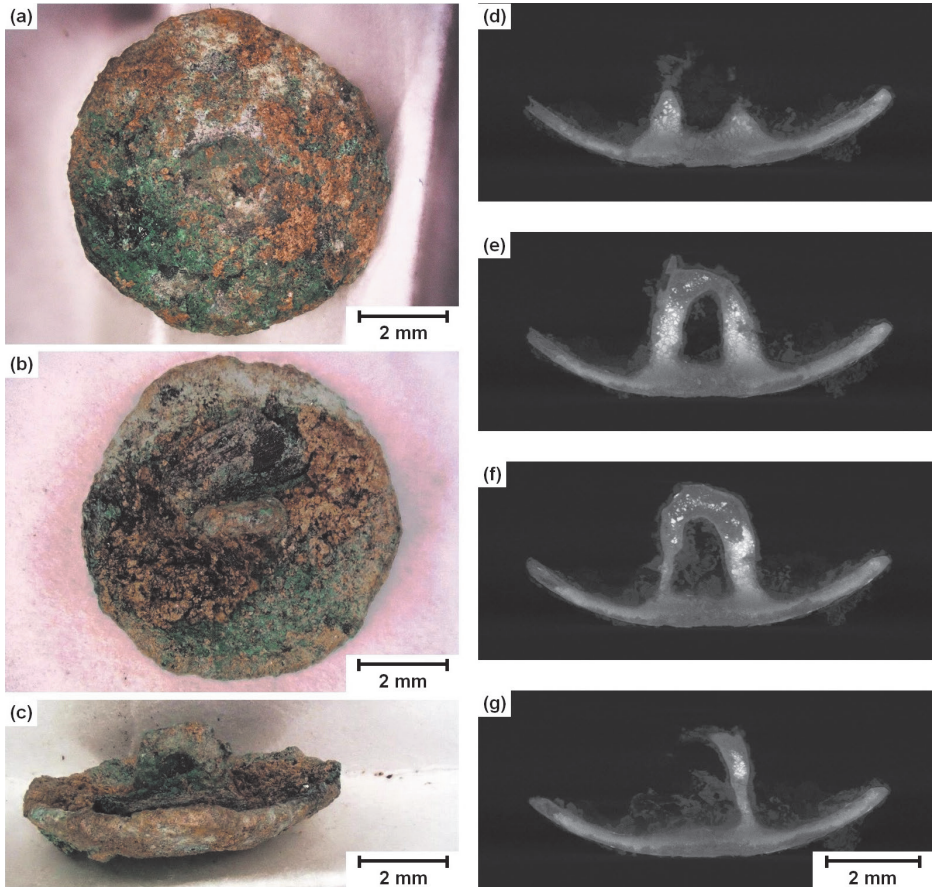


Figure 1a to g: Button from a Schandorf tumulus: (a, b, c) Various different perspectives in the 3D-DM, (d–g) μm CT slices of the area of the shank.

Bild 1a bis g: Knopf aus einem Hügelgrab in Schandorf: (a, b, c) verschiedene Blickrichtungen im 3D-DM, (d–g) μm -CT Schnitte im Bereich der Öse.

uniform thickness of approx. 0.5 mm and is characterized by various shades of gray. This can be attributed to the heterogeneous composition of the button, where heavy metals such as Pb appear white, metallic bronze have a light gray color, corrosion products are dark gray, and holes appear black.

It is clearly recognizable that metal is surrounded by corrosion products, in particular

hat eine gleichmäßige Dicke von etwa 0,5 mm mit unterschiedlichen Grautönen. Diese sind auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Knopfes zurückzuführen, wobei schwere Metalle wie Pb weiß erscheinen, metallische Bronze hellgrau, Korrosionsprodukte dunkelgrau und Löcher schwarz.

