

5. Kupfersulfidüberzüge auf prähistorischen Kupfer- und Bronzeartefakten aus Hallstatt

Robert Seemann (†) und
Franz Brandstätter

Die herkömmliche Korrosion von in der Natur gelagerten Metallobjekten findet meist unter oxidierenden Bedingungen im oberflächennahen Bodenbereich statt. Notwendige Bodenfeuchtigkeit, Kohlendioxid und Sauerstoff führen bei der Umsetzung von Kupfer und Kupferlegierungen (Bronze, Messing etc.) zu den bekannten mehr oder minder intensiv grün bis blau gefärbten Verwitterungskrusten, bzw. in Abhängigkeit von der Intensität und Dauer, zur kompletten Umsetzung der ursprünglichen Metalle in die entsprechenden Carbonate, Sulfate, Oxide und Hydroxide. Unter bestimmten Voraussetzungen können dabei auch Chloride und Phosphate entstehen. Selten bilden sich unter diesen Umständen – zumindest im ersten Schritt – mineralogisch einheitliche Verbindungen, meist sind es diverse Mischformen.

Unter Sauerstoffabschluss, das heißt bei geeigneten Bodenverhältnissen und in geeigneten Bodentiefen, können sich – bei Angebot von Schwefel – gelegentlich auch Sulfide bilden (NORD et al. 1998). Diese Prozesse finden vor allem in mit organischem Material angereichertem Milieu und/oder mit Hilfe bakterieller Beeinflussung statt. Die sulfidischen Umsetzungsmineralien sind, sobald sich wieder oxidierende Bedingungen einstellen, meist nur kurzlebige, unbeständige Zwischenstadien.

In bestimmten Fundkomplexen aus Hallstatt treten derartige Kupfer- und Bronzeartefakte mit atypisch dicken sulfidischen Krusten auf. Diese intensiv metallisch bläuliche Hülle besteht vorwiegend aus Covellin. Die Umsetzung erfolgte – wenn auch mit deutlicher Zunahme des Volumens – unter weitgehender Beibehaltung der ursprünglichen Gestalt des Metallkörpers.

Einige dieser ungewöhnlichen Gegenstände sind bereits während der ersten Grabungsperioden in Hallstatt

gefunden und schon damals als Besonderheit beschrieben worden. So erfolgt bereits 1853 in der Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen ein Bericht über den Fund einer kupfernen Berghaue aus einer „Lettenschicht“, die mit einer dunkelblau gefärbten Kruste überzogen war (N. N., 1853).

Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man sie als Scheide oder Hülle zum Gerät deuten, wobei damals schon festgehalten wurde, dass alle Details der ursprünglichen Form des Werkzeuges erhalten geblieben sind. Als Gensedeutung wurde eine langsame schrittweise chemische Veränderung des Metallkörpers angenommen. Eine damals durchgeführte Analyse erbrachte 60,2 % Kupfer, 32,6 % Schwefel und 2,5 % Eisen. Auch Sacken (1868) berichtet von diesem Pickel, der oberflächlich in intensiv blaues „Kupferindig“ (Covellin) verwandelt wurde. Die Dicke der Umwandlungsschicht wird mit ca. 0,25 Zoll (ca. 6 mm) angegeben. Und bereits 1872 widmet Priwoznik anhand des gleichen Fundstückes diesem Phänomen eine eigene Arbeit in der er annimmt, dass die Umsetzung der Bronze durch langes Liegen im Erdreich geschehen sei. In seinem Resümee gelangt er zur Überzeugung, dass die Umwandlung der antiken Bronze durch den direkten Einfluss von löslichen Sulfiden oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt wurde und anders zu deuten wäre als die Covellinbildung in den natürlichen Kupfererzlagern. Schon er bringt den Schwefelwasserstoff in direkte Beziehung zu faulenden, schwefelhaltigen organischen Substanzen, bzw. deren Kontakt zu schwefelsauren Salzen (z. B. Gips). Er berichtet zudem von Experimenten mit „Schwefelammon“ (Ammoniumhydrosulfid) und Bronze, wobei sich das Metall mit indigoblauem Kupfersulfid zu überziehen begann. Nach Recherchen von Barth (BARTH 1976), stammt das Fundstück

mit hoher Wahrscheinlichkeit aus einem ehemals oberirdischen Blockbau, der bei Anlage des Maria-Theresia-Stollens entdeckt und bei dessen Ausmauerung zumindest teilweise ausgeräumt wurde.

Auch Hochstetter stellt 1879 ähnliche Überlegungen an. Er untersucht einen entsprechend umgesetzten Kupferklumpen und das Lappenbeil aus dem Blockwandbau aus der Grabung von 1877 (siehe Beitrag Barth) und kommt zur Überzeugung, dass die korrosive schrittweise Umsetzung des Kupfers nur in gipshaltigen Ablagerungen – angereichert mit vermodernden tierischen und pflanzlichen Resten – stattgefunden haben könnte. A. Simony (SIMONY 1880) schließt sich dieser Meinung an.

Barth (BARTH 1976) registriert, dass die hier diskutierten Oberflächenveränderungen an Bronzeobjekten aus Hallstatt immer nur an Funden aus Blockbauten zu beobachten sind und vermutet einen ursächlichen Zusammenhang mit deren Verwendung. Dem widerspricht Pauli (PAULI 1979) und meint, „dieses Schwefelkupfer entsteht ohne weiteres aus der Reaktion mit dem Gips am Grunde des Beckens, wenn reichlich vorhandene Bakterien im Wasser den Sauerstoff aufzehren“. Die Annahme einer speziellen Nutzung der Becken sei nicht erforderlich, er deutet sie als Wasserbehälter. Heute geht Barth von der Überlegung aus, dass in den Holzkonstruktionen Fleisch zur Konservierung in Hauklein (aus der Salzlagerstätte) eingegraben wurde und dass die chemische Umsetzung der Oberfläche von kupferhaltigen Gegenständen zu Covellin damit in Zusammenhang stehen muss (siehe Beitrag Barth).

