

# Die Verfolgung der bronzezeitlichen Zinnquellen Europas durch Zinnisotopie – eine neue Methode zur Beantwortung einer alten Frage

MIKE HAUSTEIN UND ERNST PERNICKA

## 1. Die Entstehung und Verbreitung der Bronze

Auch wenn der Hamburger Chemiker Wibel bereits im Jahre 1865 erkannt zu haben glaubte, dass im Altertum die Bronze bei der Verhüttung »zinnhaltiger Kupfererze« folgerichtig entstehen musste, so ist bei nüchterner Betrachtung doch festzustellen, dass bis heute nicht geklärt ist, auf welche Weise es zur Erfindung dieser Legierung gekommen ist, die im vorderasiatischen Raum bereits zu Anfang des 3. Jahrtausends v. Chr. auftritt. Sicher ist, dass die Zinnbronze eine neue Qualität von Werkstoff darstellte, der sich rasch durchsetzte und über weite Regionen verbreitete, so dass es später sogar für Wert befunden wurde, eine ganze Epoche nach dieser Legierung zu benennen. Die Vorzüge gegenüber dem Stein bedürfen keiner besonderen Erwähnung, aber auch der Vergleich mit dem unlegierten Kupfer wird eindeutig zugunsten der Bronze entschieden. So sind Gebrauchsgegenstände und Waffen aus Bronze einfacher zu gießen und zu bearbeiten und zudem wesentlich härter als solche aus Kupfer; Schmuck erhält eine dem Gold ähnliche, angenehme Farbe. Dagegen sind die Vorzüge der Zinnbronze gegenüber einer Arsen-Kupfer-Legierung, die im Allgemeinen eher im Gebrauch war und fast ebenso gute Werkstoffeigenschaften aufweist, nicht ganz so offenkundig. Ein Ersatz des giftigen Arsens durch das unbedenkliche Zinn (z. B. Charles 1967) ist zwar als gewünschter Nebeneffekt der Arsen-Zinn-Substitution nicht von der Hand zu weisen, als alleiniger Grund dafür ist dieses Argument aber wenig stichhaltig. Eher nachvollziehbar ist, dass die Verarbeitung des Zinns die Herstellung reproduzierbarer Legierungen ermöglichte, wohingegen insbesondere die starke Flüchtigkeit des Arsens bei hohen Temperaturen eher unkontrollierte und zufällige Legierungsverhältnisse und damit Werkstoffeigenschaften ergab.

Ebenso wie Arsen und Kupfer gemeinsam vorkommen (z. B. Fahlerze), ist auch die Vergesellschaftung von Kupfer und Zinn nicht selten. So finden sich z. B. in hydrothermalen Lagerstätten in Cornwall Zinnstein und Kupferkies miteinander vergesellschaftet. Weiterhin sind dort größere Mengen Zinnkies ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) aufgefunden worden, ein Mineral, das sowohl Kupfer als auch Zinn enthält. Trotzdem ist die Theorie der folgerichtigen Entstehung der Bronze aus diesen Erzen für Europa schwer nachzuvollziehen, da die Zinnseifen, die für prähistorischen Bergbau aufgrund der einfachen Gewinnbarkeit des Zinnsteins prädestiniert gewesen sein dürften, kein Kupfer enthalten. Der Abbau

der Primärerze, der gegenüber der Gewinnung des Zinnsteins aus dem Sediment mit sehr viel höherem Aufwand verbunden ist, erscheint in Anbetracht der reichen Zinnseifen-Vorkommen Cornwalls und des Erzgebirges in frühen Zeiten als unwahrscheinlich.

Eine Ausnahme ist die Kupfer-Zinn-Lagerstätte Mushiston im Nordwesten Tadschikistans. Auch wenn der räumliche Zusammenhang mit Europa nicht gegeben ist, so sollte diese nachweislich in prähistorischer Zeit ausgebeutete Lagerstätte deswegen nicht unerwähnt bleiben, weil die dort vorkommenden Kupfer-Zinn-Erze beim Verhütten tatsächlich Bronze liefern können (Boroffka u. a. 2000). Aus dem Primärmineral Zinnkies entstehen durch Verwitterung Sekundärbildungen wie der Mushistonit ( $\text{CuSn}(\text{OH})_6$ ), ein Mineral, das nach dieser Lagerstätte benannt wurde. Experimentell konnte gezeigt werden, dass dieses und ähnliche Verwitterungsprodukte des Zinnkieses beim reduzierenden Schmelzen eine zinnreiche Bronze liefern, die vielleicht in dieser Form in den Handel gelangte und gegebenenfalls durch die Zugabe von reinem Kupfer weiter »verdünnt« wurde (Herdits/Lutz 1999). Diese Ausführungen sind sicher eine interessante Arbeitshypothese zur Entstehung und Ausbreitung der Zinnbronze im Nahen Osten; für Europa dürfte sie aufgrund der Entfernung wenig relevant sein.

Es steht außer Frage, dass der Metallgehalt des »schweren« Zinnsteins (Dichte  $6,8\text{--}7,1\text{ g/cm}^3$ ), wie er in Form von größeren Aggregaten in europäischen Seifen gefunden wurde, für die frühen Metallurgen offensichtlich gewesen sein muss. In dieser Studie konnte experimentell nachgewiesen werden, dass der Zusatz eines solchen Zinnstein-Aggregates zu einer Kupferschmelze unter reduzierenden Bedingungen ebenfalls Bronze liefert. Für die Durchführung des Experimentes wurden 31 g Kupfer zusammen mit einem 3,8 g schweren Stück Zinnstein (Abb. 1) in einem Porzellantiegel unter Holzkohle 30 min auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  (Muffelofen) erhitzt. Das Resultat war überzeugend. Es entstand ein Bronze-regulus, der 93% Kupfer und 7% Zinn enthielt (Abb. 2). Der gegenüber der Theorie (8,8%) etwas geringere Zinngehalt des Schmelzproduktes ist durch die bekannte Volatilität des Zinns bei hohen Temperaturen erklärbar. Besonders bemerkenswert erscheint die Beobachtung, dass der als sehr widerstandsfähig bekannte Zinnstein keiner Vorzerkleinerung bedurfte und die Bildung der Legierung in relativ kurzer Zeit erfolgte.

Aus dem Versuch kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass in frühen Zeiten die großen Zinnsteingraupen, wie sie z. B. in den Seifen des Erzgebirges und Cornwalls



**Abb. 1** Kupfer (31 g) wurde mit dem abgebildeten 3,8 g schweren Stück Zinnstein unter Holzkohle 30 min auf  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt.



Abb. 2 Beim Schmelzexperiment erhaltener Bronzeregulus.

reichlich vorkamen, nicht zwingend und in jedem Fall vor Ort zu metallischem Zinn verhüttet werden mussten. Denkbar ist auch ein Handel mit dem Zinnstein selbst. Für diesen »Erzhandel« können neben der experimentell belegten, einfach auszuführenden Mitverwertung des Zinnsteins beim Kupferschmelzen noch zwei weitere Argumente angeführt werden: Der Transportaufwand für Zinnstein und metallisches Zinn ist etwa gleich, da die Seifenzinn-Graupen frei von Gangart sind und beim Zinnschmelzen auch ein gewisser Verlust des Metalls zu verzeichnen ist. Weiterhin ist das doppelte Schmelzen des Zinns sowohl bei der Reduktion des Zinnsteins zu metallischem Zinn als auch bei der Legierung des Kupfers weniger ökonomisch als das einfache Bronze-Schmelzen mit Zinnstein, da die dazu notwendige mehrfache Erhitzung auf etwa 1200°C sowohl zu vermehrtem Zinnverlust führt als auch einen höheren Technologie- und Brennstoffaufwand erfordert.

Leider können die dargestellten Theorien zur Entstehung und Herstellung der Bronze nur wenig dazu beitragen, die Frage der Herkunft des frühen Zinns oder Zinnsteins zu klären. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Mehrzahl der prähistorischen Zinnbronzen vorwiegend in Gebieten auftritt, die nicht über Zinnvorkommen verfügen. Dieser Sachverhalt ist sehr anschaulich bei Pernicka (1998) dargestellt. Indirekt muss hier wohl auf weitverzweigte prähistorische Handelsverbindungen geschlossen werden. Trotz einiger Ideen, Spekulationen und Theorien ist in aller Nüchternheit festzustellen, dass die Herkunft des antiken Zinns eine offene Frage geblieben ist, die bis heute nicht befriedigend geklärt werden konnte.

In Mitteleuropa treten die ersten Bronzeobjekte um 2200 v. Chr. auf, also etwa 500 Jahre später als in Vorderasien. Kulturkreise, wie der von Aunjetitz (2100–1600 v. Chr.), sind besonders reich an Bronze. Der wohl berühmteste Fund aus dieser Zeit ist die mindestens 3600 Jahre alte Himmelscheibe von Nebra, ein Artefakt, das durch seine Individualität aus dem Rahmen fällt (Meller 2004). Die Tatsache, dass in Mitteleuropa – abgesehen von einigen sporadischen Vorkommen in den Westkarpaten – größere Zinnvorkommen nur im Bereich des Erzgebirges anzutreffen sind, hat schon länger die Fantasien der Archäologen angeregt. Da sich das Erzgebirge in unmittelbarer Nähe zu den erwähnten Altsiedelgebieten der Aunjetitzer Kultur befindet, liegt die Vermutung nahe, dass die reichen Zinnseifen bereits in prähistorischen Zeiten ausgebeutet worden sein könnten

(Taylor 1983). Dayton (1993) glaubt sogar, das Erzgebirge sowohl als Zinn- als auch als Kobaltquelle antiker Mittelmeerkulturen erkannt zu haben. Niederschlag u. a. (2003) fanden allerdings keine Hinweise auf prähistorische Kupfergewinnung im Erzgebirge und dem näheren Umland und schlossen daraus, dass damit auch ein vorgeschichtlicher Zinnbergbau in dieser Region unwahrscheinlich wäre.

Für Cornwall und Devon ist die Indizienlage wesentlich besser. Penhallurick (1986) spricht von »überwältigenden Belegen« dafür, dass in Cornwall in den vergangenen 4000 Jahren Zinn gewonnen wurde. Er schränkt diese Aussage zu seiner Heimat etwas ein, indem er hinzufügt, dass die Belege für prähistorische Zinnengewinnung in Cornwall jedenfalls mehr Beweiskraft haben, als die von allen anderen Zinngebieten der restlichen Welt zusammen. Tatsächlich existieren von verschiedenen Lokalitäten Cornwalls einige Schlackenfunde, die aufgrund ihres hohen Zinngehaltes (10–20 %) als Zinn-Verhüttungsrelikte angesprochen werden. Die ältesten Stücke wurden bei St. Austell ausgegraben. Die Schlacken wurden mittels eines Dolches aus dem gleichen Fundzusammenhang in das 16.–14. Jh. v. Chr. datiert. Weiterhin existieren einige um etwa 1000 v. Chr. oder später zu datierende wenig umfangreiche Funde von Zinnstein oder metallischem Zinn. Nicht sicher datiert werden können dagegen die Barrenfunde. Es ist aber wahrscheinlich, dass diese bis mehrere Zentner schweren Objekte in das Mittelalter einzuordnen sind (Rhoden 1985). Auch wenn Buckley (2007) stillschweigend die Existenz einer »ancient tin industry« annimmt, die vorzeitlichen Bergbau einschließt, bleibt es jedoch eine Interpretationsfrage, wie umfangreich eine mögliche vorgeschichtliche Zinnengewinnung in Cornwall und Devon wirklich war. Aber selbst wenn man einen bedeutenden vormittelalterlichen Zinnbergbau in diesem Gebiet als erwiesen ansehen würde, was nach unserer Meinung verfrüht ist, so bleiben trotzdem viele Fragen offen. Wohin, in welchen Quantitäten und über welche Zeiträume Zinn aus Cornwall in prähistorischen Zeiten geliefert wurde oder ob es weitere Zinnproduzenten in Europa gab, konnte bisher niemand sagen.

Der Grund für die bis heute geringen Erkenntnisse zur Herkunft des Zinns in der Alten Welt liegt auf der Hand. Es existieren keine naturwissenschaftlichen Methoden, die es erlauben würden, das antike Zinn bis zur jeweiligen Quelle zurückzuverfolgen. Die Bleisotopenanalyse, die sich seit ihrer Einführung (Brill/Wampler 1965; Grögler u. a. 1966) als Methode der Herkunftsbestimmung von antikem Metall etabliert hat, kann auf Zinnbronze nicht angewendet werden, weil Zinnstein und damit auch prähistorisches Zinn meist sehr wenig Blei enthält (Begemann u. a. 1999). Deshalb sind die Bleisotopenverhältnisse in der Legierung im Wesentlichen vom Kupfer und seiner Verunreinigung mit Blei bestimmt und weniger vom Zinn. Ähnliches gilt für den Vergleich der Spurenelementgehalte von Erzen und Artefakten, auch wenn einige für den Zinnstein als spezifisch geltende Elemente gewisse Chancen bieten (s. u.). Um einen Ausweg aus der Misere zu finden, wurde auf den Vorschlag von Begemann u. a. (1999) zurückgegriffen, die Verteilung der Zinnisotope selbst zur Herkunftsbestimmung des Metalls heranzuziehen.

