

DIE BRONZE DES SCHÜSSELHELMES VON BUDINJAK

von D. Ankner

Bei der Labor-Ausgrabung der Reste des Schüsselhelmes von Budinjak¹, die im Fundzustand in einem Gipsblock eingeschlossen worden waren, kamen die Bronzeteile stark zerstört und nur fragmentarisch zum Vorschein: Die Scheitelscheibe und der Knauf, im wesentlichen von grüner Farbe, waren noch deutlich besser erhalten als kleine und kleinste Fragmente der großen und kleinen Seitenscheiben, die weiß bis elfenbeinfarben waren und nur an wenigen Stellen grüne Flecken zeigten (Taf. 2, 3). Aus der Fundlage der Teilchen im Gipsblock konnten jedoch durch genaueste Beobachtung die Größe und Zuordnung der großen und kleinen Bronzescheiben des Helms ermittelt werden².

Da die Färbung der Bronzefragmente so unterschiedlich war, tauchte der Verdacht auf, daß es sich um verschiedene Materialien handeln könnte. Eine Analyse der grünen bis weißen Teile sollte die Zuordnung zu den einzelnen Scheiben eventuell absichern und möglicherweise Hinweise zur Herstellung bieten.

Die Analyse von sechs Proben wurde mit dem Röntgenfluoreszenzgerät des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz durchgeführt³.

In der Tabelle sind die prozentualen Anteile der Meßstrahlungen der in den Fragmenten vorhandenen chemischen Elemente angeführt. Eine Umrechnung dieser Meßstrahlungsanteile in Konzentrationswerte ist für die stark oxidierten Bronzekorrosionsprodukte sehr schwierig und soll daher vorerst unterbleiben, da eine Bewertung der Analysenergebnisse auch ohne eine solche komplizierte Rechentechnik möglich ist. Der Übersichtlichkeit halber sind die Meßwerte nach abnehmendem Kupfer-(Cu) bzw. zunehmendem Zinn (Sn)-Gehalt angeordnet.

¹ M. Egg, U. Neuhäuser und Z. Škoberne »Ein Grab mit Schüsselhelm aus Budinjak in Kroatien«, Jahrb. RGZM (im Druck).

² Der Restaurateurin Frau Neuhäuser sei für ihre sorgfälti-

ge Bearbeitung und für die Überlassung des Restaurierungsberichts gedankt.

³ Für kollegiale Zusammenarbeit danke ich hierbei Frau S. Greiff herzlich.

Analysen-Nr.	Entnahme	Farbe	Cu	Sn	Pb	As	Sb	Ag
5	Scheitelscheibe, Knauf	grün., teilweise metallisch	79,26	15,50	2,38	1,42	0,79	0,65
4	Scheitelscheibe, Oberseite	grün, etwas rötlich	74,30	22,13	1,33	0,98	0,80	0,45
6	unbekannt (keine Zuordnung)	hellgrün	43,47	45,13	5,05	3,56	1,47	1,33
3	große Seitenscheibe gräulich	weiß-	27,51	60,85	4,21	4,20	1,95	1,28
1	kleine Scheibe 4, zentral	weiß-grau gelblich	18,86	68,80	3,12	4,28	3,76	1,17
2	kleine Scheibe 4, Oberseite	weiß-elfenbeinfarben	16,87	72,11	3,87	3,78	1,97	1,39
Metall (Schätzung)			> 80	<15	1,25	0,95	0,75	0,45

Tab. 1 Meßstrahlungsanteile in Prozent für die verschiedenen Elemente, die in der Bronze bzw. deren Korrosionsprodukten enthalten sind.

