

# Naturwissenschaftliche Untersuchungen zu den Silberfunden und Glasperlen aus Oberwellenborn, Lkr. Saalfeld-Rudolstadt

Oliver Mecking

## Die Silberfunde

Silber hat in seiner Zusammensetzung unterschiedliche Informationen gespeichert. Der bearbeitende Goldschmied stellt sich eine Legierung her oder sucht sie aus, weil diese bestimmte Eigenschaften haben soll (Farbe, Härte, Dehnbarkeit, Feingehalt). Die Auswahl der Legierungsbestandteile für Silber war im Mittelalter auf wenige Elemente beschränkt; das wichtigste Element war aber das Silber selbst, welches den materiellen Wert und die Eigenschaften der Legierung bestimmt. Es kann mit Kupfer gestreckt werden, indem zum Silber das Kupfer dazugegeben wird. Das Kupfer verändert zuerst die Farbe des Silbers, indem mit steigendem Kupfergehalt der rötliche Farbton zunimmt (MOESTA/FRANKE 1995, 125 ff.). Aber auch die anderen Eigenschaften des Silbers können sich ändern, z. B. Dehnung, Zugfestigkeit, Härte, Schmelzpunkt (zu Einzelheiten vgl. BREPOHL 1962, 44 ff.). Die damalige Technik machte es auch möglich, das Kupfer wieder aus dem Silber zu entfernen (Kuppelation).

Neben Kupfer liegt Blei als Rest der Aufarbeitung des Silbers vor. Dieses gibt einen wesentlichen Einblick in die verwendeten Techniken. Zusätzlich lassen sich Spurenelemente im Silber nachweisen. Diese unterschiedlichen Elemente – dazu gehören Hg, Au, Sn, Ni, Zn, As, Sb, Bi, Pt, Os, Pd, Rh u. a. – können einen Hinweis auf die Rohstoffquelle geben. Da aber im Mittelalter die Wiederverwendung eine große Rolle gespielt hat, sind diese Elemente von untergeordneter Bedeutung; sie spielen nur dann eine wichtige Rolle, wenn bergfrisches Silber verwendet worden ist. So konnten bei süddeutschen Silbermünzen über die Spurenelemente unterschiedliche Prägungen voneinander getrennt werden (MATZKE 2004, 98 ff.). Bei Schmuckobjekten ist die Verwendung von bergfrischem Silber aber unwahrscheinlich und es ist eher damit zu rechnen, dass Material für die Verwendung recycelt wurde. Damit ist eine Zuordnung zu einer Lagerstätte nur begrenzt möglich. Deswegen wurde hier auf eine Messung der Spurenelemente verzichtet.

Von ähnlichen silbernen Ohranhängern wie aus dem zu beprobenden Bestand aus Oberwellenborn liegt eine Analysenserie aus Tschechien vor. Bei diesen Objekten wurden die Hauptelemente mit Hilfe einer Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) bestimmt (FIKRL/FRANA 2006). Damit liegt eine Vergleichsserie für unsere Funde vor. Aus Thüringen wurden neben den zwei Ohranhängern aus Oberwellenborn (Inv.-Nr. 10/70-39 und 10/70-40) ferner ein Anhänger aus Rohnstedt, Kyffhäuserkreis, (Inv.-Nr. 780/74) und zwei aus Espenfeld, Ilm-Kreis, (Inv.-Nr. 782/59 und 393/62) untersucht. Für die Messung der Objekte wurde eine mikro-RFA verwendet.

Ein besonderes Problem bei Metallobjekten sind die Korrosionserscheinungen. Diese sind sehr vielfältig bei Legierungen mit Gehalten von weniger als 90 % Silber, oberhalb dieses Wertes sind die Effekte kleiner. Um diese Effekte auszuschließen wurde bei den vorliegenden Objekten an einer kleinen Stelle die Oberfläche entfernt, an dieser Stelle erfolgte die Messung mit einem Röntgenstrahl von 300 µm Durchmesser. Die Auswertung geschah über einen Fundamentalparameter, der mit selbst hergestellten Standards korrigiert wurde.<sup>1</sup>

Im Ergebnis zeigt sich, dass die Silbergehalte bei den untersuchten Objekten aus Thüringen höhere Werte als die Vergleichsstücke aus Tschechien aufweisen. Durch den höheren Silbergehalt ergibt sich gleichzeitig ein niedriger Kupfergehalt (*Abb. 1*). Die Unterschiede sind nicht sehr groß, aber signifikant. So liegen die Silberwerte der Objekte aus Tschechien im Mittel bei 94,41 % mit einer einfachen Standardabweichung von 1,23 %. Die Werte für das Material aus Thüringen liegen höher, bei 97,18 % mit einer einfachen Standardabweichung von 0,5 %. Eine ähnliche Tendenz ist bei den Kupferwerten zu beobachten (vgl. *Tab. 1*). Neben diesen Unterschieden gibt es auch Differenzen in den Bleigehalten. Diese liegen bei den Objekten aus Tschechien im Mittel bei 0,41 %, während sie für die Objekte aus Thüringen deutlich niedriger sind, d. h. im Mittel 0,11 % betragen. Diese Unterschiede zeigen deutlich, dass unterschiedliche Legierungen für die Objektgruppen verwendet worden sind. Dies ist ein

1 Bei den Messungen an Objekten des Erfurter Schatzfundes konnten die Ergebnisse der Quantifizierung mit Hilfe des Fundamentalparameters direkt verwendet werden (vgl. MECKING 2010). Inzwischen wurde an dem Messgerät die Röntgenröhre gewech-

selt. Dies hatte zur Folge, dass die Ergebnisse bei Silberobjekten leichte Abweichungen zu den Standards ergeben. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde die Auswertung verändert, indem der Fundamentalparameter mit Standards angepasst wurde.

