



Zinnisotopie – Ein Irrweg

1 Grundlagen

Wie an den Schulen in der Mittelstufe gelehrt wird, verhalten sich alle Isotope eines Elementes bei chemischen Umsetzungen und bei fast allen physikalischen Prozessen genau gleich. Die Mengenverhältnisse der Isotope eines Elementes sind unveränderlich und weltweit sowie für alle Zeiten genau gleich. Nur deshalb können die Atomgewichte der meisten Elemente auf mindestens sechs signifikante Stellen genau bestimmt werden.

Die Ausnahme bilden Tochterelemente radioaktiver Nuklide, die sich bei Vorhandensein der Ausgangsstoffe lokal anreichern. Dieser Fall ist sehr selten und nur für Blei und Strontium relevant. Über die Zeit gesehen gilt das natürlich auch für die radioaktiven Ausgangselemente selber, heute gemessen sind alle Proben dieser Elemente aber gleich alt und identisch zusammengesetzt.

2 Fraktionieren der Isotope

Abweichend von dieser Grundregel werden Isotope bei manchen Prozessen, vor allem bei der Verdunstung und in hochoptimierten Umsetzungen im lebenden Gewebe, schwach fraktioniert. Dies betrifft vor allem die leichten Elemente, bei denen der relative Massenunterschied der Isotope am größten ist, und Schwermetalle wie Zinn nur sehr wenig.

In Sonderfällen läßt sich auch daraus auf eine Herkunft – regional oder auch als z. B. tierischer vs. pflanzlicher Ursprung – zurückschließen, aber nur dann, wenn nach der erstmaligen Bildung von z. B. Zahnschmelz keine weiteren Veränderungen mehr stattgefunden haben.

3 Zinnverarbeitung und Isotope

Die Zinnisotopenverhältnisse variieren ausschließlich durch Fraktionierung und nur sehr schwach um maximal ca. 1 ‰. Bekannte europäische Lagerstätten überlappen um 4/5 ihrer Variationsbreiten und auch das gilt für den rezenten Bergbau mit tiefen Schächten. Über die ehemaligen oberflächennahen Ausläufer ist nichts bekannt [Be99, Br15, Ne15].

Bei der Verhüttung und beim Gießen der Bronze verdampft jeweils ein Teil des Zinns und es wird isotopisch schwerer – in jedem Schritt um etwa 0,2 ‰. Diese Veränderungen sind groß und variabel genug, um die gesamte in Artefakten gefundene Variationsbreite erklären zu können. Sie sind zudem größer als die bisher gefundenen Unterschiede zwischen Lagerstätten [Be16, Ya14].

4 Metallprovenienz durch Bleiisotope

Nahezu alle Erzlagerstätten enthalten auch Spuren von Blei. Blei ist der Endpunkt der drei Zerfallsreihen von Uran und Thorium. Seine Zusammensetzung variiert stark, um bis zu 400 ‰, und hängt vor allem vom Gesteinsalter der Lagerstätte ab. Als Schwermetall fraktioniert es bei der Verarbeitung praktisch gar nicht. Vorausgesetzt es wurden nicht – wie bei der Bronze – Metalle aus verschiedenen Quellen vermischt, läßt damit deren Herkunft eingrenzen.

Der verschollene Zinnring aus Thermi, datiert in die Phase Troja II oder sogar Troja I, soll Bleiisotope in einer Zusammensetzung wie in Joachimsthal enthalten haben [Pe98].

Zinnbarren vom Meeresboden vor der Küste Israels entsprechen den sehr jungen Gesteinen der reichen Zinnregion in Uganda [Da03]. Das sehr schlecht erhaltene Zinn des Schiffes von Uluburun könnte Blei aus dem Meerwasser aufgenommen haben, für die israelischen Barren scheint das ausgeschlossen werden zu können [Be99, 283].

Neu diskutierte mögliche Zinnquellen in Anatolien weisen ein ähnlich junges Gesteinsalter auf wie Laurion. Ein erst kürzlich im Museumsdepot als Zinnstück erkannter frühbronzeitlicher Altfund aus Alacahöyük könnte demnach aus regionalen Quellen stammen [Ya16].

5 Résumé

Die Isotopenverhältnisse des Zinns sind innerhalb einer Lagerstätte hochvariabel und unterliegen in der weiteren Verarbeitung starken Veränderungen.

Der Versuch aus Zinnisotopenverhältnissen in Artefakten auf die Quelle des Zinns zu schließen ist sinnlos.

Literatur

Be16 Daniel Berger, Gerhard Brüggemann, Elin Figueiredo & Ernst Pernicka, *Zinnisotopenverhältnisse von Verhüttungsprodukten von Kassiterit und ihre Bedeutung für die Herkunftsbestimmung von Zinn*. *Metalla* (2016), Sonderheft 8, 194–197.