Es ist gut zu erkennen, dass vor allem in der Öse Metall, umgeben von Korrosionsproduk-

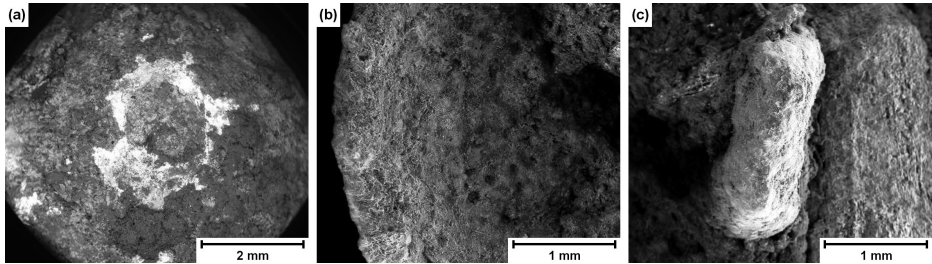


Figure 2a to c: Surface in the SEM/BSE: (a) Button sheet metal outside, (b) button sheet metal inside, (c) shank.
Bild 2a bis c: Oberfläche im REM-RE: (a) Knopfblech außen, (b) Knopfblech innen, (c) Öse.

within the shank. The button's plate is also characterized by differences in brightness, suggesting metallic bronze and various corrosion products.

3.2 SEM-BSE examinations of the surface

Pb was detected (Figure 2a) on the outer surface of the button's sheet metal, appearing bright in the SEM-BSE. Not only Pb, but also As and Cu, as well as some Cl and Sn can be observed. Furthermore, Si, Al, Mg, and Fe can be found in the copper corrosion products in the form of oxides. It can be assumed that clay of the surroundings became bonded to the surface by the Cu corrosion products.

Not only Cu, but also Si and O, as well as smaller amounts of Al, Fe, K, Ca, and Mg were detected on the inner surface of the button's sheet metal (Figure 2b) and near the wire of the shank (Figure 2c).

3.3 XRF measurements on the metallographic section

A XRF analysis on the metallographically prepared cross section of the button yielded 75 wt. % Cu, 13.6 wt. % Sn, 8.27 wt. % Pb, and 0.11 wt. % S (Table 1). The concentrations of other trace elements remained below 0.1 wt. %, respectively. The elements Si, Fe, Al, and P were also detected. This can be attributed to the fact that the corrosion layer was

ten, vorliegt. Auch im Knopfblech sieht man Helligkeitsunterschiede, die metallische Bronze und verschiedene Korrosionsprodukte erahnen lassen.

3.2 REM-RE Untersuchungen der Oberfläche

An der Außenseite des Knopfblechs wurde Pb nachgewiesen (Bild 2a), welches im REM-RE hell erscheint. Neben dem Pb liegen auch noch As und Cu sowie etwas Cl und Sn vor. In den Kupfer-Korrosionsprodukten findet man zusätzlich Si, Al, Mg und Fe in Form von Oxiden. Es liegt die Vermutung nahe, dass Ton der Umgebung durch die Cu-Korrosionsprodukte an der Oberfläche fixiert wurde.

An der Knopfblechinnenseite (Bild 2b) und beim Ösendraht (Bild 2c), wurde neben Cu auch Si und O sowie in geringeren Mengen Al, Fe, K, Ca und Mg gemessen.

3.3 RFA Messung am metallographischen Schliff

Eine RFA-Analyse am metallographisch präparierten Querschnitt des Knopfes ergab 75 Gew.% Cu, 13,6 Gew.% Sn, 8,27 Gew.% Pb und 0,11 Gew.% S (Tabelle 1). Die Konzentrationen weiterer Spurenelemente waren jeweils unter 0,1 Gew.%. Es wurden auch die Elemente Si, Fe, Al und P nachgewiesen, was darauf zurückzuführen ist, dass auch die Korrosionsschicht bei

Cu	74.91
Sn	13.6
Pb	8.27
S	0.11
As	0.08

Ni	0.06
Si	2.28
Fe	0.26
Al	0.33
P	0.11

Table 1: XRF result for the shank button in wt. %.

Tabelle 1: RFA Ergebnis für den Ösenknopf in Gew.%.

also captured during the measurement. Since it is known that Cu is carried out of the corrosion layer in the corrosion process of bronze by water-soluble salts, whereas Sn, in the form of insoluble SnO₂, remains in the layer, it can be assumed that the original bronze's Sn content was lower [11, 12].

3.4 Results of the examination of the metallographic sections

The sample was prepared layer by layer in order to document different areas of the button.

Figure 3 shows two of these preparation layers using different imaging techniques: one in the area of the button's edge and a deeper layer. As regards the µm CT images, preferably identical slices were chosen that match the LOM images. The locations for the bright field LOM images and those in the polarized light are identical.

Figures 3a to 3c show an area near the edge without metallic phase. Figures 3d to 3f show the microstructure of the button's sheet metal just above the shank, revealing a metallic phase.

Unfortunately, it was not possible to prepare the shank. However, the µm CT images reveal that the shank also contained metallic phase (Figure 1e–g).

