



# Spurenanalysen von Kupfer und Bronzen

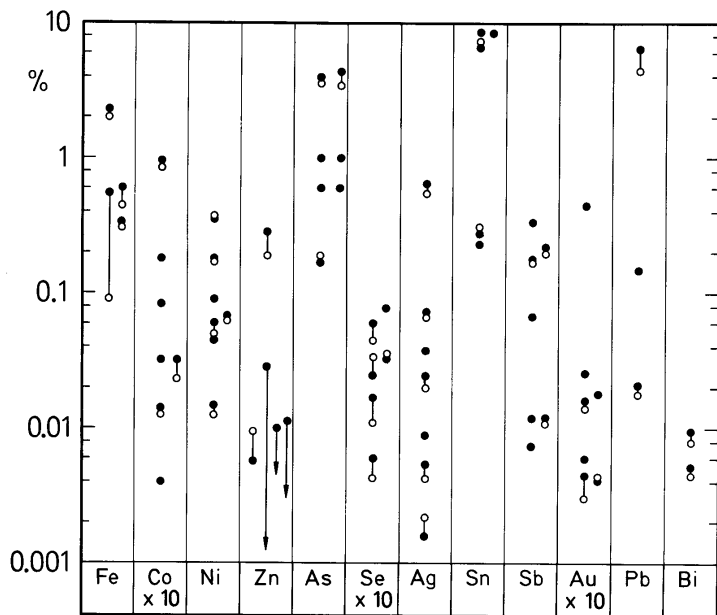


Abbildung 1: Verdampfungsverluste beim Herstellen der Schmelzperlen [Pe84]

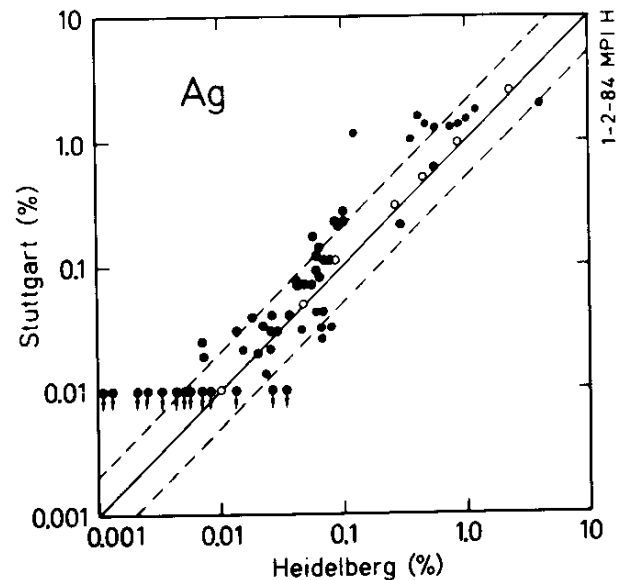


Abbildung 2: Vergleich der SAM-Daten mit Neutronenaktivierungsanalysen [Pe90]

## 1 Ursprung und Zweck

Schon die ältesten Metallfunde aus dem Neolithikum sind offenbar häufig nicht lokalen Ursprungs sondern über große Entfernungen transportiert. Von Anfang an war die nach dem Ursprung also eine wichtige archäologische Fragestellung. Sie konnte zunächst nur typologisch beantwortet werden. Die Idee, das Material eines Artefaktes über die Analyse der in Spuren enthaltenen anderen Metalle zu charakterisieren ist zwar schon alt (Göbel 1842 nach [Pe87]) konnte aber erst mit den instrumentellen Möglichkeiten des letzten Jahrhunderts (Otto und Winter 1952 nach [Pe87]) in größerem Stil umgesetzt werden. Die ursprünglich gehegte Hoffnung, jedem Artefakt eindeutig die Erzquelle zuzuordnen zu können hat sich dabei nicht erfüllt. Nicht nur schwanken die Metallanteile selbst innerhalb einer Lagerstätte beträchtlich, sie werden auch bei Verhütten und Gießen deutlich modifiziert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Produkte einer Periode und einer Region sich in Erzquelle und Verhüttungsverfahren so stark ähneln, daß sie anhand der Analysen gut gruppiert werden können.

