

Metalen gebruiksvoorwerpen uit de late Bronstijd uit de Maasvallei: een analytische en metallurgische benadering van de depots van Dilsen en Maaseik-Heppeneert

Helena Wouters¹

1 Inleiding

De interesse voor de samenstelling van oude metalen heeft een geschiedenis die bijna even lang is als deze van de analytische chemie zelf. Reeds op het einde van de 18de eeuw publiceerde Martin Klaproth, de 'vader van de analytische scheikunde', de analyseresultaten van Romeinse spiegels en ander archeologisch metaalwerk². Gedurende de 20ste eeuw, met de uitvinding van de instrumentele analytische technieken, zoals de spectrografie, werd routine-analyse mogelijk en werden grote onderzoeksprojecten opgestart waarbij honderden en zelfs duizenden monsters betrokken werden³. Door toepassing van onder meer de spectrografie kon bij een aanvaardbare kleine monsterhoeveelheid een zeer gevoelige detectielimiet bereikt worden. Hieruit groeide de interesse voor de bepaling van de sporenelementen die in het metaalwerk aanwezig zijn. Deze determinatie geeft inzichten in de bekwaamheid van de prehistorische smeden om hun metalen te zuiveren en in de oorsprong van de metalen die ze verwerkten.

Er moeten echter bedenkingen gemaakt worden bij de koppeling van de sporenelement-concentratie van een metaal aan zijn geografische herkomst.

Vooreerst dient opgemerkt dat de samenstelling van de ertsen in éénzelfde mijn niet in alle lagen identiek is⁴.

Bovendien waren de mensen in de vroege Bronstijd al in staat om tot op vrij grote diepte gesofistikeerde mijnbouw te organiseren zodat het aannemelijk is dat al vanaf het begin van de metallurgie verschillende lagen van eenzelfde mijn ontgonnen werden.

Vervolgens is het zo dat de samenstelling van het metaal in de loop van het smeltingsproces veranderingen kan ondergaan. Zo zullen de vluchtige oxiden aanwezig in het erts, zoals deze van arseen

en zink, gedeeltelijk verdwenen zijn na een oxidatieproces zoals het roosten aan de lucht van een sulfideerts of het smelten van het metaal in een reductieproces. Andere elementen zoals ijzer en mangaan kunnen tijdens het fluxen vanuit de slak naar het metaal zelf migreren zodat zelfs na zuivering een kleine hoeveelheid van deze elementen in het metaal kunnen teruggevonden worden⁵.

Een volgende bemerking is dat dikwijls verschillende stukken van afvalbrons tezamen versmolten werden om een nieuw werkstuk te vervaardigen. Bovendien zijn deze verwerkte materialen niet noodzakelijk van dezelfde, laat staan van lokale herkomst. De moderne archeologie heeft trouwens ook aangetoond dat handelsbetrekkingen vanaf de vroege Bronstijd al over grote afstanden reikten.

Wanneer dan alle voorgaande beschouwingen en vermelde beperkingen in overweging genomen worden, moet het duidelijk zijn dat een zeer grote voorzichtigheid aan de dag gelegd moet worden bij het formuleren van zeer specifieke conclusies enkel en alleen op basis van de sporenelementen van het metaal. Metaalanalysen enkel op deze manier aanwenden is eerder beperkend voor hun potentieel gebruik. De bepaling van de sporenelementen krijgt een groter effect als deze bijdraagt tot een ruimere mogelijkheid om het artefact te beschrijven. Zo is het interessanter om de samenstelling van de intentioneel bij elkaar versmolten metaallegeringen te bestuderen en het verband te leggen naar de typologie van de objecten. Met dergelijke studie kunnen interessante vragen over de door een bevolkingsgroep gebruikte technologie beantwoord worden. Dikwijls draagt de kennis over het gebruik van een welbepaalde legering voor de vervaardiging van een bepaald artefact meer bij tot zijn datering en herkomstbepaling dan de samenstelling alleen. Via deze weg zijn in het verleden vele hypothesen over de geschiedkundige evolutie

¹ Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium, departement Fysisch & Chemisch onderzoek, Jubelpark 1, B-1040 Brussel.

² Klaproth 1798-1810: diverse bijdragen voor de Berliner Akademie der Wissenschaften en voor het *Gehlens Journal für Chem. und Phys.*

³ Otto & Witter 1952; Junghans *et al.* 1960.

⁴ Thompson 1958, 1-15.

⁵ Tylecote, Ghaznavi & Boydell 1977, 305.

van de metalen en hun metallurgie opgesteld en bestudeerd⁶.

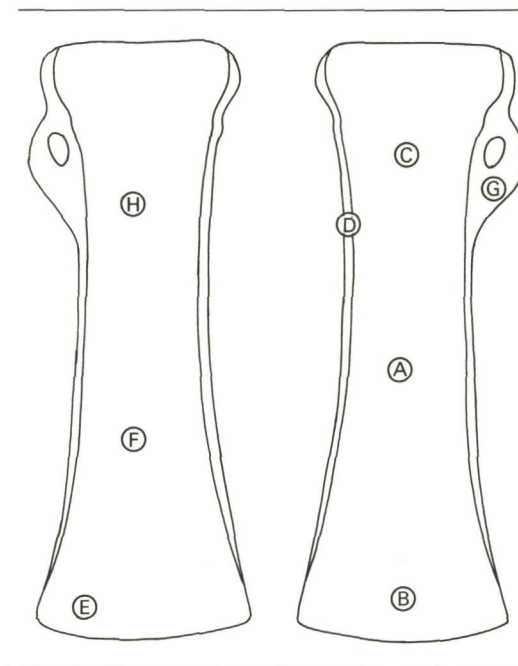
Niettegenstaande de grote interesse en vooruitgang in de analytische chemie, blijft de toepassing van het wetenschappelijk onderzoek op archeologische metalen voorwerpen in België zeer beperkt⁷. Zo komt het dat de kennis over de aan- of afwezigheid van lokale historische metallurgie en de daarmee samengaannde technologie nog vele hiaten vertoont. Bovendien werden vele vondsten direct van de vindplaats naar de privé-collectie of de antiekhandel verhandeld⁸ en bleven ze onbereikbaar voor wetenschappelijk onderzoek. Voor deze studie kon gelukkig op meer begrip van de eigenaars gerekend worden en werd het mogelijk zowel scheikundige als metallurgische aspecten van de vondsten te bestuderen. Meer specifiek gaat het om bronzen gebruiksvoorwerpen uit Dilsen-Rotem en Maaseik-Heppeneert, twee recent geïnventariseerde bronsdepots, die elders in dit volume beschreven worden. Wat het depot van Heppeneert betreft werden 47 koker- of hulsbijlen en 1 speerpunt en later ook nog twee eerder gevonden en in 1906 door het Rijksmuseum voor Oudheden te Leiden (NL) verworven bijlen opgenomen in de studie. Voor het depot van Dilsen werden 3 zware kokerbijlen en 2 fragmenten van eenzelfde klein sikkeltje ter analyse aangeboden.