5.1 Die untersuchten Fundstücke

Nachfolgend angeführte Gegenstände, aus verschiedenen Grabungsperioden und Lokalitäten in Hallstatt, standen für chemische und mineralogische Untersuchungen zur Verfügung:



Abb. 27: Lappenbeilfragment aus Bronze (PA Inv.-Nr. 3508a, siehe Beitrag Barth in diesem Band und Taf. 13)

Aus dem im Jahre 1877 entdeckten Blockwandbau im Bereich des Kaiserin-Maria-Theresia-Stollens (siehe Beitrag Barth in diesem Band)

Lappenbeilfragment aus Bronze (PA Inv.-Nr. 3509a, siehe Beitrag Barth in diesem Band)

Bruchstück eines Rohkupferschmelzkuchens (PA Inv.-Nr. 3.509b):

Das etwa 4,0x2,1 cm messende blauschwarze knollenartige Gebilde besteht aus einem metallischen Kupferkern, ummantelt von einer massiven sattblauen, im Querschnitt grobspätigen, radialstrahligen Covellinkruste (siehe Abb. 28). Eine unmittelbar den Metallkern umgebende Übergangszone ist schwarz, porös und besteht vorwiegend aus (sekundärem) Calcit. Der stark korrodierte Kupferkern ist Rest eines typischen Schmelzkuchens mit blasigen Hohlräumen und zum Teil mit Schlackenresten. Metallkern und schwarze Übergangszone sind auffallend einheitlich mit Chalkosin-Entmischungströpfchen (mit dem gleichen Verteilungsmuster) durchsetzt. Beide Zonen gemeinsam repräsentieren dem zufolge die ursprüngliche Form des Kupferkörpers. Der Covellinmantel repräsentiert den Zuwachs an Volumen.



Abb. 28 a

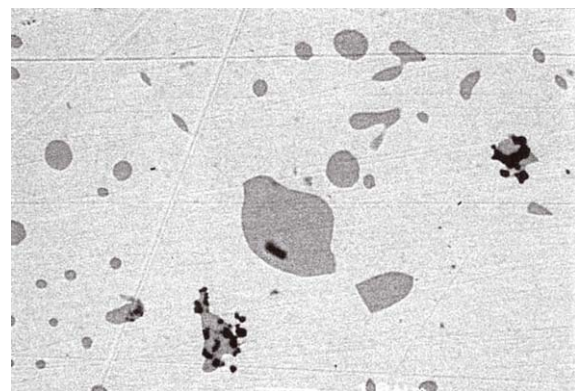


Abb. 28 b



Abb. 28 c

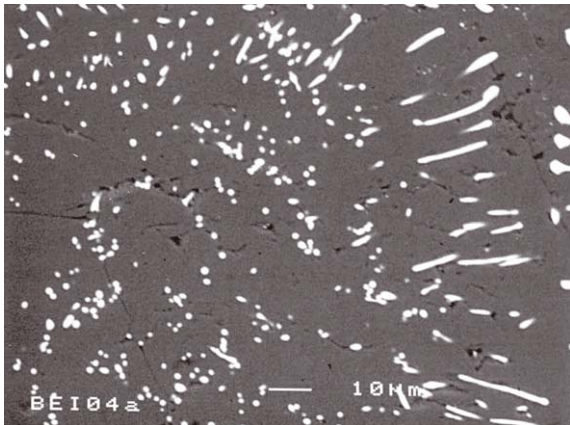


Abb. 28 d

Abb. 28: Bruchstück eines Rohkupferschmelzkuchens (PA Inv.-Nr. 3.509b) mit Sulfidrinde.

a) Überblicksaufnahme des stark korrodierten metallischen Kerns (rötlich-weiß) mit einer Übergangszone (schwärzlich-grau) und der äußeren Sulfidhülle (blau).

b) Detail aus dem Kernbereich mit rundlichen Einschlüssen (Entmischungen) von Chalkosin (dunkelgrau) in Kupfermetall (hellgrau). REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 70 µm.

c) Detail der Grenzzone zwischen äußerer Sulfidhülle (grobkörnige Covellinkristalle, untere Bildhälfte) und der Übergangszone (feinkörnige Masse, obere Bildhälfte). Diese Grenzzone repräsentiert die ursprüngliche Oberfläche des Ausgangskörpers. Auflichtaufnahme, Bildbreite 0,9 mm.

d) Detail aus der Übergangszone (ehemalige Kupferzone) mit punktförmigen bis länglichen (ca. radialstrahlig orientierten) Einschlüssen von Chalkosin (weiß) in einer dunklen Matrix aus vorwiegend Calciumcarbonat. REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 95 µm.

Vermutlich aus dem Blockbau im Kaiserin-Maria-Theresia-Stollen

Oberständiger Lappenpickel aus Bronze mit sechseckigem Querschnitt. L. 26 cm (PA Inv.-Nr. 77.644, BARTH 1976)



Abb. 29: Oberständiger Lappenpickel aus Bronze mit sechseckigem Querschnitt (PA Inv.-Nr. 77.644).

Aus einer „Holzkonstruktion“ im Grabungsschnitt 94/S4

Bronzenadel (PA Inv.-Nr. 90.714) mit dunkelgrauer Kruste, die sich leicht vom Metallkern lösen lässt. Im Gegensatz zur Situation bei den anderen Sulfidproben ist hier Chalkopyrit und Chalkosin dominant, Covellin fehlt. Der relativ hohe Eisengehalt in der Sulfidkruste ist vermutlich auf höheren Eisengehalt in der Sedimentmatrix zurückzuführen. Bronze als Metallkern bewirkt in der innersten Umsetzungsschicht („Übergangszone“) die Bildung einiger, schwer zu definierender Sn-(Fe-)-Cu-(P-,Si-)-S-Phasen (siehe Tabelle 21). Das Zinn war im Gegensatz zum Kupfer unter den gegebenen Umständen, kaum mobil.



Abb. 30:

a) Gesamtansicht der Nadel (PA Inv.-Nr. 90.714).

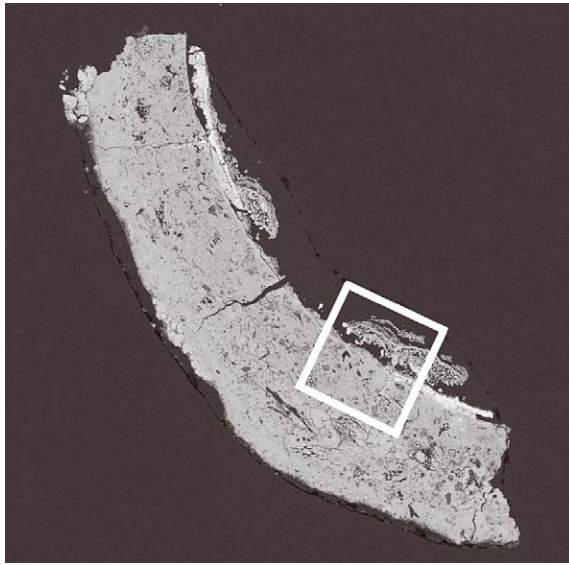
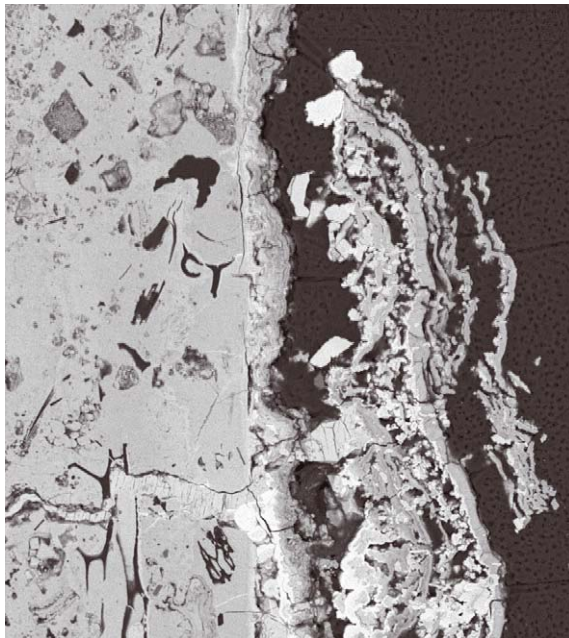
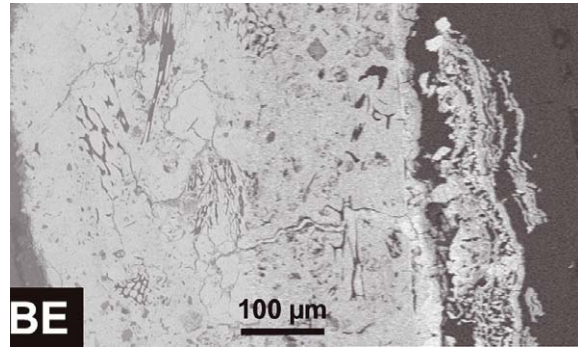


