



Jenseits von Form und Typ

Ergebnisse
der naturwissenschaftlichen
Untersuchungen
an den Funden von Prêles

Dr. Barbara Beck, Universität de Lausanne

Dr. Marianne Senn, Empa

Dr. Florence Cattin, Université de Bourgogne

Archäometallurgie

Archäologische Fragen mit
naturwissenschaftlichen
Mitteln beantworten

Zusammenarbeit mit

Jonathan Jodry, Metalor Technologies SA, Neuchâtel:
chemische Zusammensetzung (XRF, ICP-OES)

Massimo Chiaradia, Universität Genf:
Pb-Isotope (MC-ICP-MS)

Daniel Berger, Curt-Engelhorn-Zentrum, Mannheim:
Sn-Isotope (MC-ICP-MS)

Inhalt

- 1) Analysenmethoden
- 2) Woraus bestehen diese Funde?
- 3) Wie wurden diese Funde hergestellt?
- 4) Woher kommt das Metall?
 - ❖ Woher kommt das Kupfer?
 - ❖ Woher kommt das Zinn?
 - ❖ Woher kommt das Gold?
- 5) Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Hand von Prêles

1. Analysen-Methoden

Analysenablauf

zerstörungsfrei

zerstörend, mit Probennahme

Oberflächenanalyse ➤ Probennahme ➤ Kupferspäne ➤ Lösung ➤ Detektion



ED-XRF
Chemische Zusammensetzung

ICP-OES
Chemische Zusammensetzung

MC-ICP-MS
Blei-Isotopen
Zinn-Isotopen

Chemische Analysen versus Isotopenanalysen

Chemische Analysen:
Bestimmen des Anteils verschiedener Elemente

z.B. 10% Sn
90% Cu

Isotopenanalysen: Bestimmen von Masse-Unterschiedes innerhalb eines spezifischen Elementes

z.B. 98.93% ^{12}C
1.07% ^{13}C
wenig ^{14}C

PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE
<http://www.periodn.com/de/>

Legend:
 - ■ Metalle
 - ■ Halbmetalle
 - ■ Nichtmetalle
 - ■ Alkalimetalle
 - ■ Erdalkalimetalle
 - ■ Übergangselemente
 - ■ Chalkogene
 - ■ Halogene
 - ■ Edelgase
 - ■ Lanthaniden
 - ■ Actiniden

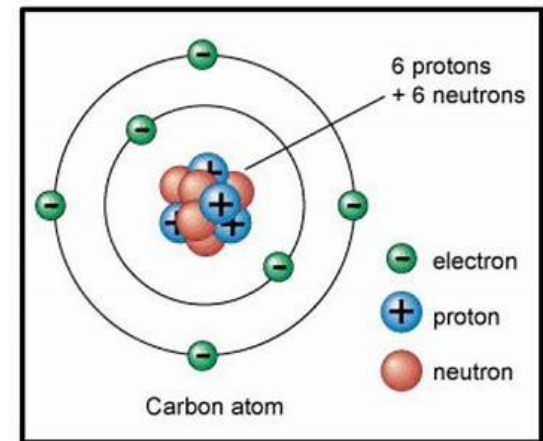
ZUSTAND (25 °C, 101 kPa):
 - ■ fest
 - ■ flüchtig
 - ■ flüssig
 - ■ gasförmig
 - ■ radioaktiv

LANTHANIDEN
 57 138,91 58 140,12 59 140,91 60 144,24 61 (145) 62 150,36 63 151,96 64 157,25 65 158,93 66 162,50 67 164,93 68 167,26 69 168,93 70 172,05 71 174,97

ACTINIDEN
 89 (227) 90 (232,04) 91 (231,04) 92 (238,03) 93 (237) 94 (244) 95 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 (257) 101 (266) 102 (269) 103 (282)

Copyright © 2012 Ein Geneset

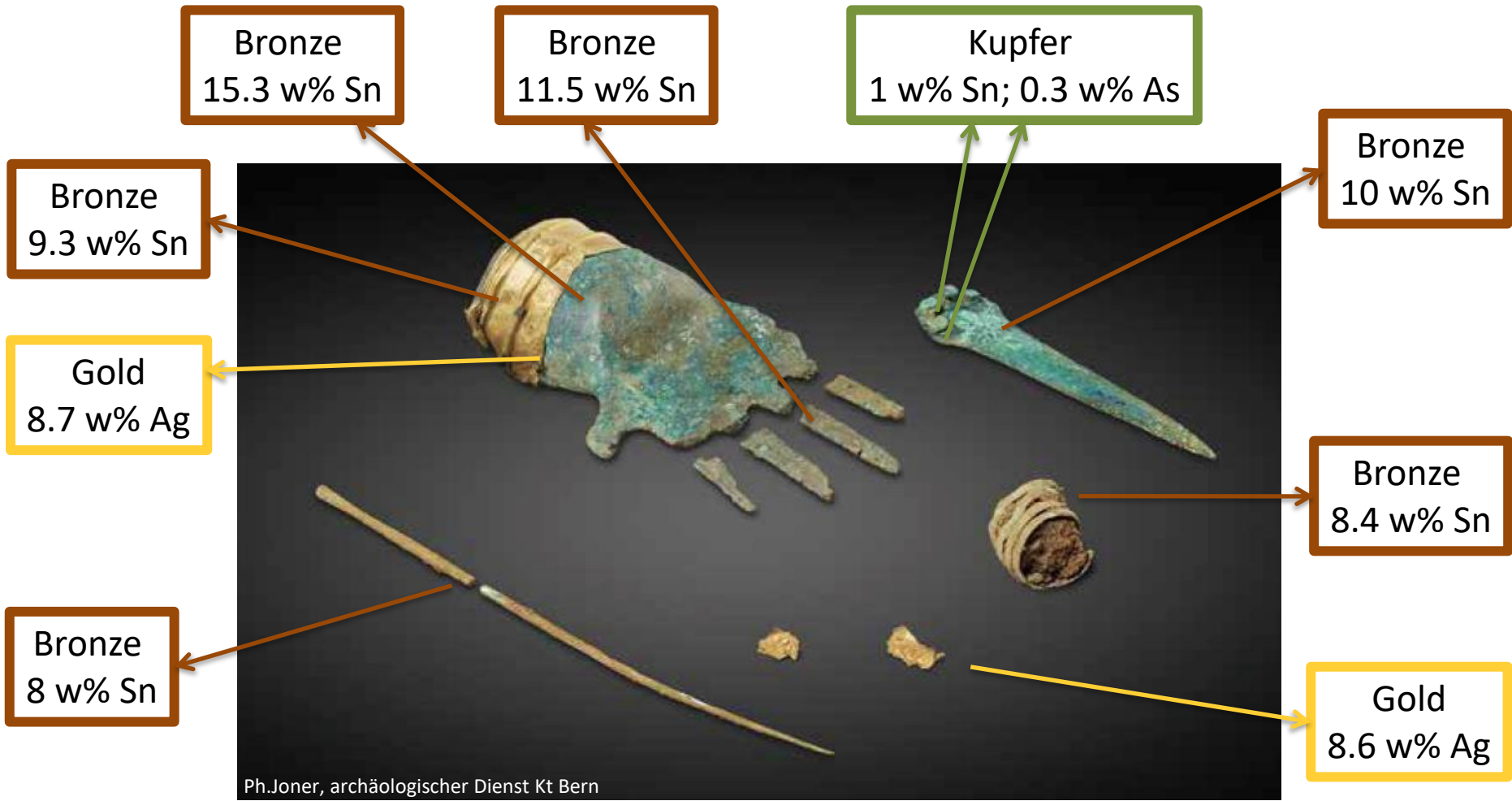
6 12.011
C
KOHLENSTOFF



Andere Isotopen in Archäologie:
N, O, Fe, Cu, Sr, Nd, **Sn**, Os, **Pb**, etc.

2. Woraus bestehen diese Funde ?

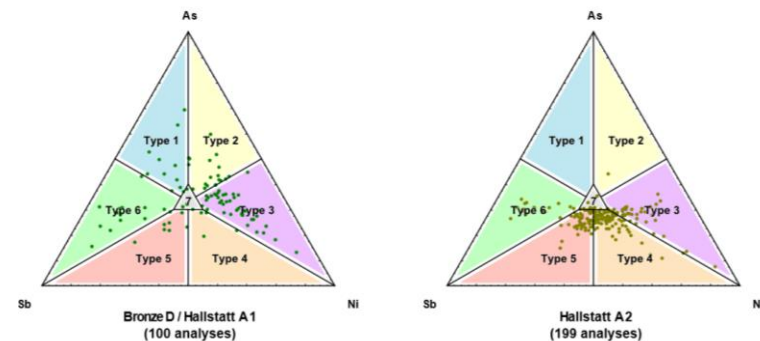
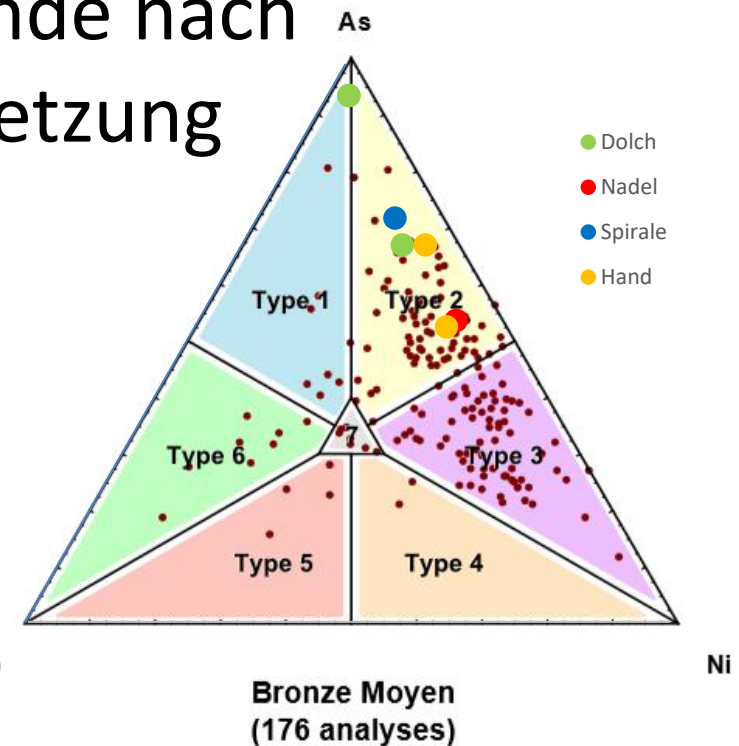
Chemische Zusammensetzung der Funde aus Prêles



Spurenelemente Bronze: As+Co+Ni+Sb+Se+... <0.5 w%
Spurenelemente Gold: Cu+Ni+Sb+Se+Sn+... <1 w%

Typologische Einteilung der Funde nach der chemischen Zusammensetzung

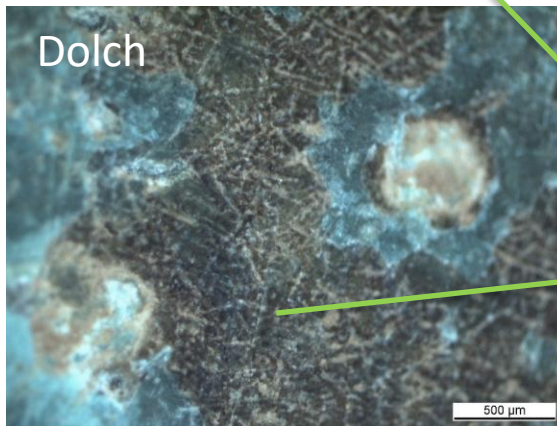
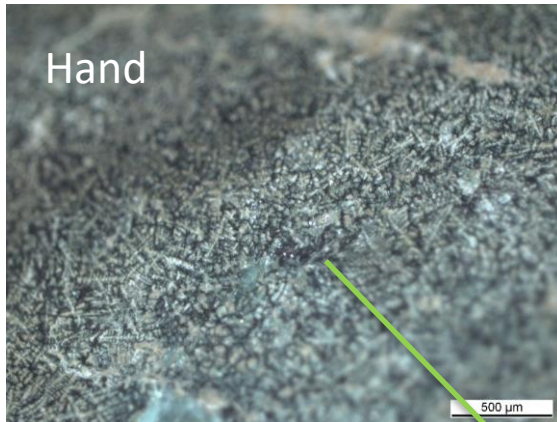
(w%)	Dolch	Niete	Niete	Nadel	Spiral	Hand	Hand
	D1-1	D2-1	D3-1	N1-1	S1-1	HBz1-1	HBz2-1
Ag	<	<	<	<	<	<	<
As	0.08	0.27	0.27	0.08	0.10	0.12	0.14
Bi	0.00	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	<
Co	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01
Cu	89.8	98.8	98.6	91.8	91.2	84.3	90.3
Fe	0.02	0.01	0.00	0.05	0.09	0.11	0.06
Ni	0.03	0.01	0.01	0.06	0.03	0.09	0.06
P	0.00	<	<	0.00	0.02	<	0.00
Pb	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Sb	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Se	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sn	9.97	0.77	1.01	7.99	8.37	15.29	9.28
Te	0.01	0.01	0.01	<	<	0.01	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
As+Sb+Ni	0.12	0.29	0.29	0.15	0.13	0.22	0.21
	As>Ni>Sb	As>Ni=Sb	As>Ni=Sb	As>Ni>Sb	As>Ni>Sb	As>Ni>Sb	As>Ni>Sb
Typ	2P	2P	2P	2P	2P	2P	2P