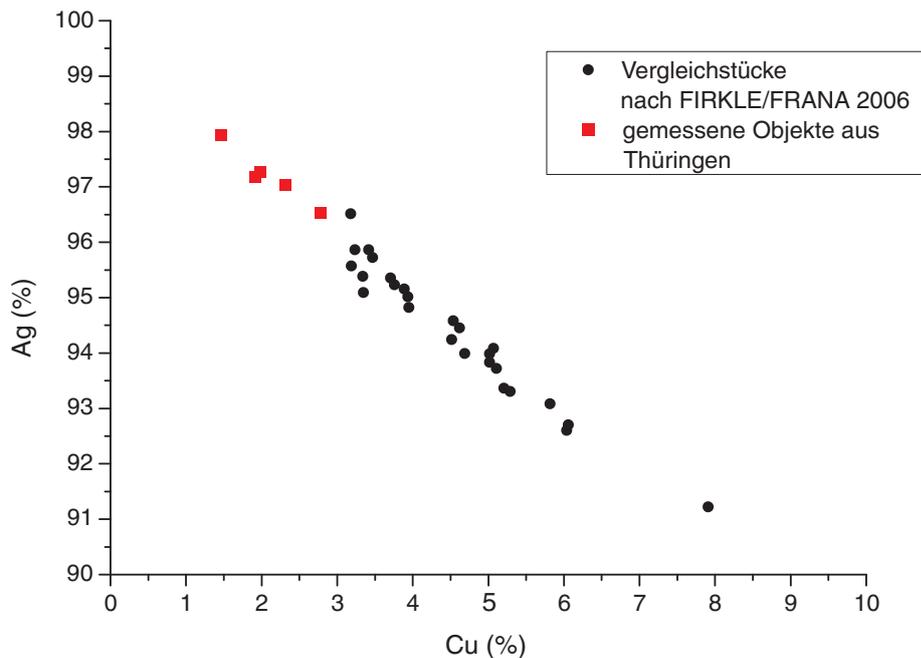


Abb. 1 Vergleich der Messungen aus Tschechien und Thüringen über die Silber- und Kupfergehalte

Hinweis auf unterschiedliche Werkstätten für die Ohranhänger aus Thüringen und Tschechien.

## Untersuchungen an den Perlen

Perlen mit Metallfolien haben mindestens einen dreischichtigen Aufbau. Für die Herstellung wurde auf einem Glaskern eine Metallfolie befestigt und über diese Folie eine weitere Glasschicht aufgebracht. An den jeweiligen Grenzflächen können durch die Verarbeitung Hohlräume auftreten (ASTRUP/ANDERSSON 1988, 224). Leider werden die Perlen von den Bearbeitern unterschiedliche angesprochen und so werden im Deutschen die Begriffe „Überfangperlen“, „Überfangmehrfachperlen“, „Reihenperlen“, „foliierte Perlen“ u. a. nebeneinander verwendet (zu Einzelheiten s. GREIFF/NALLBANI 2008, 359 f.). Nachgewiesen werden können diese Perlen über einen langen Zeitraum von 1500 Jahren ab 300 v. Chr. bis ins 13. Jh. hinein. Mit den vorgelegten Perlen befinden wir uns am Ende dieses Zeitraumes.

### Metallfolien

Das Charakteristische der Überfangperlen sind die Metallfolien, die zwischen den beiden Gläsern angebracht

werden. Die Metallfolien haben den Sinn, das einfallende Licht zu reflektieren. Die Farbe der Perlen wird dabei nicht primär durch die Folie bestimmt, sondern durch die Farbe des Glases. Die Folie führt dazu, dass eine Reflexion auftritt und damit die Perle ein besonderes Aussehen bekommen. Bis jetzt wurden hauptsächlich Gold und Silber bei den Perlen nachgewiesen (z. B. ASTRUP/ANDERSSON 1988; GREIFF/NALLBANI 2008), wobei sich nach GREIFF/NALLBANI (2008, 360) folgende Entwicklung nachvollziehen lässt: „When after A.D. 700 metal foil beads become popular again especially in eastern and north eastern parts of Europe, gold foils were more and more replaced by silver foils“. Da die Folien in eine Glasmatrix eingebettet sind, ist die Bestimmung des Metalls mit Schwierigkeiten behaftet. Deswegen kann das Folienmaterial nicht immer direkt, sondern muss mitunter indirekt bestimmt werden, Hinweis können erhöhte Gold- und Silbergehalte geben. Wenn das Glas korrodiert oder die Glasstärke an den Enden der Perlen geringer ist, dann kann die Folie direkt bestimmt werden. So konnte bei einer Perle aus Dermsdorf, Lkr. Sömmerda, (Inv.-Nr. 11/101-338, Labor-Nr. 13/12) ein Map<sup>2</sup> über einen Teilbereich der Folie gelegt werden. Dabei zeigten die Elementgehalte, dass die Werte für Silber an einigen Stellen deutlich erhöht sind. Damit konnte der Nachweis erbracht werden, dass eine Silberfolie verwendet worden ist.