Abb. 30: Kruste einer im Grabungsschnitt 94/S4 gefundenen Bronzenadel (PA Inv.-Nr. 90.714).

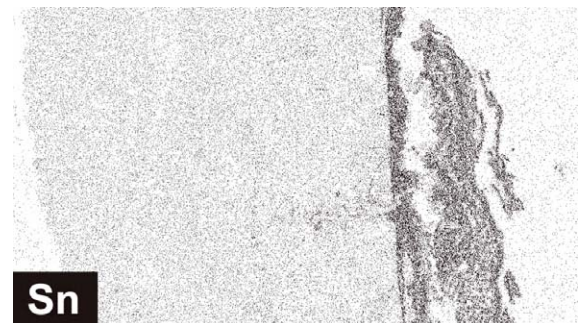
b) Gesamtansicht der untersuchten Nadelkruste. Die Hauptmasse (dunkelgrau) der Kruste besteht aus einem Fe-Cu-Sulfid (Pauschalchemismus: ca. FeCu_2S_4 ; u.a. Chalkopyrit und Chalkosin). Auf der (konkaven) Innenseite der Kruste befindet sich eine scharf begrenzte, mit Zinn angereicherte Zone (hellgrau). REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 2 mm.



c) Detailausschnitt (weißer Rahmen in Bild a) der Grenze zwischen der Fe-Cu-Sulfidmasse (linke Bildhälfte) und der Sn-reichen Zone (rechte Bildhälfte). REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 0,33 mm.



d) Detailansicht in derselben Orientierung wie Bild c. REM-Aufnahme, BE-Modus.



e), f), g) Elementverteilung (Röntgenraster) zu Bild d für die Elemente Eisen (e), Kupfer (f) und Zinn (g). Deutlich erkennbar ist der scharfe Übergang zwischen der Fe-Cu-Sulfidmasse und der Sn-reichen Zone („Übergangszone“) an der Metallseite der Nadelkruste. Die scharfe Grenze repräsentiert die ehemalige Metalloberfläche der Bronzenadel.

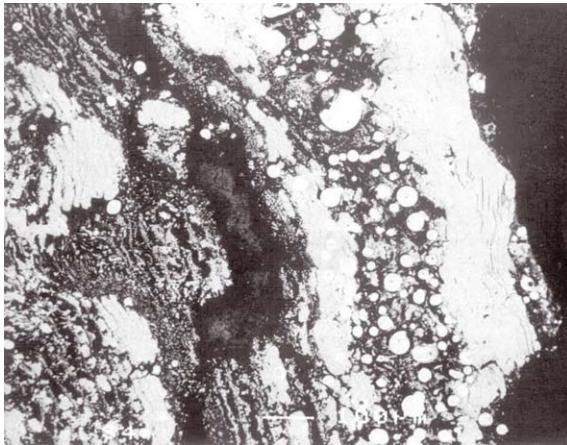
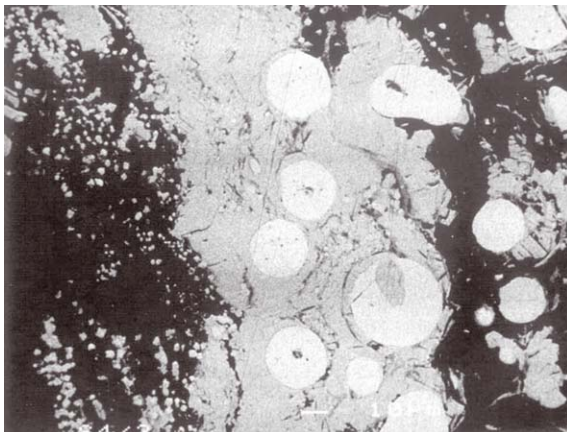
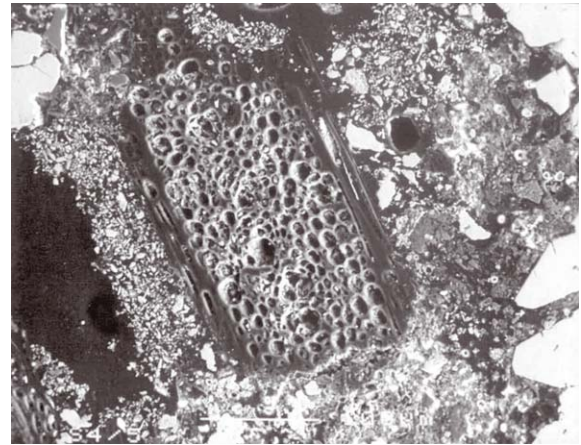


Abb. 31: Kupfersulfidaggregat mit Resten organischer Strukturen (PA Inv.-Nr. 90.715) aus dem Grabungsabschnitt 94/S4.

a) Teilaufnahme des Aggregats mit Lagentextur bestehend aus vorwiegend Kupfersulfid (weiß bis hellgrau) und Einschlüssen von Resten organischer Strukturen (dunkelgrau bis schwarz). REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 0,87 mm.



b) Detail von Bild (a): kugelförmige Aggregate von Chalkosin (weiß) in dichter Matrix aus Covellin (hellgrau). REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 0,17 mm.



c) Detail von Bild (a): organischer Einschluss (Bildmitte) mit „Zellstruktur“. REM-Aufnahme, SE-Modus, Bildbreite 0,36 mm.



d) Detail von Bild (a): organisches Fragment (schwarz) mit „Zellstruktur“ als Einschluss in massivem Covellin. REM-Aufnahme, BE-Modus, Bildbreite 0,12 mm.

