

INSTRUMENTELLE MULTI-ELEMENTANALYSE
ARCHÄOLOGISCHER KUPFER- UND BRONZEARTEFAKTE:
EIN METHODENVERGLEICH

Versuche zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallartefakte mittels chemischer Analyse haben eine lange Tradition¹. Vor allem durch die intensive Analysentätigkeit im Württembergischen Landesmuseum Stuttgart² liegen heute mehr als 40 000 Analysen von Kupfer und Kupferlegierungen vor. Aus diesen Analysen werden zumeist Materialgruppen erstellt, aus deren Verbreitung in Raum und Zeit Schlußfolgerungen über technologische Entwicklungen und Handelsbeziehungen gezogen werden können. Um die Aussagekraft solcher Schlußfolgerungen beurteilen zu können, ist es wichtig, die Güte des Datenmaterials zu kennen, vor allem, wenn es von mehreren Labors stammt. Viele Labors geben zwar die Präzision ihrer Analysen an, aber die Vergleichbarkeit des Datenmaterials ist umstritten³.

Vor etwa zehn Jahren wurde in Heidelberg ein Untersuchungsprogramm zur frühen Metallurgie des ägäischen Raumes begonnen. Unter anderem wurde die chemische Zusammensetzung von Blei- und Silberartefakten in Kombination mit den Bleiisotopenverhältnissen dazu benutzt, nicht nur Materialgruppen zu erstellen, sondern diese auch bestimmten Lagerstätten zuzuordnen⁴. Diese erfolgreiche Methodenkombination wird derzeit auf frühbronzezeitliche Kupfer- und Bronzeartefakte aus dem Bestand der Stuttgarter Probensammlung ausgedehnt⁵. Bisher wurden 47 Proben aus Nordwestanatolien⁶ mittels der Neutronenaktivierungsanalyse mit dem Ziel untersucht, neben den in Stuttgart analysierten Elementen weitere Spurenelemente zu erfassen, die möglicherweise für die Lagerstättenzuordnung wichtig sind⁷. Dabei bot sich ein umfassender Methodenvergleich geradezu an, über den hier berichtet wird.

Analysemethoden

1. Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) unterscheidet sich von der Emissionsspektralanalyse vor allem dadurch, daß sie Veränderungen im Atomkern und nicht in der Elektronenhülle eines Atoms zum

¹ H. Otto u. W. Witter, Handbuch der ältesten vorge-schichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa (Leipzig 1952); mit Zusammenfassung der älteren Literatur. Die jüngere Literatur behandelt H. Härke, Probleme der optischen Emissionsspektralanalyse in der Urgeschichtsforschung, Prähist. Zeitschr. 53, 1978, 165-276.

² S. Junghans, E. Sangmeister u. M. Schröder, Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas. Studien zu den Anfängen der Metallurgie 2, 1-3 (Berlin 1968) und 2, 4 (Berlin 1974).

³ W. T. Chase, Comparative analysis of archaeological bronzes. *Advances in Chemistry* 138, 1975, 148-185.

⁴ G. A. Wagner u. E. Pernicka, Blei und Silber im Altertum: ein Beitrag der Archäometrie. *Chemie in unserer Zeit* 16, 1982, 46-56.

⁵ Den Herren Dr. H. Schickler und Dr. M. Schröder, Württembergisches Landesmuseum Stuttgart, danke ich für ihr entgegenkommen und ihre Hilfe. Die weitere Bearbeitung der Proben findet in einer Zusammenarbeit der

Arbeitsgemeinschaft für Metallurgie in Stuttgart (Dr. H. Schickler und Dr. M. Schröder), dem Institut für Ur- und Frühgeschichte der Universität Heidelberg (Prof. H. Hauptmann und Prof. C. Eibner) und dem Max-Planck-Institut für Kernphysik (Prof. G. A. Wagner und Dr. E. Pernicka) statt.

⁶ Insgesamt wurden in Stuttgart fast 800 Proben aus Anatolien analysiert. Die Publikation der Ergebnisse erfolgte aber nicht in den SAM-Bänden (S. Anm. 2), sondern in: U. Esin, Kuantitatif spektral analiz yardımıyla Anadolu'da başlangıcından Asur kolonileri çağına kadar bakır ve tunç madenciliği (Istanbul 1967). Die Probennummern in dieser Arbeit sind identisch mit dem Stuttgarter Analysenkatalog.

⁷ R. F. Tylecote, H. A. Ghaznavi u. P. J. Boydell, Partitioning of trace elements between the ores, flux, slags, and metal during the smelting of copper. *Journal Arch. Science* 4, 1977, 305-333.

Nachweis heranzieht. Diese Veränderung wird durch eine Bestrahlung mit Neutronen, meist in einem Kernreaktor, hervorgerufen. Dabei wird ein Teil der Atome des zu analysierenden Stoffes in eine andere, radioaktive Atomart umgewandelt: Die Atome werden (radio)aktiviert. Die radioaktive Strahlung (vor allem die Gammastrahlung) dieser aktivierten Atome erlaubt Rückschlüsse auf die Art und, nach Vergleich mit einem Standard, auf die Menge der neu entstandenen Atome. Da für die Messung radioaktiver Strahlung hochempfindliche Geräte zur Verfügung stehen, ist diese Methode zur Messung geringster Probenmengen geeignet.

Die wesentlichen Vorteile der NAA sind neben der großen Empfindlichkeit für viele Elemente der große dynamische Meßbereich von sehr kleinen Konzentrationen bis zu Hauptbestandteilen und die Möglichkeit der vollkommen zerstörungsfreien Analyse von kleinen Artefakten. Der größte Nachteil in dem hier betrachteten Zusammenhang ist die geringe Empfindlichkeit der Methode für Blei und die fehlende Möglichkeit, Wismut zu analysieren. Nachteilig wirkt sich in vielen Fällen auch die starke Aktivität der Matrix aus, wie etwa bei Gold- und Silberartefakten, die nur nach radiochemischer Abtrennung des Matrixelements analysiert werden können⁸.

2. Atomabsorptionsspektrometrie

Die Methode der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) beruht wie die optische Emissionsspektrometrie (OES) auf der Anregung der äußersten Elektronenschale eines Atoms. Im Gegensatz zur OES wird aber nicht das von der Probe emittierte Licht zur Analyse herangezogen, sondern die Absorption einer konstanten Lichtquelle durch die atomisierte Probe. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Emission und Absorption von sichtbarem Licht wurden von Kirchhoff und Bunsen (1860) erarbeitet. Demnach kann jede Materie auf derselben Wellenlänge Licht absorbieren, auf der sie auf Licht emittiert. Die Probe wird als Salzlösung in eine Flamme gesprüht und dort atomisiert und zum Teil auch angeregt. Da sich aber weit mehr Atome im Grundzustand befinden, ist die Messung der Absorption meist empfindlicher und weniger störungsanfällig als die Messung der Emission. Bei der AAS dient als konstant brennende Lichtquelle eine Hohlkathodenlampe, die Licht mit der Wellenlänge des zu analysierenden Elements aussendet. Dieses Licht wird durch die Flamme gelenkt, wo es proportional der Konzentration des zu analysierenden Elements absorbiert wird. Durch Vergleich mit Standardlösungen werden absolute Konzentrationen bestimmt. Die Vorteile der AAS sind ihre Empfindlichkeit und ihre Selektivität. Es können aber nicht mehrere Elemente gleichzeitig gemessen werden und Metallproben müssen zuerst in Lösung gebracht werden. Außerdem müssen diese Lösungen je nach Elementkonzentration verdünnt werden, weil der optimale Meßbereich klein ist. Zusätzlich werden häufig »Matrixeffekte« (Einflüsse von Fremdatomen in größeren Konzentrationen auf die Messung) beobachtet. Solche Effekte können zwar durch die sogenannte Additionsmethode überwunden werden, aber diese Einschränkungen bedingen, daß die Spurenanalyse in Metallen mehr Zeit- und Laboraufwand erfordert als mit der NAA⁹.

