



DIPLOMARBEIT

Montanarchäologische Experimente zur Kupfergewinnung sowie Charakterisierung archäologischer Funde

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao. Prof. Dr. Roland Haubner und Dr. Susanne Strobl

durch
Angelina Pronina

Wien, Mai 2025

Danksagung

Ich möchte mich bei Professor Roland Haubner und Dr. Susanne Strobl für die sehr persönliche und Betreuung und Unterstützung meiner Masterarbeit bedanken. Mein Dank geht auch an Professor Linhardt, der die in dieser Arbeit analysierten Gegenstände aus seiner Privatsammlung zur Verfügung gestellt hat.

Besonders dankbar bin ich meiner Mutter, die immer sehr stark an mich geglaubt und mir damit erlaubt hat, meinen Traum von einer Ausbildung in Wien zu verwirklichen.

Außerdem will ich mich bei meinem Freund für die Unterstützung in meinem Kampf gegen die deutsche Grammatik bedanken.

Kurzfassung

Der Mangel an antiken Schriftquellen verursacht Wissenslücken über die Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien von Kupfer und Bronze. Archäometallurgische Experimente und chemische Untersuchungsmethoden helfen dabei, historische metallurgische Prozesse zu verstehen. In dieser Masterarbeit wurden Kupfer- und Bronze-Verhüttungsversuche durchgeführt, sowie eine römische Fibel und eine Münze aus Carnuntum metallographisch untersucht.

Die Analysen wurden mit folgenden Methoden durchgeführt: Computertomographie (CT) für zerstörungsfreie schichtweise Darstellungen, Metallographie (LOM und REM-EDX) für die Gefügaufklärung, und Röntgenfluoreszenzanalyse für die Durchschnittsanalyse. Die Proben wurden dabei schichtweise aufgeschnitten. Schleifen und Polieren erfolgte stufenweise bis zu 1 µm Diamantsuspension.

Die Kupferverhüttung wurde mit Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) und Chalkopyrit (CuFeS_2) bei 1100 °C durchgeführt. Bei dem Malachitversuch wurde ein Kupferkuchen aus Cu und Cu-Cu₃P Eutektikum erzeugt. Bei der Verwendung von Chalkopyrit wurde keine Separation von Kupfer und Fe-Schlacke erreicht. Die Verhüttung von Malachit und Kassiterit (SnO_2) bei 1100 °C ergab Bronze mit einem typischen Gefüge aus dendritisch erstarrtem Cu und Cu₄₁Sn₁₁.

Der Kopf der römischen Fibel bestand aus vier unterschiedlichen Kupferlegierungen. Neben Cu wurden die Phasen Cu₄₁Sn₁₁, Pb, ZnS und CuO nachgewiesen. An der Oberfläche der Fibel wurden typische Korrosionsprodukte wie Malachit und Cuprit nachgewiesen. Besonders war das Vorliegen von Azurit in Zusammenhang mit negativem Pseudomorphismus von Textilien.

Die Zusammensetzung der römischen Münze nur aus Kupfer und Blei ist ungewöhnlich. Mechanische Verformungen zusammen mit Zwillingskristallen weisen auf Schlagen und Glühen als Teile des Herstellungsprozesses hin.

Abstract

The lack of ancient written sources creates gaps in our knowledge about the production and processing technologies of copper and bronze. Archaeometallurgical experiments and chemical investigation methods help us to understand historical metallurgical processes. In this master's thesis, copper and bronze smelting experiments were conducted, as well as a Roman brooch and a coin from Carnuntum were metallographically examined.

The analyses were performed using the following methods: computed tomography (CT) for non-destructive layer-by-layer imaging, metallography (LOM and SEM-EDX) for microstructure determination, and X-ray fluorescence analysis for average analysis. The samples were sectioned layer by layer. Grinding and polishing were performed stepwise down to a 1 μm diamond suspension.

Copper smelting was carried out with malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) and chalcopyrite (CuFeS_2) at 1100 °C. In the malachite test, a copper cake consisting of Cu and Cu-Cu₃P eutectic was produced. The use of chalcopyrite did not result in separation of copper and Fe slag. Smelting of malachite and cassiterite (SnO_2) at 1100 °C produced bronze with a typical microstructure of dendritically solidified Cu and Cu₄₁Sn₁₁.

The head of the Roman brooch was made of four different copper alloys. In addition to Cu, the phases Cu₄₁Sn₁₁, Pb, ZnS, and CuO were detected. Typical corrosion products such as malachite and cuprite were detected on the surface of the brooch. Azurite was particularly evident in connection with negative pseudomorphism in textiles.

The Roman coin's composition of only copper and lead is unusual. Mechanical deformations, along with twin crystals, indicate striking and annealing as part of the manufacturing process.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung.....	3
1.1.	Vorstellung des Themas	3
1.2.	Zielsetzung der Arbeit.....	4
2.	Literatur.....	5
2.1.	Kupfergewinnung in der Urgeschichte.....	5
2.1.1.	Kupfergewinnung	9
2.1.1.1.	Verhüttung aus oxidischen Erzen: Malachit.....	11
2.1.1.2.	Verhüttung aus sulfidischen Erzen: Chalkopyrit.....	12
2.1.1.3.	Fahlerz-Verhüttung.....	13
2.1.1.4.	Schlacke.....	14
2.2.	Bronze.....	15
2.2.1.	Bronzeherstellung	16
2.2.2.	Eigenschaften von Bronze	16
2.3.	Römische Fibeln.....	18
2.3.1.	Typologie der Römischen Fibel	18
2.3.2.	Herstellungstechnologien	21
2.3.3.	Zusammensetzung von römischen Fibeln	22
2.4.	Römische Kupfermünzen	24
2.4.1.	Identifizierung der Münze	24
2.4.2.	Herstellung von Münzen	26
2.4.3.	Zusammensetzung der Römischen Kupfermünzen in Kaiserzeit und Spätantike	27
3.	Apparaturen und Versuchsdurchführungen	29
3.1.	Metallographische Vorbereitung der Proben	29
3.1.1.	Ätzen	29
3.2.	Analytik.....	29
3.2.1.	3D-Digitalmikroskop	30
3.2.2.	Computertomographie	30
3.2.3.	Lichtmikroskop	30
3.2.4.	Rasterelektronenmikroskop	30
3.2.5.	Röntgenfluoreszenzanalyse	31
3.3.	Verhüttungsversuche	31
3.3.1.	Verwendete Ausgangsstoffe	31
3.3.2.	Ofen	31
4.	Kupfergewinnung aus Kupfererzen.....	33

4.1. Resultate: Verhüttungsversuche	33
4.1.1. Kupferverhüttung aus Malachit	33
4.1.2. Kupferverhüttung aus Chalkopyrit	33
4.1.3. Zinnbronzeverhüttung aus Malachit und Kassiterit	38
4.2. Diskussion: Kupfergewinnung aus Kupfererzen.....	40
4.2.1. Kupfer aus Malachit	40
4.2.2. Kupfer aus Chalkopyrit	40
4.2.3. Bronzeverhüttung	41
5. Untersuchung einer Römischen Fibel.....	43
5.1. Resultate: Römische Fibel	43
5.1.1. Optisches Aussehen der Fibel	43
5.1.2. Fibelkopf	45
5.1.2.1. Computertomographie des Fibelkopfes	46
5.1.2.2. Metallographie und REM-EDX Untersuchungen	46
5.1.3. Fibelfuß: Nadelhacken	57
5.2. Diskussion: Römische Fibel.....	63
5.2.1. Identifizierung der Fibel	63
5.2.2. Überlegungen zur Zusammensetzung und Metallographie der Fibel	65
5.2.2.1. Zusammensetzung der Legierung.....	66
5.2.2.2. Korrosionsprodukte	68
5.2.2.3. Textil-Pseudomorphismus	72
6. Untersuchung Römische Kupfermünze.....	74
6.1. Resultate: römische Kupfermünze	74
6.1.1. Optisches Aussehen der Münze	74
6.1.2. RFA-Zusammensetzung	75
6.1.3. Metallographie und REM-EDX Untersuchungen	76
6.2. Diskussion: Römische Kupfermünze.....	81
6.2.1. Identifizierung der römischen Kupfermünze	81
6.2.2. Überlegungen zur Zusammensetzung der Münze	83
6.2.3. Überlegungen über die Korrosionsprodukte und andere fremdartige Einschlüsse	86
7. Zusammenfassung.....	88
7.1. Verhüttungsversuche	88
7.2. Untersuchung einer römischen Fibel.....	88
7.3. Untersuchung einer römischen Münze.....	89
8. Literaturverzeichnis.....	90

1. Einleitung

In der modernen Welt ist die Metallurgie einer der wichtigsten Industriesektoren. Gleichzeitig ist auch das alltägliche Leben ohne Metallverwendung nicht vorstellbar. Dieser Tendenz existiert aber schon seit prähistorischen Zeiten. Metallobjekte begleiten die Menschgeschichte seit 10000 Jahren.

Der Anfang der Kupferverwendung hat ungefähr im 9. Jh. v. Chr. eine technologische Revolution ausgelöst. Dadurch wurde der neue Vektor bestimmt, der die Entwicklungsstrategien der modernen Industrie noch immer stark bestimmt. Der Begriff „industrieller Maßstab“ ist nicht nur auf moderne Industrie anwendbar. Die Mengen der abgebauten Erze zum Beispiel in Römischen Reich zusammen mit sehr komplizierten Handels- und Transportnetzwerken für die Sicherung der wertvollen Legierungskomponenten, die auch weit über die Grenzen der Römischen Reich greifen sind auch sicher für den Begriff passend. Viele Aspekte der Metallurgie aus der Vergangenheit sind damit auch heute noch relevant. Das Verständnis der Entstehungs- und Entwicklungsschritte der Metallurgie kann auch für die moderne Industrie wichtige Einblicke liefern.

Die Entstehung neuer wirtschaftlicher Verbindungen über große Distanzen, Änderungen in Handelsmechanismen, das Aufkommen von Währungen nach modernem Verständnis, die Entwicklung neuer Bearbeitungs- und Kunsttechniken – all diese Änderungen und Entwicklungen wurden von der Einführung der Metalle als neue Werkstoffklasse beeinflusst und gefördert. [1]

Gleichzeitig sind bronzezeitliche Schlackenhügel in den Alpen immer noch leicht durch Vegetationshinderung identifizierbar. Auch römische Schlacke- und Misthügel sind in großen Mengen vorhanden. Kompliziertere und für die damalige Zeit hocheffiziente Erz-Abbaumethoden sind immer noch in den landschaftlichen Veränderungen ganzer Regionen erkennbar. [1], [2]

Der Zugang der Menschheit zu Industrie hat sich seither nur wenig verändert, nur die Schwerpunkte und Mittel entwickelten sich weiter. Auch die Fragestellungen sind immer noch ähnlich. Das Verständnis einzelner Aspekte der antiken Metallurgie kann über wissenschaftliche Neugier hinaus wichtige Einblicke für die Zukunft liefern.

1.1. Vorstellung des Themas

Obwohl die Metallurgie seit 10000 Jahren ein wichtiger Teil der Industrieentwicklung ist, gibt es über ältere Herstellungsmethoden sehr wenige oder keine Schriftquellen. Moderne chemische Untersuchungsmethoden in Kombination mit klassischer Archäologie können ein wichtiges Mittel sein, um diese Wissenslücken zu füllen.

Im Fokus dieser Masterarbeit steht Kupfer: jenes Metall, mit dem die Metallurgie begonnen hat. Folgende Schwerpunkte werden behandelt: Montanarcheologische Experimente zur Kupfergewinnung, und die Charakterisierungen einer Römischen Fibel und einer römischen Münze.

Im ersten Teil der Arbeit wird Kupfergewinnung aus Kupfererzen diskutiert. Mehrere Reduktionsversuche mit unterschiedlichen Kupfererzen wie Malachit und Chalkopyrit wurden durchgeführt, um mögliche Kupfer- und Bronze-Herstellungsmechanismen der Urgeschichte zu analysieren.

Die beiden anderen Teile der Masterarbeit beschäftigen sich mit der Untersuchung einer römischen Fibel (vermutlich ca.150-275 n. Chr.) und einer römischen Kupfermünze (vermutlich 367-388 n. Chr.). Beide Gegenstände wurden metallographisch untersucht. Dadurch können Rückschlüsse auf die Ausgangsstoffe und grobe Aussagen über mögliche Herstellungsschritte und Lagerungsumstände gemacht werden.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

Die durchgeführten montanarcheologischen Kupfer- und Bronzegewinnungsexperimente ermöglichen ein tieferes Verständnis urgeschichtlicher Verhüttungstechnologien. Die metallographische Analyse der hergestellten Proben liefert viele Informationen zur Identifizierung und Aufklärung ähnlicher archäologischer Funde.

Die Charakterisierung zweier archäologischer Funde (römische Fibel und Kupfermünze) liefert wertvolle Einblicke in die verwendeten Ausgangsstoffe, Herstellungsbedingungen und mögliche Herstellungsschritte. Gleichzeitig konnte die Veränderung von Ausgangsmaterialien und Formen im Zeitraum von über 1000 Jahre diskutiert werden.

Damit stellt diese Masterarbeit bedeutende Informationen, die als Basis für weitere Forschung dienen können.

2. Literatur

Dieser Arbeit besteht aus drei Unterthemen: Kupfergewinnung in der Vergangenheit und experimentelle Kupfer- und Bronzeverhüttung, Untersuchung einer römischen Fibel und Untersuchung einer römischen Münze. Kapitel 2 enthält die Literaturrecherche zu diesen drei Schwerpunkten.

2.1. Kupfergewinnung in der Urgeschichte

Die Geschichte der Metallurgie beginnt mit Kupfer. Kupfer war das erste Metall, das zuerst in natürlicher Form abgebaut und später mittels Verhüttung gewonnen wurde. Dabei handelte es sich mit Sicherheit um eine technologische Revolution. [1]

Die Bearbeitung von nativem Kupfer ist seit ca. 10000 Jahren bekannt. Die erste Funde in Form von Kupfer- und Malachit-Perlen stammen aus der Türkei [3], dem Iran und dem Iraq [4]. Dabei geht es aber zu Beginn nur um Kupferbearbeitung. Kupferverhüttung entwickelte sich erst im 6.-4. Jh. v. Chr. unabhängig im Nahen Osten, am Balkan und auf der iberischen Halbinsel. Die Anwesenheit von Verhüttungsschlacken ist dabei ein sicheres Merkmal von Kupferverhüttung. [1] Die Geografie spielte im Prozess der Metallurgie-Entwicklung eine besonders wichtige Rolle. Erste Zentren waren örtlich nicht nur mit Erzvorkommen, sondern auch mit einer hohen Agrikultur- und Viehzuchtentwicklung („Neolithische Revolution“) verbunden. Dabei geht es vor allem um Süd-Anatolien (Türkei), Mesopotamien (Teile von Iran und Iraq) und Süd-Levant. [1]

Die zeitliche Entwicklung der Metallurgie ist in Abbildung 1 dargestellt.

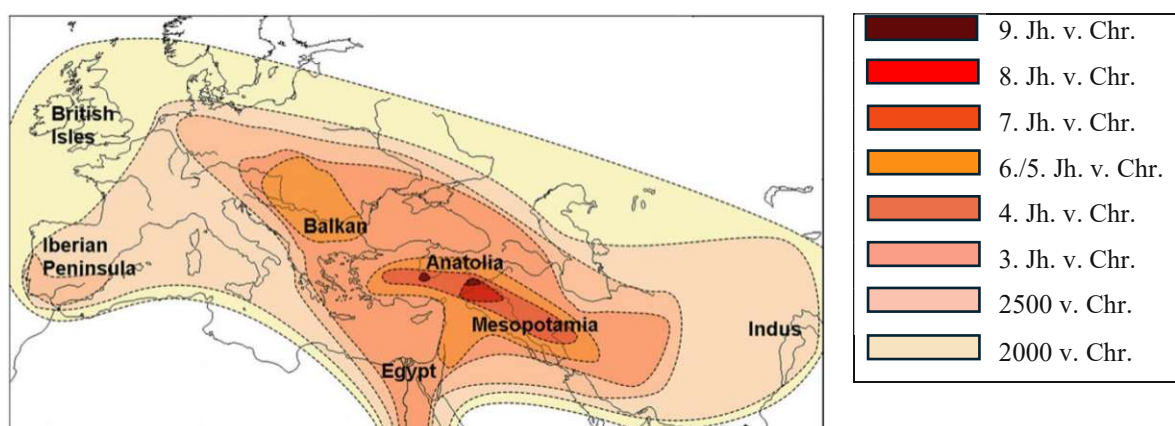


Abbildung 1: Isochronenkarte: Ursprünge und Verbreitung der Kupfermetallurgie in der Alten Welt. Basiert sich auf kalibrierten Radiokohlenstoff-Chronologie. Modifiziert nach Hauptmann und Yalçın et al. [1], [5]

Uneinigkeit herrscht unter Historikern mit Blick auf die Entstehung und Verbreitung der Kupfergewinnstechnologie. Eine Theorie besagt, dass die Kupfergewinnung an einem Ort als eine hochtechnologische Erfindung entdeckt wurde und sich dann weiter verbreitet hat [6]. Andere Historiker sind überzeugt, dass Kupferverhüttung eine logische Weiterentwicklung war, und sich in mehreren geographisch günstig positionierten Zentren gleichzeitig entwickeln konnte. Dafür spricht vor allem die schon existierende Keramiktechnologie, aus der die metallurgischen Techniken abgeleitet werden konnten [1].

Auch die Reihenfolge der einzelnen Schritte in der Entwicklung der Kupfer-Metallurgie ist nicht vollständig nachvollziehbar. Folgende Phasen sind aber zu erkennen [1]:

- **Vorphase (ca. 9.-6. Jh. v. Chr.):** Experimente mit nativem Kupfer und Malachit; Es wurden Perlen und kleine Tierfiguren aus Kupfer gefertigt; Dabei wurde teilweise ein zusätzlicher Glühschritt mit Temperaturen unter der Kupferschmelztemperatur angewandt; Viele Experimente mit dem Material;
- **Initialphase (ca. 5. Jh. v. Chr.):** Entwicklung des Erzabbaus; Entwicklung der Kupferverhüttung aus dem Erz; Entwicklung der Gießverfahren; Die Produktion wurde nur in kleinem Maßstab durchgeführt und ist meistens lokal durch die Verfügbarkeit von Erz begrenzt;
- **Innovationsphase und Konsolidierungsphase (ca. 4. Jh. v. Chr.):** Aufbauend auf Keramikherstellungstechniken wurden auch komplizierte Herstellungs- und Bearbeitungstechniken entwickelt; Zusammen mit alltäglichen Nutzgegenständen wurden auch Schmuck und Kunstobjekte hergestellt; Handels-Netzwerke wurden vergrößert und es ermöglichten neue Herstellungszentren, die weiter von Erzvorkommen entfernt waren; Das Wissen über die Kupferherstellung und -Bearbeitung konnte sich durch den Handel weiter verbreiten; Arsen-Kupfer ist als erste Legierung zu finden, dürfte jedoch unbeabsichtigt entstanden sein;
- **Industrielle Phase (ca. ab 3. Jh. v. Chr.):** Neue Erzabbaumechanismen entstanden; Kupferextraktion aus sulfidischen Erzen wurde entwickelt; In der Mitte des 3. Jh. v. Chr. wurden neue Ofenarten entwickelt und Bronze (Kupfer: Zinn ca. 10:1) als erste Legierung entdeckt. Die Kupferverarbeitung spielte eine große wirtschaftliche Rolle; vor allem später, durch Wachstum und Erfindungen im Römischen Reich;

Die Geografie der Erzverteilung ist einer der wichtigsten Faktoren für die Geschwindigkeit der Metallurgie-Entwicklungen einzelner Regionen. So haben die Bewohner der Gebiete mit Zugang zu nativem Kupfer viel früher mit Metallbearbeitungsexperimenten begonnen und damit auch erste Metallurgie-Technologien entdeckt. Andere Regionen konnten die Metalle nur über

Handelsnetzwerke erreichen. Gleichzeitig weist die Anwesenheit von entwickelten Handelsrouten auf einen eher industriellen Maßstab der Technologie hin. So hat zum Beispiel der „Tethyan Eurasian Metallogenic Belt“ (TEMB) eine führende Rolle in der schnelleren metallurgischen Entwicklung benachbarter Regionen gespielt. [1]

Die frühesten Funde, welche die Kupferverhüttung in Europa nachweisen, kommen vom Balkan (Serbien) und stammen aus 5000-4650 v. Chr. [7]. Dieses Zentrum (wie es auch in Abbildung 1 zu erkennen ist) und das etwas später entstandene Zentrum auf der iberischen Halbinsel (ca. 3000 v. Chr.) haben sich unabhängig voneinander entwickelt.[1]

Andere Teile Europas kamen eher durch Diffusion zur Technologie der Kupferverwendung. Beispielsweise hat die Alpenregion ebenfalls früh mit der Kupfergewinnung begonnen. Vor allem in Österreich (Brixlegg [8] und später Mitterberg [9]) und Norditalien startete die Kupfergewinnung schon im frühen 5. Jh. v. Chr. Wahrscheinlich genau aus dieser Region erreichte die Kupferverwendung über komplizierte Handelsnetze im 4. Jh. v. Chr. Skandinavien. [10]

Damit spielte der Kupferabbau in den österreichischen Alpen eine wichtige Rolle. In Abbildung 2 ist die Verbreitung von Kupferherstellung und Abbau in Österreich dargestellt [11]. Dabei waren Brixlegg ab dem 5. Jh. v. Chr. und Mitterberg ab dem 2. Jh. v. Chr. als Abbauorte bekannt. Der dominierende Erztyp in Brixlegg war Tetraedrit ($\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{Zn}_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), das zu den Fahlerzen gehört. Der dominierende Erztyp in Mitterberg war Chalkopyrit (CuFeS_2 – sulfidische Erze). So wurde die Kupferverhüttungstechnologie aus Chalkopyrit in der Alpenregion stark entwickelt. [1] Vor allem im 2. Jh. v. Chr. wurde Mitterberg mit Chalkopyritischen Kupfererzen eine der größten Abbau- und Produktionszentren Europas [9]. Mitterberg fungierte zwischen dem 19. und 9. Jh. v. Chr. als Abbau- und Herstellungsort. Mit enormen Abbau- und Produktionsvolumen lieferte Mitterberg schwarzes Kupfer nach Zentraleuropa und weiter bis nach Skandinavien. [12] Erzabbau ist ein langer und technologisch komplizierter Prozess, der mit der Suche nach Erzvorkommen anfängt. Erzlagerstätten konnten auf Grund von charakteristischen Wasser/Erd-Verfärbungen gefunden werden. Da hohe Metallkonzentrationen schädlich für Pflanzen sind, sind solche Bereiche meistens auch vegetationsfrei. Allerdings gibt es einen besonderen Pflanzen-Typ–Metallophyten (auch Erzanzeiger) – die hohe Metallionenkonzentrationen in der Erde tolerieren können. Das Taubenkropf-Leimkraut (*Silene vulgaris*) ist beispielsweise ein typisches Kupfermerkmal. [1], [2]

Die Erzabbautechnologie war zu Beginn wahrscheinlich in alle Regionen ähnlich. Der Abbau folgte den Erzanlagerungen. Dabei wurden zuerst die nah an der Oberfläche liegenden Erzen verbraucht, was mit der Zeit zur Erschöpfung dieser Vorkommen führte. Durch die

Weiterentwicklung der Abbautechnologie wurden tiefere und kompliziertere Schachtformen möglich. Gleichzeitig wurden hochkonzentrierte Kupfererze mit der Zeit verbraucht und unterschiedliche Verhüttungsmethoden zur Verwendung niedrigkonzentrierter Erztypen entstanden. Parallel stieg der Kupferverbrauch. Somit wurde der Abbau immer größerer Erzmengen notwendig. Agricola schrieb schon in 16. Jahrhundert, dass es keinen Tagebau mehr gibt, der nicht schon früher entwickelt wurde und dass es keine Erzlagerungen mehr an der Oberfläche in Europa und dem Nahen Osten gibt.[1], [13]

Nach dem das Erz abgebaut wurde, kommt der Schritt der Erzanreicherung. Dabei ist es notwendig, Kupfererzkonzentrate mit möglichst wenig Gangart zu bekommen. Folgende Schritte können dabei separiert werden:

Trockenaufbereitung:

1. Händisches sortieren: dieser Schritt konnte sogar noch im Schacht durchgeführt werden;
2. Grobes Zerkleinern: das Erz wurde mit einem Steinhammer bis zu einem Durchmesser von ein paar Zentimetern zerkleinert (vor allem in Prähistorische Zeiten). Später wurden auch Zerkleinerungsmühlen verwendet;
3. Sieben: dabei wurden erzreichere von erzärmeren Phasen separiert; Konnte in nassem oder trockenem Zustand durchgeführt werden;
4. Mahlen zu pulverförmigem Endprodukt: ebenfalls mittels Zerkleinerungsmühlen.

Nassaufbereitung:

5. Waschen des pulverförmigen Mahlguts zur Trennung der Bestandteile von Gangart und Wirtsgestein: Die Trennung von (vorzerkleinerten) Erzen erfolgte durch Dichteunterschiede im Wasser; historisch wurden unterschiedliche Systeme in der Metallurgie eingesetzt. Zu den primitivsten gehört beispielsweise das Goldwaschen;
6. Schleusenkästen und Arten von Jigging-Installationen: Ein besonders beeindruckendes Beispiel dafür wurde von Stöllner et al. [14] am Troiboden (Österreich) ausgegraben. Es handelt sich um eine Serie von 15 Holztruhen, die aus der Bronzezeit des 15./14. Jh. v. Chr. stammen. In diesen Holzkisten (oder Setzanlagen) wurden mehrere Wasch- und Konzentrationsprozesse von fein zerkleinerten Erzen durchgeführt. Das Ganze wurde unter leichtem Rühren durchgeführt. [1], [14]

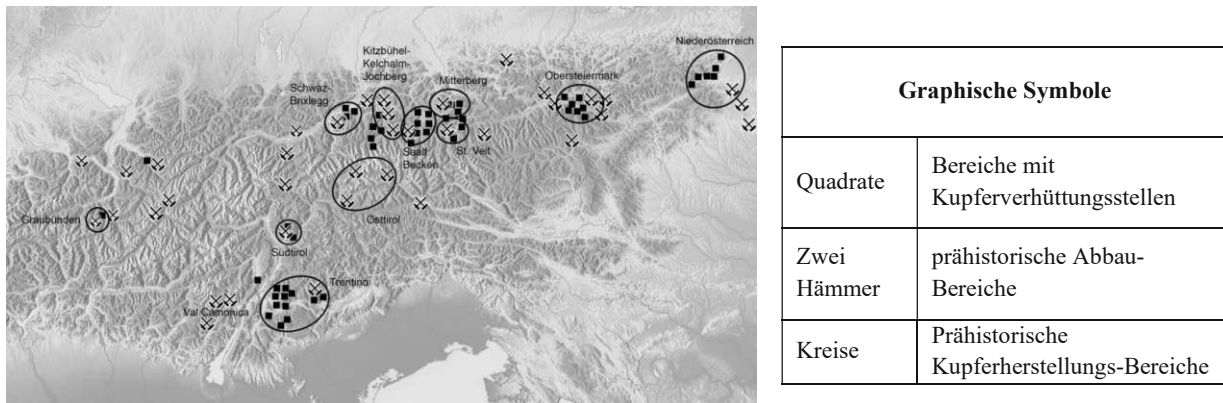


Abbildung 2: Prähistorischer Kupferabbau in den Ostalpen. Modifiziert nach Stöllner et al. [11]

2.1.1. Kupfergewinnung

Die genaue technologische Durchführung der Kupfergewinnung aus der Vergangenheit ist schwer zu replizieren. Dabei sind die Abwesenheit oder Unvollständigkeit der Schriftquellen zusammen mit kaum vollständig erhaltenen Ofenanlagen (vor allem aus Perioden vor dem Mittelalter) die schwerwiegendsten Faktoren. Die größte Informationsquelle ist damit die Analyse der Schlacke. Daraus können Schlussfolgerungen über Temperatur, Atmosphäre und teilweise über die Ofenkonstruktion gemacht werden. [1]

Folgende Wissenschaftler haben sich mit experimenteller Rekonstruktion der Kupferverhüttung in der Bronzezeit beschäftigt: Hanning et al. [15], Timberlake [16], Meeks et al. [17].

Folgende Kriterien sind für die Kupferverhüttung technologisch notwendig [1]:

- *Temperatur*: 1100-1300°C. Dabei soll die Kupferschmelztemperatur (1084°C) erreicht und leicht überschritten werden. Temperaturen über 1200°C wurden durch Muskelkraft und Kohle als Brennstoff nur teilweise erreicht. Damit konnte der Charge nur teilweise schmelzen, was zu einer inhomogenen inneren Struktur führt. Dies kann zum Beispiel auch an der Schlacke erkannt werden.
- *Reduktionsbedingungen*: Sind notwendig, um Metall aus dem Oxid zu reduzieren. Sie können mittels Kohle-Zugabe erreicht werden.
- *Genug Zeit im Ofen*: damit das Erz möglichst vollständig schmilzt. In prähistorischen Zeiten dauerte der Verhüttungsprozess kürzer als in modernen industriellen Verfahren: die Dauer liegt zwischen ein paar Stunden und 1-1,5 Tagen. Dies führt ebenfalls zu Inhomogenitäten des Produktes.

Die Verhüttungstechnologie hat sich wahrscheinlich aus der Hitzebearbeitung des natürlichen Kupfers mit dem Zweck der Formgebung entwickelt. Da die Temperaturen niedriger als die Schmelztemperatur waren, kann dabei noch nicht von Metallverhüttung geredet werden.

Die Frage, ob es natives Kupfer nach der thermischen Bearbeitung ist, oder Kupfer, das mittels Verhüttungsprozess hergestellt wurde, lässt sich vor allem metallographisch am leichtesten beantworten. Zum Beispiel wurden in der Untersuchung von Yalcin [18] Zwillingskristalle zusammen mit nicht geschmolzenen Silbereinschlüssen als Zeugnis für die Erreichung der Kupfer Rekristallisationstemperatur (ab 750°C), aber nicht der Silberschmelztemperatur (962°C) interpretiert. Damit wurde die Verwendung von natürlichem Kupfer in diesem Fall begründet. Ein weiteres Merkmal, das vor allem auf die Anwesenheit von Verhüttungsprozessen hindeutet, ist laut Ramdohr [19] die Anwesenheit von Kupferoxideinschlüssen im Inneren des Kupfers.

Weiters wurde zunächst das Verfahren der Kupferverhüttung aus oxidischen Erzen entdeckt, und danach aus Fahlerz und sulfidischen Erzen. Dabei können keine zeitlich klar abgegrenzten Etappen unterschieden werden. So wurde Kupfer zum Beispiel auch aus der Mischung von oxidischen und sulfidischen Erzen verhüttet. [20].

Bezüglich der Ofenkonstruktion gibt es viele Debatten. Von den meisten Öfen ist nur die Basis erhalten geblieben. Damit wurde sogar das genaue Aussehen eines Ofens häufig in Frage gestellt. Die Abwesenheit von Schriftquellen ist auch einer der Gründe, aus dem sich genauere Verhüttungsdurchführungen eher experimentell erforschen lassen. Die ersten Öfen waren wahrscheinlich Grubenöfen und wurden mit keramischen (200-500 cm³) Schmelzriegeln verwendet. Das Erz wurde mit glühender Kohle bedeckt und das Feuer wurde mittels Blaströhre unterstützt. [1]

Wie bereits erwähnt, waren die Alpen schon seit dem 5. Jh. v. Chr. ein wichtiger Kupferhersteller mit großem Tagebau-Netzwerk und riesigen Abbauvolumen. Vor allem sulfidisches Erz wie Chalkopyrit (z.B. in Mitterberg) und Fahlerz (z.B. Brixlegg) wurden abgebaut. Dabei kann man auch einer weiteren Entwicklung der Verhüttungstechnologie folgen: der Entstehung eines Röstbettes. Diese Entwicklung war notwendig, um die Sulfide in Schwefeldioxid-Form aus dem Erz zu entfernen.

Ein typischer Verhüttungsort in den Alpen hat Röstanlage, Schmelzofen und Schlackenhügel [21]. In Kitzbühel/Jochberg wurden vier Strukturen mit etwa einem Meter Breite gefunden, die als Röstbetten identifiziert wurden. [22]. In Aqua Fredda (italienische Alpen) wurde eine Batterie aus 6 und aus 3 Chalkopyrit-Verhüttungsöfen (ca. 14. – 9. Jh. v. Chr.) gefunden. Der Ofenboden war rechteckig (45 cm × 60 cm) mit einer Ofenhöhe von etwa 50-70 cm [23]. Schlackenkuchen und Plattenschlacken sind typische Schlackentypen für solche Öfen. Ein anderes Beispiel für einen

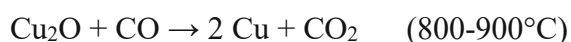
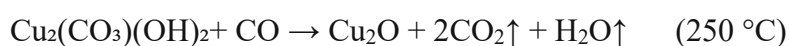
Ofen aus der Bronzezeit in den Alpen ist bei Töchterle et. al. [24] zu finden. Dabei wurden Verhüttungsöfen für Fahlerz in Nordtirol ausgegraben. Verhüttungsöfen hatten dort ebenfalls einen rechteckigen Bau, der innere Durchmesser betrug zirka 30-40 cm, mit einer Ofenhöhe von cirka 80 cm. Immer noch unklar ist, ob die Öfen eine geschlossene Front hatten. Später wurden auch Öfen mit natürlichem Windeinsatz entwickelt. Diese Technologie trat zuerst vor allem in Jordanien auf [25]. Wie bei Kupferherstellungstechnologien haben mehrere Ofentypen gleichzeitig existiert und wurden in verschiedenen Orten zu unterschiedlichen Zeitpunkten eingeführt.

Nach dem der Verhüttungsprozess fertig war, konnte das erste Produkt der Erzverhüttung – Rohlinge – entnommen werden. Die Rohlinge wurden vom Herstellungsort über Handelsnetzwerke weiter transportiert. Die Rohling-Analyse kann viele Informationen über die Herstellung liefern. Einer der bedeutendsten Rohling-Funde waren fast 10 Tonnen an Kupferoxid-Rohlingen aus dem Schiffswrack in Uluburun (ca. 1330 v. Chr., Anatolien) [26]. Dabei ist die Kupferreinheit nicht höher als 95-97 Gew. %.

2.1.1.1. Verhüttung aus oxidischen Erzen: Malachit

Die Verhüttung oxidischer Erze ist ein relativ einfaches Einschnittverfahren. Dabei geht es vor allem um Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) und Atacamit ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). Diese sekundären Kupfererzanlagerungen sind für Länder wie Jordanien und Israel typisch. Die Entwicklung dieser Methode stammt aus dem Chalkolithikum.[1]

Die Kupferverhüttung basiert dabei auf folgenden Reaktionen (am Beispiel des Malachits):



In ersten Schritt wurde der Malachit dehydriert (bei 250°C) und im Zweiten geschieht die Kupferreduktion bei ca. $800-900^\circ\text{C}$, also unter dem Schmelzpunkt von Kupfer. Dabei wurde ein schaumartiger Kupferkuchen geformt. Die erste Kupferverhüttung aus oxidischen Erzen wurde entweder direkt im offenen Feuer in einem kleinen Kohlebett oder in kleinen keramischen Schmelztiegeln (gefüllt mit Glühkohle) durchgeführt. Während des Prozesses kann das Problem der Reaktionsinhibition auftauchen. Dabei tritt eine unerwünschte Oxidation zu Cuprit auf, was mit einer zu hohen Aktivität der Blaströhre und damit mit O_2 -Überschuss verbunden ist. [1]

In Publikationen von Hanning et al. [15], Timberlake [16] und Meeks et al. [17] sind Replikationsversuche für Verhüttungsprozesse oxidischer Erze anhand archäologischer Funde zu beobachten. Eine Übersicht ist bei Lehmann [25] zu finden.

2.1.1.2. Verhüttung aus sulfidischen Erzen: Chalkopyrit

Der bekannteste Vertreter von sulfidischen Erzen ist Chalkopyrit. Die Alpenregion war im 2.-1. Jh. v. Chr. dank der Kupferverhüttung aus Chalkopyrit zu einem Kupferlieferanten sogar bis nach Skandinavien geworden. So wurde in Österreich (Goldenberg [27]), Italien (Cierny [23]) und der Schweiz (Reitmaier-Naef [28]) die Verbreitung gleicher Verhüttungsverfahren vor allem in der späten Bronzezeit nachgewiesen. Die Schlussfolgerung auf die Existenz eines engen Kommunikations- und Handelsnetzwerks in der Region wurde vor allem auf Grund ähnlicher Schlackenhügel zusammen mit Röstbetteinlagen und Verhüttungsöfen gemacht. [1]

Die Kupferverhüttung aus sulfidischen Erzen ist relativ kompliziert zu replizieren. Es gibt viele unterschiedliche Meinungen über den Ablauf. Die Kupferverhüttung kann entweder durch Totröstung oder Teilröstung durchgeführt werden, mit oder ohne Kupfersteinbildung (Mischung aus Cu- und Fe-Sulfiden).

„Das Erz wird im offenen Feuer bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 600–900°C) geröstet, ohne dabei aufgeschmolzen zu werden. Dabei werden Schwefelverbindungen von Kupfer und Eisen in Oxide umgewandelt und Schwefeldioxid entweicht als Gas. Dieser Prozess ist auch optisch und durch Geruch erkennbar, weil die Oberfläche des Erzes sich von Goldfarben zu Rot verfärbt und der Rauch einen markanten ätzenden, „schwefeligen“ Geruch hat. Wenn der Schwefel vollständig entfernt und alle Bestandteile des Erzes völlig oxidiert sind, also „Totröstung“ erreicht ist, dann können die nun erzeugten Oxide später in einer reduzierenden Atmosphäre (z.B. in einem Holzkohlefeuer mit niedriger Luftzufuhr) zu Metall umgewandelt werden. Werden Siliziumverbindungen wie Quarz-reiches Gangmaterial zugegeben, bildet das Eisen bzw. die Eisenoxysilicate (z.B. Fayalite Fe_2SiO_4) und wird zu einem der Hauptbestandteile der Schlacke.“[21]

Dabei sind folgende Reaktionen grundlegend [1], [21], [29]:

- *Totröstung (600-900°C):*

$$2\text{CuFeS}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{SO}_2\uparrow$$
- *Teilröstung (400-900°C):*

$$2\text{CuFeS}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + \text{FeO} + 2\text{SO}_2\uparrow$$
- *Reduktion für Totröstung (800-900°C):*

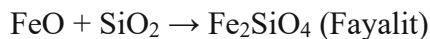
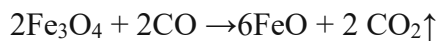
$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2\uparrow$$

$$3\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{FeO} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4$$
- *Röstreduktionsreaktion*

$$2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\uparrow$$

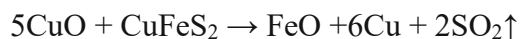
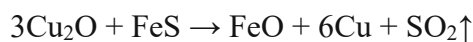
$$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2\uparrow$$

- *Schlackenbildung:*



Oft wurde aber anstatt von Totröstung nur Teiltröstung durchgeführt. Kupfer hat eine höhere Affinität zu Schwefel als Eisen. Damit ist es einfacher FeS in FeO zu reduzieren als Cu₂S in Cu₂O. Wenn die Temperatur erhöht wurde (Ofenbehandlung), kann FeO mit Zugabe von SiO₂ verschlackt werden und Cu-Sulfide in Kupferstein angereicht werden. „Dieser Kupferstein kann zerkleinert und abermals geröstet werden, um Schwefel zu entfernen und eine Mischung aus Cu₂O, Cu₂S und vielleicht FeO zu erhalten. Im nächsten Schritt erfolgt wiederum Schmelzen im Schachtofen mit Schlackenbildung und Schwarzkupfer als Endprodukt. Dabei reagiert Cu₂O mit Cu₂S durch die sogenannte „Röstreduktionsreaktion“ zu metallischem Cu und SO₂. Überschüssiges Cu₂O kann durch den vorhandenen Kohlenstoff der Holzkohle reduziert werden.“ [29] Der Vorteil dieser Methode sind niedrigere Temperaturen und damit ein niedrigerer Brennstoffverbrauch im Vergleich zu Totröstung. [1]

Da der Übergang von der Verhüttung oxidischer Erze zur Verhüttung sulfidischer Erze keine klaren Grenzen hatte, gab es auch die gemeinsame Verhüttung von oxidischen und sulfidischen Erzen.[20] Folgende Reaktionen sind dabei laut Rostoker et al. [20] bei der Kupferverhüttung aus einer Mischung von oxidischen und sulfidischen Erzen zu erwarten:



2.1.1.3. Fahlerz-Verhüttung

Zu Fahlerz gehören Kupferminerale, die vor allem hohe Konzentrationen an As und Sb beinhalten, wie zum Beispiel Tennantit (Cu₁₂As₄S₁₃) und Tetrahydrit (Cu₁₂Sb₄S₁₃). Diese Art der Kupfererze wurde beispielsweise in Brixlegg [30] in Österreich während des Neolithikums abgebaut.[31]

Mehrere experimentelle Untersuchungen (z.B. von Haubner und Strobl [32] und Bourgarit et al. [33]) haben nachgewiesen, dass Fahlerz eine niedrigere Sensibilität gegen stärkere Oxidationsbedingungen hat. Deswegen war der Prozess technologisch nicht sehr kompliziert und konnte sogar in Vertiefungen in der Erde durchgeführt werden.