Da – anders als beim Blei – die Verteilung der Zinnisotope nicht radiogen beeinflusst ist, sind die zu erwartenden isotopischen Differenzen sehr klein. Entsprechend hoch sind die Anforderungen an die Messtechnik. Sowohl bei der Probenaufbereitung als auch bei der Messung mit dem Multikollektor-Massenspektrometer musste dem Umstand Rechnung getragen werden, dass hochpräzise Messwerte unerlässlich sind. Zu diesem Zweck wurde ein entsprechendes Protokoll, das von der Probenaufbereitung bis zur

Messung mehrere Schritte umfasst, entwickelt. Mit diesem Verfahren konnte die isotopische Zusammensetzung von insgesamt 50 verschiedenen Zinnerzen aus dem Erzgebirge und dem näheren Umfeld bestimmt werden. Die Daten aus dieser Modellregion dienen als Grundlage zum Vergleich mit Isotopendaten von Artefakten, insbesondere der Himmelscheibe von Nebra. Es zeigte sich, dass bereits mit dieser Anzahl von Messwerten Differenzierungen zwischen einzelnen Vorkommen möglich sind. In der näheren Zukunft ist eine wesentliche Erweiterung der Datenbasis durch die Messung weiterer Erze vorgesehen.

## 2. Die Herkunft des Zinns – alte und neue Ansätze

### 2.1 Spurenelementvergleich

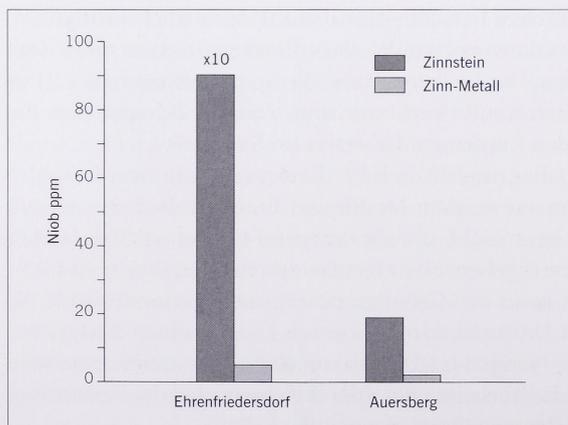
Die Zusammensetzung prähistorischer Bronzeobjekte – mit dem Hintergrund der Herkunftsbestimmung der Rohstoffe oder überhaupt der Gewinnung von Erkenntnissen jeglicher Art – wurde sogleich untersucht, als es der Stand der chemischen Analyse erlaubte. So wurden bereits Ende des 18. Jh. die Hauptbestandteile alter Münzen, Beile, Gläser usw. bestimmt. Aber erst der deutsche Chemiker Klaproth schuf mit der Begründung der genauen Gewichtsanalyse die Voraussetzungen zur Bestimmung der Neben- und einiger Spurenelemente. Er war auch der erste, der systematische Untersuchungen zur Bestimmung der Zusammensetzung antiker Objekte durchführte (Klaproth 1807). Die ein Jahrhundert später entwickelte quantitative Emissionsspektalanalyse ermöglichte es der Arbeitsgruppe um Wilhelm Witter in Halle (Saale) im Zeitraum von 1932–1939 eine bis dahin unerreichte Anzahl von alten Metallobjekten zu untersuchen (Witter 1938; Otto/Witter 1952). Auch wenn die durch den Vergleich mit Erzen gezogenen Schlüsse voreilig und zur Zeit des Dritten Reiches sicher etwas ideologisch eingefärbt waren, gebührt dieser Arbeitsgruppe das Verdienst, den Spurenelementvergleich als moderne Methode der Herkunftsbestimmung archäologischer Objekte etabliert zu haben.

Im Allgemeinen sind Spurenelemente wie Silber, Nickel, Bismut, Cobalt und Platin- gruppenelemente zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte geeignet, da ihr Anteil bei der Verhüttung des Erzes nur wenig verändert wird (Pernicka 1990). Allerdings kann damit – was die Bronze betrifft – nur das Kupfer zurückverfolgt werden. Dieser Umstand liegt einerseits darin begründet, dass die alten Bronzen meist deutlich weniger als 10% Zinn enthalten. Das bedeutet, dass alle Spurenelemente des Zinnerzes um etwa einen Faktor 10 durch Kupfer verdünnt sind. Zusätzlich finden sich die genannten Spurenmetalle eher in den Kupfererzen als etwa im Kassiterit.

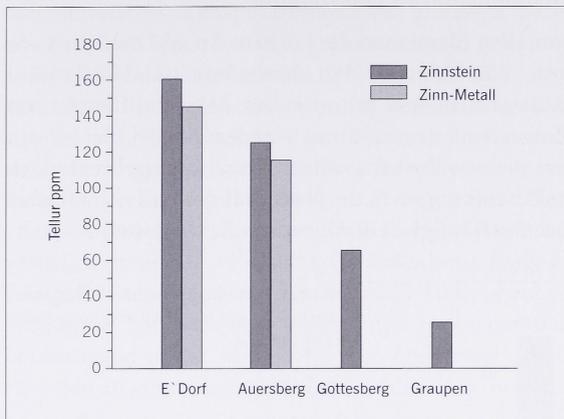
Dennoch sollte das Verfahren nicht grundsätzlich für die Anwendung zur Herkunftsbestimmung des Zinns ausgeschlossen werden. Modifiziert man nämlich den Ansatz dahingehend, dass man Elemente heranzieht, die überwiegend im Zinnstein auftreten, so können sich einige Möglichkeiten ergeben. So unterscheiden sich Kassiterite hinsichtlich ihrer Genese und Herkunft anhand von Gehalten bestimmter Spurenelemente oft recht deutlich voneinander. Dieser Umstand wird schon seit Längerem zur Charakterisierung von Zinnlagerstätten herangezogen (z. B. Binde 1986). Für die archäometrische Anwendung muss noch zusätzlich das Verhalten der Spurenelemente bei der Verhüttung des Zinnsteins betrachtet werden (Haustein/Pernicka 2007).

In Zinnsteinen finden sich oft die Elemente Niob, Tantal, Titan, Wolfram, Tellur, Indium, Scandium, Gallium und einige seltene Erden als Einschlüsse oder diadoch im Gitter eingebaut. Dabei können die Gehalte der genannten Elemente je nach Genese und Herkunft des Kassiterites stark variieren. Abbildung 3 zeigt den Niobgehalt von je fünf Kassiteritproben aus Ehrenfriedersdorf und vom Auersberg (Erzgebirge) im Vergleich zum Gehalt dieses Elementes im Zinnmetall, das aus den Erzen durch Reduktion mit Kaliumzyanid erschmolzen wurde (Standardabweichungen für  $n = 5$  etwa 30%). Es wird deutlich, dass sich anhand des Niobs zwar die Erze aus Ehrenfriedersdorf von denen des Auersberges deutlich unterscheiden lassen, dennoch kann dieses Spurenelement nicht im Metall wiedergefunden werden. Das Gleiche gilt für Titan, Tantal, Wolfram und Scandium. Es sind Metalle, die sich typischerweise nach dem Schmelzprozess zum größten Teil in der Schlacke wiederfinden. Für Tellur, Indium und Gallium stellt sich die Situation anders dar. Aus der Abb. 4 geht hervor, dass Zinnsteine aus Ehrenfriedersdorf, vom Auersberg, Gottesberg (Vogtland) und Graupen (Böhmisches Erzgebirge) durchaus anhand ihres Tellurgehaltes voneinander unterschieden werden können. Anders als beispielsweise Niob findet sich Tellur aber fast vollständig im daraus gewonnenen Zinnmetall wieder. Ähnlich verhalten sich auch Indium und Gallium. Leider sind diese Erkenntnisse aber nur sehr bedingt zur Herkunftsbestimmung des Zinns verwertbar, da insbesondere Tellur auch in Kupfermineralen vorkommt.

Für antike Rohzinnfunde, eventuell auch für stark zinnhaltige Bronzen, in denen die genannten Spurenelemente nachgewiesen werden können, kann der Versuch einer Korrelation mit entsprechenden Erzen trotzdem sinnvoll sein. Beispielsweise ordnet Grant (1999) südafrikanische Zinnartefakte mittels Lanthan/Europium- und Tantal/Scandium-Mustern einem lokalen Zinnsteinvorkommen zu. Rapp (1979) untersucht das Verhalten einiger Spurenelemente bei der Verhüttung. Auch wenn aus den genannten Gründen nicht davon auszugehen ist, dass der Spurenelementvergleich wesentlich zur Lösung der Herkunftsfrage des Zinns beitragen kann, so ist diese Methode immerhin als Ergänzung zur Zinnisotopie denkbar. Welches Potenzial in dieser Richtung vorhanden ist, wird derzeit in einer weiteren Studie untersucht. Die Analysen erfolgten mittels Laserablations-ICP-Massenspektrometrie.



**Abb. 3** Niob-Gehalt der Zinnsteinproben von Ehrenfriedersdorf (Faktor 10) und vom Auersberg im Vergleich mit dem Gehalt dieses Elements im reduzierten Zinn. Es wird deutlich, dass das Niob nicht im Metall wiedergefunden werden kann, sondern fast vollständig in die Schlacke übergeht.



**Abb. 4** Tellur-Gehalt der Zinnsteinproben von Ehrenfriedersdorf, vom Auersberg, Gottesberg und Graupen im Vergleich mit dem Gehalt dieses Elements im reduzierten Zinn von Ehrenfriedersdorf und vom Auersberg. Das Element kommt in unterschiedlichen Anteilen in den Zinnsteinen vor und findet sich zu über 90 % im reduzierten Zinn wieder.

## 2.2 Die Bleiisotopen-Methode

Als 1965/66 die mittels Massenspektrometrie gemessenen Bleiisotopenverhältnisse alter Bleiobjekte erstmals zu deren Herkunftsbestimmung herangezogen wurden (Brill/Wampler 1965; Grögler u. a. 1966), konnte der Provenienzanalyse im Dienste der Archäologie eine neue wirksame Methode an die Hand gegeben werden. Der augenscheinlichste Vorteil gegenüber dem Spurenelementvergleich ist, dass die Bleiisotopenverhältnisse nicht durch metallurgische Prozesse beeinflusst werden, d. h. der im Erz vorhandene isotopische Fingerabdruck wird somit komplett auf das Metall übertragen. Voraussetzung ist allerdings, dass kein Blei anderer Herkunft in das Kupfer gelangte, sei es absichtlich oder unabsichtlich. Von den vier in der Natur vorkommenden Bleiisotopen stellen drei die Endglieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen des  $^{238}\text{U}$  ( $^{206}\text{Pb}$ ),  $^{235}\text{U}$  ( $^{207}\text{Pb}$ ) und  $^{232}\text{Th}$  ( $^{208}\text{Pb}$ ) dar. Einzelne Lagerstätten können sich daher, abhängig von ihrem Alter und Uran (U)/Blei (Pb)-Verhältnissen, hinsichtlich ihrer Bleiisotopie relativ stark unterscheiden, was eine günstige Voraussetzung für die Herkunftsbestimmung darstellt. Allerdings sind innerhalb einer Lagerstätte auch große Variationen der Isotopenverhältnisse möglich, so dass in relativ aufwändigen Untersuchungen festgestellt werden muss, ob sich die Lagerstätten innerhalb des Untersuchungsgebietes unterscheiden lassen.

Betrachtet man die Methode hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in Bezug auf die Verfolgung des Zinns, tritt sehr schnell Ernüchterung ein. Selbst wenn man unterstellt, dass Kupfer- und Zinnerz zu gleichen Teilen zum Bleigehalt der Legierung beitragen, wird die Bleiisotopen-Signatur des Zinns zu stark verfälscht, als dass daraus noch Schlüsse zu seiner Herkunft gezogen werden könnten. Mehr noch, Begemann u. a. (1999) haben durch die Analyse des Bleigehaltes alter Rohzinnfunde und Bronzen gezeigt, dass das Zinn zum Bleigehalt der Bronze kaum einen Beitrag liefert. Aufgrund dieser Ergebnisse kann abgeschätzt werden, dass vom Blei in einer antiken Bronze, die 10% Zinn enthält, weniger als 1% aus dem Zinnerz stammt. Einerseits wird damit die Unmöglichkeit deutlich, die Bleiisotopie zur Herkunftsbestimmung des Zinnanteils in Bronzen heranziehen zu können, andererseits verdeutlichen diese Überlegungen aber auch, dass beim Einsatz der Methode für die Verfolgung des Kupfers, wenn die Zulegierung von Blei ausgeschlossen ist, durchaus mit fundierten Ergebnissen gerechnet werden kann.

### 2.3 Grundlagen der Herkunftsbestimmung mittels Zinnisotopie

Mit insgesamt zehn besitzt Zinn von allen Elementen die höchste Anzahl natürlich vorkommender Isotope. Vom leichtesten  $^{112}\text{Sn}$  bis zum  $^{124}\text{Sn}$ , dem schwersten Isotop, wird ein Bereich von zwölf atomaren Masseneinheiten (u) oder eine Massendifferenz von 10,7% abgedeckt. Auch wenn die Zinnisotopenverhältnisse – anders als bei Blei – nicht radiogen beeinflusst sind, so bieten die erwähnten großen Massenunterschiede doch einiges Potenzial für isotopische Fraktionierungen in der Natur auf der Basis kinetischer Effekte. In Abbildung 5 ist die natürliche Häufigkeit der Zinnisotope dargestellt.