Kupfersulfidaggregat mit Resten organischer Strukturen (PA Inv.-Nr. 90.715) aus dem Grabungsabschnitt 94/S4. Im Gegensatz zu den anderen Proben, konnte hier kein primäres gediegenes Kupfer mehr festgestellt werden. Entweder ist das Aggregat als ein vom Hauptstück abgetrenntes Rindenfragment oder als komplett in Sulfid umgesetztes Artefakt zu betrachten.

Streifung aus dem Gräberfeld Hallstatt, Salzberg

Rohkupferschmelzkuchen mit geringmächtiger grüner Verwitterungsschicht (vorwiegend Malachit), ohne sulfidischer Reaktionsrinde, PA Inv.-Nr. 77.677 von 1864 (Abb. 32). Er gilt als Vergleichstück zu dem randlich mas-

siv in Covellin umgesetzten Rohkupferschmelzkuchen (PA Inv.-Nr. 3.509b) aus dem Blockwandbau im Bereich des Kaiserin-Maria-Theresia-Stollens. Die optisch dem letztgenannten Stück sehr ähnliche blasenreiche Matrix des Rohkupfers besteht aus durchwegs relativ reinem Kupfer ohne Beimengung von Zinn. So wie beim Fundstück aus dem Blockwandbau gibt es die zahlreichen, typisch rundlichen bis schlauchartigen Chalkosin-Entmischungströpfchen. Zusätzlich treten aber auch noch nennenswerte Mengen einer antimonreichen Phase auf. Nach REM-Untersuchungen ergibt sich dafür eine durchschnittliche Zusammensetzung von $[\text{Cu}_3(\text{Sb,As})]$. Charakteristisch sind zudem auch noch



Abb. 32: Rohkupferschmelzkuchen (Grabungsfeld Salzberg, Hallstatt) mit geringmächtiger grüner Verwitterungsschicht (vorwiegend Malachit), ohne sulfidischer Reaktionsrinde, PA Inv.-Nr. 77.677; Fund von 1864.

nennenswerte Mengen an gediegen Silber und Blei - als Entmischung in der Kupfer-Antimonphase. Das Ausgangsmaterial (Erz und/oder Kupferschrot) für diese Cu-Schmelze ist somit einer anderen Herkunft zuzuordnen, als das der Covellin-reichen Probe (PA Inv.-Nr. 3.509b).

5.2 Schwefelisotopenuntersuchungen

Schwefel hat in der Natur vier stabile Isotope: das mit Abstand häufigste davon ist das leichteste, das ^{32}S , mit einem Anteil von 95,02 %, gefolgt vom ^{34}S mit 4,22 %. In deutlich geringeren Mengen gibt es noch das ^{33}S (0,76 %) und das ^{36}S (0,0136 %). Diese Isotope zeigen im Bereich der Erdkruste erhebliche Fraktionierungserscheinungen, die vor allem bei langsamen Gleichgewichtsreaktionen und tiefen Tempe-

Inv.Nr.:	Ausgangsmaterial (Metallkern + Übergangszone + prim. Einschlüsse)	„Übergangszone“ Korrosionszone um den Metallkern mit „prim.“ Einschlüssen + sekundären Neubildungen	Sulfidische Neubildungen (+ sek. Einschlüsse) und Verwitterungskruste	Verwitterungsminerale und andere sekundäre Bildungen im oxidierenden Milieu an der Oberfläche des Objektes
3.509b	Bruchstück eines Rohkupferschmelzkuchens aus dem Blockbau von der Grabung 1877			
	Kupfer (Cu ⁰)	Chalkosin (Cu ₂ S) mon.: Entmischung aus der Rohkupfer-schmelze (Sp)	Covellin (CuS) hex. bläulich (HM) „CuR“-Phase (ca. Cu ₃ Fe ₂ S ₄) : an den Rändern der Covellinkristalle (Sp)	Calcit (CaCO ₃) trig. (Sp) Gips (CaSO ₄ ·2H ₂ O) mon. (Sp) Goethit (FeOOH) rh. (Sp) und div. andere Fe-Oxidhydrate
	Chalkosin (Cu ₂ S) mon.: tröpfchen- bis „schlauchförmige“ Entmischung aus der Rohkupfer-schmelze (Sp)	„CuE“-Phase (ca. Cu ₃ S ₂) (Sp) Schlackenreste mit Magnetit, Cu, Pyrit, Quarz und Calcit (NM)	Chalkopyrit (CuFeS ₂) tetr. (Sp) Pyrit (FeS ₂) kub. (Sp)	Malachit (Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂) mon. (Sp) und diverse andere Cu-Hydroxycarbonate
	„CuE“-Phase (ca. Cu ₃ S ₂) (Sp) Entmischung aus der Schmelze	Quarz (SiO ₂), detritär (Sp) div. Tonminerale, detritär (Sp)	Organ. Substanzen: (Holz, Pflanzenfasern Knochen) (Sp)	
	Quarz (SiO ₂) detritär (Sp) div. Tonminerale detritär (Sp)	Neubildungen: Calcit (CaCO ₃) trig. (HM)	div. Phosphate (Sp)	
	Schlackenreste mit Magnetit, Cu, Pyrit, Quarz und Calcit (Sp)	Chalkopyrit (CuFeS ₂) tetr. (Sp) Pyrit (FeS ₂) kub. (Sp)		
77.677	Bruchstück eines Rohkupferschmelzkuchens (Vergleichsprobe ohne Sulfidkruste) Streufund aus Hallstatt (Salzberg) von 1864			
	Kupfer (Cu ⁰)		Keine Sulfidhülle	Malachit (Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂) mon. (Sp) und diverse andere Cu-Hydroxycarbonate
	Chalkosin (Cu ₂ S) mon.: tröpfchen- bis „schlauchförmige“ Entmischung aus der Rohkupfer-schmelze (HM)			
	CuSb-Phase (ca. Cu ₃ [Sb,As]) NM			
	Silber (Ag ⁰) (Sp)			
	Blei (Pb ⁰) (Sp)			
3.509a	Lappenbeifragment aus Bronze aus dem Blockbau von der Grabung 1877			
	Cu-Sn Legierung (9,2-10,2% Sn)		Covellin (CuS) hex. bläulich (HM)	
77.644	Lappenpickel aus Bronze aus dem Blockbau im Maria-Theresia-Stollen			
	Cu-Sn Legierung (6,7-7,0% Sn)		Covellin (CuS) hex. bläulich (HM)	
90.714	Kruste einer Bronzenadel (aus einer „Holzkonstruktion“ im Grabungsschnitt 94/S4)			
	(Probe ohne Metall)	Chalkosin (Cu ₂ S) mon. (NM) ca. Cu ₃ S ₂ – Phasen (Sp) ca. (Cu,Fe) ₃ SnS – Phasen (Sp) ca. (Cu,Fe) ₃ SnS ₂ – Phasen (Sp)	Chalkopyrit (CuFeS ₂) tetr. (HM) Bornit (Cu ₅ FeS ₄) kub. (Sp) ca. Cu ₂ FeS – Phasen (Sp) Chalkosin (Cu ₂ S) mon. (Sp) div. sek. Einschlüsse: Organ. Substanzen (Sp) Quarz („sek.“ Einschluss) (Sp) Calcit (Sp)	Calcit (Sp) Cu-Sn-Sulfat-Phosphate (Sp)
90.715	Kupfersulfidaggregat mit Resten organischer Substanzen (aus einer „Holzkonstruktion“ im Grabungsschnitt 94/S4)			
	(Probe ohne Metall)	Chalkosin (Cu ₂ S) mon. (NM) kugelig: evtl. Entmischungsrelikt aus ehemaliger Kupferschmelze	Covellin (CuS) hex. (Matrix) (HM) div. sek. Einschlüsse: Calcit (Kalk vom Anstehenden) (Sp) Organ. Substanzen (Sp)	div. Cu-Fe-Ca-Sulfate (Sp) Ca-Cu-Phosphate-Sulfate (Sp) Ca-Phosphate (Apatit-Typ) (Sp) Calcit (Sp)
		div. „prim.“ detritäre Einschlüsse: Quarz (Sp) K-Feldspat (Sp) Muskovit (Sp)		

