

Eine Untersuchung des Spurenelementgehaltes von römischen Bleiprobe

Autor(en): **Wytttenbach, A. / Schubiger, P.A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahrbuch der Schweizerischen Gesellschaft für Ur- und Frühgeschichte = Annuaire de la Société Suisse de Préhistoire et d'Archéologie = Annuario della Società Svizzera di Preistoria e d'Archeologia**

Band (Jahr): **58 (1974-1975)**

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-115652>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Eine Untersuchung des Spurenelementgehaltes von römischen Bleiprobe

1. Einleitung

Das Interesse des Chemikers an der Analyse von Gegenständen aus der Vergangenheit reicht fast 200 Jahre zurück. Den technischen Möglichkeiten entsprechend bezog sich dieses Interesse vorerst auf die Hauptbestandteile einer Probe; mit der Einführung neuer, sehr wirksamer Analysemethoden in den letzten 30 Jahren sanken jedoch die Erfassungsgrenzen immer tiefer, d. h. es konnten entweder Hauptbestandteile von sehr kleinen Proben oder aber Spurenelemente in Proben normaler Grösse bestimmt werden. Die Motivation zu solchen Arbeiten reichte vom einfachen Interesse in die chemische Zusammensetzung bis zu Fragen nach dem Ursprung, dem Alter oder der Echtheit eines Gegenstandes, nach Herstellungsmethoden und Handelsrouten und Veränderungen im monetären System u. a. m. Obwohl Proben verschiedenster Natur untersucht wurden, liegt doch das Schwergewicht der heute vorliegenden analytischen Information bei Münzen, Keramik, Gläsern und Metallen.

Unter den Metallen sind sicher Kupfer und seine Legierungen am besten untersucht, liegen doch dazu Tausende von Analysen vor. Im Gegensatz dazu sind Analysen von Bleigegegenständen eher selten, was umso erstaunlicher ist, als zumindest die Römer bekannt sind für eine ausgedehnte Verwendung von Blei; zudem zeigt Blei eine grosse Korrosionsbeständigkeit, so dass Funde von Bleigegegenständen häufig sind. Einige Analysen von römischem Blei können bei Tylecote (1) gefunden werden, wobei jedoch zu beachten ist, dass viele dieser Analysen auf den für Spurenelemente unzulänglichen klassischen Methoden der Jahrhundertwende beruhen.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Daten wurden im Rahmen einer Dissertation über die instrumentelle Aktivierungsanalyse (2) gewonnen; es sollten vorerst einmal nach einer modernen Methode zuverlässige Werte über den Spurenelementgehalt einer grösseren Anzahl von römischen Bleiprobe ermittelt und sodann geprüft werden, ob diese Spurenelementgehalte etwas beitragen können zu den Aspekten der Bleiverwendung in der römischen Zeit.

2. Die verwendete Analysemethoden

Die hier wiedergegebenen Resultate wurden mit Hilfe der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse gewonnen. Während der Leser für das Prinzip und die technischen Einzelheiten auf die Fachliteratur verwiesen werden muss, seien doch einige Hauptcharakteristika der Methode angeführt:

- Die Zerstörungsfreiheit: Aktivierungsanalysen lassen sich häufig so durchführen, dass die Proben keinen chemischen Operationen unterworfen werden müssen und deshalb in ihrer Form erhalten bleiben. Während dieser Gesichtspunkt hier von nebensächlicher Bedeutung war, weil von den meisten Bleigegegenständen ohne Schwierigkeiten Proben zur Analyse entnommen werden konnten, spielt er in andern Fällen, etwa der Analyse von Münzen (3), eine wichtige Rolle.
- Die hohe Empfindlichkeit: Sehr viele Elemente lassen sich bei der Aktivierungsanalyse mit Reaktor-neutronen mit grosser Empfindlichkeit bestimmen. Bei den in den Bleiprobe mehr oder weniger regelmässig angetroffenen Spurenelementen lagen die Nachweisgrenzen (bei einem Probegewicht von 200 mg) wie folgt: Au 0,01 ppm¹, As und Sb: 0,04 ppm, Cu 0,2 ppm, Ag 20 ppm und Sn 300 ppm. Einzig beim Zinn reichte diese Empfindlichkeit nicht immer aus, in welchen Fällen dann eine radiochemische Abtrennung (resultierende Empfindlichkeit 0,2 ppm) vorgenommen wurde.
- Die Aktivierung mit Reaktor-neutronen ergibt Resultate, welche über die ganze bestrahlte Probe gemittelt sind. Dadurch steht sie im Gegensatz zu andern zerstörungsfreien Methoden, etwa der Röntgenfluoreszenzanalyse oder der Mikrosonde, welche nur die Oberflächenschicht erfassen; dieser Unterschied ist besonders bei Proben wichtig, deren Oberflächenschichten durch langes Liegen in der Erde chemisch verändert sind.