2.1.1.4. Schlacke

Wie bereits erwähnt, ist die Untersuchung der Technologie des Verhüttungsprozesses aufgrund der Abwesenheit von Schriftquellen und sehr wenigen vollständig erhaltenen Ofenbauten relativ kompliziert. Die Analyse der Schlacke ist damit eine der wichtigsten Quellen, um die Prozesse zu verstehen.

Schlacken Hügel aus neolithischen Zeiten sind durch die gehinderte Vegetation immer noch leicht erkennbar. Metallurgische Prozesse können durch Schlackenanalyse viel leichter untersucht werden als durch Ausgrabungen und Betrachtungen von Tagebau. [1]

So konnten vor allem mittels Schlackenanalyse große Kupferproduktionsbereiche in den Alpen aus der frühen Bronzezeit entdeckt werden, und auch ein soziales Netzwerk zwischen unterschiedlichen Siedlungen der Region konnte bestätigt werden. [1], [14]

Unter anderem folgende Wissenschaftler haben sich mit der Schlackenanalyse aus der Alpenregion beschäftigt: Haubner und Strobl [34], Stöllner et al. [14].

Die verschiedenen in der Geschichte verwendeten Metallherstellungsmethoden führten zu sehr vielen unterschiedlichen Schlackentypen.

Die Wichtigsten für die Kupferherstellung sind folgende: [1]

- *Älteste Schlacken*: Gehören zu Kupferherstellung aus oxidischen Kupfererzen (hauptsächlich Malachite);
- *Tiegelschlacken*: werden teilweise aufgrund der Reaktion zwischen Tiegel und Inhalt geformt;
- *Abstichschlacke*: wurde jedes Mal nach dem Abgießen des Metalls aus dem Ofen entfernt;
- *Schlackenkuchen*: entstehen nach der Kupferverhüttung aus sulfidischen Erzen;
- *Gekrätz*: wurde bei der Ofenreinigung herausgekratzt, beinhaltet damit die Mischung aus Produkten und Schlacke;
- *Plattenschlacke*: ist sehr typisch für die Alpenregion, in Plattenform mit 2-3 mm Dicke
- *Ofenschlacke (Ofensau)*: wird ganz am Boden des Ofens geformt und liefert damit wichtige Informationen über den Ofentyp.

2.2. Bronze

Die Härte von reinem Kupfer kann für mechanische Einsätze limitierend sein. Die Anwesenheit von Legierungselementen wie beispielsweise Zinn verbessert die mechanischen Eigenschaften des Metalls. Gleichzeitig können die Legierungselemente zum Beispiel durch Eutektikumbildung die Möglichkeit geben, den Schmelztemperatur zu senken. Temperatur war in der Vergangenheit meist der Hauptlimitierungsfaktor für die Entwicklung einzelner Technologien. Gleichzeitig ist die Temperatur auch mit Brennstoffverbrauch verbunden und beeinflusst damit ebenso den wirtschaftlichen Faktor.

Die Entwicklung erster Legierungen ist wahrscheinlich unbeabsichtigt durch die Verwendung kombinierter Erze geschehen. Schnell bemerkte man, dass unterschiedliche Uhrsprungerze verschiedene Eigenschaften liefern. Handwerker konnten mit Hilfe von primitiven Überprüfungsmethoden den groben Legierungstyp und damit den Anwendungsbereich bestimmen [35], [36].

Zinnbronze gehört den ersten Legierungen. Dabei wurden laut Hammer and Voß [35] folgende Typen der Zinnbronze unterschieden:

- *Zinn-Bronze*: 5 – 14 Gew.% Sn; gute Gießbarkeit; schlechtere Schmiedbarkeit als die von reinem Kupfer; nur Schmieden in Kaltzustand möglich, mit Glühschritt dazwischen;
- *Hochlegierte Zinn-Bronze*: > 14 Gew.% Sn; Gießlegierung; wurde vor allem für Glocken und Spiegel verwendet; hohe Härte; nach dem Polieren stark glänzend;
- *Gießbronze*: Pb > 5 Gew.%; Durch den erhöhten Bleigehalt gute Gießbarkeit;
- *Gemischte Bronzen*: Sn, Pb, Zn jeder > 3 Gew.%; unterschiedliche Eigenschaften je nach Zusammensetzung; kann auch auf Grund von Recycling auftreten;

Der Grenzwert für absichtliche Legierungszusätze ist laut Tylecote [37] ca. 3 Gew.%.

Es wird vermutet, dass die erste Bronze zufällig bei der Verhüttung von Stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) entstanden ist. So kann die Kombination von Cu-Sn Primärsulfiden als Basis für die Herstellung niedriglegierter Bronze dienen. Auch die Sekundärminerale von Stannit wie zum Beispiel Mushistonit (Cu,Zn,FeSn(OH)_6) kommen zusammen mit sekundären Kupfermineralien wie zum Beispiel Malachit und Azurit vor, und könnten damit auch Ursprung der Bronzeentdeckung sein.[1], [38]

Zinn kommt viel seltener als Kupfer vor. Damit hat die Entwicklung von Bronze komplizierte Handelsnetzwerke benötigt, die großen Einfluss auf das politische und wirtschaftliche Leben hatten. So war der Zugang zu Zinn-Abbauorten für die Bronzeherstellung einer der Gründe für die Eroberung Großbritanniens durch Caesar [37], [39], [40].

Die große Popularität und Verbreitung der Zinnbronze ist nicht nur mit mechanischen Eigenschaften, sondern auch mit dem schönen optischen Aussehen verbunden. Deswegen wurde Zinnbronze auch häufig für Schmuck verwendet. [1]

Als die Bronzeherstellung industrielle Maßstab erreichte, fungierte vor allem Kassiterit (SnO_2) als Zinnquelle. Dadurch wurde vor allem Cornwall zu einem der wichtigsten Sn-Lieferanten in Europa. Der Sn-Abbau begann dort vermutlich schon in der frühen Bronzezeit. In Cornwall wurden Erze mit 5-0,2 Gew.% Zinn abgebaut [41].

Zinn wurde wahrscheinlich auch im Erzgebirge (Tschechien), in der Bretagne (Frankreich), und auf der iberische Halbinsel (Spanien, Portugalien) abgebaut. So wird die iberische Halbinsel auch bei Pliny dem Älteren [42] als Sn-Quelle erwähnt. In der Urgeschichte spielte auch der Abbau an kleinen Erzlagerstätten eine Rolle. Diese sind wegen ihres späteren Bedeutungsverlustes und dem damit verbundenen Ende der Nutzung heute sogar leichter identifizierbar. [1]

2.2.1. Bronzeherstellung

Genaue Bronzeherstellungsketten sind ohne Schriftquellen schwer zu replizieren. Folgende Herstellungsvarianten sind möglich [1]:

- *Aus Stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$):* Die frühesten Zinnbronzen wurden aus Stannit und seinen Sekundärmineralien wie zum Beispiel Muschistonit hergestellt.
- *Malachit-Verhüttung ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) mit Kassiterit (SnO_2):* für diesen Prozess sind hochkonzentrierte Erze notwendig. Urgeschichtliche Schlacken dieses Typs sind aber sehr selten zu finden.
- *Zugabe von Kassiterit zu flüssigem Kupfer:* Ist eine Zementierungsreaktion.
- *Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn:* Diese Methode kann man für genau definierte Zusammensetzungen verwenden. Durch den Eutektikumspunkt im Phasendiagramm kann die Schmelztemperatur schon bei 10 Gew.% Zinn auf 950°C gesenkt werden. Diese Methode wurde wahrscheinlich am häufigsten verwendet, vor allem, nachdem die Bronzeherstellung industriellen Charakter erreicht hatte.

2.2.2. Eigenschaften von Bronze

Die Popularität von Bronze liegt an folgenden physikalischen Eigenschaften [1]: Härte in Kombination mit Zähigkeit und Verbesserung der Gießbarkeits. Bei ca. 10 Gew.% Zinn: Typisch ist die Bildung von α_{Cu} zusammen mit $\delta_{\text{Cu-Sn}}$ ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) Phasen. Je nach Abkühlungsrate kann die Zähigkeit und Härte der resultierenden Legierung reguliert werden.

So kann beim Abschrecken mehr Zinn in α_{Cu} gelöst bleiben. Dabei wird die Bildung der brüchigen $\delta_{\text{Cu-Sn}}$ unterdrückt und die Legierung besitzt eine höhere Zähigkeit ist damit leichter schmiedbar. Gleichzeitig unterstützen mehrere Glühsschritte während der Bearbeitung die Bildung von $\delta_{\text{Cu-Sn}}$ Phase und die Legierung erhält eine höhere Härte, wird dabei aber auch brüchiger. Dieser Herstellungsprozess wurde in der Vergangenheit am häufigsten eingesetzt [43].

Die Senkung der Schmelztemperatur gegenüber reinem Kupfer ist vorteilhaft für die Gießtechnologie.

2.3. Römische Fibeln

Fibeln waren ein wichtiger Bestandteil der römischen Tracht. Sie verbinden in sich praktische Funktion und Ästhetik. Carnuntum war schon immer ein wichtiges Zentrum der Schmiedekunst. Diese Stadt vereinte in sich römische, keltische und germanische Fibelkunsttraditionen. Daraus wurde eine einzigartige Stilistik entwickelt. „In der hier zu behandelnden Periode, welche die 3 - 4 ersten Jahrhunderte n. Chr. umfasst, zeigt sich auf diesem Gebiete eine im Großen und Ganzen einheitliche Kultur, die zwar von römischem Einfluss und Import stark gefärbt ist, aber doch gegen die echt provinzialrömische Kultur in den wichtigsten Beziehungen scharf absticht.“ [44].

2.3.1. Typologie der Römischen Fibel

Das römische Reich beinhaltete in seiner etwa 1000-jährigen Existenz viele unterschiedliche Volksgruppen. Da Gewandfibeln zum täglichen Leben gehörten, wurden über die Zeit viele unterschiedliche Arten entwickelt. Da in dieser Arbeit eine römische Fibel aus Carnuntum untersucht wurde, liegt das Interesse vor allem auf der Fibeltypologie in römischen Donau-Provinzen wie Norikum und Panonien (jetzt Österreich) in der Kaiserzeit. Folgende Historiker haben mit der Typologie und Verbreitung von Fibeln beschäftigt: Almgren [44], Jobst [45], Behrens [46], Patek [47], Tischler [48].

Die Klassifizierung der für diese Arbeit relevanten Fibelarten basiert auf der Almgren-Klassifizierung [44]. Almgren hat in seiner Arbeit „Studien über Nordeuropäische Fibelformen der ersten nachchristlichen Jahrhunderte mit Berücksichtigung der provinzialrömischen und südrussischen Formen“ vor allem Bogenfibeln und deren Entwicklung, als die älteste und verbreitetste Form untersucht. Andere Forscher haben das von Almgren entwickelte System eher erweitert und ergänzt. Die Bogenfibeln aus der Kaiserzeit gehören zu den späteren Entwicklungen des Typs: Mittel-la Tene-Fibeln (Abbildung 3) [46]. Damit sind die bei Almgren beschriebenen Fibelgruppen Variationen der Mittel-la Tene-Fibeln [44]. In Tabelle 1 ist die Zusammenfassung der Almgren-Klassifizierung für Bogenfibeln zu sehen.

Gruppe IV ist für die Gebiete des heutigen Österreichs in der frühen Kaiserzeit am wichtigsten. Typische Merkmale sind dabei der gefüllte Nadelhaken und die starke Profilierung. Eine detailliertere Beschreibung solcher Fibeln (vor allem aus Silber) ist bei Jobst [45] zu finden. Jobst unterscheidet dabei zwischen Nornisch-Panonischen Flügelfibeln, Kniefibeln, Scharnierarmfibeln, und Fibeln mit Zwibelknöpfen (Tabelle 2). All diese Fibelarten sind Spezialformen der Almgren-Klassifizierung [44].

Besondere Aufmerksamkeit sollte den Nornisch-Panonischen Flügelfibeln gewidmet werden. Flügelfibeln waren besonders für diese Region typisch und sind eher selten in andere Provinzen des Römischen Reichs vorgekommen [45]. Dieser Typ war vor allem im 1.-2. Jh. v. Chr. populär und später weniger in Mode [49], und darf als eine Art datierendes „Leitfossil“ unter den Kleinfunden betrachtet werden“ [45]. Für diesen Typ charakteristisch sind zwei flügelartig abstehende Gebilde zu beiden Seiten des profilierten Bügelknopfes [45].

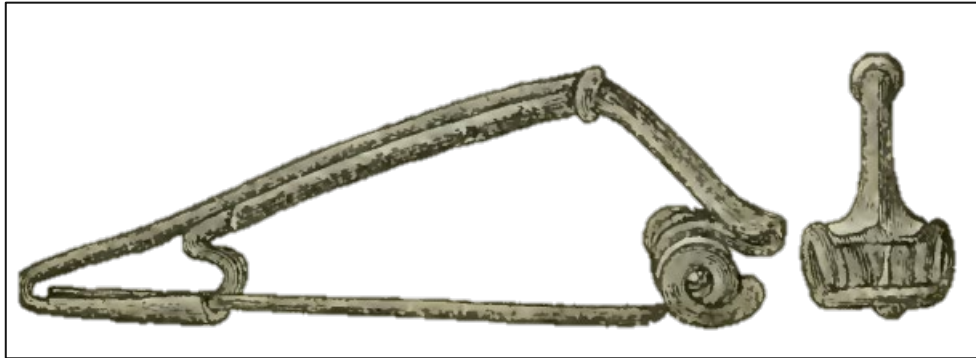


Abbildung 3: Mittel-la Tene-Fibel als Grundtyp der Almgren-Klassifizierung Tafel 1.
Modifiziert nach Almgren [44]

Tabelle 1: Zusammenfassung der Almgren-Klassifizierung [44]. Modifiziert nach Almgren [44]

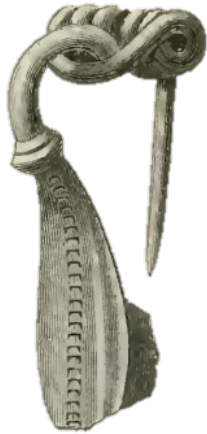
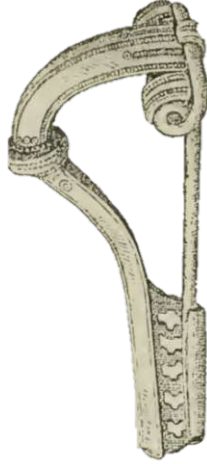
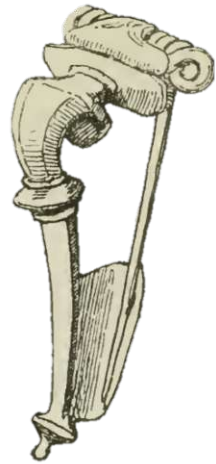
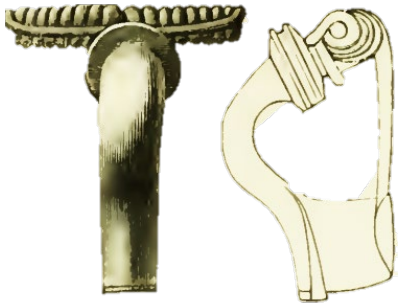
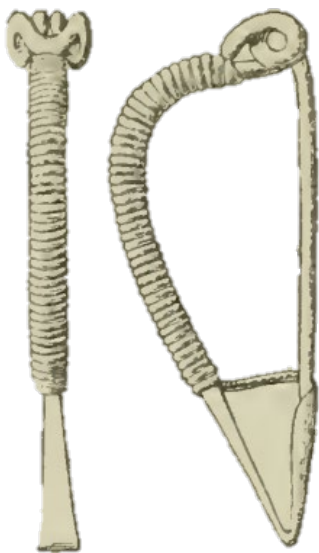
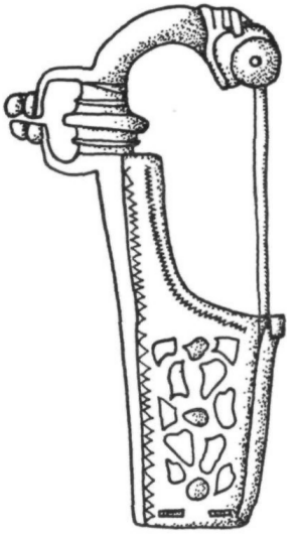
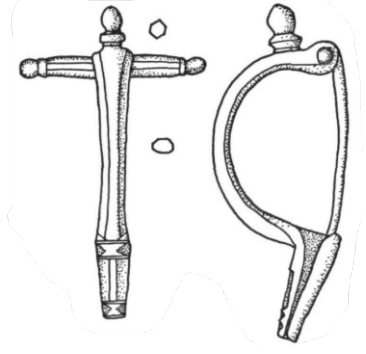
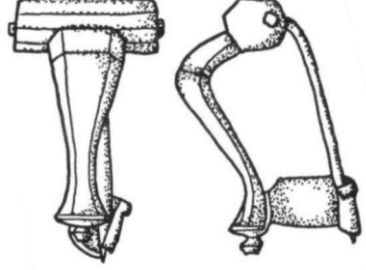
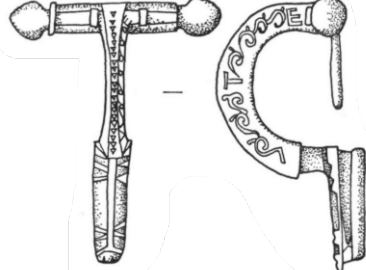
Bogenfibeln			
Gruppe I: Eingliedrige Armbrustfibeln mit breitem Fuß	Gruppe II: Fibeln mit zweilappiger Rollenkappe	Gruppe III: Augenfibeln	Gruppe IV: Kräftig profilierte Fibeln
„Alle diese vier Gruppen, die völlig gleichzeitig sind und parallel fortlaufen, haben, wie schon angedeutet, als gemeinsames Merkmal in der Mitte des Bügels ein Rudiment des umfassenden Ringes der Mittel-la Tene-Fibel.“			
			
Gruppe V: Fibeln, die durch Verflachung oder Verschwinden der kräftigeren Profilierung aus der Gruppe IV entstanden sind	Gruppe VI: Fibeln mit umgeschlagenem Fuß und ihre nächsten Entwicklungen	Gruppe VII: Zweigliedrige Armbrustfibeln mit hohem Nadelhalter	
			

Tabelle 2: Nornisch-Panonische Fibeltypen mit gefülltem Nadelhacken nach Jobst.
Modifiziert nach Jobst [45]

Flügelfibeln	Kniefibeln	Scharnierarmfibeln
		
		

2.3.2. Herstellungstechnologien

Die Fibelherstellung ist ein komplizierter und kunstvoller Prozess. Im Gegensatz zu Münzen ist die Standardisierung des Prozesses nicht notwendig. Deswegen hat sich die Herstellung natürlich mit der Zeit und Mode entwickelt. Viele Fibeln haben mehrere Bestandteile, wobei jede mittels unterschiedlicher Herstellungsmethode gefertigt sein kann. Eine kurze allgemeine Zusammenfassung der Herstellungsmethoden ist bei Richthofen [50] zu finden.

Laut Richthofen [51] wurden die Gießrohlinge als ersten Schritt vorbereitet. Die wichtigsten Fibelmerkmale wie Bügeldesign, Profilierungen, Bügelwulst und Fußknopf wurden bereits grob in der Form des Rohlings eingeplant. Weiters wurden der Sehhaken, der Nadelhalter und die Rollenkapfen separat gegossen und fertig geschmiedet. Der Spiraldraht wurde nur mittels Schmieden hergestellt. Die Fibel-Rohlinge wurden weiters mit der Feile verfeinert. Dabei wurden die Gießungenauigkeiten und Schmiedemerkmale (falls dieser Schritt enthalten war) entfernt. Bei diesem Schritt wurden auch die Kanten, Profilierungen und Einschnürungen am Bügel ausgearbeitet.

Nach dem die Form des Bügels fertiggearbeitet war, wurden die Gravuren und Punzierungen auf Bügel, Bügelkamm und Nadelhalter gemacht. Der Sehnenhacken konnte aber „erst nach dem Anpassen der Sehne verziert werden“. [52]

Die Befestigung der Spirale ist einer der wichtigsten Schritte, weil sie direkt mit der Fibelfunktionalität verbunden ist. So wurde der Spiraldraht bei zweigliedrigen Fibeln in die frisch gegossene Metallmasse der Rohlinge hineinmontiert [44]. Bei Eingliedrigen wurde der Draht separat durch Wickeln befestigt.

Die Befestigung der Fibelspirale hat laut Drescher [50] folgendermaßen funktioniert: „Bei allen Fibelspiralen wurde durchweg zuerst die linke Hälfte von der Ansatzstelle rechts herum aufgewickelt. Nach einem genau bemessenen Teilstück für die Sehne begann dann die Aufwicklung der rechten Spiralhälfte – linksherum. Zum Einpassen der Spiralkonstruktion wurde zunächst die linke Spiralhälfte angebogen, die Sehne vor dem Bügel herumgeführt und über den noch offenen Haken gelegt. Erst dann ist auch die rechte Hälfte der Spirale in die vorgesehene Position gebracht worden. Als Widerlager für die Sehne wurde nun der zuvor geglühte Sehnenhaken an den Bügel gebogen. Gelegentlich ist die Sehne aber auch um das Bügeloberteil geschlungen worden; bei sehr kurz gehaltenen Wicklungen wie etwa bei eingliedrigen Armbrustfibeln oder geschweiften Fibeln besaß die Sehne auch ohne eine weitere Befestigung genügend Stabilität. Für die Fibelnadel beließ man am Drahtende ein Teilstück, das nach dem Wickeln und Anbiegen der Spiralrolle nur noch auf die richtige Länge gebracht und durch Anfeilen zugespitzt sein musste.“ [50] Am Ende wurde der Nadelhalter geglüht und es wurde auch der Rast um die angespitzte Nadel umgebogen. [52]

Die ganze Produktion hat beispielsweise für Rollenkapfenfibeln ca. 2,5 – 3 Arbeitstage gedauert. Mit der Zeit wurde der Schwerpunkt aber immer mehr auf das Gießen gelegt, da diese Methode Serienfertigung ermöglicht. So wurde ab dem Ende des 3. Jh. n. Chr. die vollständige Formgebung mit dem Guss durchgeführt. Dabei wurde sogar der Nadelrast mitgegossen. [36]

2.3.3. Zusammensetzung von römischen Fibeln

Über die Natur des herzustellenden Metalls herrscht in der Wissenschaft Uneinigkeit. Viele sind überzeugt, dass Legierungen für gegossene Fibelkörper aus unterschiedlichen Metallreste zusammengemischt waren und damit eher sekundäre Natur hatten. Zum Beispiel wurden in der Untersuchung von Ján Rajtár [53] mehrere Fibeln aus unterschiedlichen Gräbern vom Typ Almgren 43 untersucht. Dabei wurden mit Hilfe von XRF „die Kupferlegierungen (Zinnbronze mit geringem bis mittlerem Zinngehalt; Messing, bzw. Zinn-Messing mit geringem bis mittlerem

Zinkgehalt, manchmal noch mit unterschiedlichem Anteil von Blei und Silber)“ nachgewiesen. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, „dass zum Gießen ein gemischtes, wahrscheinlich sekundär verwendetes Material zusammengeschmolzen wurde“. [54]

Gleichzeitig wurde im Bericht der Römisch-Germanischen Kommission von 1998 [36] in mehreren Untersuchungen über die Fibeln eher das Gegenteil behauptet. So wurden laut der Untersuchung von Riederer [55] schon ab dem Zeitpunkt der Entwicklung mehrerer Legierungen unterschiedliche Typen der Objekte aus unterschiedlichen Legierungen hergestellt. Beispielsweise wurden „zum Gießen von Statuen wurden bleireiche Zinn-Blei-Bronzen verwendet, Gefäßkörper und Gefäßboden, die durch Drehen überarbeitet wurden, stellte man aus Zinnbronze mit mittleren Zinngehalt her, Glocken und Spiegel bestehen aus sehr zinnreichen Legierungen, die den klang bzw. die gute Polierbarkeit gewährleisteten, für Fibeln und andere Schmuckstücke verwendete man das goldglänzende Messing“ [55]. Auch die Herstellung unterschiedlicher Bestandteile der Objekte aus passender Legierung (zum Beispiel im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Fibel) weist auf ein tiefes Wissen über die technischen Charakteristiken einzelner Legierungen hin.

„Bei den Untersuchungen stellte sich heraus, dass gleiche Objektgruppen, etwa römische Gefäße oder Fibeln eines bestimmten Typs, aus völlig identischen Legierungen bestehen, die über lange Zeiträume und über das gesamte Gebiet des Römischen Reiches die gleiche Zusammensetzung haben.“ Die „Standartlegierung der frühen Fibeln ist: 80 Gew.% Cu: + 1 Gew.% Sn + 1 Gew.% Pb + 18 Gew.% Zn“. [55]

Gleichzeitig konnte sich die Zusammensetzung während innovativerer Zeitperioden sehr schnell ändern, wodurch die zeitliche Zuordnung möglich wird. Bei der Untersuchung von Hammer und Voß [52] wurden 81 germanische Fibeln mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Die Ergebnisse bestätigen, dass bestimmte Objektgruppen aus spezifischen Legierungen gefertigt wurden. Dabei waren 70 % der untersuchten Fibeln aus Orikalkum (antikes Messing: 5-30 Gew.% Zn, 0-5 Gew.% Pb, Sn bis Zn-Sn Gleichheit). Weitere 22 % der Proben teilten sich zwischen reinem Kupfer (bis zu 5 Gew.% (Sn, Pb, Zn)) und Schmiedebロンze (5-14 Gew.% Sn, 0-5 Gew.% (Pb, Zn)) und nur 2 Proben aus 81 konnten Mischbronze (Sekundärlegierung) ist je mehr als 3 Gew.% von Sn, Pb und Zn zugeordnet werden. Bei mehreren Fibeln wurden unterschiedliche Legierungen für Bügel und Spirale nachgewiesen. Für die Spirale wurde das duktilste Material verwendet. Darin lässt sich auch das Verständnis für die physikalischen Eigenschaften einzelner Legierungen erkennen.

2.4. Römische Kupfermünzen

Kupfer und vor allem Bronze waren der Ursprung des römischen Währungssystems. Die Münzenherstellung begann im antiken Rom relativ spät. Bis ins späte 4. Jh. v. Chr. blieb Rom ohne eigene Münzenherstellung. Diese Tendenz gilt aber für ganz Mittelitalien.[54]

Folgende Schwerpunkte sind in der Entwicklung römischer Münzgeschichte wichtig:

- Als erste Währung wurde in antike Rom *aes rude* verwendet – unregelmäßig geformte Bronzeklumpen (8-3. Jh. v. Chr.). Dabei geht es aber noch nicht um Münzen im heutigen Sinne. Es gab zum Beispiel kein festgestelltes Gewicht für *aes rude* [56].
- Erste Kupfer-Prägungen wurden laut Plinius dem Älteren in seiner „Naturalis Historia“ [42] König Siverius (6. Jh. v. Chr.) zugeschrieben. Dabei handelte es sich um *aes signatum/formatum*. Unter Historikern wird diskutiert, ob es sich um Silber- oder Kupfer-Prägungen handelte und ob die Herstellung dieser geprägten Blöcke eher für die Völkerzählung und nicht als Währung (beschrieben bei Dionysius von Halicarnassus [31]) verwendet wurden [31], [54]. Verwendet wurden diese geprägten Bronze-Blöcke (*aes signatum/formatum*) laut Historikern spätestens ab dem 3. Jh. v. Chr. [56].
- Gleichzeitig wurden bei Plinius dem Älteren auch *aes grave* erwähnt [42]. Dabei handelt es sich um gegossene Bronze-Diskens, mit dem Gewicht gleichwertig zu einem römischen Pfund (Libra; 324 g, ca. 280 v. Chr.) [56].
- Erste Silber-Münzenprägungen nach griechischem Vorbild kamen erst 269 v. Chr. (laut Plinius dem Älteren) auf [42].

Mit der Herstellung der silbernen Didrachm und der *aes grave* begann die Geschichte der römischen Münzen im 3. Jh. v. Chr.. Die ersten römischen Münzen wurden in Zeiten der Republik mit göttlichem Avers und tierischem Revers und der Bezeichnung *Romus* geprägt. Erst nach Julius Cesar beginnt die Tradition, den Kaiser auf dem Avers darzustellen [57]. Diese Entwicklung galt für alle Münztypen.

2.4.1. Identifizierung der Münze

Die wichtigste Informationssammlung zur Identifizierung römischer Münzen kaiserlicher Zeit ist im Katalog „Roman Imperial Coinage“ oder RIC [57] erhältlich. Dieser wird weltweit als Basis der Münzidentifizierung verwendet. Es gibt ein paar wichtige Merkmale, die für die Identifizierung der Münze signifikant sind. Jede Münze hat Avers und Revers. Dabei ist es wichtig zu verstehen, dass Avers und Revers relativ moderne Bezeichnungen sind. [57]

Als Avers wird meist die Machtdarstellung verstanden. Diese wurde durch einen Gott, eine Personifizierung des Staates oder den Kopf von Kaiser/Kaiserin dargestellt. Julius Cesar war der erste Kaiser, der eigene Porträts auf Münzen prägte. Davor wurden bevorzugt Götter nach griechischer Tradition auf dem Avers dargestellt. Die Kaiserkopfdarstellung ist vor allem für Bronzemünzen kontinuierlich seit dem Beginn der Kaiserzeit beobachtbar.

Ein weiterer wichtiger Teil des Averses ist die Beschriftung. Meist mit Hilfe von Abkürzungen finden sich dort Information über Titel und Name des Kaisers. Daraus lassen sich wichtige Informationen für die Datierung der Münze ziehen. Außerdem konnten dem Avers Schlagmarken hinzugefügt werden, um schon stark abgeriebene oder unter anderen Kaisern hergestellte Münzen wieder zu validieren. Zum Beispiel konnten mit der Schlagmarke „DVP“ gezeichnete, stark abgeriebene Sesterzen als niedrigere Wertmünze Dupondius weiterverwendet werden. [57]

Als Revers wurde meist eine Bildgestaltung mit einer unterschiedlichen Zahl unterstützender Worte verwendet. Etwas seltener konnte der Revers auch eine epigraphische Gestaltung ohne Bildelementen zeigen. [57]

Die Revers-Designvariabilität ist sehr beeindruckend. Folgende Beispiele des Revers sind für die Bronze-/Kupfermünzen der späteren Kaiserzeit typisch. [58]

- Götter/Göttinnen wie Viktoria, Minerva, Mars oder andere, dabei konnten auch unterschiedliche Szenen aus der Mythologie verwendet werden
- Kaiser: Auf dem Pferd, auf dem Thron, mit Gefangenen, mit Gott/Göttin, Imperator der einer knienden Frau als Personifizierung des Staates hilft, mehrere Kaiser zusammen usw.
- Soldaten: einer/mehrere im Dienst oder mit Gefangenen
- Erinnerungen über Kriegssiege
- Altardarstellungen
- Unterschiedliche Kaisersymbole

Ein interessantes Detail ist, dass die gleichen Averse mit Reversen aus unterschiedliche Werkstätte (*officiae*) angetroffen werden können. Dies lässt vermuten, dass die wertvolleren Averse jeden Arbeitstag von dem Machtvertreter gesammelt und dann am nächsten Tag wieder ausgegeben wurden. Die Reverse hatten weniger Bedeutung und verblieben immer am Arbeitsplatz einzelner Meister [57]. Damit sind vor allem Reverse für die Ortsidentifizierung bedeutend.

Aus der Untersuchung von Avers und Revers können somit nicht nur Informationen für eine relativ genaue Datierung, sondern auch über Herstellungsort und Verwendungszeit gezogen werden.

2.4.2. Herstellung von Münzen

Aus antiken Quellen ist relativ wenig über die Herstellungsmethoden der Münzen bekannt. Vor allem aus den Anfängen der römischen Kaiserzeit gibt es nur wenige Informationen. Auch für spätere Zeitperioden sind viele Zwischenschritte unbekannt, und diese lassen sich nur aus der Strukturanalyse und experimentellen Nachbildungen herleiten. Offensichtlich wurden mehrere unterschiedliche Herstellungsmechanismen angewendet.

Die verbreitetste Methode der Münzherstellung war vermutlich die „Chapelet“-Gußtechnik. Diese Technik erfüllt eine der wichtigsten Anforderungen an Münzen – ein relativ konstantes Gewicht – und sie ist archäologisch nachgewiesen. [59]. Bei der „Chapelet“-Gußtechnik wurden zuerst die Minzen (Rohlinge) – flache Metallscheiben gleichen Gewichtes – hergestellt. Sie wurden gegossen. In späteren Zeiten (ca. 2-4. Jh. n. Chr.) konnten sie auch aus einem Rundstab geschnitten und dann gehämmert werden [37], [60].

Weiters wurden die Minzen zwischen zwei Stempeln (Avers und Revers) geprägt. Vor der Prägung konnten außerdem Kalt- und/oder Warmumformungsschritte durchgeführt werden, um die Oberfläche der Minze für die Prägung vorzubereiten. Auch ein Glühbehandlungsschritt wäre zu vermuten.[59], [61] Das Prägen selbst konnte entweder kalt oder warm erfolgen. Welche Methode bevorzugt wurde, wird noch immer diskutiert. [61]

In Abbildung 4 ist die schematische Darstellung der „Chapelet“-Gußtechnik bei Bodet [59] zu sehen. Die Herstellung der Münzrohlinge aus Zylinderröhre ist bei Traum et al. [60] dargestellt. Der ganze Prozess konnte theoretisch auch durch direktes Gießen durchgeführt werden, was laut Tylecote [37] allerdings eher ein Symbol für Fälschungen wäre.

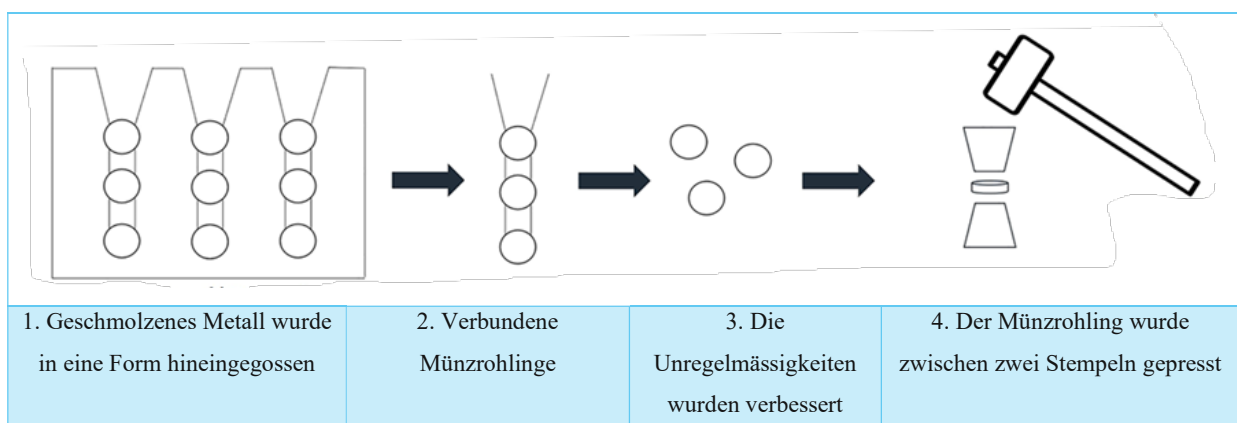


Abbildung 4: „Chapelet“-Gußtechnik für die Münzherstellung. Modifiziert nach Bodet [59]

Die Münzen wurden in Münzherstellungsanstalten in mehrere Städte des Reichs hergestellt. Diese Anstalten beschäftigten viele Mitarbeiter und wurden weiter in kleinere Werkstätte (*officinae*) unterteilt. Die wichtigste Münzherstellungsanstalt war selbstverständlich in Rom. Es gab aber auch viele provinzielle Münzherstellungsanlagen in andere Städten des Reichs. Diese wurden von Rom stark kontrolliert, trotzdem hatten sie ein gewisses Maß an eigener Freiheit. Durch sie entstand das Netzwerk der Münzhersteller im riesigen römischen Reich (z. B. Lugdunum, Aquileia, Antioch). [57]

Die Stempel waren am häufigsten aus Bronze und teilweise auch aus Eisen gefertigt [61]. Es gibt die Vermutung, dass die Stempeln erst grob serienhergestellt waren und dass dann jeder Meister die Details auf dem eigenen Stempel verfeinerte. So können leichte Detailvariationen bei unterschiedlichen *officinae* erklärt werden. [57]

Sellwood [61] hat in seinem Experiment gezeigt, dass mittels Heißprägen eine Geschwindigkeit von 100 Münzen pro Stunde und Präger zu schaffen ist. Laut Tylecote [37] wurde ein Avers-Stempel dann für ca. 16000 Verwendungen und ein Revers-Stempel für ca. 8000 Verwendungen eingesetzt.

2.4.3. Zusammensetzung der Römischen Kupfermünzen in Kaiserzeit und Spätantike

Die Geschichte der römischen Münze verläuft über mehrere Jahrhunderte. Die Zusammensetzung der Münzen war über diese lange Zeitspanne nicht konstant und unterlag verschiedenen Einflussfaktoren.

Antike Werkstätten sammelten Wissen eher empirisch, deshalb experimentierten sie viel mit der Technologie. Die Änderungen der Zusammensetzung sind vor allem in der Datenbank von Riederer [62] nachvollziehbar.

Die Zusammensetzung der Legierung für die Münzenherstellung wurde stark von ökonomischen und geopolitischen Faktoren beeinflusst (z.B. mögliche Lieferketten, Inflation, Kriege). So ist die Eroberung Großbritanniens teilweise mit dem Wunsch, die Zinnlagerstätte zu kontrollieren, verbunden [39], [40], [63].

Zinn war relativ teuer (80 Denare pro Pfund), wobei Blei eher billig war (7 Denare pro Pfund). Gleichzeitig führte die optische Ähnlichkeit dazu, dass Zinn oft mit Blei gefälscht/ersetzt wurde [36].

Gleichzeitig zeigen die Studien von Hammer und Voß [35] und Voß et al. [64], dass die Handwerker mit der Zeit großes Wissen über unterschiedliche Legierungen und deren Funktionen entwickelten. Wie für die Herstellung anderer kupferbasierter Objekte waren Zinn, Zink und Blei

die wichtigsten Legierungselemente in der Kupfermünzherstellung [36]. Laut Baylay [64] ist die Anwesenheit von anderen Elementen eher mit der Erzzusammensetzung verbunden.

Die Zugabe von Zinn erhöht die Festigkeit und Härte der Kupferlegierung. Die gleichzeitige Senkung des Schmelzpunktes hat einen positiven Einfluss auf das Gießverhalten. Mit erhöhtem Zinngehalt wird die Legierung etwas spröder. Für die Antike liegt das Zulegierungsmaximum bei 10 Gew.% Zinn. [36]

Die Zugabe von Blei liefert gute Vergießbarkeit und senkt den Schmelzpunkt stark [36]. Gleichzeitig erhöht Blei das Gewicht, wodurch es aus technischen und auch ökonomischen Gründen besonders wichtig wurde [59].

Bei der Zinkzugabe steigen Härte, Zugfestigkeit und Dehnung nur mäßig. Die Zugabe von Zink hat einen positiven Einfluss auf das Formgebungsverhalten und bildet das bekannte Orikalkum (Messing) mit Kupfer [1]. In der Antike wurde die Zugabe bis zu 30 Gew.% von Zink geschafft, gleichzeitig war eine hohe Dehnung und Verformbarkeit erreichbar [36]. Orikalkum war über lange Zeit eine der wichtigsten Legierungen für die Münzenherstellung [37].

Es wurden auch unterschiedliche Zusammensetzungen aus allen vier Metallen (Cu, Sn, Pb und Zn) ausprobiert und damit eine große Variabilität der Legierungen für die Münzherstellung erreicht. Bei Hauptmann [1] ist ein Überblick darüber zu finden.

3. Apparaturen und Versuchsdurchführungen

Im Laufe dieser Masterarbeit wurden mehrere destruktive und nicht-destruktive Analysemethoden verwendet. Das Ziel war dabei, möglichst vollständige Informationen über die Zusammensetzung und innere Struktur der Proben zu erlangen.

3.1. Metallographische Vorbereitung der Proben

Als erstens wurden die Proben kalt unter Vakuum in Epoxidharz eingebettet. Die Proben wurden dann mit einer Labortrennmaschine geschnitten und erneut eingebettet. Dabei sind folgende Proben entstanden:

- Verhüttungsversuche: jeweils nur einmal geschnitten, damit sind zwei Querschnitte je Probe entstanden (siehe Kap.4).
- Fibel: jeweils mehrere Schnittflächen in Fibelkopf und Fibelfuß wurden angefertigt (siehe Kap. 5).
- Münze: zuerst wurde die Mütze im Ganzen eingebettet, metallographisch präpariert und untersucht. Danach wurden zwei Querschnitte gemacht. Dabei wurden zwei Stücke quer eingebettet, mit der gemeinsamen Schnittfläche nach oben und ein Stück wurde flach eingebettet (siehe Kap.6).