3. Optische Emissionsspektrometrie

Bei der optischen Emissionsspektrometrie (OES) werden Atome durch Zufuhr elektrischer und thermischer Energie zum Strahlen angeregt, wobei die Strahlung durch Quantensprünge in der äußersten Elektronenschale entsteht. Die physikalischen Grundlagen sind also die gleichen wie bei der AAS. Bei der elektrischen Entladung zwischen zwei Elektroden werden aber wesentlich höhere Temperaturen als in der Flamme erreicht, so daß sich im Gegensatz zur AAS die Mehrzahl der Atome im angeregten Zustand befindet. Das von diesen Atomen emittierte Licht wird optisch in seine Wellenlänge zerlegt, so daß man ein Linienspektrum erhält. Die Intensität der Linien, die meist auf einer photographischen Platte gemessen wird, kann nach Vergleich mit einem Standard zur quantitativen Analyse herangezogen werden.

⁸ Weiterführende Literatur: P. Kruger, Principles of Activation Analysis (New York 1971).

⁹ Weiterführende Literatur: B. Welz, Atomabsorptionsspektroskopie (Weinheim 1972).

Die OES bieten den Vorteil, eine große Zahl von Elementen gleichzeitig bestimmen zu können. Die Empfindlichkeit ist im allgemeinen ähnlich der AAS, allerdings ist sie weit anfälliger für Störungen. Das hat zu einem gewissen Rückgang der OES mit Bogen- oder Funkenanregung bei der quantitativen Spurenanalytik geführt. Seit einigen Jahren stehen aber mit verschiedenen Varianten von Plasmabrennern wesentlich stabilere Anregungsmethoden zur Verfügung. Besonders zu erwähnen ist hier der Brenner mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), in dem die Probe, ähnlich wie bei der AAS, als Lösung zerstäubt wird¹⁰.

Das Nachweisvermögen übertrifft bei den meisten Elementen das der AAS mit Flammenanregung, und die Multielementbestimmung ist weniger störanfällig als bei der Bogen- oder Funkenentladung. Die neuen Anregungsquellen bewirken schon jetzt eine Renaissance der OES in der Spurenelementanalytik. Eine Anwendung auf archäologische Metallartefakte in größerem Umfang ist schon in Sicht¹¹.

Probenentnahme

Im Württembergischen Landesmuseum sind von allen Proben, die von der Arbeitsgemeinschaft für Metallurgie des Altertums analysiert wurden, zumindest noch die Kügelchen von etwa 0,04 g, die aus Bohrspänen hergestellt wurden¹², vorhanden. Von einem Teil der Proben liegen zusätzlich noch unbehandelte Metallspäne vor. Diese Sammlung stellt einen beträchtlichen wissenschaftlichen Wert dar, der auch weiterhin erhalten werden sollte. Deshalb wurde darauf geachtet, daß von jeder Probe ein Teil erhalten blieb, indem vorwiegend die unbehandelten Metallspäne analysiert wurden. Um die Vergleichbarkeit mit den Spektralanalysen an den Probenkügelchen zu überprüfen, wurden von einigen Proben Späne und Kügelchen analysiert. Um Verluste bei der Probenteilung möglichst gering zu halten, wurden die Kügelchen zwischen zwei Keramikplatten in einer hydraulischen Presse platt gedrückt und mit einer Stahlzange in zwei Hälften getrennt. Auf diese Weise ist gesichert, daß mindestens 0,02 g von jeder Probe zur Dokumentation erhalten blieben.

Analysendurchführung

Die Metallproben wurden ohne weitere Vorbehandlung in Polyethylenbehälter eingewogen und zusammen mit pipettierten Standardlösungen im Reaktor des Deutschen Krebsforschungszentrums einem integrierten Neutronenfluß von 3×10^{14} n/cm² ausgesetzt. Nach einigen Stunden Abklingzeit wurden die Nuklide ⁶⁴Cu, ⁷⁶As, ¹²²Sb und ¹⁹⁸Au gemessen (Tab. 1). Es folgte eine weitere Bestrahlung mit einem integrierten Neutronenfluß von 1×10^{16} n/cm² und eine Abklingzeit von drei bis vier Wochen. Danach wurden ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ⁷⁵Se, ¹¹³Sn, ¹¹⁷Sn, ¹²⁴Sb und ¹⁹²Ir gemessen. Die Gammasppektren wurden auf Magnetband gespeichert und mit dem Computerprogramm JANE¹³ ausgewertet. Der durchschnittliche Durchmesser der Schmelzperlen betrug 1,7 mm. Daraus wurden Selbstabsorptionsfaktoren berechnet¹⁴, die ebenfalls in Tab. 1 eingetragen sind.

Für die AAS wurden die Proben in 6N HCl unter dem kleinstmöglichen Zusatz von HNO₃ gelöst und entsprechend den Blei- und Wismutgehalten verdünnt. Blei wurde zum Teil mit Flammenanregung gemessen, Wismut immer mit elektrothermischer Anregung. In diesem Fall wurden der Probelösung

10 V. A. Fassel u. R. N. Kniseley, Inductively coupled plasma - Optical Emission Spectroscopy. Anal. Chem. 46, 1974, 1110A-1120A.

11 V. Rychner, Le cuivre et les alliages du Bronze Final en Suisse occidentale. Extrait du Musée Neuchâtelois 3^e sér. 18, 1981, 97-124.

12 S. Junghans, H. Klein u. E. Scheufele, Untersuchungen

zur Kupfer- und Frühbronzezeit Süddeutschlands. Ber. RGK 34, 1951-1953 (1954) 77-114.

13 P. A. Schubiger, J. Patry u. A. Wyttenbach, JANE II - Ein Vielzweckprogramm zur quantitativen Auswertung von γ -Spektren. EIR-Bericht Nr. 345 (1978).

14 R. D. Evans, X-ray and γ -ray interactions. In: F. H. Attix u. W. C. Roesch (Hrsg.), Radiation Dosimetry 1 (New York 1968).

Element	zur Messung benutztes Radionuklid	Halbwertszeit	ausgewertete Gammaenergien (keV)	Selbstabsorption in Schmelzkügelchen (%)	berücksichtigte Störnuklide
Cu	⁶⁴ Cu	12,7 h	511	<1	⁶⁵ Zn, ²⁴ Na
			1346	<1	
As	⁷⁶ As	26,4 h	559	<1	—
			1216	<1	—
Sb	¹²² Sb	2,70 d	564	<1	—
	¹²⁴ Sb	60,3 d	603	<1	—
Au	¹⁹⁸ Au	2,693 d	1691	<1	—
			412	<1	—
Fe	⁵⁸ Fe	45,1 d	1099	<1	—
			1292	<1	—
Co	⁶⁰ Co	5,272 a	1173	<1	—
			1333	<1	—
Ni	⁵⁸ Co	70,78 d	811	<1	—
Zn	⁶⁵ Zn	244 d	1115	<1	—
Se	⁷⁵ Se	120 d	136	8	—
			265	3	—
Ag	^{110m} Ag	250 d	657	<1	—
			884	<1	—
Sn	¹¹³ Sn	115,1 d	392	1	—
	¹¹⁷ Sn	13,6 d	159	5,5	¹⁹⁹ Au
Ir	¹⁹² Ir	74,0 d	317	1	—
			468	<1	—

Tab. 1 Kenndaten der Radionuklide, die zur Analyse herangezogen wurden.

verschiedene Mengen des zu analysierenden Elementes zugesetzt (Additionsmethode), um Einflüsse der Matrixelemente auszuschalten. Obwohl die einzelnen Elemente der Matrix die Messung von Blei und Wismut relativ wenig veränderten, war ihr Einfluß in der Summe stärker und nicht voraussagbar¹⁵. Die in Stuttgart angewandte Analysenmethode wurde von Scheufile (s. Anm. 12) detailliert beschrieben und braucht deshalb hier nicht noch einmal erläutert zu werden.

Ergebnisse

1. Einfluß der Probenvorbereitung

Da unsere Analysen im wesentlichen an unbehandelten Bohrspänen erfolgten, war zunächst zu untersuchen, ob bei der Herstellung der Schmelzkügelchen Veränderungen in der Zusammensetzung der Proben, insbesondere Verluste an leichtflüchtigen Bestandteilen, auftreten. In Stuttgart war man sich dieser möglichen Fehlerquelle bewußt (s. Anm. 12). Versuche und Vergleichsanalysen ergaben aber keine meßbaren Unterschiede zwischen Originalprobe und Schmelzkügelchen.

