



Florian Neukirchen

Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden

Eine kurze Geschichte der Metalle



Springer Spektrum

Von der Kupfersteinzeit zu den Seltenen Erden

Florian Neukirchen

Von der Kupfersteinzeit zu den Selteneen Erden

Eine kurze Geschichte der Metalle

 Springer Spektrum

Florian Neukirchen
Berlin
Deutschland

ISBN 978-3-662-49346-5
DOI 10.1007/978-3-662-49347-2

ISBN 978-3-662-49347-2 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Planung: Merlet Behncke-Braunbeck

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Berlin Heidelberg ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media
(www.springer.com)

Sorgfältig durchsucht der Mensch das Innere der Erde. Hier sucht er nach Reichtum, weil die Welt nach Gold, Silber, Elektrum und Kupfererz verlangt, anderswo sucht er für den Luxus, nach Edelsteinen und Farbe für Wände und Möbel. Und wieder anderswo gräbt man für verwegene Unternehmungen nach Eisen, das für Krieg und Blutvergießen noch höher geschätzt wird als Gold. Wir graben uns durch alle Adern der Erde, leben auf ausgehöhltem Erdreich und wundern uns noch, dass sie bisweilen auseinanderklafft oder bebt.

Plinius der Ältere, 77 n. Chr., *Naturgeschichte*, Buch XXXIII

Vorwort

Wenn wir in Museen alte Metallartefakte bewundern, fasziniert uns ihre künstlerische Gestaltung, die feine Verarbeitung oder einfach der praktische Nutzen. Die Frage, wie sie hergestellt wurden, drängt sich dabei geradezu auf. Besuchsbergwerke und in Museen umgewandelte alte Hüttenwerke machen wenigstens die Metallurgie der jüngeren Vergangenheit erfahrbar, während ältere Spuren nur durch die detektivische Arbeit der Archäologen interpretiert werden können.

Dieses Buch soll nicht nur die Geschichte der Metallurgie von den Anfängen bis heute verfolgen, sondern auch das Hintergrundwissen liefern, das zum Verständnis notwendig ist: Wie unterscheidet sich die Verhüttung verschiedener Erze? Welche Reaktionen laufen dabei ab? Woher kamen die Erze? Wie genau sind Datierungen? Welche Auswirkungen hatten neue Materialien auf die damalige Gesellschaft? Die Darstellung ist nicht streng chronologisch, sondern thematisch gegliedert. Um eine leichtere historische Einordnung zu ermöglichen, erwähne ich auch allgemein bekannte Ereignisse der jeweiligen Zeit. Hin und wieder streife ich die Geologie von Erzlagerstätten, zu der Einzelheiten in meinem Buch *Die Welt der Rohstoffe* (Neukirchen und Ries 2014) nachgelesen werden können.

Für das genannte Buch war ursprünglich auch ein kurzes historisches Kapitel geplant, das wir aber aus Platzgründen gestrichen haben. Dieses Thema steht aber auch sehr gut für sich allein, daher lag es nahe, ein eigenes Buch dazu zu schreiben. Die Motivation, nicht nur aus privatem Interesse die Reste alter Kulturen in Museen und Ausgrabungen zu besichtigen, sondern auch in der entsprechenden Fachliteratur nachzulesen, verdanke ich Professor Nima Nezafati, der heute in Teheran lehrt. Sein Vortrag, den er vor vielen Jahren als Doktorand in Tübingen gehalten hat, war meine erste Begegnung mit der Archäometallurgie, der Schnittmenge zwischen Archäologie und Mineralogie.

Berlin, November 2015

Florian Neukirchen

Inhalt

1	Einleitung	1
	1.1 Montanarchäologie und Archäometallurgie	5
	1.2 Grundlegende Eigenschaften von Metallen und Legierungen	10
	1.3 Metallverarbeitung	12
	1.4 Metalle und ihre Erze	14
	1.5 Drei Lagerstättentypen	17
	Literatur	19
2	Das erste Kupfer	21
	2.1 Die Anfänge in der Steinzeit	21
	2.2 Verhüttung von Kupfererzen	25
	2.3 Kupferzeit in Osteuropa und im Nahen Osten	27
	2.4 Arsenbronze und Fahlerzkupfer	33
	2.5 Gold aus dem Kaukasus	36
	Literatur	37
3	Bronzezeit	39
	3.1 Frühe Bronzezeit im Nahen Osten	39
	3.2 Zinnbronze	41
	3.3 Woher kam das Zinn?	44
	3.4 Mittlere und Späte Bronzezeit im Nahen Osten und am Mittelmeer ...	47
	3.5 Kontamination und Krankheiten	52
	3.6 Kupfer und Bronze in Mitteleuropa	54
	3.7 China	59
	Literatur	62
4	Vom ersten Eisen zur Antike	65
	4.1 Die ältesten Eisenobjekte	66
	4.2 Rennofen, Eisen und Stahl	69
	4.3 Frühe Eisenzeit	72
	4.4 Afrika	73
	4.5 Kelten in Mitteleuropa	76
	4.6 Krösus und das erste Geld	78
	4.7 Blei und Silber	79
	4.8 Zink und Messing	82
	4.9 Metalle in der Antike	83
	Literatur	87