De samenstelling van metalen archeologische objecten kan via verschillende analysetechnieken, zowel destructieve als niet-destructieve, bepaald worden. De toegepaste methode hangt echter samen met de vraagstelling aangaande de te analyseren voorwerpen en met de beschikbaarheid van monstermateriaal.

In deze studie wordt vooral gepeild naar de aard van de metaallegering en naar de variatie van die legering binnen eenzelfde depot. Tevens worden de analyseresultaten in verband gebracht met de typologische toeschrijvingen van de objecten. De toepassing van energie-dispersieve Röntgenfluorescentie (EDXRF) laat toe op een snelle en niet-destructieve wijze, d.w.z. zonder monsternamen, de samenstelling van de vondsten te bepalen⁹. Verder wordt het productieproces waarmee de voorwerpen tot stand kwamen met behulp van een metallografisch onderzoek geëvalueerd. Bovendien wordt uitvoerig ingegaan op de aanwezigheid van een zwarte laag op het oppervlak van de bronzen bijlen. De aard van deze uniform voorkomende oppervlaktelaag wordt bestudeerd door middel van additionele micro-analytische technieken, zoals de scanning-electronenmicroscopie gekoppeld aan een energie-dispersief X-stralen-analysesysteem (SEM-EDX).

2 Analytische gegevens

De niet-destructieve analyse werd uitgevoerd met een Dubois Object-analyzer 404 (TRACOR Xray, California) energie-dispersieve Röntgenfluorescentie-techniek.



1 Schematische voorstelling van de ligging van de geanalyseerde plaatsen met aanduiding van de respectieve letters.

Drawing of the different analysed areas on the object with indication of the corresponding symbols.

rescentie-techniek. De spectra werden gedurende 60 seconden met een primaire molybdeen X-stralenbuis bij 40 kV en 0.2 mA opgenomen. Zoals aangeduid in fig. 1 werd elk object op minstens vijf verschillende plaatsen geanalyseerd. Tijdens de analyse werden ook spectra van vijf verschillende bronsstandaarden van de *Metallurgical Services, Betchworth Surrey-England* (1961) en van *P.F. Dujardin & Co, Dusseldorf-Metallografische Laboratoria* opgenomen zodat kwantitatieve analyseresultaten berekend konden worden. De aandacht dient gevestigd te worden op het feit dat bij EDXRF-analyse 90% van de fluorescentiestraling afkomstig is vanuit een 3 tot 10 μm dunne oppervlaktelaag voor wat de bronslegering betreft¹⁰. Zodoende mogen de bekomen analyseresultaten niet vereenzelvigd worden met de samenstelling van het kernmetaal.

De resultaten van de niet-destructieve EDXRF-analyse uitgevoerd voor de beide depots zijn weergegeven in de Tabellen 1 en 2. Tabel 1 geeft voor de drie bijlen uit Dilsen de individuele analyseresultaten van iedere plaats alsmede de gemiddelde bijdrage van ieder element in de samenstelling van de legering. Hierbij valt duidelijk het heterogene karakter van de oppervlaktelaag op, vooral voor wat de bijdrage van tin en lood betreft. Vermits lood een sterke segregatie naar het oppervlak vertoont en tin door corrosie- en/of gietverschijnselen in grote mate aan het oppervlak kan achterblijven, hebben deze cijfers dus geen absolute maar eerder een informatieve waarde. Tabel 2 geeft de gemiddelde samenstelling weer voor alle objecten die in de studie aan niet-destructieve EDXRF-analyse onderworpen werden. Met inachtname van de eerder vermelde beperkingen aangaande het EDXRF-onderzoek kan uit deze gegevens afgeleid

⁶ Craddock 1983, 59.

⁷ Jacobsen 1904; Van Doorslaer 1950; Wouters 1990.

⁸ Warmenbol 1987.

⁹ Wouters, Van Espen & Adams 1988, 211.

¹⁰ Wouters 1990.

Tabel 1

Individuele EDXRF-analyseresultaten (concentraties in gewichts%) samen met hun respectieve gemiddelde waarden voor de drie kokerbijlen uit het depot van Dilsen.

Individual EDXRF analysis-results (concentration in weight%) together with their corresponding mean value for the three socketed axes of the Dilsen hoard.

	Cu	Sn	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Fe
1B	73,49	23,35	2,76	0,35	0,039	0,001	0,01	0,01
1C	75,97	21,12	2,66	0,22	0,032	0,001	0,01	0,01
1D	78,9	18,32	2,47	0,27	0,035	0,001	0,01	0,01
1E	75,41	21,59	2,45	0,51	0,034	0,001	0,01	0,01
1F	75,56	21,56	2,75	0,35	0,038	0,001	0,01	0,01
average 1	75,87	21,14	2,62	0,34	0,036	0,001	0,001	0,001
2A	72,09	16,29	11,13	0,33	0,027	0,001	0,13	0,01
2B	80,92	9,87	9,08	0,01	0,025	0,001	0,1	0,01
2C	69,01	18,28	12,45	0,23	0,035	0,001	0,09	0,01
2D	71,08	16,08	12,48	0,32	0,037	0,001	0,01	0,01
2E	73,64	15,27	11,06	0,01	0,033	0,001	0,01	0,01
2F	76,97	13,15	9,28	0,42	0,030	0,001	0,14	0,01
average 2	73,95	14,82	10,91	0,22	0,031	0,001	0,08	0,001
3A	78,47	16,55	3,72	0,56	0,059	0,001	0,026	0,62
3B	77,19	17,93	4,31	0,51	0,06	0,001	0,01	0,01
3C	76,84	15,69	4,76	0,41	0,044	0,001	0,01	2,27
3D	83,19	12,41	2,81	0,01	0,047	0,001	0,036	1,51
3F	80,49	15,45	3,41	0,36	0,059	0,001	0,23	0,01
average 3	79,24	15,61	3,80	0,37	0,054	0,001	0,062	0,884

worden dat de voorwerpen uit beide depots uit een ternaire lood-tin-koper-legering gegoten werden. Uit historische metallurgie-gegevens¹¹ blijkt dat deze samenstelling conform is aan deze die algemeen gedurende de late Bronstijd aangewend werd. Ook de typologie van de objecten verwijst naar die periode.

