NEUE UNTERSUCHUNGEN ZU VERGOLDUNGSTECHNIKEN IN DER JÜNGEREN HALLSTATTZEIT

Obwohl die mittlere Häufigkeit von Silber in der Erdkruste etwa 17-mal höher ist als die von Gold¹, ist Silber gegenüber Gold ein seltener verwendetes Metall in Mitteleuropas Vorgeschichte. So kommen zwar beide Metalle in der Natur gediegen vor, aufgrund seines chalcophilen Charakters findet sich Silber jedoch zumeist gebunden in Blei-Zink-Erzen. Während das gediegene Gold direkt verwendet werden konnte, musste Silber durch ein oxidierendes Schmelzen, die Kupellation, gewonnen werden. Das silberhaltige Erz musste hierbei zunächst mit einem großen Bleiüberschuss aufgeschmolzen werden, um in einem ersten Schritt eine Blei-Silber-Legierung herzustellen. Dies geschah unter Ausnutzung der Fähigkeit von Blei, sich mit Silber im schmelzflüssigen Zustand zu legieren und es aus seinen bestehenden Verbindungen zu lösen. Anschlie-Bend wurde das Blei abgetrieben (kupelliert), d.h. oxidierend geschmolzen, um letztlich das metallische Silber vom entstandenen Bleioxid zu trennen. Dieser aufwendige Gewinnungsprozess mag einer der Gründe sein, warum Objekte aus Silber erst ab der jüngeren Latènezeit in nennenswerter Zahl in mitteleuropäischen Fundkontexten aufzutreten beginnen. Dies steht im Gegensatz zu den Goldfunden, die in den reich ausgestatteten Gräbern der jüngeren Hallstatt- und der Frühlatènezeit durchaus häufig in Erscheinung treten. Auf dieser Grundlage sind Fundobjekte, die beide Metalle kombinieren, kulturhistorisch wie technologisch besonders interessant. Sowohl die in der Hallstattkultur nordwestlich der Alpen unübliche Verwendung von Silber als auch eine neu aufkommende Technik der Verbindung beider Metalle verweisen auf die weitreichenden Kontakte in dieser Zeit.

Tradition und Innovation

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften des Rohmaterials sind es vor allem Fundobjekte aus Gold, die sich für Untersuchungen einer *chaîne opératoire* eignen – von der Gewinnung und Distribution des Rohstoffes hin zu den Ver- und Bearbeitungstechniken. Sowohl die verwendeten Ornamente zur Verzierung von Oberflächen als auch die angewandten formgebenden und verzierenden Techniken sind einerseits Spiegelbilder lokaler Traditionen und Innovationen, zeigen andererseits aber auch Fremdeinflüsse und Austauschsysteme von kunsthandwerklichen Produkten und technischen Ideen auf.

Im Rahmen technologischer Untersuchungen innerhalb des deutsch-französischen Forschungsprojektes »Rethinking earliest Celtic gold – Economic, social and technological perspectives in the West Hallstatt Culture« konnten neue Erkenntnisse zu speziellen Techniken im Goldschmiedehandwerk der früheisenzeitlichen Hallstattkultur gewonnen werden. Die hier vorgestellten Untersuchungsobjekte stammen überwiegend aus Grabkontexten, vor allem aus reich mit Prestigegütern ausgestatteten Prunkgräbern des späten 6. bis frühen 5. Jahrhundert v. Chr. in Südwestdeutschland. In dem vorliegenden Beitrag stehen die Vergoldungstechniken im Vordergrund, die mit optischen Methoden der Lichtmikroskopie, der digitalen konfokalen Mikroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit angeschlossener energiedispersiver Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX) untersucht wurden. In einzelnen Fällen wurden Metallspäne entnommen und davon Anschliffe erstellt.



Abb. 1 a-c das bronzene Gürtelblech aus Eberdingen-Hochdorf (Lkr. Ludwigsburg) wurde mit einem ca. 0,14 mm starken, punzverzierten Goldblech versehen und über Nähverbindungen an der rudimentär erhaltenen Lederunterlage befestigt (heute durch moderne Drähte auf einer Plexiglasunterlage fixiert). – **d-f** der ursprünglich aus Bronze bestehende Körper der Fibeln aus Grab 1 von Stuttgart-Bad Cannstatt wurde mit einer ca. 0,05 mm starken Goldfolie belegt, die durch Andrücken und Bördeln mit der Unterlage verbunden wurde. – (Originale: Eigentum des Landesmuseums Württemberg © Landesmuseum Württemberg, Stuttgart; Fotos B. Schorer).

Oberflächenveredelung mit Gold

Um Metalloberflächen zu veredeln, werden bis heute unterschiedliche Verfahren der Beschichtung mit Gold eingesetzt. Andrew Oddy und Jochem Wolters haben in mehreren Übersichtsartikeln die verschiedenen Techniken der Vergoldung von Metallen dargestellt und die entsprechende Literatur zusammengefasst². Auf eine umfangreiche Darstellung der technischen Entwicklung soll hier deshalb verzichtet werden. Dennoch ist bemerkenswert, dass im Laufe der Eisenzeit auch unter den Vergoldungstechniken Änderungen gegenüber der Bronzezeit auftreten, die dann in den nachfolgenden Jahrhunderten bis ins Industriezeitalter Standard bleiben sollten.

In der Vorgeschichte waren die Ausgangsmaterialien für Vergoldungen Goldbleche mit einer Stärke von ca. 0,1-2 mm, Goldfolien mit einer Stärke von ca. 4 µm bis einige hundertstel Millimeter sowie Blattgold mit Stärken von 0,5 µm bis mehrere Mikrometer³. Nicht nur die Materialstärke, sondern auch das verwendete Bindeverfahren bestimmen dabei die Dauerhaftigkeit, die Möglichkeiten der Weiterbearbeitung und die Farbigkeit der vergoldeten

Flächen. In der frühen Eisenzeit Mitteleuropas sind es insbesondere zwei Vergoldungsmethoden, die zur Anwendung kamen. Hierzu zählen die bereits in der vorausgehenden Bronzezeit bekannte mechanische Folienvergoldung und die in der Eisenzeit Mitteleuropas neu aufkommende Diffusionsvergoldung. Am Ende der jüngeren Eisenzeit tauchen zudem erste Beispiele von Feuervergoldungen⁴ und von Abreicherungsvergoldungen nördlich der Alpen auf ⁵. Beim gegenwärtigen Forschungsstand sind dies die frühesten Belege dieser Techniken in Europa

Mechanische Folienvergoldung

Zu den traditionell zur Veredelung von Metalloberflächen angewandten Methoden gehören diverse Verfahren der mechanischen Vergoldung, die unter dem Sammelbegriff Plattierung geführt werden. Aus hallstattzeitlichen Kontexten nordwestlich der Alpen sind mehrere Objekte bekannt, die durch das rein mechanische Aufbringen, so etwa das Um-





0 1cm





Abb. 1 Fortsetzung.

d

schlagen und Umbördeln von Folien sowie das Auflegen, Aufkleben und Aufnähen von Blechen aus Gold aufgewertet wurden. Beispiele hierfür sind das Gürtelblech aus dem Prunkgrab von Eberdingen-Hochdorf (Lkr. Ludwigsburg) (Abb. 1a-c)⁶ und mehrere Fibeln aus Stuttgart-Bad Cannstatt (Abb.

