

Schwarz auf gelb – Untersuchungen zur künstlichen Korrosion prähistorischer Metallgegenstände am Beispiel eines spätbronzezeitlichen Lappenbeils in der Sammlung des Berliner Museums für Vor- und Frühgeschichte

Daniel Berger

Zusammenfassung:

Über die prähistorische und antike Anwendung von Patinierbehandlungen mit der Absicht, die Eigenfarbe von Metallen zu ästhetischen, vielleicht auch zu konservatorischen Zwecken mit künstlichen Korrosionsschichten zu verändern, wird seit langem heftig diskutiert. Anders als für die ägyptische Frühzeit und das römische Imperium ist es bis heute für die europäische Bronze- und vorrömische Eisenzeit jedoch noch nicht gelungen, eindeutige Nachweise derartiger Handwerksmethoden zu liefern. Im vorliegenden Beitrag gelingt es nun erstmals, eine auf thermischem Wege erwirkte Patinierung anhand eines mutmaßlich aus Italien stammenden Lappenbeiles durch eine Kombination naturwissenschaftlicher Methoden für die späte Urnenfelderzeit zu belegen. Die Intention der nachgewiesenen Oberflächenbehandlung lag dabei unmissverständlich auf der Erzeugung von Farbkontrasten. Der Fund stellt damit nicht nur den bislang ältesten Beleg dieses Verfahrens in Europa dar, sondern bezeugt zugleich den gezielten Einsatz spezifischen metallurgischen Wissens am Anfang des 1. Jt. v. Chr. Er macht es zudem wahrscheinlich, dass diese Art der Farbveränderung in der Folgezeit, vielleicht aber auch schon vorher, an weit mehr Metallobjekten praktiziert wurde, als bisher angenommen.

Abstract:

The use of artificial patination techniques in antiquity for deliberately changing the colours of metal through the production of corrosion layers on the surface, has been strongly discussed for many decades. However, until now there is only evidence for such practices from ancient Egypt and the Roman period. The present paper therefore shows for the first time that thermal treatment was intentionally used for artificial patination in Late Bronze Age Europe. This is illustrated on a supposed Italian winged axe using a combination of scientific techniques. The analysis shows the aesthetic intention of the craftspeople, as it can be clearly demonstrated that a strong colour contrast was favoured. The object is therefore not only the earliest example illustrating this kind of patination technique but also testifies the selective use of metallurgical knowledge on the cusp of the Early Iron Age. It further opens the possibility that colour treatment of European metal artefacts was more common in non-classical antiquity than has previously been thought.

Einleitung

Beile gehören – genauso wie Äxte – zu den häufigsten Metallgegenständen im archäologischen Fundgut. Sie treten in den unterschiedlichsten Formen auf und erfuhren im Verlauf ihres Gebrauchs innerhalb der Vor- und Frühgeschichte zahlreiche

typologisch-sensitive Entwicklungen. Daher eignen sie sich hervorragend als chronologische sowie mitunter auch als regionale Leitformen. Ein markantes Beispiel soll im Folgenden Gegenstand von archäometallurgischen Untersuchungen sein¹.

¹ Für die langjährige finanzielle Unterstützung ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken, ohne die diese Studien im Rahmen des Forschungsprojektes „Aufbruch zu neuen Horizonten – Die Funde aus Nebra, Sachsen-Anhalt und ihre Bedeutung für die Bronzezeit Europas“ nicht möglich gewesen wären. Dank gilt zudem den Zuständigen im Museum für Vor- und Frühgeschichte Berlin für die freundliche Überlassung des Beiles zur Untersuchung außerhalb des Hauses sowie die Mikrofilmabzüge.

Für die Möglichkeit zur eigenständigen Analyse muss darüber hinaus Frau I. Otten und Herrn Dr. J. Lange, Fachbereich Physik der Universität Halle-Wittenberg (IR-Spektroskopie), Herrn Dr. F. Heyroth, IZM Halle (Ramanspektroskopie) sowie Herrn M. Schulz, LKA Magdeburg (XRD, μ -RFA) gedankt werden, was ebenso für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen durch Herrn H. Breuer, Landesmuseum für Vorgeschichte Halle (Saale), gilt.



Abb. 1: Übersichtsaufnahme der reich verzierten Vorderseite des fundortlosen Beiles aus dem Museum für Vor- und Frühgeschichte in Berlin (Inv.-Nr. II 950). Foto: D. Berger.

Das Fundstück ist als oberständiges Lappenbeil anzusprechen und in der bestehenden Form der späten Urnenfelderzeit bzw. der Stufe Bologna IIA, etwa 2. Hälfte des 9. bis 1. Hälfte des 8. Jh. v. Chr., zuzuordnen (Abb. 1). Sein großes Schaufelblatt und die hoch aufstehenden Lappen lassen die Fertigung des Stückes im norditalischen Kulturkreis vermuten. Typologisch ist es dem dort verbreiteten Beiltyp Benacci zuzuweisen (Carancini 1984, 95–97). Woher es jedoch genau stammt, lässt sich heute nicht mehr nachvollziehen, da keine Fundortangaben überliefert sind. Überhaupt liegen zu dem Beil, das heute zur Sammlung des Museums für Vor- und Frühgeschichte in Berlin gehört (Inv.-Nr. II 950), nur wenige Informationen vor. So soll es sich ursprünglich im Besitz des preußischen Offiziers, Schriftstellers und Altertumsforschers Heinrich von Minutoli befunden haben, dessen archäologische Sammlungen in der ersten Hälfte des 19. Jh. zusammen mit ausführlichen Katalogen teilweise in die Bestände des Königlichen Museums vaterländischer Alterthümer gelangten, dem Vorläufer des heutigen Museums für Vor- und Frühgeschichte (Krauss 2005, 28–30). Leider gelten die Kataloge Minutolis heute als verschollen, sodass nur noch die spärlichen, unter der Nummer 950 aufgeführten handschriftlichen Aufzeichnungen des damaligen Museumsdirektors Leopold von Ledebur im Inventarium vaterländischer Alterthümer als Quellen existieren². Angesichts seiner schlechten Erkennbarkeit und Abfassung in

Kurrentschrift ist der Wortlaut des dortigen Textes aber erst nach digitaler Bildbearbeitung in vollem Umfang erschließbar (Abb. 2). So beschreibt von Ledebur den Fund folgendermaßen:

„Eine kunstvoll gearbeitete Streitaxt von Bronze und mit Edelrost überzogen. Die beiden (?) Schaft-rinnen haben hoch aufstehende, an den Seiten 1 4/8 Zoll breite Kanten; Die ziemlich dünne Schärfe ist fast glockenförmig gestaltet und auf der Flachseite, sowie die Kanten mit eingeschlagenen Vertiefungen von konzentrischen Kreisen und Triangeleinzeichnungen (?) verziert. Die ganze Klinge beträgt 7 Zoll, und [...] das Gefäß 2 3/8 Zoll, die Schneide 4 5/8 (?) Zoll. Erstere (?) ist an der gebogenen Schärfe 4 Zoll breit.“

Der Fundort wird von ihm unterdessen als unbekannt vermerkt. Interessant ist aber, dass offensichtlich zu einem späteren Zeitpunkt der Fundort Italien mit Fragezeichen ergänzt wurde. In Anbetracht einer Vielzahl von vergleichbar gestalteten Beilen (Abb. 7a,b) sowie des recht eng begrenzten Verbreitungsgebietes des Typs Benacci ist die Angabe des Fundlandes zwar sicherlich zutreffend, allerdings aus heutiger Sicht nicht verifizierbar. Aus diesem Grund wird der Fundort des Stückes nachstehend weiterhin als unbekannt deklariert. Wollte man dennoch eine Eingrenzung vornehmen, so wird man den Ursprung des Beiles höchstwahrscheinlich in der Umgebung von Bologna zu suchen haben, da fast alle Beile des genannten Typs aus Brandgräbern von dort stammen (Carancini 1984, 95–97). Die von Born (1985, 79; 1990, 187) genannte Fundregion Tessin/Ticino ist in Anbetracht dessen wenig wahrscheinlich.

Hintergrund und Fokus der Untersuchungen

Neben funktionalen und praktischen Aspekten ist davon auszugehen, dass vielen bronzezeitlichen Metallgegenständen, vor allem solchen aus Bronze und Edelmetallen, wegen ihrer farblichen Erscheinung auch eine gewisse ästhetische Wertschätzung zukam. Dieser Gesichtspunkt wurde meist noch durch ziselierte, punzierte und/oder gravierte sowie durch Gießen erzeugte ornamentale oder figürliche Verzierungen unterstrichen. Seltener hat man hingegen aus optischen Gründen und zur Steigerung des Objektwertes Tauschierun-

² Die entsprechenden Seiten aus dem Inventarium vaterländischer Alterthümer liegen heute noch als Mikrofilme vor, die man im Zuge des 2. Weltkriegs angefertigt hat. Das Beil diente übrigens, laut Acta SMB-PK/MVF, IXd 1, IA PrA, Bd. 5, E 906/49

zusammen mit anderen Gegenständen dem Maler Wilhelm von Kaulbach (1805–1974) als Vorlage für die auf den Lünettengemälden im Vaterländischen Saal des Neuen Museums abgebildeten Antiken.

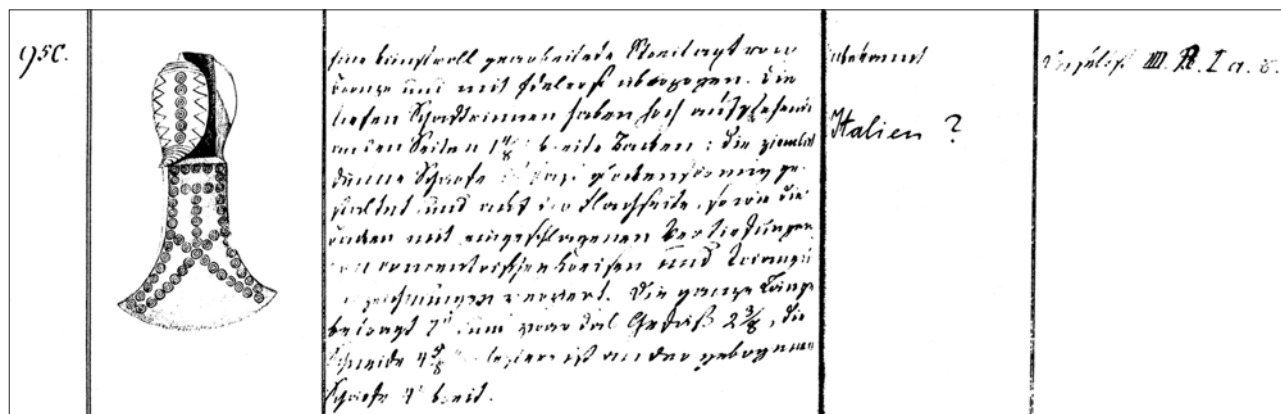


Abb. 2: Digital nachbearbeiteter Mikrofilmabzug der Originalaufzeichnungen L. von Ledeburs zum Beil aus dem Inventarium vaterländischer Alterthümer. Quelle: Archiv des Museums für Vor- und Frühgeschichte Berlin.

gen als Dekorelemente verwendet. Deren Prinzip beruht auf dem Einsatz andersfarbiger Metalle, die entweder in Vertiefungen eines Basismetalls eingeschlagen oder auf dessen Oberfläche fixiert werden und so bi- oder polychrome Kontraste hervorrufen³. Oft genug dürften die dadurch erzielten Farbunterschiede allerdings so schwach gewesen sein, dass man von heutigem Standpunkt aus betrachtet zwangsläufig hinterfragen muss, ob die Metalle durch bestimmte Behandlungen – beispielsweise durch künstliche Korrosion, d.h. durch Patinierung – farbig umgestaltet und kontrastiert wurden.