5	Mittelalter und Renaissance	89
5.1	Metalle im Mittelalter	89
5.2	Damaszenerstahl und Schweißdamast	93
5.3	Johannes Gutenberg und die beweglichen Lettern	94
5.4	Renaissance im Bergbau	96
5.5	Georgius Agricola	99
5.6	Alchemisten und Wünschelruten	100
5.7	Die Fugger – der erste Bergbaukonzern	102
5.8	Saigerhütten und Vitriole	103
5.9	Holzverbrauch und Entwaldung	105
5.10	Eldorado: Metalle aus der Neuen Welt	106
5.11	Krieg und Krise	110
	Literatur	111
6	Industrielle Revolution und Hightech	113
6.1	Frühkapitalismus und Manufakturen	113
6.2	Dampf und Eisen	116
6.3	Kupfer und Elektrizität	122
6.4	Aluminium	129
6.5	Stahlgewitter und Eiserner Vorhang	131
6.6	Titan und andere Supermetalle	140
6.7	Computer, Mobiltelefone und Akkus	144
6.8	Seltene Erden	147
	Literatur	152
	Glossar	153
	Sachverzeichnis	161

1

Einleitung

Metalle spielen in der Geschichte der Menschheit eine herausragende Rolle. Sie waren so wichtig, dass einzelne Epochen danach benannt wurden: Kupfersteinzeit, Chalkolithikum (Kupferzeit), Bronzezeit und Eisenzeit (s. Abb. 1.1). Auch in der jüngeren Zeit haben neu entdeckte Metalle und neue Gewinnungsmethoden wichtige technologische Entwicklungen ermöglicht, man denke etwa an Aluminium oder die Seltenen Erden. Die Geschichte der Menschheit ist damit nicht nur eine Geschichte von Herrschern, Monumenten, Kriegen und Revolutionen, sondern zugleich eine Geschichte der Metallurgie.

Während frühe Archäologen bei ihren Ausgrabungen vor allem auf der Suche nach bedeutenden Kunstschätzen, Palästen und Tempeln waren, ist in den letzten Jahrzehnten die Untersuchung des Alltagslebens immer bedeutender geworden. Neben Siedlungen, Essgewohnheiten, Handelsbeziehungen und Entwicklungen in der Landwirtschaft rückten dabei auch die Technologie der Metallherstellung und die Herkunft der Metalle ins Blickfeld. Der Zweig der Montanarchäologie untersucht alte Bergwerke, Steinbrüche und die Anlagen zur Gewinnung (Verhüttung) und Weiterverarbeitung des Metalls. Parallel zur Erforschung des Alltagslebens entwickelte sich die sogenannte Archäometrie (Wagner 2007), die Anwendung naturwissenschaftlicher Methoden in der Archäologie, wodurch ganz neue Zusammenhänge aufgezeigt werden konnten. Geht es dabei um Metallartefakte oder zum Beispiel um Schlacken, das Abfallmaterial der Verhüttung, sprechen wir von Archäometallurgie. Die Schlacken geben Hinweise auf die Bedingungen im Ofen und die Art der Erze. Eine Analyse der Metallartefakte kann Hinweise auf die Herkunft der Metalle beziehungsweise Erze geben, die nicht selten aus großer Entfernung stammten. Dies wiederum ermöglicht Rückschlüsse auf frühe Handelsrouten. Die beiden relativ jungen Wissenschaftszweige Archäometallurgie und Montanarchäologie sind die Schnittmenge zwischen Archäologie, Mineralogie und Montanwesen, hier treffen sich also eine Geisteswissenschaft, eine Naturwissenschaft und eine auf technische Verfahren zielende Wissenschaft.