2 Dazu wird über einen Bereich der Probe ein Messraster gelegt. Die einzelnen Elementgehalte werden dann in Farbinformationen umgesetzt: Je heller die Farbe ist, desto höher ist der Gehalt des Elements. Wenn die Farbe schwarz ist, konnte das Element nicht nachgewiesen werden.

Fundort	Inv.-Nr.	Cu	Pb	Au	Ag
Rohnstedt	780/74	2,31	0,05	0,62	97,02
Espenfeld	782/59	1,98	0,264	0,5	97,26
Espenfeld	393/62	1,47	0,122	0,48	97,93
Oberwellenborn	10/70-39	2,78	0,037	0,65	96,53
Oberwellenborn	10/70-40	1,92	0,059	0,84	97,18

Tab. 1 Ergebnisse der RFA-Messungen an den Silberobjekten in Gewichtsprozent

Da bei der Analyse die Eingriffe in die Objekte klein sein sollten, wurde die Folie auch teilweise auf indirektem Wege nachgewiesen. Entweder wurde über die Perle ein Map gelegt, hierbei geben erhöhte Werte an Silber bzw. Gold an einer definierten Stelle Hinweis auf die Zusammensetzung der Metallfolie, oder es wurde versucht, über Einzelmessungen höhere Gehalte an Silber bzw. Gold zu messen. Insgesamt konnten auf diese Weise 17 Perlen untersucht werden (Tab. 2). Bei einer Perle aus Tannroda, Lkr. Weimarer Land, (Inv.-Nr. 723/92, Labor-Nr. 25/12) sind die gefundenen Silbergehalte sehr klein und der Nachweis einer Silberfolie damit unsicher. Bei weiteren 15 Perlen (fünf aus Oberwellenborn, zwei aus Dermsdorf, vier aus Tannroda und vier aus Rohnstedt, Kyffhäuserkreis) konnte sicher eine silberne Metallfolie nachgewiesen werden. Eine Besonderheit stellt die untersuchte Perle aus Krautheim, Lkr. Weimarer Land, das (Inv.-Nr. 08/404-471; Labor-

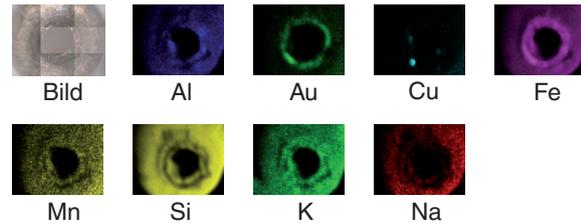


Abb. 2 Map der Perle aus Krautheim, Inv.-Nr. 08/404-471

Nr. 11/12), bei ihr konnte durch ein Map (Abb. 2) eine goldene Metallfolie nachgewiesen werden.

**Glas**

Neben der Metallfolie spielt bei den Perlen die Zusammensetzung der Gläser eine wichtige Rolle. Glas wurde in archäologischen Zeiträumen aus Sand, Kalk und Netzwerkwandlern hergestellt. Durch die Netzwerkwandler kommt es zu einer deutlichen Absenkung des Schmelzpunktes von Quarz und erst so wurde die Verarbeitung in der Antike und im Mittelalter möglich; als Netzwerkwandler dienten Natrium, Kalium und Blei. Natrium kann entweder aus der mineralischen Soda oder aus natriumhaltigen Pflanzen gewonnen werden. In römischer Zeit wurde Soda zur Herstellung der Gläser verwendet (WEDEPOHL 2003, 51 ff.), diese Tradition setzte sich in die Völkerwanderungszeit hinein fort. Durch das Vordringen

Labornummer	Folie Material und Nachweismethode für die Folie		Fundort	Inventarnummer
61-a/11	Ag	Einzelmessungen im Bereich der Folie erhöhte Silbergehalte	Oberwellenborn	10/70-61
61-b/11	Ag	Nachweis über Map aber nur über AgK-Linie	Oberwellenborn	10/70-60
61-c/11	Ag	erhöhte Ag-Gehalte bei einer einzelnen Messung	Oberwellenborn	10/70-61
61-e/11	Ag	Nachweis über eine einzelne Messung	Oberwellenborn	10/70-61
61-g/11	Ag	Nachweis über eine einzelnen Messung	Oberwellenborn	10/70-61
11/12	Au	Nachweis über Map	Krautheim	08/404-471
12/12	Ag	Nachweis über eine einzelne Messung	Dermsdorf	11/101-338
13/12	Ag	Nachweis über Map	Dermsdorf	11/101-338
17/12	Ag	Nachweis über Map und einzelne Messungen	Tannroda	723/92
25/12	?	möglicherweise Ag?	Tannroda	723/92
28/12	Ag	Nachweis über eine einzelne Messung	Tannroda	723/92
30/12	Ag ?	Schwacher Nachweis von Ag im Map	Tannroda	723/92
32/12	Ag	Nachweis über Map	Tannroda	723/92
61-2/12	Ag	Nachweis von Ag bei Einzelmessung	Rohnstedt	779/74
61-8/12	Ag	Nachweis von Ag bei Einzelmessung	Rohnstedt	779/74
61-10/12	Ag	Nachweis von Ag bei Einzelmessung	Rohnstedt	779/74
61-12/12	Ag	Nachweis von Ag bei Einzelmessung	Rohnstedt	779/74

