

# GEWINNUNG UND VERBREITUNG DER METALLE IN PRÄHISTORISCHER ZEIT

1. Einleitung .....	21	mische Signatur von Lagerstätten 67. – 4.3. Metallurgische Aspekte 76. – 4.4. Chemische Analyse 79. – 4.5. Isotopenanalyse 99.
2. Die Häufigkeit der gediegenen Metalle .....	23	
3. Die frühesten Funde .....	28	5. Ergebnisse und Ausblicke .....
3.1. Unlegiertes Kupfer und Blei 28. – 3.2. Kupferlegierungen 47. – 3.3. Silber und Blei 56. – 3.4. Gold 59. – 3.5. Eisen 60. – 3.6. Das Auftreten der Metalle im Überblick 63.		5.1. Kupfer und Zinn in der ägäischen Frühbronzezeit 106. – 5.2. Blei und Silber in der ägäischen Frühbronzezeit 108. – 5.3. Äneolithisches Kupfer auf dem Balkan 113. – 5.4. Kupferhandel der späten Bronzezeit im Mittelmeerraum 114.
4. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Herkunft von Metallen .....	63	6. Zusammenfassung .....
4.1. Historische Entwicklung 63. – 4.2. Die che-		116

## 1. Einleitung

Die Entdeckung der Metalle und die Entwicklung der Metalltechnologie stellen bedeutende Einschnitte in der Geschichte der Menschheit dar. Die unveränderte Aktualität der 1836 von Ch. Jürgensen Thomsen eingeführten Periodisierung der Vorgeschichte in Stein-, Bronze- und Eisenzeit ist beredtes Zeugnis dafür. Allerdings zeigen die seither wiederholt unternommenen Versuche, dieses System zu modifizieren und zu erweitern, (z.B. von Pulszky 1884; Much 1886; Müller-Karpe 1974; Strahm 1981; die Forschungsgeschichte faßte erst jüngst Lichardus 1991 a zusammen), daß es schwierig ist, diese Einschnitte genau zu definieren. Die Einführung der Kupferzeit als Übergangsperiode zwischen Stein- und Bronzezeit und die damit verbundenen begrifflichen Schwierigkeiten spiegeln diese Problematik wider.

In Wirklichkeit kann man von einer »Entdeckung« der Metalle wohl ebensowenig sprechen wie von einer »Entdeckung« des Feuersteins. Metalle und Erze bilden offensichtlich einen Teil jener natürlichen Ressourcen, die sich der Mensch über einen langen Zeitraum aneignete und in zunehmendem Maße sowohl bezüglich der Form als auch der physikalischen Eigenschaften für seine Bedürfnisse veränderte. Eine wichtige Methode war dabei mit Sicherheit der kontrollierte Gebrauch des Feuers, eine unerläßliche Voraussetzung für metallurgische Prozesse. Die Erhitzung von Feuerstein läßt sich bis in das ältere Paläolithikum nachweisen (Wintle und Aitken 1977), aber es ist noch unklar, wann Feuer nach Belieben erzeugt und kontrolliert werden konnte. Viele anorganische Materialien wie etwa Kalkstein und Ton, aber auch viele Erzminerale, werden im Feuer chemisch irreversibel verändert. Die damit einhergehenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften wie Farbe, Härte, Bruchfestigkeit usw. sind auffällig, und es ist anzunehmen, daß sie immer wieder auftraten und gelegentlich auch beachtet wurden.

Solche individuellen Entdeckungen führten aber erst dann zu Innovationen, wenn die so entstandenen Materialien (z.B. gebrannter Kalk oder Keramik) allgemein als brauchbar angesehen wurden bzw. die gesellschaftlichen Voraussetzungen für deren Verwendung gegeben waren. Dies war offenbar erst nach dem Übergang zu einer sesshaften Lebensweise der Fall, als allmählich künstlich hergestellte Werkstoffe in das tägliche Leben Eingang fanden. Nach neueren Funden zu schließen, reichen die Anfänge dieses Prozesses im Vorderen Orient bis in das ausgehende Paläolithikum etwa um 12000 v. Chr. zurück (Moore



1985), und es ist sicher kein Zufall, daß die ersten pyrotechnologisch hergestellten Werkstoffe, nämlich Gips- und Kalkmörtel, in derselben Region und zu gleicher Zeit auftauchen (Kingery et al. 1988). Mit der Errichtung der ersten stabilen Häuser begann auch die Verwendung von Mörtel als Architekturbestandteil in der Form von Mörtelanstrichen, Stuck- und später auch Terrazzoböden. Hier war offensichtlich erstmals eine nützliche Anwendung des Kunstproduktes Mörtel in größerem Stil gegeben. Daneben und wahrscheinlich auch davor wurde Mörtel in kleinen Mengen für Amulette, Gefäße, Perlen und Skulpturen verwendet.

Der Unterschied in der verwendeten Menge ist wesentlich, denn kleine Mengen von gebranntem Gips oder Kalk können durchaus zufällig entstehen, wenn eine Feuerstelle von Gips- oder Kalkbrocken eingesäumt wird. Wenn dann noch die gebrannten Teile naß wurden, sei es durch Regen oder durch Löschen des Feuers, erhielt man eine formbare Masse, die nach kurzer Zeit wieder hart wurde. Alle diese Vorgänge lassen sich noch durch Zufälligkeiten erklären, wenn auch eine gewisse menschliche Neugier und Experimentierfreudigkeit vorausgesetzt werden muß. Gebrannter Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) kann schon bei relativ tiefen Temperaturen von 150 bis 400°C hergestellt werden, so daß auch größere Mengen relativ einfach zugänglich waren. Dagegen erfordert das Brennen von Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) zu  $\text{CaO}$  Temperaturen von mehr als 800°C, die je nach Menge und Stückgröße der Kalkcharge über einige Stunden oder sogar Tage aufrecht erhalten werden müssen. In beiden Fällen muß das gebrannte Produkt mit Wasser und eventuell mit Zuschlägen vermischt werden und kann dann während einer Zeit von einigen Stunden oder Tagen verarbeitet werden. Wenn etwa für die Herstellung des Terrazzobodens (Taf. 8,1) eines Gebäudes in Çayönü (ca. 8000 v. Chr.) etwa zwei Tonnen Kalkstein verwendet wurden (Gourdin und Kingery 1975), dann kann dies nicht auf zufälligen Ereignissen beruhen, sondern läßt auf einen langwierigen und gezielten Herstellungsprozeß schließen. Denn es ist zu berücksichtigen, daß zum Brennen dieser Menge wahrscheinlich etwa zehn Tonnen Holz nötig waren, wenn – wie anzunehmen – der Kalk in einem offenen Feuer und nicht in einem Ofen gebrannt wurde. Abgesehen von möglichen Schlußfolgerungen über die Organisation dieser Gemeinschaft läßt sich daran erkennen, daß die Pyrotechnologie, d. h. die kontrollierte Anwendung des Feuers zur gezielten Veränderung bestimmter Materialien, bereits vor der Einführung von Keramik und Metallurgie einen beachtlichen Entwicklungsstand erreicht hatte.

Die Identifizierung von Mörtel, der aus gebranntem Kalk oder Gips hergestellt wurde, ist nicht ganz einfach, denn in beiden Fällen wandelt sich der Mörtel wieder in das Ausgangsprodukt um, das in der Natur vorkommt. Allerdings unterscheidet sich das Kunst- vom Naturprodukt durch die Mikrostruktur, die in den meisten Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht werden kann. Eine ähnliche Situation ist bei der Rekonstruktion der Anfänge der Metallurgie gegeben, weil auch Metalle in der Natur vorkommen und die Unterscheidung zwischen Natur- und Kunstprodukt nicht immer leicht fällt. Es ist unzweifelhaft, daß Metalle zuerst als Naturprodukt, d. h. als besondere Art von Stein, verwendet und verarbeitet wurden. Aber die gesamte Weiterentwicklung, vor allem der Beginn der gezielten Umwandlung von Erz in Metall, beruht auf sehr wenigen, meist nicht eindeutig interpretierbaren Funden. Sie lassen sich zwar im großen und ganzen in ein Entwicklungsschema einstufen, das sowohl technologisch (Wertime 1973) als auch lagerstättenkundlich (Charles 1980) interpretierbar ist. Demnach kommt das Schmelzen und Gießen von Kupfer noch vor der Verhüttung, mit der auch gleichzeitig die ersten (unbeabsichtigten) Legierungen auftreten. Mindestens seit dem dritten Jahrtausend werden Legierungen gezielt hergestellt. Diese Arbeitshypothese beruht auf dem analysierten Fundbestand an Metallobjekten in der Alten Welt, aber es gibt Anzeichen, daß in anderen Weltregionen die Entwicklung der Metallurgie einen ähnlichen Verlauf genommen hat (Muhly 1986). Im nächsten Kapitel wird noch einmal der aktuelle Fundbestand an frühen Metallobjekten in der Alten Welt zusammengefaßt, weil in den letzten Jahren wichtige Neufunde hinzugekommen sind und weil die bisherigen Arbeiten vorwiegend auf Kupfer in Vorderasien konzentriert waren. Hier soll im wesentlichen ein Überblick über das erste Auftreten aller Metalle und Legierungen in der gesamten Alten Welt gegeben und auf das Verhältnis zwischen Vorderasien und Europa näher eingegangen werden.

Bei solchen großräumigen Vergleichen bediente man sich bisher in erster Linie der Formenkunde. Gerade die frühen Metallartefakte sind aber häufig einer Typologie nicht zugänglich, weil es sich meist um ein-



Element	Häufigkeit in der Erdkruste (in µg/g)
Platin	0.001
Gold	0.003
Palladium	0.001
Osmium	0.00005
Iridium	0.0001
Rhutenium	0.0001
Rhodium	0.00005
Quecksilber	0.08
Tellur	0.002
Silber	0.08
Selen	0.05
Kupfer	75
Bismut	0.06
Blei	8.0
Eisen	70700
Antimon	0.2
Arsen	1.0

Tab. 1 In der Natur vorkommende Metalle, gereiht nach ihrer Reduzierbarkeit, und ihre Häufigkeit in der Erdkruste (Taylor und McLennan 1985). Die Werte für Hg stammen aus der älteren Literatur (Mason 1966) und sind wahrscheinlich zu hoch. Von den Platinmetallen gibt es nur für Ir und neuerdings auch für Os (Esser und Turekian 1993) zuverlässige Angaben. Die hier angegebenen Werte für Ru, Rh und Pt sind Schätzungen anhand der älteren Literatur und der neuen Werte für Os und Ir. Der Wert für Te wurde aus dem kosmischen Se/Te-Verhältnis von ca. 32 und der Selenhäufigkeit abgeschätzt.

fache Formen handelt. Seit langem bestehen Bestrebungen, die Formenkunde durch eine Materialtypologie zu ergänzen, aber diese Ansätze sind in der Archäologie noch weitgehend umstritten. Es ist daher auch ein Anliegen dieser Übersicht, den derzeitigen Stand sowie die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung naturwissenschaftlicher Methoden im Hinblick auf eine Materialtypologie von Metallobjekten sowie deren Herkunft darzustellen. Abschließend wird die Vorgangsweise anhand einiger Beispiele erläutert.

## 2. Die Häufigkeit der gediegenen Metalle

Kupfer ist wahrscheinlich das erste Metall, mit dem der Mensch in Berührung kam. Es handelt sich um sogenanntes gediegen Kupfer, d. h. Kupfer, das in der Natur metallisch vorkommt. Dies gilt nach dem derzeitigen Kenntnisstand weltweit, sogar in Regionen wie Mexiko oder Peru, die für ihren sagenhaften Goldreichtum bekannt waren<sup>1</sup>. Außer Kupfer und Gold gibt es noch eine Reihe anderer Metalle, die gediegen vorkommen (Tab. 1).

Warum also spielt Kupfer eine solch herausragende Rolle für die Anfänge der Metallurgie? Eine plausible Methode zur Beantwortung dieser Frage hat C. C. Patterson (1971) aufgezeigt, indem er aus geochemischen Daten und Abschätzungen die relative Häufigkeit von Kupfer, Silber und Gold in prähistorischer Zeit berechnete. Im folgenden wird dies unter Verwendung neuerer Daten für Kupfer und Gold wiederholt und vertieft.

Ausgangspunkt dieser Überlegungen ist die geochemische Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß unter den gediegen vorkommenden Metallen außer Eisen Kupfer das bei weitem häufigste Metall ist. Diese Zahlen werden aber aus den durchschnittlichen Gehalten repräsentativer Gesteine in der Erdkruste abgeschätzt. Es stellt sich deshalb zuerst die Frage, welcher Anteil davon sich in lokalen Anreicherungen (Lagerstätten) befindet. Denn manche Elemente weisen zwar eine relativ hohe

<sup>1</sup> In der Mineralogie werden alle in der Natur vorkommenden Metalle »gediegen« genannt. Die Anfänge der Metallurgie in Mittel- und Südamerika liegen noch weitgehend

im Dunkeln, weil die meisten bisher bekannt gewordenen frühen Metallobjekte aus dem Handel und nicht aus kontrollierten Grabungen stammen.



	Kupfer	Silber	Gold	Blei	Zinn
geochemische Häufigkeit in der Erdkruste (in $\mu\text{g/g}$ ) <sup>a</sup>	75	0.08	0.003	8.0	2.5
relativ	25000	25	1	2500	100
Gehalt in Kontinenten (in $10^{12}$ Tonnen) <sup>b</sup>	1800	2	0.07	200	60
Weltproduktion 1982 in 1000 Tonnen <sup>c</sup>	6900	14	1.3	3700	160
Anteil des Gehaltes in Kontinenten (in 0.000001%)	0.4	0.7	1.8	1.8	0.3
Weltproduktion 1972 in 1000 Tonnen <sup>d</sup>	7100	9.3	1.4	3500	230
Weltproduktion 1953 in 1000 Tonnen <sup>e</sup>	2800	6.6	0.88	1900	190
Weltproduktion 1929 in 1000 Tonnen <sup>f</sup>	1900	8.1	0.6	1700	195
geschätzte Weltproduktion bis 1925 (in $10^6$ Tonnen) <sup>g</sup>	48	0.55	0.040	110	7.6
relativ	1200	14	1	3200	200

Tab. 2 Vergleich der geochemischen Häufigkeiten von Kupfer, Silber, Gold, Blei und Zinn mit Produktionsziffern dieser Metalle.  
 – <sup>a</sup> Taylor und McLennan 1985; <sup>b</sup> Masse der Kontinente  $23.6 \times 10^{24}$  g (Taylor und McLennan 1985); <sup>c</sup> Guilbert und Park 1986;  
<sup>d</sup> Sames 1974; <sup>e</sup> Schneiderhöhn 1955; <sup>f</sup> Friedensburg 1936; <sup>g</sup> Patterson 1971.

Konzentration in der Erdkruste auf, bilden aber kaum eigene Lagerstätten. Ein Beispiel ist etwa Cobalt<sup>2</sup>, das eine Häufigkeit von  $25 \mu\text{g/g}$  aufweist, aber fast nur als Begleitelement in anderen Erzen, v. a. Nickel und Kupfer, auftritt. Dennoch ist das Nickel/Cobalt-Verhältnis sowohl bezogen auf die Krustenhäufigkeit als auch auf die Weltjahresproduktion 1972 (Sames 1974) etwa gleich und das Kupfer/Cobalt-Verhältnis nur etwa einen Faktor 10 höher als das Produktionsverhältnis der beiden Metalle. Deshalb läßt sich der Anteil der Metalle in Lagerstätten ganz gut anhand deren Produktionszahlen ablesen. Sowohl die Prospektion (und damit die Kenntnis der Vorräte) als auch die Produktion hängen natürlich nicht nur von der Verfügbarkeit, sondern auch von der Nachfrage ab. Deshalb gilt dieser Zusammenhang nicht für Metalle, die erst in jüngster Zeit produziert werden. Ein extremes Beispiel wäre Gallium mit einer Krustenhäufigkeit von  $15 \mu\text{g/g}$ , also fast so hoch wie die von Cobalt, und einer Weltjahresproduktion von nur etwa 50 t. Hier spielt aber zusätzlich eine Rolle, daß es für dieses bei  $30^\circ\text{C}$  schmelzende Metall nur wenige spezielle Anwendungen gibt.

Glücklicherweise sind die Unterschiede zwischen Krustenhäufigkeit und Produktion bei den im Altertum genutzten Metallen weit geringer, wie aus Tabelle 2 zu erkennen ist. Danach werden von Kupfer, Silber, Gold, Blei und Zinn jährlich etwa 0.000001% ihres Gesamtbestandes in der Erdkruste entnommen, wobei es für Gold und Blei im Vergleich zu Kupfer und Zinn offensichtlich eine höhere Nachfrage gibt. Genau genommen geben die Angaben in Zeile 4 den Weltjahresverbrauch und nicht die Produktion im Jahr 1982

<sup>2</sup> Nach einer Empfehlung der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) wurden im deutschen Sprachraum einige Elementnamen geändert, so z.B. von Kobalt (chemisches Symbol Co) auf Cobalt und Wismut (chemisches Symbol Bi) auf Bismut. Nach einer gewissen

Übergangszeit hat sich die neue Nomenklatur mittlerweile durchgesetzt. Siehe auch: Regeln für die Nomenklatur der Angewandten Chemie 1970, Verlag Chemie (Weinheim, 1970).



wieder. Aber die Rückgewinnung aus Schrott spielte damals wohl weltweit gesehen noch eine geringe Rolle, so daß der Verbrauch praktisch der Produktion entspricht. Zumindest war dies noch im Jahr 1972 der Fall, als die Produktions- und Verbrauchsziffern gleich waren (Sames 1974). Interessant ist auch, daß sich die Verhältnisse der Produktionsziffern nicht wesentlich änderten, wobei in diesem Zusammenhang Änderungen um eine halbe Größenordnung (entspricht einem Faktor 3) noch als gering einzustufen sind. Man kann deshalb den Schluß ziehen, daß der Anteil dieser Elemente in nutzbaren Lagerstätten ebenfalls etwa gleich ist. Für die folgende Betrachtung ist das wichtig, weil dies die Verfügbarkeit dieser Metalle für den Menschen widerspiegelt. In der Tat gelten die gleichen Relationen auch für die geschätzten Produktionsziffern von prähistorischer Zeit bis 1925 (Patterson 1971) mit Ausnahme von Kupfer. Eine erneute Abschätzung der gesamten Kupferproduktion unter Einschluß vieler neuer Erkenntnisse über die frühe Metallurgie wäre wünschenswert. Da die geochemischen Verhältnisse der anderen Elemente auffallend gut mit den Verhältnissen der modernen Produktionsziffern übereinstimmen, ist die vor dem Jahr 1925 produzierte Menge an Kupfer wohl unterschätzt worden. Global gesehen haben sich die Verhältnisse der Produktionsziffern seit dem Mittelalter wahrscheinlich nicht wesentlich geändert und im Zeitraum zwischen 1500 und heute erfolgte mit Sicherheit weit mehr als die Hälfte der Gesamtproduktion. Deshalb wird das Verhältnis von Kupfer und Gold in zugänglichen Lagerstätten zwischen dem geochemischen Verhältnis von 25000 und dem für die vormoderne Produktion von 1200 liegen. Der geometrische Mittelwert ist 5500, der im folgenden herangezogen wird.

Kupfer ist viel weniger korrosionsbeständig als Gold, so daß ein Teil des gediegen vorkommenden Metalls wieder verloren geht, aber keineswegs alles. Denn die Bedingungen für die Bildung und Korrosion von gediegen Kupfer sind nicht allzu verschieden. Es handelt sich überwiegend um Ausfällung bzw. Auflösung von Kupfermetall in wäßrigen Lösungen unter Atmosphärenbedingungen. Welcher Prozeß dominiert, hängt im wesentlichen vom Sauerstoffgehalt des Wassers ab (s. auch Kapitel 3.2). In vielen Grundwässern ist der Sauerstoffgehalt so niedrig, daß praktisch keine Verwitterung von Kupfer stattfindet, während in fließenden Oberflächenwässern die Korrosion rasch voranschreitet. Man kann über den Anteil des gediegen Kupfers, der nicht durch Korrosion verlorengeht nur spekulieren. Er ist sicher kleiner als 10% und sehr wahrscheinlich größer als 0.1%. Patterson setzte ihn mit 5% an, und es gibt keinen Grund, ihn heute zu ändern.

Als weiterer Faktor ist der Anteil an Metall in gediegener im Vergleich zu chemisch gebundener Form in Erzlagerstätten zu berücksichtigen. Für Gold ist er wohl nahezu 100%. Noch um die letzte Jahrhundertwende betrug der Anteil von gediegen Kupfer an der Weltproduktion etwa 10% (Patterson 1971), woran aber die einzigartige Lagerstättenregion vom Lake Superior in Nordamerika, die fast ausschließlich gediegen Kupfer produzierte, wesentlichen Anteil hatte. Heute ist er verschwindend gering, weil die oberflächennahen Bereiche der großen Lagerstätten, wo gediegen Kupfer bevorzugt auftritt, weitgehend abgebaut sind. Aus der älteren Literatur über Lagerstätten läßt sich abschätzen, daß ohne die Lagerstätten vom Lake Superior der Anteil von gediegen Kupfer im Mittel etwa 0.2% betrug (Patterson 1971).

Schließlich ist die Korngrößenverteilung wichtig, in der gediegene Metalle auftreten. Es ist allgemein bekannt, daß Gold, das man durch Waschen aus Flußsedimenten gewinnen kann, vorwiegend aus kleinen Flittern besteht. Größere Nuggets kommen vor, sind aber heute recht selten zu finden. Das liegt daran, daß Gold auch in Primärlagerstätten typischerweise fein verteilt vorkommt. Bei der Verwitterung des Nebengesteins verbleiben die Goldpartikel zum großen Teil in ihrer ursprünglichen Größe und werden so von den Flüssen abtransportiert. Demgegenüber entsteht gediegen Kupfer vorwiegend sekundär durch Ausfällung aus kupferhaltigen Lösungen. Unter geeigneten Bedingungen können so große Einzelstücke gebildet werden, die auch relativ resistent gegen Verwitterung sind. Der größte zusammenhängende Block von gediegen Kupfer hatte eine Masse von 420t (Taf. 8,2), während das größte Goldnugget von Gongo Soco in Brasilien »nur« 193kg wog (Mohen 1990)<sup>3</sup>. Die genaue Größenverteilung ist nicht bekannt, aber

<sup>3</sup> Dies ist nur wenig verschieden von dem Gewicht von 285kg, das Patterson 1971 für das größte Goldnugget aus der Provinz Victoria in Australien für seine Berechnungen verwendete. Dieses Nugget besteht aber nicht aus reinem

Gold sondern ist mit Nebengestein verwachsen. Das Gewicht des Goldes in diesem Nugget beträgt »nur« 57kg (Mohen 1990).



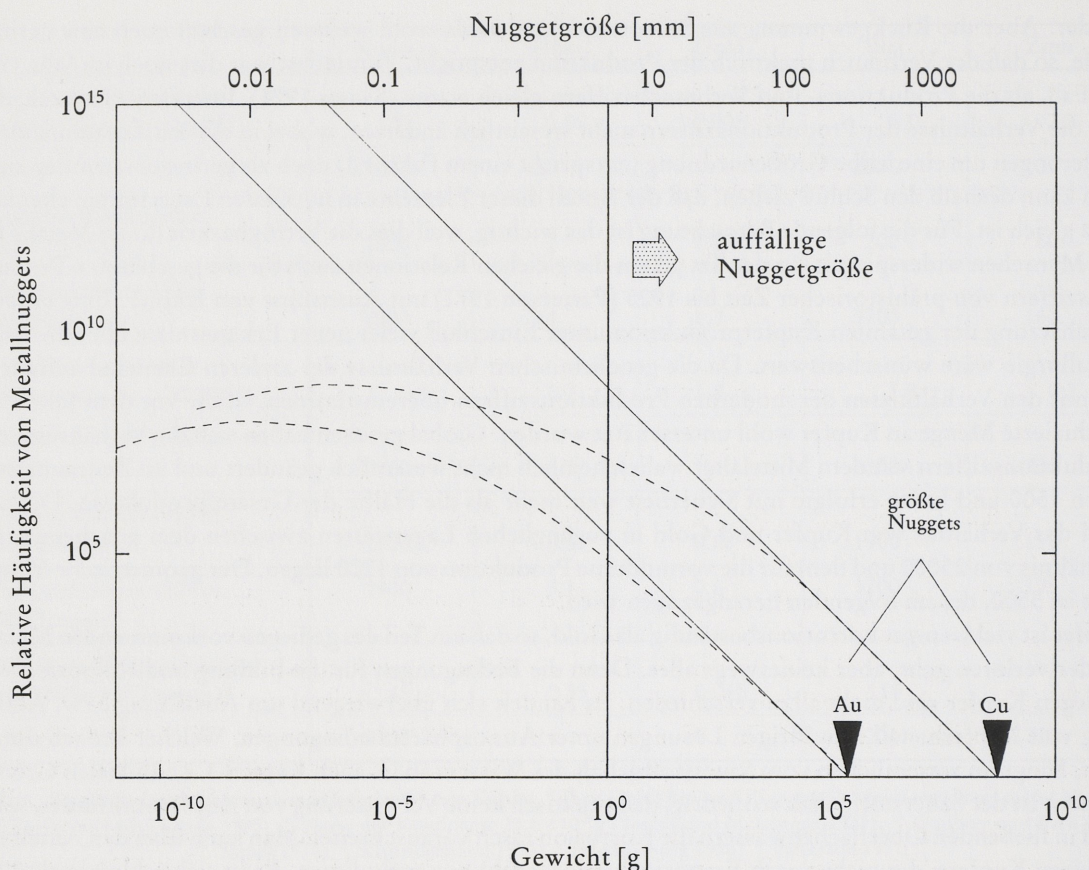


Abb. 1 Angenommene Korngrößenverteilung von gediegen Kupfer und Gold. Für die Mengenberechnung ist nur der Verlauf der Kurven oberhalb von 1 g Korngewicht wichtig. Diese Grenze ergibt sich aus praktischen Überlegungen und den Funden von Çayönü, die selten weniger als 1 g wiegen. Die Geraden entsprechen einer gleichmäßigen Massenverteilung auf die verschiedenen Korngrößen und die Kurven einer lognormalen Verteilung der Masse über die Korngrößen. Die Mittelwerte der Normalverteilungen wurden aus den maximalen Korngrößen einerseits und einem einzelnen Atom andererseits abgeschätzt und liegen bei Gold mit 0,01 mm durchaus bei einer realistischen Größenordnung. Beide Verteilungsmodelle basieren auf Annahmen und sind nicht aus Beobachtungen ableitbar. Es ist aber zu betonen, daß besonders die Abschätzung der relativen Häufigkeit von Kupfer und Gold nur unwesentlich vom Verteilungsmodell abhängt.

es ist eine plausible Annahme, daß die Gesamtmasse über alle Korngrößenfraktionen gleichmäßig verteilt ist. Das bedeutet, daß z. B. Nuggets zwischen 1 und 10 g zehn Mal weniger häufig sind als Nuggets zwischen 0.1 und 1 g, und daß Nuggets zwischen 10 und 100 g hundert Mal weniger häufig sind und so weiter. In Abb. 1 ist diese angenommene Beziehung zwischen Masse und Häufigkeit für Gold und Kupfer bildlich dargestellt. Es ist zu vermuten, daß bei gediegen Kupfer die Häufigkeit mit abnehmender Korngröße zunächst steigt und dann wieder sinkt. Dies trifft vermutlich auch für Gold zu, aber ganz sicher erst bei wesentlich kleineren Korngrößen. Im Ergebnis kann man wohl von einem Häufigkeitsverhältnis von Kupfer zu Gold im Korngrößenbereich von 1 g bis 1000 t von etwa 1000 ausgehen, was im übrigen auch der geochemischen Häufigkeit entspricht.

Wenn man nun die vier bekannten bzw. abgeschätzten Faktoren, die die Häufigkeit von gediegen Kupfer und Gold bestimmen, multipliziert (Tab. 3), kommt man zu dem Ergebnis, daß Kupfer in Metallmassen von mehr als 1 g etwa 500 Mal häufiger war als Gold. Patterson (1971) schloß auch Silber in diese Abschätzungen ein und kam zu dem Schluß, daß gediegen Silber, wie zu erwarten, noch seltener als Gold war. Diese Abschätzung ist natürlich mit großen Unsicherheiten behaftet. Es kommt aber nicht darauf an, ob gediegen Kupfer 100 oder 1000 Mal häufiger war als Gold. Wichtig ist vor allem der Befund, daß geochemische Überlegungen zu dem Ergebnis führen, daß gediegen Kupfer, entgegen einer landläufigen Mei-



	Kupfer	Gold
Verhältnis in Lagerstätten	5500	1
Anteil nach Korrosionsverlusten	0.05	1
Anteil an gediegenem Metall	0.002	1
Anteil des gediegenen Metalls in verwertbarer Größe	1	0.001
Produkt	0.550	0.001
relative Häufigkeit	550	1

Tab. 3 Abschätzung der relativen Häufigkeit von gediegen Kupfer im Vergleich zu Gold.

nung, zu Beginn der Metallurgie wesentlich häufiger als Gold war, in bester Übereinstimmung mit dem archäologischen Fundbestand.

Alle diese Überlegungen beziehen sich auf die relative Häufigkeit von gediegen Kupfer und Gold. Noch schwieriger ist eine Abschätzung der ursprünglich in der Natur vorhandenen Metallmengen. Trotzdem lohnt der Versuch, weil sich natürlich die Frage stellt, ob in der Alten Welt genügend gediegen Kupfer vorhanden war, um wenigstens den anfänglichen Bedarf zu decken. Wenn man für die Kupferproduktion bis zum Jahr 1925  $240 \times 10^6$  t annimmt, d. h. die fünffache Menge der von Patterson (1971) geschätzten Produktionsziffer (s.o.), dann erhält man nach Berücksichtigung der Faktoren für Korrosion und Häufigkeit von gediegen im Vergleich zu chemisch gebundenem Kupfer 24000 t gediegen Kupfer weltweit ohne die Anomalie am Lake Superior oder ca. 2500 t in der Alten Welt, wovon etwa die Hälfte in Massen von 1 g und mehr vorhanden war, wenn man die angenommenen Korngrößenverteilungen in Abb. 1 zugrunde legt. Diese Abschätzung gewinnt an Plausibilität, wenn man bedenkt, daß bei einer gleichmäßigen Verteilung der Gesamtmenge an gediegen Kupfer über einen Korngrößenbereich von 19 Größenordnungen<sup>4</sup>, wie in Abb. 1 dargestellt, nur ein bis zwei Nuggets von mehr als 100 t zu erwarten wären. Bei dieser Berechnung ist die untere Korngrenze etwas willkürlich bei 1 µm angesetzt, weil solch kleine »Nuggets« durch Korrosion leichter verloren gehen als größere Aggregate, so daß sich die Korngrößenverteilungen von gediegen Kupfer und Gold im unteren Korngrößenbereich doch unterscheiden dürften. Andererseits ändert sich die erwartete Häufigkeit von sehr großen Nuggets nur unwesentlich, weil deren Verteilung durch die »Rekordgrößen« fixiert ist.

Im Ergebnis kommt man auf eine vorsichtig geschätzte Menge von einer Größenordnung von 1000 t gediegen Kupfer in der Alten Welt, die sicher bei weitem ausreicht, die Anfänge der Kupferverwendung zu erklären, selbst wenn ein beträchtlicher Teil dieser Menge nicht an der Oberfläche sichtbar war. Denn das gediegen Kupfer war ja nicht gleichmäßig verstreut, sondern an einzelnen Stellen konzentriert, wo es relativ leicht zu finden war. In der Tat tauchen in der älteren Literatur immer wieder Hinweise auf, daß gediegen Kupfer früher in allen Erzrevieren relativ häufig vertreten war (Much 1886; Rickard 1932). Wenn solche Stellen einmal entdeckt waren und das Interesse an dem für damalige Verhältnisse ungewöhnlichen Material geweckt wurde, konnten einzelne Lagerstätten, ähnlich wie bei Obsidian, den Bedarf für eine weite Region decken.

<sup>4</sup> Die 19 Größenordnungen ergeben sich aus den Massen des größten ( $100 \text{ t} = 10^8 \text{ g}$ ) Kupfernuggets und der kleinsten mikroskopisch noch sichtbaren Metallmenge (ca.  $10^{-11} \text{ g}$ ). Diese Grenze ist natürlich willkürlich und sie beeinflusst die

Abschätzung der verfügbaren Gesamtmenge an gediegen Kupfer wesentlich mehr als die Abschätzung der relativen Häufigkeiten von Kupfer und Gold.



### 3. Die frühesten Metallfunde

#### 3.1. Unlegiertes Kupfer und Blei

Zusammenstellungen der frühesten Metallfunde in Vorderasien wurden wiederholt veröffentlicht und diskutiert (Bjorkman 1968; Wertime 1973; Esin 1976; Muhly 1976; de Jesus 1980; Moorey 1985; Muhly 1989; Müller-Karpe 1989), so daß hier eine tabellarische Auflistung genügt (Tab. 4). Abgesehen davon, daß in den letzten Jahren die Liste um einige wichtige frühe Funde erweitert wurde, sind zwei Aspekte besonders hervorzuheben, die für die Entstehung und Ausbreitung der Metallurgie von besonderer Bedeutung sind, nämlich die Datierung der Anfänge und die technologische Entwicklung.

Zunächst ist bei der Datierung des Neolithikums in Vorderasien ein wichtiger Durchbruch gelungen. Bekanntlich sind die relativen Chronologiesysteme in der Alten Welt nur in bestimmten Regionen anwendbar. Bei Vergleichen über große Entfernungen kann es zu »Bruchlinien« kommen, wie zuerst Renfrew (1969) anhand von  $^{14}\text{C}$ -Daten aufgezeigt hat. Trotz anfänglicher Skepsis (z. B. Milošević 1967) hat sich die Absolutdatierung mit physikalischen Methoden ( $^{14}\text{C}$ , Thermolumineszenz, Elektronenspinresonanz, Dendrochronologie u. a.) als zuverlässiger als die einfache Kulturkontaktchronologie erwiesen. Früher beobachtete Differenzen zum ägyptischen Kalender sind durch die Neubestimmung der Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls von  $^{14}\text{C}$  und vor allem durch die Kalibration mit Baumringen bekannten Alters weitgehend eingeschränkt (Damon 1987). Bis vor einigen Jahren standen aber keine Baumringe aus der Zeit vor etwa 5000 v. Chr. zur Verfügung, so daß  $^{14}\text{C}$ -Alter von mehr als etwa 6000 Jahren nicht kalibriert werden konnten. Da außerdem früher vermutet wurde, daß sich die Unterschiede zwischen  $^{14}\text{C}$ -Datierung und Kalenderalter mit zunehmendem Alter wieder verringern könnten (Bucha 1970), bürgerte es sich ein, für das Neolithikum in Europa vorwiegend kalibrierte und in Vorderasien unkalibrierte  $^{14}\text{C}$ -Alter zu verwenden. Dadurch rückte z. B. das balkanische Neolithikum, das nach kalibrierten  $^{14}\text{C}$ -Daten etwa 6000 v. Chr. beginnt (Müller 1991), zeitlich relativ nahe an das ausgehende akkeramische Neolithikum in Vorderasien, (z. B. Abu Hureyra, Tell Ramad, Can Hasan III, Suberde, akkeramisches Garmo etc.), das nach unkalibrierten  $^{14}\text{C}$ -Daten in die zweite Hälfte des 7. Jahrtausends v. Chr. gestellt wurde (Aurenche und Évin 1987).

Mittlerweile ist aber eine Kalibration von  $^{14}\text{C}$ -Altern bis zu etwa 10000 BP oder 9400 v. Chr. möglich (Becker et al. 1991; Kromer und Becker 1992; 1993). Ohne auf die zeitlichen Schwankungen des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes in der Atmosphäre im Detail einzugehen, zeigt sich, daß  $^{14}\text{C}$ -Alter im Gegensatz zu früheren Vermutungen auch im Zeitraum zwischen 9400 und 5000 v. Chr. im Durchschnitt etwa 1000 Jahre zu niedrig sind (Abb. 2). In Tabelle 5 sind deshalb neben den unkalibrierten auch die kalibrierten  $^{14}\text{C}$ -Alter aufgeführt, die für manche Fundorte ungewohnt hoch erscheinen mögen, weil sich die unkalibrierten Daten in der archäologischen Literatur eingebürgert haben. Es ist aber zu betonen, daß es keinen »Mittelweg« gibt, wenn archäologische Erwartungswerte und  $^{14}\text{C}$ -Alter nicht übereinstimmen, indem man einfach unkalibrierte  $^{14}\text{C}$ -Daten verwendet, wie es immer noch gelegentlich geschieht (z. B. Lichardus 1991a, S. 27). Sehr bald nach Einführung der Datierungsmethode mit  $^{14}\text{C}$  stellte sich nämlich heraus, daß die ursprüngliche Annahme eines konstanten  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes in der Atmosphäre (Libby 1955) nicht streng gültig war, und daß deshalb  $^{14}\text{C}$ -Alter einer Korrektur bedürfen (Abb. 3). Die Ursachen dieser Abweichungen sind physikalisch weitgehend verstanden. Sie hängen mit Variationen des erdmagnetischen Feldes zusammen, die ihrerseits zu Änderungen in der Intensität der kosmischen Strahlung führen. Kleinere Effekte bewirken auch die zyklischen Variationen der Sonnenfleckenaktivität. Ermöglicht wird die Korrektur durch die  $^{14}\text{C}$ -Datierung von Baumringsequenzen bekannten Alters. So lange noch Unklarheit über das genaue Ausmaß der Korrektur herrschte, war es üblich, für die vergleichende Chronologie nur unkalibrierte  $^{14}\text{C}$ -Alter zu verwenden. Seit einigen Jahren (Stuiver und Kra 1986) sind aber die Unsicherheiten bei der Kalibrierung im wesentlichen ausgeräumt. Da außerdem die Durchmischung der Atmosphäre relativ schnell (innerhalb eines Jahres) erfolgt, sind Änderungen der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration in der Atmosphäre weltweit einheitlich, und es ist somit möglich, die an mitteleuropäischen Eichen und Fichten erstellte Kalibrationskurve (Kromer und Becker 1993), die nunmehr bis 10000 BP reicht (Abb. 2), auch auf Vorderasien anzuwenden.



Fundort	Fundbeschreibung	Kontext	Datierung (Jahre v. Chr.)	Literatur
Çayönü Tepesi	mehr als 100 Perlen, Stichel und amorphe Stücke	alle akeramischen Phasen	8400-7500	Özdoğan 1990
Nevalı Çori	1 Perle	akeramisch	ca. 8000	Hauptmann 1993
Aşıklı Hüyük	insgesamt 39 Perlen	Schicht 2, 2 Gräber Schnitt 4-L und 4-M	7600	Esin et al. 1991
Tell Mağzaliya	1 Stichel	Mureybet IV	7500 - 8000	Bader et al. 1981
Ali Koş	1 Perle	Zone B <sub>2</sub> , Ali Koş Phase	7500	Hole et al. 1969, 427
Tepe Zageh	mehrere Ahlen	Level II, Cheshmeh Ali Phase	5500	Shahmirzadi 1977
Çoga Sefid	1 Stichel  1 Ring und 1 amorphes Stück	unterhalb einer Mauer aus der späten Sefid Phase Sefid bzw. Surkh Phase	6000  ca. 6000	Hole 1977, 245
Tell es-Sawwan	Perlen und 1 amorphes Stück (Messer?)	Schicht I	7200	El-Wailly und es-Souf 1965, 2
Tell Ramad	Anhänger	Schicht I	7200	France-Lanord und De Contenson 1973, 107-115
Çatal Hüyük	Blei- und Kupfer- perlen Blei- und Kupfer- perlen, Röhrchen, Anhänger, Finger- ringe	Schicht IX-VII  Schicht VI	7200 - 6500  6500	Mellaart 1967
Tell Sotto	Röhrchen	Schicht 1-7, Grabfund	7200	Bader 1989
Yarim Tepe I	Blech Ring Anhänger  Bleiarmband	Schicht 7 Schicht 10 Schicht 11  Schicht 11	6500-7000	Merpert und Munčaeu 1987, 1-36
Kul-Tepe	mehrere Objekte		6500-7000	Merpert et al. 1977, 82, Taf. 12, 2
Tellul et-Thalathat	2 amorphe Fragmente	Schicht XV	6700	Fukai 1977, 54
Amuq	amorphes Stück	Schicht B	6400	Braidwood und Braidwood 1960
Yarim Tepe II	Anhänger (Siegel?)	frühestes Halaf	ca. 6000	Merpert und Munčaeu 1987
Tepe Sialk	Ahlen, Stichel	Schicht I-3 bzw. I-4	5900-6200	Ghirshman 1939
Hacilar	Perlen	Schicht Ia-IIa	ca. 6000	Mellaart 1960, 87
Mersin	2 Nadeln	Schicht XXII	ca. 6000	Garstang 1953
Can Hasan III	Armband, Keulen- kopf	Schicht 2b	ca. 6000	French 1962

Tab. 4 Früheste Metallfunde in Vorderasien (nach kalibrierten <sup>14</sup>C-Daten). Alle Objekte bestehen aus Kupfer, sofern nicht anders vermerkt.



Vorderasien	Jahre v. Chr. unkalibriert	Jahre v. Chr. kalibriert	Mittel- und Südosteuropa
<i>Periode 0</i> Kebarien, Zarzien	14000 - 10000	–	Magdalénien, Gravettien (spät)
<i>Periode 1</i> Natufien, Zarzien (spät)	10000 - 8300	- 9500	ältere Dryas
<i>Periode 2</i> VKN <sup>a</sup> A, Jericho, Mureybet IB-II Hallan Çemi, Nemrik, Qermez Dere	8300 - 7600	9500 - 8700	Azilien, Allerød
<i>Periode 3</i> VKN <sup>a</sup> B, Jericho, Beidha, Mureybet IV, Çayönü, Nevalı Çori, Ganj Dareh, Ali Koş (Bus Mordeh-Phase), Aşıklı Hüyük, Mağzaliya	7600 - 6600	8700 - 7600	Frühestmesolithikum, Beuronien A, jüngere Dryas, Präboreal
<i>Periode 4</i> PPN B (spät), Abu Hureyra, Bouqras, Ramad, Ras Şamra V C, Abu Goş, Çatal Hüyük XII-IX, Can Hasan III, Suberde, aker. Ğarmo, Ali Koş (Ali Koş Phase), Çafer Höyük	6600 - 6000	7600 - 7000	Beuronien B/C, Boreal
<i>Periode 5</i> Byblos (néo. ancien), Amuq A, Ras Şamra V B, Çatal Hüyük VIII- II, Yarim Tepe I (XII-IX), Umm Dabağıye, Ali Koş (Mohammed Jaffar Phase), arch. Susiana I, Mersin XXVI-XXXII	6000 - 5600	7000 - 6400	Spätmesolithikum
<i>Periode 6</i> Ras Şamra V A, Amuq B, Byblos (néo. ancien final), Hassuna, Halaf (früh), Samarra, 'Obed I, Sefid, Surkh, arch. Susiana II (Susiana a) Karanovo I, Proto-Sesklo, Mersin XXV, Hacilar IX-VI Ilıpınar X, Fikirtepe	5600 - 5000	6400 - 5800	monochromes Neolithikum (Lepenski Vir, Poljanica, Donja Branjevina), Starčevo (früh)
<i>Periode 7</i> Can Hasan I, 2A/B, Ras Şamra IV C-B, Amuq C, Byblos (néo. moyen), Halaf (mittel), 'Obed II, Sabz, Khazineh, Ilıpınar IX-VIII Coga Mami, arch. Susiana III (Susiana b), Anau IA, Hacilar V-I, Mersin XX-XXIV	5000 - 4500	5800 - 5400	Sesklo, Karanovo I/II, Körös- Criş-Starčevo, Bug/Dnjestr
<i>Periode 8</i> Byblos (néo. recent), Amuq D, Ras Şamra III C, Anau IB, Susiana c, Halaf (spät), 'Obed III, Gaura XIX-XV, Mersin XVII-XIX	4500 - 4100	5400 - 5000	Karanovo III/IV, Vinča A/B (Turdaş), Linearbandkeramik, Dimini I/II



<i>Periode 9</i> Byblos (énéo. ancien), Amuq D/E, Gaura XIV-XIII, 'Obad IV, Bayat, Susiana d, Mersin XIIB-XVI,	4100 - 3700	5000 - 4500	Sitagroi II, Dimini III/IV, Karanovo V/VI, Vinča B/C (Gradac-Phase), Theiß, Boian, Lengyel (früh), Stichband- keramik
<i>Periode 10</i> Uruk (früh), Susa I, Yahya V A Sialk III: 4 - 5, Gaura XII, Farukh Amuq E/F	3700 - 3300	4500 - 4000	Sitagroi III, Vinča D, Tiszapolgár Krivodol-Salcuța-Bubanj Hum, Gumelnița, Karanovo VI, Cucuteni A, Tripolje
<i>Periode 11</i> Uruk, Susa II, Sialk III: 6-7, Gaura XI-IX, Amuq F, Beycesultan XL-?, Alişar Hüyük 15M-19M Rachmani (klassisch), Ilıpınar IV	3300 - 2500	4000 - 3300	Pfyn, Cortaillod, Mondsee, Trichterbecher, Scheibenhenkel- horizont, Bodrogkeresztur, Černavoda I-III
<i>Periode 12</i> Gaura VIII, Ğemdet Nasr, Susa III, Sialk IV, Amuq G, Beycesultan XX-XL, Alişar Hüyük 12M-14M	2500 - 2200	3300 - 2900	Baden (früh), Frühhelladisch I Sitagroi IV, Ezero A, Coțofeni Rachmani (spät)
<i>Periode 13</i> Gaura VII, FD I-III, Amuq H, Alişar Hüyük 8M-11M, Beycesultan XVII-XIX	2200 - 1900	2900 - 2500	klassisches Baden, Kostolac, Vučedol, Ezero B, Troia I, Frühhelladisch I/II, Schnurkeramik (früh), Glocken- becher(früh)

Tab. 5 Vergleichende Chronologie zwischen Vorderasien und Europa (inklusive Nordwestanatoliens) auf der Basis kalibrierter <sup>14</sup>C-Daten. Die Perioden 1 bis 9 mit ihren unkalibrierten Altersbereichen wurden von Aurenche et al. (1987) übernommen. Die Relativchronologie von Mellink (1965) diente als Grundlage für die Ergänzung anatolischer Fundorte. Die europäische Chronologie wurde im wesentlichen nach Kind (1988), Champion et al. (1984) und nach der Zusammenstellung dendrochronologisch korrigierter <sup>14</sup>C-Daten von Breunig (1987); Ruoff und Gross (1991) übernommen. Die Kalibration erfolgte nach Kromer und Becker (1993) und Stuiver und Kra (1986) durch Ablesen der Kalibrationskurven. Weil die Zeitmarken nur Richtwerte ohne Fehlerangabe sind, würde die Kalibration mit einem Computerprogramm wenig Sinn machen. Bei Mehrfachentsprechungen auf der Kalibrationskurve wurde der Median der verschiedenen möglichen Kalenderalter verwendet. Die schwerpunktmäßigen Angaben von Kulturstufen sind ebenfalls nur zur Orientierung gedacht und nicht für eine detaillierte Chronologiediskussion geeignet. Da die Zeitintervalle relativ weit gespannt sind, umfassen sie auch Kulturstufen, die nicht unbedingt gleichzeitig auftreten müssen, d.h. einzelne Kulturen können ihren Schwerpunkt am Anfang oder am Ende eines Zeitintervalls haben. – <sup>a</sup>VKN = vorkeramisches Neolithikum.

Eine wesentliche Auswirkung dieser neuen Ergebnisse ist, daß sich nunmehr die Zeitansätze für die neolithischen Kulturen in diesem Raum um etwa 1000 Jahre verschieben (Tab. 5). Dies gilt auch für Çayönü, wo bekanntlich die bisher frühesten Metallobjekte überhaupt gefunden wurden (Taf. 8,3). Es wurden mindestens fünf akeramische Schichten identifiziert, die nach <sup>14</sup>C-Daten von 6700 bis 7400 v.u.Z. reichen (Çambel und Braidwood 1983; Özdoğan und Özdoğan 1989). Kalibriert ergibt sich somit ein Besiedlungszeitraum von 8400 bis 7550 v. Chr. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Tatsache, daß durch Neufunde (Asıklı Hüyük, Mağzaliya und Nevalı Çori) Çayönü nicht mehr als Ausnahme bezüglich der frühen Metallverwendung erscheint, sondern den Beginn einer kontinuierlichen Entwicklung markiert. Außergewöhnlich ist aber nach wie vor die große Zahl von Metallfunden in Çayönü (bis 1990 mehr als 100 Özdoğan 1990). Ein ähnlicher Befund, nämlich das Auftauchen der ersten Metallobjekte im frühen Neolithikum, ist auch in Europa festzustellen, wenn auch mit einer zeitlichen Verzögerung von mindestens 3000 Jahren. Als frühestes Metallobjekt gelten eine Kupferahle von Balomir und ein ungeformtes Kupfer-



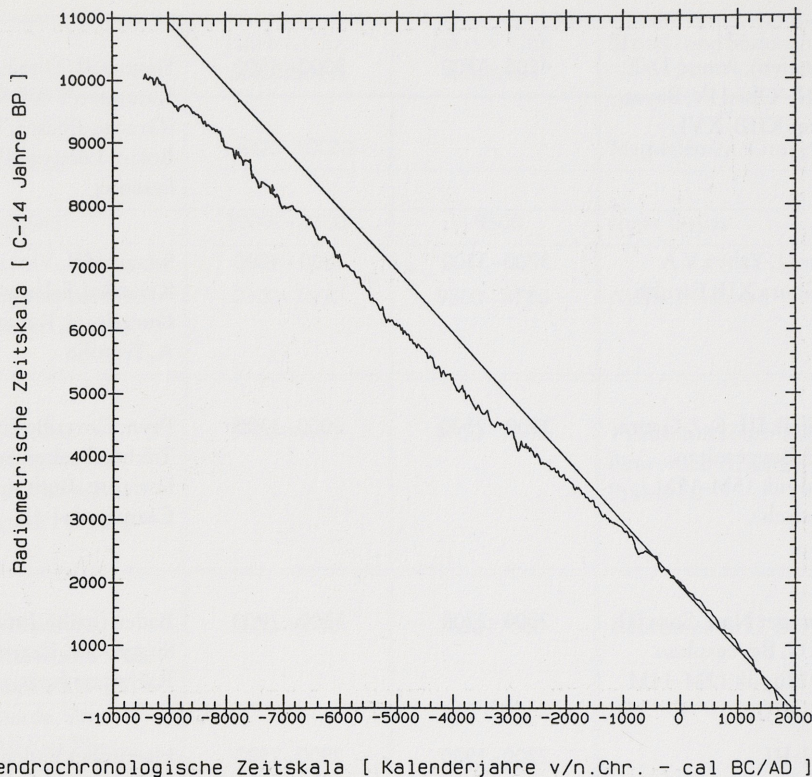


Abb. 2 Kalibrationskurve für  $^{14}\text{C}$ -Alter bis etwa 10000 v. Chr. Sie zeigt, daß im Altersbereich von etwa 3000 bis 10000 v. Chr. die  $^{14}\text{C}$ -Alter rund 1000 Jahre zu niedrig sind. Diese und die Abb. 3 wurden mir dankenswerterweise von Herrn Dr. B. Kromer, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, zur Verfügung gestellt.

stück von Iernut in Rumänien, die aus frühneolithischen Schichten (spätes Criş, Mitte des 6. Jahrtausends v. Chr.) stammen (Vlassa 1969; Horedt 1976). Dieser Fund wird ergänzt durch einige weitere aus mehr oder weniger gut datierten Fundzusammenhängen (Todorova 1981; Chapman und Tylecote 1983; Comşa 1991). Im 5. Jahrtausend v. Chr. (Lengyel, Theiß, Vinča-Pločnik, Marica, Sava, Boian) tritt eine größere Anzahl von Kupferobjekten an verschiedenen Fundorten in Südosteuropa auf, die seit einigen Jahren teilweise als Ausdruck einer autonomen Entwicklung der Metallurgie auf dem Balkan angesehen wird. In der Tat wurden dort etwas später beachtliche Mengen an Kupfer gefunden, die noch vor wenigen Jahren keine Parallelen in Vorderasien zu haben schienen. Neue Materialvorlagen (z. B. von Susa, Tallon 1987) haben aber auch in dieser Beziehung das Verhältnis zwischen den beiden Großregionen wieder ausgeglichen. Somit ähnelt das Ausbreitungsmuster der Metallkenntnis nunmehr wieder dem anderer Kulturtechniken, die mit dem Übergang zur neolithischen Lebensweise verbunden sind.