Es fällt zunächst auf, daß die Kupferkonzentrationen von 5-grün über 4-grünlich, 6-hellgrün, 3-weiß, etwas grün zu 1-weiß-grau-gelblich und schließlich 2-weiß-elfenbeinfarben deutlich abnehmen, während die Zinnwerte etwa im gleichen Maße zunehmen: Diese Erscheinung ist chemisch leicht erklärlich: In einem aggressiven Boden werden die Bronzen angegriffen und aus dem Kupfer entstehen grüne Kupferverbindungen, die im vorliegenden Boden und den Bodenlösungen relativ leicht löslich sind und daher ausgelaugt werden. Das gleichzeitig entstehende weiße Zinndioxid ist dagegen praktisch unlöslich und verbleibt im Objekt.

Auch die Korrosionsprodukte der Nebenelemente Blei (Pb), Arsen (As), Antimon (Sb) und Silber (Ag) werden in ähnlicher Weise festgehalten und in den korrodierten Bronzen scheinbar angereichert. Die Oxide des Arsens (As_2O_3) und des Antimons (Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_5) und das Chlorid des Silbers ($AgCl$) sind ebenfalls schwerlöslich, so daß auch dieser Effekt chemisch erklärlich ist.

Wenn man diese Auslaugungs- bzw. Anreicherungs-effekte berücksichtigt, können die sechs Meßergebnisse als die Analyse einer Legierung und ihrer Korrosionsprodukte gedeutet werden. Die Abfolge der Resultate ist jeweils eine Momentaufnahme eines chemischen Prozesses, von dem wir weder den Anfang (das Metall) noch das Ende (die vollständige Auslaugung des Kupfers) kennen.

Für die Beurteilung der Legierung wäre es natürlich interessant, die Zusammensetzung der ursprünglichen, nicht korrodierten Bronze zu kennen⁴.

Zunächst werden dazu die Meß-Strahlungswerte für die einzelnen Elemente in der Tabelle beurteilt und auf die ursprüngliche Metallegierung interpoliert: Man schätzt so für die Nebenelemente des Metalls eine Meßstrahlung für Blei von 1,25%, Arsen 0,95%, Antimon 0,75% und Silber 0,45% – jeweils entsprechend den Minimalwerten lt. Tabelle, insgesamt also 3,4%; für die Summe der Meßimpulse der beiden Hauptelemente Kupfer und Zinn ergibt sich daraus 96,6%, wobei Kupfer entsprechend dem Verlauf der Meßergebnisse lt. Tabelle ursprünglich wohl über 80% und Zinn unter 15% lag⁵.

⁴ Eine für die Analyse ausreichend große metallische Oberfläche war auch an den wenig korrodierten Teilen nicht vorhanden

⁵ Dazu siehe: D. Ankner, Korrosion von Kupferlegierungen

im Boden und ihre Bewertung, Arch. Korrobl. 28, 151 ff. (v. a. Tab. 1, 2 und 4 und Abb. 4). Auch die Nebenelemente können teilweise aus dem Korrosionsprodukt herausgelöst werden.

