

PRÄHISTORISCHE METALLURGIE UND SPURENELEMENTANALYSE

E. Pernicka

Max-Planck-Institut für Kernphysik
Postfach 103980, 6900 Heidelberg

Metallartefakte sind eine wichtige Gruppe von Bodenfunden, die die Grundlage für die Rekonstruktion der ungeschriebenen Geschichte der Menschheit bilden. Die prähistorische Forschung bedient sich vor allem der Methoden der Stratigraphie und Typologie, um dieses Ziel zu erreichen. Es war aber schon lange erkannt worden (1), daß neben der äußerlich erkennbaren Form auch das Material eines Metallobjektes Informationen über sein Alter und seine Herkunft enthalten kann.

Die Entschlüsselung dieser Information sollte durch die chemische Analyse möglich sein. Dabei geht man davon aus, daß sich charakteristische Elementzusammensetzungen von Erzen in den Endprodukten wiederfinden. Dieser Ansatz wurde seit der Mitte des 19. Jahrhunderts verfolgt und es wurden einige wichtige Ergebnisse erzielt, unter anderem die Bestätigung der von Chr. J. Thomsen 1836 vorgeschlagenen Einteilung der Vorgeschichte in eine Stein-, Bronze- und Eisenzeit. Bald setzte sich aber die Erkenntnis durch, daß Spurenelemente zur Bestimmung von Metallartefakten wichtiger sind als die Hauptbestandteile. Obwohl schon im 19. Jahrhundert viele Analysen durchgeführt worden waren, gelangen deshalb entscheidende Fortschritte erst im 20. Jahrhundert nach der Einführung instrumenteller Analysemethoden, insbesondere der Spektralanalyse. Die Pionierarbeit wurde dabei von W. Witter und H. Otto in Halle geleistet, die um 1931 begannen, Metallartefakte des späten Neolithikums und der Frühen Bronzezeit vor allem aus Deutschland zu analysieren (2). Ihr vorrangiges Ziel war die Ermittlung der Erzlagerstätten, aus denen das Metall für die prähistorischen Artefakte gewonnen wurde.

Ein ähnliches Ziel verfolgte praktisch gleichzeitig eine Gruppe um E. Preuschen und R. Pittioni in Wien (3). Ihr methodisches Schwergewicht lag im Unterschied zu Witter und Otto auf dem Gebiet der Montanarchäologie und auf geochemischen und lagerstättenkundlichen Untersuchungen. Auch in Wien wurde die Spektralanalyse zur Untersuchung von Erzen und Artefakten verwendet, allerdings nur mit halbquantitativer Auswertung.

Eine dritte Gruppe um S. Junghans und E. Sangmeister in Stuttgart (4) versuchte, weniger nach der Herkunft der Rohstoffe zu fragen, sondern eine Charakterisierung von Werkstätten zu versuchen. Man ging dabei von der Annahme aus, daß prähistorische Metallurgen, ähnlich den Töpfern, ihren Rohstoff immer aus den gleichen Quellen bezogen, ihre verschiedenen Rohstoffe im gleichen Verhältnis mischten und den gleichen Schmelz- und Weiterverarbeitungsprozeß anwendeten. Das Ziel war, die Anfänge und die Ausbreitung der frühen Kupfermetallurgie in Europa zu klären. Zu diesem Zweck wurden mehr als 22 000 Objekte aus ganz Europa beprobt und analysiert. Die Analysenmethode war ähnlich der in Halle, außer daß weniger Probenmaterial (40 mg) verwendet wurde.

Die Analysenergebnisse wurden nach ihrer Ähnlichkeit in 29 Gruppen eingeteilt. Diese "Materialgruppen", deren Grenzen vorher aufgrund der Häufigkeitsverteilung der einzelnen Elemente festgelegt worden waren, wurden auf ihre Verbreitung in Raum und Zeit hin untersucht. Daraus wurde dann auf die sozio-ökonomischen Verhältnisse in der frühen Metallzeit Europas geschlossen.

Neben den genannten gab und gibt es noch weitere Studien kleineren Umfangs an anderen Orten in Westeuropa und zwei sehr umfangreiche analytische Untersuchungen zur frühen Metallurgie in Baku (5) und in Moskau (6). Aber so wichtig die Erkenntnisse waren, die über die Ausbreitung der Metallurgie in Europa gewonnen wurden, so wenig wurden die auf diese Weise aufgestellten Herkunftsbeziehungen akzeptiert.