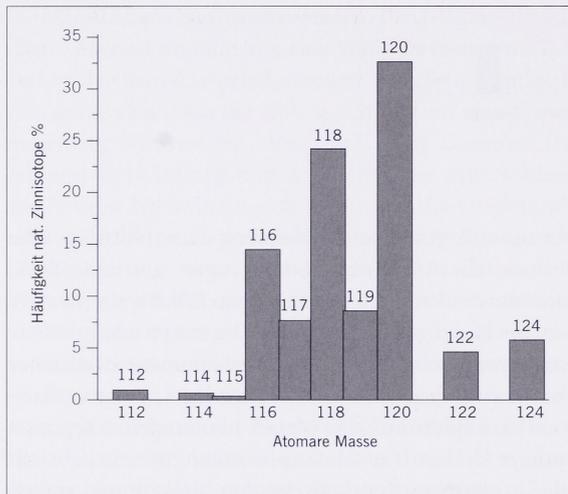


Abb. 5 Anzahl, Masse und Häufigkeitsverteilung der natürlich vorkommenden Zinnisotope.

Bereits in den 1960er-Jahren wurde eine mögliche Fraktionierung der Zinnisotope in der Natur untersucht (z. B. De Laeter/Jeffery 1965). Messtechnisch bedingt, konnten dabei keine Schwankungen in der isotopischen Zusammensetzung des Zinns festgestellt werden. Erst Rosman und McNaughton (1987) fanden ein Industriezinn, dessen isotopische Zusammensetzung um 0,12‰/u vom Standard abwich. Allerdings vermuteten die Autoren, dass es sich dabei um einen Effekt handelte, der eher durch die Raffination des Zinns, als durch natürliche Prozesse induziert wurde. Vier Jahre später gelang es den gleichen Autoren, eine geringe isotopische Fraktionierung in einer Kassiterit-Probe nachzuweisen (McNaughton/Rosman 1991). Gale (1997) war der erste, der die Zinnisotopenverteilung auf eine archäologische Fragestellung anwandte. Möglicherweise angeregt durch die Vermutung von Rosman und McNaughton (1987), dass bei der Verhüttung und Aufbereitung des Zinns isotopische Veränderungen induziert werden könnten, versuchte er die oft gestellte Frage nach der Möglichkeit des Metallrecyclings in der Bronzezeit zu beantworten. Gale (1997) ging von dem Ansatz aus, dass sich das Zinn umgeschmolzener Bronze von primärem Metall hinsichtlich der Zinnisotopenverhältnisse unterscheiden müsse. Allerdings konnte diese interessante Hypothese nicht bestätigt werden. Bis 2002 wurden noch einige Versuche zur archäometrischen Anwendung der Zinnisotopie unternommen; dabei ermöglichte vor allem die ICP-Technik die Messung größerer Probenmengen in kurzer Zeit. Wichtige methodische Entwicklungen zum Ein-

satz der ICP-Massenspektrometer zur präzisen Bestimmung der Zinnisotopenverhältnisse wurden von Clayton u. a. (2002; 2002a) geleistet.

Die beiden letztgenannten Arbeiten enthalten auch Messdaten von archäologischen Artefakten und Erzen. Dabei traten durchaus signifikante Variationen der Zinnisotope sowohl zwischen Artefakten und Erzen als auch zwischen Erzen verschiedener Herkunft auf. Allerdings waren die Untersuchungen wenig systematisch. Die sechs gemessenen Kassiteritproben wurden nicht hinsichtlich ihrer Genese unterteilt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die bisherigen Ansätze zur Anwendung der Zinnisotopenverhältnisse insbesondere auf archäologische Fragestellungen zu keinem einheitlichen Bild geführt haben. Einerseits liegt das darin begründet, dass das Problem der Entwicklung einer hochpräzisen Messtechnik, inklusive der Probenaufbereitung noch nicht befriedigend gelöst werden konnte, andererseits fehlen bisher systematische Untersuchungen an einer aussagefähigen Anzahl von mineralogisch klassifizierten Erzen.

### 3. Auswahl der Proben

Zinn kommt in der Natur sowohl primär als sogenanntes Bergzinn als auch sekundär in Form von Seifenzinn vor. Die Seifen entstehen durch Verwitterung der Primärlagerstätte, so dass man im Allgemeinen davon ausgehen kann, dass beide Lagerstättentypen gemeinsam vorkommen. Da die Seifen leichter auszubeuten waren, wurden diese sehr wahrscheinlich zuerst genutzt. Oft entdeckte man die Primärlagerstätte erst über die Verfolgung der Seife. Das Auftreten des Bergzinns ist ausschließlich an saure, magmatische Gesteine gebunden. Insbesondere können am gesamten Exo- und Endokontakt der granitischen Intrusivkörper Zinnminerale auftreten. Dabei kann der Zinnstein während der pegmatitischen, pneumatolytischen und der hydrothermalen Phase ausgeschieden werden.

Der Zinnstein, das mit Abstand wichtigste Zinnmineral, wird in verschiedenen Varietäten angetroffen. So sind die Zinngraupen, die in bemerkenswert großen Aggregaten von den alten Bergleuten aus Seifen gewonnen wurden, die klassische Erscheinungsform des Kassiterits. Sie werden auch als Visierzwillinge bezeichnet, da sie an die Kimme der Visiereinrichtung einer Schusswaffe erinnern (Abb. 6). Sehr bekannt ist auch das Nadelzinn, das oft weniger dunkel als die Graupen gefärbt ist. Es wird oftmals auch als Cornischer Zinntyp bezeichnet, da das Nadelzinn besonders häufig in den hydrothermalen Lagerstätten Cornwalls anzutreffen war. Das Holzzinn ist eine sehr feinfasrige Varietät des Zinnsteins. Makroskopisch bildet es eine derbe, knollenartige Masse von meist dunkler Farbe (Abb. 6). Es ist ebenfalls recht häufig in Cornwall anzutreffen, im Erzgebirge kommt es dagegen kaum vor.

Zinnlagerstätten in West- und Mitteleuropa finden sich in Nordwestportugal und Spanien (Galicien), in Frankreich (Bretagne und Zentralmassiv), in England (Cornwall und Devon) sowie im Bereich des Sächsisch-Böhmischen Erzgebirges, des Vogtlandes und des Fichtelgebirges. Darüber hinaus sind noch einige kleinere Vorkommen in Irland, auf Elba, Sardinien, in Italien (Monte Valerio), Serbien und im Slowakischen Erzgebirge bekannt. Anders als bei den Untersuchungen von Clayton u. a. (2002; 2002a), deren Ziel es war, überhaupt die Existenz isotopischer Variationen zu belegen, wurde bei der vorliegenden Arbeit eine entsprechende Systematik der Untersuchungen angestrebt, was bei



**Abb. 6** Die Zinnstein-Graupen oder Visierzwillinge (links) sind die klassische Erscheinungsform des Zinnsteins im Erzgebirge. Das Holzzinn (rechts) kommt dagegen eher in Cornwall, Bolivien usw. vor.

der Auswahl der Proben zu berücksichtigen war. Einerseits sollte der Grad der Homogenität innerhalb einer Lagerstätte bzw. eines Vorkommens festgestellt werden, andererseits war zu überprüfen, inwieweit sich einzelne Herkunftsgebiete isotopisch voneinander differenzieren lassen. Zusätzlich musste natürlich auch die Genese der Zinnerze beachtet werden. Um zu Beginn der Arbeiten eine unnötige Komplizierung der Problematik durch die Untersuchung von Erzen aus weit auseinander liegenden Regionen zu vermeiden, wurde eine Modellregion ausgewählt, die mehrere Zinnvorkommen, teilweise mit Erzen verschiedener Genese, aufweist.

### 3.1 Das Erzgebirge als Modellregion

Im Sächsisch-Böhmischen Erzgebirge und in seinem näheren Umfeld befinden sich die einzigen Zinnlagerstätten Mitteleuropas. Seifenarbeit ging hier bereits im Mittelalter um, vermutlich kam die Zinnengewinnung noch vor dem Silberbergbau in Gang. So soll nach Haedeke (1974) anhand von Urkunden nachweisbar sein, dass im böhmischen Graupen (Krupka) bereits 1146 Zinn aus Seifen gewaschen wurde. Für prähistorische Zinnengewinnung gibt es im Erzgebirge zwar kaum Belege, allerdings kann dieser Umstand nicht als Beweis dafür herangezogen werden, dass vorgeschichtliche Metallgewinnung hier nicht stattgefunden hat. Dass die sehr intensiven Bergbauaktivitäten des Mittelalters und der Neuzeit die Spuren früher Erzgewinnung ausgelöscht haben, ist nachvollziehbar, zudem hinterlässt eine kleinflächige Seifenarbeit nicht zwangsläufig dauerhafte Spuren.

Weitere sehr bedeutende Gebiete der mittelalterlichen und neuzeitlichen Zinnengewinnung im Erzgebirge waren Zinnwald und Altenberg (Osterzgebirge), Geyer und Ehrenfriedersdorf (mittleres Erzgebirge) sowie Eibenstock und Johannegeorgenstadt im West-erzgebirge. Außerhalb, aber noch in der Nähe des Erzgebirges finden sich Zinnerze bei Schlaggenwald (Horní Slavkov) südlich von Karlsbad sowie im Fichtelgebirge und im Vogtland. Es ist sicher gerechtfertigt, diese sich quasi am Rande des Erzgebirgszuges befindenden Reviere einer gedachten »erzgebirgischen Zinnprovinz« hinzuzurechnen. Ähnlich wie im Erzgebirge existieren zwar auch im Vogtland und bei Schlaggenwald kleinflächige Zinnseifen, bekannt geworden sind diese Gebiete aber eher durch den recht bedeutenden neuzeitlichen Zinnbergbau. Anders ist die Situation im Fichtelgebirge, wo

im Allgemeinen nur die sekundären Lagerstätten durchgeseift und Zinnbergbau nur versuchsweise betrieben wurde (Thiem 1998).

Durch den Umstand bedingt, dass im Erzgebirge und Vogtland seit 1991 kein Zinnbergbau mehr umgeht, war die Beschaffung von Primärerzen nur aus Sammlungen möglich. Die TU Bergakademie Freiberg besitzt die größte Mineraliensammlung der Welt, die bereits von Abraham Gottlob Werner (1749–1817) begründet wurde. In dieser Kollektion findet sich eine große Anzahl von Zinnerzen aus dem Erzgebirge, dem Vogtland und Schlaggenwald, die größtenteils sowohl petrografisch als auch hinsichtlich ihrer Herkunft gut dokumentiert ist. In Tabelle 1 sind alle untersuchten Proben mit makroskopischer Beschreibung und Angabe der Herkunft zusammengestellt. In Spalte 4 der Tabelle 1 finden sich zu jeder Probe die Messwerte des Isotopenverhältnisses  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ ; aus Spalte 5 ist die entsprechende Abweichung vom Standard in Promille ersichtlich. Die Abbildung 7 gibt einen Überblick über die Zinnlagerstätten der erzgebirgischen Zinnprovinz, aus denen die Proben stammen.

Da eine mögliche Veränderung der Zinnisotopenverhältnisse nur bei der Entstehung des Erzes erfolgen kann, war klar, dass die Bildungsbedingungen einer Lagerstätte unbedingt in die Betrachtungen mit einbezogen werden müssen. So macht es keinen Sinn, Zinnerze verschiedener Genese nur hinsichtlich ihrer Herkunft unterscheiden zu wollen. Vielmehr dürfen immer nur Erze mit ähnlicher Entstehungsgeschichte isotopisch miteinander abgeglichen werden. Daher wurde für die isotopischen Untersuchungen der Zinnerze versucht, auch eine genetische Einteilung der Proben zu realisieren. Die Kassiterite können dabei nicht nach einem starren Schema auf verschiedene Typen verteilt werden, vielmehr ist eine Differenzierung nach den jeweiligen Zielen der durchzuführenden Untersuchungen sinnvoll. So unterscheidet Binde (1986) insgesamt 13 Kassiterit-Typen, wobei weniger die Bildung als mehr die Art des Nebengesteins ausschlaggebend war. Für die durchzuführenden isotopischen Untersuchungen erwies sich diese Einteilung als zu komplex und war daher nicht praktikabel. Vielmehr wurde die folgende vereinfachte Klassifizierung vorgenommen: pegmatitischer und pneumatolytischer Kassiterit, feine Zinngreisen, hydrothermaler Zinnstein und Zinnsteinskarne. Gesondert zu betrachten ist selbstverständlich auch der hydrothermal gebildete Zinnkies. Unter Zinngreisen soll der im pneumatolytischen Stadium umgewandelte und mit feinem Zinnstein imprägnierte Granit verstanden werden. Im Erzgebirge treten vornehmlich der pneumatolytische Zinnstein, Zinngreisen und zinnhaltige Skarne auf. Die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen überwiegend aus pneumatolytischem Zinnstein, wobei es sich bei zweien um sehr feines Greisenerz und eine Probe Zinnkies handelte (Tab. 1). Eine Beschreibung der Zinnlagerstätten des Erzgebirges findet sich in Baumann u. a. (2000).

### 3.2 Die Seifen-Beprobung

Aufgrund seiner hohen Dichte von etwa  $6,8\text{--}7,1\text{ g/cm}^3$ , seiner Härte (7 nach Mohs) und der hohen chemischen Resistenz ist Zinnstein ein typisches Seifenmineral. Bei Verwitterung der Primärlagerstätte reichert sich der Kassiterit je nach Neigung des Geländes eluvial, d. h. im Verwitterungsschutt, oder alluvial, also an Fließgewässern, ab. Die Zinnseifen des Erzgebirges müssen einst sehr reich gewesen sein. Agricola beschreibt 1546 in seinem Buch »De natura fossilium« Graupen einer halben oder ganzen Unze (hier etwa



Abb. 7 Beprobte Zinnlagerstätten der Erzgebirgischen Zinnprovinz mit Lage der Städte Freiberg, Plauen und Karlsbad. Die Granit-Intrusionen, an die das Vorkommen des Zinns gebunden ist, sind durch die dunklen Bereiche kenntlich gemacht.