Tab. 2 Nachweis der Metallfolien bei den einzelnen Perlen

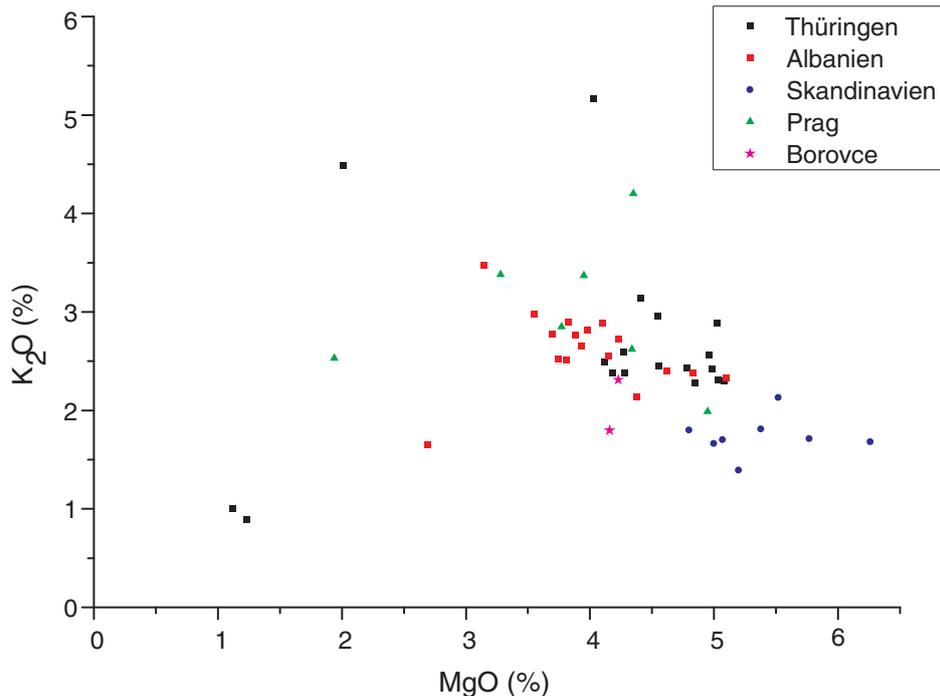


Abb. 3 Magnesium- gegen Kaliumgehalte für die untersuchten Glasperlen aus Thüringen und Vergleichsfunde

des Islams im 7. Jh. nach Ägypten kam es zu Schwierigkeiten mit der Tronaversorgung aus Ägypten nach Mitteleuropa (WEDEPOHL 2003, 13, 91). Dies führte dazu, dass das Holzasche-Glas hergestellt wurde, indem man anstatt der Trona Holzasche verwendete. Aber auch im islamischen Bereich wurde zur Glasherstellung statt auf Trona vermehrt auf die natriumhaltige Pflanzenasche zurückgegriffen (BRILL 1999, I 85 ff., II 161 ff.).

Da es bisher für das Mittelalter aus Thüringen nur wenige Glasanalysen gibt, kann nur aus den umliegenden Regionen auf Thüringen rückgeschlossen werden. Deswegen wurden in die Analysen auch noch die bereits oben genannten, zeitgleichen Perlen (Tab. 3) aus Rohnstedt (Inv.-Nr. 779/74 und 403/75), Krautheim (Inv.-Nr. 08/404-471) und Tannroda (Inv.-Nr. 723/92) mit einbezogen.

Die untersuchten Perlen (Tab. 3) lassen sich in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilen. Zum einem sind es die hoch bleihaltigen Glasperlen aus Rohnstedt (zu den Details der hoch bleihaltigen Gläser s. MECKING 2013, 329 ff.), aus diesem Glas sind keine Überfangperlen hergestellt worden. Alle anderen Gläser haben als Netzwerkwandler Natrium, mit einem Gehalt zwischen 11,4 % und 17,3 %. Diese Gehalte wurden mit der mikro-RFA bestimmt, nachdem ein Teil der Oberfläche durch Kratzen entfernt war. Trotz dieser Vorbehandlung der Perlen kann die Messung noch innerhalb der Korrosionsschicht erfolgt sein und so Abweichungen in den Alkalimetallen zeigen. Für die Unterscheidung von Soda-Asche und Soda-Kalk-Gläsern sind die Gehalte an

Magnesium und Kalium wichtig (Abb. 3). Aschegläser haben höhere Magnesiumgehalte als die Soda-Kalk-Gläser (FREESTONE 2006, 204) und weisen meist über 2 % Magnesium auf.