Das war nicht immer so. Vor nur wenig mehr als zwei Jahrzehnten stellte Renfrew (1969) erstmals sein Modell der unabhängigen Entwicklung der Metallurgie auf dem Balkan vor, das sich wesentlich auf zwei Argumente stützte. Die Absolutdatierung des balkanischen Neolithikums, das nicht mehr wie früher von Troia abgeleitet werden konnte, und die Verbreitung der frühen Metallfunde in Europa und Vorderasien, die zwei lange Zeit nebeneinander bestehende, getrennte Regionen der Metallverwendung in Anatolien und auf dem Balkan anzuzeigen schien (Abb. 4). Beide Argumente müssen heute modifiziert bzw. revidiert werden. Während sich westlich und nordwestlich von Troia die auf absoluten Daten basierende Chronologie (die sogenannte »lange« Chronologie) durchsetzte, dauerte dies östlich von Troia wesentlich länger und ist vermutlich heute noch nicht abgeschlossen. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: Erstens konnte man im östlichen Mittelmeerraum auf der Basis der ägyptischen und mesopotamischen Königslisten im 3. Jahrtausend v. Chr. wesentlich sicherer datieren, als es in Europa möglich war, und zweitens



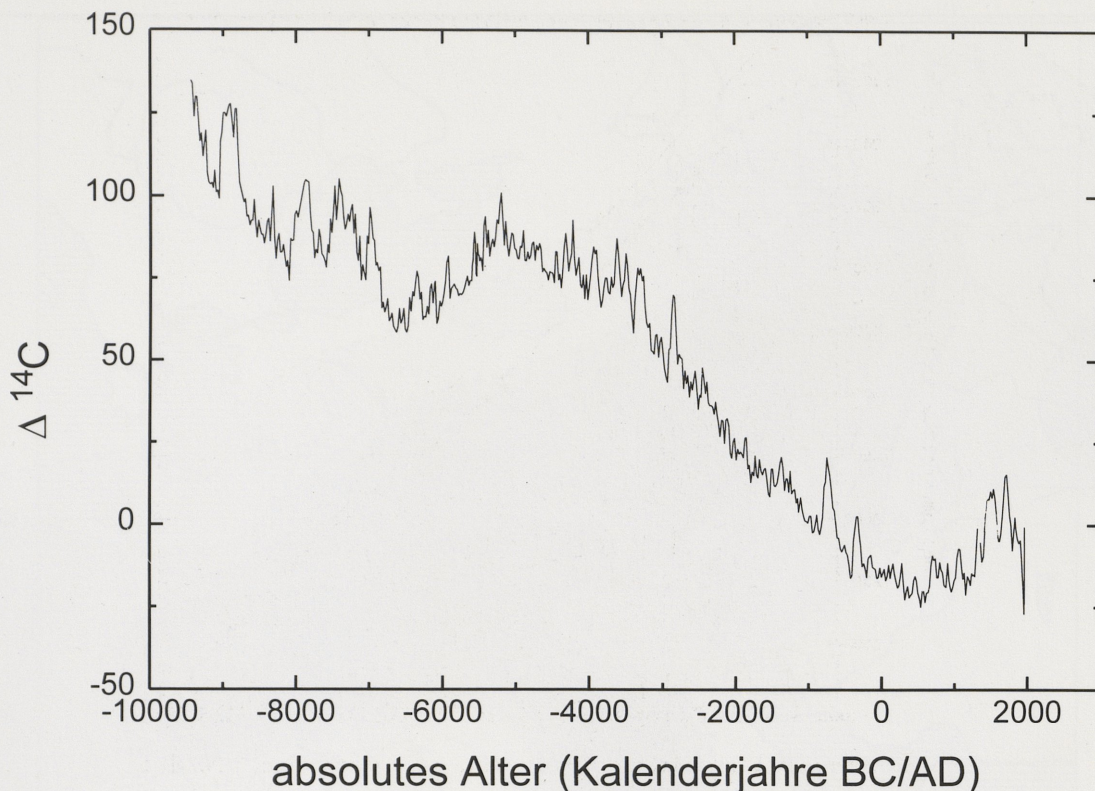


Abb. 3 Variation des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes (in Promill = Delta  $^{14}\text{C}$ ) in der Atmosphäre in der Zeit von 10000 v. Chr. bis heute. Wenn der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt konstant gewesen wäre, wie bei Einführung dieser Datierungsmethode angenommen, dann könnte man  $^{14}\text{C}$ -Jahre als Kalenderjahre betrachten. Wegen dieser Schwankungen ist eine unabhängige Kalibration mit Baumringen notwendig. Als die Kalibrationskurve nur bis etwa 6000 v. Chr. reichte, gab es Vermutungen, daß der Delta  $^{14}\text{C}$ -Wert einer Sinusschwankung unterliegen und daher bei etwa 10000 v. Chr. wieder den heutigen Wert erreichen könnte (Bucha 1970).

gab es längere Zeit in Vorderasien vergleichsweise wenige  $^{14}\text{C}$ -Daten – vor allem weniger Serien aus Grabungen mit langen Kulturabfolgen – als in Europa. Diese Situation hat sich wesentlich geändert. Die Absolutchronologie in Vorderasien vom akeramischen Neolithikum bis zum Ende der 'Obel-Zeit (Tab. 5) beruhte vor einigen Jahren bereits auf mehr als 600  $^{14}\text{C}$ -Daten (Aurenche et al. 1987) und kann nunmehr als einigermaßen gesichert gelten. Die Verbreitungskarte der frühen Metallfunde hat sich durch Neufunde wesentlich geändert, so daß sie als Argument für eine unabhängige Entwicklung der Metallurgie auf dem Balkan entfällt. Damit ist natürlich nicht das Gegenteil bewiesen, aber der scheinbare Widerspruch zwischen der Ausbreitung der Metallurgie und anderen Kulturtechniken beginnt sich aufzulösen.

Es ist wohl unumstritten, daß ein einzelnes gesellschaftliches Subsystem nicht losgelöst von den anderen betrachtet werden kann. Gerade Renfrew hat am Beispiel der Ägäis überzeugend dargelegt, wie ein kultureller Aufschwung durch das Zusammenwirken verschiedener natürlicher Gegebenheiten und gesellschaftlicher Faktoren erklärt werden kann (Renfrew 1972). Diese Methode läßt sich zwanglos auf die Entstehung des Neolithikums in Südwestasien übertragen, wo klimatische Veränderungen und Bevölkerungswachstum in der Randzone des »Fruchtbaren Halbmondes« eine Veränderung der Lebensweise herbeiführten.

Dieser Übergang erfolgte nach derzeitigen Erkenntnissen zwischen 12000 und 9000 v. Chr. mit dem Anbau von Getreide, gefolgt (ca. 8000 v. Chr.) von der Domestikation verschiedener Tierarten. Es gilt als unumstritten, daß diese Entwicklung in Vorderasien ihren Ursprung hat, weil dort Wildformen der späteren Getreidepflanzen vorkommen und die klimatischen Bedingungen für deren gezielten Anbau am Ende der letzten Eiszeit am günstigsten waren. Ebenso ist unstrittig, daß sich mit fortschreitender Erwärmung



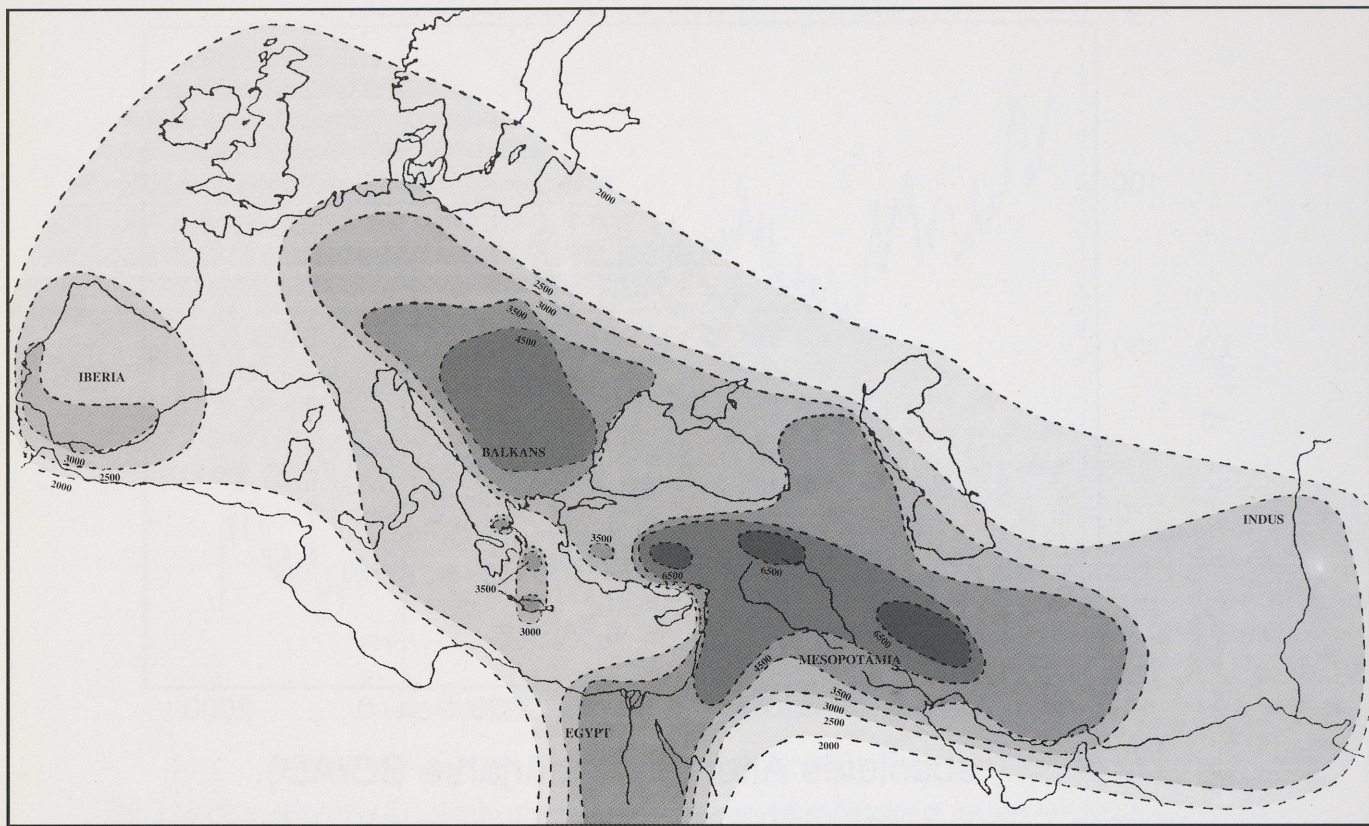


Abb. 4 Isochronenkarte der Metallbearbeitung nach Renfrew (1970). Diese Karte sollte die Hypothese einer unabhängigen Entstehung der Metallurgie auf dem Balkan unterstützen.

der Getreideanbau und andere Ausprägungen der neolithischen Lebensweise allmählich über Anatolien nach Europa im Westen und über das iranische Hochland ins Indusdal im Osten ausbreiteten (Waterbolk 1968; Zohary und Hopf 1988; Lünig 1988). Das Ausbreitungsmuster ist an einer Verbreitungskarte von datierten Getreidefunden (Abb. 5) gut abzulesen. Demnach erstreckte sich das Gebiet des Getreideanbaus zunächst in einer schmalen Zone am östlichen Rand des Mittelmeeres bis in das südliche Anatolien und den westlichen Rand des Zagrosgebirges. Um 6400 bis 6200 breitete sich der Getreideanbau auf die Balkanhalbinsel aus und um etwa 5000 v. Chr. umfaßte das Gebiet bereits Ägypten, das Indusdal sowie Mitteleuropa und um ca. 3000 v. Chr. die gesamte Alte Welt bis Skandinavien und die Britischen Inseln.

Da das Epipaläolithikum bisher nur in der Levante ausreichend erforscht ist, werden zukünftige archäologische Funde, wie Hallan Çemi bei Batman im Taurusvorland (Rosenberg und Davis 1992) sowie Nemrik (Koslowsky 1990) und Qermez Dere im Nordirak (Watkins et al. 1989) zu Veränderungen der Verbreitungsgebiete in einzelnen Zeitabschnitten führen, aber das Gesamtbild und vor allem das Verhältnis zwischen Vorderasien und Europa wird sich wohl kaum ändern. Denn dieses Bild entspricht weitgehend den klimatischen Veränderungen in den einzelnen Regionen. Vergleicht man damit die Verbreitung der Metallfunde bis etwa 6000 v. Chr. (Abb. 6), so fügt sich die Metallurgie zwanglos in die Vorstellung einer langsamen, eventuell stufenweisen Ausbreitung aus einer relativ großen Ursprungsregion ein. Ähnliche Kongruenzen ergeben sich für die Mörteltechnologie (Abb. 7) und die Keramik.

Der Ausbreitungsmechanismus ist zwar nicht bekannt, aber man darf wohl unterstellen, daß er eine vergleichsweise kurze Reichweite hatte (z.B. Neuerschließung von Acker- und Weideland). Einen solchen Vorgang kann man als Diffusion im weitesten Sinne bezeichnen, und es ist durchaus vorstellbar, daß gleichzeitig auch andere Kenntnisse und Wertvorstellungen übertragen wurden. So ist es zumindest auffällig, daß sowohl in Vorderasien als auch auf dem Balkan das Frühneolithikum unter anderem durch das



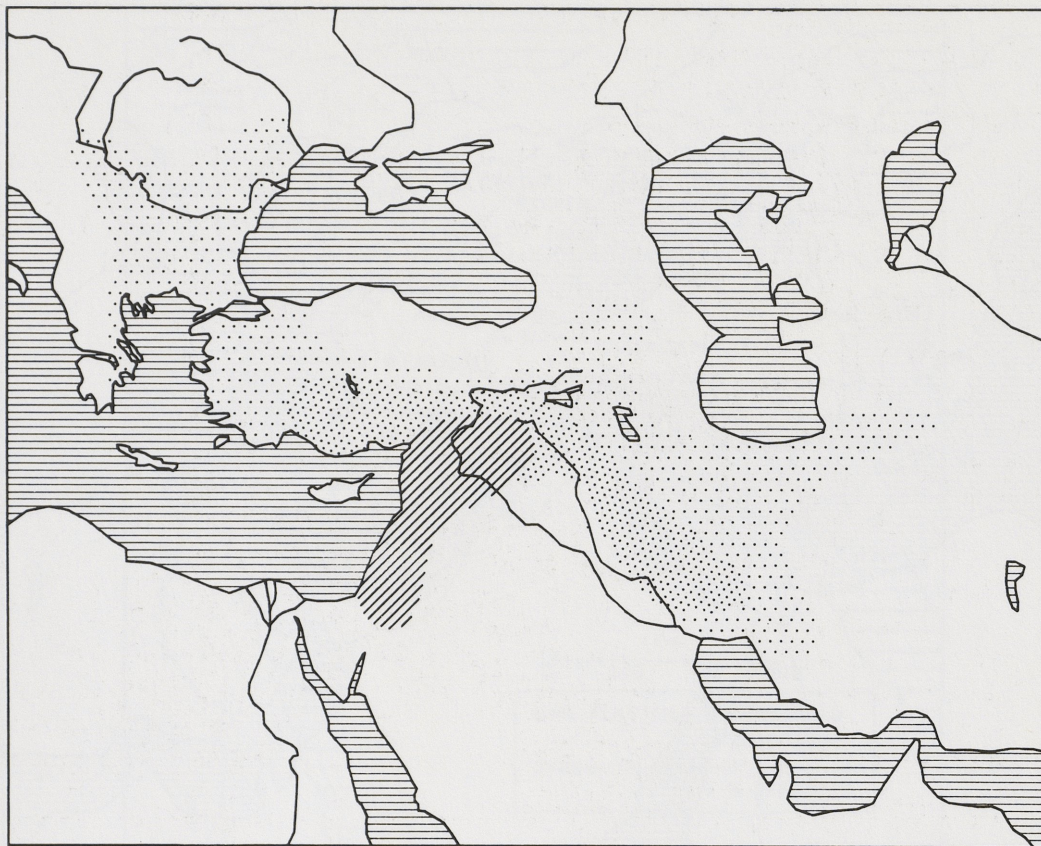


Abb. 5 Ausbreitung des Getreideanbaus nach Sherratt (1980). Ähnliche Karten sind an vielen Stellen veröffentlicht (z. B. Lünig 1988).

Auftreten von Malachit- und Kupferperlen, von Spondylusmuscheln (Willms 1985) sowie die Verwendung von Mörtel (z. B. in der mesolithischen Siedlung von Lepenski Vir<sup>5</sup> an der mittleren Donau) gekennzeichnet ist. Auch die Herstellung von Keramik zeigt ein ähnliches Verbreitungsbild, wenn man von den ungewöhnlichen paläolithischen gebrannten Tonfiguren von Unterwisternitz (Dolni Vestonice) in Südmähren absieht und nur die Gefäßkeramik betrachtet. Es liegt deshalb nahe zu vermuten, daß zusammen mit der neolithischen Lebensweise eine Reihe von Technologien transportiert wurde, die sich später in verschiedenen Regionen durchaus unterschiedlich weiterentwickeln konnten. Dieser Vorstellung liegt zugrunde, daß vorrangig Kenntnisse und Erfahrungen transferiert wurden und weniger die Materialien selbst, obwohl auch Materialtransport über große Entfernungen im Neolithikum Vorderasiens nachgewiesen werden konnte (Renfrew et al. 1966). Zumindest die Ausbreitung dieses Rohstoffes läßt sich am besten als Diffusionsvorgang beschreiben, denn – ähnlich der physikalischen Diffusion etwa eines Tropfens Tinte in Wasser – nimmt die Häufigkeit der Obsidianfunde exponentiell mit der Entfernung von der Quelle ab. Es liegt eigentlich nahe zu vermuten, daß dies auch für die komplexeste der frühen Technologien, nämlich die Metallurgie, gilt.

Genau zum gegenteiligen Schluß, nämlich daß die Metallurgie in verschiedenen Regionen unabhängig entstanden sei, kam Renfrew (1969) aufgrund seiner Interpretation der geographischen Verteilung der frü-

<sup>5</sup> Das Material der Fußböden in den Häusern wies einen Restmagnetismus auf, der auf das Brennen eines eisenhaltigen Kalksteins zurückgeführt wird, der nach dem Brand mit Wasser, Sand und Kiesel zu einer viskosen Masse mit den Eigenschaften eines Kalkmörtels verrührt wurde (Sre-

jovic 1972, 54). In diesem Zusammenhang ist auch der Hinweis auf eine Perlenkette mit Spondylus und Polygorskit, einem Mineral, das nur in Anatolien und im Ural vorkommt, interessant (Srejović 1972, 146-148).



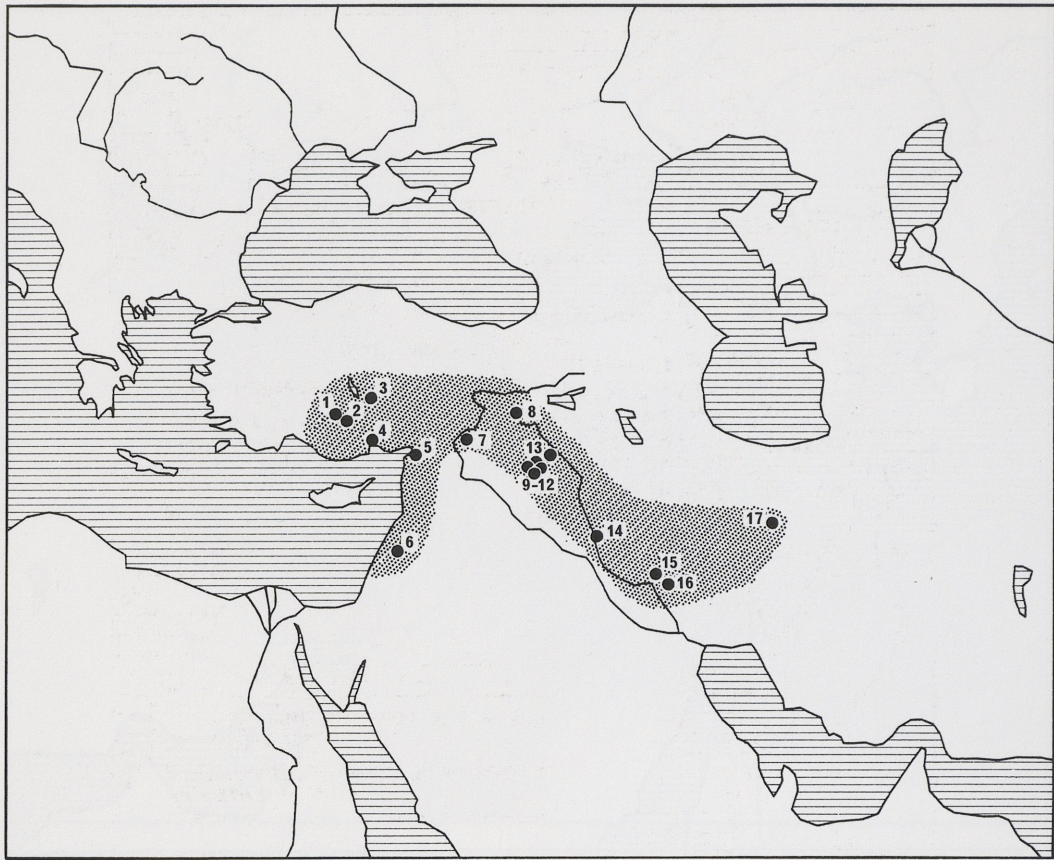


Abb. 6 Verbreitung von Metallfunden bis etwa 6000 v. Chr.: 1 Çatal Hüyük. – 2 Can Hasan. – 3 Aşıklı Hüyük. – 4 Mersin. – 5 Amuq. – 6 Ramad. – 7 Nevalı Çori. – 8 Çayönü. – 9-12 Mağzaliya, Tell Sotto, Yarım Tepe I und II. – 13 Tellul et-Thalathat. – 14 Tell es-Sawwan. – 15 Chagha Sefid. – 16 Ali Koş. – 17 Tepe Sialk.

hesten Metallfunde. Seine Hypothese einer unabhängigen und nahezu gleichzeitigen Entstehung der Metallurgie in mehreren Regionen der Alten Welt hat in den letzten beiden Jahrzehnten zunehmend an Popularität gewonnen und zu einer weit verbreiteten Ablehnung von Modellen geführt, die kulturelle Veränderungen als Folge von Wanderungsbewegungen interpretieren. Wie schon erwähnt, war eine wesentliche Stütze des neuen Modells eine Isochronenkarte (Abb. 4), die scheinbar eine getrennte Entwicklung der Metallurgie in Europa und Kleinasien belegte. Ein Problem solcher Karten ist die Interpretation räumlich isolierter Einzelfunde. Welche Funde können zusammengefaßt werden und welche sprechen für eine unabhängige Entwicklung? Renfrew nahm z. B. drei Ursprungsregionen der Metallurgie vor 6500 v. Chr. an, die einer kleinen Anzahl von Metallfunden in Çatal Hüyük, Çayönü und Ali Koş entsprachen (s. Tab. 4). Es fällt aber auf, daß alle drei Fundorte im Verbreitungsgebiet der domestizierten Getreidepflanzen um etwa 7000 v. Chr. liegen und daß die Einbeziehung neuer Funde die drei von Renfrew definierten Regionen zusammenfließen läßt (Abb. 6). Unabhängig von den Neufunden waren die drei Regionen wohl sowieso zu eng definiert, denn innerhalb des Fruchtbaren Halbmondes gibt es genügend Hinweise auf kulturellen und materiellen Austausch zwischen den einzelnen Regionen im frühen Neolithikum (s.o.).

Wichtiger ist aber die scheinbare Fundleere in der Ägäis und in Westanatolien im 5. und 4. Jahrtausend v. Chr. (Abb. 8), die Anlaß zur Annahme einer unabhängigen metallurgischen Entwicklung gab, nachdem die früher akzeptierte Gleichzeitigkeit des balkanischen Neolithikums mit der Sequenz von Troia aufgrund der  $^{14}\text{C}$ -Daten nicht mehr haltbar war. Für die von Renfrew verwendete Isochrone bei 3500 v. Chr. gilt dies sowieso nicht, denn durch Neufunde wie z. B. den von mehreren Flachbeilen bei Ilıpınar in der



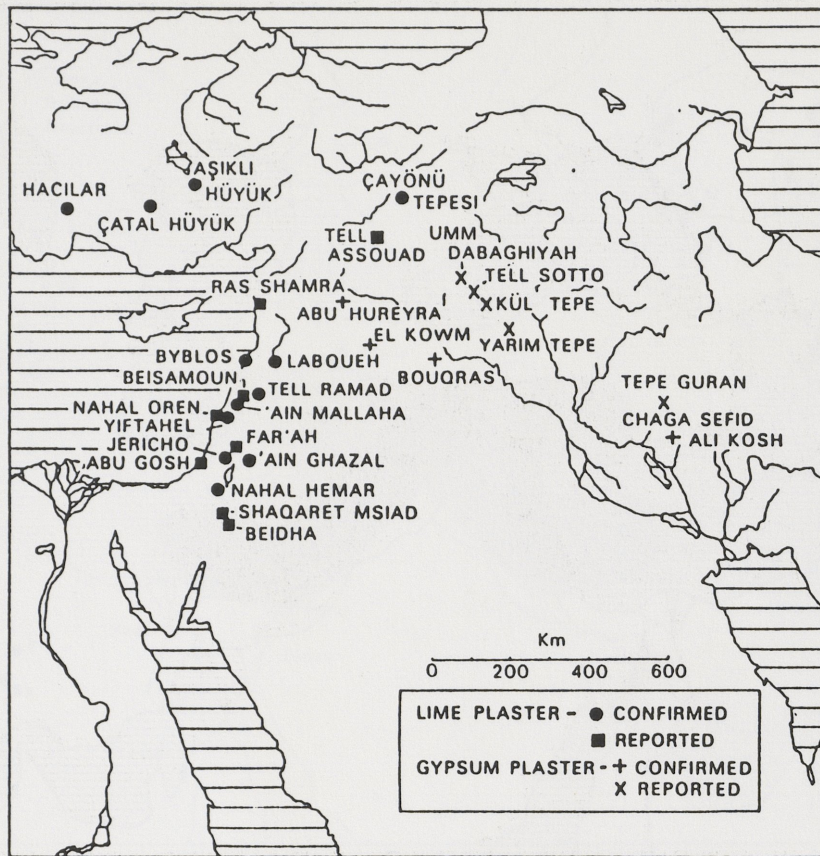


Abb. 7 Verbreitung verschiedener Mörteltechniken im akkeramischen Neolithikum Vorderasiens (Kingery et al. 1988). Die Kreise bezeichnen die nachgewiesene Verwendung von Kalkmörtel und die geraden Kreuze die von Gipsmörtel. Die Quadrate und schrägen Kreuze stehen für unbestätigte Beobachtungen von Kalk- bzw. Gipsmörtel.

Nähe von Iznik in Nordwestanatolien (Roodenberg et al. 1989-1990) und Ikiztepe (Bilgi 1984; 1990) an der südlichen Schwarzmeerküste beginnt sich die Fundlücke zwischen Südosteuropa und Kleinasien zumindest in dieser Periode zu schließen (Abb. 9). Um diese Zeit sind wohl auch die Anfänge der von Černych (1966) postulierten zirkumpontischen metallurgischen Provinz anzusetzen, die vielleicht bis nach Mitteleuropa (Pfyn, Mondsee) ausstrahlte. Neue Forschungen um das Marmarameer (Roodenberg et al. 1989-1990; Efe 1990; Özdoğan 1991) fördern immer mehr Keramik mit typologischen Parallelen zwischen den Donauländern und Nordwestanatolien zutage und es ist wohl nur eine Frage der Zeit, bis auch Metallfunde aus dem 5. Jahrtausend v. Chr. in Nordwestanatolien auftauchen.

Als weiteres Argument für eine unabhängige metallurgische Entwicklung in Südosteuropa galt die Herstellung von Schwergeräten mit Schaftloch (Taf. 8,4), die mit Sicherheit gegossen sind (Coghlan 1961; Renfrew 1969) und ab der zweiten Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr. hergestellt wurden. Die entwickeltesten Formen datieren in den Anfang des 4. Jahrtausends v. Chr. (Taf. 8,5). Sie wurden für die frühesten gegossenen Metallgegenstände dieser Größe und Komplexität gehalten, die in größerer Zahl hergestellt wurden. Ein Keulenkopf von Can Hasan IIB in Südostanatolien (Taf. 8,6), der wesentlich älter ist (ca. 6000 v. Chr.), wurde als ungewöhnlicher Einzelfund eingestuft. Mittlerweile liegt aber eine große Zahl von gegossenen Schwergeräten aus der Mitte des 5. Jahrtausends v. Chr. (Susa I, Acropole 27-25) vor, u. a. mehr als 50 Rechteckbeile mit insgesamt ca. 25 kg Metall (Tallon 1987). Wahrscheinlich nur wenig später – allerdings nur typologisch datiert – sind einige Schaftlochäxte, ebenfalls von Susa (Abb. 10). Wiederum aus der zweiten Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr. stammen drei Gußformen (Taf. 9,1) für kreuzständige Äxte mit rundem Schaftloch vom Tepe Ghabristan im iranischen Hochland (Majidzadeh 1979; 1989). In





Abb. 8 Verbreitung von Metallfunden bis etwa 4500 v. Chr.: 1 Tal-i-Iblis. – 2 Tepe Yahya. – 3 Sheik Ali. – 4 Techut. – 5 Kül-tepe I. – 6 Sitagroi. – 7 Obre. – 8 Selevac. – 9 Gornea und Cuina Turcului. – 10 Balomir. – 11 Iernut. – 12 Herpaly, Kekes und Hodmeszövasarely. – 13 Tirpești, Izvoare und Traian-Dealul Fintinilor. – 14 Usoe und Ovčarovo. – 15 Černavoda, Radovanu, Radastra, Agigae und Ceamurlia de Jos. – Ebenso wie Abb. 6 erhebt diese Verbreitungskarte keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Wesentlich mehr Fundpunkte in Südosteuropa sind bei Kalicz (1988) zu finden, allerdings ohne genaue Fundortbezeichnung.

die Mitte des 4. Jahrtausends wird der Hortfund von Nahal Mišmar (Taf. 9, 2 und 9, 3) datiert, der mehr als 300 Metallobjekte enthielt, die nur in einem sehr komplizierten Gußverfahren hergestellt worden sein können (Bar-Adon 1980; zur Metallurgie in dieser chalkolithischen Beersheva-Kultur siehe Tadmor 1989). Diese Objekte kann man sich nur als Produkte einer längerfristigen Entwicklung vorstellen, die die Verhüttung von Kupfererzen und die Anwendung verschiedener Gußtechniken einschließt. Damit soll keineswegs angedeutet werden, daß »Prospektoren mit Kreuzäxten den Balkan überschürft« (Quiring 1948) und dadurch die Kenntnis der Metallurgie eingeführt haben, sondern es wird bekräftigt, daß der Fundbestand an Metallobjekten nicht mehr als Argument für eine unabhängige Entstehung der Metallurgie auf dem Balkan angeführt werden kann.

Als unterstützende Evidenz für die Beherrschung hoher Temperaturen bei reduzierender Atmosphäre wurde auch die Erzeugung von graphitgemagerter Keramik in Karanovo VI (Taf. 9, 4) betrachtet, die nur in reduzierender Atmosphäre gebrannt worden sein konnte. Nach einer ersten Untersuchung schien die Brenntemperatur dieser Ware bei etwa 1050°C gelegen zu haben (Frierman 1969). Das sind Bedingungen, die denen, die für das Schmelzen von metallischem Kupfer notwendig sind (1083°C), sehr nahe kommen. Nachuntersuchungen zeigten allerdings, daß diese Keramik unter 800°C gebrannt wurde (Kingery und Frierman 1974) und daß sie deshalb kaum mit der Metallurgie in Zusammenhang gebracht werden kann. Unabhängig von den Neufunden gibt es aber eine prinzipielle Schwäche in dem Modell einer unabhängigen metallurgischen Entwicklung Südosteuropas, indem es davon ausgeht, daß sich »Europa im Neolithi-



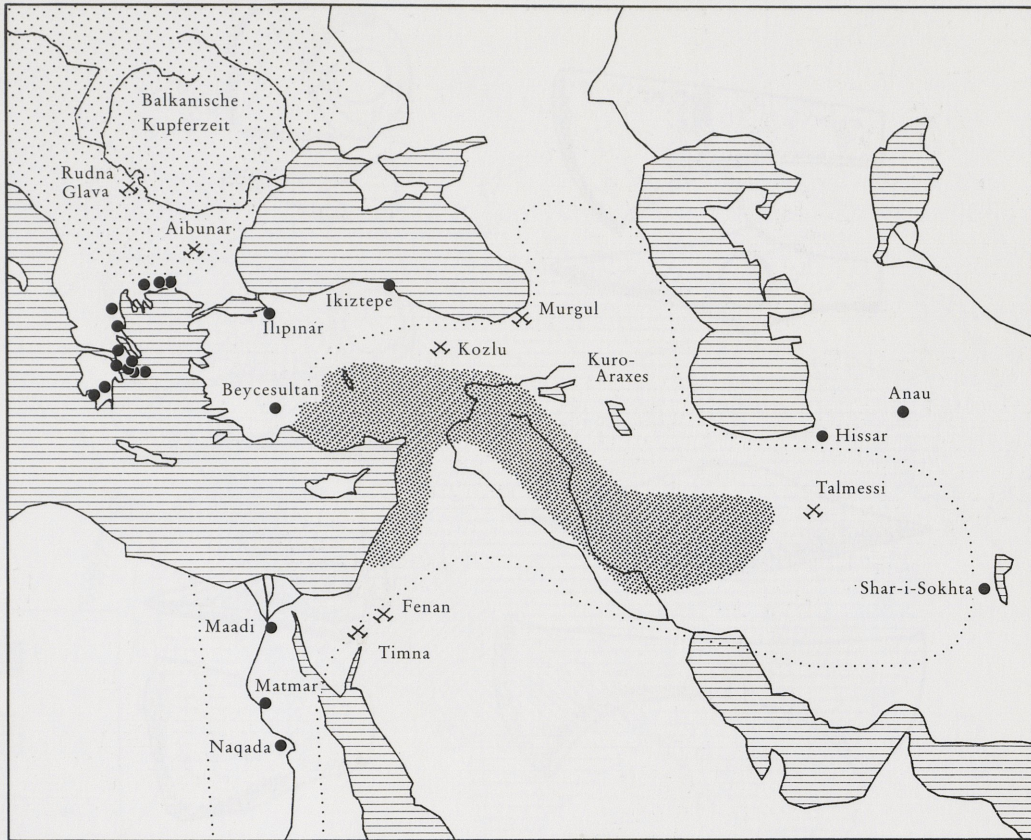


Abb. 9 Verbreitung von Metallfunden bis etwa 3500 v. Chr. Mit gekreuzten Hämern sind chalkolithische Kupferbergwerke gekennzeichnet. Zur Orientierung ist punktiert außerdem die 3500 v. Chr. Isochrone von Renfrew (1970, s. auch Abb. 4) eingetragen.

kum völlig unabhängig von Einflüssen aus Vorderasien entwickelte, nachdem die neolithische Wirtschaftsform fest etabliert war« (Renfrew 1973). Das bedeutet, daß die »Diffusion« oder zumindest eine »Stimulusdiffusion« des Getreideanbaus und der Viehzucht akzeptiert, der gleiche Prozeß aber für die Metallurgie abgelehnt wird. Dabei ist zu bedenken, daß die Ausbreitung der domestizierten Pflanzen wesentlich besser belegt und außerdem durch die nach Norden fortschreitende Erwärmung ab etwa 10000 v. Chr. unmittelbar einsichtig ist. Vergleicht man nun die durch Neufunde veränderten Verbreitungsgebiete der Metallfunde von 6000 bis 3500 v. Chr. mit denen der Getreidepflanzen (Abb. 5, 6, 8 und 9), so liegt der Schluß nahe, daß sich die Metallurgie – vielleicht mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung – im Gleichschritt mit der Neolithisierung ausbreitete (Abb. 11).

Die Vorstellung einer diffusiven Ausbreitung von Erfahrungen und Praktiken aus dem Neolithikum Vorderasiens nach Europa geht zwar von verschiedenen Voraussetzungen aus, ist aber im Ergebnis nicht sehr verschieden von den Ideen O. Montelius' (1899) oder V. G. Childes (1939), die eine Vorrangstellung der Kulturen in Vorderasien postulierten, um die schriftlosen Kulturperioden in Europa zu datieren. Dieses Konzept ist in Einzelfällen grotesk übertrieben worden (z. B. Elliott Smith 1929) und wurde später als »Diffusionismus« gebrandmarkt, aber in gemäßigter Form findet es doch immer noch weite Akzeptanz. Als die Probleme der Datierung mittels der Kulturkontaktchronologie, die auf dem diffusionistischen Konzept aufbaute, offensichtlich wurden, entstand eine Gegenbewegung, die aus der Schwierigkeit, die relativen Chronologieschemata benachbarter Regionen zu verbinden, eine Tugend machte, indem sie weitgehend autonome kulturelle und technologische Entwicklungen in verschiedenen Kulturregionen postulierte. Bevölkerungsbewegungen als Erklärung für kulturellen Wandel und weiträumige typologi-



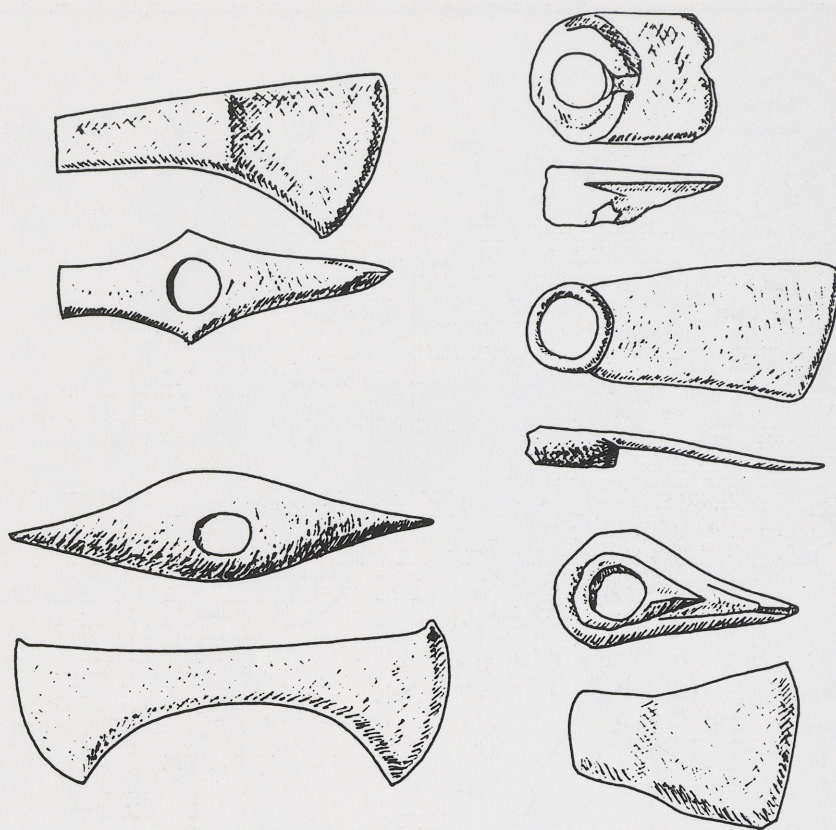


Abb. 10 Schachtlochgeräte aus Susa I (zweite Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr.) aus Tallon (1987).

sche Vergleiche wurden unmodern. Überspitzt formuliert wurde in der diffusionistischen Theorie ein kultureller Wandel im allgemeinen mit der Wanderung ganzer Völkerschaften verbunden, während man nunmehr manchmal den Eindruck hat, daß nach der »evolutionistischen« Theorie überhaupt keine Kontakte stattfanden. Die Wahrheit liegt wohl in der Mitte, indem es sowohl Anstöße von außen in der Form von Material- und Technologietransfer gegeben hat, als auch eigenständige Entwicklungen und Modifikationen. So gesehen ist es durchaus möglich, daß sich die metallurgische Entwicklung auf dem Balkan über einen gewissen Zeitraum von der in Anatolien abkoppelte und eigenständig weiterentwickelte. Eine dafür in Betracht kommende Periode wäre etwa die Wende vom 5. zum 4. Jahrtausend v. Chr. mit den für Südosteuropa typischen Schwergeräten (Todorova 1986). Die allgemeinen Tendenzen im technologischen und stilistischen Bereich weisen aber insgesamt in Europa und Vorderasien große Ähnlichkeit auf und scheinen die Hypothese einer völlig unabhängigen, gleichzeitigen metallurgischen Entwicklung in verschiedenen Regionen nicht zu unterstützen.

Bezüglich der technologischen Entwicklung der Metallurgie rundet sich das Bild ebenfalls ab. Zwar ist der Fundbestand immer noch relativ gering, aber der Anteil von naturwissenschaftlich untersuchten Objekten ist groß genug, um die wesentlichen Grundzüge zu erkennen. Früher war man geneigt, die metallurgische Entwicklung in verschiedene Stadien einzuteilen, von denen man sich vorstellte, daß sie sich jeweils zuerst etablierten, bevor das nächste erreicht wurde (Abb. 12). Die Reihenfolge der Entwicklungsstadien ist im wesentlichen technologisch vorgegeben, bis auf die Frage, ob zuerst gediegen Kupfer geschmolzen wurde und erst danach Erze – vor allem oxidische – verhüttet wurden oder umgekehrt.

Nunmehr hat man in Çayönü in der Südosttürkei, dem frühesten Fundplatz von Kupferartefakten, sowohl Kupfererz (Malachit), unbehandeltes gediegen Kupfer, kaltgehämmertes gediegen Kupfer und erhitztes (getempertes) Kupfer gefunden (Maddin et al. 1991). Noch liegt allerdings keine genaue Schicht-



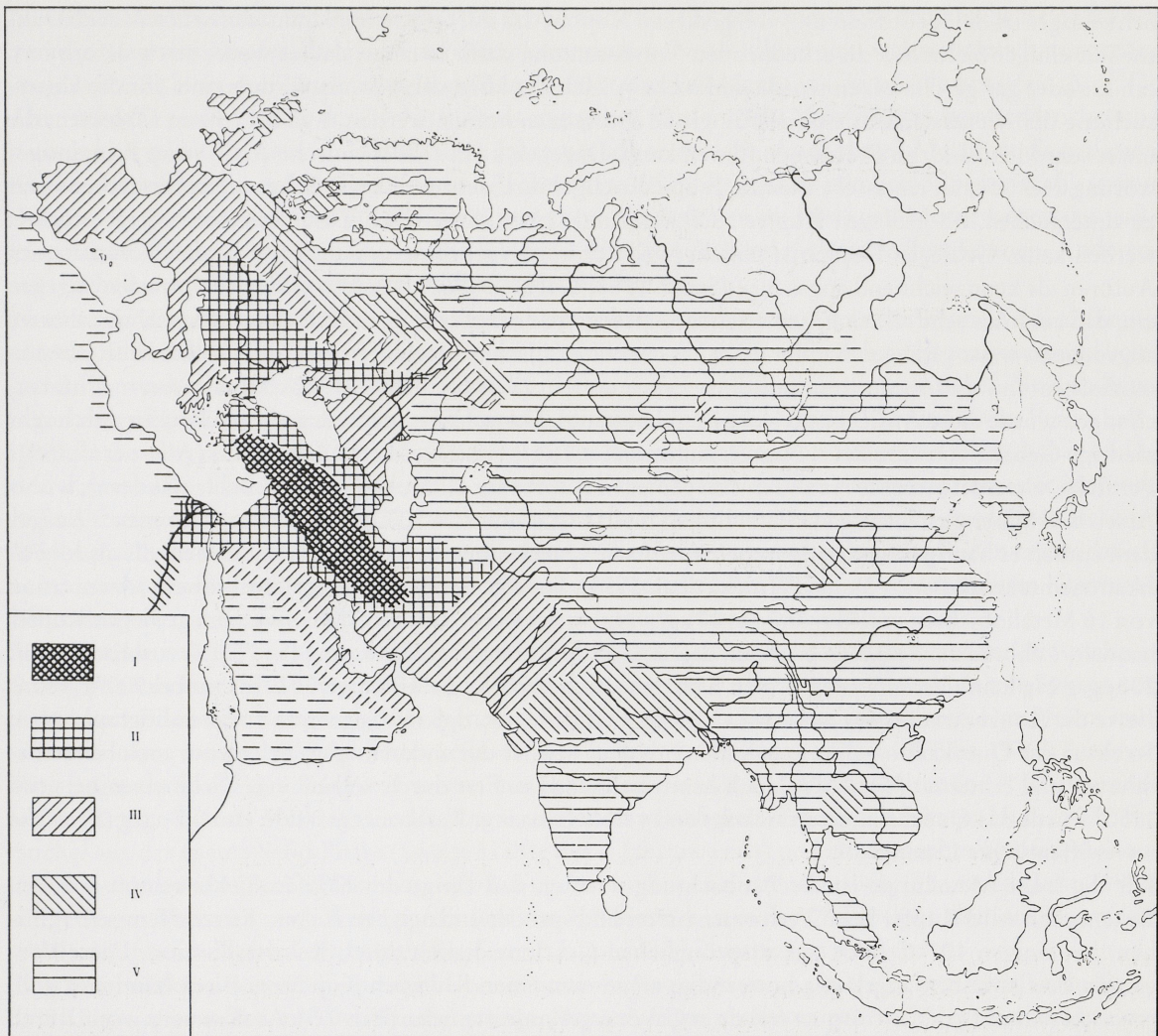


Abb. 11 Ausbreitung der Metallurgie nach Černych (1992): I = 7. u. 6. Jahrtausend v. Chr. – II = 5. u. erste Hälfte des 4. Jahrtausends v. Chr. – III = zweite Hälfte des 4. Jahrtausends v. Chr. bis ca. 1800 v. Chr. – IV = ca. 1800 bis ca. 900 v. Chr. Diese Abbildung entspricht im wesentlichen der Summe aus den Abb. 5, 8 und 9, wobei allerdings die Datierung der frühen Perioden differiert (s. Text).

zuweisung der untersuchten Proben vor. Es könnte sich deshalb doch noch eine technologische Entwicklung analog zu den in Abb. 12 skizzierten Schemata ergeben. Aber selbst in diesem Fall würden die ersten drei Phasen sehr viel schneller aufeinander folgen als bisher vermutet oder vielleicht sogar gleichzeitig einsetzen. Vermutlich wird es grundsätzlich schwierig sein, die lange Experimentierphase bis zur eigentlichen Metallurgie mit gezielter Produktion in einzelne technologische Zwischenstadien zu gliedern. Bei der Bewertung des Fundbestandes stellt sich üblicherweise zunächst das Problem der Materialidentifizierung. Typisch ist z. B. die Frage, ob ein Metallobjekt aus Kupfer oder Zinnbronze besteht. Hier ist der Nutzen der Materialanalyse unbestritten und offensichtlich, denn in Grabungspublikationen wird dieser Unterschied nicht immer gemacht und manchmal werden Metallfunde mit einer grünen Korrosionsschicht einfach als »Bronze« (z. B. Bernabo-Brea 1964) oder gar als »Messing« (z. B. Merpert et al. 1977)<sup>6</sup> bezeichnet. Nicht selten stellt sich bei Analysen heraus, daß Kupfer nicht einmal der Hauptbestandteil eines vermuteten Kupfer- oder Bronzeobjektes ist.

<sup>6</sup> Vielleicht ist dies auch ein Übersetzungsfehler.



Schwieriger ist die Identifizierung von gediegen Kupfer, das nur an seiner charakteristischen Metallstruktur mit einiger Sicherheit zu erkennen ist. Voraussetzung dafür ist aber, daß es weder stark deformiert, erhitzt oder gar geschmolzen wurde und nicht vollständig korrodiert ist. Außerdem muß für die Untersuchung der Metallstruktur eine relativ große Probe entnommen werden, was bei frühen Objekten, die meist sehr klein sind, zu Problemen führen kann. Dagegen kann eine chemische Analyse im Prinzip zerstörungsfrei oder an einer sehr kleinen Probe durchgeführt werden. Es war daher immer erstrebenswert zu untersuchen, ob gediegen Kupfer auch aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung identifiziert werden kann. Gediegen Kupfer ist üblicherweise chemisch sehr rein und dies wurde auch von manchen Autoren als kennzeichnend angesehen (Smith 1968; Coghlan 1962). Maddin et al. (1980) warfen dagegen ein, daß auch aus sehr reinen Erzen solches Kupfer gewonnen werden könnte. Das ist zwar richtig, aber im allgemeinen weist gediegen Kupfer doch ein charakteristisches Elementmuster auf, das nur sehr selten in oxidischen und kaum in sulfidischen Erzen auftritt (Friedman et al. 1966). Durch neuere Untersuchungen wurde diese Ansicht nun weitgehend bestätigt. Danach zeichnet sich gediegen Kupfer durch sehr niedrige Gehalte von Cobalt ( $< 5 \mu\text{g/g}$ ), Antimon ( $< 1 \mu\text{g/g}$ ) und Gold ( $< 0.1 \mu\text{g/g}$ ) aus (Allert et al. 1991; Pernicka, unveröffentlichte Analysen von gediegen Kupfer aus Anatolien und den Balkanländern), wobei Arsen und Silber gleichzeitig in relativ hohen Konzentrationen ( $> 5000 \mu\text{g/g}$ ) vorliegen können<sup>7</sup>. Außerdem enthält es häufig flüchtige Spurenelemente wie Quecksilber, deren Anwesenheit ebenfalls als Identifikationsmerkmal dienen kann (Pernicka et al. 1993). So liegt der Median der Quecksilberkonzentration von 16 Metallobjekten von Çayönü bei  $10 \mu\text{g/g}$  Hg; ein sicheres Zeichen, daß es sich um gediegen Kupfer handelt. Laborversuche haben ergeben, daß eine 15 Minuten lange Erhitzung bei  $750^\circ\text{C}$  von Kupfer mit  $200 \mu\text{g/g}$  Hg keine Veränderung dessen Konzentration bewirkt. Selbst längeres Erhitzen bei  $900^\circ\text{C}$  reduzierte die Konzentration nur auf etwa  $150 \mu\text{g/g}$ . Das bedeutet, daß im Gegensatz zur metallographischen Struktur der Quecksilbergehalt zusammen mit dem Muster der anderen Spurenelemente auch bei deformierten und erhitzten Artefakten noch kennzeichnend ist. Erst durch vollständiges Schmelzen bei etwa  $1150^\circ$  wurde das Quecksilber verflüchtigt und verblieb in einer Restkonzentration von  $0.7 \mu\text{g/g}$  (Pernicka unveröffentlichte Daten).

Für die frühe Metallurgie ist die Beobachtung wichtig, daß einige der Kupferobjekte erhitzt wurden. Bekanntlich wird Kupfer beim Verformen härter und spröder und neigt zu Rissen. Kurzes Tempern (Glühen) bei einigen  $100^\circ\text{C}$  führt zur ursprünglichen Geschmeidigkeit durch Rekristallisation. Diese Vorgangsweise ist fast zwangsläufig notwendig, wenn man einen Klumpen Kupfer zu Blech hämmern will, etwa um daraus Perlen zu formen wie sie in Çayönü gefunden wurden (Taf. 9, 5). Andererseits ist ein durch Kalthämmern gehärtetes Objekt für viele Anwendungen besser geeignet als ein getempertes. An fünf Objekten, die Rekristallisationserscheinungen aufwiesen (Maddin et al. 1991), konnte keine Systematik erkannt werden, die den Schluß erlauben würde, daß diese Effekte bekannt waren. Wichtig ist aber, daß bereits von Beginn an Kupfer mit Feuer behandelt und damit der erste Schritt zur Pyrometallurgie bereits getan wurde.

