

# Hubert Preßlinger – Erwin M. Ruprechtsberger Ergebnisse von Patina-Untersuchungen an echten, antiken Metallprodukten

## 1. Einleitung

Archäologen nützen bei der Beurteilung von echten, antiken Metallprodukten Methoden der Naturwissenschaften, um Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der geborgenen Metallprodukte, das handwerkliche Können der Metallbearbeiter sowie über die Handelsbeziehungen der urgeschichtlichen Bevölkerung zu bekommen. Befanden sich die Metallprodukte in freigelegten Kulturschichten, ist die Bestimmung deren Alters anhand begleitender Funde archäologisch gesichert. Schwierig wird es bei Metallprodukten, die, als Streufunde deklariert, dem Metallurgen übergeben werden. Dazu kann man bei Kupfer bzw. Kupferlegierungen die Untersuchung der Ausbildung der Patina für eine grobe Altersbestimmung nutzen.

Untersuchungsergebnisse über eine echte, antike Patina auf Metallprodukten gibt es in der Literatur nur vereinzelt<sup>1,2</sup>. Dies hat seinen besonderen Grund, weil man sich scheut, aus antiken Metallfunden Proben für eine notwendige werkstoffkundliche Bewertung mechanisch zu entnehmen. Es ist daher immer abzuwägen, welchen kulturhistorischen Nutzen man aus einer Patina-Bewertung eines antiken Metallgegenstandes ziehen kann. In den folgenden Ausführungen wird anhand von Beispielen der Nutzen der Bewertung einer echten, antiken Patina dokumentiert und diskutiert.

## 2. Aktueller Stand des Wissens über die metallkundliche Altersbestimmung von Metallprodukten

Vorweg ist festzuhalten, dass eine einigermaßen exakte Altersbestimmung mit metallkundlichen Untersuchungsmethoden mit Ausnahme der Patina dem Me-

---

1 J. RIEDERER, Kunstwerke chemisch betrachtet – Materialien, Analysen, Altersbestimmung (Berlin / Heidelberg / New York 1981).

2 P.C. BOL, Antike Bronzetechnik – Kunst und Handwerk antiker Erzbildner (München 1985).

tallurgen nicht möglich ist. Spurenelemente in Metallprodukten, die schon innerhalb von Lagerstätten variieren und in späteren Zeitabschnitten durch die Verwendung von Altmetall beim Einschmelzen verschnitten wurden, können selten einen quantitativen Beitrag zur Erkennung der Echtheit oder einer Fälschung beitragen. Ein Vergleich von chemischen Analysen (Spurenelementen) mit anderen von Archäologen datierten Fundobjekten ist gleichfalls problematisch, da einerseits nur geringes Wissen über die Schmelztechnik vorhanden ist und andererseits nur eine geringe Anzahl von echten, antiken Bronzen metallkundlich bearbeitet wurde. Dabei erlaubt die Art der Probennahme aus den archäologischen Funden vor allem bei Gussprodukten wegen der Seigerungen der einzelnen Elemente/Verbindungen nicht, dass die Analysenergebnisse untereinander quantitativ bewertet (verglichen) werden<sup>3,4</sup>. Es ist daher noch immer die Aufgabe des Archäologen, unter Einbeziehung der Fundtopographie und der Begleitfunde die Datierung von Metallprodukten (von Streufunden?) vorzunehmen.

Josef Riederer<sup>5</sup> schreibt in seinem Standardwerk „Kunstwerke chemisch betrachtet“, wie folgt: *„Der erste Schritt der Echtheitsprüfung ist die Metallanalyse nach den herkömmlichen Methoden, wie der Atomabsorptionsanalyse. Sie gibt Aufschluss darüber, ob eine Legierung vorliegt, wie sie zur angeblichen Entstehungszeit verwendet wurde.“*