Dennoch führen Neuninger und Pittioni¹⁶ Verdampfungsverluste bei der Probenvorbereitung als wahrscheinlichsten Grund für Diskrepanzen zwischen ihren und den Stuttgarter Analysen bei Antimon, Blei und Wismut an. Die genannten Autoren ziehen die Schmelzpunkte der genannten Elemente zur Unterstützung ihrer These heran und erklären die Übereinstimmung bei Arsen mit dem relativ höchsten Schmelzpunkt dieses Elements (Tab. 2).

Für die Betrachtung der Flüchtigkeit sind aber die Siedepunkte entscheidend, und hier sind die Verhält-

¹⁵ An dieser Stelle sei Frau U. Schwan für die Durchführung der Analysen gedankt.

¹⁶ H. Neuninger u. R. Pittioni, Bemerkungen über zwei

Methoden der spektralanalytischen Untersuchung urzeitlicher Kupfer- und Bronzeobjekte. Arch. Austriaca 31, 1962, 96-102.

	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
Arsen	817 ^a	610 ^b
Antimon	631	1380
Blei	327	1750
Wismut	271	1450
Zink	419	907
Selen	217	685
Zinn	232	2430

Tab. 2 Schmelzpunkte einiger Legierungsbestandteile von Kupfer. — a Bei Erhitzung unter Luftabschluß im geschlossenen Rohr (36 Atmosphären Dampfdruck). — b Sublimation (Übergang von fester in Gasphase ohne Schmelze).

nisse umgekehrt: Von den bisher diskutierten Elementen hat nur Arsen einen niedrigeren Siedepunkt als der Schmelzpunkt des Kupfers (1038° C). Demnach sind außer bei Arsen auch bei Zink und Selen Verdampfungsverluste zu erwarten.

Genau dieses Ergebnis erhalten wir, wenn wir die Analysen von Spänchen und Perlen vergleichen (Abb. 1): Große Verluste sind nur bei Zink und gelegentlich bei Selen zu beobachten. Zwar sind auch die Arsengehalte in den Perlen systematisch niedriger, aber der Verlust beträgt im Durchschnitt nur 6 % des Arsen-

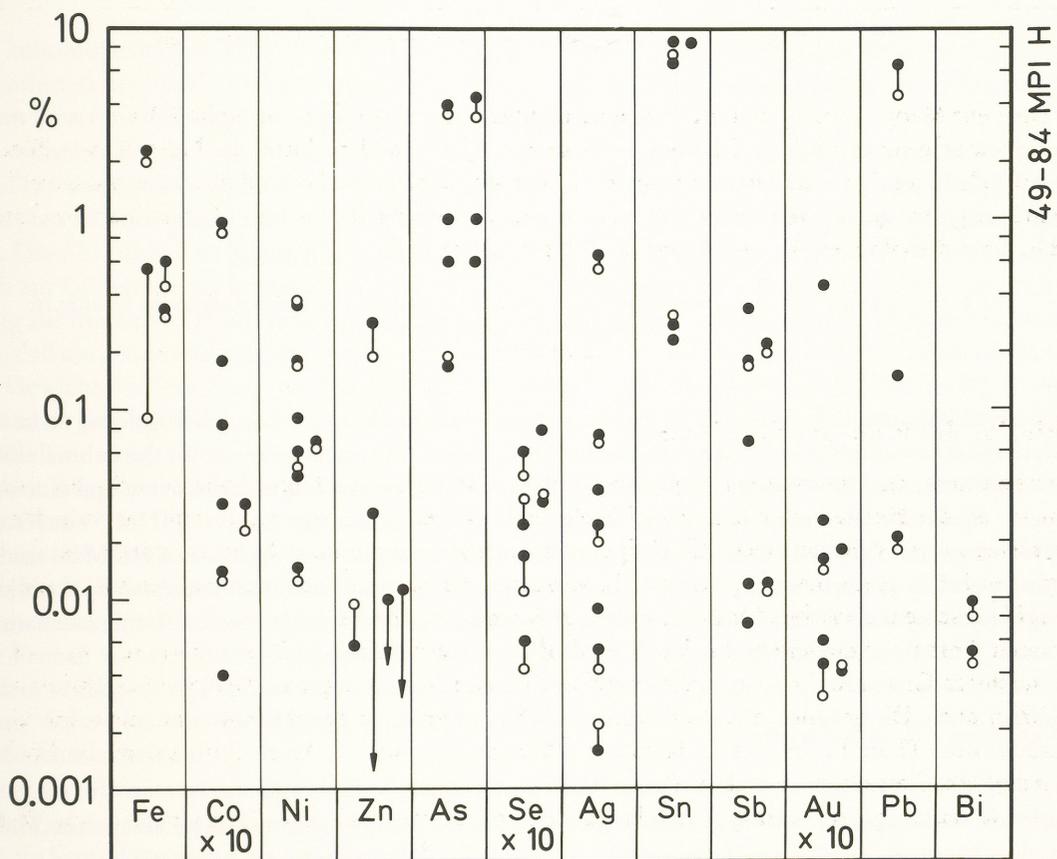


Abb. 1 Vergleich von Elementkonzentrationen in unbehandelten Spänchen (dunkle Punkte) und Schmelzperlen (helle Punkte). Analysen an Spänchen und Perlen einer Probe sind durch Striche verbunden oder liegen übereinander. Nur dunkle Punkte wurden eingetragen, wenn die Konzentrationen in Spänchen und Perlen identisch waren.

gehalten; eine Folge der höheren chemischen Affinität des Arsens zu Kupfer, besonders bei reduzierenden Bedingungen¹⁷, die bei der Herstellung der Schmelzkügelchen gegeben waren.

Außerdem sind die Gehalte an Eisen und Kobalt in den Perlen systematisch niedriger. Das ist offensichtlich eine Folge der in Stuttgart geübten Praxis, die magnetischen Anteile der Proben vor der Analyse abzutrennen. Dieser Trennschritt sollte Verunreinigungen entfernen, die etwa durch Bohrabrieb entstanden sein könnten. Eine mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführte qualitative Analyse der in Stuttgart benutzten Bohrer ergab, daß neben Eisen Chrom und Vanadium die Hauptbestandteile der Legierung sind. Kobalt konnte nicht nachgewiesen werden. Die gemeinsame Anreicherung von Eisen und Kobalt in den Perlen deutet deshalb darauf hin, daß nicht Verunreinigungen, sondern eisenreiche Phasen der ursprünglichen Kupferlegierung abgetrennt wurden. Dies beeinflußt aber nur die Diskussion der technologischen Aspekte. Für Herkunftsfragen kann der Eisengehalt sowieso nicht herangezogen werden.

Probe	Beschreibung	
Element	HDM 60 ungebrauchte Spektralkohle	HDM 59 Spektralkohle nach Analyse von HDM 58
Cu	< 2	500
Sn	< 2	< 4
Pb	n.b.	n.b.
As	< 0,035	1,3
Sb	< 0,1	0,050
Co	< 0,04	< 0,1
Ni	< 1	< 1,5
Ag	< 0,1	< 0,2
Au	0,0008	0,007
Bi	n.b.	n.b.
Fe	< 17	< 20
Zn	< 1	< 1,5
Se	< 0,080	< 0,075

Tab. 3 Analysen der in Stuttgart verwendeten Spektralkohlen (Angaben in µg/g, falls nicht anders bezeichnet; < bedeutet: kleiner als angegebener Wert).

Ein anderer Weg, mögliche Verdampfungsverluste bei der Herstellung der Schmelzkügelchen zu bestimmen, ist die Analyse der gebrauchten Spektralkohle. In Tab. 3 sind die Ergebnisse für das Schmelzkügelchen der Probe Nr. 3809 (s. Anm. 6), die für seine Herstellung benutzte Kohleelektrode und eine ungebrauchte Spektralkohle zusammengefaßt. Wenn man die Ergebnisse der Analyse HDM 59 auf 90,4 % Kupfer normiert, erhält man 0,24 % As, 90 ppm Sb und 13 ppm Au. Im Vergleich zu HDM 58 sind nur Antimon und Gold angereichert. Beide Elemente wurden aber auch in der unbenutzten Spektralkohle nachgewiesen, so daß die Verunreinigung der gebrauchten Kohleelektrode eher auf kleine mechanische Verluste (Tröpfchen) als auf Verdampfung der Probe zurückzuführen ist.

