

Danmarks bronzealder:

På sporet af metallets lange rejse - sporstofanalyser

På trods af at Skandinavien ikke udnyttede egne ressourcer af kobber og tin, er Danmarks bronzealder kendt for sine bemærkelsesværdige våben og smykker af bronze. Ved hjælp af bly- og tin-isotoper arbejder vi nu på at kortlægge metallernes oprindelse og deres lange rejse til Danmark.

Af Heide Wrobel Nørgaard, post.doc., ph.d.,
Aarhus Universitet, Institut for Kultur og
Samfund, Forhistorisk Arkæologi

Både kobber og tin er velegnede, når man skal undersøge bronzegenstandes oprindelse - men på hver deres måde. Oftest er det dog kobberet, der undersøges i naturvidenskabelige undersøgelser. Det skyldes, at det repræsenterer den største andel af bronzen med omkring 80% (10 gange så meget som tin).

I undersøgelser af arkæologiske genstande bruges der i dag kun få milligram materiale, og sporstofstofanalyser kan foretages helt uden at beskadige genstanden. Med detaljeret viden om sporstofstoffer i kobberet, tabel 1, kan disse informere om

■ Projekt skal kortlægge bronzealderens handelsveje ud fra metallerne

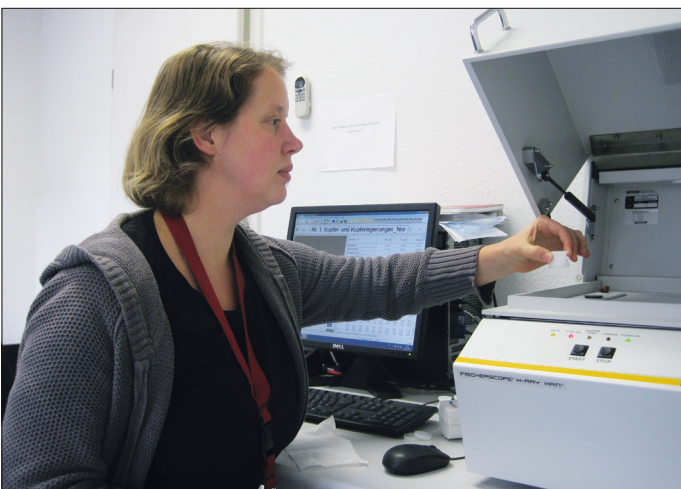
Ved overgangen fra sten- til bronzealderen blev metal et vigtigt råmateriale i Skandinavien. Undersøgelser af bronzegenstande fra den første halvdel af Danmarks bronzealder [1] skal nu vise, hvordan handlen med metaller blev etableret, og hvilken indflydelse det havde på samfundet. Ved at undersøge materiale af genstande fra den danske bronzealder vil et nyt projekt gennem bly-isotop og sporstofanalyser, kortlægge og undersøge bronzealderens handelsveje og kontaktnetværk ud fra metallernes kemiske sammensætning og deres isotop-sammensætning. I projektet bruges primært prøver, som blev indsamlet i 1970'erne (SAM) [2], hvorfor undersøgelsen ikke skader bronzealderens værdifulde materielle kultur. Et studie af denne størrelse er unikt for det nordiske område, og det vil give et vigtigt bidrag til fremtidens bronzealderforskning. Projektet er støttet af Det Frie Forskningsråd Sapere Aude program.

Element	Gennemsnit (ppm)	Maksimum (gew. %)
Ag	2.38	2.90
As	976	8.60
Au	0.18	0.0014
Cd	3.8	0.044
Ce	4.8	0.052
Co	14	0.38
Cr	9.4	0.11
Cs	11	0.091
Fe	970	5.00
Hf	0.96	0.0087
Hg	17	0.1200
In	13	0.12
Ir	0.12	0.0012
Mo	4.6	0.075
Ni	110	3.20
Pt	1.1	0.0097
Rc	0.13	0.0034
Ru	3.4	0.20
Sb	4.4	0.089
Sc	0.43	0.0067
Se	9.4	0.31
Ta	0.09	0.0035
Tc	4.0	0.11
Th	0.51	0.004
Zn	170	8.20
Zr	19	0.12

Tabel 1. Sporstofgrundstoffer i kobber.



Figur 1a. Eksempel på prøver af danske metalgenstande i SAM-Databasen. Der er kun en lille delvist smeltet metalkugle tilbage.