Lfd.- Nr.	Proben-Nr.	Herkunft	Erztyp makroskopische Beschreibung	Isotopenverhältnis $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}\pm 2\text{s.d.}$	Fraktionierung rel. zum Standard in $\% \pm 2\text{s.d.}$
0	Standard	modernes, hochreines Zinn		0,318634 $\pm$ 0,000056	0,00 $\pm$ 0,17
1	FG-011414	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318715 $\pm$ 0,000059	0,25 $\pm$ 0,19
2	FG-011416	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz und Gilbertit	0,318751 $\pm$ 0,000048	0,37 $\pm$ 0,15
3	FG-011494	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318720 $\pm$ 0,000060	0,27 $\pm$ 0,19
4	FG-011501	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318648 $\pm$ 0,000065	0,04 $\pm$ 0,20
5	FG-011506	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318660 $\pm$ 0,000050	0,08 $\pm$ 0,16
6	FG-050664	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz, Fluorit, Gilbertit	0,318742 $\pm$ 0,000053	0,34 $\pm$ 0,17
7	FG-050665	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein, Gangerz mit Quarz und Gilbertit	0,318706 $\pm$ 0,000044	0,23 $\pm$ 0,14
8	FG-050666	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein mit Quarz, Gilbertit und Granit	0,318764 $\pm$ 0,000045	0,41 $\pm$ 0,14
9	FG-050667	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein mit Gilbertit	0,318880 $\pm$ 0,000042	0,77 $\pm$ 0,13
10	FG-050668	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein mit Gilbertit, Feldspat und Granit	0,318744 $\pm$ 0,000055	0,35 $\pm$ 0,17
11	FG-050672	Erzgeb., Ehren- friedersdorf, Grube Vierung	Zinnstein mit Gilbertit und Apatit	0,318787 $\pm$ 0,000058	0,48 $\pm$ 0,18
12	MA-081325	Erzgeb., Seife nord- westl. Ehren- friedersdorf	Seifenzinn	0,318720 $\pm$ 0,000039	0,27 $\pm$ 0,12
13	MA-081326	Erzgeb., Seife nordöstl. von Geyer	Seifenzinn	0,318750 $\pm$ 0,000047	0,36 $\pm$ 0,15

14	MA-081327	Erzgeb., Seife nord-östl. von Geyer	Seifenzinn	0,318710±0,000044	0,24±0,14
15	MA-081328	Erzgeb., Seife östl. von Geyer	Seifenzinn	0,318740±0,000058	0,33±0,18
16	FG-050678	Erzgeb., Geyer, Grube Hohes neues Jahr	Zinnerz in Greisen	0,319180±0,000043	1,71±0,14
17	FG-011014	Schlaggenwald-Schönfeld	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318823±0,000066	0,59±0,21
18	FG-011019	Schlaggenwald-Schönfeld	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318717±0,000054	0,26±0,17
19	FG-011020	Schlaggenwald-Schönfeld	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318798±0,000060	0,51±0,19
20	FG-011406	Schlaggenwald-Schönfeld	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318725±0,000048	0,29±0,15
21	FG-011417	Schlaggenwald-Schönfeld	Zinnstein mit Quarz	0,318608±0,000052	-0,08±0,16
22	FG-050671	Schlaggenwald, Wilhelmscht., Mariengang	Zinnstein mit Quarz	0,318620±0,000061	-0,44±0,19
23	FG-050673	Schlaggenwald, Wilhelmscht., Schnödenst.	Zinnstein mit Molybdänit, Fluorit, Chalkopyrit	0,318583±0,000040	-0,16±0,13
24	FG-011392	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfeld Fundgrube	Zinnstein, Gangerz mit Quarz	0,318694±0,000041	0,19±0,13
25	FG-011482	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfeld Fundgrube	Zinnstein mit Quarz	0,318665±0,000067	0,10±0,21
26	FG-011489	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfeld Fundgrube	Zinnstein in Quarz	0,318771±0,000046	0,44±0,14
27	FG-050680	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfd. Flötz b	Zinnsteingraupen in Quarz	0,318704±0,000057	0,22±0,18
28	FG-050681	Erzgeb., Zinnwald, Reichentroster Schacht	Zinnstein mit Scheelit und Zinnwaldit	0,318630±0,000049	0,01±0,15
29	FG-050682	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfd. Flötz b	Zinnstein, derb in Quarz eingesprengt	0,318737±0,000054	0,32±0,17
30	FG-050683	Erzgeb., Zinnwald, Reichentroster Weitung	Zinnstein in zer-setztem Greisen mit Wolframit	0,318901±0,000058	0,84±0,18

31	FG-011490	Erzgeb., Zinnwald, Zwitterfeld Fundgrube	Zinnkies	0,318460±0,000041	-0,55±0,13
32	FG-050685	Erzgeb., Altenberg, Paradies Fundgrube	Zinnstein mit Stein- mark in unver- greistem Granit	0,318782±0,000052	0,46±0,16
33	FG-050669	Erzgeb., Auersberg, Grüne Tanne Fundgr.	Zinnerz mit Quarz	0,318753±0,000041	0,37±0,13
34	FG-050674	Erzgeb., Auersberg, Sechs Brüder Zeche	Zinnerz in Quarz eingesprengt	0,318798±0,000060	0,51±0,19
35	FG-050675	Erzgeb., Auersberg, Sechs Brüder Zeche	Zinnerz, derb	0,318651±0,000065	0,05±0,20
36	FG-050677	Erzgeb., Auersberg, Hohenmaaß Fundgrube	Zinnerz in Turmalinschiefer	0,319012±0,000063	1,19±0,20
37	MA-081320	Erzgeb., Seife »Sau- schwemme« Auersberg	Seifenzinn	0,318720±0,000038	0,27±0,12
38	MA-081321	Erzgeb., Seife »Sau- schwemme« Auersberg	Seifenzinn	0,318700±0,000045	0,21±0,14
39	MA-081322	Erzgeb., Seife »Sau- schwemme« Auersberg	Seifenzinn	0,318650±0,000044	0,05±0,14
40	MA-081323	Erzgeb., Seife »Sau- schwemme« Auersberg	Seifenzinn	0,318677±0,000040	0,14±0,13
41	MA-081324	Erzgeb., Seife »Sau- schwemme« Auersberg	Seifenzinn	0,318690±0,000050	0,18±0,16
42	FG-050687	Vogtl., Gottesberg, Geyer-Pinge	Seifenzinn	0,318625±0,000046	-0,03±0,14
43	FG-050692	Vogtl., Gottesberg	Zinnerz, trumartig in verquarztem Granit	0,318580±0,000042	-0,17±0,13
44	FG-050693	Vogtl., Gottesberg, Geyer-Pinge	Zinnerz	0,318560±0,000056	0,23±0,18
45	MA-081329	Vogtl., Seife bei Gottesberg	Seifenzinn	0,318580±0,000049	-0,17±0,15
46	FG-050688	Vogtl., Mühlleiten, Tannenberg	Zinnstein mit Quarz und Topas	0,318631±0,000045	-0,01±0,14
47	FG-050689	Vogtl., Mühlleiten, Tannenberg Fundgrube	Zinnstein	0,318886±0,000069	0,79±0,22
48	FG-050690	Vogtl., Mühlleiten, Tannenberg Fundgrube	Zinnstein	0,318623±0,000043	-0,03±0,14
49	FG-050695	Böhm. Erzgeb., Graupen, Luxer-Gang	Zinnstein mit Fluorit und Glimmer	0,318888±0,000054	0,80±0,17
50	FG-050696	Böhm. Erzgeb., Graupen, Luxer-Gang	Zinnstein im Quarz	0,318885±0,000063	0,79±0,20

Tab. 1 Zusammenstellung der untersuchten Proben mit gemessenem Isotopenverhältnis  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ .

27 g) als häufige Funde (Agricola 2006). Damit dürfte außer Frage stehen, dass für möglichen prähistorischen Bergbau in dieser Region zunächst die Seifen und nicht die Primärvorkommen in Betracht zu ziehen sind. Der Entnahme entsprechender Proben aus den heute noch im Erzgebirge vorhandenen Resten dieser sekundären Lagerstätten musste daher entsprechende Aufmerksamkeit entgegengebracht werden.

Zwar befinden sich in der mineralogischen Sammlung der TU Bergakademie Freiberg auch Proben von aus Seifen gewonnenem Zinnstein, dennoch wurde angestrebt, einige der noch heute vorhandenen Seifenlagerstätten zu beproben. Allerdings wurde mit diesem Ansatz nicht allein das Ziel verfolgt, Probenmaterial zu gewinnen, sondern auch einen Eindruck von der Beschaffenheit und Mächtigkeit der erzgebirgischen Zinnseifen zu erhalten. Nicht zuletzt konnten praktische Erfahrungen gesammelt werden, die mit in die Beurteilung einer möglichen prähistorischen Zinngewinnung einfließen sollten. Ein historisches Seifengebiet bei Ehrenfriedersdorf mit den typischen Raithalden zeigt Abbildung 8.



**Abb. 8** Erscheinungsbild eines historischen Seifengebietes mit den typischen Raithalden. Hier die Seife nordwestlich von Ehrenfriedersdorf, aus der die Probe MA-o81325 entnommen wurde.

Im Mittelalter bzw. der frühen Neuzeit begann der Bergbau auf Zinn, also die Gewinnung primärer Erze erst dann, als die leicht gewinnbaren Anteile der jeweiligen Sekundärvorkommen weitgehend erschöpft waren. Zwischen dem Beginn der Seifenarbeit und dem Abbau des sogenannten Bergzinns liegen in den einzelnen Regionen des Erzgebirges mitunter mehr als 100 Jahre. Vielerorts wird man von der Seife erst auf ein vorhandenes Primärvorkommen geschlossen haben. Je nach Stand der Technologie wurden einige Seifen, wie z. B. die Sauschwemme am Fuße des Auersberges bei Johannegeorgenstadt, im Laufe der Jahrhunderte mehrfach durchgearbeitet, wobei am Anfang sicher nur die einfach abzutrennenden größeren Zinnsteingraupen gewonnen wurden. Für die genannte Sauschwemme ist eine zwei- bis dreifache Aufarbeitung wahrscheinlich. Nachdem es 1822 zunächst zur Einstellung der Zinngewinnung kam, wurde 1979 eine nochmalige Durchseifung des gesamten Gebietes um den Auersberg ins Auge gefasst, wobei die gewinnbare Zinnmenge auf 4000 t geschätzt wurde (Institut Dresden 1979). Vermutlich verhinderte nur der politische Umschwung der Jahre 1989/90 in der damaligen DDR die Aufnahme der Arbeiten. Damit blieb eine durch historische Seifenarbeit geprägte Landschaft erhalten.

Im Sommer 2006 wurden die Sauschwemme bei Johanngeorgenstadt im Westerzgebirge, zwei ausgedehnte Seifen bei Geyer und Ehrenfriedersdorf im mittleren Erzgebirge sowie eine kleinere Ablagerung bei Gottesberg im Vogtland beprobt. Das Material wurde nicht vor Ort durch Verwaschen aufkonzentriert, sondern in seiner ursprünglichen Form, meist aus den Schwemmbereichen der Bäche entnommen und abtransportiert. Die etwa jeweils 20 kg umfassenden Proben wurden unter Laborbedingungen in der Weise aufbereitet, dass zunächst die Feinstfraktion ( $< 0,1$  mm) mit Wasser abgeschwemmt wurde. Nach dem Trocknen wurde das Material in vier Fraktionen gesiebt, wobei die Grobfraktionen ( $> 5$  mm und 2–5 mm) gesichtet und mechanisch ausgelesen wurden. Dabei konnten im Seifenmaterial von Ehrenfriedersdorf, Johanngeorgenstadt und Gottesberg einige größere Zinnstein-Graupen bzw. Quarz-Zinnstein-Assoziationen aufgefunden werden (Abb. 9–10). Die Fraktion 0,8–2 mm wurde einer Dichtentrennung mit Polywolframatlösung ( $2,95$  g/cm<sup>3</sup>) unterzogen, wonach die dabei erhaltenen Schwermineralfraktionen unter dem Binokular ausgelesen wurden. Die mit dieser Methode gewonnenen Zinnstein-Konzentrate reichten in der Regel für die vorgesehenen isotopischen Untersuchungen aus, so dass auf eine weitere Aufbereitung der feinen Fraktion ( $< 0,8$  mm) verzichtet werden konnte. Zwar findet sich in der Feinstfraktion der höchste Zinngehalt (ca. 400 mg/kg), dennoch ist der Aufwand zu dessen Gewinnung ungleich höher als bei dem größeren Material. Einen Überblick über die Seifenproben und die daraus gewonnenen Zinnsteinkonzentrate gibt Tabelle 2; Abbildung 11 zeigt die durch RFA ermittelten durchschnittlichen Zinngehalte des Seifenmaterials in Abhängigkeit von der Korngröße.