Worauf gründete sich diese Skepsis? Einerseits standen die Ergebnisse vor allem des Stuttgarter Projektes oft im Widerspruch zu archäologischen Befunden (oder Lehrmeinungen?) und andererseits wurden die Möglichkeiten der Herkunftsbestimmung von Metallen aufgrund der chemischen Zusammensetzung vielleicht zu optimistisch beurteilt oder dargestellt. Dies führte in vielen einzelnen Fällen zu Enttäuschungen, die so weit gingen, daß man die Möglichkeit einer Zuordnung von Metallartefakten zu Erzlagerstätten überhaupt ausschloß (7). In dieser Situation wurde auch die Frage nach der Repräsentativität kleiner Proben und der Richtigkeit der Analysen in Frage gestellt. Diese Zweifel wurden mittlerweile zumindest für die Stuttgarter Analysen durch neue Untersuchungen mit anderen Methoden ausgeräumt (8). Es bleibt aber nach wie vor das Problem der Lagerstättenvariation und der Veränderung des geochemischen "Fingerabdrucks" einer Lagerstätte durch die Verhüttung.

Ein geochemisches Charakteristikum, das diese beiden Nachteile nicht aufweist, ist die isotopische Zusammensetzung von Blei. Seit der Bildung der Erde vor etwa 4,6 Milliarden Jahren hat sich die relative Häufigkeit der vier stabilen Blei-Isotope durch den radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium laufend verändert. Da bei der Bildung einer Bleilagerstätte eine fast vollständige Trennung des Bleis von U und Th stattfindet, wird zu diesem Zeitpunkt die isotopische Zusammensetzung des Bleis gleichsam eingefroren, sie ändert sich nicht mehr und ist determiniert durch das U/Pb- und Th/Pb-Verhältnis im Ausgangsreservoir und das Bildungsalter der Bleilagerstätte. Natürlich kann eine Lagerstätte in geologischen Zeiträumen etwa durch Erosion wieder aufgelöst werden und das Blei wieder in einem Reservoir mit U und Th zusammengeführt werden. Dann findet eine neuerliche Veränderung der isotopischen Zusammensetzung statt. Das ändert aber nichts an dem Ergebnis, daß Bleilagerstätten verschiedene Isotopenzusammensetzungen haben können, die sie unterscheidbar machen. Für die Herkunftsbestimmung ist außerdem entscheidend, daß diese Zusammensetzung durch keine chemischen oder physikalischen Prozesse - also auch nicht durch die Verhüttung - verändert

werden. Dennoch ist die Isotopenzusammensetzung des Bleis in einem Artefakt nicht gleichbedeutend seinem Ursprungszeugnis. Selbst unter der Annahme, daß das Blei in einer Kupferlegierung nicht absichtlich zugemischt wurde, sondern eine Verunreinigung aus einer Kupferlagerstätte darstellt, kann man mit Sicherheit nur ausschließende Aussagen machen. Eine positive Zuordnung zu einer bestimmten Lagerstätte ist dagegen im allgemeinen nicht eindeutig möglich, da sich viele Lagerstätten nicht signifikant in ihrer Blei-Isotopie voneinander unterscheiden. Das gilt sowohl für verschiedene lokale Erzvorkommen innerhalb einer Region als auch u.U. für verschiedene Regionen.

In solchen Fällen, wo verschiedene Lagerstätten isotopisch ununterscheidbar sind, bildet die Spurenelementanalyse sicher eine wertvolle Ergänzung. Allerdings dürfte in vielen Fällen auch eine Gruppierung von Funden, gemäß dem Stuttgarter Ansatz, von Interesse sein. Das Problem dabei besteht vor allem darin, daß in der Regel mehrere Elemente analysiert werden und es nicht leicht ist, diejenigen herauszusuchen, die die Gruppeneinteilung bestimmen.

Seit etwa zwanzig Jahren steht aber eine neue Methode zur Erkennung von Strukturen in multivariaten Datenfeldern zur Verfügung, die Clusteranalyse (9). Diese Methode, die ursprünglich zur Anwendung in der Biologie entwickelt worden war, wurde sehr schnell zu einem wichtigen Hilfsmittel in vielen anderen Disziplinen. Es geht dabei im Prinzip darum, aus einer Vielzahl von Objekten, von denen mehrere Merkmale quantifiziert wurden, Gruppen ähnlicher Objekte zu identifizieren. Das ist genau die Problemstellung, die auch bei Analysen archäologischer Metallobjekte gegeben ist. Es ist daher auch kaum überraschend, daß diese Methode relativ früh auf die Stuttgarter Analyseergebnisse angewandt wurde (10). Im wesentlichen besteht das Verfahren in der Berechnung eines mathematisch definierten Abstandes von jeder Probe zu jeder anderen mit Hilfe eines Computers. Anschließend werden Proben mit den jeweils geringsten Abständen zueinander in Gruppen sortiert. Bei nur zwei Merkmalen läßt sich diese Aufgabe

leicht in einem Diagramm lösen, in dem z.B. zwei Elementkonzentrationen in Metallobjekten gegeneinander aufgetragen sind. Darin lassen sich leicht verschiedene Gruppen von einander ähnlichen Objekten erkennen.