Figur 1b. Heide Wrobel Nørgaard ved FischerScope (X-ray fluorescence) analyserer Pb-indholdet sammenlignet med tidligere målinger. Forskellen i testmålinger var forudsætningen for detaljerede målinger med EDXRF.

det mulige malmlegeme, hvorfra kobberet blev udvundet. Til *provenience* (oprindelses)-undersøgelsen bruges især Ag, Au, Bi, Ni, men også metallerne Ir, Os, Pd, Rh og Ru. Grundstoffer som As, Pb, Co, Sb, Se, men også Sn og Zn bruges ligeledes til bestemmelse af kobberets oprindelse. De sidstnævnte kan dog være tilføjet under fremstillings- og legeringsprocessen.

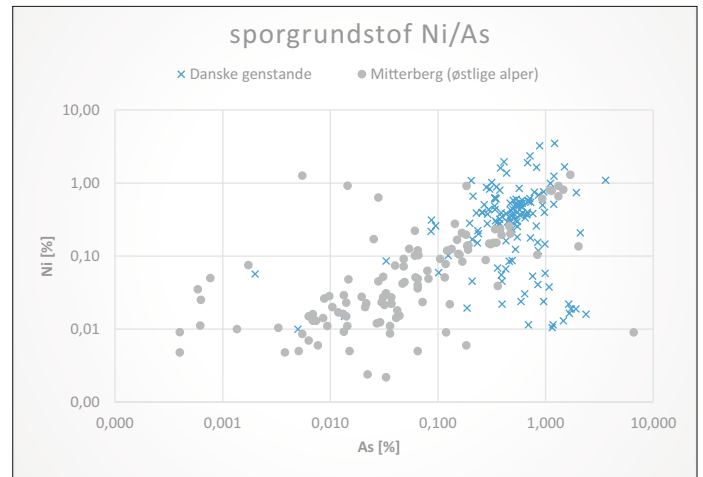
Mest karakteristisk er forholdene mellem Ni og As, Sb og As samt Sb og Ag. Ratioen mellem disse grundstoffer (som f.eks. Ni/As) afspejler direkte kilden, dvs. malmforekomsten, figur 2a.

Sporgrundelement undersøgelser kan desuden kombineres med blyisotop undersøgelser for at opnå et mere pålideligt resultat.

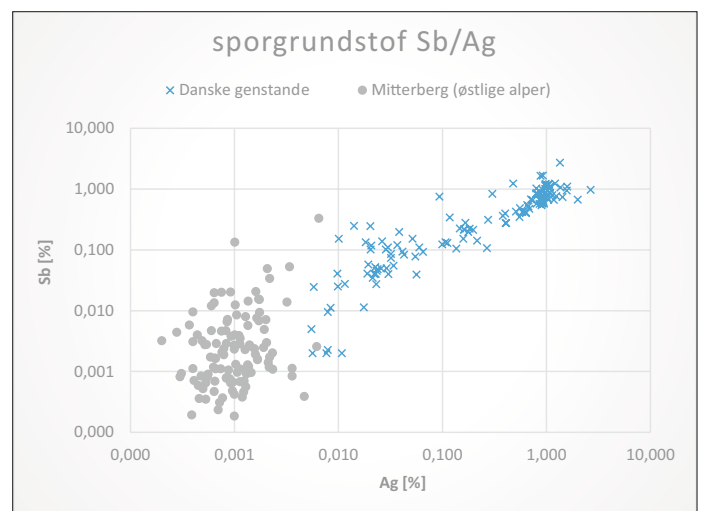
Bly isotop-metoden til arkæologiske spørgsmål

Henfald af uran til bly bruges i geologi til at datere bjergarter. Bly har fire stabile isotoper, hvor tre dannes ved radioaktive henfald af uran- og thorium-isotoperne ^{238}U , ^{235}U og ^{232}Th til de stabile bly-isotoper (henholdsvis ^{206}Pb , ^{207}Pb og ^{208}Pb). Et fjerde bly-isotop, ^{204}Pb , er stabilt og altså ikke dannet ved radioaktivt henfald og betegnes som en primordial isotop. Isotopernes ratio i forhold til hinanden og især i forhold til ^{204}Pb , er karakteristisk for hver enkelt malmåre, og de kan dermed bruges til at spore oprindelsen af metaller [3].