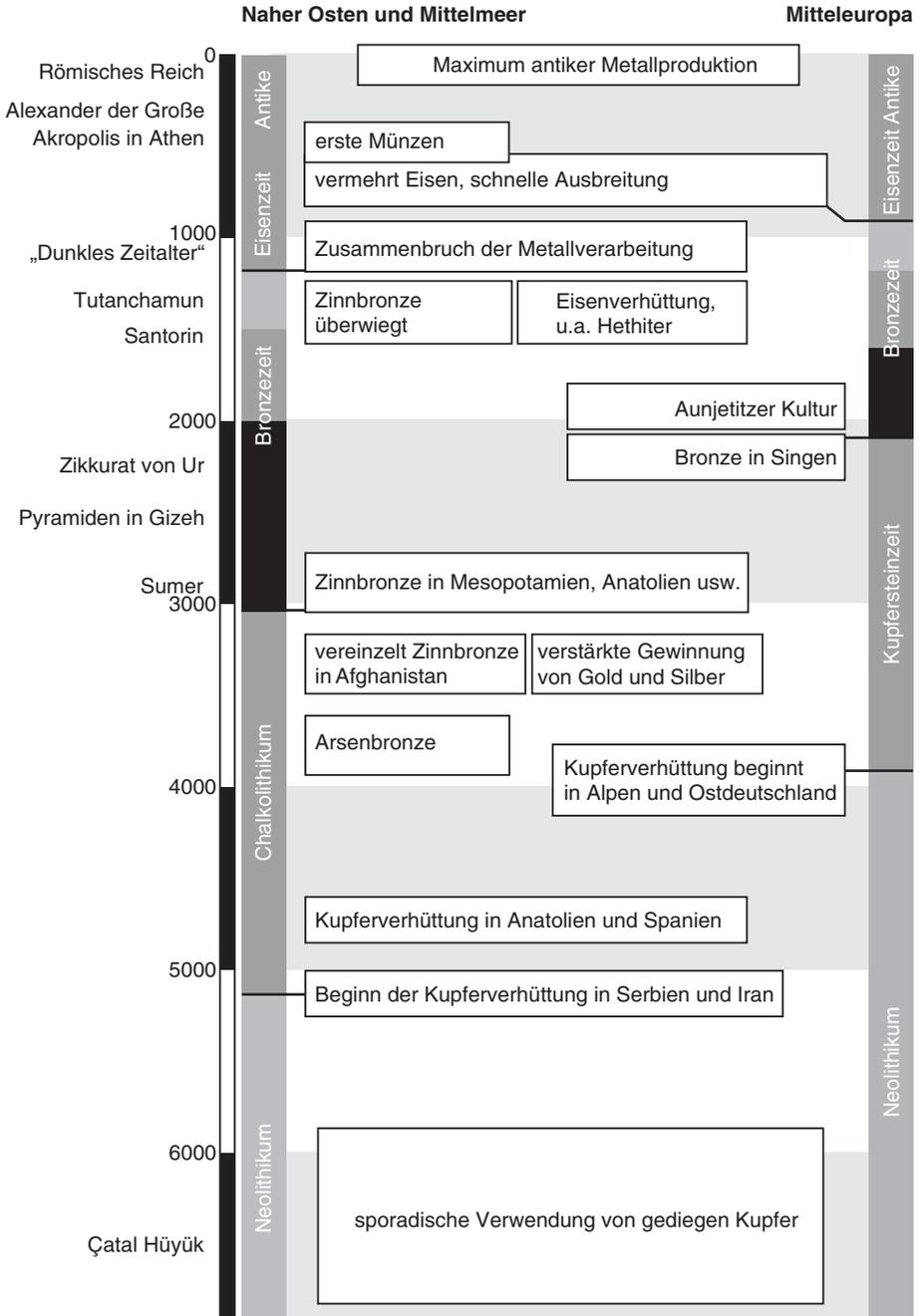


Abb. 1.1 Zeitskala der frühen Metallurgie von der Steinzeit bis zur Antike; die Bronzezeit ist eingeteilt in Frühe, Mittlere und Späte Bronzezeit

Die Forschung der letzten Jahrzehnte hat freilich dazu geführt, dass sich manche einst als grundlegend geltende Hypothesen als falsch herausgestellt haben. Dazu zählt die Annahme, dass der technologische Fortschritt quasi Stufe für Stufe die Erzeugung neuer Metalle ermöglichte, die entsprechend überall in der immer gleichen Reihenfolge aufeinanderfolgten: Als Erstes nutzte der Mensch demnach Metalle, die bereits als solche in elementarer Form in der Natur auftreten, insbesondere gediegen Kupfer. Darauf folgte die Erzeugung von Kupfer aus oxidischen Kupfererzen (s. Abschn. 2.2), die leicht zu verhütten sind, später auch die Verhüttung von Kupfersulfiden. Arsenbronze (s. Abschn. 2.4) war ein wichtiger Zwischenschritt vor der Erfindung von Bronze, einer Legierung aus Kupfer und etwas Zinn. Und schließlich folgte wesentlich später das vermeintlich überlegende Eisen. Die regionalen Besonderheiten zeigen aber, dass die Entwicklung nicht überall diesem Muster folgte. Die Reihenfolge stimmt für manche Regionen – insbesondere für die südliche Levante (Israel, Jordanien) und Mesopotamien, auf deren Erforschung die genannte Reihenfolge beruht –, in anderen ist die Reihenfolge aber unterschiedlich, oder es werden bestimmte Schritte übersprungen. Das gilt insbesondere, wenn wir den Horizont über Europa und den Nahen Osten hinaus erweitern und auch Afrika, China und Amerika einbeziehen. Es gibt zum Beispiel Regionen, in denen früh Eisen produziert wurde, während Bronze und Kupfer bis in die neuere Zeit unbekannt waren. Damit verschwimmt die Bedeutung eines Begriffs wie Bronzezeit, der sich zudem im Nahen Osten auf einen ganz anderen Zeitabschnitt bezieht als etwa in Europa, wo sie etwa 1000 Jahre später begann.