Zum Fundinventar von Çayönü gehören auch eine größere Zahl von Kupfererzen (vorwiegend Malachit) sowie einige Stücke von Hämatit und Bleiglanz, also Eisen- und Bleierze. Dies zeigt natürlich keineswegs eine Gewinnung der Metalle aus den Erzen, also eine regelrechte Verhüttung an, obwohl dies für Kupfer oft vorgeschlagen wird (z. B. Moorey 1988) und sogar gelegentlich für Hämatit (Yakar 1984). Es ist interessant, daß verschiedene Erze von Anfang an das Interesse von Menschen weckten und häufig gemeinsam für Schmuckzwecke verwendet wurden. Technologisch spielen Eisenerze aber erst in viel späterer Zeit eine wichtige Rolle als Zuschläge bei der Kupferverhüttung. Da in Çayönü gediegen Kupfer offenbar gelegentlich erhitzt wurde, ist es denkbar, daß auch die Wirkung von Feuer auf andere Materialien erprobt wurde. In diesem Zusammenhang ist die Anwesenheit von Bleiglanz interessant, weil dabei unter bestimmten Umständen auch metallisches Blei entstehen kann (Tylecote 1962).

<sup>7</sup> Das bedeutet natürlich nicht, daß gediegen Kupfer diese Zusammensetzung haben muß. Die Daten von Allert et al. (1991) stammen nur von der Kingston Mine, die allerdings eine sehr große Lagerstätte ist. In Nordamerika gibt es

zumindest ein Vorkommen von gediegen Kupfer in Illinois, das im Schnitt mehr als  $50 \mu\text{g/g}$  Sb und häufig mehr als  $0,1 \mu\text{g/g}$  Au enthält (Rapp et al. 1984).



Im Gebiet des Fruchtbaren Halbmonds ist Çayönü zwar der früheste, aber nicht der einzige Beleg für die Verarbeitung von Kupfer. Ebenfalls aus dem akkeramischen Neolithikum und wahrscheinlich nur wenig jünger ist eine etwa drei Zentimeter lange Kupferahle vom Tell Mağzaliya im nördlichen Irak. Als  $^{14}\text{C}$ -Alter wird die zweite Hälfte des 7. Jahrtausends angegeben (Bader 1989; Muhly 1989), was dendrochronologisch korrigiert der zweiten Hälfte des 8. Jahrtausends entspricht. Auch dieses Metall ist als gediegen Kupfer identifiziert worden (Ryndina und Jachontova 1985). Es enthält nämlich Silbereinschlüsse von einigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die bei der Verhüttung von Kupfererzen zu flüssigem Metall wegen der vollkommenen Mischbarkeit von Kupfer und Silber im flüssigen Zustand nicht entstehen können. Andererseits ist bekannt, daß gediegen Kupfer Silber enthalten kann.

Nur wenig jünger und ebenfalls aus gediegen Kupfer kalt gehämmert ist eine Perle von Ali Koş (Smith 1969). Die Metallfunde von Aşıklı Hüyük und Çatal Hüyük IX - VII sind noch nicht analysiert und belegen daher nur Verbreitung bzw. Kontinuität der Verwendung von Kupfer im akkeramischen Neolithikum, sagen aber nichts über die technologische Entwicklung aus. Von Çatal Hüyük VI wurden vier Perlen halbquantitativ analysiert (Neuninger et al. 1964). In allen wurden Spuren von Silber und Eisen sicher und in drei davon außerdem As, Mn, Ni und Pb gerade noch nachgewiesen. Die Nachweisgrenze der Methode lag wahrscheinlich zwischen 0,0001 und 0,001%. Diese Zusammensetzung steht zumindest nicht im Widerspruch zu gediegen Kupfer. Die metallographische Untersuchung einer dieser Perlen ergab, daß sie aus dünnen, übereinandergelagerten Kupferblechen hergestellt war. Wegen der vollständigen Korrosion ließ sich nicht feststellen, ob das Metall bei der Bearbeitung getempert wurde.

Von Suberde wurden ein »Erz« und ein Pfriem (Bordaz 1964) am Württembergischen Landesmuseum in Stuttgart analysiert (SAM Nr. 20094 und 20095). Die unstratifizierte Erzprobe enthielt nur Spuren von Arsen und Eisen und nur geringe Mengen von Kupfer und ist nicht weiter interessant. Der Pfriem muß eine Intrusion von späteren Schichten sein, denn er enthält 8,4% Zinn (siehe auch Esin 1976). Auch ein Ringfragment von Çoğa Sefid in Luristan aus Schichten der Ali Koş Phase (Mitte des 8. Jahrtausends v. Chr.) stellte sich als Messing (Cu/Zn-Legierung) mit zusätzlichem Zinngehalt heraus (Hole 1977). Ein Stichel aus der späten Sefid Phase (zweite Hälfte des 7. Jahrtausends) und ein amorphes Kupferstück aus der darauf folgenden Surkh Phase vom selben Fundort sind noch nicht untersucht. Ein von de Jesus (1980) aufgeführtes Hassuna-zeitliches Kupferstück von Tell Šimšara ist in der Originalpublikation (Mortensen 1970) als unbearbeitetes, verwittertes Kupfererz (Kupferkies) identifiziert worden.

Nur beschränkt aussagefähig sind die halbquantitativen Analysen von Kupferobjekten vom Yarim Tepe I und II sowie vom Tell es-Sawwan, die geringe Mengen Eisen enthalten sollen (Merpert und Munčaeu 1977). Das ist deswegen bemerkenswert, weil ein Eisengehalt im Kupfer als Hinweis auf Verhüttung gilt (Maddin et al. 1980; Cooke und Aschenbrenner 1975). Hier ist Vorsicht geboten, denn gediegen Kupfer kann bis zu einigen Prozent Eisen enthalten (Rapp 1988). Dieses Eisen liegt aber in der Regel als Verwachsung von Eisenoxiden mit Kupfer vor, die bei der Verformung im Kupfer eingeschlossen werden. Im verhütteten Kupfer kann dagegen Eisen durchaus in metallischer Form auftreten, wobei es wegen der geringen Mischbarkeit von Eisen und Kupfer zu Entmischungen kommt, die im Mikroskop erkennbar sind. Häufiger noch sind geringe Eisengehalte in verhüttetem Kupfer auf eingeschlossene Schlacke- oder Mattepartikel zurückzuführen. Eine Unterscheidung zwischen diesen verschiedenen Formen ist nur durch eine metallographische, nicht aber durch eine chemische Untersuchung möglich. Außerdem werden die oben erwähnten spektrographischen Analysen ausdrücklich als halbquantitativ beschrieben (Merpert und Munčaeu 1977). Die Angabe eines Eisengehaltes von 1-10% ist daher nur zur Orientierung zu verwenden und gibt nur die Größenordnung der Konzentration an<sup>8</sup>. An dieser Stelle sei erinnert, daß z. B. die halbquantitativen emissionsspektrographischen Analysen der Wiener Arbeitsgruppe um Pittioni (1957) immer als Größenordnungsangaben verstanden wurden. Vergleichsanalysen (Neuninger und Pittioni 1962; Christoforidis et al. 1988) zeigten jedoch, daß sich diese Konzentrationsklassen meist über zwei Größenordnungen erstreckten. Schließlich ist zu bedenken, daß die Korrosionsschicht von Kupferobjek-

<sup>8</sup> Keinesfalls darf man diese Angaben als strikte Grenzwerte des möglichen Streubereiches auffassen und die obere

Grenze von 10% als Beweis für Verhüttung interpretieren, wie Müller-Karpe (1989).



ten häufig an Eisen angereichert ist. Deshalb ist es für die Beurteilung einer Analyse wichtig, den Erhaltungszustand des untersuchten Objektes zu kennen. Darüber werden allerdings im Zusammenhang mit den Analysen vom Yarim Tepe und dem Tell es-Sawwan keine Angaben gemacht.

Problematisch ist auch die Zusammensetzung der Kupferperle von Nevalı Çori (Hauptmann 1993). Die untersuchte Probe enthielt kein metallisches Kupfer und relativ hohe Gehalte an Neben- und Spurenelementen (0,69% As, 0,051% Sb, 0,00012% Co, 0,070% Ni, 0,021% Ag, 0,00028% Au, 0,0099% Se, 0,066% Fe, 0,00084% Zn), die sich deutlich von denen in den Artefakten von Çayönü unterscheiden (Hauptmann et al. 1993). Fundlage und Typ sprechen für eine Datierung in das akkeramische Neolithikum. Aber die Zusammensetzung ist untypisch für gediegen Kupfer, zumindest was die Gehalte an Antimon und Gold anbelangt. Allerdings kann gediegen Kupfer nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, denn insgesamt ist das Metall immer noch sehr rein. Es ist denkbar, daß die Perle von Nevalı Çori von einem anderen Erzvorkommen stammt, das gediegen Kupfer mit anderer Spurenelementcharakteristik als die Objekte von Çayönü führte. Eine metallographische Untersuchung dieses Objektes ist dringend geboten, um diese Frage zu klären.

Das Auftreten von verhüttetem Kupfer wäre zumindest erstaunlich, denn bis in die späte 'Obel-Zeit (zweite Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr.) gibt es nur einen umstrittenen und einige indirekte Hinweise auf die Verhüttung von Kupfererzen. Eine unstratifizierte Kupferschlacke von Çayönü, die etwas voreilig ihren Weg in die Literatur gefunden hat (Müller-Karpe 1989), stammt aus der frühen Bronzezeit, wie eine  $^{14}\text{C}$ -Messung an eingeschlossenen Holzkohleresten ergab<sup>8a</sup>. Dagegen wurden in Çatal Hüyük in Schicht VI neben Erzresten tatsächlich geringe Mengen von Erzen und Schlacken gefunden, die zweifelsfrei in das frühkeramische Neolithikum (Mitte des 6. Jahrtausends v. Chr.) datiert werden können (Mellaart 1967). Die Erzreste bestehen vorwiegend aus mit Malachit durchsetztem Limonit, also einem Eisenerz, das typischerweise im sogenannten Eisernen Hut von Kupferlagerstätten vorkommt. Ähnliche Erze wurden übrigens auch in Çayönü in großer Zahl gefunden. Die sehr kleinstückigen, ca. 4 mm großen Erzreste sind von einer dünnen Schicht überzogen, die einmal vorwiegend aus Delafossit ( $\text{CuFeO}_2$ ) bestand, aber in Limonit umgewandelt ist. Aus diesem Grund bezeichneten die Autoren der Studie (Neuninger et al. 1964) dieses Material als »verwitterte Schlacke«, weil Delafossit als typisches Schlackenmineral angesehen wurde. Es ist aber auch in Verwitterungserzen der tieferen Oxidationszone ziemlich verbreitet und wird von Limonit, Cuprit, Tenorit, gediegen Kupfer und Malachit begleitet (Ramdohr 1975). Eine weitere Beobachtung spricht gegen eine Interpretation als Verhüttungsschlacke: Das Innere der Proben zeigte »... eine Art boxwork-Struktur, ähnlich wie man sie aus den Oxydationszonen der Lagerstätten kennt« (Neuninger et al. 1964). Sie sind außerdem magnetisch und enthalten offenbar Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nicht positiv identifiziert, aber andere magnetische Phasen waren nicht erkennbar), der durch Verwitterung von Magnetit entsteht. Dieses Mineral geht zwischen 200° und 700° leicht in den nicht magnetischen Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) über. Es kann deshalb nur in der Kälte entweder in der Lagerstätte selbst oder sekundär in einer Schlacke während der Bodenlagerung gebildet werden. Wenn es aus der Lagerstätte stammt, kann das Mineral nicht erhitzt worden sein. Die Mineralzusammensetzung und Struktur der Proben lassen demnach nicht zwingend auf die Bildung aus einer Schmelze schließen. Im Gegenteil, vieles spricht dafür, daß sie nie einer höheren Temperatur ausgesetzt waren, obwohl sie aus einer Schicht stammen, die durch Brand zerstört wurde (Mellaart 1964).

Unter den Erzfunden befanden sich auch zwei Körnchen mit blasiger Struktur, die eindeutig als Schlacke bezeichnet werden können. Sie bestehen vorwiegend aus Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) und Tenorit ( $\text{CuO}$ ) und einer Glasphase mit geringen Mengen an metallischem Kupfer. Diese Mineralassoziation kann sowohl beim Schmelzen von Kupfer als auch bei der Reduktion von einem sehr reinen oxidischen Kupfererz entstehen. Es ist deshalb unklar, ob es sich um eine Verhüttungs- oder Tiegelschlacke handelt, wie auch die Autoren

<sup>8a</sup> Ein kleiner Einschluß von Holzkohle aus dieser Schlacke wurde auf Veranlassung von Prof. F. Begemann, Mainz, von Dr. G. Bonani mittels Beschleunigermassenspektrometrie zur Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes gemessen. Das daraus berechnete  $^{14}\text{C}$ -Alter (ETH-7111) ergab  $4320 \pm 60$

Jahre BP oder 3095-2709 v. Chr. kalibriert nach der Methode von Stuiver und Reimer (1986). Für die Mitteilung dieses Ergebnisses möchte ich Herrn Prof. F. Begemann an dieser Stelle danken.



der Studie zusammenfassen. Gegen eine Interpretation als Verhüttungsschlacke wurde eingeworfen, daß das typische Schlackenmineral Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) fehle (Tylecote 1976). Das ist zwar richtig, aber solche Schlacken darf man wohl erst in einer Periode erwarten, als bekannt war, daß bestimmte Zuschläge die Trennung des Kupfers von seinen Begleitelementen erleichtern. Das setzt ein gewisses Verständnis der pyrotechnischen Umwandlung von Kupfererzen in Metall voraus, das in dieser Zeit ungewöhnlich wäre. Diese Proben sind eher Zeugnisse der fortgesetzten Wärmebehandlung verschiedener Materialien, wobei vielleicht auch schon metallisches Kupfer bei der Bearbeitung geschmolzen wurde.

Als indirekter Hinweis, daß die Verhüttung von Erzen in Çatal Hüyük praktiziert wurde, galten lange Zeit Bleiperlen, die in den Schichten IX (ohne nähere Angabe der Fundumstände, Mellaart, 1964) und VI A (Kette mit 13 Bleiperlen [Taf. 9, 5] aus einem Frauengrab, Mellaart 1967) gefunden wurden. Weil Blei in der Natur nur äußerst selten unter sehr speziellen Bedingungen gebildet wird, sollten die Perlen zumindest die Verhüttung von Bleierzen belegen. Vor kurzem hat sich jedoch herausgestellt, daß zumindest vier Perlen dieser Kette (Grab E.VI.29, Taf. 10, 1) nicht aus Blei sondern aus Bleiglanz (PbS), einem weit verbreiteten Bleierz, bestehen (Sperl 1990; s. auch Taf. 10, 2). Es ist zu vermuten, daß auch die anderen »Bleiobjekte« von Çatal Hüyük aus dem gleichen Material gefertigt sind. Der Bleiglanz wurde offensichtlich wie andere lithische Materialien zu Zylindern verarbeitet und längs durchbohrt. Auf ähnliche Weise wurde Bleiglanz z. B. auch in frühen nordamerikanischen Kulturen verwendet (Farquhar und Fletcher 1984). Ganz allgemein deutet ein Bohrloch auf eine Steinbearbeitungstechnik hin, denn Metalle sind mit primitiven Methoden nur schwer zu durchbohren. Es ist deshalb nach dieser Überlegung unwahrscheinlich, daß der durchbohrte Anhänger von Šanidar (ca. 10000 v. Chr., s.a. Taf. 10, 3), bestehend aus Serpentin mit Malachit, der spekulativ als verwittertes gediegen Kupfer interpretiert wurde (Solecki 1969), jemals Metall enthielt, wie schon Muhly (1976) vermutete.

Obwohl es nunmehr ungewiß ist, ob in Çatal Hüyük tatsächlich metallisches Blei verwendet wurde, bleibt die Tatsache bestehen, daß im frühen 6. Jahrtausend v. Chr. dieses Metall in Verwendung war, wie ein Bleiarmband vom Yarim Tepe I (Merpert et al. 1977; 1987) beweist. In diesem Fall kann kein Zweifel bestehen, daß es sich um metallisches Blei handelt, denn die Form (Taf. 10, 4) wäre aus Bleiglanz kaum herzustellen und auf alle Fälle sehr zerbrechlich. Dieser Fund steht nicht einmal isoliert da, wenn man eine Bleiperle von Ğarmo (Taf. 10, 5) aus etwas unklarem Kontext diesem Zeithorizont zurechnet (Braidwood und Braidwood 1983)<sup>9</sup>. Da Blei ausgesprochen selten gediegen vorkommt (gesicherte Vorkommen sind bisher nur in Schweden und Nordamerika bekannt), ist anzunehmen, daß bereits in der frühen Hassuna-Zeit gelegentlich Blei aus Erzen gewonnen wurde. Das ist zwar nicht gleichbedeutend mit der Kenntnis der Verhüttung von Erzen, denn im Gegensatz zu Kupfer kann Blei relativ leicht beim (zufälligen) Erhitzen von Bleierzen entstehen (Tylecote 1962). Aber die Umwandlung eines brüchigen in ein duktilen Material, das zwar nicht in der Farbe, aber in anderen Eigenschaften dem Kupfer ähnlich war, fiel gewiß auf und könnte den Weg zur gezielten Reduktion von Kupfererzen gewiesen haben (Krysko 1979). Auch die Erkenntnis, daß man Metalle schmelzen und dadurch leicht in jede gewünschte Form bringen kann, ist leichter für Blei mit einem Schmelzpunkt von 327° C als für Kupfer vorstellbar, das bei 1083° C schmilzt.

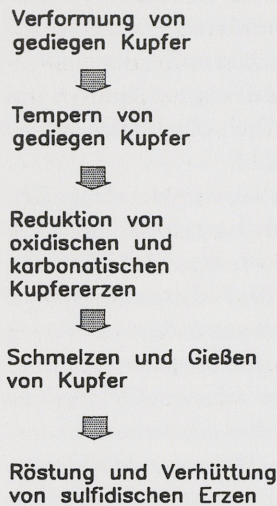
Das früheste durch Guß hergestellte Kupferobjekt, der bekannte Keulenkopf von Can Hasan IIB (French 1962, s. auch Taf. 8, 6), besteht aus sehr reinem (gediegen?) Kupfer mit einer Spur von Silber (Esin 1969). Er ist annähernd gleichzeitig mit dem Bleiarmband vom Yarim Tepe I, während die frühesten Zeugnisse für die Verhüttung von Kupfererzen in Form von Schlacken und Schmelzöfen (Taf. 10, 6) auf dem Norşuntepe (Zwicker 1980; Hauptmann 1982), Değirmen-tepe (Esin 1985), Tal-i-Iblis (Dougherty und Caldwell 1966), Seh Gabi (Levine und Hamlin 1974) und Tepe Ghabristan (Majidzadeh 1979; 1989) durchwegs aus dem späten 5. Jahrtausend v. Chr. stammen. In dieser Zeit ist in Europa Metall nur auf dem Balkan verbreitet, und zwar fast ausschließlich als sehr reines, vermutlich gediegenes Kupfer.

<sup>9</sup> Eine Analyse mittels Neutronenaktivierung ergab neben Blei als Hauptmenge folgende Gehalte an Begleitelementen: Cu 0,0526%, As 0,0014%, Sb 0,47%, Ag <0,0012% und Au <0,000015%. Diese Zusammensetzung ist zwar nicht ungewöhnlich für prähistorisches Blei (Pernicka

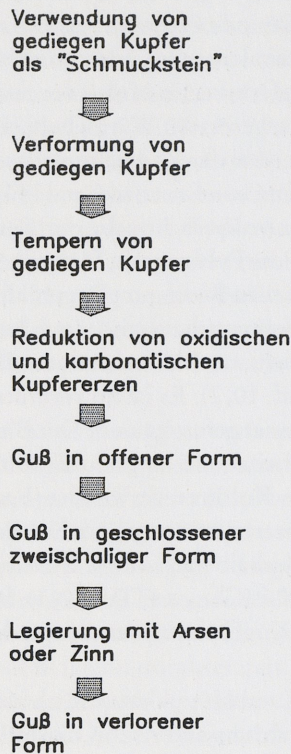
1987). Sie läßt aber keine Aussage zu, ob es sich tatsächlich um prähistorisches Blei handelt oder nicht. Die Form läßt allerdings den Verdacht aufkommen, daß es sich um eine moderne Schrotkugel handelt. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Prof. H. Hauptmann, Heidelberg.



### Forbes 1972



### Renfrew 1973



### Wertime 1964, 1973

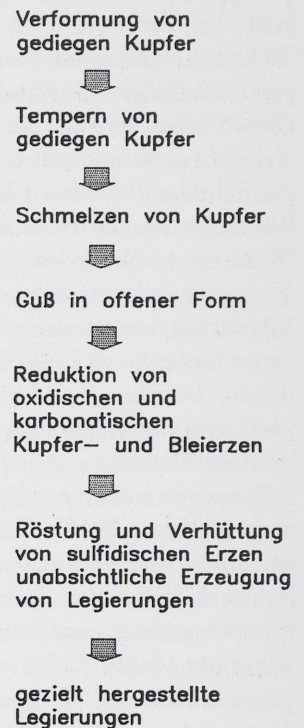


Abb. 12 Verschiedene bisher vorgeschlagene Schemata zur Entwicklung der Metallurgie.

Auf den ersten Blick scheint die Fundsituation sehr verwirrend zu sein, und es ist in der Tat so, daß sie eine eindimensionale Entwicklung (s. Abb. 12), die aus heutiger Sicht technologisch richtig und logisch erscheint, nicht bestätigt. Das kann mit der immer noch sehr kleinen Anzahl von Fundorten und -objekten zusammenhängen. Wahrscheinlicher aber ist es, daß über einen langen Zeitraum die Wirkung von Feuer auf verschiedene Materialien ausprobiert wurde. Diese Verhaltensweise hat eine lange Tradition, die bis in das Paläolithikum zurückreicht. Im Neolithikum hat sich anscheinend die Palette der Materialien vergrößert und verschiedene Erze eingeschlossen. Dabei wurde gelegentlich Blei erzeugt und geschmolzen, vielleicht auch Kupfer in kleinen Mengen gewonnen.

Obwohl es möglich ist, Kupfer auch unterhalb seines Schmelzpunktes zu reduzieren, ist es unwahrscheinlich, daß dieser Prozeß jemals eine signifikante Rolle gespielt hat. Es ist wohl auch kein Zufall, daß die ersten Anzeichen für eine Metallurgie im Temperaturbereich über 1100°C mit der 'Obel-zeit einsetzen, als auch erstmals hochgebrannte Keramik hergestellt wurde. Es ist darüber hinaus signifikant, daß gleichzeitig und in derselben Region auch die Technik der Fayenceherstellung (glasierte Quarzfritte) entstand (Moorey 1985). Dennoch scheint die eigentliche Pyrometallurgie von Kupfer, d. h. die gezielte Verhüttung von Erzen in einer reduzierenden Atmosphäre erst in der Uruk-Periode gegen Ende des 5. Jahrtausends einzusetzen. Hier ist der Fundbestand allerdings noch viel lückenhafter als bei den Metallartefakten, aber ein Trend läßt sich erkennen: Die frühesten Schlackenfunde zeigen durchwegs eine Verhüttung bei relativ oxidierenden Bedingungen an, und es wurden keine Zuschläge verwendet (Hauptmann et al. 1993).

Beides ist aus heutiger Sicht technologisch durchaus verständlich, denn zur Gewinnung größerer Mengen von Kupfer ist es nicht nur notwendig, Temperaturen über 1100°C zu erreichen, sondern auch den Sauerstoffpartialdruck gegenüber der Umgebung um einige Größenordnungen zu reduzieren. Das gelingt praktisch nicht in einem offenen Feuer. Deshalb ist auch die zufällige Entdeckung der Kupferverhüttung



in einem »Lagerfeuer« äußerst unwahrscheinlich (Coghlan 1939). In einem mit Holzkohle bedeckten Tiegel oder in einer Mulde gelingt dieser Vorgang (Tylecote 1974), aber man hat mit zwei gegenläufigen Tendenzen zu kämpfen. Einerseits braucht man Luftzufuhr, um die Verbrennung der Holzkohle zu fördern und dadurch die Temperatur zu erhöhen, und andererseits Luftausschluß, um die Reduktion des Kupfers herbeizuführen. Die Verhüttung in einem Tiegel kann nur am oxidierenden Rand des optimalen Arbeitsbereiches durchgeführt werden und führt deshalb meist nicht zur vollständigen Reduktion des Kupfers. Das hat zur Folge, daß selbst bei sehr reinen Kupfererzen in der Regel eine »Schlacke«, d.h. teilweise geschmolzene, nicht reduzierte Charge, übrig bleibt, die sehr hohe Kupfergehalte (bis 40%) aufweisen kann (Hauptmann et al. 1993). Es ist daher nicht sinnvoll, z.B. für die Anfänge der Kupferproduktion in Großbritannien zu argumentieren, daß diese nicht faßbar seien, weil sehr reine Erze verwendet wurden, die keine Schlacke hinterlassen hätten (Craddock und Gale 1988). Dasselbe gilt für die frühe Metallurgie auf dem Balkan, wo zwar Kupfererze im 5. Jahrtausend v. Chr. abgebaut wurden (Jovanovic 1976), aber bisher nur sehr geringe Mengen zeitgleicher Schlacken gefunden wurden (Glumac und Todd 1991), die (s.o.) auch Rückstände vom Schmelzen gediegen Kupfers sein können, ebenso wie die winzigen Schlackenreste von Çatal Hüyük.

### 3. 2. Kupferlegierungen

Nach moderner Definition sind Legierungen Werkstoffe mit überwiegend metallischem Charakter aus zwei oder mehreren Elementen, von denen zumindest eines ein Metall ist. Im allgemeinen wird durch Legieren das Ziel verfolgt, mechanische, elektrische, magnetische oder optische Eigenschaften des Metalls definiert zu beeinflussen. Bezüglich der optischen (Farbe) und mechanischen (Härte) Eigenschaften gilt diese Definition sicherlich auch für archäologische Metallfunde. Das Problem ist aber, daß man im Grunde nicht feststellen kann, ob ein Bestandteil absichtlich zugefügt wurde oder nicht. Man kann nur aus allgemeinen lagerstättenkundlichen Erwägungen feststellen, daß z.B. Zinnerze nur selten mit Kupfererzen vergesellschaftet auftreten und darf deshalb vermuten, daß Kupferlegierungen mit mehreren Prozent Zinn absichtlich hergestellt wurden. Im dritten Jahrtausend v. Chr. ist dieser Vorgang überdies in vielen schriftlichen Quellen beschrieben worden.

Neben Kupfer-Zinn-Legierungen tritt aber eine Reihe anderer Kupferlegierungen auf, bei denen die Entscheidung über eine allfällige absichtliche Herstellung wesentlich schwieriger ist. Zunächst ist festzuhalten, daß es auch heute keine definierte Konzentration eines Zusatzstoffes gibt, der eine absichtliche Mischung anzeigt. Manche Elemente beeinflussen die Eigenschaften von Kupfer schon in geringen Konzentrationen von weit weniger als 1%, wie etwa Bismut<sup>10</sup> oder Sauerstoff, andere nur in Konzentrationen von mehreren Prozent, wie etwa Nickel oder Silber. Heute weiß man, daß auch Spurenelemente zumindest die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Werkstoffen verändern können. Trotzdem spricht man in solchen Fällen kaum von einer Legierung.

Obwohl viele prähistorische metallische Werkstoffe als Legierungen im heutigen Sinn anzusprechen wären, ist es ratsam, den Begriff in jedem Falle zu präzisieren oder neutralere Begriffe zu verwenden, weil das Wort Legierung im Grunde genommen die absichtliche Herstellung impliziert. Spezielle Bezeichnungen für bestimmte Kupferlegierungen, wie Messing für eine Kupfer-Zink-Legierung oder Bronze für eine Kupfer-Zinn-Legierung, sind historisch begründet und werden heute im allgemeinen vermieden. Besonders die Bezeichnung »Bronze« kann im deutschen Sprachgebrauch zu Verwirrung führen, denn früher bezeichnete man in der Technik alle Kupferlegierungen, außer derjenigen mit Zink, als »Bronze«. Demnach gab es nicht nur Zinnbronzen, sondern z.B. auch Arsen-, Antimon-, Phosphor- oder Aluminiumbronzen.

Im archäologischen Fundgut Vorderasiens taucht Kupfer mit höheren Gehalten an Begleitelementen erst in der späten 'Obel-Zeit (5. Jahrtausend v. Chr.) auf (Mersin XVII und XVI, Esin 1976; Norşuntepe, Schicht XXXVI oder Chalkolithikum 10, Seeliger et al. 1985; Susa I, Malfoy und Menu 1987; Tepe Yahya

<sup>10</sup> Siehe Anm. 2.



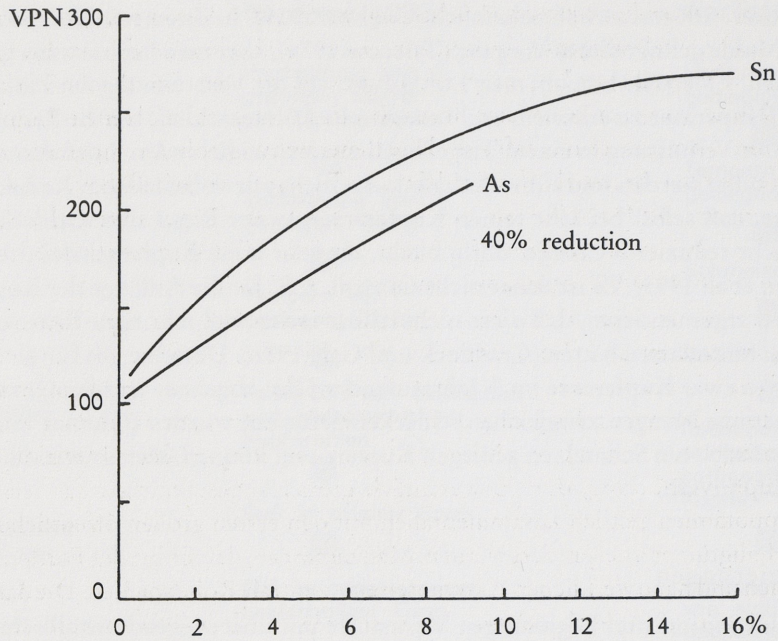


Abb. 13 Härte von Zinn- und Arsenbronze in Abhängigkeit vom Verformungsgrad (Northover 1989).

VI, Heskell und Lambert-Karlovsky 1980). Das Metall ist immer noch am besten als unlegiertes Kupfer zu bezeichnen, aber es enthält meist zwischen 0,1 und 2% Arsen und höhere Konzentrationen von Sb, Co, Ni, Pb und Au, als sie in gediegen Kupfer üblich sind. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß diese Zusammensetzung absichtlich herbeigeführt wurde, nicht nur weil es sich um die ersten Legierungen überhaupt handelt. Im Gegensatz zu Zinn ist Arsen ein häufiges Begleitelement in Kupfererzen, das bei der Verhüttung zum größten Teil im Kupfer verbleiben würde. Prinzipiell kann es daher in allen Konzentrationen unbeabsichtigt als Verunreinigung aus dem Erz in das Kupfer gelangt sein. Gegen eine absichtliche Herstellung von Arsenkupfer mit niedrigen (< 2%) Arsengehalten – selbst durch Auswahl bestimmter Erze – spricht auch, daß durch solche Zusätze weder der Schmelzpunkt signifikant erniedrigt noch die Härte gegenüber reinem Kupfer deutlich erhöht wird (Northover 1989; s. auch Abb. 13). Auch die Beobachtung, daß frühe Objekte aus Arsenkupfer nicht durch abschließendes Kalthämmern gehärtet wurden (Budd 1991), zeigt, daß die metallurgischen Konsequenzen des Arsengehaltes nicht bekannt waren und daher auch nicht absichtlich herbeigeführt worden sein können. Wie schon erwähnt, kann das Auftreten dieser Metallsorte am besten als Beginn der Kupfergewinnung aus Erzen interpretiert werden, die in der Regel höhere Konzentrationen an den genannten Elementen aufweisen als gediegen Kupfer.

Über die Gründe für diese Entwicklung kann man nur spekulieren. Es ist denkbar, daß einzelne Vorkommen von gediegen Kupfer erschöpft oder nicht mehr zugänglich waren und man auf oxidische Erze zurückgreifen mußte. Wahrscheinlicher ist aber, daß die Reaktionen von schmelzflüssigem Kupfer mit der Luft, dem Tiegelmateriale und der Holzkohlenasche die Möglichkeit der Umwandlung eines Materials in ein anderes angezeigt haben. Dabei hat die Farbigekeit der verschiedenen Kupferverbindungen ( $\text{Cu}_2\text{O}$  ist rot,  $\text{CuO}$  schwarz, Kupferkarbonate grün bzw. blau, Kupfersilikat grün) sicher eine wichtige Rolle gespielt, wenn man bedenkt, wie begehrt offenbar farbige Schmucksteine waren<sup>10a</sup>. Beim Schmelzen und Gießen von Kupfer bildet sich eine Oxidationshaut, die mit der Holzkohlenasche oder – nach ihrer Ent-

<sup>10a</sup> In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß im Paläolithikum die Farben Rot (einschließlich der Brenntöne) und Schwarz vorherrschen (Schmandt-Besserat 1980). Mit dem Neolithikum kommt die Farbe Grün

auf. Sie dominiert vor allem bei Schmuckstücken (Amuletten?) und es liegt nahe, einen Zusammenhang mit der Kupferverarbeitung zu vermuten.



fernung vom Metall – unter Einfluß von Feuchtigkeit zu farbigen Verbindungen reagieren kann. Solche Nebenprodukte des Schmelzvorgangs dürften mit einiger Sicherheit an die oxidischen Kupfererze erinnert haben, die ja neben gediegen Kupfer immer verarbeitet wurden. Die gleiche Wirkung hat wohl auch grünes Kupfersilikat hervorgerufen, das sich durch Reaktion von geschmolzenem Kupfer mit dem Tiegelmateriale bilden kann. Voraussetzung dafür sind die Beherrschung hoher Temperaturen und die Kenntnis eines geeigneten feuerfesten Materials, das sich leicht zu Tiegeln formen ließ. Beides war schon in den Kulturen Hassuna, Samarra und Halaf bekannt, erreichte aber einen Höhepunkt in der 'Obel-Kultur im 6. und 5. Jahrtausend v. Chr. Es ist wohl nur eine Frage der Zeit, bis 'Obel-zeitliche Metallfunde ähnlicher Zusammensetzung auch in Südmesopotamien zutage treten werden.

Über die technischen Voraussetzungen hinaus haben wahrscheinlich auch gesellschaftliche Veränderungen (Bevölkerungswachstum und -konzentration, gesellschaftliche Differenzierung und handwerkliche Spezialisierung, Symbolismuswandel, etc.) eine Rolle gespielt, die vielleicht zu einem höheren Bedarf an Kupfer geführt haben, der durch das gediegene Metall allein nicht mehr zu decken war. Es ist wohl kein Zufall, daß die Anfänge des Kupferschmelzens, das die Herstellung größerer Metallobjekte erlaubte, und besonders der Kupferverhüttung, die ein wesentlich größeres Reservoir als das von gediegen Kupfer erschloß, in Mesopotamien zeitlich zusammenfallen mit den ersten großen öffentlichen Bauwerken, die als Tempel oder Heiligtümer interpretiert werden. Man nimmt an, daß sie bei der Förderung und Steuerung der wirtschaftlichen und handwerklichen Aktivitäten eine zentrale Rolle spielten. Die damit einhergehende Entwicklung einer Stadtkultur führte bekanntlich zu einer hoch arbeitsteiligen Gesellschaft; eines von vielen Merkmalen des Komplexes der »Frühen Hochkultur« (Nissen 1983).

In Europa ist bezüglich der Zusammensetzung der Metallartefakte eine ähnliche Entwicklung erkennbar, wobei auch dort eine soziale Differenzierung mit der Verwendung von Metall einhergeht (siehe z. B. das Gräberfeld von Varna). Durch die Vielzahl an Schwergeräten ist die Anwendung der Gußtechnik ab der zweiten Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr. hinreichend belegt. Allgemein wird angenommen, daß auch hier zumindest in der frühen Phase gediegen Kupfer der alleinige Rohstoff war (Otto und Witter 1952; Junghans et al. 1968), und es gibt auch einige Belege dafür (Moesta 1991; Pernicka et al. 1993). Andererseits wiesen einige der Schwergeräte von Pločnik und eine typologisch frühe Hammeraxt von Sumrakovač (Oberflächenfund) eine Zusammensetzung auf, die eher auf eine Verhüttung von – vermutlich oxidischen – Kupfererzen schließen läßt. Damit wäre die Technologie der pyrometallurgischen Kupfergewinnung nahezu gleichzeitig in Vorderasien und auf dem Balkan vertreten. Besonders die Entdeckung zweier prähistorischer Kupferbergwerke bei Rudna Glava (Jovanović 1976; s. auch Taf. 11, 1) und Aibunar (Černych 1978a), die Mitte bzw. Ende des 5. Jahrtausends v. Chr. in Abbau standen, haben dieser Ansicht starken Auftrieb gegeben, weil sie noch vor zehn Jahren als die unumstritten frühesten Kupferbergwerke gelten konnten. Wie problematisch weitreichende Schlußfolgerungen aufgrund von einzelnen Befunden sein können, zeigt auch dieses Beispiel. Denn die Nutzung der Kupferlagerstätte von Kozlu im nordöstlichen Zentralanatolien, die bis in die frühe Bronzezeit belegt war (Giles und Kuijpers 1974), reichte offenbar noch weiter zurück bis in die Mitte des 5. Jahrtausends v. Chr. (Kaptan 1986) und ist somit etwa zeitgleich mit Rudna Glava. Neuere Untersuchungen lassen überdies Zweifel aufkommen, ob die äneolithischen Kupferbergwerke auf dem Balkan tatsächlich in dieser Zeit Erze für die Kupfergewinnung geliefert haben, denn es fehlen – im Unterschied zu Kozlu<sup>11</sup> – jegliche Hinweise auf prähistorische Verhüttung. Im Gegenteil, chemische und isotopische Analysen haben gezeigt, daß die zeitgleichen Metallfunde aus der näheren und weiteren Umgebung beider Bergwerke nicht aus deren Erzen hergestellt worden sein können (Gale et al. 1991; Pernicka et al. 1993). Es wurde deshalb die Vermutung geäußert, daß zumindest zu Beginn die Bergbautätigkeit auf Kupferminerale zur Schmucksteinverwendung ausgerichtet war (Pernicka et al. 1993). Diese Idee ist nicht so abwegig, wie sie auf den ersten Blick erscheinen mag, denn begehrte Mineralien, wie etwa Feuerstein und Hämatit (Rötcl), wurden auch schon wesentlich früher z. B. in Polen und

<sup>11</sup> Die im Umkreis von Kozlu vorkommenden Schlacken sind allerdings noch unzureichend untersucht und vor allem nicht datiert.



der ägäischen Insel Thasos bergmännisch gewonnen (Schild und Krolig 1981; Koukouli-Chrysantaki et al. 1988; beide mit weiteren Literaturhinweisen auf paläolithischen Hämatitbergbau).

Wirkliche Legierungen in dem Sinne, daß die Legierungselemente die Metalleigenschaften merklich änderten, treten erst im 4. Jahrtausend v. Chr. in Vorderasien auf. Es handelt sich dabei vorwiegend um Kupfer-Arsen-(Antimon)-Legierungen (Esin 1976; Tylecote 1976; Selimchanov 1977; Moorey 1985; Shalev 1991), seltener Kupfer-Arsen-Blei-Legierungen (Tallon 1987). Anhand des Hortfundes von Nahal Mishmar (Bar-Adon 1980) ist deutlich zu erkennen, daß hier die Farbe des Metalls offenbar ausschlaggebend für seine Verwendungsart war, denn die Prestigegegenstände sind aus Kupfer-Arsen-Antimon-Legierungen hergestellt, während einfache Werkzeuge aus unlegiertem Kupfer bestehen (Shalev 1991; Shalev und Northover 1993; Tadmor et al. 1993). Allerdings sind die Gehalte an Arsen und Antimon so hoch (15% und mehr), daß diese Legierung sehr spröde und damit wenig bruchfest ist und daher nicht unbedingt einen besserer Werkstoff für Geräte bildet.

Über die Herstellung dieser Legierungen gibt es viele Theorien, die von der unabsichtlichen Erzeugung aus arsenhaltigen Erzen bis zum absichtlichen Zulegieren von Scherbenkobalt (gediegen Arsen) reichen. Dazwischen liegen die Alternativen der gezielten Auswahl arsenreicher Kupfererze bzw. eines arsenhaltigen Zuschlages zur Erzcharge bei der Verhüttung und des Zusammenschmelzens von arsenhaltigen Mineralen (Realgar, Auripigment, Arsenkies) mit Kupfermetall. Die gleichen Möglichkeiten bestehen auch für Antimon, wenngleich gediegen Antimon in großen Massen noch seltener als Scherbenkobalt ist. Deswegen und weil in den alten Sprachen für keines der beiden Metalle eine Bezeichnung existiert, geht man allgemein davon aus, daß diese beiden Legierungselemente nicht in metallischer Form ins Kupfer gelangten. Daran ändern auch gelegentliche Fundobjekte aus Antimon (vorwiegend in Transkaukasien, aber auch Mesopotamien und in Italien) nichts, denn Antimon kann ebenso wie Blei relativ leicht aus seinem Haupterz Antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) gewonnen werden. Mit einem Schmelzpunkt von  $631^\circ\text{C}$  läßt es sich auch leicht schmelzen; es ist aber recht flüchtig und leicht oxidierbar. Arsenobjekte sind nicht bekannt und auch nicht zu erwarten, denn reines Arsen ist sehr flüchtig und sublimiert bei  $613^\circ\text{C}$ . Beim Erhitzen an Luft über  $180^\circ\text{C}$  verbrennt es zu Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

Bei der Verhüttung arsenhaltiger Kupfererze wird dagegen das Arsen im wesentlichen vom Kupfer aufgenommen. In der Legierung ist Arsen weit weniger und nur unter stark oxidierenden Bedingungen flüchtig. Bei sehr hohen Arsengehalten kann sich allerdings bei Anwesenheit von Eisen eine eigene, mit geschmolzenem Kupfer nicht mischbare Phase, die sogenannte Speise (Eisen- und Nickelarsenide und -antimonide) bilden und das Arsen abfangen. Es hängt dann von den Mengenverhältnissen Cu:Fe:As(Sb) ab, wie viel Arsen oder Antimon das so gewonnene Kupfer enthält. Die Verhüttung arsen- und antimonreicher Kupfererze hat in prähistorischer Zeit eine wichtige Rolle gespielt, wie sich an der großen Zahl von Ösenhaltringen in Mitteleuropa ablesen läßt, die vorwiegend aus einer solchen Legierung hergestellt wurden. Daß sie in einem Verhüttungsprozeß entstand und nicht durch die Behandlung von geschmolzenem Kupfer mit Arsen- und Antimonmineralen, läßt sich aus ihren durchwegs hohen Silber- und Bismutgehalten ablesen. Das gleiche gilt übrigens auch für die Prestigeobjekte des Nahal Mishmar Hortfundes (Tadmor et al. 1993). Diese Elementkombination, nämlich vergleichsweise hohe Arsen-, Antimon-, Silber- und Bismutgehalte, ist typisch für die Mineralgruppe der Fahlerze. Die anderen Arsen- bzw. Antimonerze enthalten dagegen im allgemeinen nur wenig Silber und Bismut. Um die Begleitelemente im Kupfermetall zu erhalten, muß die Erzcharge vollständig aufgeschlossen werden, wie es bei der Verhüttung im allgemeinen geschieht. Es ist fraglich, ob das auch etwa beim Einrühren eines Erzpulvers in geschmolzenes Kupfer geschieht. Solche Hypothesen sollten durch Experimente überprüft werden. Anhand von Tab. 6 ist unschwer zu erkennen, daß auch die sehr hohen Arsen- und Antimongehalte in den Objekten von Nahal Mishmar im Prinzip direkt durch die Verhüttung von entsprechenden Erzen zu erzielen ist und keine Manipulation des Kupfers mit arsenreichen Verbindungen postuliert werden muß.

Bei Vorliegen einer geeigneten Mischung sulfidischer und oxidischer Erze, wie sie im unteren Bereich von Oxidationszonen (s. Kap. 3.2.) häufig vorkommen, können auch sulfidische Erze relativ leicht in einem Tiegel direkt zu Kupfer verhüttet werden, wie Experimente gezeigt haben (Rostoker et al. 1989). Voraussetzung sind allerdings die Erzeugung hoher Temperaturen ( $1200$ – $1250^\circ\text{C}$ ) und die Bildung einer Schlak-



Bezeichnung	chemische Zusammensetzung	Gewichtsverhältnis As/Cu bzw. Sb/Cu
Arsen gediegen (Scherbenkobalt)	As	–
Whitneyit	Cu(As)	variabel
Domeykit	Cu <sub>3</sub> As	0,39
Algodonit	Cu <sub>5</sub> As	0,24
Arsenkies (Arsenopyrit, Mispickel)	FeAsS	–
Realgar (Rauschrot)	AsS	–
Auripigment (Rauschgelb, Orpiment)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–
Löllingit (Arsenikalkies)	FeAs <sub>2</sub>	–
Rammelsbergit (Weißnickelkies)	NiAs <sub>2</sub>	–
Cobaltit (Glanzkobalt)	CoAs	–
Kupfernickel (Niccolit)	NiAs	–
Pyromorphit, Mimetesit	Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> )Cl	–
Olivenit	Cu <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> )OH	0,59
Annabergit	(Ni,Co) <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	–
Antimonit (Antimonglanz, Stibnit, Grauspießglanz)	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	–
Enargit	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	0,39
Arsenfahlerz (Tennantit)	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>12</sub>	0,39
Antimonfahlerz (Tetraedrit)	(Cu,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>12</sub>	0,65
Bournonit	CuPbSb <sub>3</sub>	1,94
Polybasit	(Ag,Cu) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	variabel

Tab. 6 Arsen- und Antimonminerale.

kenschicht, die das entstehende Kupfer vor Reoxidation schützt. In den genannten Experimenten wurde Schlackengrus aus vorangegangenen Schmelzexperimenten verwendet, und man kann sich gut vorstellen, daß ähnlich in den frühen Perioden der pyrometallurgischen Kupfergewinnung, die den Funden nach zu schließen in kleinen Maßstäben im Siedlungsbereich stattfand, verfahren wurde. Große Verhüttungsanlagen mit entsprechenden Schlackenhalten in der Nähe von Erzlagerstätten, wie in Fenan (Hauptmann 1989, s. a. Taf. 11, 2) und Murgul (Lutz 1990, s. a. Taf. 11, 3), wurden dagegen erst gegen Ende des 4. Jahrtausends v. Chr. aufgebaut. Sie markieren den Beginn der »industriellen« Kupferproduktion, die in Vorderasien in der zweiten Hälfte des 3. Jahrtausend v. Chr. ihren ersten Höhepunkt erreichte.

In Europa verläuft die Entwicklung ähnlich. Auf einen Schmuckhorizont im 5. Jahrtausend, in dem hauptsächlich Schmuckformen und Kleingeräte aus gediegen Kupfer erzeugt werden, folgt ein Horizont mit Schwergeräten aus Reinkupfer (vermutlich Schmelzen und Gießen von gediegen Kupfer) und gleichzeitig tritt erstmals Kupfer mit Arsengehalten um 2% auf (Kupfergewinnung aus vorwiegend oxidischen Erzen), wobei die Arsengehalte von 0.2 bis 5% schwanken, aber weitgehend einer Normalverteilung entsprechen (Sangmeister 1971; Schubert 1981). Diese Kupfersorte ist schon bei den Schwergeräten gelegentlich zu finden, aber sie überwiegt eindeutig bei den etwas späteren rechteckigen Flachbeilen, die zum größeren Teil in das 3. Jahrtausend v. Chr. zu datieren sind. In Rumänien ist der Übergang am besten in den Stufen Cucuteni AB und B zu fassen, der auch von anderen, weitreichenden kulturellen Veränderungen begleitet ist, deren Einflüsse im Osten gesucht werden (Schubert 1981)<sup>12</sup>. Im Alpenraum fehlen die Anfänge mit gediegen Kupfer fast vollständig. Die Metallverarbeitung, belegt durch Schmelztiegelfunde, setzt in Cortaillod, Pfyn, Altheim und Mondsee gleich mit arsenhaltigem Kupfer ein (Ottaway 1982) und verläuft in der Folge mit der Entwicklung in Südosteuropa parallel.

<sup>12</sup> Sangmeister (1971) führte die Veränderungen auf technologische Einflüsse von der Iberischen Halbinsel zurück. Das ist nach der Etablierung der »langen«, auf kalibrierten <sup>14</sup>C-

Daten beruhenden Chronologie schon zeitlich nicht mehr möglich.



Bei der Kupfergewinnung aus Erzen, angezeigt durch das Auftreten von Arsenkupfer<sup>12a</sup>, ist der zeitliche Abstand zwischen Vorderasien und Europa nicht mehr so groß wie bei der Verarbeitung von gediegen Kupfer, aber immer noch deutlich. Diese Entwicklung beginnt in Vorderasien im 5. Jahrtausend v. Chr. und in Südosteuropa frühestens um die Wende vom 5. zum 4. Jahrtausend v. Chr. In diesem Zusammenhang ist die von F. Schubert beobachtete Verschiebung von Typen von Südosten nach Nordwesten in diesem Raum von Interesse (s. neuerdings Begemann et al. 1993), denn sie deutet die Bewegungsrichtung stilistischer und wahrscheinlich auch technologischer Neuerungen an. Gelegentlich wird argumentiert, daß die frühesten Kupfer-Arsen-Legierungen in Vorderasien nur eine Variante von gediegen Kupfer darstellen, das auch Arsen enthalten kann. Dies mag zwar für einige Objekte von Çayönü zutreffen, die bis zu 0.8% Arsen enthalten (Esin 1969), aber erstens ist arsenhaltiges Naturkupfer relativ selten – in Vorderasien sind bis jetzt nur zwei eng benachbarte Lagerstätten dafür bekannt, nämlich Talmessi und Meskani im Iran, (Schürenberg 1963) – und zweitens wurden in frühen Werkstattzusammenhängen immer auch beträchtliche Mengen an Kupfererz gefunden.

Kupfer-Zinn-Legierungen (Zinnbronzen) erscheinen im 3. Jahrtausend v. Chr., zunächst vereinzelt, aber ab der Stufe Frühdynastisch III in Mesopotamien bereits dominierend<sup>13</sup>. Etwa gleichzeitig taucht Zinn auf, wie durch das Armband von Thermi IV dokumentiert (Taf. 12, 1). In Anatolien ist eine ähnliche Entwicklung zu beobachten, wobei der Höhepunkt der Verwendung von Zinnbronze in die zweite Hälfte des Jahrtausends fällt (Esin 1981). Am besten läßt sich dies an den Metallfunden von Poliochni ablesen (Abb. 14), wo in der Periode »giallo« mehr als die Hälfte aus Zinnbronze besteht (Pernicka et al. 1990). Weniger gut dokumentiert ist die parallele Entwicklung in Troia (Pernicka et al. 1984), wo aber die Datierung der Schicht Troia IIg mit den großen Schatzfunden durch <sup>14</sup>C-Messungen um 2300 v. Chr. und damit in die Akkad-Zeit (Korfmann 1987) nunmehr gesichert ist, ebenso wie der Beginn von Troia I um etwa 3000 v. Chr. Damit setzt die eigentliche Zinnbronzetechnologie in Nordwestanatolien offenbar um ein bis zwei Jahrhunderte später ein als in Mesopotamien, im Gegensatz zu früheren Ansichten (Renfrew 1967; Branigan, 1974; de Jesus 1980), die eine umgekehrte Abfolge konstatierten. Anlaß dazu gaben die ungenügende Kenntnis der Legierungstechnik in Mesopotamien im 3. Jahrtausend v. Chr. und ein teilweise unrealistisch früher Zeitansatz für Troia I und II (Mellaart 1975; Easton 1976; de Jesus 1980). Die derzeitige Fundsituation bietet ein Bild von allmählich und verstreut auftretenden Objekten aus Zinnbronze ab dem dritten Jahrtausend in beiden Regionen. Alle mutmaßlich früheren Funde von Zinnbronze stammen entweder aus unklaren Fundzusammenhängen oder sind nicht mehr überprüfbar, wie etwa ein Stichel vom Tepe Gaura VIII (Speiser 1935)<sup>14</sup>.