3 Spreiding en vergelijking van de metaallegering over de twee depots

De spreiding van de kwantitatieve EDXRF-analyseresultaten voor de verschillende onderzochte voorwerpen wordt aanschouwelijk voorgesteld in fig. 2. Het betreft een ternair diagram van de drie basiselementen uit de gebruikte metaallegering, nl. koper (Cu), tin (Sn) en lood (Pb). Elk punt uit het diagram vertegenwoordigt de gemiddelde samenstelling van minstens vijf analyses uitgevoerd op verschillende plaatsen op het object. De driehoekjes en vierkanten duiden de ligging aan van de objecten afkomstig van het depot van Dilsen. De sterren vertegenwoordigen de twee bijlen uit het Rijksmuseum voor Oudheden te Leiden die bijna een eeuw geleden eveneens op het grondgebied van Heppeneert gevonden werden. Op basis van de hoofdelementen zijn de metaallegeringen uit het depot van Heppeneert niet uitermate verschillend van deze uit het depot van Dilsen. Bovendien

is binnen het depot van Heppeneert nauwelijks een spreiding van de gebruikte legering waar te nemen. Mocht er dan toch een variatie in de resultaten optreden, dan is deze louter het gevolg van de aanwezige corrosie die tot uiting komt door de oppervlaktetechniek. Tevens vertoont de samenstelling van de metaallegering van de 2 bijlen in het Rijksmuseum voor Oudheden te Leiden een goede overeenkomst met deze van de andere objecten uit het depot van Heppeneert.

Voor een verdere vergelijking tussen de verwerkte materialen van beide depots moeten ook de neven- en sporenelementen bekeken worden: zij bieden immers een nauwkeurigere en specifiekere determinatie van het gebruikte materiaal. Vermits de aard van de metaallegering binnen eenzelfde depot in dezelfde lijn ligt, werd de gemiddelde bijdrage van ieder geanalyseerd scheikundig element per depot – voor Heppeneert met uitzondering van de twee bijlen uit het Rijksmuseum te Leiden – berekend en samen met hun respectievelijke minimum- en maximumwaarde weergegeven in Tabel 3. Uit deze gegevens blijkt dat de bijdrage voor zink en arseen voor de twee depots in orde van grootte van elkaar verschillen waardoor mag aangenomen worden dat de verwerkte materialen niet van eenzelfde smelt afkomstig zijn. M.a.w. indien lokale metallurgie bedreven werd was de aanvoer van de nodige grondstoffen of de reeds vervaardigde *ingots* op beide plaatsen van verschil-

¹¹ Tylecote 1987.

Tabel 2

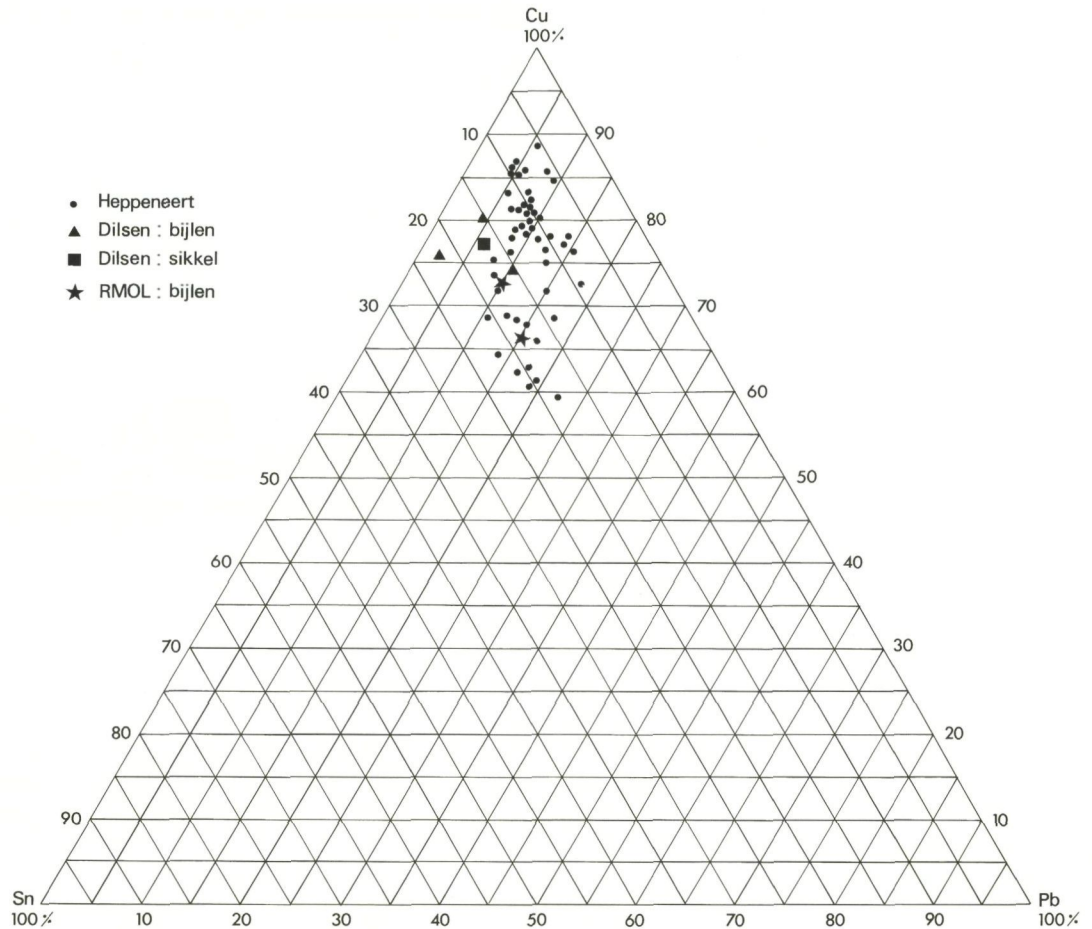
EDXRF-analyseresultaten (concentraties in gewichts%) voor alle objecten uit de studie. De resultaten geven een gemiddelde samenstelling weer van minstens vijf analyses.

EDXRF analysis-results (concentration in weight%) for every object of the study. The results represent a mean value of at least five analyses.