2. Repräsentativität der Probe

Es ist oft bezweifelt worden, ob eine einzige Probe von wenigen Milligramm repräsentativ für ein ganzes Objekt ist, weil Inhomogenitäten in Kupfer- und Bronzeobjekten sowohl im Mikro- als auch im Makrobereich bekannt sind.

¹⁷ H. McKerrell u. R. F. Tylecote, The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the

determination of provenance. Proc. Prehist. Soc. 38, 1972, 209-218.

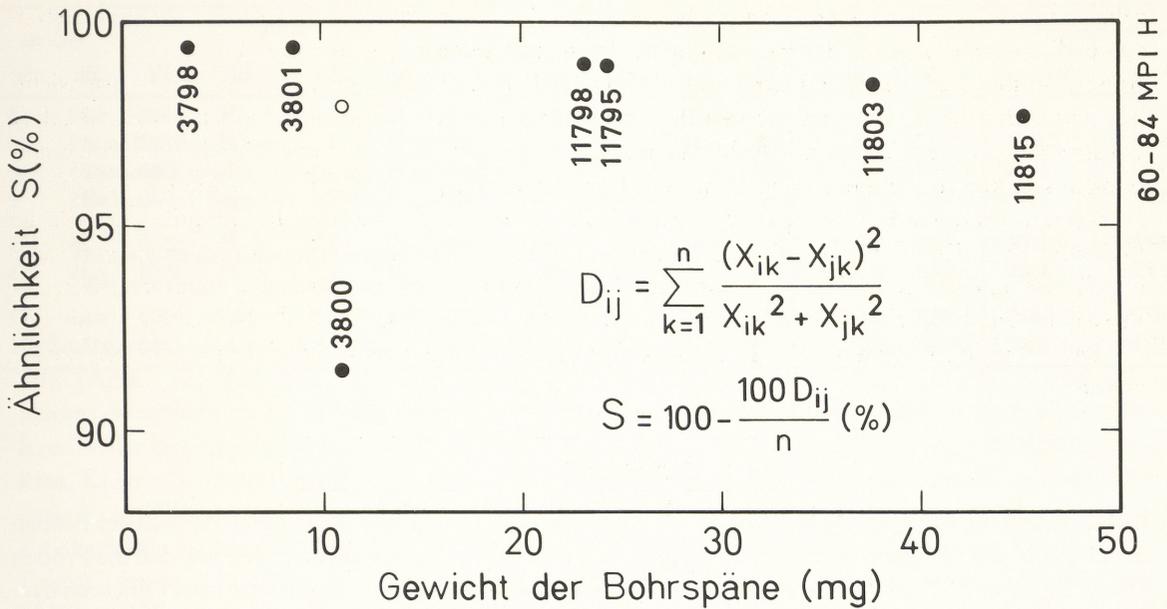


Abb. 2 Einfluß des Probengewichtes auf das Analysenergebnis. Die Ähnlichkeit ist bezogen auf die Zusammensetzung der Bohrspäne und der Schmelzperlen einer Probe. Der helle Punkt bezeichnet die Ähnlichkeit ohne Berücksichtigung des Eisengehaltes.

Die Inhomogenität im Mikrobereich bestimmt die minimale Probenmenge zur Analyse. Craddock¹⁸ diskutiert dieses Problem und kommt zu dem Schluß, daß die Bohrspäne einer 1 cm langen Bohrung mit einem Durchmesser von 1 mm, das ergibt 0,04-0,05 g, ausreichen.

Ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist es, daß noch wesentlich weniger Probenmaterial für eine repräsentative Analyse im Mikrobereich ausreichen kann. In Abb. 2 ist die Ähnlichkeit der Analysen an Bohrspänen und der Schmelzperle einer Probe gegen das Gewicht der Bohrspäne aufgetragen. Die Ähnlichkeit ist hier mathematisch definiert. Sie beruht auf einem normierten Abstandsmaß, das auch zur Clusteranalyse herangezogen wird¹⁹. Auf diese Weise können alle analysierten Elemente gleichzeitig zur objektiven Ermittlung eines Ähnlichkeitsgrades herangezogen werden. Aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß die Zusammensetzung von Spänchen und Perlen in allen Fällen etwa gleich ähnlich ist, obwohl das Gewicht der Spänchen von 3,33 bis 45,3 mg variiert. Die Abweichung bei der Probe 3800 (s. Anm. 6) kommt hauptsächlich durch den unterschiedlichen Eisengehalt zustande, der – wie schon erwähnt – auf die Trennung mit einem Handmagnet zurückzuführen ist. Wenn Eisen bei der Berechnung der Ähnlichkeit weggelassen wird, ergibt sich ein ähnlicher Wert wie bei den anderen Proben, dargestellt durch einen Kreis.

Ein anderes Problem stellen Inhomogenitäten im Makrobereich dar. Da meist nicht das ganze Objekt analysiert werden kann, muß eine Probe genommen werden. Deren Repräsentativität für das Gesamtobjekt ist besonders bei Bronzegüssen oft in Frage gestellt worden. Es wurde deshalb vorgeschlagen, mehrere Proben von einem Objekt zu entnehmen und deren Ergebnisse zu mitteln²⁰.

In dem vorliegenden Probensatz waren zufälligerweise Mehrfachbeprobungen von drei Objekten erhalten. Schon bei oberflächlicher Durchsicht der Ergebnisse fielen diese Proben durch ihre besonders große Ähnlichkeit auf.

¹⁸ P. T. Craddock, The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman Civilizations. 1. The Greeks before the Archaic Period. *Journal Arch. Science* 3, 1976, 93-113.

¹⁹ A. J. N. W. Prag, F. Schweizer, J. Ll. W. Williams u. P. A. Schubiger, Hellenistic Glazed Wares from Athens and

southern Italy. *Analytical techniques and implications. Archaeometry* 16, 1974, 153-187.

²⁰ Report upon analytical methods, presented by the Ancient Mining and Metallurgy Committee of the Royal Anthropological Institute. *Journal Royal Anthr. Inst.* 92, 1962, 125-140.

Probennummer		%				ppm									
Heidelberg	Stuttgart	Cu	Sn	Pb	As	Sb	Co	Ni	Ag	Au	Bi	Fe	Zn	Se	Ir
HDM 58	3809	90,4	9,4	0,50	0,20	62	122	2500	13	3,0	36	1500	<30	5	<0,015
HDM 69	3807	90,7	9,3	0,30	0,21	52	115	2400	11	2,5	< 55	2200	17	10	<0,022
HDM 90	3808	94,4	9,5	n.b.	0,23	64	115	2400	11	2,5	n.b.	2200	<35	10	0,023
HDM 82	3796	91,2	7,6	n.b.	0,20	53	82	2400	11	2,2	n.b.	730	<25	9	0,025
HDM 70	3806	97,7	0,094	0,019	4,46	622	18	805	72	8,2	< 25	5300	25	155	0,015
HDM 89	3805	94,2	0,094	0,018	4,27	650	20	923	71	8,3	< 15	5900	<35	155	0,016
HDM 79	3812	98,4	0,051	0,32	3,77	1500	9,6	283	846	7,7	1400	9300	<65	27	<0,025
HDM 91	3811	95,3	7,2	n.b.	0,56	370	31	2100	180	13,4	n.b.	1300	<30	71	<0,011

Tab. 4 Ergebnisse von Mehrfachproben einzelner Objekte.

In Tab. 4 sind die Analysen dieser Proben zusammengestellt. Die Ähnlichkeiten (vgl. Abb. 2) der Proben in den einzelnen Gruppen betragen mehr als 95 %. Nach der Analyse stellte sich heraus, daß die Proben HDM 58, 69 und 90 sowie die Proben HDM 70 und 89 Mehrfachbeprobungen von zwei Objekten darstellen²¹. Es handelt sich um frühbronzezeitliche Bronzekannen mit auffälligen volutenförmigen Henkelansätzen, wie sie für Nordwestanatolien in dieser Periode typisch sind. Die massiveren Teile dieser Kannen sind eindeutig durch Guß hergestellt.