*Der zweite Ansatzpunkt bei der Echtheitsprüfung von antiken Objekten aus Kupfer und Kupferlegierungen ist die Prüfung der Patina. Die Patina entwickelt sich auf Objekten bei der Lagerung im Boden oder im Wasser durch die Einwirkung der Bodenlösungen oder der im Wasser gelösten Salze. Je nach der Art des Bodens entstehen unterschiedliche Patinaverbindungen, so dass schon die Art der Patina Hinweise zur Echtheit gibt. Das wichtigste Argument ist aber der Aufbau der Patina.*

*Die Umwandlungsprodukte, die an der Oberfläche des Metalls entstehen, haben zwei oder noch mehr Jahrtausende Zeit zum Wachsen. Dadurch entstehen ausgesprochen gut kristallisierte Verbindungen, wobei mehrere millimetergroße Kupferoxid-, Malachit- oder Azurit-Kristalle nicht selten sind. Sowohl im Anschliff als auch aus der Röntgenfeinstrukturanalyse werden diese Kristallisationsmerkmale deutlich, wobei oft in der Kupferoxid-Schicht das ursprüngliche dendritische Gefüge der Bronzen noch erkennbar ist. Solche Erscheinungen lassen sich fälscherisch nicht imitieren. Dem Fälscher bleibt keine andere Wahl, als mit Chemikalien eine als solche erkennbare künstliche Patina zu erzeugen oder das Stück unpatiniert zu*

3 H. PRESSLINGER, Metallkundliche Bewertung eines kupferzeitlichen Flachbeiles: *Kunst Jb Linz* 1996/97 (1998) 163–168.

4 H. PRESSLINGER, Metallprodukte in der Ur- und Frühgeschichte – Aussagewert der metallurgischen und werkstoffkundlichen Untersuchungsergebnisse, in: *LAF* 27 (Linz 1998) 64–73.

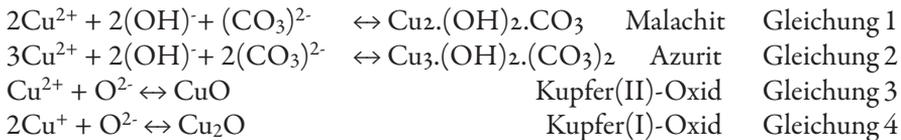
5 Siehe Anm. 1.

*lassen, um mit dem Argument zu kommen, die Patina hätte aus konservatorischen Gründen entfernt werden müssen.*

Das Resümee dieser von Josef Riederer verfassten Abhandlung ist, daß bei Kupfer und Kupferlegierungen (Bronze, Messing) es derzeit noch möglich ist, mit Hilfe der Beurteilung der Ausbildung der Patina (= Korrosionsschicht) eine qualitative Aussage – alt, ja oder nein – abzugeben. Die Grundlage für eine echte, antike Patina ist deren grobe kristalline Struktur (= Grobkörnigkeit, siehe Abb. 1). Die Patina an der Oberfläche des kupferzeitlichen Flachbeils vom Kirnberg bei Eferding (Abb. 1a) – eine Arsenbronze mit 94,3 Masse-% Cu und 5,7 Masse-% As – hatte mehrere Jahrtausende Zeit sich zu bilden<sup>6</sup>. Diese Grobkörnigkeit prägt das Bild der echten Patina.

### 3. Kristallchemische Grundlagen der Patina-Bildung

Abhängig von der Bodenbeschaffenheit und der Zusammensetzung der wässrigen Lösungen kann die Patina aus einer Vielzahl von chemischen Verbindungen bestehen. Die vier Hauptkomponenten der Patina-Verbindungen von Kupfer und Kupferlegierungen sind Malachit, Azurit, Kupfer(II)-Oxid und Kupfer(I)-Oxid:



Für die Malachit- und Azurit-Bildung sind bei der Korrosion neben den Kupferkationen  $\text{Cu}^{2+}$  das Regenwasser und der  $\text{CO}_2$  Gehalt der Luft von großer Wichtigkeit. Ist der Kohlensäure-Gehalt der wässrigen Lösung geringer als 0,0136 g/L, so wird nur Malachit gebildet, ist er größer, so entsteht nur Azurit<sup>7</sup>. Dabei bilden sich bereits in der wässrigen Lösung Nahordnungen der Kationen  $\text{Cu}^{2+}$  und der Anionenkomplexe nach den Gleichungen 1 und 2, die danach bei der Erstarrung in eine Fernordnung (= Kristallstruktur, Abb. 2) übergehen<sup>8,9</sup>. Die Bildung der Kupferoxide nach den Gleichungen 3 und 4 ist abhängig von