Besonders wichtig ist eine ganz neue Einschätzung zur Frage, wie sich neue Metalle auf die Gesellschaften auswirkten (zum Beispiel Yener 2000; Thornton und Roberts 2009; Roberts et al. 2009; Thornton et al. 2010). Früher glaubte man, dass erst Kupfer (s. Kap. 2), dann Bronze (s. Kap. 3) und später Eisen (s. Kap. 4) Materialien waren, die bei ihrer Einführung den bereits vorhandenen Materialien radikal überlegen waren. Dies soll zu plötzlichen kulturellen und sozialen Veränderungen geführt haben. Eliten konnten demnach ihre Macht gegenüber der untergebenen Bevölkerung ausbauen, und die jeweiligen Zivilisationen expandierten und eroberten mit ihren neuen Waffen die angrenzenden Regionen. Im Gegensatz dazu handelte es sich bei den frühen Metallobjekten niemals um Waffen, und die einzigen frühen Werkzeuge aus Metall waren Nadeln und Aalen, die aber auch aus Knochen hergestellt werden konnten. Vielmehr entstanden aus den neuen Metallen in kleinen Mengen Kultobjekte, Schmuck und Statussymbole, während die bereits vorhandenen Materialien weiterhin den Alltag beherrschten. Typischerweise dauerte es Jahrhunderte oder gar Jahrtausende, bis das nicht mehr ganz

so neue Metall wirklich im Alltag angekommen war. Die Entwicklung der Metallurgie beeinflusste die Gesellschaft, während sich gleichzeitig die Gesellschaft auf die Weiterentwicklung der Metallurgie auswirkte. Offensichtlich spielten die regional unterschiedlichen Gewohnheiten und Bedürfnisse der Menschen, ihre mythischen und religiösen Vorstellungen und selbst die Ästhetik eine wichtige Rolle dabei, wie schnell und auf welche Weise neue Materialien adaptiert wurden. Metalle waren eine wichtige Innovation neben anderen Erfindungen wie dem Rad, dem Pflug oder der Domestizierung und Züchtung von Tieren.

Vom Bergwerk bis zum fertigen Objekt ist schwere körperliche Arbeit notwendig. Von Bedeutung war daher auch, wie viel Arbeitszeit eine Gesellschaft für die Metallgewinnung anwenden konnte. Anfangs war die Suche und Erzeugung von Metallen sicher eine Nebenbeschäftigung, aber selbst dies setzte voraus, dass die betreffenden Personen von der Gesellschaft unterstützt wurden. Eine ertragreiche und entwickelte Landwirtschaft machte es später möglich, dass sich bestimmte Menschen zu Experten der Metallurgie entwickelten, die mehr Zeit zum Experimentieren hatten und ihr Wissen weitergeben konnten. Mit zunehmender Produktion nahm die Arbeitsteilung beim Abbau der Erze und deren Aufbereitung, dem Transport, der Herstellung von Holzkohle, der Verhüttung und Weiterverarbeitung des Metalls zu. Wie die Arbeit organisiert war, hing wiederum von der jeweiligen Gesellschaft ab, nicht zuletzt davon, wie hierarchisch sie war. Zugleich entstanden in zunehmend komplexeren Gesellschaften neue Bedürfnisse, was die Entwicklung der Metallurgie beförderte. Andererseits gab es geschickte Handwerker, die mit den älteren Materialien vertraut und vielleicht dem neuen Material gegenüber skeptisch waren. Tatsächlich waren Kupfer und später Eisen im ersten Moment kaum für Waffen und Werkzeuge zu gebrauchen. Nur durch kontrollierte Bedingungen im Ofen und die richtigen Zutaten entstanden Legierungen wie Bronze und Stahl, die wirklich ganz neue Möglichkeiten eröffneten. Das Potenzial der neuen Materialien konnte sich erst mit der zunehmenden Erfahrung entfalten. Die einzelnen Zivilisationen fügten neue Materialien auf ihre eigene Weise in ihre Kultur ein und entwickelten die Technologie ihren Bedürfnissen und den erreichbaren Ressourcen entsprechend weiter. Hin und wieder gingen auch Kenntnisse verloren.