Der entscheidende Vorteil der Clusteranalyse ist die Möglichkeit, beliebig viele Merkmale (Elemente) gleichzeitig zu betrachten und in die Gruppierung einzubeziehen. Dadurch wird eine bessere Gruppentrennung als mit zwei Variablen erreicht, ohne die Gefahr, daß Proben von Anfang an in eine "falsche" Gruppe sortiert werden können, wie bei dem in Stuttgart angewandten sequentiellen Verfahren. Außerdem ist die Anzahl der Gruppen nicht vorgegeben, so daß "Streudaten" nicht zwangsläufig einer Gruppe zugeordnet werden. Dadurch werden die Gruppen homogener.

Eine weitere wichtige Komponente für eine erfolgreiche Zuordnung von Metallen zu Lagerstätten ist die Untersuchung und Beprobung von Erzvorkommen in vermuteten Herkunftsgebieten. Ein vorrangiges Ziel der Felduntersuchung ist die Datierung von berg- und hüttenmännischen Aktivitäten, um festzustellen, ob ein bestimmtes Vorkommen zur Zeit der Herstellung der Artefakte überhaupt ausgebeutet wurde. Dadurch läßt sich die Zahl der in Frage kommenden Lagerstätten unter Umständen wesentlich einschränken. Andererseits ist es auch wichtig, Erzproben von erwiesenermaßen durch alten Bergbau aufgeschlossenen Stellen zu nehmen, weil dadurch die Signifikanz der Erzproben erhöht wird und die Variation in der chemischen Zusammensetzung möglicherweise wesentlich eingeschränkt werden kann.

Solch ein breiter interdisziplinärer Ansatz, zu dem sich Archäologen, Geologen, Mineralogen, Chemiker und Physiker zusammenfinden, wird derzeit in Heidelberg zum Studium der Archäometallurgie im ägäischen Raum und Anatolien verfolgt. Hier ist bereits in einigen Fällen eine positive Zuordnung von Blei- und Silberartefakten zu Lagerstätten gelungen (11). In einem anderen Fall konnte die unter Archäologen weithin akzeptierte Theorie widerlegt werden, daß der Metallreichtum im frühbronzezeitlichen Troja auf reichen Erzvorkommen im Hinterland beruhe (12). Woher die

Metalle wirklich kamen, ist derzeit noch unbekannt; übrigens ein typischer Fall für die Art der Aussage, die mit diesem interdisziplinären Ansatz - allerdings mit Sicherheit - gewonnen werden kann. Es ist offensichtlich, daß auch solch eine negative Aussage wertvolle Erkenntnisse liefern kann. Die positive Zuordnung von Artefakten zu einzelnen Lagerstätten wird vermutlich weiterhin nur in wenigen Fällen möglich sein.

Literatur

1. F. Göbel: Über den Einfluß der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit oder Resultate der chemischen Untersuchung metallischer Alterthümer insbesondere der in den Ostseegouvernements vorkommenden, behufs der Ermittlung der Völker, von welchen sie abstammen. Erlangen 1842.
2. H. Otto und W. Witter: Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa, Leipzig 1952.
3. E. Preuschen und R. Pittioni: Untersuchungen im Bergbaugebiete Kelchalpe bei Kitzbühel, Tirol, Mitt.Prähist.Komm. 3, Wien 1939, 3.
4. S. Junghans, E. Sangmeister und M. Schröder: Studien zu den Anfängen der Metallurgie (SAM) Berlin, 1960-1974.
5. I.R. Selimkhanov: Ergebnisse spektralanalytischer Untersuchungen an Metallgegenständen des vierten und dritten Jahrtausends aus Transkaukasien. Germania 44, 221-233.
6. E.N. Černych: Istorija drevnejšej metallurgii vostočnoj Evropy. Moskau 1966.
7. R. Bowman, A.M. Friedman, J. Lerner and J. Milsted: A statistical study of the impurity occurrences in copper ores and their relationships to ore types, Archaeometry 17 (1975) 157.
8. E. Pernicka: Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte: Ein Methodenvergleich, Jahrb, Röm.-Germ.Zentralmus. 31 (1984) 517.
9. P. Sokal and P. Sneath: Numerical taxonomy, San Francisco 1973.

10. F.R. Hodson: Searching for structure in multivariate archaeological data, World Archaeology 1 (1969) 90.
11. G.A. Wagner und E. Pernicka: Blei und Silber im Altertum: ein Beitrag der Archäometrie, Chemie in unserer Zeit 16 (1982) 46.
12. E. Pernicka, T.C. Seeliger, G.A. Wagner, F. Begemann, S. Schmitt-Strecker, C. Eibner, Ö. Öztunali und I. Baranyi, Archäometallurgische Untersuchungen in Nordwestanatolien, Jahrb. Röm.-Germ. Zentralmus. 31 (1984) 533.

Anschrift:

Dr.E.Pernicka

Max-Planck-Institut für Kernphysik

Postfach 103980, 6900 Heidelberg, Tel: (06221) 51-62-89, 51-64-84