Bis vor kurzem war es unumstritten, daß in Mittel- und Südosteuropa die Zinnbronze deutlich später als in Vorderasien auftaucht, obwohl schon Schickler (1981) auf mehr als 60 Bronzeobjekte aus früheren Fundzusammenhängen aufmerksam gemacht hat. Wenn auch ein Teil dieser Funde von unklaren Kontexten stammen mag, bleibt doch wahrscheinlich ein Rest, der belegt, daß auch in Mitteleuropa vor Einsetzen der Frühbronzezeit gelegentlich Zinnbronze in Verwendung war. Die meisten datieren aber in das 3. Jahrtausend v. Chr. und könnten daher im Prinzip auch als Importe aus der Ägäis interpretiert werden. Neuerdings werden aber die Anfänge der Zinnbronzetechnologie in Europa in die Vinča-Pločnik Periode verlegt (McGeehan-Liritzis und Taylor 1987; Glumac und Todd 1991), ohne auf die damit verbundenen archäologischen Probleme aufmerksam zu machen. Als Belege werden angeführt ein Ring von Gomolava in Jugoslawien (Ottaway 1979), ein Ring und eine Nadel von Russe sowie mehrere Objekte von Karanovo (ohne genaue Schichtzuweisung) in Bulgarien (Černych 1978b) und eine zinnhaltige Schlacke von Zengö-

<sup>12a</sup> Neben Arsen enthält die so genannte Kupfersorte meist auch noch andere Verunreinigungen, die sie deutlich von dem früher verwendeten Reinstkupfer unterscheidet.

<sup>13</sup> Diese Feststellung beruht im wesentlichen auf bisher noch unveröffentlichten Analysen des vom University Museum der University of Pennsylvania durchgeführten Mesopotamian Metals Project und eines Gemeinschaftsprojektes

»Frühe Metalle in Mesopotamien« des Instituts für Ur- und Frühgeschichte der Universität Heidelberg und des Max-Planck-Instituts für Kernphysik.

<sup>14</sup> Trotz gezielter Suche nach diesem Objekt im Rahmen des Mesopotamian Metals Project konnte es nicht wieder aufgefunden werden (Muhly 1985).



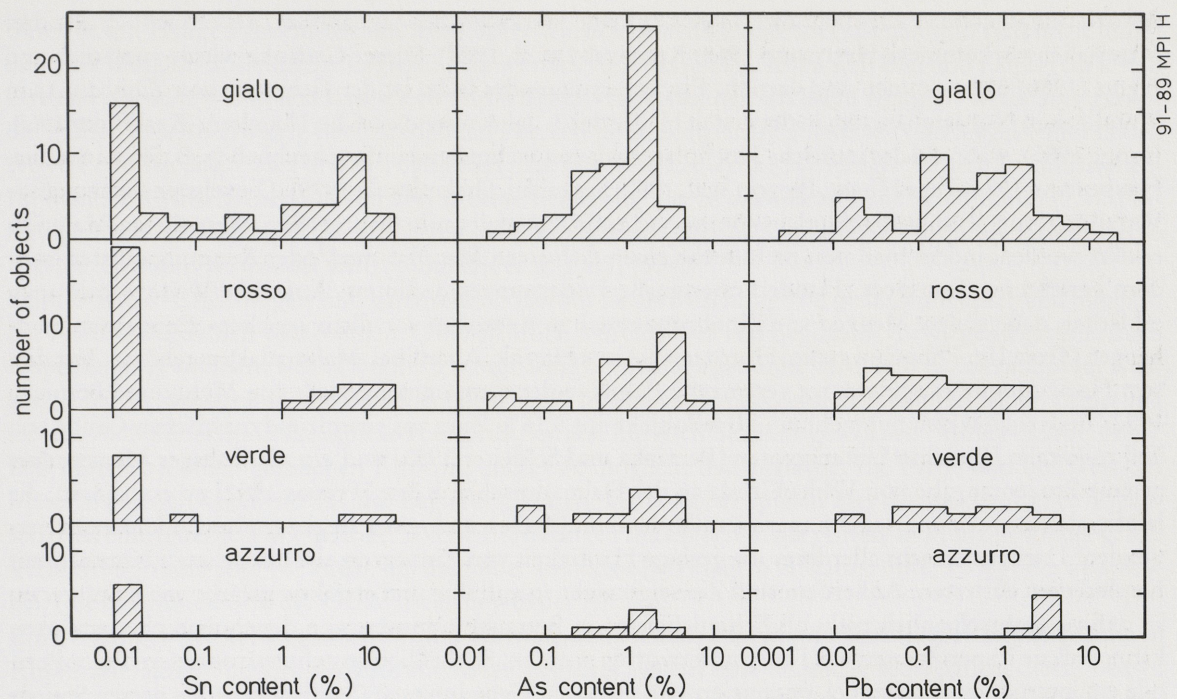


Abb. 14 Gehalte von Zinn, Arsen und Blei in Kupferlegierungen aus verschiedenen frühbronzezeitlichen Perioden von Poliochni auf der Ägäisinsel Lemnos.

varkony in Ungarn (Glumac und Todd 1991). Alle diese Objekte stammen aus unsicheren Fundzusammenhängen<sup>15</sup> ebenso wie ein angeblich äneolithischer Bronzestichel aus einem Höhlenkontext (Zlotska pečina) in Ostserbien (Pernicka et al. 1993).

Die beiden wichtigsten Fragen im Zusammenhang mit der Zinnbronzetechnologie sind immer noch ungeklärt: Warum wurde Zinn überhaupt als Legierungselement eingesetzt, obwohl Arsen ähnliche Wirkung hat und wesentlich leichter verfügbar war, und woher stammt eigentlich das Zinn der frühen Bronzezeit? Als Erklärung der ersten Frage wurde die Giftigkeit der flüchtigen Arsenoxide (Charles 1980), die größere Härte von Zinnbronzen (Tylecote 1976; Northover 1989), die bessere Kontrolle bei der Herstellung der Legierung (Charles 1980), die Farbe und der hohe Wert von Zinn wegen seiner Seltenheit (Moorey 1985) angeführt. Der Hortfund von Nahal Mišmar scheint den letzten beiden Argumenten das größte Gewicht zu verleihen, denn dort sind die Gebrauchsgegenstände aus reinem Kupfer und die Prunkobjekte aus Arsen-Antimon-Kupfer-Legierungen hergestellt. Diese Vermutung wird durch die bisherigen frühbronzezeitlichen Bronzefunde in Vorderasien und die derzeit in Heidelberg laufenden Untersuchungen zur mesopotamischen Legierungstechnik bestätigt, wo ab der Stufe Frühdynastisch III die Prestigeobjekte zu einem größeren Anteil aus Zinnbronze bestehen als Werkzeuge und Waffen<sup>16</sup>. Schon Quiring (1948, 18-22) hat darauf hingewiesen, daß die künstlerische Verknüpfung von Gold und Lapislazuli in den Königsgräbern von Ur eine gemeinsame Herkunft, nämlich von Badahšan in Nordostafghanistan, vermuten läßt. Muhly (1985) hat zusätzlich bemerkt, daß in Mesopotamien die signifikante Verwendung von Zinnbronze mit der von Gold und Lapislazuli – beides sehr wertvolle Materialien – zusammenfällt. Diese

<sup>15</sup> Die stratigraphische Zuordnung des Ringes von Gomolava wurde von Chapman (1981) bezweifelt und Ottaway (mündl. Mitt. 1988) bestätigt diese Zweifel. In Russe sind schräg liegende Schichten horizontal abgegraben worden, so daß eine genaue Schichtzuweisung sehr schwierig ist.

Die Funde von Karanovo sind bei Černych (1978) nicht genau zu identifizieren. Die Schlacke von Zengövarkony stammt angeblich aus einem Grabkontext, ist aber von Ecsedy (1990) nicht mit diesem zusammen aufgelistet.  
<sup>16</sup> Siehe Anm. 13.



Assoziation deutete er ebenfalls als Hinweis auf eine Herkunft aus Afghanistan, wo tatsächlich alle drei Materialien vorkommen (Herrmann 1968; Rossovsky et al. 1987). Dieser Gedanke wurde von Stech und Pigott (1986) übernommen und vertieft. Ein unterstützendes Indiz ist der Gebrauch von Zinnbronze in Mundigak in Nordafghanistan in der ersten Hälfte des 3. Jahrtausends v. Chr. (Lamberg-Karlovsky 1967; Jarrige 1985), während das iranische Hochplateau davon weitgehend unberührt blieb (z. B. Shar-i Sokhta, Hauptmann 1980; Tepe Hissar, Pigott et al. 1982; Sagzabad, Shahmirzadi 1979). Die sehr ungleichmäßige Verteilung von Zinnbronzefunden könnte vielleicht ebenfalls mit dem großen Wert dieses Materials erklärt werden, indem man nun nicht mehr einen diffusiven Material- und/oder Kenntnistransfer, sondern gerichteten Transport (Handel) über große Entfernungen annimmt. Auf diese Weise würde auch erklärbar, daß größere Mengen von Zinnbronze auch in Anatolien vor allem »reichen« Fundzusammenhängen (Troia IIg, Poliochni giallo, Horoztepe, Alaca Hüyük, Ahlatlibel, Mahmatlar) angehören. Vor diesem Horizont gibt es nur wenige vereinzelte Funde (zuletzt zusammengestellt von Muhly und Pernicka 1992; zusätzlich wären nunmehr ein Metallobjekt mit 8,16% Zinn aus einer fröhdynastischen Grube von Tell el-Fara'in [Buto] in Unterägypten [Pernicka und Schleiter 1993] und ein zinnhaltiges Messer ohne genaue Prozentangabe von Velika Gruda an der Dalmatinischen Küste [Primas 1992] zu erwähnen), die häufig als Anzeichen für eine Experimentierphase in der Geschichte der Legierungstechnik interpretiert werden. Dagegen spricht allerdings die geringe Häufigkeit von Zinnerzen, die nur selten zusammen mit Kupfererzen auftreten. Außerdem sind Zinnerze nicht so auffällig und attraktiv gefärbt wie Kupfererze, so daß sie wahrscheinlich nicht als Schmucksteine in Betracht kommen, von denen man eher erwarten kann, daß sie Experimenten mit Feuer unterworfen wurden. Schließlich entsteht spätestens in dieser Periode ein internationaler Handel, organisiert von größeren Gemeinwesen (Stadtstaaten), als dessen Spuren man einzelne Funde von Zinnbronzen ebenfalls interpretieren könnte.

Demgegenüber glauben Yener et al. (1989) die lange gesuchte Zinnquelle bei Kestel im südlichen Taurus gefunden zu haben, wo eine durch Keramik und <sup>14</sup>C-Messungen an Holzkohle in die erste Hälfte des 3. Jahrtausends v. Chr. datierte Siedlung und ein nahe gelegenes, vermutlich zeitgleiches Bergwerk entdeckt wurden. Allerdings sind bezüglich der Zinnengewinnung bei Kestel noch einige Fragen offen (Muhly et al. 1991; Hall und Steadman 1991; Yener und Goodway 1992; Wyllies 1992; Pernicka et al. 1992) und es könnte sich durchaus herausstellen, daß sich auch dieser Vorschlag zur Herkunft des Zinns – zumindest in bezug auf größere Mengen von Zinn – als Fehlschlag erweist. Denn es wäre wohl zu erwarten, daß sich ein Zentrum der Zinnengewinnung im Taurus in der Zusammensetzung der regionalen Metallfunde niederschlägt. Das ist aber nicht der Fall, weder im Süden bei Tarsus oder Mersin noch im Norden am oberen Euphrat<sup>17</sup>. Auch die textliche Evidenz widerspricht der Hypothese einer Zinnlagerstätte im südlichen Anatolien, denn die Kültepe-Tafeln berichten lediglich über Zinnimport nach Anatolien durch assyrische Kaufleute und keineswegs über Export, zumindest am Beginn des 2. Jahrtausends v. Chr.

Außer den eben betrachteten gibt es noch weitere Legierungen von Kupfer in prähistorischer Zeit und zwar mit Blei, Silber, Nickel und Zink. Daß Blei die Gußeigenschaften von Kupfer wesentlich verbessert, scheint in Vorderasien bereits in der späten Uruk-Zeit bekannt gewesen zu sein, weil bei den Objekten, die mehr als 5% Blei enthalten, der Zusatz technologisch durchaus sinnvoll erscheint. Es handelt sich fast ausschließlich um kleine Objekte mit detaillierten Oberflächenstrukturen, wie Nadeln mit zoomorphen Köpfen (Susa II-IIB, Tallon 1987), Tierdarstellungen (Uruk, Sammelfund, Heinrich 1936) und Siegel (Hasek Höyük<sup>18</sup>, Schmitt-Strecker et al. 1992). Auch hier ist es prinzipiell schwierig zu erkennen, ob eine Legierungsabsicht bestand oder nicht, und der oben genannte Gehalt von 5% Blei ist keineswegs eine feste Grenze, die eine diesbezügliche Unterscheidung erlaubt. Blei- und Kupfererze kommen sehr häufig vergesellschaftet in sogenannten Mischsulfidlagerstätten vor, die z. B. in großer Zahl im Zagrosgebirge auf-

<sup>17</sup> Die in der Literatur angeführten chalkolithischen Zinnbronzen von Mersin (de Jesus 1980) wurden von Muhly (1985) als Fehlklassifikationen erkannt. Problematisch sind 23 Objekte aus Zinnbronze von Amuq G (Buchholz 1967), das im allgemeinen mit Fröhdynastisch I-III parallelisiert wird (Mellink 1965). Eine genauere Datierung dieser

Objekte wäre sehr wünschenswert. Zu den Metallfunden vom oberen Euphratgebiet siehe z. B. Frangipane (1985) und Schmidt (Die Metallfunde vom Norşuntepe, in Vorbereitung).

<sup>18</sup> Dieses Objekt stammt allerdings aus dem frühbronzezeitlichen Gräberfeld.



treten (s.u.). Einige Prozent Blei im Rohkupfer würden deshalb kaum überraschen und sind nicht unbedingt als Indiz für absichtliche Legierung zu werten. Andererseits mischen sich Blei und Kupfer im festen Zustand nur sehr wenig und lassen sich durch selektives Aufschmelzen leicht trennen. Wenn aber gerade die gußtechnisch schwierig herzustellenden Formen hohe Bleigehalte aufweisen (ein Siegel vom Hassek Höyük enthielt sogar 27.5% Blei), dann darf man bewußte Legierung mit einiger Sicherheit unterstellen. Im östlichen Mittelmeerraum setzte sich diese Legierung erst in der späten Bronzezeit durch (z.B. Pernicka 1986a). Dasselbe gilt praktisch für ganz Europa, wo Blei in Kupferlegierungen bis zur mittleren Bronzezeit kaum verwendet wird (Junghans et al. 1968; 1974).

Kupfer-Silber-Legierungen sind ganz selten, obwohl sie als Mischung von gediegen Kupfer und Silber in der Natur gelegentlich vorkommen. Offensichtlich wurde Silber von Beginn an vorwiegend aus Blei durch Kupellation gewonnen, wobei Kupfer zwangsläufig vom Silber getrennt wird, falls es überhaupt im Ausgangsblei vorhanden war. Ein bisher einzigartiger Fall einer späturukzeitlichen Kupfer-Silber-Legierung mit ca. 75% Silber, eine Pfeilspitze von Uruk, ist erst kürzlich bekannt geworden (Müller-Karpe 1989). Das Metall hat einen gelblichen Farbton, und es ist möglich, daß auch hier die Farbe und der Wert des Materials ausschlaggebend für die Legierung waren. Ganz sicher spielen hier die mechanischen Eigenschaften eine untergeordnete Rolle. Solche Legierungen finden erst in der Antike in Münzen wieder große Verbreitung, dann aber vor allem, um das Silber zu härten (bei kleinen Gehalten unter 10%) oder zu strecken (die bekannte Form der Geldentwertung in der Antike).

Binäre Kupfer-Nickel-Legierungen sind ebenfalls sehr selten. Fast immer sind höhere Nickelgehalte in Kupferartefakten von einigen Prozent Arsen begleitet, wobei eine deutliche Korrelation dieser beiden Elemente zu beobachten ist (Caneva und Palmieri 1983; Schmitt-Strecker et al. 1992). Daraus kann man schließen, daß Nickel als Verunreinigung zusammen mit Arsen in das Kupfer gelangte, als natürlicher Bestandteil des verhütteten Kupfererzes oder eines allfälligen Arsenszuschlages (s.o.), denn viele Arsenminerale enthalten auch Nickel (s. Tab. 6). Keinesfalls kommt Nickel selbst als Legierungspartner für Kupfer in dieser Zeit in Frage wie manchmal vorgeschlagen wird (z.B. Menke 1982). Obwohl die Verhüttung von Nickelerzen nicht wesentlich schwieriger ist als die von Kupfererzen, wurde Nickel als eigenständiges Metall erst im ausgehenden Mittelalter erkannt. Außerdem macht ein Nickelzuschlag von wenigen Prozent technologisch keinen Sinn, weil er die mechanischen Eigenschaften von Kupfer nur wenig ändert. Die entfärbende Wirkung von Nickel auf Kupfer war offenbar noch nicht bekannt, denn Legierungen, die dem modernen Neusilber (auch Hotelsilber genannt, eine silbrig weiße Kupferlegierung mit ca. 40% Nickel) entsprechen, wurden bisher nicht angetroffen. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß die Lagerstättenregion von Anarak, vor allem Talmessi, Meskani, auch Nickelarsenid (Kupfernickel) führt. Tylecote (1970) beschrieb das dort anstehende gediegen Kupfer als mit silbrigen Adern durchzogen »...like Stilton cheese«, was er auf Kupferarsenide zurückführte. Sehr wahrscheinlich handelt es sich aber um eine Mischung von Arseniden von Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen, die alle dort im Erz auftreten (Diehl 1944; Ladame 1945; Schürenberg 1963).

Kupfer-Zink-Legierungen (Messinge) treten erst im 1. Jahrtausend v. Chr. in größerem Umfang auf. Traditionell wird die Entstehung dieser Technologie im nordöstlichen Anatolien gesucht. Das Reich von Urartu, dessen Kerngebiet um die Seen Van, Urmia und Sevari lag, war im 9. und 8. Jahrhundert für seine Metallkunst bekannt. Tatsächlich enthalten urartäische Kupferlegierungen gelegentlich einige Prozent Zink (Hughes et al. 1981), die möglicherweise auf eine absichtliche Herstellung schließen lassen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Legierungselementen sind bei Zink solch hohe Gehalte nur schwer als Zufallsprodukte bei der Verhüttung zu erklären. Zink ist flüchtig (Siedepunkt 906°C) und leicht oxidierbar. Beide Eigenschaften führen dazu, daß Zink bei der Verhüttung in einem frühen Stadium entweder verflüchtigt oder verschlackt wird. Kupfer kann allerdings Zinkdampf absorbieren und dadurch das Zink stabilisieren. Auf diese Weise können Messinge mit Zinkgehalten bis etwa 28% erzeugt werden (Werner 1970). Voraussetzung ist aber eine sehr stark reduzierende Atmosphäre, damit das verdampfte Zink nicht sofort wieder zu ZnO oxidiert wird und Temperaturen unter 1000°C. Die Verhüttung von Kupfer erfolgt aber normalerweise bei höheren Temperaturen von etwa 1200°C, um flüssige Metall- und Schlackephase zu erhalten, die sich von selbst trennen. Diese Bedingungen sind für die Herstellung von Messing ungeeig-



net, das deshalb bis in die Neuzeit in einem zweiten Arbeitsgang durch gemeinsames Erhitzen von Kupfer, oxidischen Zinkerzen und Holzkohle unter Luftabschluß erzeugt wurde. Messinge mit mehr als 28% Zink können nur durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinkmetall hergestellt werden, das in Nordwestindien schon ab der Zeitenwende, in Europa und wohl auch in Vorderasien aber erst seit dem 17. Jahrhundert n. Chr. bekannt war (Forbes 1971; Craddock 1978).

Gelegentlich tauchen in der Literatur Hinweise auf frühere Kupfer-Zink-Legierungen in Vorderasien auf, die sich aber fast durchwegs nicht bestätigen ließen (Craddock 1980). Es bleiben aber noch einige bemerkenswerte Ausnahmen bestehen, wie ein frühkykladischer Dolch von Amorgos (Renfrew 1967, 20, Kat. Nr. 47), der 5.1% Zink enthält, und neuerdings drei frühbronzezeitliche Metallobjekte von Thermi auf Lesbos, die mehr als 2% und bis zu 16.9% Zink enthalten (Begemann et al. 1992). Damit scheint Thermi nicht nur das früheste Zinnobjekt sondern auch die frühesten Messingobjekte geliefert zu haben. Das zinkreichste Objekt von der Schicht V in Thermi, eine durchlochte Scheibe von ca. 4 cm Durchmesser, enthält außerdem 9.2% Zinn. Solche ternären Legierungen waren erst in der römischen Kaiserzeit und im Mittelalter in Gebrauch. Trotz der scheinbar sicheren Fundumstände sollte deshalb die Möglichkeit einer Intrusion von der Oberfläche nicht ganz ausgeschlossen werden, solange dieser Fund vereinzelt bleibt. Die Untersuchung von Zink in archäologischen Metallobjekten wird weiter kompliziert durch eine früher angewandte Reinigungstechnik, bei der korrodierte Kupferobjekte in Natronlauge getaucht oder sogar gekocht wurden, die Zink enthielt (Plenderleith, 1956). Auf diese Weise wurde z. B. die Mehrheit der frühmesopotamischen Kupferobjekte im British Museum zumindest an der Oberfläche mit Zink kontaminiert. Es ist möglich, daß auch die von Berthoud (1979) analysierten Kupferartefakte aus Mesopotamien auf diese Weise behandelt worden waren<sup>19</sup>. Für das Messingobjekt von Thermi V kann dies als Erklärung für den hohen Zinkgehalt allerdings nicht dienen, denn eine metallographische Untersuchung hat gezeigt, daß Zink homogen im ganzen Objekt verteilt ist (Begemann et al. 1992).

### 3.3. Silber und Blei

Nach der Korrektur der ursprünglichen Identifizierung einiger Bleiperlen von Çatal Hüyük VI (s.o.) muß auch die Beschreibung einiger Perlen aus Schicht IX vom selben Fundort als aus Blei bestehend (Mellaart 1964) mit Skepsis betrachtet werden. Dennoch tritt Blei als Metall früh in den Gesichtskreis des Menschen, wie eine Perle aus akeramischen Schichten von Garmo<sup>20</sup> (Braidwood und Braidwood 1983) und das Bleiarmband aus der Hassuna-zeitlichen Schicht XI vom Yarim Tepe I (Merpert et al. 1977) zeigen. Angesichts der relativ großen Korrosionsbeständigkeit von Blei und des Auftretens von Bleiglanz in akeramischen Fundzusammenhängen in Çayönü (s.o.) und Çatal Hüyük sollte es nicht allzu sehr überraschen, wenn in Zukunft vielleicht ähnlich frühe Funde zutage kommen werden. Der Grund dafür ist in der relativ einfachen Gewinnung von Blei aus seinen häufigsten Erzen (Bleiglanz, PbS, und Cerussit, PbCO<sub>3</sub>) zu suchen, wodurch die »Lagerfeuertheorie« einer zufälligen Erzeugung dieses Metalls in einem offenen Feuer viel wahrscheinlicher wird (Tylecote 1962). Außerdem bildet Bleiglanz häufig schöne, metallisch glänzende, kubische Kristalle aus, die offensichtlich schon früh als Schmucksteine Verwendung fanden. In der Tat sind diese frühen Bleiobjekte zeitlich keineswegs isoliert. Bleiglanz kommt in Hassuna Ia (Halaf-Zeit) neben Malachit vor (Lloyd und Safar 1954), und aus derselben Periode stammt ein Bleistück von Arpaçiya (Mallowan und Rose 1935, 104) und möglicherweise ein weiteres aus einem Mischhorizont von Amuq, der von der Halaf-Zeit bis in die Mitte des 4. Jahrtausends v. Chr. reicht (Braidwood und Braidwood 1960, 120). Dagegen ist in der 'Obed- und der Uruk-Zeit Blei selten. Es begegnet auf dem Norşuntepe in Form einer Brillenspirale (Schmidt, in Vorbereitung) und dem Tepecik (Esin 1975) in frühurukzeitlichen Fundzusammenhängen. Etwa in die Mitte des 4. Jahrtausends v. Chr. werden die Funde aus dem

<sup>19</sup> Von Müller-Karpe (1989) wurden diese hohen Zinkgehalte als Anzeichen für ein metallurgisches Experimentieren mit Zinkerzen interpretiert. Dafür fehlt aber bisher jede textliche Grundlage, obwohl alle anderen Aspekte der Kupfer-

verarbeitung ausreichend dokumentiert sind (Waetzoldt und Bachmann 1984).

<sup>20</sup> Die Schichtzuweisung dieser Perle ist allerdings nicht völlig sicher (s. Anm. 9).



äneolithischen Gräberfeld von Byblos datiert, unter denen sich auch ein Bleiband befindet (Prag 1978). In Ägypten erscheint Blei erstmals in der Naqada-Zeit (Gale und Stos-Gale 1981a). Die danach folgende scheinbare Abnahme der Bleiverwendung ist aber wohl eher auf eine Forschungslücke zurückzuführen als auf einen technologischen Rückgang. Möglicherweise wurden in älteren Ausgrabungen kleinere Bleiobjekte auch übersehen, denn Blei überzieht sich bei der Verwitterung mit einer weißlichen bis bräunlichen Schicht von Bleioxid und -karbonat und wirkt dadurch sehr unauffällig. In der zweiten Hälfte des 4. Jahrtausends v. Chr. und in fröhdynastischer Zeit ist Blei wieder ausgesprochen häufig. Es gibt verschiedene Formen, sogar Gefäße, im Diyala-Gebiet (Khafajeh, Delougaz et al. 1967), in Amuq G (Braidwood und Braidwood 1960, 298), am Alişar Hüyük (von der Osten 1937, 80-82; Schmidt 1928/29, 57), in Ur (Woolley 1956, 30-31 und App. III), el 'Obed (Hall und Woolley 1927, 38), Kiş (Moorey 1985), Susa (Tallon 1987), Shah Tepe auf dem iranischen Hochland (Arne 1945, 34-35) und in Ägypten (Gale und Stos-Gale 1981a). In der Ägäis taucht Blei zu Beginn des 3. Jahrtausends in Kreta, Thermi auf Lesbos und den Kykladen auf (Branigan 1974).

Auf dem Balkan gibt es erst seit kurzem Hinweise auf eine frühe Verwendung von Bleimineralen. Ein nur 5,5 cm hohes Vinča-zeitliches Gefäß von Donja Tuzla in Bosnien (Taf. 12, 2) enthielt ein graues Material, das zunächst für Blei gehalten wurde. Nach der Analyse einer Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde das Material als Bleiglanz identifiziert (Glumac und Todd 1987). Obwohl das als Beweis herangezogene Röntgenspektrum nicht wirklich aussagekräftig ist, weil sich die  $K_{\alpha}$  Linien von Schwefel und die  $M_{\alpha}$  Linien von Blei überlagern, kann man der Interpretation der Autoren aufgrund der von ihnen beschriebenen grauen Farbe und der Abbildung der Probe, die deutlich die kubische Struktur des Bleiglanzes zeigt (Taf. 12, 3), zustimmen. Zusätzliches Gewicht bekommt dieser nur allgemein in die Vinča-Zeit datierte Fund aus einer schlecht dokumentierten Grabung der Jahrhundertwende durch zwei besser stratifizierte Bleiglanzstücke aus Opovo nördlich und aus Selevac südwestlich von Belgrad. Beide lassen sich in den Beginn der Vinča-Pločnik-Phase (Mitte des 5. Jahrtausends v. Chr.) datieren (Glumac und Todd 1987). Äußerst unklar ist dagegen die Altersstellung von zwei möglicherweise äneolithischen Bleiobjekten aus einer Notgrabung entlang der Autobahn Zagreb-Belgrad bei Sasinci (Glumac und Todd 1987) und von Ostrikoć-Djula in Zentralserbien (Pernicka et al. 1993).

Die Mehrzahl der frühesten Silberfunde in Vorderasien wurde von Prag (1978) zusammengestellt. Danach gibt es neben mehr als 233 Silberobjekten aus dem Gräberfeld von Byblos (3800-3200 v. Chr.) mehr als 30 Silberfunde aus dem 4. und beginnenden 3. Jahrtausend v. Chr. in Ägypten und der Levante. Hinzu kommen noch etwa zwei Dutzend Silberfunde in Uruk<sup>21</sup> (Taf. 12, 4), Ur, Tell Billa, Niniveh, Tell Brak (Moorey 1985) und Susa (Tallon 1987) sowie eine ähnliche Anzahl in Anatolien (Korucutepe und Beycesultan, Esin 1976). Es fällt auf, daß ebenso wie in der Ägäis auch in Vorderasien Silber praktisch gleichzeitig mit dem vermehrten Auftreten von Bleimetall auftaucht, allerdings im Vergleich zur Ägäis etwa ein halbes Jahrtausend früher. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß dieses gemeinsame Auftreten ein weiteres Indiz dafür ist, daß bereits die frühesten Silberobjekte aus kupelliertem Silber hergestellt wurden (Krysko 1979). In Mitteleuropa ist die Verwendung von Blei im Chalkolithikum nicht gesichert. Um so erstaunlicher ist der Fund einer durchlochten Zierscheibe mit 21,4 cm Durchmesser aus der Bodrogkeresztur-Kultur bei Štramberk in Nordmähren (Jisl 1967). Da von der Form vor allem Entsprechungen in Gold bekannt sind, wäre man geneigt zu vermuten, daß es sich eher um eine natürliche Gold-Silber-Legierung handelt. Sie enthält aber neben Silber als Hauptmenge nur 24 µg/g Gold Au und 2,9% Kupfer, wie eine Analyse von J. Frana und A. Mastalka vom Institut für Kernphysik der tschechischen Akademie der Wissenschaften, ergab<sup>21a</sup>. Sonst wird Silber in Europa erst in der Glockenbecherkultur in größerem Ausmaß

<sup>21</sup> Insgesamt stammen allein in Uruk sechs Silberobjekte aus der Uruk-Zeit und neun aus der Ğemdet Nasr-Zeit (van Ess und Pedde 1992).

<sup>21a</sup> An dieser Stelle möchte ich Frau Dr. E. Pleslova-Štiková, Prag, und Herrn Mag. J. Obereder, Wien, danken, die mir diese Analysenergebnisse zugänglich machten. Die Scheibe

wurde 1922 bei Bauarbeiten auf dem Kotouc-Hügel in der Nähe von Štramberk zusammen mit zwei Kupferspiralen gefunden, wobei die Scheibe offenbar aus geringerer Tiefe als die Spiralen stammt. Die Datierung ist somit nicht ohne Zweifel, der durch die Zusammensetzung erheblich verstärkt wird.



verwendet, wobei allerdings dessen Zusammensetzung erst noch untersucht werden muß, um entscheiden zu können, ob es sich um kupelliertes Silber handelt.

Obwohl Silber zu den in der Natur vorkommenden, gediegenen Metallen zählt, wurde im Altertum das meiste Silber aus Bleierzen gewonnen. Zumindest für das 1. Jahrtausend v. Chr. ist diese Feststellung vielfach durch die antike Literatur und durch umfangreiche Bergwerksanlagen und Schlackenhalde in der Ägäis, die von der Bleiverhüttung stammen (Pernicka 1987) belegt. Zumindest in dieser Region ist diese Technik sogar bis zum Beginn des 3. Jahrtausends v. Chr. zurückzuverfolgen, wie Analysen von Silber- und Bleiobjekten gezeigt haben (Gale und Stos-Gale 1981b; Pernicka und Wagner 1985). Noch beweiskräftiger sind stratifizierte Funde von Bleiglätte (PbO), die bei der Kupellation, auch Treibprozeß genannt, der oxidativen Trennung von Blei und Silber im schmelzflüssigen Zustand, entsteht. Dieses Material kann nicht mit einem Naturprodukt verwechselt werden, denn es kommt in der Natur kaum vor (Ramdohr 1975). Somit beweist z. B. ein Stück Bleiglätte aus frühhelladischen Schichten von Thorikos in Attika eindeutig (Spitaels 1984), daß bereits in dieser Zeit Silber aus Blei gewonnen wurde. Etwas später, aber noch ins dritte Jahrtausend v. Chr. wird ein Bleiglättefund von Mahmatlar in Anatolien datiert (Wertime 1973).

Bei dem Prozeß der Kupellation werden fast alle Elemente außer Silber, Gold und Platinmetallen entfernt. Bismut und Kupfer verbleiben zum Teil im Silber, und auch vom Blei bleibt immer ein geringer Rest, typischerweise 0,01 bis 0,1%. Auf diese Weise lassen sich kupelliertes und gediegen Silber mit einiger Sicherheit unterscheiden, weil gediegen Silber meist weniger als 0,01% Blei enthält. Außerdem enthält es, ähnlich wie gediegen Kupfer, häufig signifikante Mengen von Quecksilber und anderen Elementen, die bei der Kupellation vollständig entfernt werden (Patterson 1971; Pernicka 1987). Diese Unterscheidung gilt allerdings nur für kalt verformtes gediegen Silber. Es ist derzeit noch unsicher, inwiefern auch geschmolzenes Natursilber noch identifiziert werden kann. Insgesamt wird aber die Bedeutung von gediegen Silber meistens überschätzt. Erstens ist es weniger häufig als Kupfer und Gold (Patterson 1971) und zweitens findet es sich kaum an der Erdoberfläche. Bei Kontakt mit der Atmosphäre überzieht sich Silber leicht mit einer Verwitterungsschicht von Silberchlorid (AgCl, Hornsilber) und ist dann nicht mehr so auffällig wie das Metall selbst.

Die Silbergewinnung aus Bleierzen unterscheidet sich offenkundig fundamental von der Verarbeitung gediegen Silbers in bezug auf die pyrometallurgischen Kenntnisse und damit den Entwicklungsstand der Metallurgie. Leider sind insgesamt nur wenige der frühesten Silberfunde analysiert, so daß diese selbst wenig über die Ursprünge der Kupellationstechnik aussagen. Aber einige recht große Bleiglättestücke (Taf. 13, 1) aus dem späturnukzeitlichen Habuba Kabira (Kohlmeyer 1990) liefern den Beweis für diese Art der Silbergewinnung in Vorderasien bereits in der Mitte des 4. Jahrtausends v. Chr., ein knappes Jahrtausend früher als in der Ägäis. Die Form (die Bleiglättestücke sind leicht gekrümmt, so als ob sie in einer flachen Schale erkaltet wären) und Größe der Funde lassen überdies darauf schließen, daß der Kupellationsprozeß schon sehr sicher beherrscht wurde und technologisch ausgereift war. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß die Mehrheit der vorderasiatischen prähistorischen Silberobjekte, ebenso wie die ägäischen, aus Blei durch Kupellation gewonnen wurde.

Die zweistufige Silbergewinnung aus Bleierzen ist zwar technisch relativ leicht durchzuführen, weil die erforderlichen Temperaturen (900-1000°C) deutlich niedriger sind als bei der Kupferverhüttung. Dennoch ist eine spezifische Materialkenntnis erforderlich, die nicht ganz selbstverständlich ist und vielleicht auf gezieltes Experimentieren schließen läßt. Denn in einem Keramikgefäß läßt sich die Kupellation wegen der großen Reaktionsfähigkeit von geschmolzener Bleiglätte mit Kieselsäure nicht effizient durchführen. Die Bleiglätte würde das Tongefäß angreifen und eine Bleiglasur bilden, die den Treibprozeß zum Erliegen bringt, sobald sie das restliche geschmolzene Blei bedeckt (Bachmann 1991). Deshalb wurden schon in der Antike andere Materialien, wie gestampfte Knochenasche (Calciumphosphat) und kalkhaltiger Mergel, gelegentlich mit Pottaschezusätzen, zur Herstellung von Treibgefäßen verwendet. Um den Kupellationsprozeß auch in solchen Gefäßen in Gang zu halten, ist es nützlich bzw. notwendig, die entstehende Bleiglätte abzuziehen oder abzugießen. Alternativ kann die Glätte, die auf dem geschmolzenen Metall wie Öl auf Wasser schwimmt, wie bereits Plinius (Hist. Nat. XXXIII, 31) berichtet, vom Treibgefäß aufgesogen werden (Taf. 13, 2). Diese Methode ist auch heute noch bei der Prüfung auf den Edel-



metallgehalt einer Legierung gebräuchlich. Allerdings ist dazu ein ziemlich großes Volumen an Saugmasse erforderlich. Da die Bleiglätte von Habuba Kabira aus nahezu reinem Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) besteht, dürfte sie wohl abgegossen oder abgezogen worden sein, was auf eine große Erfahrung schließen läßt.

Die Entstehung des Treibprozesses liegt im Dunkeln. Es ist denkbar, daß sehr silberreiches Blei Anlaß zur Entdeckung von Silber gab. Wenn Blei z. B. in einem Tontiegel geschmolzen wird, überzieht es sich mit einer Oxidhaut, die bei niedrigen Temperaturen Keramik nur in geringem Maße angreift. Wenn diese Oxidhaut ständig entfernt wird, reichert sich das Blei immer mehr an Silber an und der Schmelzpunkt der Legierung steigt. Wenn man diese Legierung schmelzen will, kommt man in Temperaturbereiche, bei denen die Oxidhaut flüssig wird, mit dem Tongefäß reagiert und dadurch wenigstens zum Teil aufgenommen wird. Da in dieser Situation nicht mehr sehr viel Blei vorhanden ist, kann dessen Oxidation in kurzer Zeit so weit vervollständigt werden, daß der Schmelzpunkt der Legierung über die Tiegeltemperatur steigt und das Metall erstarrt. Bei der Erstarrung glüht das Metall durch die frei werdende Schmelzwärme noch einmal kurz auf. Dieses Phänomen, das man den »Silberblick« nennt, wäre den frühen Metallurgen sicherlich aufgefallen. So oder so ähnlich könnte der Treibprozeß entdeckt worden sein, den man wohl als frühesten, gezielt eingesetzten chemischen Trennprozeß bezeichnen kann. Aus einem – offenbar nur wenig begehrten – Metall wie Blei wurde ein anderes, nämlich Silber, abgetrennt, das schon im dritten Jahrtausend v. Chr. als bevorzugter Wertmesser diente.

### 3.4. Gold

Als Schmuckmetall und Statussymbol wurde Gold offensichtlich von Beginn an geschätzt. Dennoch tritt es erst relativ spät im archäologischen Fundbestand auf. Etwa 3000 Goldobjekte aus dem Gräberfeld von Varna (Ivanov 1978) an der bulgarischen Schwarzmeerküste (Taf. 13, 3) werden seit einiger Zeit als frühestes Gold der Menschheit bezeichnet. Sie werden allgemein der Stufe Karanovo VI zugerechnet, die nach kalibrierten  $^{14}\text{C}$ -Daten der zweiten Hälfte des 5. Jahrtausends v. Chr. angehört. Die Varna-Kultur ist ein östliches Pendant des Kodžadermen-Gumelnița-Karanovo VI-Komplexes. Das Gräberfeld Varna I gehört zu dessen Spätstufe III, so daß ein realistischer Zeitansatz wohl das Ende des 5. Jahrtausends v. Chr. ist. Demnach wäre die Goldbearbeitung, im Gegensatz zu der der anderen frühen Metalle Kupfer, Blei, Silber und Eisen (s.u.), von Europa ausgegangen. Wenn man die neue vorderasiatische Chronologie zugrunde legt, könnte diese Auffassung wieder revidiert werden. Aus Ur wurde ein Stückchen Golddraht mit viereckigem Querschnitt zusammen mit 'Obed-zeitlicher Keramik geborgen (Woolley 1931). Demnach müßte dieser Goldfund zeitlich noch vor den Objekten von Varna stehen, vorausgesetzt, daß die 'Obed-Periode etwa in der Mitte des 5. Jahrtausends v. Chr. zu Ende ging. Etwa gleichzeitig sollten dann auch sechzehn Goldperlen vom Tepe Gaura, Schicht XII (frühe Uruk-Periode), sein (Tobler 1950).

Gold kann leicht kalt verarbeitet werden (Hämmern, Schneiden, Durchbohren). Die meist sehr kleinen Flitter von gediegen Gold lassen sich schon bei niedrigen Temperaturen von wenigen  $100^\circ\text{C}$  sintern und danach zu größeren Stücken oder Blechen weiter verarbeiten. Deshalb lassen Goldfunde allein nur wenige Schlußfolgerungen auf die metallurgischen Kenntnisse einer Kulturstufe zu. In Europa war zur Zeit der Varna-Kultur das Gießen von Kupfer bekannt. Gold hat einen ähnlichen Schmelzpunkt wie Kupfer ( $1069^\circ\text{C}$ ), so daß zumindest die technischen Möglichkeiten für das Gießen von Gold vorhanden waren. Dennoch scheint Gold in Varna und in der darauf folgenden Bodrogkeresztur-Kultur nur kalt bzw. durch Sintern unterhalb des Schmelzpunktes bearbeitet worden zu sein (Eluère 1989). Kein einziges der bisher untersuchten Objekte ist eindeutig durch Guß hergestellt<sup>22</sup>. Dies ist bemerkenswert, denn nur wenig später (späte Uruk-Periode) wurde in Susa IIIA Gold mit der Wachsausschmelztechnik verarbeitet und auch das Löten war bereits bekannt, wie eine kleine Hundefigur von Susa (Tallon 1987, s.a. Taf. 13, 4) und mög-

<sup>22</sup> Der gegenteilige Standpunkt wird von Echt et al. (1991) vertreten, nämlich daß alle Objekte durch Guß hergestellt wurden. Allerdings finden die Autoren fast durchwegs

deutlich geringere Dichtewerte (ca.  $10,3\text{--}17,7\text{g/cm}^3$ ) als Gold ( $19,3\text{g/cm}^3$ ), viele Einschlüsse von Silikaten, häufig eine schuppige Oberflächenstruktur und ein poröses



licherweise eine noch kleinere Wolfsfigur aus Elektron von Tepe Gaura, Schicht X, (Tobler 1950) bezeugen. Die reichen Funde aus dem Königsfriedhof von Ur (Taf. 13,5) zeigen ferner, daß um die Mitte des 3. Jahrtausends v. Chr. in Mesopotamien bereits die meisten Goldschmiedetechniken bekannt waren. Nur wenige Jahrhunderte später ist das Wachsausschmelzverfahren zu Herstellung von Goldobjekten in Transkaukasien und im Nordkaukasus, in der Nordostägäis und in Siebenbürgen anzutreffen (Eluère 1989).

### 3.5. Eisen

Es gibt einige Dutzend bronzezeitliche oder sogar frühere Eisenobjekte, die zum größten Teil von J. Waldbaum (1978; 1980) zusammengestellt wurden. Sie sind der Vollständigkeit halber in Tabelle 7 reproduziert<sup>23</sup>. Die wichtigste Frage im Zusammenhang mit solch frühen Eisenobjekten ist selbstverständlich die nach ihrem Ausgangsmaterial. Eisen kommt trotz seiner leichten Oxidierbarkeit nicht selten als Metall in der Natur vor. Es handelt sich aber fast durchwegs um meteoritisches Eisen, das wegen seines hohen Nickelgehaltes korrosionsbeständiger als reines Eisen ist. Obwohl die Erde jährlich etwa 100 000 t extraterrestrische Materie akkretiert (Wasson und Kyte 1986), gelangt nur ein kleiner Teil davon in Form von Meteoriten mit einer Masse von einigen Gramm bis einigen Tonnen auf die Erdoberfläche (Heide 1957). Die meisten Meteorite bestehen vorwiegend aus Silikaten (Steinmeteorite) und fallen wegen ihrer dunklen Farbe nur in Gegenden mit hellem Gestein auf<sup>24</sup>. Ein kleiner Teil der Meteorite besteht aus einer Eisen-Nickel-Legierung (Eisenmeteorite), die besonders in ariden Gebieten sehr lange Zeiträume überdauern kann. Die meisten Eisenmeteorite sind Funde; aber einige wurden bei ihrem Fall beobachtet. Auf ein solches Phänomen geht wahrscheinlich die Bezeichnung des Eisens als »Himmelsmetall« (Abb. 15) in den frühen Sprachen zurück (Bjorkman 1973). Viele Meteorite zerbrechen in der Erdatmosphäre und gehen als Schauer nieder. In diesem Fall steht das meteoritische Eisen in Form von handlichen Stücken zur Verfügung. Es gibt aber auch sehr große Massen (vgl. Taf. 13,6), die nur sehr schwierig zu bearbeiten sind. Dennoch gelang es z. B. den Eskimos, mit primitiven Steinhämmern kleine Stücke von mehreren tonnen schweren Fragmenten des Agpalilik Meteoriten bei Cape York im Norwesten Grönlands abzutrennen und zu Harpunenspitzen zu verarbeiten (Buchwald und Mosdal 1985).

Sehr viel seltener als meteoritisches ist gediegen Eisen, das auf der Erde entstanden ist (tellurisches Eisen). Es bildet sich normalerweise in kleiner Menge nur unter speziellen Bedingungen und ist in der Regel nickelhaltig, z. B. Awaruit. Nur etwa 800 km südlich von Cape York, auf der Insel Disko vor der Westküste Grönlands, kommt gediegen Eisen in großen Massen von mehreren Tonnen in Basalt vor, dessen Entstehung noch nicht restlos geklärt ist. Jedenfalls enthält es ebenfalls einige Prozent Nickel (0,5-

Gefüge. Alle diese Merkmale sind deutliche Anzeichen für eine Herstellung durch Sintertechnik, so daß die Argumentation von Echt et al. (1991) zumindest nicht überzeugend ist. Die Autoren interpretieren das poröse Gefüge als Folge von Dendritenbildung bei der Erstarrung einer Schmelze, was metallurgisch gesehen nicht möglich ist. Die eingeschlossenen Silikat Körner werden als »in das Gefüge integrierte Einschlüsse von Sand« aus der Gußform interpretiert. Eluère und Raub (1991) konnten zeigen, daß in einer Goldschmelze Silikate innerhalb weniger Sekunden auf der Oberfläche aufschwimmen und daher in geschmolzenem Gold keine Silikateinschlüsse vorkommen. Außerdem ist aus einer Schmelze erstarrtes Gold immer dicht und weist niemals ein »körnig-poröses Erstarrungsgefüge« (Echt et al. 1991, Abb. 11) auf. Als weiteren »Beweis« für die Gußherstellung führen Echt et al. (1991) die chemische Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop an, die an der Oberfläche geringere Silber- und Kupfergehalte auswies als in »Poren und Lunkern«. Abgesehen davon, daß die Autoren

selbst von einer semiquantitativen Analyse sprechen (obwohl in den Tabellen vier Stellen für die Goldgehalte angegeben werden), ist zu bedenken, daß bei der Analyse unebener Oberflächen leicht ein höherer Silbergehalt in Vertiefungen vorgetäuscht wird, weil die  $K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung von Silber wesentlich weniger absorbiert wird als die meist zur Analyse verwendete  $L_{\alpha}$ -Strahlung von Gold. Herrn Dr. Ch. J. Raub, Forschungsinstitut für Edelmetalle, Schwäbisch Gmünd, sei für die ausführliche Diskussion dieses Themas herzlich gedankt.

<sup>23</sup> So verdienstvoll die Zusammenstellung von Waldbaum (1980) ist, halten wohl einige der aufgeführten Objekte einer Überprüfung nicht stand. So z. B. ein »Keulenkopf« von Troia II, der von Schliemann ursprünglich als eiserner Gegenstand bezeichnet wurde. H. Schmidt (1902, 6116 a,b), der von Waldbaum als Quelle angegeben wird, beschreibt den Fund als »zwei Teile einer eisenoxydhaltigen Masse« und erwähnt ausdrücklich, daß der Direktor der königlichen geologischen Landesanstalt und Bergaka-



Fund	Fundbeschreibung	Datierung (Jahre v. Chr. oder Kulturstufe)	Nickelgehalt (in Prozent)	Literatur
Samarra	Werkzeug?	ca. 6000	n.b.	Herzfeld 1930, 5, Abb. f, Taf. 47
Tepe Sialk II	3 Kügelchen	5500-5000	»+++«	Ghirshman 1939, 16-17.
El Gerzeh	9 Perlen	ca. 3500	7.5	Petrie et al. 1912, 15-19, Taf. 4.2
Armant	Ring	ca. 3500	n.b.	Mond und Myers 1937, 117, 120, Taf. 43.1 und 46.5
Uruk	Fragment	3300-3000	hoch	Heinrich 1937, 53
Khafajeh	Brocken	FD II	n.b.	Hillen 1955, 120
Kiš	Dolchklinge mit Kupfergriff	FD II oder III	n.b.	MacKay 1929, 97, 123-124, Taf. 36.2
Tell Asmar	Klingenfragment	FD III	niedrig	Frankfort 1934, 59-61
Ur	Fragment	FD III	10.9	Woolley 1934, 49, 293
Čagar Bazar	2 Fragmente	FD III	niedrig	Mallowan 1936, 26-27; Mallowan 1937, 98
Mari	Fragmente	FD III	n.b.	Parrot 1937-1939, 151-151
Alaca Hüyük	Dolchklinge mit Goldgriff 2 Nadeln mit goldenem Kopf Anhänger halbmondf. Scheibe Messerfragment	FB II/III  FB II/III FB II/III FB II/III	niedrig  n.b.; 2.7 n.b. 2.4 n.b.	Koşay 1951, 167, Taf. 182.4 Wertime 1973, 885  Koşay 1944, 107, Taf. 87 Koşay 1944, 119 Koşay 1944, 129, Taf. 100 Arik 1937, 85, Abb. 129D
Tarsus	korr. Klumpen	FB III	n.b.	Goldmann, 1956, 33
Gizeh	Rost auf einem Stab  Metallplatte	4. Dynastie  4. Dynastie	niedrig  < 0.1	Reisner, 1931, 36; Dunham und Young 1942 El Gayar und Jones, 1989
Abydos	Rostansammlung zus. mit Kupfer- objekten	6. Dynastie	niedrig	Petrie, 1903, 33
Deir el-Baheri	Amulettklinge	11. Dynastie	10	Brunton, 1935, 214, Abb. 4

Tab. 7 Früheste Eisenfunde in Vorderasien (nach kalibrierten <sup>14</sup>C-Daten).

demie, Prof. Finkener, der Meinung war, daß der Gegenstand nicht aus metallischem Eisen bestand. Die Zusammensetzung des inneren, harten Teiles wird folgendermaßen in Prozent angegeben: SiO<sub>2</sub> 2,24, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,22, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72,94, FeO 6,05, NiO 2,44, CuO 1,12, CaO 1,08, MgO 0,11, CO<sub>2</sub> 1,54, H<sub>2</sub>O 12,15. Der Nickelgehalt beträgt demnach 1,9% und nicht 3,02%, wie von Waldbaum berechnet. Eine Probe der äußeren Schicht war ähnlich zusammengesetzt, enthielt aber mehr SiO<sub>2</sub> und NiO, nämlich 4,97%. Daraus ergibt sich ein Nickelgehalt von 3,9% und nicht 6,34%. Da Waldbaum sowohl die Nickeloxyd- als auch die Nickelgehalte nennt, ist der Fehler leicht zu erkennen. Mohen (1990) zitiert aber nur mehr die falschen Nickelwerte. Die nunmehr viel niedrigeren Nickelgehalte und die

Arte der Begleitelemente schließen meteoritisches Eisen mit großer Sicherheit aus. Die Anwesenheit von Kupfer könnte auf eine völlig durchkorrodierte »Ofensau« hindeuten oder, wahrscheinlicher, auf ein Eisenerz aus der Oxidationszone einer Kupferlagerstätte.

- <sup>24</sup> Es wurde z. B. seit längerem vermutet, daß das größte Heiligtum des Islam, der schwarze Stein der Kaaba in Mekka, ein Meteorit oder ein Impaktglas von einem Meteoritenkrater sein könnte (Thomsen 1980) und daß der Meteoritenfall vielleicht von frühen Wüstenbewohnern beobachtet wurde. Neuerdings werden die meisten Meteorite in der Antarktis gefunden, wo sie an manchen Stellen aus dem Eis herauswittern und daher äußerst auffällig sind.



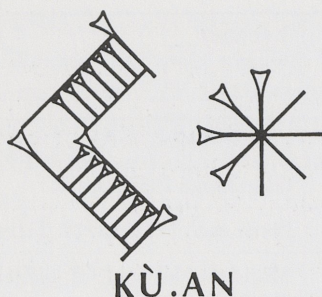


Abb. 15 Sumerogramm und Hieroglyphe für Eisen (aus Bjorkman 1973).