1d-f)⁷. Aufgrund ihrer lediglich geringen Haftfestigkeit ist die rein mechanische Verbindung von Goldfolien zumeist deutlich an abgelösten Rändern erkennbar. Die Form des Objektes muss bereits vor der Vergoldung vollendet sein, eine Veränderung lässt sich anschließend nur noch eingeschränkt vornehmen. Solcherart vergoldete Objekte sind mechanisch nur gering belastbar und daher sicherlich nur zu Prestigezwecken genutzt worden. Diese Tatsache galt für die plattierten Fibeln, insbesondere aber auch für die Objekte aus dem Grab von Hochdorf als eines der Argumente für eine Vergoldung, die eigens für die Grablege erfolgt ist⁸.

Diffusionsvergoldung

Gegenüber den mechanischen Verfahren gehört die Diffusionsvergoldung von Silberobjekten zu den

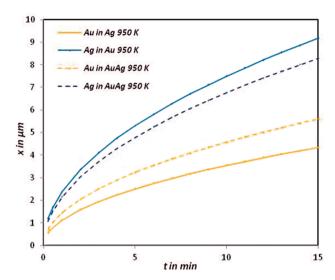


Abb. 2 Theoretische Eindringtiefe von Au und Ag in reinen Metallen und in einer 830er Goldlegierung in Abhängigkeit der Zeit bei gegebener Temperatur ohne Berücksichtigung des chemischen Diffusionskoeffizienten (\tilde{D}) (Nach Degussa 1995, 149-151; Graphik R. Schwab).

technischen Neuerungen des früheisenzeitlichen Goldschmiedehandwerks. Bei dieser Vergoldungstechnik werden Goldfolie und Träger mit Hilfe von Druck und Temperatur stoffschlüssig und durch Diffusionsvorgänge irreversibel miteinander verbunden. Der Druck dient hierbei im Wesentlichen nur zur Verbesserung der Kontakte und die entscheidende Diffusion von Silber und Gold im Kontaktbereich findet bereits weit unterhalb der Schmelztemperaturen statt. Gold und Silber bilden aufgrund verschiedener Faktoren, wie der geringen Unterschiede ihrer Gitterkonstanten und ihrer Atomradien, eine lückenlose Mischkristallreihe, weshalb das Interdiffusionsvermögen dieser beiden Komponenten besonders hoch ist⁹.

Eine Größe für die Geschwindigkeit der Diffusionsvorgänge ist der Diffusionskoeffizient D in m^2 s⁻¹. Seine Temperaturabhängigkeit ist durch die Boltzmannsche Beziehung $D = D_0 e^{-Q/RT}$ gegeben, woraus sich die mittlere Eindringtiefe x in Abhängigkeit der Zeit über das parabolische Zeitgesetz $x = \sqrt{2} Dt$ errechnen lässt ¹⁰.

Wie **Abbildung 2** zeigt, ist der Diffusionsstrom beider Legierungspartner jedoch unterschiedlich. Die Silberatome des Grundmetalls diffundieren schneller in die Goldfolie als die Goldatome in das Grund-

metall. Da Diffusion immer mit Konzentrationsänderungen verbunden ist und sowohl die Diffusionskonstante D_0 als auch die Aktivierungsenergie Q von der Konzentration abhängen, verändern sich auch die Diffusionskoeffizienten D der beteiligten Komponenten in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischkristalle (vgl. Abb. 2). Infolgedessen verliert die oben genannte vereinfachte Form ihre Gültigkeit, da sich durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten $D_{Aq} > D_{Au}$ auch die Stromdichten unterscheiden und die Konzentrationsgradienten asymmetrisch werden und es sich damit nicht mehr um eine einfache eindimensionale Diffusion handelt. Der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D} kann deshalb nur unter Einbeziehung der Konzentrationen c der Stoffmengenanteile

$$\tilde{D} = D_{Au} c_{Ag} + D_{Ag} c_{Au}$$

beschrieben werden ¹¹. Da jedoch die Diffusions-koeffizienten von Gold und Silber sehr unterschiedlich sind, verschiebt sich durch den sogenannten Kirkendall-Effekt zudem die ursprüngliche Bezugsebene zwischen Gold und Silber in Richtung der langsamer diffundierenden Komponente ¹². Die heute noch wahrnehmbaren Goldschichten entsprechen deshalb nicht mehr den ursprünglichen Goldfolien. Für die Praxis bedeutet dies, dass diese Korrelationseffekte bei zu langen Glühzeiten oder zu hohen Temperaturen ein »Ausbleichen« der Goldschicht bewirken und es im Extremfall zu einer makroskopisch wahrnehmbaren Lochbildung im Silber kommen kann ¹³.

Zur Technik der Diffusionsvergoldung wurden bereits mehrere praktische Versuche ausgehend von Analysen an germanischen Pressblechen der Römischen Kaiserzeit durchgeführt ¹⁴. Eindrücklich konnten diverse praktikable Varianten aufgezeigt werden, um ca. 0,1mm starke Goldfolien auf etwa 1mm starken Silberblechen aufzubringen. Feste Diffusionsbindungen von Goldfolie auf Blech konnten beispielsweise durch das gemeinsame Erhitzen der Ausgangsmaterialien, die zwischen den Backen einer Zange zusammengepresst wurden, erreicht werden. Besonders gut eignete sich offensichtlich auch das leichte Zusammendrücken der zuvor auf

Rotglut erhitzten Proben auf einem erwärmten Amboss. Die Versuche wurden bei ca. 700°C und einer Glühdauer von drei Minuten durchgeführt. Bei anderen, nicht weiter beschriebenen Versuchen wurde bei anscheinend ca. 300°C erfolgreich gearbeitet 15. Da die Temperatur jedoch exponentiell in den Diffusionskoeffizienten eingeht, hat sie die größte Einwirkung auf die erreichbare Eindringtiefe und die dafür benötigte Zeit. Temperaturen zwischen 600 und 900°C lassen sich in einem einfachen Holzkohlefeuer leicht erreichen. Die besten Ergebnisse konnten in den beschriebenen Versuchen mit Feinsilber als Trägermaterial erreicht werden ¹⁶. Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Diffusionsvergoldung ist der enge Kontakt der Metalloberflächen, der lediglich mit glatten, gereinigten Oberflächen erreicht wird. Nachfolgend lässt sich das diffusionsvergoldete Werkstück problemlos mit allen Umformungstechniken weiterverarbeiten ¹⁷.