The edge area of the button's sheet metal consists entirely of bronze corrosion products (Figure 4).

der Messung erfasst wurde. Da bekannt ist, dass bei der Korrosion von Bronze das Cu durch wasserlösliche Salze aus der Korrosionsschicht ausgetragen wird, hingegen das Sn als unlösliches SnO₂ in der Schicht verbleibt, kann angenommen werden, dass der Sn Gehalt in der ursprünglichen Bronze niedriger war [11, 12].

3.4 Untersuchungsergebnisse an den metallographischen Schlifflinien

Es wurde schichtweise präpariert, um verschiedene Bereiche des Knopfes zu dokumentieren.

Bild 3 zeigt zwei dieser Präparationsschichten, eine im Bereich des Knopfrandes und eine tiefer gelegene, mit verschiedenen Techniken dargestellt. Für die µm-CT Bilder wurden möglichst idente Schnitte ausgewählt, die zu den LOM-Bildern passen. Die Stellen für die LOM-Bilder im Hellfeld und im polarisierten Licht sind ident.

Die Bilder 3a bis 3c lassen einen Randbereich ohne metallische Phase erkennen. Die Bilder 3d bis 3f zeigen das Gefüge des Knopfblechs knapp oberhalb der Öse, wobei metallische Phase zu sehen ist.

Leider ist es nicht gelungen die Öse zu präparieren, aber an den µm-CT Bildern ist erkennbar, dass auch in der Öse metallische Phase vorlag (Bild 1e–g).

Der Randbereich des Knopfblechs besteht vollständig aus Korrosionsprodukten der Bronze (Bild 4).

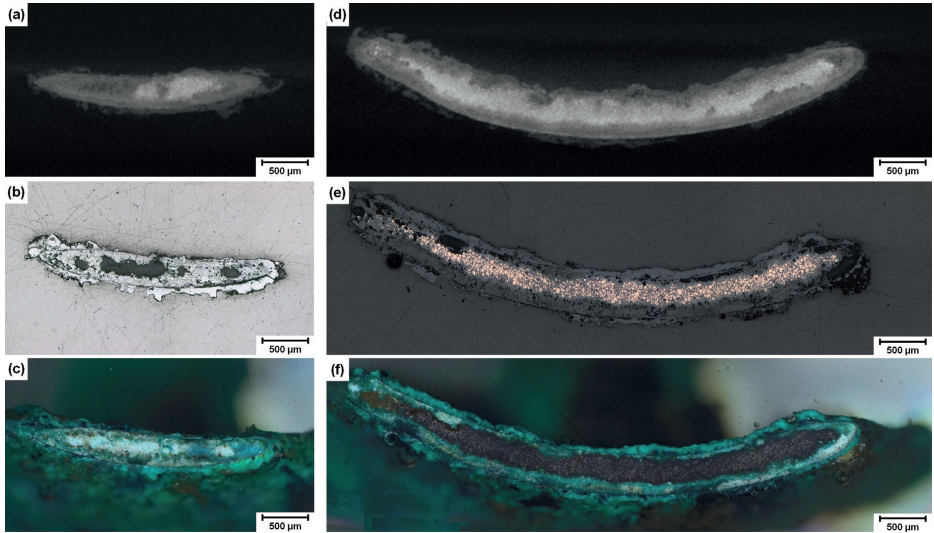


Figure 3a to f: Cross section preparations of the button: (a–c) Area near the border; (d–f) center above the shank; (a, d) μ m-CT; (b, e) LOM; (c, f) LOM, polarized light.

Bild 3a bis f: Querschliffpräparationen des Knopfes: (a–c) randnaher Bereich, (d–f) Mitte oberhalb der Öse, (a, d) μ m-CT, (b, e) LOM, (c, f) LOM polarisiertes Licht.