In dem hier diskutierten Zusammenhang ist es aber besonders interessant, daß sich die Ähnlichkeitswerte im gleichen Bereich befinden wie beim Vergleich zwischen Bohrspänen und Schmelzperlen. Das heißt, daß die Variation der chemischen Zusammensetzung in der Größenordnung des Analysenfehlers liegt und das Material dieser Gefäße als homogen bezeichnet werden kann. Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß selbst bei arsenreichen Bronzen, die besonders zu Segregation neigen sollen (s. Anm. 17), eine einzige Probe repräsentativ sein kann. Offenbar sind die durch Makrosegregation hervorgerufenen Veränderungen meist kleiner als der Analysenfehler. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Craddock (s. Anm. 18), der zwei antike Bronzestatuen in dieser Hinsicht untersuchte. Mehrfachbeprobungen, die in vielen Fällen ohnehin nicht durchführbar sind, würden also im wesentlichen nur den Arbeitsaufwand beträchtlich erhöhen, ohne zusätzliche Informationen zu liefern.

Mehrfachbeprobungen können aber sinnvoll sein, wenn der Verdacht besteht, daß ein Objekt nachgearbeitet wurde und dabei verschiedene Materialien benutzt wurden. Tab. 4 demonstriert ein Beispiel dafür. Die Proben HDM 79 und HDM 91 stammen vom Griff einer Pfanne und einer Rotelle am Griff, von der schon der Bearbeiter bemerkte, daß sie ungewöhnlich massiv im Vergleich zu dem dünnen Griff sei (s. Anm. 21).

3. Richtigkeit der Analysen

Um die Zuverlässigkeit einer aus quantitativen Daten gewonnenen Aussage beurteilen zu können, braucht man Informationen über die Genauigkeit der Analysenmethode. Dabei muß man unterscheiden zwischen der Wiederholbarkeit oder Präzision einer Messung und der Richtigkeit. Die Wiederholbarkeit bezieht sich auf einen Bearbeiter, der Teilmengen einer homogenen Probe mit dem gleichen Meßverfahren unmittelbar hintereinander mißt. Unter diesen Bedingungen erhält man einen Streubereich r , in dem die Einzelmesswerte mit vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit liegen werden²²:

²¹ K. Bittel, Beitrag zur Kenntnis anatolischer Metallgefäße der zweiten Hälfte des dritten Jahrtausends v. Chr. *Jahrb. DAI* 74, 1959, 1-34.

²² R. Kaiser u. G. Gottschalk, Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten. B. I. *Hochschultaschenbücher*, Bd. 774 (1972).

$$r = s \cdot t \quad (1)$$

wobei

$$s = \sqrt{\frac{(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

- s: Standardabweichung.
 t: Student-Faktor, abhängig von der statistischen Sicherheit P% und dem Freiheitsgrad $f = n-1$.
 n: Zahl der Einzelmessungen.
 \bar{x} : Mittelwert der Einzelmessungen.
 x_i : Ergebnis einer Einzelmessung.

In Stuttgart wurden z.B. folgende Werte für Nickel in einer Probe gemessen (Junghans, Klein u. Scheufele [Anm. 12] 101 Tab. 3): 0,25, 0,18, 0,21, 0,22, 0,26, 0,19, 0,21, 0,23, 0,25 und 0,21. Daraus errechnet sich der Mittelwert $\bar{x} = 0,22$ und die Standardabweichung $s = 0,026$, in Anm. 12 als mittlerer Fehler bezeichnet. Vielfach wird auch der Variationskoeffizient $VK = 100 \cdot s/\bar{x}$ angegeben, von Junghans, Klein u. Scheufele (Anm. 12) ebenfalls als mittlerer Fehler (in Prozent) bezeichnet. Im vorliegenden Beispiel ist $VK = 12\%$.

Es ist wichtig zu beachten, daß der Streubereich r größer als die Standardabweichung ist. Der Student-Faktor, der in jedem Einführungstext zur Statistik tabelliert ist, beträgt in unserem Beispiel $t(10; 95\%) = 2,228$. Das bedeutet, daß aus der oben angeführten Meßserie vorhergesagt werden kann, daß 95% aller Meßwerte an der gleichen Probe zwischen $\bar{x} - r = 0,16$ und $\bar{x} + r = 0,28$ liegen werden. Die Ursachen für diese Streuung liegen bei der OES vor allem bei Schwankungen der Anregungsbedingungen, der Empfindlichkeit der Photoplatten und der Ablesung im Photometer. In Stuttgart betrug der Variationskoeffizient für Zinn, Arsen, Antimon, Silber und Nickel zwischen 6 und 16% bei Konzentrationen $>0,1\%$. Bei Wismut betrug er 65% im Konzentrationsbereich von 0,02%.

Bei der NAA tragen vor allem Inhomogenität des Neutronenflusses, verschiedene Probengeometrie bei Spänchen und statistische Schwankungen bei der Messung der Gammastrahlung zur Streuung der Meßwerte bei. Wiederholte Messungen an einer Probe wurden in Heidelberg bisher nur an Ton und Münzsilber durchgeführt. Sie zeigen aber, daß der Variationskoeffizient etwa 5% beträgt, wenn die Konzentration eines Elementes mindestens eine Größenordnung über der Erfassungsgrenze liegt. Ähnliche Variationskoeffizienten sind auch bei der AAS zu erwarten.

Die Richtigkeit einer Analyse ist dann gegeben, wenn zwei oder mehrere verschiedene Methoden übereinstimmende Ergebnisse liefern. Die Beziehung zwischen der Wiederholbarkeit oder Präzision und der Richtigkeit einer Analyse ist in Abb. 3 dargestellt. Sie zeigt, daß die Präzision einer Analysenmethode nichts über ihre Richtigkeit aussagt, weil systematische Fehler nur durch Vergleich verschiedener Methoden erkannt werden können. Es kann deshalb kaum überraschen, daß die sogenannte Ringversuchsstandardabweichung (s. Anm. 22), die die Streubreite eines richtigen Meßwertes bestimmt, fast immer größer ist als die Wiederholbarkeitsstandardabweichung. Das ist die Erfahrung vieler Ringversuche (Analyse einer homogenen Probe in verschiedenen Labors mit verschiedenen Methoden) u.a. auch bei der Analyse archäologischer Bronzeartefakte (s. Anm. 3).

Bei der Bildung von Materialgruppen aus den Analysen eines einzigen Labors genügt es, die Wiederholbarkeit der Analysen zu kennen, um die Aussagekraft der Gruppenbildung zu beurteilen. Wenn Analysendaten aus verschiedenen Labors verwendet werden, ist die Richtigkeit ausschlaggebend. Abb. 4 zeigt die Heidelberger Analysen im Vergleich zu den in Stuttgart durchgeführten für sieben Elemente. Im allgemeinen ist eine gute Korrelation zwischen den Ergebnissen beider Labors zu erkennen. Die meisten Werte liegen innerhalb einer Streubreite von einem Faktor 2 (gestrichelte Linien). Nur bei Antimon gibt es bei einigen Proben deutliche Abweichungen²³.