Nach dem Schneiden und Einbetten wurden die Proben metallographisch präpariert. Dabei erfolgte das Schleifen und Polieren stufenweise bis 9-3-1 µm mit Diamantsuspension.

3.1.1. Ätzen

Manche Proben wurden mit Klemm 2 geätzt, um die innere Struktur besser erkennbar zu machen. Dabei wurden unterschiedliche Ätzzeiten (unter 5 min) für die Proben verwendet. Die notwendige Ätzzeit wurde mittels einer kurzen Untersuchung unter dem Lichtmikroskop für jede Probe separat festgestellt.

3.2. Analytik

Für die Analyse wurden folgende Untersuchungsmethoden verwendet: 3D-Digitalmikroskopie (3D-DM), Lichtmikroskopie (LOM), Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX) im Rückstreuelektronen-Modus (BSE) mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX), zusätzlich wurde auch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) verwendet. Davor wurden die Proben optisch untersucht, und es wurden Fotos mit Digitalkamera aufgenommen.

3.2.1. 3D-Digitalmikroskop

Es wurde ein 3D-Digitalmikroskop der Marke Keyence verwendet. Dies ist eine nicht destruktive Methode, und am Anfang der Untersuchung sehr notwendig. Anhand der Resultate können die Entscheidungen über die spätere metallographische Untersuchungen gemacht werden.

Diese Methode wurde verwendet, um die noch nicht metallographisch präparierten Proben zu Beginn detailliert betrachten zu können. Es wurden auch 3D-Modelle der Fibel- und Münz-Oberfläche aufgenommen. Dies ermöglicht es, einzelne unebene Stellen an der Oberfläche besser zu erkennen. Die 3D Digitalmikroskopie spielte außerdem eine bedeutende Rolle für die Fibel- und Münzidentifizierung.

3.2.2. Computertomographie

Computertomographie (CT) ist eine sehr wichtige nicht-destruktive Analysemethode. Die Methode ermöglicht die schichtweise Darstellung der Probe. CT wurde nur für die Fibelanalyse eingesetzt, um den sehr komplizierten Aufbau besser zu verstehen.

3.2.3. Lichtmikroskop

Weiters wurden die metallographisch präparierten Proben mittels Lichtmikroskopie (LOM) untersucht. Zusammen mit einzelnen Fotos bei unterschiedlichen Vergrößerungen wurde auch das Mapping durchgeführt, um größere Flächen darzustellen. Um die Korrosionsprodukte besser zu erkennen, wurden Fotos mit polarisiertem Licht gemacht. Wie bereits erwähnt, wurden manche Proben auch nach der Klemm 2-Ätzung mittels LOM untersucht.

3.2.4. Rasterelektronenmikroskop

Weiters wurden die meisten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) im Rückstreuелеktronen-Modus (BSE) mit Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Ein Rasterelektronenmikroskop der Marke FEI wurde verwendet. Dabei wurden BSE-Abbildungen zusammen mit EDX-Punkt- und Bereich-Analyse für ein besseres Verständnis einzelner Phasen gemacht. Außerdem wurde EDX-Mapping einzelner Bereiche gemacht, um die Verteilung einzelner Elemente besser zu sehen.

Die Rückschlüsse über die Zusammensetzungen einzelner Bereiche und einzelner Phasen wurden auf Basis von REM-EDX Untersuchungen gemacht.

3.2.5. Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist ebenfalls eine der wichtigsten Analysemethoden. Sie kann zum Beispiel Informationen über die Legierungszusammensetzung liefern.

In dieser Masterarbeit wurde RFA nur für die Bestimmung der Münzenzusammensetzung eingesetzt.

3.3. Verhüttungsversuche

In Laufe dieser Arbeit wurden auch sechs Verhüttungsversuche (V0-V5) durchgeführt. Dabei wurde versucht, Kupfer aus Malachit und Chalkopyrit zu gewinnen. Außerdem wurde versucht, Bronze aus Malachit und Kassiterit zu bekommen. Als Reduktionsmittel wurde Holzkohle verwendet. Folgende Versuche wurden durchgeführt:

- V0, V1, V5: Kupferverhüttung aus Chalkopyrit
- V2: Kupferverhüttung aus Malachit
- V3, V4: Bronzeherstellung aus Malachit und Kassiterit

Die Details der Versuchsdurchführungen einzelner Proben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

3.3.1. Verwendete Ausgangsstoffe

Folgende Ausgangsstoffe wurden verwendet: Chalkopyrit (CuFeS_2), Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) und Kassiterit (SnO_2 , aus Cornwall). Als Reduktionsmittel wurde fein zerriebene Holzkohle verwendet.

Alle Ausgangsstoffe (Malachit, Kassiterit, Chalkopyrit und Holzkohle) wurden zuerst händisch zu Pulver zerkleinert.

Bei zwei Proben V1 und V5 wurde vor der Ofenbehandlung auch ein Röstschrift durchgeführt. Das Rösten wurde auf einem Metallgitter über einem Bunsenbrenner für 2-4 Stunden durchgeführt. Die weitere Behandlung dieser zwei Proben hat sich von anderen Proben nicht unterschieden.

3.3.2. Ofen

Die Ofenbehandlung aller Verhüttungsversuche (außer V0) wurde in eine Glass-Eprouvette durchgeführt. Nur für den Versuch V0 wurde ein Keramikschiffchen verwendet (Abbildung 6). Bei den meisten Proben (außer V2) wurden die Ausgangsstoffe zuerst mit ca. 30 Gew.% der

Holzkohle gemischt und der Rest der Kohle wurde darauf platziert. Im Fall der Probe V2 wurde die ganze Holzkohle über dem gemahlenen Malachit in einer Eprouvette platziert.

Die Ofenbehandlung aller Proben wurde in einem kleinen Kammerofen durchgeführt. Die Temperatur wurde in zwei Stufen erhöht. Die erste Stufe war je nach Probe zwischen 400°C und 800°C und wurde zwischen 15 min und 1 Stunde gehalten. Die nächste Stufe war bei alle Proben 1100°C und wurde je nach Probe ebenfalls zwischen 1 Stunde und 4 Stunden gehalten.

Tabelle 3: Verhüttungsversuche: Zusammenfassung

Edukte	mEdukte	Rösten	Reduktion	Produkte	mProdukte
V0					
Chalkopyrit ohne Rösten	15,03 g	-	15 min 400°C 1h 1100°C	Nicht reduziertes Pulver	-
Holzkohle	7,47 g				
V1					
Chalkopyrit vor Rösten	10,11 g	2 h auf offener Flamme	1 h 800°C 1 h 1100°C	Kupferstein	7,51 g
Chalkopyrit nach Rösten	8,50 g				
Holzkohle	9,41 g				
V2					
Malachit	5,45 g	-	1 h 800°C	Metallisches Kupfer	3,09 g
Holzkohle	5,23 g		2 h 1100°C		
V3					
Malachit	5,23 g	-	1 h 800°C 2 h 1100°C	Sn-Bronze	3,66 g
Kassiterit	1,33 g				
Holzkohle	7,70 g				
V4					
Malachit	5,44 g	-	1 h 800°C	Sn-Bronze	3,13 g
Kassiterit	0,47 g		4 h 1100°C		
Holzkohle	6,16 g				
V5					
Chalkopyrit, geröstet	4,30 g	4 h auf offener Flamme	1 h 800°C 1h 1100°C	Kupferstein	2,17 g
Holzkohle	6,11 g				

4. Kupfergewinnung aus Kupfererzen

Wie schon erwähnt, fehlen Schriftquellen aus den Anfangszeiten der Metallurgie und archäologische Funde sind nicht selbsterklärend. Deswegen sind experimentelle Nachbauten ein wichtiger Beitrag für das Verständnis der Kupfergewinnungstechnologien. In dieser Arbeit wurde versucht, experimentell metallisches Kupfer und Bronze zu gewinnen.

4.1. Resultate: Verhüttungsversuche

In Tabelle 3 ist die Zusammenfassung aller Versuche zu sehen. In den Versuchen V1 und V5 wurde versucht, metallisches Kupfer aus Chalkopyrit zu gewinnen. In Versuch V2 wurde metallisches Kupfer aus Malachit erzeugt. Bei den Versuchen V3 und V4 können unterschiedliche Bronzeherstellungssparameter verglichen werden.

4.1.1. Kupferverhüttung aus Malachit

Die Kupferverhüttung aus Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) war erfolgreich. In Abbildung 5 sind die Resultate zu sehen. Laut REM-EDX Untersuchung stellt Kupfer wie erwartet die Hauptkomponente. Gleichzeitig wurde auch ein gewisses Phosphorgehalt gemessen. Die allgemeine Zusammensetzung beträgt: 95 Gew.% Cu und 0,6 Gew.% P.

Die Verteilung einzelner Elemente ist mittels EDX-Mapping zu sehen (Abbildung 5: b). Die Klemm 2-Ätzung erlaubt eine detailliertere Strukturanalyse (Abbildung 5: d, e).

4.1.2. Kupferverhüttung aus Chalkopyrit

Weiters wurde versucht, Kupfer aus Chalkopyrit (CuFeS_2) zu bekommen. Dafür wurden 3 Versuche durchgeführt (V0, V1, V5).

Der erste Vorversuch V0 wurde direkt im Offen ohne Rösten durchgeführt. Der Versuch war nicht erfolgreich, wie in Abbildung 6 zu sehen ist.

Der nächste Versuch V1 war erfolgreicher. Bei V1 wurde Chalkopyrit 2 Stunden auf offener Flamme geröstet. Währenddessen waren für Dehydrierung typische Geräusche und ein typischer schwefeliger Geruch zu bemerken. Die Farbe des Röstgutes veränderte sich auf rötlich. Dieser Versuch (V1) hat schon viel besser funktioniert und am Ende ist ein Kupferkuchen entstanden (Abbildung 7: a). Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 zu sehen.

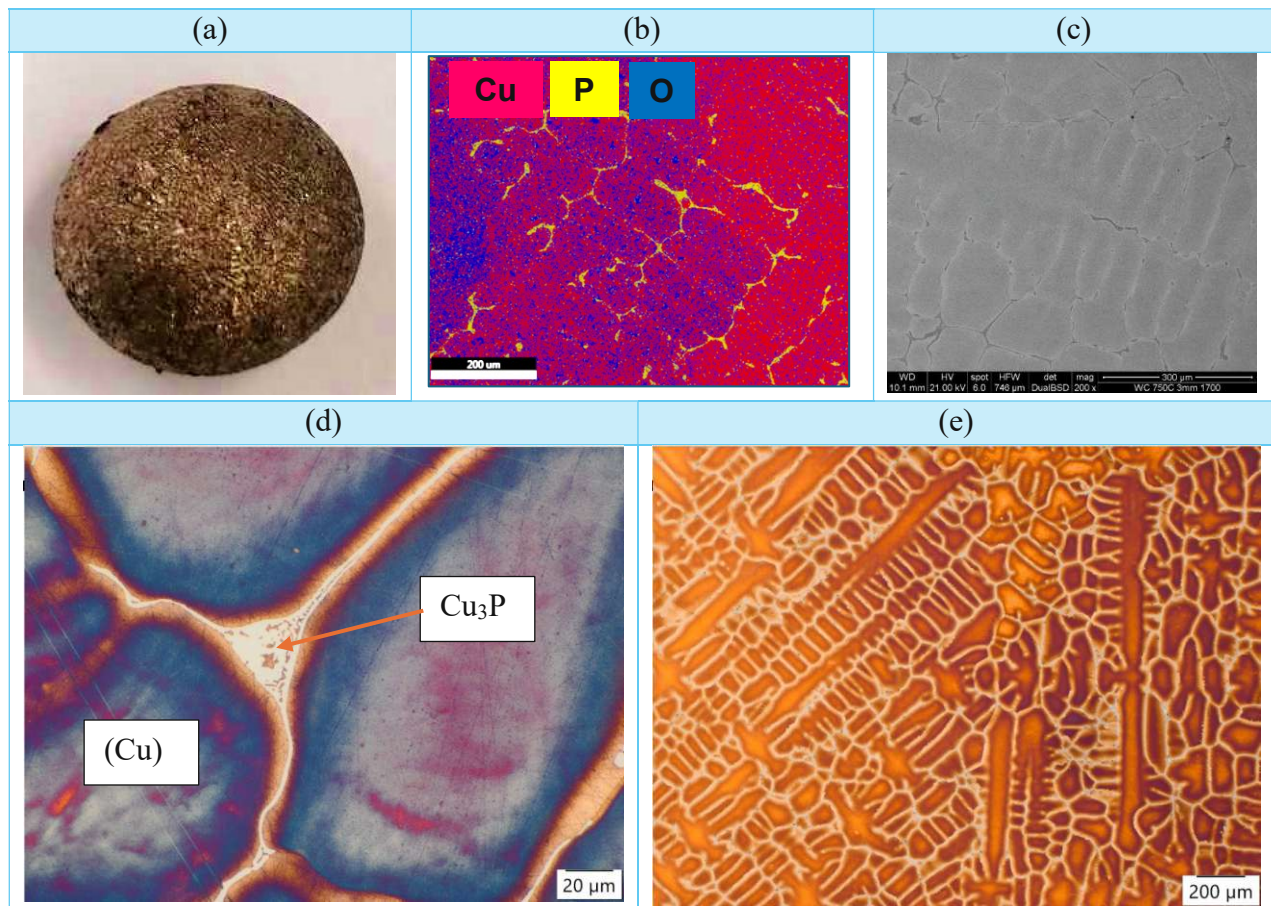


Abbildung 5: Kupferverhüttung aus Malachit: (a) Schmelzprodukt; (b) EDX-Mapping; (c) BSE; (d, e) LOM nach Klemm 2-Ätzung (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert).

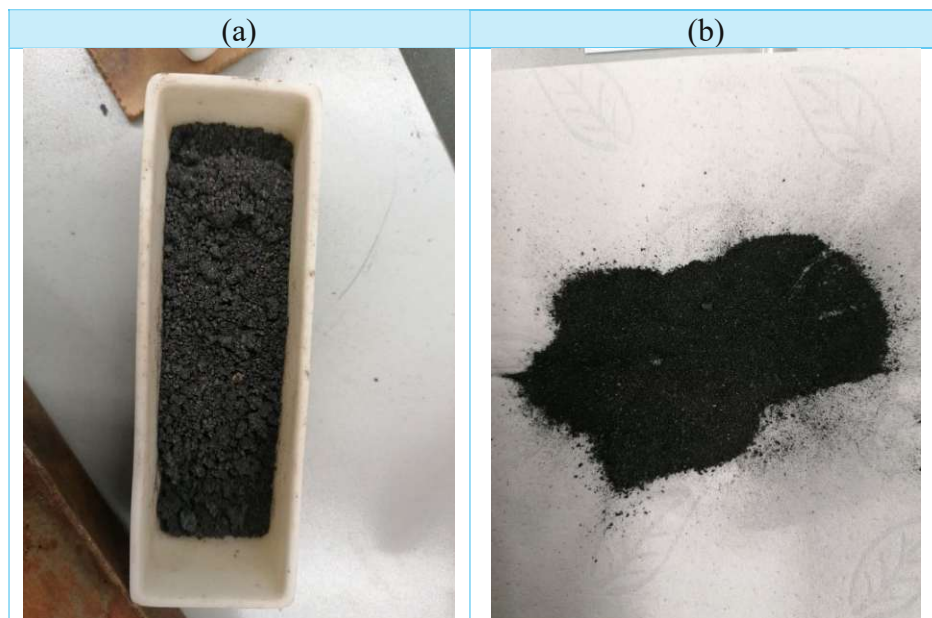


Abbildung 6: Vorversuch V0: (a) vor der Ofenbehandlung; (b) nach der Ofenbehandlung

Die in den LOM-Abbildungen bläulich-gelblich erscheinende Cu-haltige Phase besteht laut EDX-Messungen aus 3 Hauptkomponenten: Cu, Fe und S (Abbildung 7: b). Alle drei Elemente waren in unterschiedlichen Konzentrationen je nach Messort vorhanden: Cu bis 51 Gew.%, Fe bis 42 Gew.% und S bis 20 Gew.%. Bei dem Versuch wurde aber kein reines metallisches Kupfer erreicht. Zusätzlich ist auch eine hauptsächlich Fe-haltige, in den LOM-Abbildungen hellgraue, Phase zu erkennen (Fe: 36-53 Gew.%; Cu: 5-21 Gew.%; S: 2-10 Gew.%).

Im Laufe der EDX-Untersuchung wurden bei V1 auch andere Elemente wie Si (bis 38 Gew.%), Al (bis 11 Gew.%), Na (bis 6 Gew.%), Ca (bis 5 Gew.%) und Mg (bis 7,9 Gew.%) an einzelnen Orten mittels EDX gemessen. Das EDX-Mapping in Abbildung 7 gibt die Möglichkeit, die visuelle Verteilung aller Komponenten zu betrachten.

Bei dem Versuch V5 wurden manche Verfahrensparameter geändert (kleinerer Holzkohleanteil und längere Röstzeiten: Tabelle 3). Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 zu sehen. Der Versuch war am erfolgreichsten und es wurde eine reine Cu-Phase erreicht. Diese scheint auf den LOM-Fotos gelb auf (Abbildung 8: b) und hat folgende mittels EDX gemessene Zusammensetzung: Cu bis 76 Gew.%, Fe bis 10 Gew.%. Die hellgrauen und dunkelgrauen rundlichen Einschlüsse stellen Fe-Cu Mischphasen mit unterschiedlichen Fe-Konzentrationen dar (hellgrau: 70 Gew.% Fe; 18 Gew.% Cu; dunkelgrau 62 Gew.% Fe, 11 Gew.% Cu). Dabei bleibt auch die Cu-Fe-S Komponente im Hintergrund (Abbildung 8: 44 Gew.% Cu; 20 Gew.% Fe; 16 Gew.% S). Die EDX-Elementverteilung ist in Abbildung 8 zu sehen.

Nach der EDX-Untersuchung des V5 waren auch zusätzliche Elemente erkennbar: Si (bis 32 Gew.%), Al (bis 9 Gew.%), Mg (bis 9 Gew.%) und Na (bis 7 Gew.%). Das EDX Mapping ist in Abbildung 8 zu sehen.

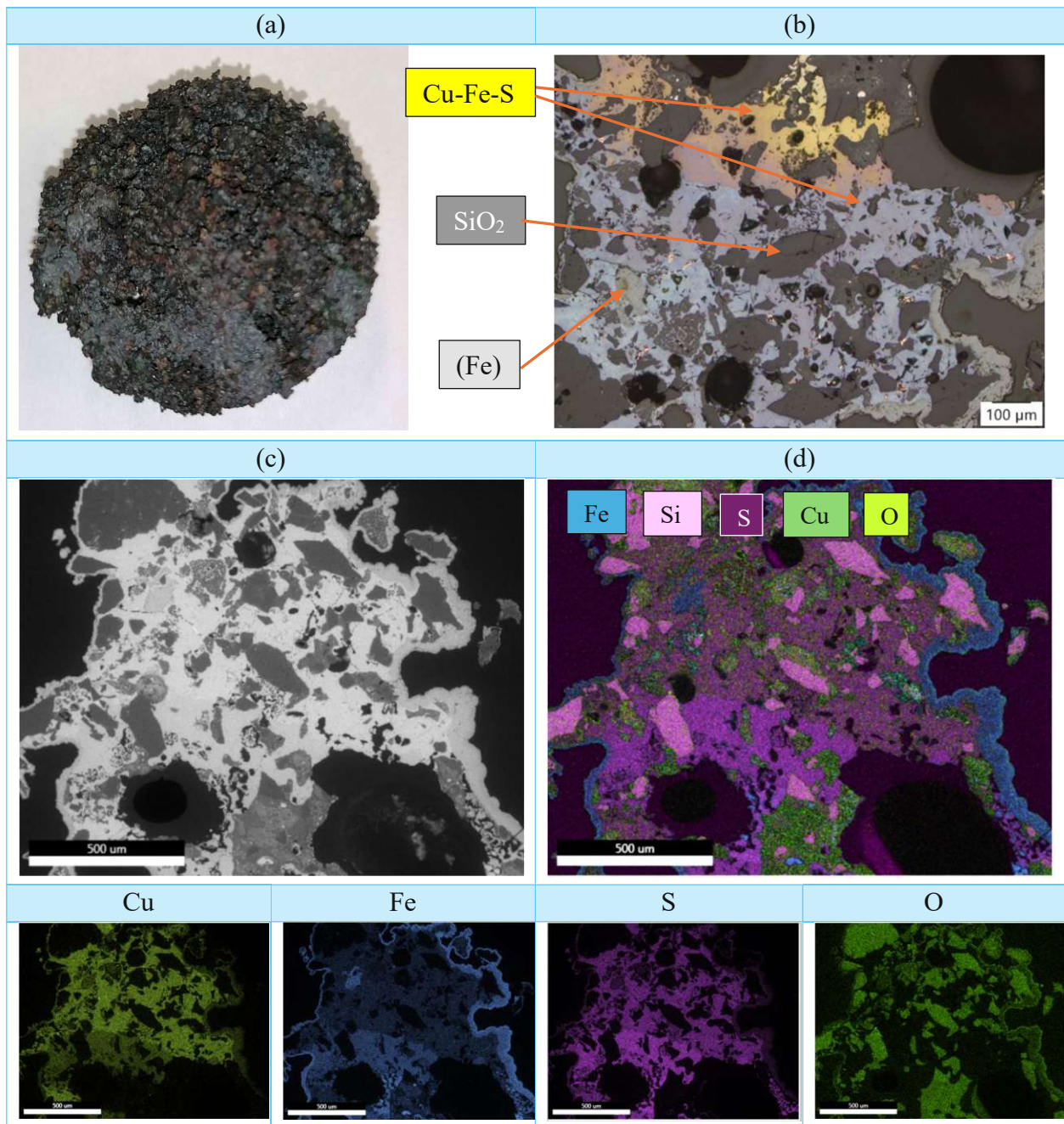


Abbildung 7: Kupferverhüttung aus Chalkopyrit V1: (a) Schmelzprodukt; (b) LOM (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert); (c) BSE; Cu-, Fe-, S-, O- EDX-Mapping

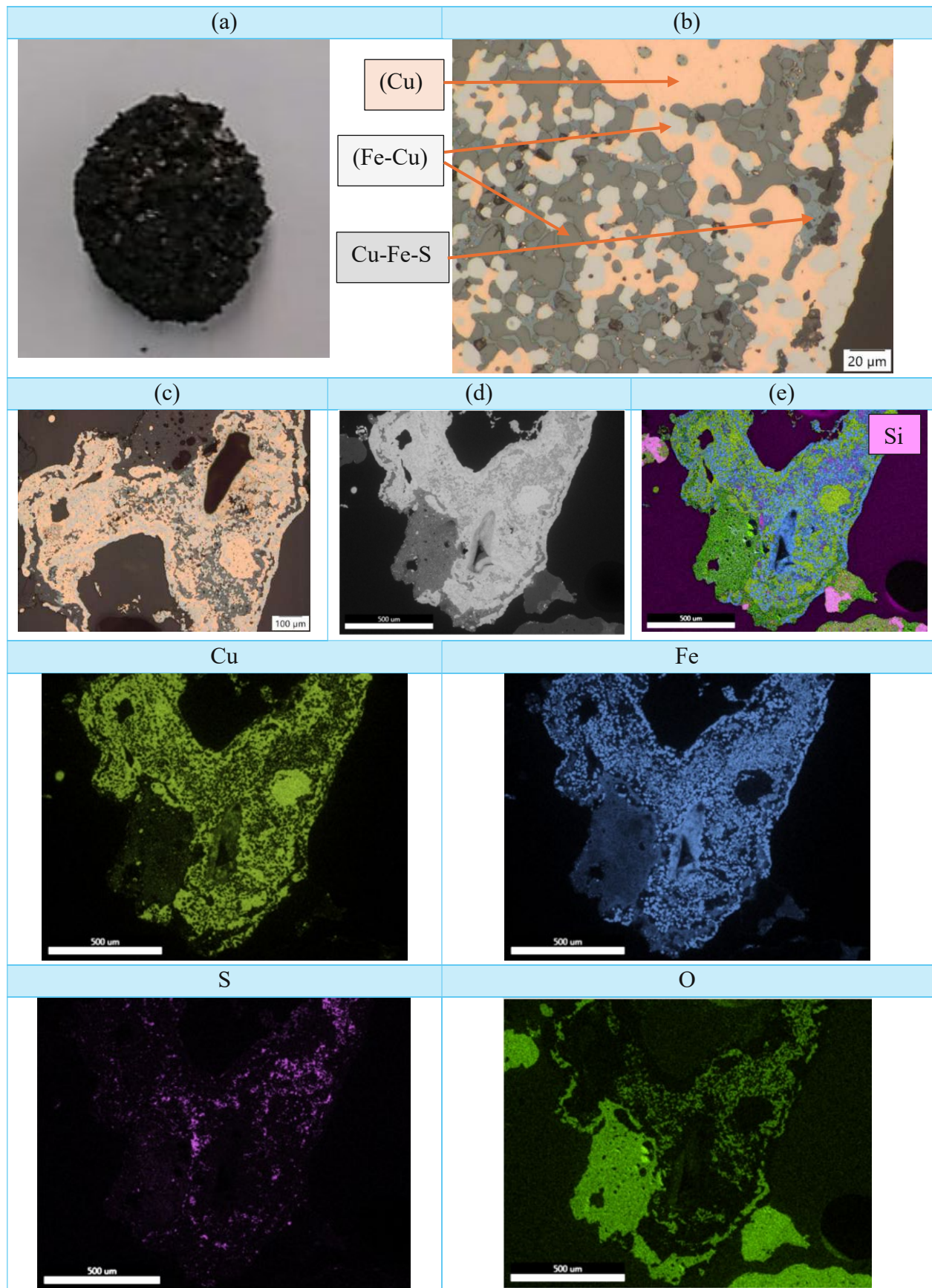


Abbildung 8: Kupferverhüttung aus Chalkopyrit V5: (a) Schmelzprodukt; (b, c) – LOM (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert); (d) – BSE; Cu-, Fe-, S-, O-EDX-Mapping;

4.1.3. Zinnbronzeverhüttung aus Malachit und Kassiterit

Weiters wurde versucht, Bronze aus Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) und Kassiterit (SnO_2) zu gewinnen. Beide Versuche unterscheiden sich nach den Versuchsparametern (V3: 2 Stunden vs. V4: 4 Stunden bei 1100°C im Ofen) und der Kassiteritmenge (V3: 1,33 g vs. V4: 0,47 g). Damit ist auch die unterschiedliche innere Struktur erklärbar.

Mittels REM-EDX sind bei dem Versuch V3 (Abbildung 9) die Bereiche mit $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase (bis 82 Gew.% Cu und bis 15 Gew.% Sn) zusammen mit $\delta_{(\text{Cu-Sn})}$ ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) zu erkennen.

Bei dem Versuch 4 (Abbildung 10) waren die gleichen zwei Phasen wie bei V3 erkennbar: $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase (bis 87 Gew. % Cu und bis 5 Gew.% Sn) und $\delta_{(\text{Cu-Sn})}$ ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) (bis 74 Gew.% Cu und bis 25 Gew.% Sn). Gleichzeitig war eine zusätzliche (Cu-Sn-P) Phase mit der Zusammensetzung: bis 80 Gew.% Cu, bis 12 Gew.% Sn und bis 7 Gew.% P – erkennbar (Abbildung 11).

Die mit REM-EDX gemessene allgemeine Zusammensetzung unterscheidet sich für die beiden Versuche. Bei Versuch V3 wurden 79 Gew.% Cu und 20 Gew.% Sn gemessen. Bei Versuch V4 wurde hingegen 84 Gew.% Cu, 8 Gew.% Sn und jeweils 0,4 Gew.% P und Zn gemessen. In beiden Proben wurden auch gewisse S-Mengen gemessen – punktwise bei V3 bis zu 0,5 Gew.% und bis zu 1 Gew. % bei V4.

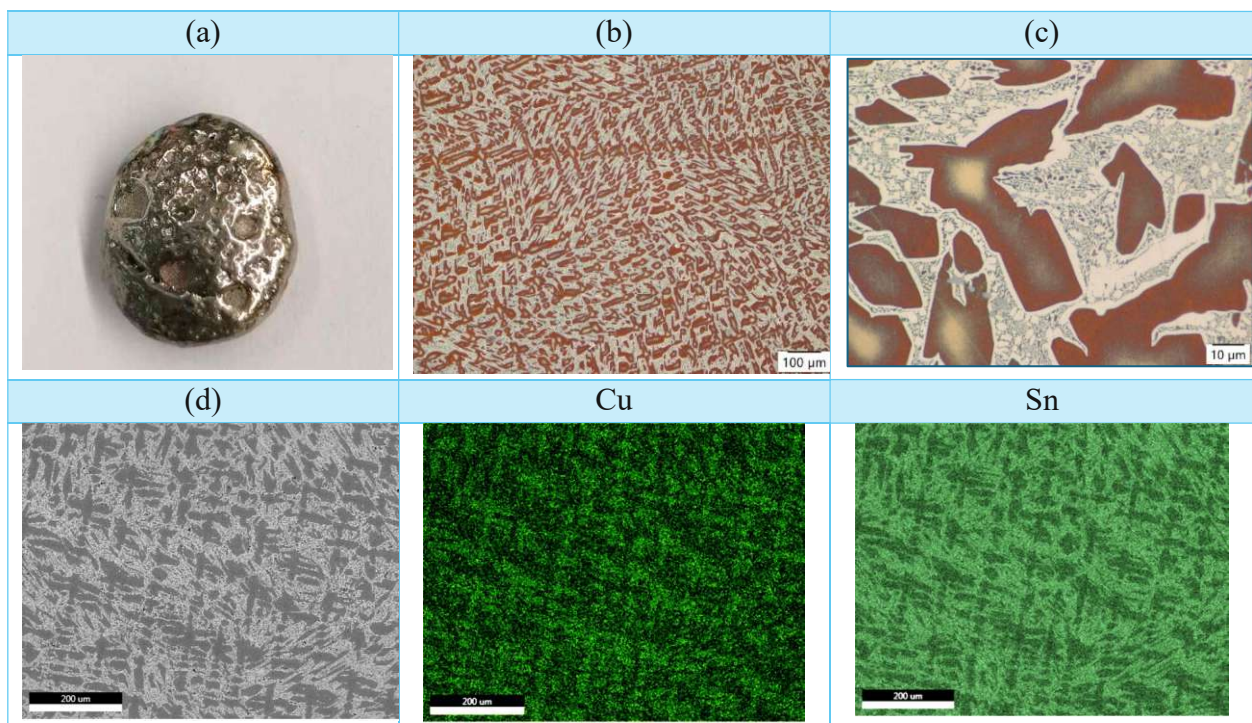


Abbildung 9: Bronzherstellung aus Malachit und Kassiterit V3, Ofenparameter: 1 St. 800°C , 2 St. 1100°C ; (a) optisches Aussehen der Probe nach der Ofenbehandlung; (b, c) LOM nach der Klemm 2-Ätzung; (d) BSE; Cu-, Sn- EDX-Mapping

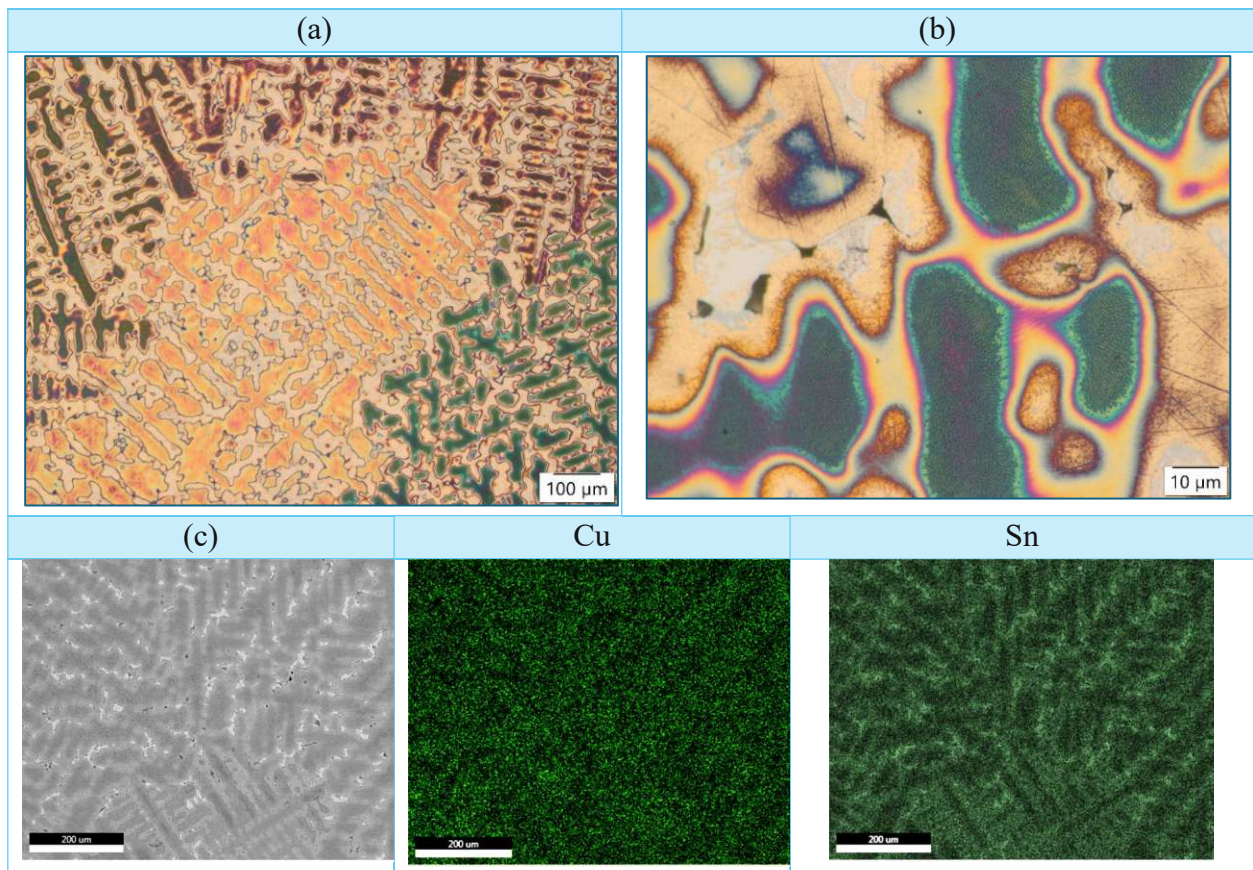


Abbildung 10: Bronzherstellung aus Malachit und Kassiterit V4, Ofenparameter: 1 St. 800°C, 4 St. 1100°C: (a, b) LOM nach Klemm 2-Ätzung; (c) BSE; Cu,-Sn- EDX-Elementverteilung;

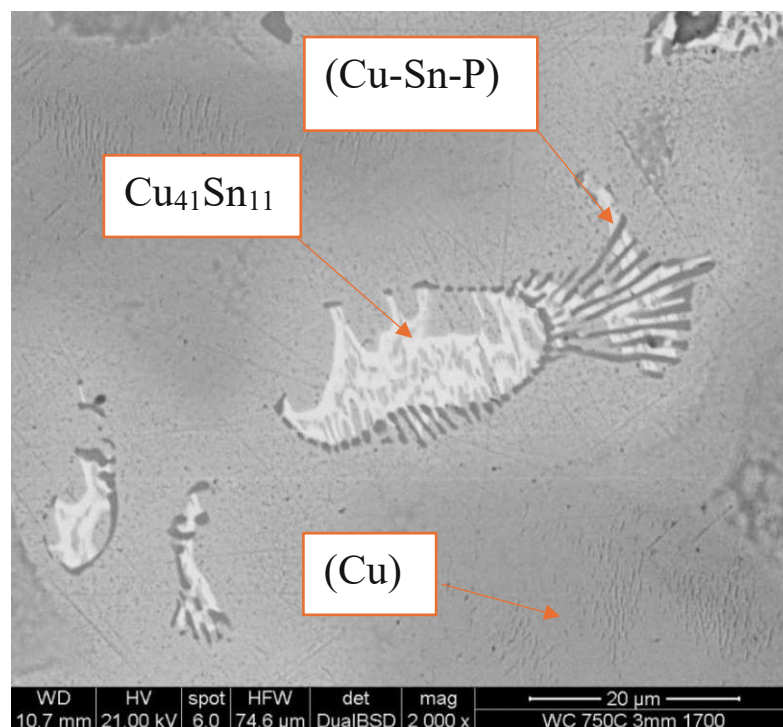


Abbildung 11: Bronzherstellung aus Malachit und Kassiterit V4: BSE-Abbildung der (Cu-Sn-P) Phase im Detail (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert)

4.2. Diskussion: Kupfergewinnung aus Kupfererzen

Bei allen sechs Versuchen sind komplett unterschiedliche innere Strukturen und Phasenverteilungen je nach Parametern und Zusammensetzung zu sehen. Ihre Analyse kann viele Informationen über den möglichen Ablauf der Metallverhüttungstechnologien in der Vergangenheit liefern.

4.2.1. Kupfer aus Malachit

Wie es in Punkt 2.1.2.1 erwähnt, ist Kupferverhüttung aus Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) eine der ersten und einfachsten Kupferverhüttungsmethoden. Auch im Laufe dieser Arbeit ist der Versuch, Kupfer aus Malachit zu verhütten, sehr erfolgreich verlaufen und es wurde metallisches Kupfer erreicht (Abbildung 5: a).

Auf den Klemm 2-geätzten Proben ist die dendritische Struktur der Cu-Phase zu erkennen (Abbildung 5: e). In zwischendendritischen Plätzen wurde etwas Phosphor mittels REM-EDX gemessen. Die Phosphorkomponente wurde als Cu_3P identifiziert. (Cu) und Cu_3P bilden eine eutektische Mischung. Diese ist auch bei näherer Betrachtung in Abbildung 5: d zu sehen. Die Anwesenheit von Phosphor ist mit dem Malachit-Erz zu verbinden.

4.2.2. Kupfer aus Chalkopyrit

Wie schon in Abschnitt 2.1.1.2 erwähnt, ist die Technologie der Kupfergewinnung aus Chalkopyrit (CuFeS_2) etwas komplizierter als die aus Malachit und benötigt einen Zusatzschritt – Rösten. Deswegen wurde der erste Vorversuch (V0) ohne Röstschrift durchgeführt, um die Wichtigkeit des Röstschriftes zu überprüfen. Wie erwartet war der Versuch V0 nicht erfolgreich (Abbildung 6).

Weitere Versuche (V1 und V5) wurden bereits mit Röstschrift durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Verfahrensparameter wie Röstzeit und Holzkohlemenge getestet.

Nach näherer Betrachtung mittels REM war deutlich zu erkennen, dass im Versuch V1 kein metallisches Kupfer erreicht wurde. Vor allem auf dem EDX-Mapping (Abbildung 7) ist gut zu erkennen, dass der Hauptteil des dargestellten Bereichs aus Cu-, Fe- und S- Verbindungen besteht – Kupferstein [65]. So hat der grau-blaue Bereich auf dem LOM-Foto (Abbildung 7: b) hohe Konzentrationen an Cu, Fe und S (43 Gew.% Cu; 20 Gew.% S; 15 Gew.% Fe) [66]. Der gelbliche Bereich wurde zwar nicht mittels EDX-Punktanalyse untersucht, aus dem EDX-Mapping lässt er sich aber auch als Cu-Fe-S Mischphase mit höheren Fe- und S- und niedrigeren Cu-Konzentrationen im Vergleich zum grau-blauen Bereich verstehen. Die Konzentrationsänderung ist auch der Grund der Farbänderung. Gleichzeitig lassen sich auch hellgraue Bereiche auf dem

LOM Bild (Abbildung 7: b) mit erhöhte Fe-Konzentrationen (Abbildung 7: c, Fe) zusammen mit etwas erhöhten O-Konzentrationen und auch etwas Cu und S (bis 53 Gew.% Fe; bis 21 Gew.% Cu; bis 10 Gew.% S) erkennen. Hohe S-Konzentrationen bei V1 sind mit nicht genügend Röstzeit erklärbar.

Auf den LOM-Bildern sind auch Bereiche mit dunkelgrauen SiO₂-Einschlüssen (bis 38 Gew.% Si; bis 11 Gew.% Al) bei V1 zu erkennen (Abbildung 7: b, d, O). Die Anwesenheit von SiO₂ und weiterer Elemente wie Na, Mg und Ca sind mit der Chalkopyrit-Zusammensetzung verbunden.

