Zeitschrift: Cahiers d'archéologie romande

Herausgeber: Bibliothèque Historique Vaudoise

Band: 63 (1995)

Artikel: Arsenic, nickel et antimoine : une approche de la métallurgie de Bronze moyen et final en Suisse par l'analyse spectrométrique : tome I

Autor: Rychner, Valentin / Kläntschi, Niklaus

Kapitel: 1: Introduction

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-835407

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 25.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

1
Introduction

1. Genèse du travail

On peut faire remonter l'origine du présent travail au printemps de 1979, quand nous eûmes la chance de participer, à Urbino puis à Rome, à la première "École d'été européenne" organisée par la Division de l'enseignement supérieur et de la recherche du Conseil de l'Europe. Placée sous la direction de Tony Hackens et ayant pour thème la "Caractérisation des métaux anciens", elle fut, en effet, le premier stimulus de notre intérêt pour la métallurgie de l'âge du Bronze et, plus particulièrement, pour l'analyse chimique des objets. Familiarisé que nous étions, depuis une dizaine d'années, avec la typologie et la chronologie du Bronze final suisse, c'est tout naturellement à l'industrie de cette période que nous nous sommes intéressé en premier lieu. C'était aborder une *terra incognita* car, en matière d'analyse chimique, rien n'avait encore été fait en Suisse pour cette période [1].

Les premiers essais, menés sur les matériaux d'Auvernier/Nord et de Neuchâtel/Le Crêt (Rychner 1981), révélèrent tout de suite l'intérêt de cette direction de recherche. Ils montrèrent, en effet: 1) que les objets du Bronze final avaient des compositions aussi bien définies que celles des objets du Néolithique et du Bronze ancien, et qu'ils ne résultaient donc pas de la refonte aléatoire de matériaux d'âges et d'origines diverses; 2) que les compositions de Neuchâtel/Le Crêt (HaB1) se distinguaient très nettement de celles d'Auvernier/Nord (HaB2), et qu'on pouvait donc s'attendre à mettre en évidence des changements diachroniques dans la composition du métal au Bronze final.

Une deuxième série d'analyses porta sur des matériaux HaB2 de Grandson/Corcelettes (Rychner 1983) et révéla l'existence, entre cette station et celle d'Auvernier, de variations de composition significatives à l'intérieur d'une même phase chronologique. L'étude du dépôt d'Echallens (Rychner 1984b), confirma ces premières observations.

Le besoin — et l'envie ! — se faisaient donc sentir de lancer une enquête de plus grande envergure, qui couvrirait l'ensemble du Bronze final suisse (il fallait bien, hélas, limiter géographiquement nos ambitions) et qui commencerait dès le Bronze moyen, c'est-à-dire là où le groupe de Stuttgart s'était arrêté (Junghans/Sangmeister/Schröder 1960, 1968, 1974). La réalisation d'un millier d'analyses nous parut, à la fois, constituer un objectif réalisable et garantir, d'autre part, le caractère représentatif du corpus. Encore fallait-il trouver le laboratoire prêt à effectuer ces analyses, car les partenaires qui avaient, jusqu'alors, bénévolement et généreusement collaboré (la Fonderie Boillat SA à Reconvilier et le Laboratoire de recherche des musées de France à Paris) ne pouvaient pas, évidemment, prendre en charge un programme si important. C'est, finalement, avec le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux (EMPA) de Dübendorf qu'un accord fut trouvé: il acceptait d'effectuer les analyses, pour autant que les échantillons lui fussent livrés déjà mis en solution, opération dont voulut bien se charger la maison JPS-Chimie, alors à Neuchâtel. Le financement des analyses elles-mêmes, de la mise en solution des échantillons et du petit matériel nécessaire au prélèvement et au stockage des échantillons

1 Compte non tenu des travaux de pionnier effectués par L.R. von Fellenberg (1860-61), qui n'ont plus qu'un intérêt historique.

En Suisse, comme dans le reste de l'Europe centrale (Autriche exceptée) et dans la plus grande partie de l'Europe occidentale, les recherches sur la composition des cuivres préhistoriques ont essentiellement porté, jusqu'à présent, sur les débuts de la métallurgie, au Néolithique et au Bronze ancien (Junghans/Sangmeister/Schröder 1960, 1968, 1974; Ottaway 1982).