Maßgebliche Bestätigung scheint diese Annahme in einer Reihe bronzezeitlicher Tauschierarbeiten aus dem Mittelmeerraum und diversen Artefakten römischer Zeitstellung zu finden. Vielen dieser Fundstücke wird gerade deswegen eine ehemalige Patinierung zugestanden, da sie neben dunklen Korrosionsschichten häufig zusätzlich geringe Anteile an Edelmetall (Gold und/oder Silber) in Kupfertauschierungen oder Basismetallen führen, die in den nachgewiesenen Konzentrationsbereichen von maximal 5 % nur in Zusammenhang mit einer Patinierung Sinn ergeben (Giumlíá-Mair / Craddock 1993; Giumlíá-Mair / Lehr 2003; Mathis u.a. 2007)⁴. Denn weder die rote Eigenfarbe des Kupfers noch seine mechanischen Charakteristika ändern sich bei Zugabe derart geringer Mengen an Gold und Silber merklich. Dafür übt der



Abb. 3: Gegenseite mit nahezu identischer Verzierung wie auf der Vorderseite sowie Seitenansicht des Beiles. Foto: D. Berger.

Edelmetallgehalt nachhaltig Einfluss auf die Farbe von Korrosionsschichten aus (Berger in Druckvorbereitung). Unter dieser Maßgabe kann auf eine intentionelle Metallfärbung der Objekte trotzdem immer nur indirekt geschlossen werden, zumal die Charakteristika der mutmaßlich patinierten Oberflächen auch durch natürliche Korrosionsvorgänge im Boden entstanden sein können.

Abgesehen von tauschierten Objekten ist eine Patinierung grundsätzlich auch für viele andere Metallgegenstände gut vorstellbar. Nur bereitet

³ Tauschierungen erscheinen ab der Bronzezeit in den unterschiedlichsten Metallkombinationen. Meist wurde Bronze mit Kupfer, Gold oder Silber, in der späten Bronzezeit auch mit Eisen und Weißmetall tauschiert. In der Eisenzeit pflegte man hingegen häufig Eisen mit Bronze oder Gold auszulegen. Die Bandbreite an Kombinationen wurde später noch erweitert.

⁴ Speziell hohe Goldgehalte im Kupfer sind nur intentionell zu erklären, da Gold normalerweise nur in Spuren in Kupfererzen vorkommt (ppm-Bereich) und beim Verhütten ins Kupfer übergeht. Silber hingegen kann bis in den Prozentbereich aus den verwendeten Erzen (z. B. Fahlerzen) stammen.

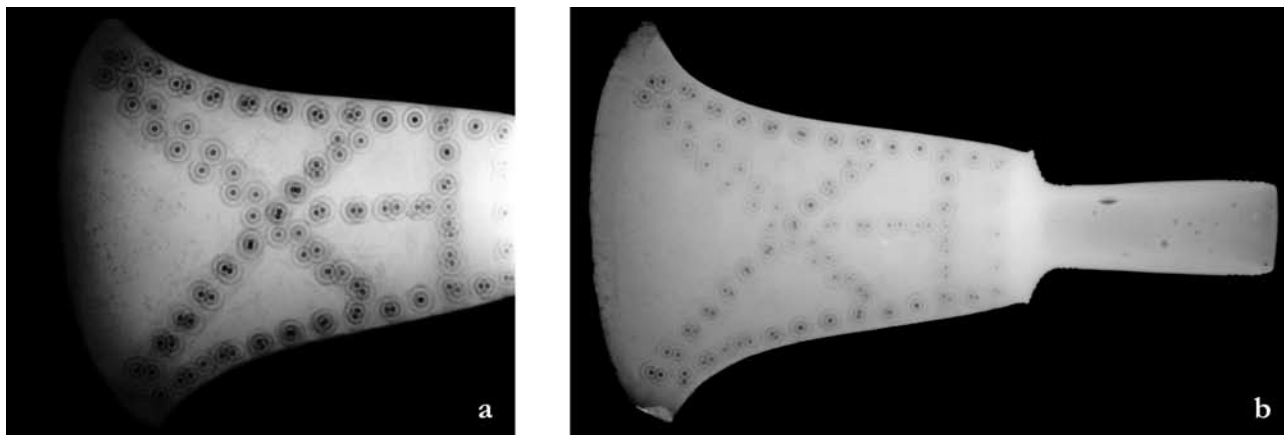


Abb. 4: a) Röntgenaufnahme des Beiles zur Sichtbarmachung von Fabrikationsfehlern (Gasblasen im Schaft) und etwaigen Tauschierungen, wobei letztere nicht nachzuweisen sind. b) Ausschnitt der Röntgenaufnahme zur Verdeutlichung der abweichenden Positionen der Kreisaugen auf Vorder- und Rückseite des Beiles. Aufnahme: D. Berger.

der Nachweis hier noch deutlich größere Schwierigkeiten, da es nahezu aussichtslos erscheint, aus der Fülle an Metallartefakten in den Museen und Sammlungen diejenigen herauszufiltern, die bezüglich einer künstlichen Korrosion interessant sind. Außerdem steht man hier stets vor demselben Problem, dass künstliche Korrosionsbehandlungen kaum mit naturwissenschaftlichen Methoden nachzuvollziehen sind, da die natürliche Verwitterung einerseits wichtige Anhaltspunkte überprägt, andererseits oft identisch gefärbte und zusammengesetzte Deckschichten hervorbringt. Aus diesen Gründen verwundert es wenig, dass außer bei tauschierten und zugleich edelmetallhaltigen Buntmetallobjekten kaum Möglichkeiten bestehen, in der Vorgeschichte oder Antike patinierte Artefakte zu erkennen, geschweige denn eine künstliche Metallfärbung nachzuweisen.

In dieser Hinsicht stellt das hier behandelte, 17,8 cm lange Beil allerdings eine Ausnahme dar. Neben einer auffälligen Verzierung der Beilklinge und der breiten Schaftlappen mit Kreisaugen- sowie Linearmotiven finden sich auf beiden Seiten der Klinge farbig uneinheitlich korrodierte Zonen. Diese sind als parallel und gebogen verlaufende sowie sich kreuzende Streifen gehalten, die sich mit grüner Färbung von einem dunkel- bis rotbraunen Hintergrund abheben (Abb. 1 und 3). Fraglich bleibt, warum von Ledebur diesbezüglich keine Angaben machte. Röntgenaufnahmen des Beiles bestätigen indessen, dass es sich bei den grünen Streifen nicht etwa um heller korrodierte Kupfertauschierungen

handelt (Abb. 4), wie sie vielfach von tauschierten Artefakten bekannt sind (Berger in Druckvorbereitung). Diese würden auf den Aufnahmen durch eine schwächere Absorption der Röntgenstrahlung deutlich dunkler erscheinen (vgl. Schwab u.a. 2010, Fig. 5)⁵. Deshalb sind unter den Farbzonen vielmehr Korrosionsschichten zu verstehen, deren Ursache keinesfalls natürlichen Ursprungs ist, sondern nur mit einer prähistorischen Patinierung oder einer ähnlichen Metallbehandlung in Verbindung stehen kann. Dieser Auffassung gezielt nachzugehen und eine künstliche Oberflächenbehandlung durch detaillierte Untersuchungen sowie gegebenenfalls naturwissenschaftliche Analysen zu belegen, soll Hauptaufgabe dieses Beitrages sein.

Herstellung des Beiles und Metallzusammensetzung

Bevor jedoch auf die einzelnen Untersuchungen zu den Zierelementen und speziell den Farbzustand des Beiles eingegangen wird, sollen vorab einige Gedanken zu dessen Anfertigung und Metallzusammensetzung folgen.

Im Allgemeinen lässt sich die exakte Herstellung bronzezeitlicher Metallbeile nur schwer rekonstruieren, weil verglichen mit der Masse an überlieferten Beilen die Anzahl von Gießformen äußerst übersichtlich ausfällt. Dennoch zeichnet sich anhand des bekannten Materials und von Herstellungsspuren ab, dass die frühen Flach- und Randleistenbeile der Bronzezeit entweder in offenen Herd- oder zweischaligen Gießformen aus Stein

⁵ Die schwache Absorption von Röntgenstrahlung wird bei vielen Kupfertauschierungen durch die starke Verwitterung des

Kupfers verursacht.

entstanden sind. Die Randleisten wurden dabei in vielen Fällen erst durch nachträgliches Schmieden endgültig ausgeformt (Kibbert 1980, 96; Hundt 1973). Anzunehmen, wenngleich deutlich seltener, ist aber ebenso die Herstellung in verlorenen Lehm- oder Sandformen, wie sie beispielsweise für das tauschierte Randleistenbeil aus Thun-Renzenbühl vorausgesetzt werden müssen (Berger u. a. in Druckvorbereitung).

Steinerne Schalen gießformen oder solche aus Lehm hat man ebenso für verschiedene Formen von Absatzbeilen benutzt (Kibbert 1980, 188). Jedoch gibt es ab der späten Bronzezeit verstärkt Hinweise auf ihre Herstellung in mehrteiligen Bronzekokillen, deren Eignung zum Bronze gießen Drescher (1957b) und Wirth (2003) anschaulich demonstrieren. Vergleichbare Gießformen aus Bronze sind zudem von Lappen- und Tüllenbeilen bekannt (z. B. Drescher 1957; Adler 2006), die offensichtlich immer dann zum Einsatz kamen, wenn kompliziertere Schäfte oder Hohlformen gewünscht oder notwendig waren. Angesichts der breiten Schaftlappen des hier behandelten Lappenbeiles könnte man im Analogieschluss dazu geneigt sein, eine vergleichbare Herstellung anzunehmen. Gegen diese Vorstellung lässt sich allerdings die auf den Röntgenaufnahmen erkennbare, weitgehend homogene Gusstruktur mit nur wenigen Hohlräumen anführen (Abb. 4a)⁶. Sie entspricht Ergebnissen, die beim Gießen von Beilen in Lehmformen eintreten, während Güsse aus Bronzeformen stattdessen oft deutlich porösere und fehlerbehaftete Zustände zeigen (Wirth 2003, 77–81). Deswegen wird man für das fundortlose Beil am ehesten die Produktion in einer verlorenen Lehmform annehmen dürfen, wobei die Schaftlappen in ihrer endgültigen Form vermutlich bereits am Modell vorlagen. Sie weisen weder außen noch innen klar erkennbare Schmiedespuren auf.