Optische Merkmale einer diffusionsgebundenen Folienvergoldung sind eine fest anhaftende Goldschicht mit einer helleren Goldfarbe als bei reiner Blattvergoldung und einer blasigen Oberflächenstruktur. Man könnte vermuten, dass diese Erscheinungen durch den ungenügenden Kontakt der Verbindungsflächen entstanden sind. Der Kirkendall-Effekt führt jedoch zu einer Einschnürung auf der Seite des schnelleren Diffusionspartners und umgekehrt zu einer Volumenvergrößerung der langsameren Komponente 18.

Der eindeutige Nachweis dieser Technik lässt sich jedoch nur über Anschliffe führen, welche die stoffschlüssige Verbindung der beiden Schichten belegen ¹⁹. Diverse metallographische Untersuchungen zeigen erhaltene Goldschichten von 5-50 µm²⁰. Über Elementverteilungsmessungen im Querschliff können zudem Diffusionszonen im Kontaktbereich zwischen Gold und Silber sichtbar gemacht werden. Die Ausprägung der Diffusionszonen kann wiederum Aufschluss über die Temperaturbehandlung und den Zeitaufwand geben²¹.

Die ältesten Objekte, deren Oberflächen mit dieser Vergoldungstechnik veredelt wurden, stammen aus der Bronzezeit des Vorderen Orients. Eine elamitische Zierscheibe aus dem heutigen Iran, die in das 14.-13. Jahrhundert v. Chr. datiert wird, gehört außerdem zu den ersten Fundstücken, an welchen die Technik metallographisch nachgewiesen werden konnte ²².

In der vorrömischen Eisenzeit soll die diffusionsgebundene Folienvergoldung besonders im griechischen und etruskischen Kulturraum verbreitet gewesen sein²³. Die Belege dafür kommen allerdings weitgehend aus optischen Analysen der Fundobjekte und sind nur selten durch metallographische Untersuchungen bestätigt. Zudem beziehen sich diese Ansprachen nur äußerst selten auf Objekte des hier interessierenden Zeitraumes des 6. und 5. Jahrhunderts v. Chr. ²⁴ Zu den wenigen Objekten, die eingehend untersucht wurden, zählt ein etruskisches Diadem aus dem 7. Jahrhundert v. Chr. Der Anschliff einer Probe, die im Zuge der Restaurierungsmaßnahmen entnommen wurde, zeigt eine feste Verbindung der noch 5 µm dicken Goldschicht mit dem silbernen Untergrund²⁵. Die Vergoldungstechnik wurde als Blattvergoldung angesprochen, wobei die Folie aus einer Kombination von Druck und Temperaturerhöhung, d.h. diffusionsgebunden, auf den Untergrund aufgebracht worden sein muss ²⁶. An einem ebenfalls aus dem 7. Jahrhundert v. Chr. stammenden Beschlag einer griechischen Dolchscheide von Rhodos konnte eine diffusionsgebundene Folienvergoldung von Gold auf Silber entsprechend nachgewiesen werden ²⁷.

Zu den bislang ältesten dokumentierten Diffusionsvergoldungen der vorrömischen Eisenzeit Mitteleuropas zählt die Vergoldung an dem Omphalos der späthallstattzeitlichen Silberschale von Vix im französischen Burgund²⁸. Das bei Christiane Éluère abgebildete Schliffbild zeigt eine fest mit dem Untergrund verbundene Goldschicht ohne Lücken. Für die Goldschicht wurde eine Stärke von 5-30 µm gemessen, gebunden an eine 170-180 µm starke Silberfolie, einer Legierung mit 96 % Ag und 4 % Cu²⁹.

Darüber hinaus werden auch die Verschlussmanschetten von zwei silberplattierten Bronzearmringen aus Unterlunkhofen im schweizerischen Kanton Aargau als diffusionsvergoldet angesehen 30.

Ein jüngeres Exemplar ist ein mittellatènezeitlicher Fingerring aus Oberhofen im schweizerischen Kanton Bern mit vergoldeter Zierplatte. Die fest anliegende Goldschicht auf der geprägten Zierplatte des Ringes hatte bislang dazu geführt, dass die Vergoldung als Feuervergoldung interpretiert worden war. Die blasige Oberflächenstruktur, die blasse Goldfarbe und die abgeriebenen Bereiche an den exponierten Stellen des auf der Zierplatte eingeprägten Bildes sowie auch das völlige Fehlen von Quecksilber sprachen bei einer erneuten Untersuchung des Objektes jedoch eindeutig für die Anwendung der diffusionsgebundenen Folienvergoldung³¹.

In der Römischen Kaiserzeit mehren sich die Beispiele für diffusionsvergoldete Objekte. Insbesondere im germanischen Kunsthandwerk wurde diese Technik offensichtlich beliebt ³². Die Forschungen zur Diffusionsvergoldung stehen jedoch noch sehr an ihren Anfängen, zumal in den meisten Fällen eine Probenentnahme für eine metallographische Untersuchung notwendig ist.

Diffusionsvergoldete Objekte aus hallstattzeitlichen Gräbern

Im Rahmen der Untersuchungen des aktuellen Forschungsprojektes stellte sich heraus, dass es neben der Schale von Vix einige weitere Objekte aus Kontexten der Stufe Ha D3 gibt, die mit dieser Technik vergoldet wurden. Damit verbunden ist auch das vermehrte Erscheinen des ansonsten in dieser Zeit selten auftretenden Metalls Silber. Zu den wenigen aus hallstattzeitlichen Kontexten stammenden Objekten, zu deren Herstellung Silber verwendet wurde, gehören v.a. kleine Ringe sowie Hals- und Armringe, die vorwiegend aus Bronzeblech bestehen und mit einer Silberfolie belegt wurden ³³.

Einige wenige Objekte aus Silber sind vergoldet. Von diesen vergoldeten Silberobjekten wurden bislang mehrere Zierniete und Zierfolienfragmente aus dem Prunkgrab des Grafenbühl in Asperg bei Stuttgart (Abb. 3. 6) sowie ein kleiner Ring aus einem Nebengrab von Hügel 4 der Gießübel-Talhau-Nekropole von Herbertingen-Hundersingen (Abb. 7a) untersucht ³⁴. Die blassgelbe Goldfarbe sowie das löchrig-

blasige Erscheinungsbild der Goldschicht bei gleichzeitig fest anhaftenden Randbereichen sprachen bereits bei der optischen Begutachtung gegen die traditionell übliche mechanische Vergoldungstechnik, wie sie etwa an den oben gezeigten Fibeln aus Grab 1 von Stuttgart-Bad Cannstatt (vgl. Abb. 1d-f) zur Anwendung kam. Im Rahmen des Forschungsprojektes ergab sich nun die seltene Möglichkeit metallographische Untersuchungen an Proben einzelner Objekte durchzuführen. Anhand der Schliffbilder konnte schließlich bei allen untersuchten Objekten der Nachweis der Diffusionsvergoldung erbracht werden, da jeweils stoffschlüssig fest verbundene, dünne Goldschichten sichtbar wurden. Unter Berücksichtigung der Entfernung von der ursprünglichen Bezugsebene durch das asymmetrische Diffusionsverhalten von Gold und Silber sind die Vergoldungen je nach Abnutzung und anfänglicher Folienstärke heute noch 2-42 µm dick (Tab. 1). Die löchrig-blasige Struktur und die blasse Goldfarbe an der Oberfläche sind dabei Zeugnis einer fortgeschrittenen Diffusion.