Die bei der Seifenbeprobung gewonnenen Erfahrungen bieten eine Grundlage für die Einschätzung des Potenzials der erzgebirgischen Seifen für eine mögliche prähistorische Zinnsteingewinnung. Zunächst ist festzustellen, dass die Zinnseifen im Erzgebirge sehr zahlreich und ausgedehnt waren. Die Gebiete befinden sich nur im Falle der Sauschwemme bei Johanngeorgenstadt auf Höhen über 900 m, sonst liegen sie 500–600 m ü. NN und damit nicht in Gebieten mit ungünstigen klimatischen Bedingungen. Für prähistorische Seifenarbeit in der erzgebirgischen Zinnprovinz spricht außerdem der besondere Zinnsteinreichtum der Ablagerungen, der sich bis heute in den immer noch merklichen Zinn-

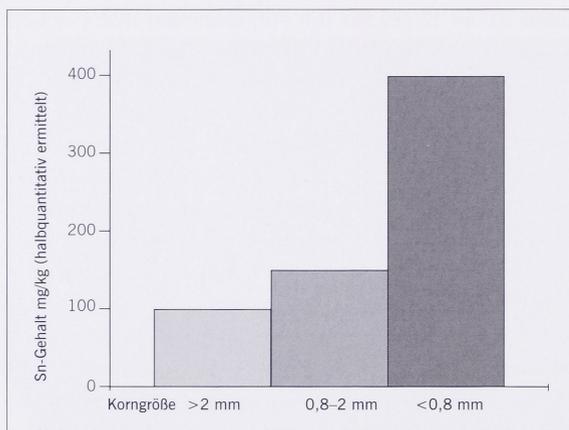
gehalten des vermutlich mehrfach durchgeseiften Materials äußert. Die Gewinnung größerer Graupen, die reichlich vorhanden gewesen sein mussten, dürfte für die frühen Seifner kein Problem darstellen haben. Das Fehlen prähistorischer Spuren ist durch die spätere Überprägung der Gebiete im Mittelalter und der frühen Neuzeit sowie durch den Umstand erklärlich, dass kleinflächige Seifenarbeit kaum dauerhafte Spuren hinterlässt. Sogar eine absichtliche Tilgung dieser als



Abb. 9 Zinnsteingraupe, gefunden im Grobanteil des Seifenmaterials von der Sauschwemme am Auersberg bei Johanngeorgenstadt (Probe MA-081324). Durchmesser etwa 1 cm.



**Abb. 10** Zinnstein-Quarz-Assoziation von Gottesberg/Vogtland (Probe MA-o81329). Durchmesser etwa 0,5 cm.



**Abb. 11** Durchschnittliche Zinngehalte aller Seifenproben in einzelnen Korngrößenfraktionen. Die Fraktion 0,8–2 mm wurde zur Gewinnung des Zinnsteins aufgearbeitet. Der hohe Zinngehalt der Feinfraktion (< 0,8 mm) erklärt sich durch die schwere Gewinnbarkeit des feinkörnigen Zinnsteins durch Seifenarbeit.

»heidnisch« angesehenen Spuren im Mittelalter oder der frühen Neuzeit ist nicht auszuschließen. Besonders aber ist der Umstand in Betracht zu ziehen, dass an Seifenablagerungen der erzgebirgischen Zinnprovinz bisher nur wenige archäologische Untersuchungen durchgeführt wurden.

Zusammenfassend sind die Voraussetzungen für eine prähistorische Zinnengewinnung in diesem Gebiet also überwiegend als günstig einzuschätzen. Es wäre zwar nicht ausgeschlossen, aber doch sehr verwunderlich, wenn insbesondere die bronzezeitlichen Metallhandwerker, die in unmittelbarer Nähe zum Erz- und Fichtelgebirge im Bereich des Egertals siedelten, ihr Zinn aus dem 800 km entfernten Cornwall oder von noch weiter her bezogen haben sollten. Diese und weitere Problemstellungen sollen mit der Methode der Zinnisotopenverhältnisse angegangen werden. Dabei sind die Seifen- und Primärerzproben aus der erzgebirgischen Zinnprovinz nur als Auftakt für weitere Untersuchungen anzusehen. In der näheren Zukunft ist die isotopische Messung von Zinnerzen aus dem Fichtelgebirge, Cornwall, der Bretagne, dem französischen Zentralmassiv, Italien, der Slowakei sowie Spanien und Portugal vorgesehen.

Proben-Nr.	Herkunft	Beschreibung	Gesamt- masse	Zinnstein (0,8–2 mm)
MA-081320	Sauschwemme am Auersberg	fluviatiles Sediment lehmig-sandig	23 kg	100 mg
MA-081321	20 m südl. von 081320	ähnlich MA-081320	21 kg	100 mg
MA-081322	40 m südöstl. von 081320	sandiges Material	19 kg	50 mg
MA-081323	südöstl. Bereich der Sauschwemme	sandiges Material	11 kg	200 mg
MA-081324	westl. Bereich der Sauschwemme	sandig-kiesiges Material, torfhaltig	17 kg	180 mg
MA-081325	nordwestl. v. Ehrenfriedersd.	sandiges Material	27 kg	200 mg
MA-081326	Geyer, Greifensteinbach, etwa 1 km südl. Greifensteine	lehmig-sandiges Material	24 kg	120 mg
MA-081327	Geyer, Greifensteinbach, 20 m südöstl. von 081326	sandiges Material	22 kg	110 mg
MA-081328	Geyer, Greifensteinbach, 90 m südöstl. von 081326	lehmig-sandiges Material	14 kg	80 mg
MA-081329	Gottesberg/Vogtland	fluviatiles Sediment, feinsandig	28 kg	150 mg

Tab. 2 Zusammenstellung der aus Seifen gewonnenen Proben.

#### 4. Aufbereitung der Proben

Zur Messung der Isotopenverhältnisse des Zinns mittels Multikollektor-Massenspektrometrie muss die Probe in gelöster Form vorliegen. Will man nun den Zinnstein in Lösung überführen, treten zwei wesentliche Schwierigkeiten auf. Erstens ist der Zinnstein sehr widerstandsfähig gegenüber Mineralsäuren, so dass die Auflösung der Probe auf diese Weise nicht zu bewerkstelligen ist. Zweitens dürfen Begleitelemente des Zinns wie Cadmium, Tellur und andere nicht oder nur in geringen Anteilen in der Messlösung enthalten sein, da sie durch die Induzierung von Interferenzen die Messung verfälschen können. Um diese beiden prinzipiellen Probleme zu umgehen, wurde ein Verfahren zur Lösung des Zinnsteins mit anschließender Reinigung der Messlösung entwickelt.

##### 4.1 Lösung des Zinnsteins

Bei Versuchen, fein gemahlene Zinnstein mit konzentrierten Säuren oder Säuregemischen aufzuschließen, zeigte sich, dass sich das Mineral gegenüber den Ätzlösungen als außerordentlich resistent erwies. Darüber hinaus reicherten sich andere Elemente wie Kupfer, Eisen, Cadmium, Tellur usw. in der Lösung an, obwohl nie mehr als 1% des Zinns in Lösung gebracht werden konnte, da sie aus dem Zinnstein oder vorhandenen Begleitmineralen quasi ausgelaugt wurden. Die erhaltene Lösung war damit zur Bestimmung der Zinnisotopenverhältnisse denkbar ungeeignet. Es wurde daher ein zweistufiges Verfahren entwickelt, bei dem im ersten Schritt der Zinnstein zu metallischem Zinn

mit Kaliumzyanid reduziert wird. Danach kann der erhaltene Metallregulus mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht werden.

Die Reduktion des Zinnsteins mit Kohlenstoff, die zunächst naheliegender als mit Zyanid erscheint, wurde z. B. von Clayton u. a. (2002) praktiziert. Diese Prozedur hat allerdings gegenüber der Zyanidreduktion entscheidende Nachteile. Einerseits sind dazu Temperaturen von etwa 1200°C notwendig, was wiederum zu Zinnverlust oder sogar zu isotopischen Fraktionierungseffekten führen kann. Andererseits wird nur ein mehr oder weniger verunreinigter Regulus erhalten. Aus diesen Gründen ist die Zyanidreduktion, die nach der Gleichung  $\text{SnO}_2 + 2\text{KCN} = \text{Sn} + 2\text{KOCN}$  schon bei etwa 800°C abläuft und ein sehr reines Zinn liefert, der Reduktion mit Kohlenstoff eindeutig vorzuziehen. Dazu wird eine Zinnsteinprobe von 30–50 mg in einem Achatmörser gemahlen und mit etwa der doppelten stöchiometrischen Menge Kaliumzyanid innig vermengt, wobei der Überschuss die Bildung einer Schmelze begünstigen soll. Das Gemisch wird nun in einen Graphit- oder Porzellantiegel gegeben und in einem Muffelofen etwa 10 Minuten auf 800°C erhitzt. Diese Arbeiten müssen unter einem Abzug ausgeführt werden, da die Möglichkeit der Entstehung von giftigem Blausäure- oder Dizyan-Gas gegeben ist. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung finden sich eine oder mehrere Zinnperlen im Tiegel (Abb. 12), die nur noch mit Wasser gereinigt und in Salzsäure aufgelöst werden müssen.

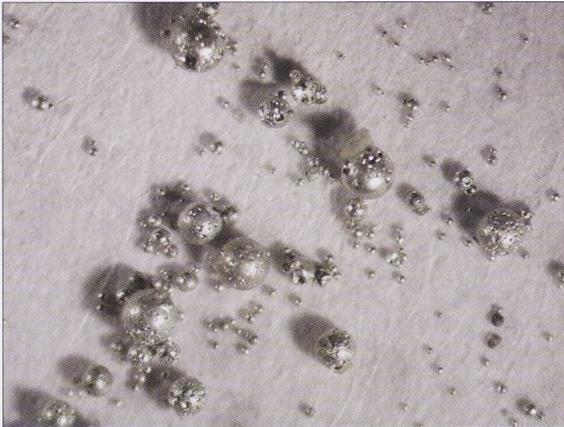


Abb. 12 Zinnperlen, gewonnen durch Reduktion von Zinnstein mit Kaliumzyanid. Der Durchmesser der größeren Aggregate beträgt etwa 1 mm.

#### 4.2 Reinigung der Messlösungen

Bei der Zinnsteinreduktion bewirkt insbesondere die KCN-Schmelze, analog der Schlackebildung beim technischen Schmelzprozess, eine Reinigung des entstehenden Metalls. So finden sich Elemente wie Eisen, Kupfer, Wolfram, Tantal, Niob u. a. im Gegensatz zum Zinnstein kaum im Metall wieder (vgl. Pagacs u. a. 2009). In diesen Fällen kann allein durch die Auflösung des Zinns mit Salzsäure eine ausreichend reine Lösung erhalten werden, die sich zur Isotopenmessung eignet. Allerdings können, besonders wenn der Zinnstein nicht vollständig von anderen Mineralen getrennt werden konnte, auch stärker verunreinigte Schmelzprodukte entstehen. Entsprechend seiner Zusammensetzung liefert auch der Zinnkies ein stark eisen- und kupferhaltiges Röst- und Reduktions-

produkt. In diesen Fällen bzw. auch wenn Zinnisotopenverhältnisse alter Bronzen, die ja in der Regel mehr als 90% Kupfer enthalten, gemessen werden sollen, muss auf jeden Fall eine Reinigung der Messlösung erfolgen.

Möglich wird das durch die Anwendung des Anionen-Austauscherharzes TRU-Spec der Firma Eichrom. Dieses Harz wurde besonders zur Abtrennung von Uran und anderen Actiniden entwickelt; es eignet sich aber auch gut zur Separation des Zinns von den meisten anderen Metallen (Huff/Huff 1993). Das Harz wird in einer 0,5 ml PET-Säule mit 5 ml 1N Salzsäure konditioniert. Danach werden 10 ml der Probelösung, die etwa 2 µg/ml Zinn enthalten soll, auf die Säule gegeben. Anschließend können mit etwa 10 ml einer 1N Salzsäure Elemente wie Kupfer, Tellur, Indium, Cadmium u. a. ausgespült werden, während das Zinn in der Säule verbleibt. In einem Folgeschritt wird das Zinn schließlich mit 1N Salpetersäure vollständig eluiert. Alle diese Arbeiten müssen in einem Reinraum mit ultrareinen Säuren ausgeführt werden, um eine Kontamination der Messlösung ausschließen zu können. Das Ergebnis der Prozedur sind etwa 10 ml einer gereinigten Messlösung, die 1–2 µg/ml Zinn enthält. Eine ausführliche Beschreibung des ionenchromatographischen Trennverfahrens ist in Haustein (2009) und Haustein u. a. (2010) enthalten.

## 5. Messung der Isotopenverhältnisse

Da die vorliegende Publikation mehr die archäologische Anwendung des zinnisotopischen Verfahrens beschreiben soll und über messtechnische Einzelheiten in Haustein (2009) und Haustein u. a. (2010) berichtet wird, soll das Messverfahren an dieser Stelle nur stark verkürzt wiedergegeben werden. Zur Messung der Isotopenverhältnisse kam ein Multikollektor-Massenspektrometer »Axiom« der Firma VG Elemental (GB) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) zur Anwendung. Die ICP-Technik ermöglicht einen hohen Durchsatz von drei bis vier Proben pro Stunde. Die im Argon-Plasma vorherrschenden Temperaturen von etwa 6000 K ermöglichen zwar eine gute Ionisierungsrate des Zinns, allerdings kommt es innerhalb des Plasmas auch zu isotopischen Fraktionierungseffekten, die korrigiert werden müssen. Möglich wird das durch einen geringen Zusatz von Antimon, dessen bekannte Fraktionierung über ein exponentielles Rechenmodell auf das Zinn übertragen wird (Clayton u. a. 2002).