	Cu	Sn	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Fe
DILSEN (averages)								
Dilsen-1	75,87	21,14	2,62	0,34	0,036	0,001	0,001	0,001
Dilsen-2	73,95	14,82	10,91	0,22	0,031	0,001	0,08	0,001
Dilsen-3	79,24	15,61	3,8	0,37	0,054	0,001	0,062	0,88
Dilsen-sickle	76,61	17,04	6,13	0,18	0,034	0,001	0,001	0,001
HEPPENEERT (averages)								
He-1	72,29	17,77	9,93	0,001	0,009	0,001	0,002	0,001
He-2	61,26	20,91	17,34	0,001	0,007	0,001	0,057	0,082
He-3	63,94	21,65	13,44	0,052	0,007	0,001	0,001	0,89
He-4	67,3	16,37	14,75	0,034	0,01	0,001	0,023	1,51
He-5	60,27	20,11	19,16	0,085	0,009	0,001	0,02	0,35
He-6	67,99	17,63	14,14	0,001	0,009	0,001	0,035	0,19
He-7	62,51	19,41	17,85	0,048	0,008	0,001	0,001	0,16
He-8	68,01	18,89	12,99	0,001	0,009	0,001	0,006	0,089
He-9	60,29	20,42	19,21	0,039	0,008	0,001	0,012	0,007
He-10	59,42	17,23	22,95	0,001	0,008	0,001	0,001	0,39
He-11	68,47	21,1	10,03	0,066	0,009	0,001	0,006	0,31
He-12	65,81	17,17	16,88	0,093	0,01	0,001	0,002	0,001
He-13	77,87	12,17	9,89	0,047	0,01	0,001	0,001	0,001
He-14	79,52	10,73	9,69	0,047	0,011	0,001	0,001	0,001
He-15	82,91	8,67	8,33	0,081	0,003	0,001	0,001	0,001
He-16	75,6	10,66	13,72	0,001	0,011	0,001	0,001	0,001
He-17	85,3	9,12	5,52	0,045	0,011	0,001	0,001	0,001
He-18	77,38	8,64	13,85	0,049	0,014	0,001	0,001	0,001
He-19	85,74	6,54	7,56	0,15	0,01	0,001	0,001	0,001
He-20	82,14	10,26	7,58	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001
He-21	81,25	12,01	6,73	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001
He-22	78,87	12,07	8,95	0,098	0,012	0,001	0,001	0,001
He-23	85,43	8,64	5,87	0,043	0,01	0,001	0,001	0,001
He-24	76,24	14,87	8,79	0,077	0,011	0,001	0,001	0,001
He-25	73,35	8,87	17,71	0,059	0,009	0,001	0,001	0,001
He-26	82,62	10,37	6,99	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001
He-27	77,09	11,43	11,36	0,089	0,01	0,001	0,001	0,001
He-28	80,74	10,41	8,75	0,083	0,01	0,001	0,001	0,001
He-29	88,37	5,59	6,03	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001
He-30	76,34	8,3	15,24	0,11	0,01	0,001	0,001	0,001
He-31	75,17	16,72	7,98	0,12	0,01	0,001	0,001	0,001
He-32	79,01	11,03	9,81	0,13	0,011	0,001	0,001	0,001
He-33	77,3	8,27	14,37	0,043	0,01	0,001	0,001	0,001
He-34	83,41	11,26	5,31	0,001	0,01	0,001	0,001	0,001
He-35	79,23	11,71	8,97	0,074	0,01	0,001	0,001	0,001
He-36	82,8	9,31	7,75	0,12	0,011	0,001	0,001	0,001
He-37	84,7	5,89	9,29	0,11	0,011	0,001	0,001	0,001
He-38	86,03	9,04	4,82	0,092	0,012	0,001	0,001	0,001
He-39	75,47	10,51	13,77	0,15	0,012	0,001	0,001	0,001
He-40	79,56	9,47	10,00	0,13	0,011	0,001	0,001	0,43
He-41(1)	86,07	9,74	4,13	0,051	0,009	0,001	0,001	0,001
He-41(2)	85,94	9,94	4,06	0,043	0,009	0,001	0,001	0,001
He-42	77,33	14,24	8,22	0,19	0,011	0,001	0,001	0,001
He-43	81,14	10,09	8,09	0,11	0,01	0,001	0,001	0,56
He-44	81,55	11,29	7,15	0,001	0,009	0,001	0,001	0,001
He-45	77,43	9,58	12,93	0,043	0,008	0,001	0,001	0,001
He-46	68,58	14,48	16,89	0,037	0,008	0,001	0,001	0,001
He-47	71,31	13,54	15,03	0,11	0,009	0,001	0,001	0,001
He-48-spearhead	74,02	17,42	8,43	0,11	0,008	0,001	0,001	0,001
RMOL-3.32	66,76	17,38	15,79	0,06	0,01	0,001	0,001	0,001
RMOL-3.33	74,4	15,09	10,43	0,05	0,01	0,001	0,001	0,001

2 Ternair diagram voor de bijdrage van koper (Cu), tin (Sn) en lood (Pb) in alle geanalyseerde voorwerpen.

Elk punt vertegenwoordigt de gemiddelde samenstelling van minstens vijf analyses uitgevoerd op verschillende plaatsen op het object. Ternary diagram of the copper (Cu), the tin (Sn) and the lead (Pb) content of the analysed objects. Each point represents the mean composition of at least five analyses, carried out on different areas of the object.



lende origine. Uit de resultaten volgt ook dat het gehalte aan zink en arseen bij de twee in Leiden bewaarde bijlen sterk vergelijkbaar is met deze van het depot van Heppeneert zodat met een grotere zekerheid gezegd kan worden dat deze geïsoleerde vondsten oorspronkelijk inderdaad tot het in 1990 gevonden depot van Heppeneert behoord kunnen hebben.

4 Metallurgische gegevens

Uit systematische onderzoeksprojecten over oude metalen blijkt dat de vakkennis van de prehistorische smid tussen de vroege en de late Bronstijd een enorme evolutie doormaakte. De handelingen van de metaalbewerker geven aanleiding tot specifieke vervormingen in het metaalrooster van de legering. Deze zogenoemde metaalstructuur

Tabel 3

De gemiddelde bijdrage van ieder element samen met hun respectievelijke minimum- en maximumwaarde, weergegeven per depot (concentraties in gewichts%).

The mean value of each element together with the corresponding minimum and maximum value indicated for each hoard (concentration in weight%).