Lange Zeit glaubten Archäologen, dass sich zusammen mit Metallen die Idee der Zivilisation ausbreitete, und entsprechend suchten sie die „Wiege der Metallurgie“. Vermutet wurde diese wahlweise in Mesopotamien (Irak und angrenzende Bereiche), Anatolien (Türkei), in der Ägäis und im Kaukasus. Inzwischen ist die Mehrzahl der Forscher der Ansicht, dass die meisten bahnbrechenden Erfindungen unabhängig voneinander an verschiedenen Orten gelangen und sich die Technologie von diesen Zentren aus weiter verbreitete.

Diese innovativen Zentren befanden sich nicht unbedingt in den „großen Zivilisationen“, sehr wichtig waren auch Entwicklungen in den Bergregionen in deren Umgebung.

In entfernteren Regionen tauchten erst importierte exotische Objekte auf, bevor die Technologie folgte. Bei der Weitergabe des Wissens war die Migration von Handwerkern vermutlich ein wichtiger Faktor. Nomadenstämme, die sich das Wissen angeeignet hatten, sorgten für eine besonders schnelle Verbreitung. Auf diese Weise entstanden neue Zentren der Metallurgie, die selbst innovativ die Technologie weiterentwickelten.

Springen wir von der Frühzeit der Metallurgie in die Moderne, bietet sich natürlich ein völlig anderes Bild. Die Rüstungsindustrie war hier tatsächlich ein wichtiger Schrittmacher für die Entwicklung neuer Materialien, die zunächst in Kampffjets und U-Booten eingesetzt wurden, bevor sie später in zivilen Anwendungen Verwendung fanden. Innovativ ist aber auch die elektrotechnische Industrie, insbesondere in der Mikrosystemtechnik. Im Alltag verwenden wir immer mehr Produkte, die Metalle enthalten, deren Namen die meisten Benutzer noch nie gehört haben. Im Zentrum des Interesses steht natürlich keine Axt, deren Metallglanz nicht zu übersehen ist, sondern das Smartphone, dessen Inneres wie eine Blackbox funktioniert.

In der zunehmend globalisierten Welt spielt es keine Rolle, ob lokal bestimmte Rohstoffe vorhanden sind, solange es auf dem Weltmarkt verlässliche Partner gibt. Die Wirtschaft mancher Länder beruht überwiegend auf dem Bergbausektor, darunter so unterschiedlicher Staaten wie Kongo, Südafrika, Kanada und Australien. Einige Länder mit hoch entwickelter Industrie wie zum Beispiel Deutschland betreiben hingegen nahezu keinen Bergbau und sind auf Rohstoffimporte angewiesen. Weit mehr als ein Drittel der weltweiten Stahlproduktion findet heute in China statt, das große Mengen Eisenerz aus aller Welt importiert und dafür Stahl, Zwischenprodukte und fertige Produkte exportiert. Neue Materialien in neuen Produkten verbreiten sich mit der Geschwindigkeit von Containerschiffen über den gesamten Globus. Die Anzahl der genutzten Metalle hat sich in den letzten zwei Jahrhunderten vervielfacht und umfasst einen großen Teil des Periodensystems der Elemente. Die sogenannten Hightech-Metalle ermöglichten Anwendungen, die nicht immer auf den ersten Blick mit Metallen zusammenhängen.

1.1 Montanarchäologie und Archäometallurgie

Montanarchäologie bezeichnet die archäologische Untersuchung des Montanwesens, also von Bergwerken und Steinbrüchen, Halden und von Spuren der Erzaufbereitung, Verhüttung und Metallbearbeitung. Ausgrabungen in

alten Gruben können beispielsweise Hinweise auf die verwendete Abbautechnik liefern, aber auch datierbare Reste wie Holz, Kohle oder Keramikscherben. Reste von Aufbereitungsanlagen, sortierten Erzen und Schlacken, Werkzeugen, Öfen und Tiegeln geben Hinweise auf die Technologie der Verarbeitung und Verhüttung. Diese Ausgrabungen sind die Basis für die weitergehende Untersuchung von Schlacken und Metallartefakten mit naturwissenschaftlichen Methoden, was als Archäometrie beziehungsweise Archäometallurgie bezeichnet wird (Rehren und Pernicka 2008; Killick und Fenn 2012). Dabei geht es sowohl um die Rekonstruktion der damaligen Technologie als auch um die Art und Herkunft der Erze und Metalle, was wiederum wichtig für die Rekonstruktion von Handelsrouten ist.

Es ist nicht leicht, die Art und Herkunft der Erze aus der Zusammensetzung von Metallartefakten zu entschlüsseln. Deren Spurenelemente können Hinweise geben, etwa der typische „Fingerabdruck“ von Fahlerzen (Krause 2003) in vielen mitteleuropäischen Bronzeartefakten (s. Abschn. 2.4). Der Verhüttungsprozess hat jedoch ebenfalls große Auswirkungen auf die Zusammensetzung eines Metalls: Wichtig sind die Temperatur und die Redoxbedingungen im Ofen sowie die Art und Menge zugesetzter Substanzen.