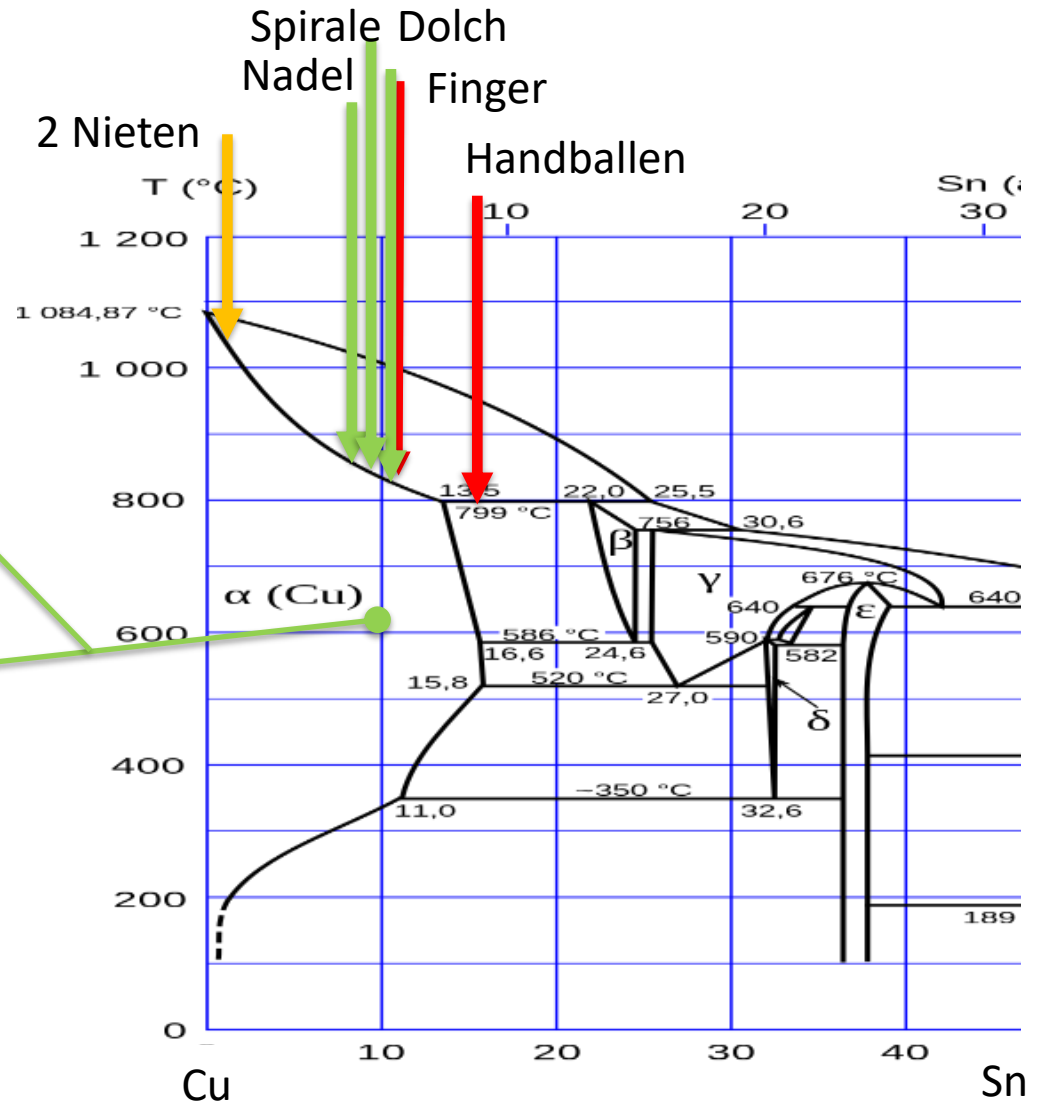
3. Wie wurden diese Funde hergestellt ?

Herstellungstechnik

Mikroskop, polarisiertes Licht



Chemische Zusammensetzung im Phasendiagramm



- gegossen: inhomogene α -Mischkristalle (Dendriten)
- unbestimmt: Nieten, Spirale, Nadel

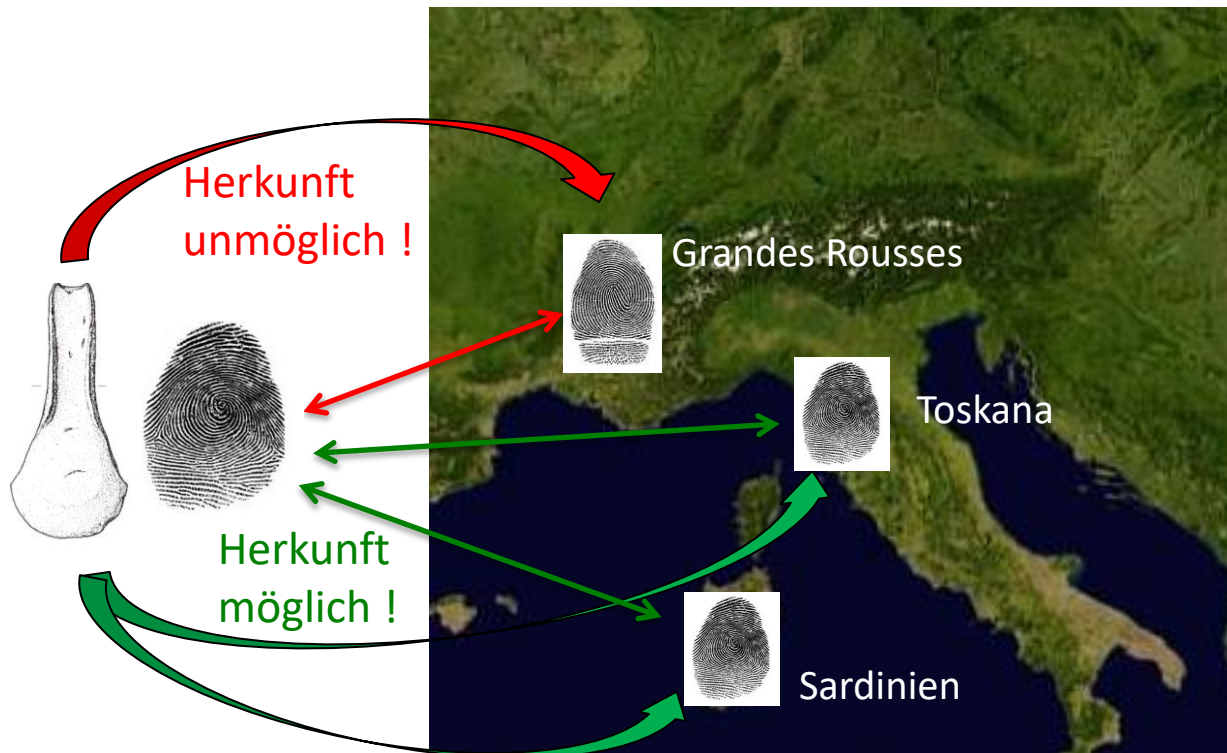
4. Woher kommen die verschiedenen
Metalle?

Prinzip der Herkunftsbestimmung

Bestimmen eines **analytischen Fingerprints** bestehend aus Isotopen- und chemischen Analysen

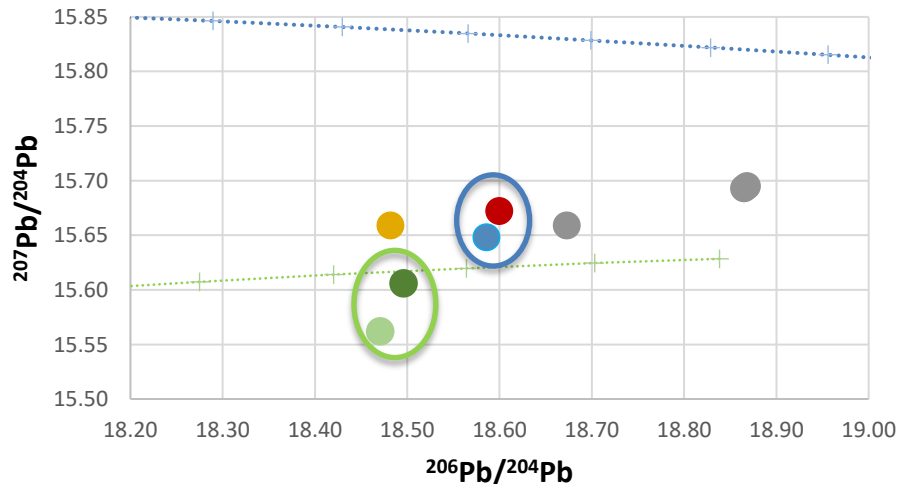
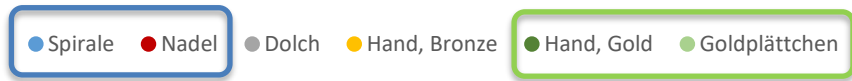
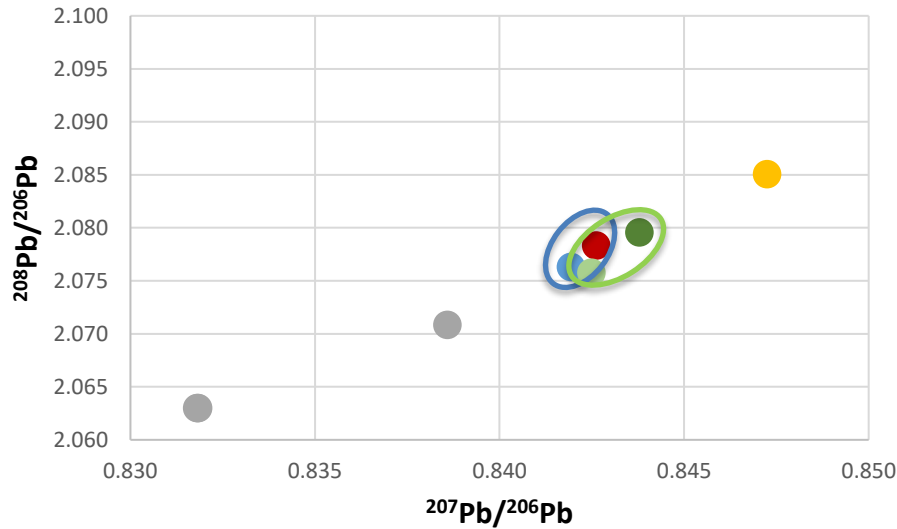
Voraussetzungen:

- ❖ Analytischer Fingerprint verändert sich während metallurgischer Prozesse nicht
- ❖ Keine Verwendung von recyceltem Metall
- ❖ Keine Mischung von Erzen oder Metallen verschiedener Bergwerke oder Herkunft



Resultate der Isotopenanalysen

Blei-Isotopen



Zinn-Isotopen

	$\delta^{124}\text{Sn}/$ ^{120}Sn	2SD	$\delta^{124}\text{Sn}/$ ^{116}Sn	2SD
Hand	0.21	0.03	0.42	0.06
Spirale	0.23	0.02	0.47	0.01
Dolch	0.15	0.01	0.30	0.03
Nadel	0.15	0.04	0.33	0.02

BRONZE:

Pb: 6 Analysen, Metall von 4 verschiedenen Bergwerken. Spirale und Nadel haben gleiche Herkunft