Besonders aufwendig war die Verzierung der bronzenen Zierniete aus dem Grafenbühl (Abb. 3-5), da hier zunächst Silberfolien vergoldet wurden, die anschließend mechanisch – durch Bördelung – mit den bronzenen Nietköpfen verbunden wurden. Silber wurde aus technischen Gründen als Trägermaterial gewählt, da eine Diffusionsvergoldung von Kupfer oder gar Bronze mit Schwierigkeiten behaftet ist. Die während des Erhitzens auftretende Oxidation des Kupfers kann eine feste Bindung von Gold mit Bronze verhindern und Bleipartikel oder intermetallische Phasen wie Cu₃₁Sn₈ bilden mit Gold niedrigschmelzende Phasen, die das Gold binden und matt erscheinen lassen.

Die Niete liegen in elf Einzelexemplaren, aber auch angebracht an Beinplättchen und an dem Beschlag in Form einer Sphinx vor, bei dem es sich wohl um das meistgezeigte Objekt aus dem Grafenbühl handelt ³⁵. In allen Fällen ist davon auszugehen, dass sie als Zierniete bzw. Ziernägel dienten.

Die Tatsache, dass zu ihrer Verzierung vergoldete Silberfolien und nicht direkt Folien aus Gold verwendet wurden, deutet darauf hin, dass Gold ein-

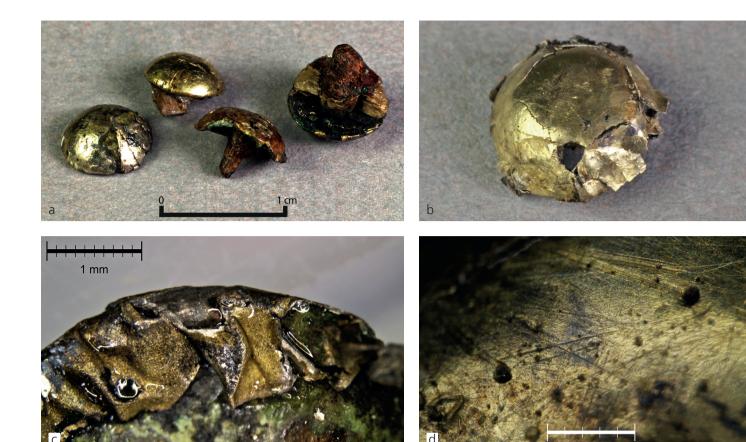


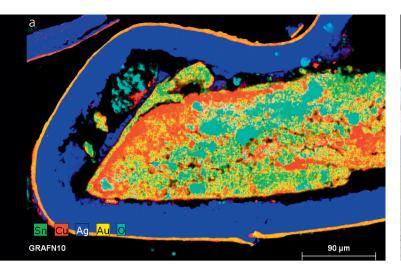
Abb. 3 Nach Ausweis von anhaftenden Beinresten waren die Niete aus dem Zentralgrab des »Grafenbühl« in Asperg (Lkr. Ludwigsburg) ursprünglich Zierbestandteile von Beschlägen. Die Köpfe der bronzenen Zierniete bzw. Ziernägel (**a-b**) wurden mit einer vergoldeten Silberfolie belegt (**c**). Die Diffusionsbindung zeigt sich durch eine blasse lückenhafte Goldschicht an der Oberfläche (**d**). – (Originale: Eigentum des Landesmuseums Württemberg © Landesmuseum Württemberg, Stuttgart; Fotos B. Schorer).

| Objekt | Fundort/Fundstelle | Kurzbezeichnung | Schichtdicke Au | Cu | Ag | Au |
|--------|--|-----------------|-----------------------------|-----|----|-----|
| Ring | Herbertingen-Hundersingen »Talhau«, Hügel 4, Nachbestattung 7 | HUNDH4G7R | $2.8 \mu \text{m} \pm 0.1$ | 1,1 | 97 | 2 |
| Niet | Asperg »Grafenbühl«, Zentralgrab | GRAFN10 | 9,9 μm ± 2,8 | 1,0 | 97 | 1,8 |
| Niet | Asperg »Grafenbühl«, Zentralgrab | GRAFN1 | 40 µm ± 2 | 1,3 | 97 | 1,8 |

Tab. 1 Diffusionsvergoldete Objekte mit der erhaltenen Schichtdicke der Vergoldung und der Zusammensetzung des Trägermaterials (in wt %). Da die Reste des Trägermaterials nur noch sehr gering sind, wurde auch das eindiffundierte Gold mitbestimmt.

gespart werden sollte. Aber auch das Edelmetall Silber war in diesem Zeitraum nördlich der Alpen selten und damit sicherlich sehr wertvoll. Dies verweist wiederum auf den Kontakt mit Regionen, in denen deutlich mehr Silber verarbeitet wurde. Ohnehin muss hier in Betracht gezogen werden, dass es sich bei den Ziernägeln um Fremdgut handelt. So-

wohl ihr Auftreten an der Sphinx als auch an Beinplättchen, die als Möbelbeschlagplättchen gedeutet werden, verweisen aufgrund bester Vergleichsobjekte auf einen griechischen bzw. tarentinischen Kontext³⁶, auch wenn die Ziernägel selbst – aufgrund ihrer Position in der Mitte des Flügels der Sphinx – lokalen Handwerkern zugewiesen wurden,



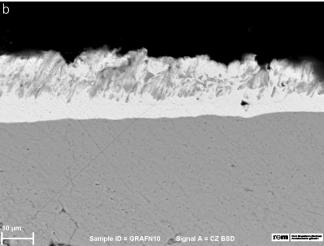
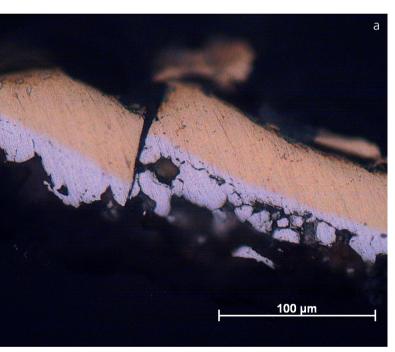


Abb. 4 Das qualitative Elementverteilungsbild (a) zeigt im Zentrum das korrodierte Trägermaterial eines bronzenen Nietkopfes aus Asperg »Grafenbühl« und die darum gebördelte, vergoldete Silberfolie. Das Rückstreuelektronenbild (**b**) verdeutlicht die stoffschlüssige Verbindung der Folien aus Gold und Silber. – (EDX-Map/REM-RE-Bild R. Schwab).