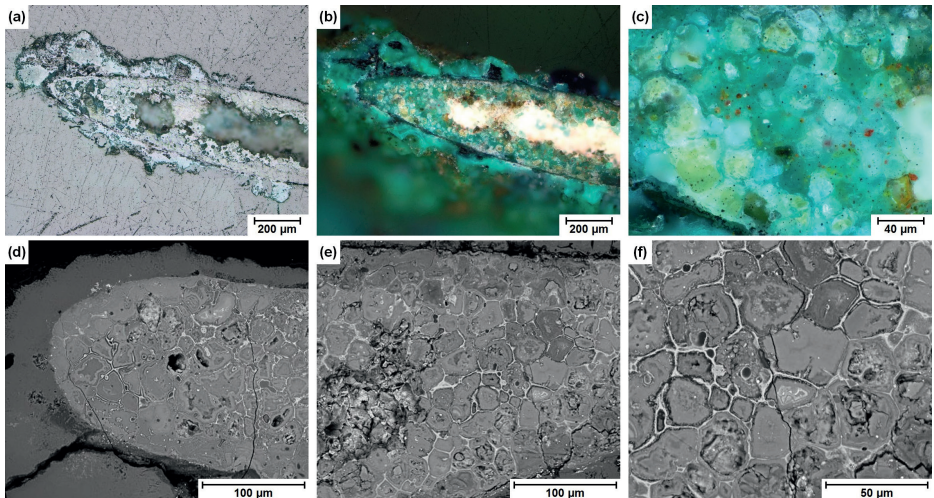


Figure 4a to f: Details from the button's border area, entirely corroded areas: (a) LOM, bright field; (b, c) LOM, polarized light; (d–f) SEM/BSE.

Bild 4a bis f: Details vom Randbereich des Knopfes, vollständig korrodierte Bereiche: (a) LOM Hellfeld, (b, c) LOM polarisiertes Licht, (d–f) REM-RE.

Bright field LOM reveals the original contours of the button sheet metal to a large extent. Outside those contours, deposits of corrosion products can be found (Figure 4a). Green color dominates in the polarized light, indicating the presence of malachite (Figure 4b) [13]. The white spots represent pores. They either formed during the corrosion process or already existed in the bronze in the form of voids (Figure 4b). At higher magnifications, the polarized light reveals Cu_2O in the form of red dots. The smudge pattern of light and dark green can be interpreted as a corroded cast structure (Figure 4c) [14]. This can be seen even more clearly in the SEM (Figure 4f).

The results of the SEM-EDS measurement provide gross indications of the composition, since the values are strongly influenced by the light elements C and O. The findings can be summarized as follows: the malachite that deposited on the surface of the button's sheet metal contains only small proportions of Sn as well as some Pb (Figure 4d). Instead, roughly the same concentrations of Cu and Sn were measured in the area of the original bronze. This high tin content can, in turn, be attributed to a Sn enrichment in the corrosion products. Higher magnifications (Figure 4e, f) reveal a cast structure where the interdendritic areas of the bronze appear bright. These regions are characterized by an additionally increased Sn concentration in which Cu:Sn ratios of 1:2 were measured. This may be attributed to the enrichment of Sn in the interdendritic areas during the solidification of the bronze.

Local enrichments with very high Pb concentrations and some As and Cl were also measured.

In the section of the area near the shank, metal is still visible between corrosion products (Figure 5). The polarized light allows a

Im LOM-Hellfeld sind die ursprünglichen Umrisse des Knopfblechs im Wesentlichen zu erkennen und außerhalb davon befinden sich Ablagerungen von Korrosionsprodukten (Bild 4a). Im polarisierten Licht dominiert die Farbe Grün, welche auf das Vorliegen von Malachit hinweist (Bild 4b) [13]. Die weißen Flecken sind Poren, welche entweder durch den Korrosionsvorgang entstanden sind oder bereits als Lunker in der Bronze vorhanden waren (Bild 4b). Bei höheren Vergrößerungen werden im polarisierten Licht rote Punkte sichtbar, wobei es sich um Cu_2O handelt. Das fleckige Muster aus hell- und dunkelgrün kann als korrodiertes Gussgefüge interpretiert werden (Bild 4c) [14], was noch deutlicher im REM zu erkennen ist (Bild 4f).

Im REM-EDX geben die Messwerte nur grobe Anhaltspunkte auf die Zusammensetzung, da die leichten Elemente C und O diese stark beeinflussen. Es kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Der Malachit, der sich an der Oberfläche des Knopfblechs abgeschieden hat, enthält nur sehr geringe Anteile an Sn sowie etwas Pb (Bild 4d). Dafür wurden im Bereich der ursprünglichen Bronze etwa gleiche Konzentrationen an Cu und Sn gemessen. Dieser hohe Zinngehalt ist wiederum auf eine Sn-Anreicherung in den Korrosionsprodukten zurückzuführen. Bei höheren Vergrößerungen (Bild 4e, f) kann eine Gussstruktur erkannt werden, wobei die interdendritischen Bereiche der Bronze hell erscheinen. In diesen Regionen ist die Sn-Konzentration zusätzlich erhöht und es wurden Cu:Sn Verhältnisse von 1 : 2 gemessen. Dies könnte auf die Anreicherung von Sn in den interdendritischen Bereichen während der Erstarrung der Bronze zurückgeführt werden.