4%) und etwa ebenso viel Kohlenstoff (Buchwald und Mosdal 1985), wodurch es sich deutlich von meteoritischem Eisen unterscheidet. Dies ist das einzige bekannte Vorkommen von größeren Mengen gediegen Eisens.

Eisen kann auch als Schmelzprodukt bei der Kupferherstellung anfallen, wenn die Ofenatmosphäre sehr reduzierend gehalten wird. Aus der Sicht der Kupfergewinnung handelt es sich um ein Fehlprodukt und deshalb wird solches Eisen in der Sprache der modernen Hüttentechnologie »Ofensau« genannt. Es enthält immer etwas Kupfer und dessen Begleitelemente, besonders Arsen, das als Unterscheidungskriterium für meteoritisches Eisen dienen kann, weil es in Meteoriten nur in sehr geringen Konzentrationen von weniger als 20 µg/g vorkommt (Wasson 1985). Es ist nicht ganz auszuschließen, daß auch Eisenerze gelegentlich reduziert wurden, aber wohl kaum, um gezielt Eisen zu gewinnen, sondern eher in der Form armer Kupfererze mit eisenhaltigen Zuschlägen. Üblicherweise gilt als wichtigster Unterschied zwischen meteoritischem und verhüttetem Eisen der Nickelgehalt, wobei oft schon 3% Nickel als Indiz für extraterrestrisches Eisen gehalten werden. Es ist allerdings zu betonen, daß die Nickelgehalte in Eisenmeteoriten zwischen 5 und 60% betragen mit einem Mittelwert von etwa 8% (Buchwald 1975), und daß der Nickelgehalt allein keine sichere Aussage erlaubt, besonders im Konzentrationsbereich um 5% und darunter. In Zweifelsfällen sollte sich eine Untersuchung der Metallstruktur anschließen, bzw. eine Analyse der Platinmetalle (Pernicka und Wasson 1987), die allerdings bisher noch an keinem archäologischen Eisenobjekt durchgeführt wurde.

Die früheste keilschriftliche Überlieferung für Eisen stammt aus dem späten 3. Jahrtausend v. Chr. (Bjorkman 1973), lange bevor Eisen aus Erzen gewonnen werden konnte, aber später als einige sicher als meteoritisch identifizierte Eisenobjekte (s. Tab. 7). Allerdings sind einige der frühesten Eisenfunde bis zum 2. Jahrtausend v. Chr. in ihrer Datierung nicht ganz unumstritten. Fast alle stammen aus älteren Grabungen. Immerhin bleiben insgesamt vier Objekte, die mit großer Wahrscheinlichkeit aus meteoritischem Material bestehen; je eines aus dem Iran und aus Mesopotamien und zwei aus Ägypten. Das früheste nichtmeteoritische Eisen taucht in Ägypten in der 4. Dynastie auf. Es handelt sich um eine 26 cm lange und 8,6 cm breite Metallplatte mit schichtförmiger Struktur, die sehr wahrscheinlich aus Schmiedeeisen besteht (El Gayar et al. 1989). Die Datierung aufgrund der Fundumstände ist allerdings nicht über jeden Zweifel erhaben. Spätestens in der zweiten Hälfte des 3. Jahrtausends v. Chr. ist nichtmeteoritisches Eisen aber in Troia und Alaca Hüyük (Taf. 13, 7) mehrfach sicher belegt<sup>25</sup>.

<sup>25</sup> Waldbaum (1980) betrachtete allerdings die nickelhaltigen Eisenobjekte von Troia und Alaca Hüyük als meteoritisch, bedingt durch eine fehlerhafte Berechnung des Nickelge-

haltes aus den in der Literatur angegebenen Werten für NiO (s. Anm. 23).



### 3.6. Übersicht über das Auftreten der Metalle

Es war immer unumstritten, daß das erste, von Menschenhand bearbeitete Metall in Vorderasien auftritt. Neue Möglichkeiten der Kalibration von  $^{14}\text{C}$ -Daten ändern diesen Befund nicht, vergrößern aber den zeitlichen Abstand zwischen den frühesten Metallobjekten in Vorderasien und Europa. Die Verarbeitung von gediegen Kupfer scheint ein weiterer Bestandteil der frühneolithischen Kulturen zu sein und sich zusammen mit diesen auszubreiten. Entgegen der weit verbreiteten Meinung, daß sich die Metallurgie in Südosteuropa unabhängig entwickelt hat, gibt es dafür keine Evidenz im Fundbestand, wenn man nicht nur in Südosteuropa, sondern auch in Vorderasien kalibrierte  $^{14}\text{C}$ -Daten verwendet. Alle Metalle und Legierungen – mit der möglichen Ausnahme von Gold – sowie die frühesten Belege für pyrometallurgische Metallgewinnung und -verarbeitung erscheinen zuerst in Vorderasien und im östlichen Mittelmeerraum (Abb. 16). Während aber die Ausbreitung von Kupfer nach Mitteleuropa mehrere Jahrtausende in Anspruch nimmt, scheint sich die Kenntnis der Kupfergewinnung aus (oxidischen) Erzen im 4. Jahrtausend v. Chr. recht schnell verbreitet zu haben, wobei die relative Fundarmut dieser Periode in der Ägäis offenbar überbetont wurde. In Vorderasien (Mesopotamien und Iran) lassen sich die Ansätze dieser Entwicklung bis in das 5. Jahrtausend v. Chr. zurückverfolgen. Noch schneller erfolgte der Übergang zur Zinnbronze im 3. Jahrtausend v. Chr., die sich innerhalb weniger Jahrhunderte in Mesopotamien, Anatolien und der Ägäis bis Mitteleuropa durchsetzt. Ägypten scheint an dieser Entwicklung nicht teilzuhaben, wobei aber dieser Unterschied wegen der relativ geringen Anzahl von Analysen noch nicht als gesichert gelten kann.

Soweit erkennbar, treten auch alle metallurgischen Techniken, wie Gießen, Löten, Schweißen, Granulation, Treiben etc. – wieder mit der möglichen Ausnahme des Gießens von Gold – zuerst in Vorderasien auf. Nun ist die Verteilung von Metallfunden in Raum und Zeit zwar ein Hinweis auf die Ausbreitung der entsprechenden Kenntnisse, aber in vielen Fällen ist es interessant zu untersuchen, ob nicht nur Kenntnisse, sondern auch Objekte zwischen verschiedenen Kulturregionen transferiert wurden. Da aus Metall häufig Gebrauchsformen hergestellt wurden, die sich über lange Zeiträume nur wenig änderten und viele Fragmente und kleinere Objekte einer typologischen Ansprache überhaupt nicht zugänglich sind, ist zu fragen, welche Möglichkeiten die Materialanalyse für die Herkunftsbestimmung bietet.

## 4. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Herkunft von Metallen

### 4.1. Historische Entwicklung

Die chemische Analyse archäologischer Metallobjekte begann vor etwa 200 Jahren, nicht lange nach und vielleicht angeregt durch die ersten archäologischen Ausgrabungen in Herculaneum und Pompei. Damals setzte sich eine Entwicklung durch, die sich seit dem ausgehenden Mittelalter vorbereitet hatte. Religiöse Dogmatik und philosophische Spekulation wurden zunehmend von experimentellen Untersuchungen abgelöst und somit die Grundlagen für die Wissenschaften im heutigen Sinn geschaffen. Die Gründung von Akademien und die meist umfassende Bildung der damaligen Gelehrten führten ganz zwanglos zur Zusammenarbeit von Archäologie und Naturwissenschaften. So wurden z. B. die ersten quantitativen Analysen überhaupt von dem Berliner Apotheker und Chemiker M. H. Klaproth (1763–1817) an archäologischen Fundgegenständen aus dem Mittelmeerraum durchgeführt (Caley 1967). Daß dies kein isolierter Einzelfall war, zeigen u. a. Veröffentlichungen so bekannter Chemiker wie Sir H. Davy (1815) und J. J. Berzelius (1836/37). Schon 1842 versucht F. Göbel in seiner Schrift: »Über den Einfluß der Chemie auf die Ermittlung der Völker der Vorzeit oder Resultate der chemischen Untersuchung metallischer Alterthümer insbesondere der in den Ostseegouvernements vorkommenden, behufs der Ermittlung der Völker, von welchen sie abstammen« archäologische Informationen aus von Metallanalysen zu gewinnen. Er untersuchte die geographische Verbreitung bestimmter Legierungstypen und kam zu dem Schluß, daß die



Jahre v. Chr.	Vorderasien	Europa
8000	ged. Kupfer Kaltverformung und Tempern.	
	Erhitzung (Reduktion) von oxidischen Kupferzen (?)	
	Blei (Reduktion) von Bleierzen?)	
6000	Guß (in offener Form?)	ged. Kupfer Kaltverformung (Tempern?)
	(meteoritisches?) Eisen	
	Verhüttung von Kupferzen unter Bildung von Schlacke Guß in geschl. Form	Guß in offener Form
4000	Arsenkupfer	Guß in geschl. Form Arsenkupfer
	Gold (Kaltbearbeitung, Sintern?)	Gold (Kaltbearbeitung Sintern, Guß?)
	Legierungen (Cu/Pb, Cu/Ag), Guß (Wachs- ausschmelzverfahren Zinnbronze)	Blei, Silber Silbergewinnung aus Blei durch Kupellation
	Silber Silbergewinnung aus Blei durch Kupellation	Verhüttung von Kupferzen Zinnbronze
2000		terrestrisches Eisen

Abb. 16 Vergleich der metallurgischen Entwicklung in Vorderasien und Europa.



»nordischen« Kupferlegierungen nur Zinn und die »römischen« außerdem noch Blei und Zink enthielten. Er wies auch noch auf ein wichtiges Problem solcher Untersuchungen, nämlich die Probenahme, hin: »Ich wünsche, daß diese kleine Arbeit die Besitzer von Museen, in welchen sich Legierungen von genau erwiesener Abstammung befinden, veranlassen möge, zur Vervollständigung der aufgestellten Skalen Chemiker zu fortgesetzten Analysen zu gewinnen«<sup>26</sup>.

In der Folge wurden bereits viele grundlegende und z.T. heute noch aktuellen Fragen der frühen Metallurgie diskutiert. So erkannte etwa Mallet (1852) aufgrund des Schwefelgehaltes von Kupferlegierungen, daß neben oxidischen auch sulfidische Erze in vorgeschichtlicher Zeit zur Kupferherstellung verwendet wurden und daß dies Auswirkungen auf die Reinheit des Schmelzproduktes haben mußte. Auf die Bedeutung des gediegen Kupfers für den Anfang der Metallurgie war schon viel früher hingewiesen worden. Es wurde vorgeschlagen, daß aufgrund der Nebenbestandteile von Metallobjekten deren Zuordnung zu Ausgangserzen möglich wäre und daß Blei häufig absichtlich zulegiert wurde (v. Fellenberg 1863). Die noch heute offenen Fragen nach der Herstellung der Zinnbronze, durch Zusammenschmelzen der Metalle oder durch Zinnsteinzusatz zum Erz, und die Herkunft des Zinns überhaupt wurden diskutiert (Wibel 1863; v. Baer 1876). Diesem theoretischen Fundament fehlte aber zunächst eine äquivalente Analytik, denn die naßchemische Analyse war zu wenig empfindlich und zu material- und zeitaufwendig. Als aber mit der optischen Emissionsspektrographie (Gerlach und Schweitzer 1930) erstmals ein instrumentelles Analyseverfahren zur Verfügung stand, wurde die Frage der Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte wieder aufgegriffen (Noddack und Noddack 1934; Winkler 1935).

Die Pionierarbeit in dieser Richtung wurde von einer Arbeitsgruppe um W. Witter und H. Otto in Halle geleistet (Otto und Witter 1952). Sie führten die erste systematische Analysenserie an Metallartefakten des Neolithikums und der frühen Bronzezeit, vor allem aus Deutschland durch, mit dem Ziel, die Möglichkeit zur frühen Kupfergewinnung in Mitteldeutschland zu erforschen und die Herkunft des Rohmaterials zu ermitteln. Mehr als 1300 Analysenergebnisse wurden in sechs erkundlich begründete Gruppen eingeteilt, die »Leitlegierungen« genannt wurden (Reinkupfer, Rohkupfer, Arsen-Kupfer-Legierungen, Fahlerzmetalle, sonstige Metalle mit Ni, As oder Ag, und Zinn-Kupfer-Legierungen). Diese Gruppen wurden mit wenigen allgemeinen Angaben aus der älteren Literatur über die Zusammensetzung der Erzfürungen in Hessen, der Harzregion, dem Vogtland und dem Sudetenland verglichen unter der Annahme, daß die Gesamtzusammensetzung eines Artefaktes, also auch der Zinngehalt, ausschließlich vom Ausgangserz bestimmt wird. Als Unterstützung für ihre Annahme werteten die Autoren geringe Gehalte von Zinn (Spur bis 0,15%) in sechs Schlacken (vier davon prähistorisch, nicht näher bestimmt) von verschiedenen Fundorten in Thüringen. Die Behandlung anderer Lagerstättenregionen in Europa ist sehr cursorisch und z.T. unsinnig. So wird etwa behauptet, daß die Tiroler und Schweizer Fahlerzlagerstätten keine Fahlerze enthielten, die hohe Silber-, Arsen- und Antimongehalte aufwiesen. Abgesehen davon, daß Fahlerze immer arsen- bzw. antimonreich sind, dürfte allgemein bekannt sein, daß Tirol zu Beginn der Neuzeit sehr reich an Silber war. Die Bergwerke waren ab 1500 im Besitz der Fugger und trugen nicht unwesentlich zu deren Aufstieg bei (Suhling 1976). Aus der Lagerstättenliteratur ist außerdem leicht zu ermitteln, daß das Silber an Fahlerz gebunden war und besonders im Raum Schwaz-Brixlegg abgebaut wurde (Schneiderhöhn 1955). Auf diese Weise kamen die Autoren zu dem für sie offenkundig *a priori* feststehenden Schluß, daß praktisch alle deutschen Metallfunde der frühen Metallzeit aus mitteldeutschen Erzen hergestellt seien.

Die Interpretationsweise dieser Arbeitsgruppe ist aus geochemischer und metallurgischer Sicht sicherlich zu undifferenziert, und die Ergebnisse vom archäologischen Standpunkt aus unhaltbar. Die Einteilung der Analysen erfolgte aber mit großem bergmännischen und metallurgischem Sachverstand und ist auch heute noch weitgehend gültig. Das große und bleibende Verdienst liegt in dem erstmaligen Versuch, mit geeigneten analytischen Methoden und einer Vielzahl gut dokumentierter archäologischer Metallfunde die Herkunft der Rohstoffe zu bestimmen. Besonders ins Gewicht fällt das Bemühen, möglichst genaue Analysenergebnisse zu erzielen und die Betonung des Vergleiches mit Erzen.

<sup>26</sup> Zitiert nach Otto und Witter (1952).



Eine zweite Arbeitsgruppe in Wien um R. Pittioni betonte die lagerstättenkundlichen und geochemischen Aspekte der Herkunftsbestimmung archäologischer Metallartefakte wesentlich mehr. Mehr als 2000 Erzanalysen aus dem Ostalpenraum bildeten die Grundlage für ihre Versuche, eine Beziehung zwischen Lagerstätte und Fertigobjekt herzustellen (Pittioni 1957). Im Gegensatz zu der Arbeitsgruppe in Halle ging man in Wien davon aus, daß die Elementkonzentrationen in einer Lagerstätte stark schwanken können und daß sich diese Konzentrationen überdies bei der Kupfergewinnung weiter verändern. Daraus zog man den Schluß, daß nur die An- oder Abwesenheit eines Elementes und das Elementmuster insgesamt aussagekräftig wären. Dementsprechend wählte man in Wien eine Form der Emissionsspektralanalyse (Anregung mit Wechselstromabreißbogen), die eine höhere Nachweisempfindlichkeit ermöglichte, allerdings auf Kosten einer geringeren Präzision. Die halbquantitative Analysenergebnisse wurden in sieben Konzentrationsklassen angegeben (0, ?, Sp, +, ++, +++, HM), die je etwa einer Größenordnung entsprechen sollten. Leider hat sich diese Annahme nicht als richtig erwiesen (Christoforidis et al. 1988), so daß diese Analysen leider nur in sehr begrenztem Umfang nachträglich quantifiziert werden könnten. Als vorläufiges Ergebnis wurden mehr als 6000 Artefaktanalysen der mitteleuropäischen Bronzezeit hauptsächlich fünf Kupfersorten zugewiesen, deren Herkunft aufgrund der Erzanalysen als erwiesen angesehen wurde.

Die weitaus umfangreichste Studie dieser Art wurde in Stuttgart von einer Gruppe um S. Junghans durchgeführt und in einer Serie von Bänden mit dem gemeinsamen Titel »Studien zu den Anfängen der Metallurgie«, abgekürzt SAM, veröffentlicht (Junghans et al. 1960; 1968; 1974). Vorrangiges Ziel in einer ersten Stufe war die Untersuchung von identifizierbaren Materialgruppen in Raum und Zeit. Man ging dabei von der Annahme aus, daß prähistorische Metallurgen, ähnlich den Töpfern, ihren Rohstoff immer aus den gleichen Quellen bezogen, gegebenenfalls verschiedene Rohstoffe immer im gleichen Verhältnis mischten und den gleichen Schmelz- und Weiterverarbeitungsprozeß anwendeten. Danach sollte es möglich sein, Werkstätten oder Werkstattkreise zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurden mehr als 22000 Analysen von prähistorischen Metallobjekten aus ganz Europa durchgeführt, wobei insgesamt elf Elemente (Sn, Pb, As, Sb, Ag, Ni, Bi, Zn, Co, Au, Fe) erfaßt wurden. In einer ursprünglich geplanten zweiten Stufe sollten auch Erze einbezogen werden, um auch die Herkunft des Rohmaterials zu ermitteln. Dazu kam es aber aus verschiedenen Gründen nicht mehr (Schröder 1991).

Die Objektanalysen wurden hinsichtlich ihrer Ähnlichkeit in 29 Gruppen eingeteilt. Als Maß für die Ähnlichkeit dienten die Konzentrationen von fünf Elementen (As, Sb, Ag, Ni, Bi), im Gegensatz zu den beiden anderen Arbeitsgruppen, die alle gemessenen Elemente verwendeten. Dies ergab sich aus der graphischen Häufigkeitsanalyse von etwa 400 Proben, bei der zunächst Bi, Sb, Ag und Ni die klarsten Abgrenzungen erlaubten und eine Gruppe noch nach dem Zinngehalt weiter unterteilt werden konnte (Junghans et al. 1954). Dieses Ergebnis bestätigte sich bei 2302 Proben (Junghans et al. 1960), wobei As zur Gruppierung beitrug. Die Elemente Cobalt, Gold, Zink und Eisen lagen meist unter der Nachweisgrenze und konnten deshalb zur Gruppierung nicht beitragen. Blei und Zinn (bis etwa 3%) waren offenbar relativ gleichmäßig verteilt, so daß sie bei der Gruppenbildung ebenfalls außer Betracht blieben (Junghans et al. 1960). Außerdem waren nach allgemeinem Verständnis höhere Zinngehalte auf absichtliche Zumischung zurückzuführen. Die so erhaltenen Gruppen waren denen von Otto und Witter (1952) recht ähnlich<sup>27</sup>, d. h. die mit rein statistischen Mitteln gewonnenen Gruppen deckten sich weitgehend mit denen, die aufgrund lagerstättenkundlicher und metallurgischer Überlegungen gebildet wurden. Das wurde offenbar von vielen Kritikern des SAM Projektes übersehen, denn eine der am häufigsten geäußerten Fragen war die nach der Bedeutung der Materialgruppen. Vielfach wurde kritisiert, daß alle Analysen ohne archäologische Vorsortierung »in einen Topf« geworfen wurden und daß dabei mit rein statistischen Methoden nichts Rechtes wieder herauskommen könne (Waterbolk und Butler 1965; neuerdings wieder Bertemes 1989). Darauf wird in Kap. 3.4.2 noch näher eingegangen, aber gerade die oben festgestellte Übereinstimmung widerlegt diese Befürchtungen. Daß die archäologische Bedeutung dieser statistisch-metallurgischen Gruppen kontrovers diskutiert wird, liegt nicht vorrangig an der angewandten Technik zur Grup-

<sup>27</sup> Siehe Tab. 4 in Junghans et al. (1960).



penbildung. Die von Waterbolk und Butler (1965) vorgeschlagene Methode<sup>28</sup> eignet sich hervorragend zur graphischen Darstellung von Gruppierungsergebnissen, aber mathematisch unterscheidet sie sich nicht von der von H. Klein (Junghans et al. 1954) beschriebenen, wie schon Härke (1978) gezeigt hat. Ein vergleichbar großes Analysenprojekt an archäologischen Metallobjekten wird in Moskau von einer Gruppe um E. N. Černych betrieben (Černych 1966; 1978b). Im Gegensatz zu den anderen Gruppen liegt der Schwerpunkt der Arbeit nicht ausschließlich bei den frühen Metallzeiten, sondern reicht bis in die Neuzeit. Bisher wurden einige 10000 Analysen angefertigt, davon etwa 5000 von frühbronzezeitlichen oder älteren Funden. Als einzige Gruppe führte sie auch größere Serien quantitativer Erzanalysen durch und ergänzte die Laborstudie durch Geländeuntersuchungen, ähnlich wie die Wiener Gruppe. Zur Klassifizierung der Analysen werden Histogramme einzelner Elemente auf logarithmischer Basis verwendet, ähnlich der von Waterbolk und Butler (1965) vorgeschlagenen Methode. Es scheint, daß in dieser Gruppe gewissermaßen eine Synthese der wichtigsten Komponenten einer Untersuchung der frühen Metallurgie gelungen ist.

Daneben gab es noch eine Reihe von wichtigen Beiträgen von Arbeitsgruppen in verschiedenen europäischen Ländern, die von Härke (1978) zusammenfassend dargestellt wurden. Allen Arbeitsgruppen gemeinsam ist die optische Emissionsspektralanalyse als Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Artefakten und Erzen. Zumindest in der Form, wie sie für die Artefaktanalysen verwendet wurde, nämlich mit Kohleelektroden und Bogen- oder Funkenanregung, ist sie heute weitgehend von anderen Methoden verdrängt worden (s. Kap. 3.4.1.). Trotzdem bilden die Analysen eine wertvolle Ergänzung der prähistorischen Forschung, ohne die die Rekonstruktion der frühen Metallurgie überhaupt nicht möglich wäre. Das ursprüngliche Ziel, die definitive Herkunftsbestimmung bestimmter Metallsorten, wurde trotz gegenteiliger Beteuerungen nicht erreicht. Aber es wurde eine Fülle von Informationen über frühe Legierungen und Werkstattkreise gewonnen, die zusammen mit anderen archäologischen Informationen (Typologie, Fundumstände, Begleitfunde) ein genaueres Bild der kulturellen Entwicklung zu zeichnen erlaubt<sup>29</sup>.

#### 4. 2. Die chemische Signatur von Lagerstätten

Lagerstätten sind geochemische Anomalien in der Erdkruste. Es handelt sich um eine Anhäufung nutzbarer Minerale und Gesteine, die nach Größe und Inhalt für eine wirtschaftliche Gewinnung in Betracht kommen können (Petrascheck und Pohl 1982). Heute gelten Lagerstätten von Buntmetallen von einigen Millionen Tonnen je nach Aufschließungsgrad des Geländes als gerade noch bauwürdig. In prähistorischer Zeit war es wahrscheinlich möglich, auch kleinste Mineralanreicherungen, Erzvorkommen genannt, »gewinnbringend« auszubeuten. Derartige kleinen Vorkommen können zusätzlich in der Vergangenheit bereits erschöpft worden und deshalb heute als solche gar nicht mehr erkennbar sein. Angesichts dieser Situation wäre es illusorisch zu glauben, daß irgendwann etwa alle Kupfererzvorkommen in Europa oder selbst in einem enger begrenzten Raum vollständig erfaßt und chemisch analysiert sein könnten, wie es für die Herkunftsbestimmung prinzipiell wünschenswert wäre. Insbesondere für die Anfänge der Metallurgie schafft diese Situation beinahe unüberwindliche Probleme. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß spätestens mit Beginn der Kupfergewinnung aus Erzen größere Lagerstätten bevorzugt ausgebeutet wurden. Denn vieles spricht dafür, daß die Metallgewinnung und Verarbeitung nicht von jedermann, sondern von Spezialisten durchgeführt wurde, die ihr Wissen wahrscheinlich nur an einen begrenzten Personenkreis übertrugen.

<sup>28</sup> Logarithmische Histogramme der Elemente werden übereinander gestellt, so daß die Zusammensetzung einzelner und Unterschiede verschiedener Gruppen mit einem Blick erfaßt werden können (s. z. B. auch Abb. 53).

<sup>29</sup> Es gibt natürlich auch andere Meinungen. J. Coles (1982) urteilte etwa über die Metallanalysen folgendermaßen: »Spectrographic analysis of the metal products of the Eur-

opean Bronze Age is perhaps the most monumental disaster of all the contemporary studies...It has provided a few answers in restricted areas of enquiry, and created mass confusion in others.«). Diese Aussage kann offensichtlich nur für die Herkunftsbestimmung gelten. Coles übersieht dabei, daß auf dem Weg dahin schon viele interessante Detailinformationen angefallen sind.





Abb. 17 Die wichtigsten heute bekannten Kupferlagerstätten in Europa und Vorderasien (UNESCO 1984). Die punktierten Gebiete bezeichnen Lagerstättenregionen mit vorwiegend Blei- und Zinkerzen, die aber auch bedeutende Mengen an Kupfererzen führen. Kleine Vorkommen sind nicht aufgeführt.

Es ist natürlich unmöglich, alle für die prähistorische Ausbeutung in Frage kommenden Lagerstätten und Erzvorkommen Europas und Vorderasiens im Detail zu kartieren, aber um die Diskussion über Erzvorkommen in bestimmten Regionen auf eine reale Grundlage zu stellen, ist eine Kartierung der heute bekannten Lagerstätten (Abb. 17) durchaus nützlich, selbst wenn einige davon für prähistorische Bergleute unerreichbar waren und viele Kleinstvorkommen nicht erfasst sind. Angaben über die Größe einzelner Lagerstätten wurden absichtlich vermieden, weil diese für den prähistorischen Bergbau meist irrelevant sind<sup>30</sup>. Zu bedenken ist auch, daß viele Lagerstätten für die Gewinnung mehrerer Metalle in Betracht kommen, wie die Mischsulfidlagerstätten, die meist Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit und oft untergeordnet Kupferkies führen. Solche Lagerstätten können auf Blei, Silber, Kupfer und eventuell auch Gold ausgebeutet worden sein. Dasselbe gilt für viele als Eisenerzlagerstätten ausgewiesene Lokalitäten in metallogenetischen Karten, die häufig untergeordnet Blei oder Kupfer führen<sup>31</sup>. Dennoch ist offensichtlich, daß die

<sup>30</sup> So ist z. B. eine der größten Kupferlagerstätten in Europa, Majdanpek in Ostserbien, erst nach 1945 durch Bohrungen entdeckt worden. Vorher galt sie als Pyrit- bzw. Brauneisenlagerstätte, nachdem die geringen Mengen an Kupferreicherz an der Oberfläche schon im 19. Jahrhundert weitgehend erschöpft waren (Doelter 1916).

<sup>31</sup> Beispiele dafür sind Siphnos, wo eine Eisenerzgrube aus dem 19. Jahrhundert im Altertum auf Blei und Silber abgebaut wurde (Wagner und Weisgerber 1985), und Rudna Glava, das von Doelter (1916) nur im Zusammenhang mit Eisenerz erwähnt wurde.



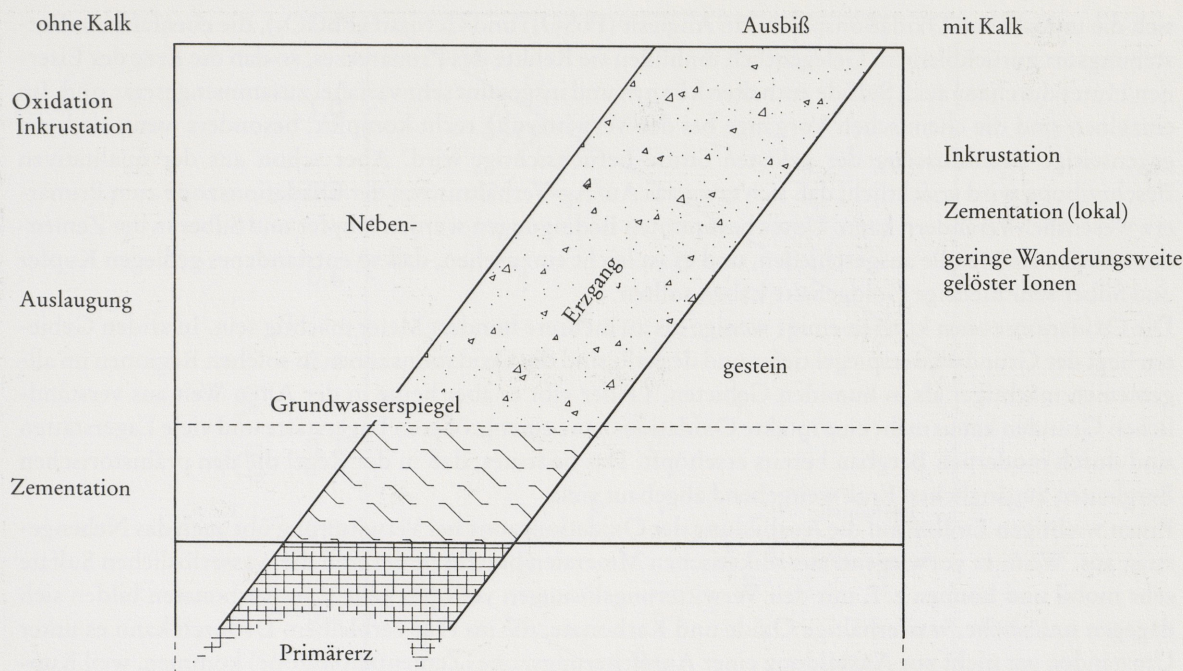


Abb. 18 Schematischer Aufbau der Oxidationszone einer Sulfidlagerstätte.

ausgedehntesten und reichsten Kupferregionen im östlichen Pontusgebiet und in Transkaukasien liegen. Auch das iranische Hochland ist relativ reich an Kupfererzen, besonders wenn man die ausgedehnten Mischsulfid-Lagerstätten im Zagrosgebirge (allerdings mit Vormacht von Blei und Zink) mit einbezieht. Im Gegensatz zu der Behauptung von Otto und Witter (1952) sind die meisten Lagerstätten geochemisch nicht ausreichend charakterisiert, so daß z. B. ihre Spurenelementmuster so weit bekannt wären, um sie mit Artefaktanalysen zu vergleichen. Hinzu kommen die Variationen in der Lagerstätte selbst, die zwar allgemein bekannt, aber selten quantitativ erforscht sind. Ein typischer Fall sind z. B. die Lagerstätten von Zypern, wo die Variationen der Wert- und einiger Spurenelemente über große Teufenbereiche in Bohrkernen gemessen wurde (Constantinou 1982). Obwohl diese Lokalität vom lagerstättenkundlichen Gesichtspunkt aus als sehr gut untersucht gelten kann, reicht die Information aber für einen Vergleich mit Artefaktanalysen nicht aus, weil einige für diesen Zweck wichtige Spurenelemente (z. B. As, Sb, Ag, Au, Se, Te) fehlen.

Grundsätzlich sind großräumige vertikale Variationen innerhalb von Lagerstätten für die Archäometallurgie ohnehin von geringer Bedeutung, weil dem prähistorischen Bergbau nur oberflächennahe Schichten zugänglich waren. Deshalb sind kleinräumige sekundäre Teufenunterschiede im Stoffbestand einer Lagerstätte von größerem Interesse, wie sie häufig in der Oxidationszone von Sulfidlagerstätten vorkommen. Sie kommen dadurch zustande, daß die sulfidischen Primärerze an der Erdoberfläche durch den Einfluß von Sauerstoff, Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden (Abb. 18). Dabei werden die wasserunlöslichen Sulfide zu mehrheitlich löslichen Sulfaten und Karbonaten umgewandelt, die mit dem Wasser in die Tiefe sickern. Es kommt daher zur Auslaugung der oberflächennahen Schichten, bei der sich die einzelnen chemischen Elemente verschieden verhalten. Eisen verbleibt als schwerlösliches, wasserhaltiges Oxid (Limonit, Brauneisen,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) an Ort und Stelle. Deshalb wird die Oxidationszone auch »Eiserner Hut« (engl. gossan) genannt, der durch seine auffälligen Farben ein untrügliches Prospektionsmerkmal ist. Kupfer und Silber sind als Sulfate gut löslich, werden aber bei Kontakt mit sulfidhaltigem Wasser (Grundwasser im Lagerstättenbereich) wieder ausgefällt. Diesen Vorgang, der einen wichtigen Anreicherungsmechanismus für eine Reihe weiterer Metalle (Co, Ni, Se, Te, eventuell auch As und Sb) darstellt, nennt man Zementation. Gold bleibt dagegen als gediegenes Metall im Hut. Aus Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ) bilden



sich die unlöslichen Oxidationsprodukte Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) und Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ), die ebenfalls am Entstehungsort zurückbleiben. Gelegentlich umhüllen sie Relikte des Primärerzes, so daß die Erze des Eisernen Hutes durchaus auch Sulfide enthalten können und insgesamt sehr variabel zusammengesetzt sind. Im einzelnen sind die chemischen Vorgänge bei der Verwitterung recht komplex, besonders wenn auch die gegenseitige Beeinflussung der gelösten Stoffe berücksichtigt wird. Aber schon aus der qualitativen Beschreibung wird ersichtlich, daß sich etwa das Au/Ag-Verhältnis von der Oxidationszone zum Primärerz wesentlich verändern kann. Unter bestimmten Bedingungen werden Kupfer und Silber in der Zementationszone als Metalle ausgeschieden, und es ist leicht einzusehen, daß so entstandenes gediegenes Kupfer und Silber sehr niedrige Goldgehalte haben sollten.

Die Oxidationszonen können einige wenige bis zu mehrere hundert Meter mächtig sein. In ariden Gebieten liegt der Grundwasserspiegel tiefer und deshalb sind die Oxidationszonen in solchen Regionen im allgemeinen mächtiger als in humiden Gebieten. Leider gibt es aber heute in der Alten Welt aus verständlichen Gründen kaum mehr eine intakte Oxidationszone einer größeren Lagerstätte und viele Lagerstätten sind durch modernen Bergbau bereits erschöpft. Das bedeutet, daß in der Regel die den prähistorischen Bergleuten zugänglichen Erze weitgehend abgebaut sind.

Einen wichtigen Einfluß auf die Ausbildung der Oxidationszone bei Verwitterung übt auch das Nebengestein aus. Wenn es vorwiegend aus silikatischen Mineralen besteht, dann sind die wasserlöslichen Sulfate sehr mobil und können z.T. mit den Verwitterungslösungen verloren gehen. In Karbonaten bilden sich dagegen unlösliche, wasserhaltige Oxide und Karbonate, die im Hut verbleiben. Dadurch kann es unter Umständen gar nicht zur Ausbildung einer Anreicherungszone (Zementationszone) kommen, weil Kupfer in Form von Malachit immobilisiert wird. Ein Beispiel dafür ist Rudna Glava in Ostserbien, wo Kupfererze entlang einer Kontaktzone zwischen einem silikatischen Gestein (Granodiorit) und einem karbonatischen (Marmor) auftreten (Pernicka et al. 1993). Innerhalb einer etwa 20 m mächtigen Oxidationszone ist das Kupfer in der Form kleiner Linsen und Stöcke von Malachit unregelmäßig verteilt. Eine Zementationszone ist nicht zu erkennen. Es ist deshalb auch unwahrscheinlich, daß in Rudna Glava jemals größere Mengen und vor allem größere Massen von gediegenem Kupfer gebildet wurden<sup>32</sup>.

Die Lösungs- und Ausfällungsprozesse in Lagerstätten hängen vorrangig von zwei Parametern ab, nämlich dem pH-Wert und dem Redoxpotential (Eh-Wert), die innerhalb der Oxidationszone systematisch variieren (Abb. 19). Aus bekannten thermodynamischen Daten lassen sich die Vorgänge bei der Verwitterung von Sulfidlagerstätten rechnerisch modellieren (Garrels und Christ 1965) und aus den graphisch dargestellten Ergebnissen (Abb. 20) einige weitere Aussagen bezüglich der Zusammensetzung von gediegenem Kupfer ableiten. Als typisches Begleitelement von gediegenem Kupfer wird immer wieder Silber genannt. Aus Abb. 21 ist zu erkennen, daß tatsächlich Silber und Kupfer bei ähnlichen Bedingungen aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden, wenn Silber überhaupt vorhanden ist. D. h. Silber kann – muß aber nicht – in gediegenem Kupfer enthalten sein. Dagegen kann sich Eisen unter den Bedingungen der Erdoberfläche nicht als Metall aus wässrigen Lösungen abscheiden (Abb. 20). Eisengehalte in gediegenem Kupfer sind deshalb mit einiger Sicherheit auf Einschlüsse von Eisenoxiden zurückzuführen<sup>33</sup>. Andererseits liegt Gold praktisch immer als Metall vor. Bei der Verwitterung von Sulfiderzen bleibt es als nicht oxidierbarer Rest fein verteilt an Ort und Stelle und kann deshalb nicht in den Bildungsbereich von gediegenem Kupfer wandern, das folglich generell niedrige Goldgehalte aufweist. Oben (s. Kap. 2.1.1.) wurden als weiteres Charakteristikum von gediegenem Kupfer sehr niedrige Cobalt- und Antimongehalte genannt, wogegen die geochemisch jeweils verwandten Elemente Nickel und Arsen Konzentrationen bis zu einigen Hundert  $\mu\text{g/g}$  erreichen können. Bei der Trennung von Cobalt und Nickel dürfte die Gitterstruktur des Kupfers eine wichtige Rolle spielen. Nickel wird von Kupfer bereitwillig aufgenommen, Cobalt aber nicht. Hinzu kommt, daß Cobalt im Gegensatz zu Nickel unlösliche Karbonate bildet (Abb. 22). Es kann daher in der

<sup>32</sup> Zementationsvorgänge sind im Prinzip kleinräumig auch in der Oxidationszone möglich. Dadurch würde aber gediegenes Kupfer nur in mikroskopischen Korngrößen entstehen.

<sup>33</sup> Es gibt natürlich auch noch andere Bildungsmechanismen

für gediegenes Kupfer (s. Maddin et al. 1980, für einen Überblick), von denen einige theoretisch auch gediegenes Eisen liefern könnten. In der Alten Welt sind solche Vorkommen aber nicht bekannt und haben sicherlich im Altertum keine Rolle gespielt.



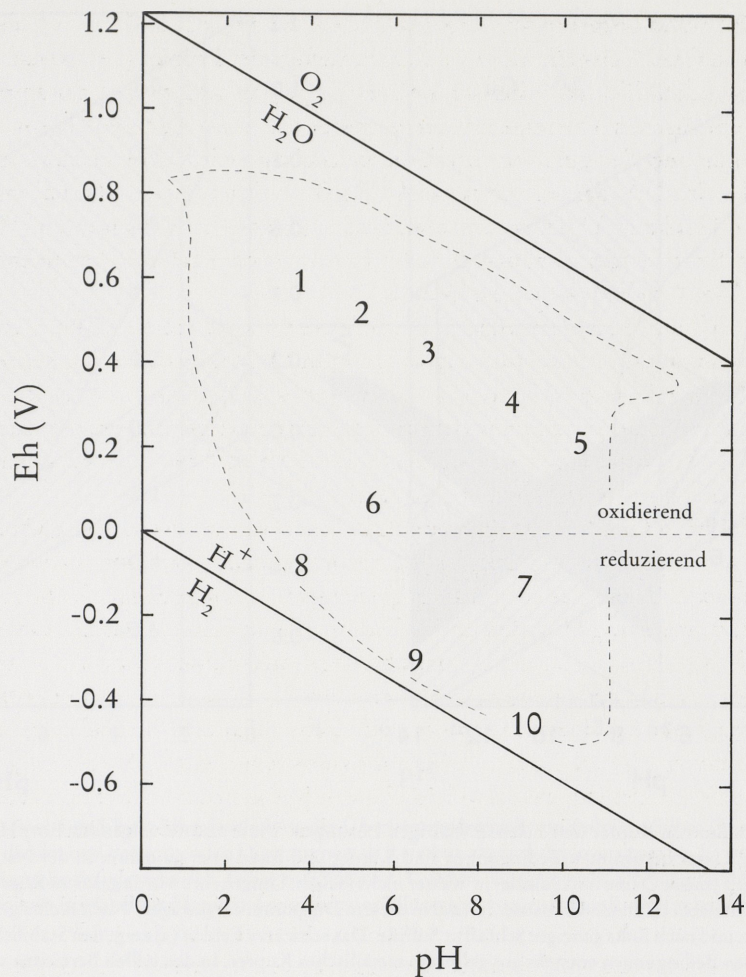


Abb. 19 Der Stabilitätsbereich des Wassers in Bezug auf den pH-Wert und das Redoxpotential ( $E_h$ -Wert). Über die gegenseitige Abhängigkeit dieser beiden Parameter und die Ableitung der Stabilitätsbereiche muß auf die geochemische Literatur verwiesen werden (z.B. Garrels und Christ 1965). Der obere Bereich des Diagramms beschreibt oxidierende Bedingungen, wie sie in natürlichen Wässern angetroffen werden (1 = Grubenwasser aus Bergwerken, 2 = Regenwasser, 3 = Flüsse und Bäche, 4 = Oberflächenwasser der Ozeane, 5 = hochkonzentrierte Salzlösungen). Die intermediären Bedingungen sind durch 6 = Sumpfwasser und 7 = Grundwasser gegeben. Reduzierende Bedingungen herrschen in feuchten Böden (8), in nicht mit Sauerstoff versorgten Bereichen der Ozeane (z.B. Schwarzes Meer in Tiefen von mehr als 20 m) und in Salzlösungen mit hohem Anteil an organischen Resten, die unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden. Innerhalb der Oxidationszone einer Sulfidlagerstätte variieren die Bedingungen zwischen den Bereichen 1 und 10.

Oxidationszone immobilisiert und damit von Nickel getrennt werden. Die oxidierten Formen von Arsen und Antimon unterscheiden sich ebenfalls in ihrer Löslichkeit, so daß Antimon wohl zum größeren Teil bereits in der Oxidationszone ausgefällt wird. Außerdem kann sich gediegen Arsen selbst bei Anwesenheit von Sulfidionen unter reduzierenden Bedingungen bilden, während bei Antimon unter natürlichen Bedingungen die Bildung des Sulfids begünstigt ist (Abb. 23). Falls das Primärerz auch Zinn enthalten sollte, bildet sich in der Oxidationszone das sehr stabile Zinndioxid ( $SnO_2$ ). Höhere Zinngehalte in gediegen Kupfer sind deshalb äußerst unwahrscheinlich und – wie bei Eisen – vermutlich auf mineralische Verunreinigungen zurückzuführen. Auf keinen Fall kann es eine natürliche Zinnbronze geben.

Abgesehen von diesen sekundären Veränderungen gibt es auch im Primärerz Variationen in den Elementgehalten durch die unterschiedlichen Mineralanteile in einzelnen Proben. An einem Gangbild des Mitterberger Hauptganges (Abb. 24) läßt sich dies deutlich demonstrieren. Es ist offensichtlich, daß man bei



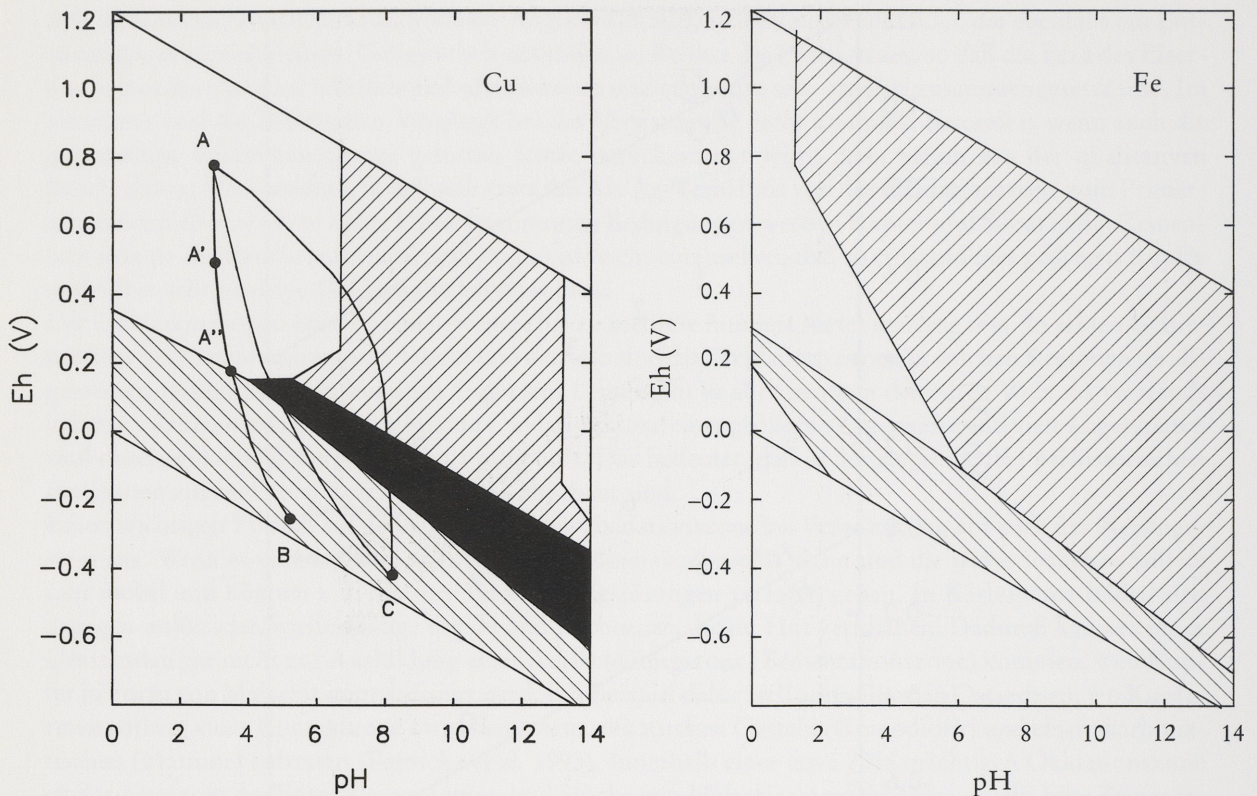


Abb. 20 Eh-pH Diagramm von Kupfer und Eisen in wässrigen Lösungen. Diese und die folgenden Eh-pH Diagramme gehen auf Brookins (1988) zurück. Unter bestimmten Bedingungen sind Kupfer und Eisen oder eine ihrer in der Natur häufig auftretenden chemischen Verbindungen (meist Oxide und Sulfide) in Wasser nicht löslich. Umgekehrt würde gelöstes Kupfer oder Eisen in diesem Bereich ausfallen. Die sich dabei bildenden Substanzen sind in diesem Diagramm eingetragen. Nach rechts geneigte Schraffur deutet Oxide und Karbonate an und nach links geneigte Schraffur Sulfide. Das schwarze Feld in (a) zeigt den Stabilitätsbereich des gediegen Kupfers, d. h. unter diesen Bedingungen entsteht aus gelöstem metallisches Kupfer. In den hellen Bereichen sind die Metalle löslich. Punkt A entspricht den Bedingungen der obersten Bereiche der Oxidationszone. Dort werden Sulfidminerale unter Einfluß der Atmosphäre zersetzt und Kupfer in Lösung freigesetzt, Eisen dagegen nicht (Bildung des Eisernen Hutes). Es wandert in tiefere Bereiche der Lagerstätte, die weniger gut mit Sauerstoff versorgt sind, und trifft zwischen Punkt A' und B auf den Grundwasserspiegel, wo es wieder zu Sulfid reduziert wird und das Primärerz anreichert (Zementationszone). Zwischen A' und A'' ist Eisen löslich. Dadurch kommt es zur Auslaugungszone, die je nach Gesteinsart und topographischen Gegebenheiten mehrere Meter bis einige Hundert Meter mächtig sein kann. Wenn das Nebengestein der Lagerstätte Karbonate enthält, dann ist ein Weg von A nach C wahrscheinlich. In diesem Fall besteht zwischen A und dem Feld für gediegen Kupfer eine geochemische Schranke (Kupfer wird ausgefällt), die die Ausbildung größerer Mengen von gediegen Kupfer und einer Zementationszone verhindert. Das Kupfer verteilt sich vielmehr unregelmäßig in der Oxidationszone.

kleinen Untersuchungsproben sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten kann. Andererseits sind zu allen Zeiten die Erze vor der Verhüttung in irgend einer Weise aufbereitet worden (z. B. durch Auslesen von Hand) und eine Erzcharge betrug wohl einige Kilogramm, so daß Variationen im Zentimeter- und Dezimeterbereich wenigstens zum Teil wieder aufgehoben wurden. In Abb. 25 sind Untersuchungsergebnisse von kleinen Erzproben von einigen Gramm, vorwiegend Kupferkies enthaltend, von Erzhalden vom Mitterberg und vom Falkenstein bei Schwaz in Tirol dargestellt (s. auch Christoforidis et al. 1988)<sup>34</sup>. Alle Elemente schwanken in ihren Gehalten über ein bis zwei Größenordnungen<sup>35</sup>. Das scheint eine typische

<sup>34</sup> Es handelt sich um Erzproben, die von E. Preuschen gesammelt und von H. Neuninger analysiert wurden. Die Nachuntersuchung durch den Autor wurde von R. Pittioni selbst angeregt.

<sup>35</sup> Diese große Streubreite läßt eine Zuordnung von Artefakten zu einzelnen Lagerstätten zunächst hoffnungslos erscheinen. Es ist aber zu bedenken, daß sich der Streubereich dieser Elemente in den Kupferlagerstätten insgesamt



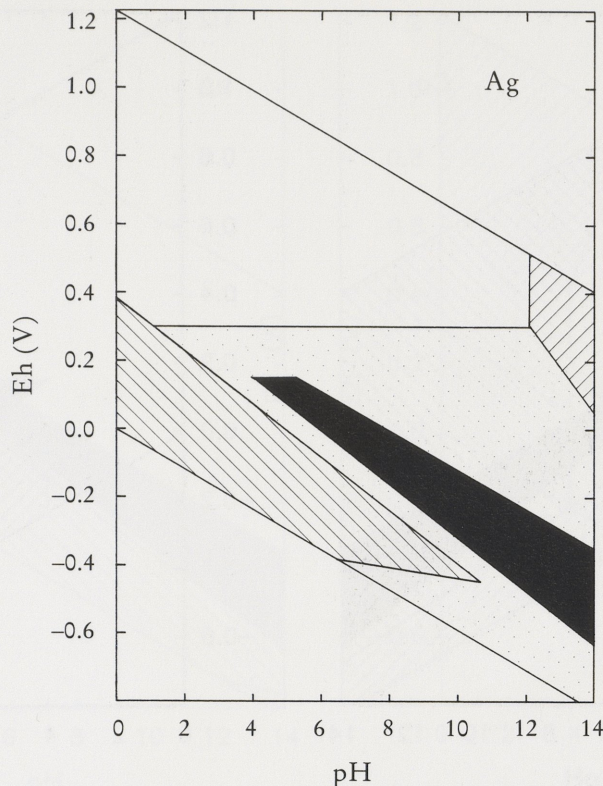


Abb. 21 Eh-pH Diagramm von Silber. Sehr deutlich ist der Überlappungsbereich von gediegen Silber (punktiert) im Vergleich zu gediegen Kupfer, das in diesem und den folgenden Diagrammen als Referenz zusätzlich eingetragen ist. Es ist deshalb leicht zu erklären, daß Silber das häufigste Begleitelement von gediegen Kupfer ist. Gold ist dagegen praktisch im gesamten Stabilitätsbereich des Wassers unlöslich und kann daher nicht zum Bildungsort von gediegen Kupfer wandern.