Da in V1 relativ hohe Schwefelgehalte nachgewiesen und kein metallisches Kupfer reduziert wurde, wurden bei dem nächsten Versuch V5 längere Röstzeiten angewandt. Auch in diesem Fall wurde kein optimales Resultat erreicht (Abbildung 8: a). Trotzdem waren die Bedingungen schon etwas besser, weil deutlich gelbe Cu-Bereiche auf dem LOM Bild (Abbildung 8: b) zu erkennen waren. Gleichzeitig wurden die hellgrauen und dunkelgrauen rundlichen Einschlüsse als Fe-Cu Mischphase mit unterschiedlichen Fe Konzentrationen interpretiert. Außerdem ist in manchen Bereichen eine Cu-Fe-S Mischphase in relativ kleinen Mengen als graugrüner Hintergrund auf den LOM-Bildern zu erkennen (Abbildung 8: b). Das zeigt, dass die Separation von Cu-haltigen und Fe-haltigen Phasen begonnen hat.

Bei V5 waren wieder SiO₂-Einschlüsse erkennbar (30 Gew.% Si: Abbildung 8: e). Gleichzeitig wurden auch erhöhte Konzentrationen an Mg, Na und Al (jeweils unter 10 Gew.%) gemessen. Insgesamt sind erhöhte Konzentrationen dieser Elemente zusammen mit SiO₂ mit schlechter Schlackenseparation erklärbar.

Damit wären weitere Röst- Schmelzzyklen notwendig, um metallisches Kupfer aus Chalkopyrit zu gewinnen. [29]

4.2.3. Bronzeverhüttung

Der Versuch, Zinnbronze aus Malachit und Kassiterit herzustellen, war erfolgreich. Dabei wurde Kassiterit aus Cornwall verwendet. Cornwall war auch in der Antike eine wichtige Kassiterit-Quelle. Gleichzeitig ist die Verwendung von Kassiterit aus Cornwall experimentell als bessere Alternative nachgewiesen worden [67]. Für beide Versuche V3 und V4 wurden unterschiedliche Ofenaufenthaltszeiten und Kassiteritmengen ausprobiert (Tabelle 3).

Bei Versuch V3, mit kürzerem Ofenaufenthalt (2 St. bei V3 vs. 4 St. bei V4) und höherem Kassiterit-Gehalt im Vergleich zu V4, sind zwei Phasen auf den LOM-Abbildungen zu erkennen: dunkelbraune $\alpha_{\text{(Cu)}}$ und helle $\delta_{\text{(Cu-Sn)}}$ - Cu₄₁Sn₁₁ (Abbildung 9; Abbildung 12). Der kürzere Ofenaufenthalt ist auch dafür verantwortlich, dass viele Bereiche mit typischen Eutektoiden $\alpha_{\text{(Cu)}} - \delta_{\text{(Cu-Sn)}}$ zu sehen sind.

Bei Versuch V4 ist aber eine etwas andere Phasenverteilung erkennbar (Abbildung 10; Abbildung 12). Es ist ein typisches dendritisches Muster zu sehen. Interdendritische Plätze sind hier auch mit $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ besetzt [67]. Der deutlich kleinere $\delta_{(\text{Cu-Sn})}$ Anteil ist durch zwei Faktoren erklärbar: die kleinere SnO_2 -Menge im Versuch V4 zusammen mit dem längeren Ofenaufenthalt bei 1100°C , was dem Zinn mehr Möglichkeit gibt, sich in $\alpha_{(\text{Cu})}$ zu lösen.

So ist die feine eutektoide Struktur bei V3 mit einem höheren Sn-Gehalt und kürzeren Ofenzeiten zu erklären. Hingegen unterstützen die geringere Zinnmenge und die längere Zeit bei hoher Temperatur bei V4 das dendritische Wachstum.

Die Entstehung einer zusätzlichen (Cu-Sn-P)-Phase bei V4 (Abbildung 11) ist mit der Chalkopyriterz-Zusammensetzung verbunden. Unerwartet ist aber, dass die EDX-Untersuchungen von V3 überhaupt kein Phosphorgehalt gezeigt haben.

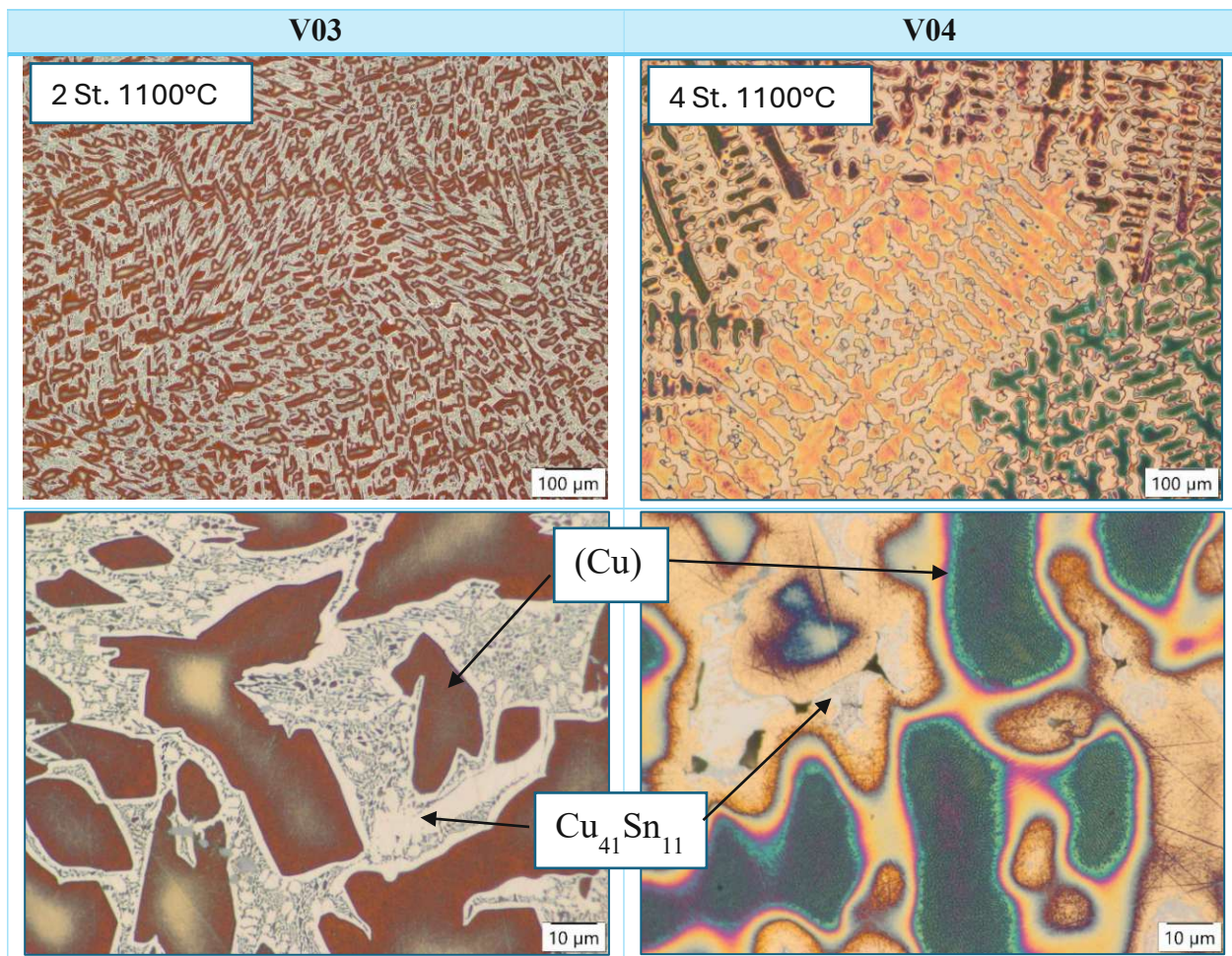


Abbildung 12: Bronzeherstellung aus Malachit und Kassiterit: LOM-Vergleich von V03 und V04 (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert).

5. Untersuchung einer Römischen Fibel

Die in dieser Arbeit untersuchte Fibel hat einen relativ komplizierten Aufbau. Sie besteht aus zwei separaten Teilen: dem Fibelkopf und dem Fibelfuß. Beide Teile wurden in Carnuntum gefunden. Es gibt keine Informationen, ob die beide Teile zusammengehörig waren. Falls sie zur selben Fibel gehörten ist außerdem unklar, ob es noch ein drittes Stück in der Mitte gab. Es wurden wahrscheinlich mehrere unterschiedliche Legierungen für die einzelne Elemente der Fibel verwendet.

5.1. Resultate: Römische Fibel

Um Aufbau und Konstruktion der Fibel vollständig zu verstehen, wurden Untersuchungsmethoden wie Computertomographie (CT), Metallographische Untersuchung mittels Lichtmikroskopie (LOM) mit und ohne Ätzen (Klemm 2) und Rastelektronenmikroskopie zusammen mit Energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX) eingesetzt.

5.1.1. Optisches Aussehen der Fibel

In Abbildung 13 und Abbildung 14 ist das optische Aussehen beider Fibelteile dargestellt. Der Fibelkopf besteht aus einer Spirale mit acht Windungen und einer oberen Sehne. Die Sehnenkappe bildet zusammen mit der Stützplatte und den halbkugeligen Achsenknöpfen ein hülsenartiges Konstrukt. Die Sehnenkappe ist mit zwei Rillen am Rand und einem zickzackartigen Muster in der Mitte verziert. Die Stützplatte ist mit schrägen Rillen verziert. Der Bügel hat eine O-förmige Verzierung und ist außerdem mit zwei Wulsten je oben und unten profiliert. Der Anfang des Fibelfußes ist facettiert. (Abbildung 13: d)

Der Fibelfuß besteht nur aus einem Teil mit Nadelhalter (Abbildung 14). Der Nadelhalter ist fast quadratisch und nicht perforiert. Ein Verzierungsmuster kann vermutet werden, ist aber aufgrund von Korrosion nur teilweise erkennbar (Abbildung 14: d). Der Fuß ist einfach profiliert, mit Wulst und Fußknopf, die eher nach oben gerichtet sind. Der Querschnitt ähnelt einem stark abgerundeten Quadrat, ist aber nicht besonders klar erkennbar (Abbildung 14: c).

Beide Teile sind mit grünen und blauen Korrosionsprodukten bedeckt. Im Inneren der Spirale sind auch Sand/Erd-Körner zu erkennen. Am Fuß sind grünlich-blaue und dunkel-blaue Korrosionsprodukte sichtbar.

Die verschiedenen metallographischen Schnitte sind in Abbildung 15 zu sehen.



Abbildung 13: Optisches Aussehen des Fibelkopfes: (a-i) Kamera; (j-l) 3D-DM

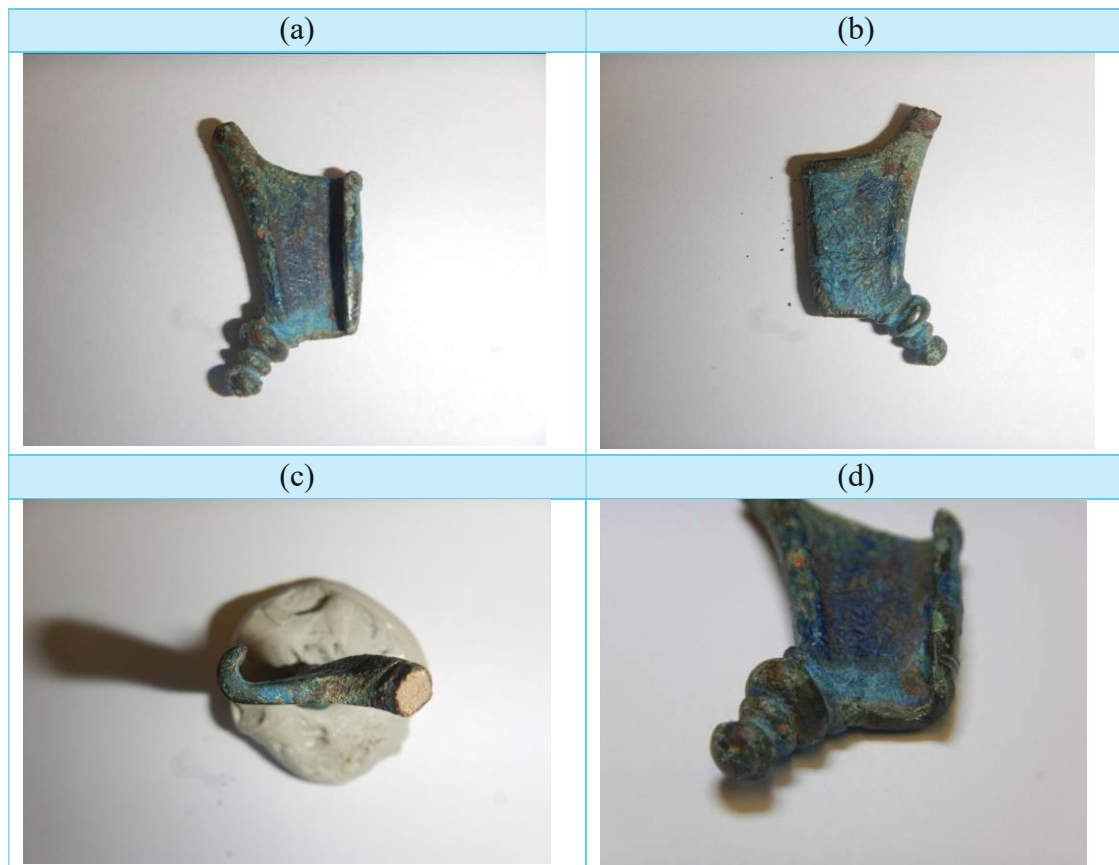


Abbildung 14: Optisches Aussehen des Fibelfußes: (a-d) Kamera; (d) leichte Verzierung auf der Rückseite ist erkennbar

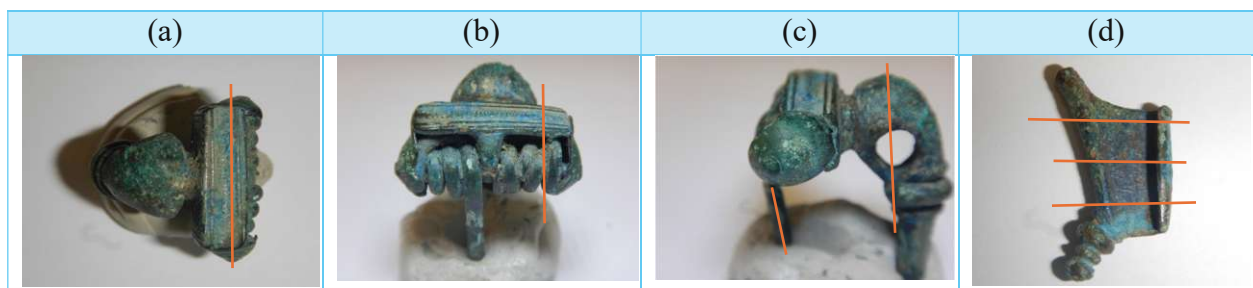


Abbildung 15: Schnittflächen der Fibel (orange Linien): (a) entspricht: Abbildung 17, Abbildung 18, Abbildung 19, Abbildung 20, Abbildung 21, Abbildung 23: e-g, Abbildung 26, Abbildung 27; (b) entspricht Abbildung 23: a-d; (c) entspricht Abbildung 22 (mittleres Bügelteil) und Abbildung 25 (Nadel); (d) entspricht: Abbildung 29, Abbildung 30, Abbildung 31, Abbildung 32 ((a) bezieht sich auf untere Linie), Abbildung 33, Abbildung 34

5.1.2. Fibelkopf

Der Fibelkopf hat einen äußerst komplizierten Aufbau. Für ein besseres Verständnis von Bau und Zusammensetzung wurden Methoden wie Tomographie, Metallographische Untersuchung und REM-EDX Analyse verwendet.

5.1.2.1. Computertomographie des Fibelkopfes

Um den Aufbau des Kopfes besser zu verstehen, wurde zunächst eine CT-Untersuchung durchgeführt. Dabei ist die Positionierung der Sehne und der Spirale gut sichtbar (Abbildung 16).

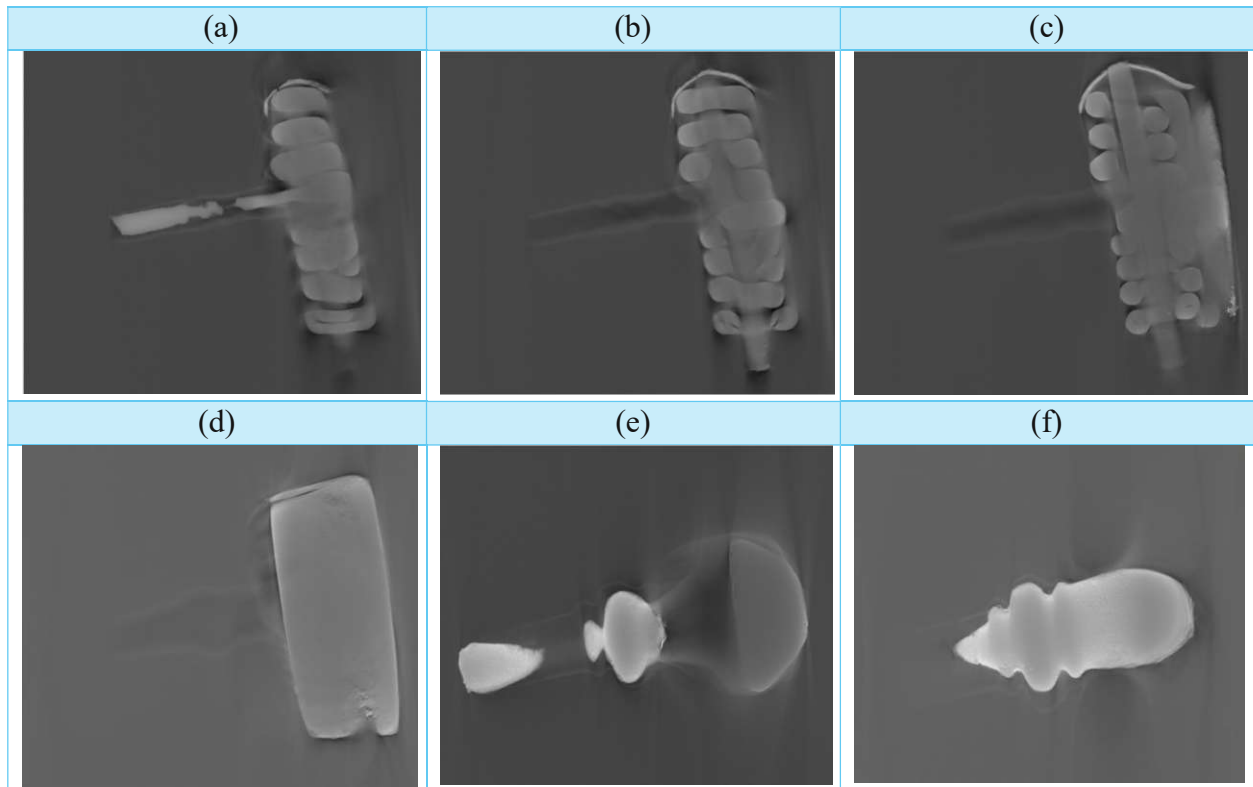


Abbildung 16: CT des Fibelkopfes: (a) Nadel und Spirale; (b, c) Spirale, Sehne, Achsenknopf; (d) Stützplatte; (e, f) Mittelteil des Bügels

5.1.2.2. Metallographie und REM-EDX Untersuchungen

Der Fibelkopf besteht aus mehreren Bestandteilen, die jeweils unterschiedliche Bearbeitungen und Zusammensetzungen zeigen. Weiters werden die separaten Untersuchungen der einzelnen Teile aufgelistet. In Abbildung 17: a ist der metallographische Schliff und alle untersuchten Bestandteile des Fibelkopfes zu sehen.

Bügel: Der Bügel der Fibel wurde an mehreren Stellen metallographisch und auch in Klemm 2-geätztem Zustand untersucht (Abbildung 17: b). Es sind dendritische Strukturen mit Verformungslinien an der rechten und linken Seite des T-förmigen Bügels zu sehen. (Abbildung 18: d-f) Die allgemeine Zusammensetzung des Bügels im Kopfbereich ist: 70-77 Gew.% Cu; 8-9 Gew.% Zn, 6-7 Gew.% Sn und 5-7 Gew.% Pb.

Mittels REM-Mapping ist es möglich, die Verteilung unterschiedlicher Elemente und damit auch Phasen zu sehen (Abbildung 18, Abbildung 19). Die Dendriten bestehen aus α_{Cu} mit gelöstem Zn und Sn. Blei bildet eine separate unmischbare Phase (erscheint dunkelgrau auf den LOM-Bildern:

Abbildung 18: a, d). Heller erscheint die $\delta_{(\text{Cu-Sn})}$ -Phase ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$). Eine detailliertere Identifizierung der Phasen ist im Abschnitt 5.2.2.1 zu finden.

Korrosionsprodukte sind vor allem mit polarisiertem Licht bei LOM leicht erkennbar. Beim Fibelkopf sind rotorange (vermutlich Cuprit: Cu_2O), grünliche (vermutlich Malachit: $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) und bläuliche (vermutlich Azurit: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) Farben der Korrosion zu sehen. (Abbildung 18: a-d)

Die Korrosionsschichten wurden auch mittels REM-EDX untersucht. Die Anreicherung von Sn und Pb an der Oberfläche wurde gemessen. Optisch sind zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen: rötliche und grünliche (Abbildung 20: a). In der rötlichen Schicht ist Zinnanreicherung (bis 21 Gew.%) zu beobachten. In der grünlichen Schicht ist Bleianreicherung (bis 23 Gew.%) und ebenfalls eine leichte Zn-Anreicherung (grün: 3 Gew.% vs. rot: 2 Gew.%) erkennbar. Der Kupfergehalt sinkt dabei wie erwartet von innen nach außen (rot: 21 Gew.%; grün: 13 Gew.%) Zusätzlich sind erhöhte Mengen an P (grün: 4 Gew.%; rot: 2 Gew.%), Ca (grün: 2 Gew.%; rot: 1 Gew.%) und Fe (grün: 1 Gew.%; rot: 0 Gew.%) an der Oberfläche im grünen Bereich zu sehen. Dabei ist es eindeutig, dass diese Elemente eher von der Umgebung kommen. (Abbildung 21)

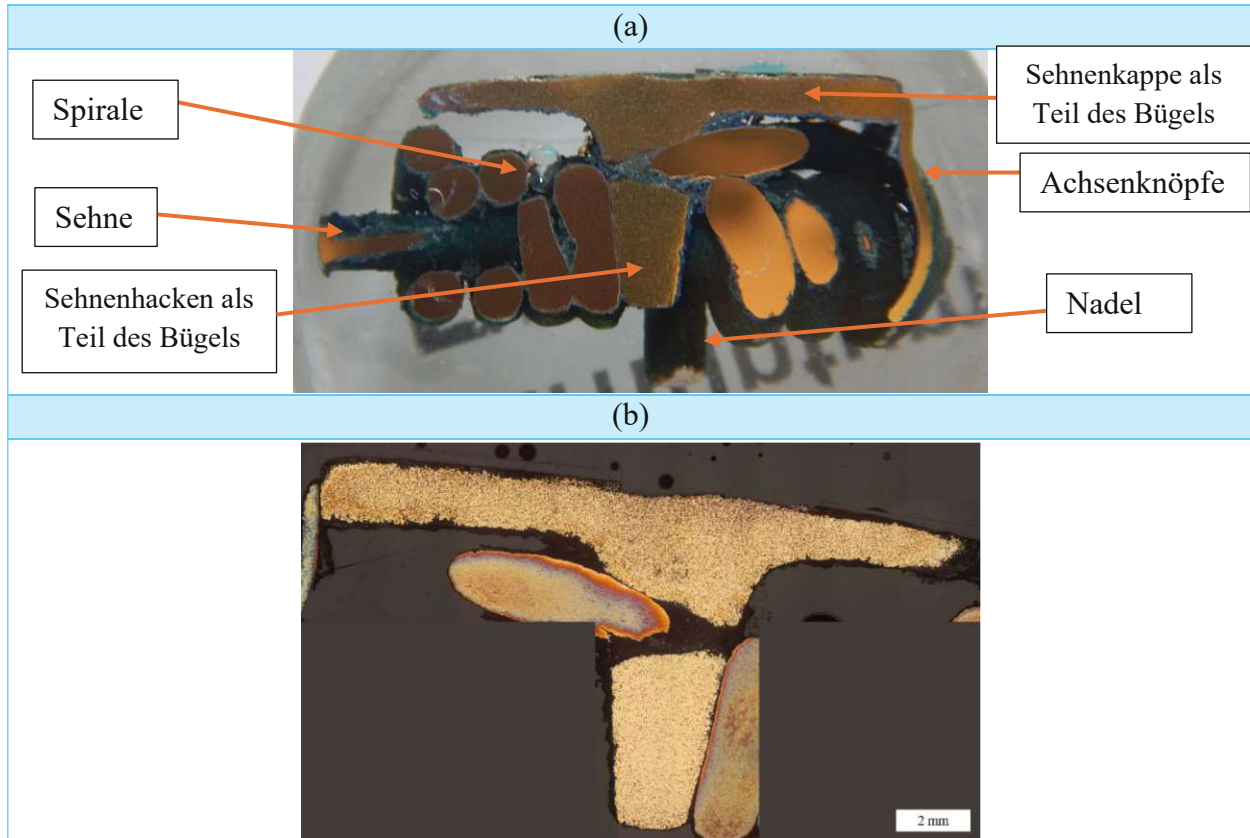


Abbildung 17: Fibelkopf: (a) Querschnitt, (b) – LOM nach Klemm 2-Ätzung (Bügel)

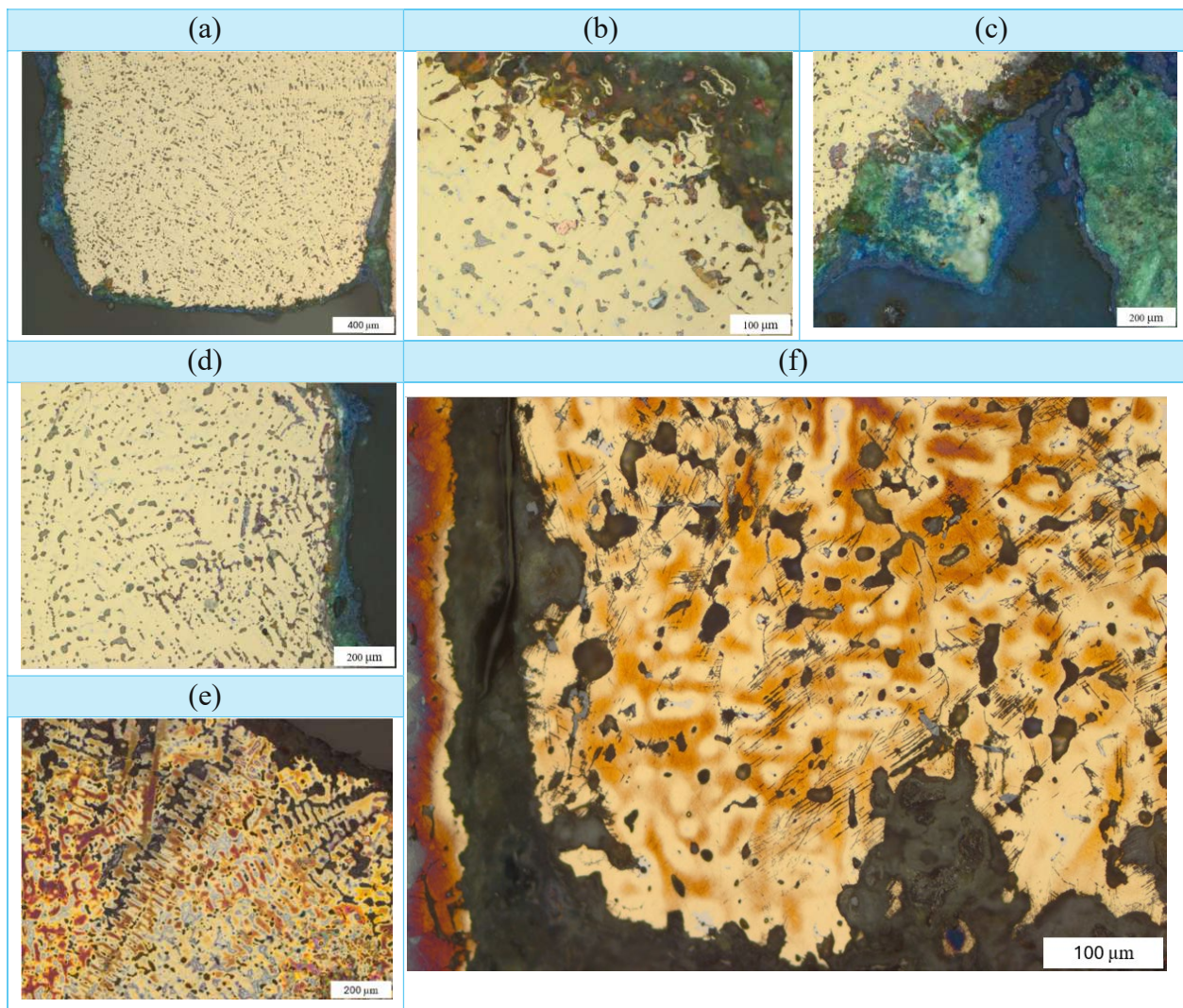


Abbildung 18: Bügel (Kopf): (a-d) LOM in pol. Licht; (e-f) LOM nach Klemm 2-Ätzung

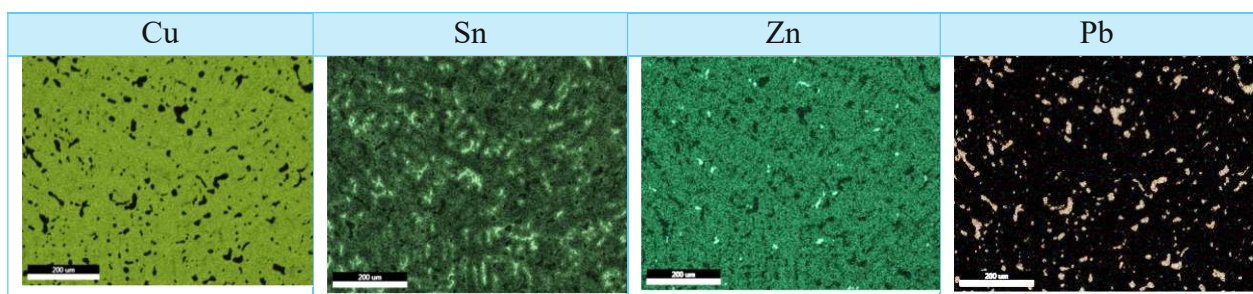


Abbildung 19: Bügel (Kopf): EDX-Mapping im Inneren des Bügels;

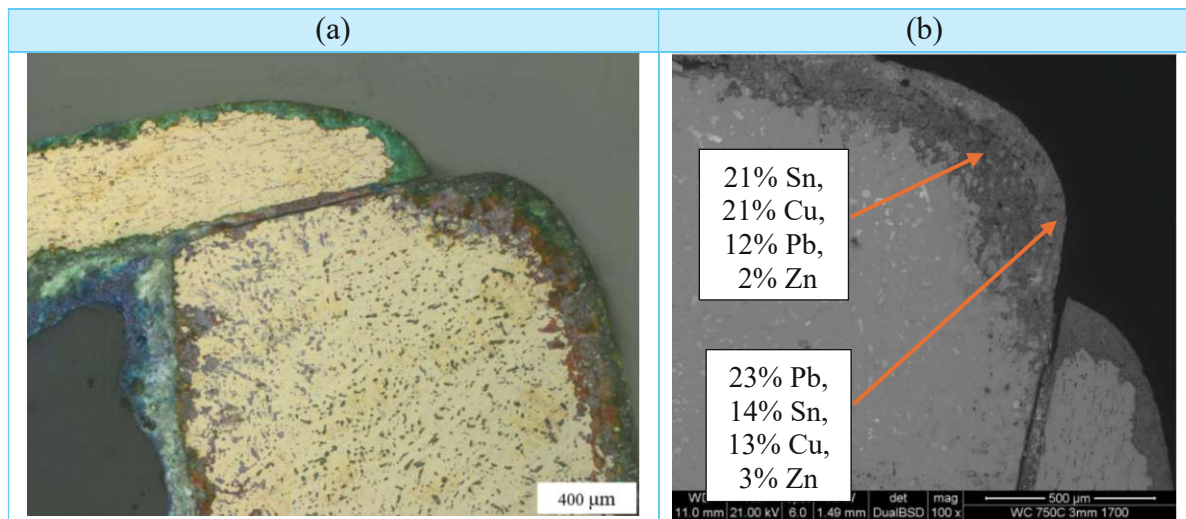


Abbildung 20: Bügel (Kopf): (a) LOM mit pol. Licht; (b) BSE (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert)

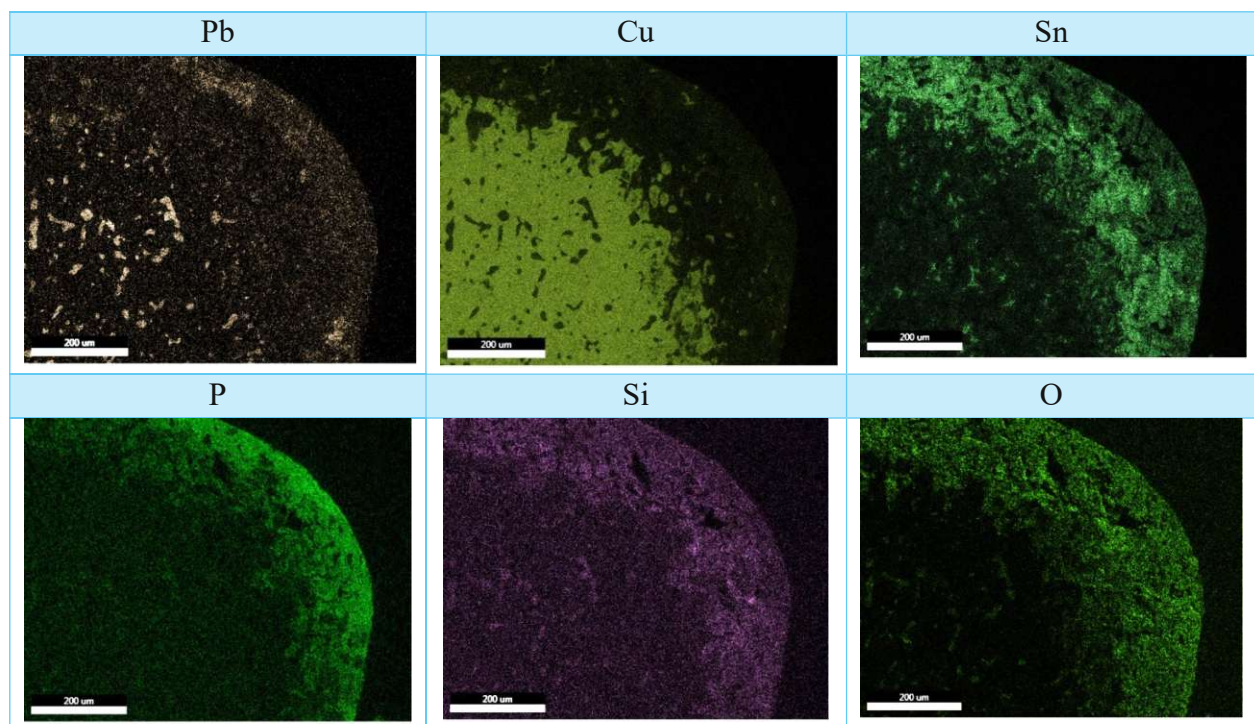


Abbildung 21: Bügel (Kopf): EDX-Mapping an der Kante der Fibel

Mittelteil des Bügels: Da es sich hier um ein weiteres Stück des schon vorher untersuchten Bügels handelt, wurde dieser Schnitt nur metallographisch untersucht. Die Position des Schnittes ist in Abbildung 15 zu finden. Aus den metallographischen Untersuchungen ist die dendritische Struktur im Inneren des Teils zu erkennen. Näher an der Oberfläche sind deutliche Verformungslinien zu beobachten. Die Phasenverteilung und die Korrosionserscheinungen sind wie erwartet sehr ähnlich zur denen im Kopfteil des Bügels (Abbildung 22: c vs. Abbildung 18: b).

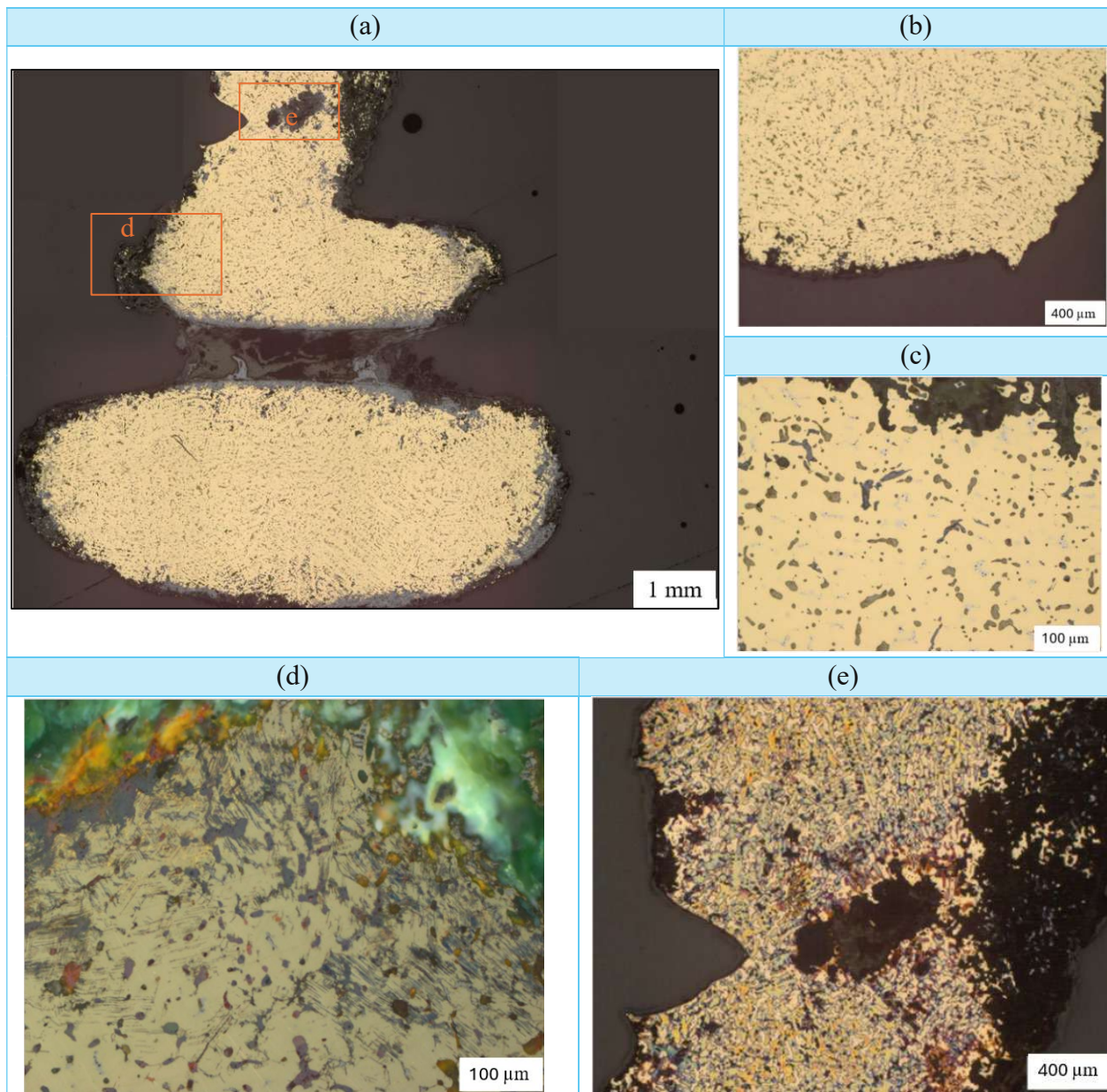


Abbildung 22: Mitte des Bügels (Kopf): (a-c) LOM; (d) LOM mit pol. Licht (Bereiche von (d) und (e) sind bei (a) orange markiert); (e) LOM nach Klemm 2-Ätzung

Sehne: Die mittels REM-EDX gemessene Zusammensetzung der Sehne beträgt: bis 89 Gew.% Cu, bis 4 Gew.% Sn, bis 2 Gew.% Pb, bis 2 Gew.% Zn. Die Korngröße in diesem Bereich ist ca. 20 µm.

Neben Cu, Sn, Zn und Pb wurden in den Korrosionsprodukten wieder Elemente wie Si (2 Gew.%), P (1 Gew.%), Ca (1 Gew.%) und Al (1 Gew.%) mit dem EDX gemessen. Im Querschnitt sind vor allem mit Klemm 2-Ätzung feinverteilte Kupferkörner mit Zwillingskristallen erkennbar (Abbildung 23: d). Mit dem Polarisationslicht sind typische Kupferkorrosionsprodukte wie Malachit (grün) und Cuprit (rot) nach Farbe zu erkennen (Abbildung 23: b).