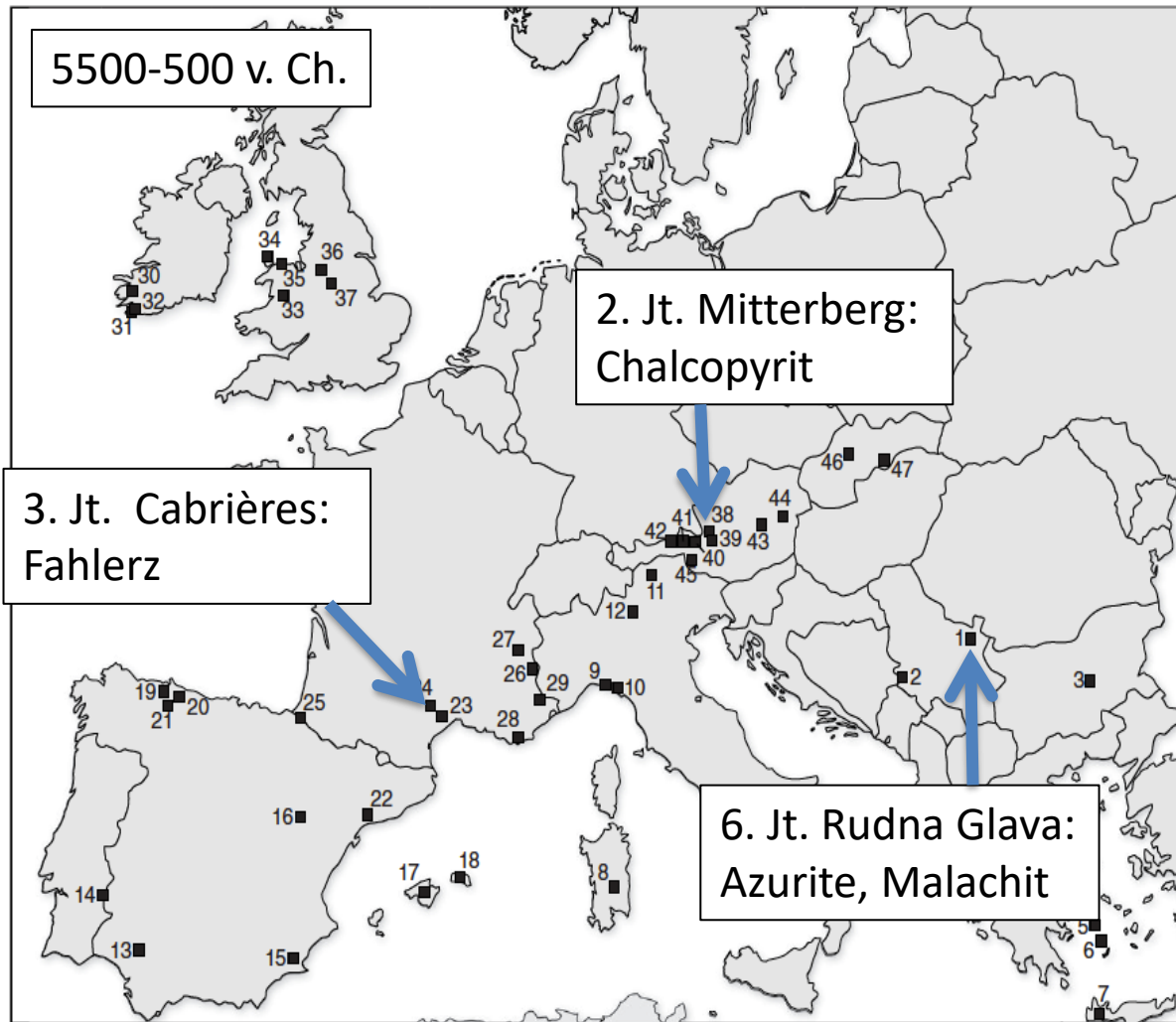
Sn: 4 Analysen, Metall von 2 verschiedenen Orten. Hand und Spirale haben gleiche Herkunft, Dolch und Nadel ebenfalls.

GOLD:

Gleiche Herkunft

4.1 Woher kommt das Kupfer?

Prähistorische Kupferbergwerke in Europa

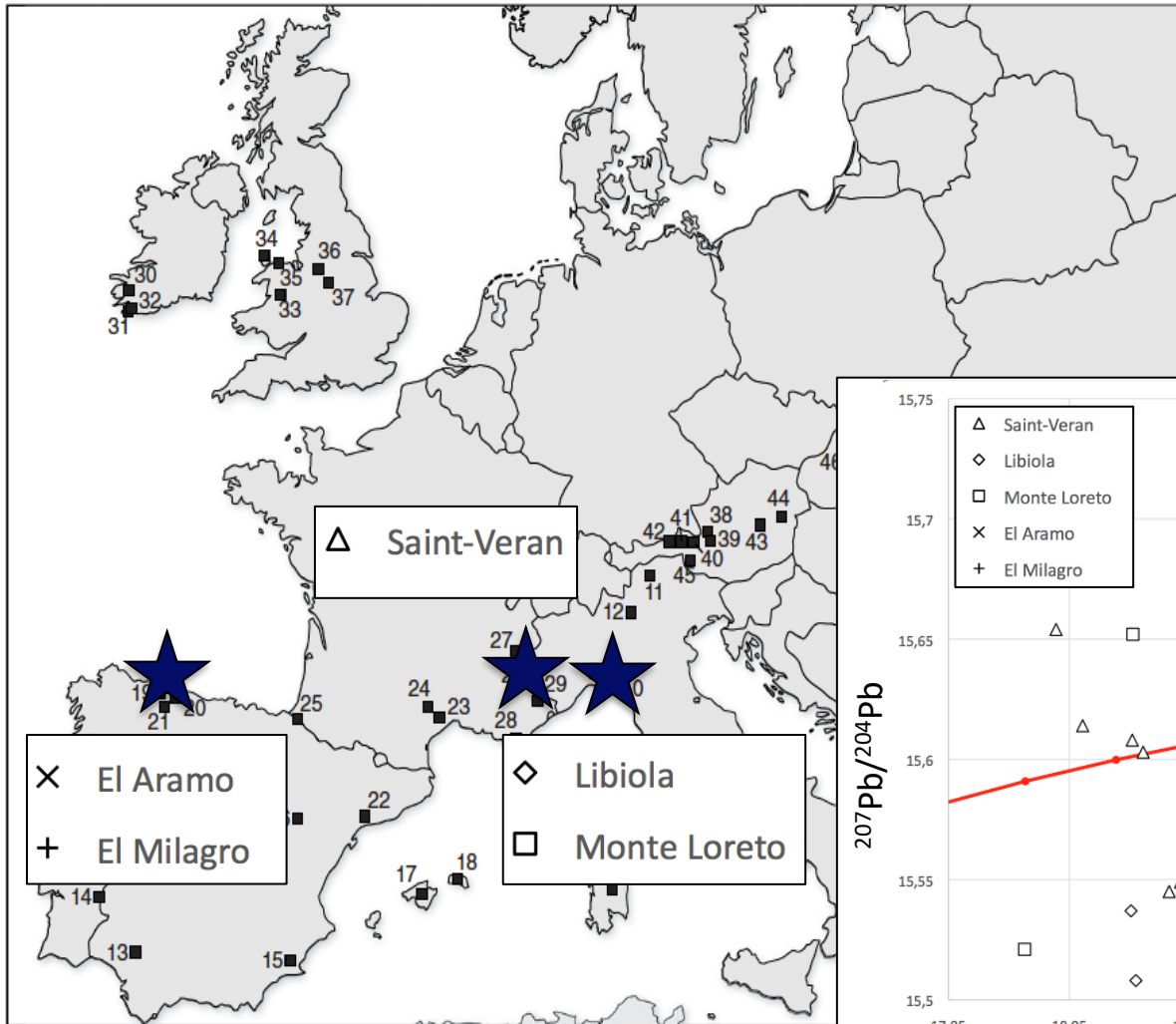


■ Produktionszentren Kupfer

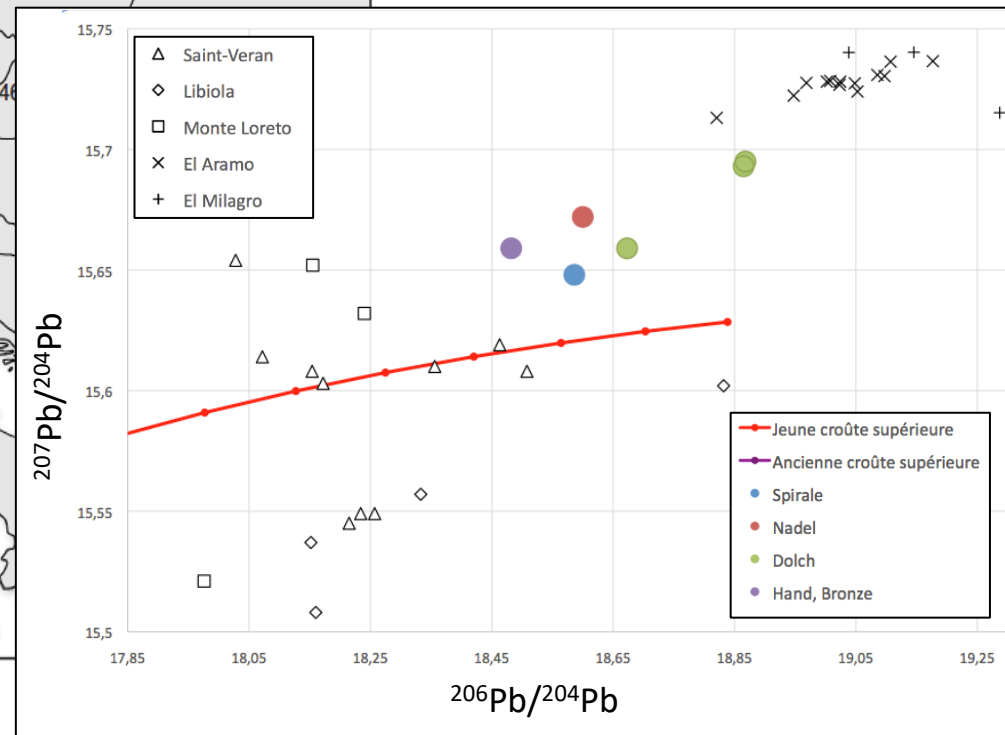
Das Kupfer aus Prêles ist sehr arm an Spurenelementen. Dies deutet auf den Gebrauch von Kupfersulfiden (z. B. Chalcopyrit CuFeS_2) als Ausgangserz hin.

	(w%)
Ag	<LOD
As	~0.08
Bi	~0.04
Co	~0.03
Fe	~0.11
Ni	~0.05
Sb	~0.02
Zn	<0.01

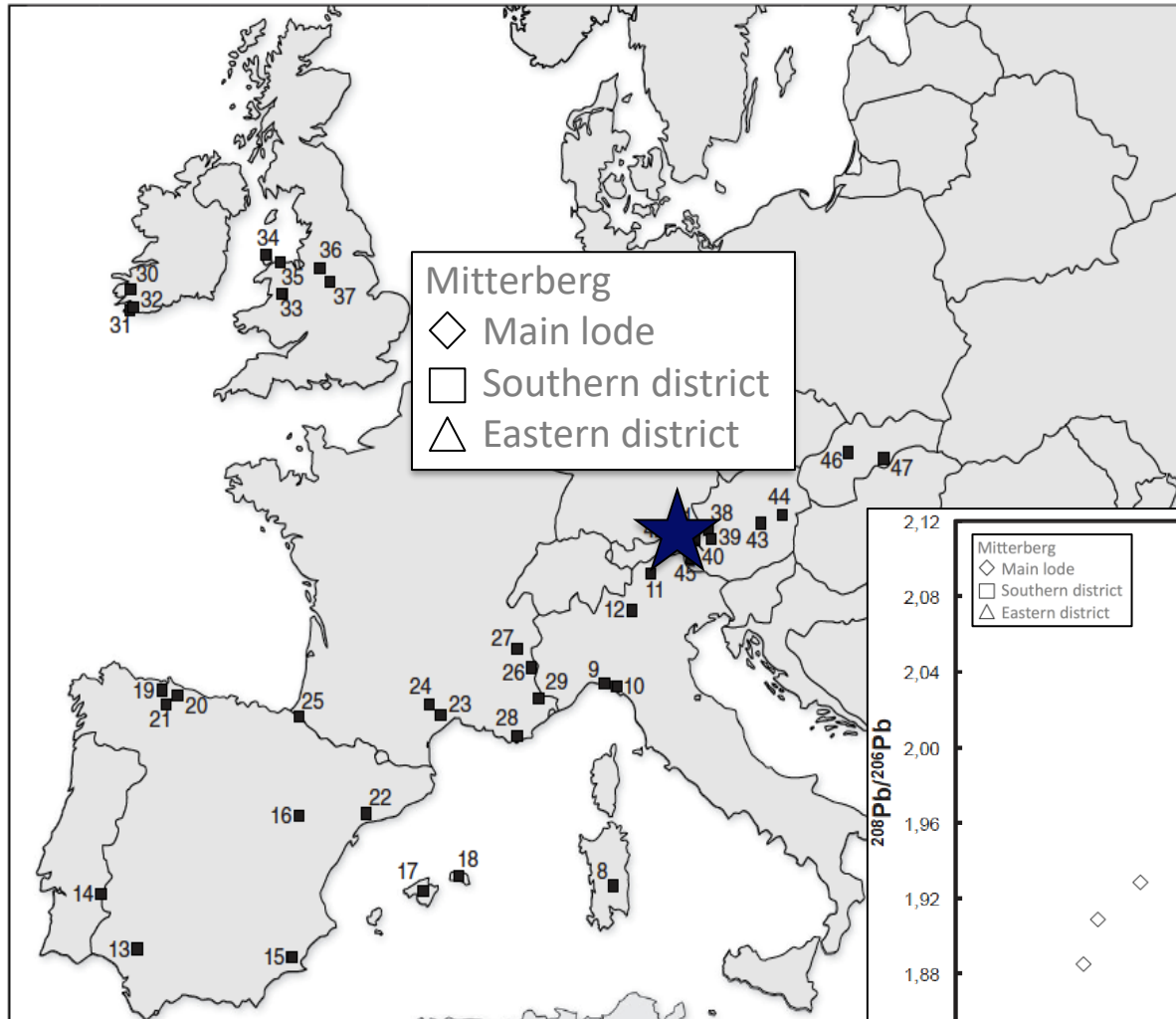
Prähistorische Kupferbergwerke in Europa