Bis auf zwei Perlen (Perle aus Rohnstedt, Labor-Nr. 60-11/12, und Perle aus Krautheim, Labor-Nr. 11/12) haben alle untersuchten Perlen Magnesiumgehalte über 2 %. Die Vergleichsanalysen von Perlen mit Metallfolie bestätigen diese Ergebnisse. Sowohl die Perlen aus Prag (CERNA ET AL. 2005, 337), dem slowakischen Borovce (STASSIKOVA-STUKOVSKA/PLSKO 1997, 268), Albanien (GREIFF/NALLIBANI 2008, 363) als auch die Perlen aus Skandinavien (ASTRUP/ANDERSSON 1998, 226) haben alle Magnesiumgehalte über 2 % und sind damit in den Bereich der Soda-Asche-Gläser einzuordnen.

Die beiden genannten Perlen fallen aus dem Bereich der Soda-Asche-Gläser heraus. Die Perle aus Rohnstedt (Labor-Nr. 60-11/12) gehört nicht zu den Perlen mit Metallfolie, sondern ist eine blaue Perle (s. u.). Wie diese ist auch die Perle aus Krautheim (Labor-Nr. 11/812) aus einem Soda-Kalk-Glas hergestellt worden. Diese Perle hat auch als einzige eine Goldfolie (s. o.) und stellt damit eine Besonderheit unter allen bis jetzt untersuchten Perlen dar, was auch durch ein früheres Produktionsdatum erklärt werden könnte.

Aus Tschechien gibt es aus dieser Zeit Vergleichsanalysen, dort treten fünf Haupttypen der Gläser auf (HULINSKY/CERNA 2003, 117 f.; CERNA ET AL. 2005, 336 f.): Soda-Asche-Gläser, Soda-Gläser, hochbleihaltige Gläser, mitteleuropäische Blei-Asche-Gläser und natriumhaltige

Labornummer	Fundort	Inventarnummer	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO <sub>2</sub>	SrO	SnO <sub>2</sub>	CoO	ZnO
61a/11	Oberwellborn	10/70-61	11,43	4,27	1,95	69,27	0,440	2,59	8,00	0,125	0,356	0,58	0,023	0,034	0,077	0,31		
61e/11	Oberwellborn	10/70-61	12,15	4,96	1,22	70,59	0,265	2,56	6,06	0,069	0,519	0,37	0,012	0,022	0,043			
61g/11	Oberwellborn	10/70-61	12,38	4,79	1,40	69,79	0,227	2,43	6,62	0,083	0,593	0,42	0,012	0,011	0,043			
61k/11	Oberwellborn	10/70-61	12,14	4,41	1,10	67,84	0,326	3,14	8,23	0,097	1,201	0,63	0,012	0,022	0,060			
60-4/12	Rohnstedt	403/75	15,82	2,01	4,17	66,37	0,553	4,49	3,87	0,250	0,638	1,55	0,38	0,16	0,094			
60-11/12	Rohnstedt	403/75	17,28	1,12	2,53	66,66	0,296	1,00	7,85	0,222	0,726	1,57	0,22	0,25	0,085		0,051	0,038
61-2/12	Rohnstedt	779/74	12,56	5,08	1,40	69,84	0,230	2,29	6,15	0,076	0,938	0,40	0,018		0,049			
61-3/12	Rohnstedt	779/74	12,52	4,28	1,37	68,34	0,272	2,38	6,09	0,075	0,811	0,47	0,018	1,42	0,038	1,59		
61-6/12	Rohnstedt	779/74	11,72	4,19	1,13	69,20	0,290	2,37	6,25	0,103	0,808	0,57	0,028	2,49	0,035	1,43		
61-15/12	Rohnstedt	779/74	11,06	4,12	1,05	68,02	0,242	2,49	6,76	0,098	0,679	0,52	0,028	3,64	0,054	2,31		
61-16/12	Rohnstedt	779/74	11,93	4,55	3,29	66,84	0,428	2,96	7,66	0,104	0,391	1,21	0,23	0,028	0,055		0,093	
61-20/12	Rohnstedt	779/74	12,23	5,03	2,44	67,97	0,358	2,31	6,74	0,108	0,314	1,29	0,17		0,041		0,078	0,020
11/12	Krautheim	08/404-471	15,16	1,23	2,47	65,69	0,227	0,89	10,68	0,277	0,044	1,59	0,023	0,034	0,111	1,01		
17/12	Tannroda	723/92	12,09	5,03	1,47	69,06	0,246	2,89	7,52	0,100	0,678	0,68	0,022		0,061			
24/12	Tannroda	723/92	11,73	4,03	2,00	60,86	0,564	5,17	12,54	0,215	1,085	2,39	0,46		0,077		0,140	0,048
26/12	Tannroda	723/92	12,19	4,56	1,56	70,25	0,353	2,45	6,91	0,101	0,801	0,49	0,029		0,064			0,017
27/12	Tannroda	723/92	12,31	4,98	1,45	69,89	0,366	2,42	6,72	0,104	0,681	0,57	0,044		0,089			
28/12	Tannroda	723/92	12,07	4,85	1,31	71,60	0,259	2,28	6,31	0,075	0,578	0,38			0,042			
60-2/12	Rohnstedt	403/75			0,45	21,06			0,31			0,10	0,19	77,27		0,61		
60-3/12	Rohnstedt	403/75			0,47	13,91			2,29			0,16	0,66	82,01		0,50		
60-5/12	Rohnstedt	403/75			0,38	21,98			0,18			0,14	0,65	76,35		0,33		
60-10/12	Rohnstedt	403/75			0,52	16,90			0,79			0,20	0,67	80,46		0,47		