²³ Bei einigen Proben wurden sehr große Unterschiede im Antimongehalt festgestellt, die weit außerhalb des Streubereiches lagen. Sie sind in Abb. 4 als Quadrate gekennzeichnet.

zeichnet. Herr Dr. A. Hartmann vom Württembergischen Landesmuseum hat dankenswerterweise die photographischen Platten mit den Spektren der Proben Nr. 3797 bis

Klassifikation von Analyseverfahren

61-84 MPI H

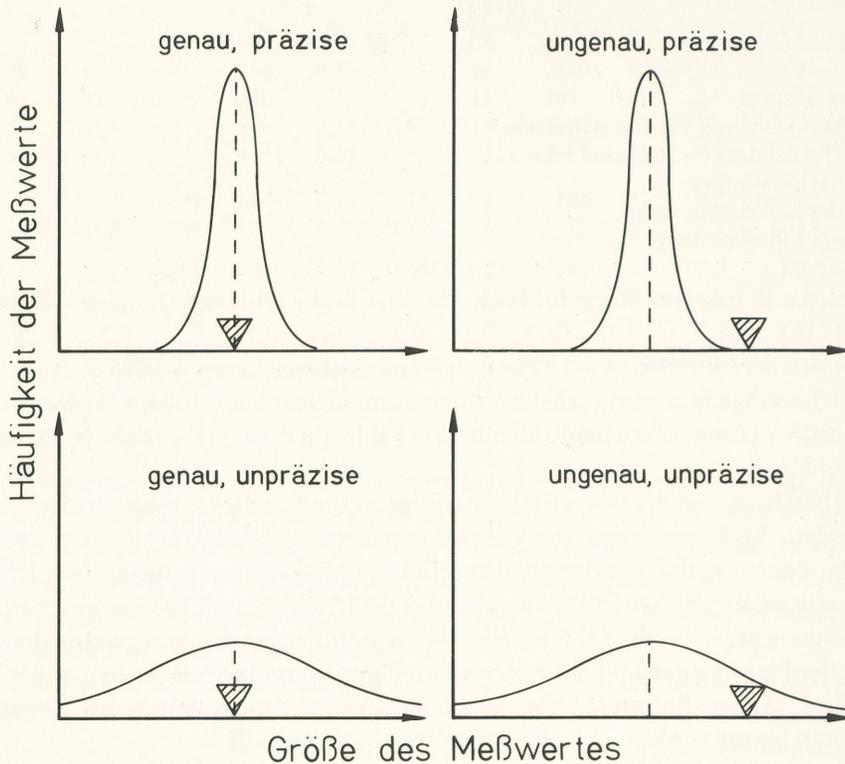


Abb. 3 Beziehung zwischen Wiederholbarkeit (Präzision) und Richtigkeit (Genauigkeit) von Analyseverfahren. Das schraffierte Dreieck bezeichnet den wahren Wert.

Um zu bestimmen, welche Methode die »richtigeren« Werte liefert, müssen unabhängige Vergleichsmessungen zur Verfügung stehen. Dafür wurden die in Stuttgart verwendeten Standardlegierungen herangezogen, die ebenfalls mittels OES in den Wieland-Werken, Ulm, hergestellt und analysiert worden waren. Die Methode der Probenvorbereitung ist nicht näher präzisiert, aber die Analyseergebnisse sind die Mittelwerte von jeweils mehreren Einzelmessungen. Diese Standardlegierungen wurden nun auch in Heidelberg analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 als Kreise eingetragen und in Tab. 5 zusammengefaßt. Sie streuen weniger um die durchgezogene Diagonale, für die das Verhältnis Stuttgart/Heidelberg gleich 1,0 ist. Die Werte für Antimon sind aber hier wie in den Proben in Stuttgart systematisch höher als in Heidelberg; ein Hinweis darauf, daß die Differenzen besonders bei der Antimonbestimmung methodisch bedingt sind.

Noch besser ist es, wenn die unabhängigen Vergleichsmessungen mit einer verschiedenartigen Methode ausgeführt werden. Für das Element Nickel war ein Vergleich von AAS und NAA möglich, der sehr gute Übereinstimmung der beiden Methoden ergab (Tab. 6).

Daraus läßt sich schließen, daß die NAA nicht nur präzisere, sondern auch »richtigere« Resultate liefert. Die in Stuttgart durchgeführten Analysen zeigen zwar kleine systematische Abweichungen, sie können aber ebenfalls als richtig angesehen werden, wenn man beim Vergleich mit anderen Labors einen Variationskoeffizienten von 30-40% zugrunde legt. Das ist durchaus im Rahmen dessen, was die allgemeine Analysenpraxis von beiden Methoden erwartet.

3800 (s. Anm. 6), die 1959 analysiert worden waren, überprüft und kommt zu dem Schluß, daß in diesen Fällen eine Eisenlinie statt der Antimonlinie ausgewertet wurde.

Scheufele (s. Anm. 12) wies auf diese Störmöglichkeit bei der Antimonbestimmung hin und empfahl eine Untersuchung jeder Probe auf Anwesenheit von Eisen. Durch

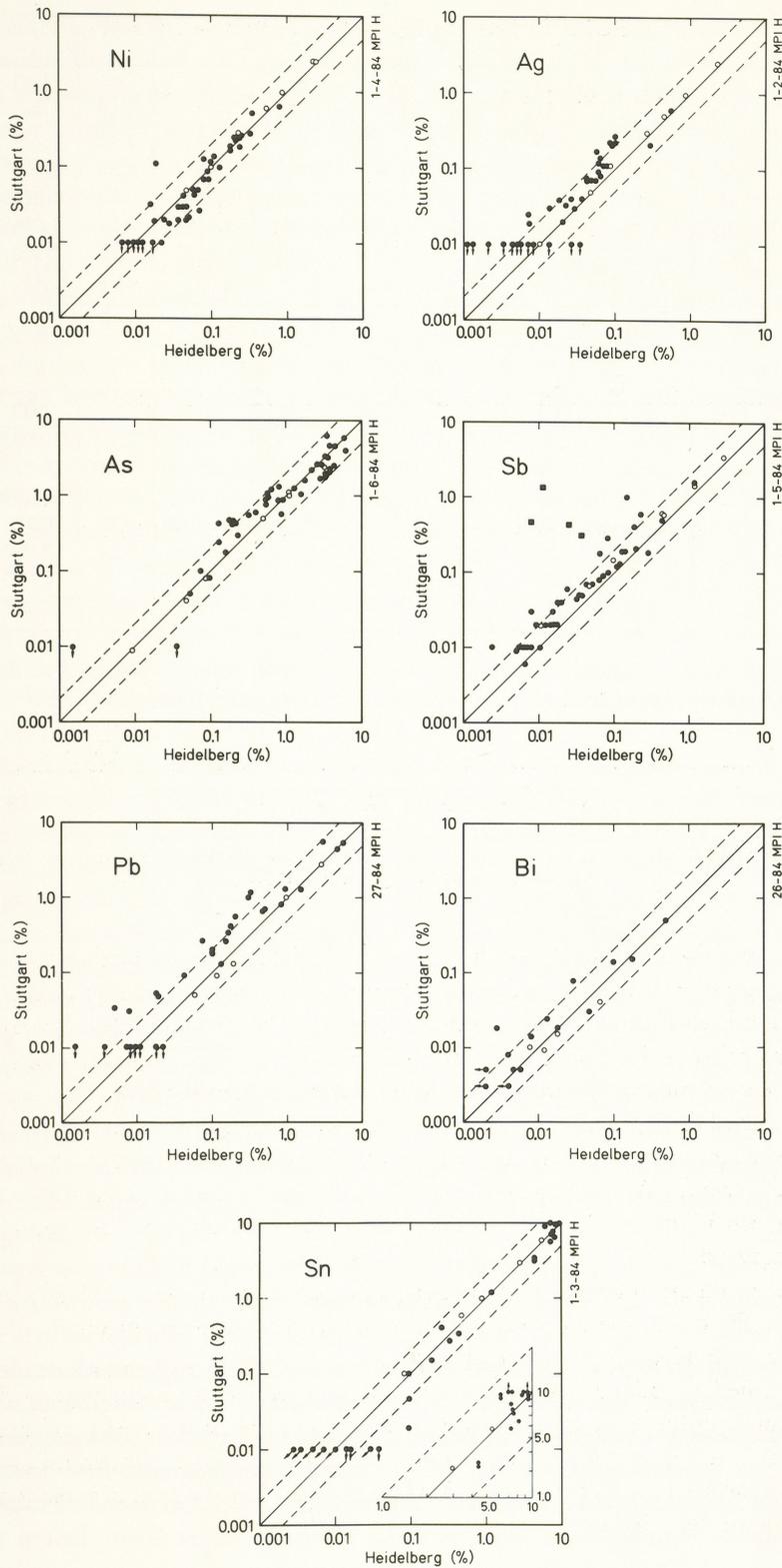


Abb. 4 Vergleich der Analyseergebnisse von Heidelberg und Stuttgart. Bei vollkommener Übereinstimmung sollten alle Punkte entlang der durchgezogenen Geraden liegen. Die strichlierten Geraden zeigen den Streubereich um einen Faktor 2 an. Die Ausreißer im Antimondiagramm (als Quadrate gekennzeichnet) sind auf eine fehlerhafte Auswertung der Emissionsspektren zurückzuführen (s. Anm. 23).