Lokale Anreicherungen mit sehr hohen Pb Konzentrationen und etwas As und Cl wurden ebenfalls gemessen.

Beim Schliff in der Umgebung der Öse ist noch Metall zwischen Korrosionsprodukten sichtbar (Bild 5). Im polarisierten Licht kann gut zwi-

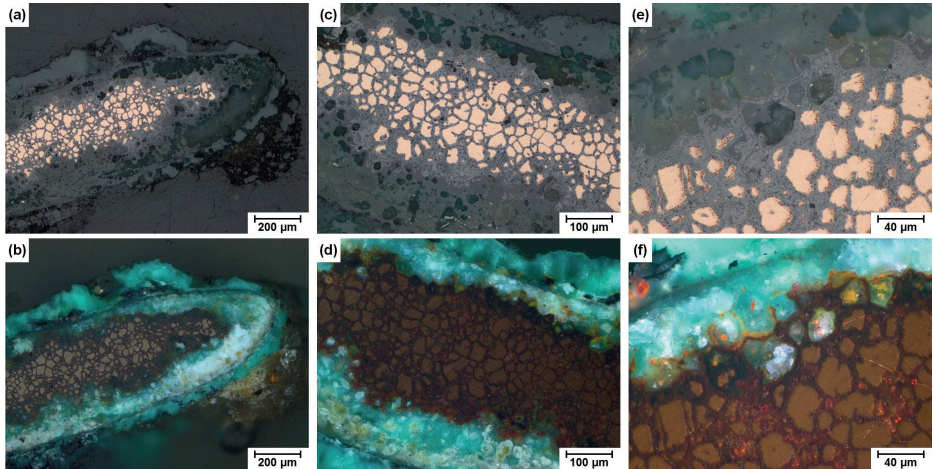


Figure 5a to f: Details of the cutting surface above the shank in the LOM: (a, c, e) Bright field, (b, d, f) polarized light.

Bild 5a bis f: Details der Schnittfläche oberhalb der Öse im LOM: (a, c, e) Hellfeld, (b, d, f) polarisiertes Licht.

good differentiation between red Cu_2O (Figure 4f) and green malachite (Figure 5b, d, f). Cu_2O can also be observed in the former interdendritic areas between the metal dendrites, malachite formed a fringe on the outside. The microstructure, in turn, is reminiscent of a cast structure which extends into the malachite fringe.

The analyses of the SEM-EDS images shown in Figure 6 give results similar to those of the preceding section (Figure 5). In larger dendrites (white), 7 wt. % Sn were measured (Figure 6b). From 9 to 9.5 wt % Sn as well as approx. 1 wt. % Pb and 0.3 wt. % Cl were measured in larger homogeneous areas consisting of metal and Cu_2O (Figure 6c, e). The difference in the Sn content between metal and metal + Cu_2O can be attributed to the solidification of the bronze, since purer metal is deposited first, Sn accumulates in the melt and is eventually enriched in the interdendritic areas.

The present microstructure does not correspond to a uniform corrosion mechanism,

schen rotem Cu_2O (Bild 4f) und grünem Malachit (Bild 5b, d, f) unterschieden werden. Es ist auch ersichtlich, dass zwischen den Metall dendriten, in den ehemaligen interdendritischen Bereichen, Cu_2O vorliegt und sich außen ein Saum aus Malachit gebildet hat. Das Gefüge erinnert wiederum an ein Gussgefüge, welches sich in den malachitischen Saum hinein fortsetzt.

In Bild 6 ergaben REM-EDX Analysen ähnliche Resultate wie beim vorangegangenen Schliff (Bild 5). In größeren metallischen Dendriten (weiß) wurden 7 Gew.% Sn gemessen (Bild 6b). In größeren homogenen Bereichen aus Metall und Cu_2O wurden zwischen 9 und 9,5 Gew. % Sn sowie etwa 1 Gew.% Pb und 0,3 Gew.% Cl gemessen (Bild 6c, e). Der Unterschied im Sn Gehalt zwischen Metall und Metall + Cu_2O kann auf die Erstarrung der Bronze zurückgeführt werden, denn zuerst scheidet sich reineres Metall ab, Sn reichert sich in der Schmelze an und abschließend ist Sn in den interdendritischen Bereichen angereichert.