	Cu	Sn	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Fe
Dilsen(average)	76,42	17,15	5,86	0,28	0,039	0,001	0,001	0,22
Dilsen(min)	73,95	14,82	2,62	0,18	0,031	0,001	0,001	0,001
Dilsen(max)	79,24	21,14	10,91	0,37	0,054	0,001	0,08	0,88
Heppeneert(average)	76,13	12,68	10,99	0,063	0,009	0,001	0,004	0,099
Heppeneert(min)	59,42	5,59	4,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Heppeneert(max)	88,37	21,65	22,95	0,19	0,01	0,001	0,057	1,51

kan dus de technologie verraden die het object onderging en mede bijdragen tot een gedetailleerde beschrijving van de destijds gebruikte metalen en de bewerkingen die ze ondergingen. Voor deze gespecialiseerde studie is een monstername echter onontbeerlijk en deze kan uiteraard niet voor alle objecten uitgevoerd worden. De uit twee fragmenten bestaande bijl He-41 en de speerpunt uit het depot van Heppeneert en het sikkeltje uit het depot van Dilsen werden voor een onderzoek in dwarse doorsnede geselecteerd. Hiervoor werd met behulp van een klein metaalzaagje een monster van ongeveer 5 mm² verwijderd: bij de speerpunt gebeurde dit ter hoogte van de breuk, op de sikkel werd het monster genomen op het grootste fragment en op de bijl bij het werkuiteinde van het artefact. Deze drie stukjes werden afzonderlijk ingebed in een epoxy-hars – Epofix van de firma Struers – en wel onder zulke oriëntatie dat deze resulteerde in een goede dwarse doorsnede. Na uitharding werden zij achtereenvolgens geschuurd en gepolijst vanaf een 800-grid silicium-carbidepapier tot 1 µm korrelgrootte van de diamantpasta.

De gepolijste dwarse doorsneden van de monsters werden met behulp van een reflectie-optische microscoop – metallurgische microscoop METAVAL 30-G684 van JENA – onderzocht. Het gepolijste oppervlak werd eerst in ongeëtste toestand bestudeerd. Hieruit kon in eerste instantie de vakkundigheid nagegaan worden waarmee het object vervaardigd werd, alsmede de mate van optredende corrosie. Verder kon o.a. het patroon, d.w.z. richting, vorm, enz., van de onzuiverheden bepaald worden. In fig. 3 is het ongeëtste gepolijste oppervlak van het monster, genomen op de speerpunt van Heppeneert, aanschouwelijk voorgesteld zoals het waargenomen werd onder de metallurgische microscoop met een vergroting van 50x. De grijs-zwarte slierten zijn tekenen van inwendige corrosie en van onzuiverheden langsheen de korrelgrenzen afkomstig van het gietproces. De uitgerokken horizontale toestand van deze slierten en de dichte opeenpakking tonen aan dat het metaal na het gieten sterk plat behamerd werd om het de gewenste vorm te geven. Opmerkelijk is dat dit patroon aan de rechterkant van de foto meer uitgesproken is dan aan de linkerkant. In werkelijkheid toont de rechterkant van de afbeelding in fig. 3 inderdaad de rand van de dunne bladsnede van de speerpunt, terwijl de linkerkant van de dwarse doorsnede meer naar het brede midden van de speerpunt gelegen is.

Meerdere aanwijzingen over de segregatie en de bewerking van het metaal zijn terug te vinden in de structuur van de metaallegering. Deze werd zichtbaar bij etsing van het oppervlak. Het gebruikte etsmiddel is afhankelijk van de aard van de legering. Zo werd voor de bronslegeringen uit deze studie een alcoholische ijzerchloride-oplossing aangewend. Uit de bekomen waarnemingen blijkt dat het metaal van de speerpunt uit Heppeneert inderdaad na het gieten sterk getemperd en



3 Metallografische opname (50X) van een ongeëtste dwarsdoorsnede van het monster genomen op het blad van de speerpunt uit het depot van Heppeneert (schaal willekeurig).

Metallographic image (50x) of the unetched cross-section of the sample originating from the blade of the spearhead belonging to the Heppeneert hoard.

koud bewerkt werd. Zo zijn er sterk gebogen tweelinglijnen aanwezig in de geherkristalliseerde α -fase van het brons en meer naar de rand toe van het object is de aanwezigheid van *strain lines* het sterkst merkbaar. Bij de sikkel uit het depot van Dilsen vertoont de metaalstructuur geen enkel spoor van enige koudbewerking. Opmerkelijk zijn de vele cuprietkristallen aanwezig op de korrelgrenzen wat wijst op een gieting in een zuurstofrijke omgeving. In fig. 4 is de metallografische opname van de dwarse doorsnede van het monster van bijl He-41 uit Heppeneert weergegeven. Ook hier geeft de metaalstructuur aan dat het metaal na gieting zo goed als geen behandeling heeft ondergaan. Tevens bevinden zich langsheen de korrelgrenzen vele cuprietkristallen – de grijze vlekjes in fig. 4 – zoals ook opgemerkt voor de sikkel uit Dilsen. Sporadisch wordt langsheen de korrelgrenzen de zgn. ($\alpha + \delta$)-fase van het brons aangetroffen en zijn ze bovendien meer naar het oppervlak toe aanwezig dan in de kern van de matrix. Op fig. 4 herkent men ze als witte eilandjes. In vergelijking met de α -fase is deze δ -fase rijker aan tin.

De samenstelling van de verschillende fasen aanwezig in fig. 4 werd bepaald met behulp van een scanning electronenmicroscoop gekoppeld aan een energie-dispersief X-stralen-detectie-systeem (SEM-EDX). Tijdens deze studie werd het apparaat JEOL JSM 6300 gekoppeld aan een Link-EXL-II-systeem van de Oxford-micro-analysis-group. Fig. 5 toont het teruggestrooid electronenbeeld van een stuk uit de dwarse doorsnede van het monster van bijl He-41. Het contrast in grijswaarde vertegenwoordigt het gemiddelde atoomnummer van het materiaal aanwezig in het respectievelijke punt. Zo bestaan de donkergrijze vlekjes uit koperoxide (cupriet); de grijze slierten geven de geoxideerde vorm van de koper(Cu)-tin(Sn) α -fase aan; de witte veelzijdige vormen duiden op de ($\alpha + \delta$)-tinrijke fase terwijl de witte vlekjes de onoplosbare



4 Metallografische opname (80X) van de dwarsdoorsnede, na 6 sec. etsen in een alcoholische FeCl_3 -oplossing, van het monster van de bijl He-41 uit het depot van Heppeneert.

Metallographic image (80x) of the cross-section of the sample originating from the axe He-41 from the Heppeneert hoard (after etching for 6 seconds in a alcoholic ferric chloride solution).

loodfase vertegenwoordigen; de algemeen lichtgrijze vlakken vertegenwoordigen de zuurstofvrije α -fase van de bronslegering.