Pour l'historique et la problématique générale des analyses spectrographiques, on se reportera aux travaux de H.Härke (1978) et de E.Pernicka (1984; 1995, 63-67).

fut pris en charge par le Fonds national suisse de la recherche scientifique. Les premières analyses eurent lieu en novembre 1984 et se poursuivirent, par séries de cent, jusqu'en mai 1987. Entre 1986 et 1993, elles ont donné lieu à quelques publications ponctuelles et à un essai provisoire de synthèse (Rychner 1986a, 1986b, 1988a, 1988b, 1990a, 1990b, 1993; Rychner/Kläntschi 1989).

2. Objectifs

Il y en a trois principaux:

1) l'établissement d'une typologie des compositions chimiques;
2) la mise en évidence de la *signification chronologique* des types de composition définis (variation dans le temps);
3) la mise en évidence de leur *signification géographique* (variation dans l'espace).

C'est au *cuivre*, principale matière première mise en jeu, que s'intéresse avant tout le présent travail. La question de l'alliage en étain, ainsi que celle du plomb ne sont pas négligées pour autant, mais elles sont traitées séparément (p. 61-64). Notre but — nous le déclarons très explicitement — n'est pas de discuter l'*origine* du cuivre [2]. Le présent travail, en effet, ne constitue qu'une étape, obligée, sur le chemin encore long qui aboutira, espérons-le, à la solution de ce problème.

3. Choix des objets analysés

La méthode d'analyse (spectrométrie d'émission atomique, source ICP [= inductively coupled plasma]), destructive [3], et l'appareillage à disposition imposaient la prise d'un échantillon relativement important (environ 30 mg). Le choix du forage comme méthode de prélèvement eut une importance déterminante sur la sélection des objets, qui devaient être assez massifs pour subir ce traitement sans trop de dommages. C'est pourquoi les haches (surtout), les couteaux et les faucilles sont les trois catégories d'objets de loin les plus fréquentes dans notre corpus (tabl. 1). La catégorie la plus sous-représentée est celle des épingles, qui sont les objets les plus fréquents en Suisse, en tout cas à l'âge du Bronze final, mais qui ne pouvaient pas être percés sans dommages. La sélection "technique" des objets analysés n'a, toutefois, aucune incidence négative sur la valeur des résultats, car haches, couteaux et faucilles sont d'excellents marqueurs chronologiques et, d'autre part, pratiquement aucune variation de composition significative, même dans l'alliage, ne peut être mise en évidence en fonction des différents types d'objets (Rychner 1987, 27, tabl. 4).

4. Prélèvement et conditionnement des échantillons

Grâce à la confiance des conservateurs [4], qui ont bien voulu laisser sortir les objets de leurs musées [5], nous avons eu la chance de pouvoir traiter la plus grande partie de notre matériel à Neuchâtel même, au Laboratoire de conservation et de restauration du Musée cantonal d'archéologie, dans les meilleures conditions possibles (examen, mensuration, pesage, photographie, prise d'échantillon). L'objet étant maintenu dans un étau, le prélèvement a donc été pratiqué par forage, au moyen d'une perceuse électrique montée sur un support et d'une mèche en acier de 1 mm de diamètre et de 7.5 mm de long (partie active) ne contenant aucun des éléments recherchés (sauf le fer, évidemment !). Après que la partie correspondant à la surface eut été soufflée, le produit du forage — poudre ou copeaux selon les cas — était recueilli en partie sur l'objet lui-même, en partie sur une feuille de papier placée sous l'étau, et transvasé dans un pilulier en verre obturé par un bouchon en polyéthylène. Une fois rebouché avec de la cire d'abeille teintée, le trou était difficile à repérer, voire même complètement invisible. Nous en avons fait nous-même l'expérience en échantillonnant deux fois le même objet, sans nous en rendre compte (le numéro 809, qui est supprimé, et le numéro 949) ! Dans la mesure du possible, le trou était toujours percé au même endroit: sur le côté, à peu près au milieu de l'objet en ce qui concerne les haches; généralement dans la soie des couteaux; à l'emplacement du jet de coulée dans les faucilles, c'est-à-dire au milieu du dos (faucilles à languette) ou à l'extrémité proximale (faucilles à bouton). Parmi les objets en tôle de bronze, seuls ont pu être analysés des exemplaires déjà endommagés, le prélèvement ne pouvant être réalisé que par segmentation d'un petit fragment.