Tab. 3 Analysenergebnisse der untersuchten Glasperlen, Gehalte in Gewichtsprozent

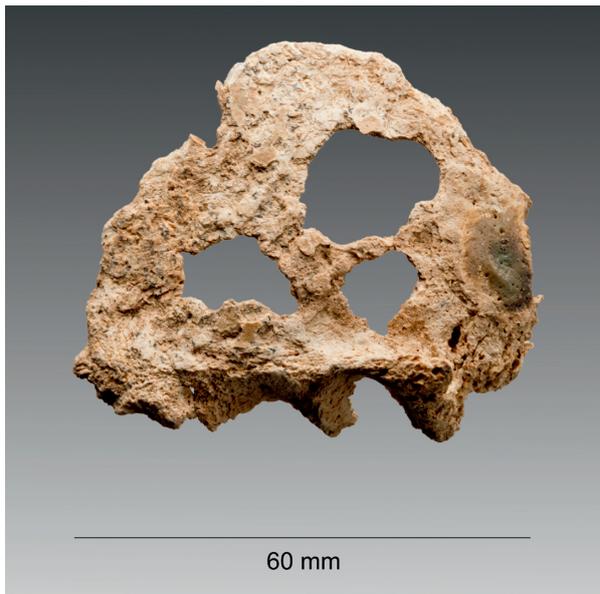


Abb. 4 Schädelfragment (Grab I, Inv.-Nr. 10/70-34) mit dunkler Verfärbung auf dem Knochen (rechts)

Bleigläser, die sich von der pflanzenhaltigen Asche ableiten (z. B. Analyse 85, 86 und 87 bei CERNA ET AL. 2005, 337). Bis auf die natriumhaltigen Bleigläser konnten bis jetzt alle Typen auch in Thüringen nachgewiesen werden, letzteres kann aber eine Forschungslücke sein, da bis jetzt erst vereinzelte Analysen aus Thüringen vorliegen.

Als Farbpigmente kann für die blauen Perlen Kupfer und Cobalt belegt werden. Bei den Perlen mit blauer Farbe liegen die Gehalte für Kupfer um eine Zehnerpotenz höher als bei den anderen Perlen (0,17–0,46 % im Vergleich zu 0,01–0,04 % Kupfer). Gleichzeitig konnte bei diesen Perlen noch Cobalt nachgewiesen werden, das bei den anderen Perlen fehlt. Auffällig ist, dass drei der vier Perlen (Labor-Nr. 60-11/12, 24/12 und 60-20/12) zusätzlich noch Zink aufweisen, was ein Hinweis auf das verwendete Pigment aus Cobalt sein könnte. B. GRATUZE und K. JANSSENS (2004, 681 f.) geben für zinkhaltige Cobalterze als Rohstoffquelle das Erzgebirge an, gleichzeitig sollten aber auch Blei und Indium enthalten sein. Aufgrund der Nachweisgrenze der mikro-RFA können diese Elemente nicht sicher dokumentiert werden, weswegen die Zuweisung unsicher bleibt.

Die gelb gefärbten Perlen (alle aus Rohnstedt, Labor-Nr. 61-3/12, 61-6/12 und 61-15/12) haben im Vergleich zu den anderen Perlen deutlich höhere Blei- und Zinnanteile (Bleigehalte zwischen 1,4–3,6 %; 1,4–2,3 % Zinnoxid). Diese Gehalte lassen sich am sinnvollsten durch die Verwendung von Bleistannat erklären (MATTHES ET AL. 2004, 127 ff.; VERITA ET AL. 2002, 267 ff.).

## Knochen

Auf einem Fragment eines Schädelknochens (Grab I, Inv.-Nr. 10/70-34) war ein dunkler Fleck zu erkennen (Abb. 4; vgl. Beitrag S. BIRKENBEIL), in diesem Grab wurden auch zwei Ohrringe gefunden (Inv.-Nr. 10/70-39 und 10/70-40), die analysiert wurden (s. o.). Um die Frage zu klären, ob die dunkle Verfärbung von den Silberobjekten stammen kann, wurde das Knochenfragment mit der mikro-RFA untersucht. Ein Linescan über die Verfärbung konnte die Elemente Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Cu, Zn, Pb, Sr, Ag und Sb nachweisen (Abb. 5). Die Elemente Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Sr zeigten bei der Messung inner- und außerhalb der Verfärbung nur geringe Unterschiede, weshalb diese dunkle Verfärbung nicht durch Eisen- oder Manganablagerungen erklärt werden kann.

Kupfer ist dasjenige Element, was die stärkste Anreicherung im Bereich der Verfärbung zeigt (Abb. 5). Zusätzlich reicherten sich auch Silber, Blei und schwächer Schwefel innerhalb der Verfärbung an. Die anderen Elemente zeigen dort keine Konzentrationsänderung. Nur das Antimon weist ein ungewöhnliches Verhalten auf: Es steigt im Bereich der Verfärbung an, es steigt aber auch noch weiter in demjenigen Bereich, wo z. B. die Werte für Silber und Kupfer wieder abfallen. Dies spricht dafür, dass andere, unbestimmte Ursachen der Variabilität des Antimons zur Grunde liegen.