Da die Isotopenverhältnisse des Zinns bisher weder für geologische noch für archäologische Fragestellungen herangezogen wurden, sind keine kommerziellen Isotopenstandards verfügbar. Es musste daher ein interner Standard zur Anwendung kommen. Ultrareines Zinn der Firma Johnson Matthey einer bestimmten Charge wurde bereits von Clayton u. a. (2002) bzw. auch von anderen Autoren als Standardmaterial benutzt. Dieses Zinnblech (Masse 0,6 g) kam auch für die hier vorgestellten Untersuchungen zur Anwendung, wodurch eine direkte Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Messungen gegeben ist. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte konnte durch mehrere Wiederholungsmessungen am Standard und an verschiedenen Proben belegt werden. Die Fehler (doppelte Standardabweichung, 10 Messwerte) lagen durchschnittlich im Bereich von 0,2‰ für das Isotopenverhältnis  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ , während die isotopischen Differenzen zwischen den einzelnen Proben in der Regel deutlich höher ausfallen. Die Anwendbarkeit des dargestellten Verfahrens zur Bestimmung der Zinnisotopenverhältnisse, bestehend aus Lösen des Erzes, Reinigung der Messlösung und massenspektrometrischer Messung,

ist somit nachgewiesen. Es blieb die Frage, ob sich anhand der ermittelten Isotopenverhältnisse eine Differenzierungsmöglichkeit zwischen Erzen verschiedener Herkunft ergibt, also ob sich das Verfahren zur Herkunftsbestimmung des Zinns in alten Bronzen heranziehen lässt.

## 6. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

### 6.1 Auswahl signifikanter Isotopenverhältnisse

Wie bereits dargelegt wurde, besitzt das Zinn mit zehn die größte Anzahl natürlich vorkommender Isotope (Abb. 5). Theoretisch kann also eine sehr hohe Zahl von Verhältnissen von je zwei Isotopen gebildet werden. Es ist nachvollziehbar, dass ein möglicher Fraktionierungseffekt umso deutlicher sein muss, je größer der Massenunterschied zwischen den beiden ins Verhältnis gesetzten Isotopen ist. Also müsste der Quotient aus dem Anteil des leichtesten Isotops  $^{112}\text{Sn}$  und des schwersten  $^{124}\text{Sn}$  die deutlichsten Fraktionierungen aufweisen. In der Praxis waren diese beiden Isotope aber aufgrund der messtechnischen Möglichkeiten des verwendeten Massenspektrometers nicht simultan bestimmbar. Außerdem würde aufgrund des geringen natürlichen Anteils des  $^{112}\text{Sn}$  (0,97%) der Messfehler sehr hoch ausfallen. Das Verhältnis  $^{114}\text{Sn}/^{124}\text{Sn}$  kann zwar bestimmt werden, doch zeigte sich auch hier, dass der Messwert aufgrund des geringen Anteils des  $^{114}\text{Sn}$  (0,65%) mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Gleiches trifft auf  $^{115}\text{Sn}$  (0,36%) zu.

Weiterhin war in Betracht zu ziehen, dass einige Massen des Zinns durch elementare oder molekulare Interferenzen verfälscht werden können. Zusätzlich beeinflussen gerätespezifische Parameter die Präzision der Messung bestimmter Isotopenverhältnisse. Unter Beachtung der erwähnten theoretischen Überlegungen und messtechnischer Erfahrungen wurde besonders das Isotopenverhältnis  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$  als gering fehlerbehaftet und doch aussagekräftig bewertet und daher routinemäßig bestimmt. Ebenfalls als günstig erwiesen sich  $^{124}\text{Sn}/^{122}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}$  sowie  $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ . Obwohl das letztgenannte Verhältnis nur eine Massendifferenz von zwei Einheiten aufweist, kann dieses Verhältnis aufgrund des vergleichbaren Anteils der beiden Isotope (7,68% und 8,58%) sehr exakt bestimmt werden. Zudem sind die Massen 117 und 119 frei von Interferenzen durch andere Elemente. Aufgrund dieser Vorzüge wurde dieses Verhältnis neben  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$  für die zweidimensionale Darstellung der Ergebnisse herangezogen, wodurch auch Aussagen zur möglichen Beeinflussung der Messwerte durch Interferenzen abgeleitet werden können.

### 6.2 Die Variation der Zinnisotope in der Natur

Bedingt durch den Umstand, dass es bisher nur wenige Untersuchungen zu einer möglichen Variation der Isotope des Zinns in der Natur gibt, sind auch theoretische Überlegungen zu möglichen Ursachen von natürlichen Fraktionierungseffekten sehr rar. Allein McNaughton und Rosman (1991) vermuten kinetisch bedingte Fraktionierungseffekte bei der Lagerstättenbildung oder eine Gleichgewichtsfractionierung zwischen Sulfid- und Oxidphasen. Die zweite Möglichkeit scheint allerdings wenig bedeutsam, da die oxidischen Zinnerze weltweit dominieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bestätigen tatsächlich, dass eine Fraktionierung der Zinnisotope bei

der Bildung der Lagerstätte erfolgt, also von der Genese des Erzes abhängig ist. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurde eine Arbeitshypothese entwickelt, die einen Zusammenhang zwischen Genese und Isotopie des Erzes herstellt.

In Abbildung 13 sind die Messergebnisse des Isotopenverhältnisses  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ , wie sie in Tabelle 1 enthalten sind, grafisch dargestellt. Die Reihenfolge der Darstellung entspricht der laufenden Nummer von Tabelle 1, so dass immer Erze einer Herkunftsregion nebeneinander stehen. Die unterschiedlichen Symbole ermöglichen anhand der Legende eine Differenzierung nach Herkunft und Erztyp; nähere Informationen können anhand der laufenden Nummer aus Tabelle 1 entnommen werden. Eine Gruppierung der Messwerte von Erzen ein und derselben Herkunft ist durch die eingezeichneten Ellipsen angedeutet.

Zunächst fällt auf, dass Zinnsteine gleicher Herkunft bis auf wenige Ausnahmen dicht beieinander liegen bzw. unter Einbeziehung des 2-sigma-Fehlers sogar identisch sind. Das trifft insbesondere auf Ehrenfriedersdorf (15 Messwerte, ein Ausreißer), Zinnwald (acht Messwerte, zwei Ausreißer), Gottesberg-Mühlleiten (sieben Messwerte, ein Ausreißer) und Graupen (zwei Messwerte) zu. Weniger einheitlich sind die Zinnsteinproben von Schlaggenwald, wobei zu beachten ist, dass die exakte Her-

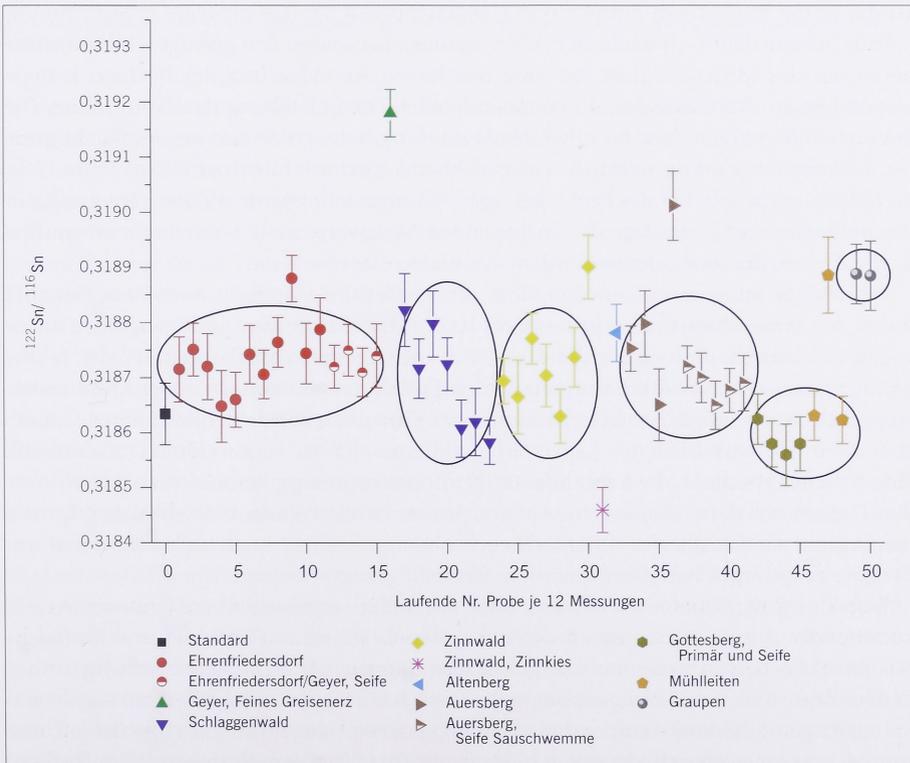


Abb. 13 Eindimensionales Zinnisotopendiagramm aller 50 untersuchten Proben. Die Reihenfolge der Werte des Verhältnisses  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$  wurde so gewählt, dass die Proben gleicher Herkunft beieinander zu stehen kommen.

kunft nur von zwei der insgesamt sieben Proben bekannt ist. Weniger einheitlich sind auch die Zinnerze vom Auersberg, was allerdings nicht verwunderlich ist, da die vier Primärproben aus drei unterschiedlichen Zechen stammen. Dagegen sind sich die fünf Seifenproben von der Sauschwemme am Auersberg isotopisch sehr ähnlich, was auf ein gemeinsames Primärvorkommen hindeutet.

Überhaupt ist die Erkenntnis, dass die Seifenproben in jedem Fall mit der isotopischen Signatur der Primärvorkommen übereinstimmen, eine für die mögliche archäometrische Anwendung der Zinnisotopie sehr bedeutsame Feststellung, da für prähistorische Zeiten aus den bereits dargelegten Gründen (Abschnitt 3.2) überwiegend von der Gewinnung und Verwendung von Seifenzinn auszugehen ist. Sehr deutlich wird dieser Umstand an den vier Seifenproben von Ehrenfriedersdorf und Geyer, die gut mit den Primär-Zinnsteinen von Ehrenfriedersdorf, nicht aber mit dem feinen Greisenerz von Geyer übereinstimmen.

Das untere bzw. obere »isotopische Extrem« der untersuchten Proben wird durch den Zinnkies von Zinnwald (FG-011490) und das feine Greisenerz von Geyer (FG-050678) gebildet. Tatsächlich unterscheiden sich beide Proben hinsichtlich ihrer Bildungsbedingungen sehr signifikant voneinander bzw. von den anderen untersuchten Erzen. Der sulfidische, hydrothermal gebildete Zinnkies entstand bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als das in der Regel beim Zinnstein in Gängen der Fall ist. Das niedrige  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ -Verhältnis könnte demnach dadurch erklärt werden, dass es bei den geringen Bildungstemperaturen des Minerals nicht zu einer deutlichen Abreicherung der leichten Isotope gekommen ist. Anders waren die Verhältnisse bei der Entstehung der Zinngreisen. Die deutlich höheren Temperaturen bei der Erzbildung haben offenbar zur Verflüchtigung der leichten Zinnisotope geführt, was gleichbedeutend mit einem erhöhten  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ -Verhältnis ist, wie es bei der Probe FG-050678 festgestellt wurde. Weitere Interpretationen sollen auf der Grundlage der vorliegenden Messwerte nicht vorgenommen werden, da die Anzahl der untersuchten Proben das nicht zulässt.

Überhaupt muss betont werden, dass die Auswahl der Proben nach dem Gesichtspunkt der Anwendung des Verfahrens zur Herkunftsbestimmung prähistorischen Zinns erfolgte. Dadurch und durch die Umstände der Probenverfügbarkeit ist die relativ geringe genetische Vielfalt der untersuchten Proben zu erklären. In erster Linie wurde angestrebt, eine möglichst hohe Anzahl von Zinnsteinproben vergleichbarer Genese, aber räumlich verschiedener Lagerstätten miteinander zu vergleichen. Trotzdem soll eine Arbeitshypothese, die Erzgenese und Isotopenverteilung verbindet, aufgestellt werden. Dass es sich dabei nur um einen ersten Ansatz handeln kann, versteht sich aufgrund der begrenzten Anzahl der untersuchten Proben von selbst. Auch sollen zunächst nur Erze der erzgebirgischen Zinnprovinz in Betracht gezogen werden.

Abbildung 14 gibt einen Überblick über die in der erzgebirgischen Zinnprovinz vorkommenden Zinnerze. Es handelt sich dabei ausschließlich um Zinnkies und Zinnstein. Der Zinnkies tritt in hydrothermal gebildeten Gängen, oft als Begleiter von hydrothermale Zinnstein auf. Die gegenüber pegmatitisch oder pneumatolytisch entstandenem Erz niedrigeren Bildungstemperaturen bedingen eine geringe Abreicherung der leichten Isotope, was beispielsweise in einem niedrigen  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ -Verhältnis resultiert. Da diese Aussage bisher nur auf einem gemessenen Wert beruht, handelt es sich um ein vorläufiges Ergebnis, das zukünftig durch die Messung weiterer Proben zu belegen wäre.