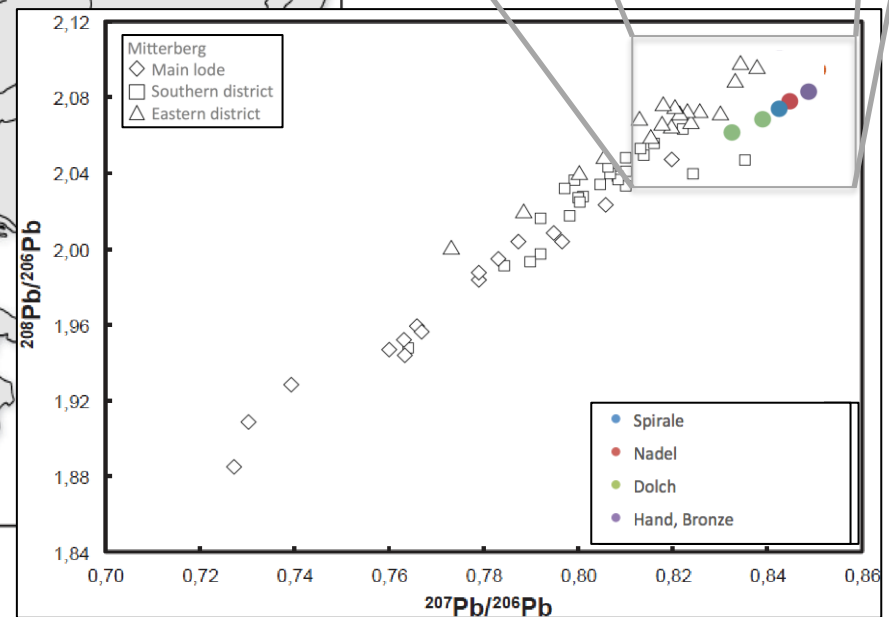
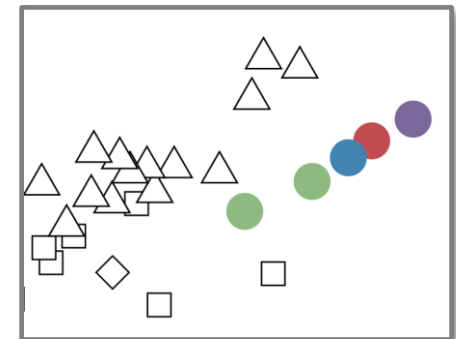
El Aramo, El Milagro, Spanien
 →Keine Übereinstimmung
 Monte Loreto, Libiola, Italien
 →Keine Übereinstimmung
 Saint-Véran, Frankreich
 → Keine Übereinstimmung



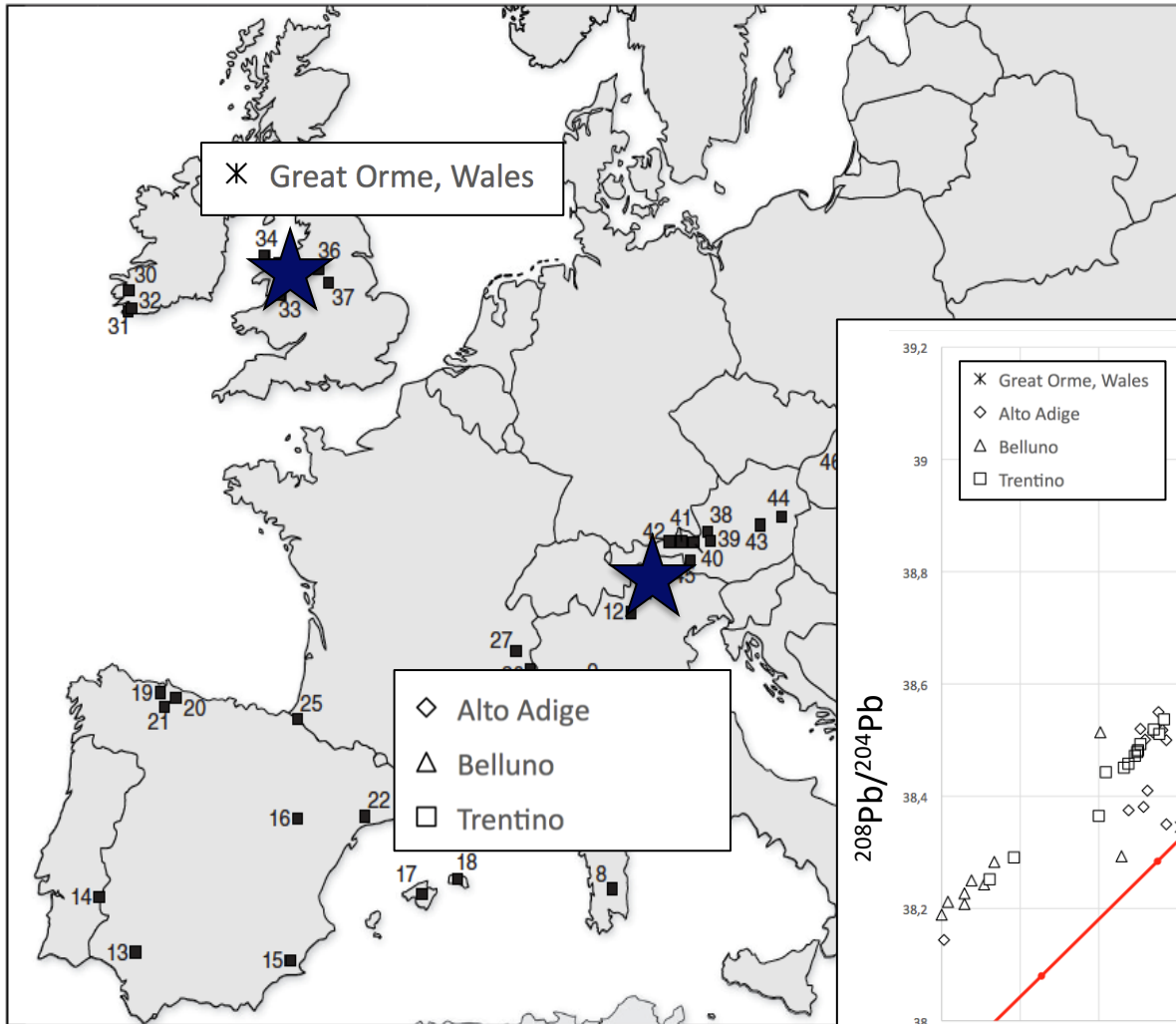
Prähistorische Kupferbergwerke in Europa



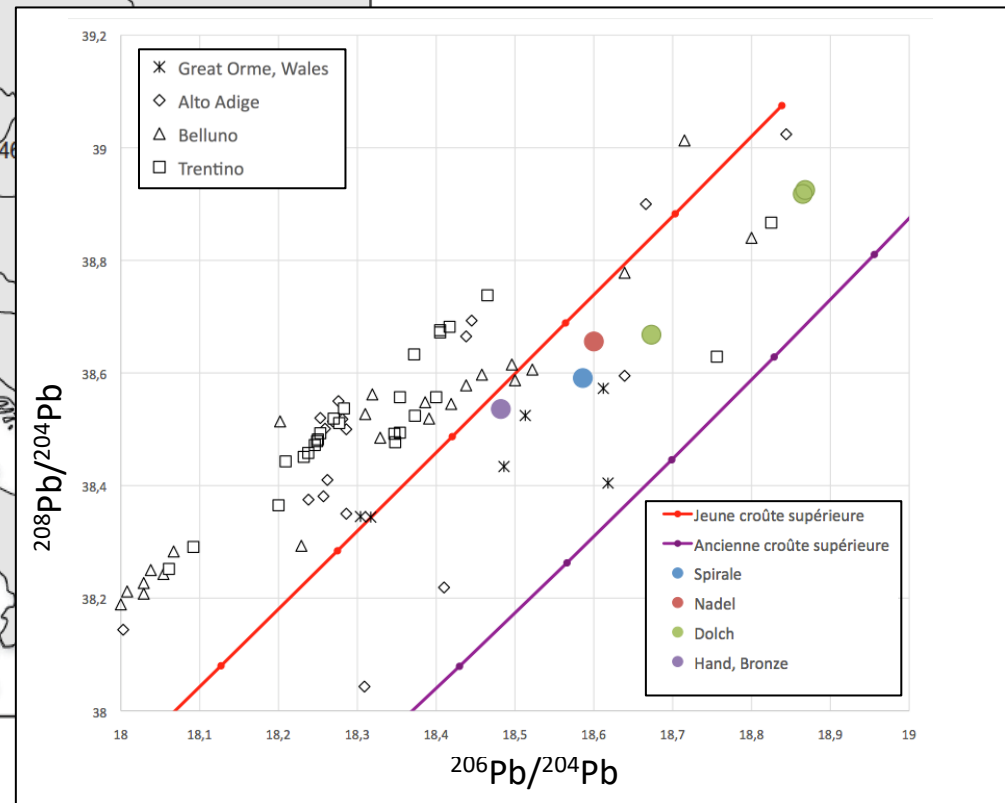
Mitterberg, Österreich
→ Keine Übereinstimmung



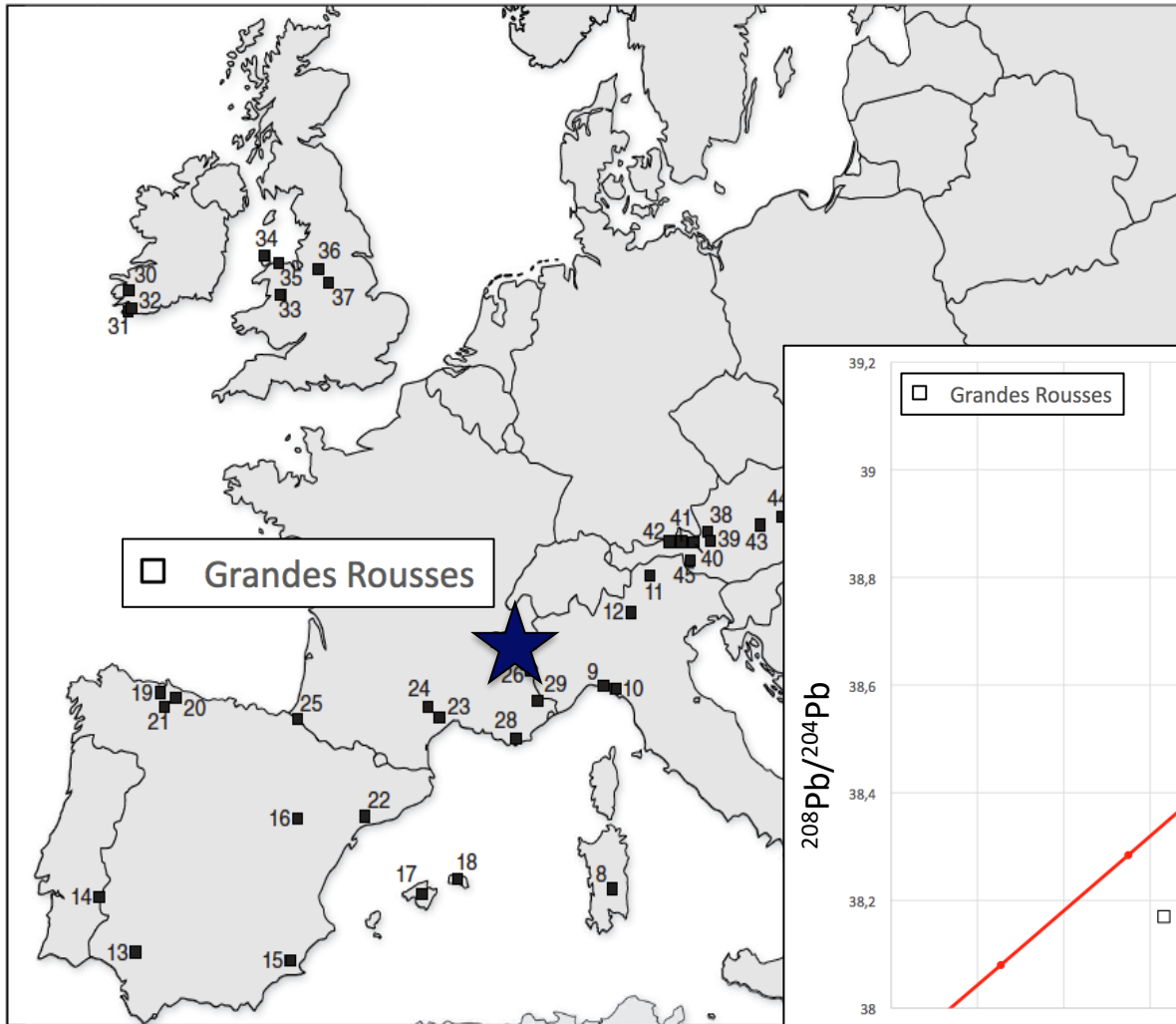
Prähistorische Kupferbergwerke in Europa



Great Orme, Gross Britannien
 → Wenig überzeugend
 N-O Italien
 → Wenig überzeugend