## 2 Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Die erste große Datenbank von einigen zehntausend Meßergebnissen wurde in den sechziger Jahren im Projekt SAM (Studien zu den Anfängen der Metallurgie) in Stuttgart angelegt. Als Probe wurden typischerweise aus einer 10 mm tiefen Bohrung mit 1 mm Durchmesser etwa 50 mg Späne gewonnen. Zweifel in wie weit so eine Probe repräsentativ für das ganze Artefakt sein kann konnten ausgeräumt werden, das Probevolumen ist erheblich größer als alle Körner und die Tiefe von 1 cm nivelliert möglicherweise vorhandene Seigerungen. Ebenso bleibt auch bei der Herstellung von Schmelzperlen aus den Spänen die Zusammensetzung weitestgehend erhalten<sup>1</sup>. (Abb. 1) Solange alle Analysen in einem Labor durchgeführt werden, wie es beim Aufbau der SAM-Datenbank der Fall war, ist die Genauigkeit der Messungen unwichtig und es kommt nur auf die Reproduzierbarkeit an, die in Stuttgart bei  $\pm 30\%$  lag. Das ändert sich, wenn Messungen anderer Labore einbezogen werden sollen. Eine Überprüfung der Stuttgarter Ergebnisse mittels Neutronenaktivierungsanalyse [Pe84] bestätigte aber auch deren Genauigkeit. Die Ergebnisse anderer Labore weisen teilweise eine erheblich höhere Streuung auf oder sind sogar voll-

<sup>1</sup>Das gilt nicht oder nur bedingt für Eisen und Kobalt, die beim Versuch, den Abrieb des Bohrers magnetisch zu entfernen, mit aussortiert werden.

kommen unbrauchbar. (Abb. 3)

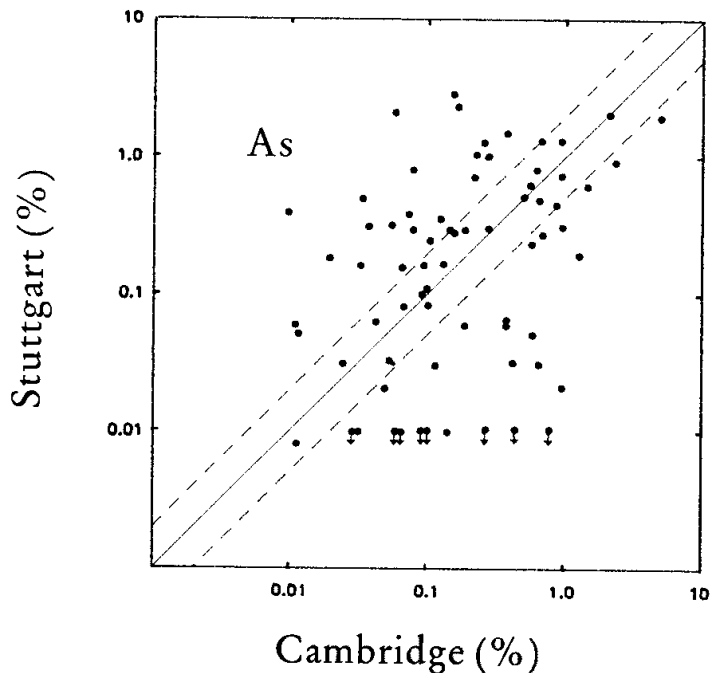


Abbildung 3: Vergleich der SAM-Daten mit Ergebnissen aus Cambridge [Pe90]

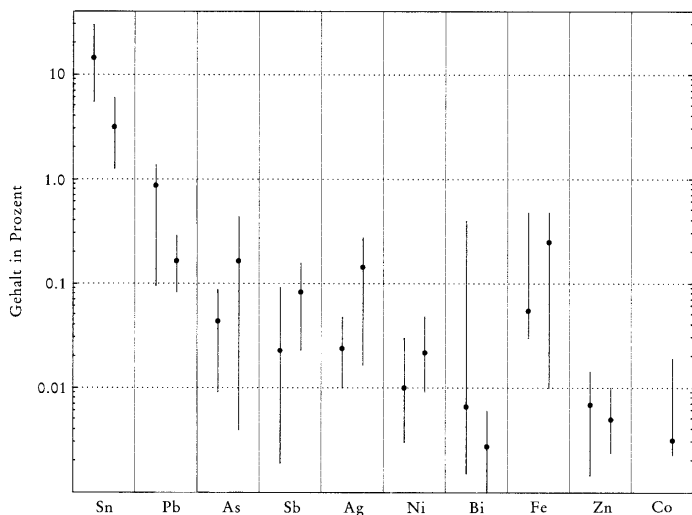


Abbildung 4: Streuung der Ergebnisse bei einem Ringversuch mit 35 Laboren [Pe90]