2 Un bref état de la question, cependant, est donné au chapitre 8.

3 Elle est même doublement destructive: non seulement elle nécessite le prélèvement d'un échantillon, mais ce dernier, dissous dans l'acide, est entièrement consumé dans la flamme du spectromètre. La possibilité d'une vérification ultérieure n'existe donc pas. Une méthode comme l'activation neutronique, destructive elle aussi dans la plupart des cas, n'a pas cet inconvénient: les échantillons sont analysables autant de fois qu'on le désire (Pernicka 1995).

4 Nous avons reçu bon accueil dans tous les musées sauf au Rätisches Museum de Coire, qui s'est montré extrêmement restrictif. C'est une des raisons pour lesquelles le matériel des Grisons est trop peu représenté dans notre corpus.

5 Les neuf cent cinquante objets analysés proviennent de vingt-sept musées différents, mais six de ces musées ont fourni à eux seuls plus de 82% du corpus: le Musée cantonal d'archéologie de Neuchâtel (228 objets), le Musée national suisse de Zurich (218), le Musée cantonal d'archéologie et d'histoire de Lausanne (121), le Musée d'art et d'histoire de Genève (114) et le Bernisches Historisches Museum de Berne (99).

Par séries de cent, les échantillons étaient transmis au chimiste pour leur mise en solution. C'est durant cette opération que deux ballons de verre furent cassés et les échantillons correspondants perdus (numéros 606 et 614). Dès qu'elles étaient prêtes, les solutions étaient transportées par la route à Dübendorf, en général un vendredi, puis analysées la semaine suivante. Étant, en fait, extrêmement stables (tabl. 6), les solutions auraient pu attendre encore beaucoup plus longtemps avant d'être analysées.

5. Les éléments chimiques considérés

Nous avons dosé les éléments traditionnellement étudiés dans ce genre de travail, à savoir: le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le plomb (Pb), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), l'argent (Ag), le nickel (Ni), le bismuth (Bi), le cobalt (Co), le zinc (Zn) et le fer (Fe).

Le cuivre est l'élément principal, la "matrice" de tout objet en bronze. Son dosage constitue avant tout un moyen de contrôler celui des autres éléments et de détecter, en cas de somme notablement inférieure à 100%, la présence importante d'un élément non dosé (le soufre en particulier).

L'étain est l'élément ajouté au cuivre par le fondeur pour obtenir du bronze. Son dosage permet donc de caractériser la technique de l'alliage (voir p. 61-62).

De faibles quantités de plomb sont présentes dans presque tous les minerais de cuivre alpins exploités à l'âge du Bronze. A ce point de vue, il représente donc une des impuretés du cuivre. Mais le plomb, au Bronze final, peut ou doit, suivant les cas, être considéré aussi comme un élément intrusif, ajouté au cuivre volontairement [6] ou non (voir p. 62-64). Son statut n'est donc pas toujours facile à déterminer.

Tous les autres éléments dosés sont des impuretés du cuivre, c'est-à-dire des éléments présents, sous une forme ou sous une autre, dans le filon exploité, constitué le plus souvent de plusieurs minéraux différents. Ce ne sont pas, bien entendu, les seules impuretés possibles du cuivre — il y en a des dizaines — mais ce sont les plus importantes en quantité et, pour certaines, en signification (Pernicka 1995, 76-79; Schulz 1983). L'argent, le nickel, le bismuth et le cobalt, en effet, ont un comportement pyrométallurgique très voisin de celui du cuivre, et ils restent donc avec le cuivre lors du smeltage [7] du minerai. En principe, les rapports Ag/Cu, Ni/Cu, Bi/Cu et Co/Cu sont donc identiques dans le minerai et dans le métal qu'on en tire. C'est pourquoi ces quatre éléments, parmi ceux qui sont ici dosés, sont considérés comme les plus significatifs dans la recherche des minerais d'origine (voir p. 84). L'arsenic et l'antimoine sont un peu moins facilement réductibles que les précédents et, de ce fait, il peut s'en perdre une petite partie dans la scorie. Malgré tout, ils sont eux aussi considérés comme très largement significatifs.