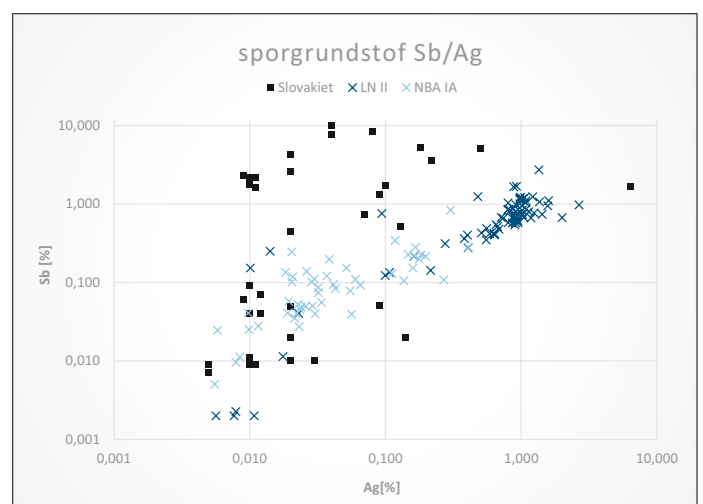
Bly findes som sporgrundstof i kobbermalm, og derfor kan variationerne i forholdet mellem blyisotoper bruges til at bestemme kobberets oprindelse ved at sammenligne forholdene.



Figur 2a. Mitterberg (Østalperne) malmlegeme [6], viser et karakteristisk Ni/As forhold (2a) og lave Ag-værdier (2b), som ikke er sammenlignelige med Danmarks tidlige kobber- og bronzegenstande (2000-1700 f.Kr.).



Figur 2b-1.



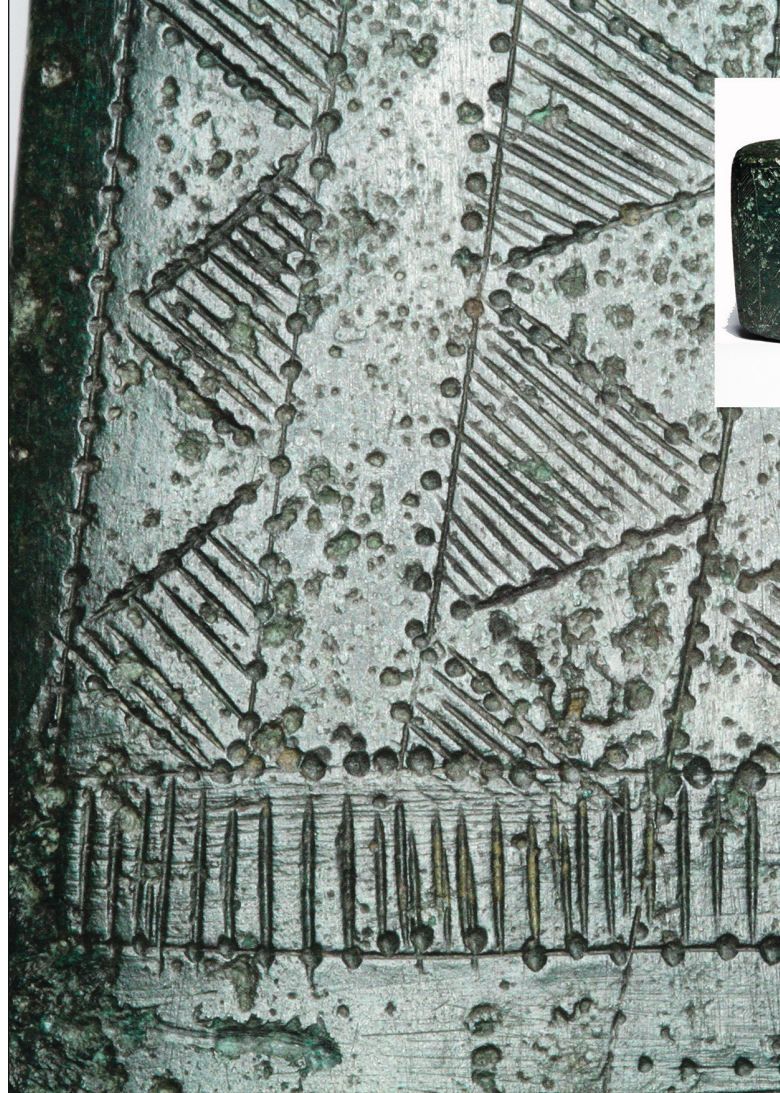
Figur 2b-1 og 2b-2. Forhold i sporstofgrundstofferne Sb og Ag i malmene fra Mitterberg [6] og Slovakiet, Hrontai [7]. Sidstnævnte (figur 2b-2) svarer næsten til forholdet målt i Danmarks bronzegenstande.

De oftest benyttede forhold er $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ og $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Forholdet i kobbermalm sammenlignes med forholdet i kobbergenstandene.