Wenn man die Intensitäten in Gehalte umrechnet (die Rechnung erfolgte mit einem Fundamentalparameter ohne Standards, die Gehalte wurden als Oxide berechnet), ergeben sich für Silber maximale Gehalte von 0,3 Gewichtsprozent, außerhalb der Verfärbung sinken diese Gehalte deutlich ab. Kupfer erreicht Werte von bis zu 3,5 Gewichtsprozent, außerhalb der Verfärbung fallen sie auf unter 0,1 Gewichtsprozent. Das Blei erreicht Werte von maximal 0,1 Gewichtsprozent, außerhalb der Verfärbung lässt es sich mit der mikro-RFA nicht nachweisen. Die Schwefelgehalte steigen im Bereich der Verfärbung auf 2,4 Gewichtsprozent an, liegen aber außerhalb der Verfärbung im Bereich von einem Gewichtsprozent.

Um diese Gehaltsunterschiede innerhalb- und außerhalb der Verfärbung zu interpretieren, muss die Physik der Röntgenfluoreszenzstrahlung berücksichtigt werden. Die Signale der Elemente mit kleiner Ordnungszahl bzw. niedriger Energie, z. B. Schwefel, Phosphor, Kalzium, kommen nur aus Tiefen von einigen  $\mu\text{m}$ , während die Elemente mit höherer Ordnungszahl bzw. Energie, z. B. Silber und Antimon, aus Tiefen von mehreren 100  $\mu\text{m}$  stammen. Damit kommen die Informationen für die einzelnen Elemente aus unterschiedlichen Volumina (MECKING 2010, 17 ff.; STERN 1995, 321). Silber kann über zwei unterschiedliche Linien gemessen werden (AgL und AgK), die unterschiedliche Energien haben

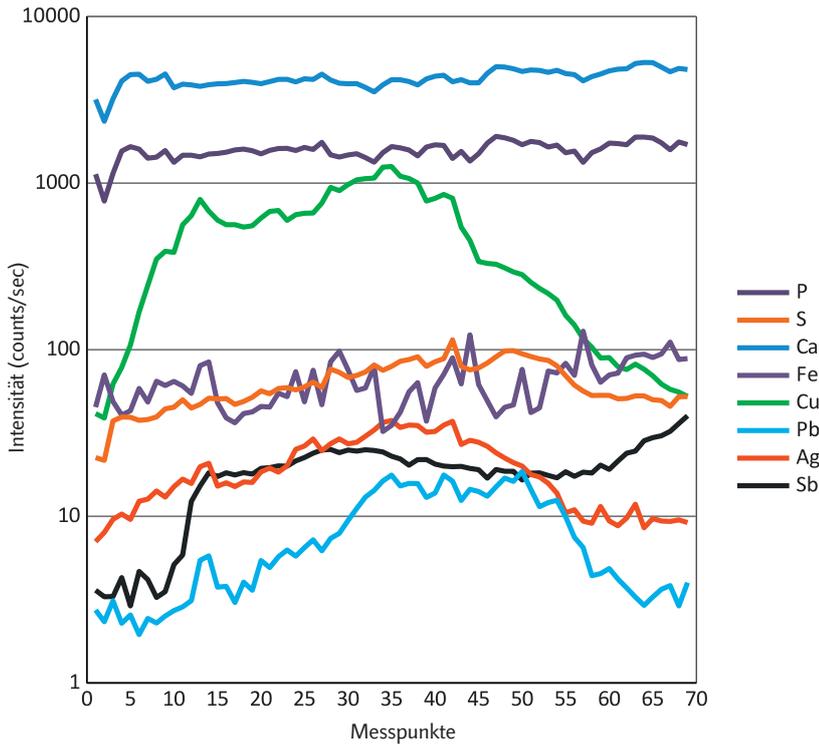


Abb. 5 Linescan über die dunkle Verfärbung des Knochens. Der Bereich der dunklen Verfärbung liegt ca. zwischen Punkt 7 und 55

(AgL: 2,98 eV und AgK: 22,1 eV) und damit die Informationen aus unterschiedlichen Tiefen der Probe stammen. Weil die AgK-Linie weniger Störungen hat, wurden die Daten über diese Linie ausgewertet und stammt damit aus größeren Tiefe. Wenn man aber die Konzentration über die AgL-Linie berechnet, die aus geringeren Tiefen stammt, dann liegen die Silbergehalte bei maximal ca. 4 %. Dies zeigt an, dass die farbige Auflage auf dem Knochen sehr dünn ist.

Da hauptsächlich Silber, Kupfer und Blei in der farbigen Auflage vorkommen, sind die Ursache für die Verfärbung Metallionen, die sich auf dem Knochen niedergeschlagen haben. Mit diesen Metallionen zusammen tritt auch Schwefel auf. Da Silbersulfid besonders schwer

löslich ist, liegt das Silber auf den Knochen wahrscheinlich als Silbersulfid vor. Dieses ist schwarz und kann die Farbe der Verfärbung erklären.