Bei den Fotos des Sehnenlängsschliffs ist eine fächerartige Verteilung der Körner zu beobachten. Das Gleiche ist auch für Pb-Einschlüsse in der BSE-Abbildung zu sehen (Abbildung 23: e-g).

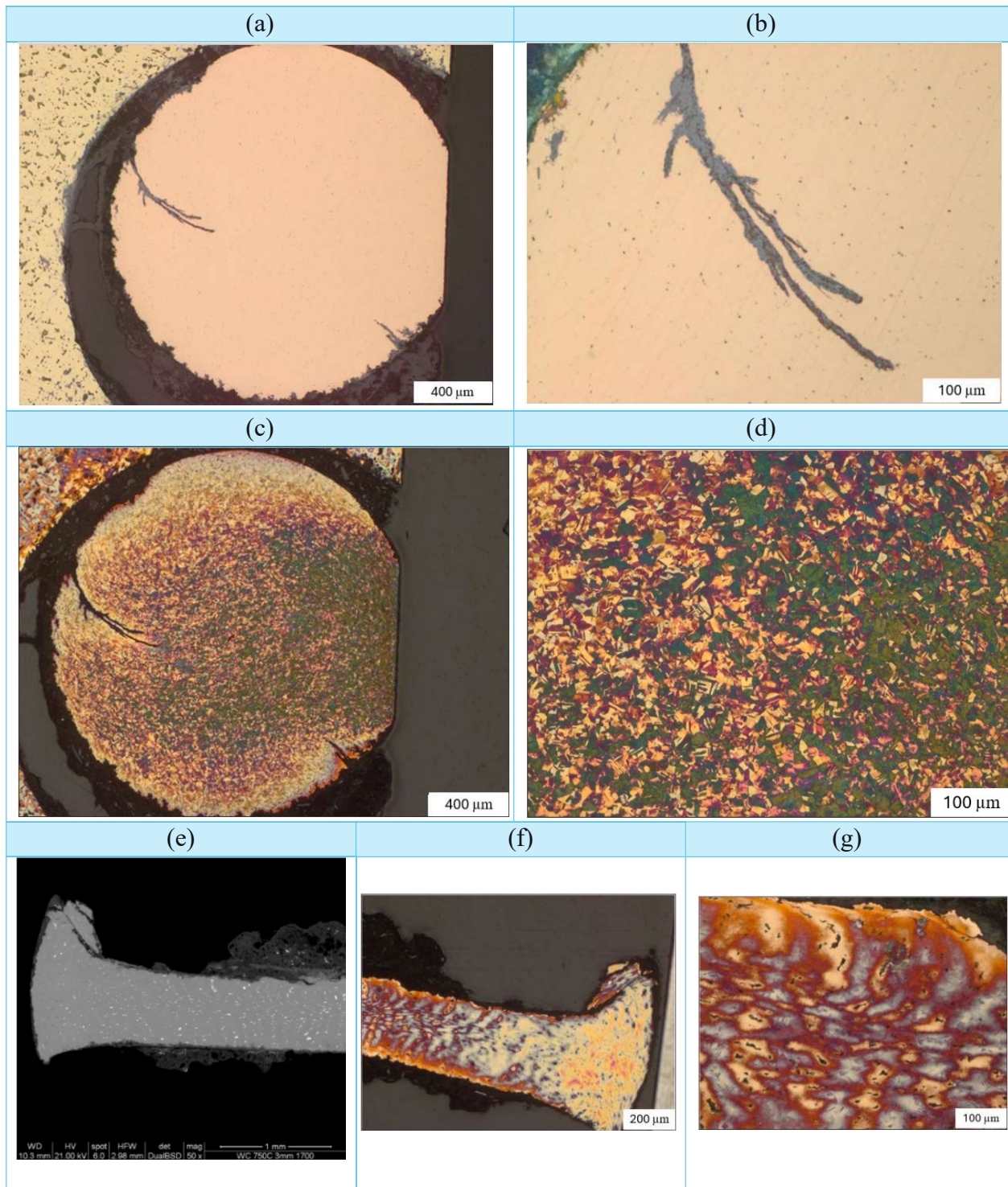


Abbildung 23: Sehne: (a) LOM, Querschnitt; (b) LOM, Querschnitt mit pol. Licht; (c, d) LOM nach Klemm 2-Ätzung, Querschnitt; (e) BSE, Längsschnitt; (f, g) LOM nach Klemm 2-Ätzung, Längsschnitt.

Spirale und Nadel: In Abbildung 24 und Abbildung 25 sind die Längsschnitte und die Querschnitte von Spirale und Nadel zu sehen.

Die Zusammensetzung wurde mittels REM-EDX gemessen und beträgt: 92-99 Gew.% Cu, bis 2 Gew.% Sn, bis 2 Gew.% Pb. Nadel und Spirale sind aus dem gleichen Draht gebogen, weswegen auch die Zusammensetzung gleich ist. In beiden Fällen (bei Nadel und Spirale) sind sehr feine Cu-Körner mit Zwillingskristallen zu erkennen. Die Korngröße bei der Spirale liegt im Bereich von 9-13 μm , wobei die Korngröße bei der Nadel zwischen 4 und 9 μm liegt. In beiden Fällen sind auch die Verformungsrichtungen zu erkennen (Abbildung 24: b vs. Abbildung 25: b).

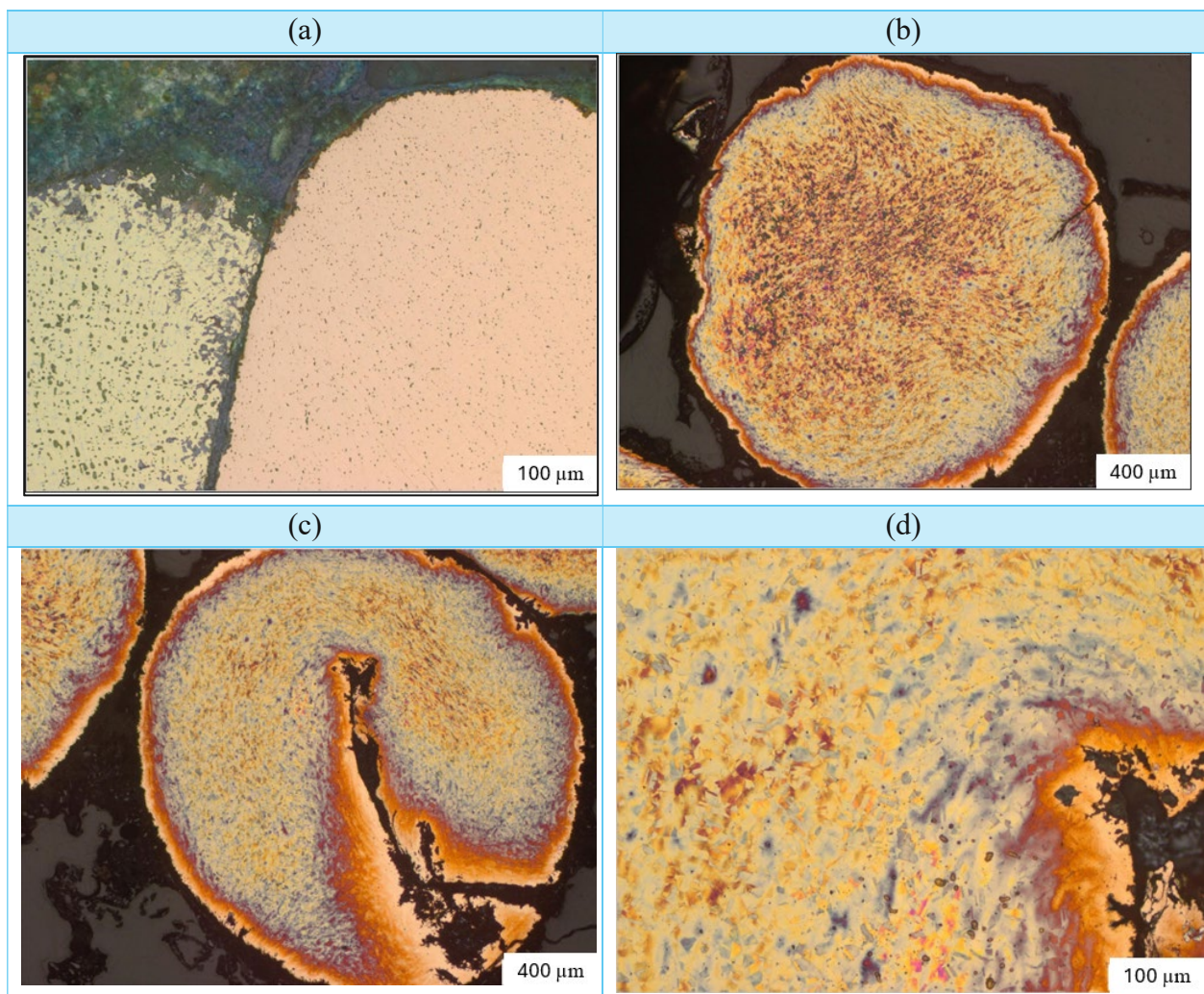


Abbildung 24: Spirale: (a) LOM mit pol. Licht, Längsschnitt; (b) LOM, Querschnitt nach der Klemm 2-Ätzung; (c, d) LOM, Längsschnitt nach der Klemm 2-Ätzung, gleicher Bereich

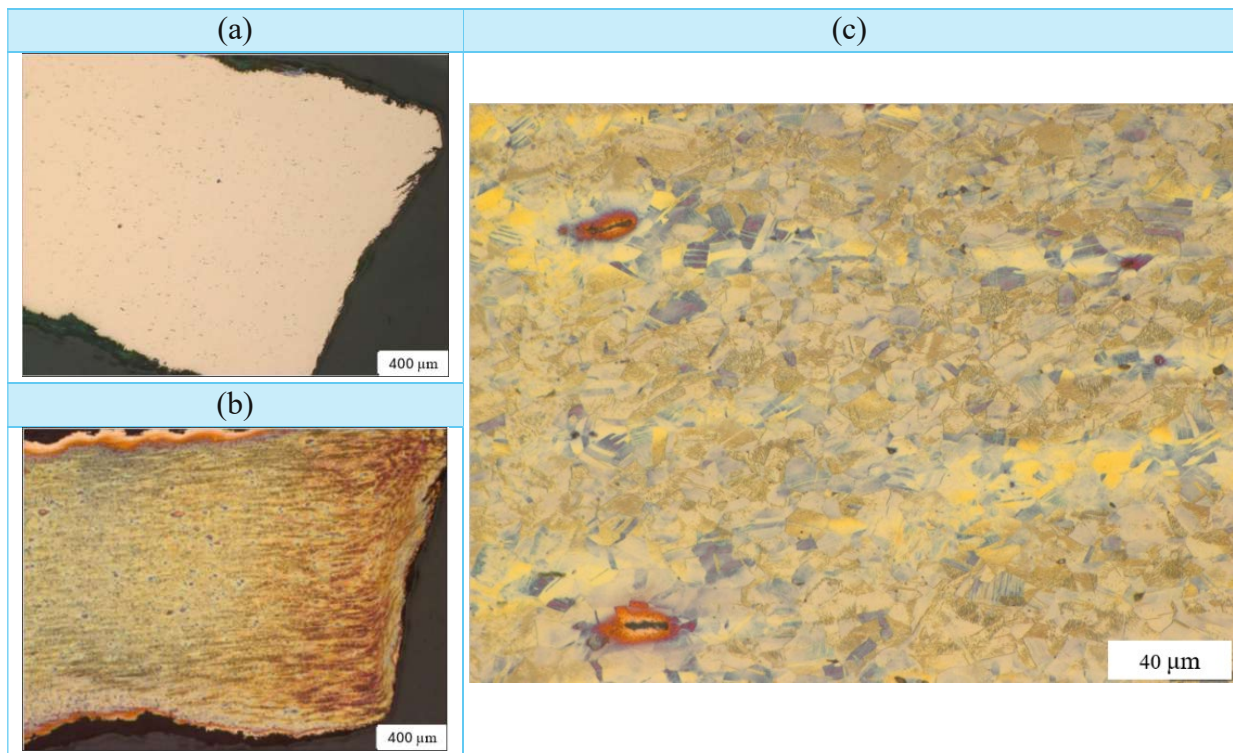


Abbildung 25: Nadel Längsschnitt: (a) LOM; (b, c) LOM nach der Klemm 2-Ätzung

Achsenknöpfe: Die allgemeine Zusammensetzung der Achsenknöpfe (Abbildung 26) wurde an mehreren Stellen mittels REM-EDX gemessen und beträgt: 79-86 Gew.% Cu, 7-8 Gew.% Zn, 5 Gew.% Sn und bis zu 2 Gew.% Pb. Die Korngröße der Cu-Phase liegt zwischen 20 und 40 µm. Helle Punkte wurden dabei als Blei, und längliche dunkelgraue (auf LOM-Bildern) Einschlüsse als Cu-Oxid nach EDX-Untersuchung erkannt. In polarisiertem Licht erscheint die Cu-Oxidphase dunkelrot (Abbildung 26: c). In der BSE-Abbildung (Abbildung 26: d) kann die Pb-Seigerung erkannt werden. Es wurde auch bis zu 1 Gew.% Schwefel punktweise gemessen.

Auf Klemm 2-geätzten Fotos ist eine deutliche Verlängerung der dunkelgrauen Cu-Oxid-Phase zu sehen. Auch Zwillingskristalle sind erkennbar (Abbildung 26: a-b).

An der Oberfläche sind Bereiche mit bis zu Gew.% Al und zwischen 1 und 6 Gew.% Si anzutreffen. Auch Elemente wie Ca (1-2 Gew.%), P (bis 3 Gew.%), Fe (bis 1 Gew.%) sind an der Oberfläche der Achsenknöpfe vorhanden. Es wurden auch Bereiche mit hohen Pb-Konzentrationen (4-8 Gew.%) zusammen mit Sn-Anreicherung (1-19 Gew.%) an der Oberfläche mittels REM-EDX gemessen.

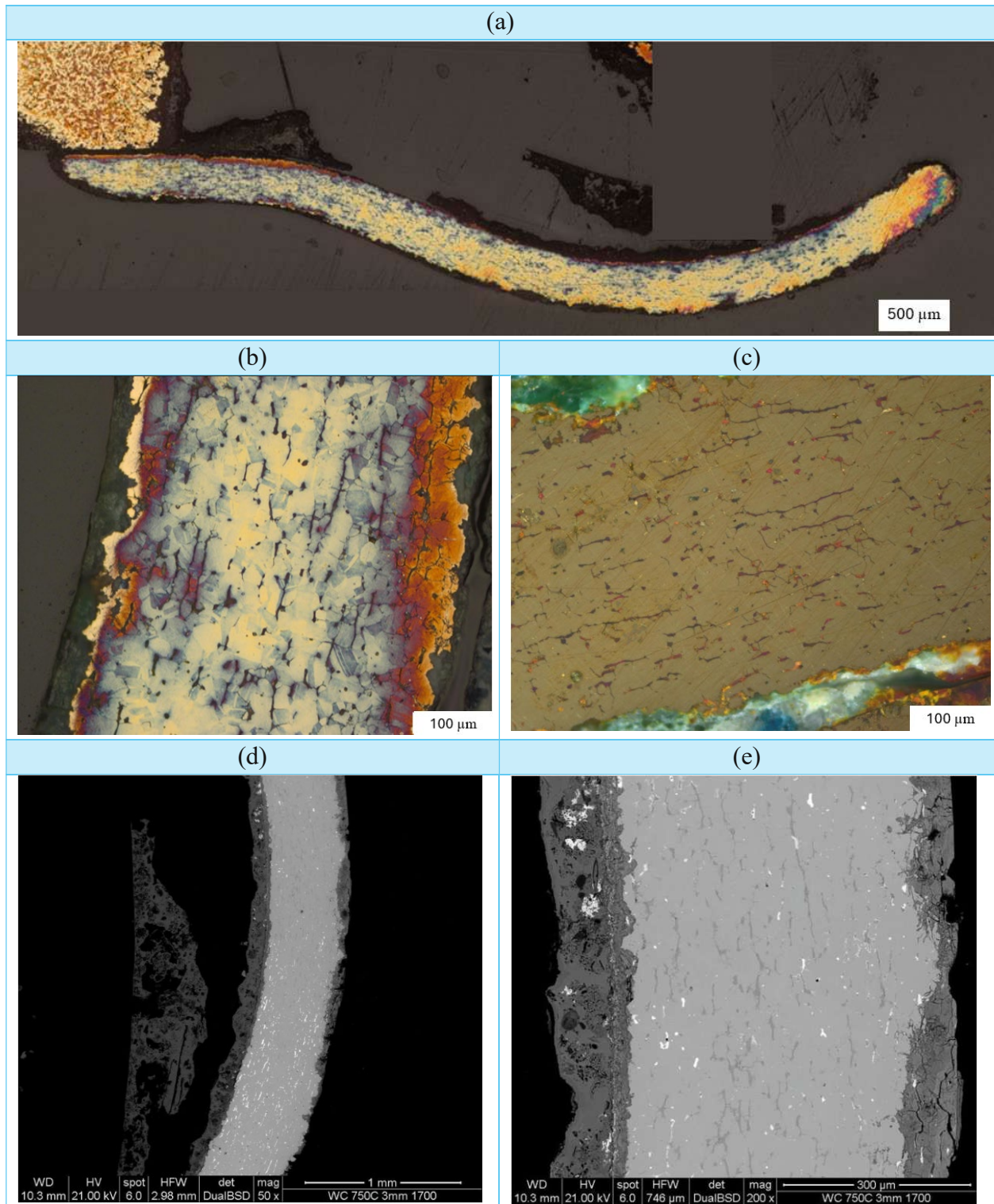


Abbildung 26: Achsenknöpfe: (a, b) LOM nach Klemm 2-Ätzung; (c) LOM mit pol. Licht; (d, e) BSE;

Lot-Verbindungsstelle: Es wurden insgesamt zwei Lotstellen im Kopfbereich gefunden. Eine beim Achsenknopf (Abbildung 27: a-c) und die andere bei den Sehnenhacken (Abbildung 27: d-f).

Ein vermutlicher Lot-Tropfen wurde im Bereich des Nadelhackens nachgewiesen (Abbildung 34: c; detaillierter in den Abschnitten 5.1.3 und 6.1.3). Die Zusammensetzung wurde mittels EDX in mehreren Bereichen gemessen. Die höchsten Konzentrationen sind bei Pb (12-49 Gew.%) und Cu (20-28 Gew.%). Auch weitere Elemente wie Si (1-7 Gew.%), Al (bis 2 Gew.%), Ca (bis 1 Gew.%), Fe und Sn (beide unter 0,6 Gew.%) wurden nachgewiesen. Hohe Unterschiede in den Konzentrationen sind in diesem Fall damit verbunden, dass manche Messstellen sehr stark korrodiert waren. An diesen Stellen waren die Konzentrationen von Pb und Cu minimal, dafür waren dort die Konzentrationen der Begleitelemente am höchsten. Es wurde auch jene Stelle (Abbildung 27: f) gemessen, an welcher der minimale Oxidationseinfluss auf die Zusammensetzung zu erwarten wäre. Die Zusammensetzung der Lotstelle dort beträgt: 49 Gew.% Pb, 23 Gew.% Cu, 0,6 Gew.% Sn, 0,6 Gew.% Si und 0,3 Gew.% Al.

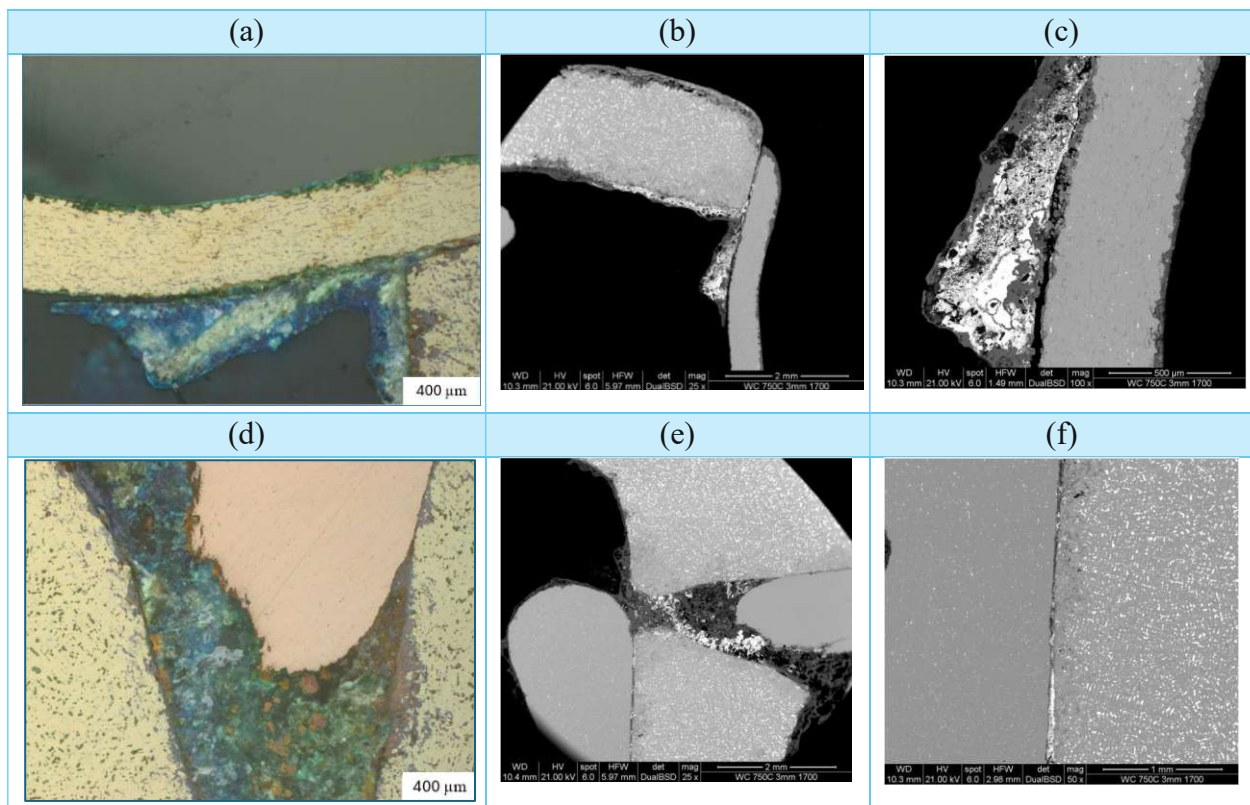


Abbildung 27: Lotstellen (Kopf): (a-c) gleicher Bereich; (d-f) gleicher Bereich; (a, d) LOM mit pol. Licht; (b, c, e, f) – BSE

Oberfläche: Auch die Oberfläche des Kopfes wurde mittels Lichtmikroskopie und REM-EDX untersucht. In den LOM-Abbildungen sind vor allem grünlich-blaue Farben zu beobachten (Malachit und Azurit). Außerdem sind faserförmige Anlagerungen zu sehen. (Abbildung 28: a-c) Die Oberfläche des Fibelkopfes ist sehr unregelmäßig und mit unterschiedlichen Korrosionsprodukten bedeckt. Mit Hilfe von REM-EDX-Untersuchungen wurden folgende Bereiche an der Oberfläche erkannt:

- Rundliche Körner von CuS (57-64 Gew.% Cu, 10-11 Gew.% S), dabei wurde auch eine kleine Cl-Menge gemessen (0,5-0,7 Gew.%) (Abbildung 28: g);
- Ein paar runde, dunkle Bereiche mit extrem erhöhtem Al, Si und K -Gehalt (16-20 Gew.% Si, 15 – 17 Gew.% Al, 5-7 Gew.% K), dabei wurden aber auch Elemente wie Cu (2-3 Gew.%), P (0-3 Gew.%) und weitere Elemente wie Na, Pb, Ca und Fe mit Konzentrationen kleiner als 2 Gew.% gemessen (Abbildung 28: g);
- Hellere Bereiche mit Sn und Pb-Anreicherung mit 17 Gew.% Sn und 20 Gew.% Pb (zusätzliche Elemente: 3 Gew.% P; 2 Gew.% Zn und Ca; Mg, Al, Fe $\leq$ 1 Gew.%) (Abbildung 28: g);
- Bereiche mit fast reiner Pb-Anreicherung an der Oberfläche (60 Gew.% Pb; 3 Gew.% Cu; 0,3 Gew.% Cl) (Abbildung 28: h);
- Längliche negative Abdrücke, die als Stofffaser interpretiert werden können. Da Kohlenstoff und Sauerstoff unter der Sensibilitätsgrenze der EDX-Untersuchung liegen, können hier keine prozentuellen Angaben geliefert werden. Trotzdem hatten die Bereiche der Stofffasern den höchsten C-Gehalt im Vergleich zu anderen mit dem EDX gemessenen Stellen (Abbildung 28: f, i). Zusammen mit erhöhtem Kohlenstoff und Sauerstoff wurden auch 28 Gew.% Cu und 2 Gew.% Pb im Bereich der Stofffasern gemessen, außerdem Elemente wie Al, Si, P, K, Ca, Zn in Konzentrationen kleiner 1 Gew.%;
- Bereich mit erhöhtem Fe (21 Gew.%), Mg (8 Gew.%), Si (8 Gew.%) Al (7 Gew.%), auch mit etwas Cu (6 Gew.%) und Pb (9 Gew.%) (Abbildung 28: i);

Allgemein wurden an der Oberfläche erhöhte Werte an P (0-3 Gew.%) an mehreren Stellen erkannt. In kleineren Mengen (unter 1 Gew.%) ist auch K in mehreren Bereichen vorhanden. Auch wurden bei fast alle Messungen wie erwartet unterschiedliche Konzentrationen an Cu (2-54 Gew.%) gemessen. Elemente wie Al, Si, Ca und Fe wurden unter 2 Gew.% und Elemente wie K, Cl, Mg unter 1 Gew.% beobachtet und sie waren in fast in jeder REM-EDX Messung vorhanden.

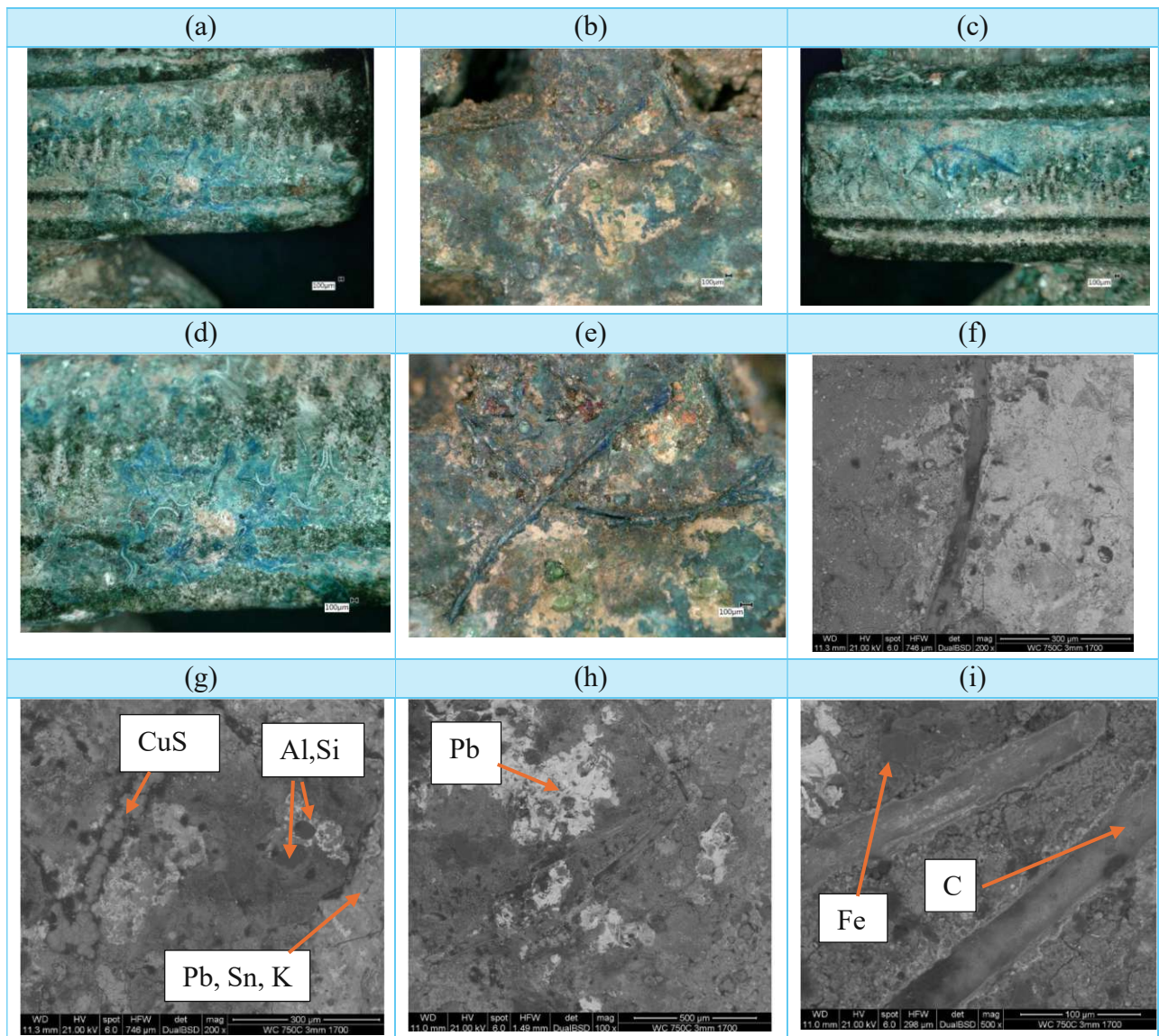


Abbildung 28: Fibelkopf-Oberfläche, Stofffaser am Fibelkopf: (a-e) 3D-DM: (a, c, d) Sehnenkappe; (b, e) Stützplatte (beide Abb. gleicher Bereich); (g-i) BSE (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert)

5.1.3. Fibelfuß: Nadelhacken

Am Fibelfuß wurde vor allem der Nadelhaken metallographisch untersucht. Die allgemeine Zusammensetzung ähnelt in diesem Fall stark der Kopfteil-Zusammensetzung (70-71 Gew.% Cu; 10-11 Gew.% Pb; 8 Gew.% Zn; 5 Gew.% Sn). Auch hier ist die dendritische Struktur im Inneren des Teils zu erkennen (Abbildung 29). Die Dendriten bestehen aus α_{Cu} mit gelöstem Zn und Sn (79 Gew.% Cu, 9 Gew.% Zn, 6 Gew.% Sn). Auch die nichtmischbare hellerscheinende Pb-Phase (81 Gew.% Pb) ist in der BSE-Abbildung (Abbildung 30: b) zu erkennen. In den LOM-Abbildungen ist auch die hellgraue $\delta_{\text{(Cu-Sn)}}$ Phase ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) (23 Gew.% Sn; 68 Gew.% Cu) sichtbar (Abbildung 30: a). Erkennbar sind außerdem wenige dunkle Punkte, die als ZnS

interpretiert wurden (53 Gew.% Zn; 27 Gew.% S) (Abbildung 30). Die Elementverteilung ist in Abbildung 31 zu sehen.

Der Nadelhalter wurde in mehrere Scheiben geschnitten, wodurch die Strukturänderungen mit der Höhe in Abbildung 32 zu sehen sind. Dabei entspricht Abbildung 32: a der höheren Position auf dem Nadelhacken, wo der Hacken selbst noch sehr wenig ausgeprägt ist, und Abbildung 32: c der unteren Position (Abbildung 15: d). So ist zwischen den Abbildungen Abbildung 32: a und Abbildung 32: c der Anstieg des Verformungsgrades zu beobachten.

Die Korrosionsprodukte des Fußes wurden ebenfalls detaillierter untersucht (Abbildung 33). In Abbildung 33: a-c sind allgemeine Korrosionserscheinungen sichtbar. Dabei ist typischer roter Cuprit, grüner Malachit und blauer Azurit zu sehen. Die Verformungslinien erscheinen aufgrund der Korrosionsprodukte in polarisiertem Licht gelb. Zusätzlich sind in manchen Bereichen in polarisiertem Licht Änderungen der Pb-Phase von grau auf gelb zu sehen (Abbildung 33: b; Abbildung 34: a). Auf den BSE-Fotos sind Bereiche mit helleren und dunkleren Pb-Einschlüssen zu sehen (Abbildung 34: b, d). Die dunkleren Bereiche sind vor allem an den beiden Enden des Nadelhackens zu beobachten (Abbildung 34: c, d). Dabei wurden erhöhte Cl-Konzentrationen als Korrosionsprodukt der Pb-Phase (46-50 Gew.% Pb; 26-21 Gew.% Cu; 14-15 Gew.% Cl; Sn, Zn < 3 Gew.%) mittels REM-EDX festgestellt. Die Cl-Verteilung im Inneren der Pb-Einschlüsse ist auch auf dem EDX-Mapping gut erkennbar (Abbildung 31).

Außerdem sind interessante Pb- (59 Gew.% Pb; 9 Gew.% Cu; 1 Gew.% Sn) und PbCl₂-Anlagerungen (68 Gew.% Pb; 12 Gew.% Cu; 10 Gew.% Cl; 1 Gew.% Sn) an der inneren Oberfläche der Hacken (Abbildung 34: a, c) zu sehen.

Weiters wurden mit Hilfe von REM-EDX auch andere Korrosionsprodukte der Oberfläche untersucht. Es sind viele unterschiedliche Bereiche zu erkennen. So wurden im externen Cuprit-Malachit Korrosionsbereich (Abbildung 33: b, d) erhöhte Konzentrationen an P (0,3-2 Gew.%), Fe (0-0,8 Gew.%) und Ca (0-1 Gew.%) gemessen. Auch Pb- (11-14 Gew.%) und Sn- (6-16 Gew.%) Anreicherungen wurden gefunden. Dabei waren die Cu- (25-42 Gew.%) und Zn- (2-7 Gew.%) Konzentrationen Vergleich zu denen im Bügel eher niedrig. In diesem Bereich ist zusätzlich noch der blaue schichtartig angelagerte Azurit zu erkennen. In der Azuritschicht sind die Cu-Konzentrationen (40-50 Gew.%) höher und es sind kaum andere Elemente außer O und C vorhanden (Sn, Zn, Pb < 1 Gew.%). Außerdem sind periodische Löcher in der Azuritschicht erkennbar (Abbildung 33: a, d, e). Die Löcher befinden sich dabei fast nur in der Azuritschicht und nicht in anderen Korrosionsprodukten. Die Löcher wurden mittels REM-EDX untersucht und vergleichbar hohe C-Gehalte wurden gemessen (Abbildung 31). Dabei wurden auch etwas Cu (14-30 Gew.%) und andere Elemente wie Zn, Pb, Sn < 3 Gew.% und Cl < 1 Gew.% gemessen.

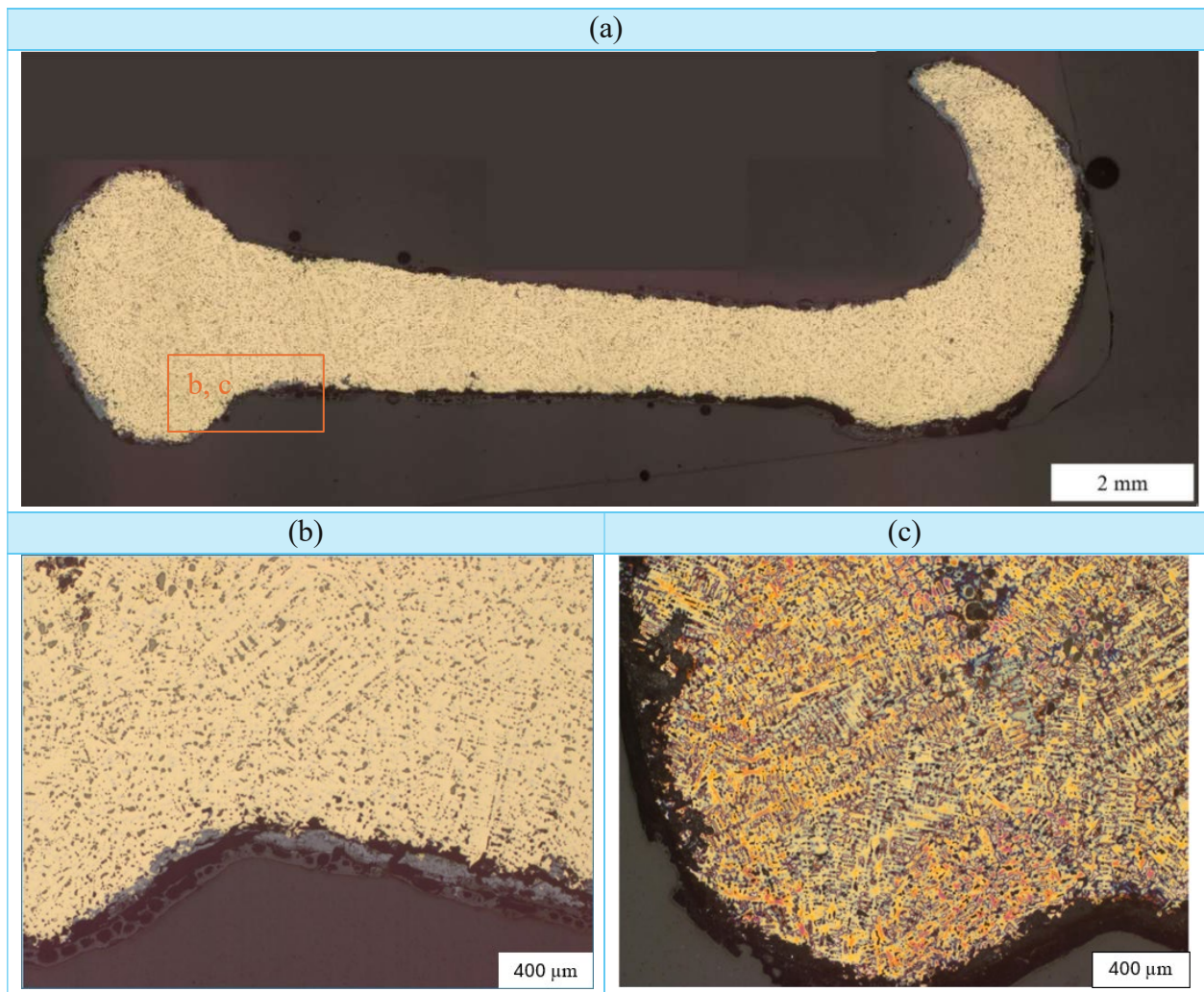


Abbildung 29: Fibelfuß: (a, b) LOM (Bereich (b) und (c) sind orange in (a) markiert); (c) LOM nach Klemm 2-Ätzung;

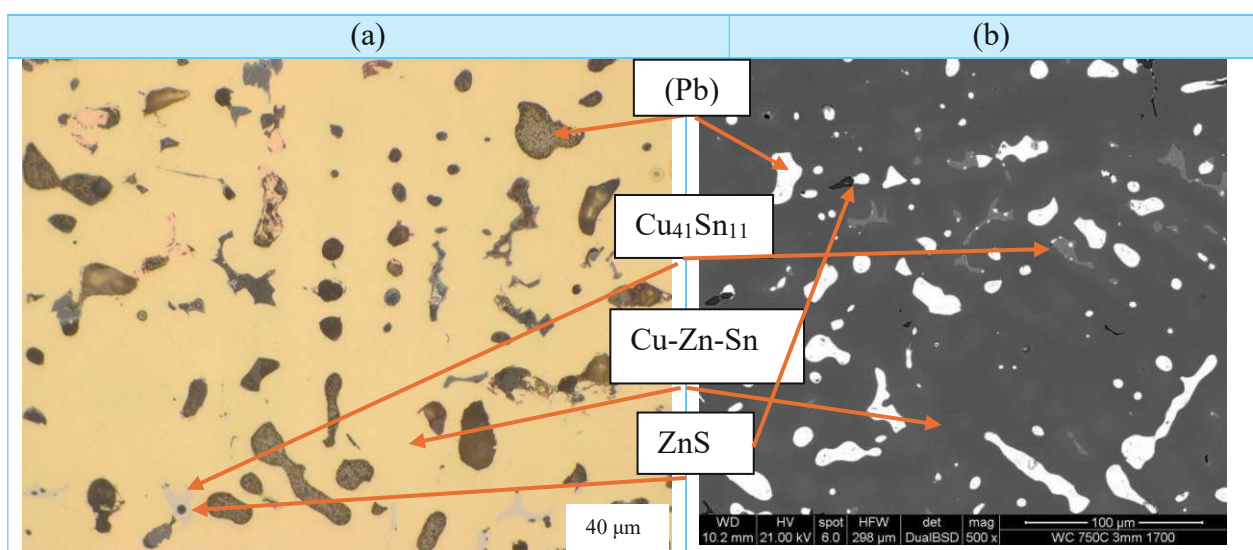


Abbildung 30: Fibelfuß (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert): (a) LOM; (b) BSE;