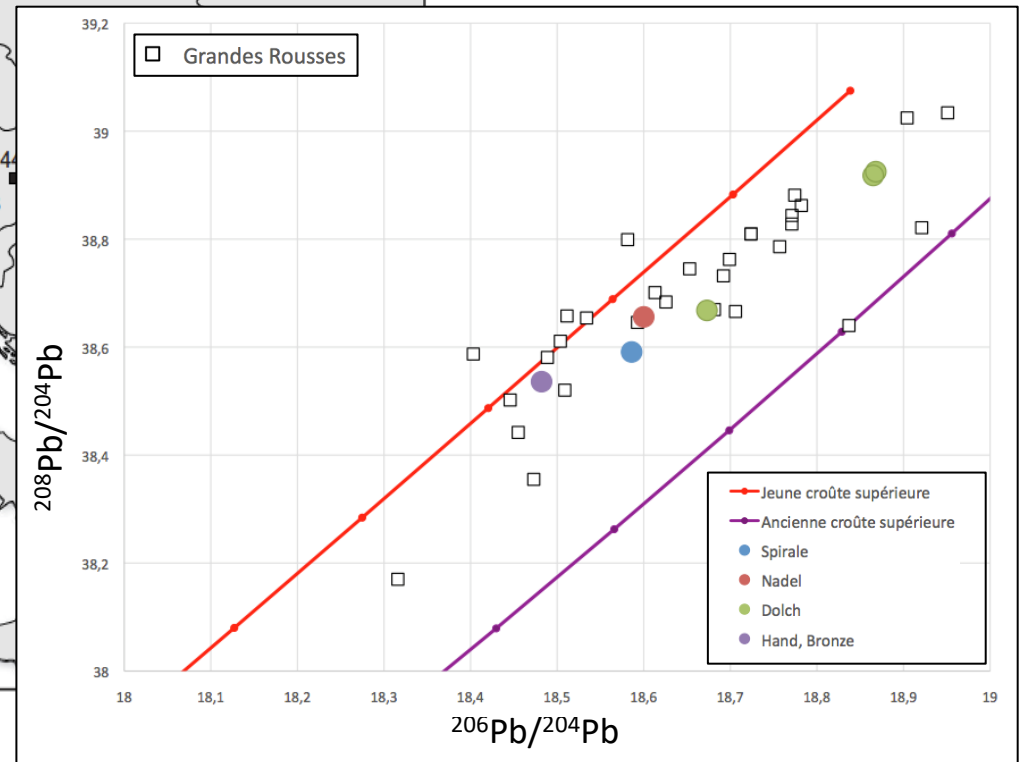


Prähistorische Kupferbergwerke in Europa



Les Grandes Rousses, Frankreich
→ Übereinstimmung

- * Barbarate 3 : 1895 - 1725 cal BC (à 83,5 %)
- * Etendard : 1975 - 1730 cal BC (à 90,31 %)
- * La Cochette 4 : 1940 - 1680 cal BC (à 94,39 %)
- * Plan des Cavales 4 : 2141 - 1876 cal AD (à 96 %)



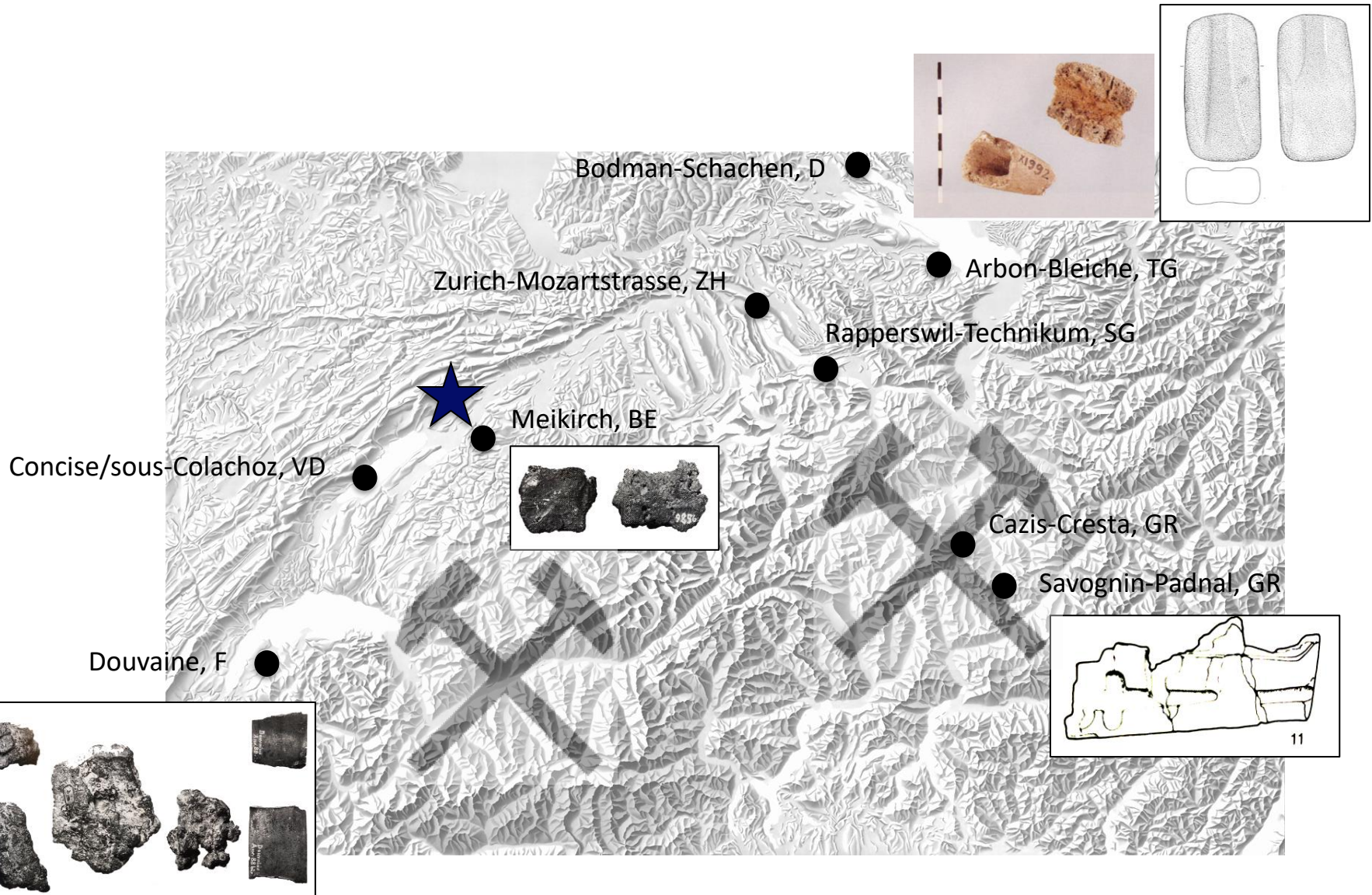
Lokale Produktion ?



Lokale Produktion ?

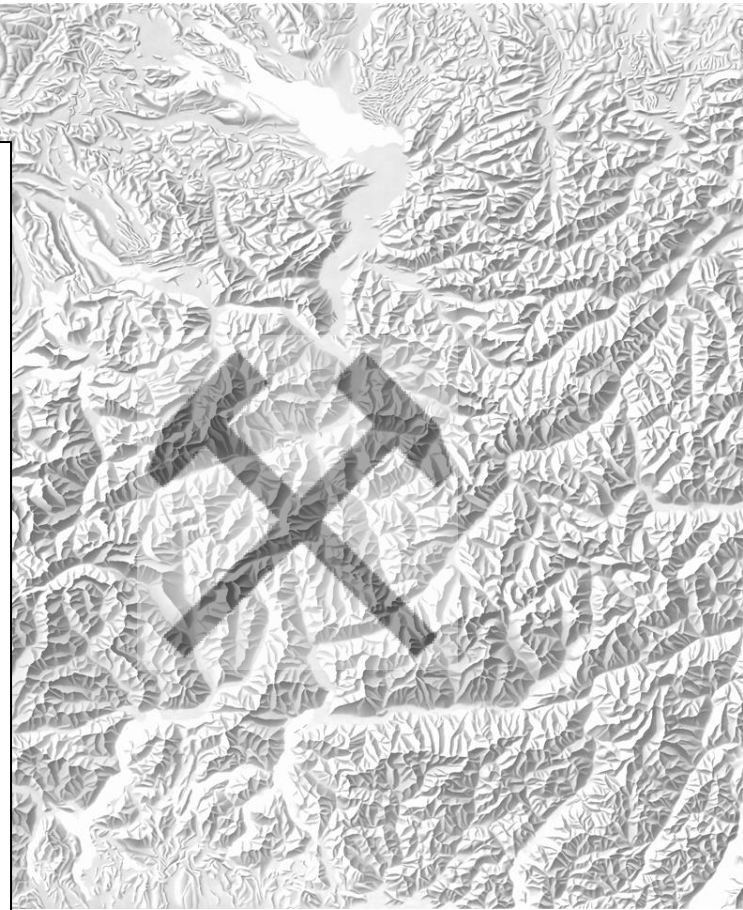
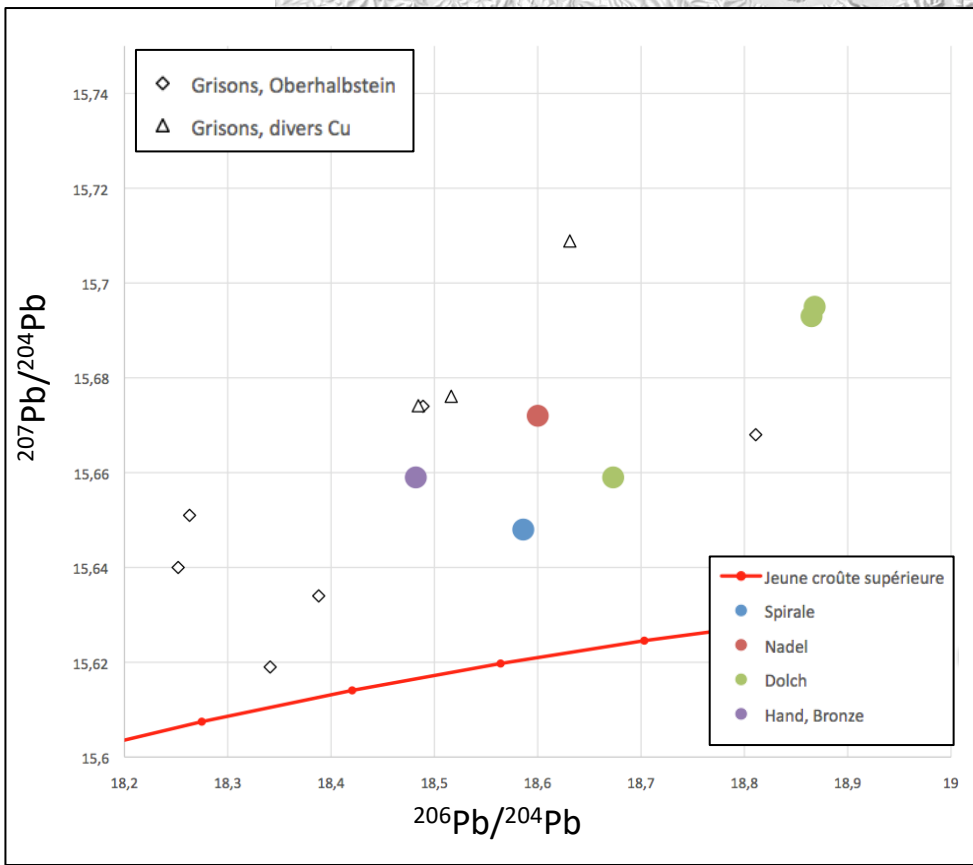


Bronze-Verarbeitungsreste der FBZ und MBZ in der Schweiz



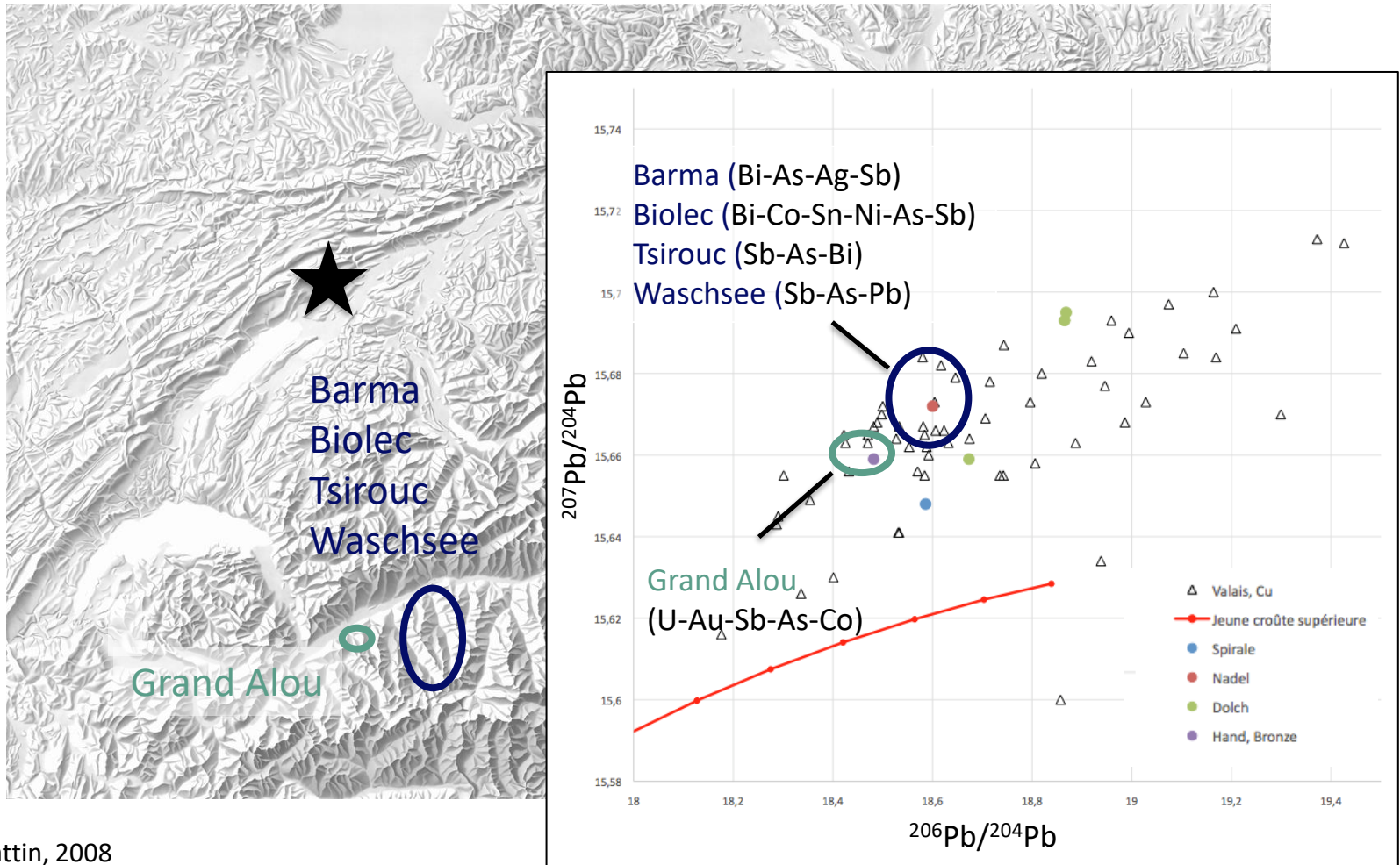
Kupfervorkommen Graubündens (Oberhalbstein)