### 3 Clusteranalyse

In den Anfängen der Datenbank wurden die Proben auf Gruppen mit starr vorgegebenen Grenzen aufgeteilt. Die Verfügbarkeit elektronischer Rechenanlagen macht inzwischen auch bei großen Datenbeständen aufwendige Rechenverfahren praktikabel. Bei der Clusteranalyse werden Objekte mit  $n$  Variablen, hier also  $n$  Elementkonzentrationen, als Punkte im  $n$ -dimensionalen Raum aufgefaßt und ihre Abstände berechnet. Diese hängen sehr stark vom gewählten Maß ab, z.B. Durchmesser oder Volumen bei Gefäßen ähnlicher Form. Im vorliegenden Fall interessieren Verhältnisse. Das heißt 0.1% hat von 1% denselben

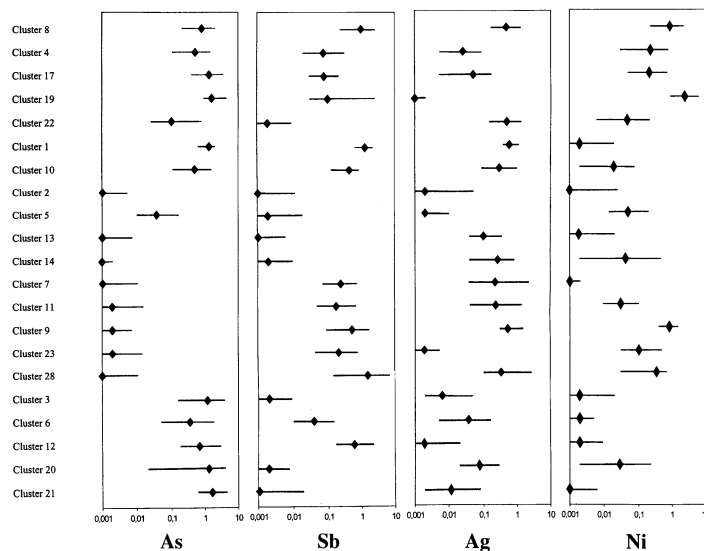


Abbildung 5: Aufteilung der neolithischen und frühbronzezeitlichen SAM-Daten auf 21 Cluster [Kr03]

Abstand wie 1% von 10% und nicht etwa denselben wie 8% von 9%. Das wird gewährleistet durch das Rechnen mit den Logarithmen der Konzentrationen. Ein Nebeneffekt ist, daß sich auch Mischungen verschiedener Kupfersorten oft noch gut zuordnen lassen.

Ein idealer Cluster bildet eine  $n$ -dimensionale Kugel die sich von anderen Clustern deutlich absetzt und nirgends überschneidet. Tatsächliche Verteilungen unterschieden sich vom Ideal deutlich. In der praktischen Anwendung wird die Anzahl der zu bildenden Cluster vorgegeben und der Algorithmus verteilt die Punkte so auf die Cluster, daß sie dem Idealbild so nahe wie möglich kommen. Eine besondere Behandlung erfordern Konzentrationen unterhalb der Meßbarkeitsgrenze. Der Wert Null ist als Logarithmus nicht definiert. Weist man diesen Proben extrem kleine Werte zu, wie z.B.  $10^{-12}$ , dann liegen sie sehr weit von allen anderen weg und bilden zwangsläufig einen eigenen Cluster. Man vergibt deshalb Werte knapp bis eine Größenordnung unterhalb der Meßempfindlichkeit. Abb. 5 zeigt exemplarisch eine Aufteilung auf 21 Gruppen.