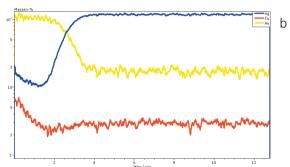


Abb. 5 Die lichtmikroskopische Aufnahme der angeschliffenen Probe eines weiteren Nietkopfes aus Asperg »Grafenbühl« (a) zeigt wiederum eine stoffschlüssig feste Verbindung zwischen der Goldfolie und dem interkristallin korrodierten Silber. Die quantitative Linienanalyse (b) verdeutlicht die graduelle Zunahme von Silber und die Abnahme von Gold auf dem Weg von der Außen- zur Innenseite der vergoldeten Folie. – (LM-Bild/EDX-linescan R. Schwab).

die damit die ursprünglich fremden Beschläge auf eigenen Produkten befestigt haben sollen ³⁷. Ob die Nägel tatsächlich im Zuge einer Wiederverwendung lokal hergestellt und angebracht wurden oder ob sie bereits an den originalen Objekten befestigt gewesen waren, ist jedoch ungewiss. Bemerkenswert bleibt in jedem Fall der Aufwand, der mit der an-

gewandten Vergoldungstechnik zu ihrer Verzierung betrieben wurde.

Aus demselben Grabkontext stammen einige Folienfragmente (**Abb. 6**), die verstreut und ohne Zuordnung zu einem Trägerobjekt aufgefunden wurden ³⁸. Eine frühere Untersuchung an einem dieser Fragmente hatte lediglich »eine Schichtung von

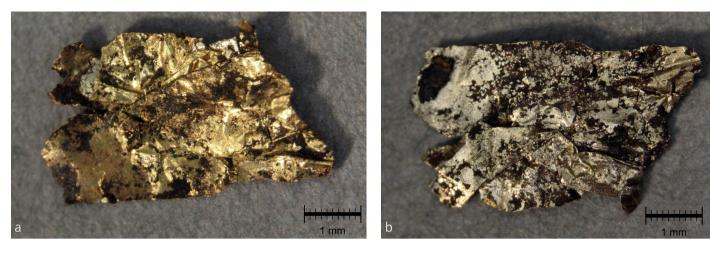


Abb. 6 Goldfarbene Vorder- (a) und silberfarbene Rückseite (b) eines Silberfolienfragments aus Asperg »Grafenbühl«. – (Originale: Eigentum des Landesmuseums Württemberg © Landesmuseum Württemberg, Stuttgart; Fotos B. Schorer).

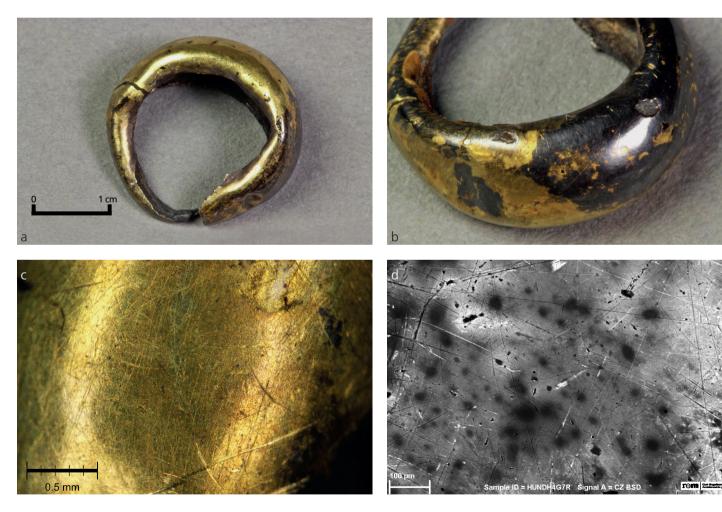
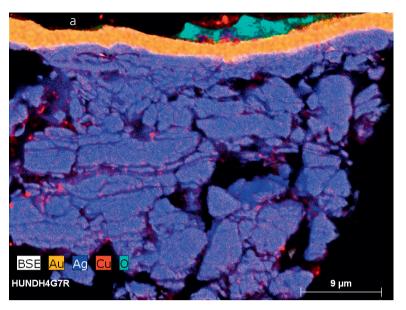


Abb. 7 Vergoldeter Silberring vom Kopfschmuck aus Herbertingen-Hundersingen »Talhau« (Lkr. Sigmaringen), Hügel 4, Nachbestattung 7. Der Ring wurde aus einem Silberblech geformt, welches zuvor mit einer diffusionsgebundenen Goldfolie versehen worden war. Nach Ausweis der einseitig abgeriebenen Goldschicht (**a-b**) wurde der Ring nicht als Ohrring getragen, sondern war wohl Bestandteil der Haartracht. Die Oberfläche (**c**) weist eine blasse, unregelmäßig fleckige Goldfarbe auf. Vor allem der Ordnungszahlkontrast im REM zeigt deutlich, dass die Goldschicht an einigen Stellen abgerieben ist (vgl. **d**), ohne dass abgeplatzte Bereiche zu erkennen sind, wie sie bei einer rein mechanischen Bindung der Goldfolie hätten auftreten müssen. – (Originale: Eigentum des Landesmuseums Württemberg © Landesmuseum Württemberg, Stuttgart; Fotos B. Schorer; REM-RE-Bild R. Schwab).



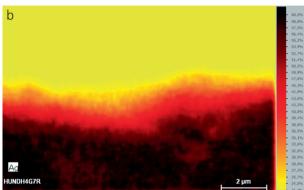


Abb. 8 Ein mit einem Rückstreuelektronenbild hinterlegtes Elementverteilungsbild (**a**) einer Probe des Ringes von Hundersingen zeigt interkristallin korrodiertes Silber mit einer stoffschlüssig verbundenen Goldschicht. Das qualitative Elementverteilungsbild von Silber (**b**) ist in Falschfarben entsprechend der Konzentration kodiert und macht die Diffusionszone sichtbar (EDX-maps R. Schwab).

 $2 \, \mu m$ Gold und $10 \, \mu m$ Silber« erbracht, ohne dass die genaue Technik geklärt werden konnte³⁹. Ein Schliffbild mit dunkleren Bereichen zwischen den Gold- und Silberschichten sprach gegen eine feste Bindung⁴⁰, eine Erscheinung, die jedoch durchaus mit der Korrosion des silbernen Untergrundes in Verbindung zu bringen ist.