Tabelle 21: Mineralogische Zusammensetzung von kupfersulfidreichen Verwitterungskrusten auf prähistorischen Kupfer- und Bronzefundstücken sowie von entsprechenden sulfidfreien Vergleichsmetallproben aus Hallstatt (HM: Hauptmenge, NM: Nebenmenge, Sp: Spuren; - ohne Berücksichtigung des Primärmetallanteiles); „CuE“-Phasen sind (gemeinsam mit Chalkosin) Entmischungen aus den Rohkupferschmelzen mit einer ca. Zusammensetzung Cu₃S₂; „CuR“-Phasen treten am Rand der grobspäitigen Covellinkristalle in der Sulfidhülle auf, ihre ca. Zusammensetzung ist Cu₃Fe₂S₄.

Proben Nr. Inv.Nr.	Bezeichnung	Vorkommen	Mineralbestand (RDA)	Gew.% S ± 5%	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰}$ ± 0,40‰
HAP1.1B	Anhydrit anstehend	Prähist. Bergbau Hallstatt „Kernverwässerungswerk“ Profil, -2. Etage Basis Hauptprofil („rotes unverritztes Sediment“)	Anhydrit (HM) Halit (Sp) Gips (Sp) Quarz (Sp) Illit (Sp) Chlorit (Sp)	22,7	+11,08
HAP4.1	Gips Knolle eingebettet in Tonsediment	Prähist. Bergbau Hallstatt „Kernverwässerungswerk“ Profil, +3. Etage („unteres Tagmaterial“)	Gips (HM) Calcit (Sp) Illit (Sp) Klinochlor (Sp) Halit (Sp) Quarz (Sp)	14,4	+11,53
Inv.-Nr. 3.509b	Covellin Kruste auf Bruch- stück eines Rohkupfer-Schmelz- kuchens	Blockbau von 1877	Covellin (HM) Chalkosin (Sp) Kupfer (Sp)	32,8	-23,01
Inv.Nr. 77.644	Covellin Kruste auf einem Bronzepickel	Blockbau im Kaiserin Maria Theresia Stollen	Covellin (HM) Chalkopyrit (Sp)	33,2	-21,02
HP4/98	„ Gips “ Knolle aus Tonsedimenten	Sohle des Blockbaues 1877 – Nachgrabung 1998	Kein Gips ! Calcit (HM) Quarz (Sp) Illit (Sp)	-	-

Tabelle 22: Mineralbestand (Röntgendiffraktometrie, „RDA“) und Schwefelisotopen-zusammensetzung schwefelhaltiger Artefakte, Begleitsedimente und möglicher Ausgangs-Evaporite aus dem prähistorischen Salzbergbauareal Hallstatt.

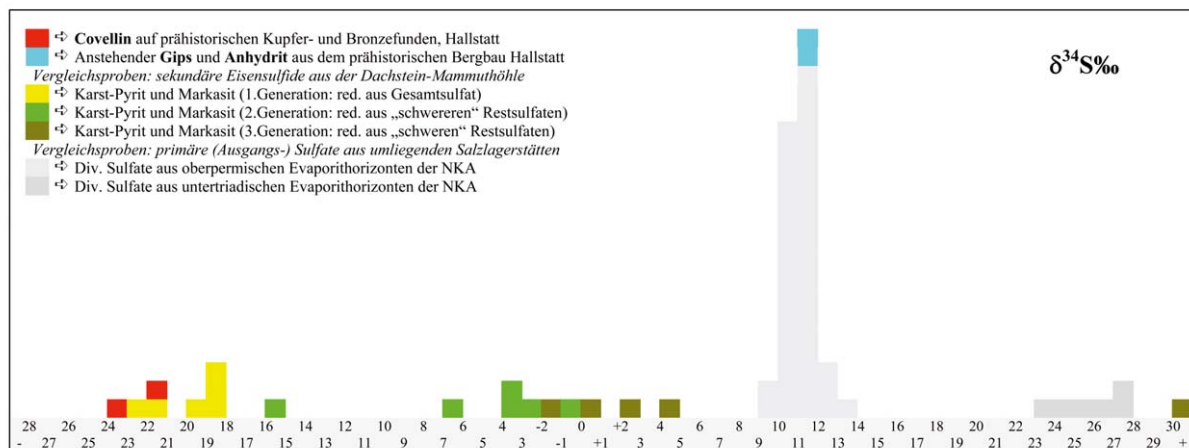


Abb. 33: Schwefelisotopenverteilung in Kupfersulfidüberzügen (vorwiegend Covellin) auf Artefakten (Kupfer, Bronze) aus Hallstatt. Im Vergleich dazu werden die Schwefelisotopenverteilungen anstehender (evt. Ausgangs-) Sulfate gezeigt. Sie stammen hauptsächlich aus dem Evaporitvorkommen Hallstatt aber auch aus weiteren, im Umgriff liegenden Salzlagerstätten von Bad Ischl, Aussee und Grundlsee, alle im Bereich der Nördlichen Kalkalpen („NKA“). Weiters in Vergleich gesetzt werden Werte von Pyriten und Markasiten der benachbarten unterirdischen Karstsysteme der Dachstein-Mammuthöhle (Obertraun). Speziell die Karst-Eisensulfide sind hier ein gutes Beispiel für eine (mehrphasige) Entstehung aus primären Sulfaten, im Rahmen einer bakteriell unterstützten Reduktion, bei tiefen Temperaturen und im anaeroben Milieu (SEEMANN 1979).

raturen wirksam werden. Bei höheren Temperaturen wird dieser Effekt zunehmend geringer, d.h. es tritt wieder Homogenisierung der Isotopenverteilung ein.