5 Corrosie en/of tin-zweet of vertinning?

De meeste voorwerpen vertonen een compacte grijs-groene patina. De sikkel uit het depot van Dilsen is hiervan een uitstekend voorbeeld. Op het uiteinde van het kleine sikkelfragment werd een patina-korst van ongeveer 5 mm² afgeschraapt. Met behulp van de X-stralendiffractie-techniek (XRD) kunnen aan de hand van het diffractiepatroon gegevens over het kristalrooster bekomen worden en kan also het respectievelijke mineraal geïdentificeerd worden. Uit de XRD-resultaten blijkt dat de grijs-groene corrosieproducten overeenkomen met cassiteriet (SnO_2), dat veruit het meest voorkomende tinhoudend mineraal is en reeds eerder

op andere voorwerpen uit de Bronstijd vastgesteld werd¹². Ook de X-stralen-fluorescentie-resultaten lieten dit vermoeden: een tinbijdrage van 17 % is voor een bronzen gebruiksvoorwerp immers uitzonderlijk hoog.

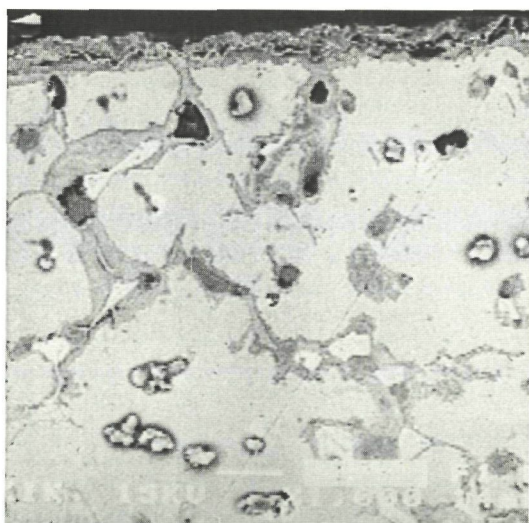
De dikke grijs-groene patinalaag is op de objecten uit het depot van Heppeneert niet zo uitgesproken aanwezig. Bij de meeste objecten vinden we hier echter een zeer dunne zwarte laag die bij het werkuiteinde van de bijl weggepolijst werd. Sporen van putcorrosie vonden we over het hele oppervlak van de bijl terug. Opmerkelijk is dat de kraters zowel over de gepolijste als over de ongepolijste, zwarte zone heen lopen. Derhalve mogen we aannemen dat de bijl reeds zwart was vooraleer de putcorrosie kon ontstaan. De studie van de bronzen uit het depot van Heppeneert zou bijgevolg onvolledig zijn indien we dit aspect niet verder uitdiepen.

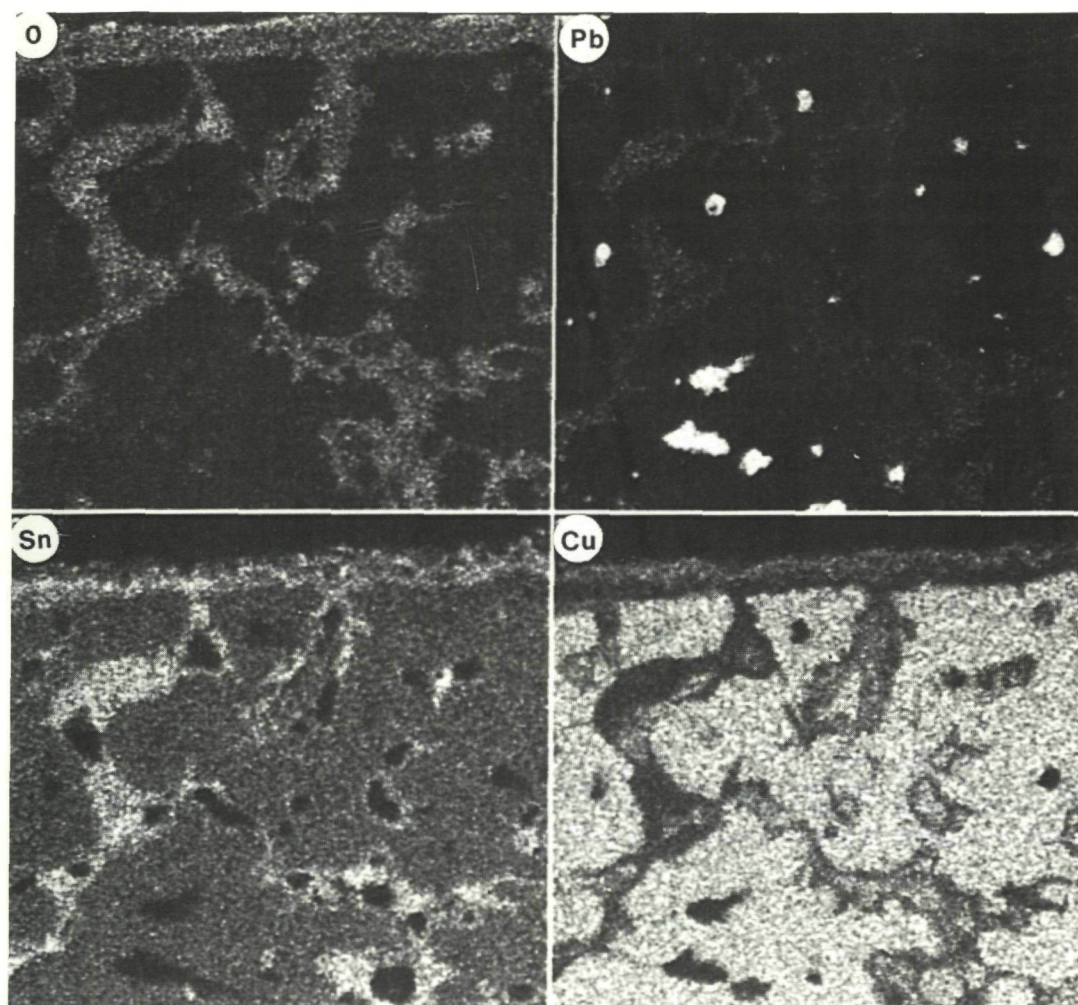
Bij analyse van het teruggestrooid electronenbeeld en van de metallurgisch-microscopische opname van het monster van bijl He-41, weergegeven in de fig. 4 en 5, valt op dat de oppervlaktelaag uit verschillende delen bestaat en een gemiddelde dikte van 8 μm heeft, wat vergeleken bij andere patina's uit de Bronstijd zeer dun is. De chemische diversiteit door segregatie, gietomstandigheden en/of corrosieprocessen verantwoordelijk voor de vorming van deze oppervlaktelaag werd in eerste instantie nagegaan met de SEM-EDX-techniek. Na interactie met het gepolijste oppervlak van de dwarse doorsnede, werd de aanwezigheid in het geanalyseerde gebied van ieder element met behulp van vrijgestelde karakteristieke X-stralen afzonderlijk in kaart gebracht. In fig. 6 zijn de afzonderlijke X-stralen-mappings van de elementen O, Pb, Sn en Cu voorgesteld, zoals ze op de dwarse doorsnede op de bijl He-41 bekomen werden. Het geanalyseerde gebied werd zodanig gekozen dat het overeenkomt met dit van fig. 5. De verschillende fasen in de matrix van de Cu-Sn-Pb-legering zijn waar te nemen, zeker wat de loodglobulen en de ($\alpha + \delta$)-tinrijke fase betreft. Tevens geeft de kaart van zuurstof een duidelijk verloop van de inwendige corrosie weer (fig. 6a). De kraters van de putcorrosie zijn merkbaar en verlengen zich met de inwendige corrosieslierten langsheen de korrelgrenzen. Op het oppervlak bevindt zich duidelijk een zone van uitloging van tin en een andere van koper, weliswaar in geoxideerde vorm. Bij ontstentenis van chloor, zwavel en stikstof, maar bij een hoger gehalte aan koper, koolstof en zuurstof moeten de groene putcorrosieproducten hoofdzakelijk toegeschreven worden aan malachiet, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Verder blijkt uit deze resultaten dat de dunne zwarte laag aanwezig op het oppervlak van de bronzen overeenstemt met een tinrijke zone. Om dit verband te kunnen bevestigen werden enkele korrels van het zwarte oppervlak afgeschraapt en onderworpen aan een XRD-analyse. Het diffractiepatroon wijst duidelijk op de aanwezigheid van cassiteriet (SnO_2), maar geeft ook nog andere

