

# Neue archäometallurgische Untersuchungen zu Beginn der Kupferverarbeitung in der Schweiz

Autor(en): **Cevey, Christian / Günther, Detlef / Hubert, Vera**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **as. : Archäologie Schweiz : Mitteilungsblatt von Archäologie Schweiz = Archéologie Suisse : bulletin d'Archéologie Suisse = Archeologia Svizzera : bollettino di Archeologia Svizzera**

Band (Jahr): **29 (2006)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-46>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## k u p f e r v e r a r b e i t u n g



## Neue archäometallurgische Untersuchungen zum Beginn der Kupferverarbeitung in der Schweiz

Christian Cevey, Detlef Günther, Vera Hubert, Katja Hunger, Erwin Hildbrand, Marc-Antoine Kaeser, Eberhard Lehmann,

Nils Müller-Scheessel, Marie Wörle-Soares, Christian Strahm, Samuel van Willigen

Edward Sangmeister, dem Altvater  
der Archäometallurgie, zum 90.  
Geburtstag gewidmet.

Abb. 1  
Die sechs ausgewählten Kupferob-  
jekte.

*Les six objets en cuivre sélectionnés.*

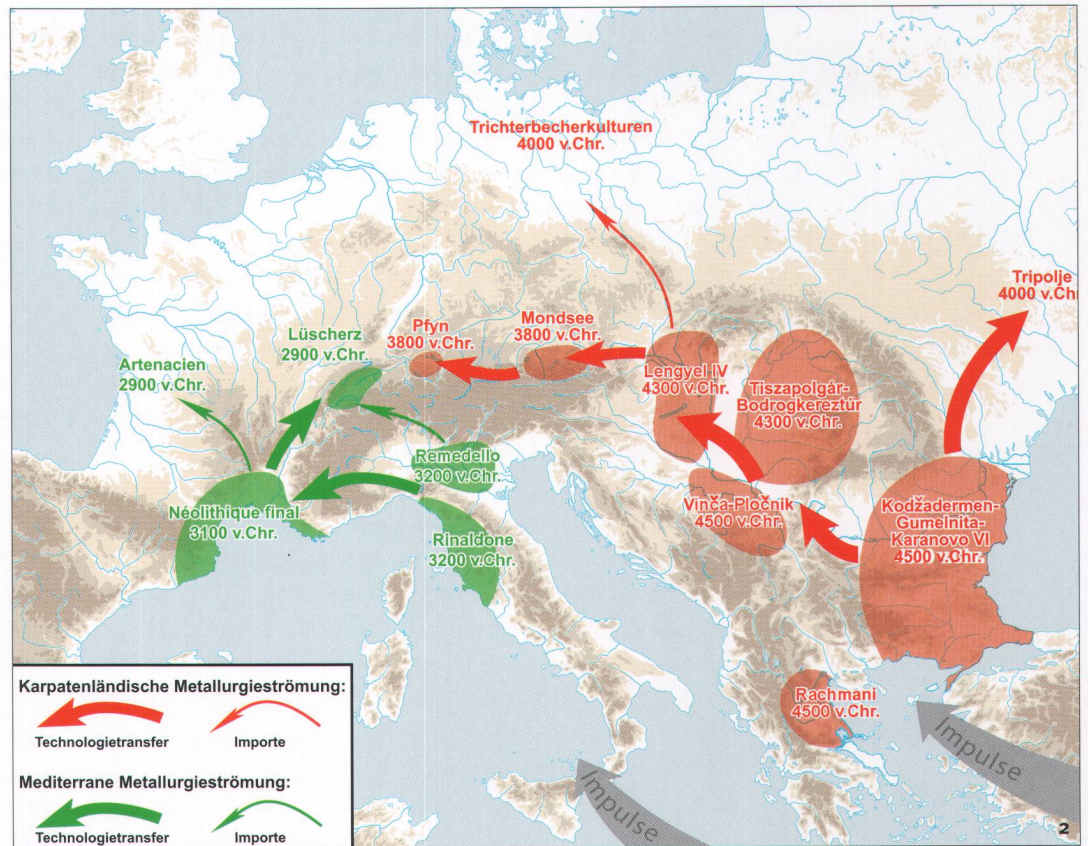
*I sei oggetti di rame selezionati.*

Im Rahmen eines kürzlich abgeschlossenen Projektes wurden 39 neolithische Kupferartefakte, die im Schweizerischen Landesmuseum in Zürich aufbewahrt werden, archäometallurgisch untersucht. Aus diesen Analysen können wichtige Informationen zum Beginn der Kupferverarbeitung im Schweizer Mittelland gewonnen werden.

Abb. 2  
Modell zur Ausbreitung der Metallurgie in Europa.

Schéma montrant la diffusion de la métallurgie en Europe.

Un modello della diffusione della metallurgia in Europa.



Die Entwicklung der Kupfermetallurgie in der alten Welt gehört zu den folgenreichsten Phänomenen der Urgeschichte. Die frühesten Hinweise auf die Verarbeitung von Kupfer stammen aus Anatolien, wo bereits im 8. Jahrtausend v.Chr. gediegenes Kupfer zu Perlen und Ahlen geschmiedet wurde. Diese erste Metallurgie hatte jedoch vorerst keine soziokulturellen Folgen. Es sollte noch drei Jahrtausende dauern, bis in dieser Region Kupfererze zu Kupfer verhüttet wurden und von einer richtigen Metallurgie gesprochen werden kann. Um die Mitte des 5. Jahrtausends v.Chr. entwickelte sich in Südosteuropa, wohl infolge von Impulsen aus dem anatolischen Raum, eine intensive Kupfermetallurgie, die sich rasch entlang von Karpaten und Alpen nach Nordwesten ausbreitete.

Die zirkumalpinen Regionen scheinen in der Ausbreitung des neuen Werkstoffes eine Vorreiterrolle gespielt zu haben. Bereits zu Beginn des 4. Jahrtausends v.Chr. sind dort erste importierte Kupferobjekte

bekannt. Kurz darauf werden die Verhüttungs- und Verarbeitungstechniken soweit beherrscht, dass sich eine eigenständige Metallurgie auch im Alpenraum entwickeln kann. Die süddeutsch-ostschweizerische Pfyner-Kultur wurde zwischen 3800 und 3400 v.Chr. zu einem der wichtigsten Träger dieser frühen, ursprünglich aus Südosteuropa stammenden – und deshalb als «karpätenländisch» bezeichneten – Metallurgie.