Auch wenn die metallographische Untersuchung weiterer Folienfragmente noch aussteht, lässt die optische Untersuchung dennoch bereits vermuten, dass es sich hier ebenfalls um diffusionsgebundene Folienvergoldungen handelt (Abb. 6).

Im Gegensatz zu diesen Objekten, deren Herkunft unklar ist, scheint es durchaus naheliegend, einen kleinen aus einem Grab von Herbertingen-Hundersingen stammenden vergoldeten Silberring als lokales Produkt einzustufen (**Abb. 7**). Bronzene Vertreter vergleichbarer Ringformen, die in der jüngsten Terminologie als »kahnförmige Hohlblechohrringe« bezeichnet wurden ⁴¹, sind aus Kontexten der Hallstattkultur nordwestlich der Alpen durchaus bekannt ⁴².

In Gräbern zumeist in der Kopfgegend gefunden, ist ihre Funktion dennoch umstritten. Diskutiert werden sie vor allem als Ohr- oder Haarringe bzw. Bestandteile einer textilen Haartracht ⁴³. An einseitigen Abriebspuren des hier untersuchten Ringes aus Hundersingen lässt sich für dieses Exemplar eine Interpretation als Ohrring eindeutig ausschließen. Vielmehr ist eine Verwendung innerhalb der Haartracht in Betracht zu ziehen, möglicherweise auch an einem Textilband oder einer Haube.

Ringe vom Kopfschmuck, wie sie etwa aus dem griechischen Raum stammen, sind dagegen sicher als Ohrringe zu interpretieren, weisen jedoch deutlich andere Formen auf ⁴⁴. Für die fest anliegende Vergoldung des Ringes aus Hundersingen wurde in der Vergangenheit eine Feuervergoldung in Betracht gezogen ⁴⁵, aufgrund fehlenden Quecksilbers wurde in jüngeren Untersuchungen dagegen lediglich der übergeordnete Begriff der Goldplattierung verwandt ⁴⁶. Eine Feuervergoldung (mittels Goldamalgam) konnte bisher für diese Zeit nicht nachgewiesen werden.

Im Rahmen der aktuellen Forschungen wurden erneute Analysen durchgeführt. Der Anschliff einer Probe konnte die durch die optischen Untersuchungen gewonnene Vermutung bestätigen und eindeutig eine Diffusionsvergoldung nachweisen (Abb. 8).

Fazit

Als Technik zur Vergoldung von Silberobjekten aus späthallstattzeitlichen Kontexten konnte an allen untersuchten Beispielen Diffusionsvergoldung festgestellt werden. Optisch zeigte sich diese Technik durch eine blasige, löchrig erscheinende Oberflächenstruktur mit einer blassgelben Goldfarbe. Die metallographischen Untersuchungen konnten schließlich den Nachweis für stoffschlüssig fest verbundene Goldschichten erbringen. Sowohl die Technik als auch die Materialkombination sind in Südwestdeutschland selten, weshalb man nach dem gegenwärtigen Forschungsstand eher von fremden als von einheimischen Objekten ausgehen muss. Zumindest im Fall des vorgestellten Ringes aus Hundersingen liegt allerdings aufgrund typologischer Merkmale eine lokale Produktion nahe. Ohne Kontakte zu Regionen, in denen zum einen das Material Silber und zum anderen auch diese sonst ungewöhnliche Technik der Vergoldung häufiger zur Anwendung kam, ist dies jedoch kaum vorstellbar. Die

Materialkombination und auch die Technik bleiben innerhalb der Hallstattkultur nordwestlich der Alpen die Ausnahme, wenngleich die vorliegende Untersuchung das entsprechende Fundmaterial erweitert hat

Danksagung

Unser Dank gilt in erster Linie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Agence Nationale de la Recherche (ANR) für die Finanzierung des Forschungsprojektes »Rethinking earliest Celtic gold – Economic, social and technological perspectives in the West Hallstatt Culture« sowie den Projektleitern PD Dr. Barbara Armbruster (TRA-CES - UMR 5608 du CNRS, Université de Toulouse II Le Mirail) und Prof. Dr. Ernst Pernicka (Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie, Mannheim) für ihre Förderung. Des Weiteren möchten wir unseren Dank an die Kolleginnen und Kollegen im Landesmuseum Württemberg in Stuttgart richten, wo ein Großteil der hallstattzeitlichen Goldfunde aufbewahrt wird. Hier sind es insbesondere Christiane Benecke M.A., Dipl.-Rest. Wibke Bornkessel, Dipl.-Rest. Andrea Funck M. A., Thomas Hoppe M. A., Dr. Erwin Keefer und Martin Raithelhuber, die unsere Forschungen mit großem Interesse maßgeblich unterstützt haben.

Anmerkungen

- 1) Degussa 1995, 8.
- 2) Oddy 1985; Oddy 1993; Oddy 2000; Wolters 2006.
- 3) Hammer / Voß 1999b, 315-320; Wolters 2006, 179-184.
- Anheuser 1999, 15-16; Burkhardt / Stern / Helmig 1994, 65; Northover / Salter 1990, 109; Oddy 1993, 180; Oddy 2000, 6.
- 5) Meeks/Mongiatti/Joy im Druck, 141; Northover/Salter 1990, 117.
- 6) Vgl. Hansen 2010, 40 ff.
- 7) Vgl. Zürn 1987, 189.
- 8) Biel 1985a, 79-83; Biel 1985b, 85-89; Hansen 2010, 67. 104-105.
- 9) Siehe Degussa 1995, Tab. 4.12. Entsprechend enthält natürlich vorkommendes Gold immer Silber und auch die hallstattzeitlichen Goldfunde weisen zwischen 10 und 30 % Silber auf (vgl. Hartmann 1970). Dies bestätigen auch die aktuellen materialanalytischen Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) und induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie mit Laserablation (LA-ICP-MS) im Rahmen des Forschungsprojektes.
- 10) Heumann 1992.
- 11) Ebenda.
- 12) Ebenda.
- 13) Ebenda 179 ff.
- 14) Becker u.a. 2003, 174-182.