### 4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Spurenanalyse sind auf den ersten Blick enttäuschend. Viele Metallgruppen kommen „überall“ vor (Abb. 6) und wir erhalten für viel Aufwand scheinbar keinerlei Gegenwert. Auch die Typen mit deutlich ungleicher Verteilung wie Ösenringmetall mit wenig Nickel und Wismut (Abb. 7) in Irland und Schottland und Arsenkupfer (Abb. 8) in Portugal und Südspanien kommen im gesamten Verbreitungsgebiet vor. Zum Teil täuschen die Ergebnisse auch. Das Arsenkupfer mit viel Nickel, Silber und Wismut (Abb. 9) scheint eine Fundlücke im Karpatenbecken zu haben. Bei insgesamt wenigen Fundstücken (in diesem Fall 110 Analysen) müssen sich aber schon rein statistisch leere Bereiche ergeben.

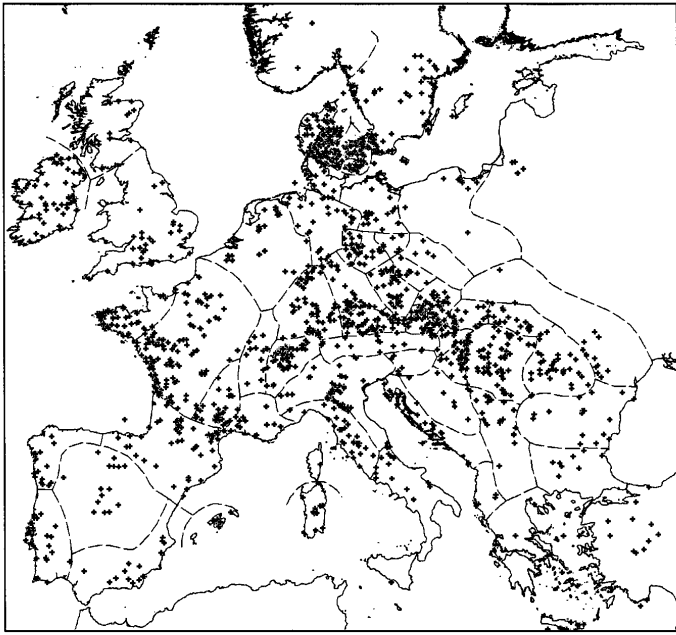


Abb. 80 Verbreitung des Kupfers vom ostalpinen Typ aus Cluster 4 des Gesamtdatensatzes mit 34 Clustern (Kap. 14.2). Siehe zu den Raumeinteilungen (gestrichelte Linien) Abb. 78.

Abbildung 6: Verbreitung des ostalpinen Kupfertyps [Kr03]

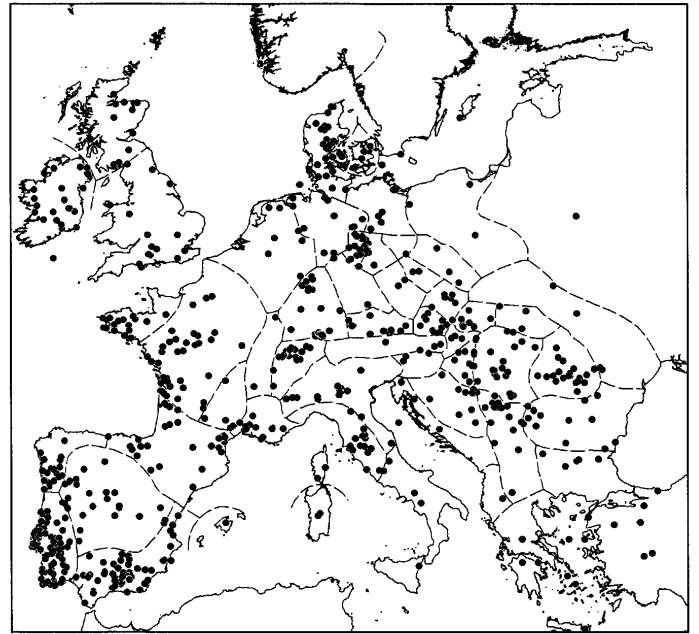


Abb. 88 Verbreitung des Arsenkupfers aus Cluster 3 des Gesamtdatensatzes mit 34 Clustern (Kap. 14.2). Siehe zu den Raumeinteilungen (gestrichelte Linien) Abb. 78.