Das vorliegende Gefüge entspricht keinem einheitlichen Korrosionsmechanismus, wofür

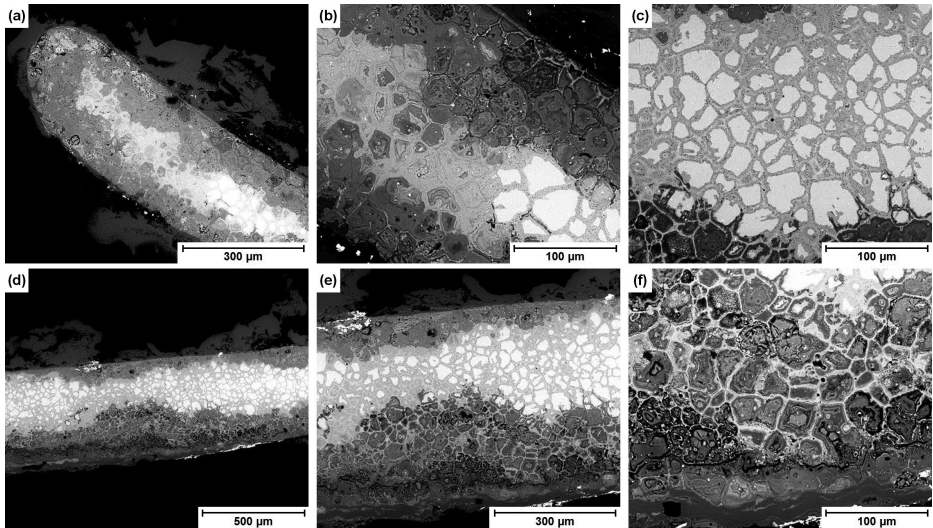


Figure 6a to 6f: Details of the cutting surface above the shank, SEM/BSE: (a, b) Border area, (c) homogeneous area of Cu_2O and metallic Cu. (d, e, f) Central area showing varying corrosive attacks.

Bild 6a bis 6f: Details der Schnittfläche oberhalb der Öse, REM-RE: (a, b) Randbereich, (c) homogener Bereich aus Cu_2O und metallischem Cu. (d, e, f) mittlerer Bereich mit unterschiedlichem korrosiven Angriff.

therefore requiring a plausible explanation (Figure 6a, d). In this case, a combination of high temperature corrosion and corrosion in an aqueous environment are assumed. First, high temperature corrosion and the formation of Cu_2O occurred during the cremation. Since Sn is not enriched during the high temperature corrosion process, the value of between 9 and 9.5 wt. % Sn measured might correspond to the Sn content of the original bronze. This also confirms the fact that the XRF results for Sn are slightly too high, since Sn accumulated during the corrosion in the aqueous environment.

Subsequently, corrosion also occurred in the aqueous environment over the millenia, during which Cu_2O and also metallic Cu were oxidized into malachite ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$). Increased Sn concentrations are again measured in the areas of the original bronze. The malachite that depos-

eine plausible Erklärung gefunden werden sollte (Bild 6a, d). Es wird angenommen, dass hier eine Kombination aus Hochtemperaturkorrosion und Korrosion im wässrigen Milieu vorliegt. Zuerst erfolgte während der Kremierung die Hochtemperaturkorrosion und die Bildung von Cu_2O . Da bei der Hochtemperaturkorrosion keine Anreicherung an Sn erfolgt, könnte der zwischen 9 und 9,5 Gew. % Sn gemessene Wert dem Sn-Gehalt der ursprünglichen Bronze entsprechen. Dies bestätigt auch, dass die RFA Resultate für Sn etwas zu hoch sind, da sich Sn bei der Korrosion im wässrigen Milieu angereichert hat.

Danach erfolgte über die Jahrtausende hinweg eine weitere Korrosion im wässrigen Milieu, indem Cu_2O und auch metallisches Cu zu Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2|\text{CO}_3]$) oxidiert wurden. In den ursprünglichen Bronzereichen werden wieder erhöhte Sn Konzentrationen gemessen. Der Malachit, der sich an der Knopfblech-

ited on the surface of the button sheet metal does not contain any Sn. Bright patches containing high concentrations of Pb can be found near the surface in the SEM. Isolated enrichments of Ag could also be observed within the button sheet metal.