6 Siehe Anm. 3. Zum Fund: E. M. RUPRECHTSBERGER – O. H. URBAN, Ein neu entdecktes kupferzeitliches Flachbeil vom Kirnberg bei Eferding: *ÄÖ* 7 (1996) 28–29. Dies., Ein kupferzeitliches Flachbeil vom Kirnberg/Hinzenbach: *Kunst Jb Linz* 1996/97 (1998) 158–162.

7 S. KORITNIG, Malachit – Azurit, Betrachtungen zu ihrer Entstehung: *Der Aufschluss* 32 (1981) 1–5.

8 H. PRESSLINGER – B. PRESSLINGER, Rezente Mineralien in Kupferschlacken: Da schau her 31 (2010) 14–15.

9 Schriftliche Mitteilung von K. O. Klepp, Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz.

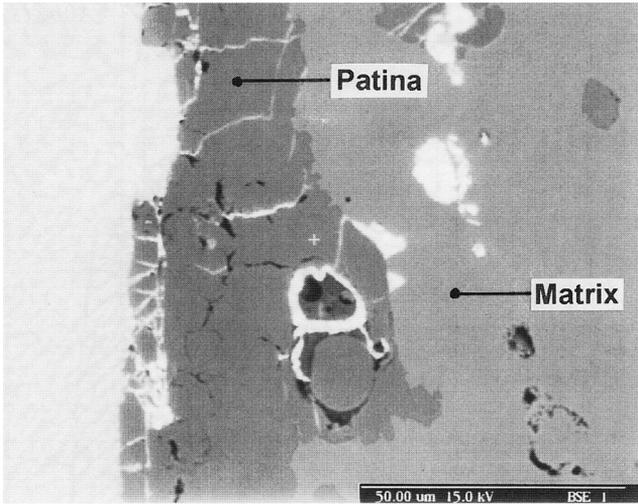


Abb. 1: Mikroaufnahme der an einer bronzezeitlichen Flachbeiloberfläche gebildeten echten antiken Patina.



Abb. 1a: Vollständig erhaltenes kupferzeitliches Flachbeil aus Arsenbronze, gefunden nahe dem Plateau des Kirnbergs in Hinzenbach bei Eferding. Länge 15,8; Breite 6,7 bzw. 9,1; Stärke 1 cm. Gewicht 707 g.

der Feststoffdiffusion der  $O^{2-}$  Anionen im Gitter der Kupferkristalle und wird daher von den zahlreichen Faktoren bei der Feststoffdiffusion, vor allem aber vom Parameter Zeit, bestimmt.

#### 4. Ergebnisse der metallkundlichen Untersuchungen der Patina

##### *Patina-Untersuchungsergebnisse einer Keilprobe aus einem urnenfelderzeitlichen Schwarzkupferkuchen*

Nach dem derzeitigen Wissensstand kann der Gusskuchen aus Steyregg der späten Bronzezeit zugeordnet werden (Abb. 2a)<sup>10</sup>. Er hat einen Durchmesser von 30 cm und ein Gewicht von 6,65 kg. Für die werkstoffkundliche Untersuchung wurde eine Keilprobe von 3,92 g vom Restaurator des Stadtmuseums Nordico, Franz Gillmayr, mechanisch entnommen und dem Metallurgen übergeben<sup>11</sup>. Die Beurteilung erfolgte am Licht- sowie am Rasterelektronenmikroskop an der Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie.