Standard	Cu		Sn		Pb		As		Sb		Ag	
	S	HD	S	HD	S	HD	S	HD	S	HD	S	HD
A	93,18	90,3	0,10	0,086	2,85	2,85	1,00	1,12	0,58	0,46	0,95	0,84
B 2	n.b.	92,8	0,59	0,48	0,13	0,19	3,35	3,07	1,47	1,23	0,11	0,086
C	93,02	95,9	1,04	0,74	0,48	n.b.	0,49	0,48	3,59	2,95	0,30	0,26
D	93,30	93,5	2,97	2,9	1,02	0,95	0,04	0,048	0,02	0,0115	0,05	0,047
E	93,00	90,5	6,14	5,56	0,05	0,058	0,009	0,0093	0,07	0,0465	0,50	0,44
F	87,50	88,0	11,40	11,3	0	n.b.	0,08	0,097	0,15	0,100	0,01	0,010
G	95,1	95,1	0,98	0,87	0,09	0,115	1,13	1,07	0,64	0,45	0,31	0,27

Standard	Ni		Bi		Fe		Zn		Co	
	S	HD	S	HD	S	HD	S	HD	S	HD
A	1,01	0,87	0,04	0,066	0,04	<0,17	0	<0,008	0,10	0,082
B 2	0,6	0,53	0,009	0,012	0,3	<0,3	0,63	0,58	0,51	0,43
C	0,29	0,23	0	n.b.	0,006	<0,4	0,96	0,83	0	<0,0007
D	2,49	2,37	0,01	0,0077	0	<0,12	0	0,010	0,20	0,175
E	0,10	0,097	0	<0,003	0,02	0,077	0	<0,006	0,11	0,090
F	0,05	0,047	0,10	n.b.	0,002	<0,06	0,10	0,089	0	0,0004
G	2,50	2,31	0,015	0,018	0,27	0,4	0,48	0,47	0,07	0,092

Tab. 5 Analysenvergleich an den in Stuttgart verwendeten Standardlegierungen. Die unter »Stuttgart« angeführten Gehalte wurden in den Wieland-Werken, Ulm, gemessen. Alle Angaben in Prozent (S = Stuttgart; HD = Heidelberg).

Probe	Ni (µg/g)	
	NAA	AAS
HDM 73 = 11802	456	459
HDM 77 = 11813	577	524
HDM 78 = 11818	238	239
HDM 92 = 3813	706	679
HDM 106 = 11816	3200	3300
HDM 107 = 11817	958	987

Tab. 6 Vergleich von Nickelanalysen mit der NAA und AAS.

Diskussion

Verschiedentlich wurde die Wiederholbarkeit der Analyse nach der Stuttgarter Methode als nicht ausreichend betrachtet. Jolowicz²⁴ berichtet sogar, daß es nach dieser Methode überhaupt nicht möglich sei, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Als Begründung werden vor allem Schwierigkeiten bei der Herstellung einheitlicher Schmelzperlen genannt. Wegen dieser experimentellen Probleme, die in Stuttgart offensichtlich nicht aufgetaucht sind, wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Probe als Säurelösung auf die Graphitelektrode aufgebracht wird, und das reproduzierbare Werte liefern soll. Detaillierte

einen Spektrographen mit hoher Auflösung, wie er ab 1960 in Stuttgart zur Verfügung stand, wird diese Störung wesentlich verringert. Es ist daher anzunehmen, daß sol-

che Fehlbestimmungen nach 1960 kaum mehr auftraten.
²⁴ R. V. Jolowicz, Spectrographic analysis of bronzes by a solution method. *Archaeometry* 2, Suppl., 1959, 18-24.

Angaben zur Wiederholbarkeit werden in dieser Arbeit zwar nicht gemacht, aber Richards und Blin-Stoyle²⁵ schätzen den Variationskoeffizienten der Methode etwas optimistisch auf 6 %.

Im Prinzip kann man – mit anderen Methoden – noch viel präziser messen, aber es erhebt sich die Frage, welche Präzision und Genauigkeit überhaupt sinnvoll ist, wobei u.U. ein höherer Analysenaufwand bei verbesserter Präzision gegen den Informationsgewinn gegenüber unpräziseren Analysen abzuwägen ist. Sehr präzise Analysen wären besonders dann notwendig, wenn die gesuchten Materialgruppen sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig unterscheiden würden. Das ist aber bei Kupferartefakten offensichtlich nicht der Fall. Die Konzentrationen der meisten Elemente variieren dort über mehrere Größenordnungen, so daß Materialgruppen selbst mit einer relativ unpräzisen Analysenmethode wie der OES erkannt werden können. Ob mit präziseren Methoden überhaupt zusätzliche Informationen gewonnen werden können, wird weiter unten anhand eines Beispiels diskutiert.

Andererseits ist die höchstmögliche Analysengenauigkeit zu fordern, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Labors zu gewährleisten. Da die Genauigkeit nicht besser als die Präzision einer Methode sein kann, braucht es nicht zu überraschen, daß selbst bei Haupt- und Nebenbestandteilen die Variationskoeffizienten bei einem Interlaborvergleich zwischen 50 und 100 % lagen (s. Anm. 3). Natürlich wäre es wünschenswert, daß die Interlaborstreuung kleiner wäre. Eine höhere Präzision der Analysen ist dafür zwar notwendig, aber keineswegs hinreichend. Man muß eben damit rechnen, daß die meisten Analysen von Kupferartefakten um einen Faktor 2 streuen können. Für viele archäologische Fragestellungen, besonders die Bildung von Materialgruppen, ist das aber offenbar ausreichend. Im Vergleich dazu bildet aber die halbquantitative Analyse, die auch heute noch gelegentlich angewandt wird²⁶, einen zu groben Raster, weil damit nur die Größenordnung von Elementkonzentrationen bestimmt werden kann (s. Anm. 16).

Welche Auswirkung haben die Streubereiche der Meßdaten auf die Materialgruppen? Die Beantwortung dieser Frage hängt weitgehend von der Methode ab, mit der diese Gruppen erstellt werden. Die in Stuttgart entwickelte Methode beruht auf der sequentiellen Sortierung aufgrund von Grenzwerten der Gehalte von Arsen, Antimon, Wismut, Nickel und Silber. Ein Analysenwert, der in der Nähe einer solchen Grenze liegt, könnte aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch auf der anderen Seite liegen. Die Grenzwerte wurden aufgrund der relativen Häufigkeit einzelner Analysenwerte so gewählt, daß solche Grenzfälle im Stuttgarter Datensatz relativ selten vorkommen. Problematisch ist aber die Gruppierung von Analysen verschiedener Labors. Schon kleine systematische Differenzen können dann ähnliche Proben auf völlig verschiedene Äste des »Stammbaumes« (s. Anm. 2) führen. So wurden von den 47 Proben neun in andere Hauptgruppen sortiert, wenn die Stuttgarter Analysen durch die in Heidelberg durchgeführten ersetzt wurden. Insgesamt wechselten 19 Proben dadurch ihre Gruppen. Dieses Problem könnte vielleicht dadurch zumindest verkleinert werden, wenn statt festerer Grenzwerte ein Grenzbereich definiert würde, dessen Größe durch den Variationskoeffizienten der Analyse für das jeweils betrachtete Element bestimmt wird. Proben, die in diesen Grenzbereich fallen, blieben dann zunächst ungruppiert.