Variationsbreite zu sein, denn ähnliche Variationen wurden in Rudna Glava (Pernicka et al. 1993), in Feinan (Hauptmann et al. 1992), Timna (Leese et al. 1986), Murgul (Lutz 1990) und Serceörenköy (unveröffentlichte Daten, zur Beschreibung der Lagerstätte s. Pernicka et al. 1984 und Wagner et al. 1986) festgestellt. Die chemische Signatur von Erzlagerstätten ist also etwas »verschwommen«, aber es scheint sowohl eine obere als auch eine untere Grenze der Elementverteilungen zu geben, wobei die untere Grenze oft unterhalb der Nachweisgrenzen der üblicherweise angewandten analytischen Methoden liegt. Die Signatur ist daher häufig klarer definiert als von Pittioni (1959) angenommen, der davon ausgegangen ist, daß es vor allem darauf ankomme, ob bestimmte Elemente an- oder abwesend seien. Soweit die halbquantitativen Analysen der Wiener Gruppe vergleichbar sind, stimmen die Ergebnisse insofern überein, als die wichtigsten Begleitelemente im Mitterberger Kupfererz Arsen und Nickel sind. Das steht auch mit der allgemein beobachteten Mineralzusammensetzung im Einklang, weil am Mitterberg eine Reihe von Nickel-Arsen-Mineralen auftreten (Clasen 1977).

über mindestens vier Größenordnungen (z. B. vom Prozent- bis in den µg/g-Bereich) erstreckt, d. h. bei einem Vergleich zweier Erze besteht eine 50% Chance, daß sie übereinstimmen, wenn man nur ein Element betrachtet. Wenn man allerdings sechs Elemente zum Vergleich heranzieht, dann besteht nur mehr eine Chance von 1,56% für eine zufällige Übereinstimmung. Es handelt sich um die gleiche Wahrscheinlichkeit, beim Aufwerfen von sechs Münzen

sechs Mal Kopf zu erhalten. Dieses Beispiel soll nur illustrieren, daß eine realistische Unterscheidungsmöglichkeit durch die Analyse mehrerer Elemente besteht. Eine genauere Abschätzung der Wahrscheinlichkeit zufälliger Übereinstimmung ist komplexer, wenn man die Häufigkeitsverteilung innerhalb einzelner Lagerstätten und das Auftreten bestimmter Mineralassoziationen berücksichtigt.



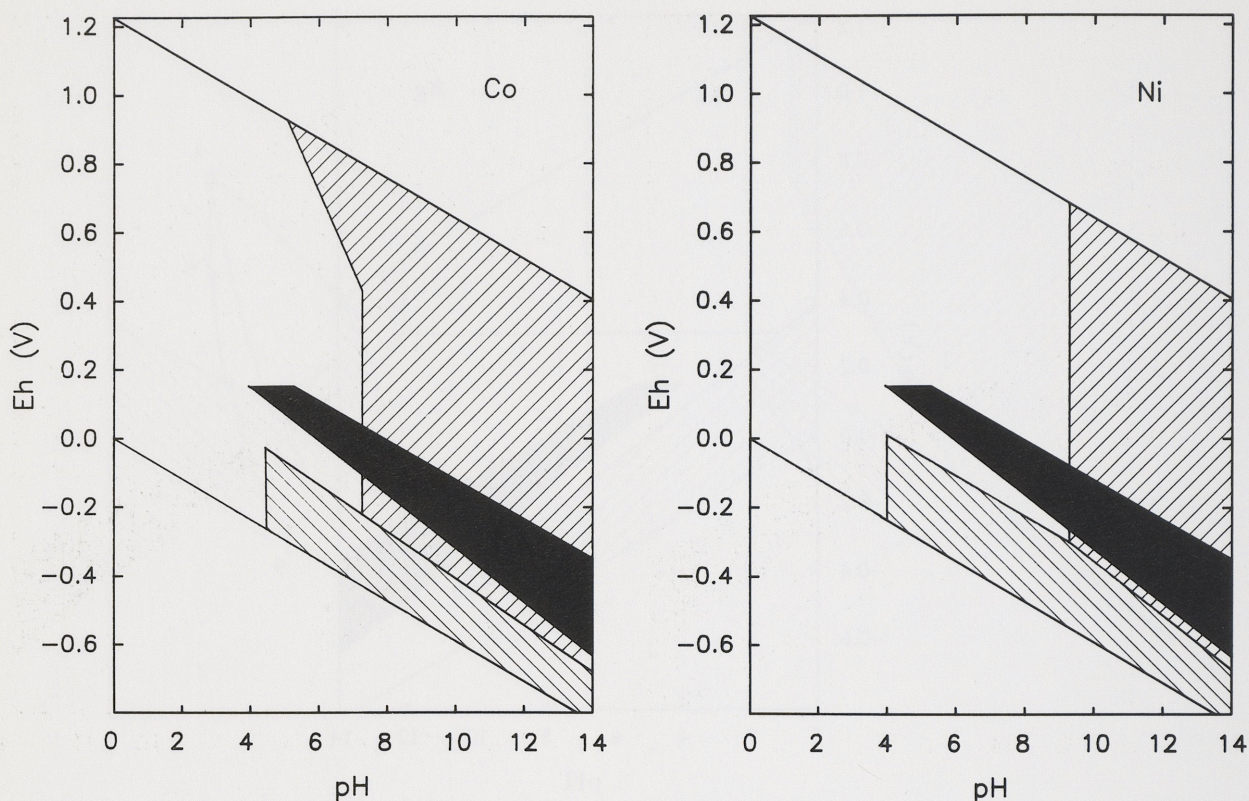


Abb. 22 Eh-pH Diagramm von Cobalt und Nickel. Im Unterschied zu Nickel bildet Cobalt unlösliche Karbonate.

Wenn man nun ein kleines Handstück vom Mitterberger Hauptgang analysieren würde, das zufällig eine Fahlerzform hat, wäre das Ergebnis mit Abb. 25 in keiner Weise vergleichbar. Deshalb ist es auch für archäometallurgische Untersuchungen ebenso wichtig wie für lagerstättenkundliche, den Kontext von Erzproben zur Analyse zu kennen. Proben aus mineralogischen Sammlungen in Museen sind zwar oft die einzigen erhaltenen Erze von älteren Abbauphasen, können aber über den Gesamtcharakter einer Lagerstätte täuschen, weil eher außergewöhnliche Stücke in Sammlungen gelangten als Durchschnittserze. Wichtig ist im archäometallurgischen Zusammenhang, daß entgegen der Behauptung von Otto und Witter (1952) sogar auf dem Mitterberg silberreiche Fahlerze mit Arsen und Antimon vorkommen. In moderner Zeit haben die Fahlerze aber insgesamt eine untergeordnete Rolle im Erz gespielt und, nach der Mineralzusammensetzung der Scheidehalden zu schließen, in prähistorischer Zeit wohl auch. Dennoch wäre es im Prinzip möglich, aus Mitterberger Erz eine Mineralmischung herzustellen, die das sogenannte »Singener Metall« (SAM-Gruppen A1 und A2, s. auch Krause 1988) ergeben würde.

Bei Bleierzen ist die Situation wesentlich einfacher. Die häufigsten Begleitminerale in Bleilagerstätten sind Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) und Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), gelegentlich auch Kupferkies. Zink und Eisen gehen bei der Verhüttung in die Schlacke, Kupfer in das Rohblei. Da Kupfer und Blei im festen Zustand kaum mischbar sind und sehr unterschiedliche Schmelzpunkte haben, trennen sich die beiden Metalle beim langsamen Aufschmelzen von selbst und es verbleibt nur der in Blei lösliche Anteil an Kupfer. Eine Bestätigung für diese aus allgemeinen Kenntnissen über die Eigenschaften der Metalle abgeleiteten Aussage findet sich in spätbronzezeitlichen Bleiartefakten aus der Ägäis (Pernicka 1987). Das bedeutet, daß die Hauptbestandteile der häufigsten Begleitminerale von Bleiglanz in Lagerstätten das Spurenelementmuster von Blei nicht beeinflussen. Die Variationen der Spurenelemente in Bleilagerstätten sind weniger gut untersucht, aber sie scheinen denen in Kupferlagerstätten ähnlich zu sein (Wagner et al. 1986).



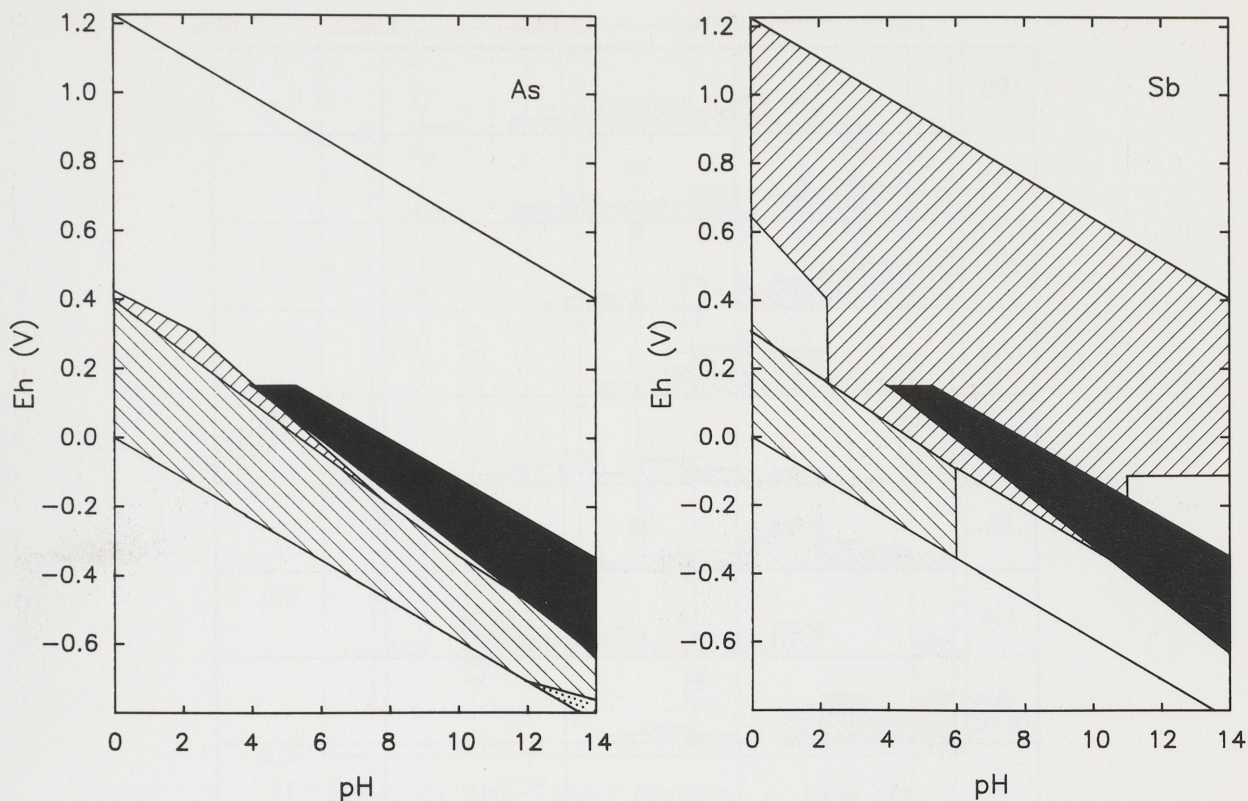


Abb. 23 Eh-pH Diagramm von Arsen und Antimon. Die Unterschiede im Verhalten der beiden chemisch verwandten Elemente in der Oxidationszone sind deutlich. Daraus lässt sich zwanglos der gewöhnlich sehr niedrige Gehalt von Antimon in gediegen Kupfer erklären. Denn der dem gediegen Kupfer (schwarz) benachbarte Löslichkeitsbereich ist unter natürlichen Bedingungen kaum anzutreffen. Dagegen ist Arsen unter oxidierenden Bedingungen weitgehend mobil und kann im reduzierenden Bereich sogar – allerdings unter extremen Bedingungen – gediegen auftreten.

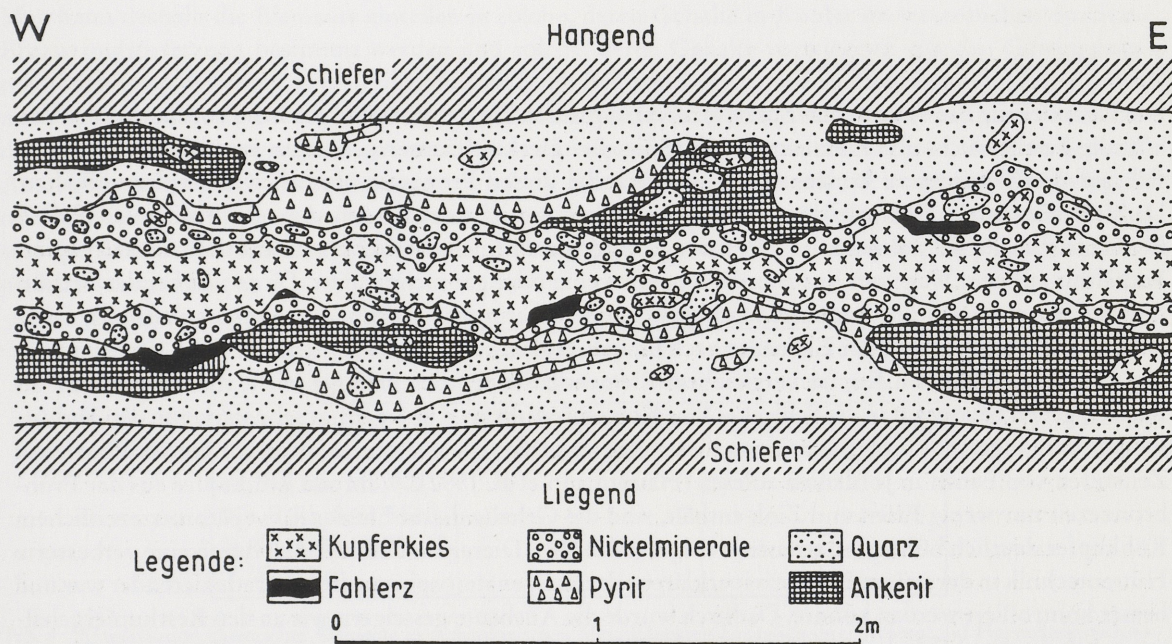


Abb. 24 Typische Mineralassoziation im Mitterberger Hauptgang (Firstbild, Zeche 21, ½7. Sohle; aus Clasen 1977).



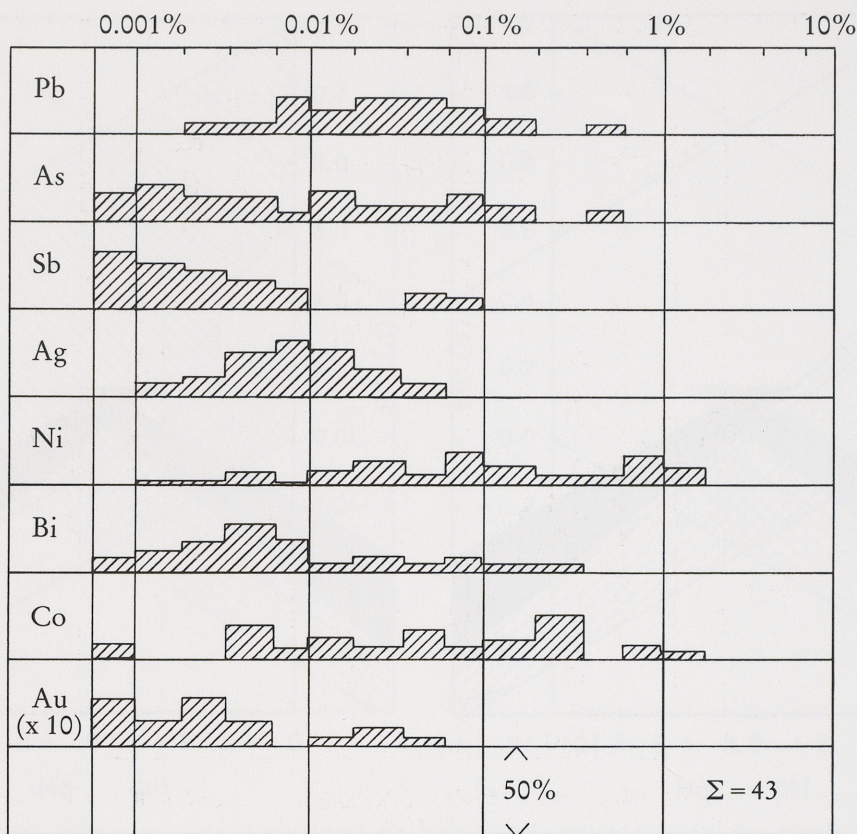


Abb. 25 Variation von Neben- und Spurenelementen in Kupferkiesproben vom Mitterberg und vom Falkenstein bei Schwaz in Tirol.

#### 4.3. Metallurgische Aspekte

Die Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch die pyrometallurgischen Prozesse bei der Verhüttung betrifft nicht alle Elemente gleichmäßig. Bei Herkunftsuntersuchungen ist es deshalb wichtig, sich auf die Elemente zu konzentrieren, die sich bei diesen Prozessen ähnlich wie Kupfer verhalten. Dadurch können die Unwägbarkeiten der Prozeßführung minimiert werden, denn das bedeutet, daß diese Elemente das Kupfer während der Verhüttung weitgehend begleiten und sich somit das Element/Kupfer-Verhältnis auf dem Weg vom Erz zum Rohmetall wenig oder gar nicht ändert. Da es sich bei der Verhüttung im wesentlichen um Reduktionsprozesse handelt, kann man aufgrund bekannter thermodynamischer Daten eine Reihung der Elemente nach ihrer Reduzierbarkeit vornehmen (Pernicka 1987) und mit der Reduzierbarkeit von Kupfer vergleichen. Elemente, die deutlich weniger leicht reduzierbar sind als Kupfer, gehen bevorzugt in die Schlacke. Ihre Konzentration im Kupfer hängt sehr stark von den Verhüttungsbedingungen ab. Eine Bestätigung dieser Aussage läßt sich an Rohmetallfunden aus verschiedenen Zeitstufen von Fenan in Jordanien ablesen (Hauptmann et al. 1992). Während Rohkupfer aus der Frühbronzezeit nur wenig Eisen und Zink enthält, sind die Gehalte dieser Elemente in spätbronzezeitlichem Rohkupfer deutlich höher und streuen weniger (Abb. 26). Dieser Befund läßt sich durch eine verbesserte Hüttentechnik in der späten Bronzezeit erklären, als die Ofenatmosphäre offenbar reduzierender war und besser kontrolliert werden konnte. Dadurch wurde die Ausbeute gesteigert, wie an den Restkupfergehalten in zeitgleichen Schlacken abzulesen ist (Hauptmann et al. 1992), aber das erzeugte Kupfer wurde auch »unreiner«.



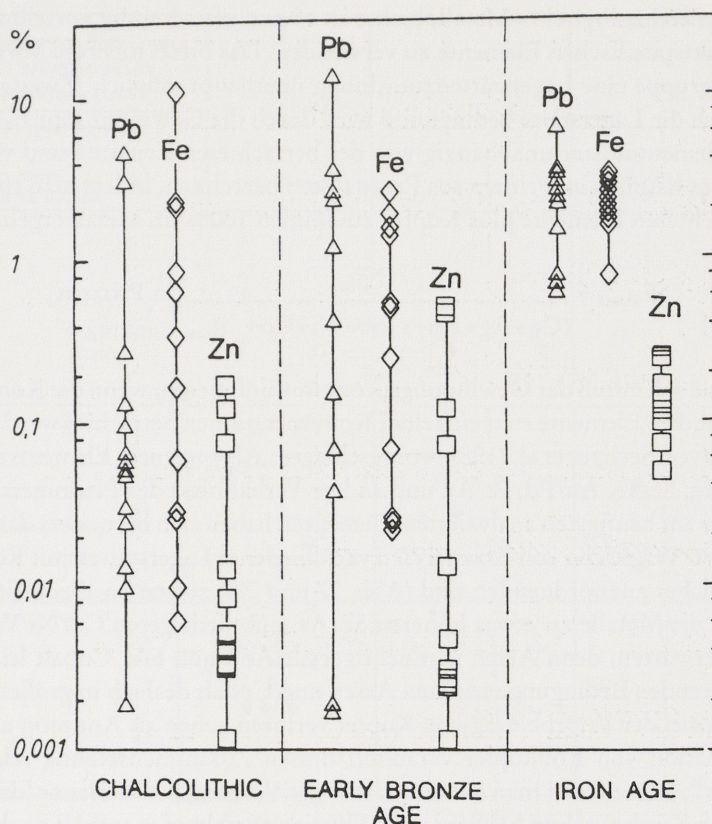


Abb. 26 Zink- und Eisengehalte in Rohkupferfunden von Fenan in Jordanien (Hauptmann et al. 1992).

Man kann deshalb die Elemente einteilen in solche, deren Gehalte in Kupfer im wesentlichen durch die Erzzusammensetzung bestimmt werden und solche, deren Gehalte vorwiegend von den Gewinnungsmethoden bzw. den Werkstatt-Traditionen (z. B. im Fall von Legierungsmetallen) abhängt (Tab. 8). Weil manche Elemente sich bei der Verhüttung unterschiedlicher Erztypen (oxidisch oder sulfidisch) verschieden verhalten, ist es zweckmäßig, eine Zwischengruppe von Elementen einzuführen, die eine bedingte Aussagekraft bezüglich des Ausgangserzes haben. Wenn Grund zur Annahme besteht, daß vorwiegend oxidische Erze verhüttet wurden, können diese Elemente ohne Einschränkung in die Herkunftsdiskussion einbezogen werden. Bei sulfidischen Erzen als Ausgangsmaterial ist es besser, die Elementverhältnisse zu verwenden (s.u.).

Herstellungstechnik	Herkunft und/oder Herstellungstechnik	Herkunft
Al, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cs, Fe, Ga, Ge, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, P, Rb, S, Sc, SEE <sup>b</sup> , Si, Sn, Sr, Ta, Ti, Th, U, V, W, Y, Zr	As, Cd <sup>a</sup> , In, Hg <sup>a</sup> , Pb, Re, Sb, Se, Te, Tl <sup>a</sup>	Ag, Au, Bi, Co, Ir, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru

Tab. 8 Klassifikation chemischer Elemente in archäologischen Metallobjekten bezüglich ihrer Aussage auf Herstellungstechnik und Ausgangserz (Herkunft). – <sup>a</sup> Nur bei gediegen Kupfer anwendbar; <sup>b</sup> Seltenerdelemente (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).



Für die Klassifikation archäologischer Metallobjekte ist es nun offenkundig vorteilhaft, die lagerstätten- und nicht die werkstattsspezifischen Elemente zu verwenden. Das bietet mehrere Vorteile: Erstens ist nur durch diese Elementgruppe eine Lagerstättenzuordnung überhaupt möglich. Zweitens ist ihre Streuung im wesentlichen durch die Lagerstätte bedingt und wird durch die Gewinnungsprozesse kaum erweitert. Drittens ist dieses Elementmuster unabhängig von der betrachteten Zeitstufe und viertens läßt sich die Zusammensetzung des Kupfers im Prinzip aus Erzanalysen berechnen, indem man einfach annimmt, daß die Summe der betrachteten Elemente plus Kupfer zusammen 100% im Metall ergeben, z. B.

$$\text{Ni}_{\text{Metall}} = \frac{\text{Ni}_{\text{Erz}}}{(\text{Cu} + \text{Ag} + \text{Au} + \text{Sb} + \text{Ni} + \text{Co} + \dots)_{\text{Erz}}} [\text{in Prozent}]$$

Noch besser läßt sich der Einfluß der Gewinnungsprozesse minimieren, wenn die Konzentrationsverhältnisse chemisch verwandter Elemente statt einzelner Konzentrationen betrachtet werden. Diese Vorgangsweise wurde erstmals von Seeliger et al. (1985) vorgeschlagen. Als geeignete Elementverhältnisse kommen Sb/As, Co/Ni, Au/Ag, Se/Te, Au/Pd, Pt/Au und andere Verhältnisse der Platinmetalle untereinander in Frage. Von den bisher am häufigsten analysierten Elementen haben sich besonders das Sb/As und das Co/Ni Verhältnis bewährt. Vergleiche von Erzanalysen verschiedener Lagerstätten mit Rohmetallfunden, die diesen Lagerstätten sicher zuzuordnen sind (Abb. 27 und 28), zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung, wobei die Metalle zu etwas höheren Sb/As und niedrigeren Co/Ni Verhältnissen neigen. Dieser Trend ist zu erwarten, denn Arsen ist flüchtiger als Antimon und Cobalt leichter oxidierbar als Nickel. Unter oxidierenden Bedingungen sollten Arsen und Cobalt deshalb in größerem Ausmaß bei der Verhüttung und/oder bei der Verarbeitung von Kupfer verloren gehen als Antimon und Nickel.

Eine allfällige Raffination von Rohkupfer verändert dessen Zusammensetzung relativ wenig (Merkel 1983; Pernicka 1987)<sup>36</sup>, selbst wenn man annimmt, daß der Vorgang des »Polens« (das Einführen grünen Holzes in das flüssige Kupfer) schon bekannt war. Flüssiges Rohkupfer enthält noch Reaktionsgase aus der Verhüttung, vor allem SO<sub>2</sub>, das durch die Entwicklung von Wasserdampf und anderen Gasen beim Polen ausgetrieben wird. Allerdings enthält das gepolte Kupfer noch gelösten Sauerstoff, der das Kupfer im festen Zustand brüchig macht. Er muß deshalb durch einen erneuten Reduktionsschritt mit Holzkohle und eventuell unter Zugabe eines Stoffes mit großer Sauerstoffaffinität (Desoxidans) entfernt werden. Diesen Vorgang nennt man »Zähpolen«<sup>37</sup>. Nach Angaben von Tafel und Wagenmann (1951, 417 ff.) werden auf diese Weise nur die Gehalte von Eisen, Blei und Schwefel um mehr als eine Größenordnung reduziert, die aller anderen Elemente dagegen nur um einen Faktor 2 bis 5.

Einen neuen Aspekt in die Diskussion haben Budd et al. (1992) eingebracht. Diese Autoren meinen, daß der wichtigste Parameter für die Zusammensetzung prähistorischer Kupferartefakte nicht die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Erzes sei, sondern die Verhüttungstemperatur. Durch Experimente konnten sie zeigen, daß Arsen bei niedrigeren Temperaturen vom Kupfer aufgenommen wird als Nickel, so lange – das ist die wichtige Prämisse der Autoren – keine Schmelze, weder vom Metall noch von der Schlacke, erreicht wird. Demnach könnten so verschiedene Kupfersorten wie das sogenannte Ösenhalsringmetall mit Arsen, Antimon und Silber als Begleitelementen und das »Singener« Metall, das zusätzlich Nickel enthält, aus einer Erzcharge gewonnen worden sein. Deshalb wäre es auch müßig, in der chemischen Zusammensetzung von Kupferartefakten nach dem Muster einer Erzlagerstätte zu suchen.

Es ist richtig, daß Kupfer unterhalb seines Schmelzpunktes reduziert und damit aus oxidischen Erzen verhüttet werden kann, aber das so entstandene Kupfer ist in der Erzcharge fein verteilt und muß zur Weiter-

<sup>36</sup> Merkel (1990) interpretierte seine Ergebnisse in der Weise, daß schon eine einfache Raffination von Kupfer durch Aufschmelzen und Aufblasen von Luft die Zusammensetzung wesentlich ändern und eine Herkunftsbestimmung unmöglich machen würde. Ein Vergleich mit Erzanalysen zeigt aber, daß die Veränderungen durch die Raffination

relativ klein sind im Vergleich zu den typischen Variationen in Erzlagerstätten.

<sup>37</sup> Diese Methode der Feuerraffination wird heute nur noch selten angewandt, weil Kupfer in der Regel elektrolytisch gereinigt wird.



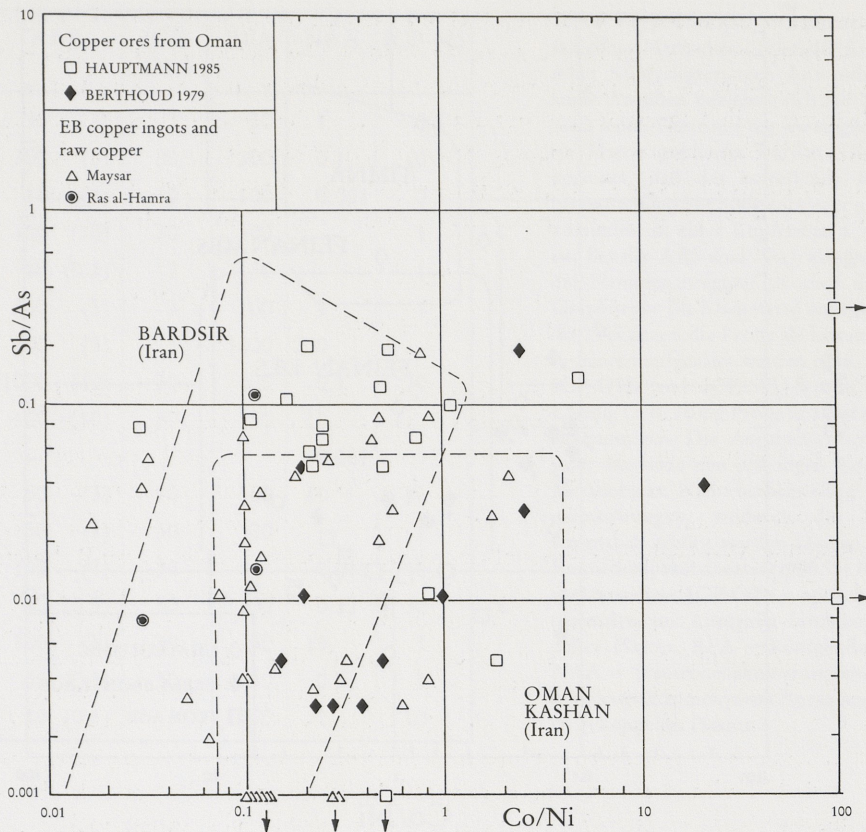


Abb. 27 Sb/As- und Co/Ni-Verhältnisse in Erzen und Rohkupferfunden vom Oman (nach Hauptmann et al. 1988).

verarbeitung ohnehin geschmolzen werden, was auch Budd et al. (1992) nicht ausschließen. Sie erklären diesen Widerspruch damit, daß sie verschiedene Traditionen, eine mit Schwerpunkt Produktion und eine metallverarbeitende, postulieren. Der ganze Ansatz wirkt ziemlich konstruiert und scheint wenig fruchtbar für die Interpretation der frühen Metallurgie zu sein. Das Erreichen der Schmelztemperatur von Kupfer und seinen Legierungen war offenbar nie ein Problem und vieles spricht dafür, daß das Schmelzen von Kupfer der Verhüttung vorausging. Alle Kupferschlacken – selbst die frühesten – sind nach ihrer Struktur zumindest teilweise flüssig gewesen und enthalten oft rundliche Einschlüsse von Kupfer, die ebenfalls flüssig gewesen sein müssen. Sie sind deshalb bei Temperaturen oberhalb von 1100° entstanden. Es ist nicht einzusehen, warum man sich der Mühe unterziehen sollte, die Temperatur nach oben hin zu kontrollieren und gleichzeitig sehr stark reduzierende Bedingungen zu erzeugen, denn je tiefer die Temperatur, ist desto reduzierender muß die Ofenatmosphäre sein, um metallisches Kupfer zu gewinnen. Der Hauptgrund für diesen Vorschlag ist ein Erklärungsversuch für das Fehlen von größeren bronzzeitlichen Schlackenmengen in England, obwohl bronzzeitlicher Bergbau in Wales gesichert sein dürfte (Craddock und Gale 1988).

#### 4.4. Chemische Analysen

Die Emissionsspektralanalyse in der Form, wie sie in den klassischen Studien über die Zusammensetzung prähistorischer Metallobjekte verwendet wurde, nämlich mit Funken- und Bogenanregung und Registrierung des Spektrums auf einem lichtempfindlichen Film, ist heute kaum noch in Gebrauch. Die Atomemission im sichtbaren Bereich wird heute fast nur noch mit Plasmaanregung (z. B. ICP-OES, inductively cou-



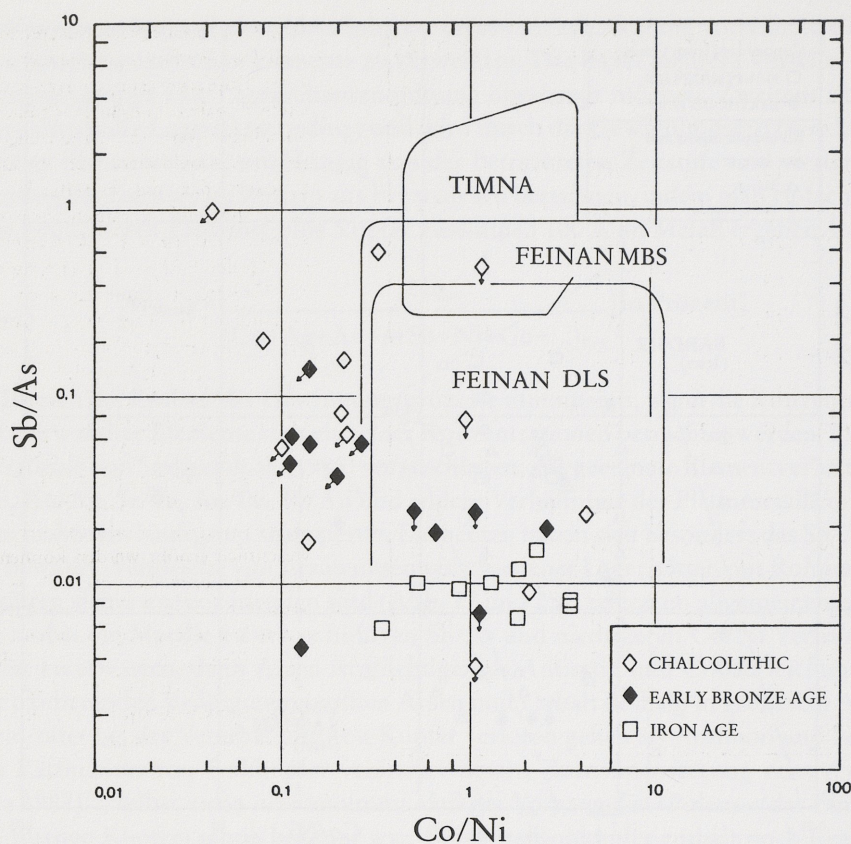


Abb. 28 Sb/As- und Co/Ni-Verhältnisse in Erzen und Rohkupferfunden von Fenan in Jordanien (Hauptmann et al. 1992).

pled plasma-OES) betrieben, weil diese Anregungsform eine Reihe von Vorteilen bietet, u. a. präzisere Analysen, niedrigere Erfassungsgrenzen. Allerdings muß die Probe im Gegensatz zu der älteren Anregungsform in Lösung vorliegen. Das bedeutet für die Analyse von Feststoffen wie Metallen, daß man bei der Probenvorbereitung einen Verdünnungsfaktor von etwa 100 in Kauf nehmen muß, wenn z. B. 100 mg Probe in 10 ml Säure gelöst werden<sup>38</sup>. Vom Standpunkt der Probenerhaltung (besonders wichtig bei sehr kleinen oder einzigartigen Objekten) ist dies ebenfalls ein Nachteil, weil die Probe bei der Analyse verbraucht wird.

Andererseits gibt es unter der Vielzahl von instrumentellen Analysemethoden keine einzige, die alle Wünsche bezüglich der Analyse archäologischer Metallobjekte (möglichst niedrige Erfassungsgrenze besonders für lagerstättenpezifische Elemente; hohe Präzision; geringer Probenverbrauch; hoher Probenumsatz etc.) optimal befriedigen würde. Bei einem Leistungsvergleich verschiedener Methoden müssen deshalb im Prinzip alle Gesichtspunkte gemeinsam in Erwägung gezogen werden. Sehr häufig spielen aber die Nachweisgrenzen bei Vergleichen eine wichtige Rolle. In Tab. 9 sind deshalb die Nachweisgrenzen verschiedener in Frage kommender Methoden für die wichtigsten Elemente bei der Kupferanalyse zusammengestellt.

Unter Archäologen wird oft diskutiert, ob die Ergebnisse verschiedener Analysemethoden überhaupt vergleichbar sind. Dazu ist vom analytischen Standpunkt zu bemerken, daß dies grundsätzlich nicht nur

<sup>38</sup> Weniger Säure wird man in diesem Beispiel kaum verwenden können. Allerdings ist es in vielen Fällen besser für die Analyse, wenn weniger stark konzentrierte Proben gemessen

werden, so daß meist mit einem Verdünnungsfaktor von 1000 bezogen auf die Gesamteinwaage gearbeitet wird.



	OES	AAS	ICP-OES	RFA	NAA	ICP-MS
Ag	10	30 (0.3)	3	30	1	0.3
As	100	300 (3)	30	300	0.1	10
Au	10	10 (1)	10	100	0.001	0.3
Bi	10	100 (10)	30	300	—	1
Cd		10 (0.3)	3	30		1
Co	10	100 (3)	3	100	1	1
Fe	300	100 (3)	3	1000	200	—
Hg		1000 (10)	30	100	0.1	30
In		100 (10)	30	30	10	
Ir					0.001	
Ni	10	50 (3)	10	100	10	10
Pb	10	50 (1)	30	300	—	1
Sb	10	100 (1)	30		0.01	10
Se		50 (0.5)	50	300	0.3	30
Sn	10	100 (3)	30	30	10	1
Te		50 (0.1)	30	30	0.3	1
Zn	10	10 (0.1)	3	1000	1	10

Tab. 9 Typische Nachweisgrenzen (in µg/g) für verschiedene Methoden, die bei der Analyse archäologischer Kupferlegierungen Anwendung finden. Fehlende Angaben beziehen sich auf Elemente, für die noch keine Werte mit der jeweiligen Methode in dieser Matrix publiziert wurden. Die Eintragung »—« bedeutet, daß das betreffende Element mit der betrachtenden Methode entweder grundsätzlich oder zumindest in einer Kupfermatrix nicht bestimmbar ist. Bei der AAS sind Nachweisgrenzen sowohl für die Flammenanregung als auch die Anregung mit Graphitrohr (in Klammern) angegeben. Für Methoden, bei denen die Probe als Lösung zugeführt (d. h. in Säuren aufgelöst) werden muß, i. e. für die AAS, ICP-OES und ICP-MS, wurde eine etwa 0.1% Lösung (z. B. 10mg Probe in 10ml wäßriger Lösung) angenommen. Die Angaben entsprechen somit bei jeder Methode den jeweiligen Konzentrationen im Metallobjekt. Nicht berücksichtigt wurden Inter-elementstörungen, wodurch die Nachweisgrenzen wesentlich erhöht werden können. OES = optische Emissionsspektroalanalyse, AAS = Atomabsorptionsspektrometrie, ICP-OES = optische Emissionsspektroalanalyse mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma, RFA = Röntgenfluoreszenzanalyse, NAA = Neutronenaktivierungsanalyse, ICP-MS = Massenspektrometrie mit Anregung durch ein induktiv gekoppeltes Plasma.

möglich, sondern sogar erstrebt ist. Ziel jeder Analyse ist es, qualitative und quantitative Informationen über die Zusammensetzung stofflicher Systeme zu gewinnen. Ob diese Informationen im analytischen Sinn richtig sind, kann prinzipiell nur durch Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer Methoden am selben Probenmaterial beurteilt werden. Solche Vergleiche werden üblicherweise in Ringversuchen mit Beteiligung verschiedener Labors durchgeführt. In der Archäometallurgie ist ein solcher Vergleich in organisierter Form bisher selten geschehen (z. B. Oddy 1972; Chase 1974; Rychner 1986). Die Ergebnisse von zwei Vergleichen an Kupferlegierungen sind in Abb. 29 und 30 dargestellt. Offensichtlich kann es selbst bei Anwendung moderner Analyseverfahren zu großen Unterschieden zwischen verschiedenen Labors kommen. Die Ursachen können verschiedener Natur sein, wie etwa die Anwendung einer wenig geeigneten Methode (z. B. Mikrobereichsanalyse für inhomogene Metalle), fehlerhafte Standards, falsche Probenvorbereitung (ein wahrscheinlicher Grund für die große Streuung bei Silber) oder einfach Meßfehler. Zur Streuung trägt bei solchen Ringversuchen natürlich auch die Inhomogenität des untersuchten archäologischen Objekts bei, die aber in der Regel weit geringer ist als die hier dargestellten Streuungen. Beide Ringversuche wurden an archäologischen Objekten durchgeführt. Dadurch ergibt sich ein realistisches Bild des Vergleiches, wenn auch aus prinzipiellen Gründen Metallproben besser geeignet wären, deren Homogenität bei der Herstellung streng kontrolliert wurde. Um zu beurteilen, ob eine Analyse vom »wahren« Wert<sup>39</sup> abweicht, ist die Kenntnis der Analysenpräzision (Wiederholbarkeit des Analysenwertes in einem Labor mit derselben Methode, statistischer »Fehler« der Analyse, meist in der Form einer

<sup>39</sup> Als »wahrer« Wert wird meist der Mittelwert (manchmal auch der Median) aller Analysen nach Ausschluß von Ausreißern betrachtet. Er beruht auf der Annahme, daß die Ergebnisse mehrheitlich um den (unbekannten) richtigen Gehalt streuen. Diese Annahme kann sich gelegentlich als falsch herausstellen, wie z. B. bei Quecksilber. Bei einem

Ringversuch an biologischen Proben, die mit Quecksilber dotiert waren, stellte sich der niedrigste Wert als richtig heraus, während alle anderen Labors mit mehr oder weniger großen Kontaminationsproblemen zu kämpfen hatten. Die Analyse der Haupt- und Nebenbestandteile von Kupferobjekten ist aber vergleichsweise unproblematisch.



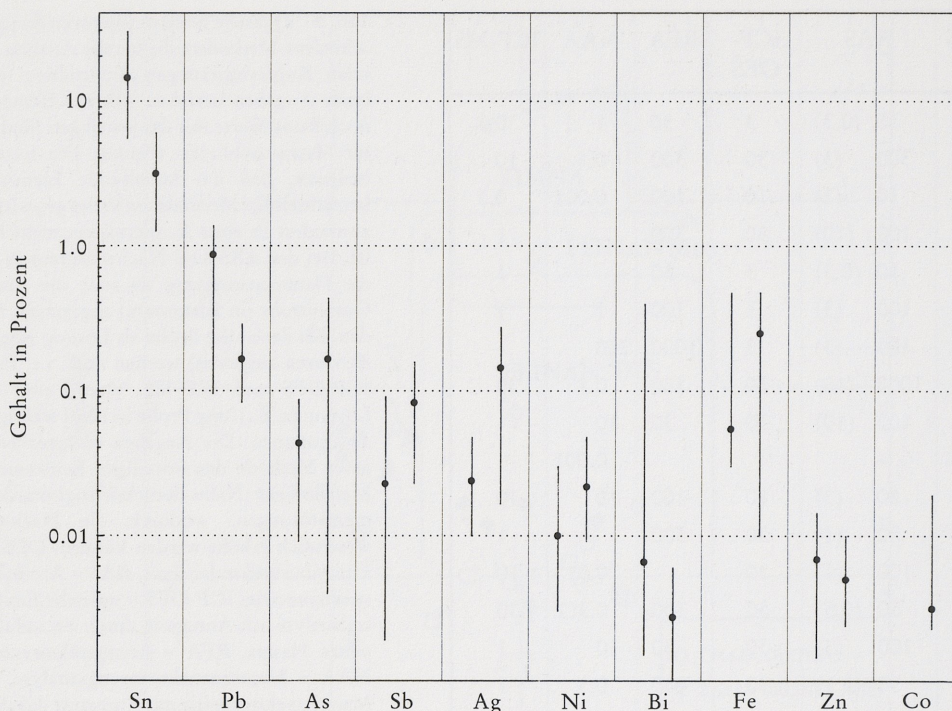


Abb. 29 Ergebnisse des analytischen Ringversuches an archäologischen Objekten aus Kupferlegierungen von Chase (1974). Es wurden insgesamt drei Objekte von 35 verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Methoden analysiert. Dargestellt sind die gesamten Variationsbereiche für zwei Objekte (das dritte wurde nur in wenigen Labors analysiert) und die Mittelwerte nach Elimination von Ausreißern. Sie sollten demnach den wahren Gehalt am besten repräsentieren.

Standardabweichung angegeben) notwendig. Methoden mit geringer Präzision verursachen eine größere Streuung als solche mit hoher Präzision. Dennoch zeigte sich bei beiden Ringversuchen an Kupferlegierungen, daß selbst bei Hauptbestandteilen große Abweichungen auftreten können, die nicht mehr mit geringer Präzision erklärt werden können. Solche Analysen enthalten neben den zufälligen auch systematische Fehler. Sie sind daher als falsch zu bezeichnen<sup>40</sup>.

Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Ergebnisse mancher Analysemethoden tatsächlich nicht vergleichbar sind, etwa weil unterschiedliche Teile einer Probe erfaßt werden. So sind im zweiten Ringversuch von V. Rychner, dessen Endpublikation noch nicht vorliegt, auch Röntgenfluoreszenzanalysen der unbehandelten und teilweise korrodierten Oberflächen von Metallobjekten mit aufgenommen. Da bei dieser Methode nur die Oberfläche einer Probe bis zu einer Tiefe von 0,01-0,1 mm erfaßt wird, überrascht es nicht, daß sich deutliche Abweichungen zur Durchschnittsanalyse des Gesamtobjektes ergeben. Metalle sind nie ganz homogen, sondern aus kleinen Kristalliten mit Zwischenraumfüllungen aufgebaut, die sich von der Durchschnittszusammensetzung meist deutlich unterscheiden. Das kann dazu führen, daß Analysemethoden mit hoher Ortsauflösung andere Ergebnisse liefern als Gesamtanalysen (Pernicka 1986b). Solche Methoden sind deshalb für repräsentative Durchschnittsanalysen weniger gut geeignet<sup>41</sup>.

Es ist daher offensichtlich notwendig, vor einer archäologischen Interpretation von Metallanalysen deren analytische Qualität zu beurteilen. Halbquantitative Analysen ohne Zahlenwerte können dabei als Ana-

<sup>40</sup> Systematische Fehler beruhen z.B. auf fehlerhaften Standards. Sie können innerhalb eines Labors nur erkannt werden, wenn häufig Referenzmaterialien mit genau bekannter Zusammensetzung analysiert werden. Bei lebensnotwendigen Analysen, wie etwa im klinischen Bereich, beteiligen sich Labors oft mehrmals pro Jahr an solchen Ringversuchen, um systematische Fehler frühzeitig zu erkennen.

Auch die Akkreditierung für kommerzielle Analysenlabors geschieht auf diese Weise.

<sup>41</sup> Das heißt nicht, daß sie völlig ungeeignet wären. Aber es sind Vorkehrungen zu treffen, um die Analyse repräsentativ zu gestalten (z.B. die Röntgenfluoreszenzanalyse von Bohrspänen oder eine große Zahl von Meßpunkten mit der Elektronenstrahlmikroanalyse).



### Ringversuch Rychner (1987)

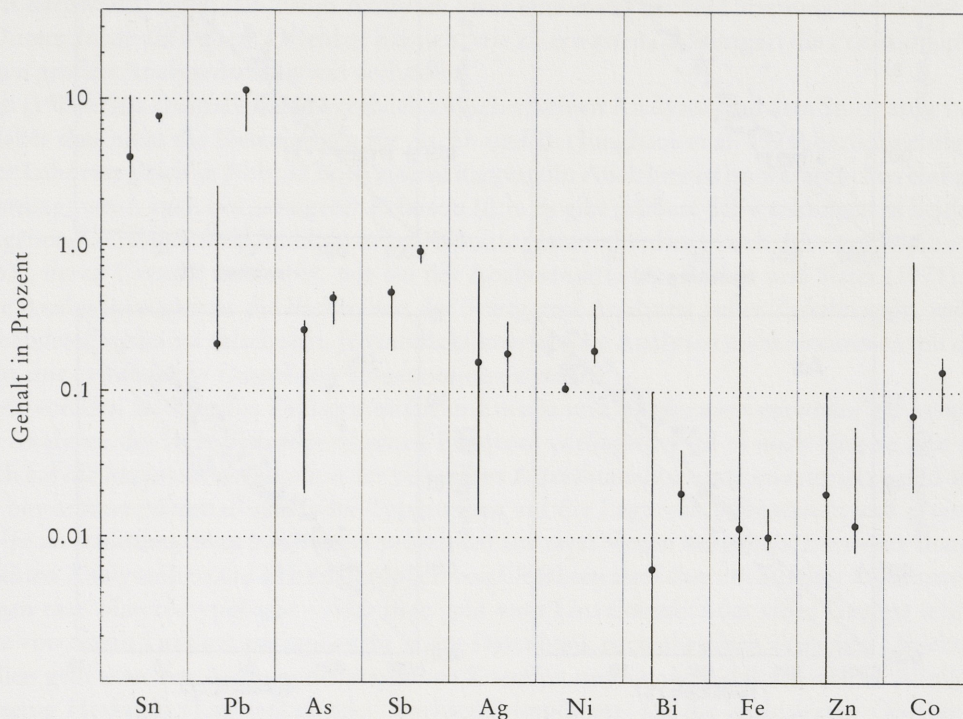


Abb. 30 Ergebnisse von Mehrfachanalysen an archäologischen Objekten aus Kupferlegierungen, veranlaßt von V. Rychner, Neuchâtel. Es wurden sieben Objekte von insgesamt 13 verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Methoden analysiert. Aufgetragen sind aber für jedes Element nur die Ergebnisse mit dem größten bzw. kleinsten Streubereich. Alle anderen Ergebnisse liegen dazwischen. Es handelte sich nicht um einen kontrollierten und angekündigten Ringversuch, sondern um Kontrollanalysen, ausgelöst durch anfangs auftretende widersprüchliche Ergebnisse. Insofern sind die Ergebnisse aber sehr realistisch, denn relativ große Streuungen können offenbar auch bei Anwendung moderner Analysemethoden auftreten. Aufgetragen sind die gesamten Streubereiche der Durchschnittsanalysen und die Medianwerte, die weniger empfindlich gegenüber einzelnen Ausreißern sind als die Mittelwerte. Im Diagramm sind solche Ausreißer an einer stark unsymmetrischen Verteilung der Streubereiche um den Median zu erkennen. Ein Labor führte auch Oberflächenanalysen durch, um die Zusammensetzung der Patina zu bestimmen. Diese Ergebnisse wurden nicht in die Betrachtung einbezogen.

lysen mit sehr geringer Präzision aufgefaßt werden. Nach Pittioni bezeichnen die von der Wiener Gruppe verwendeten Symbole etwa eine Größenordnung in der Konzentration eines Elementes. Das entspricht etwa einer Standardabweichung von einem Faktor 2. Wenn man z. B. das Symbol »++« als Konzentrationsangabe zwischen 0,1 und 1% auffassen würde, mit einem Mittelwert von ca. 0,3%, dann sollten bei Mehrfachanalysen an einer Probe ca. 67% aller Werte zwischen 0,15% und 0,6% liegen und 95% aller Werte zwischen 0,07% und 1,2%. In diesem Fall könnte man diese Analysen wenigstens grob quantifizieren und für eine Auswertung mit Einschränkung heranziehen. Leider ist aber die Streuung für die Mehrzahl der untersuchten Elemente noch wesentlich größer (Christoforidis et al. 1988), so daß die Analysen dieser Gruppe nicht quantifizierbar sind.