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Metalls wurden Analysen am Beil vorgenommen. Diese mussten sich allerdings auf die oberflächliche Messung mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) beschränken, da eine Beprobung des Beiles von vornherein ausschied. Es erwies sich aber als günstiger Umstand, dass an der umgeklappten Ecke der Klinge eine korrosi-

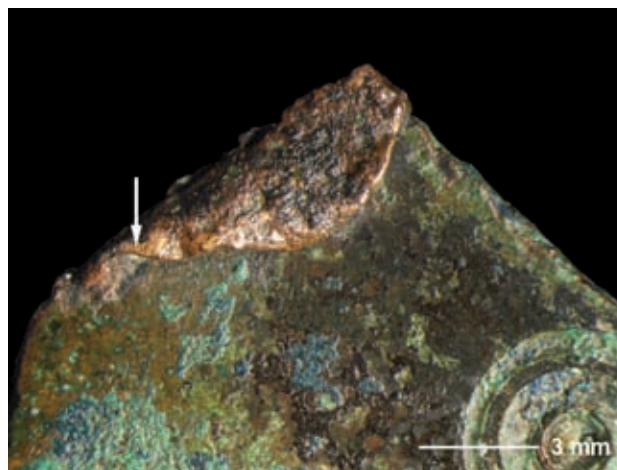


Abb. 5: Position der μ -RF-Analysen an der umgeklappten Klingenspitze der Vorderseite. Die Korrosionsschicht ist an der Stelle besonders dünn und eignet sich daher gut für zerstörungsfreie Metallanalysen. Foto: D. Berger.

onsarme Stelle vorliegt (Abb. 5). Dort konnte die Metallzusammensetzung ermittelt werden, ohne dass das Ergebnis durch zu viel Korrosionsmaterial verfälscht wird⁷. Die Messresultate von drei Stellen sowie den daraus errechneten Mittelwerten zeigt Tab. 1. Sie charakterisieren eine ternäre Zinnbronze, die neben etwa 7 % Zinn auch einen geringen Anteil an Blei enthält, wobei letzterer wahrscheinlich aus den verwendeten Erzen stammt und daher natürlichen Ursprungs ist. Selbiges dürfte, mit Ausnahme von Silicium⁸, auch für die übrigen Elemente gelten. Angesichts der Oberflächenanalysen und großen Messunsicherheiten ist allerdings weder darüber noch zum exakten Zinngehalt abschließend zu urteilen. Für genauere Aussagen wären daher invasive Methoden erforderlich.

Verzierungstechnik

Wie bereits erwähnt, ist das Fundstück auf beiden Seiten der Klinge mit zahlreichen Kreisaugevertiefungen verziert, die man so auch von anderen Beilen italienischer Provenienz kennt. Bei diesen ist jedoch zumeist die gesamte Klinge sowie die Schaftlappen mit Ringmustern versehen (Abb. 6c–d; Carancini 1984, Taf. 90–91), während sie sich im vorliegenden Fall weitestgehend mit dem Verlauf der farbig hervorgehobenen Streifen decken. Insgesamt sind auf jeder Seite jeweils 59 konzentrische Ringmotive angebracht, wobei ihre Positi-

⁶ Die im Schaftbereich vorhandenen Hohlräume sind vermutlich als eingeschlossene Gasblasen zu deuten.

⁷ Im Zuge der Metallkorrosion kommt es fast immer zu An- und Abreicherungseffekten von Elementen, was sich bei Oberflä-

chenanalysen meist in erheblichen Abweichungen von der originalen Zusammensetzung niederschlägt.

⁸ Silicium ist ein typisches Bodenelement und stammt fast immer aus der Umgebung von Funden.

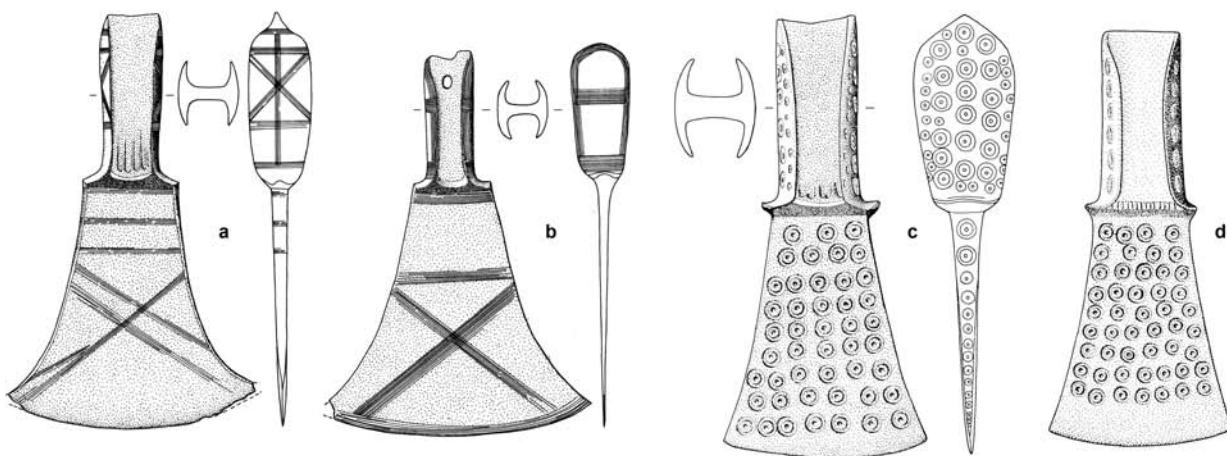


Abb. 6: Zwei dem fundortlosen Beil formal entsprechende Lappenbeile aus Brandgräbern bei Bologna (a–b) und zwei vollständig mit Kreisaugen verzierte, italische Stücke eines nahestehenden Typs (c–d). Nach Carancini 1984, Taf. 91,3340–3341; 95,3385–3386.



Abb. 7: a) Detailaufnahme der Verzierungen auf einem der beiden Schaftlappen. Die linearen Muster besitzen mit parallelen Kratzern und vereinzelt Rattermarken (Pfeile) gut sichtbare Spuren der Gravierung. b) Graviertes Kreuzstrichmuster auf der Schulter des Beiles. Herstellungsspuren sind auch hier gut zu sehen, ebenso wie der dreieckige Querschnitt der Rillen. Foto: D. Berger.

onen auf Vorder- und Rückseite sichtlich voneinander abweichen (Abb. 4b). Folglich wird man die Anordnung der einzelnen Ringe vorab nicht strikt festgelegt haben.

Weitere zwölf Kreisaugen finden sich zudem auf den charakteristisch breit ausgeformten Schaftlappen wieder. Dort werden sie allerdings – anders als auf der Klinge – von leicht gebogenen Linienbündeln und grob angedeuteten Dreiecken eingefasst, die entgegen der Beschreibung von Ledeburs nicht eingeschlagen, sondern unsauber in Graviertechnik geschnitten worden sind. Das ist an vielen Stellen durch unverwechselbare Werkspuren, etwa parallel verlaufende Rillen und Rattermarken, zu erkennen (Abb. 7a). Auf die gleiche Weise wurden die kreuzstrichartig arrangierten Vertiefungen auf den Schultern des Beilblattes angebracht, an denen sich der dreieckige Querschnitt des verwen-



Abb. 8: Moderne Stahlstichel verschiedener Querschnittformen zum Gravieren mehr oder weniger filigraner Vertiefungen. Ein dem zweiten Stichel von links vergleichbares Werkzeug wurde zum Gravieren des Beiles benutzt. Foto: D. Berger.

deten Stichels besonders gut nachvollziehen lässt (Abb. 7b; 8). Das Werkzeug muss zudem aus Stahl bestanden haben, weil Bronzestichel für spanabhebende Arbeiten wie das Gravieren zwar an Kupfer nicht aber an Zinnbronze geeignet sind (Drescher 1957a, 24).



Abb. 9: a) Überschneidung von zwei verschiedenen Mustern auf dem Schaftlappen (Pfeil), die darauf hindeutet, dass die Ringe erst nach den Linienmustern angebracht wurden. b) Rillen innerhalb der Kreisaugenvertiefungen (Pfeile) als unverkennbare Relikte eines Bohrvorganges. Die Vertiefungen im Zentrum der Ringe stammen von den Zentrierspitzen der verwendeten Kreisaugenbohrer. Foto: D. Berger.

Erst nach Abschluss der Linienverzierung hat man damit begonnen, die Kreisaugen auszuarbeiten. Zumindest deuten die sich überlagernden Verzierungen an einer Stelle eines Schaftlappens auf diese Vorgehensweise hin (Abb. 9a). Die durchweg aus zwei konzentrischen Ringen und einem jeweils im Zentrum befindlichen Punkt bestehenden Kreisaugen hat man dabei wiederum nicht eingeschlagen, sondern durch Bohren hergestellt. Diese Auffassung wird maßgeblich von gut sichtbaren Rillen in den gewölbten Ringvertiefungen untermauert, wie sie beim Eindrehen mit scharfen Werkzeugen entstehen (Abb. 9b). Wie bereits Oldeberg (1943, 91–94) und Drescher (1980, 56) anhand einiger spätbronze- und eisenzeitlicher Artefakte rekonstruieren, werden für diesen Arbeitsschritt entsprechend zugerichtete Zentrumsbohrer (auch Kreisaugenbohrer genannt) verwendet worden sein, wobei die stufenartig ausgeprägten Rillen in den Vertiefungen mehr auf solche aus Eisen bzw. Stahl als aus organischen Materialien wie Hartholz oder Horn hindeuten. Aufgrund nur geringer Variationen der Durchmesser ist ferner davon auszugehen, dass alle Ringe mit denselben Werkzeugen entstanden. Da sie allerdings nicht immer ideal konzentrisch angelegt sind und zudem häufig unterschiedlich tief reichen (Abb. 10), wird man dazu vermutlich zwei unterschiedlich breite Bohrer mit je zwei anstelle eines einzelnen mit vier Schneiden verwendet haben (Abb. 11a). In diesem Fall dürfte die Spannweite des kleineren Bohrers bei etwa 3 mm, die des größeren bei 6 mm gelegen haben. Zudem ist wohl auf einen mechanisch betriebenen Bohrrapparat zurückgegriffen



Abb. 10: Detailsicht der Beilrückseite mit den Kreisaugen. Die äußeren Ringe sind sichtlich ungleichförmiger eingebohrt als die inneren, woraus auf die Verwendung von zwei unterschiedlich breiten Bohrern geschlossen werden kann. Foto: D. Berger.

worden, um die mühevollen Arbeit zu erleichtern und die Ausarbeitung der Kreisaugen zu rationalisieren. Anhand der Bearbeitungsspuren und ohne Experimente lässt sich jedoch nur spekulieren, ob man hierbei an Varianten eines Bogen- oder doch eher eines Pumpen-Drillbohrers zu denken hat (Abb. 11b), die beide für die Vorgeschichte belegt sind. Es sei aber der Hinweis gestattet, dass zweitgenannter wegen der angebrachten Schwungscheibe effektiver und gleichmäßiger arbeitet, zugleich aber etwas schwerer zu handhaben ist (Drescher / Beck 1978).