Figur 3. Apa-sværdene fra Åmosen og Stensgård viser, at der har eksisteret et kontaktnetværk mod sydøst. Sværdene kaldes Apa-sværd pga. deres typologiske lighed med sværd fundet fra et depot tæt ved Apa i Rumænien. Foto: Nationalmuseet.

Til bly-isotopanalyserne i bronzaldergenstandene og malmen bruges et multi-collector inductively coupled plasma mass spektrometre (MC-ICP-MS). Det er en klar forbedring sammenlignet med metoden termisk ionisations massespektrometri (TIMS), som i starten af vores århundrede var den eneste metode til at måle isotopforhold af de tungere grundstoffer. ICP-MS betyder en væsentlig forenklet prøveforberedelse. Det



Figur 4. Dekoration af punkt og streger i trekantform, typisk for Fårdrup økser (Nationalmuseet NM 541, Foto: Heide Wrobel Nørgaard).

skyldes den høje temperatur, ICP-faklen danner. Derudover måler et multikollektor massespektrometer (MC) de forskellige bly-isotoper samtidig og når dermed en meget højere præcision.

Faste prøver skal nedbrydes af mineralske syrer og efter flere mellemliggende trin, sendes prøven igennem det op til 10.000 grader varme plasma (bestående af argongas), hvor alle molekyler smadres, og atomerne ioniseres [4].

Isotop-metoden er i dag den foretrukne metode til bestemmelse af metallers oprindelse. For at bruge analyserne i arkæologisk sammenhæng, kræves dog en stor datamængde, da forholdet i de enkelte malmårer kan variere betydeligt. Hvis malmårerne stammer fra den samme bjergkæde, kan man risikere, at de har nogenlunde sammenfaldende isotopværdier. Derfor er isotop-metoden primært en metode, som kan udelukke visse lokaliteter. Det vil sige, at den er bedst til at fortælle, hvor bronzegenstandens metal (og tilhørende malmåre) IKKE kommer fra.

For at bestemme metallens oprindelse skal der derfor arbejdes på tværs af metoder og fag.

Et malmlegeme er karakteriseret ved to ting: isotopforhold og sporgrundstof-indhold, figur 2a-b. Disse skal begge matche åren, før bronzefundet kan tilskrives en specifik malmforekomst. Derudover skal dette sammenholdes med flere andre arkæologiske kriterier, før metallens vej til Danmark kan bestemmes. Det er kriterier som form af og dekoration på artefakter, velkendte handelsruter (f.eks. rav-ruten) og udveksling af prestigefyldte genstande.

Skandinavien var storimportør allerede i forhistorien

Metallets gennembrud i Danmark kom omkring 2000 f.Kr.

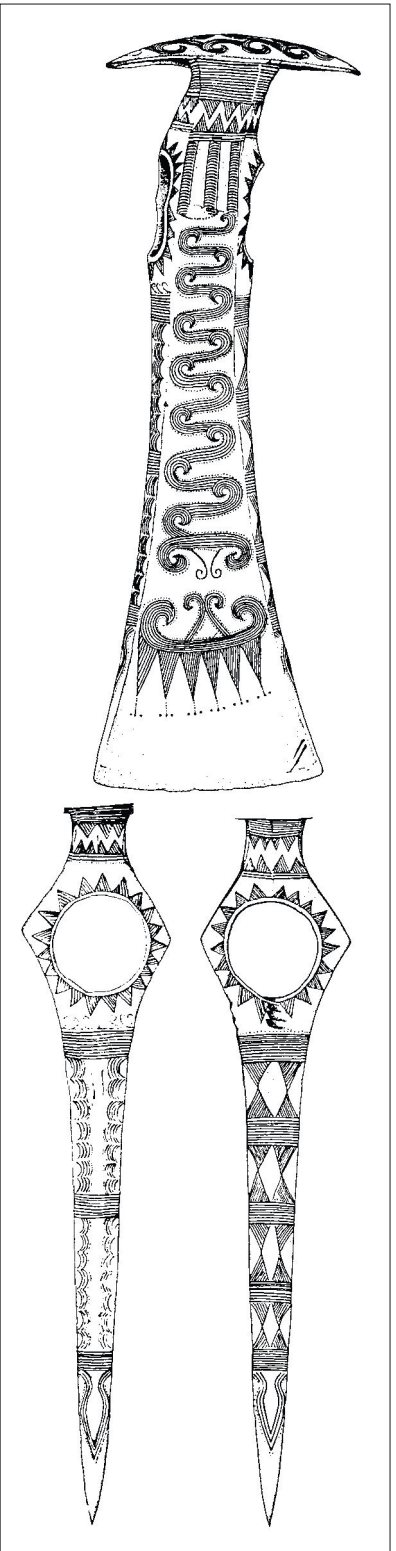


ligvis direkte kan pege på den malmforekomst, der hovedsageligt leverede kobber til den danske bronzealder.