→ zu wenige Daten, Vergleich nicht möglich

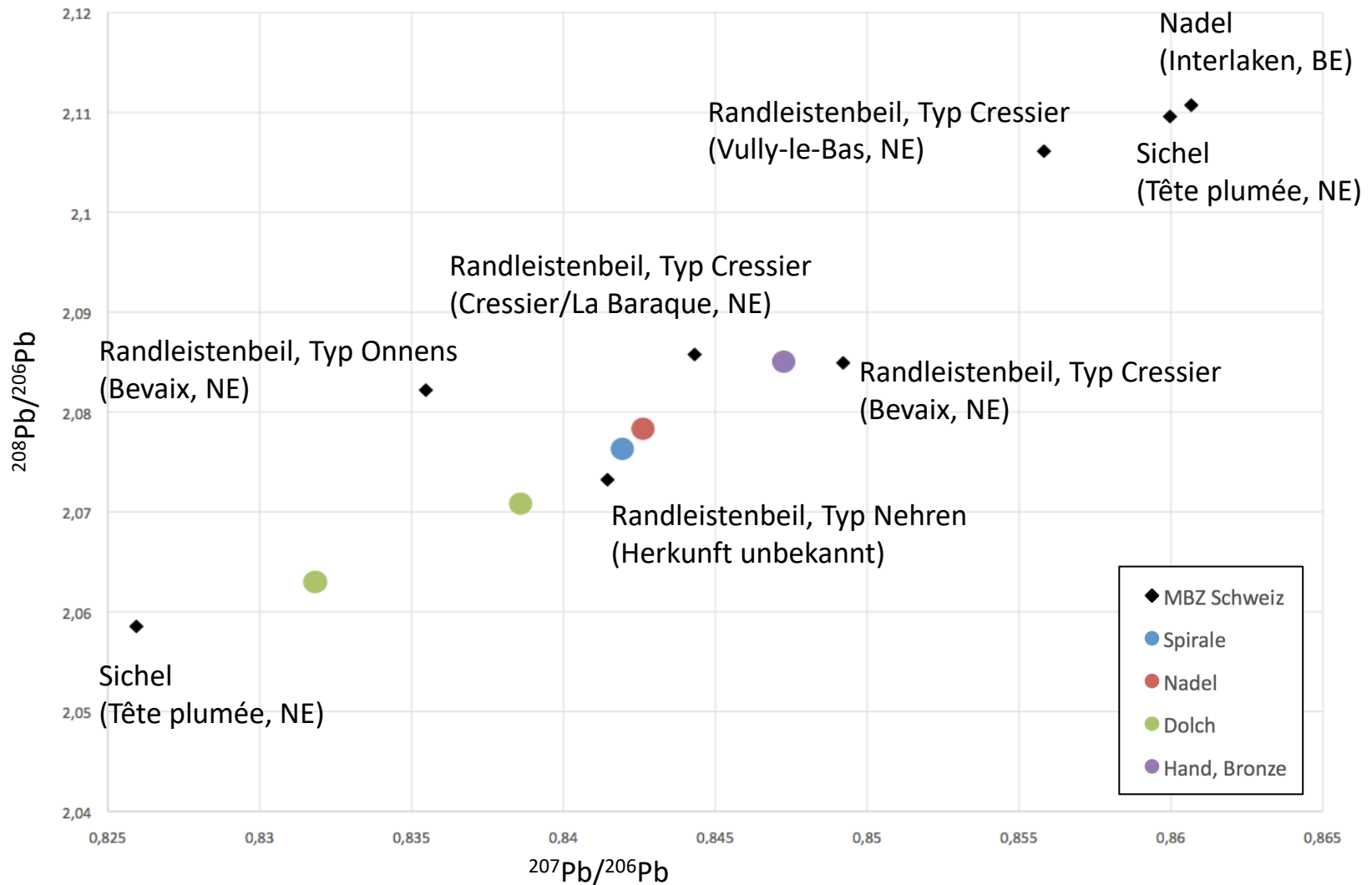


Kupfervorkommen im Wallis (Val d'Anniviers)

Vergleich mit Erzen aus dem Wallis
→ vergleichbar



Lokale Produktion? Vergleich mit MBZ Bronzefunden aus des Schweiz



4.2 Woher kommt das Zinn?

Wichtigste Zinn-Vorkommen Europas



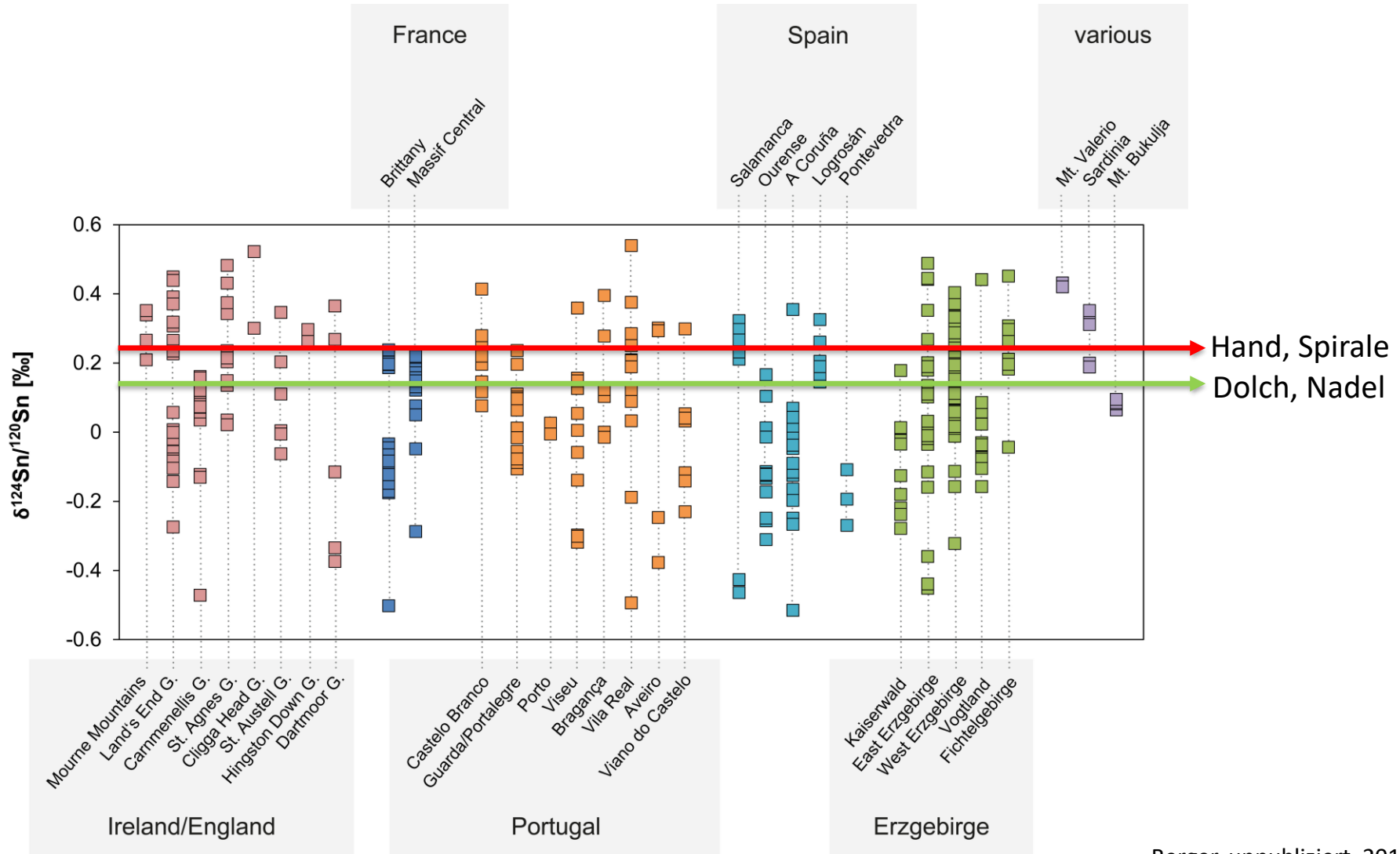
 Genutzte Zinn-Lagerstätten

 Zinn-Vorkommen

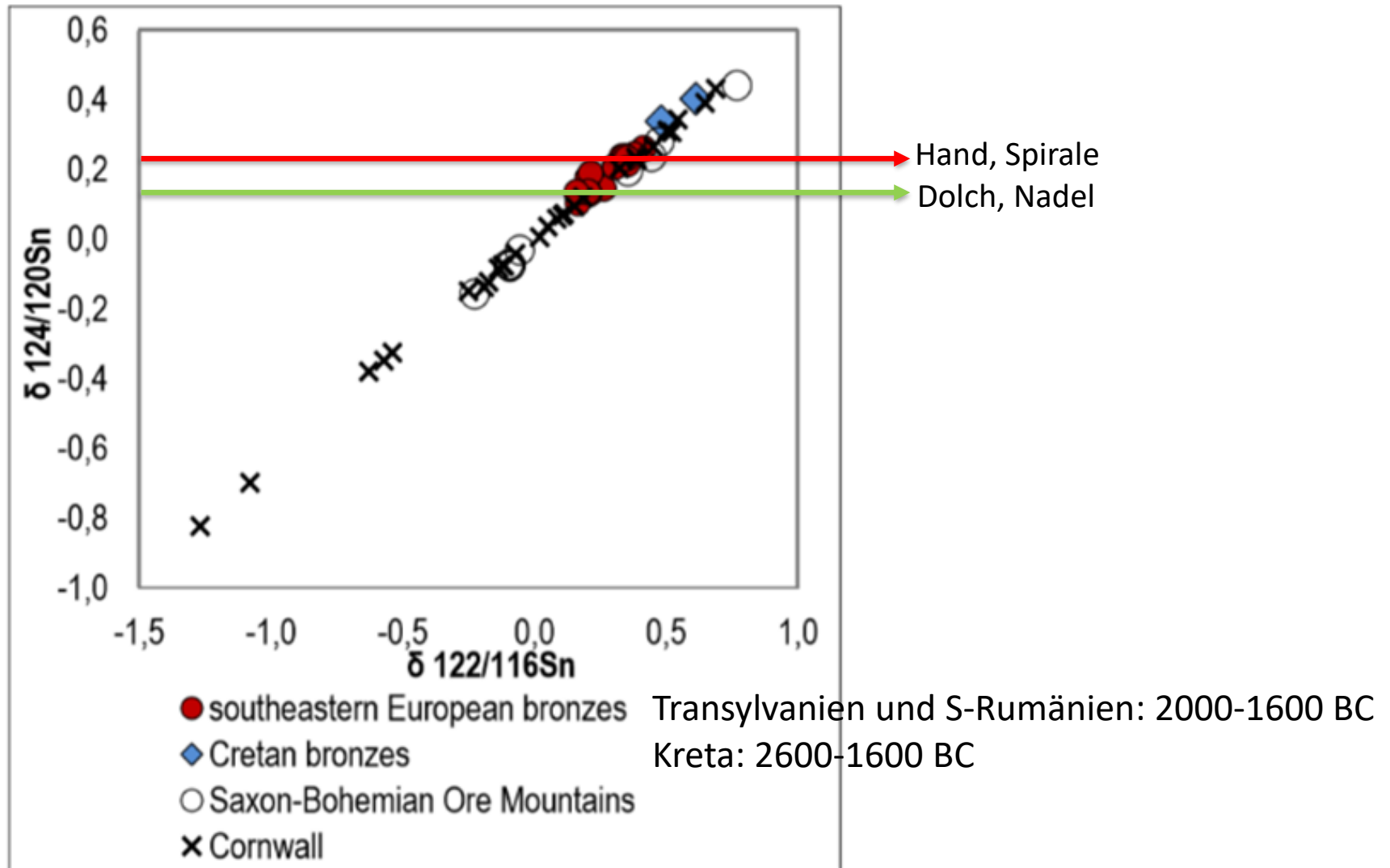
FBZ-(MBZ) Kulturen mit bedeutenden Zinnvorkommen