Zur Farbgestaltung des Beiles

Die unnatürlich starken und zudem scharf umrissenen Farbunterschiede innerhalb der Korrosions-

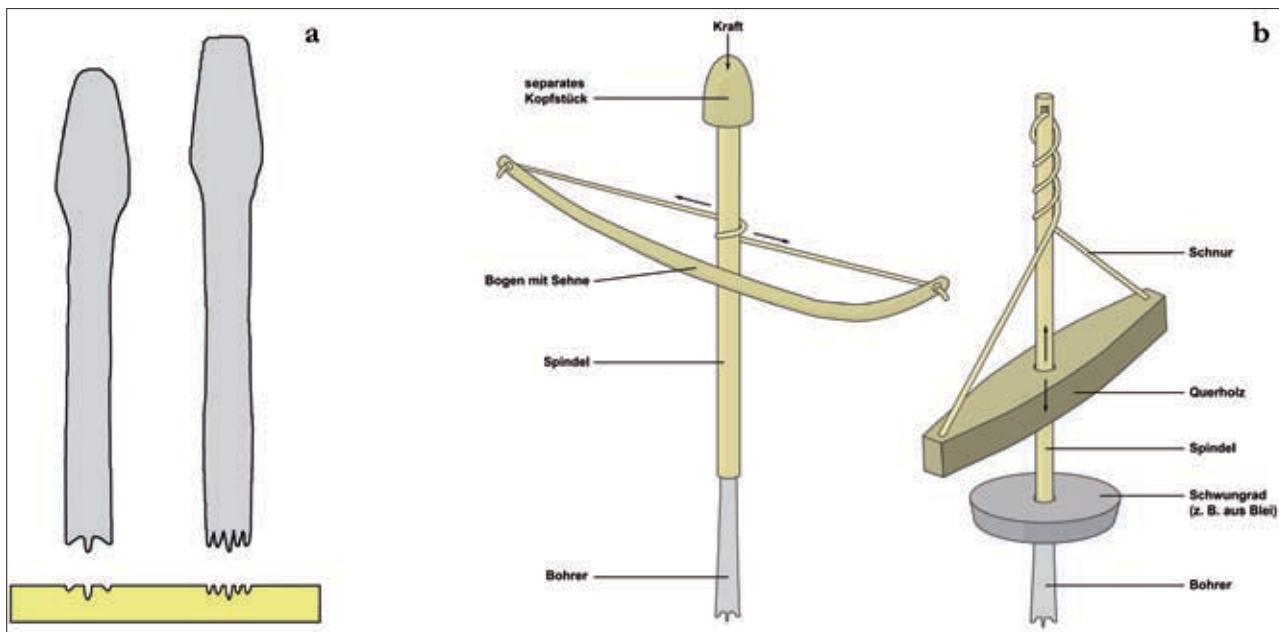


Abb. 11: a) Zwei Varianten von Kreisaugen- bzw. Zentrumsbohrern mit verlängerten Zentrierspitzen, b) Bogen- und Pumpdrillbohrer. Zeichnung: D. Berger.

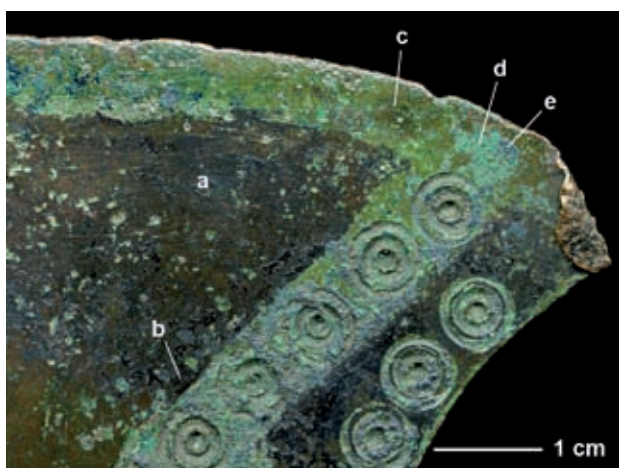


Abb. 12: Verteilung und Ausprägung der unterschiedlichen Korrosionszonen auf der Klingenvorderseite des Beiles. a – rot- bis dunkelbrauner Korrosionsbereich, b – schwarze „Verkrustungen“, c – gelb-grüner Korrosionsbereich, d – intensiv-grüne Korrosionszone, e – blaue Korrosionsprodukte. Foto: D. Berger.

schicht des Beiles, die in dieser Weise nur anthropogenen Ursprungs sein können, lassen in erster Linie an eine Patinierung während seiner Fertigung denken. Diese Vermutung äußerte bereits H. Born (1985, 79), allerdings ohne sie durch die nötigen detaillierten Untersuchungen und naturwissenschaftlichen Analysen zu untermauern. Weitere Versuche, polychrome Färbeverfahren im Altertum und in der Antike analytisch nachzuweisen, wurden in der Folge des Öfteren unternommen.

Mit Ausnahme von wenigen Beispielen, wie etwa einiger römischer (Mathis u.a. 2005; Aucoutourier u.a. 2010) oder einer Reihe ägyptischer Artefakte (Mohamed / Darweesh 2012) war das aber fast nie möglich, was nicht zuletzt auf die oben genannten Gründe zurückzuführen ist. Einen Sonderstatus nehmen in der Hinsicht die schon erwähnten tauschierten Funde mit Kupfer-Goldlegierungen ein, bei denen eine Patinierung zwar praktisch erwiesen ist, dieser Nachweis aber allenfalls aus dem Gehalt an Edelmetallen im Kupfer geschlossen werden kann. Endgültige Beweise lassen sich demnach auch hier schwerlich erbringen.

Grundsätzlich sind am betrachteten fundortlosen Beil zwei unterschiedlich gefärbte Korrosionsbereiche voneinander zu trennen. So sind der Großteil der Beilklinge sowie der gesamte Schaftbereich inklusive der Lappen von einer dunkel- bis stellenweise rotbraunen Patina bedeckt, über der sich in einigen Regionen zusätzlich dunkler gefärbte Verkrustungen befinden. Nur vereinzelt lassen sich in diesem Bereich darüber hinaus grüne, sekundär entstandene Korrosionsprodukte beobachten, welche auf den Schaftlappen etwas stärker ausgeprägt sind. Davon setzt sich eine kompakt und weitgehend krustig gewachsene Patina mit gelblich- bis leuchtend-grüner Farbe scharf ab, die auf der Klinge die oben beschriebenen linearen bzw. kurvo-linearen Muster bildet und gelegentlich mit blauen Korrosionsphasen assoziiert ist. Abgesehen

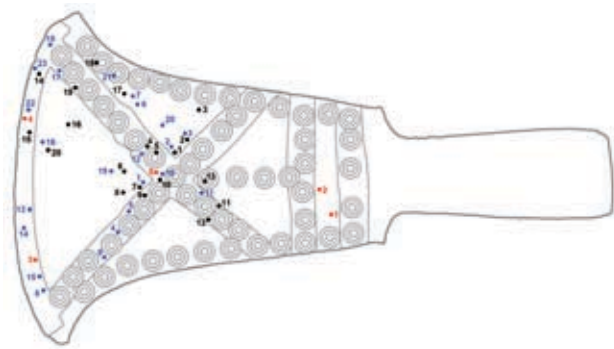


Abb. 13: Zusammenstellung der Positionen aller Messpunkte der XRD- (blau), Raman- (schwarz) und IR-Analysen (rot) auf der Beilvorderseite.

von der Fläche findet sie sich ansonsten nur noch in den Vertiefungen der Kreisaugen auf der Klinge wieder, während die gravierten Muster und Ringe auf den Lappen einheitlich dunkelbraun erscheinen (Abb. 12).

Entsprechend dem beschriebenen Befund müssen die Bereiche im Rahmen der Verzierung des Beiles verschieden behandelt worden sein, was sich unter anderem in der Phasenzusammensetzung niedergeschlagen haben sollte. Zur Überprüfung konnten zerstörungsfreie Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt werden, einer analytischen Routinemethode, die durch Bestrahlung von Proben mit Röntgenstrahlung Informationen über den Aufbau kristalliner Substanzen (z.B. Mineralen) liefert. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Strahlung an den Kristallen unterschiedlich gebeugt wird und so für jede Verbindung charakteristische Beugungsmuster mit Röntgenreflexen erzeugt (Schreiner u.a. 2004). Dadurch können beispielsweise an Metallen einzelne Korrosionsprodukte oder Mischsysteme identifiziert werden. Allerdings versagt die Methode bei amorph (= nicht-kristallin) gewachsenen Stoffen, wie sie sowohl bei künstlichen als auch natürlichen Korrosionsvorgängen an Metallen oft entstehen (Robbiola u.a. 1998). Daher wurden mit der Raman- und Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) zwei weitere Analysemethoden gewählt, die dank physikalischer Lichtstreuungs- und Absorptionseffekte die Identifizierung auch nicht- oder teil-kristalliner Korrosionsprodukte erlauben und häufig für archäologische Belange eingesetzt wer-

den (Derrick u.a. 1999; Bouchard / Smith 2007). Hierdurch sollten, gemeinsam mit der XRD, eine vollständige Aufklärung der Phasensituation und damit ein umfassendes Verständnis der Korrosionsschichten und ihrer Bildung möglich sein.

XRD-Analysen

Die röntgendiffraktometrischen Messungen wurden mit einem Mikrodiffraktometer *in situ* an der Vorderseite des Beiles durchgeführt, ohne Proben von der Patina nehmen zu müssen. Abgesehen von der zerstörungsfreien Analyse besteht der Vorteil des eingesetzten Gerätes speziell in der Anwendung eines schmalen Röntgenstrahls sowie eines Flächendetektors, wodurch einzelne Bereiche der Korrosionsschichten gezielt angesteuert und punktgenau in kurzer Zeit analysiert werden können⁹. Insgesamt wurde deshalb an 20 verschiedenen Messpunkten (im Folgenden als MP bezeichnet) der braunen und grünen Schichten sowie innerhalb der Kreisaugen auf der Klinge gemessen (Abb. 13). Die Ergebnisse der Analysen sind sowohl als Diffraktogramme in Abb. 14–15 als auch in Tabelle 2 zusammengetragen.