Die am Rasterelektronenmikroskop (REM) mit der Keilprobe (Abb. 3) durchgeführte metallkundliche Untersuchung ist in Abb. 4 und 5 dokumentiert. Im Rückstreuелеktronenbild sind drei Schichten, Spektrum 1 – erste Schicht, Spektrum 2 – zweite Schicht und Spektrum 3 – dritte Schicht abgebildet. Die Spektren 1 und 2 bilden die beiden Oxidationszonen ab, das Spektrum 3 dokumentiert die Matrix des Werkstoffes. Die beiden Oxidationszonen der Patina unterscheiden sich im Wesentlichen im Sauerstoffgehalt. Die äußerste Zone / Schicht besitzt einen höheren Sauerstoffgehalt und daher einen geringeren Kupfergehalt (siehe Tabelle 1 sowie Abb. 5). Im Verlauf des Sauerstoffgehaltes über die Dicke der einzelnen Oxidationsschichten ist von der Matrix ausgehend zur Kupfer(I)-Oxidationsschicht und von der Kupfer(I)-Oxidationsschicht zur Kupfer(II)-Oxidationsschicht jeweils ein deutlicher Konzentrationssprung in Abb. 5 zu erkennen. Im Weiteren zeigt die Abb. 5 innerhalb der einzelnen Oxidationsschichten eine stetige Sauerstoffzunahme in Richtung Werkstückoberfläche.

10 E.M. RUPRECHTSBERGER, Neufunde von bronzzeitlichen Schwertern aus Luftenberg und Steyregg – Zur Spätbronzezeit im Linzer Raum, LAF Sh 31 (Linz 2004) bes. 25–27, Abb. 19–20.

11 H. PRESSLINGER, Metall- und werkstoffkundliche Untersuchungen, in: LAF Sh 31 (Linz 2004) 33–54.  
H. PRESSLINGER, Chemische Analysen von spätbronzezeitlichen Metallprodukten – ein Hinweis auf die Erzeugungstätten? In: res montanarum 33 (2004) 40–42.

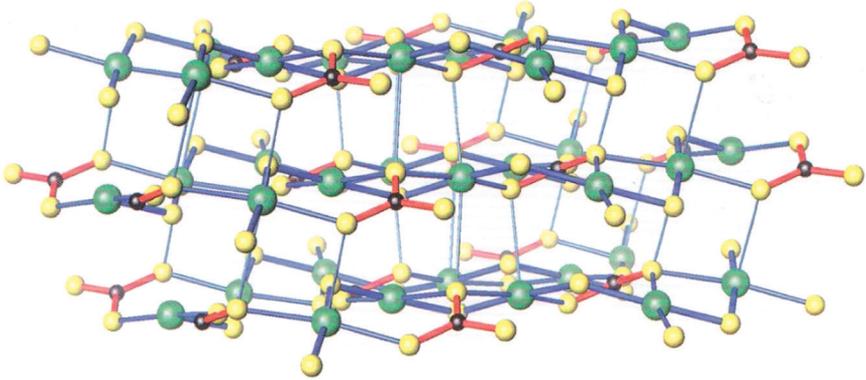


Abb. 2: Schema der dreidimensionalen Kristallstruktur von Malachit (grün Cu<sup>2+</sup> Kationen; gelb O<sup>2-</sup> Anionen; schwarz C<sup>4+</sup> Kationen).



Abb. 2a: Spätbronzezeitlicher, 6,65 kg schwerer Gußkuchen mit blasiger Oberfläche und erhabenem Rand. In der Mitte Eindellung. Geborgen aus dem Donauschotter bei Steyregg. Durchmesser 30 cm.

Tabelle 1: Mikroanalytische Ergebnisse<sup>12</sup> der in Abb. 4 markierten Analysenflächen und des Analysenpunktes, alle Angaben in Masse-%.