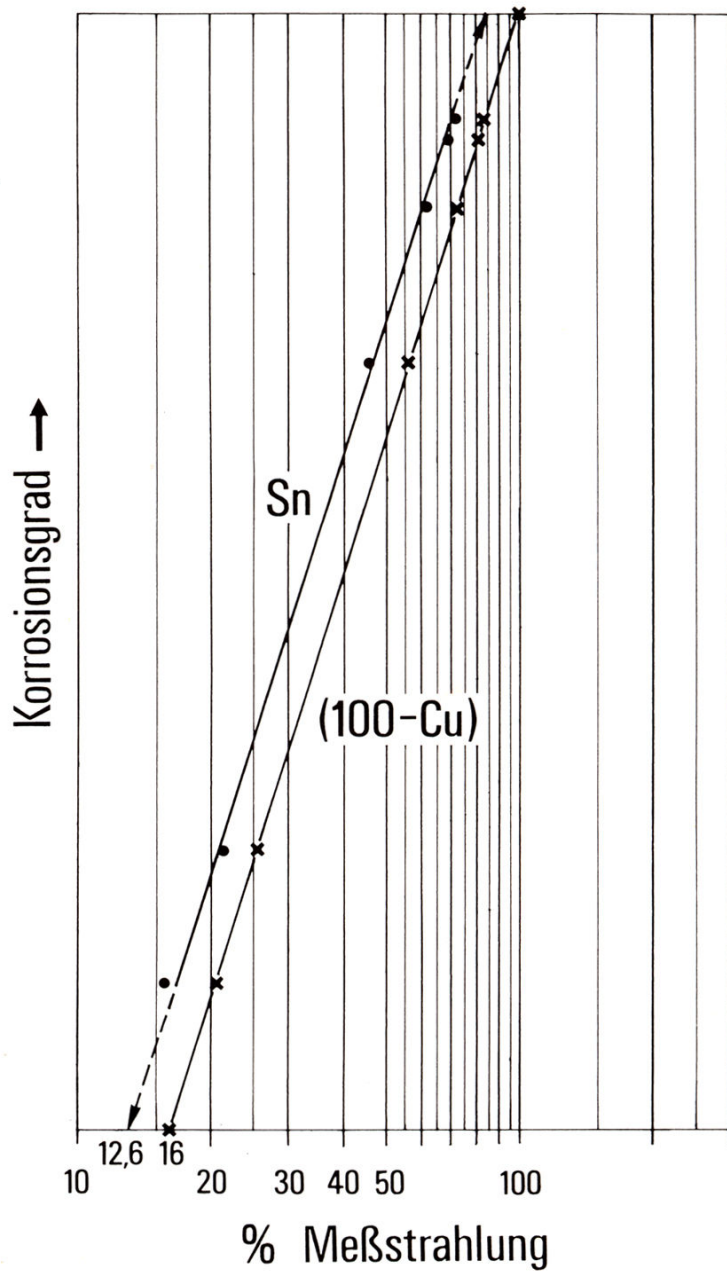


Abb.1 Graphisches Verfahren zur Ermittlung der zu erwartenden Kupfer- und Zinn-Meßstrahlung der ursprünglichen Bronze.

Für die Aufteilung der Summe von 96,6% der Meßimpulse von Kupfer und Zinn kann man nun ein graphisches Verfahren anwenden, wobei eine gleichartige Zunahme des Zinns und Abnahme des Kupfers in der korrodierten Bronze bzw. im entstehenden Oxydgemisch unterstellt wird, die für das offensichtlich aus dem Korrosionsprodukt verschwindende Kupfer bei Null endet. Man geht also davon aus, daß Kupfer irgendwann vollkommen ausgelaugt ist.

Da es sich bei diesem Korrosionsprozeß um einen reziprok-relativen Vorgang handelt, empfiehlt es sich, die Zu- bzw. Abnahme der Meßstrahlungen der beiden Elemente logarithmisch darzustellen und, um die Übersichtlichkeit zu verbessern, die Kupfer-Impulsanteile als Differenz zu 100% aufzutragen.

Das graphische Verfahren läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Kupfer liefert, wie oben gesagt, mindestens 80% Meßstrahlung des ursprünglichen, fiktiven Metalls. Es könnten aber auch 81,82, . . . 84,85% sein, wobei Zinn dann maximal 15,6, 14,6 12,6, 11,6% liefern würde, da beide Elemente summiert nur 96,6% erreichen können.

Für die Kupfer-Meßstrahlung gelten zwei Endpunkte in der graphischen Darstellung: das Metall liefert 80, 81. 85%, das Endprodukt der Korrosion 0%. Dargestellt wird für (100-Cu)%: der Anfangspunkt des Prozesses liegt also bei dem Wert 100-80 (81. . . . 85) = 20 (19. . . . 15), der Endpunkt beim Wert 100-0 = 100.