Daraus geht zunächst hervor, dass die rot- bis dunkelbraune Patina vorwiegend aus den oxidischen Korrosionsprodukten Cuprit (Cu_2O) und Kassiterit (SnO_2) besteht (Abb. 14). Außerdem ist in geringen Mengen als basisches Kupfercarbonat Malachit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) vorhanden, das mit Sicherheit als sekundäre, bei der Bodenlagerung entstandene Mineralbildung angesehen werden kann. Doch auch die beiden Oxide, deren schlanke Röntgen-Peaks im Diffraktogramm für einen gut kristallisierten Zustand sprechen, könnten von natürlichen Korrosionsprozessen im Boden herrühren und deuten daher nicht zwangsläufig auf eine Patinierung der Bronze hin (Nord u.a. 1998; Ghoniem 2011). Deshalb ist für weitere Betrachtungen vorrangig die Anwesenheit des zweiwertigen Kupferoxids Tenorit (CuO) von Interesse, da dieses, anders als sein einwertiges Gegenstück (Cuprit), unter natürlichen Bedingungen nur selten als Verwitterungsprodukt und dann auch nur in sehr geringen Mengen entsteht (Scott 1997; Nord u.a. 1998). Der aus den XRD-Analysen hier jedoch ableitbare Anteil des schwarzen Tenorits ist ungewöhnlich hoch und könnte aus diesem Grund durchaus als nicht

⁹ Die XRD-Messungen fanden am LKA Magdeburg statt. Eingesetztes Diffraktometer: Typ GADDS, Fa. Siemens, Röntgenröhre mit Cobaltanode, 2D-HiStar-Flächendetektor. Messpara-

meter: 35 kV, 40 mA, Messzeit 300 s pro MP, Spotdurchmesser 0,8 mm; Auswertesoftware: EVA 2 und X'Pert HighScore Plus, PDF2-Datenbank.

Messpunkt	Messbereich	nachgewiesene Phasen
MP1	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP2	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit , Malachit
MP3	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP4	grüne Patina	Malachit , Cuprit , Azurit, Kassiterit
MP5	grüne Patina in Kreisauge auf grünen Streifen	Kupfer (Bronze), Malachit , Cuprit , Kassiterit
MP6	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP7	dunkle Verkrustung auf brauner Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP8	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP9	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP10	intensiv grüne Patina	Kupfer (Bronze), Malachit , Cuprit, Azurit, Kassiterit
MP11	gelb-grüne Patina	Malachit , Cuprit, Kassiterit, (Nantokit)
MP12	grüne Patina	Kupfer (Bronze), ansonsten keine Phasen identifizierbar (amorpher Charakter)
MP13	grüne Patina in Kreisauge im braunen Bereich	Kupfer (Bronze), Cuprit, Malachit, ansonsten keine Phasen identifizierbar (amorpher Charakter)
MP14	gelb-grüne Patina	Cuprit , Malachit, Kassiterit
MP15	intensiv grüne Patina/blaue Beimengungen	Malachit , Azurit , Cuprit
MP16	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP17	dunkle Verkrustung auf brauner Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit
MP18	grüne Patina in Kreisauge im braunen Bereich	Cuprit , Malachit , Azurit
MP19	grüne Patina	Cuprit , Malachit , Azurit , Kassiterit
MP20	braune Patina	Kupfer (Bronze), Cuprit , Kassiterit , Tenorit, Malachit

Tab. 1: Halbquantitative Ergebnisse von drei Mikrobereichsanalysen am Metall des Beiles mittels energiedispersiver μ -RFA und daraus errechnete Mittelwerte mit Vertrauensbereichen (alle Angaben in Masse-%).

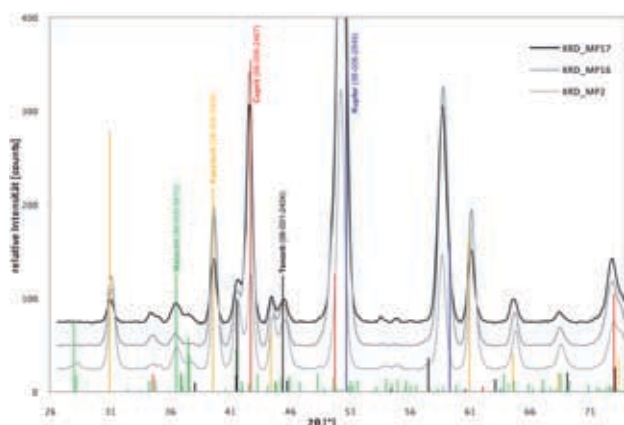


Abb. 14: Diffraktogramme von drei XRD-Analysen an der braunen Patina und den dunklen Verkrustungen mit eingetragenen Reflexlagen der identifizierten Korrosionsprodukte. Die in Klammern gesetzten Zahlenangaben entsprechen den Datenbankeinträgen der Minerale (vgl. Tab. 2).

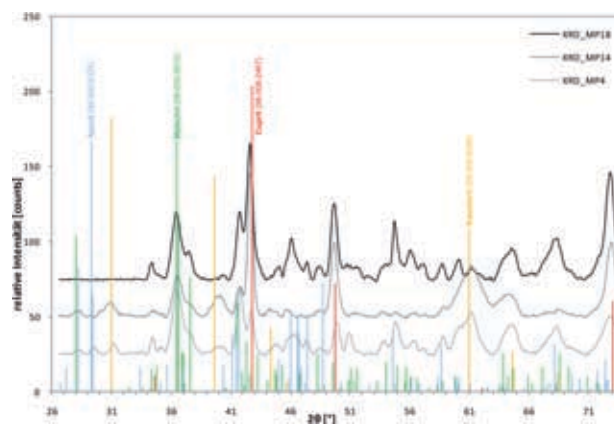


Abb. 15: XRD-Ergebnisse von drei repräsentativen Messungen an den grünen und blauen Korrosionsbereichen (vgl. Tab. 2).

Messungs-Nr.	Si	Fe	Co	Ni	Cu	Sn	Pb
Messung 1	3,4	0,4	0,2	0,2	86	8	2,1
Messung 2	1,5	0,2	0,2	0,2	90	6,7	1,3
Messung 3	2,4	0,3	0,2	0,2	88	7,1	1,6
Mittelwert ± Vertrauensbereich	2,5 ± 2,4	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,04	0,2 ± 0,1	87,5 ± 5	7,3 ± 1,7	1,7 ± 0,6

Tab. 2: Messpunkte der Analysen mit μ -XRD an den unterschiedlich gefärbten Bereichen und dort ermittelte Phasenzusammensetzung der Patina. Fettgedruckte Phasen = Hauptphasen. Lage der Messpunkte vgl. Abb. 13.

natürlich entstanden zu interpretieren sein. Es ist jedoch festzuhalten, dass Cuprit gegenüber Tenorit fast immer die Hauptphase der Patina stellt. Hierin ergeben sich im Übrigen weder Unterschiede der einzelnen Messungen an den braunen Stellen untereinander noch im direkten Vergleich mit den dunkleren Verkrustungen (Abb. 14; Tab. 1). Dementsprechend scheint es sich bei den nur stellenweise vorhandenen Auflagerungen um dasselbe Korrosionsmaterial zu handeln wie bei den rotbraun gefärbten Partien. Allenfalls Dickenunterschiede lassen sich aus den Reflexintensitäten der Oxide im Verhältnis zu den Peaks von Kupfer erahnen (Abb. 18). Letztere stammen vom Metallsubstrat

und kommen wegen der durchweg dünnen Korrosionsschichten überall zum Tragen¹⁰.

Im Unterschied dazu wird das Metallsubstrat in den Messungen der grün gefärbten Streifen seltener erfasst (Abb. 15). Das lässt ohne Zweifel auf deutlich größere Schichtdicken schließen¹¹. Hinsichtlich der Beschaffenheit der Patina ergeben sich jedoch noch weitere Abweichungen zu den vorher behandelten Korrosionsbereichen. So ist die grüne Korrosionsschicht nicht nur in Bezug auf ihre Farbe, sondern auch in Hinblick auf ihren Phasenbestand sichtlich heterogener ausgeprägt. Sie besteht an den oliv- bis gelb-grün gefärbten Bereichen überwiegend aus Malachit und

¹⁰ Zwar gehören die Reflexe in den Diffraktogrammen (vgl. Abb. 14) zu Kupfer, in der starken Verschiebung der Peaks nach links äußert sich aber die Legierung mit Zinn (durch Mischkristallbildung).

¹¹ Voraussetzung für diese Folgerung sind annähernd gleiche Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlung für die unter-

schiedlichen Korrosionsprodukte, was bei Betrachtungen der Kupferminerale gegeben ist. Leichte Abweichungen ergeben sich jedoch durch die höhere Absorption von Zinn bei Anwesenheit von Kassiterit. Angesichts ähnlicher Phasenbestände ist dieser Einfluss allerdings gering.

Messpunkt	Messbereich	nachgewiesene Phasen
MP1	braune Patina	Cuprit
MP2	braune Patina	Cuprit
MP3	braune Patina	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP4	gelb-grüne Patina	Malachit
MP5	gelb-grüne Patina	Malachit
MP6	dunkle Verkrustung	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP7	dunkle Verkrustung	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP8	blaue Korrosion	Malachit
MP9	blaue Korrosion	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP10	leuchtend grüne Patina	Malachit, insgesamt hohe Fluoreszenz
MP11	leuchtend grüne Patina	Malachit, insgesamt hohe Fluoreszenz
MP12	leuchtend grüne Patina	Malachit, insgesamt hohe Fluoreszenz
MP13	blaue Korrosion	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP14	blaue Korrosion	Cuprit
MP15	blaue Korrosion	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP16	braune Patina	eventuell Tenorit
MP17	gelb-grüne Patina	hohe Fluoreszenz, keine eindeutigen Peaks
MP18	grüne Patina	Malachit
MP19	braune Patina	Cuprit
MP20	braune Patina	Cuprit
MP21	blaue Korrosion	Cuprit
MP22	gelb-grüne Patina	Malachit
MP23	gelb-grüne Patina	Malachit

Tab. 3: Messstellen der μ -Ramananalysen und ermittelte Korrosionsphasen. Lage der Messpunkte vgl. Abb. 13.