Element Spektrum	Cu	O	S
Spektrum 1	57,16	42,84	
Spektrum 2	85,19	13,61	1,20
Spektrum 3	94,99	5,00	
Spektrum 4	85,04	6,26	8,70

Aufgrund des hohen Alters des spätbronzezeitlichen Schwarzkupferkuchens hat sich eine starke sauerstoffreiche Patina, die durch eine Feststoffdiffusion der O<sup>2-</sup>-Anionen entstanden ist, gebildet. Ein weiteres Merkmal ist der geradlinige Verlauf der Patina zwischen der Oxidationszone und der Metallmatrix. Das Ergebnis der Patina-Untersuchung an der Schwarzkupferprobe entspricht den von Riederer<sup>13</sup> und Preßlinger<sup>14</sup> publizierten Untersuchungsergebnissen über die Bildung von echten, antiken Patina-Produkten auf der Oberfläche ur- und frühgeschichtlicher (kupfer- und bronzezeitlicher) Werkstücke.

#### *Mikroanalytisches Untersuchungsergebnis einer hallstattzeitlichen Fibelnadel*

Von den Mitarbeitern der Abteilung Archäologie & Münzkabinett am Universalmuseum Joanneum wurde dem Metallurgen ein Nadelfragment einer Fibel (Abb. 6, Datierung Hallstatt B bis C) mit der Aufgabe, eine werkstoffkundliche Untersuchung an diesem vorzunehmen, übergeben<sup>15</sup>. Das Nadelfragment wurde dazu mit einem Keramikoxidstab (gesinterter Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stab) an einer Stelle angegritzt, um auf der blanken Metallmatrix am Rasterelektronenmikroskop (REM) an der Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, die Mikroanalyse der Metallmatrix und der Patina durchzuführen.

Auf dem mit einem angeschliffenen Keramikstab bis zu Werkstoffmatrix angegritzten Nadelfragment wurde eine Mikroanalyse auf einer Oberfläche von 1200 µm<sup>2</sup> durchgeführt (Abb. 7). Die chemische Analyse weist einen Kupfergehalt von

12 Alle in den Tabellen aufgelisteten chemischen Analysenwerte sind normiert.

13 Siehe Anm. 1.

14 Siehe Anm. 3–4.

15 Persönliche Mitteilungen von M. Mele. Der vollständige Grabungsbericht wird demnächst im Schild von Steier veröffentlicht.



Abb. 3: Keilprobe aus dem urnenfelderzeitlichen Gusskuchen von Steyregg.

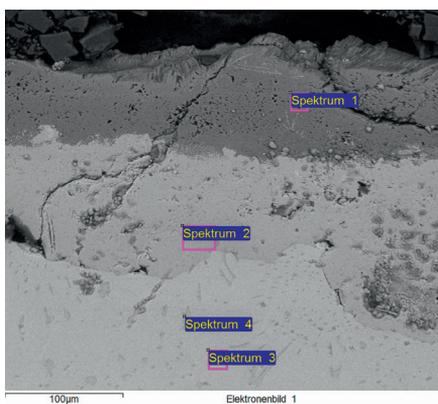


Abb. 4: Rückstreuungsbild mit den Oxidationszonen und der Schwarzkupfermatrix auf der Schliiffprobe vom urnenfelderzeitlichen Schwarzkupferkuchen aus Steyregg.

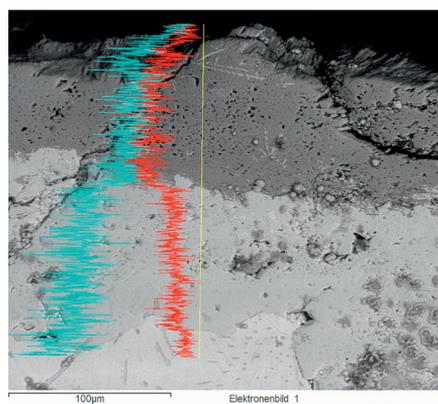


Abb. 5: Verlauf der chemischen Konzentrationen von Kupfer (blau) und Sauerstoff (rot) von der Matrix ausgehend in Richtung Schwarzkupferkuchenoberfläche auf der Schliiffoberfläche in Abb. 4.

86,6 Masse-% und einen Zinngehalt von 13,4 Masse-% aus (beide Analysenwerte sind normiert).