Mehr Informationen können aus den Schlacken, also dem Abfall der Verhüttung, und aus Zwischenprodukten wie der Matte (s. Abschn. 2.2) gewonnen werden, die in der Umgebung der alten Öfen ausgegraben werden. Die Schlacke soll bei der Verhüttung Verunreinigungen aus dem Metall entfernen. Geschmolzene Schlacke entsteht beim Aufschmelzen aus den unbrauchbaren Bestandteilen des Erzes und aus den Zuschlagsstoffen. Auf das Erz abgestimmte Zuschlagsstoffe helfen, ihren Schmelzpunkt zu verringern und die Fließfähigkeit zu verbessern. Die Schlacke bildet eine eigene Schmelzschicht über der Metallschmelze; nachdem sie aus dem Ofen geflossen ist, erstarrt sie zu dunklen, blumenkohlförmigen Klumpen. Diese bestehen aus mikroskopisch kleinen Kristallen, bei denen es sich überwiegend um Silikatminerale handelt. Somit werden bestimmte Bestandteile des Erzes gewollt oder ungewollt mit der Schlacke abgetrennt. Mineralogen können aus der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung Hinweise auf die verwendeten Erze und zugefügten Stoffe gewinnen und eventuell die Temperatur und die Redoxbedingungen im Ofen ermitteln. Mit diesen Informationen kann aus der Menge der in einer Ausgrabung gefundenen Schlacke auch auf die Menge des dort produzierten Metalls geschlossen werden.

Was die Herkunft von Metallen angeht, ist eine Untersuchung der Bleisotope am aussagekräftigsten. Die Verhältnisse von ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb sind wie ein Fingerabdruck, der mit den entsprechenden Daten von Erzproben unterschiedlicher Herkunft verglichen wird. Das funktioniert, da sich die Isotopenverhältnisse beim Verhütten nicht ändern. Inzwischen gibt

es Datenbanken, in denen die Isotopendaten von sehr vielen Vorkommen gesammelt wurden. In Objekten aus Silber, Kupfer oder Kupferlegierungen ist Blei in ausreichender Menge enthalten, bei diesen Metallen funktioniert die Methode sehr gut. Das Ergebnis ist nicht immer ganz eindeutig, weil sich die Fingerabdrücke mancher Erzvorkommen zu sehr ähneln – umso mehr, je weiter der Radius um infrage kommende Minen gezogen wird. Auf jeden Fall können sehr viele potenzielle Minen ausgeschlossen werden, manchmal können wir sogar folgern, dass mit großer Wahrscheinlichkeit ein bestimmter Teil eines großen Bergbaureviers das Erz geliefert hat.

Eine weitere Schwierigkeit ist, dass es sich nicht immer um Metall handelt, das von einer einzigen Lagerstätte stammt. Wir müssen zum Beispiel davon ausgehen, dass auch Schrott eingeschmolzen und recycelt wurde. Das Blei in Bronze ermöglicht Aussagen über die Herkunft des Kupfers, für das Zinn gibt es leider noch keine entsprechende Methode. Immerhin können die Zinnisotope in korrodierten Bronzeobjekten zuverlässig klären, ob es sich um Originale oder um Fälschungen handelt (Nickel et al. 2011).

Die Herkunft von Gold kann mithilfe der Osmiumisotope ermittelt werden (Junk und Pernicka 2003). Gold enthält oft mikroskopisch kleine Einschlüsse von Platin, zusammen mit anderen Platingruppenelementen wie Osmium. Das Verhältnis $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ der Einschlüsse hängt von der Art des primären Goldvorkommens ab. In Flüssen sammeln sich Goldfitter mit den verschiedensten $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ an, werden aber sehr viele Einschlüsse gemessen, erhalten wir einen statistischen Fingerabdruck für das Vorkommen. Bei der Herstellung von Goldmünzen und anderen Artefakten bleibt diese Variabilität der Einschlüsse innerhalb der Münze erhalten. Für die Messung wird ein Laserstrahl auf den Einschluss geschossen, wobei eine winzige Menge verdampft. Der zurückbleibende Krater ist mit bloßem Auge nicht sichtbar. Allerdings gibt es bisher noch keinen großen Datensatz der Lagerstätten, mit dem das Ergebnis verglichen werden könnte.

Die mikroskopisch kleinen Strukturen des Metalls schließlich geben uns Hinweise auf die Metallbearbeitung und auf den Gebrauch von Werkzeugen. Im mikroskopischen Maßstab bestehen Legierungen aus sogenannten Kristalliten, deren Form und Gefüge sich beim Gießen, Hämmern und Schmieden verändern.