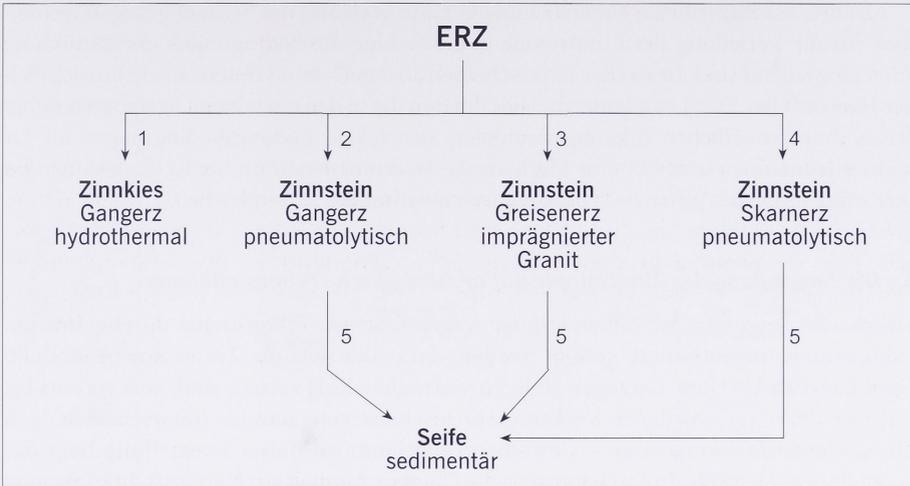


Abb. 14 Zusammenstellung der in der Erzgebirgischen Zinnprovinz vorkommenden Zinnerze und Möglichkeiten der Seifenbildung. 1 Zinnkies (Stannin)  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_4$ ; hydrothermale Bildung, Begleiter von hydrothermale Zinnstein; 2 Zinnstein-Gänge: überwiegend pneumatolytische Bildung, selten hydrothermal; 3 Zinngreisen: mit Zinnstein imprägnierter Granit, pneumatolytisch, Diffusionsprozesse; 4 Zinnstein im Skarn: pneumatolytisch durch Füllung von Spalten; 5 Verwitterung, Sedimentation.

Typisch für die genannte Region ist der pneumatolytisch gebildete Zinnstein, der in größeren Aggregaten in Gängen oder relativ fein verteilt im Granit, also als Greisenerz vorkommt. Auf jeden Fall herrschen bei der Entstehung beider Erztypen relativ hohe Temperaturen, so dass es nicht verwundert, dass es hier gegenüber der hydrothermalen Bildung zu einer Abreicherung der leichten Isotope gekommen ist. Die meisten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Erze waren Gangerz oder Greisen mit grobkörnigen Zinnsteinpartien. Auffällig ist, dass die beiden eindeutig als Greisen mit sehr fein verteiltem Zinnstein (ähnlich dem disseminierten Erz) anzusprechenden Proben ein hohes  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ -Verhältnis, d. h. eine relativ starke Abreicherung der leichten Isotope aufweisen. Es kann vermutet werden, dass hier zusätzlich auftretende Diffusionsprozesse, die bei der Durchdringung des Gesteins mit den zinnhaltigen Dämpfen auftreten, eine Rolle spielen könnten.

Weiterhin kommt im Erzgebirge der Zinnstein in Skarnen vor. Dieses Material wurde allerdings innerhalb dieser Arbeit nicht untersucht. Auf jeden Fall können die Seifenlagerstätten der erzgebirgischen Zinnprovinz sowohl Kassiterit aus Gängen, Greisen oder Skarnen enthalten. Wenn die Wahrscheinlichkeit der Seifenbildung aus den drei Erztypen gleich wäre, so müssten innerhalb einer Seife größere Variationen der Zinnisotopenverhältnisse auftreten. Dies würde die Möglichkeit einer Herkunftsbestimmung alten Zinns stark begrenzen bzw. ganz unmöglich machen. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist das aber nicht der Fall. Der aus den Seifen gewonnene Zinnstein entspricht hinsichtlich seiner Isotopenverteilung dem primären Zinnstein aus Gängen. Dieses Resultat ist auch nicht weiter verwunderlich, da Zinnkies in Seifen nicht vorkommt, und der aus Greisen durch Verwitterung freigesetzte Zinnstein dürfte sehr feinkörnig sein, so dass dieses Material in frühen Zeiten nicht gewinnbar war.

Aus den durchgeführten Untersuchungen kann vorläufig der Schluss gezogen werden, dass für die Verteilung der Zinnisotope in erster Linie die Bedingungen der Erzbildung ausschlaggebend sind. In zweiter Linie scheinen aber auch feine Unterschiede hinsichtlich der Herkunft des Erzes zu existieren. Hier dürften die in den einzelnen Lagerstätten sicher etwas unterschiedlichen Bildungsparameter, also lokale Bildungsbedingungen, als Ursache anzunehmen sein. Für eine Methode der Herkunftsbestimmung ist es also unerlässlich, immer Erze des gleichen Typs isotopisch miteinander zu vergleichen.

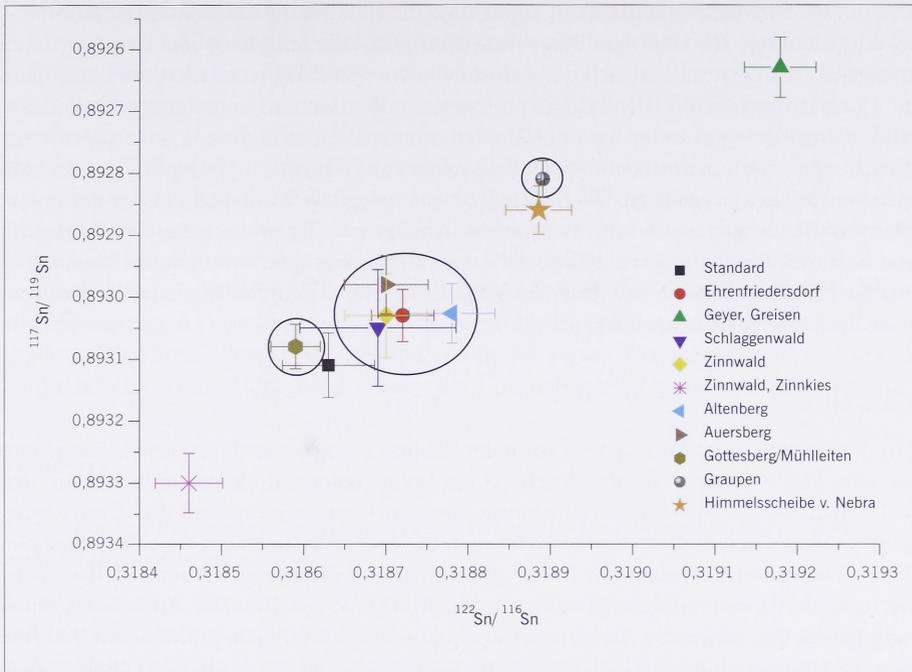
### 6.3 Die Anwendung der Zinnisotopie auf archäologische Fragestellungen

Mit den an insgesamt 50 Zinnerzen der erzgebirgischen Zinnprovinz durchgeführten Isotopenmessungen konnte gezeigt werden, dass einerseits die Zinnisotope innerhalb einer Lagerstätte relativ homogen (z. B. Ehrenfriedersdorf) verteilt sind, andererseits lassen sich Erze verschiedener Vorkommen durchaus voneinander unterscheiden (z. B. Ehrenfriedersdorf/Erzgebirge – Gottesberg/Vogtland). In dieser Feststellung liegt das Potenzial der Methode, für archäometrische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung des Zinns herangezogen zu werden.

Um die Zinnisotopie tatsächlich als ein neues archäometrisches Werkzeug nutzen zu können, ist es notwendig, die Ergebnisse der Isotopenmessungen in einer übersichtlichen und leicht zu beurteilenden Darstellung zu präsentieren. Das eindimensionale Diagramm (Abb. 13) erfüllt diese Anforderungen nicht, da Proben eines ähnlichen Isotopenverhältnisses nicht nebeneinander liegen. Insbesondere dann, wenn auch Messwerte von Objekten in das Diagramm einzufügen sind, stellt sich diese Darstellungsweise als ungeeignet heraus.

Ebenso wie es für die Verteilung der Bleiisotope üblich ist, erscheint auch im Falle des Zinns eine zweidimensionale Abbildung der Ergebnisse als vorteilhaft. Da, anders als beim Blei, die Zinnisotope nicht radiogen beeinflusst sind, ist es nicht sinnvoll, sich bei der Darstellung der Messwerte auf ein Isotop zu beziehen (Dreiisotopendiagramm). Vielmehr sollten zwei voneinander unabhängige Isotopenverhältnisse gegeneinander aufgetragen werden (Vierisotopendiagramm). Als praktikabel hat sich eine Kombination der Verhältnisse  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$  und  $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$  erwiesen. Wie bereits ausgeführt, beträgt der Massenunterschied zwischen  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  zwar nur zwei Einheiten, was nur geringe isotopische Fraktionierungen erwarten lässt, doch kann dieses Verhältnis aufgrund der vergleichbaren natürlichen Häufigkeit beider Isotope mit sehr geringem Fehler bestimmt werden. Der bedeutendste Vorzug der Isotope  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  ist aber, dass beide frei von Interferenzen sind, die das Messergebnis negativ beeinflussen können. Treten solcherart beeinflusste Messwerte auf, so macht sich dieser Effekt im Diagramm durch Abweichung von der Geraden bemerkbar.

Abbildung 15 zeigt das Vierisotopendiagramm der untersuchten Erzproben. Die offensichtlich als Ausreißer erkannten vier Messwerte mit den laufenden Nummern 9, 30, 36 und 47 wurden nicht mit in die Darstellung einbezogen. Die anderen Punkte sind die Mittelwerte der Einzelmessungen von Proben einer Lagerstätte (z. B. Ehrenfriedersdorf  $n=14$ ) mit 1-sigma Fehler. Zusätzlich wurde die isotopische Zusammensetzung der Himmelscheibe von Nebra eingefügt, die hiermit erstmals veröffentlicht wird.



**Abb. 15** Zweidimensionales Zinnisotopendiagramm der Verhältnisse  $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$  vers.  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$ . Die Darstellung der Y-Achse erfolgte invers. Die Werte der Proben gemeinsamer Herkunft wurden gemittelt und mit dem entsprechenden Fehler (1-sigma) dargestellt. Im Gegensatz zur eindimensionalen Darstellung (Abb. 13) ergibt sich ein überraschend übersichtliches Bild, das die Unterscheidung von Zinnsteinen verschiedener Herkunftsgebiete erlaubt. Die Isotopie der Himmelsscheibe von Nebra wird hier erstmals vorgestellt.

Gegenüber der eindimensionalen Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 13 ergibt sich ein überraschend übersichtliches Bild. Das obere und untere Ende wird wieder durch den Zinnkies und das feine Greisenerz markiert. Alle anderen Messwerte liegen auf einer Geraden zwischen diesen beiden Extremwerten, was für die Güte der Messungen ohne das Auftreten von Interferenzen spricht. Sonst liegen die Mittelwerte der Vorkommen der erzgebirgischen Zinnprovinz innerhalb eines mit einer Ellipse markierten Bereiches, der vom Standard unterschieden werden kann. Die Proben aus dem Vogtland (Gottesberg und Mühlleiten) passen nicht in diesen Bereich hinein. Sehr deutlich hebt sich der Mittelwert der beiden Messwerte der Proben von Graupen von den anderen ab. Dennoch sollte dieses Ergebnis aufgrund der geringen Anzahl von untersuchten Proben nicht überbewertet werden.

Neben dem weiteren Ausbau der Datenbasis durch die Messung von weiteren Erzen sollen in dieses Diagramm natürlich auch Werte von archäologischen Objekten eingefügt werden. Ein erster Versuch in dieser Richtung wird mit dem Isotopenwert der Himmelsscheibe von Nebra unternommen. Die Werte betragen  $0,318885 \pm 0,000040$  für  $^{122}\text{Sn}/^{116}\text{Sn}$  und  $0,892922 \pm 0,000039$  für  $^{117}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}$ . Damit unterscheidet sich die Isotopie des Zinns der Himmelsscheibe sehr deutlich von den untersuchten Proben aus dem Erzgebirge und dem Vogtland mit Ausnahme derer von Graupen. Bereits jetzt lässt sich

also mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, dass die Herstellung der Bronze der Himmelscheibe nicht mit Zinn aus dem Erzgebirge (Graupen ausgenommen) oder dem Vogtland erfolgt ist. Insofern scheint sich der Befund von Niederschlag u. a. (2003) zu bestätigen, die keine Hinweise für die Nutzung von Kupfervorkommen im Erzgebirge während der frühen Bronzezeit gefunden hatten. Näher zu untersuchen ist in diesem Zusammenhang die Übereinstimmung mit den beiden Erzproben von Graupen. In diesem Gebiet im böhmischen Teil des Erzgebirges dürfte der früheste belegbare Zinnabbau in der gesamten Zinnprovinz umgegangen sein. Dennoch scheint es voreilig, weitergehende Überlegungen in dieser Richtung anzustellen, da aufgrund der wenigen verfügbaren Messwerte nur Spekulationen Raum gewinnen können. Es ist hier also unbedingt auf eine Erweiterung der Datenbasis hinzuwirken.

## 7. Ausblick

Aus den dargestellten Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass die Zinnisotopie eine Methode darstellt, die durchaus ein hohes Potenzial als neues Werkzeug der archäometrischen Herkunftsbestimmung besitzen könnte. Zwar sind die Zinnisotope nicht radiogen beeinflusst, woraus sich nur sehr geringe Differenzen zwischen verschiedenen Vorkommen ergeben, doch sind diese Differenzierungen messbar und nach Auswertung der bisher erfolgten Untersuchungen auch spezifisch. Der Ausschluss einer radiogenen Beeinflussung der Zinnisotope kann auch dahingehend bewertet werden, dass die Homogenität innerhalb einer Lagerstätte größer ist, als das bei den Bleiisotopen erwartet werden kann. Durch Anomalien der Uran- und Thoriumgehalte können hier innerhalb einer Lagerstätte z. T. sehr unterschiedliche Isotopenmuster auftreten. Wichtig ist, dass es gelungen ist zu zeigen, dass die Seifen isotopisch den Primärvorkommen zugeordnet werden können. Dieser Umstand ist insofern von besonderer Bedeutung, als eine mögliche prähistorische Zinnengewinnung mit großer Sicherheit von den Seifen ausging.