Cuprit, während an den blauen und intensiv grünen Partien zusätzlich Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) vorliegt. Angesichts der blauen Eigenfarbe dieses Minerals ist die Färbung entsprechender Stellen damit leicht zu erklären (s. Tab. 1). Ebenfalls vorhanden, wenngleich nur sporadisch und zudem als Nebenphase, ist Kassiterit, wohingegen von Tenorit diffraktometrisch jede Spur fehlt. Da-

von, dass das zweiwertige Kupferoxid tatsächlich nicht in der Patina vorhanden ist, kann mit einiger Sicherheit ausgegangen werden, zumal die Korrosionsschicht in Anbetracht des erfassten Metallsubstrates (\rightarrow Kupferreflexe) und des direkt dem Metall anhaftenden Cuprits in ihrer Gesamtstärke charakterisiert wird¹². Deshalb muss der sich hierin äußernde Unterschied zwischen den grün kor-

¹² Cuprit als einwertiges Kupferoxid bildet sich bei Korrosion stets zuerst und steht immer in direktem Kontakt zur Metallober-

fläche.

rodierten Streifen und der übrigen Patina zwangsläufig als handfester Beleg für eine Patinierung der braunen Bereiche ausgelegt werden. Anderenfalls sollte man erwarten, dass sich Tenorit unter natürlichen Bedingungen entweder gleichberechtigt an beiden Bereichen oder an keinem gebildet hätte. Interessanterweise ist Tenorit auch in den mit grünen Korrosionsprodukten gefüllten Kreisäugen innerhalb der braunen Bereiche nicht nachweisbar. Dafür dominieren hier, wie in den Streifen auch, Cuprit und Malachit, zu denen außerdem Azurit und Kassiterit treten können (Tab. 1). Anhand dieses Phasenbestandes ist abzusehen, dass die Kreisäugen auf der Klinge den gleichen Korrosionsbedingungen ausgesetzt gewesen sein müssen, wie die Streifen. Die Ringmotive auf den Seitenflächen der Schaftlappen wird man angesichts ihrer Braunfärbung hingegen anders behandelt haben. Da wegen schlechter Zugänglichkeit dort allerdings keine Analysen mit dem verwendeten Diffraktometer erfolgen konnten, ist darüber momentan nur zu spekulieren.

Raman- und IR-Analysen

Anders als bei der XRD wird Materie bei Raman- und IR-Messungen entweder mit Laserlicht (bei Raman) oder IR-Strahlung angeregt. Infolge von Wechselwirkungen – vor allem der Anregung von Gitterschwingungen – kommt es dadurch in Feststoffen zu Lichtstreuungs- und -absorptionseffekten, die sich als Spektren registrieren lassen. Für unterschiedliche Verbindungen sind die entstehenden Spektren spezifisch und können daher weitgehend unabhängig von deren Kristallisationszustand zur Materialanalyse dienen.

Ramanspektroskopische Analysen konnten an der Vorderseite des Beiles ebenfalls zerstörungsfrei *in situ* mit einem konfokalen Ramanmikroskop durchgeführt werden, was ortsaufgelöste Betrachtungen auf Mikroebene erlaubt¹³. Im Rahmen der Untersuchungen wurde versucht, möglichst an denselben Messpunkten wie bei der XRD oder deren näheren Umgebung zu analysieren (Abb. 13). Die Ergebnisse von 23 Messungen liegen wiederum als Spektren und in Tabellenform vor (Abb. 20–22; Tab. 3).

Generell gestalteten sich die Messungen sowohl an den braun als auch den grün korrodierten Berei-

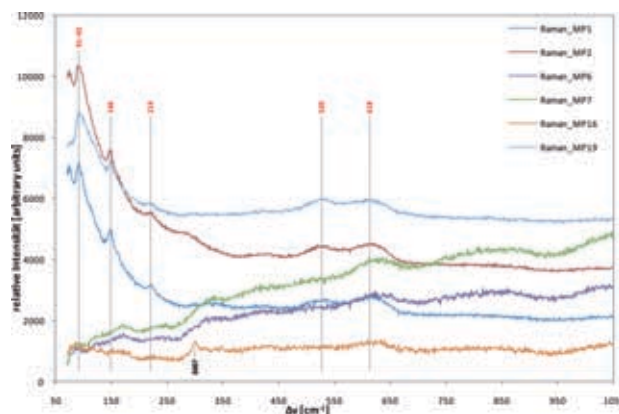


Abb. 16: Ramanspektren von den Messungen an den braun- und schwarzgefärbten Stellen (vgl. Tab. 3). Die einzelnen Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit in ihren Intensitätsverhältnissen angepasst (gilt auch für Abb. 21–22). Peaklagen von Cuprit sind rot, mögliche von Tenorit schwarz eingezeichnet.

chen aber schwierig, da bei der verwendeten Laserwellenlänge ($\lambda = 632,8 \text{ nm} = \text{rotes Licht}$) leicht Fluoreszenzübergänge stimuliert wurden. Das führte nicht selten zur Überlagerung der erfassten Ramanspektren und damit zum Ausbleiben charakteristischer Banden. Dennoch konnte anhand von Peaks bei 91 , 146 und 219 cm^{-1} zumindest mehrfach die Bildung von Cuprit in den braunen Bereichen bestätigt werden (Abb. 16), während für Tenorit nur an MP 16 mit einem singulären Peak bei 300 cm^{-1} ein vager Hinweis vorliegt (vgl. dazu die Referenzspektren: Berger in Druckvorbereitung). Die Anwesenheit von Kassiterit und Malachit ist dagegen, vielleicht wegen der Überlagerung mit den Peaks von Cuprit (Piccardo u.a. 2007), nicht nachzuweisen, genauso wenig wie die weiteren Phasen. Dafür ist Malachit eindeutig an allen grün korrodierten Stellen vorhanden, an denen – mit Ausnahme von Cuprit – ansonsten von anderen Korrosionsprodukten jegliche Anzeichen fehlen (Abb. 17). Selbst Azurit, der für gewöhnlich gute Raman-Signale liefert, kann dort, wie auch an den blau gefärbten Stellen, nicht ermittelt werden (Abb. 18). Stattdessen erscheint stellenweise wiederum Cuprit, dessen Spektrum hinsichtlich der Anzahl, Lagen und Höhen kennzeichnender Peaks jedoch sichtlich von dem des Kupfer(I)-oxids der braunen Bereiche abweicht (vgl. Abb. 17 und 18). Hier wäre interessant zu prüfen, inwieweit diese Charakteristika auf Wachstums- und Orientie-

¹³ Für die Messungen kam ein Ramanspektrometer (Typ Lab-Ram, Fa. Dilor) mit konfokaler Mikroskopkopplung (Typ BX40, Fa. Olympus) im IZM Halle (Saale) zum Einsatz. Messparame-

ter: HeNe-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), Laserleistung $0,1 \text{ mW}$, CCD-Detektor, Messzeit variabel, Objektiv $50\times$, spektrale Auflösung 1 cm^{-1} .

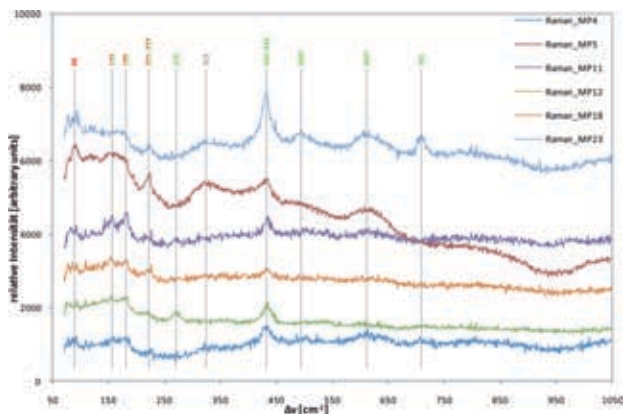


Abb. 17: Ramanspektren von den Messungen an den grünen Korrosionsprodukten (vgl. Tab. 3). Peaklagen von Malachit sind grün und die von Cuprit rot hervorgehoben. Undefinierbare Peaks in grau dargestellt.

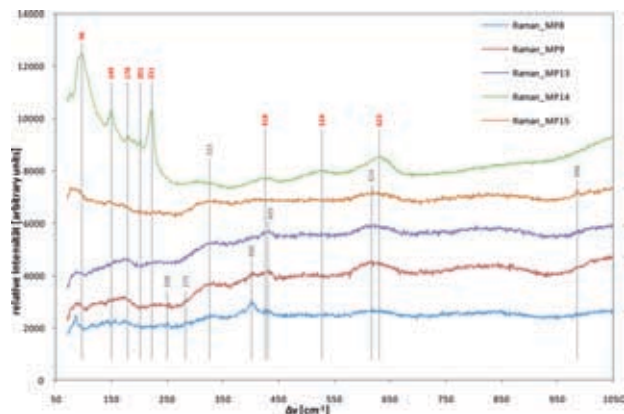


Abb. 18: Ramanspektren von den blauen Korrosionsphasen (vgl. Tab. 3). Bandenlagen von Cuprit sind wieder rot, undefinierbare grau gekennzeichnet.

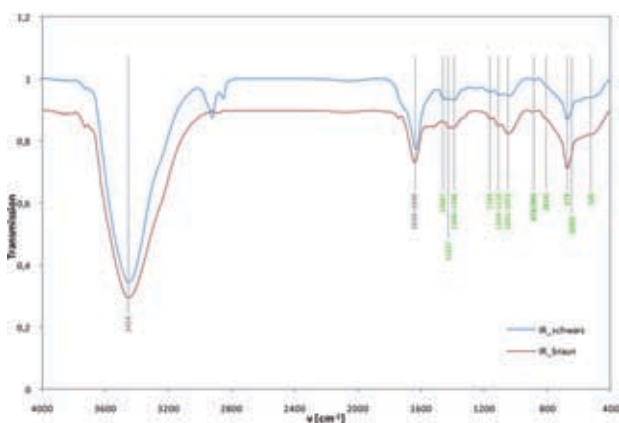


Abb. 19: IR-Transmissionsspektren von je einer Probe der braunen Patina und den schwarzen Verkrustungen. Außer Absorptionsbanden von Malachit (grün) und adsorptiv gebundenem Wasser (grau) treten keine Banden anderer Phasen auf.

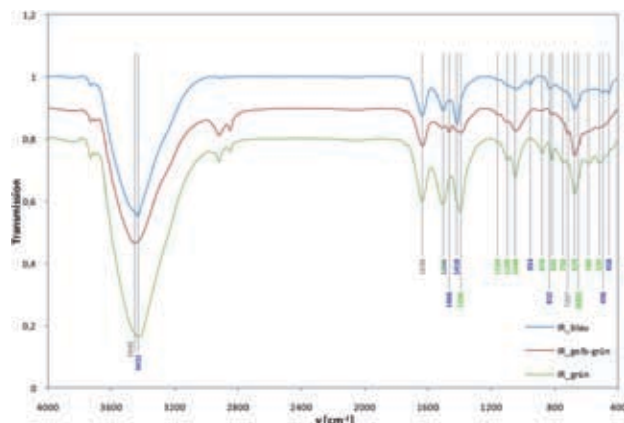


Abb. 20: IR-Spektren der grünen und blauen Korrosionsbereiche. Auch hier sind neben Banden von Wasser (grau) solche von Malachit (grün), zusätzlich aber auch die von Azurit (blau) zu finden.

rungsphänomenen beruhen und damit als mögliche Unterscheidungskriterien für künstlich und natürlich gebildeten Cuprit dienen können. Von vergleichbaren Ergebnissen wurde zumindest schon an anderer Stelle berichtet (Mathis 2005, Annex 5; Berger in Druckvorbereitung).