3. Das Untersuchungsmaterial

Untersucht wurden Bleigegegenstände, die in schweizerischen Museen zugänglich waren. Folgenden Institutionen sind wir für ihre Unterstützung dankbar: Römermuseum Augst, Musée d'Avenches, Historisches

¹ 1 ppm (parts per million) = 10^{-6} = 10^{-4} %.

Tabelle 1 Vergleich zwischen Wand- und Nahtmaterial von Wasserleitungsrohren (alle Werte in ppm)

Fundort des Rohres	Wandmaterial						Nahtmaterial					
	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
Avenches	584	8	31	3104	70	0,01	422	31	48	3161	82	0,07
Toffen	433	11	69	2762	91	0,30	431	11	67	3032	84	0,25
Avenches	1007	153	58	546	647	0,01	1114	16	22	142	114	0,01
Avenches	352	< 3	59	436	110	0,01	372	< 3	55	1296	110	0,03
Windisch	28	67	86	42	426	0,01	45	105	101	< 200	457	0,01
Windisch	335	318	217	1	445	0,07	423	146	130	360	238	0,07

Museum Bern, Vindonissa-Museum Brugg, Landesmuseum Zürich, Universität Bern, Historisches Museum Basel. Besonders wertvoll waren auch Proben von Bleibarren aus dem British Museum London.

Analysenproben von etwa 200 mg Gewicht wurden mit einem Stahlmesser von den Gegenständen abgetrennt und dann mit einem Diamantziehmesser oberflächlich gereinigt.

4. Resultate und Diskussion

4.1. Gefundene Spurenelemente

In praktisch allen untersuchten Gegenständen konnten die Elemente Cu, As, Ag, Sn, Sb und Au nachgewiesen werden. Cd, dessen Gehalt in einem Bleirohr von Brandenstein und Schroll (4) mit 30 ppm angegeben wird, konnte nie gefunden werden, obwohl unsere Erfassungsgrenze für dieses Element 0,1 ppm betrug.

4.2. Homogenität der Spurenelementverteilung

Die Gleichmässigkeit des Spurenelementgehaltes wurde an einigen Wasserleitungsrohren durch Mehrfachanalysen geprüft, wobei die Probenahmen sich über 2 m Rohrlänge und über den ganzen Rohrquerschnitt verteilten. Die Resultate zeigten keine Streuung, welche über die experimentell erzielte Reproduzierbarkeit ($\pm 7\%$) hinausging; eine einzelne Analyse kann deshalb als repräsentativ für das ganze Rohr angesehen werden.

4.3. Die Längsnähte der Wasserleitungsrohre

Römische Wasserleitungsrohre wurden durch Rollen eines Bleibleches von passender Dimension und Zugiessen der Stossfuge hergestellt. Gowland (5) gibt für zwei in England gefundene Rohre an, dass zum Zugiessen entweder gewöhnliches Blei oder aber Blei mit etwa 5% Zinn verwendet wurde.

Die Analysenwerte des Nahtmaterials von 6 von uns untersuchten Rohren (Tabelle 1) zeigt in keinem Fall einen Sn-Gehalt von mehr als 0,3%. Demnach scheint das Zugiessen mit gewöhnlichem Blei das weitaus häufiger angewendete Verfahren gewesen zu sein. Der

Vergleich zwischen Naht- und Rohrmaterial zeigt weiter, dass in allen Fällen im Spurenelementgehalt signifikante Unterschiede vorhanden sind; dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Giessen der Bleibleche und das Zugiessen der Stossfuge nicht zur selben Zeit und ev. auch nicht am selben Ort geschah, so dass für beide Vorgänge nicht exakt dasselbe Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangte.