Für eine starke Fraktionierung – speziell bei Reduktionsprozessen mit bakterieller Beteiligung – kommen vor allem Gleichgewichtsreaktionen in Frage, die z. B. zur Anreicherung des leichten ^{32}S in Sulfiden führen. Im umgekehrten Fall, bei der Oxidation der Sulfide zum Sulfat, findet nach Nakai und Jensen (NAKAI, JENSEN 1964) oder Rees (REES 1973) – auch bei tiefen Temperaturen – keine neuerliche Veränderung in der Isotopenzusammensetzung des Schwefels statt. Aus dieser Verteilung kann man daher auch Hinweise auf mögliche Bedingungen und Reaktionsabläufe erhalten, die zur Bildung von schwefelhaltigen Verbindungen geführt haben. Das Isotopenverhältnis – in dem Fall die zwischen ^{34}S und ^{32}S – wird durch den $\delta^{34}\text{S}$ -Wert (in ‰) charakterisiert, wobei positive Werte eine Anreicherung und negative Werte eine Abreicherung des schwereren Isotops (^{34}S) gegenüber einem geeigneten Standard (Troilit im Meteorit „Cañon Diablo“) bedeuten.

Nach den in Tabelle 22 zusammengefassten Werten weisen die untersuchten Kupfersulfide aus Krusten von Kupfer- und Bronze geräten stark negative $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf, das heißt diese Sulfide sind stark angereichert mit dem leichteren Schwefelisotop ^{32}S . Die gemessenen Werte liegen zwischen -24 und -22 ‰. Die in Frage kommenden Ausgangssulfate – anstehender Gips und Anhydrit aus der Hallstätter Salzlagertstätte¹ – weisen hingegen die für oberpermische Evaporite charakteristischen höheren positiven $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen $+11$ und $+12$ ‰ auf. Wie aus der Abb. 33 ersichtlich, fallen beide Proben damit auch genau in den Bereich anderer kalkalpiner permischer Sulfatproben aus dem Hallstätter Bergbau und von Vergleichslagerstätten im näheren und weiteren Umfeld (Grundlsee, Aussee, Bad Ischl und Hallein). Auszuschließen ist in diesem Zusammenhang eine Verbindung mit den auch in Hallstatt in geringen Mengen vorkommenden untertriadischen Evaporiten (Skyth, Anis), die einen noch höheren Anteil am schwereren Schwefelisotop ^{34}S aufweisen ($\delta^{34}\text{S}$ zwischen $+23$ bis $+28$ ‰) (PAK 1978, SPÖTL, PAK 1996).

Weiters zum Vergleich herangezogen werden Werte korrespondierender Sulfide und Sulfate aus den benachbarten unterirdischen Karstsystemen der Dachstein-Mammuthöhle bei Obertraun. Dabei sind die im Karstmilieu, bei tiefen Temperaturen und speziell unter Beteiligung von Bakterien, durch Reduktion aus primären Sulfaten entstandenen Eisensulfide (Pyrit und Markasit) ein gutes Beispiel

für starke Schwefelisotopenfraktionierung unter anaeroben Bedingungen (SEEMANN 1979). Ähnliches kann man auch für die zur Diskussion stehenden, ebenfalls in tonigen Sedimenten eingelagerten Kupfersulfidbildungen an Artefakten aus Hallstatt annehmen.

Die Reduktion vom Karstsulfat zum Sulfid (z. B. „Karstpyrit“) hat jedenfalls nach Schwefelisotopenuntersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit zudem im „geschlossenen System“ stattgefunden, das heißt die primären Sulfatlösungen sind nicht ständig über ein großes Reservoir erneuert und so in ihrer Zusammensetzung konstant gehalten worden. Bei der langsamen schrittweisen Reduktion reicherte sich daher auch nach und nach immer „schwereres“ (^{34}S reicheres) Sulfat in den Restlösungen an. Entsprechend hatte auch nur die erste Sulfidgeneration die höchsten Negativwerte an $\delta^{34}\text{S}$. Sie sind – wie man aus Abb. 33 ersehen kann – in der gleichen Größenordnung wie die Kupfersulfide von Hallstatt.

Die zweite und dritte Generation der Eisensulfidbildung im Dachstein erreichten – bedingt durch die immer „schwereren“ Restlösungen – schließlich δ -Werte von über $+30$ ‰. Sie liegen damit zum Teil deutlich höher als die der permischen Ausgangssulfate. Bei den untersuchten Kupferartefakten von Hallstatt konnte eine entsprechende Sulfidgenerationenabfolge nicht festgestellt werden. Ein Effekt, der – im Vergleich zur Karstsulfidbildung – vielleicht auf die äußerst kurze Zeitspanne zurückzuführen ist, die der Kupfersulfidbildung zur Verfügung stand – vielleicht auch auf den Umstand, dass Restsulfate immer wieder vorzeitig abgeführt, bzw. im „offenen System“ ausgetauscht wurden und somit eine weitgehend einheitlich zusammengesetzte Angangslösung garantiert haben.

5.3 Interpretationen zur Bildung der Sulfidüberzüge

Nach den vorliegenden Ergebnissen erfolgte die Umsetzung des Kupfers oder der Bronze in korrodierenden Lösungen unter schwach reduzierenden Bedingungen, bzw. unter Luftabschluss. Da die so entstandene Sulfidkruste jeweils rundum ausgebildet ist, muss die Korrosion und Umsetzung von allen Seiten mehr oder minder gleichmäßig eingewirkt haben. Auffällig ist, dass die gefundenen Gegenstände – auch die von derselben Lokalität – nicht wie man erwarten könnte alle die gleiche Krustendicke aufweisen. Das Spektrum reicht von sehr dünnen Überzügen auf nur wenig veränderten Metallkernen bis zu massiven Umwandlungen, bei denen nur mehr Relikte des ursprünglichen Kupfers erhalten geblieben sind. Dies könnte mit einer unterschiedlich langen Verweilzeit der jeweiligen Artefakte oder mit einem mehrmaligen Einsatz im schwefelhaltigen Medium zusammenhängen. Dafür spricht auch der Umstand, dass

1. Untersucht wurden Proben aus dem großen Profil im Kernverwässerungswerk.

die sekundären Cu-Sulfidkrusten – ähnlich einem Ooid – gelegentlich auch mehrschalig, das heißt in mehreren Prozessschritten entstanden sind (siehe Abb. 28a).