Die silbernen Ohringe haben ein anderes Verhältnis von Silber zu Kupfer als die dunkle Verfärbung am Knochen. Die Ursache dafür sind unterschiedliche Anfälligkeit für die Korrosion. Das Kupfer hat eine andere Stellung innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe und wird deswegen besser aus der Legierung herausgelöst als das Silber. Deswegen hat das Kupfer auf dem Knochen einen Gehalt, der deutlich höher ist als der in der Legierung. Es ist aber davon auszugehen, dass die Verfärbung am Schädelknochen auf das Tragen der Silberohrringe zurückzuführen ist.

## Literatur

- ASTRUP, E.; ANDERSSON, A. 1988: A Study of Metal Foiled Glass Beads from the Viking Period. In: *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae* 1987, 222–228. Budapest.
- BREPOHL, E. 1962: *Theorie und Praxis des Goldschmieds*. Leipzig.
- BRILL, R. H. 1999: *Chemical Analyses of Early Glasses*. Vol. I: The Catalogue, Vol. II: The Tables. Corning, New York.
- CERNA, E.; HULINSKY, V.; TOMKOVA, K.; CILOVA, Z. 2005: Early Medieval Glass Beads from Prague Castle and its Surroundings: Typological and Chemical Classification of the Finds. In: *Annales du 16e congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, 335–339. Nottingham.
- FIKRLÉ, M.; FRANA, J. 2006: Rentgen-fluorescenci pousouzeni stribnych predmetu z nalezu v Cistevsí. In: *Numismaticky sborník* 21, 121–124. Praha.
- FREESTONE, I. C. 2006: Glass Production in Late Antiquity and Early Islamic Period: A Geochemical Perspective. In: M. MAGGETTI; B. MESIGA, *Geomaterials in Culture Heritage*, 201–216. London.
- GRATUZE, B.; JANSSEMS, K. 2004: Provenance Analysis of Glass Artefacts. In: K. JANSSENS; R. VAN GRIEKEN (HRSG.), *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. (Comprehensive Analytical Chemistry 42), 663–712. Amsterdam u. a.
- GREIFF, S.; NALLIBANI, E. 2008: When Metal Meets Beads. Technological Study of Early Medieval Metal Foil Beads from Albania. In: *Mélanges de l'École française de Rome. Moyen Âge*, 120, 355–375. Rome.
- HULINSKY, V.; CERNA, E. 2003: Micronanalysis of Early Medieval Glass Beads and its Importance in Archaeological Research. In: *Annales du 15e congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, 116–121. Nottingham.
- MATTHES, C.; HECK, M.; THEUNE, C.; HOFFMANN, P.; CALLME, J. 2004: Produktionsmechanismen frühmittelalterlicher Glasperlen. In: *Germania* 82, 1, 109–157. Mainz.
- MATZKE, M. 2004: Mittelalterliche Bergbauprägungen in Südwestdeutschland? Numismatische und archäometallurgische Untersuchungen an Breisgauer, Tübinger und Wormser Pfennigen. In: P. LUSCH; S. LORENZ; W. B. STERN; H. STEUER (HRSG.), *Dirham und Rappenpfennig 2 (Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters, Beih. 17)*, 43–173. Bonn.
- MECKING, O. 2010: Die Rekonstruktion der Goldschmiedetechniken aufgrund der chemischen Analytik. In: *Die mittelalterliche jüdische Kultur in Erfurt 2*, 10–225. Langenweißbach.
- 2013: Naturwissenschaftliche Untersuchungen an Bleiglasringen aus Erfurt, Trommsdorffstraße – ein Beitrag zu Bleigläsern in Mittel- und Nordeuropa im Mittelalter. In: *Alt-Thüringen* 42, 324–349. Langenweißbach.
- MOESTA, H.; FRANKE, P. R. 1995: *Antike Metallurgie und Münzprägung. Ein Beitrag zur Technikgeschichte*. Basel.
- STASSIKOVA-STUKOVSKA, D.; PLSKO, A. 1997: Typologische und technologische Aspekte der Perlen aus dem frühmittelalterlichen Gräberfeld in Borovce. In: *Perlen. Archäologie, Techniken, Analysen. Akten des Internationalen Perlensymposiums in Mannheim vom 11. bis 14. November 1994, Kolloquien zur Vor- und Frühgeschichte* 1, 259–274. Bonn.
- STERN, W. B. 1995: On Non-Destructive Analysis of Gold Objects. In: G. MORTEANI (HRSG.), *Prehistoric Gold in Europe: Mines, Metallurgy and Manufacture*. (NATO ASI series E, appl. sciences 280), 317–328. Dordrecht u. a.
- VERITA, M.; RENIER, A.; ZECCHIN, S. 2002: Chemical Analyses of Ancient Glass Findings Excavated in the Venetian Lagoon. In: *Journal of Cultural Heritage* 3, Issue 4, 261–271. Paris.
- WEDEPOHL, K. H. 2003: *Glas in Antike und Mittelalter*. Stuttgart.

Abb. 1–3, 5, Tab. 1–3: O. Mecking, TLDA, Weimar; Abb. 4: H. Arnold, TLDA, Weimar