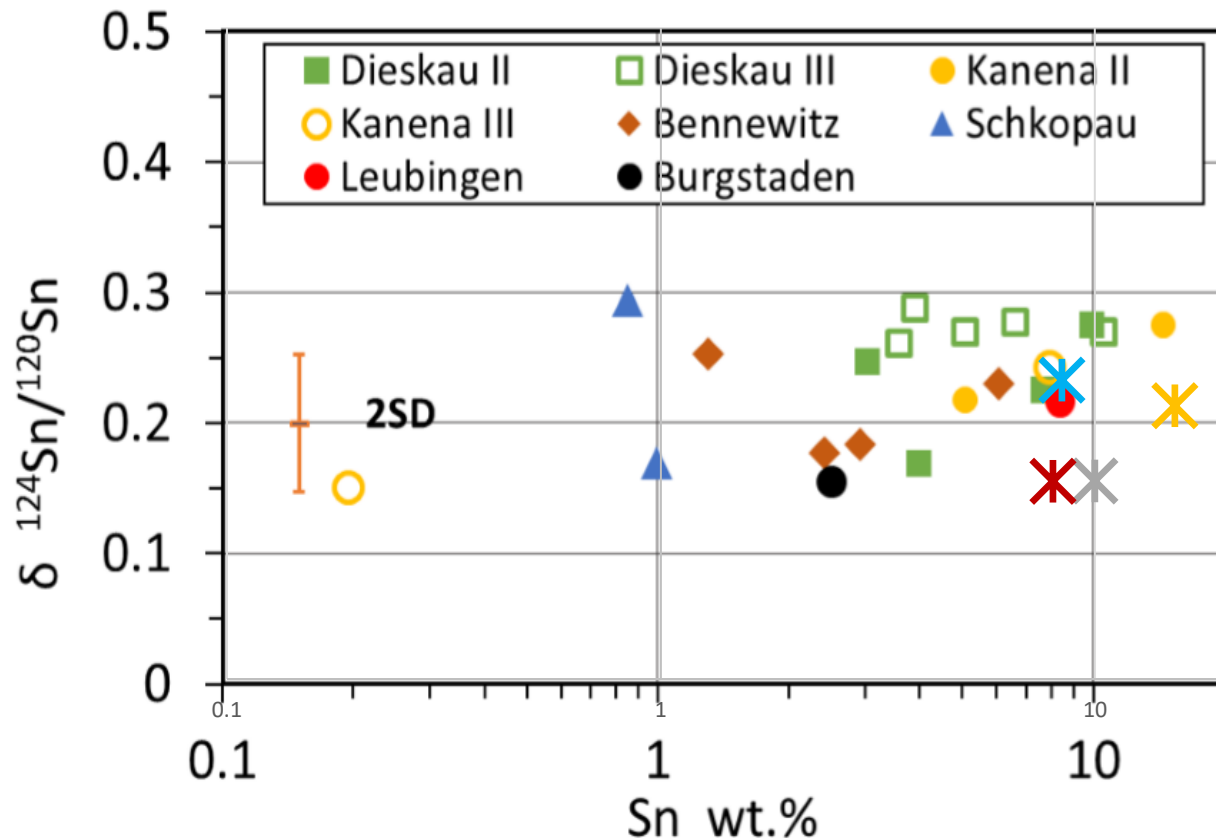
Sn-Isotopenzusammensetzung der Funde von Prêles im Vergleich zu den Zinn-Lagerstätten



Prêles im Vergleich mit anderen Bronzefunden der MBZ: Funde aus Kreta und SO-Europa



Prêles im Vergleich zu Bronzefunden der Aunjetitzer-Kultur



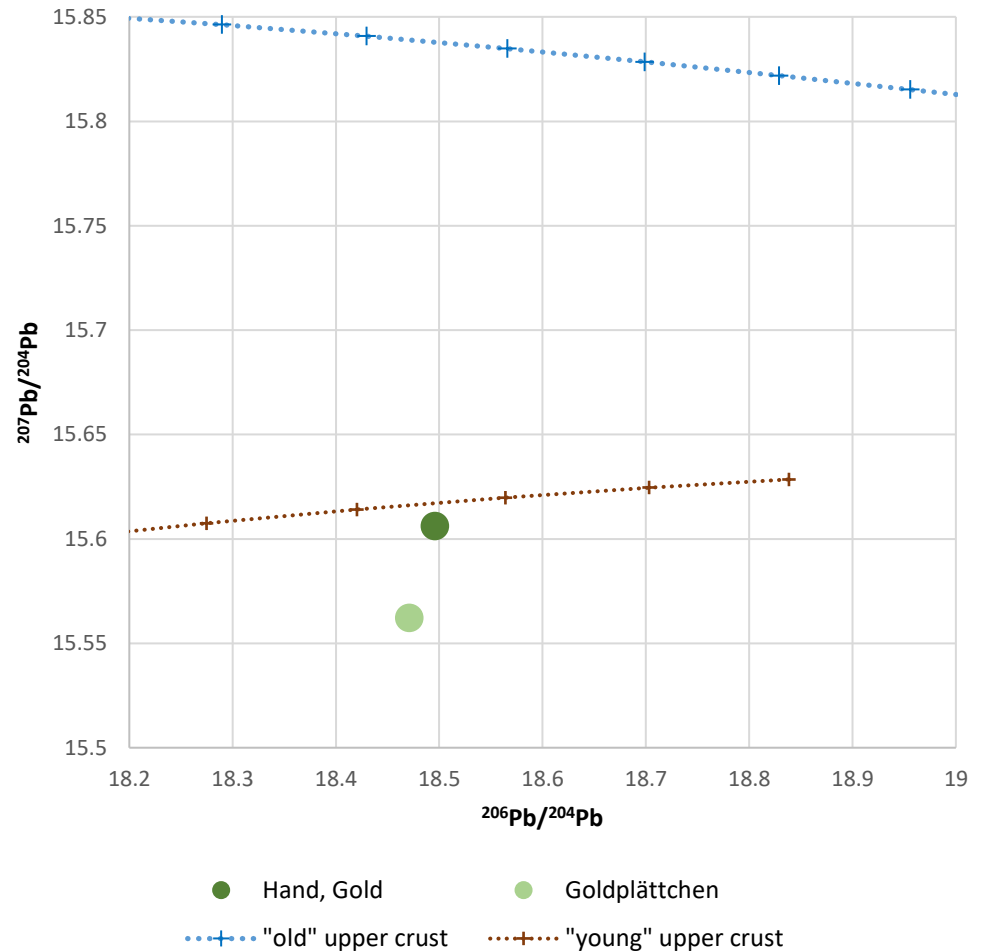
- ✖ Dolch
- ✖ Hand
- ✖ Spirale
- ✖ Nadel

Dieskau II: 1950-1750 BC
 Bennewitz: 2000-1800 BC
 Dieskau III: 2250-1950 BC

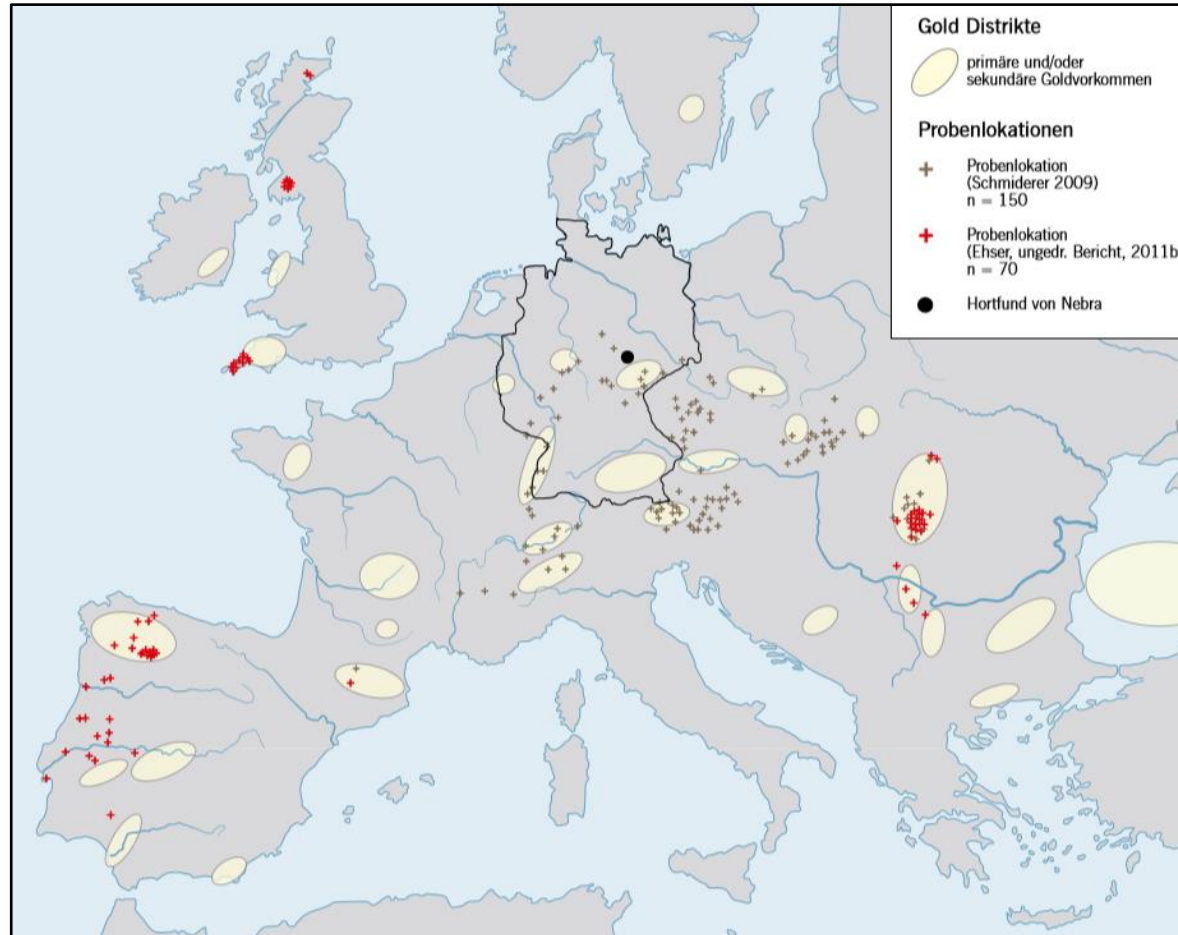
4.3 Woher kommt das Gold?

	Gold	Plättchen
	Hand	
w%		
Ag	8.7	8.6
Au	90.2	90.6
ppm		
Co	3	3
Cr	2	<0.5
Cu	8022	3281
Fe	976	355
Ni	29	26
Pt	4	1
Sb	6	13
Se	8	6
Sn	1118	1193
Te	4	6
Zn	39	43
Zr	1	1

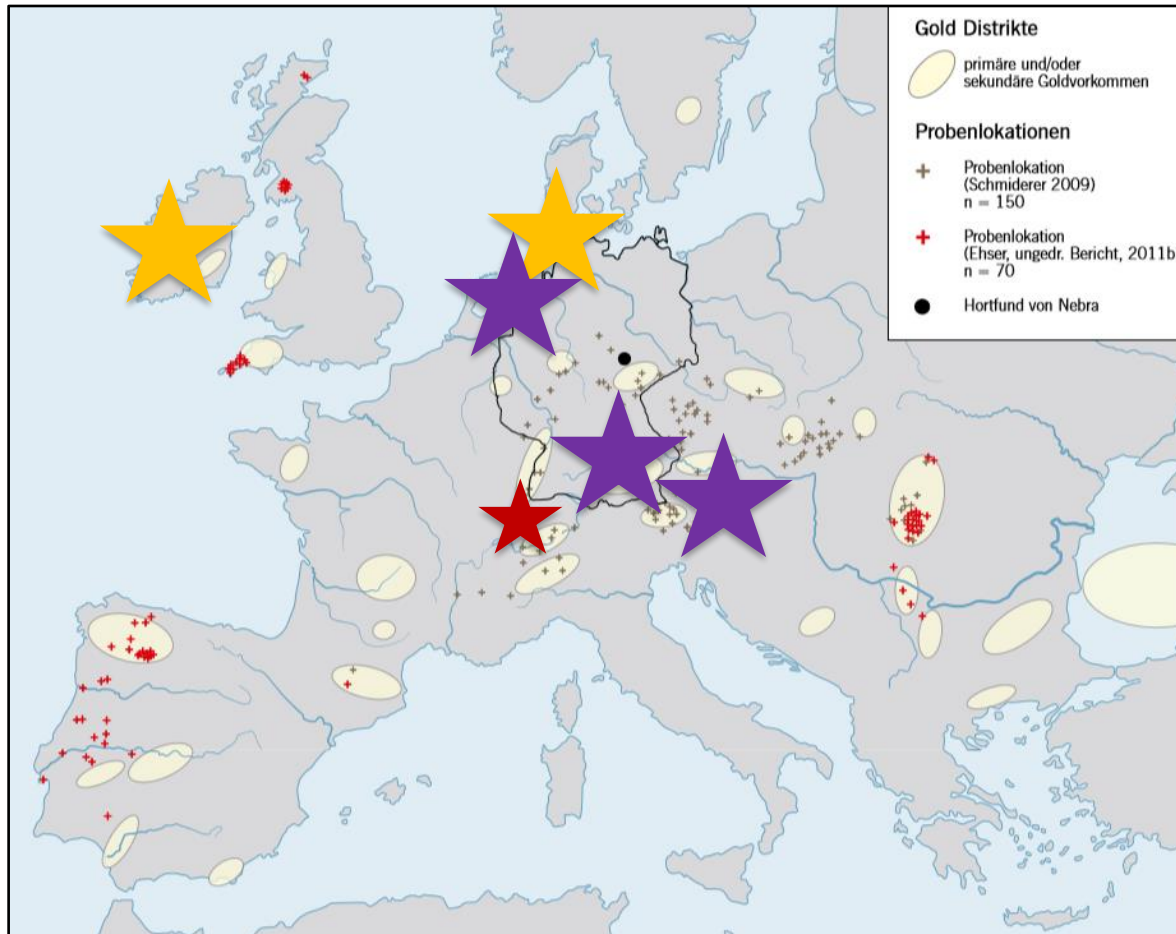
Was sagen die Analysen über die Art und Herkunft des Goldes aus?