Neben der Nutzung des Verfahrens zur Herkunftsbestimmung des alten Zinns sind auch noch weitere archäologische Ansätze denkbar. Da die Recyclingrate des Zinns heute bei nur etwa 50 Prozent liegt und das moderne Zinn überwiegend nur aus Malaysia und Bolivien stammt, ist eine isotopische Differenzierung zwischen altem und modernem Zinn durchaus denkbar. Diese Erkenntnisse könnten im Bereich der Echtheitsuntersuchungen von Kulturgütern zur Anwendung kommen. Weiterhin könnte das Verhalten der Zinnisotope bei Korrosionsprozessen von Interesse sein. Da auch Anzeichen für isotopische Fraktionierung des Zinns bei der Korrosion gefunden wurden, könnte die Isotopie auch hier als Kriterium für junge (künstliche) oder ältere (gewachsene) Patina herangezogen werden. Dadurch würden sich auch hier Möglichkeiten im Bereich der Echtheitsbestimmung ergeben.

Trotzdem ist die Herkunftsbestimmung das vordergründig verfolgte Ziel. In der näheren Zukunft soll die Datenbasis durch Untersuchung von Erzen möglichst aller europäischer Zinnprovinzen sowie der kleineren Vorkommen entscheidend erweitert werden. Die Messung und das Einfügen der Werte von zinnhaltigen archäologischen Objekten ist dabei der nächste logische Schritt.

## 8. Zusammenfassung

Seit etwa 2200 v. Chr. ist der Gebrauch der Bronze, einer Legierung des Kupfers mit Zinn, für Mitteleuropa belegt. Während es in dieser Region einige Nachweise für prähistorischen Kupferbergbau – wie z. B. in den Alpen – gibt, liegt die Herkunft des frühen Zinns noch völlig im Dunkeln. Obwohl die »Frage des Zinns« schon seit mehr als einem Jahrhundert diskutiert wird, sind alle bisherigen Antworten nie aus dem Bereich der Spekulation herausgetreten, da schlüssige Beweise bisher von keiner Seite vorgelegt werden konnten. Im Zusammenhang mit den Forschungen zur Himmelscheibe von Nebra, dem bislang wohl berühmtesten Bronzeartefakt aus dieser Zeit, wurde die Entwicklung eines archäometrischen Verfahrens zur Herkunftsbestimmung des Zinns auf der Grundlage von Zinnisotopen-Verteilungsmustern vorangetrieben. Die derzeit vorliegenden Daten gestatten eine Einschätzung der Anwendbarkeit des Verfahrens, wobei auch bereits erste konkrete Schlüsse zur Herkunft des Zinns der Himmelscheibe gezogen werden können.

## Summary

### *The pursuit of the Bronze Age tin sources of Europe by tin isotope analysis – a new method to answer old questions*

In central Europe the earliest evidence for the use of tin bronze dates to about 2200 BC. While there is some evidence for prehistoric copper mining, e.g. in the Alps, the provenance of the contemporary tin is still an unsolved problem. This work deals with a new approach to trace the ancient tin via tin isotope signatures. In connection with the research on the Nebra Sky Disc fifty tin ores from the Ore Mountains region were investigated. The possible applications of this method in archaeology are assessed and the results are discussed in terms of the provenance of the Sky Disc tin.

## Danksagung

Ohne Erze aus der umfangreichen lagerstättenkundlichen Sammlung der TU Bergakademie Freiberg entnehmen zu dürfen, wären die hier vorgestellten Untersuchungen nicht möglich gewesen. Besonderer Dank gilt daher Frau Karin Rank und Herrn PD Dr. Thomas Seifert, die die Genehmigung für die Aushebung der z. T. aus dem 19. Jh. stammenden Stücke erteilt haben. Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FOR550 »Der Aufbruch zu neuen Horizonten. Die Funde von Nebra, Sachsen-Anhalt, und ihre Bedeutung für die Bronzezeit Europas«) und vom Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie in Mannheim finanziert.

## Literaturverzeichnis

- Agricola 2006**  
G. Agricola, *De Natura Fossilium*. Handbuch der Mineralogie. Neuaufl. mit Übers. ins Deutsche von Georg Fraustadt (Wiesbaden 2006).
- Baumann u. a. 2000**  
L. Baumann/E. Kuschka/T. Seifert, Lagerstätten des Erzgebirges (Stuttgart 2000).
- Begemann u. a. 1999**  
F. Begemann/K. Kallas/S. Schmitt-Strecker/E. Pernicka, Tracing ancient tin via isotope analyses. *Der Anschnitt*, Beiheft 9, 1999, 277–284.
- Binde 1986**  
G. Binde, Beitrag zur Mineralogie, Geochemie und Genese des Kassiterits. *Freiberger Forschungsh. C411* (Leipzig 1986).
- Boroffka u. a. 2000**  
N. Boroffka/J. Cierny/J. Lutz/H. Parzinger/E. Pernicka/G. Weisgerber, Bronze Age Tin from Central Asia: Preliminary Notes. In: K. Boyle/C. Renfrew/M. Levine (Hrsg.), *Ancient interactions: east and west in Eurasia*. McDonald Institute Monographs (Cambridge 2000) 135–160.
- Brill/Wampler 1965**  
R. Brill/J. Wampler, Isotope Ratios in Archaeological Objects of Lead. In: W. Young (Hrsg.), *Application of Science in Examination of Works of Art* (Boston 1965) 155–166.
- Buckley 2007**  
A. Buckley, *The Story of Mining in Cornwall* (Fowey 2007).
- Charles 1967**  
J. A. Charles, Early Arsenical Bronzes – A Metallurgical View. *Am. Journal Arch.* 71, 1967, 21–26.
- Clayton u. a. 2002**  
R. Clayton/P. Andersson/N. Gale/C. Gillis/M. Whitehouse, Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS. *Journal Anal. At. Spectrom.* 17, 2002, 1248–1256.
- Clayton u. a. 2002a**  
R. Clayton/C. Gillis/E. Pernicka/N. Gale, Further data on the possible use of tin isotopes in provenance and archaeometallurgical studies. *Proc. of the 33<sup>rd</sup> Int. Symposium on Archaeometry* (Amsterdam 2002).
- Dayton 1993**  
J. F. Dayton, The discovery of glass: Experiments in the Smelting of Rich, Dry Silver Ores, and the Reproduction of Bronze Age-Type Cobalt Blue Glass as a Slag. *Bull. Am. School of Prehist. Res.* (Cambridge 1993).
- De Laeter/Jeffery 1965**  
J. R. De Laeter/P. M. Jeffery, The isotopic composition of terrestrial and meteoritic tin. *Journal Geophys. Res.* 70, 1965, 2895.
- Gale 1997**  
N. H. Gale, The isotopic composition of tin in some ancient metals and the recycling problem in metal provenancing. *Archaeometry* 39, 1997, 71–82.
- Grant 1999**  
M. R. Grant, The Sourcing of Southern African Tin Artefacts. *Journal Arch. Sci.* 26, 1999, 1111–1117.
- Grögler u. a. 1966**  
N. Grögler/J. Geiss/M. Grünenfelder/F. G. Houtermans, Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung der Herkunft römischer Bleirohre und Bleibarren. *Zeitschr. Naturforsch.* 21a, 1966, 1167–1172.
- Haedeke 1974**  
H.-U. Haedeke, *Zinn, Zentren der Zinngießerkunst von der Antike bis zum Jugendstil* (Leipzig 1974).
- Haustein/Pernicka 2007**  
M. Haustein/E. Pernicka, Zinnseifen des Erzgebirges – Rohstoffquellen der Bronzezeit? Unpubl. Vortrag »Archäometrie und Denkmalpflege« Fachhochschule Potsdam 2007 (Potsdam 2007).
- Haustein 2009**  
M. Haustein, Isotopengeochemische Untersuchungen zu möglichen Zinnquellen der Bronzezeit Mitteleuropas. *Habilitationsschrift an der Universität Tübingen*, eingereicht Juni 2009.
- Haustein u. a. 2010**  
M. Haustein/C. Gillis/E. Pernicka, Tin-isotopy – a new method for solving old questions. *Archaeometry* 52, 2010, 816–832.
- Herdits/Lutz 1999**  
H. Herdits/J. Lutz, Schmelzversuche mit Erzen aus Mushiston. Unveröff. Ber. Inst. Archäometrie TU Bergakademie Freiberg (Freiberg 1999).
- Huff/Huff 1993**  
E. A. Huff/D. R. Huff, TRU-Spec and RE-Spec Chromatography: Basic Studies and Applications. 34<sup>th</sup> ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology (Gatlinburgh 1993).
- Institut Dresden 1979**  
Institut für mineralische Rohstoff- und Lagerstättenwirtschaft Dresden, Ergebnisbericht zum Teilthema »Sauschwemme« der Forschungsaufgabe »Nutzbarmachung einheimischer Borträger«. Unveröff. Ber. im Auftrag des Ministeriums für Geologie der DDR (Dresden 1979).
- Klaproth 1807**  
M. H. Klaproth, Chemische Untersuchungen der Metallmasse antiker eherner Waffen und Geräte. *Gehlens Journal Chemie, Physik u. Mineralogie* 4, H. 13, Nr. 15, 1807, 351–358.
- McNaughton/Rosman 1991**  
N. J. McNaughton/K. J. R. Rosman, Tin isotope fractionation in terrestrial cassiterites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1991, 499–504.
- Meller 2004**  
H. Meller, *Der geschmiedete Himmel. Die weite Welt im Herzen Europas vor 3600 Jahren*. Begleitband zur Sonderausstellung im Landesmuseum für Vorgeschichte Halle (Saale) vom 15. Oktober 2004 bis 24. April 2005 (Halle [Saale] 2004).

**Niederschlag u. a. 2003**

E. Niederschlag/E. Pernicka/T. Seifert/M. Bartelheim, The determination of lead isotope ratios by multiple collector ICP-MS: A case study of Early Bronze Age artefacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge. *Archaeometry* 45, 2003, 61–100.

**Otto/Witter 1952**

H. Otto/W. Witter, Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa (Leipzig 1952).

**Pagacs u. a. 2009**

S. Pagacs/M. Haustein/E. Pernicka, Untersuchung zum Verhalten von Spurenelementen bei der Verhüttung von Zinnstein. In: A. Hauptmann/H. Stege (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege. Kurzberichte der Jahrestagung in der Pinakothek der Moderne (München 2009) = Metalla, Sonderh. 2* (Bochum 2009).

**Penhallurick 1986**

R. D. Penhallurick, Tin in Antiquity. Its Mining and Trade Throughout the Ancient World with Particular Reference to Cornwall (London 1986).

**Pernicka 1990**

E. Pernicka, Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit. *Jahrbuch RGZM* 37, 1990, 21–129.

**Pernicka 1998**

E. Pernicka, Die Ausbreitung der Zinnbronze im 3. Jahrtausend. In B. Hänsel (Hrsg.), *Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas* (Kiel 1998) 123–147.

**Rapp 1979**

G. Rapp, Trace Elements as a Guide to the Geographical Source of Tin Ore: Smelting Experiments. In: A. D. Franklin/J. S. Olin/T. A. Wertime (Hrsg.), *The Search for Ancient Tin* (Washington D. C. 1979) 59–63.

**Rhoden 1985**

C. Rhoden, Montanarchäologische Quellen des ur- und frühgeschichtlichen Zinnbergbaus in Europa. *Der Anschnitt* 37, 1985, 50–80.

**Rosman/McNaughton 1987**

K. J. R. Rosman/N. J. McNaughton, High precision measurement of isotopic fractionation in tin. *Int. Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 75, 1987, 91–98.

**Taylor 1983**

J. W. Taylor, *Erzgebirge Tin: A Closer Look*. *Oxford Journal Arch.* 2, 1983, 295–298.

**Thiem 1998**

R. Thiem, *Zur Geschichte des Zinnbergbaus im Fichtelgebirge. Das Fichtelgebirge – Schriftenreihe zu seiner Geschichte, Natur und Kultur* (Wunsiedel 1998).

**Wibel 1865**

F. Wibel, *Die Cultur der Bronzezeit Nord- und Mitteleuropas*. Ber. Schleswig-Holsteinisch-Lauenburg. Ges. Slg. u. Erhaltung vaterländ. Alterthümer (Kiel 1865).

**Witter 1938**

W. Witter, *Die älteste Erzgewinnung im nordisch-germanischen Lebenskreis* (Leipzig 1938).

---

**Abbildungsnachweis**

1–2; 6; 8–10; 12 M. Haustein  
3–5; 7; 11; 13–15 M. Haustein

---

**Anschriften**

Dr. rer. nat. Mike Haustein  
Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie  
An-Institut der Universität Tübingen  
D6,3  
D-68159 Mannheim

Prof. Dr. phil. Ernst Pernicka  
Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie  
An-Institut der Universität Tübingen  
D6,3  
D-68159 Mannheim  
und  
Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
Institut für Ur- und Frühgeschichte und  
Archäologie des Mittelalters  
Schloss Hohentübingen  
D-72070 Tübingen