No statement can be made on the origin of the copper ores and the tin, since As, Sb, as well as S were measured by XRF [15, 16]. As occurs in fahlores and could thus have entered the alloy [17, 18]. The presence of Pb indicates the possibility of old alloys being recycled, since Cu ores usually do not contain Pb.

Returning to the initial question of the manufacturing method: the microstructures are solidification structures. No signs of soldering, such as joints, can be found. As investment casting was already used at the time, it is assumed to be the manufacturing method [19, 20].

4 Conclusions

The Hallstein period bronze button was examined using μm CT, XRF, and metallography.

The original interdendritic areas of the bronze being severely oxidized to Cu_2O , parts of the button's sheet metal still contain metallic Cu. It is assumed that this happened during cremation. In these areas of the sample, SEM-EDS measurements revealed approx. 9 wt. % Sn, presumably an amount corresponding to the composition of the original bronze.

The button's surface was subjected to corrosion in an aqueous environment, resulting in the formation of malachite. Increased Sn values were measured in these corrosion products, since insoluble SnO_2 is formed, whereas the soluble Cu salts were carried out.

oberfläche abgeschieden hat, enthält kein Sn. Nahe der Oberfläche werden im REM helle Flecken beobachtet, welche hohe Konzentrationen an Pb enthalten. Vereinzelt wurden im Inneren der Knopfblechs auch Anreicherungen von Ag beobachtet.

Über die Herkunft der Kupfererze und des Zinns sind keine Aussagen möglich, da sowohl As und Sb als auch S mittels RFA gemessen wurden [15, 16]. As ist in Fahlerzen enthalten und könnte so in die Legierung gelangt sein [17, 18]. Es ist auch möglich, dass alte Legierungen recycelt wurden, worauf Pb hinweist, denn in den Cu-Erzen ist üblicherweise kein Pb enthalten.

Um noch die ursprüngliche Frage nach der Herstellungsmethode zu diskutieren, zeigen die Gefüge, dass es sich um Erstarrungsstrukturen handelt. Es sind keine Verbindungsstellen zu sehen, welche z. B. auf Lötungen hindeuten würden. Da der Feinguss bereits damals angewandt wurde, ist dieser auch als Herstellungsmethode anzunehmen [19, 20].

4 Schlussfolgerungen

Der hallsteinzeitlicher Bronzeknopf wurde mittels μm -CT, XRF und Metallographie untersucht.

In Teilen des Knopfblechs ist noch metallisches Cu erhalten, wobei die ursprünglichen interdendritischen Bereiche der Bronze stark zu Cu_2O oxidiert sind. Es wird angenommen, dass dies während der Kremierung passierte. In diesen Bereichen der Probe wurden mittels REM-EDX etwa 9 Gew.% Sn gemessen, was vermutlich der Zusammensetzung der ursprünglichen Bronze entspricht.

An der Knopfoberfläche erfolgte Korrosion im wässrigen Milieu, wodurch sich Malachit bildete. In diesen Korrosionsprodukten werden erhöhte Sn Werte gemessen, da unlösliches SnO_2 gebildet wird, aber die löslichen Cu-Salze ausgefragt werden.

It is assumed that the buttons were manufactured by investment casting (a lost form casting process).

5 Acknowledgement

I would like to thank Dr. Hannes Herdits from the Burgenland State Museums in Eisenstadt for supplying the button. I would also like to thank Mrs. Susanne Strobl (TU Vienna) for reading the manuscript, and Mr. Johannes Zbiral (TU Vienna) for the XRF spectroscopy.

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

References / Literatur

- [1] Gleirscher, P.: Hügelgräber und Herrschaftsbereiche im Ostalpenraum, *Arheoloski vestnik* (Arh. vest.) 56 (2005), pp. 99–122.
- [2] Steiner, J.: Norisch-pannonische Grabhügel im Burgenland, *Zeitschrift des Burgenländischen Volksbildungswerkes* (2007), pp. 12–15.
- [3] Barb, A. A.: Ältere Beiträge zur Erforschung der Hügelgräber im Südburgenland, *Burgenländische Heimatblätter* 22 (1960), pp. 166–187.
- [4] Meinecke, M.: Neue Überlegungen zur Konstruktionsweise eisenzeitlicher Großgrabhügel Westeuropas, *EAZ – Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift* 56 (2015), pp. 165–184. DOI:10.54799/EOVG8751
- [5] <https://archeon2021schandorf.jimdosite.com/> (2022.06.19).
- [6] Fiala, F.: Die Ergebnisse der Untersuchung prähistorischer Grabhügel auf dem Glasinac im Jahre 1894, *Wissenschaftliche Mitteilungen aus Bosnien und der Herzegowina* 4 (1896), pp. 3–32.
- [7] Wilke, G.: Archäologische Parallelen aus dem Kaukasus und den unteren Donauländern, *Zeitschrift für Ethnologie* 36 (1904), pp. 39–104.
- [8] Pertlwieser, M.: Hallstattzeitliche Grabhügel bei Mitterkirchen, pol. Bez. Perg, Oberösterreich, *Jahrbuch des Oberösterreichischen*