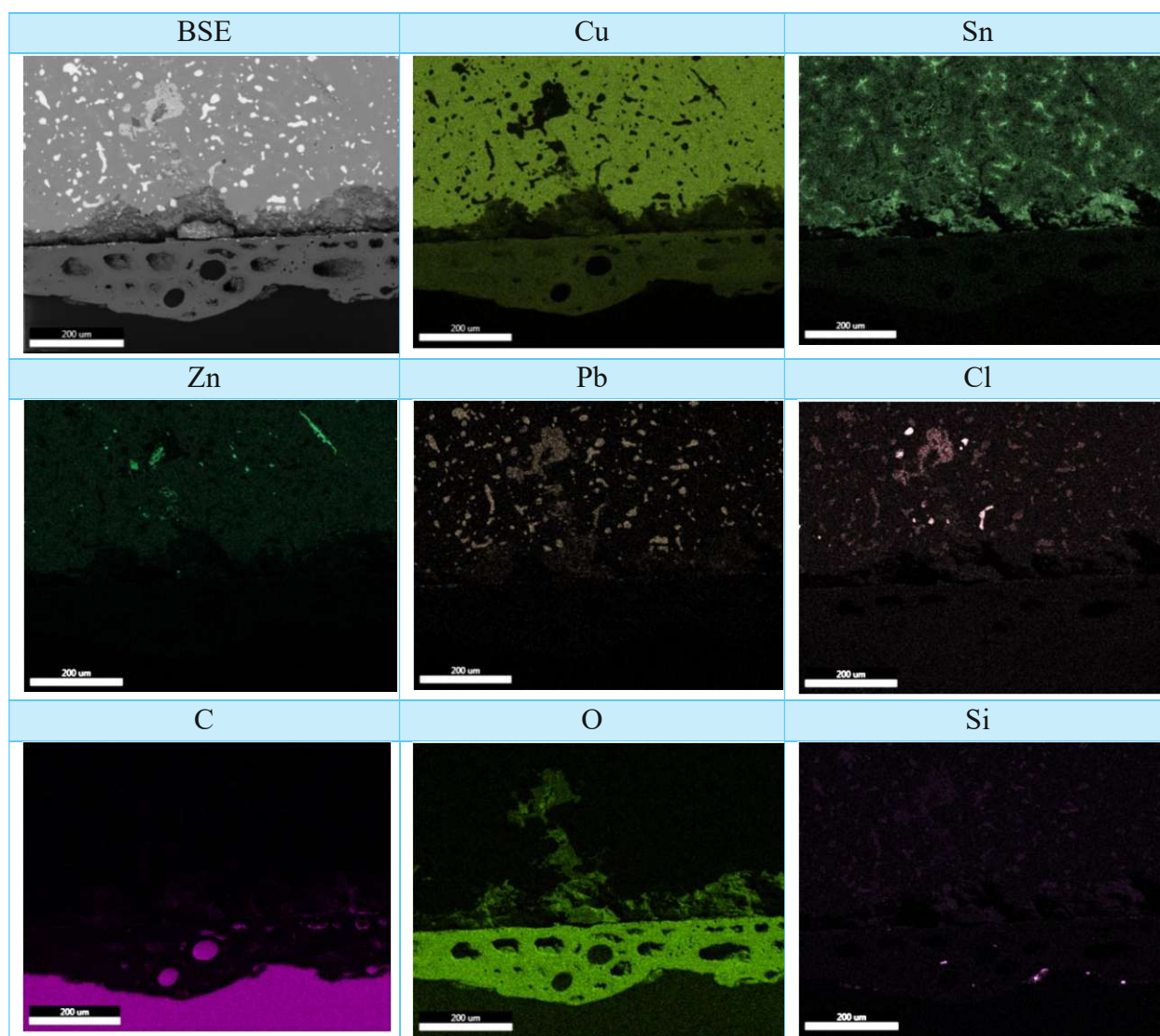


Abbildung 31: BSE und EDX-Elementverteilung gleicher Bereich

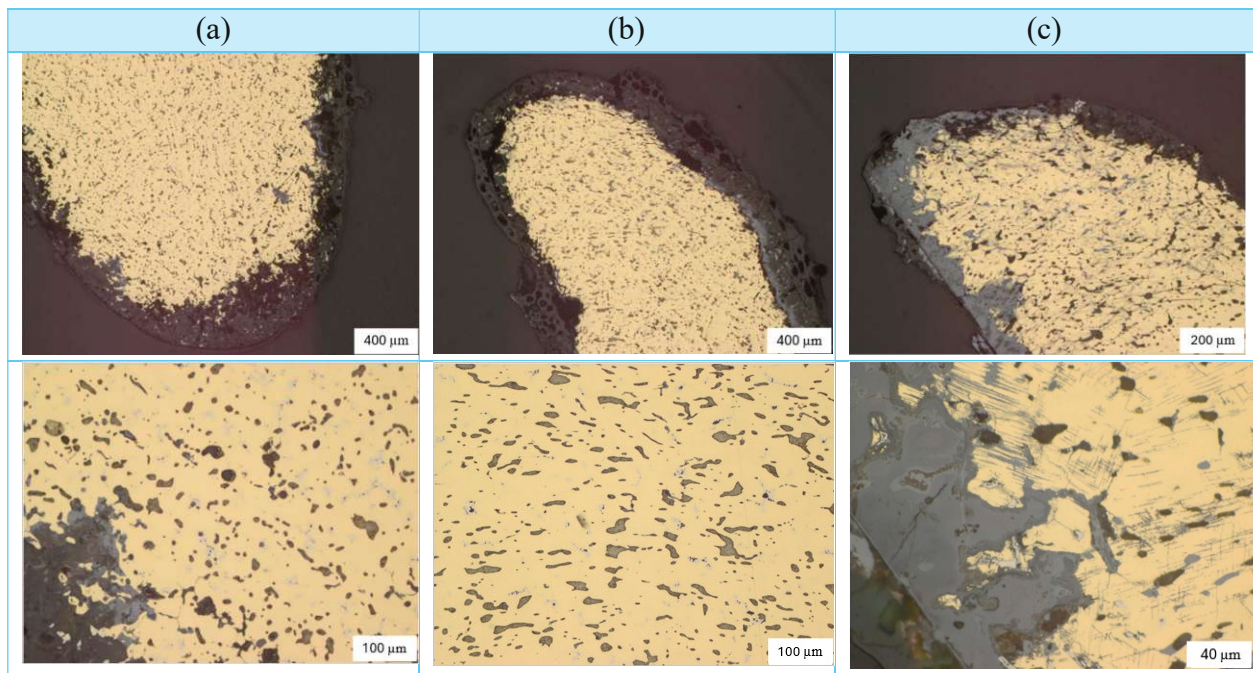


Abbildung 32: Nadelhacken: LOM: (a, b, c) Unterschiedliche Schnittflächen (Abbildung 15: d) des Hackens von oben (a) nach unten (c);

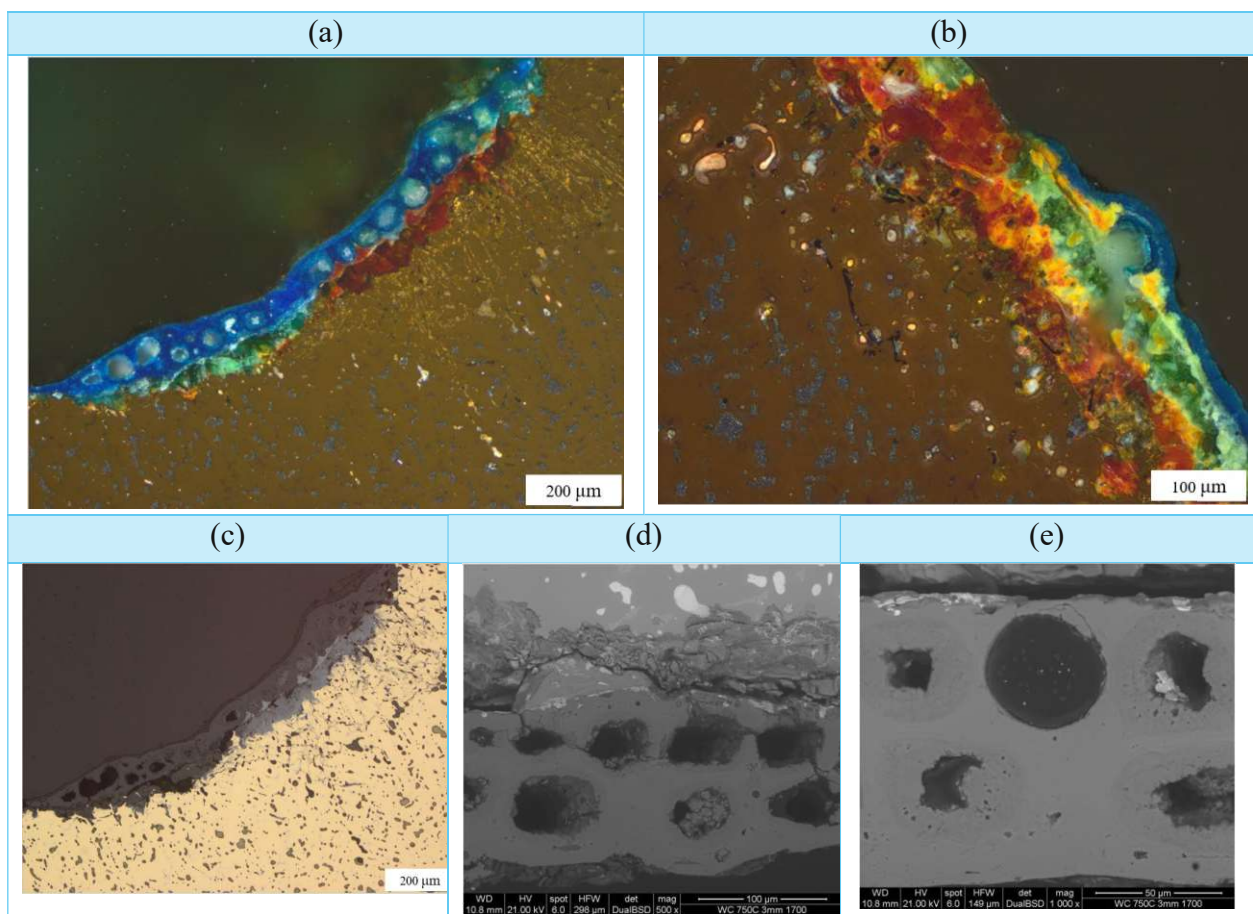


Abbildung 33: Nadelhacken-Korrosionsprodukte: (a, b) LOM mit pol. Licht; (c) LOM (gleicher Bereich wie (a)); (d, e) BSE;

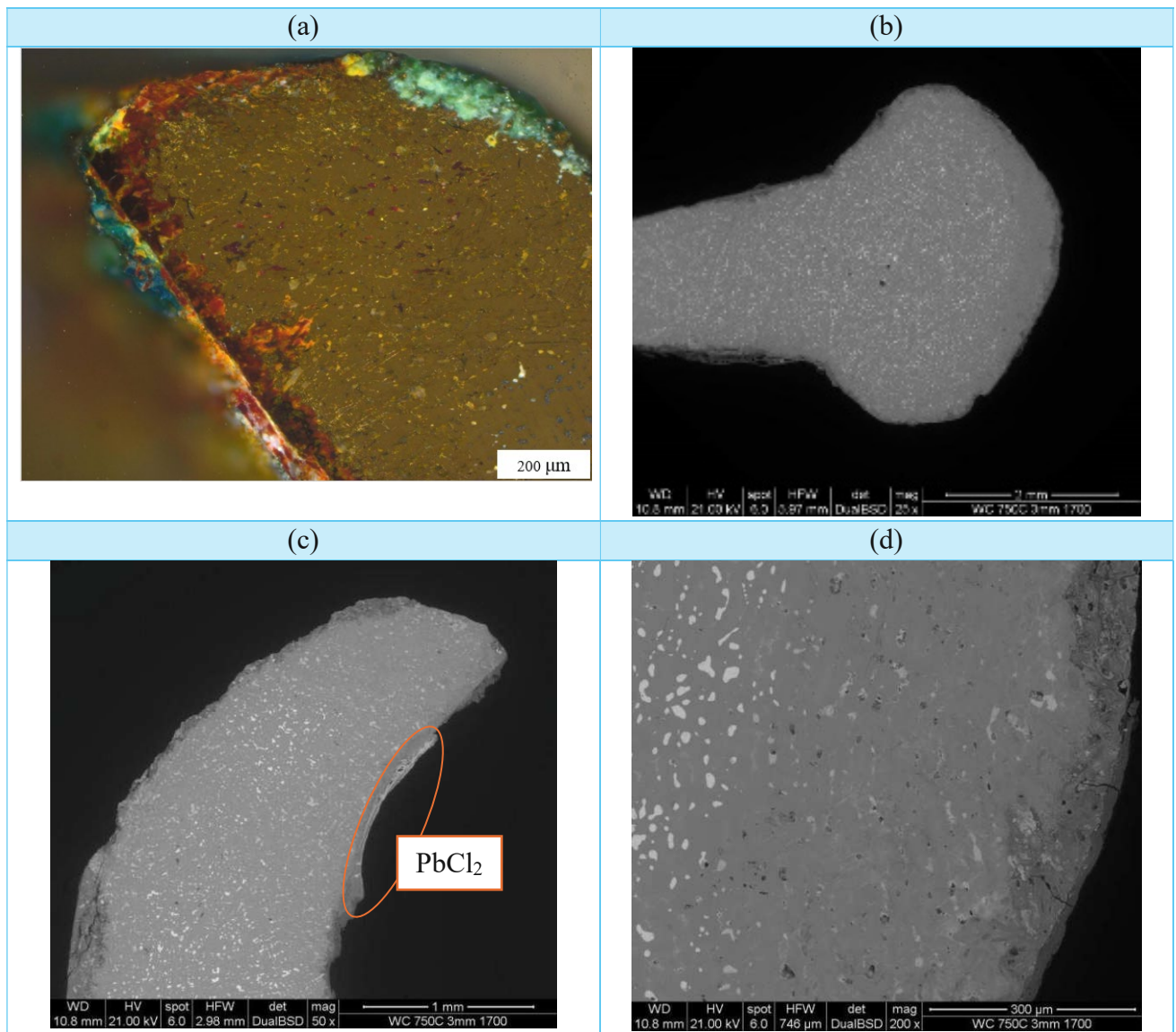


Abbildung 34: Nadelhacken: (a, b, d) Cl-Korrosion der Pb-Einschlüsse; (c) Pb-PbCl₂ Anlagerung an der Oberfläche; (a) LOM mit pol. Licht; (b-d) BSE;

5.2. Diskussion: Römische Fibel

Wie schon in der Analyse zu sehen war, besteht die Fibel aus mehreren Bestandteilen und hat einen relativ komplizierten Aufbau. Auch die Zusammensetzung der einzelnen Teile ist nicht trivial.

5.2.1. Identifizierung der Fibel

Die Identifizierung der Fibel basierte vor allem auf dem optischen Aussehen (Abbildung 13, Abbildung 14) und der durchgeführten CT-Untersuchung (Abbildung 16). Wie schon in Abschnitt 2.3.1 besprochen, erfolgte die Identifizierung der römischen Fibel auf der Almgren-Klassifizierung [44]. Als Unterstützung für eine detailliertere Identifizierung der Fibel wurden die Publikationen von Baumgartner [68] und von Grabherr [69] verwendet.

Die in dieser Arbeit untersuchte Fibel gehört auf jeden Fall zur Almgren-Gruppe IV: kräftig profilierte Fibeln mit Stützplatte (Typ 67-73) [44]. Laut Baumgartner [68] war dieser Typ im heutigen Österreich sehr verbreitet. Wissenschaftler wie beispielsweise Jobst [45] und Gugl [70] haben die Erweiterung der Almgren-Klassifizierung für Typen Almgren 67-73 der kräftig profilierten Fibeln vorgeschlagen.

Da die Zusammensetzungen von Spirale/Nadel und Bügel komplett unterschiedlich sind, kann behauptet werden, dass die Spiralkonstruktion der Fibel separat vom Bügel hergestellt wurde und dass die Fibel zweigliedrig ist (Abschnitte 5.1.2.1). Damit gehört die Fibel eher zum Typ Almgren 70/73. Die zweigliedrige Konstruktion ist erst ab dem 2. Jh. n. Chr. bekannt. Wegen der O-förmigen Verzierung des Fibelkopfes (Abbildung 13: d) kann er am ehesten als „geschwungener“ Fibelkopf beschrieben werden. Diese Verzierung ist für den Typ Almgren 70/73 typisch. Auch die Anwesenheit der Stützplatte zusammen mit einer Sehnenkappe weist auf den Typ Almgren 73 hin. [68]

Die Sehnenkappe ist mit einer Reihe zickzackartiger Muster (auch Wolfzahnmuster genannt) und ein paar parallelen Rillen verziert. An den Seiten des Kopfes befinden sich halbkugelige Achsenknöpfe, die selten zu treffen sind. Im Inneren der Spiralkonstruktion ist auch eine Sehne/Spiralachse vorhanden, die ein wichtiger Bestandteil der zweigliedrigen Fibelkonstruktion ist. Ihre Anwesenheit ist nur mit Hilfe von Computertomographie (Abschnitt 5.1.2.1, Abbildung 16: c) und auf manchen Schlifffbildern (Abbildung 17: a ; Abbildung 23) zu erkennen. Auf dem Bügelkamm ist eine einfache Profilierung mit beidseitigem Wulst zu sehen.[68]

Gugl [70] hat eine detailliertere Klassifizierung des Typs Almgren 70/73 vorgeschlagen. Dabei gehört die in der Masterarbeit untersuchte Fibel am wahrscheinlichsten zum Gugl-Typ 6h – Almgren 70/73f. Diese Form war weitverbreitet. Dieser Typ ist „mehrheitlich mit einem breiten

Kopf und Sehnenkappe ausgestattet und kommt in den Längen von 5 bis ca. 9,5 cm vor. Der Fuß besitzt beinahe einheitlich einen rechteckigen Querschnitt und endet mit einer aufwärts gerichteten Fußprofilierung und einem hohen, rechteckigen Nadelhalter - vorwiegend mit Wolfszahnverzierung an der Rückseite.“[68]. Die einzigen Abweichungen der untersuchten Fibel von dieser Definition sind: unbekannte Länge wegen des Bruches und ein eher facettierter Querschnitt des Fußes. Auch in unserem Fall sind Sehnenkappe und Stützplatte zusammengeschweißt. Die Datierung dieses Typs fällt in etwa auf das 2. Jh. n. Chr..

Auch Jobst [45] hat eine Erweiterung der Almgren-Klassifizierung [44] vorgeschlagen. Dabei beschreibt der Typ Jobst 4E das Zusammenschweißen von Stützplatte und Sehnenkappe. Dabei wird aber noch nichts über die hülsenförmige Deckung erwähnt. [69]

Da der Fuß der Fibel abgebrochen ist, und der in dieser Arbeit untersuchte Fibelfuß nicht unbedingt dazugehört, wurde er separat analysiert. Der Fibelfuß hat eine etwas nach oben gebogene einfache Profilierung mit einem Fußknopf. Der Querschnitt des Fußes ist eher rund. Der Nadelhalter ist nicht perforiert und hat eine rechteckige Form. In Abbildung 14: d ist die Andeutung der Verzierungslinien auf der Rückseite des Nadelhackens zu erkennen, welche in den anderen Abbildungen allerdings aufgrund der zu starken Korrosionsschicht nicht zu erkennen sind. Der Typ des Fußes passt ziemlich gut zu allen obengenannten Typen (Almgren 73, Gugl 6h, Jobst 4E) des Kopfes und könnte damit typologisch zum Kopf gehören.

Leider beschäftigt sich keine der obengenannten Klassifikationen mit einem Fiebeltyp, der vollständig mit der untersuchten Fiebel übereinstimmt. Die ähnlichsten Fibeln wurden bei Grabherr [69] untersucht. Die Publikation von Grabherr [69] wurde als Grundlage für die typologische und zeitliche Identifizierung verwendet. Diese Fibeln wurden in Aguntum (Tirol) gefunden und als „seltener vertretene Variante der kräftig profilierten Fibel, die durch eine Spiralhülse gekennzeichnet ist und bisher noch nie zusammenfassend behandelt wurde“ [69] beschrieben.

Die „zweigliedrige Spätform der kräftig profilierten Fibel verfügt als deutliche Neuerung über eine Spiralhülse, die als Achsträger und Schutz für die spannungsgebende Spiralkonstruktion fungiert. Funktionell ist hier eine Weiterentwicklung der Form Jobst 4E gegeben, indem die zusammengewachsenen Glieder Sehnenkappe und Stützplatte nun auch seitlich geschlossen werden und eine homogene Einheit bilden.“[69]. Dabei wurde auch erwähnt, dass dieser Typ zu keiner der Almgren-Klassifikationen [44] gut passt und eher als „kräftig profilierten Fibeln mit abgesetztem Fibelkopf“[69] genannt werden sollten.

Laut Grabherr [69] waren diese Fibeln vor allem in der römischen Provinz Norikum (heutiges Kärnten, Steiermark, Salzburg, Teile von Oberösterreich, Niederösterreich und Tirol) um

ca.150-275 n. Chr. zusammen mit den Typen Jobst 4E und Almgren 70/73h verbreitet. Bei Grabherr [69] sind 3 unterschiedliche Kategorien der Fibeln mit Spiralhülse dargestellt. Dabei ist die in dieser Arbeit untersuchte Fibel der Kategorie 2 am nächsten.

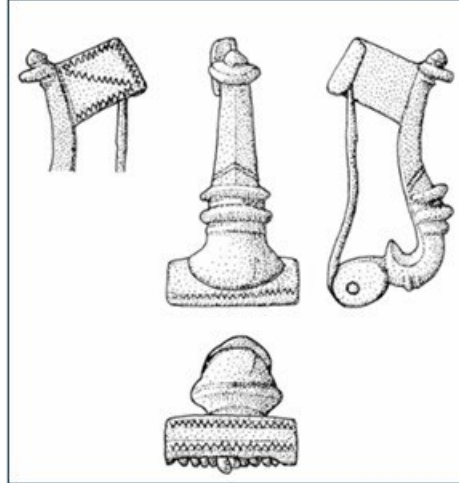


Abbildung 35: Grabherr Kategorie 2: Museum von Abgüssen und Originalsammlung des Institutes für Klassische und Provinzial römische Archäologie der Universität Innsbruck (Fundliste 1 Nr. 31). Modifiziert nach Grabherr [69].

5.2.2. Überlegungen zur Zusammensetzung und Metallographie der Fibel

Die Fibel besteht aus mehreren Bestandteilen, deren Zusammensetzung sich jeweils leicht unterscheidet. In Tabelle 4 werden die Zusammensetzungen der einzelnen Teile verglichen. Die Zusammensetzungsschätzung ist relativ und wurde mittels REM-EDX an mehreren Stellen durchgeführt.

Tabelle 4: REM-EDX Zusammensetzungsvergleich für einzelne Bestandteile der Fibel

	Kopf Bügel	Fuß Bügel	Achsenknöpfe	Sehne	Spirale/Nadel
	Gew. %				
Cu	74,5-76,9	70,8-77,4	72,1-81,1	87,5-87,8	92,4-98,8
Sn	5,1-5,9	4,9-5,3	4,7-5,1	3,8-4,1	1,1-2,1
Zn	8,2-9,0	7,8-8,3	7,4-7,7	1,6-1,8	-
Pb	5,1-7,3	9,3-10,4	-	1,3-1,9	0,0-2,5

5.2.2.1. Zusammensetzung der Legierung

Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, wurden vier Hauptkomponenten für die Legierungen verwendet: Cu, Sn, Zn und Pb. Kopf-Bügel, Fuß-Bügel und Sehne bestehen aus allen vier Elementen.

Laut Scott und Schwab [3] gehört diese quaternäre Cu-Legierung zu den Rotgusslegierungen und wurde typischerweise für Gießverfahren in der Antike verwendet.

Blei bildet mit allen anderen Elementen eine breite Mischungslücke. Damit liegt Pb, wie in allen Abbildungen zu sehen ist, in Form separater Pb-Einschlüsse vor. Sowohl Zinn als auch Zink haben eine gewisse Löslichkeit in der α_{Cu} -Phase (Sn bis ca. 10 Gew.% und Zn bis ca. 40 Gew.%) und bilden unterschiedliche intermetallische Phasen mit Kupfer. Damit besteht die Metall-Matrix aus α_{Cu} -Mischkristall mit gelöstem Sn und Zn. Herstellungsbedingungen wie beispielsweise die Abkühlrate und die Anwesenheit von Rekristallisationsbedingungen bestimmen dabei, ob sich zusätzlich Cu-Sn oder Cu-Zn intermetallische Phasen bilden. Da Zn eine viel höhere Löslichkeit in Cu als beispielsweise Sn hat, ist das Erscheinen der Cu-Zn intermetallischen Phase bei dieser Zusammensetzung (Tabelle 4) unwahrscheinlich. Da die Konzentration von Zinn näher an der Löslichkeitsgrenze ist, und bei üblichen Gießverfahren verschiebt sich die Sn-Löslichkeitsgrenze eher zu 5 Gew.%, ist das Erscheinen der $\delta_{\text{(Cu-Sn)}}$ -Phase logisch [43].

Kopf-Bügel vs. Fuß-Bügel: Wie schon erwähnt, wurden Fuß und Kopf der Fibel als separate Stücke gefunden. Dabei ist nicht bekannt, ob sie überhaupt zusammengehörig waren. Die typologische Identifizierung in Abschnitt 5.2.1 weist darauf hin, dass die beiden Teile zum gleichen Fibeltyp gehören könnten.

Metallografisch haben die beide Teile die gleiche charakteristische dendritische Gießstruktur (Abbildung 18: e; Abbildung 29: c). Damit wird auch die in Abschnitt 2.3.2 besprochene Tendenz zu möglichst vollständigen Herstellung des Bügels mittels Gießen im 2.-3. Jh. n. Chr. unterstützt. Gleichzeitig weisen die Verformungslinien darauf hin, dass die Oberfläche beider Teile mittels Kaltverformung ausgebessert wurde. Im Fall des Fibelkopfes sind das nur kleine Details (Abbildung 18: f). Im Fall des Nadelhalters ist eine gezielte Bearbeitung in jenem Bereich, in dem mechanische Stabilität erforderlich war, zu sehen (Abbildung 32).

Beide Teile weisen zudem die gleiche Phasenverteilung auf. Die α_{Cu} -Phase ist in dendritischer Form zu beobachten. Mehrere EDX-Mapping-Bilder zeigen auch, dass gewisse Mengen an Sn und Zn in der α_{Cu} -Phase gelöst sind. Auf Grund von unterschiedlichen Schmelzpunkten (Cu: 1084°C, Zn: 420°C, Sn: 232°C) ist vor allem auf EDX-Maps eine Mikroseigerung zu beobachten (Abbildung 19: Sn; Abbildung 31: Sn). Dabei besteht der Kern der Dendriten vor allem aus Cu, und die interdendritischen Bereiche haben höhere Konzentrationen an Sn und Zn. [43], [71]

In den interdendritischen Bereichen ist die helle δ -Phase ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) zu erkennen. Das Auftreten der $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ Phase ist typisch für Gießverfahren. Blei ist in Kupfer unlöslich und als bräunliche (in polarisiertes Licht) gerundete Einschlüsse sichtbar. Es sind außerdem kleine schwarze Einschlüsse, die als ZnS interpretiert werden können, zu beobachten. (Abbildung 18: b; Abbildung 19; Abbildung 30; Abbildung 31)

Beide Teile haben sehr ähnliche Zusammensetzungen. Nur die Pb-Gehalte unterscheiden sich um ein paar Prozent. Dieses Verhalten könnte aufgrund von lokaler Pb-Seigerung auftreten. Damit könnten die beide Teile theoretisch zusammengehören.

Spiralkonstruktion: Die Spirale besteht aus reinem Kupfer mit Verunreinigungen. Die Duktilität des Kupfers ist für die richtige Funktionsweise der Spirale essenziell. Unterschiedliche Zusammensetzungen des Bügels und der Spirale weisen auf einen zweigliedrigen Bau der Fibel hin. Dies unterstützt noch einmal den in Abschnitt 5.2.1 vorgeschlagenen Typ der Fibel. Gleichzeitig stimmt es mit der Aussage in Abschnitt 2.3.2 überein, dass unterschiedliche Metalllegierungen bewusst je nach Eigenschaften von Handwerkern ausgesucht worden waren.

Bei der metallografischen Untersuchung wurden starke Verformungen gefunden. Vor allem die Ätzung mit Klemm 2 macht die Innenstruktur des Drahtes gut erkennbar (Abbildung 24). Im Vergleich zum Bügel sind keine Dendriten mehr zu erkennen, sondern sehr fein verteilte Kristalle (auch die Zwillingskristalle). Dies weist auf mehrere Zyklen von kalt/warm-Verformungen und Glühen hin. Bei der Nadel sind die Verformungen allerdings etwas stärker als bei der Spirale selbst (Abbildung 25). Darauf weisen auch die Korngröße-Unterschiede hin (Spirale: 9-13 μm ; Nadel 4-9 μm). Es ist auch eindeutig eine Richtung der Verformungen zu erkennen. Dies könnte zum Beispiel mit Hämmern erreicht werden.

Ein höheres Niveau der Bearbeitung erhöht die Festigkeit des Kupfers. Da bei der Nadel weniger Notwendigkeit für duktilen Verhalten besteht, sondern Festigkeit mehr Bedeutung hat, macht diese Änderung viel Sinn.

Der ziemlich starke Farbgradient zwischen äußeren und inneren Bereichen auf den Klemm 2 geätzten Schliffen ist mit dem Voranschreiten der Oxidationsfront verbunden (Abbildung 24: b-d).

Sehne: Die Sehne hat wiederum eine etwas andere Zusammensetzung als Bügel und Spirale. Nach der Ätzung mit Klemm 2 hat der Querschnitt der Sehne eine der Spirale relativ ähnliche Struktur ergeben (Abbildung 23: a-d). Die Korngröße ist etwas gröber als die der Spirale (20 μm). Auch in diesem Fall sind kleine Zwillingskristalle erkennbar, was wieder auf die Rekristallisationsbedingungen hinweist. Bei dem Längsschliff ist ein sehr interessantes Muster

erkennbar (Abbildung 23: f, g). Dieses Muster zeigt sich auch bei den Pb-Einschlüssen auf den BSE-Bildern (Abbildung 23: e). Dies könnte auf Ziehverfahren hinweisen.

Achsenknöpfe: Die Zusammensetzung mit leicht erhöhter Zn-Konzentration könnte ein Art von Orikalkum (antikes Messing) sein. Bemerkenswert ist auch die Abwesenheit von Blei in der Zusammensetzung.

Die Phasenverteilung unterscheidet sich leicht von der des Bügels. Wie schon erwähnt, fehlt die Pb-Phase, aber auch die $\delta_{(\text{Cu-Sn})}$ Phase ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) ist nicht mehr vorhanden, obwohl der Sn-Gehalt gleich hoch wie der des Bügels ist. Damit lassen sich andere Herstellungsbedingungen vermuten (zum Beispiel eine höhere Abkühlrate). (Abbildung 26).

Die dunkelerscheinenden länglichen Einschlüsse wurden in diesem Fall mittels EDX-Untersuchung als Cu-Oxid identifiziert. Da die Oxidphase in polarisiertem Licht rot erscheint, handelt es sich wahrscheinlich um Cuprit (Cu_2O). Die längliche Form der Cuprit-Einschlüsse weist auf eine Verformungsrichtung hin.

Die Anwesenheit von Cuprit im Inneren des Körpers kann nicht mit Alterungsprozessen verbunden sein. Am wahrscheinlichsten trat es während der Herstellung als innere Oxidation auf. Da keinen Schwefel nachgewiesen wurde, lassen sich gleichzeitig Sulfidische Kupfererze bei den Achsenknöpfen ausschließen. Damit wurde Kupfer für diesen Teil eher aus oxidischen Erzen hergestellt, die auch ein Grund für die Kupferoxide im Inneren des Körpers sein könnten. [45]

Lot: Bei der Fibel wurden mehrere Lotstellen gefunden: zwischen Achsenknöpfen und Kopfbügel, bei den Sehnenhacken (Abbildung 27) und eine unerwartete Stelle auf dem Nadelhalter (die wahrscheinlich durch Zufall passiert ist Abbildung 34: a, c).

Die Zusammensetzung des Lotes am Fibelkopf beträgt ungefähr 49 Gew.% Pb, 23 Gew.% Cu, 0,6 Gew.% Sn, 0,6 Gew.% Si, 0,3 Gew.% Al (REM-EDX gemessen im Inneren des Lotes). Die Zusammensetzung des Lotes am Fieblfuß ist ungefähr: 59 Gew.% Pb; 9 Gew.% Cu; 0,5 Gew.% Sn (REM-EDX im Inneren der nicht korrodierten Lot-Phase). Da in diesem Fall nur in kleinen Bereichen REM-EDX Messungen gemacht wurden, ist eine gewisse Variabilität der Ergebnisse zu berücksichtigen. Die Hauptelemente des Lotes sind aber gleich: Blei als Hauptkomponente mit etwas Kupfer (vielleicht aus der Cu-Legierung diffundiert) und unter 1 Gew.% Zinn. Damit wird die Vermutung unterstützt, dass die beiden Teile – Fuß und Kopf der Fibel – zusammengehörend sein könnten oder zumindest nach der gleichen Technologie hergestellt wurden.

5.2.2.2. Korrosionsprodukte

Das Korrosionsverhalten der vier-Komponenten-Legierung unter unkontrollierbaren Außenbedingungen ist kompliziert. Alle Teile der Fibel waren vollständig von

Korrosionsprodukten bedeckt, und die Oberfläche war sehr inhomogen. Gleichzeitig war das ursprüngliche Relief der Fibel erhalten (Abbildung 13; Abbildung 14), was durch epitaxiale Korrosion zu erklären ist [72].

Mit Hilfe von LOM in Polarisationslichtmodus können die meisten Korrosionsprodukte erkennbar gemacht werden. Mit Hilfe von REM-EDX konnte die Element-Zusammensetzung überprüft werden. Die Kombination dieser beiden Verfahren hilft dabei, Schlussfolgerungen über einzelne Bestandteile der Probe zu machen. Es wurde allerdings keine genaue Bestimmung der mineralogischen Korrosionsphasenzusammensetzung durchgeführt. Damit können Vermutungen über einzelne Komponenten nur grob gemacht werden.

Folgende typische Korrosionsprodukte des Kupfers wurden bei allen Teilen der Fibel gefunden: Cuprit (Cu_2O , rot in pol. Licht), Malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$, grün in pol. Licht) und Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, in pol. Licht blau). Es wurden aber auch andere Cu-haltige Verbindungen an unterschiedliche Stellen erkannt, wie zum Beispiel Cu_2S und CuCl .

Aufgrund der komplizierten Zusammensetzung wurden außerdem folgende Effekte an der Oberfläche der Fibel beobachtet: Sn- und Pb-Anreicherungen mit gleichzeitiger Entzinkung und Entkupferung.

Weiters wurden Einflüsse der Umgebung nachgewiesen. Charakteristisch dafür ist der Konzentrationsgradient einzelner Elemente von außen nach innen. So wurden die erhöhten Konzentrationen von Elementen wie P, Ca, K, Si, Al, Cl, Fe an der Oberfläche nachgewiesen.

Fibelkopf: Als erstes ist das Vorschreiten der Korrosionsfront auf dem EDX-Mapping der Sauerstoffelementverteilung gut erkennbar (Abbildung 21). Damit ist auch deutlich zu sehen, wie die Korrosion entlang von Korngrenzen in Innere des Metalls vorschreitet. Diese Tendenz wurde für alle Bestandteile der Fibel beobachtet.

Auf den Polarisationslichtbildern sind Cuprit (orange/rot), Malachit (grün) und Azurit (blau) zu erkennen (Abbildung 18: a, c; Abbildung 20: a). Dabei war die schichtartige Entwicklung von zuerst Cuprit (Cu^+) und dann Malachit (Cu^{++}) als weiterem Oxidationsprodukt des Kupfers für im Land vergrabene Artefakte zu erwarten [73]. Die Anwesenheit großer schichtartiger Azurit-Flächen ist aber untypisch. Laut Pourbaix-Diagramm ist das Auftreten von Azurit mit niedrigeren pH-Werten und hohen Konzentrationen von CO_2 verbunden.[74]

Mit Hilfe von REM-EDX wurden auch erhöhte Konzentrationen von Sn (bis zu 21 Gew.%) und Pb (bis zu 23 Gew.%) in externen Korrosionsschichten gemessen. Die Anreicherung dieser Elemente an der Oberfläche ist mit der Ionenleitfähigkeit der Cuprit-Schicht verbunden[74]. Gleichzeitig ist in diesen Bereichen auch Entkupferung zu beobachten. Die Cu-Ionen werden ausgelaugt, und dies hängt auch mit Sauerstoff- und CO_2 -Konzentrationen der Umgebung

zusammen [74]. Als Zinnkorrosionsprodukt wäre dabei die Bildung unlöslicher SnO_2 (Kassiterit, rot in pol. Licht) zu erwarten. [71]. Dies wurde in dieser Arbeit allerdings nicht gesondert überprüft.

An einer Stelle des Querschnitts wurden die Korrosionsprodukte beider Elemente - Zinn und Blei – mittels EDX gefunden. Außerdem sind deutlich zwei separate Korrosionsschichten zu erkennen, wobei die von Blei ganz oben ist (Abbildung 20). An einer anderen Stelle wurden bei der REM-EDX-Analyse der Oberfläche helle Pb-Anreicherungsstellen beobachtet (Abbildung 28: h). Damit kann vermutet werden, dass die Pb-Korrosionserscheinungen fleckenartig an der Oberfläche verteilt sind.

Es wurde auch selektive Korrosion der Pb-Einschlüsse im Inneren der Legierung gefunden (Abbildung 18: b). Dies ist mit der unedlen Natur und damit mit anodischem Verhalten des Bleis zu verbinden. Damit wird Blei als erstes im Inneren der Legierung oxidiert. Es werden offensichtlich Pb-Oxide zusammen mit Pb-Carbonate gebildet. Die $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ Phase ist weniger korrosionsstabil als die $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase und wurde auch zuerst angegriffen und in Kassiterit umgewandelt (Abbildung 18: d). Die $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase ist vor allem in alkalischen Umgebungen stabil und die Anwesenheit von beispielsweise Ton in der Erde verstärkt die selektive Korrosion von Pb-, Sn- und Zn-Phasen. Oxidationsprodukte von Pb und Sn können mit Cu-Oxidationsprodukten wie Malachit und Azurit gemischt werden, wie es auch mittels REM-EDX-Analyse nachgewiesen wurde (Abbildung 20). [74], [75]

Weiters wurden an der Oberfläche der Fibel CuS-Vorkommen mit der REM-Untersuchung nachgewiesen (Abbildung 28: g) Dies ist ziemlich typisch für Cu-Legierungen, vor allem wenn diese aus sulfidischen Kupfererzen hergestellt wurden.[73] Schwefel könnte aber auch in diesem Fall aus der Erde hinzukommen.

Allgemein wurden bei der Untersuchung der Fibel-Oberfläche Zusatzelemente wie Al, Si, Ca und Fe unter 2 Gew.% und Elemente wie K, Cl, Mg unter 1 Gew.% gefunden. Die Anwesenheit dieser Elemente ist mit Grundwasser- und Bodenzusammensetzung zu erklären. Es wurden auch ein paar Stellen mit stark erhöhten Al-, Si- (bis 20 Gew.%) und K- (bis 7 Gew.%) Konzentrationen nachgewiesen, die wahrscheinlich als Sandkörner zu interpretieren sind (Abbildung 28: g).

Außerdem wurden erhöhte Phosphor-Konzentrationen (bis 6 Gew.%) an der Oberfläche der Fibel nachgewiesen (Abbildung 21). Phosphor kann entweder mit organischen Quellen wie Exkrementen und Mülllagerungen oder mit anorganischen Quellen wie Knochen oder Düngermittel verbunden sein [74].

Lot: Zwei Lot-Stellen wurden im Fiebelkopfbereich nachgewiesen: zwischen Bügel und Achsenknopf (Abbildung 27: a-c) und im Bereich des Sehnenhackens (Abbildung 27: d-f). Beide

Lotstellen waren vor allem an der Oberfläche mit bläulichen Cu-Korrosionsprodukten (vermutlich Azurit) bedeckt (Abbildung 27: a, d). Der Bleigehalt der Korrosionsprodukte des Lotes bleibt unter 1 Gew.%. Damit kann man von Kupferanreicherung an der Lotoberfläche reden. Es sind auch unerwartet viele Zusatzelemente wie Si (unter 7 Gew.%), Al, Mg und Ca (jeweils unter 2 Gew.%), und Fe, Sn (jeweils unter 1 Gew.%) vorhanden. Ihre Anwesenheit ist mit der Umgebung zu verbinden.

Achsenknöpfe: An beide Seiten der Achsenknöpfe wurden Cu-Korrosionsprodukte wie Cuprit, Malachit und Azurit erkannt (Abbildung 20: a; Abbildung 26: c).