4.4. Der Vergleich zwischen Barren, Blechen und Rohren

Die 3 grössten Gruppen innerhalb der analysierten Bleigegegenstände sind die Barren (13 Stück, Tab. 2), die Rohre (18 Stück, Tab. 3) sowie die Bleche (5 Stück, Tab. 4). Die Mittelwerte dieser Gruppe sind in Tabelle 5 zusammengestellt, und Fig. 1 gibt die Häufigkeitsverteilung der Spurenelementgehalte der beiden grösseren Gruppen.

Es fällt auf, dass zwischen Rohren und Blechen weitgehende Übereinstimmung besteht; offensichtlich wurde bei der Herstellung – wenigstens was die Zusammensetzung des Materials anbelangt – nicht differenziert zwischen Blechen für die Rohrherstellung und solchen zu andern Zwecken.

Wenn wir die Bleibarren – welche zweifellos eine Zwischenstufe bei der Herstellung jeglichen Bleigegegenstandes darstellen – mit den Rohren oder den Blechen vergleichen, so fällt auf, dass sich die Gehalte an Cu, As, Ag und Sb recht ähnlich sind, während Sn und Au in den Barren viel kleinere Gehalte zeigen als in den Rohren. Es drängt sich somit der Schluss auf, dass bei der Herstellung der Bleche dem von den Barren stammenden Material Zinn zugesetzt wurde; da ausserdem die Au- und Sn-Werte auf dem 99%-Niveau signifikant korreliert sind, darf für beide Metalle dieselbe Quelle angenommen werden.

Es stellt sich die Frage nach dem Sinn der Zinnzugabe. Den Römern war sicher die Tatsache eines niedrigeren Schmelzpunktes einer Pb-Sn-Legierung bekannt, wurden doch bei gewissen Gelegenheiten (etwa für Rohrbogen oder für Zwischenstücke zwischen einzelnen Rohren) Legierungen verwendet, welche bis zu