Die zweite Hälfte des 4. Jahrtausends v.Chr. ist gekennzeichnet durch einen deutlichen Rückgang der Kupferproduktion im gesamten nordalpinen und karpätenländischen Raum, dessen Ursachen noch im Dunkeln liegen. Am Ende des 4. Jahrtausends v.Chr. wird die Westschweiz von einer zweiten Metallurgieströmung erfasst, die vom westmediterranen Raum ausgeht, ihren Ursprung aber vermutlich in Italien hat. Charakteristisch für diese westmediterrane Metallurgieströmung ist die Beherrschung neuer Verarbeitungstechniken, die es erlauben, komplexe

Kupfererztypen (so genannte Fahlerze) zu verhütten, welche bislang nicht verarbeitet wurden.

Das Gebiet der heutigen Schweiz wird zwischen dem 4. und dem 3. vorchristlichen Jahrtausend sukzessiv von beiden grossen Metallurgieströmungen berührt: der frühen karpatenländischen Metallurgieströmung in der Ostschweiz und der westmediterranen Metallurgieströmung in der Westschweiz. Hier sind also ideale Voraussetzungen gegeben, das Modell zur Ausbreitung der Kupfermetallurgie zu überprüfen und darüber hinaus das Verhältnis beider Strömungen zueinander zu untersuchen.

Diese Überlegungen basieren im Wesentlichen auf der unabhängigen Datierung und dem formalen Vergleich der neolithischen Kupferobjekte untereinander. So ermöglicht es die Untersuchung der morphologischen Merkmale der neolithischen Kupferartefakte, Formengruppen voneinander abzugrenzen und deren Beziehung zueinander zu untersuchen. Da aber die Typen dieser frühen Kupferartefakte in der Regel relativ undifferenziert und damit kaum zu definieren sind, müssen zusätzlich andere Methoden herangezogen werden.

Prähistorisches Kupfer wird aus Erzen gewonnen, die unterschiedliche Mineralien enthalten. Im Verhüttungsprozess bleiben einige Elemente in Spuren zurück, so dass das Kupfer in der Regel nicht rein ist, sondern eine Reihe von Verunreinigungen in Form einer geringen Beimengung von anderen chemischen Elementen (so genannten Spurenelementen) wie Blei, Arsen, Antimon, Silber, Wismut, Nickel, Gold, Zink, Cobalt und Eisen beinhaltet. Die Zusammensetzung eines Kupfergegenstandes ergibt sich aus dem verwendeten Kupfererztyp sowie aus dem Verhüttungsvorgang. Daher ist anzunehmen, dass Kupferobjekte mit einer ähnlichen Zusammensetzung in erster Linie technologische Traditionen oder Werkstattkreise widerspiegeln.

Beide Methoden der Klassifikation der Artefakte (Typologie und Materialanalytik) werden als gleichbedeutend betrachtet und die chronologische und kulturelle Zuweisung nach einer Methode mit Hilfe der anderen Methode immer wieder überprüft und hinterfragt.

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts wurden in einem einmaligen umfangreichen Forschungsprojekt, den «Studien zu den Anfängen der Metallurgie» (SAM) in ganz Europa Kupfer- und Bronzeobjekte analysiert und die Ergebnisse in Form einer Datenbank zusammengetragen. Die Schweiz bildete mit ihren zahlreichen Funden ein entscheidendes Untersuchungsgebiet, das damals sehr gut erfasst wurde. Nur die 39 neolithischen Kupferartefakte aus dem gesamten Schweizer Mittelland, die im Schweizerischen Landesmuseum in Zürich aufbewahrt werden, konnten damals nicht beprobt werden. Daher sind die Studien im Spannungsfeld zwischen südosteuropäischen und westeuropäischen Einflüssen durch eine empfindliche Lücke beeinträchtigt. Durch das hier vorgestellte Projekt ergab sich die einmalige Gelegenheit, einem alten Desiderat der Forschung nachzukommen.

Das – heutzutage schmerzhaft – Problem der Finanzierung dieser Untersuchungen konnte glücklicherweise durch die aktive Beteiligung des Schweizerischen Landesmuseums (Laboratorium für Konservierungsforschung) am europäischen Netzwerk COST (Coopération européenne dans le domaine de la recherche scientifique et technique) gelöst werden. Die COST Aktion G8 «Non-destructive analysis and testing of museum objects» zielt darauf ab, die Zusammenarbeit zwischen den Personen, die direkt mit der Erhaltung unseres kulturellen Erbes betraut sind (Kunsthistoriker, Archäologen, Konservatoren-Restauratoren) und den Naturwissenschaftlern (Physiker, Chemiker und Materialwissenschaftler) zu fördern und dadurch modernste naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in die Erforschung unseres kulturellen Erbes einzuführen und zu etablieren.

Das Hauptproblem bei dem hier vorgestellten Projekt bestand darin, Analysemethoden anzuwenden, die in Anbetracht der kulturgeschichtlichen Bedeutung der neolithischen Kupferartefakte möglichst geringe Zerstörungen am Objekt verursachen und dennoch in der Lage sind, die Anteile der verschiedenen Spurenelemente mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Für die Bereitstellung solcher minimalinvasiver Methoden und deren Anpassung an die Fragestellung musste