An der Oberfläche der Achsenknöpfe ist Sn-Anreicherung (bis zu 19 Gew.%) zu beobachten und die vermutliche Bildung des Kassiterits. Auch die Erhöhungen der Pb-Konzentrationen (bis zu 8 Gew.%) wurden mittels REM-EDX nachgewiesen. Obwohl nur einzelne Pb-Einschlüsse in der Legierung zu sehen sind und diese sehr unregelmäßig verteilt sind, kann man auf in den REM-Abbildungen relativ große Pb-Inseln an der Oberfläche der Achsenknöpfe erkennen (Abbildung 26: d, e). Ihre Anwesenheit ist mit der Nähe zur Lotstelle erklärbar. An der Oberfläche wurden erhöhte Konzentrationen an Si (bis 7 Gew.%), Al, Ca, P (jeweils unter 3 Gew.%) und Fe (unter 1 Gew.%) nachgewiesen.

Spirale/Nadel/ und Sehne: Typische Cu-Korrosionsprodukte wie Cuprit und Malachit wurden nachgewiesen (Spirale: Abbildung 24: a; Sehne: Abbildung 27: d, e). In den Abbildungen ist deutlich zu sehen, dass diese Teile viel weniger angegriffen sind als jene mit kleinerem Kupferanteil in der Zusammensetzung.

Fibelfuß: Genau wie beim Fibelkopf wurden Cuprit, Malachit und Azurit mittels REM-EDX identifiziert (Abbildung 33: a, b; Abbildung 34: a; Abbildung 31). Auch bei dem Fibelfuß wurden die Sn- (bis zu 16 Gew.%) und Pb- (bis zu 14 Gew.%) Anreicherungen an der Oberfläche nachgewiesen.

Im Unterschied zum Fibelkopf sind hier jedoch Cl-Ionen in Korrosionsprodukten vorhanden. Als erstes ist das Erscheinen von gelbem CuCl_2 entlang der Verformungslinien im Inneren des Metalls (Abbildung 33: a) zu sehen. Weiters tritt auch PbCl_2 (bis 10 Gew.% im Inneren der Pb-Phase) als Korrosionsprodukt der Pb-Phase im Inneren der unangegriffenen $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase auf. Ein ähnlicher Effekt ist auch in Punkt 6.1.3, bei der römischen Münze-Untersuchung zu beobachten. Dabei bleibt aber die $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ Phase, im Fall der Fibel, fast von Korrosion unberührt.

In der Literatur wurde das Erscheinen der Pb-Cl-Korrosionsprodukte selten diskutiert worden. Es wurde keine Literaturquelle gefunden, in der die Pb-Cl-Korrosion auf ähnliche Weise wie in dieser Arbeit analysiert worden wäre. Zum Beispiel wurde bei Scott [74] die Bildung von unterschiedlichen Cu-Cl-Korrosionsprodukten beschrieben. In weiteren Publikationen wurden die

Untersuchungen einzelner Bronze-Gegenstände besprochen, und es wurden Pb-Cl-Korrosionsprodukte nachgewiesen: Griesser et al. [76], Megahed [77]. Bei zwei Publikationen von Ingo et al. ([78], [79]) wurde eine Erwähnung von Blei-Chlorid-Phosphor-Verbindung gefunden – $((\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3)$.

Wie aber bereits erwähnt wurde, ist die selektive Korrosion der Pb-Einschlüsse wegen der unedlen Natur des Bleis und dem anodischen Verhalten gegenüber der $\alpha_{(\text{Cu})}$ Phase verständlich. Damit ist auch der selektive Cl-Angriff zu erklären. PbCl_2 scheint in polarisiertem Licht gelb und ist damit gut zu erkennen. Ein besonderes Detail ist, dass der Cl-Angriff vor allem im Inneren des Metalls erkennbar ist. An der Oberfläche (Cl unter 1 Gew.%) sind die Cl-Korrosionen deutlich niedriger. Es wurde auch eine Stelle mit hoch konzentrierter PbCl_2 -Anlagerung an der Oberfläche gefunden. Diese könnte als korrodierter Lot-Tropfen interpretiert werden (Abbildung 34: c). Die Zusammensetzung anderer Pb-Lotstellen, die sich nicht an der Oberfläche befinden, weist kein Cl auf. Deswegen ist zu vermuten, dass der Cl-Einfluss von außen nach innen und örtlich begrenzt aufgetreten ist.

5.2.2.3. Textil-Pseudomorphismus

Eine interessante Besonderheit der Fibel ist das Erscheinen von stofffaserartigen negativen Abdrücken an der Oberfläche. Dabei handelt es sich um negativen Textil-Pseudomorphismus. Im Fall des Fibelkopfes sind es einzelne längliche Rillen oder morphologisch erkennbare einzelne Fasern (oft in Kreuzen; Abbildung 28: Fibelkopf-Oberfläche, Stofffaser am Fibelkopf Abbildung 28: a-f, i). Im Fall des Fußes sind systematische Löcher in der Azuritschicht zu erkennen (Abbildung 33: b). Diese REM-BSE Bilder sind typisch für negativen Textil-Pseudomorphismus (Abbildung 33). Dabei repräsentieren die Löcher einzelne Textilfasern.[74]

Es ist zwischen negativem und positivem Pseudomorphismus zu unterscheiden. Bei positivem Pseudomorphismus geschieht die Mineralisation der Stofffaser unter Bildung der metallorganischen Komplexe. Bei negativem Pseudomorphismus werden die Metallkorrosionsprodukte eher an der Oberfläche der Faser angelagert, wobei die Faser selbst unter physischen, chemischen und mikrobiellen Einflüssen degradiert. [77]

Im Fall der Fibel ist eindeutig von positivem Pseudomorphismus zu sprechen. Im Inneren der Löcher wurden keine Cu-Korrosionsprodukte erkannt und die REM-EDX Messungen haben eher etwas erhöhte Kohlenstoffkonzentrationen angegeben, was auch auf dem Mapping zu sehen ist (Abbildung 31: Cu, O, C).

Kupferlegierungen tendieren aber viel mehr zu positivem Pseudomorphismus. Negativer Pseudomorphismus geschieht unter sehr hohen Cu-Konzentrationen, wenn der Löslichkeitspunkt einzelner Mineralien überschritten wird und Cu-Ionen nicht mehr in Inneren der Faser diffundieren können. In der Untersuchung von Gillard und Hardman [80] wurden die Bedingungen für negativen Pseudomorphismus bei Bronze unter Cl-Ionen-Einfluss erreicht. Dabei wurden Cu-Cl-Mineralien wie Botallackit (δ -Cu₂Cl(OH)₃), Atacamit (α -Cu₂Cl(OH)₃) und Paratacamit (γ -Cu₂Cl(OH)₃) über Zeit mittels FTIR nachgewiesen. Auch die Anwesenheit von Malachit wurde nachgewiesen.[80]

Im Fall der Fibel wurden keine Cl-haltige Korrosionsprodukte an der Faser-Oberfläche entdeckt. Die Stofffasern sind nur mit einer Azuritschicht bedeckt und es wurden keine anderen Elemente außer Kupfer, Sauerstoff und Kohlenstoff mittels REM-EDX nachgewiesen. Bei Scott [74] und Gillard und Hardman [80] gibt es keine Erwähnung von Azurit als Korrosionsprodukt von bronzearartigen Legierungen. Damit lässt sich vermuten, dass einzigartige Umgebungsbedingungen dazu geführt haben, dass sich in diesem Fall ein so untypisches Korrosionsprodukt wie Azurit gebildet hat.

6. Untersuchung Römische Kupfermünze

In dieser Arbeit wurde eine in Carnuntum gefundene Kupfer-Münze analysiert. Carnuntum war eine wichtige Handwerker- und Handelsstadt im Norden des Römischen Reichs. Deswegen könnte die dort gefundene Münze weit gewandert sein, bis sie in Carnuntum gelandet ist.

6.1. Resultate: römische Kupfermünze

Die Münze wurde mittels Methoden wie RFA, REM-EDX und LOM untersucht. Es wurden Querschliffe vorbereitet, um das innere Metall besser untersuchen zu können. Gleichzeitig wurden auch Oberflächenschliffe vorbereitet. Die Kombination dieser Methoden sollte möglichst vollständige Informationen über den Ursprung, Zusammensetzung und Herstellungsverfahren liefern.

6.1.1. Optisches Aussehen der Münze

In Abbildung 36 sind die mit Hilfe des Keyence 3D-Digitalmikroskopes gemachten Fotos zu sehen. Damit sind Relief und feine Details besser zu erkennen, die zur Identifizierung der Münze wichtig waren.

Aufgrund der in natürlicher Beleuchtung eher gelblich-orangen Farbe ist Kupfer als Basismaterial der Münze zu vermuten (Abbildung 36: a, d). Die Oberfläche der Münze ist stark korrodiert und abgerieben. Die geprägten Reliefs sind schwer zu erkennen. Unten links ist ein großes Stück von der Seite des Avers abgebrochen (Abbildung 36: c). Auf dem Avers ist das Linksprofil eines Kaisers mit Kopfschmuck und die Buchstaben (M/N?)VS PF AVG zu sehen (Abbildung 36: c, d). Auf dem Revers ist eine Figur in knielangem Rock mit rechtsgedrehten Knien erkennbar. Die linke Hand der Figur ist ca. 90° gebeugt. Die rechte Hand geht eher nach unten. Die Figur befindet sich in der Mitte rechts auf der Münze (Abbildung 36: e, f). Der Durchmesser der Münze beträgt 21-22 mm.

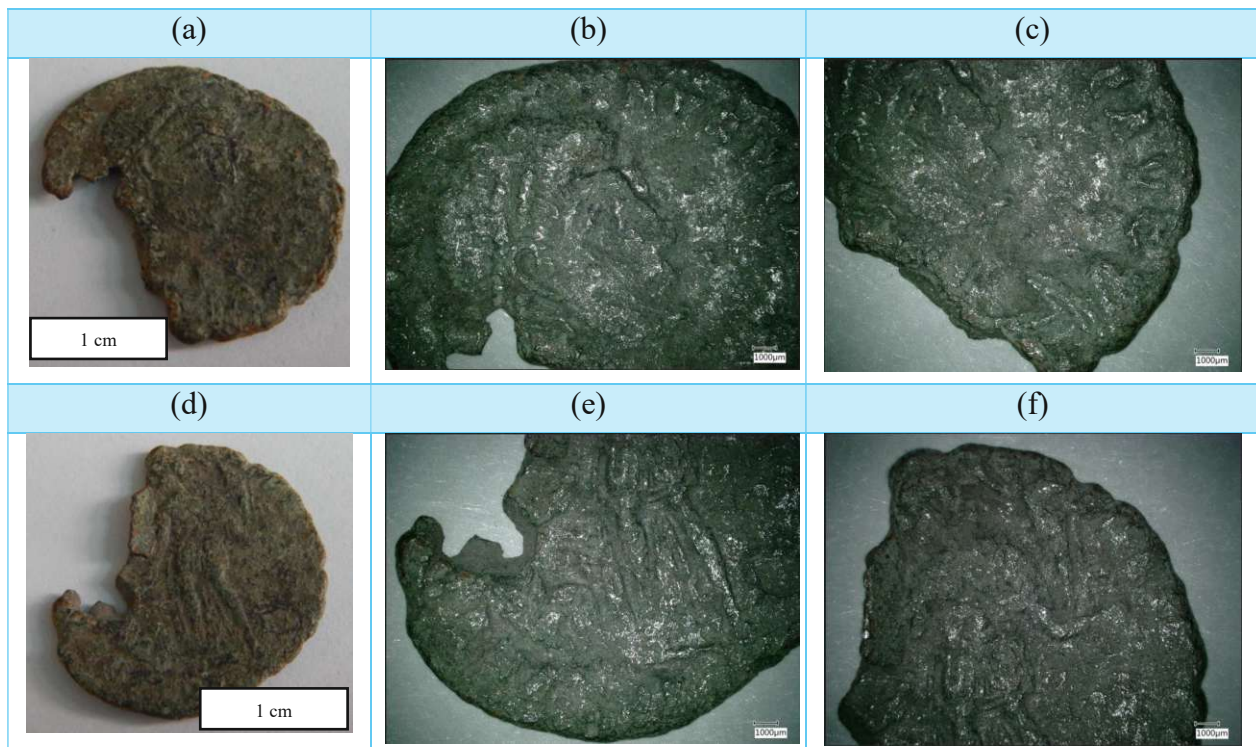


Abbildung 36: (a-c) Avers; (d-f) Revers; (a, d) Kamera; (b, d, e, f) 3D-DM

6.1.2. RFA-Zusammensetzung

Um die allgemeine Zusammensetzung der Münze zu verstehen, wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zu sehen.

Tabelle 5: RFA-Zusammensetzung der Münze, Gew.%

Element	Gew.%
Cu	79,6
Pb	20,0
Sn	0,28
As	0,02
Ni	0,08
Fe	0,07
Cl	0,10

6.1.3. Metallographie und REM-EDX Untersuchungen

Die Details der Zusammensetzung und manche Hinweise auf die Herstellungsmethode konnten aus den metallographischen Untersuchungen abgeleitet werden (Abbildung 37).

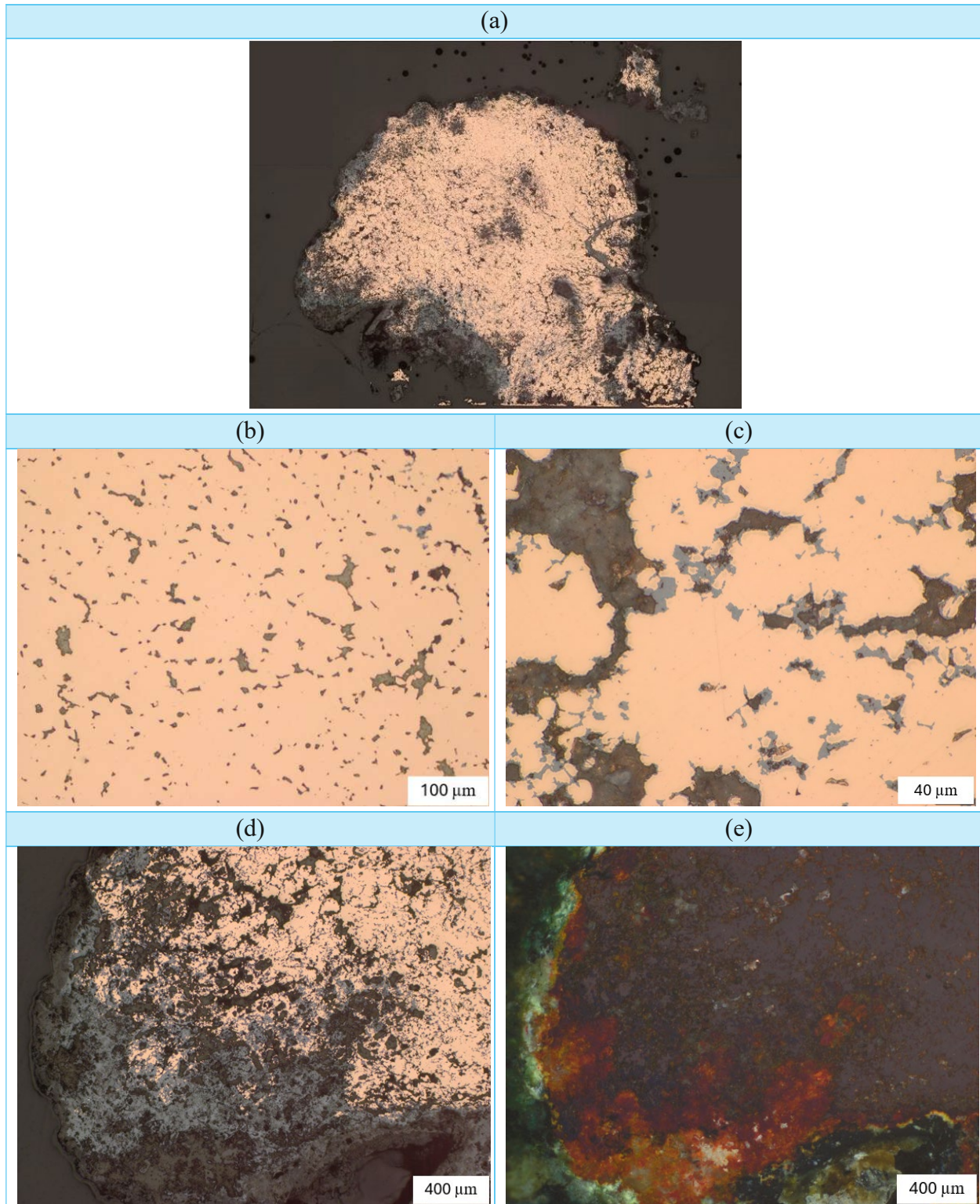


Abbildung 37: Oberfläche der Münze (Avers): (a-d) LOM; (e) LOM mit pol. Licht, gleicher Bereich wie (d);

Im ersten Schleifschritt der eingebetteten Oberfläche der Münze wurden die mit der Prägung verbundenen Unregelmäßigkeiten der Höhe ausgeglichen. Damit konnte das Kaiserprofil und ein Buchstabe etwas genauer betrachtet werden (Abbildung 37: a). Bei näherer Betrachtung sind dabei insgesamt drei Phasen zu sehen: gelbe, dunkelbraune und eine hellgraue (Abbildung 37: b, c). Vermutlich handelt es sich um Kupfer, Blei und deren Korrosionsprodukte. In Abbildung 37: d, e ist die Verteilung der Korrosionsprodukte zu sehen. Es wurde auch eine REM-EDX-Untersuchung der Oberfläche der Münze durchgeführt (Abbildung 38).

In Abbildung 39 ist der Querschliff der Münze bei einer genauen Untersuchung mit dem Lichtmikroskop zu sehen. Bei dem Querschliff sind länglich stark ausgedehnte dunkle Pb-Körner zu sehen. Die Verteilung ist nicht sehr gleichmäßig (Abbildung 39: d). Die Größe der Pb-Körner ist am Rand des Schliffs eher gröber Abbildung 39: a, d. Die Länge der Pb-Körner liegt im Bereich von ca. 40 μm .

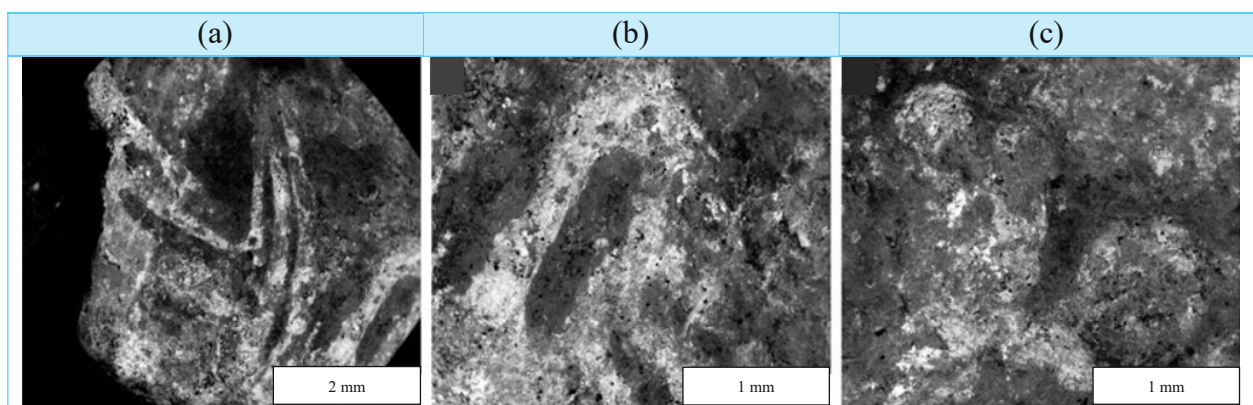


Abbildung 38: Oberfläche der Münze REM-BSE

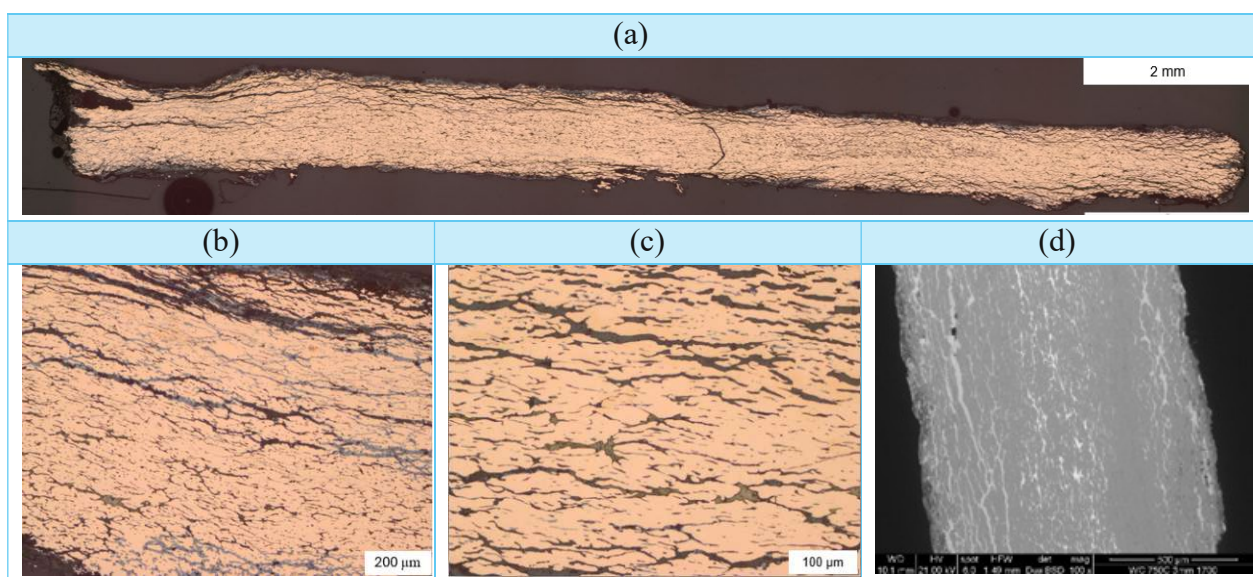


Abbildung 39: Querschnitt der Münze: (a-c) LOM; (d) BSE;

Um die Kupferphase im Querschliff besser erkennen zu können, wurde eine Ätzung mit Klemm 2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 zu sehen. Die Kupferkörner sind im Bereich zwischen 20 und 50 μm . Außerdem ist ein Farbgradient vom Rand zum Inneren des Querschnitts zu sehen. Auch ist eine deutliche längliche Verformung der Kupferkörner und Zwillingskristalle zu erkennen.

Um vor allem die Korrosionsprodukte deutlicher zu erkennen, wurde auch LOM mit polarisiertem Licht verwendet (Abbildung 41). Es sind rote, gelbe und grüne Korrosionsprodukte zu sehen. „Die rötliche Farbe würde auf Cuprit (Cu_2O) hindeuten und die grüne Farbe auf Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$). EDX-Messungen haben ergeben, dass in den dunkleren bleihaltigen Bereichen auch bis zu 15 Gew.% Cl enthalten sind. Es dürfte sich hier um ein durch Korrosion entstandenes PbCl_2 handeln, dass zwar eine weiße Farbe besitzt, aber anscheinend im polarisierten Licht gelb erscheint.“[81]

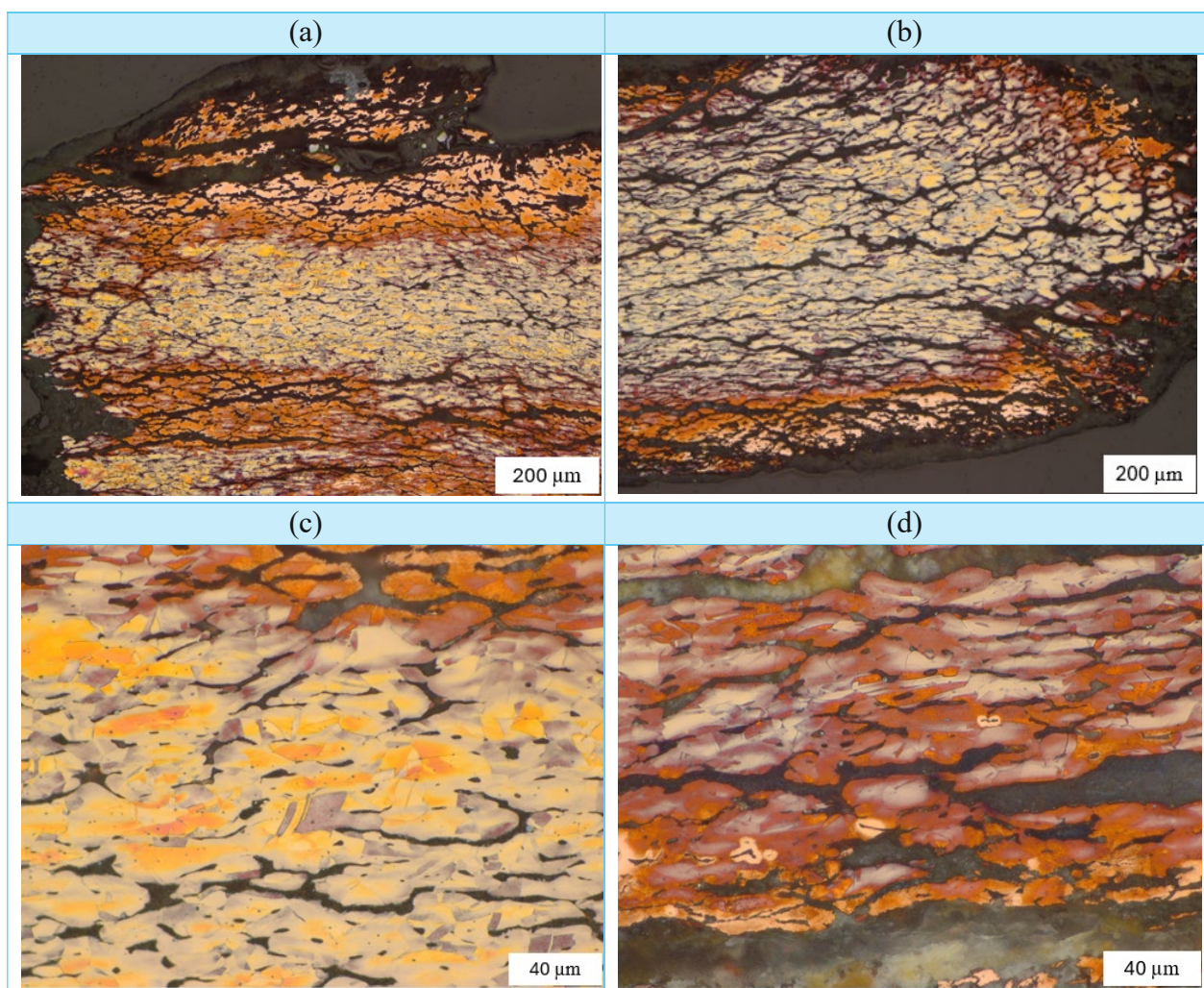


Abbildung 40: Querschnitt der Münze, LOM nach Klemm 2-Ätzung

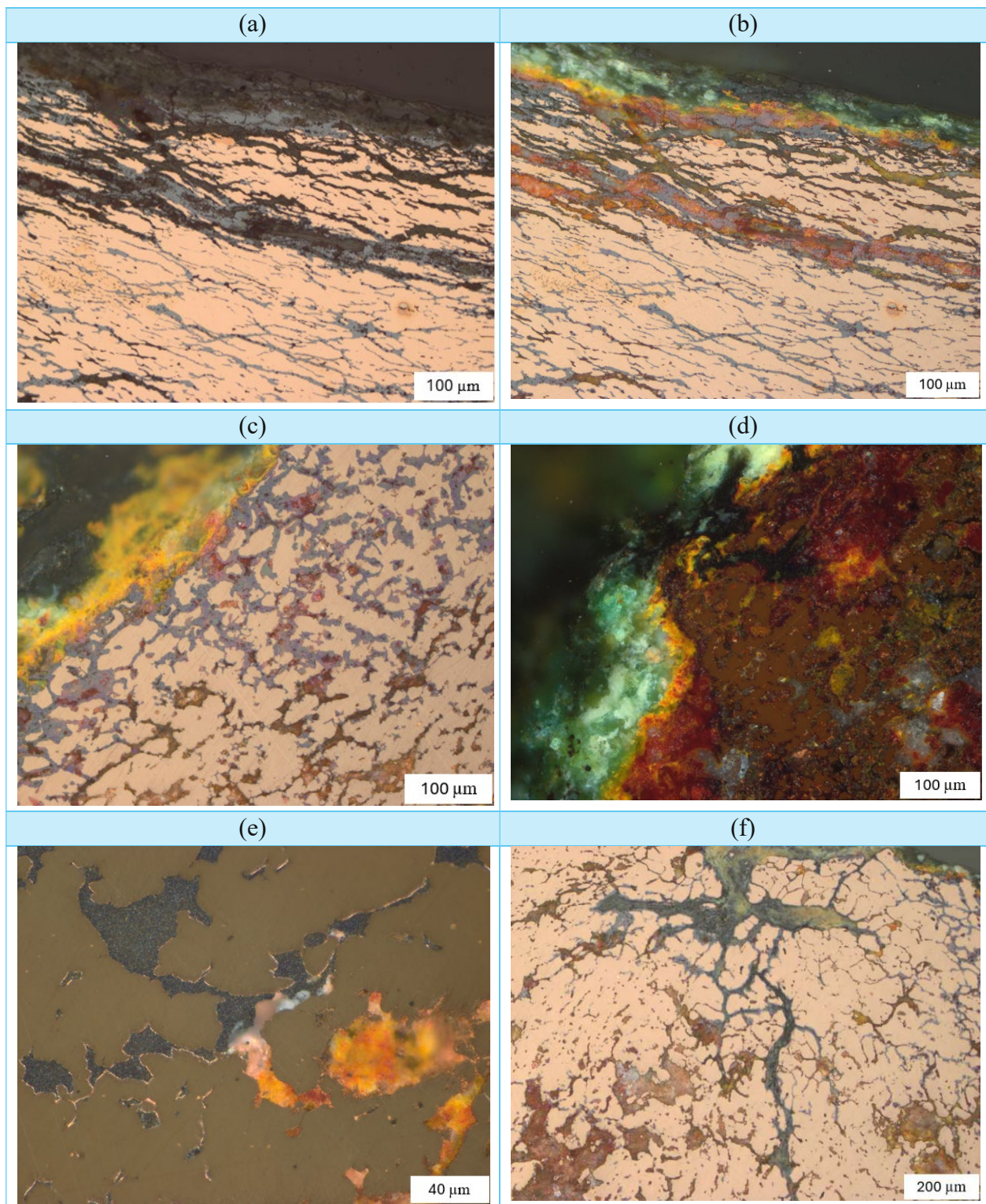


Abbildung 41: Münze: (a) LOM, Querschnitt; (b) LOM mit pol. Licht, Querschnitt, gleicher Bereich wie (a); (c-f) LOM in pol. Licht, Oberfläche (Avers)

In Abbildung 42 auf BSE-Abbildungen und EDX Mapping sind die Korrosionsprodukte und einzelnen Phasen besser zu erkennen. Damit ist zu sehen, dass die Legierung aus zwei Komponenten besteht: Cu und Pb. Bleichlorid ist dabei als Korrosionsprodukt der Bleiphasen erkennbar.

Es wurde auch REM-EDX Mapping der Schliffenden durchgeführt, um die Korrosion und andere Einschlüsse besser zu verstehen (Abbildung 43).

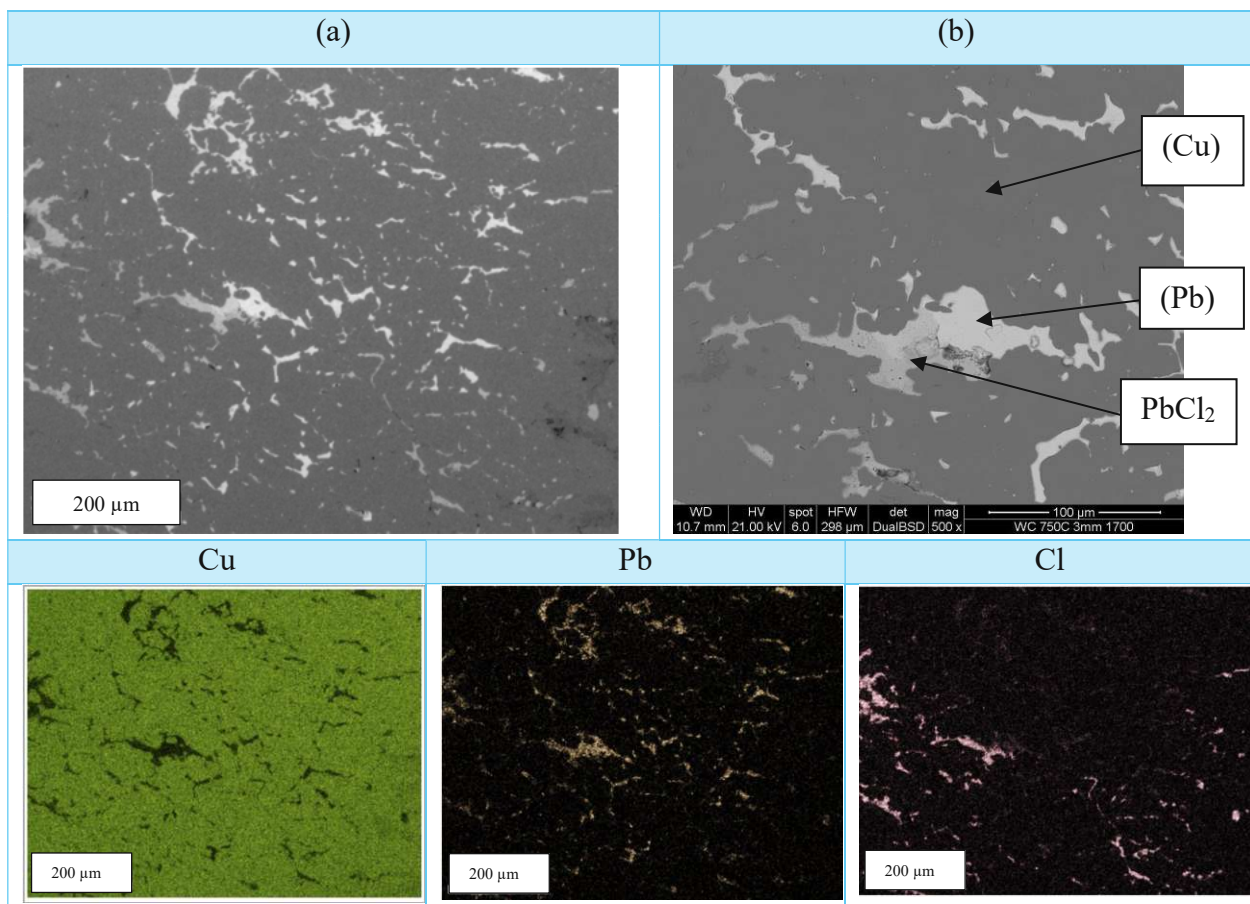


Abbildung 42: REM-EDX der Münzoberfläche: (a, b) BSE (einzelne Phasen sind mit Hilfe von REM-EDX identifiziert); Cu-, Pb-, Cl- EDX Elementverteilung.

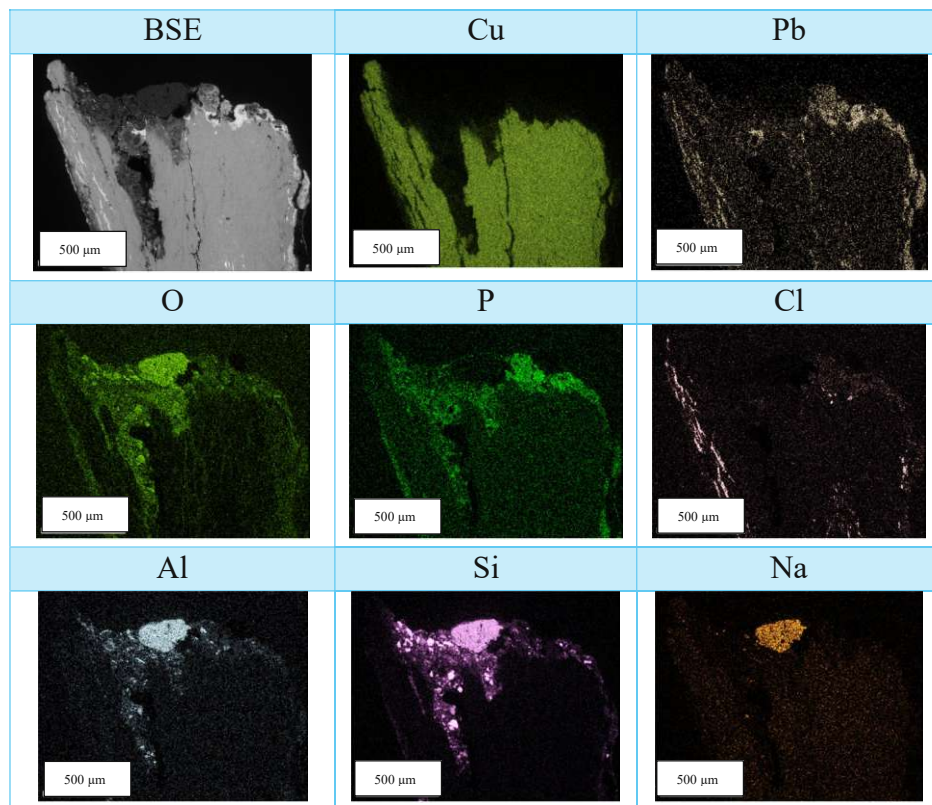


Abbildung 43: Querschnitt der Münze: BSE und EDX Elementverteilung

6.2. Diskussion: Römische Kupfermünze

Wie aus der metallographischen Untersuchung der Münze hervor geht, sind Zusammensetzung und auftretende Korrosionsprodukte eher untypisch. Zusätzlich sind die Avers- und Reversmotive schwer zu erkennen.

6.2.1. Identifizierung der römischen Kupfermünze

Zunächst sollte die gefundene Kupfermünze identifiziert werden. Die Münze ist ziemlich stark beschädigt und auf der linken unteren Seite ist ein Stück abgebrochen. Deswegen bleiben gewisse Unsicherheiten bei der Identifizierung bestehen (Abbildung 36). Wie schon in Abschnitt 2.5.1 besprochen, sind vor allem die Beschriftungen wichtig für die Identifizierung. Allerdings sind nicht alle Buchstaben der Beschriftung lesbar. Deshalb wurden zur Identifizierung der Münze Faktoren wie Größe, Zusammensetzung, Avers- und Revers-Abbildungen zusammen mit den sichtbaren Buchstaben berücksichtigt. Die Reliefs wurden mit der Münzliste aus dem Buch „Die Münzen der Römischen Kaiserzeit“ von Kampmann [82] verglichen. Es war wichtig, dass die sichtbaren Darstellungen (Avers und Revers) auch im gleichen Zeitraum verwendet wurden.

Auf dem Avers ist ein Rechtsprofil des Kaisers mit Diadem oder Lorbeerkranz zu sehen (Abbildung 36: a, b). Vom Typus her ist das Portrait näher zu Darstellungen nach Constantin I (Römischer Kaiser 306-337 n. Chr.). Da die Münze stark abgerieben und korrodiert ist, bleibt dies jedoch eine Vermutung.

Außerdem sind die Buchstaben (M/N?)VS P F AVG auf der rechten Seite des Averses zu sehen (Abbildung 36: b). Dabei sollte (M/N)VS eher für das Ende des Name stehen. P F AVG steht typischerweise für *Pius Felix Augustus*, wobei Augustus ein Titel für alle Römischen Kaiser seit 28 v. Chr. war [83] und Pius Felix vor dem Titel Augustus ab 186 v. Chr. von manchen Kaisern verwendet wurde [84].