Le zinc et le fer, au contraire, beaucoup moins facilement réductibles que le cuivre, sont des éléments qui passent de préférence dans la scorie et dont la présence dans le cuivre peut donner des indications sur les conditions de smeltage. Les refontes successives du métal en font notablement baisser les teneurs. C'est pourquoi le métal brut contient en général plus de zinc et de fer que les objets finis. Mais le dosage du zinc sert surtout à dépister les objets falsifiés qui sont, en effet, presque toujours caractérisés par des teneurs en zinc très supérieures à celles mesurées dans les objets de l'âge du Bronze (voir p. 69-72).

Parce qu'il ne peut pas être dosé par spectrométrie en même temps que les autres, un élément important pour l'étude des conditions de smeltage n'est pas pris en considération: c'est le soufre, un des composants principaux, avec le fer, de la quasi-totalité des minerais exploités à l'âge du Bronze, et que le smeltage a justement pour but de séparer du cuivre.

6. Représentativité des échantillons

La minime quantité de métal analysée est-elle représentative de l'objet tout entier ? En d'autres termes, les objets sont-ils de composition chimique à ce point homogène que de si petits échantillons soient représentatifs ? C'est une question bien entendu fondamentale à laquelle, heureusement, nous pouvons répondre positivement et pratiquement sans réserves, sur la base d'une expérience qui a porté sur six haches du Bronze moyen, du BzD-HaA1, du HaA2 et du HaB2. Cinq d'entre elles appartiennent au présent corpus (56, 83, 474, 693, 727), et la sixième (Auv. 2268) a été publiée avec le mobilier métallique d'Auvernier/Nord (Rychner 1987, pl. 27/6). Les résultats (annexe 1 et tabl. 2) démontrent la très bonne homogénéité de composition des objets, au moins à l'échelle — microstructuralement très grossière — de nos échantillons. En effet, comparés à ceux déterminés à l'EMPA par la mesure répétée d'un échantillon de référence (tabl. 7-8), les coefficients de variation de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine et du nickel sont aussi bons et parfois meilleurs (c'est-à-dire moins élevés). Comme on pouvait s'y attendre puisque cet élément n'est pas soluble dans le cuivre, la seule inhomogénéité réelle concerne le plomb. Sa variation (3.94), notablement supérieure à celle constatée à l'EMPA (1.4),

6 La fonction du plomb est alors d'améliorer la fluidité de la coulée.

7 Que l'on veuille bien nous permettre cet anglicisme commode! Il est tiré du verbe *to smelt*, qui signifie "extraire le métal du minerai" et pour lequel il n'existe pas de véritable équivalent en français.

est cependant loin d'être catastrophique. D'une façon générale, on constate que les coefficients de variation restent très faibles tant que les teneurs se situent au-dessus de 0.1%. Leur augmentation, quand les teneurs descendent sous cette limite, reflète davantage un simple problème de mesure qu'une réelle inhomogénéité. L'analyse, en effet, perd en précision au fur et à mesure que l'on s'approche de la limite de détection. Le cas du cobalt est, en ce sens, particulièrement significatif.

7. Exactitude des résultats

L'excellente *précision*, ou *reproductibilité* des mesures de l'EMPA est démontrée par les résultats de l'analyse multiple et/ou répétée du même objet (annexe 1, tabl. 2 et 3). L'*exactitude* des mesures, c'est-à-dire leur proximité des valeurs "justes", est démontrée, quant à elle, d'une part par l'analyse d'échantillons de référence (tabl. 7-8), d'autre part par la comparaison des résultats obtenus par différents laboratoires à partir des mêmes objets. Une série de sept objets d'Auvernier/Nord, en effet, a été analysée dans plus de quinze laboratoires différents. Cette enquête, dont les premiers résultats ont déjà été publiés sommairement (Rychner 1987, 97) avant d'être très partiellement repris par E. Pernicka (1995, 83, fig. 30), devrait faire l'objet d'une publication détaillée par P. Northover (Oxford). En attendant, l'annexe 2 donne, à l'état brut, les résultats fournis par huit de ces laboratoires. Ils montrent que, sauf accidents, il n'y a, aujourd'hui, plus trop de soucis à se faire quant à la compatibilité d'analyses effectuées avec des appareils différents et/ou selon des méthodes différentes, au moins en ce qui concerne les éléments les plus importants.