Die oberflächliche Abtragung, bzw. Auflösung des Metalls und die neuerliche Ausfällung des Kupfers als Sulfid muss in unmittelbarer Abfolge an Ort und Stelle stattgefunden haben, das heißt, die korrosiven und die schwefelhaltigen Lösungen standen gleichzeitig zur Verfügung. Die Umsetzung zum Sulfid erfolgte so langsam, dass die ursprüngliche Form des Metallkörpers weitgehend erhalten blieb. Die neu gebildeten Sulfide (meist Covellin, aber auch Chalkopyrit) wurden vorwiegend erst außerhalb der ursprünglichen Objektoberfläche – als nach außen wachsende Kruste abgelagert. Die der Sulfidbildung entsprechende Vergrößerung des Volumens (im Fall des Covellins ein Zuwachs von ca. 18 % der umgesetzten Zone) wird durch die Reaktionskruste repräsentiert. Die Übergangszone (zwischen Restmetall und ehemaliger Oberfläche) enthält kaum sekundäre Sulfide, Ausnahmen sind kleine Mengen an Chalkopyrit, Pyrit und sowie – grenzschiichtnahe – gelegentlich auch feinkörniger Covellin. Der frei gewordene Raum in der Übergangszone ist hauptsächlich mit primären Lösungsrückständen (Schlackenreste, Quarz, Feldspat, Tonminerale) und vorwiegend mit sekundären Carbonaten (Calcit) aber auch sekundärem Gips oder Phosphaten ausgefüllt. Primäre Sulfide (Chalkosin und nicht näher definierbare Cu_3S_2 -Phasen), die sich als Entmischungströpfchen im Ausgangsmetall befanden, wurden durch die Korrosion auch nicht angegriffen und blieben daher ebenfalls als Lösungsrückstand – sowohl in Form und Lage – in der Übergangszone erhalten (siehe Abb. 28). Im Falle der Bronzegegenstände verbleibt auch das Zinn in Form schwer definierbarer Phasen in der Übergangszone (siehe Abb. 30). Die lockere Struktur der Übergangszone erklärt auch den Umstand, dass sich die vergleichsweise kompakte Sulfidkruste leicht vom Metallkern abheben lässt (siehe Bronzenadel).

Die relativ häufig auftretenden Einschlüsse von Reliktstrukturen organischer Substanzen sind nur in der sekundären Sulfidkruste enthalten (siehe Abb. 31). Meist waren es nicht näher bestimmbare pflanzliche Fasern, zum Teil auch Holzkohle oder Knochenreste.

Der chemische Ablauf der Kupferumsetzung entspricht einer tiefhydrothermalen Reaktionsfolge, vergleichbar einer sekundären Sulfidanreicherung in der „Zementationszone“ herkömmlicher Lagerstätten. Die Art der Metallkorrosion und die damit einhergehenden diagenetischen Umsetzungen sind abhängig vom Milieu in dem die Objekte eingelagert waren. Das heißt bei Bodenfunden ist die Zusammensetzung der Matrix-Sedimente, der zirkulieren-

den Lösungen und gegebenenfalls vorhandener gasförmiger Stoffe von großer Bedeutung.

Die Sedimente in denen die gegenständlichen Kupferobjekte gefunden wurden, sind meist feinkörnige graugrünlige tonig-mergelige Ablagerungen, wie sie typisch sind für Lösungsrückstände der örtlichen Salzvorkommen (Haselgebirge), zum Teil entsprechen sie auch den im Karstprozess entstandenen (eisenreicheren) Rückstandssedimenten anstehender Kalke. Nach dem Befund, dass in den Sulfidrinden der Metallartefakte nur sehr wenig Sedimentkomponenten eingeschlossen sind, ist nicht anzunehmen, dass sich die Umwandlung ausschließlich in dem Sediment abgespielt hat in dem die Artefakte gefunden wurden. Es ist bestenfalls das Medium der abschließenden Sedimentüberdeckung und Konservierung. Die Abschirmung von sauerstoffhaltiger Luft und oxidierenden Wässern hat dabei offensichtlich so gut gewirkt, dass sich an der Oberfläche der Sulfide keine nennenswerte Umsetzung in die charakteristisch grünblauen Verwitterungsminerale ergeben hat. Sekundärbildungen im oxidierenden Milieu – meist in den Außenzonen der Sulfidkrusten – beschränken sich auf sehr geringe Mengen an Gips und diverse Kupfer- bzw. Eisenverwitterungsminerale (u.a. Malachit, Limonit). Die Einlagerung geringer Mengen an Calcit ist auf sekundäre Mineralisationen im Karstprozess und die diverser Phosphate auf Umsetzungen mit örtlich vorkommendem Knochenmaterial zurückzuführen.

Die angesprochenen Rückstandssedimente enthalten in den Haupt- und Nebengemengteilen Quarz, Calcit, Illit und Chlorit. Sulfate (Gips) oder Sulfide (Pyrit) konnten in den Ablagerungen der Blockwandbauten kaum festgestellt werden. Selbst die gezielte Suche nach größeren Gipskomponenten an der freigelegten alten Sohle des Blockwandbaues (von der Grabung 1877) blieb ergebnislos². Alle dort aufgefundenen Gesteinsbruchstücke wurden nur als ortständige Kalke identifiziert. Die in Frage kommenden Materialien aus der Grube enthielten hingegen ausreichende Mengen an Sulfaten (Gips und Anhydrit); siehe (Tabelle 22).

Geht man von der Idee Barth's aus, dass in den „Blockwandbauten“ entsprechende Schweineteile zum Pöckeln in Hauklein aus der Grube eingelegt wurden, ist zu überlegen, von wo der für die Sulfidbildung notwendige Schwefel zu beziehen war. Ein großer Teil des mergeligen Tones, in dem die Gegenstände eingelagert waren, ist hauptsächlich Lösungsrückstand des nicht raffinierten Rohsalzes („Bergsalz“), das zum Einpökeln zwischen die Fleischteile eingestreut wurde, und damit aus der Lagerstätte kommt.

2. Die Proben wurden 1998 anlässlich einer eigens dafür durchgeführten Nachuntersuchung an der Fundstelle von 1877 geborgen.

Schwefel stammt vermutlich nur zu einem Teil aus diversen Sulfatmineralien (hauptsächlich Gips und Anhydrit), die mit dem Bergsalz eingebracht wurden. Die Reduktion des Sulfates und die Korrosion der Metalle müsste, diesem Gedankengang folgend, auch im stark salzhaltigen, mit organischem Material durchsetzten Milieu funktioniert haben. Dass die hier notwendigen Bakterien auch im hypersalinen, anaeroben Milieu aktiv sein können, zeigen die (schon in historischen Zeiten praktizierten) zu diesem Zweck künstlich eingebrachten Algen-Bakterienmatten in etlichen Salzgärten des Mittelmeerraumes (z.B. Secovlje in West-Slowenien). Das aktive organische Substrat übernimmt dort die Aufgabe der Reinigung des Salzes (z.B. Bindung von Schwermetallen) im Ablauf der Eindickung der Salzlösungen, bis hin zur Auskristallisation des erwünschten reinen Salzes (OGORELEC et al. 1981).