E-mail:
Heide Wrobel Nørgaard:
farkhw@cas.au.dk

Referencer

1. Vandkilde, H. 1996. From Stone to Bronze. The Metalwork of the late Neolithic and earliest Bronze Age in Denmark, Aarhus, Jutland Archaeological Society.
2. Junghans, S., Sangmeister, E. & Schröder, M. 1974. Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas, Berlin, Mann.
3. Faure, G. 1986. Principles of Isotope Geology, New York, John Wiley and Sons.
4. Niederschlag, E., Pernicka, E., Seifert, T. & Bartelheim, M. 2003. The Determination of Lead Isotope Ratios by Multiple Collector ICP-MS: a case study of early Bronze Age artifacts and their possible relation with ore deposits of the Erzgebirge Archaeometry, 45, 1, 61-100.
5. Ling, J., Stos-Gale, Z., Grandin, L., Billström, K., Hjärthner-Holdar, E. & Persson, P.-O. 2014. Moving metals II: provenancing Scandinavian Bronze Age artefacts by lead isotopes and elemental analyses. Journal of Archaeological Science, 41, 106-132.
6. Pernicka, E., Lutz, J. & Stöllner, T. 2016. Bronze Age Copper Produced at Mitterberg, Austria, and its Distribution. Archaeologia Austriaca, Band 100, 19-55.
7. Schreiner, M. 2007. Erzlagertätten im Hronal, Slowakei. Genese und Prähistorische Nutzung, Rhaden/Westf., Marie Leidorf GmbH.
8. David, W. 2002. Studien zu Ornamentik und Datierung der bronzezeitlichen Depotfundgruppe Hajdúsámson-Apa-Ighiel-Zajta, Alba Julia, Altip S.A.



Figur 5. Tegning af økse med dekoration som på økser af Hajdúsámson fundet i Ungarn [8].

Tak til mine kollegaer Helle Vandkilde og Ernst Pernicka, samt til Gry Barfod og Ingrid Sögaard for deres hjælp med sproglig redigering.

Dette er anden og sidste artikel i serien "På sporet af metallets lange rejse". Artikel 1, der handlede om minedrift af kobber og tin i bronzealderen, kan læses i Dansk Kemi nr. 4, side 22-25.

Og det fik især, på grund af manglen af råmateriale, tidligt en central betydning. I dag kender vi kobberforekomster i Sverige og Norge, men ingen af dem blev udnyttet i bronzealderen. Det blev for nyligt bevist af svenske forskere [5].

Ikke desto mindre er der fundet omkring 160 kg bronze i Danmark, som stammer fra bronzealderens første 300 år. Genstandenes karakter, form og dekoration og til dels også deres fremstillingsteknik, viser, at de overvejende blev fremstillet i Danmark, figur 4. Men hvor er metallet fra, og hvordan blev det transporteret herop? Visse arkæologiske spor kan anvendes til at indsnævre oprindelsen af dette handels- og kontaktnetværk, deriblandt de ungarsk inspirerede dekorationer på Fårdrup økserne, figur 5. Vi kender indtil nu ikke størrelsen af dette sociale netværk, som byggede på handel, og som skabte forbindelser gennem Europa og gjorde det muligt at forsyne Danmark med metal.

Spændende resultater på vej

I et stort projekt skal et flertal af de tidligste af bronzealderens metalfund, især våben, undersøges for at bestemme metallets oprindelse og definere udviklingen af Danmarks sociale netværk. Tanken er at undersøge nok metalgenstande af hvert defineret tidsrum i bronzealderen (neolitikum - ældste bronzealder - ældre bronzealder - middel bronzealder) for at få et bedre indtryk af forandringerne. I alt er det planlagt at undersøge 600 genstande for deres isotopiske fingeraftryk. De første resultater af analyserne peger på, at der omkring år 1600 f.Kr. skete et skift i handelsnetværket.

Sporgrundstofsanalyser af 74 genstande viser, at de tidligste genstande bedst kan kobles til slovakiske depoter. Derimod viser sporgrundstofsrationerne i de 300 år yngre skafthul-økser, som betegnes som (de) første genstande i den nordiske stil, stor lighed med Mitterberg-depoter i Alperne. Derfor venter vi nu med spænding på resultaterne af bly-isotopanalyserne, som mu-