8. Die ICP-Analysen an der EMPA

(N. Kläntschi)

1. Einleitung

Die quantitative Charakterisierung der Kupferlegierungen umfasste einerseits die Bestimmung der Hauptelemente Kupfer und Zinn sowie der signifikanten Spurenverunreinigungen Blei, Arsen, Antimon, Silber, Nickel, Bismut, Kobalt, Zink und Eisen. Die ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP = induktiv gekoppeltes Plasma) eignet sich vorzüglich für eine derartige Problemstellung aufgrund

- der grossen Messkapazität einer Simultanmethode,
- dem weiten linearen Messbereich und der analytischen Empfindlichkeit, welche erlauben, Haupt- und Spurenelemente in einem Messvorgang zu erfassen,
- dem geringen Bedarf an Probenmaterial und
- der guten Präzision, die im Routinebetrieb erreichbar ist (Kläntschi 1993).

Der Probenmaterialbedarf liegt bei 25 bis 40 mg in Form von Spänen. Diese werden für die ICP-Messung in einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure gelöst. Für die eigentliche Kalibrierung, die Nachkalibrierung und als Kontrollproben werden die üblichen Elementstandardlösungen verwendet. Eine Ausnahme bildet das Hauptelement Kupfer, für welches eine Lösung aus reinem Metall hergestellt wird. Die bei der Routinebestimmung anfallenden ICP-Messwerte werden einer nachträglichen Korrekturrechnung unterzogen. Sie beinhaltet eine Driftkorrektur, eine absolute Korrektur bezüglich mitgemessener Nullwert- und Bezugslösungen sowie die Probenverdünnung. Zwei Standardreferenzmaterialien ähnlicher Zusammensetzung wie die prähistorischen Objekte wurden während der dreijährigen Messperiode regelmässig als Proben zur Kontrolle mitanalysiert (Kläntschi 1990).

2. Experimentelles

Verwendetes Gerät

Applied Research Laboratories 34000-ICP (Kläntschi 1980), simultanes Luftspektrometer mit 1-m-Paschen-Runge-Aufstellung; Gitter 1920 Linien/mm; reziproke Dispersion 0.52 nm/mm in der ersten Ordnung. 29 fest eingebaute Elementlinien. Quarzstabilisierter Hochfrequenzgenerator, 27 MHz; Betriebsleistung 1.2 kW. Steuerung und Datenauswertung: pdp-11/04-Rechner mit zwei 8-Zoll-Disketten-Laufwerken, LAP-36-Drucker-Terminal.

Argon-Gasströme 10, 0.3 und 0.3 l/min.

Meinhard-Zerstäuber Typ T-200-A4 in Verbindung mit einer peristaltischen Pumpe; Ansaugrate 0.8 ml/min.

Integrationszeiten 10 s. Die Empfindlichkeit der Kupferlinie wird durch Attenuatorumschaltung soweit reduziert, dass das Hauptelement bei gleichen Messbedingungen wie alle übrigen erfasst werden kann. Elementlinien und experimentell ermittelte Nachweisgrenzen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Analytisches Messprogramm für die ICP-AES-Bestimmung

Alle Elemente inklusiv Kupfer werden absolut gemessen. Die Probenverdünnung von 1: 400 (25 mg Probe in 10 ml Lösungsvolumen) erweist sich als geeignet für die gleichzeitige Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente. Für die Kalibration wurde mit linearen Bezugsfunktionen für alle Elemente ausser Kupfer gearbeitet, wo eine Funktion zweiten Grades zur Anwendung kam.

Insgesamt 20 Interelementkorrekturen sind im analytischen Programm implementiert und werden bei jeder Messung durch den Rechner automatisch ausgeführt. Damit sind spektrale Interferenzen durch Drittelemente berücksichtigt.