Im Bereich der Nadeloberfläche hat sich zwischen der Bronzematrix (Grundwerkstoff) der Nadel und der Malachitschicht der Nadeloberfläche durch die ca. 3000 Jahre lange Lagerung in der Grube eine ca. 400 µm starke kristalline Kupfer-/Zinnoxidschicht gebildet (Abb. 8). Die wiederum qualitativ zu gebrauchenden Analysenwerte dieser kristallinen Oxidschicht (Teil einer echten antiken Patina) betragen 18,3 Masse-% Cu, 28,6 Masse-% Sn und 53,1 Masse-% O.

Die Analysenwerte der Nadel dürfen nur qualitativ verwendet werden, da einerseits durch die kleine Analysenfläche auf dem inhomogenen Gussprodukt und andererseits durch das Anritzen mit dem Keramikoxidstab ein starker Streubereich der Elemente Cu und Sn bei Analysenbewertungen zu berücksichtigen ist. Analysenangaben in der Literatur<sup>16,17</sup> für bronzezeitliche gegossene Produkte lassen eine Zuordnung der untersuchten Nadel in die Kulturperiode der Spätbronzezeit zu (Tabelle 2). Dennoch fehlt ein Bleigehalt in der Nadel, der von den bronzezeitlichen Metallurgen vermutlich bewusst weggelassen worden ist, da Bleigehalte für Sollbruchstellen verantwortlich sind, und damit die Nadel ihre Funktion nicht erfüllt hätte. Nach den Analysen in Tabelle 2 könnte die Nadel wegen des Fehlens von Blei auch einer früheren Epoche zugeordnet werden.

Tabelle 2: Richtwerte der Legierungsanteile in gegossenen Bronzen nach Wübbenhorst/ Engels; Angaben in Masse-%.

Element Epoche	As	Sb	Ag	Sn	Pb	Zn
Kupferzeit	2,5	0,6	0,2			
Frühe Bronzezeit	0,5	0,25	0,2	10		
Mittlere Bronzezeit	0,35	0,1	0,1	13		
Späte Bronzezeit	0,10	0,1	0,1	10	5	
Frühe Eisenzeit	0,03	0,01	0,01	10	5	
Römische Zeit				13	7	3
Mittelalter			3	4	25	

16 H. WÜBBENHORST – G. ENGELS, 5000 Jahre Gießen von Metallen (Düsseldorf 1989).

17 Siehe Anm. 4.

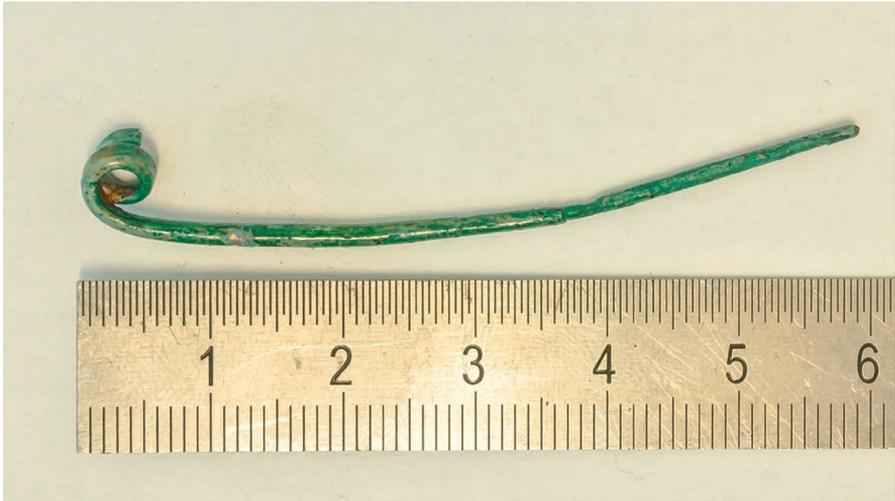


Abb. 6: Makroaufnahme des hallstattzeitlichen Nadelfragmentes mit der angeritzten Oberfläche zur mikroanalytischen Bestimmung.