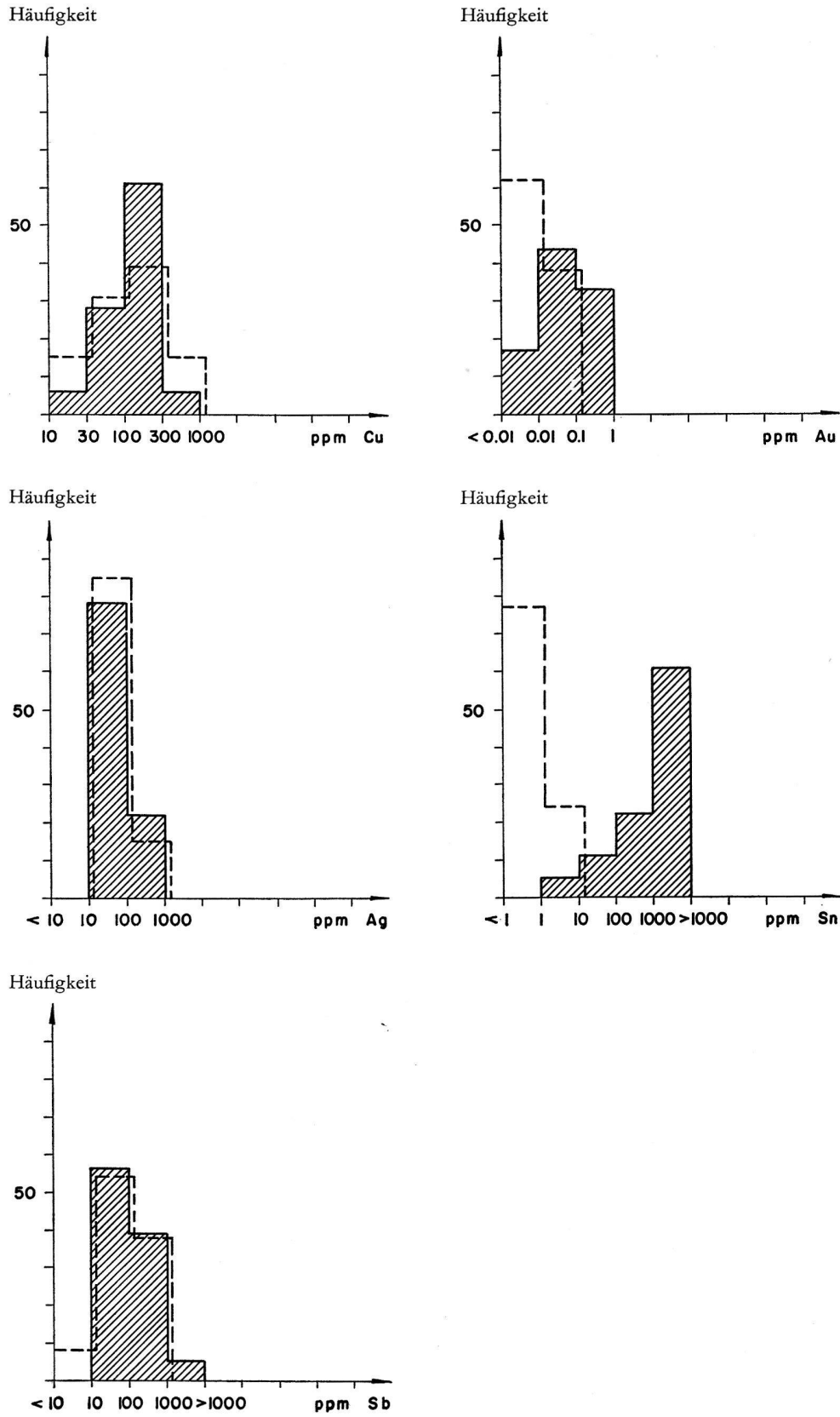


Fig. 1. Prozentuale Häufigkeitsverteilung der Elemente Cu, Au, Ag, Sn und Sb in den Bleibarren (---) und in den Bleirohren (—).

Tabelle 2 Analyse von 13 Bleibarren (alle Werte in ppm)

Nr. und wahrscheinliche Herkunft, nach Tylecote (1)	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
22. Hint's Common, Staffs/GB	198	< 5	28,1	6,2	68,7	0,003
18. Bristol/GB	116	< 1	27,1	0,2	316,6	0,005
16. Heyshaw Moor, Nidderdale/GB	19	< 6	83,6	0,3	96,0	0,005
67. Cheshund/GB	350	13	25,6	10.	216,9	0,015
21. Bossington, Stockbridge/GB	130	38	18,2	0,4	164,4	0,007
1. Hexgrave Parks, Notts/GB	28	< 4	102,6	10.	53,0	0,022
17. Nr Blaydon/GB	147	350	423,5	0,8	220,0	0,020
8. Pulborough, Sussex/GB	47	< 25	41,4	0,6	347,1	0,005
14. Cromford Moor, Wirkswood/GB	87	< 4	81,8	0,2	56,7	0,002
12. Tansley Moor, Matlock/GB	48	5	35,0	0,4	44,7	0,002
20. Snailbeak Mine GB	269	< 2,5	93,1	0,4	38,2	0,006
— ? Fundort: Arbon/CH	88	3	84,1	< 20	80,6	0,026
— ? Fundort: Basel/CH	996	< 0,02	44,6	< 20	0,3	0,018

Tabelle 3 Analyse von 18 Bleirohren (alle Werte in ppm)

Fundort	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
Augst/CH	143	9,6	76,3	877	14,3	0,024
Augst/CH	169	< 4	26,7	2908	59,6	0,046
Augst/CH	263	< 6	44,3	4813	99,2	0,075
Avenches/CH	352	< 3,5	58,9	436	99,8	0,012
Avenches/CH	584	8,4	31,3	3104	69,8	0,015
Avenches/CH	1007	152,5	58,4	546	646,9	0,008
Toffen/CH	433	10,5	69,2	2762	91,2	0,298
Herculanium/I	571	< 9,1	59,8	1853	187,8	0,187
Caldas de Monique/P	218	< 33,7	144,0	2679	563,9	0,410
Magdalensberg/A	664	< 2	75,8	1034	45,3	0,028
Augst/CH	472	< 25,6	268,2	1666	379,3	0,398
Coimbra/P	501	137,9	247,6	2593	1531,3	0,614
Avenches/CH	211	5,4	22,0	1470	58,1	0,017
Pompeji/I	853	< 2,5	50,1	10	72,1	0,005
Yverdon/CH	717	< 2	17,6	200	12,5	0,00001
Windisch/CH	28	66,8	85,5	41,5	426,1	0,010
Windisch/CH	335	317,6	216,6	1	444,9	0,067
Avenches/CH	403	32,9	83,0	3769	133,7	0,364