¹² Wouters, Butaye & Adams 1992, 128.

5 Teruggestrooid electronenbeeld van een fragment uit de dwarsdoorsnede van het monster van de bijl He-41 uit het depot van Heppeneert.

Backscattered electron image of a part of the cross-section of the axe He-41 from the Heppeneert hoard.





6 X-stralen-mappings
opgenomen op dezelfde
plaats als fig. 5;

- a: zuurstofverdeling,
b: loodverdeling,
c: tinverdeling,
d: koperverdeling.

Xray mappings recorded for
the same area as shown in
figure 5;

- a: oxygen distribution;
b: lead distribution;
c: tin distribution;
d: copper distribution.

tot nu toe ondefiniceerbare pieken. Hiertoe werden weer enkele korrels afgeschraapt en onderworpen aan een Fourier-transform Infrarood spectrometrie (FTIR)-analyse. Ook hier geeft het bekomen spectrum enkel aanduiding van tin-zuurstofbindingen zonder enig spoor van nitraten, sulfaten of carbonaten. Tot dusver kan de samenstelling van de zwarte laag als zijnde cassiteriet aanvaard worden.

De vraag naar de oorsprong van deze laag leidt naar een volgende belangrijke stap in het onderzoek van de bronzen. Meeks¹³ publiceerde een artikel over tinrijke oppervlakken op bronzen, evenals over enkele experimenten hieromtrent. Hierin beschrijft hij dat een hoge tinbijdrage op het oppervlak via drie belangrijke wegen kan optreden: a) door selectieve corrosie van hoge tin-bronzen tijdens hun berging; b) door *tin-sweat*, letterlijk vertaald als tin-zweet, dat het proces is waarbij tin tijdens het gieten naar het oppervlak gestuwd wordt; c) door opzettelijke vertinning van het oppervlak door gebruik van verschillende technieken. Indien de resultaten uit dit essay vergeleken worden met de waarnemingen voor de bijl He-41 van Heppeneert kan gesteld worden dat de aanwezigheid van de zwarte laag door selectieve corrosie alleen niet

verklaard kan worden. Het tingehalte in de legering is zonder meer te laag en de tinrijke laag zelf te dun en zeer homogeen gevormd. Daartegenover staat dat de cassiterietlaag op de hulsbijlen en de sikkel uit het depot van Dilsen volledig te wijten is aan selectieve corrosie. Meteen valt dan ook het verschil in dikte en structuur van de patina op tussen deze van bijl He-41 en die van Dilsen. Een tweede mogelijkheid bij de vorming van de tinrijke laag op de bijl He-41 is de aanwezigheid van tin-zweet. Meestal komt dit proces voor bij tinrijke gegoten structuren en is de oppervlaktelaag sterk geïntegreerd in de rest van de matrix. Uit fig. 5 blijkt dat er bij deze bijl nagenoeg geen tinrijke ($\alpha + \delta$)-slierten vanuit de oppervlaktelaag met deze fase in de matrix verbonden zijn zodat het onwaarschijnlijk is dat de cassiterietlaag door deze inverse segregatie ontstaan zou zijn. Er rest dan nog een derde mogelijkheid, namelijk de opzettelijke vertinning van het object. Het voorkomen van vertinde bronzen kokerbijlen is echter in de late Bronstijdmetallurgie van NW-Europa niet bekend. Een reden te meer dus om de verschillende stadia van vertinning nog grondiger te onderzoeken en alle observaties voor Heppeneertse bijlen te wikken

¹³ Meeks 1986, 133.

en te wegen alvorens te besluiten dat de oorsprong van de tinrijke laag in de opzettelijke vertinning te zoeken zou zijn. Een uitgebreide studie is over dit probleem nog steeds aan de gang. Publikatie van de voorlopige resultaten zou het onderzoek zodanig uithollen dat het mijns inziens beter is verdere rapportering uit te stellen tot alle hypothesen tegen elkaar afgewogen zijn.

6 Besluit

Uit de tot nog toe bekomen resultaten blijkt dat zowel het depot van Heppeneert als dit van Dilsen op het vlak van de metaallegering een vrij homogene groep vormen. De samenstelling van de objecten komt bovendien overeen met deze die in de late Bronstijd algemeen verspreid was. Het gehalte aan zink en arseen ligt voor de objecten van Dilsen echter systematisch hoger dan voor deze van Heppeneert. Hieruit kan gesteld worden dat de smelt aangewend in de twee depots verschillend is. Op basis van dit criterium is er geen bezwaar dat ook de 2 kokerbijlen die in het begin van deze eeuw op het grondgebied van Heppeneert gevonden werden en sinds 1906 door het Rijksmuseum voor Oudheden te Leiden (NL) verworven werden, effectief worden toegewezen als deel uitmakend van het grote depot van Maaseik-Heppeneert.