Wesentlich weniger empfindlich gegen solche kleinen Differenzen ist die sogenannte Clusteranalyse. Diese Methode der Strukturerkennung in multivariaten Datensätzen, auch automatische Klassifikation genannt, wurde erst vor etwa 20 Jahren entwickelt. Sie beruht darauf, daß von jeder Analyse zu jeder anderen ein mathematischer Abstand definiert wird, bei dem die Konzentrationen mehrerer Elemente gleichzeitig berücksichtigt werden. Anschließend werden die Analysen mit den geringsten Abständen untereinander zu Gruppen (»Clusters«) zusammengestellt. Die Verwendung eines Computers ist Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode.

Es gibt viele Möglichkeiten, den Abstand zu definieren. Bei Analysedaten mit Gehalten in verschiedenen

²⁵ E. E. Richards u. A. E. Blin-Stoyle, A study of the homogeneity in composition of an Irish thick-butted axe. *Archaeometry* 4, 1961, 53-55.

²⁶ U. Zwicker, Investigations on the extractive metallurgy of

Cu/Sb/As ore and excavated smelting products from Norsun Tepe (Keban) on the Upper Euphrates (3500-2800 BC). In: W. A. Oddy (Hrsg.), *Aspects of early metallurgy*. *Brit. Mus. Occ. Pap.* 17, 1980, 13-26.

Konzentrationsbereichen ist es aber unabhängig von der angewandten Methode notwendig, die Daten zu normieren. Der in dieser Untersuchung verwendete Abstand ist folgendermaßen definiert (s. Anm. 19):

$$D_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2}{x_{ik}^2 + x_{jk}^2} \quad (3)$$

$$S_{ij} = 100 - \frac{100 D_{ij}}{n} \quad (4)$$

wobei D_{ij} der Abstand der Probe i von der Probe j , x_{ik} die Konzentration des Elementes k in der Probe i , n die Anzahl der betrachteten Elemente und S_{ij} die Ähnlichkeit in Prozent der Proben i und j ist. Es wurden die Elemente Arsen, Antimon, Silber und Nickel herangezogen, um einen Vergleich mit der Stuttgarter Klassifikation zu ermöglichen. Wismut wurde nicht einbezogen, weil es in fast der Hälfte der Proben in Heidelberg noch nicht bestimmt wurde.

Zur Sortierung der Proben anhand ihrer Abstände voneinander gibt es ebenfalls mehrere Strategien, die im Idealfall zum gleichen Ergebnis führen. Dies ist aber nur bei sehr deutlich verschiedenen Gruppen zu erwarten. Im allgemeinen haben die Datennormierung und die Methode der Abstandsberechnung einen größeren Einfluß auf die Verteilung der Proben auf verschiedene Gruppen als die Clustermethode. Wir verwendeten die sogenannte average-link-Clustermethode, die zuerst von Hodson²⁷ auf Metallanalysen von Stuttgart angewendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 dargestellt. Es entstehen sehr ähnliche Gruppen, unabhängig davon, ob die Stuttgarter oder die Heidelberger Analysen herangezogen werden, obwohl besonders bei Antimon teilweise große Unterschiede bestehen. Insgesamt wechselten nur sechs Proben ihre Gruppe, und die vier Proben, die aufgrund der Heidelberger Daten nicht gruppiert werden konnten, wurden verschiedenen Gruppen zugeordnet. Versuchsweise wurden einzelne Analysen aus beiden Datensätzen ausgetauscht, wobei sich keine Veränderung ergab.

Die Sortierung nach der Stuttgarter Methode ergab dagegen deutlich andere Gruppen. In Tab. 7 sind nur

	1	2	3	4	5	ungruppiert
Heidelberger Analysen, ALCA	52/53, 56/57, 54/55, 63/64 ^b , 70 ^c , 74, 75, 76, 79, 83, 85, 88, 89 ^c , 91, 92 ^b , 93, 94, 100, 102, 103, 104, 105, 107	67/68, 72, 95, 96, 97, 99	71, 80 ^d , 81 ^d , 84 ^d , 86	58 ^a , 61/62, 65/66, 69 ^a , 82 ^a , 87, 90 ^a	73, 101	77, 78, 98, 106
Stuttgarter Analysen, ALCA	52/53, 54/55, 56/57, 63/64 ^b , 70 ^c , 72, 74, 75, 76, 77, 79, 80 ^d , 81 ^d , 83, 84 ^d , 85, 88, 89 ^c , 91, 92 ^b , 93, 94, 96, 98, 99, 100, 102, 103, 104, 105, 107	67/68, 95, 97	71, 86	58 ^a , 61/62, 65/66, 69 ^a , 82 ^a , 87, 90 ^a , 106	73, 78, 101	
Stuttgarter Analysen, SAM	63/64 ^b , 79, 80 ^d , 81 ^d , 83, 84 ^d , 92 ^b , 100, 104	52/53, 54/55, 70 ^c , 71, 76, 77, 88, 89 ^c , 93, 95, 99, 102, 103, 105	56/57, 61/62, 65/66, 75, 85, 91, 106, 107	58 ^a , 67/68, 69 ^a , 72, 73, 74, 82 ^a , 86, 87, 90 ^a , 96, 97, 98	78, 101	

Tab. 7 Aufteilung von 47 Proben aus dem nordwestlichen Anatolien in fünf verschiedene Gruppen. Die mit Indizes gekennzeichneten Proben stammen von einem Objekt oder sind so ähnlich, daß sie vermutlich zu einem Objekt gehören. Die Ziffern sind die Heidelberger Analysenummern. — ALCA = average-link-Clusteranalyse. — SAM = Stuttgarter Klassifikationsmethode.

²⁷ F. R. Hodson, Searching for structure in multivariate archaeological data. World Archaeology 1, 1969, 90-105.

die Hauptgruppen eingetragen, die aufgrund der Arsen-, Antimon- und Wismutgehalte definiert sind (s. Anm. 2). Cluster 1 entspricht der Hauptgruppe II, Cluster 2 und 3 der Hauptgruppe I, Cluster 4 der Hauptgruppe V und Cluster 5 der Hauptgruppe III. Für die Aufteilung der Proben von Hauptgruppe I, die wesentlich mehr Untergruppen als die anderen hat, wurde noch der Nickelgehalt herangezogen. Es ist aber bemerkenswert, daß nach allen Methoden die Proben, die sicher oder vermutlich von einem Objekt stammen, in eine Gruppe – nach der SAM-Methode in eine Untergruppe – fallen. Welche Klassifikationsmethode sinnvollere Gruppen bildet, wird erst nach Vergleich mit den Bleiisotopenverhältnissen entschieden werden können. Dies und eine detaillierte archäologische Auswertung der Ergebnisse bleiben einer späteren Publikation vorbehalten.

Schlußfolgerungen

Das Stuttgarter Analysenprojekt hat eine kontroverse Diskussion ausgelöst, in die auch die Analysewerte selbst einbezogen werden (s. Anm. 16). Der vorliegende Vergleich mit modernen Analysemethoden zeigt, daß die im Rahmen der OES gegebenen Möglichkeiten voll ausgeschöpft wurden. Die Entscheidung, auf Kosten der Empfindlichkeit zuverlässige quantitative Analysen zu erstellen, ermöglicht eine gemeinsame Auswertung von Stuttgarter Daten mit neueren Analysen, die mit anderen Methoden durchgeführt werden. Es ist auch hervorzuheben, daß die vorliegende Untersuchung nicht möglich gewesen wäre, wenn die Proben und Analyseergebnisse in Stuttgart nicht in so vorbildlicher Weise dokumentiert worden wären.

Die Stuttgarter Analysen stellen eine wertvolle Sammlung dar, die wahrscheinlich noch viel verschlüsselte Information über die prähistorische Metallurgie in Europa und wahrscheinlich über die Herkunft des Materials enthält. Zumindest sollte sich niemand von der Entschlüsselung abhalten lassen, weil die Daten etwa nicht zuverlässig wären. Einige richtungsweisende Untersuchungen, besonders die von B. S. Ottaway, liegen schon vor²⁸.

²⁸ B. S. Ottaway, Earliest copper artifacts of the Northalpine region: Their analysis and evaluation. *Schr. Sem. Urgesch. Univ. Bern* H. 7 (1982). – A. Boomert, A contribution to

the classification of spectroanalyses of prehistoric metal objects. *Helinium* 15, 1975, 134-161. – Vgl. auch Anm. 27.