Wie auch in anderen Bereichen der Archäologie ist eine zuverlässige Datierung von Metallobjekten, Öfen und Werkstätten wichtig, um die technologische Entwicklung und den Austausch von Ideen zwischen verschiedenen Regionen zu vergleichen. Bei einer ungestörten Stratigrafie einer Ausgrabung mit mehreren Siedlungsschichten kann das relative Alter angegeben werden. Leider ist das nicht immer der Fall, und viele Funde können nicht zuverlässig datiert werden.

Die Radiokarbonmethode (C14-Methode) erlaubt eine zuverlässige Datierung organischer Reste wie Holzkohlestücke, hölzerne Stützen in Bergwerken, Knochen, verkohlte Essensreste in Keramiken und manchmal auch Reste des Brennmaterials innerhalb einer Keramikscherbe. Das radioaktive Isotop ^{14}C zerfällt mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren. In der Atmosphäre ist jedoch das Verhältnis zwischen dem radioaktiven ^{14}C und dem häufigsten Kohlenstoffisotop, dem stabilen ^{12}C , nahezu konstant, da ^{14}C durch die Interaktion von kosmischer Strahlung mit Stickstoff ständig neu entsteht. Lebende Pflanzen nehmen das CO_2 aus der Atmosphäre auf und bilden Biomasse, deren Kohlenstoffisotopenverhältnis demjenigen der Atmosphäre entspricht. Sobald der Austausch mit der Atmosphäre unterbrochen ist – bei einem lebenden Baum ist das bereits im Inneren des Holzstamms der Fall – verändert sich das Isotopenverhältnis durch radioaktiven Zerfall, die Uhr beginnt zu ticken.

Das direkt aus dem Isotopenverhältnis berechnete Alter wird meist als „Jahre vor heute“, BP (*before present*), angegeben, wobei man das Jahr 1950 als „heute“ definiert, damit Messungen miteinander vergleichbar bleiben. Angegeben wird auch die statistische Genauigkeit der Angabe. Die Standardabweichung 1σ bedeutet, dass der richtige Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 68,2% innerhalb des angegebenen Intervalls liegt, bei einer Angabe von 2σ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,4%. Dieser Fehler beträgt in seltenen Glücksfällen ± 10 Jahre, meist liegt er in der Größenordnung von einigen Jahrzehnten, manchmal auch bei mehr als ± 100 Jahren.

Dabei handelt es sich allerdings noch nicht um das tatsächliche Alter, weil das Kohlenstoffisotopenverhältnis in der Atmosphäre im Verlauf der Jahrhunderte eben doch nicht ganz konstant war. Die Daten müssen also erst kalibriert werden. Hier helfen die Jahresringe von Bäumen weiter. Das Alter des Holzes eines frisch gefällten Baums kann Ring für Ring auf das Jahr genau abgezählt und mit dem gemessenen Wert verglichen werden. Damit kommt man schon weit, es gibt sehr alte Bäume wie zum Beispiel die knorrigen Kiefern (*bristlecone pines*) in den White Mountains in Kalifornien, die bis zu 5000 Jahre alt sind und noch immer leben. Wir können aber auch ältere Baumstämme verwenden. Jeder Baumring ist je nach den klimatischen Bedingungen des jeweiligen Jahres unterschiedlich dick, und so ergeben sich Muster, die wir von Stamm zu Stamm vergleichen können, um ältere Stämme unserem Archiv hinzuzufügen. Das wichtigste derartige Archiv hat die Universität Hohenheim aufgebaut: Die zum Teil in Kiesgruben gefundenen Stämme reichen lückenlos mehr als 10.000 Jahre zurück. Auf dieser Grund-

lage kann eine Kalibrationskurve erstellt werden. Mit dieser erhalten wir das kalibrierte Alter, das innerhalb der Fehlergrenzen dem wirklichen Alter der organischen Substanz entspricht. Es wird üblicherweise in unserer Kalenderrechnung, also als Jahre vor oder nach Christus, angegeben.

Das kalibrierte Alter wird immer als Zeitintervall angegeben, das wirkliche Alter liegt also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit irgendwo innerhalb des Intervalls. Leider hängt die Genauigkeit des Ergebnisses nicht nur von Statistik und der Messgenauigkeit im Labor ab, sondern auch von der Neigung der Kalibrationskurve für das entsprechende Alter. Von Weitem gesehen verläuft die Kurve fast gerade diagonal durch das Diagramm, bei näherer Betrachtung sehen wir ein ständiges leichtes Zittern. Immer wieder gibt es auch flache Passagen, an denen die Kurve von leichten Schwankungen abgesehen horizontal verläuft. Das bedeutet, dass ein Jahr auf der unkalibrierten Seite einem entsprechend langen Zeitraum auf der kalibrierten Seite entspricht.