Stamm-, Blindwert-, Bezugs- und Leerwertlösungen

Die Zusammensetzung und Elementkonzentrationen der verwendeten Standardlösungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Zur Herstellung einer Kupferstammlösung werden 5.00 g Elektrolytkupfer in 100 ml HNO_3 1:1 suprapur und etwas Wasser gelöst und im Masskolben auf 500 ml aufgefüllt, womit eine 10'000 µg/ml-Cu-Lösung resultiert. Für die übrigen Elemente werden Merck–Einelement–Titrisol–Standardlösungen verwendet.

Probenvorbereitung

Ca. 25 mg Bronzespäne in 20 ml Becherglas genau einwägen. Zuerst mit 1.5 ml HNO_3 Merck p.a. 1:1, dann zusätzlich mit 1 ml HCl p.a. 1:1 versetzen. Becherglas mit Uhrglas zudecken und Reaktion bei Raumtemperatur ablaufen lassen. Nach beendeter Gasentwicklung Becherglas zugedeckt während 30 Minuten auf Heizplatte erhitzen, so dass die Lösung knapp siedet. Abkühlen lassen. Lösung via Trichter in 10-ml Masskolben transferieren. Uhr- und Becherglas mit HCl 1:10 gut nachspülen. Masskolben gut schütteln und mit HCl 1:10 zur Marke auffüllen, nochmals gut schütteln. Die Lösung wird zur ICP-Messung verwendet.

Das Auffüllen des Masskolbens mit 1:10 HCl verhindert das Ausfallen von Silberchlorid durch Bildung des entsprechenden Chlorokomplexes [8]. Dadurch wird Silber bis zu einem Massenanteil von ca. 1 % bezogen auf die Festprobe in Lösung gehalten.

ICP-Atomemissionsmessung

Die routinemässige Messequenz der Probenlösungen mittels Autosampler beginnt mit der Nachkalibration anhand der Lösungen 0, B1 und B2 (Tabelle 5). Es folgen B1 und B2 als Bezugslösungen für die Anfangskontrolle, zweimal Lösung 0 zum Spülen und B0 als Blindlösung für sämtliche Elemente ausser Kupfer in der Hauptmatrix. Nach maximal 14 Probelösungen folgen wieder zweimal Lösung 0 zum Spülen, B0 als Blindlösung sowie B2 und B1 als Bezugslösungen für die Schlusskontrolle. Bei jeder Probenserie wurden Lösungen der Standard-Referenzmaterialien mitanalysiert.

Resultatauswertung

Neben Kurzzeitschwankungen, die für ein gut funktionierendes ICP-Spektrometer im Bereich von ca. 0.5 - 1% relativ liegen (Thompson/Walsh 1983), ist bei längeren Messequenzen ohne Nachkalibrierung vielfach ein Driftverhalten zu beobachten. Systematische Untersuchungen haben ergeben, dass eine nachträglich angewendete lineare Driftkorrektur bezüglich Anfangs- und Schlusskontrolle für die dazwischen liegenden Proben zu wesentlich besseren Ergebnissen führt, verglichen mit nichtkorrigierten Werten. Die Korrektur erfolgt linear in Einzelschritten entsprechend der Anzahl gemessener Proben zwischen Anfangs- und Schlusskontrolle. In die Rechnung miteinbezogen wird eine absolute Korrektur bezüglich der vorgegebenen Sollgehalte der Nullwert- und Bezugslösungen, ebenso Probeneinwage und Verdünnung (Kläntschi/Esenwein/Müller 1987).

Stabilität der Lösungen

Die in Lösung überführten Bronzemuster konnten aus Gründen der Infrastruktur und des technischen Ablaufs in der Regel erst am Tag oder Tage danach analysiert werden. Die gute Stabilität der stark sauren Lösungen am Beispiel von vier Elementen nach 14, bzw. 28 Tagen geht aus Tabelle 6 hervor.