Noch weniger Informationen liefern die durchgeführten IR-Analysen, deren Spektren Abb. 19 und 20 zu entnehmen sind. Abgesehen von Malachit und Azurit zeichnen sich sowohl in den braunen als auch grünen Bereichen keine weiteren Korrosionsprodukte mit Sicherheit ab. Das hängt jedoch weniger mit der Patinabeschaffenheit als mehr mit den geringen Probenmengen zusammen. Denn im

Unterschied zu den vorherigen Methoden war für diese Messungen die Entnahme von Probenmaterial notwendig¹⁴. Um den Eingriff dabei möglichst gering zu halten, wurde an fünf Stellen eine Fläche von lediglich je einem Quadratmillimeter beprobt (Abb. 13). Da die mit den anderen Methoden bereits nachgewiesenen Oxide weniger IR-sensitiv als die Carbonate sind und zudem nur wenige Absorptionsbanden besitzen (vgl. Berger in Druckvorbereitung), gehen sie bei derart wenig Probensubstanz (unterer Mikrogrammbereich!) in den Spektren unter. Hier müsste deshalb entweder an mehr Material oder mit non-invasiven IR-Methoden untersucht werden.

¹⁴ Verwendet wurde ein Transmissions-Infrarotspektrometer (Typ Tensor 37, Fa. Bruker) im Fachbereich Physik der Universität Halle-Wittenberg, wofür die Verpressung der Proben zu KBr-

Tabletten nötig war. Messparameter: Mittelung von 32 Einzelspektren, Messung gegen KBr-Leerpille, Messbereich 4000–400 cm⁻¹; spektrale Auflösung 4 cm⁻¹, Luftspülung.

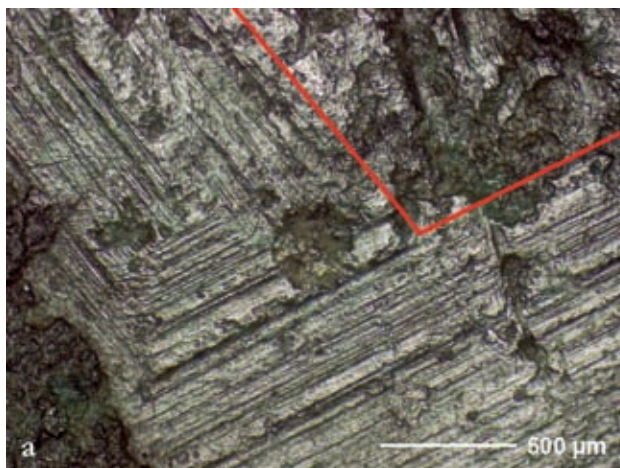


Abb. 21: a) Mikroskopische Detailaufnahme der grünen Streifen auf der Beilrückseite und der an den Stellen durch Abtrag der Korrosionsschicht verursachten Kratzspuren. b) Weitere Stelle mit Kratzern auf der Vorderseite des Beiles. Der Rauigkeitsunterschied zwischen den unterschiedlich korrodierten Bereichen ist hier auch sehr gut zu erkennen. Aufnahme: D. Berger.

Mikroskopische Untersuchung

Endgültige Klarheit über die Vorgehensweise bei der Oberflächengestaltung der Bronze lässt sich durch die mikroskopische Untersuchung der Patina gewinnen. Bei genauer Betrachtung fallen im Bereich der Streifenverzierung tiefe und vor allem regelhaft in Streichrichtung der Streifen verlaufende Kratzer auf (Abb. 21a). Im Unterschied dazu wirken die Bereiche außerhalb der grünen Stellen erheblich weniger und überdies unregelmäßig verkratzt, ein Zustand, den eine normale Politur von Bronzeoberflächen nach sich zieht (Abb. 21b). Die tief reichenden Kratzspuren der Streifen können stattdessen nur mit einem partiellen mechanischen Abtrag der Oberfläche erklärt werden, der nur dann Sinn macht, wenn eine bereits vorhandene Deckschicht zu Zierzwecken wieder entfernt werden sollte. Angesichts ihrer gleichmäßigen Ausrichtung kommt als Werkzeug vielleicht eine Art Feile oder ein Schleifstein in Betracht. Dementsprechend lässt sich hieran nicht etwa eine lokale Aufrauung, sondern vielmehr eine gewollte Kontrastierung des Beiles festmachen, bei der der Handwerker auf die Farbunterschiede zwischen gelblich glänzendem Metall und einer wie auch immer gefärbten Patina setzte.

In der Weise ist der beschriebene Prozess im Übrigen weitestgehend mit dem identisch, welchen Mathis u.a. (2005) für eine mindestens 800 Jahre jüngere *strigilis* (Badeölschaber) aus der im heutigen Tunesien gelegenen römischen Kolonie Sicca Vineria rekonstruieren. Allerdings wurde die künstliche Patina an diesem Objekt offensichtlich nur in einigen markanten Bereichen belassen, während



Abb. 22: Rekonstruktion der ursprünglichen Farberwirkung des Beiles aufgrund der Befunde aus den Analysen und mikroskopischen Beobachtungen. Danach waren die heute grün erscheinenden Streifen und Kreisäugen auf der Klinge ursprünglich ohne Patina und glänzten deshalb metallisch gelb, wohingegen sich der Rest mit einer künstlich erzeugten, vermutlich schwarzen Patina färbig davon abhob. Rekonstruktion: D. Berger

der Großteil nach der Prozedur mechanisch freigelegt wurde und dadurch metallisch glänzte. Auch gelang es Mathis u.a. (2005) angesichts fehlender Indizien nicht, ein konkretes Patinierverfahren zu benennen. In diesem Punkt hat das fundortlose Beil mit seinen Spuren dem römischen Stück einiges voraus, zumal diese eine recht sichere Aussage zum Patinierprozess gestatten.

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen am fundortlosen Beil erlauben die Rekonstruktion eines mehrstufigen, komplexen Verzierungsprozesses. So lässt sich anhand der Phasenanalysen und Oberflächenbeschaffenheit mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen, dass das aus einer höher legierten Zinnbronze gefertigte Fundstück einer chemischen Oberflächenbehandlung mit anschließender partieller Entfernung der erzeugten Patina unterzogen wurde. Ziel dessen dürfte ohne Zweifel eine optische wie ästhetische

Manipulation der einstigen Bronzefarbe gewesen sein, wobei eine dunkle, vielleicht fast schwarze Patinafarbe mit metallisch-gelb glänzenden Partien kontrastierte.

Davon betroffen war aber nicht allein die Beilklinge, sondern auch der Schaftbereich ist gleichermaßen farbig verändert worden. Zumindest ist das aus den heute noch erhaltenen, übereinstimmenden Farbzuständen beider Beilbereiche zu schließen. Bevor allerdings künstlich korrodiert wurde, hat man die Schaftlappen auf der Außenseite mit Linienmustern und Kreisaugen dekoriert und diese – wie an der ebenfalls dunklen Färbung zu sehen ist – später mitpatiniert. Im Unterschied dazu wurden die Kreisaugen auf der Klinge erst nach der Farbbehandlung und vermutlich auch erst nach Entfernen der Patina gebohrt. Dafür sprechen nicht nur die identisch aussehenden Korrosionsschichten auf den Kreisaugen und Streifen, sondern auch derselbe Phasenbestand. All diese Indizien und Belege lassen zusammen das ehemalige und vom Handwerker gewollte Aussehen des Beiles, wie in Abb. 22 gezeigt, exakt ableiten. Mit diesem Vorgehen stellt das Untersuchungsobjekt das früheste jemals erkannte Beispiel einer derartigen Farbbehandlung dar, die sogar noch weit vor jene des genannten römischen Stückes aus Tunesien datiert.

Doch wie muss man sich den Patinierprozess vorstellen? Aus mehreren Gründen scheinen Tauchbehandlungen in flüssigen Medien, wie sie bei anderen Objekten angenommen werden (Giumlíamair / Lehr 1998; Berger in Druckvorbereitung), zunächst weniger wahrscheinlich. Dafür mag vor allem die Tatsache sprechen, dass die Handwerker die unpatinierten Stellen weitaus einfacher durch vorherige Versiegelung mit Wachs als durch nachträgliches Abkratzen der Patina erreicht hätten, bei welchem zudem raue Metallpartien entstanden sind. Doch auch der ermittelte Phasenbestand aus Cuprit, Tenorit und Kassiterit macht es plausibler, dass das Beil analog zu mehreren römischen und ägyptischen Funden (Aucouturier u.a. 2010; Mohamed / Darweesh 2012) als Ganzes auf trockenem Wege und zwar bei höheren Temperaturen oxidiert wurde. Denn wie Mathis 2005 experimentell belegen konnte, entstehen solche Oxidsysteme leicht bei thermischer Behandlung von Zinnbronzen. Folgt man seinen Ergebnissen, sollte man aus der Zusammensetzung der Patina eine Temperatur von mindestens 360 °C erschließen dürfen, weil darunter nur Schichten ohne diffraktometrisch nachweisbaren Kassiteritanteil anfallen. Letztlich

muss zwar berücksichtigt werden, dass Kassiterit auch bei der Verwitterung im Boden entsteht und daher sekundären Ursprungs sein kann, jedoch ist dieses Szenario für den vorliegenden Fall eher unwahrscheinlich. Dazu dürfte die künstlich erzeugte Patina gegen die natürliche Korrosion einen ausreichend hohen Schutz geboten haben, was sich unter anderem an der heute deutlich von den Streifen abweichenden Farbe sowie dem geringen Anteil an sekundären Verwitterungsprodukten ermes sen lässt. Um jedoch dahingehend sicher argumentieren zu können, wäre die Kenntnis des exakten Aufbaus und der Schichtabfolge der Patina notwendig, was aber mit den hier angewandten Methoden nicht möglich war bzw. ist. Alternativ kämen daher non oder minimalinvasive Verfahren wie die Rutherford-Rückstreu- und Sekundärionen-Massenspektrometrie oder die so genannte Auger-Elektronen-Spektroskopie in Betracht, mit denen elementare Tiefenprofile aufgenommen werden können. Auf diese Weise ließe sich vermutlich auch klären, inwieweit die dunklen und nur stellenweise vorhandenen Verkrustungen auf der Beiloberfläche als reiner Tenorit anzusprechen sind. Diese hier nicht näher aufzulösende Information wäre zumindest denkbar, zumal durch Erhitzen als oberste Schicht erzeugter Tenorit nur schlechte Haftungseigenschaften besitzt und dadurch oft abplatzt.