- 15) Anheuser 1999, 8.
- 16) Becker u. a. 2003.
- 17) Ebenda 172 f.; Hammer 1999, 189.
- 18) Heumann 1992, 181; Voigt / Ruth 1995.
- 19) Hammer 1999, 192 Taf. 46-48. 59-61; Oddy / Meeks 1978, 6 Taf. 2; Oddy u.a. 1981, 240 Taf. 2-3.
- 20) Hammer 1999, 191.
- 21) Vgl. Hammer / Voß 1999a, 303.
- 22) Oddy u.a. 1981.
- 23) Formigli 1983, 324; Formigli 1985, 90; Oddy 1988, 16 Taf. 1; Oddy 1993, 176; Oddy 2000, 5; Williams / Ogden 1994, 29.
- 24) Vgl. Oddy 1988, 16 Tab. 1.
- 25) Formigli 1974, 17 Abb. 1.
- 26) Ebenda 18.
- 27) Oddy / Padley / Meeks 1979, 233 ff.
- 28) Éluère u.a. 1989, 16-27 Abb.17; Éluère / Drilhon / Duval 2003, 176 Abb.122.
- 29) Éluère u.a. 1989, 27.
- 30) Éluère / Drilhon / Duval 2003, 176 mit Bezug auf die Analysen von Voûte 1991, 164.
- 31) Schorer 2010, 142-144 Abb. 33 Kat. 28,1 Taf. 89, 1-2; 91.
- 32) Aufderhaar 2009, 36; Becker u. a. 2003, 185 f.; Hammer / Voß 1999a, 303; Wolters 2006, 183.

- 33) z. B. aus Hundersingen s. Kurz / Schiek 2002, 105 Taf. 18, 199-200; vgl. auch Hansen 2010, 137.
- 34) Vgl. Zürn 1970, 24; Kurz / Schiek 2002, 50. 124 Taf. 33, 377.
- 35) Zürn 1970, 24 Taf. 20, 65-66.
- 36) Herrmann 1970, 25 ff.; Fischer 1990, 115. 120 f.
- 37) Herrmann 1970, 27; Fischer 1990, 121.
- 38) Zürn 1970, 15. 24.
- 39) Urbon 1970, 38.
- 40) Ebenda 38 Taf. G2.

- 41) Hansen 2010, 120.
- 42) z.B. Zürn 1970, 61 Taf. 29, 1-2; Zürn 1987, 50 Taf. 47, 11; 88 Taf. 126, 7-16; 91 Taf. 130, 4-5; 121 Taf. 201B, 4; 141 Taf. 162A, 3.
- 43) Hansen 2010, 119 ff.; Schönfelder 1998, 408 ff.
- 44) z.B. Kat. Thraker 1979, 90 Nr. 158; 97 Nr. 173. Lippolis 2002, 27.
- 45) Hartmann 1970, 49. 126 f. Nr. Au 132.
- 46) Kurz / Schiek 2002, 50 Anm. 194; 124 Anm. 512.

Abgekürzt zitierte Literatur

- Anheuser 1999: K. Anheuser, Im Feuer vergoldet. Geschichte und Technik der Feuervergoldung und der Amalgamversilberung. AdR-Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik 4 (Stuttgart 1999).
- Aufderhaar 2009: I. Aufderhaar, Zu Entwicklungen in der Vergoldungstechnik im germanischen Raum während des 1. Jahrhunderts nach Christus. Restaurierung und Archäologie 2, 2009. 31-46.
- Becker u. a. 2003: M. Becker / M. Füting / P. Hammer / U. Sieblist, Reine Diffusionsbindung. Rekonstruktion einer antiken Vergoldungstechnik und ihrer Anwendungsbereiche im damaligen Metallhandwerk. Jahresschrift für Mitteldeutsche Vorgeschichte 86, 2003, 167-190.
- Biel 1985a: J. Biel, Der Keltenfürst von Hochdorf (Stuttgart 1985).
 1985b: J. Biel, Die Ausstattung des Toten. Reichtum im Grabe Spiegel seiner Macht. In: D. Planck (Hrsg.), Der Keltenfürst von Hochdorf. Methoden und Ergebnisse der Landesarchäologie [Ausstellungkat.] (Stuttgart 1985) 79-105.
- Burkhardt / Stern / Helmig 1994: A. Burkhardt / W. B. Stern / G. Helmig, Keltische Münzen aus Basel. Numismatische Untersuchungen und Metallanalysen. Antiqua 25 (Basel 1994).
- Degussa 1995: Degussa AG (Hrsg.), Edelmetall-Taschenbuch (Heidelberg ²1995).
- Éluère / Drilhon / Duval 2003: Ch. Éluère / F. Drilhon / A.-R. Duval, Le torque. L'or et l'argent de la tombe de Vix. In: C. Rolley (Hrsg.), La tombe princière de Vix (Paris 2003) 171-175.
- Éluère u. a. 1989: Ch. Éluère / F. Drilhon / H. Duday / A.-R. Duval, L'or et l'argent de la tombe de Vix. Bulletin de la Société préhistorique française 86/1, 1989, 10-32.
- Fischer 1990: J. Fischer, Zu einer griechischen Kline und weiteren Südimporten aus dem Fürstengrabhügel Grafenbühl, Asperg, Kr. Ludwigsburg. Germania 68, 1990, 115-127.
- Formigli 1974: E. Formigli, Restaurierung eines etruskischen Diadems aus vergoldetem Silber. Arbeitsblätter für Restauratoren 7/2, 1974, 15-19.
 - 1983: E. Formigli, Appendice Tecnica. In: M. Cristofani / M. Martelli, L'oro degli Etruschi (Novara 1983) 321-333.
 - 1985: E. Formigli, Tecniche dell'oreficeria Etrusca e Romana. Originali e falsificazioni (Firenze 1985).
- Hammer 1999: Verfahrenstechnische Untersuchungen. In: Voß / Hammer / Lutz 1999, 179-199.
- Hammer / Voß 1999a: P. Hammer / H.-U. Voß, Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei der Anwendung bevorzugter Feinschmiedetechnik. In: Voß / Hammer / Lutz 1999, 292-306.