Be99 Friedrich Begemann, Konrad Kallas, Sigrid Schmitt-Strecker & Ernst Pernicka, *Tracing ancient tin via isotope analyses*. In: Andreas Hauptmann, Ernst Pernicka, Thilo Rehren & Unsal Yalgin (Hrsg.), *The Beginnings of Metallurgy, Proceedings of the International Conference „The Beginnings of Metallurgy“, Bochum 1995*. Der Anschnitt, Beiheft 9 (Bochum 1999), 277–284.

Br15 Gerhard Brüggemann, Daniel Berger, Ernst Pernicka & Bianka Nessel, *Zinn-Isotope und die Frage nach der Herkunft prähistorischen Zinns*. *Metalla* (2015), Sonderheft 7, 189–191.

Da03 John E. Dayton, *The problem of tin in the ancient world, (Part 2)*. In: Alessandra Giunilia-Mair & Fulvia Lo Schiavo (Hrsg.), *Le probleme de l'etain a l'origine de la metallurgie – The Problem*

- of Early Tin, *Acts of the XIVth UISPP Congress, University of Liege, Belgium, 2–8 September 2001*. BAR International Series 1199 (Oxford 2003), 165–170.
- He09** Barbara Helwing, *Rethinking the Tin Mountains, Patterns of usage and circulation of tin in Greater Iran from the 4th to the 1st millennium bc*. *Türkiye Bilimler Akademisi Arkeoloji Dergisi* **12** (2009), 209–221.
- Ma16** J. Marahrens, D. Berger, G. Brügmann & E. Pernicka, *Vergleich der stabilen Zinn-Isotopenzusammensetzung von Kassiteriten aus europäischen Zinn-Lagerstätten*. *Metalla* (2016), Sonderheft 8, 190–193.
- Ne15** B. Nessel, G. Brügmann & E. Pernicka, *Tin Isotopes and the Sources of Tin in the Early Bronze Age Únětice Culture*. In: Josep María Mata-Perelló, Mark A. Hunt Ortiz & Enrique Orche García (Hrsg.), *Patrimonio Geológico y Minero: De la Investigación a la Difusión, Actas del XV Congreso Internacional Sobre Patrimonio Geológico y Minero, 25–28 de septiembre de 2014*. (Logrosán 2015), 1–20.
- NU98** G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius & W. Seelmann-Eggebert, *Karlsruher Nuklidkarte*. (Karlsruhe ⁶1998).
- Pe98** Ernst Pernicka, *Die Ausbreitung der Zinnbronze im 3. Jahrtausend*. In: Bernhard Hänsel (Hrsg.), *Mensch und Umwelt in der Bronzezeit Europas – Man and Environment in European Bronze Age, Abschlußtagung: Die Bronzezeit, das erste goldene Zeitalter Europas, Berlin, 17.–19. März 1997*. (Kiel 1998), 135–147.
- PS02** Ekkehard Fluck & Klaus G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*. (Weinheim ³2002).
- Ya09** Ünsal Yalçın & Hadi Özbal, *Ein neues Zinnvorkommen in Kayseri-Hisarcık, Zentralanatolien, Ein Vorbericht*. *Türkiye Bilimler Akademisi Arkeoloji Dergisi* **12** (2009), 117–122.
- Ya14** E. Yamazaki, S. Nakai, Y. Sahoo, T. Yokoyama, H. Mifune, T. Saito, J. Chen, N. Takagi, N. Hokanishi & A. Yasuda, *Feasibility studies of Sn isotope composition for provenancing ancient bronzes*. *Journal of Archaeological Science* **52** (2014), 458–467.
- Ya16** Ünsal Yalçın, *Zinn für die Königin, Ein Barrenfragment aus Alacahöyük und seine Deutung*. In: Gabriele Körlin, Michael Prange, Thomas Stöllner & Ünsal Yalçın (Hrsg.), *From Bright Ores to Shiny Metals, Festschrift for Andreas Hauptmann on the Occasion of 40 Years Research in Archaeometallurgy and Archaeometry*. Der Anschnitt, Beiheft 29 (Bochum 2016), 69–74.
- Yi99** Wen Yi et al., *Tin isotope studies of experimental and prehistoric bronzes*. In: Andreas Hauptmann, Ernst Pernicka, Thilo Rehren & Ünsal Yalçın (Hrsg.), *The Beginnings of Metallurgy, Proceedings of the International Conference „The Beginnings of Metallurgy“, Bochum 1995*. Der Anschnitt, Beiheft 9 (Bochum 1999), 285–290.



Die Präsentation und Literatur liegen auf:
axel.berger-odenthal.de/work/Referat/