Abb. 7: Rückstreuелеktronenbild der angeritzten Nadelmatrix.



Abb. 8: Rückstreuелеktronenbild des kristallinen Oberflächenbereiches des hallstattzeitlichen Nadelfragmentes.

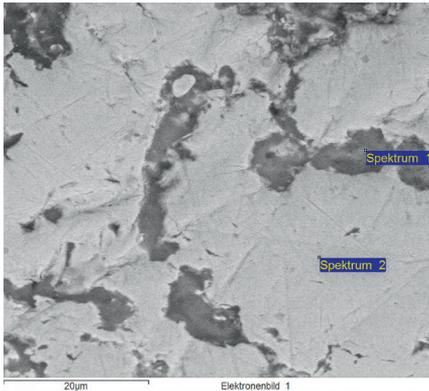


Abb. 9: Rückstreuelektronenbild einer imitierten, rezenten Patina. Der chemische Angriff mit chlorhaltigen Mitteln, siehe Tabelle 3, erfolgte bevorzugt entlang der Korngrenzen des Bronzewerkstückes.

## 5. Resümee

Die Ausbildung einer echten antiken Patina an Fundstücken, die durch archäologische Befunderstellung einer Kulturschicht gesichert zugeordnet werden können, ist nur an wenigen antiken Objekten dokumentiert worden – Abb. 1, 1a ist dafür ein Schulbeispiel. Denn der wichtigste Beweis für eine „alte Patina“ (antike Patina) ist deren kristalliner Aufbau. Die Struktur (die Kristalle) der antiken Patina hat mehrere Jahrtausende Zeit zu wachsen, wobei häufig bis zu Millimeter große Kristalle sowohl in der harten kompakten kristallinen Kupferoxidschicht als auch in den darüber liegenden Korrosionsprodukten vorkommen. Diese Grobkörnigkeit kennzeichnet die antike Patina<sup>18</sup>.

Ein weiteres Kriterium für eine antike Patina ist eine harte, kompakte kristalline Schicht von Kupferoxiden zwischen dem Grundwerkstoff und den malachitgrünen bzw. azurblauen Korrosionsprodukten auf der Werkstückoberfläche. Beide Kennzeichen, Grobkörnigkeit und kompakte kristalline Schicht von Kupferoxiden, lassen sich bei Fälschungen nicht imitieren<sup>19</sup>. Abb. 9 zeigt eine mit Chlorträgern erzeugte, imitierte Patina auf einem Bronzeprodukt. Solche Fälschungen mit einer künstlichen, rezenten Patina sind im Kunsthandel kein Einzelfall.

<sup>18</sup> Siehe Anm. 1.

<sup>19</sup> O. BAUER – O. KRÖHNKE – G. MASING, Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Band 2 (Leipzig 1938).

Tabelle 3: Mikroanalytische Ergebnisse der in Abb. 9 markierten Analysenpunkte, alle Angaben in Masse-%.

Element Spektrum	Cu	O	Zn	Fe	Cl
Spektrum 1	29,05	22,89	37,31	2,14	8,61
Spektrum 2	75,29		23,57		1,14

Eine Altersbestimmung von antiken Gussprodukten nur mit der chemischen Analyse vorzunehmen, ist ohne Einbeziehung der Fundtopographie und der Begleitfunde, d. h. eines vertrauenswürdigen archäologischen Berichtes, wegen der Heterogenität der Gussprodukte und wegen des Fehlens der Kenntnis des Schmelzbetriebes nicht seriös.

### Bildnachweis

1a; 2a: E. M. Ruprechtsberger  
alle anderen Aufnahmen: H. Preßlinger

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch des Oberösterreichischen Musealvereines](#)

Jahr/Year: 2016

Band/Volume: [161](#)

Autor(en)/Author(s): Preßlinger Hubert Johann Maria, Ruprechtsberger Erwin Maria

Artikel/Article: [Ergebnisse von Patina-Untersuchungen an echten, antiken Metallprodukten 9-20](#)