- 1999b: P. Hammer / H.-U. Voß, Glossar metallkundlicher und herstellungstechnischer Fachbegriffe erläutert für antike Handwerkstechnik. In: Voß / Hammer / Lutz 1999, 314-330.
- Hansen 2010: L. Hansen, Hochdorf VIII. Die Goldfunde und Trachtbeigaben des späthallstattzeitlichen Fürstengrabes von Eberdingen-Hochdorf (Kr. Ludwigsburg). Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg 118 (Stuttgart 2010).
- Hartmann 1970: A. Hartmann, Prähistorische Goldfunde aus Europa. Spektralanalytische Untersuchungen und deren Auswertung. Studien zu den Anfängen der Metallurgie 3 (Berlin 1970).
- Herrmann 1970: H.-V. Herrmann, Die südländischen Importstücke des Fürstengrabes von Asperg. In: Zürn 1970, 25-34.
- Heumann 1992: Th. Heumann, Diffusion in Metallen (Berlin 1992).
- Kat. Thraker 1979: Römisch-Germanisches Museum Köln (Hrsg.), Gold der Thraker. Archäologische Schätze aus Bulgarien [Ausstellungkat. Köln, München, Hildesheim] (Mainz 1979).
- Kurz / Schiek 2002: S. Kurz / S. Schiek, Bestattungsplätze im Umfeld der Heuneburg. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg 87 (Stuttgart 2002).
- Lippolis 2002: E. Lippolis, Jewellery Manufacture in the Ancient Mediterranean, VII to I Century B.C. an Overview. In: N. Cutajar (Hrsg.), Lost Arts of the Ancient Goldsmiths. Jewellery Manufacturing in the Ancient Mediterranean World VII to I Century B.C. [Ausstellungskat. Valetta] (Malta 2002) 25-33.
- Meeks / Mongiatti / Joy im Druck: N. Meeks / A. Mongiatti / J. Joy, Precious metal Torcs from the Iron Age Snettisham Treasure: Metallurgy and Analysis. In: E. Pernicka / R. Schwab (Hrsg.), Under the volcano, Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft 5 (im Druck) 135-155.
- Northover / Salter 1990: J. P. Northover / C. J. Salter, Decorative metallurgy of the Celts. Materials Characterization 25/1, 1990, 109-123.
- Oddy 1985: W. A. Oddy, Vergoldung auf prähistorischen Bronzen. In: H. Born (Hrsg.), Archäologische Bronzen. Antike Kunst, moderne Technik (Berlin 1985) 64-71.
 - 1988: W. A. Oddy, The Gilding of Roman Silver Plate. In: F. Baratte (Hrsg.), Argenterie Romaine et Byzantine. Actes de la Table Ronde Paris 11-13 octobre 1983 (Paris 1988) 9-25.
 - 1993: W. A. Oddy, Gilding of Metals in the Old World. In: S. La Niece / P. Craddock (Hrsg.), Metal Plating and Patination Cultural, Technical and Historical Development (Oxford 1993) 171-181.

- 2000: W. A. Oddy, A history of gilding with particular reference to statuary. In: T. Drayman-Weisser (Hrsg.), Gilded metals: History, Technology and Conservation (London 2000) 1-19.
- Oddy / Meeks 1978: W. A. Oddy / N. D. Meeks, A Parthian Bowl: Study of the Gilding Technique. MASCA Journal 1/1, 1978, 5-6.
- Oddy / Padley / Meeks 1979: W. A. Oddy / T. G. Padley / N. D. Meeks, Some Unusual Techniques of Gilding in Antiquity. Archaeo-Physica 10 – Proceedings of the 18th International Symposium on Archaeometry and Archaeological Prospection, Bonn 1978 (Bonn 1979) 230-242.
- Oddy u. a. 1981: W. A. Oddy / S. La Niece / J. E. Curtis / N. D. Meeks, Diffusion-bonding as a Method of Gilding in Antiquity. MASCA Journal 1/8, 1981, 239-241.
- Schönfelder 1998: M. Schönfelder, Männer mit goldenen Ohrringen. Zu insignienhaften Gegenständen in der späten Hallstatt- und frühen Latènekultur. Archäologisches Korrespondenzblatt 28, 1998, 403-422.
- Schorer 2010: B. Schorer, Studien zur Herstellung von latènezeitlichem und provinzialrömischem Silberschmuck in Mitteleuropa (Freiburg i. Br. 2010) www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/7599.
- Urbon 1970: B. Urbon, Zu den Goldfunden. In: Zürn 1970, 37-38. Voigt / Ruth 1995: R. Voigt / V. Ruth, The development of surface

- contour changes during interdiffusion in silver/gold alloy diffusion couples. Journal of Physics: Condensed Matters 7/14, 1995, 2655-2666.
- Voß / Hammer / Lutz 1999: H.-U. Voß / P. Hammer / J. Lutz, Römische und germanische Bunt- und Edelmetallfunde im Vergleich. Archäometallurgische Untersuchungen ausgehend von elbgermanischen Körpergräbern. Berichte der Römisch-Germanischen Kommission 79, 1998, 107-382.
- Voûte 1991: A. Voûte, Die Analyseverfahren für Goldgegenstände. In: A. Furger / F. Müller (Hrsg.), Gold der Helvetier – Keltische Kostbarkeiten aus der Schweiz [Ausstellungskat.] (Zürich 1991) 49-51. 164-167.
- Williams / Ogden 1994: D. Williams / J. Ogden, Greek Gold. Jewellery of the Classical World [Ausstellungskat. London, New York] (London 1994).
- Wolters 2006: RGA² 32 (2006) 179-199 s.v. Vergolden (J. Wolters).
- Zürn 1970: H. Zürn, Hallstattforschungen in Nordwürttemberg. Die Grabhügel von Asperg (Kreis Ludwigsburg), Hirschlanden (Kreis Leonberg) und Mühlacker (Kreis Vaihingen). Veröffentlichungen des Staatlichen Amtes für Denkmalpflege A16 (Stuttgart 1970).
 - 1987: H. Zürn, Hallstattzeitliche Grabfunde in Württemberg und Hohenzollern. Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg 25 (Stuttgart 1987).

Zusammenfassung / Abstract

Neue Untersuchungen zu Vergoldungstechniken in der jüngeren Hallstattzeit

Im Zentrum eines laufenden deutsch-französischen Forschungsprojektes stehen die Goldobjekte der Hallstattkultur nordwestlich der Alpen. Im Gegensatz zu früheren Forschungsarbeiten zum frühkeltischen Gold stehen vergleichende Studien zur stilistischen Einordnung und insbesondere zur Herstellungstechnik, ergänzt durch moderne Materialanalysen der Objekte im Vordergrund. Im Rahmen der technologischen Untersuchungen konnten neue Erkenntnisse zu speziellen Techniken im Goldschmiedehandwerk der jüngeren Hallstattkultur gewonnen werden. Die Methoden der Oberflächenveredelung mit Gold sind von besonderem Interesse, da sie selbst an unscheinbaren Objekten Verbindungsglieder zu anderen Kulturen aufzeigen können. Neben den traditionell angewandten Techniken der mechanischen Aufbringung von Blechen und Folien aus Gold, tritt in der älteren Eisenzeit die Diffusionsvergoldung von Silber als neue Technik auf, die hier an mehreren Beispielen belegt werden kann. Charakteristisch für die Diffusionsvergoldung sind stoffschlüssig fest verbundene, dünne Goldschichten, die durch die metallographische Untersuchung sichtbar werden.

New analyses concerning gilding techniques in the younger Hallstatt period

An on going French-German research project focuses on gold items from the Hallstatt period north-west of the Alps. Stylistic and technological investigations combined with modern analytical methods offer new information about gold smithing techniques during the later Hallstatt period. Techniques used to gild other metals are of particular interest, because they can indicate connections between cultures, even on non-descript items. Traditional foil gilding by mechanical processes was still in use during the early Iron Age, but a new technique – diffusion gilding on silver – was also introduced, which can be seen on several examples. Diffusion gilding is characterised by thin gold bonding layers, which are visible through metallographic analysis.

Schlagworte

Metallographie / technologische Untersuchungen / Folienvergoldung / Diffusionsvergoldung / Südwestdeutschland