Aangaande de gevormde patina werden grote verschillen tussen de twee depots vastgesteld. Daar waar voor het depot van Dilsen de compacte grijs-

groene patina, hoofdzakelijk bestaande uit cassiteriet, door jarenlange wisselwerking met de bergingsomgeving gevormd moet zijn wordt op verscheidene objecten uit het depot van Heppeneert een dunne, quasi homogene zwarte laag vastgesteld met daar doorheen algemeen voorkomende groene putcorrosie die hoofdzakelijk bestaat uit malachiet. Met behulp van metallografie en scanning electronenmicroscopie, gekoppeld aan een energie-dispersief X-stralen-analysesysteem, werden verschillende aspecten van de toegepaste archeologische metallurgie onderzocht. Wat de zwarte oppervlaktelaag betreft, dienen bijkomende hypothesen onderzocht te worden, waardoor het momenteel wat voorbarig zou zijn om hieromtrent een eenduidig besluit te formuleren.

DANKWOORD

Deze studie werd uitgevoerd met de hulp van een aantal collega's. Mijn erkentelijkheid gaat vooral uit naar de heer Luc Maes voor de kritische bemerkingen en discussies tijdens de XRF- en XRD-analysen en naar mevrouw Marina Van Bos voor de uitvoering van de FTIR-analysen. Tevens gaat mijn dank uit naar de eigenaars van het depot van Heppeneert en de heer L. Van Impe, verbonden aan het Instituut voor het Archeologisch Patrimonium, voor het ter beschikking stellen van de objecten.

SUMMARY

Analytical and Metallurgical Analysis of the Bronze Age Hoards of Dilsen and Maaseik-Heppeneert (prov. of Limburg)

The metallic finds of two Late Bronze Age hoards, Maaseik-Heppeneert and Dilsen-Rotem, both in the most eastern province of Belgium, were chemically and metallurgically examined. In a first stage all the objects - 47 socketed axes and 1 spearhead for the Heppeneert hoard; 3 socketed axes and 1 small sickle for the Dilsen hoard - were analysed non-destructively with the application of an energy dispersive X-ray fluorescence Object Analyser (Dubois 404, Tracor). At least five different areas of each object were positioned in front of the X-ray beam and detector for surface analysis. It means that the results were influenced by the patina, which can indeed be far from the same as the inner material. Nevertheless, taking this into account, it can be deduced that the obtained composition of all the objects resembles that of a Late Bronze Age alloy. A closer look at the results shows that besides a difference of the lead and tin content, a more important difference of the zinc and arsenic content can be observed between the two hoards. This dissimilarity in trace elements indicates that, if

there was a local metallurgy, the used ingots were not the same in both places. In addition, two more socketed axes belonging to the Rijksmuseum voor Oudheden at Leiden (The Netherlands) and found in Heppeneert before 1906, were also submitted for analysis. From the results it is obvious that their composition fairly well resembles that of the other axes found recently.

Besides the composition of the alloys, an investigation of the metallurgical technology used in production and the patina was also undertaken. A sample of the socketed axe He-41 of the Heppeneert hoard was examined. Its metallic structure corresponds with a simple 'as cast' structure with a few patches of the ($\alpha+\delta$)-phase. The etched cross section of a piece of the spearhead's blade shows a high degree of processing after the casting of the object, especially towards the edge, whereas the blade of the sickle of Dilsen has hardly suffered any processing after the casting.

In addition to the difference in the trace element content, also a diversity in patina appearance between the two hoards can be observed. The thick (but rather compact and shiny) greyish green corrosion crust formed on the objects of Dilsen, consists mainly of cassiterite (SnO_2). The exami-

nation reveals that the mineral was formed completely naturally as a result of corrosion during burial. On the other hand, an unusual very thin black layer, which was polished away from the working edge, was found on the surface of most of the axes of the Heppeneert hoard. On top of this layer many green corrosion pits were found, spreading on the polished as well as on the unpolished part of the surface. The SEM-EDX mappings of such a cross-section prove that the black layer is rich in

tin, which is established by XRD as cassiterite. Also FT-IR results show only oxide combinations. The origin of this tin-enriched layer is still under investigation and until now, both pros and cons for either tin-sweat or deliberate tinning or selective corrosion have been found. Selective corrosion alone is more or less excluded as a valid explanation, because of the apparently rather smooth interaction between the patina and the matrix.

BIBLIOGRAFIE

- CRADDOCK P.T. 1983: Three thousand years of copper alloys: from the Bronze age to the industrial revolution, *Application of Science in examination of works of art*, 59-67.
- JACOBSEN J. 1904: *L'âge du Bronze en Belgique (partie chimique)*, Brussel.
- JUNGHANS S., SANGMEISTER S. & SCHRÖDER M. 1960: *Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa*, Studien zu den Anfängen der Metallurgie I, Berlin.
- MEEKS N.D. 1986: Tin-rich surfaces on Bronze - some experimental and archaeological considerations, *Archaeometry* 28, 133-162.
- OTTO H. & WITTER W. 1952: *Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa*, Leipzig.
- THOMPSON F.C.: 1958: The early metallurgy of copper and bronze, *Man*, 1-15.
- TYLECOTE R.F. 1987: *The early history of metallurgy in Europe*, London.
- TYLECOTE R.F., GHAZNAVI H.G. & BOYDELL P.J. 1977: Partitioning of trace elements between the ores, fluxes, slags and metal during the smelting of copper, *Journal of Archaeological Science* 4, 305-355.
- VAN DOORSELAER M. 1950: *Quantitatieve spectrochemische analyse van oude bronzen*, Verhandelingen van de Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België. Klasse der Wetenschappen 35, Brussel.
- VAN IMPE L. 1994: Een depot met kokerbijlen uit de Plainsean-cultuur (late Bronstijd) te Heppeneert-Wayerveld (Maaseik, prov. Limburg), *Archeologie in Vlaanderen* IV, (1995), 7-38.
- VAN IMPE L. & CREEMERS G. 1993: Het bronsdepot op de Vossenbergh te Rotem (gem. Dilsen, prov. Limburg), *Archeologie in Vlaanderen* III, (1994), 37-52.
- WARMENBOL E. 1987: *Schatten uit de Schelde. De voorwerpen uit de metaaltijden uit de verzameling Hasse*, Antwerpen.
- WOUTERS H.J. 1990: *Chemical characterization of archaeological copper alloys: Application of X-Ray fluorescence spectrometry and elemental micro & trace analytical techniques*, doctoraal proefschrift Universiteit Antwerpen, Antwerpen.
- WOUTERS H.J., BUTAYE L.A. & ADAMS F.C. 1992: Application of SIMS in patina studies on Bronze Age copper alloys, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 342, 128-134.
- WOUTERS H.J., VAN ESPEN P. & ADAMS F. 1988: Energy-dispersive X-ray fluorescence applied to bronze age artifacts from the Hasse collection. In: *Science and Archaeology Glasgow 1987. Proceedings of a Conference on the application of scientific techniques to archaeology*, British Archaeological Reports 196(i), 211-220.