Abb. 3

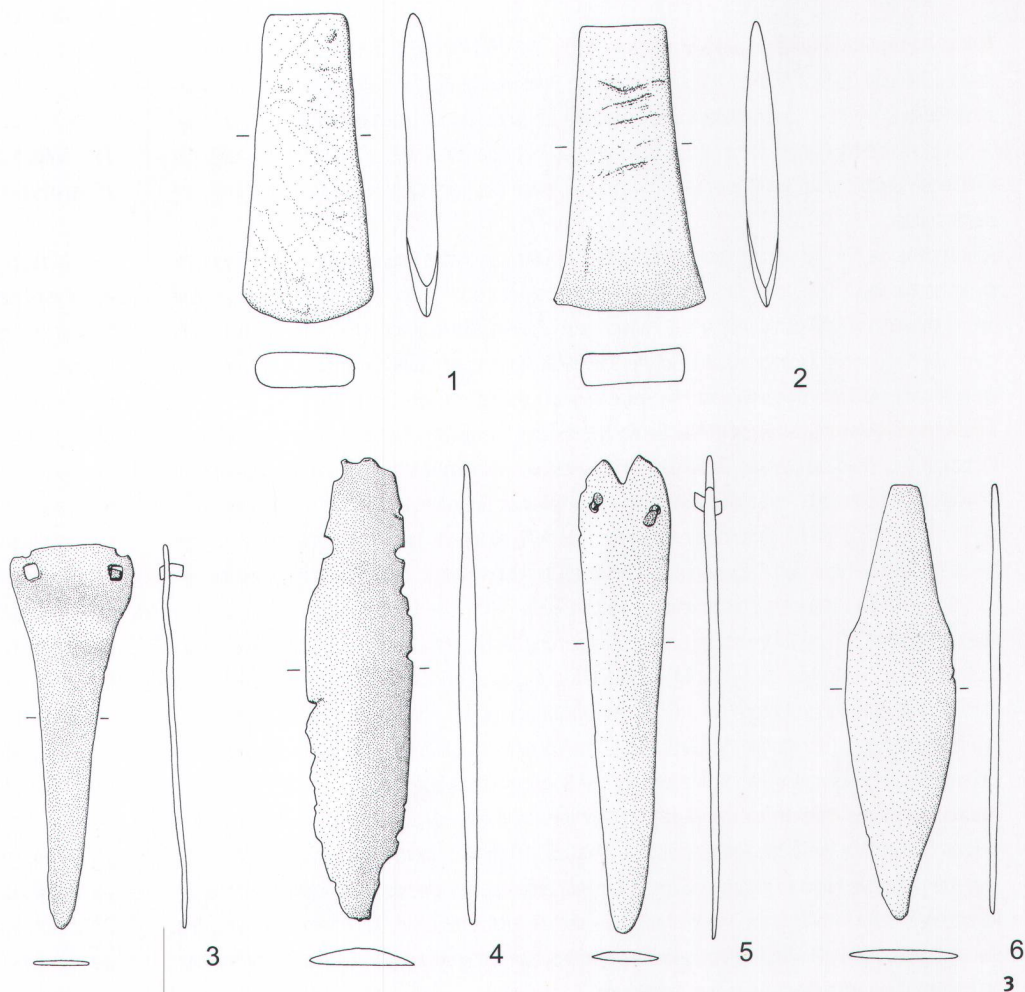
Die sechs ausgewählten Kupferobjekte in der Umzeichnung. 1-2: Beilklingen aus Zürich-Wollishofen (Inv. A-1233 und A-1234), 3: Nietdolch aus Lüscherz (Inv. A-8913), 4-6: Dolchklingen aus Saint-Blaise (Inv. A-19707, A-8995 und A-19708).

*Dessin des six objets en cuivre traités.*

1-2: Haches de Zurich, Wollishofen (Inv. A-1233 et A-1234), 3: Poignard à rivets de Lüscherz (Inv. A-8913), 4-6: Lames de poignard de Saint-Blaise (Inv. A-19707, A-8995 et A-19708).

Disegno di sei oggetti di rame trattati.

1-2: Asce da Zürich-Wollishofen (Inv. A-1233 e A-1234), 3: Pugnale a ribattini da Lüscherz (Inv. A-8913), 4-6: Pugnali da Saint-Blaise (Inv. A-19707, A-8995 e A-19708).



das Schweizerische Landesmuseum neben den eigenen Kompetenzen im Bereich Kulturgeschichte und Konservierung-Restaurierung die Zusammenarbeit mit anderen Institutionen suchen. Die COST Aktion G8 war in hohem Masse auf diese Ausgangssituation zugeschnitten. Sie finanzierte im Rahmen eines Kurzzeitprojektes mit einer Laufzeit von 14 Monaten das Forschungsprojekt «Archäometrische Untersuchungen jungsteinzeitlicher Metallobjekte aus der Sammlung des Schweizerischen Landesmuseums» als Gemeinschaftsunternehmen des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, des Paul-Scherrer-Instituts und des Schweizerischen Landesmuseums. Das Ziel der folgenden Ausführungen besteht weniger darin, die Ergebnisse aus diesem Forschungsprojekt

vorzustellen, als die Vorgehensweise, die methodischen «Werkzeuge», die Aussagefähigkeit und die Grenzen der Archäometallurgie exemplarisch aufzuzeigen.

Hierfür wurden unter den Kupferartefakten, die am Schweizerischen Landesmuseum aufbewahrt werden, sechs Objekte beliebig ausgewählt. Es handelt sich um vier Kupferdolche und zwei Beilklingen. Drei Dolche stammen aus Saint-Blaise (NE; Abb. 3,4-6), ein Dolch aus Lüscherz (BE; Abb. 3,3). Beide Beilklingen (Abb. 3,1-2) wurden in Zürich-Wollishofen entdeckt. Alle Objekte sind Altfinde, die Ende des 19. Jahrhunderts im Bereich von Seeufersiedlungen gefunden wurden, und die zwischen 1889 und 1908 durch Ankauf in die Sammlung des Schweizerischen Landesmuseums

**Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometrie ( $\mu$ -XRF).** Bei der Mikro-XRF wird die Oberfläche des zu untersuchenden Objekts in einer Probenkammer mit Röntgenlicht bestrahlt. Dabei wird eine Fluoreszenzstrahlung emittiert, deren Wellenlänge spezifisch für jedes der im untersuchten Material vorhandenen Elemente ist. Damit können diese Elemente bestimmt werden. Zusätzlich gibt die Intensität der emittierten Strahlung Auskunft über die vorhandene Menge des jeweiligen Elements (halbquantitative Bestimmung).

Allerdings ist die XRF nur bedingt geeignet für qualitative und quantitative Spurenelementbestimmungen, da die Nachweisgrenze hoch ist. Bei neolithischen Kupferobjekten sind die Spurenelemente jedoch oft sehr gering konzentriert und damit für die XRF «unsichtbar». Zudem wird lediglich die Objektoberfläche und damit die Korrosionsschicht analysiert. Solche Oberflächenmessungen liefern Ergebnisse, die teilweise erheblich von der tatsächlichen Zusammensetzung des Objektes abweichen können.

**Neutronenaktivierungsanalyse (NAA).** Bei der Neutronenaktivierungsanalyse wird die zu untersuchende Probe mit Neutronen beschossen. Dabei bildet ein Teil der beschossenen Atome radioaktive Isotope, deren Radioaktivität gemessen werden kann. Aus dem so erhaltenen Spektrum können Art und Menge der in der Probe vorhandenen Elemente bestimmt werden. Die NAA bietet eine hohe Bestimmungsgenauigkeit bei tiefen Nachweisgrenzen. Den zu untersuchenden Objekten müssen Mikroproben (Bohrproben von ca. 20 mg) für die Untersuchung entnommen werden.

Allerdings haben sich die Testmessung bzw. die Auswertung der NAA-Spektren als besonders problematisch erwiesen. Die Analyse der Kupfer-Matrix mit NAA ist aus zwei Gründen relativ schwierig: Die grosse Aktivität des radioaktiven Isotops  $^{64}\text{Cu}$  muss sich zuerst genügend abgeschwächt haben, um andere Elemente nachweisen zu können. Ausserdem entstehen durch den Neutronenbeschuss der Kupferatome störende Reaktionsprodukte, die die Auswertung der Spektren erschweren.

**Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS).** Bei der minimalinvasiven Atomabsorptions-Spektrometrie werden Proben (die benötigte Probenmenge beträgt ca. 10 mg) in Säure gelöst, durch elektrisches Aufheizen atomisiert und so in ihre einzelnen Elemente zerlegt. Diese Elemente absorbieren Licht einer für sie spezifischen Wellenlänge. Durchstrahlt man also die Atome mit Licht, das eine für das gesuchte Element passende Wellenlänge besitzt, so kann man die Schwächung (Absorption) dieses Lichtes messen und die Konzentration dieses Elements bestimmen.

Diese Analysemethode liefert zuverlässige Ergebnisse mit tiefen Nachweisgrenzen und ist damit grundsätzlich sehr gut geeignet zur Bestimmung von Spurenelementen. Allerdings ist die Methode zeitaufwändig, da jedes Element einzeln gemessen werden muss. So können pro Messtag inklusive Probenvorbereitung von maximal 6 Objekten nicht mehr als 3 Elemente bestimmt werden.

**Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS).** Bei der Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma handelt es sich um eine minimalinvasive Analysemethode. Dazu werden am zu untersuchenden Objekt mit Hilfe eines Laserstrahls winzigste, mit dem blossen Auge nicht erkennbare Probenmengen – wenige Nanogramm – verdampft (Laserablation). Ein Trägergasstrom transportiert das durch die Laserablation entstandene Aerosol von der Probenkammer in ein Argon-Plasma, wo es auf bis zu 8000°C erhitzt wird. Auf diese Weise entstehen aus den neutralen Atomen geladene Teilchen, so genannte Ionen. Diese werden in ein Vakuumsystem eingesaugt und mittels Massenspektrometer nach ihrem Verhältnis Masse zu Ladung aufgetrennt. Die Anzahl der Ionen wird detektiert, wodurch die Konzentration der einzelnen Elemente quantifiziert werden kann. Die grosse Stärke dieser Analysemethode besteht darin, dass mehr als 70 verschiedene – auch äusserst gering konzentrierte – Elemente gleichzeitig gemessen werden können.

kamen. Über die Fundzusammenhänge dieser Objekte ist nichts bekannt.

### Die Werkzeuge I: chemisch-physikalische Analysemethoden

Die Naturwissenschaften haben eine Reihe von Analysemethoden entwickelt, die zur Charakterisierung der Haupt- und Spurenelemente herangezogen werden können. Diese Methoden haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, die abhängig von den Objekten und von der Fragestellung gegeneinander abgewogen werden müssen. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei den ausgewählten Objekten um wissenschaftlich wertvolle Kulturgüter. Sie sollten daher durch den Analysevorgang so wenig wie möglich in Mitleidenschaft gezogen werden. Zudem sollte die Analyse nicht nur die verschiedenen chemischen Elemente bestimmen, die im Metall enthalten sind, sondern ihre Menge quantifizieren. Erst durch diese quantitative Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente ist ein Vergleich mit anderen Analysen und eine Zuweisung zu einer Metallgruppe möglich.

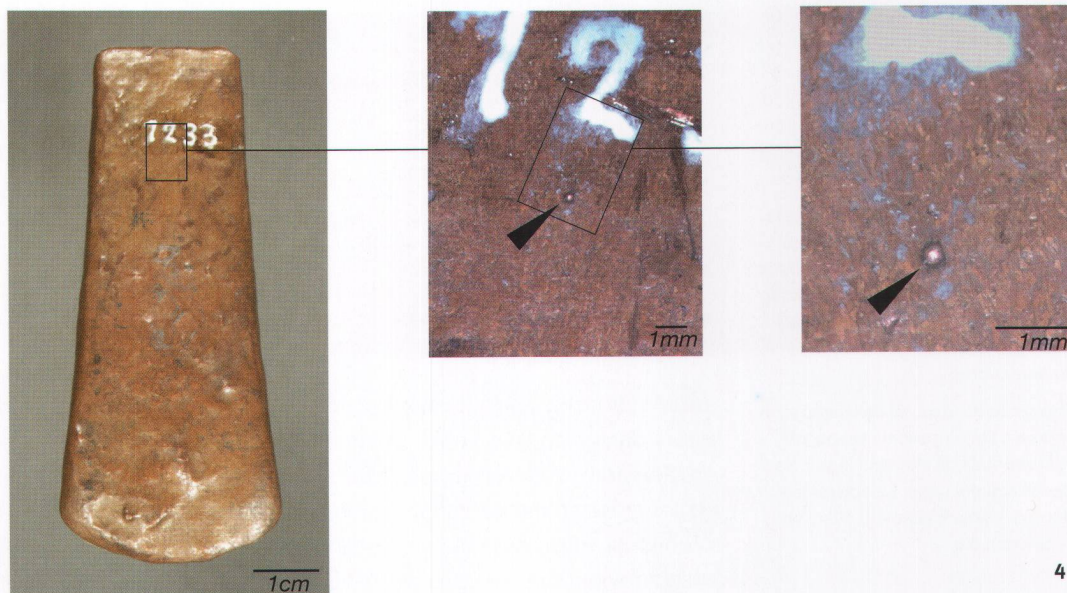
Das Laboratorium für Konservierungsforschung des Schweizerischen Landesmuseums verfügt mit der zerstörungsfreien Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometrie und der minimalinvasiven Atomabsorptions-Spektrometrie über zwei Analysemethoden, die in der Charakterisierung von prähistorischem Kupfer bislang routinemässig zu Einsatz kommen. Durch die Zusammenarbeit mit dem Paul-Scherrer-Institut Villigen (PSI, NEUTRA-Team) und der ETH Zürich (Laboratorium für Anorganische Chemie) konnte darüber hinaus die Anwendbarkeit von zwei weiteren Analysemethoden, der Neutronenaktivierungsanalyse (PSI) und der Laserablation-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ETH) getestet werden. Eine Machbarkeitsstudie mittels LA-ICP-MS zur Charakterisierung von Kupferobjekten wurde in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von Prof. Detlef Günther am Laboratorium für Anor-

Abb. 4

Pro Messung werden 5 Mikrolöcher (Krater) mit einem Durchmesser von 94 µm und ca. 40 µm Tiefe in die Probenoberfläche gebohrt, die man mit bloßem Auge nicht erkennen kann. Die aus dem Objekt abgetragene (ablatierte) Probenmasse beträgt nur wenige Nanogramm ( $10^{-9}$  g) und reicht trotzdem aus, um einen entsprechenden Fingerabdruck des Objektes anhand der Elementzusammensetzung zu bestimmen.