Abbildung 8: Verbreitung des Arsenkupfers Typ 3 [Kr03]

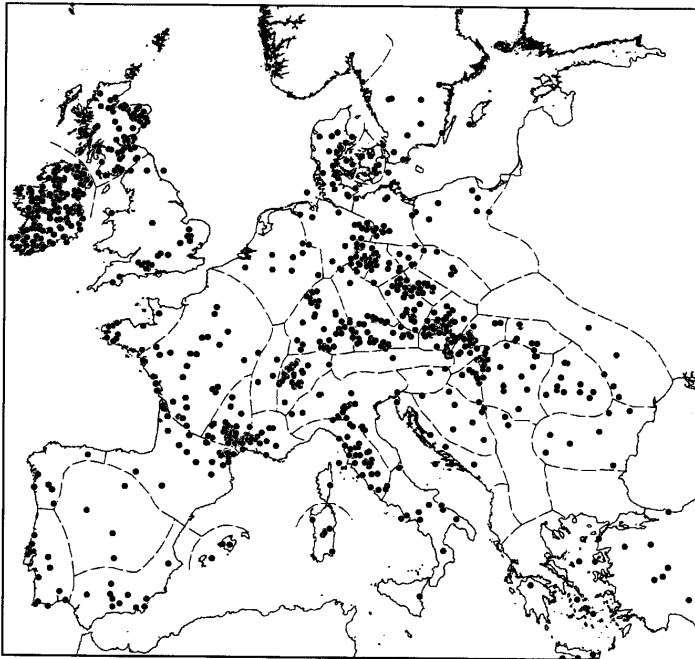


Abb. 82 Verbreitung des Ösenringmetalls mit geringen Nickelgehalten und fehlenden Wismut-Anteilen aus Cluster 10 des Gesamtdatensatzes mit 34 Clustern (Kap. 14.2). Siehe zu den Raumeinteilungen (gestrichelte Linien) Abb. 78.

Abbildung 7: Verbreitung des Ösenringkupfers mit wenig Nickel und Wismut [Kr03]

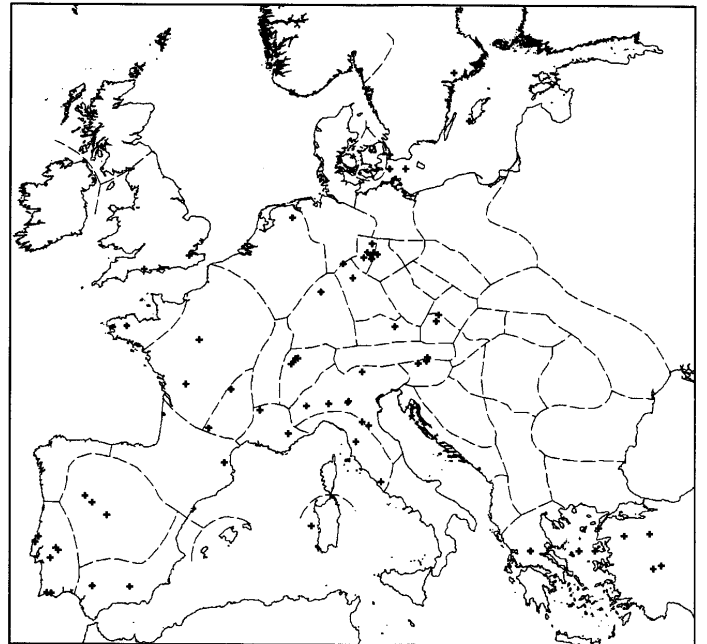


Abb. 90 Verbreitung des Arsenkupfers mit höheren Nickel-, Silber- und Wismutgehalten aus Cluster 20 des Gesamtdatensatzes mit 34 Clustern (Kap. 14.2). Siehe zu den Raumeinteilungen (gestrichelte Linien) Abb. 78.

Abbildung 9: Verbreitung des Arsenkupfers mit viel Nickel, Silber und Wismut [Kr03]

Das heißt aber keineswegs, daß die Ergebnisse wertlos wären. Es ist aber notwendig ein konkretes Objektensemble anhand einer konkreten Fragestellung und womöglich zur Überprüfung einer konkreten vorher formulierten Hypothese zu bearbeiten [Pe90, Seite 105].