Die analytische Qualität der Stuttgarter Analysenserie wurde schon früher beurteilt (Pernicka 1984). In der Zwischenzeit wurden noch mehr Vergleichsanalysen mittels Neutronenaktivierung am MPI für Kernphysik in Heidelberg durchgeführt, die im wesentlichen das frühere Urteil bestätigen (Abb. 31). Die Analysenpräzision betrug in Stuttgart etwa 30%, und es gibt nur relativ geringe systematische Abweichungen, z. B. bei Antimon. Es ist beruhigend feststellen zu können, daß dies weitgehend auch für andere Analysenserien gilt, wie an Vergleichsanalysen zwischen Stuttgart und anderen Gruppen abzulesen ist. Da sowohl in der Studie von Otto und Witter (1952) als auch in Stuttgart weitgehend dieselbe Analysenmethode verwendet wurde, sind die Daten direkt vergleichbar. In SAM 1 (Junghans et al. 1960) wurden konsequenter-



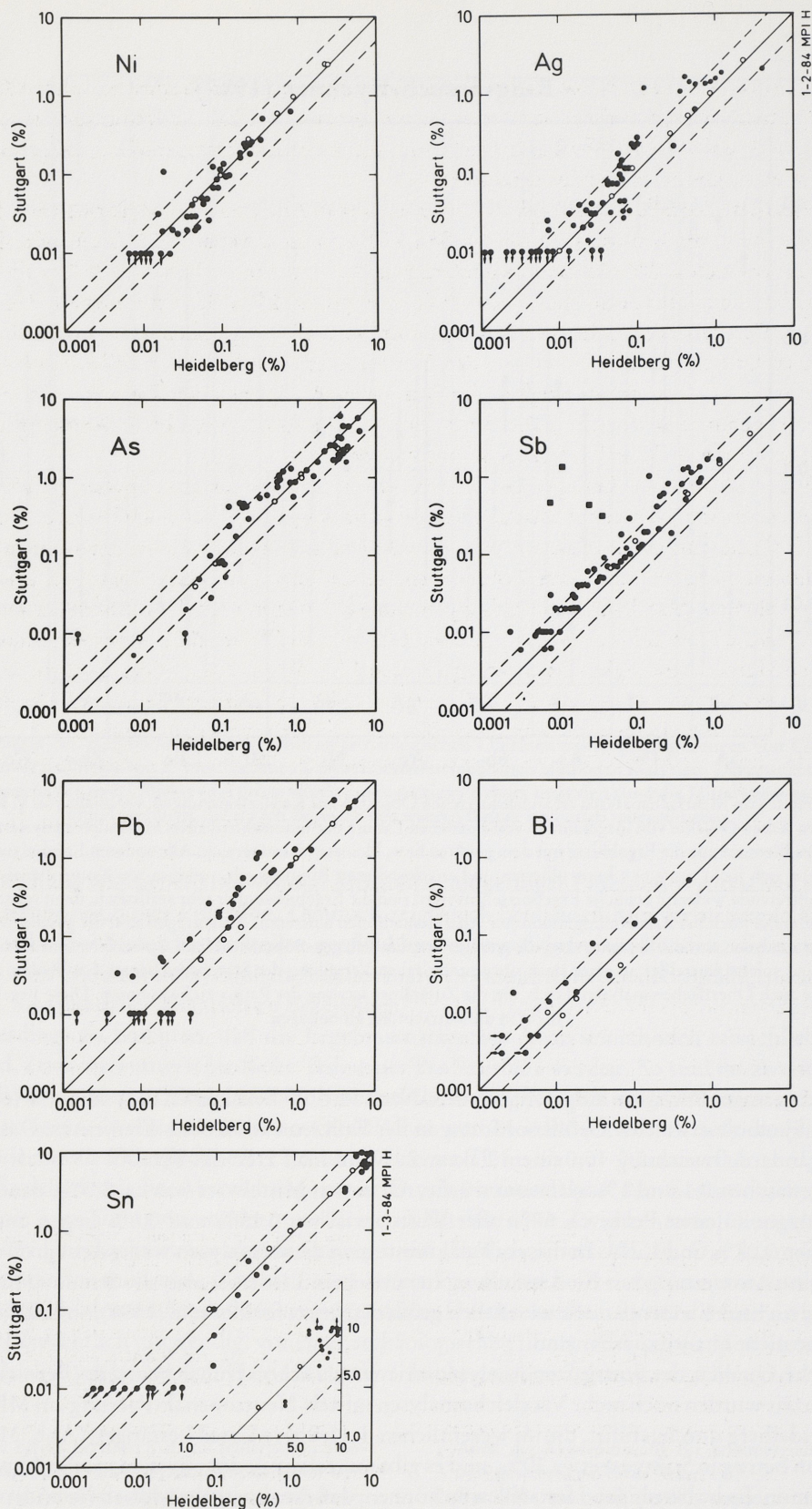


Abb. 31 Vergleich der am Württembergischen Landesmuseum mit optischer Emissionsspektalanalyse durchgeführten Analysen mit Ergebnissen der Neutronenaktivierungs- (As, Sb, Ni, Ag, Sn) und Atomabsorptionsspektalanalyse (Pb, Bi) vom Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. Im Vergleich zu der ähnlichen Darstellung von Pernicka (1984) haben sich durch weitere Vergleichsanalysen keine Veränderungen ergeben. Bei den vier Ausreißerproben im Sb-Diagramm (als Quadrate eingetragen) liegt eine Störung durch Fe vor (s. Pernicka 1984).



weise auch Daten von Otto und Witter in den Katalog aufgenommen. Ein Vergleich nach der Art von Abb. 31 (nicht dargestellt) zeigt, daß deren Analysen zwar eine etwas größere Streuung aber keine systematischen Unterschiede aufweisen. Offenbar hat sich, wie zu erwarten, in Stuttgart die Präzision im Vergleich zur ersten großen Analysenserie etwas verbessert.

Černych (1978b) hat ebenfalls einen Vergleich zwischen seinen Analysen und dem Stuttgarter Labor angestellt, dabei aber nicht die Neuanalysen für As, Sb und Bi (Junghans et al. 1974) berücksichtigt. Deshalb ist dieser Laborvergleich in Abb. 32 noch einmal dargestellt. Auch hier ist im wesentlichen eine gute Übereinstimmung, wenn auch bei geringerer Präzision (d. h. es gibt größere Schwankungen in beide Richtungen) gegeben<sup>42</sup>. Gelegentlich findet man bei Literaturdaten allerdings auch sehr große Abweichungen (Abb. 33), deren Ursache unklar ist, wie bei der Analysenserie von Barker und Slater (1971). Da durch mehrere Analysenvergleiche die Richtigkeit der Stuttgarter Analysen außer Zweifel steht, müssen diese abweichenden Ergebnisse falsch sein. Jedenfalls können solche Analysen nicht zusammen mit den großen Serien in eine gemeinsame Datenbank aufgenommen werden<sup>43</sup>.

Da selbst von den wichtigsten Erzlagerstätten in Europa und Vorderasien entweder gar keine oder nur wenige Analysen der lagerstättenspezifischen Elemente vorliegen, wird es noch längere Zeit notwendig sein, sich auf die Materialklassifikation der bisherigen Artefaktanalysen zu konzentrieren und aus der Verteilung bestimmter Material- und/oder Typgruppen auf die Lage von Werkstätten und eventuell deren Rohstoffe zu schließen. Man kann dabei prinzipiell auf zwei Wegen vorgehen: Entweder man bestimmt im gesamten Analysenbestand Materialgruppen von Objekten ähnlicher chemischer Zusammensetzung – sozusagen eine Materialtypologie – oder man geht vom Einzelobjekt oder einer Gruppe sehr ähnlicher Objekte von einem Fundort aus und sucht in der Datenbank nach chemisch ähnlichen Objekten. In beiden Fällen geht man von einem archäologischen Konzept aus, nämlich, daß chemische Ähnlichkeit eine gemeinsame Herkunft (Lagerstätte oder Werkstatt) impliziert. Da die analysierten Objekte meist aus einem archäologischen Fundzusammenhang stammen und datiert sind, lassen sich aus der Verteilung der Materialgruppen in Raum und Zeit im Prinzip zumindest indirekt Aufschlüsse über Herstellungsschwerpunkte gewinnen. Im zweiten Fall interessiert meist in erster Linie die synchrone Verbreitung einer bestimmten Metallzusammensetzung. Als Beispiel sei der Fall einer bestimmten Metallsorte vom Hassek Höyük am mittleren Euphrat genannt (Schmitt-Strecker et al. 1992). Wegen der geographischen Nähe zu der Lagerstättenregion von Ergani Maden war zunächst vermutet worden, daß das Rohmetall vorwiegend von dort stammte. Einige Objekte enthielten aber ungewöhnlich viel Arsen und Nickel, die eine Herkunft von Ergani Maden unwahrscheinlich machten. Eine Suche in der Stuttgarter Datenbank von Metallanalysen<sup>44</sup> erbrachte das Ergebnis, daß diese Metallsorte in allen Perioden bis zur späten Bronzezeit nur in Vorderasien auftritt (Abb. 34). Es liegt deshalb nahe, zu vermuten, daß das Erz, aus dem diese Metallsorte erzeugt wurde, ebenfalls in diesem Raum zu suchen ist<sup>45</sup>. Leider ist die Verbreitung immer noch sehr groß,

<sup>42</sup> Es gibt mittlerweile auch mehrere Objekte, die sowohl vom Moskauer Labor als auch am MPI für Kernphysik in Heidelberg analysiert wurden. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß in Moskau etwas niedrigere Nachweisgrenzen als in Stuttgart erreicht werden. Unterhalb von etwa 20 µg/g wird die Streuung bei der OES allerdings sehr groß.

<sup>43</sup> Nebenbei bemerkt, läßt dieser Befund auch Zweifel an der Berechtigung der von Slater und Charles (1970) erhobenen Kritik am Stuttgarter Analysenunternehmen aufkommen, in der bezweifelt wurde, daß die untersuchten Proben repräsentativ wären, besonders in Bezug auf Bismut. Gerade die Bismutanalysen von Barker und Slater (1971) scheinen mit Problemen behaftet gewesen zu sein. Daß eventuelle Inhomogenitäten – auch von Bismut – im makroskopischen Maßstab meist nur wenige Prozent betragen und daher keinen Einfluß auf die Richtigkeit der

Stuttgarter Analysen haben konnten, wurde schon ausreichend begründet (Pernicka 1987).

<sup>44</sup> Es handelt sich um eine Datenbank von ca. 27 000 Analysen prähistorischer Metallobjekte vom Neolithikum bis einschließlich der Frühen Bronzezeit (s. auch Anm. 52). Den Kern bilden die am Württembergischen Landesmuseum durchgeführten Analysen, die größtenteils veröffentlicht sind (Junghans et al. 1960; 1968; 1974). Sie wurden ergänzt durch Analysen aus der Literatur bzw. durch neue, am MPI für Kernphysik durchgeführte Analysen.

<sup>45</sup> Es ist selten, daß eine Metallsorte über einen langen Zeitraum sozusagen »stationär« ist. Häufiger sind deutliche Veränderungen der Metallzusammensetzung mit der Zeit. In diesen Fällen kann man die Analyse mit großer Vorsicht und vielen Einschränkungen sogar als (relative) Datierungshilfe verwenden.



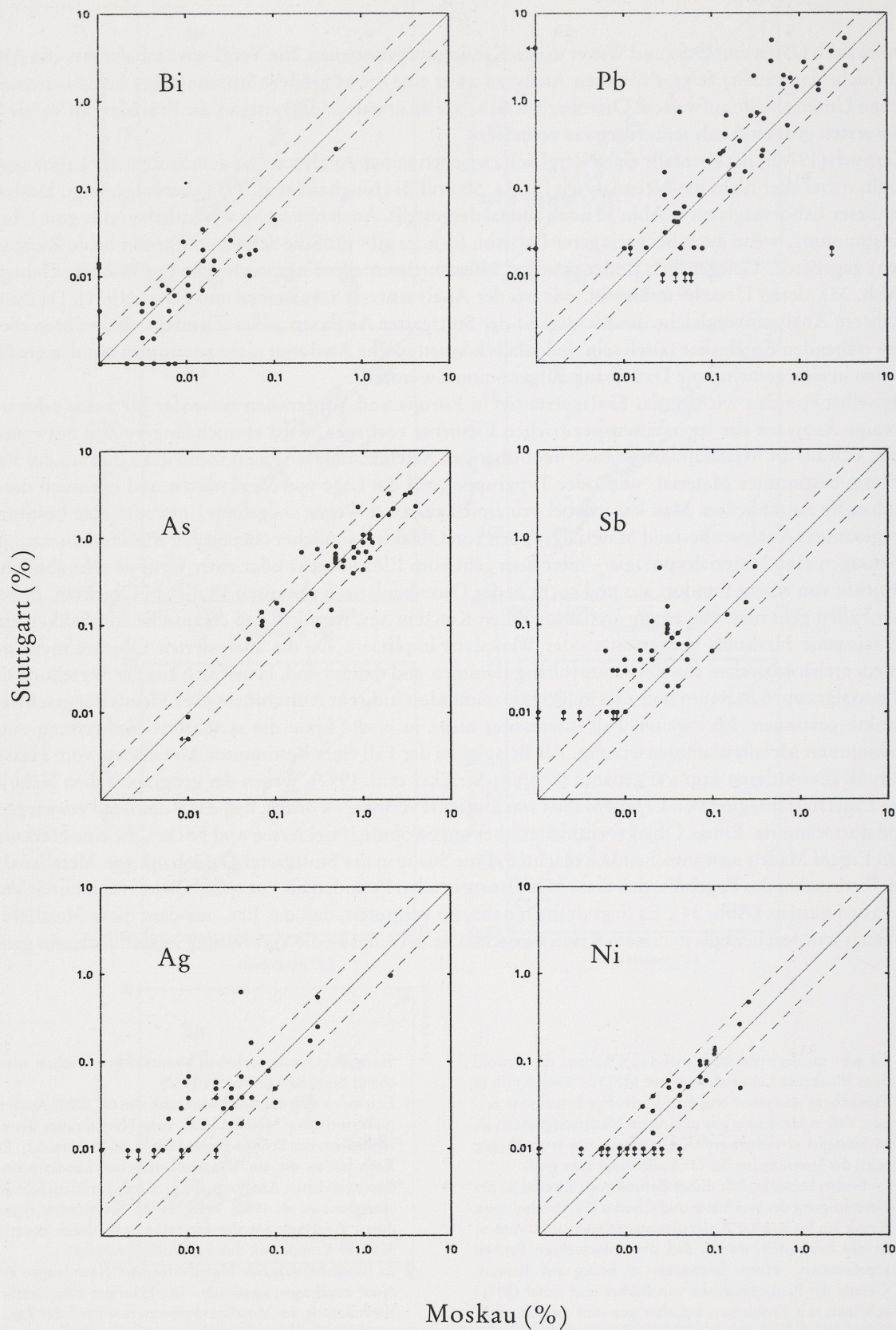


Abb. 32 Vergleich der in Moskau an der Akademie der Wissenschaften durchgeführten und von Černych (1978b) veröffentlichten Daten mit denen des SAM Projektes (Junghans et al. 1960; 1968). Beide Analysenserien basieren auf der optischen Emissionsspektalanalyse. Wenn man unterstellt, daß die Stuttgarter Daten im wesentlichen richtig sind (s. Abb. 31), dann ist eine im allgemeinen geringere Präzision der Moskauer Analysen festzustellen bei etwa gleicher Nachweisstärke.



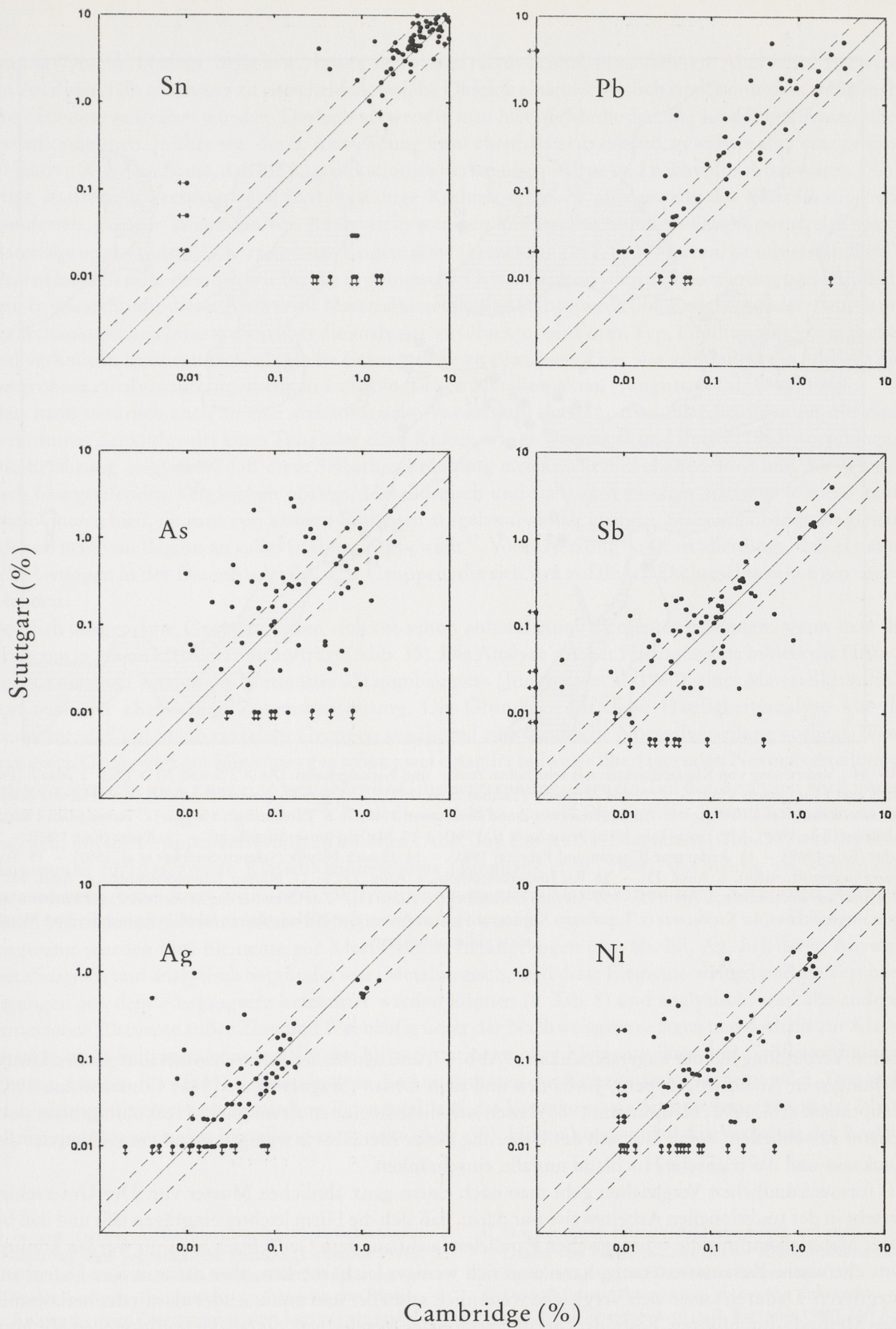


Abb. 33 Vergleich der von Barker und Slater (1971) mit Atomabsorptionsspektrometrie erzielten Ergebnisse mit denen des SAM Projektes (Junghans et al. 1960; 1968). Es ist praktisch keine Korrelation zwischen den Daten beider Labors festzustellen. Besonders bei Arsen treten Unterschiede von mehr als zwei Größenordnungen auf, die keineswegs auf Probeninhomogenität zurückgeführt werden können, wie damals häufig argumentiert wurde (z. B. Slater und Charles 1970).



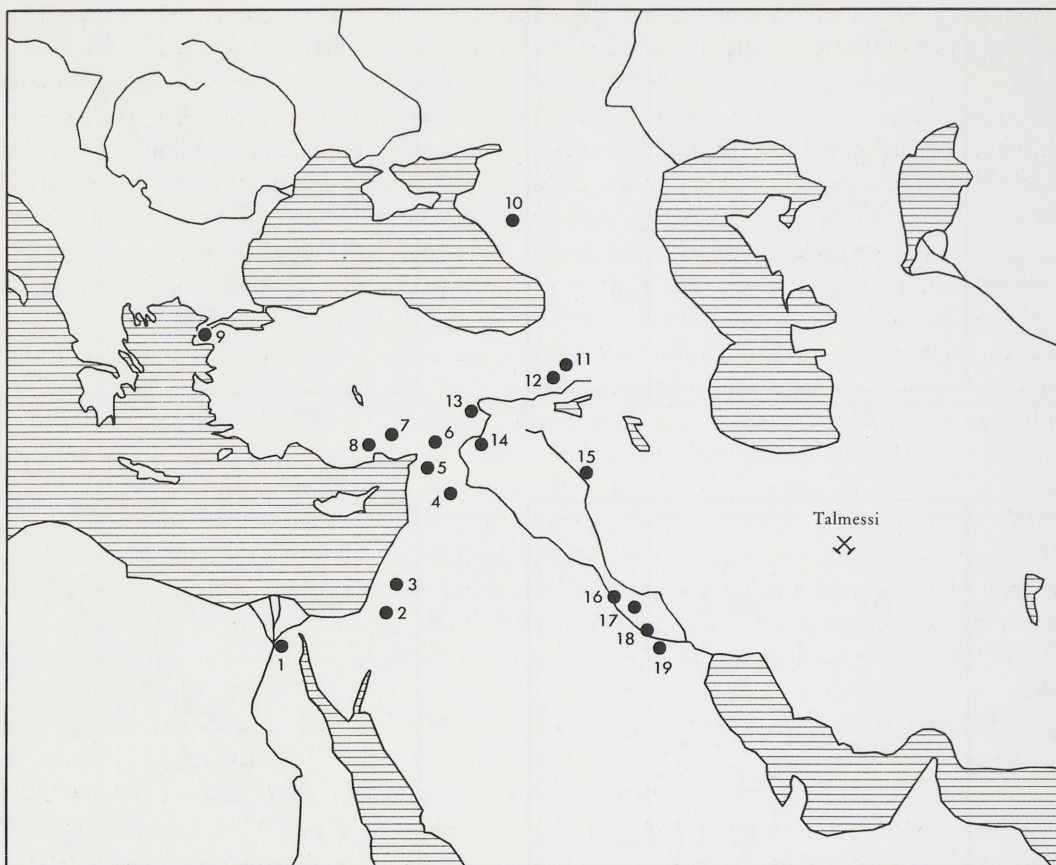


Abb. 34 Verbreitung von Kupferobjekten mit sehr hohen Arsen- und Nickelgehalten ( $\text{As} > 2\%$  und  $\text{Ni} > 1\%$ ): 1 Maadi (Pernicka und Hauptmann 1989). – 2 Nahal Mishmar (Tadmor et al. 1993). – 3 Jericho (unveröffentlicht). – 4 Habuba Kabira (Schmitt-Strecker et al. 1993). – 5 Amuq (Braidwood und Braidwood 1960). – 6 Tilmen (Esin 1969). – 7 Tarsus (Esin 1969). – 8 Mersin (Esin 1969). – 9 Troia (Esin 1969; Pernicka et al. 1984). – 10 Maikop (unveröffentlicht). – 11 Karaz (Esin 1969). – 12 Pulur (Esin 1969). – 13 Arslantepe (Caneva und Palmieri 1983). – 14 Hassek Höyük (Schmitt-Strecker et al. 1992). – 15 Tepe Gaura (unveröffentlicht, s. Anm. 13). – 16 Kis (unveröffentlicht, s. Anm. 13). – 17 Nippur (unveröffentlicht, s. Anm. 13). – 18 Uruk (unveröffentlicht, s. Anm. 13). – 19 Ur (unveröffentlicht, s. Anm. 13). – Zur Orientierung ist auch die Lagerstätte von Talmessi eingezeichnet, die Kupfererze (z.T. gediegen Kupfer) mit hohen Arsen- und Nickelgehalten führt. In Europa ist diese Metallsorte völlig unbekannt.

aber in Verbindung mit der Lagerstättenkarte (Abb. 17) und den bisherigen archäometallurgischen Untersuchungen in Anatolien, Zypern, Jordanien und dem Oman (Wagner et al. 1986; Constantinou 1982; Hauptmann et al. 1992; Hauptmann 1985) lassen sich diese Regionen als mögliche Herkunftsgebiete weitgehend ausschließen. Somit läßt sich der Ursprung dieser Metallsorte wenigstens auf ein Gebiet, das den Kaukasus und das iranische Hochland umfaßt, einschränken.

Bei formenkundlichen Vergleichen geht man nach einem ganz ähnlichen Muster vor. Der Unterschied besteht in der traditionellen Arbeitsweise nur darin, daß sich die Form leichter einprägen läßt und daß bei guter Materialkenntnis die typologischen Parallelen leicht aus dem Gedächtnis benannt werden können. Eine chemische Zusammensetzung kann man sich weniger leicht merken, aber dafür in eine Datenbank integrieren. Dadurch lassen sich Vergleiche wesentlich schneller und umfassender als mit der herkömmlichen Methode durchführen. Besonders bei überregionalen Vergleichen, die bei der traditionellen Methode sehr große Erfahrung und Literaturkenntnis voraussetzen, ist das ein großer Vorteil.

Dasselbe gilt für die Aufstellung typologischer Gruppen. Selbst einige Dutzend Objekte einer Fund-



gattung (Dolche, Nadeln, Beile usw.) lassen sich visuell relativ schnell klassifizieren. Aber schon bei wenigen Analysen fällt es schwer zu entscheiden, welche Objekte einander ähnlich sind, besonders wenn mehrere Elemente analysiert wurden. Deshalb verwendet man hier oft Methoden, die aus der mathematischen Statistik stammen. Früher war deren Anwendung zwar ebenfalls zeitraubend, gewährte aber eine gewisse Objektivität in dem Sinne, daß die Klassifikationskriterien überprüfbar und nachvollziehbar waren. Neuartige statistische Verfahren und leistungsfähige Rechner erlauben mittlerweile die Klassifikation von Hunderten, ja sogar Tausenden von Analysen in wenigen Minuten bis Stunden. Der Vorwurf, daß solche Materialgruppen »historisch irrelevante Konstrukte« (Lichardus 1991, S. 27) wären, ist unverständlich<sup>46</sup>, denn es handelt sich – ähnlich wie bei der typologischen Klassifikation – um eine Sortierung nach Ähnlichkeit. In keiner Studie dieser Art war die Materialklassifikation Selbstzweck und Endziel, sondern wurde mit der archäologischen Information über die analysierten Objekte, wie Form, Typ, Fundumstände, verglichen und verknüpft, um neue archäologische Erkenntnisse zu gewinnen. Dies war zumindest das erklärte Ziel des größten Analyseunternehmens an archäologischen Metallobjekten (Junghans et al. 1960; 1968).

Man kann natürlich auch an eine archäologische Vorauswahl denken, etwa die Klassifikation nur einer bestimmten Zeitstufe oder eines Typs oder einer Kultur, wie es Waterbolk und Butler (1965) vorschlugen. Die Erfahrung zeigt aber, daß diese Selbstbeschränkung meist nicht eingehalten wird und der Wunsch nach übergreifenden Vergleichen obsiegt. Metallurgisch und statistisch gesehen macht es sowieso kaum einen Unterschied, ob man von kleinen Einheiten ausgehend immer größere Zusammenhänge vergleicht, oder ob man von Beginn an »alles in einen Topf« wirft<sup>47</sup>. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß es natürliche Gruppen in der Datenbank gibt, d. h. Gruppen, die sich von zufälligen Dichteschwankungen unterscheiden.

Deutlich ausgeprägte Gruppen lassen sich oft schon anhand eines Elementes erkennen, wenn man die Analysen in einem Histogramm aufträgt (Abb. 35). Die Analyse solcher Histogramme bildete die Grundlage für die erste Version des Stuttgarter »Stammbaumes« (Junghans et al. 1960), einer Materialklassifikation nach der chemischen Zusammensetzung. Die Grundlage für diese Häufigkeitsanalyse war die Annahme, daß innerhalb einzelner Gruppen annähernd eine Gaußsche Normalverteilung vorliegt. Wenn man einen Grenzwert am Minimum zwischen zwei einander teilweise überlagernden Normalverteilungen definiert, erreicht man zwar eine weitgehende Gruppentrennung, aber ein Teil der Analysen wird immer einer »falschen« Gruppe zugeordnet<sup>48</sup>. Deshalb ist es besser, zwei Elemente in einem Diagramm zu betrachten, um die Gruppenauflösung zu erhöhen (Abb. 36). Ein As-Sb-Diagramm (Abb. 37) war der Ausgangspunkt für das zweite Klassifikationsschema (Junghans et al. 1968), das häufig als »Stuttgarter Stammbaum« bezeichnet wird (Abb. 38), wobei die primäre Klassifikation nach Arsen und Antimon durch Häufigkeitsanalysen anderer Elemente erweitert wurde.

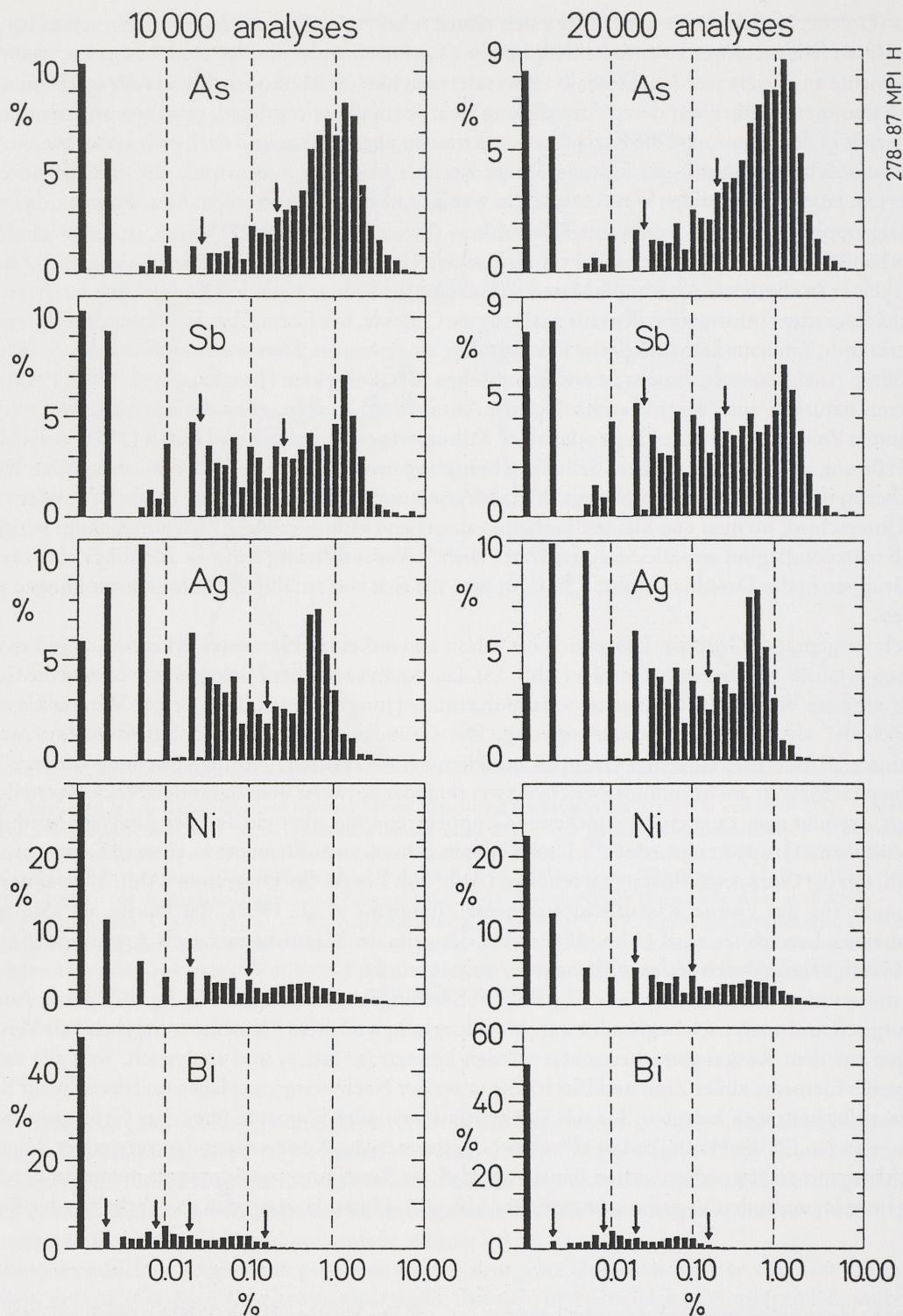
Insgesamt wurden fünf Elemente zur Klassifikation herangezogen (As, Sb, Ni, Ag, Bi), deren Auswahl metallurgisch und analytisch begründet war. Metallurgisch, weil diese Elemente weitgehend als Verunreinigungen aus dem Ausgangserz betrachtet werden können (s. Tab. 8) und analytisch, weil alle anderen gemessenen Elemente außer Zinn und Blei häufig unter der Nachweisgrenze lagen und deshalb zur Klassifikation nicht beitragen konnten. Da die Konzentrationen aller Elemente über drei Größenordnungen streuen, wurden für die Häufigkeitsanalyse die Logarithmen der Konzentrationen verwendet. Dies steht im Einklang mit einer geochemischen Faustregel, daß die Verteilung von Spurenelementen in der Natur häufig einer lognormalen Verteilung entspricht (Abb. 39). Hinzu kommt, daß das Verhalten der Begleit-

<sup>46</sup> In einem anderen Artikel im selben Band vertritt Lichardus allerdings eine gegensätzliche Position (Lichardus 1991b, S. 765). Hier erwähnt er ausdrücklich die Gruppierung von Spektralanalysen, durchgeführt an Objekten der Tripolje-Kultur, die einen Zusammenhang mit Lagerstätten im balkano-karpatischen Raum gezeigt hätten. Diese Aussage stützt sich im wesentlichen auf die geographische Verbreitung dieser Materialgruppen (Černych 1966).

<sup>47</sup> Das hat schon Härke (1978) festgestellt und auch auf die Gefahr von Zirkelschlüssen bei der Klassifikation archäologisch ausgewählter Datensätze hingewiesen.

<sup>48</sup> Deshalb ist die Auswertung aber nicht »inkorrekt«, wie manchmal behauptet wird (z. B. Bertemes 1989). Der Analysenfehler ist insofern berücksichtigt, als er – neben anderen Faktoren – zur Streuung der Analysenwerte beiträgt.





278-87 MPI H

Abb. 35 Histogramme der SAM-Daten beim Stand von 10000 bzw. 20000 Analysen.



## Metallfunde von Singen am Hohentwiel

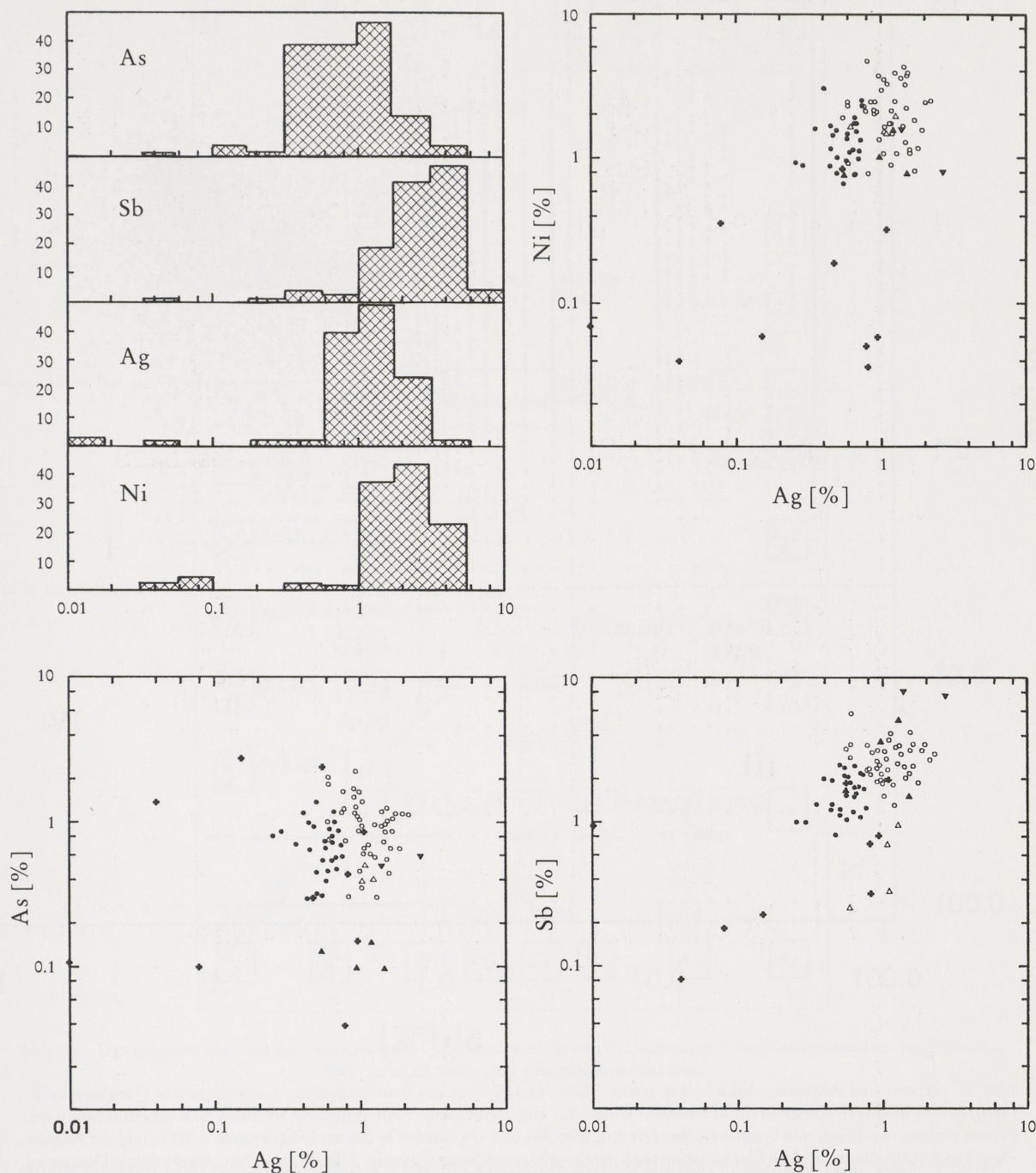


Abb. 36 Beispiel für die bessere Auflösung von zwei verschiedenen zusammengesetzten Metallsorten in einem Diagramm im Vergleich zu eindimensionalen Histogrammen anhand der Analysedaten von Metallfunden aus dem Gräberfeld von Singen in Süddeutschland (Krause 1988). Die wenigen »Ausreißer« (durch Kreuze dargestellt) lassen sich im Prinzip auch in den Histogrammen identifizieren, wie schon von Waterbolk und Butler (1965) gezeigt. In den Diagrammen deutet sich aber die Möglichkeit einer weiteren Unterteilung der großen Gruppe des auf den ersten Blick recht einheitlichen »Singener Metalls« an. Allerdings wäre es sehr schwierig und mühsam, die Information in allen drei Diagrammen zu verarbeiten. Es ist offensichtlich, daß mehr Variable, wenn sie gleichzeitig betrachtet werden könnten, eine noch bessere Auflösung ermöglichen würden. Mehr als drei Variable sind allerdings graphisch nicht darzustellen. Mit Hilfe der Clusteranalyse kann diese Schranke zumindest mathematisch überwunden und beliebig viele Variable gleichzeitig betrachtet und zur Gruppenbildung herangezogen werden (s. u.). Daraus ergibt sich eine Aufteilung in zwei große Gruppen, die durch offene und geschlossene Kreise gekennzeichnet sind, und drei kleine (offene und geschlossene Dreiecke). Zumindest die zwei großen Gruppen sind in verschiedenen Gräbergruppen unterschiedlicher Zeitstellung konzentriert, was auf einen Wandel der Erzbasis zurückgeführt werden kann.



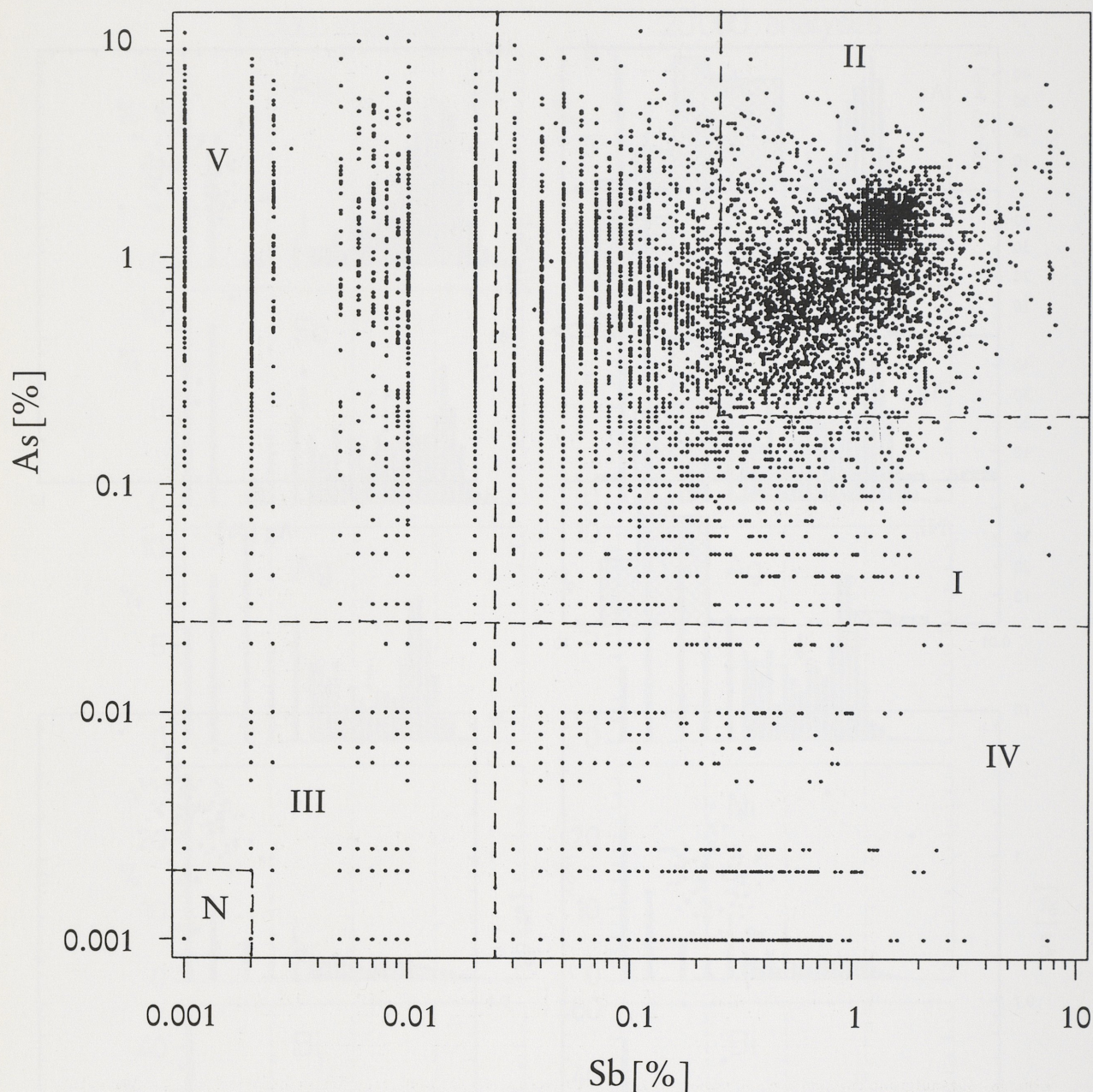


Abb. 37 Arsen- und Antimongehalte in den ersten 10000 Metallproben aus dem Stuttgarter Analysenprojekt (Junghans et al. 1968). In den niedrigen Konzentrationsbereichen wurde nur eine signifikante Stelle gemessen, wodurch sich die Anordnung der Punkte entlang von Zeilen und Spalten erklärt. Die Angaben »0« und »?« wurden in diesem Diagramm in 0,001% und die Angabe »Spur« in 0,002% übersetzt. Die Klassifikation nach dem sogenannten Stammbaum (s. Abb. 38) ging von einem solchen Diagramm aus, nachdem alle Analysen zunächst in sechs Gruppen (N, I-V) gegliedert wurden, die ihrerseits nach den Konzentrationen von Bi, Ni, Ag, As und Sb weiter unterteilt wurden. Da identische Analysen nur durch einen Punkt dargestellt sind, ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen, wie viele Proben z. B. der Gruppe N angehören.

elemente des Kupfers bei der Verhüttung durch Verteilungsgleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen bestimmt wird, so daß immer ein gewisser Anteil der Elemente im Kupfer verbleibt, nahezu unabhängig von der Ausgangskonzentration. Bei einem Vergleich von Erzen und Artefakten bleibt deshalb in der logarithmischen Darstellung der Unterschied unabhängig von der Konzentration erhalten, während in



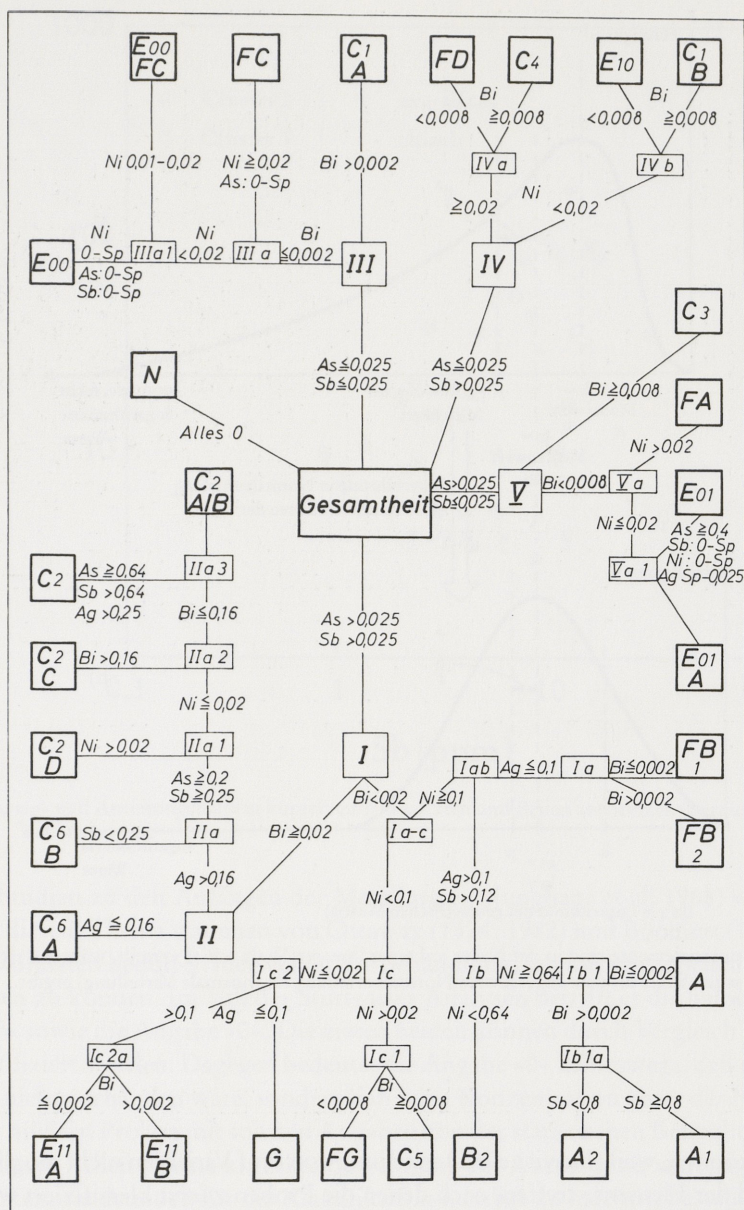


Abb. 38 Das aufgrund ein- und zweidimensionaler Häufigkeitsanalyse erstellte Stuttgarter Klassifikationsschema (Junghans et al. 1968), auch als Stuttgarter »Stammbaum« bekannt.

einem linearen Diagramm die Unterschiede bei kleinen Konzentrationen »zusammengedrückt« werden. In vielen Interpretationen von Metallanalysen archäologischer Objekte werden deshalb Unterschiede im Prozentbereich fälschlich sehr viel stärker gewichtet als in den Konzentrationsbereichen unterhalb von 0,1% (z. B. Bertemes 1989). Als ein Beispiel von vielen für die Bedeutsamkeit von Elementen im Spurenbereich für die Klassifikation sei der Unterschied von kupferzeitlichen Meißeln und kreuzständigen Äxten in Serbien angeführt, die durchwegs sehr geringe Konzentrationen an Begleitelementen im Kupfer aufweisen, sich aber dennoch deutlich unterscheiden (Abb. 40).

Obwohl die in Stuttgart angewandten Methoden der Datenauswertung metallurgisch und statistisch wohl begründet sind, bleibt der Nachteil bestehen, daß mit dieser Methode nicht alle Elemente gleichzeitig



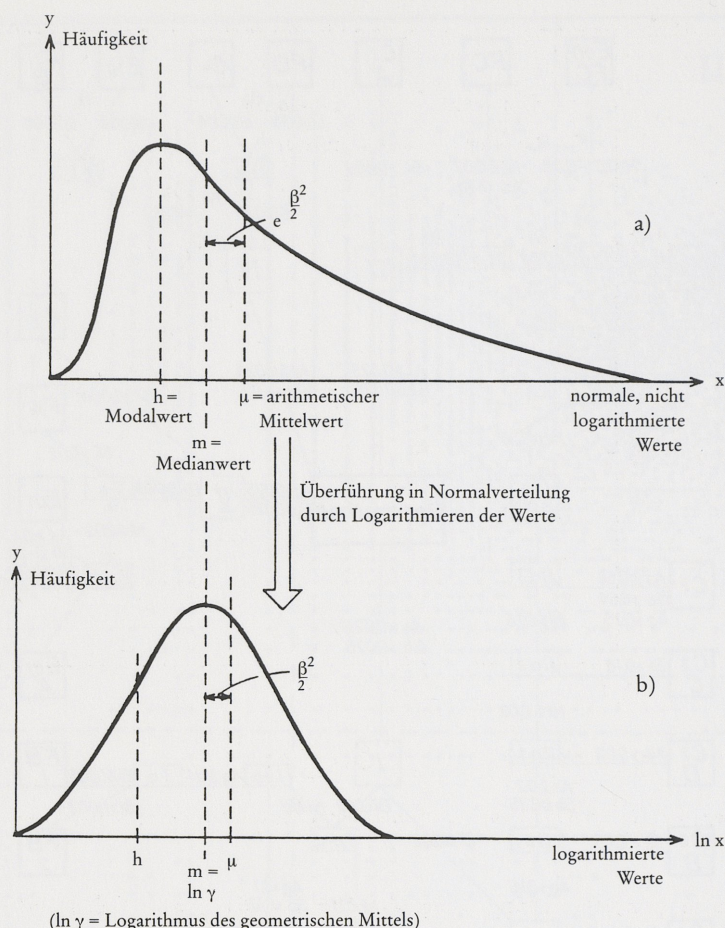


Abb. 39 Die meisten Spurenelemente sind in der Natur auf einer linearen Skala schief verteilt, während sich auf einer logarithmischen Skala oft eine angenäherte Normalverteilung (lognormale Verteilung) ergibt.

betrachtet werden können, weil eine visuelle Darstellung von fünf Variablen nicht möglich ist. Man mußte daher eine Auswahl der Elemente treffen, nach denen die Proben zuerst klassifiziert wurden. Arsen und Antimon waren zwar keine schlechte Wahl, aber man hätte genauso gut eine andere Elementkombination wählen können. Das Problem dabei ist, daß durch diese Auswahl dem ersten Elementpaar ein größeres Gewicht verliehen wird, weil bei überlappenden Gruppen immer ein Teil der Analysen (s.o.) auf einen falschen »Zweig« des »Stammbaums« gerät, wo er in einer scheinbar sehr unterschiedlichen Gruppe landet. Diesen Nachteil beseitigt die vor ca. dreißig Jahren entwickelte Clusteranalyse (Sneath und Sokal 1973), die im Grunde genommen nichts anderes ist als eine multivariate Häufigkeitsanalyse. Methodisch gesehen wird ein vieldimensionaler Abstand von jeder Probe zu jeder anderen berechnet, wobei die Zahl der Dimensionen der Anzahl der betrachteten Elemente entspricht. Danach werden die Proben nach ihren Abständen sortiert (d.h. ähnliche Proben werden von unähnlichen getrennt). Bildlich gesprochen, versucht man auf diese Weise Punktwolken in einem vieldimensionalen Raum zu lokalisieren. Bei der Betrachtung z.B. des As-Sb-Diagramms in Abb. 37, wo die Abstände der Punkte im zweidimensionalen Raum leicht zu erkennen sind, wird das in der Regel unbewußt und automatisch im Gehirn durchgeführt. Erste Versuche, die Clusteranalyse für die Klassifikation von Metallanalysen nutzbar zu machen, gehen auf Hodson (1969 a,b) zurück, der einen Datensatz von etwa 100 zufällig ausgewählten Analysen aus dem



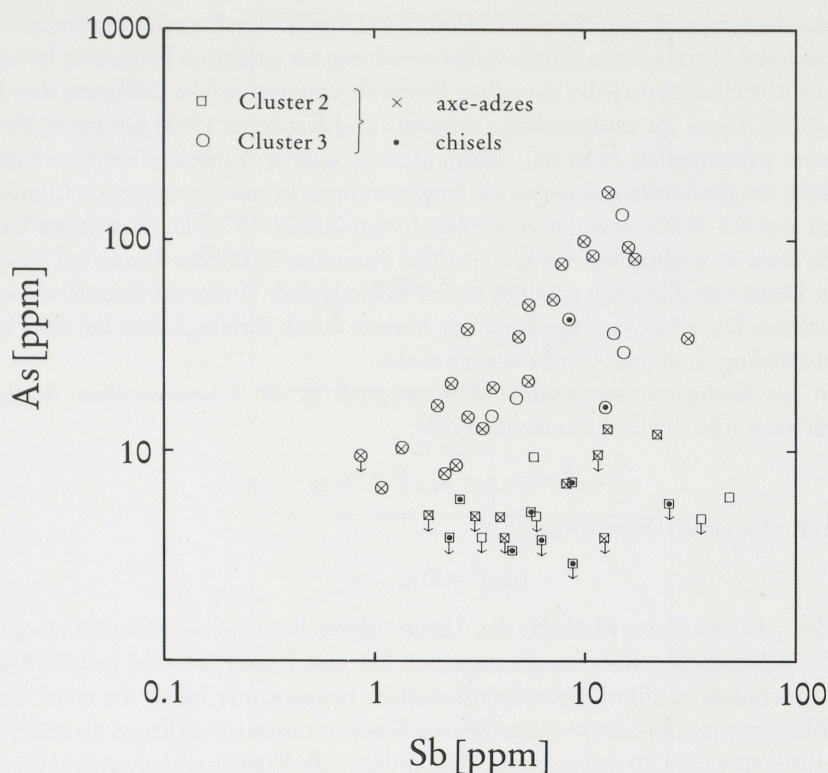


Abb. 40 Arsen- und Antimongehalte in kupferzeitlichen Äxten und Beilen aus Serbien (Pernicka et al. 1993).

ersten Band der »Studien zu den Anfängen der Metallurgie« (Junghans et al. 1968) verwendete. Weitere frühe Arbeiten zu diesem Thema stammen von Ottaway (1974; 1982) und Boomert (1975)<sup>49</sup>.