*Pour les analyses, cinq micro-perforations d'un diamètre de 94 µm et de 40 µm env. de profondeur ont été exécutées à la surface des pièces, non visibles à l'œil nu. Dans chaque cas, le matériau prélevé ne pèse que quelques nano-grammes ( $10^{-9}$  g), mais il s'avère suffisant pour identifier les matériaux dont l'objet est composé.*

Per ogni misurazione si eseguono sulla superficie del campione cinque microperforazioni del diametro di 94 µm e ca. 40 µm di profondità. Esse non sono visibili ad occhio nudo. Il materiale estratto pesa solo pochi nanogrammi ( $10^{-9}$  g) ma è sufficiente per la determinazione del materiale di cui è composto l'oggetto, tramite l'identificazione delle sue componenti.



ganische Chemie (ETHZ) durchgeführt, um die Eignung dieser Methode für archäometallurgische Fragestellungen zu testen und eine Methode für Routineuntersuchungen zu erarbeiten. Dazu wurden zunächst einige Testobjekte untersucht, wobei als Leistungskriterien die Nachweisempfindlichkeit der Methode, der Grad der «notwendigen und sichtbaren Zerstörung» der Objekte und die Vergleichbarkeit zwischen den unabhängigen Analysemethoden AAS und LA-ICP-MS im Vordergrund stand.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen, dass die LA-ICP-MS eine wertvolle Alternative zu den bekannten elementanalytischen Methoden ist. Die Nachweisbarkeit von vielen Elementen, sehr tiefe Nachweisgrenzen und minimale Zerstörung an den Objekten sind einige der wesentlichen Vorteile, die herausgearbeitet werden konnten und für die entsprechende Aufgabenstellung von besonderer Bedeutung sind. Für die Testuntersuchungen wurden u.a. Bohrspäne von bereits angebohrten Objekten untersucht, deren Zusammensetzung bereits mittels AAS bestimmt worden war. Der Vergleich der Analyseresultate belegt, dass beide zu sehr gut übereinstimmenden Zusammensetzungen für gleiche Untersuchungsobjekte gelangten.

#### Die Werkzeuge II: archäologische Auswertungsmethoden

Alle sechs besprochenen Objekte wurden mit Hilfe der Laserablation-Massenspektrometrie analysiert. Mit der Vorlage der Analyseergebnisse (Abb. 5), die eine Art «Fingerabdruck» der behandelten Objekte darstellen, kann nun der Archäologe seine Auswertungsarbeit beginnen. In der Tat enthalten derartige Analysen für sich allein lediglich eine Aussage über die chemische Zusammensetzung eines Objektes. Erst der Vergleich mit anderen Analysen erlaubt weiterführende Interpretationen. In einem ersten Schritt wird also nach Objekten mit vergleichbarer Metallzusammensetzung gesucht. Hier helfen insbesondere die in den letzten Jahrzehnten im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte zusammengestellten Datenbanken weiter, welche einen Grossteil der bisher bekannten Analyseergebnisse erschliessen. Allerdings muss dieser Vergleich alle Merkmale (d.h. der Anteil der einzelnen Spurenelemente) gleichwertig berücksichtigen. Keine einfache Aufgabe bei 11 verschiedenen Spurenelementen!

Um diese Schwierigkeit zu bewältigen, werden als Arbeitserleichterung statistische Verfahren herangezogen. Die statistischen Methoden, die in diesem

Abb. 5

Zusammenfassung der Analyseergebnisse: Senkrecht sind die sechs Objekte aufgeführt, waagrecht die im Kupfer enthaltenen chemischen Spurenelemente. Die Konzentrationen der Elemente sind in Prozent angegeben.

*Synthèse des résultats des analyses: les six objets sont reportés verticalement, les éléments chimiques dont des traces ont été identifiées dans le cuivre horizontalement. La concentration de ces éléments est indiquée en pourcentage.*

Riassunto dei risultati delle analisi: in verticale sono riportati i sei oggetti, in orizzontale gli elementi in traccia identificati nel rame. La concentrazione dei singoli elementi è indicata in percentuale.

Abb. 6a-b

Gegenüberstellung der Analysen für die ausgesuchten Objekte mit vergleichbaren Ergebnissen aus dem europäischen Raum mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse. Je näher zwei Analyseergebnisse beieinander liegen, desto ähnlicher ist in der Regel ihre Zusammensetzung. Rote Sterne: Analyseergebnisse der sechs Objekte. Übrige Signaturen: verschiedene kulturspezifische Kupfergruppen. Aus dem Vergleich zwischen den Neuanalysen und diesen Gruppen ergibt sich die Möglichkeit einer Zuordnung zu einer bestimmten technologischen Tradition bzw. einem Werkstattkreis.

*Confrontation des résultats acquis pour les objets analysés avec des données comparables obtenues sur le territoire européen par analyse des composants principaux de certaines pièces. En général, plus les symboles sont proches, plus la composition des objets est identique.*

*Etoiles rouges: résultats des analyses des six objets retenus. Autres symboles: groupes de cuivre se rapportant à différentes traditions métallurgiques. La comparaison entre les résultats des nouvelles analyses et ces groupements permet l'attribution des pièces à une tradition technologique précise ou à un ensemble de productions.*

	Sn	Pb	As	Sb	Ag	Ni	Bi	Au	Zn	Co	Fe
A-1233	0.0016	0.0033	0.00029	0.00048	0.0080	0.032	0.00038	0.000063	0.0013	0.000041	0.0061
A-1234	0.00013	0.00049	nicht bestimmt	0.00020	0.021	0.026	0.000026	0.00029	0.0037	0.0001	nicht bestimmt
A-8913	0.00026	0.00071	0.00005	0.00014	0.032	0.43	0.000042	0.00091	0.00053	0.0021	0.0024
A-8995	0.0015	0.036	0.42	0.0023	0.0066	0.026	0.030	0.000043	0.014	0.00017	0.14
A-19707	0.0017	0.016	0.018	1.33	2.75	0.56	0.0024	0.00042	0.0089	0.00067	0.21
A-19708	0.00034	0.037	0.0019	0.056	0.61	0.052	0.0038	0.00027	0.0049	0.00078	1.24

5

Zusammenhang zum Einsatz kommen können, zielen darauf ab, die verschiedenen «Fingerabdrücke» (d.h. Analyseergebnisse) zu Gruppen ähnlicher Zusammensetzung zusammenzufassen. Wichtig ist, dass mit solchen Verfahren Objekte zusammengefasst werden, die bei der Betrachtung einzelner Merkmale zwar unterschiedlich sein können, in ihrer globalen Zusammensetzung aber vergleichbar sind. So wurden die Ergebnisse der Kupferanalysen in der Regel mit Hilfe der so genannten Cluster-Analyse interpretiert, die die einzelnen Analyseergebnisse sukzessive zu immer grösseren Gruppen zusammenfasst.