Dass die beschriebene dunkelbraune Patina nicht auch Ergebnis eines Brandereignisses sein kann, lässt sich am Fehlen von Tenorit in den grünen Bereichen sowie dem dort nur gelegentlich vorhandenen Kassiterit ermes sen. Vielmehr spricht die aus Cuprit, Malachit und Azurit bestehende Patina auf Streifen und Kreisaugen eindeutig für eine natürliche Verwitterung der Bronze in diesen Bereichen. Hierbei ist die Entstehung von Azurit bemerkenswert, da dieser nur bei hohen Carbonatkonzentrationen und leicht saurem pH-Wert in feuchtem Milieu entsteht (Scott 2002, 111–113; Ghoniem 2011). Hinzu kommt, dass Azurit archäologisch – abgesehen von wenigen Ausnahmen (Franke/Mircea 2005) – nur an Bodenfunden nachgewiesen ist. Auch wenn über die Fundumstände zum Beil heute keine Informationen mehr vorliegen, lässt sich aufgrund des blauen Kupfercarbonates immerhin der Schluss ziehen, dass das Bronzebeil aus Bodenzusammenhängen, wenn nicht sogar aus einem Grab stammt, wo gewöhnlich hohe Carbonatwerte vorherrschen. Auf alle Fälle waren die Bedingungen offensichtlich günstig genug, um Indizien der thermischen Patinierung über eine

lange Zeit zu bewahren. Es bleibt abzuwarten, ob in Zukunft noch weitere auf diese Art patinierte Objekte in Europa ausfindig gemacht werden, wofür das betrachtete, endurnenfelderzeitliche Beil das bislang älteste Beispiel darstellt. Angesichts der Aussagekraft von Tenorit sowie der großen Zeitspanne zwischen der späten Bronzezeit und dem römischen Imperium scheinen die Aussichten dahingehend vielversprechend, nicht zuletzt, da aus Ägypten eine Reihe mutmaßlich thermisch patinierter Objekte älteren und jüngeren Datums existieren (Mohamed / Darweesh 2012). Vielleicht genügt bereits eine Überprüfung des spätbronze- und früheisenzeitlichen Materials aus oberitalienischen Gräberfeldern (vgl. Abb. 6). Abschließend bleibt deshalb der Appell an die Archäologen, dieser Art der Dekoration von Metallobjekten zukünftig mehr Aufmerksamkeit zu schenken.

Literatur

Adler 2006
W. Adler, Wallerfangen. In: J. Hoops u.a. (Hrsg.), *Lexikon der germanischen Altertumskunde* 33 (Berlin, New York 2006) 143–145.

Aucouturier u.a. 2010
M. Aucouturier / F. Mathis / D. Robcis / J. Castaing / J. Salomon / L. Pichon / E. Delange / S. Descamps, Intentional patina of metal archaeological artefacts. Non-destructive investigation of Egyptian and Roman museum treasures. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 45(5), 2010, 314–321.

Berger in Druckvorbereitung
D. Berger, Bronzezeitliche Färbetechniken an Metallobjekten nördlich der Alpen. Eine archäometallurgische Studie zur prähistorischen Anwendung von Tauschierung und Patinierung anhand von Artefakten und Experimenten. Dissertation Universität Tübingen. Veröffentlichungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle, in Druckvorbereitung.

Berger u.a. in Druckvorbereitung
D. Berger / K. Hunger / S. Bolliger-Schreyer / D. Grolimund / S. Hartmann / J. Hovind / F. Müller / E. H. Lehmann / P. Vontobel / M. Wörle, New insights into the manufacturing process and decoration technique of the axe from Thun-Renzenbühl. *The Antiquaries Journal* 92, 2012.

Born 1985
H. Born, *Archäologische Bronzen. Antike Kunst – Moderne Technik* (Berlin 1985).

Born 1990
H. Born, Patinated and painted bronzes. Exotic technique or ancient tradition? In: M. True / J. Podany (Hrsg.), *Small bronze sculpture from the Ancient World* (Malibu Beach 1990) 179–196.

Bouchard / Smith 2007
M. Bouchard / D. C. Smith, Raman-microscopy of corroded metals in archaeology and art history. In: F. Rull-Pérez / H. G. M. Edwards / D. C. Smith / P. Vandenberg (Hrsg.), *Selected topics in Raman spectroscopic applications. Geology – Bio-materials – Art* (Valladolid 2007) 99–158.

Carancini 1984
G. L. Carancini, *Le asce nell'Italia continentale II. Prähistorische Bronzefunde* IX.12 (München 1984).

Derrick u.a. 1999
M. R. Derrick / D. Stulik / J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science* (Los Angeles 1999).

Drescher 1957a

H. Drescher, Zur Verwendung von Bronzewerkzeugen in der älteren Bronzezeit. *Hammaburg* 5(11), 1956/58, 23–29.

Drescher 1957b

H. Drescher, Der Bronzeguss in Formen aus Bronze. Versuche mit originalgetreuen Nachbildungen bronzzeitlicher Gußformen aus Niedersachsen. *Die Kunde* NF 8(1–2), 1957, 52–75.

Drescher 1980

H. Drescher, Zur Technik der Hallstattzeit. In: D. Straub (Red.), *Die Hallstattkultur. Frühform europäischer Einheit* (Steyr 1980) 54–66.

Drescher / Beck 1978

H. Drescher / H. Beck, Bohrer. In: J. Hoops u.a. (Hrsg.), *Lexikon der germanischen Altertumskunde* 3 (Berlin, New York 1978) 189–205.

Ghoniem 2011

M. Ghoniem, The characterization of a corroded Egyptian bronze statue and study of the degradation phenomena. *International Journal of Conservation Science* 2(2), 2011, 95–108.

Giumlíá-Mair / Craddock 1993

A. R. Giumlíá-Mair / P. T. Craddock, Das schwarze Gold der Alchemisten. *Corinthium aes. Zaberns Bildbände zur Archäologie* 11 (Mainz 1993).

Giumlíá-Mair / Lehr 1998

A. Giumlíá-Mair / M. Lehr, Patinating black bronzes. Texts and tests. In: *Proceedings of the fourth international conference on the beginning and use on metals and alloys: BUMA 4* (Aoba 1998) 103–108.

Giumlíá-Mair / Lehr 2003

A. Giumlíá-Mair / M. Lehr, Experimental reproduction of artificially patinated alloys, identified in ancient Egyptian, Palastinian, Mycenaean and Roman objects. In: P. Bellintani / L. Moser (Hrsg.), *Archeologie sperimentali. Metodologie ed esperienze fra verifica, riproduzione, comunicazione e simulazione. Atti del Convegno, Comano Terme – Fivè* (Trento, Italy), 13–15 settembre 2001 (Trento 2003) 291–302.

Hundt 1973

H.-J. Hundt, Rezension zu: B.-J. Abels, *Die Randleistenbeile in Baden-Württemberg, dem Elsass, der Franche Comté und der Schweiz*. *Jahrb. RGZM* 20, 1973, 203–211.

Kibbert 1980

K. Kibbert, Die Äxte und Beile im mittleren Westdeutschland. *Prähistorische Bronzefunde* IX.10 (München 1980).

Krauss 2005

R. Krauss, Die Berliner Kunstammer und die Nationalantiquitäten zur Zeit von Jean Henry. In: W. Menghin (Hrsg.), *Das Berliner Museum für Vor- und Frühgeschichte. Festschrift zum 175-jährigen Bestehen*. *Acta Praehist. et Arch.* 36/37, 2004/2005, 1–30.

Mathis 2005

F. Mathis, Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique. *Dissertation Université Paris-Sud* (Paris 2005).

Mathis u.a. 2005

F. Mathis / S. Descamps / D. Robcis / M. Aucouturier, Original surface treatment of copper alloy in ancient Roman Empire. Chemical patination on a Roman strigil. *Surface Engineering* 21(5-6), 2005, 346–351.

Mathis u.a. 2007

F. Mathis / J. Salomon / S. Pagès-Camagna / M. Dubus / D. Robcis / M. Aucouturier / E. Descamps / S. Delange, Corrosion patina or intentional patina. Contribution of non-destructive analyses to the surface study of copper-based archaeological objects. In: P. Dillmann / P. Piccardo / H. Matthiesen / G. Beranger (Hrsg.), *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction of long term behavior* (Norwich N.Y. 2007) 219–238.

Mohamed / Darweesh 2012

W. Mohamed / S. Darweesh, Ancient Egyptian black-patinated copper alloys. *Archaeometry* 54(1), 2012, 175–192.

Franke / Mircea 2005

W. A. Franke / M. Mircea, Plutarch's report on the blue patina of bronze statues at Delphi. A scientific explanation. *Journal American Institute of Conservation* 44(2), 2005, 103–116.

Nord u.a. 1998

A. G. Nord / E. Mattsson / K. Tronner, Mineral phases on corroded archaeological bronze artefacts excavated in Sweden. *Neues Jahrb. Mineralogie, Monatshefte* 1998, 265–277.

Oldeberg 1943

A. Oldeberg, *Metalltechnik under förhistorisk tid* 2 (Lund u.a. 1943).

Piccardo u.a. 2007

P. Piccardo / B. Mille / L. Robbiola, Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes. In: P. Dillmann / P. Piccardo / H. Matthiesen / G. Beranger (Hrsg.), *Corrosion of metallic heritage artefacts. Investigation, conservation and prediction of long term behavior* (Norwich N. Y. 2007) 239–262.

Robbiola u.a. 1998

L. Robbiola / J.-M. Blengino / C. Fiaud, Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys. *Corrosion Science* 40(12), 1998, 2083–2111.

Schwab u.a. 2010

R. Schwab / I. Ullén / C.-H. Wunderlich, A sword from Vreta Kloster, and black patinated bronze in Early Bronze Age Europe. *Journal of Nordic Archaeological Science* 17, 2010, 27–35.

Schreiner u.a. 2004

M. Schreiner / B. Frühmann / D. Jembrih-Simbürger / R. Linke, X-rays in art and archaeology. An overview. *Powder Diffraction* 19(1), 2004, 2–11.

Scott 1997

D. A. Scott, Copper compounds in metals and colorants. Oxides and hydroxides. *Studies in Conservation* 42, 1997, 93–100.

Scott 2002

D. A. Scott, Copper and bronze in art. Corrosion, colorants, conservation (Los Angeles 2002).

Wirth 2003

M. Wirth, Rekonstruktion bronzezeitlicher Gießertechniken mittels numerischer Simulation, gießtechnologischer Experimente und werkstofftechnischer Untersuchungen an Nachguss und Original. *Gießerei-Institut: Forschung, Entwicklung, Ergebnisse* 40, Dissertation RWTH Aachen (Aachen 2003).

Dr. Daniel Berger