In der Abb. 1 wird der Übersichtlichkeit halber nur jenes Graphen-Paar beschrieben, das zum Erfolg geführt hat:

In der Gerade, die vom Wert 16 (entsprechend 84% Kupfer im Metall) bis zum Wert 100 (Endstufe der Korrosion = 0% Kupfer) reicht, werden die gemessenen Werte aus der Tabelle für die Analysen 5,4 . . . 2 als (100-Cu) aufgesucht (also 20,74, 25,70. 83,13) und aufgetragen. Damit ist der Korrosionsverlauf für die Kupferkonzentration im Ablauf der Zeit festgelegt. Die Zinnkonzentration muß nun in gleicher Weise durch eine Gerade darstellbar sein. Für diese beginnt der Graph beim Wert 12,6 (84% Kupfer-Meßstrahlung siehe oben!). Jetzt werden beim gleichen Korrosionsgrad wie bei den Kupferwerten die Zinn-Meßdaten aus der Tabelle genau waagrecht zu den (100-Cu)-Werten eingetragen (also bei (100-Cu) = 20,74 → Sn = 15,50 und (100-Cu) = 25,70 → Sn = 22,13 (100-Cu) = 83,13 → Sn = 72,11). Aus all diesen Meßpunkten ergibt sich nun eine 2. Gerade, die bei 12,6 beginnt über 15,50 und 22,13 . . . zu 72,11 weiterführt und verlängert den Wert 84 erreicht.

Da nur bei dem Wertepaar 84/12,6 die Punkte auf einer Gerade liegen (mit den geringfügigsten Abweichungen, die auf die normalen Meßfehler der Röntgenfluoreszenz-Analyse zurückzuführen sind), sind diese Werte auch die »richtigen« Werte für die Zusammensetzung der Meßstrahlung des fiktiven, nicht korrodierten Metalls.

Damit ergeben sich berechnete Maßstrahlungswerte für das nicht korrodierte Metall von Sn = 12,6% und Kupfer = 84%; die Nebenelemente hätten Meßimpulse von insgesamt 3,4% beigetragen.

Aus diesen Meßstrahlungsrohdaten lassen sich durch Vergleich mit Standardlegierungen bekannter Zusammensetzung für die Legierung der Scheiben des Schüsselhelms absolute Konzentrationen an Zinn von 16,8%, Kupfer 69,4%, Antimon 1,8%, Arsen 2,5%, Blei 8,9% und Silber 0,6% berechnen.

Alle Teile der Scheiben und auch der Knauf sind offensichtlich nur aus einer Legierung gefertigt, da eine kontinuierliche Korrosion die Unterschiede der Meßergebnisse vollkommen erhält.

Ähnliche Ergebnisse der Korrosion von Bronzen können sowohl im benachbarten Novo mesto, Slowenien (ähnliche Bodenverhältnisse) bei einem durchbrochenen Henkel einer Situla (Arbeitsblatt RGZM 91/168) als auch bei einem weit entfernten Bronzedolch aus Den Dolder in der Provinz Utrecht, Niederlande (Arbeitsblatt RGZM 95/62), dessen Boden uns nicht bekannt ist, belegt werden: Aus einer Bronze, die zunächst grün patiniert ist, wird teilweise oder gänzlich ein weißgraues Objekt, das kaum mehr als Bronze zu erkennen ist: Das Kupfer wird ausgelaugt, das Zinn wird oxidiert und verbleibt als weißgraues Zinndioxid.

Zusammenfassung

Die Bronzeteile des Helmes von Budinjak bestehen alle aus einer Legierung von 69,4% Kupfer, 16,8% Zinn, 8,9% Blei, 2,5% Arsen, 1,8% Antimon und 0,6% Silber.

Die Korrosionsprodukte von grüner bis weißer Farbe sind chemisch stark verschieden durch die zunehmende Auslaugung des Kupfers.

Analysen von Korrosionsprodukten geben zwar einen Hinweis auf das ursprünglich Metall; erst die Kenntnis des spezifischen Korrosionsverhaltens der verschiedenen Legierungsbestandteile läßt Rückschlüsse zu.

Es wird ein Verfahren beschrieben, durch welches aus mehreren Analysen der Korrosionsprodukte die ursprüngliche Zusammensetzung der Legierung abgeleitet werden kann.