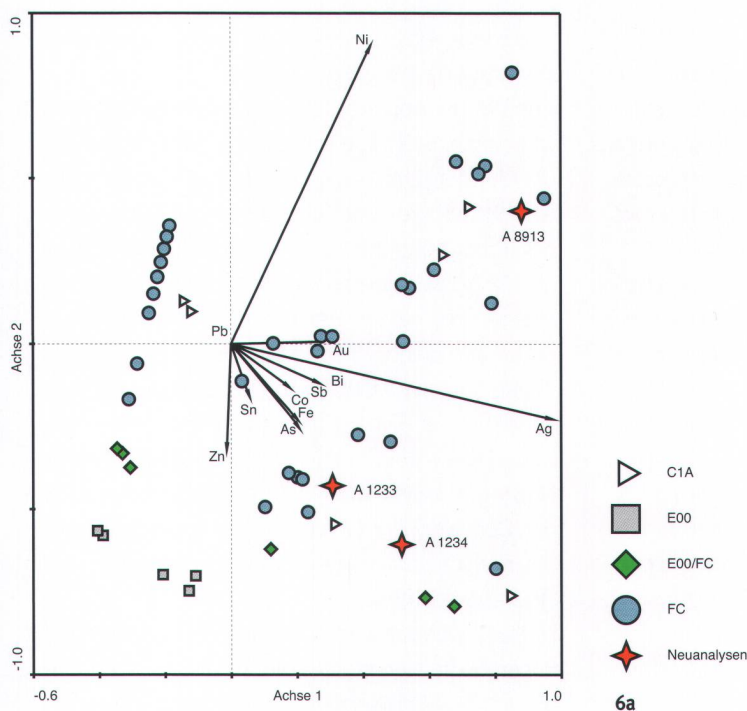
Im Folgenden wird auf ein weiteres, im Zusammenhang mit der Archäometallurgie weniger bekanntes statistisches Verfahren zurückgegriffen, die so genannte Hauptkomponentenanalyse. Geometrisch gesehen kann man sich die Idee der Hauptkomponentenanalyse folgendermassen vorstellen: In einem vieldimensionalen Koordinatensystem, bei dem die Anzahl der Dimensionen durch die Zahl der analysierten Spurenelemente bestimmt wird, können die einzelnen Analysen – deren Koordinaten durch die einzelnen Spurenelementwerte bestimmt werden – durch einen Punkt dargestellt werden. Mehrere Analysen bilden eine mehrdimensionale Punktwolke. Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es, in diese Punktwolke eine Reihe von orthogonal zueinander stehenden Achsen zu legen, die die Punktwolke in ihrer Variabilität möglichst vollständig erfassen. Dabei umfasst die erste Achse die grösste Variabilität, die zweite Achse die zweitgrösste usw. In der Regel betrachtet man nur die ersten zwei bis vier Achsen, um zu einer

Deutung der in den Daten steckenden Variationen zu gelangen. Jeweils zwei dieser Achsen werden als so genannte «Biplots» dargestellt. In diesen Darstellungen erlauben die Abstände zwischen den einzelnen Analyseergebnissen einen qualitativen Vergleich. In der Regel gilt: Je näher zwei Analyseergebnisse beieinander liegen, desto ähnlicher ist ihre Zusammensetzung.

Abb. 6a zeigt Analyseergebnisse, die der Zusammensetzung der beiden Beile aus Zürich-Wollishofen (Inv. A-1233 und A-1234) und des Dolches von Lüscherz (Inv. A-8913) vergleichbar sind. Die erste Achse zeigt die Variabilität des Silbers (Ag), die zweite Achse diejenige des Nickels (Ni). Bei genauerer Betrachtung der Analysen zeigt sich allerdings die Trennung zwischen silberarmen (in der linken Diagrammhälfte) und silberreichen Proben (in der rechten Diagrammhälfte) als künstlich. Bei den Analysen in der linken Bildhälfte handelt es sich in der Tat um die einzelnen Kupferperlen einer Kette aus Vinelz (BE). Relevant ist in diesem Diagramm folglich nur die zweite Achse, die durch Nickel bestimmt wird.

Relativ reines Kupfer (E00 und E00/FC), wie es in der unteren Diagrammhälfte vertreten ist, ist für das Jungneolithikum des Nordalpenlandes charakteristisch. Einige ähnlich reine Proben im Diagramm stammen von Objekten aus dem Südostalpenraum. Zieht man die morphologischen Merkmale beider Beile hinzu, kann festgestellt werden, dass beide Beile zu einem Typ gehören, der v.a. in der Ostschweiz vorkommt und in der jungneolithischen Pfyn-Kultur gut belegt ist (Beilklingen vom Typ Robenhausen). Die Beilklin-





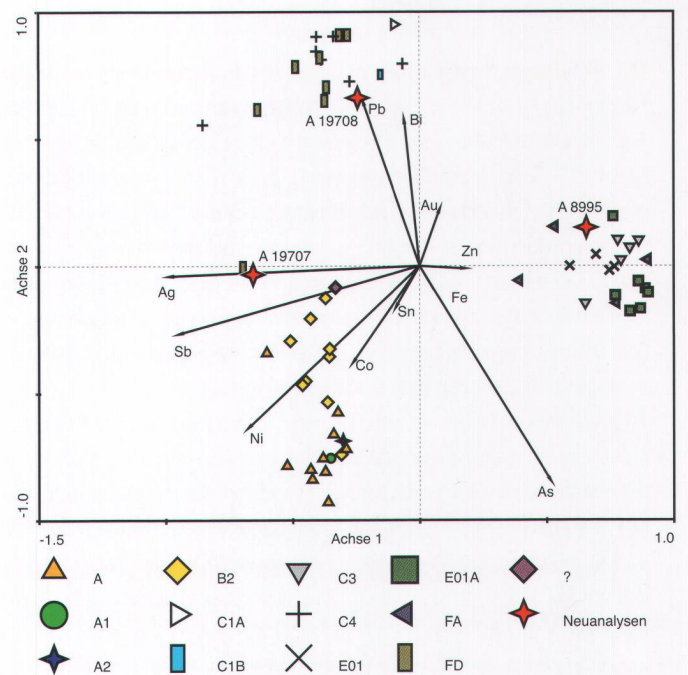
6a

Confronto dei risultati degli oggetti selezionati con dati comparabili dall'area europea, in base all'analisi delle componenti principali: le distanze tra i singoli risultati consentono un confronto qualitativo. Di regola, più due risultati si avvicinano più la composizione degli oggetti è simile. Stelline rosse: risultati delle analisi dei sei oggetti trattati. Altri simboli: vari raggruppamenti di rame relativi ad altrettante culture metalurgiche. Il confronto delle nuove analisi con questi gruppi consente di attribuire i pezzi ad una ben precisa tradizione tecnologica o cerchio di manifatture.

gen aus Zürich-Wollishofen (Abb. 3,1-2) stehen somit eindeutig in Zusammenhang mit der frühen (karpatenländischen) Metallurgie.