Goldvorkommen Europas



Goldfunde Europas mit ähnlicher Zusammensetzung wie Prêles



★ Prêles

Materialgruppen nach Hartmann 1972:

★ M

★ Q1/Q2

	Ag	Cu	Sn
Prêles*	9.7	0.9	0.14
M	10	1.1	0.16
Q1/Q2	~12.5	0.4; 0.7	~0.13

* auf 100 Au standardisiert

Goldfunde der Schweiz



Becher von Eschenz
TG, Glockenbecher ?
(2300 BC)

Au (%w)	Ag (%w)	Cu (%w)	Sn (%w)
74.5	25	0.35	0.02
76.3	23.3	0.4	-
69	ca 30	1-2	
90.6	8.7	0.8	0.12
89.5	10	0.40	0.13
79	ca 18	2.8	0.27
85.4	14	0.35	0.24



Schale von Zürich-Altstetten
ZH, SBZ (1000 BC)



Bronzebeil
von Thun-
Renzenbühl
BE, FBZ
(2000 BC)

Bronzehand
von Prêles
BE, MBZ
(1507-1431
BC cal.)



4 Golddrahtspiralen,
Weiningen-Hardwald
ZH, MBZ (1400 BC)



Diadem von Binningen BL,
SBZ (1200 BC)

5. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Hand von Prêles

Herstellung der Hand

- Die brüchige Hand kann erklärt werden: die Bronze-Zusammensetzung variiert stark → Seigerungeffekt wegen unterschiedlicher Erstarrungstemperaturen:
 - ❖ besser isolierende oder beheizte Gussform
- Finger sind unten in der Gussform
 - ❖ umgekehrte Platzierung der Gussform

Herkunft der verschiedenen Metalle der Hand von Prêles

✓ Kupfer:

- Versorgung aus dem Süden (Les Grandes Rousses) über das Rhonetal ?
- Lokale Produktion nicht unmöglich

✓ Zinn:

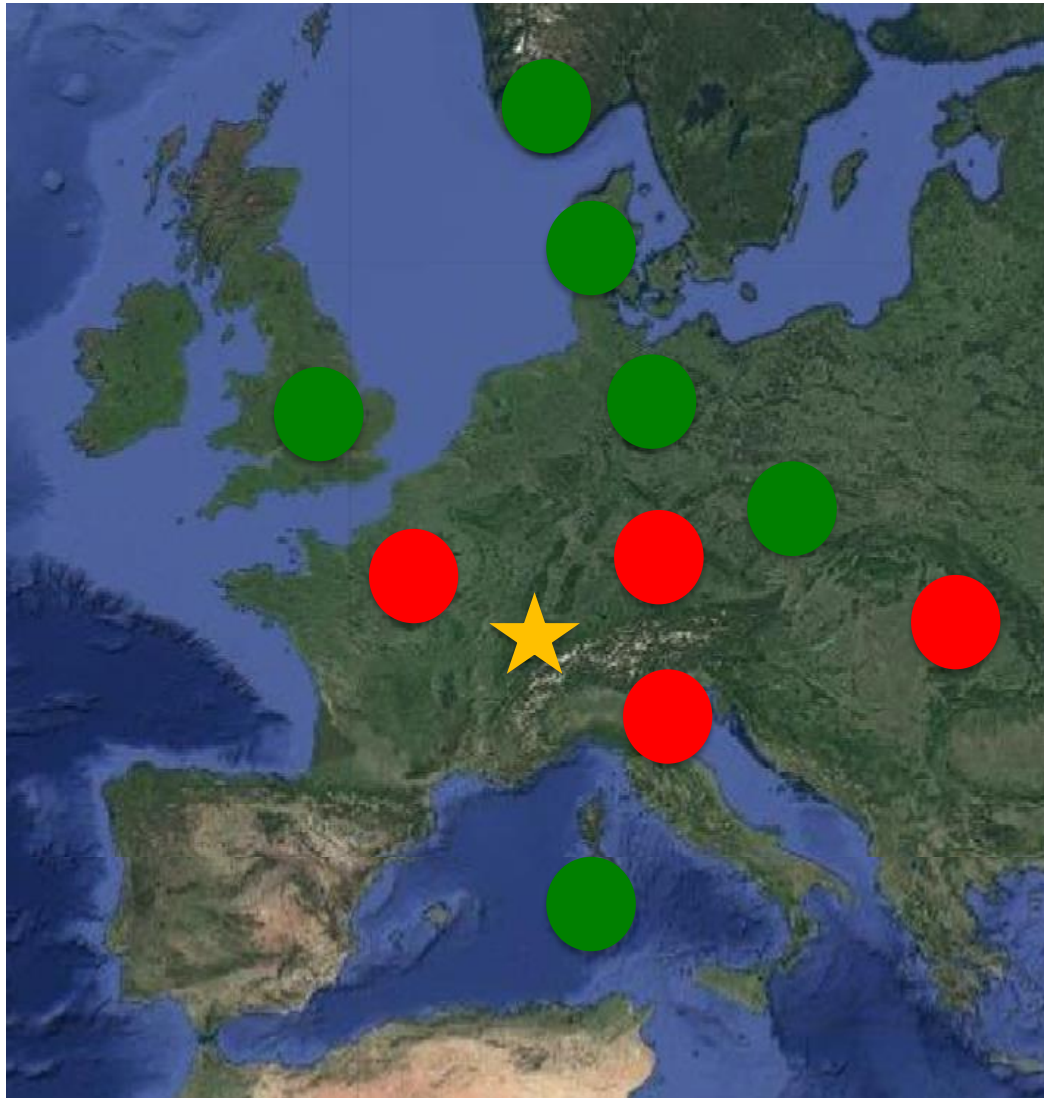
- Versorgung sicher nicht aus dem Süden (Toskana), sondern aus dem Norden (Erzgebirge oder Cornwall), über das Rheintal (?)
- Gleiche Herkunft wie Funde der Aunjetitzer-Kultur ?
- Keine lokalen Vorkommen

✓ Gold:

- Seifengold
- vergleichbar mit Materialgruppe M: Irland + Schleswig-Holstein

Prêles im Europäischen Kontext

Vergleich mit Kupfersorten Ende der FBZ/MBZ aus Europa



● Andere Kupferversorgung als Prêles

● Kupferversorgung vergleichbar mit Prêles

★ Prêles

Nebra und Prêles: Funde aus zwei Welten



Bronze:

Chemische Zusammensetzung der Bronze :
Sb/As vergleichbar ; Ni/Co unterschiedlich

Pb-Isotopen in Bronze:
verschieden

Sn-Isotopen in Bronze:
komplett verschieden

Gold:

Chemische Zusammensetzung des Goldes:
Nebra hat einen viel höheren Ag-Anteil,
Hartmannsche Materialgruppe A3

Pb-Isotopen in Gold:
verschieden

Besten Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Mine de Garboula
Val d'Anniviers
Valais
Photo : S. Ansermet, Musée
cantonal de géologie, Lausanne



Verbindungswege während der MBZ

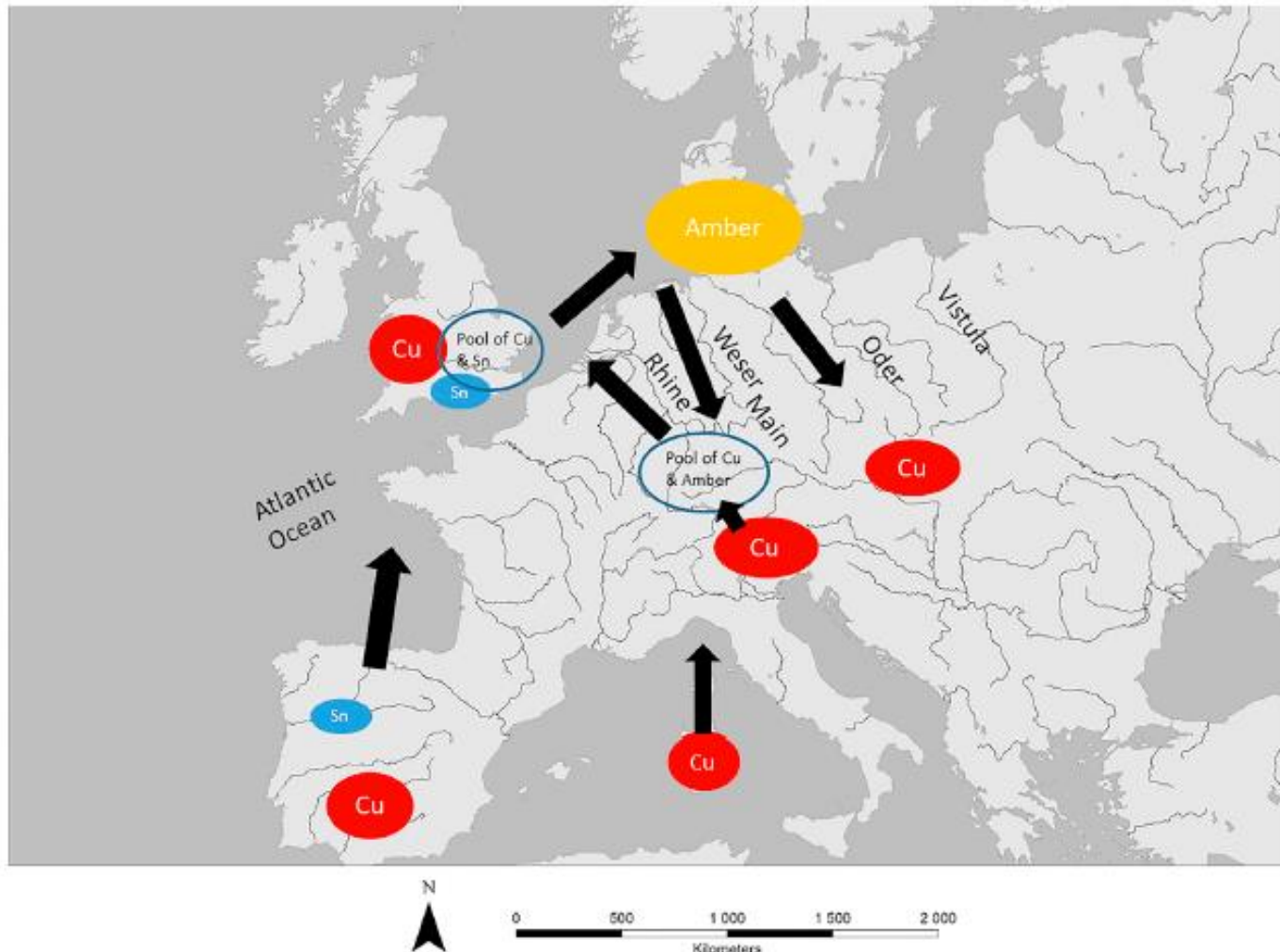


Fig. 21. Our model of a triangular trade system in which amber was traded south by Nordic traders. In south Germany they traded amber for copper, (illustrated by the ellipse; pool of copper and amber) which they brought to the British Isles along the Rhine route, where they exchanged copper for tin, (illustrated by the ellipse; pool of copper and tin), before returning home across the North Sea.

Ist der Fund authentisch ?

- Optisch keine Anhaltspunkte für Fälschung (Korrosion natürlich)
- Chemisch keine Anhaltspunkte durch Elemente aus modernen Kupferlegierungen (Al, Si durch Korrosion beeinflusst, Cd <0.0015 , Mn <0.0002 , P <0.003 durch Korrosion nahe Skelett beeinflusst?)