Der Revers ist ebenfalls schwer leserlich (Abbildung 36: c, d). Nach dem Vergleich mit den Reversen aus „Die Münzen der Römischen Kaiserzeit“ [82] ist zu erkennen, dass in kurzen Tuniken eher männliche Figuren dargestellt waren. Die nicht-zentrale Positionierung des Körpers deutet auf eine weitere Figur auf der linken Seite hin. Es gab allerdings nicht sehr viele Szenen mit zwei Figuren. Nach dem Vergleich von Kleidung und Körperpositionierung wäre ein Revers mit der Szene des Typs REPARATIO REI PVB am wahrscheinlichsten, wobei der Kaiser einer knieenden Frau (Personifizierung des Staates) hilft und dabei in der anderen Hand Viktoria auf dem Globus hält, die ihn bekränzt. Dieser Revers wurde auch von Kampmann [82] erwähnt. Derartige Reverse waren zwischen 378-388 n. Chr. typisch [58], [85]. Von der Größe (d = 21 mm) gehört die Münze entweder zum Typ AE2 oder AE3 der Bronzemünzen dieser Zeit. Der ursprüngliche Name dieser Münzen ist nicht erhalten. [82]

In Kombination deuten die erwähnten Details entweder auf Kaiser Gratianus (367-383 n. Chr.) oder auf Kaiser Magnus Maximus (383-388 n. Chr.). Dabei hat Gratianus viel Zeit in Gallien und allgemein an der nördlichen Grenze des Römischen Reichs verbracht. Magnus Maximus stammte ursprünglich aus einer spanischen Familie und wurde später vom Heer als Kaiser in Britannien ernannt. Die beiden Kaiser haben gegeneinander gekämpft, bis sich Gratianus durchsetzte und Magnus Maximus tötete. Dies passt insgesamt zu Carnuntum als Fundort der Münze [82]. Die nächstgelegenen Münzherstellungsorte zu Carnuntum im Zeitraum 378-388 n. Chr. waren Aquilea (Italien) und Siscia (Croatien). Die Münze könnte aber genau so an einem anderen Ort hergestellt worden sein, da der Typ REPARATIO REI PVB in fast allen Münzwerkstätten dieser Zeit geprägt wurde. [58]

Als Beispiel sind in Abbildung 44 zwei Münzen zu sehen. Eine wurde für Kaiser Gratianus in Aquilea (Italien) und die zweite für Kaiser Magnus Maximus in Arelate (Frankreich) hergestellt. Beide Münzen zeigen den Revers REPARATIO REI PVB. [86]



Abbildung 44: Vermutlicher Münzentyp: (a) Gratian (367-383 n. Chr.) herg. in Aquilea;
 (b) Magnus Maximus (383-388 n. Chr.) herg. in Arelate; Beide mit dem Revers
 REPARATIO REI PVB; Modifiziert nach www.wildwinds.com [87]

6.2.2. Überlegungen zur Zusammensetzung der Münze

Die RFA-Analyse zeigt, dass die Münzenlegierung aus nur zwei Hauptkomponenten besteht: Kupfer (ca. 80 Gew.%) und Blei (ca. 20 Gew.%). Zusätzlich wurden unerwartet hohe Chlorid-Konzentrationen mittels RFA gemessen. Dies ist eine ziemlich untypische Zusammensetzung (Tabelle 5).

Erhöhte Bleikonzentrationen sind ab dem 3. Jh. n. Chr. typisch geworden [37], [63]. Allerdings gab es im Laufe der römischen Münz-Geschichte durchgehend Fälle mit hohe Bleikonzentrationen [62], [76]. In der Literatur werden jedoch meist Legierungen aus Kupfer, Zinn und Blei besprochen. Im Fall der in dieser Arbeit untersuchten Münze ist die Zinn-Konzentration so niedrig (0,3 Gew.%), dass es nicht als absichtliche Zulegierung erklärt werden kann.

Münzen mit einer Kombination rein aus Kupfer und Blei werden in der Literatur nur sehr selten erwähnt. Ein paar Erwähnungen sind zum Beispiel in der Datenbank von Riederer [62] zu finden. Auch in den Publikationen von Bodet [59] und De Vito et al. [63] können Erwähnungen ähnlicher Zusammensetzungen gefunden werden. Laut Griesser et al. [76] waren die provinziellen römischen Münzenhersteller für ungewöhnliche Zusammensetzungen und vor allem für erhöhte Bleikonzentrationen bekannt. Damit kann diese ungewöhnliche Zusammensetzung erklärt werden.

Die Zugabe von Blei hat einen positiven Einfluss auf die Vergießbarkeit der Legierung. Gleichzeitig kann die Schmelztemperatur wegen der Eutektikum-Bildung deutlich verringert werden ($T_s(\text{Pb})=327\text{ °C}$, $T_s(\text{Cu})=1085\text{ °C}$). Die Kombination dieser zwei Faktoren erlaubt komplizierte Gießformen. Dieses Legierungsverhalten kann aber schon bei sehr niedrigem (0-4 Gew.% Pb) Bleianteil erreicht werden. Dabei beeinflussen Bleikonzentrationen über 4 Gew.% die mechanischen Eigenschaften der Legierung sehr negativ (z.B. Härte).[72], [88]

Es ist zudem wichtig zu berücksichtigen, dass Blei das billigste Zulegierungselement für Kupfer war (Zinn: 80 Denare pro Pfund vs. Blei: 7 Denare pro Pfund [36]). Damit ist die Zugabe von über 4 Gew.% eher mit wirtschaftlichen Gründen zu erklären [37], [59], [88].

Das Phasendiagramm für Kupfer und Blei stellt eine fast vollständige Nichtmischbarkeit zweier Phasen dar. Die Bleiphase erstarrt auch viel später als die Kupferphase. Damit füllt das Blei eher die Plätze zwischen den Kupferkörnern aus. Die Bleiphase tendiert dazu, die globulare Struktur zu bilden. Die Form und die Verteilung der Bleiphase ist mit Pb-Konzentration und Kühlungsrate verbunden. Niedrigere Konzentrationen und erhöhte Kühlungsrate liefern eine minimale Seigerung und eine feine Verteilung der Bleiphase in der Legierung. [72]

Im Gegenzug kann es bei einer sehr langsamen Kühlung (wenn ein gegossenes Stück zum Abkühlen in der heißen Form gelassen wurde) zur Blockseigerung der Bleiphase kommen [3]. Deswegen können einige Rückschlüsse über den Herstellungsprozess nach der Verteilung und Form der Bleiphase gemacht werden [76].

Bei der LOM-Untersuchung der Münzoberfläche (Abbildung 37: a-d) sind mehrere Bereiche zu erkennen: gelbe Kupferphase, dunkel-bräunliche Bleiphase, hellgraue Bleichlorid Phase als Korrosionsprodukt der Bleiphase (LOM mit polarisiertem Licht in Abbildung 41) und andere Kupfer-Korrosionsprodukte wie grünes Malachit und rotes Cuprit (Abbildung 37: e).

Bei näherer Betrachtung ist in Abbildung 37: b eine gleichmäßige Verteilung der feinen Bleieinschlüsse an der Oberfläche der Münze zu beobachten, was eher auf eine schnellere Kühlung hindeutet. An der Oberfläche ist auch bei natürlicher Luftabkühlung die höchste Kühlungsrate zu erwarten.

„Die Oberfläche (nicht polierte) der Münze wurde auch im REM untersucht, wobei teilweise starke Kontrastunterschiede festzustellen sind (Abbildung 38). Diese sind vermutlich auf, durch das Relief bedingte, Konzentrationsunterschiede zurückzuführen, da in den Mulden mehr Korrosionsprodukte vorliegen als an den Erhöhungen. Mittels REM-EDX wurden in den hellen Bereichen bis zu 60 Gew.% Pb neben hauptsächlich Cu, und O gemessen. In den dunkleren Bereichen war der Pb Gehalt unter 10 Gew.% und der Cu- sowie O-Gehalt etwa 30 Gew.%. Weiters fanden sich die Elemente P, Cl, Ca mit Konzentrationen über 2 Gew.%. Sn, welches sich

bei der Korrosion typischerweise in der Oxidschicht anreichert, wurde jedoch nur mit etwa 0,5 Gew.% gemessen.“ [81]

Die Untersuchung des Querschnitts der Münze ist in Abbildung 39 dargestellt. „Ein Detailbild (Abbildung 39: c) zeigt, dass unterschiedliche Einschlüsse im Cu vorliegen. Bei den kleineren, eher runden, grauen Einschlüssen handelt es sich um Oxide, während die größeren, bräunlichen die Pb-Phase darstellen“ [81].

Die Pb-Phase weist eher längliche Bleikörner auf Abbildung 39: b-d. „Es sind (vor allem an den Rändern der Münze) dunkle, bis zu 2 mm lange Streifen beziehungsweise Risse zu sehen (Abbildung 39: a). Detailaufnahmen zeigen, dass neben den Rissen auch längliches Pb vorliegt (Abbildung 39: c)“ [81] Damit lässt sich ein Umformungsschritt mit Krafrichtung senkrecht zur Münzenoberfläche vermuten. So ist wie bei Bodet [59] und Griesser et al. [76] ein zusätzlicher Kaltverformungsschritt wie Hämmern für die Rohlinge vor dem Prägen zu vermuten. Größere Risse näher zum Rand sind mit Korrosion zu verbinden. Dies ist auch bei der Untersuchung römischer Blei-Bronze Münzen bei Ingo et al. [78] der Fall.

Laut Scott [72] tendieren die Bleieinschlüsse vor allem an Orten mit erhöhter Temperatur (Innere des Stücks) bei niedrigen Kühlungsraten zur Seigerung. Mit Hilfe von BSE (Abbildung 39: d) ist zu sehen, dass weißerscheinende Bleieinschlüsse im Querschnitt der Münze eher in Streifzonen verteilt sind: eine in der Mitte und zwei an den äußeren Oberflächen. Die Bleieinschlüsse in der Mitte bilden dabei ein regelmäßiges, fein verteiltes Netz. Nahezu den Rändern werden die Einschlüsse gröber und weisen einen etwas dunkleren Grauton auf (Korrosionsprodukte der Bleiphase – PbCl_2). Dies kann durch höhere Kühlungsraten an den Oberflächen als im Inneren der Münze erklärt werden.

Um die Korngrenzen der Kupferphase besser zu sehen, wurde die Ätzung eines Querschnittes der Münze mit Klemm 2 durchgeführt (Abbildung 40). Erstens ist erkennbar, dass sich die Farbe der Kupferphase von rot-orange am Rand bis zu bläulich in der Mitte ändert (Abbildung 40: a, b). Dies ist offensichtlich mit dem Fortschritt der Oxidation von der Oberfläche ins Innere der Münze verbunden.[81]

Die Kupferkörner sind fein und leicht verformt, was eher Zeichen eines Verformungsschritts ist. Es ist deutlich zu sehen, dass die Zwillingskristalle keine Verformungslinien aufweisen. Damit ist eine Glühbehandlung mit partieller Rekristallisation nach dem Umformungsschritt zu vermuten [72]. Somit wurde der Münzrohling vermutlich wie bei Bodet [59] zuerst gehämmert, dann gegläht und schlussendlich geprägt .

Metallographisch sind Heiß- und Kaltverformung relativ schwer zu unterscheiden. Laut Scott [72] führt Heißverformung bei Kupfer-Blei- Legierungen zu erhöhte Brüchigkeit. So könnte die Erhöhte Risskonzentration und Brüchigkeit der Münze (Abbildung 40: a) auch erklärt werden.

6.2.3. Überlegungen über die Korrosionsprodukte und andere fremdartige Einschlüsse

In Korrosionsprodukte der Münze sind es mehrere unterschiedliche Verbindungen zu beobachten. Für die Untersuchung wurde polarisiertes Licht (Abbildung 41) und REM-EDX (Abbildung 42) verwendet.

Schon mit dem RFA-Untersuchung wurde 0,1 Gew.% Chlorid nachgewiesen (Tabelle 5). Die Bleiphase ist auf den BSE-Bildern üblicherweise weiß, weist im Fall der Münze jedoch unterschiedliche Grautöne auf (Abbildung 42: a). Mit der REM-EDX-Untersuchung wurde bestätigt, dass es sich dabei vor allem um Bleichlorid als Korrosionsprodukt der Bleiphase handelt (Abbildung 42: b-d). Mit Hilfe von EDX-Messungen wurden bis zu 15 Gew.% Chlorid in manchen Bleiphase-Bereichen nachgewiesen.

Bleichlorid scheint in polarisiertem Licht aber gelb auf (Abbildung 41: a-d). Bei detaillierterer Betrachtung ist die Verbreitung der PbCl_2 innerhalb der Bleikörner zu beobachten. Manche Bleieinschlüsse sind nur zur Hälfte in Bleichlorid umgewandelt, wobei die zweite Hälfte noch reines Blei enthält. Es ist auch deutlich zu erkennen, wie die Korrosion als erstes die Pb-Korngrenzen angreift. Es ist ein hellerer Rand bei manchen Bleieinschlüssen zu sehen (Abbildung 41: e).

Mit polarisiertem Licht sind auch andere Korrosionsprodukte gut zu erkennen. So ist in Abbildung 41: a, b deutlich zu sehen, wie sich bunt erscheinende Korrosionsprodukte von der Oberfläche in Richtung Inneres der Münze verbreiten. „Am Rand findet man Schichten aus grünem Malachit, gelbem PbCl_2 sowie rotem Cuprit (Abbildung 41: b-d). Bei den längs geschnittenen Proben lässt sich im „schwach“ polarisiertem Licht der rote Cuprit vom grau-braunen Pb deutlich unterscheiden (Abbildung 41: b, c).“ [32], [81], [89]

Wie schon erwähnt wurde, ist die Rissbildung besonders an den Rändern der Münze ausgeprägt. Dies ist mit Oberflächenkorrosion zu verbinden. Eine EDX Elementverteilung zeigt, dass neben den Korrosionsprodukten aus Oxiden auch wiederum PbCl_2 vorliegt (Abbildung 42, Abbildung 43). In den Kupferoxiden wurde auch P nachgewiesen. In einem breiteren Riss dürfte sich auch ein Partikel eines Feldspats gefangen haben, denn es wurden darin Si, Al und Na nachgewiesen.“ [81]

„Bei einer Literatursuche wurde keine Publikation gefunden, die das Phänomen der Pb-Korrosion in Cu beschreibt.“ [81] Es waren auch keine Erwähnungen von PbCl_2 als Korrosionsprodukt in Kupfer-Blei- oder Bronze-Blei-Legierungen zu finden.

Bisher wurden nur vier Publikationen mit Chlorid als Korrosionsprodukt von archäologischen Blei-Bronze-Gegenständen (teilweise Römische Münzen) gefunden. Bei M. Griesser et al. [76] werden CuCl und $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (XRD) als Korrosionsprodukte der römischen Blei-Bronze-Münzen erwähnt. Bei Megahed [90] wurde auch $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ als Korrosionsprodukt auf Blei-Bronze-Statuen aus dem Yemen mit XRD nachgewiesen. Bei Ingo et al. [78] ist die Erwähnung von Blei-Chlorid-Phosphor-Verbindungen $((\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3)$ bei Pb-Bronze römischer Münzen zu finden. In einer anderen Publikation von Ingo et al. [88] wurden alle bisher genannte Chlorid-Korrosionsprodukte bei der Untersuchung unterschiedlicher Blei-Bronze-Gegenstände erwähnt: CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, und $((\text{PbCl})\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3)$.

7. Zusammenfassung

Der Mangel an Schriftquellen verursacht Wissenslücken über die Herstellungs- und Bearbeitungstechnologien von Kupfer und Bronze in der Antike. Archäometallurgische Experimente und chemische Untersuchungsmethoden helfen dabei, vergangene metallurgische Prozesse besser zu verstehen. In dieser Masterarbeit wurden Kupfer- und Bronze-Verhüttungsversuche durchgeführt sowie eine römische Fibel und eine Münze aus Carnuntum metallographisch untersucht.

7.1. Verhüttungsversuche

Es wurde Kupferverhüttung aus Malachit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) und Chalkopyrit (CuFeS_2) bei 1100 °C durchgeführt. Der Malachitversuch verlief erfolgreicher und lieferte einen Kupferkuchen mit Cu und Cu-Cu₃P Eutektikum. Bei der Verhüttung von Chalkopyrit wurde keine Separation Cu und Fe-Schlacke erreicht. Dabei wurden graue Fe-haltige Phasen zusammen mit gelben Cu-haltigen Phasen identifiziert. Gleichzeitig lag auch eine (Cu-Fe-S) Phase mit einer inhomogener Verteilung der Elemente, je nach Messort, vor. Es entstanden auch Schlackeneinschlüsse mit hohem Si- und Al-Gehalt.

Die Verhüttung von Malachit und Kassiterit (SnO_2) bei 1100 °C ergab Bronze mit einem typischen Gefüge aus Cu und Cu₄₁Sn₁₁. Bei kürzerem Ofenaufenthalt bei 1100 °C und höherem Zinngehalt waren Cu-Cu₄₁Sn₁₁ eutektoide Muster besser zu erkennen, und bei längeren Ofenzeiten wurde eher die dendritische Erstarrung unterstützt.

7.2. Untersuchung einer römischen Fibel

Laut Almgren-Klassifizierung gehört die Fibel zu Gruppe IV: kräftig profilierte Fibeln mit Stützplatte, Typ 70/73. Die Fibel ist zweigliedrig und hat eine Spiralhülse. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit mit Fibeln der Kategorie 2 der Untersuchung von Grabherr [69] ist zu vermuten, dass die Fibel um ca. 150-275 n. Chr. in der römischen Provinz Norikum hergestellt wurde.

Die Fibel hat einen komplizierten Aufbau. Im Laufe der Untersuchung wurde bestimmt, dass die zwei abgebrochenen Hälften – Fibelkopf und Fibelfuß – grundsätzlich laut optischer und metallographischer Untersuchung zusammengehörig sein könnten. Die beiden Teile weisen ähnliche Zusammensetzungen und Phasenverteilungen auf.

Im Kopf der römischen Fibel wurden vier unterschiedlich zusammengesetzte Kupferlegierungen nachgewiesen. Neben der Cu-Phase wurden folgende Phasen entdeckt: Cu₄₁Sn₁₁, Pb, ZnS und

CuO. An der Oberfläche der Fibel gab es typische Korrosionsprodukte wie Malachit und Cuprit. Besonders war das Vorliegen von Azurit in Zusammenhang mit negativem Textil-Pseudomorphismus.

Am Fuß (Nadelhacken) wurde ein zusätzlicher Einflussfaktor entdeckt: Cl-Korrosion, wobei vor allem die Pb-Phase im Inneren der Legierung angegriffen ist.

Positiver Textil-Pseudomorphismus in der Azuritschicht von Stoffresten ist bei beiden Teilen zu erkennen. Auch haben sowohl Fibelkopf als auch Fibelfuß erhöhte Si-, Al-, Ca- und Mg-Konzentrationen die offensichtlich mit der Bodenzusammensetzung zu verbinden sind. Gleichzeitig wurden bei allen Teilen erhöhte Konzentrationen an Phosphor nachgewiesen, die am wahrscheinlichsten mit menschlichen Aktivitäten zu tun haben (Exkremente, Knochen, Müll).

7.3. Untersuchung einer römischen Münze

Auf dem Avers der Münze ist entweder Kaiser Gratianus (367-383 n. Chr.) oder Kaiser Magnus Maximus (383-388 n. Chr.) dargestellt. Auf dem Revers ist die für diese Zeit typische Szene REPARATIO REI PVB zu erkennen, in welcher der Kaiser einer knieenden Frau (Personifizierung des Staates) hilft und dabei in der anderen Hand Viktoria auf dem Globus hält, die ihn bekrönt.

Die römische Münze bestand nur aus zwei Komponenten – Kupfer und Blei – was ungewöhnlich ist. Mechanische Verformungen zusammen mit Zwillingskristallen weisen auf Schlagen und Glühen als Teile des Herstellungsprozesses hin. Neben gewöhnlichem Cuprit und Malachit als Cu-Korrosionsprodukten ist auch PbCl_2 als Korrosionsprodukt der Bleiphase zu erkennen, die im polarisierten Licht gelb erscheint.

8. Literaturverzeichnis

- [1] A. Hauptmann, *Archaeometallurgy - materials science aspects*. in Natural science in archaeology. Cham: Springer, 2020.
- [2] W. Punz, „Von den Erzpflanzen zu den Metallophyten (Poster)“, *Berichte der Geologischen Bundesanstalt*, Bd. 56, S. 87–88, 2001.
- [3] D. A. Scott und R. Schwab, *Metallography in archaeology and art*. in Cultural heritage science. Cham: Springer, 2019.
- [4] A. Hauptmann, Hrsg., *The beginnings of metallurgy: proceedings of the International Conference „The Beginnings of Metallurgy“, Bochum 1995*. in Der Anschnitt Beiheft, no. 9. Bochum: Dt. Bergbau-Museum, 1999.
- [5] Ü. Yalçın, „The Beginnings of Metal Use in West Asia“, in *Ancient West Asian Civilization: Geoenvironment and Society in the Pre-Islamic Middle East*, A. Tsuneki, S. Yamada, und K. Hisada, Hrsg., Singapore: Springer, 2017, S. 115–130. doi: 10.1007/978-981-10-0554-1_8.
- [6] V. G. Childe, *The Most Ancient East: The Oriental Prelude to European Prehistory*, Bd. 9. New York, 1929. Zugriffen: 28. Februar 2025. [Online]. Verfügbar unter: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0003581500050927/type/journal_article
- [7] M. Radivojević, T. Rehren, E. Pernicka, D. Šljivar, M. Brauns, und D. Borić, „On the origins of extractive metallurgy: new evidence from Europe“, *Journal of Archaeological Science*, Bd. 37, Nr. 11, S. 2775–2787, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jas.2010.06.012.
- [8] B. Höppner u. a., „PREHISTORIC COPPER PRODUCTION IN THE INN VALLEY (AUSTRIA), AND THE EARLIEST COPPER IN CENTRAL EUROPE*“, *Archaeometry*, Bd. 47, Nr. 2, S. 293–315, Mai 2005, doi: 10.1111/j.1475-4754.2005.00203.x.
- [9] E. Pernicka, J. Lutz, und T. Stöllner, „Bronze Age Copper Produced at Mitterberg, Austria, and its Distribution“, *archaeologia*, Bd. 1, S. 19–56, 2016, doi: 10.1553/archaeologia100s19.
- [10] B. W. Roberts, „Production Networks and Consumer Choice in the Earliest Metal of Western Europe“, *J World Prehist*, Bd. 22, Nr. 4, S. 461–481, Dez. 2009, doi: 10.1007/s10963-009-9027-1.
- [11] T. Stöllner, „Prähistorische Montanreviere in den Ost- und Südalpen: Anmerkungen zu einem Forschungsstand“, gehalten auf der Die Geschichte des Bergbaues in Tirol und seinen angrenzenden Gebieten. Proceedings zum 3. Milestone-Meeting des SFB HiMAT, Silbertal: K. Oegg, M. Prast, 2009, S. 37–60.
- [12] T. Stöllner, „A New Mineral Age: From Economic Strategies to Societal Impacts of Early Metal Ages' Mining and Raw Material Procurement“, in *Mines et métallurgies anciennes. Mélanges en l'honneur de Béatrice Cauuet*, Ausonius Éditions, 2023, S. 43–54. doi: 10.46608/dana9.9782356135377.6.
- [13] G. Agricola, *Georgii Agricolae De re metallica libri XII. qvibus officia, instrumenta, machinae, ac omnia deni ad metallicam spectantia, non modo luculentissimè describuntur, sed & per effigies, suis locis insertas, adiunctis latinis, germanicis appellationibus ita ob oculos ponuntur, ut clarius tradi non possint. Eivsdem De animantibvs svbterraneis liber, ab autore recognitus*. Basileae: [Apvd Hieron Frobenivm et Nicolavm Episcopivm], 1556. Zugriffen: 2. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/georgiiagricolae00agri>
- [14] T. Stöllner u. a., „A wet-tye from the Troiboden. Interdisciplinary research into Bronze Age mining in the Mitterberg (Salzburg, Austria)“, 2016, doi: 10.11588/JRGZM.2010.1.31509.
- [15] E. Hanning, R. Gauß, und G. Goldenberg, „Metal para Zambujal: reconstrucción experimental de una tecnología de 5.000 años“, *Trab. prehist.*, Bd. 67, Nr. 2, S. 287–304, Dez. 2010, doi: 10.3989/tp.2010.10040.

- [16] S. Timberlake, „The use of experimental archaeology/archaeometallurgy for understanding and reconstructing early Bronze Age mining and smelting“, *Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy*, S. 27–36, Jan. 2007.
- [17] N. Meeks, S. Timberlake, P. T. Craddock, und EXARC Experimental Archaeology Collection Manager, „On the edge of success: the scientific examination of the products of the Early Mines Research Group smelting experiments“, in *Metals and mines : studies in archaeometallurgy, papers of the conference: „Metallurgy, a touchstone for cross-cultural interactions“ held at the British Museum, 28 - 30 April 2005 in honour of Paul Craddock*, P. T. Craddock, S. la Niece, und D. Hook, Hrsg., London: Archetype Publications Ltd, 2007, S. 37–45.
- [18] Ü. Yalcin, „Der Keulenkopf von Can Hasan“, *Metallurgica Antiqua, Der Anschnitt, Beiheft* 8, Jan. 1998, Zugegriffen: 5. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: https://www.academia.edu/2896391/Der_Keulenkopf_von_Can_Hasan
- [19] P. Ramdohr, *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. De Gruyter, 1955. doi: 10.1515/9783112619223.
- [20] W. Rostoker, V. Pigott, und J. R. Dvorak, „Direct reduction to copper metal by oxide-sulfide mineral interaction“, *Archeomaterials*, Bd. 3, S. 69–87, Jan. 1989.
- [21] E. Hanning, „Alpines Kupferschmelzen - technologische Aspekte“, 2015, Zugegriffen: 5. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: https://www.academia.edu/36080744/Alpines_Kupferschmelzen_technologische_Aspekte
- [22] G. Goldenberg, „Ein Verhüttungsplatz der mittleren Bronzezeit bei Jochberg (Nordtirol)“, *Der Anschnitt*, Bd. Beiheft 17, S. 165–176, Jan. 2004.
- [23] J. Cierny, *Prähistorische Kupferproduktion in den südlichen Alpen: Region Trentino Orientale*. in *Der Anschnitt Beiheft*, no. 22. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 2008.
- [24] U. Töchterle, G. Goldenberg, P. Schneider, und P. Tropper, „Spätbronzezeitliche Verhüttungsdüsen aus dem Bergbaurevier Mauken im Unterinntal, Nordtirol: Typologie, mineralogisch-petrographische Zusammensetzung und experimentelle Rekonstruktionsversuche“, *Der Anschnitt*, Bd. 65, S. 2–19, Jan. 2013.
- [25] B. Lehmann, „The Archaeometallurgy of Copper. Evidence from Faynan, Jordan.: ANDREAS HAUPTMANN. Pp 388. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2007. ISBN 978-3-540-72237-3. 106.95 euros.“, *Economic Geology*, Bd. 103, Nr. 2, S. 456–457, März 2008, doi: 10.2113/gsecongeo.103.2.456-a.
- [26] Ü. Yalçın, C. Pulak, R. Slotta, und Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Hrsg., *Das Schiff von Uluburun: Welthandel vor 3000 Jahren ; Katalog der Ausstellung des Deutschen Bergbau-Museums Bochum vom 15. Juli 2005 bis 16. Juli 2006*. in Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum, no. 138. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, 2005.
- [27] G. Goldenberg, „Ein Verhüttungsplatz der mittleren Bronzezeit bei Jochberg (Nordtirol)“, *Der Anschnitt*, Bd. Beiheft 17, S. 165–176, Jan. 2004.
- [28] L. Reitmaier-Naef, „Vom Erz zum Metall. Die chaîne opératoire der prähistorischen Kupfergewinnung im Oberhalbstein GR. Dissertation, Universität Zürich 2018.“, 2018.
- [29] R. Haubner, „Die prähistorische Kupfermetallurgie – allgemeine Betrachtungen“, *Berg Huettenmaenn Monatsh*, Bd. 166, Nr. 7, S. 343–351, Juli 2021, doi: 10.1007/s00501-020-01056-0.
- [30] M. Bartelheim, K. Eckstein, M. Huijsmans, R. Krauß, und E. Pernicka, „Kupferzeitliche Metallgewinnung in Brixlegg, Österreich“, Bd. 1, S. 33–82, Jan. 2002.
- [31] of H. Dionysius, E. Cary, und E. Spelman, *The Roman antiquities of Dionysius of Halicarnassus, with an English translation by Earnest Cary, Ph. D., on the basis of the version of Edward Spelman*. Cambridge Harvard university press, 1937. Zugegriffen: 8. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/romanantiquities01dionuoft>

- [32] R. Haubner und S. Strobl, *Long-time corrosion of a cast bronze droplet during 3000 years storage in soil*. 2015.
- [33] D. Bourgarit, B. Mille, M. Prange, P. Ambert, und A. Hauptmann, *Chalcolithic Fahlore Smelting at Cabrières: Reconstruction of Smelting Processes by Archaeometallurgical Finds*. 2003.
- [34] R. Haubner und S. Strobl, „Untersuchungen an verschiedenen Schlacken der Kupfermetallurgie aus der späten Bronzezeit“, 2017, S. 209–214.
- [35] P. Hammer und H. Voß, „Zur Gruppierung von Kupferlegierungen– Der Terminus “Aes” bei Plinius.“, *Meta*, Bd. 7(1), S. 23–32, 2000.
- [36] H.-U. Voß, P. Hammer, und J. Lutz, „Römische und Germanische Bunt- und Edelmetallfunde im Vergleich. Archäometallurgische Untersuchungen ausgehend von elbgermanischen Körpergräbern.“, *Bericht der Römisch-Germanischen Kommission Band 79*, S. 107–382, Jan. 1998.
- [37] R. F. Tylecote, *A history of metallurgy*, 2nd ed. London: Maney Pub., for the Institute of Materials, 2002.
- [38] M. Radivojević, „Archaeometallurgy of the Vinča culture: A case study of the site of Belovode in Eastern Serbia“, *Journal of Historical Metallurgy Society*, Bd. 47, S. 13–32, Jan. 2014.
- [39] J. Caesar, *The Gallic war*. Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press; London: Wm. Heinemann, 1966. Zugegriffen: 8. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/gallicwar0000caes>
- [40] L. A. M. Hammersen, „The Control of Tin in Southwestern Britain from the First Century AD to the Late Third Century AD“, Juni 2008, Zugegriffen: 8. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.lib.ncsu.edu/resolver/1840.16/2685>
- [41] B. Earl, M. Specialist, und K. Yener, „Tin smelting at the Oriental Institute“, *Oriental Inst. News Notes*, Bd. 146, Jan. 1995.
- [42] T. E. Pliny, *Pliny's Natural History. In Thirty-seven Books*. Franklin Classics, 2018.
- [43] D. A. Scott, *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, 1991.
- [44] O. Almgren, *Studien über nordeuropäische fibelformen der ersten nachchristlichen jahrhunderte mit berücksichtigung der provinzialrömischen und südrussischen formen*. Stockholm, Druck von I. Haeggström, 1897. Zugegriffen: 6. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/studienbernorde00almggoog>
- [45] W. Jobst, *Die römischen Fibeln aus Lauriacum*. in *Forschungen in Lauriacum*, no. ARRAY(0x562a0ff12a48). Linz: Oberösterreichisches Landesmuseum, 1975.
- [46] G. Behrens, „Zur Typologie und Technik der provinzialrömischen Fibeln“, *Jahrbuch des Römisch-germanischen Zentralmuseums Mainz*, Bd. 1, S. 220–236, 1954.
- [47] E. Patek, *Verbreitung und Herkunft der römischen Fibeltypen in Pannonien*. Institut für Münzkunde u. Archäologie der Peter Pazmany-Universität, 1942.
- [48] O. Tischler, *Ueber die Formen der Gewandnadeln (Fibeln) nach ihrer historischen Bedeutung*. Theodor Riedel, 1881. Zugegriffen: 6. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/ueberdieformend00tiscgoog>
- [49] S. Schmidt, *Die römischen Fibeln aus Wien*, Bd. 6. in *Monografien der Stadtarchäologie Wien*, vol. 6. Place of publication not identified: PHOIBOS-VLG, 2010.
- [50] H. Drescher, „Die Herstellung von Fibelspiralen“, *Germania*, Bd. 33, S. 340–349, 1955.
- [51] J. von Richthofen, „Gebrauchsspuren an Fibeln der älteren römischen Kaiserzeit und Ergebnisse der Materialprüfung“, *Berichte der Römisch-Germanischen Kommission*, Bd. 79, S. 242–259, 1998.
- [52] P. Hammer und H.-U. Voß, „Geinsamkeiten und Unterschiede bei der Anwendung bevorzugter Feinschmiedetechnik“, in *Bericht der Römisch-Germanischen Kommission*:

- Römische und germanische Bunt- und Edelmetallfunde im Vergleich*, Bd. 79, Mainz am Rhein, 1998, S. 292–306.
- [53] J. Rajtár, „Die Fibeln vom Typ Almgren 43“, *Studia Barbarica*, Bd. II, Nr. For Professor Andrzej Kokowski on his 65th Birthday, S. 52–72, 2018.
- [54] M. H. Crawford, *Coinage & Money Under The Roman Republic - Italy & The Mediterranean Economy*. Methuen & CO, 1985. Zugegriffen: 8. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <http://archive.org/details/coinagemoneyunde00craw>
- [55] J. von Riederer, „Ergebnisse der Atomabsorptionsspektralanalyse zur Materialauswahl in der Antike“, in *Bericht der Römisch-Germanischen Kommission: Römische und germanische Bunt- und Edelmetallfunde im Vergleich*, Bd. 79, Mainz am Rhein, 1998, S. 200–203.
- [56] F. V. Schrötter, N. Bauer, K. Regling, A. Suhle, R. Vasmer, und J. Wilcke, Hrsg., *Wörterbuch der Münzkunde*: DE GRUYTER, 1970. doi: 10.1515/9783110830552.
- [57] C. H. V. Sutherland, *Roman Imperial Coinage. Volume I*. Havertown: Spink & Son Limited, 1984.
- [58] M. Pina und Javi, „Identifying Late Roman Bronze Coins“, Identifying Late Roman Bronze Coins. Zugegriffen: 8. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.tesorillo.com/aes/home.htm>
- [59] A. Bodet, „Greek and Roman Copper Alloy Coins (Fifth Century BC—Third Century AD): from Microstructures to Manufacturing Process“, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, Bd. 12, Nr. 2, S. 349–369, Apr. 2023, doi: 10.1007/s13632-023-00947-1.
- [60] R. Traum, M. Griesser, W. Kockelmann, K. Hradil, und K. Vondrovec, „Untersuchung von Korrosionserscheinungen und Optimierung der Depotbedingungen für antike Bronzemünzen mit hoch bleihaltigen Legierungen“, *Technologische Studien - Kunsthistorisches Museum Wien*, Bd. Band 11, S. 112–171, Jan. 2014.
- [61] D. G. Sellwood, „Some Experiments in Greek Minting Technique“, *The Numismatic Chronicle and Journal of the Royal Numismatic Society*, Bd. 3, S. 217–231, 1963.
- [62] J. von Riederer, „Die Berliner Datenbank von Metallanalysen kulturgeschichtlicher Objekte III. Römische Objekte“, *BBA*, Bd. 18, S. 251–264, 2001.
- [63] C. De Vito u. a., „Ancient Roman Coins from the Republican Age to the Imperial Age: A Multi-Analytical Approach“, *Heritage*, Bd. 7, Nr. 1, S. 412–426, Jan. 2024, doi: 10.3390/heritage7010020.
- [64] J. (Justine) Bayley, *The production of brass in Antiquity with particular reference to Roman Britain*. London, 1990.
- [65] H.-H. Cloeren, R. Haubner, und S. Strobl, „Metallography of tailings from the Mansfeld copper mining area“, *Practical Metallography*, Bd. 61, Nr. 9–10, S. 575–588, Aug. 2024, doi: 10.1515/pm-2024-0057.
- [66] R. Haubner und S. Strobl, „Investigations on Copper Cast Cakes, Sickel Fragments and a Spout Axe of the Hoard Find from Drassburg/Burgenland“, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, Bd. 12, Nr. 2, S. 187–201, Apr. 2023, doi: 10.1007/s13632-023-00936-4.
- [67] R. Haubner und S. Strobl, „Direct Production of Tin Bronzes from Copper and Cassiterite“, *MSF*, Bd. 1081, S. 137–142, März 2023, doi: 10.4028/p-s4jt77.
- [68] C. Baumgartner, „Die kräftig profilierte Fibel mit Stützplatte (Almgren 67 – 70/73)“, *Netzwerk Geschichte Österreich - Verein für Archäologie, Sondengänger und Heimatforscher Jahresschrift*, S. 49–55, 2015.
- [69] G. Grabherr, „Aguntum ex territorio Iuvavense - Eine kräftig profilierte Fibel mit Spiralhülse aus Aguntum“, in *VIS IMAGINVM. Festschrift für Elisabeth Walde zum 65. Geburtstag*, Innsbruck: Inst. für Klassische und Provinzialrömische Archäologie der Univ. Innsbruck, 2005, S. 49–55. Zugegriffen: 15. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: https://www.academia.edu/10337890/Aguntum_ex_territorio_Iuvavense_Eine_kr%C3%A4ftig_profilierte_Fibel_mit_Spiralh%C3%BClse_aus_Aguntum

- [70] C. Gugl, *Die römischen Fibeln aus Virunum*. 1995.
- [71] R. Haubner, S. Strobl, und P. Trebsche, Hrsg., „Analytical investigations on plate slags from the late Urnfield Period copper mining settlement at Prigglitz-Gasteil (Lower Austria)“, in *Proceedings of the 5th International Conference „Archaeometallurgy in Europe“, 19-21 June 2019, Miskolc, Hungary*, in Monographies instrumentum, no. 73. , Drémil-Lafage: Éditions Mergoïl, 2021.
- [72] D. A. Scott, *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Malibu (Calif.): Getty conservation institute J. P. Getty museum, 1991.
- [73] R. Haubner, S. Strobl, und J. Leskovar, „Material Studies on Decorative Buttons from the Hallstatt Period Tumuli in Mitterkirchen, Marchland, Upper Austria“, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, Bd. 13, Nr. 6, S. 1119–1130, Dez. 2024, doi: 10.1007/s13632-024-01131-9.
- [74] D. A. Scott, *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Los Angeles: Getty conservation institute, 2003.
- [75] M. L. Young, F. Casadio, J. Marvin, W. T. Chase, und D. C. Dunand, „AN ANCIENT CHINESE BRONZE FRAGMENT RE-EXAMINED AFTER 50 YEARS: CONTRIBUTIONS FROM MODERN AND TRADITIONAL TECHNIQUES“, *Archaeometry*, Bd. 52, Nr. 6, S. 1015–1043, Dez. 2010, doi: 10.1111/j.1475-4754.2009.00512.x.
- [76] M. Griesser, W. Kockelmann, K. Hradil, und R. Traum, „New insights into the manufacturing technique and corrosion of high leaded antique bronze coins“, *Microchemical Journal*, Bd. 126, S. 181–193, Mai 2016, doi: 10.1016/j.microc.2015.12.002.
- [77] M. Megahed, „The Role of Chemical Composition of Leaded Bronze Alloy in Deterioration Process, Applied on Some Archaeological Statues from Dhamar Museum, Yemen“, Jan. 2015, Zugegriffen: 15. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: https://www.academia.edu/80690587/The_Role_of_Chemical_Composition_of_Leaded_Bronze_Alloy_in_Deterioration_Process_Applied_on_Some_Archaeological_Statues_from_Dhamar_Museum_Yemen
- [78] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, und S. Khosroff, „Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys“, *Appl. Phys. A*, Bd. 83, Nr. 4, S. 581–588, Juni 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3534-z.
- [79] G. M. Ingo u. a., „Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin“, *Appl. Phys. A*, Bd. 83, Nr. 4, S. 513–520, Juni 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3550-z.
- [80] R. D. Gillard und S. M. Hardman, Hrsg., „Investigation of Fiber Mineralization Using Fourier Transform Infrared Microscopy“, in *Archaeological chemistry: organic, inorganic, and biochemical analysis*, in ACS symposium series, no. 625. , Washington, DC: American Chemical Society, 1996. doi: 10.1021/bk-1996-0625.
- [81] A. Pronina, S. Strobl, und R. Haubner, „Eine stark korrodierte Römische Münze aus Kupfer-Blei von Carnuntum“, *Berg Huettenmaenn Monatsh*, Bd. 169, Nr. 9, S. 490–496, Sep. 2024, doi: 10.1007/s00501-024-01503-2.
- [82] U. Kampmann, Hrsg., *Die Münzen der römischen Kaiserzeit*, 2. Aufl., Überarb. und erw.mit Aktuellen Bewertungen. Regenstauf: Battenberg, 2011.
- [83] F. Haverfield, „The Name Avgvstvs“, *J. Rom. Stud.*, Bd. 5, S. 249–250, Nov. 1915, doi: 10.2307/296309.
- [84] M. Hammond, „Imperial Elements in the Formula of the Roman Emperors during the First Two and a Half Centuries of the Empire“, *Memoirs of the American Academy in Rome*, Bd. 25, S. 17, 1957, doi: 10.2307/4238646.

- [85] The BritishMuseum, „Details for reverse type: REPARATIO REI PVB“, The Portable Antiquities Scheme. Zugriffen: 16. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://finds.org.uk/romancoins/reversetypes/type/id/579>
- [86] J. W. E. Pearce, *The Roman Imperial Coinage 9: Valentinian I-Theodosius I*. Spink, 1951.
- [87] „Ancient Coins: Roman, Greek, Byzantine and Celtic Numismatic Reference for Attribution and Values“. Zugriffen: 16. März 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wildwinds.com/>
- [88] G. M. Ingo u. a., „Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archeological artefacts from Mediterranean basin“, *Appl. Phys. A*, Bd. 83, Nr. 4, S. 513–520, Juni 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3550-z.
- [89] R. Haubner, S. Strobl, M. Thurner, und H. Herdits, „Ein bronzenes Griffzungenmesser aus dem Burgenland“, *Berg Huettenmaenn Monatsh*, Bd. 166, Nr. 7, S. 352–357, Juli 2021, doi: 10.1007/s00501-020-00982-3.
- [90] M. M. Megahed, „The Role of Chemical Composition of Leaded Bronze Alloy in Deterioration Process, Applied on Some Archaeological Statues from Dhamar Museum, Yemen“, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Bd. 4, Nr. 3, S. 5–14, 2015, doi: 10.21275/19021502.