Die Hauptmenge des Schwefels dürfte jedoch aus dem eingebrachten Fleisch selbst stammen. Schwefel ist im Fleisch an zwei bestimmte Aminosäuren gebunden, es sind dies die Mercapto-amino-monocarbonsäuren: Cystein und Methionin³.

Cystein

(α -Amino- β -mercapto-propionsäure (Thioserin) ist biochemisch von Interesse, da es sehr leicht, z.B. schon an der Luft, zum Disulfid (Cystin) dehydriert wird. Beide bilden ein reversibles Redoxsystem. Im Gegensatz zu den meisten Aminosäuren ist Cystin in Wasser sehr schwer löslich. Es ist neben Methionin die Hauptquelle des Schwefelgehaltes der Eiweißstoffe. Besonders angereichert findet es sich im Keratin der Haare. Nach der Summenformel: $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ ergibt sich ein Molekulargewicht von ca. 240, davon entfällt auf den Schwefel ein Anteil von 26,7 %.

Methionin

(α -Amino- γ -methylmercapto-buttersäure) ist der Methylthioäther einer homologen Verbindung des Cysteins und kommt in verschiedenen Proteinen, besonders im Casein, vor. Nach der Summenformel: $C_5H_{11}NO_2S$ ergibt sich ein Molekulargewicht von ca. 149, davon entfällt auf den Schwefel ein Anteil von 21,5 %.

Nach Souci et al. (2000) enthält 1 kg Fleisch (Muskeleischnittlicher Qualität) ca. 300 mg Cystin, und ca. 700 mg Methionin. Nach den ermittelten Prozentanteilen entspricht das einer Menge von 80 mg Schwefel aus dem Cystin und 150 mg aus dem Methionin.

Das heißt, bei geeigneter Behandlung, bzw. entsprechenden Bedingungen, sind aus 100 kg (durchschnittlichem) Fleisch in Summe etwa 23 g Schwefel freizusetzen.

Im Fall der anaeroben wässrigen Behandlung, wie sie beim „Suren“ gegeben ist, steht aber vermutlich nur Schwefel aus dem Methioninanteil zur Verfügung. Das in Wasser schwer lösliche Cystin verbleibt im Fleisch, der entsprechende Anteil Schwefel wird daher nur in geringem Umfang freigesetzt.

Es bleibt damit in grober Annäherung bei 15 g Schwefel pro 100 kg Fleisch, ohne Berücksichtigung, ob es sich dabei um Fleisch vom Schwein, Rind oder Schaf handelt.

Es kann von der Überlegung ausgegangen werden, dass der aus dem Fleisch freigesetzte Schwefel in der hypersalinen wässrigen Lösung, im schwach reduzierenden, schwach sauren, anaeroben Milieu am ehesten als Schwefelwasserstoff auftritt und umgehend am, im Korrosionsprozess befindlichen Kupfer als kompaktes, unlösliches Kupfersulfid wieder ausgefällt und neuerlich gebunden wird.

Um die zitierten 15 g Schwefel aus 100 kg Fleisch als Kupfersulfid (CuS) zu binden wären ca. 30 g Kupfer notwendig.

Da Kupfer- und Bronzegegenstände in mehreren der freigelegten Blockwandbauten gefunden wurde, sind sie vermutlich nicht zufällig in die Grube geraten, sondern wurden eher absichtlich und in geringen Mengen dem Pöckelprozess beigegeben, um die (ebenfalls nur in geringen Mengen) sich bildenden gesundheitsschädlichen Sulfide (H_2S) als weitgehend ungiftiges Kupfersulfid zu binden. Gleichzeitig wurden dadurch beginnende Fäulnisprozesse unterbunden. Bei maßvoller Zugabe von Kupfer war auch der Gehalt an gelöstem Kupfer in der „Sur“ ausreichend gering zu halten und damit ebenfalls die toxische Wirkung des Kupfers im „Endprodukt Speck“ zu minimieren. Da Kupfer in der Bronzezeit ein noch sehr wertvolles Material war, wurde nur Kupfer- und Bronzeschrott eingesetzt und auch immer wieder verwendet. Je öfter diese Gegenstände eingesetzt wurden, je dicker wurde die Sulfidschicht. Es ist anzunehmen, dass komplett umgesetzter und damit wirkungsloser Kupferschrott aus dem „Sur-Zyklus“ genommen und wieder der Verhüttung zugeführt wurde.

Hinsichtlich des Schwefelgehaltes im tierischen Fleisch wurde ein reines Kupferblech 13 Wochen in der Mazeration des Naturhistorischen Museums in die – in diesem Fall salzfreie – wässrige Lösung gebracht und danach untersucht. Auf dem Blech hat sich ein sehr dünner schwarzer Überzug abgelagert, der nach röntgenographischen Untersuchungen wohl amorph war, Analysen mit dem REM haben aber Kupfer und Schwefel im größenordnungsmäßig richtigen Verhältnis ergeben.

Zwei weitere Versuche brachten zusätzliche Ergebnisse, die die Annahme weiter untermauerten, dass die Sulfidbildung am Kupfer nur in der in Betrieb befindlichen „Sur“ in

3. Nach freundlicher Mitteilung von E. Hellwig, Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung und Forschung Wien

den Blockwandbauten geschehen konnte und das Kupfer in prähistorischer Zeit mutmaßlich absichtlich als Stabilisierung des Sur-Prozesses und zur Konservierung des Fleisches beigegeben wurde.

Ein Streifen Kupfermetall wurde im tonig-mergeligen Originalsediment, im Blockwandbau beim Kaiserin-Maria-Theresia-Stollen, luftdicht eingebettet. Es war auch etwa jene Position, an der auch die mit Sulfid überzogenen prähistorischen Kupferobjekte gefunden wurden. Aber selbst nach achtmonatiger Lagerzeit konnten nur äußerst geringe Mengen eines grünlich grauen Überzuges festgestellt werden, der sich aus einem schwer identifizierbaren Gemenge von Kupferhydroxiden und basischen Carbonaten zusammensetzte.

In einem weiteren Schritt hat Barth Versuche durchgeführt, um – seinen Überlegungen nach – die Technik des Suren der Hallstätter Zeit möglichst originalgetreu nachzuempfinden. In einem dieser Experimente wurden im hölzernen, ca. 0,5 m³ fassenden „Surtrog“ 30 kg Schweineseiten in Hauklein aus dem Salzbergbau eingelagert und 20 Tage abermals ein reiner Kupferstreifen beigelegt. Ein dabei gebildeter dünner, bläulich schwarzer Überzug konnte zwar wieder nicht röntgenographisch als Covellin identifiziert werden, aber zumindest mittels REM das weitgehend richtige Verhältnis an Kupfer und Schwefel.