Tabelle 4 Analyse von 5 Blechen (alle Werte in ppm)

Fundort	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
Avenches	721	0,3	43	< 20	7	0,004
Ersigen	41	< 14	96	970	303	0,018
Avenches	254	39	73	990	142	0,059
Windisch	236	53	6	2777	84	< 0,015
Avenches	458	17	88	3801	91	0,552

Tabelle 5 Mittelwerte der 3 Gruppen (alle Werte in ppm)

	Cu	As	Ag	Sn	Sb	Au
Barren	190	35	85	4	160	0,01
Rohre	440	46	90	1700	270	0,14
Bleche	340	25	60	1700	125	0,13

30% Sn enthielten. Die bei den Rohren festgestellten Zinnmengen von 3⁰/₀₀ und weniger bewirken jedoch keine nennenswerten Veränderungen der Eigenschaften des Bleis. Falls die Zulegierung einer so geringen Menge willentlich erfolgte, basierte sie wohl auf falschen Vorstellungen über ihre Wirksamkeit.

Wir neigen eher zur Annahme, dass der Zinngehalt der Rohre die Folge davon ist, dass für die Blechherstellung nicht ausschliesslich von Bleibarren ausgegangen wurde, sondern dass jeweils auch Bleiabfall mitverwendet wurde, wobei dieser Bleiabfall auch Anteile der oben erwähnten hoch zinnhaltigen Bleilegierung umfasste. Die Tatsache, dass von allen untersuchten Rohren nur deren zwei gleich wenig Zinn enthalten wie die Barren, würde demnach für eine weite Verbreitung dieser Praxis sprechen, d. h. für ein sehr hauswälderisches Umgehen mit den vorhandenen Materialien.

Die erwähnte starke Korrelation zwischen dem Gold- und dem Zinngehalt könnte ihre Erklärung darin haben, dass das zur Legierungsbildung verwendete Zinn relativ stark goldhaltig (etwa 80 ppm) war; leider enthält die Literatur keine Goldanalyse für die wenigen bekannten römischen Zinnbarren, so dass diese Hypothese nicht überprüft werden kann.

4.5. Die Gruppenbildung mit Hilfe der Spurenelementgehalte

Es wurde im weitem untersucht, ob sich auf Grund der Spurenelementgehalte im gesamten untersuchten Material einzelne Gruppen bilden lassen, was unter Umständen Rückschlüsse auf die Herkunft des verwendeten Bleis ergeben würde. Dabei wurde die mathematische Methode der «average-link-cluster»-Analyse verwendet (6). Es ergaben sich jedoch keine Gruppen von hoher Gleichheit (7), was unter anderem eine Folge der postulierten, weitverbreiteten Wiederverwendung von Bleiabfällen sein kann.

Literatur

- (1) Tylecote, R. F., Metallurgy in Archaeology, London 1962.
- (2) Schubiger, P. A., Instrumentelle Aktivierungsanalyse von Spurenelementen in römischen Bleigegegenständen, EIR-Bericht 214, 1972.
- (3) Wytttenbach, A. und Hermann, H., The quantitative non-destructive analysis of silver coins by neutron activation, Archaeometry 9 (1966) 139.
- (4) Brandenstein, M. und Schroll, E., Archaeologia Austria, Beiheft 3 (1958) 116.
- (5) Gowland, W., Archaeologia (London) 57 (1901) 365.
- (6) Hodson, R. F., World Archaeology 1 (3) (1970) 299.
- (7) Wytttenbach, A. und Schubiger, P. A., Trace element content of Roman lead, Archaeometry 15 (1973) 199.

A. Wytttenbach, Eidg. Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen.
A. Schubiger, Max Planck Institut, Heidelberg