Bei der Herstellung des Knopfes wird von Feinguss ausgegangen (Gießen mit verlorener Form).

5 Danksagung

Mein Dank geht an Herrn Dr. Hannes Herdits vom Burgenländischen Landesmuseum in Eisenstadt für die Bereitstellung des Knopfes. Weiters möchte ich Frau Susanne Strobl (TU Wien) für das Lesen des Manuskripts und Herrn Johannes Zbiral (TU Wien) für die RFA danken.

Der Autor dankt der TU Wien Bibliothek für die finanzielle Unterstützung durch ihr Open-Access-Förderprogramm.

- Musealvereines 127a (1982), pp. 9–24.
- [9] Schumann, R.; Marschler, M.: Neue Forschungen zum hallstattzeitlichen Grabhügelfeld von Mitterkirchen (Oberösterreich) In: Nikulka, F.; Hofmann, D.; Schumann R. (eds), *Menschen – Dinge – Orte. Aktuelle Forschungen des Instituts für Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie der Universität Hamburg* (2018), pp. 133–140.
- [10] Grömer, K.; Ramsil, P. C.; Wiltschke-Schrotta, K.; Wollmann, J.: Latènezeitliche Gräber aus Schratzenberg mit „Torques“ und Textil, *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* 121A (2019), pp. 5–33.
- [11] Haubner, R., Strobl, S.: Long-time corrosion of a cast bronze droplet during 3000 years storage in soil, In: *Proceedings EUROCORR 2015, Paper-Nr. Poster 116* (2015), pp. 1–6.
- [12] Haubner, R.; Strobl, S.; Trebsche, P.: Analysis of Urnfield period bronze droplets formed during casting, *Materials Science Forum* 891 (2017), pp. 41–48. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.891.41
- [13] Haubner, R.; Strobl, S.; Thurner, M.; Herdits, H.: Ein bronzenes Griffzungenmesser aus dem Burgenland, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 166, (2021), pp. 352–357. DOI:10.1007/s00501-020-00982-3

- [14] Haubner, R.; Strobl, S.; Trebsche, P.: Metallographic analyses from the late Urnfield period copper mining settlement at Priggitz-Gasteil in Lower Austria, 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, (2019), Verlag Marie Leidorf, Bochum, pp. 323–332.
- [15] Tylecote, R. F.: *A History of Metallurgy*, The Metals Society, Mid County Press London, 1976.
- [16] Haubner, R.: Die prähistorische Kupfermetallurgie – allgemeine Betrachtungen, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 166 (2021), pp. 343–351.
DOI:10.1007/s00501-020-01056-0
- [17] Ertl, F.; Strobl, S.; Haubner, R.: An ancient bronze ingot smelted from fahlöre, *Materials Science Forum* 891 (2017), pp. 613–617.
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.891.613
- [18] Haubner, R.; Ertl, F.; Strobl, S.: Examinations of a Bronze Ingot Made of Fahlöre, *Practical Metallography* 54 (2017), pp. 107–117.
DOI:10.3139/147.110446
- [19] Ersfeld, J.: *Formen und Giessen*. in: *Restaurierung und Museumstechnik*, Bd. 2 (1990) 3. Auflage, Weimar: Museum für Ur- und Frühgeschichte Thüringens.
- [20] Lochner, M.: Tongussformen für Ringe aus urnenfelderzeitlichen Siedlungen Niederösterreichs, *Archaeologia Austriaca* 88 (2004), pp. 103–119.
DOI:10.1553/archaeologia88s103

Bibliography

DOI 10.1515/pm-2022-1021

Pract. Metallogr. 60 (2023) 5; page 276–288

© 2023 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 until 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.