Im gleichen Diagramm finden sich auch Analyseergebnisse einer ähnlich reinen Kupfersorte, jedoch mit erhöhtem Silberanteil, die zur Gruppe FC zusammengefasst wurden. Eine durch einen erhöhten Nickelanteil charakterisierte Variante findet sich in der oberen Hälfte des Diagramms. Die entsprechenden Objekte stammen fast ausschliesslich aus endneolithischen Fundorten der Westschweiz und sind mit einigen gut definierten Typen in Verbindung zu bringen. Man kann daher von einer spezifisch westschweizerischen Kupfersorte sprechen, die vermutlich auch in einer selbständigen Produktion gewonnen wurde. Gerade in dieser Punkt wolke befindet sich auch der neuanalytierte Dolch (Inv. A-8913) vom Typ Yvonand aus Lüscherz (Abb. 3,3), der damit offensichtlich dieser jüngeren, autochthonen Metallurgie zuzuweisen ist.

In Abb. 6b sind diejenigen Analysen zusammengefasst, die den Neuanalysen Inv. A-8995, A-19707 und A-19708 besonders ähnlich sind. Sie umfasst



6b

wesentlich stärker verunreinigtes Kupfer als Abb. 6a. Die Achse 1 wird vor allem durch die Variation der Elemente Antimon (Sb) und Silber (Ag) bestimmt, während Achse 2 von Arsen (As) und Wismut (Bi) dominiert wird. Der Nickel-Gehalt (Ni) hat einen ungefähr gleich grossen Einfluss auf beide Achsen.

Der Dolch aus Saint-Blaise Inv. A-8995 (Abb. 3,5) liegt im Diagramm in einer Wolke relativ arsenhaltiger Analysen, die aus dem nordalpinen Raum stammen, in der aber auch Objekte der norditalienischen Remedello-Kultur enthalten sind. Die Typologie des Dolches hilft hier vorläufig auch nicht weiter: Trotz seiner ausgeprägten Form lassen sich weder in Nord- und Mittelitalien noch am Alpennordrand überzeugende Parallelen finden. Es müsste hier nach weiteren Merkmalen gesucht werden, um dieses Artefakt eindeutig einordnen zu können.

Die Analyse des Kerbdolches aus Saint-Blaise Inv. A-19707 (Abb. 3,4) zeichnet sich insbesondere durch stark erhöhte Antimon- (Sb) und Silber- (Ag) Anteile aus (über 1%! ). Sie findet sich am Rand von Analysen, die insbesondere aus Südfrankreich stammen. Auch der Griffzungendolch Inv. A-19708

### Die wichtigsten Kupfersorten im Jung- und Endneolithikum der Schweiz im Überblick.

Im Rahmen des Projektes «Studien zu den Anfängen der Metallurgie» in den 1960er Jahren wurden die Ergebnisse der Kupferanalysen nach ihrer Ähnlichkeit zueinander zu Gruppen zusammengefasst, welche später mit Hilfe statistischer Methoden wie der Cluster-Analyse weiter verfeinert worden sind. Im Folgenden werden die damals festgelegten Bezeichnungen verwendet, die zwar seitdem in Regionalstudien immer wieder modifiziert worden sind, aber generell noch Gültigkeit haben.

**E00** ist ein Reinkupfer (nicht mit gediegenem Kupfer gleichzusetzen), das vor allem in den frühen kupferführenden Kulturen Südosteuropas vorkommt und mit der karpatenländischen Metallurgieströmung über Österreich bis in die Ostschweiz verbreitet wurde. Sehr ähnlich ist die Kupfersorte **C1A**, die jedoch im Vergleich zu **E00** einen leicht erhöhten Wismut-Wert besitzt.

**FC** ist ebenfalls ein Reinkupfer, wobei sich eine charakteristische westschweizerische Variante abzeichnet, bei der die Nickelverunreinigung erhöht ist. Diese Variante setzt sich aus Objekten zusammen, die ins Endneolithikum datieren. Die Funde der zweiten Variante stammen hauptsächlich aus dem Ostalpenraum.

**E01** (bzw. **E01A**) ist ein Arsenkupfer, das in Europa in verschiedenen Lagerstätten gewonnen worden ist, z.B. in Spanien, Südosteuropa oder in den Ostalpen, wo auch Lagerstätten belegt sind; man spricht dort von Mondseekupfer, das vermutlich bis in die Ostschweiz gebracht worden ist.

**C3** ist (wie auch **FA**) ebenfalls ein Arsenkupfer, das geringe Anteile von Wismut enthält; es kommt fast ausschliesslich in Norditalien vor. Die schweizerischen Funde aus diesem Kupfer dürften als Importe zu betrachten sein.

**FD** und **C4**, die meist als eine einheitliche Kupfersorte betrachtet werden, sind ein aus Fahlerz gewonnenes Nickel-Antimon-Kupfer, das vor allem im Néolithique final in Südfrankreich vorkommt. Es sind auch zahlreiche Objekte der älteren Frühbronzezeit in Mähren und Niederösterreich (Nitra-Gruppe) aus diesem Material hergestellt; es dürfte sich hier aber um andere Lagerstätten handeln.

Die Kupfersorten **A** (inkl. **A1** und **A2**) und **B2** sind nickelhaltige Fahlerze, die für die ältere Frühbronzezeit des nordalpinen Raumes (Singener Kultur) kennzeichnend sind.

(Abb. 3,6) aus Saint-Blaise weist einen erhöhten Silberanteil auf; die umliegenden Analysen kommen wiederum zu einem hohen Prozentsatz aus Südfrankreich, wo entsprechendes silberreiches Kupfer abgebaut wurde. Diese Kupfersorte (FD/C 4) war offenbar recht beliebt und findet sich neben der Schweiz häufig in Italien und Süddeutschland. Die zugehörigen Objekte aus datierten Zusammenhängen werden in die ausgehende Jungsteinzeit (Endneolithikum) gestellt, so dass man auch für die beiden Dolche A-19707 (Kerbdolch) und A-19708 (Griffzungendolch) von einer entsprechenden Datierung ausgehen kann. Beim Kerbdolch handelt es sich eindeutig um einen fast nur in Südfrankreich im dortigen Néolithique final vorkommenden Dolchtyp, der in die Romandie exportiert wurde. Das gleiche gilt für den

Griffzungendolch, wenn auch seine typologische Zuordnung nicht so eindeutig ist.