3. Resultate und Diskussion

Ueberprüfung an Referenzproben

Zwei Standardreferenzmaterialien ähnlicher Zusammensetzung wie die prähistorischen Objekte wurden während der rund dreijährigen Messperiode regelmässig als Proben mitanalysiert. Es handelt sich um zwei zertifizierte Analysenkontrollproben der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin. Die ICP- Resultate (Tabellen 7 und 8) sind generell in guter Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten. Nicht aufgeführt ist Kobalt, für das kein zertifizierter Wert vorliegt. Silber ist lediglich in Probe Nr. 211 enthalten. Generell ist die erreichte gute Präzision erwähnenswert. Sie äussert sich ebenfalls in den Resultaten wiederholter, unabhängiger Messungen am selben Objekt (Tabelle 3), ebenso in der guten Übereinstimmung mit Resultaten weiterer beteiligter Laboratorien (Anhang 2).

Statistische Auswertung

Für die je über 80 unabhängigen Bestimmungen der Elementmassenanteile in den Standardreferenzmaterialien BAM Nr. 211 und 227 wurden Mittelwert, Standardabweichung, Variationskoeffizient und Wiederfindungsrate berechnet. Eine logarithmische Darstellung des Elementmassenanteils gegen den ermittelten Variationskoeffizienten der ICP-Bestimmung ergibt die in Figur 1 gezeigte Abhängigkeit. Dabei resultiert die zu erwartende Zunahme des Variationskoeffizienten mit sinkendem Elementgehalt in der Probe. Für das Element Zinn resultiert ein im Vergleich zu den übrigen Elementen relativ hoher Variationskoeffizient. Dieses Resultat ist insofern erklärbar, als die im Spektrometer fest eingebaute Zinnlinie nicht ideal

8 B.Magyar, ETH-Zürich, Anorganisch-Chemisches Institut, sei an dieser Stelle für die Untersuchungen zur Löslichkeit von Silber gedankt.

ist, weil erstens von relativ geringer Intensität und zusätzlich durch andere Elemente spektral gestört. Die Darstellung in Figur 2 unter Weglassung von Zinn ergibt ein bedeutend konsistenteres Bild.

Im übrigen ist zu beachten, dass sich die aufgelisteten Elementgehalte über immerhin vier Grössenordnungen erstrecken.

Schwierigkeiten bei einzelnen Elementen

Zinn als Hauptelement wurde bereits im vorigen Abschnitt erwähnt. Beim Element Silber ergeben sich bei tieferen Gehalten keinerlei Probleme. Bei höheren Gehalten treten die erwähnten Begrenzungen aufgrund der Löslichkeit auf, die jedoch durch Komplexbildung mittels überschüssiger Chloridionen kontrollierbar sind. Dieses Phänomen der möglichen Niederschlagsbildung an Silber wurde jedoch erst im Lauf der Untersuchungen erkannt, so dass bei den ersten 302 analysierten Mustern die Messkolben nicht nach den beschriebenen Prozeduren aufgefüllt wurden. Dadurch resultiert in dieser Reihe bei Silbergehalten höher als ca. 0.15 % Minderbefunde für dieses Element infolge Niederschlagsbildung.

Kobalt als Spurenelement bereitete die grössten Schwierigkeiten. Die im Spektrometer eingebaute Elementlinie erfuhr im Verlauf der Messperiode eine graduelle Einbusse an Intensität, wodurch die ursprünglich ermittelte Nachweisgrenze von 0.008 % (bezogen auf die Bronzeprobe) sich auf 0.03 % verschlechterte. Der Grund ist nicht bekannt. Anlässlich einer Geräterevision konnte eine graduelle Verbesserung erzielt, die ursprüngliche Präzision jedoch nicht mehr erreicht werden. Bezüglich der Resultate führte dies zu etwas schlechterer Präzision und Empfindlichkeit, jedoch nicht zu systematischen Abweichungen. Dies wird im vorliegenden Fall bestätigt durch die guten Übereinstimmungen mit den Resultaten eines dritten Laboratoriums. Die im Spektrometer fest eingebaute Co-Linie bei 350.23 nm gehört nicht zu den bevorzugten ICP-Linien für Kobalt (Winge et al. 1985). Die Linienwahl ergab sich aus der Notwendigkeit, Kompromissbedingungen für die 29 fest im Spektrometer eingebauten Elemente zu finden.