- Für die ersten Zinnbronzen (> 1% Sn) in der Ägäis im frühen 3 Jt. BC nahm Renfrew 1972 eine autochthone Entwicklung aus heimischen Erzen an. Dies konnte anhand der Bleisotope im ägäischen Kupfererz ausgeschlossen werden. woher das Kupfer tatsächlich kam ist aber nicht feststellbar.

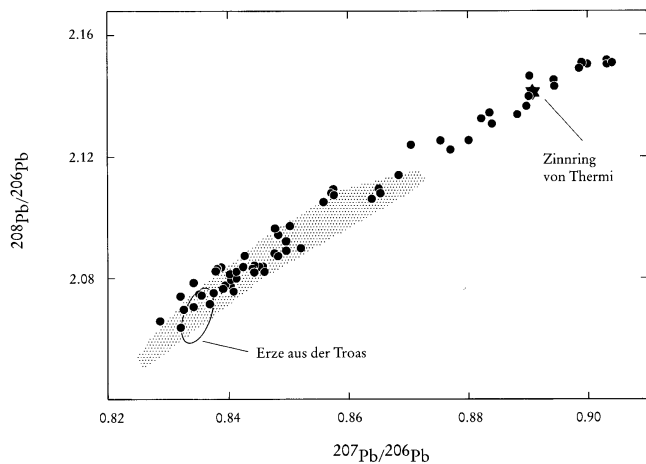


Abbildung 10: Bleisotope früher ägischer Bronzen und ägäischer Erze [Pe90]

- Nach der Entdeckung der äneolithischen Kupferbergwerke in Aibunar und Rudna Glava wurde als selbstverständlich angenommen, dies seien die Quellen der äneolithischen Kupferartefakte auf dem Balkan. Anhand der Isotopenverhältnisse kann dies ausgeschlossen werden. Stattdessen ist die Lagerstätte von Majdanpek denkbar. Da sie bis heute im Abbau steht, sind die Spuren frühen Bergbaus möglicherweise verloren. In Rudna Glava blieben sie nur deshalb erhalten, weil es für den modernen Abbau uninteressant ist.

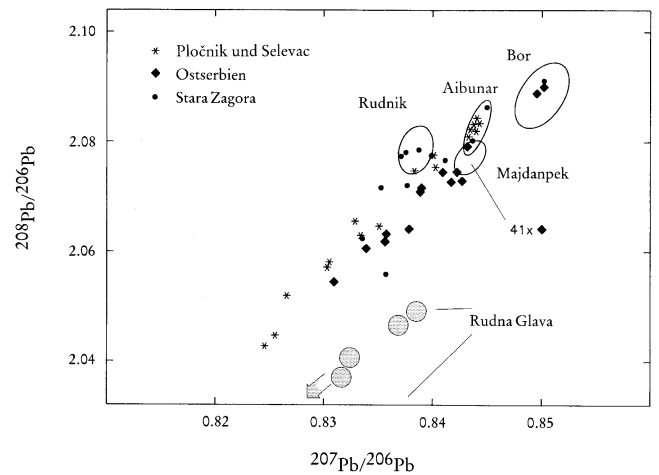


Abbildung 11: Bleisotope balkanischer Artefakte und der Erze von Rudna Glava [Pe90]

## Literatur

- [Kr03] RÜDIGER KRAUSE, *Studien zur kupfer- und frühbronzezeitlichen Metallurgie zwischen Karpatenbecken und Ostsee. Vorgeschichtliche Forschungen 24* (Rahden/Westf. 2003).
- [Pe84] ERNST PERNICKA, *Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte: Ein Methodenvergleich*. Jahrb. RGZM, **31**, (1984), 517-531.
- [Pe87] ERNST PERNICKA, *Erzlagerstätten in der Ägäis und ihre Ausbeutung im Altertum, Geochemische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte*. Jahrb. RGZM, **34**, (1987), 607-714.
- [Pe90] ERNST PERNICKA, *Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit, Achte Theodor-Mommsen-Vorlesung*. Jahrb. RGZM, **37**, (1990), 21-129.
- [Ro83] ROLF C. ROTTLÄNDER, *Einführung in die naturwissenschaftlichen Methoden der Archäologie*. Archaeologica Venetoria 6 (Tübingen 1983).