Anhand der sechs zufällig ausgewählten Objekte ist eine selbständige Darstellung der Entwicklung der Metallurgie nicht möglich. Jedoch illustrieren sie eindrücklich die verschiedenartigen Einflüsse, die an der Entstehung der neolithischen Kupfermetallurgie der Schweiz beteiligt sind. Im Jungneolithikum belegen die beiden Beile von Zürich-Wollishofen die karpatenländische Metallurgieströmung, die im 4. Jahrtausend v.Chr. bis in die ostschweizerisch-süddeutsche Pfyn-Kultur reicht. Die Dolche von Saint-Blaise dokumentieren das endneolithische Netzwerk zwischen Südfrankreich, Italien und der Schweiz. Der Dolch aus Lüscherz weist auf die erste selbständige Kupferproduktion in der Westschweiz hin.

Diese Ergebnisse sind zwar überaus spannend und fordern weiterführende Überlegungen zur Geschichte der frühen Metallurgie in der Schweiz und deren Stellung in Mittel- bzw. Westeuropa, bedürfen aber noch weiterer Analysen, um die ersten Hinweise zu verifizieren oder zu falsifizieren.

Dabei wird die hier vorgestellte Methode der Kombination von Typologie und Spurenelementanalysen zur Abgrenzung von Technologie- bzw. Werkstattkreisen weiterhin eine grosse Rolle spielen. Die in diesem Zusammenhang ebenfalls grundlegende Frage nach der Herkunft der verwendeten Kupfererze bleibt dabei jedoch weitgehend unbeantwortet. Hierfür muss eine weitere Analyseverfahren herangezogen werden: die Bleiisotopenanalyse liefert einen Fingerabdruck des Metalls, der jedoch (im Unterschied zur Spurenelementanalyse) durch den Verhüttungsvorgang nicht verändert wird. Sie sollte deshalb als Fortsetzung der hier vorgestellten Untersuchungen durchgeführt werden. Dadurch wäre ein direkter Vergleich zwischen Kupferartefakt und Erzlagerstätte möglich. Die Durchführung von Bleiisotopenanalysen und die daraus gewonnenen Informationen zur Herkunft der prähistorischen Kupferartefakte würden die Geschichte der frühen Metallurgie in der Schweiz auf eine neue Grundlage stellen.

**Beteiligte Personen und****Institutionen**

Schweizerisches Landesmuseum, Zürich: C. Cevey (Konservator-Restaurator), V. Hubert (Chemikerin), K. Hunger (Archäologin), E. Hildbrand (Chemielaborant), M.-A. Kaeser (Archäologin), N. Müller-Scheessel (Archäologin), M. Wörle-Soares (Chemikerin), S. van Willigen (Archäologin). Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Anorganische Chemie, Zürich: Prof. D. Günther. Paul Scherrer Institut, Villigen: E. Lehmann. Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters, Freiburg im Breisgau (D): Prof. Ch. Strahm.

**Résumé**

*Dans le cadre d'un projet d'étude récemment achevé et financé par le Secrétariat d'Etat à l'éducation et à la recherche (SER), 39 objets en cuivre du Néolithique conservés au Musée national suisse à Zurich ont fait l'objet d'une recherche en archéométaballurgie. Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Musée national suisse (Laboratoire pour la recherche en conservation), l'Ecole polytechnique de Zurich (Laboratoire de chimie anorganique) et le Paul Scherrer Institut à Villigen (PSI, NEUTRA-Team). Plutôt que de présenter les résultats de la recherche, la présente communication se propose d'illustrer de manière exemplaire, à travers six objets, le processus d'analyse, les instruments méthodologiques et les possibilités, mais aussi les limites, de l'archéométaballurgie. ■*

**Riassunto**

Nell'ambito di un progetto di studio da poco concluso, finanziato dalla Segreteria di Stato per l'educazione e la ricerca (SER), sono stati analizzati dal punto di vista archeometallurgico 39 reperti di bronzo conservati al Museo nazionale svizzero. Queste ricerche sono frutto della collaborazione tra il Museo nazionale svizzero (Laboratorium für Konservierungsforschung), il Politecnico di Zurigo (Laboratorium für Anorganische Chemie) e il Paul-Scherrer-Institut Villigen (PSI, NEUTRA-Team). Scopo di quest'articolo non è tanto di informare sui risultati ottenuti dal progetto di studio quanto di illustrare, mediante sei oggetti scelti a caso, quali siano il procedimento d'analisi, gli strumenti metodologici, le potenzialità ma anche i limiti dell'archeometallurgia. ■

**Dank**

Dieses Projekt hätte ohne die vielseitige Unterstützung insbesondere seitens des Staatssekretariats für Bildung und Forschung (SBF) im Rahmen der COST-G8-Aktion, der Kantonsarchäologie Zürich und des Amtes für Städtebau der Stadt Zürich, Fachstelle Unterwasserarchäologie/Labor für Dendrochronologie kaum durchgeführt werden können.

Frau K. Hametner (ETH) trug wesentlich dazu bei, dass die Analysen fach- und termingerech durchgeführt werden konnten. Herr O. Kaenel (SLM) fertigte einen Teil der hier vorgestellten Photographien. Beiden gebührt ein herzlicher Dank für die geleistete Unterstützung. Gedruckt mit Unterstützung des Schweizerischen Landesmuseums in Zürich.

**Bibliographie**

P. Ambert, J. Vaquer (Hrsg.), La première métallurgie en France et dans les régions limitrophes. Actes du colloque international de Carcassonne, septembre 2002. Mémoire XXXVII de la Société Préhistorique Française, Paris 2005.

M. Guillong, D. Günther, Quasi «non-destructive» Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) fingerprinting of sapphires. Spectrochimica Acta 2001, B 56-7, 1219-1231.

S. Junghans, E. Sangmeister, M. Schröder, Studien zu den Anfängen der Metallurgie. Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Mainz 1960.

I. Matuschik, Der neue Werkstoff – Metall. In: Goldene Jahrhunderte – Die Bronzezeit in Südwestdeutschland. Almanach 2. Hrsg. Archäologisches Landesmuseum Baden-Württemberg. Konstanz 1997.

E. Pernicka, Gewinnung und Verbreitung der Metalle in prähistorischer Zeit. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums 37, 1990, 21-129.

R.J. Speakman, H. Neff, The Application of Laser Ablation-ICP-MS to the Study of Archeological Materials - An Introduction, in: Laser Ablation-ICP-MS in Archeological Research, edited by R.J. Speakman and H. Neff, University of New Mexico Press, 2005, 1-14.

Ch. Strahm, Die Anfänge der Metallurgie in Mitteleuropa. Helvetia Archaeologica 25, 1994, 2-39.

Informationen zu COST Aktion G8: <http://srs.dl.ac.uk/arch/cost-g8/>

Zur Anwendung der LA-ICP-MS mit weiterführender Literatur: <http://www.analytica.ethz.ch/>