Für uns ist ein 400 Jahre breites Plateau der Kalibrationskurve besonders problematisch, da es Datierungen in der frühen Eisenzeit quasi unmöglich macht. Ein unkalibriertes Alter von 2450 BP entspricht daher dem Zeitraum 800–400 v. Chr., auch wenn die Messung noch so genau war. Im dritten Jahrtausend v. Chr., was im Nahen Osten der frühen Bronzezeit entspricht, gibt es drei Plateaus, die jeweils etwa 200 Jahre lang sind. Das sogenannte *wiggle matching* ermöglicht es in seltenen Fällen, trotzdem eine genauere Angabe zu machen. Man misst dazu möglichst viele Baumringe eines Holzstücks und vergleicht die Ergebnisse mit dem Zittern der Kalibrierungskurve.

Die Datierung eines Holzkohlestücks gibt uns natürlich das Alter des Holzes an, was nicht zwangsläufig dem Alter des Ofens entspricht, in dem es verfeuert wurde. Da wir Metallobjekte und Bausteine nicht direkt datieren können, sind wir darauf angewiesen, sie relativ zu datierbaren Objekten einzuordnen, was eine ungestörte Stratigrafie voraussetzt.

Interessante Ergebnisse liefert auch die Untersuchung der Schwermetallkontamination in Seesedimenten. Der Beginn des Bergbaus oder eine Steigerung der Produktion lässt sich in den datierbaren Schichten leicht nachvollziehen. Selbst der hohe Verbrauch an Brennmaterial hinterließ Spuren, verschwindende Wälder lassen sich durch eine Analyse der im Sediment abgelagerten Pollen verfolgen.

Metallurgische Experimente sind ein weiterer Aspekt. Mit nachgebauten Öfen können wir die Technologie ausprobieren und deren Effektivität oder Probleme nachvollziehen. Wir können die Eigenschaften bestimmter Legierungen testen oder die Arbeitsschritte der Goldschmiedekunst rekonstruieren.

1.2 Grundlegende Eigenschaften von Metallen und Legierungen

Etwa 80 % aller Elemente zählen zu den Metallen. Neben diesen Elementen gehören auch Legierungen, Mischungen aus verschiedenen metallischen Elementen, zu den Metallen. Historisch wichtige Legierungen sind Bronze (Kupfer und etwas Zinn), Messing (Kupfer und etwas Zink) und Stahl (Eisen und etwas Kohlenstoff, meist mit weiteren Metallen wie Mangan, Chrom, Nickel).

Vier wichtige Eigenschaften zeichnen alle Metalle aus: ein starker metallischer Glanz, eine gute plastische Verformbarkeit (Duktilität), eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaften gehen letztlich auf die Anordnung der Atome und auf die zwischen diesen wirkende metallische Bindung zurück. Die Atome sind so dicht wie nur möglich angeordnet: Bei gleich großen Kugeln erhalten wir dabei die sogenannte dichteste Kugelpackung, die es in einer kubischen und einer hexagonalen Variante gibt. Die äußersten Elektronen der Atome werden sozusagen von allen Atomen geteilt und sind frei beweglich. Die beteiligten Atome haben die Oxidationsstufe 0, im Gegensatz zu Verbindungen mit ionischer oder kovalenter Bindung.

Diese Anordnung setzt sich aber nicht unendlich weit fort. Vielmehr ist ein Metallstück aus mikroskopisch kleinen Körnchen zusammengesetzt, die wir Kristallite nennen. Bei einer Legierung sind die zugefügten Elemente nicht etwa gleichmäßig verteilt, stattdessen erhalten wir verschiedene Phasen mit definierter Zusammensetzung in einem ganz bestimmten Kristallgitter. Diese sind durchaus mit den Mineralen eines Gesteins vergleichbar, wobei sich Form und Anordnung der Kristallite bei verschiedenen Bearbeitungsmethoden – Gießen, kaltes oder heißes Hämmern, Glühen und Abschrecken und so weiter – verändern.

Diese meist mit griechischen Buchstaben benannten intermetallischen Phasen haben eine mehr oder weniger feste stöchiometrische Zusammensetzung. Das liegt daran, dass die verschiedenen Elemente unterschiedliche Atomradien haben und in einer Bindung beteiligte Elektronen unterschiedlich stark anziehen (Elektronegativität). Entsprechend können die Atome von zwei verschiedenen Metallen in bestimmten Verhältnissen besonders gut in eine dichte Anordnung gepackt werden. Im Gegensatz zu anderen Verbindungen mit exakten stöchiometrischen Verhältnissen sind die Zusammensetzungen intermetallischer Phasen etwas variabler. Es gibt daher mehr oder weniger breite Phasenbereiche, deren Breite temperaturabhängig ist. Einige nur bei hoher Temperatur stabile Phasen wandeln sich beim Abkühlen in andere Phasen um.