Die analytischen Rohdaten bedürfen meist einer Vorbehandlung, um mit statistischen Methoden sinnvoll interpretiert werden zu können. Im Fall der Stuttgarter Analysen betrifft es die halbquantitativen Angaben »Spur« und »?« sowie die Angabe »0«. Die ersten beiden können durch Vergleich mit anderen Analysemethoden quantifiziert werden. Dagegen bedeutet die Angabe »0« keineswegs, daß das betreffende Element in der Probe nicht vorhanden wäre, sondern daß seine Konzentration unter der Nachweisgrenze lag. Streng genommen müßten Proben mit solchen Angaben von der statistischen Betrachtung ausgeschlossen werden, denn in diesen Fällen ist eine korrekte Berechnung des Abstands zu anderen Proben nicht möglich. Eine Möglichkeit, sie dennoch für die Klassifikation nutzbar zu machen, besteht im Einsetzen eines beliebig kleinen Wertes<sup>50</sup> unterhalb der Nachweisgrenze, wohl wissend, daß es sich nicht um einen Meßwert handelt. In Abb. 37 sind solche Werte enthalten.

Eine andere, vielfach erprobte Methode, Proben mit der Angabe »0« einzubeziehen, wurde von Ottaway (1982) erstmals auf Metallanalysen angewandt. Es handelt sich um eine Normierung der Rohdaten auf

<sup>49</sup> Es ist übrigens bemerkenswert, daß in dieser Arbeit von Boomert (1975) insgesamt 163 logarithmisch skalierte Analysen aus dem Stuttgarter Datensatz vom Gräberfeld von Gemeinlebarn in Österreich mittels Clusteranalyse gruppiert wurden. Fast eine Generation später wurde annähernd der gleiche Datensatz (171 Stuttgarter Analysen) von Bertemes (1989) wieder gruppiert, allerdings nur aufgrund von bivariaten Diagrammen, ohne Skalierung und Clusteranalyse, und ohne die Arbeit von Boomert überhaupt zu erwähnen (!). Eine ähnliche Statistik »zu Fuß« wendet

Eckel (1992) zur Klassifizierung von Spangen- und Ösenringbarren an. Auch in dieser Arbeit fehlen sämtliche Literaturhinweise zur Diskussion über die Gruppierung von Metallanalysen mit verschiedenen statistischen Verfahren, die vor fast dreißig Jahren (Waterbolk und Butler 1965) begann. Selbst der engere Bezug zu früheren Versuchen zur Materialklassifikation von Spangen- und Ösenringbarren (Butler 1978) fehlt.

<sup>50</sup> Es ist aber zu bedenken, daß die Wahl solch eines Wertes das Ergebnis der Clusteranalyse beeinflusst. Ein extrem



Einheiten der Standardabweichung, mit einem Mittelwert von 0. Die Berechnung ist einfach: Von einem Element wird zunächst Mittelwert und Standardabweichung im gesamten Datensatz bestimmt und dann der entsprechende Mittelwert von jeder einzelnen Probe abgezogen und die Differenz durch die Standardabweichung dividiert. Diese als »autoscaling« (Massart und Kaufman 1983) bekannte Methode hat aber einen gravierenden prinzipiellen Nachteil: Elemente mit kleiner Variationsbreite erhalten das gleiche Gewicht wie solche mit großer Variationsbreite. Angenommen, in einer Gruppe von Objekten variiert der Nickelgehalt nur von 0.1-0.5% und der Arsengehalt von 0.0001-10%. Dann werden Unterschiede bei Nickel von 0.1% etwa so wichtig wie ein Unterschied von einer Größenordnung bei Arsen, was äußerst unerwünscht ist. Denn metallurgisch gesehen ist der Nickelgehalt in diesem Beispiel als weitgehend einheitlich zu betrachten. Die relativ geringe Streuung könnte durch Zufälligkeiten bei der Herstellung oder sogar der Analyse bedingt sein, bei Arsen dagegen nicht.

Das bei weitem am häufigsten verwendete Abstandsmaß in der Clusteranalyse ist der Euklidische Abstand, der sich nach Abb. 39 leicht berechnen läßt:

$$(d_{12})^2 = (x_{1,As} - x_{2,As})^2 + (x_{1,Sb} - x_{2,Sb})^2$$

oder allgemein für n Variable (Dimensionen)

$$(d_{kl})^2 = \sum (x_{k,j} - x_{l,j})^2$$

Es ist offensichtlich, daß bei dieser Methode der Abstandsberechnung eine Differenz etwa zwischen 2 und 3% Arsen (=1%) wesentlich größer ist als zwischen 0,1 und 0,0001% Gold (=0,0999%), obwohl die zweite Differenz metallurgisch und lagerstättenkundlich bedeutsamer ist als die erste. Deshalb würden Elemente, die üblicherweise in bedeutend geringeren Konzentrationen vorliegen als andere, bei der Klassifikation keine Rolle spielen. Um das zu vermeiden, müssen alle Elemente skaliert (auf die gleiche Skaleneinheit) werden. Im obigen Beispiel könnte dies durch Multiplikation aller Goldwerte mit einem Faktor 1000 erreicht werden. Den gleichen Effekt erzielt man aber auch durch die Verwendung von Logarithmen, weil die Streubereiche aller betrachteten Elemente etwa gleich sind.

Es gibt eine Vielzahl von Strategien (Algorithmen), um die Proben nach ihrer Ähnlichkeit zu sortieren, wenn einmal die Berechnung des Abstandsmaßes festgelegt ist (Anderberg 1973; Hartigan 1975; Späth 1980). Grundsätzlich unterscheidet man hierarchische und nicht-hierarchische Methoden. Bei den ersten werden ähnliche Proben zu immer größeren Einheiten (Gruppen) zusammengefaßt, analog etwa der Biologie, wo z. B. die Pflanzen in Spezies, Familien, Gattungen, Arten usw. eingeteilt werden. Das Ergebnis dieser Methodengruppe ist typischerweise ein Dendrogramm, das die Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen den einzelnen Proben darstellt (Abb. 41). Nicht-hierarchische Methoden teilen die Proben in eine vorgegebene Anzahl von Gruppen in der Weise auf, daß ähnliche Proben in einer Gruppe landen und die Gruppen so weit wie möglich getrennt sind. Das schwierigste Problem bei beiden Methodenfamilien ist die Festlegung der optimalen Anzahl von Gruppen (Clustern). Es wurde eine Reihe von mathematischen Parametern vorgeschlagen, um die Anzahl der »natürlichen« Gruppen in einem Datensatz zu finden (Milligan und Cooper 1985). Aber verschiedene Clustermethoden können unterschiedliche Ergebnisse produzieren, so daß eine Abwägung der optimalen Gruppenanzahl oft über die Interpretation erfolgt, indem z. B. im Datensatz eine »Sollgruppe« enthalten ist, die auch durch die Clusterprozedur gefunden werden muß<sup>51</sup>. Im idealen Fall ergeben verschiedene Clustermethoden dasselbe Ergebnis. Das bedeutet in der Regel, daß gut getrennte Gruppen vorliegen. Meist hat man es jedoch mit überlappenden Gruppen zu tun, die bei der Clusteranalyse ein weniger eindeutiges Ergebnis liefern. Insgesamt kann man dieses nur als

kleiner Wert, etwa  $10^{-10}$  g/g, würde in der Abstandsberechnung überproportionales Gewicht erhalten. Im Ergebnis würden alle Proben mit solchen Kunstwerten in einer Gruppe zusammen klassifiziert werden, was de facto einer Eliminierung entspricht. In der Praxis hat sich ein Wert von einem Faktor 10 unterhalb der Nachweisgrenze als sinnvoll erwiesen.

<sup>51</sup> Ein Beispiel dafür ist die Klassifikation der Metallanalysen aus dem Gräberfeld von Singen (Krause 1988). Einige Objekte waren mit verschiedenen Methoden doppelt analysiert worden. Solche Doppelanalysen müssen offensichtlich in eine Gruppe fallen, weil sonst die Aufteilung über das Auflösungsvermögen der Analysemethoden hinausginge.



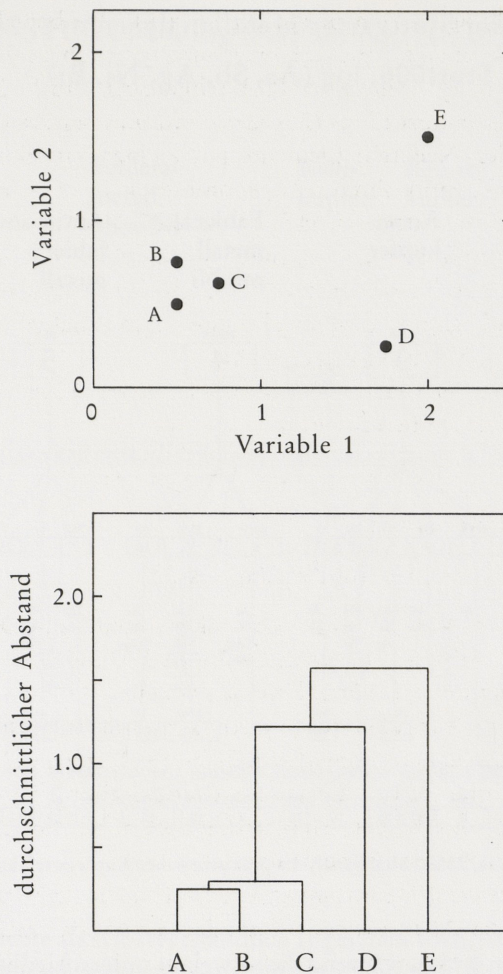


Abb. 41 Bei der Average-Link-Clusteranalyse wird ausgehend vom Punktepaar mit dem geringsten Abstand (A und B im Bild oben) ein neuer Punkt dieser Gruppe hinzugefügt, der den kürzesten durchschnittlichen Abstand aufweist (in diesem Fall C), und so weiter. Die Ergebnisse solcher Clusterberechnungen werden häufig in Form eines Dendrogramms (Bild unten) dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß A, B und C untereinander geringe Abstände aufweisen und D und E untereinander und zur Gruppe A, B, C große. Diese Darstellung hat den Vorteil, daß die Abstände direkt auch in einem vieldimensionalen Raum, der nicht mehr visualisiert werden kann, erkennbar sind.

endgültig für einen bestimmten Datensatz betrachten, denn neue Proben können – besonders bei kleinen Datensätzen – eine Änderung der Gruppenaufteilung bewirken. Dies gilt im Prinzip auch für die Stuttgarter Methode, die beim Stand von 10 000 Analysen aufgestellt wurde. Allerdings änderte sich die Struktur der Daten durch Hinzufügen von weiteren 10 000 Analysen nur wenig (Abb. 35).

Ein Vergleich der Stuttgarter Klassifizierung mit dem vorläufigen Ergebnis einer hierarchischen Clusteranalyse der derzeitigen Datenbank mit fast 27 000 Proben auf der Basis derselben Elemente (As, Sb, Ag, Ni, Bi) zeigt zunächst, daß die zweistufige Einteilung des »Stammbaums« berechtigt ist<sup>52</sup>. Die »Äste«

<sup>52</sup> Diese Berechnung erfolgte im Rahmen eines von der Volkswagenstiftung geförderten Projektes zur Neubearbeitung der Stuttgarter Analysen mit modernen statistischen Methoden am Landesdenkmalamt Baden-Württemberg unter der Leitung von Prof. D. Planck (s. auch Rau und Willing 1991). Eine detaillierte Darstellung der Methoden der Datenanalyse ist in Vorbereitung. Die hier vorgestellten

Ergebnisse sind insofern vorläufig, als sie an einem Datensatz durchgeführt wurden, der auch einige Erzanalysen enthielt. Für die Endauswertung werden aber nur Metallanalysen herangezogen, so daß sich im Detail noch Änderungen ergeben können. Schon jetzt ist aber abzusehen, daß sich die hier getroffenen pauschalen Aussagen nicht ändern werden.



# Gruppierung der Stuttgarter Metallanalysen in 8, 24 bzw. 40 Cluster Stutt006, log (As, Sb, Ag, Ni, Bi)

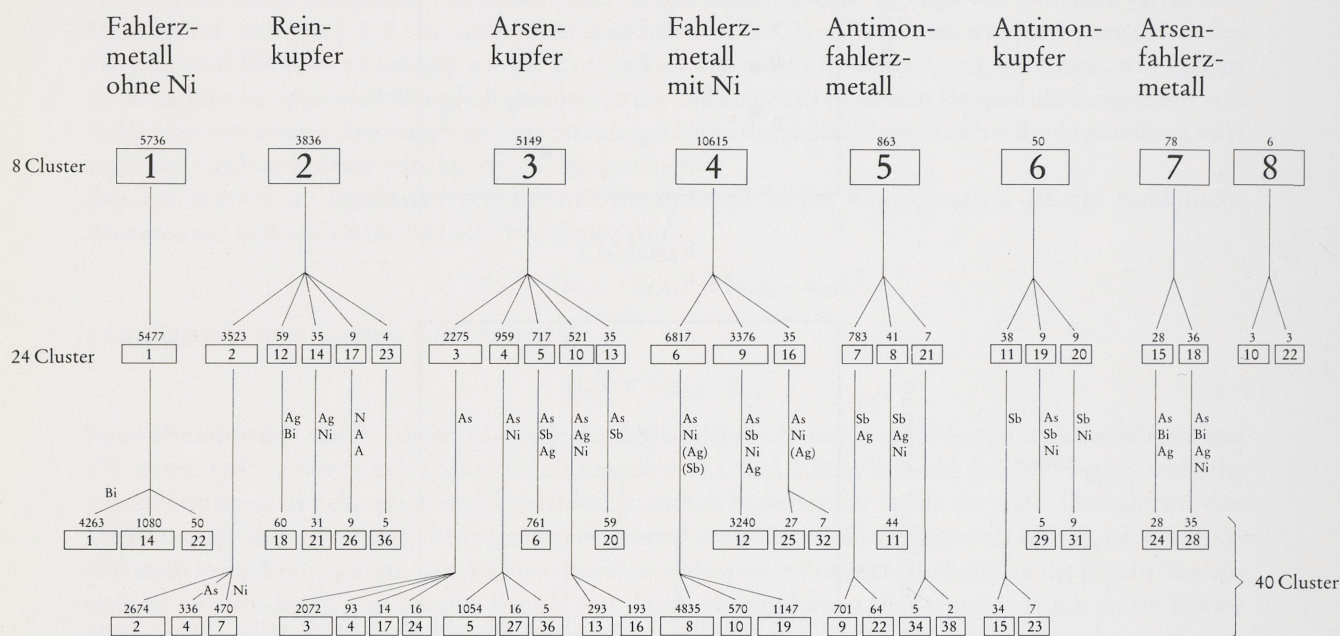


Abb. 42 Aufteilung von ca. 26500 Metallanalysen prähistorischer Kupferartefakte mittels Clusteranalyse.

spiegeln verschiedene Erztypen wider, während die »Zweige« unterschiedliche Lagerstätten/Werkstätten repräsentieren, die ähnliche, aber unterscheidbare Kupfersorten geliefert haben (Abb. 42). Im »Stammbaum« sind allerdings die Ähnlichkeitsgrade der verschiedenen Metallgruppen nicht zu ermitteln. Die Clusteranalyse zeigt nun, daß bei einer Aufteilung in etwa dreißig Gruppen (der »Stammbaum« enthält 29 Gruppen) manche Stammbaumgruppen, wie z. B. die Fahlerzmetalle, zusammenfallen und manche noch weiter zerteilt werden (Abb. 43). Einige der ursprünglichen Gruppen werden auch weitgehend bestätigt<sup>53</sup>. Das bedeutet für die Interpretation der Analysedaten, daß die von Junghans et al. (1968) vorgelegte Auswertung in großen Zügen Bestand hat, zumindest was die Gruppenbildung anbelangt. Denn bei der Kartierung der Metallgruppen wurden schon damals einige metallurgisch verwandte Gruppen, wie die Fahlerzmetalle, zusammengefaßt und damit das Ergebnis der Clusteranalyse vorweggenommen. Vor allem die diachronen Untersuchungen in verschiedenen Regionen Europas, die deutlich zeigen, daß verschiedene Metallsorten zu verschiedenen Perioden in Gebrauch waren, können uneingeschränkt übernommen werden. Es ist z. B. kein selbstverständliches Ergebnis, daß beim Übergang vom Endneolithikum zur Bronzezeit in allen Teilregionen völlig neue Metallsorten auftreten, d. h. daß Zinn nicht einfach den vorhandenen Kupfersorten zugelegt wurde, sondern daß neue Lagerstätten oder zumindest neue Lagerstättenbereiche erschlossen wurden. Auch die Abfolge (Reinstkupfer) – Arsenkupfer – Fahlerzmetall – zinnlegiertes

<sup>53</sup> Die Ergebnisse der Clusteranalyse sind insofern nie endgültig, weil sie in gewissem Grad vom betrachteten Datensatz abhängen. D. h. eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Probenzahl führt zu leicht geänderten Ergebnissen.

Deshalb läßt sich die optimale Clusterzahl nur ungefähr angeben. Es zeigt sich aber, daß Probenanzahl und Schwerpunkte der größeren Gruppen weitgehend stabil sind.



## STUTT006, log (As, Sb, Ag, Ni, Bi)

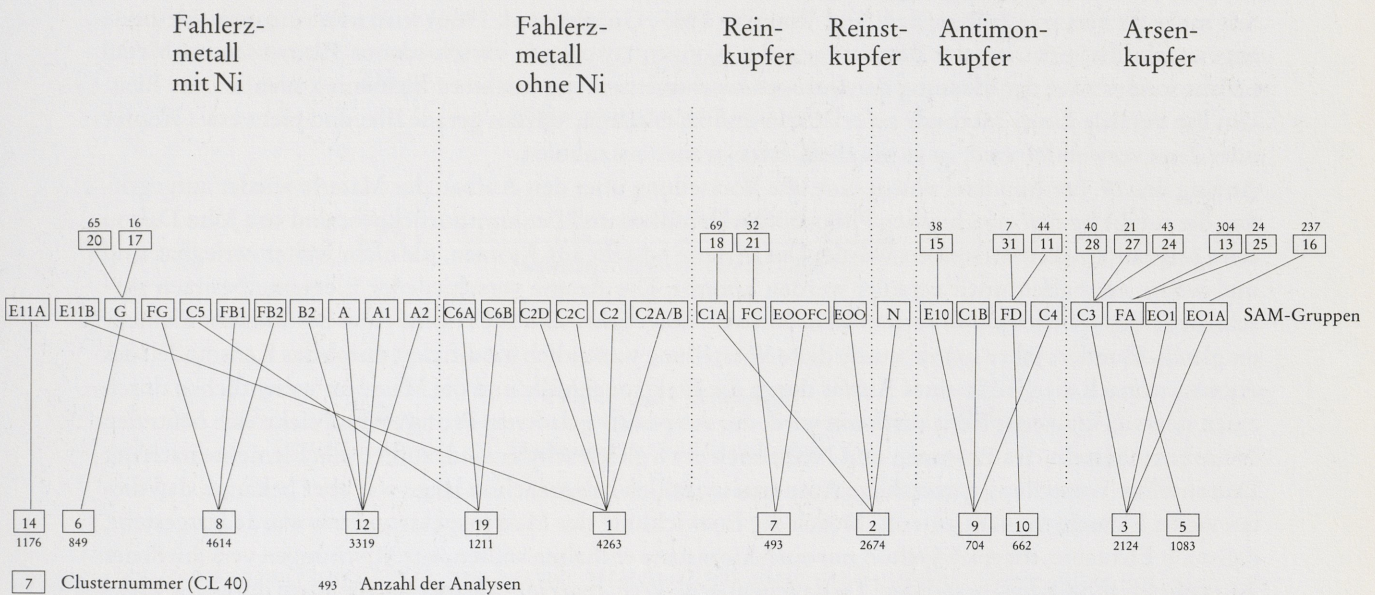


Abb. 43 Vergleich der Aufteilung von Metallanalysen mittels Clusteranalyse mit den Stuttgarter Gruppen, die aufgrund des »Stammbaumes« ermittelt wurden.

Reinkupfer, deren Kenntnis heute als selbstverständlich angesehen wird, ist – zumindest was die Ausdehnung auf ganz Europa betrifft – ein wesentliches Ergebnis dieser Studie. Einige Erkenntnisse sind auch bereits in Teil 2 dieses Artikels als feststehendes Wissen eingeflossen, ohne im Detail auf die Quelle hinzuweisen.

Einer Revision bedürfen allerdings die synchronen Verbreitungskarten verschiedener Metallgruppen, weil sich in der Zwischenzeit das absolutchronologische Gerüst wesentlich verändert hat. Hier wird noch einige Arbeit in die Datenbank zu investieren sein. Schon jetzt läßt sich aber die Kartierung verbessern, wenn man die verschiedenen Häufigkeiten der Analysen in den einzelnen Teilräumen berücksichtigt, statt von einer homogenen Verteilung auszugehen (Junghans et al. 1968).

### 4.5 Isotopenanalyse

Obwohl die derzeit verfügbaren Analysen von archäologischen Metallobjekten gut für eine Klassifikation verwendbar sind, müssen die Möglichkeiten zur Lokalisation der Erzlagerstätten zurückhaltend beurteilt werden. Regionale Häufungen von bestimmten Metallsorten sind derzeit die wichtigsten Hinweise auf mögliche Ursprungsgebiete. In der Regel werden die geographisch am nächsten liegenden Erzlagerstätten als wahrscheinlichste Metalllieferanten betrachtet. Aber das kann natürlich nur eine Ausgangshypothese sein, die nicht immer zutreffen muß. Problematisch ist auch, daß in der Frühbronzezeit Mitteleuropas die größten Fundkonzentrationen an Metallobjekten in erarmen Gebieten auftreten, während in den vermuteten Erzeugerregionen relativ wenige Metallfunde beobachtet werden. Ein Beispiel dafür ist die Verbreitung der Ösenhalsringe, die ihre größte Funddichte im Alpenvorland und in Mähren haben, während die vermuteten Lagerstätten (Mitterberg/Kitzbühl/Schwaz, slowakisches Erzgebirge, Harz/Vogtland) am Rande des Verbreitungsgebietes liegen. Zumindest für die slowakischen Funde kommen im Prinzip alle



drei Lagerstättenregionen sowohl geographisch als geochemisch<sup>54</sup> in Betracht. Es ist fraglich, ob präzisere oder nachweisstärkere Analysemethoden als die Emissionsspektralanalyse hier Abhilfe schaffen können. Die große Streuung innerhalb einzelner Lagerstätten läßt allerdings vermuten, daß bei ähnlichen Lagerstättentypen starke Überlappungen auftreten werden.

Seit mehr als zwanzig Jahren (Brill und Wampler 1965; Grögler et al. 1966) wird nun eine neue Methode angewandt, die nicht auf der Bestimmung der Konzentration von verschiedenen Elementen im Metall beruht sondern auf der Messung der Isotopenzusammensetzung nur eines Elementes, nämlich des Bleis. Um die Vorteile dieser Methode zu erläutern und zu erklären, warum gerade Blei und nicht etwa Kupfer oder Zinn verwendet wird, ist es nützlich, etwas weiter auszuholen.

Anfang des 19. Jahrhunderts wurde eine alte Vorstellung über den Aufbau der Materie wieder aufgegriffen, die auf die beiden griechischen Philosophen Demokrit und Leukipp zurückgeht und von John Dalton etwa folgendermaßen formuliert wurde: Die Materie besteht aus Atomen, die nicht weiter zerlegbar sind und weder erschaffen noch zerstört werden können. Die Atome verschiedener Elemente besitzen verschiedene Eigenschaften und verschiedene Massen, umgekehrt sind alle Atome eines bestimmten Elementes gleich. Hundert Jahre später wurde diese Vorstellung wesentlich modifiziert durch das Kernmodell des Atoms, wonach die Größe eines Atoms durch die Elektronenhülle und die Masse im wesentlichen durch einen sehr viel kleineren Kern bestimmt wird, der aus positiv geladenen Protonen und elektrisch neutralen Neutronen besteht. Da Protonen und Neutronen etwa gleich schwer sind, sollten alle Elemente nach der Daltonschen Vorstellung ganzzahlige Atommassenzahlen haben. Schon lange war aber bekannt, daß dies bei vielen Elementen nicht zutrifft. Durch die Entwicklung der Massenspektrometrie wurde festgestellt, daß auch Elemente, die nach Dalton nur eine Atomsorte enthalten sollten, aus Mischungen verschiedener Atomsorten (Nukliden) bestanden. Da das chemische Verhalten eines Elementes vor allem durch die Elektronen bestimmt wird, lassen sich durch chemische Trennungen nur Atome gleicher Elektronen- und, wegen der elektrischen Neutralität, gleicher Protonenzahl sortieren. Diese können aber im Massenspektrometer noch weiter aufgetrennt werden, wenn sie verschiedene Neutronenzahlen und damit verschiedene Massen haben, was bei den meisten Elementen zutrifft. Da solche Nuklide mit gleicher Protonen- aber unterschiedlicher Neutronenzahl im Periodensystem der Elemente am gleichen Platz stehen, nennt man sie Isotope (gr. *isos* gleich, *topos* Ort). Heute wird demnach ein Element als eine Substanz definiert, die aus Atomen mit gleicher Protonenzahl aufgebaut ist. Es gibt 83 Elemente, die in meßbaren Konzentrationen auf der Erde anzutreffen sind. Unter Einschluß der instabilen (radioaktiven) und künstlich hergestellten Elemente sind zur Zeit insgesamt 107 verschiedene Elemente mit etwa 1900 Nukliden bekannt, wovon 267 stabil sind. In der Natur treten darüber hinaus noch 66 radioaktive Isotope auf.

Isotope besitzen weitgehend gleiche chemische Eigenschaften. Deshalb ist die Isotopenzusammensetzung der Elemente in erster Näherung in allen Materialien und überall auf der Erde gleich<sup>55</sup>. Es gibt aber Vorgänge, bei denen sich die geringen Massenunterschiede auf das Verhalten der Isotope auswirken und dadurch z. B. zu unterschiedlichen Diffusions- oder Reaktionsgeschwindigkeiten führen. So reichern sich etwa die schwereren Isotope des Wasserstoffs und des Sauerstoffs beim Verdunsten von Wasser im Rückstand an<sup>56</sup>. Solche Fraktionierungseffekte sind um so größer, je größer die Massendifferenz zwischen den beteiligten Atomen oder Molekülen ist. In der Geochemie werden aus solchen Isotopenfraktionierungen Informationen über die Bildungsbedingungen von Lösungen und Mineralen, die diese Elemente enthal-

<sup>54</sup> Die Aussage von Otto und Witter (1952), daß die Erze des Saalfelder Reviers in Thüringen einzigartig wären, stimmt einfach nicht. In allen drei Regionen kommen silberhaltige Fahlerze vor, die außerdem gelegentlich mit Nickelerzen vergesellschaftet sind.

<sup>55</sup> Aus der Analyse von Mondgestein und Meteoriten kann man schließen, daß dies sogar für das gesamte Sonnensystem gilt. Die Häufigkeit der Elemente und ihrer Isotope wird durch Prozesse in verschiedenen Stadien der Entwicklung von Sternen bestimmt. Nach heutigen Vorstel-

lungen bildete sich das Sonnensystem durch gravitativen Kollaps einer interstellaren Gas- und Staubwolke, die alle Elemente und Isotope in der uns bekannten Häufigkeit enthielt. Es gibt allerdings Hinweise darauf, daß am Anfang des Sonnensystems vor 4,5 Milliarden Jahren noch einige radioaktive Isotope vorhanden waren, die mittlerweile durch radioaktiven Zerfall »ausgestorben« sind.

<sup>56</sup> Wasserstoff hat zwei stabile Isotope und Sauerstoff drei. Daraus ergeben sich neun verschiedene isotopische Variationen des Wassermoleküls.



# Radioaktiver Zerfall von Uran und Thorium

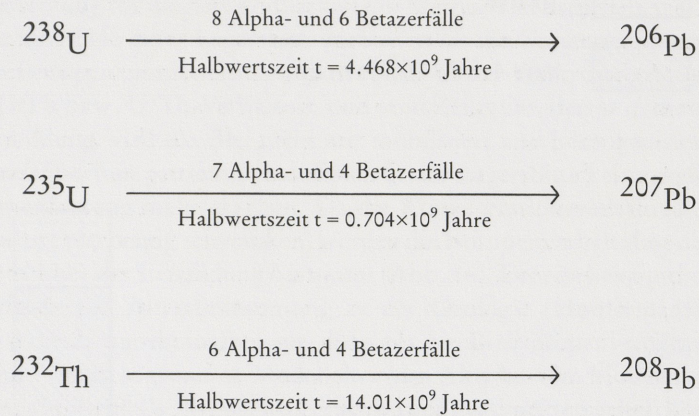


Abb. 44 Radioaktiver Zerfall von Uran und Thorium zu Blei.

ten, gewonnen (Hoefs 1987). Für Erzlagerstätten ist vor allem die Isotopenfraktionierung des Schwefels interessant, die Aussagen darüber erlaubt, aus welchem geochemischen Milieu der Schwefel stammt und bei welchen Temperaturen schwefelhaltige Minerale gebildet wurden. Obwohl sich verschiedene Lagerstätten in ihrer Schwefelisotopenzusammensetzung unterscheiden, ist dies für die Archäometallurgie nur von geringem Nutzen. Denn die gleichen Prozesse, die zur Fraktionierung bei der Lagerstättenbildung führen, sind auch bei der Verhüttung von Erzen wirksam. Das bedeutet, daß der Schwefel bei der Verhüttung in seiner Isotopenzusammensetzung verändert wird und nicht in einfacher Weise mit dem Ausgangsmaterial aus der Lagerstätte verglichen werden kann<sup>57</sup>.

Anders ist die Situation bei den Elementen mit größeren Ordnungszahlen (gleichzeitig auch Anzahl der Protonen im Kern) als etwa 20. Hier werden die relativen Massendifferenzen und damit die Fraktionierungseffekte so klein, daß sie nicht mehr meßbar sind. Dennoch gibt es einige Elemente in diesem Bereich mit variabler Isotopenzusammensetzung. Ausschlaggebend dafür ist nur der radioaktive Zerfall bestimmter Nuklide mit langen Halbwertszeiten. Für die Archäometallurgie am wichtigsten ist der radioaktive Zerfall von Uran und Thorium über mehrere Zwischenprodukte zu Blei (Abb. 44), denn von allen Elementen mit meßbaren Isotopenverschiebungen durch radioaktiven Zerfall ist Blei derzeit das einzige, das in der Metallurgie eine Rolle spielt. Eisen, Kupfer, Silber und Zinn haben keinen radiogenen Anteil und Gold besteht überhaupt nur aus einem stabilen Isotop. Global gesehen hat sich durch den radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium die Isotopenzusammensetzung des Bleis seit Bildung der Erde wesentlich verändert (Abb. 45).

Bevor die Ursachen der Veränderungen der Isotopenzusammensetzung beim Blei durch radioaktiven Zerfall ein wenig näher betrachtet werden, ist es nützlich sich in Erinnerung zu rufen, daß diese durch chemische Reaktionen nicht verändert werden kann. Wenn deshalb eine Lagerstätte durch ein bestimmtes Bleiisotopenverhältnis gekennzeichnet ist, dann ist dieses Verhältnis auch in den daraus erzeugten Fertigpro-

<sup>57</sup> Bisher wurde die isotopische Veränderung von Schwefel bei Verhüttungsprozessen noch nicht systematisch untersucht. Wenn z.B. der Schwefel im Kupfer bei der Verhüttung immer isotopisch schwerer würde, dann ließen sich

alle Lagerstätten als Ausgangsmaterial ausschließen, deren Schwefel ähnlich oder leichter ist als der in Metallartefakten. Allerdings weisen viele Lagerstätten eine relativ große Streuung in ihrer Schwefelisotopenzusammensetzung auf.



## Isotopenverhältnisse des Bleis

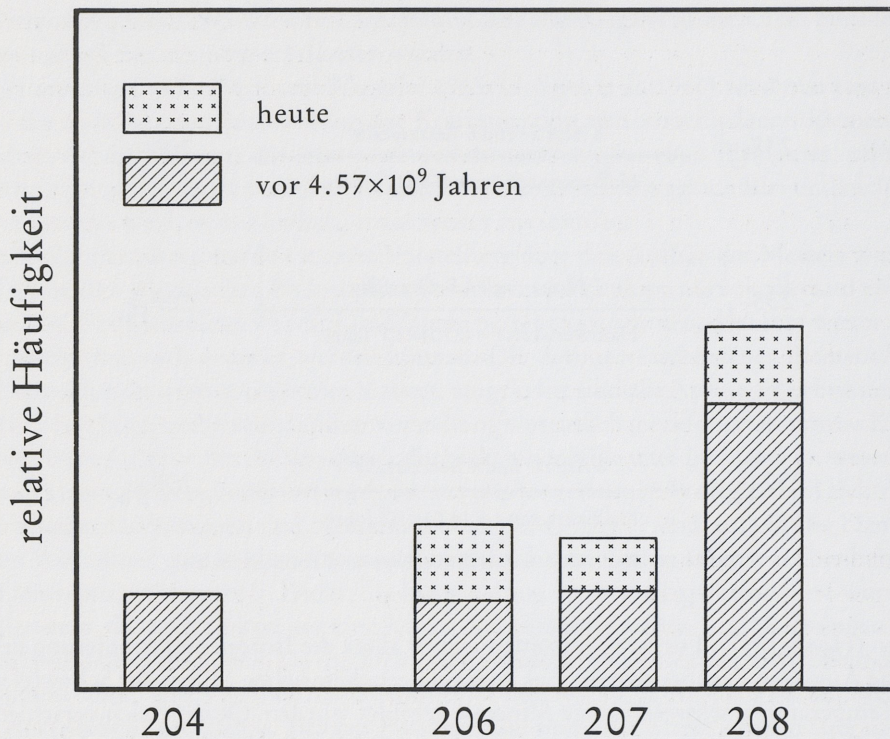


Abb. 45 Mittlere Isotopenzusammensetzung des Bleis bei Entstehung der Erde vor ca. 4,5 Milliarden Jahren und heute.

dukten zu finden, unabhängig von den Komplikationen, die die Zuordnung von Metallobjekten zu Lagerstätten aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung so schwierig machen, wie Aufbereitung, Verhüttung, Raffination und gegebenenfalls Korrosion. Alle diese Prozesse beruhen auf chemischen Reaktionen, die keinen Einfluß auf die Bleiisotopenverhältnisse haben. Ebenso spielt es keine Rolle, in welcher chemischen Form und in welcher Mineralphase das Blei vorliegt. Dadurch ist es möglich, selbst solche Lagerstätten zu charakterisieren, die im Altertum auf andere Erze abgebaut wurden als heute. Ein typischer Fall ist die Kupferlagerstätte von Ergani Maden in der Osttürkei, die früher eine reiche Zementationszone aufwies (Sirel 1949). Diese ist aber heute völlig abgebaut, und es sind nur mehr Reste des Primärerzes vorhanden, dessen Spurenelementmuster sich von den Erzen der Oxidationszone vermutlich wesentlich unterscheidet. Dagegen kann man davon ausgehen, daß die Bleiisotopenverhältnisse in allen Bereichen der Lagerstätte ähnlich sind und somit auch heute noch dafür repräsentative Erzproben erhältlich sind. Dieses Beispiel zeigt gleichzeitig, daß nicht nur Blei- sondern auch Kupferlagerstätten auf diese Weise charakterisiert werden können, wenn das Blei aus dem Erz ganz oder teilweise als Verunreinigung in das Kupfer gelangt. Da die Meßmethode sehr empfindlich ist<sup>58</sup>, genügen schon sehr geringe Spuren von Blei, um die Methode

<sup>58</sup> Routinemäßig werden 100 ng Pb zur Messung benötigt, aber selbst an 1 ng Pb können die Isotopenverhältnisse noch bestimmt werden. Bei einer typischen Menge von 10–50 mg Kupfer, die üblicherweise aus einem Objekt entnommen werden, um eine repräsentative Probe zu erhalten,

genügt ein Bleigehalt von 2–10 µg/g (=0,0002–0,0010%) im Kupfer für eine Routineanalyse. Solche niedrigen Bleigehalte werden in archäologischen Kupferobjekten nur selten unterschritten.



anwenden zu können. Andererseits ist es bei polymetallischen Lagerstätten auch möglich, Bleiminerale oder auch Verhüttungsschlacken zu messen, um die Isotopenverhältnisse im Kupfer zu definieren, das aus solchen Erzen gewonnen sein könnte. Diese erlauben deshalb in der Tat eine Korrelation von Lagerstätte und Fertigobjekt, wie sie für Spurenelemente wiederholt postuliert wurde, und sind somit eine außerordentlich wichtige neue Komponente bei dem Versuch, die Herkunft von Metallen zu bestimmen.

Eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist natürlich, daß die Variation der Bleiisotopenverhältnisse innerhalb einer Lagerstätte kleiner ist als die Gesamtvariation. Dies ist zum großen Teil erfüllt, weil die Isotopenzusammensetzung des Bleis in der Erdkruste vom geochemischen Milieu abhängt, d. h. vom U/Pb bzw. U/Th-Verhältnis, und vom Zeitraum, den es in diesem Milieu verbrachte. Bei der Lagerstättenbildung wird das Blei nicht nur mobilisiert und homogenisiert, sondern auch weitgehend von Uran und Thorium getrennt, so daß sich in der Lagerstätte keine meßbaren Veränderungen der Isotopenzusammensetzung mehr ergeben. Da die Konzentrationsverhältnisse von Uran, Thorium und Blei in der Erdkruste nur wenig schwanken, werden die Isotopenverhältnisse des Bleis in erster Näherung vorwiegend vom Alter der Erzbildung bestimmt (Abb. 46). Dies ist bekanntlich die Grundlage einer physikalischen Methode zur Altersbestimmung in der Geologie (Houtermans 1960). Auch für die Archäometallurgie ist dieser Aspekt interessant, denn aus den Bleiisotopenverhältnissen in einem Metallartefakt lassen sich im Prinzip sogenannte Modellalter (das Alter ist vom Modell der Lagerstättenbildung abhängig) berechnen, die ebenfalls allgemeine Hinweise auf Lagerstätten geben können, die als Lieferanten für das Rohmetall in Frage kommen.

Während man in der Geochemie die Bleiisotopenverhältnisse vorwiegend auf das Isotop  $^{204}\text{Pb}$  normiert, weil dieses das einzige stabile Bleiisotop ist, das keinen radiogenen Anteil hat, haben sich in der Archäometallurgie die auf  $^{206}\text{Pb}$  normierten Isotopenverhältnisse eingebürgert. Auch aus einem solchen Diagramm läßt sich qualitativ eine Altersinformation über die Erzbildung ablesen (Abb. 47). Die Abhängigkeit vom geologischen Alter führt auch zu einer starken Korrelation der Isotopenverhältnisse in dieser Darstellung, wodurch die Möglichkeiten zur Diskriminierung wieder eingeschränkt werden.

Für die Herkunftsbestimmung von Metallen genügt es aber festzuhalten, daß sich Erzlagerstätten in ihrer Bleiisotopenzusammensetzung unterscheiden und daß diese Zusammensetzung direkt mit Artefakten verglichen werden kann, wie es zuerst am Beispiel einiger Bleilagerstätten in der Ägäis gezeigt wurde (Gale und Stos-Gale 1981b). Natürlich gibt es auch hier Komplikationen durch Überlagerung verschiedener Lagerstätten, so daß die Stärke dieser Methode vor allem im Ausschluß einzelner Lagerstätten liegt. Wenn durch genügend Analysen das Streufeld einer Lagerstätte definiert ist<sup>59</sup>, dann kann man mit einiger Sicherheit ausschließen, daß ein Objekt von dort stammt, wenn es sich in seinen Bleiisotopenverhältnissen wesentlich unterscheidet. Eine positive Zuordnung ist offensichtlich aus prinzipiellen Gründen nicht möglich, weil man nie ausschließen kann, daß es doch noch eine Lagerstätte mit ähnlicher Charakteristik gibt, die man nicht beprobt hat. Aber in Verbindung mit dem Spurenelementmuster sollte eine positive Zuordnung zumindest sehr wahrscheinlich gemacht werden können.

Komplikationen treten bei Blei- und Silberobjekten, die im Altertum fast ausschließlich aus Bleierzen gewonnen wurden, kaum auf, es sei denn, daß Blei oder Silber verschiedener Herkunft gemischt wurde. Dies gilt übrigens für alle Metalle. Wenn Reste von mehreren unterschiedlichen Lagerstätten zusammengeschmolzen wurden, geht jegliche Herkunftsinformation weitgehend verloren. Wenn die Vermutung besteht, daß nur zwei Metallsorten verschiedener Herkunft gemischt wurden, läßt sich dies an Mischungslinien erkennen (Pernicka 1987). Bei Kupfer- und Bronzeobjekten kann es vor allem bei sehr niedrigen Bleigehalten zu Komplikationen in der Interpretation der Bleiisotopenverhältnisse kommen, weil in die-

<sup>59</sup> Es ist derzeit noch umstritten, wie viele Proben von einer Lagerstätte analysiert werden müssen, um ihr Streufeld zu definieren (Sayre et al. 1992; Pernicka 1992). Das hängt u. a. von den geologischen Verhältnissen und von der Größe des Streufeldes ab. Aber in vielen Fällen reichen fünf bis zehn Erzproben für eine einigermaßen sichere Festlegung. Gele-

gentlich treten sehr viel größere Streuungen als üblich auf, wie z. B. in Fenan (Hauptmann et al. 1992) oder auf Sardinien (Boni und Köppel 1985). Solche Streuungen sind auf besondere Bildungsbedingungen dieser Lagerstätten zurückzuführen. In diesen Fällen benötigt man natürlich wesentlich mehr Proben zur Charakterisierung.



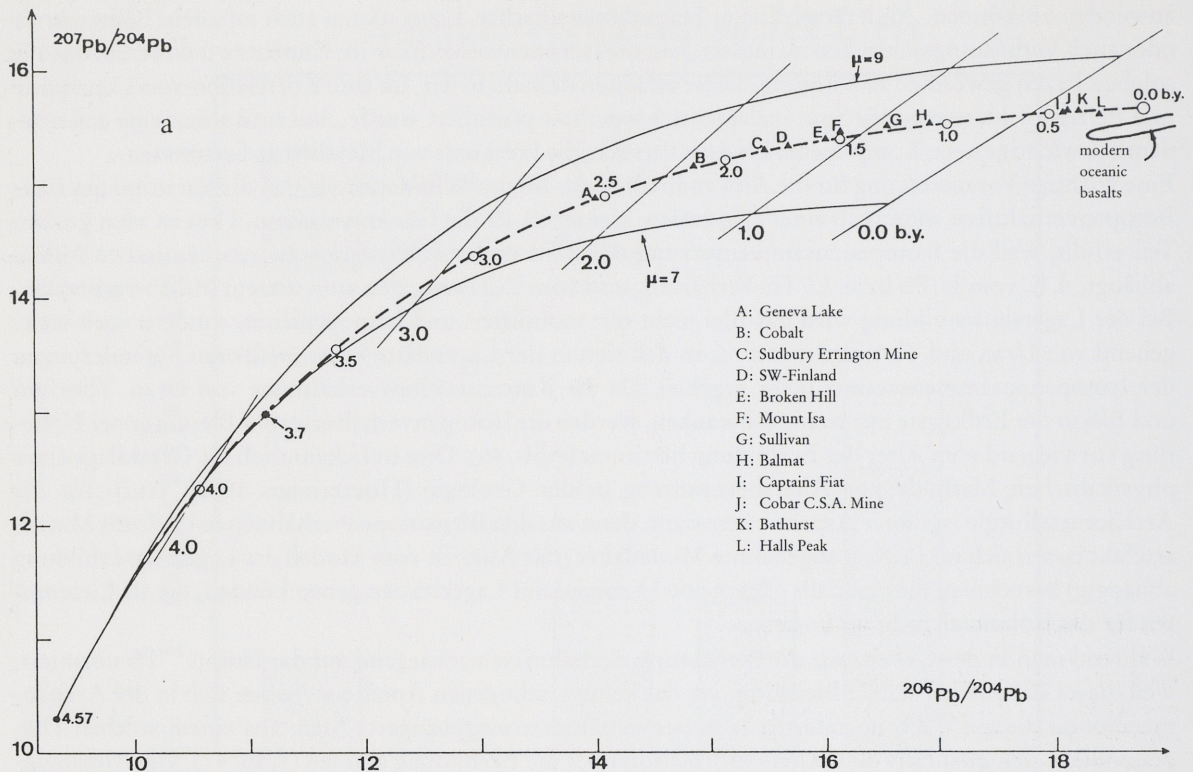


Abb. 46 Änderung der für die geologische Datierung wichtigen Isotopenverhältnisse des Blei mit der Zeit (nach Köppel und Grünenfelder 1979). Eingetragen sind Bleierze mit bekannten geologischen Altern, deren Isotopenverhältnisse auf einer Entwicklungslinie von Blei liegen, das sich in einem Reservoir mit  $\mu = 9,74$  ( $\mu = ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) seit 3,7 Milliarden Jahren gebildet hat (strichlierte Linie, Modell nach Stacey und Kramers 1974). Für die Zeit davor und seit der Bildung der Erde vor 4,57 Milliarden Jahren wird eine Entwicklung mit  $\mu = 7,19$  (primordiales Blei) angenommen. Die Entwicklungslinien von primordialem Blei mit  $\mu = 7$  und  $\mu = 9$  sind durchgezogen eingezeichnet. Keine davon läßt sich optimal an die Erzdaten anpassen, ohne daß sich negative Alter ergäben. Deshalb wurde das zweistufige Modell vorgeschlagen.

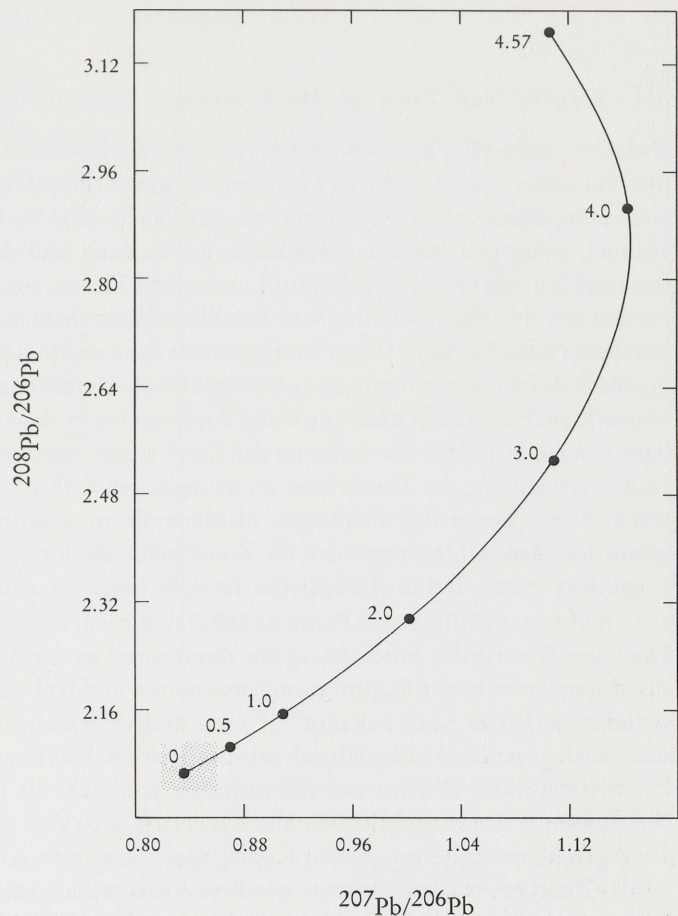
sen Fällen die Annahme gelegentlich nicht erfüllt ist, daß sie sich nach der Lagerstättenbildung nicht mehr verändern. Wenn nämlich niedrige Bleigehalte im Kupfererz mit Urangehalten gleicher Größenordnung gekoppelt sind, verändert sich die Bleiisotopenzusammensetzung im Erz weiter je nach dem (variablen) U/Pb-Verhältnis in der Lagerstätte. Das Ergebnis ist eine sehr große Streuung der Bleiisotopenverhältnisse entlang einer Geraden (Abb. 48). Dennoch lassen sich auch in solchen Fällen Aussagen zur Herkunft machen, wenn auch mit einigen Einschränkungen.

Trotz der neuen großen Möglichkeiten zur Herkunftsbestimmung von Metallen durch die Einführung der Isotopenanalyse muß betont werden, daß auch diese Methode nicht in der Lage sein wird, sämtliche Herkunftsfragen zu lösen. In manchen Fällen, wie z. B. bei gediegen Kupfer, dürfte sogar die Spurenelementanalyse für diesen Zweck besser geeignet sein. Es zeichnet sich aber ab, daß durch die Verbindung von Isotopen- und Spurenelementanalyse einigermaßen sichere Aussagen über die mögliche Relation zwischen einer bestimmten Erzlagerstätte und einem Objekt oder einer Gruppe von Metallartefakten gemacht werden können. Bei einem negativen Ergebnis, d. h. wenn die zunächst vermutete Lagerstätte (meist die geographisch nächstliegende) nicht als Rohmetallquelle in Betracht kommt, erhebt sich immer die Frage nach alternativen Herkunftsmöglichkeiten.

Beim derzeitigen Forschungsstand muß diese Frage häufig offen bleiben. Aber es ist zu hoffen, daß in nicht allzu ferner Zukunft wenigstens die größten Lagerstättenregionen in Europa und in Vorderasien und viele der heute bekannten kleineren Vorkommen isotopisch charakterisiert sein werden, so daß zumindest



Abb. 47 Änderung der in der Archäometallurgie meist verwendeten Isotopenverhältnisse des Bleis mit der Zeit. Wie in Abb. 46 wurde das Entwicklungsmodell von Stacey und Kramers (1974) zugrunde gelegt. Die Zahlen geben das Alter in Milliarden Jahren an. Das schattierte Feld zeigt den Bereich, in dem die meisten der bisher analysierten Erze und Artefakte aus dem östlichen Mittelmeerraum liegen.



eine Auswahl getroffen werden kann, die dann nach archäologischen und geochemischen Kriterien weiter beurteilt werden muß. Nur in Ausnahmefällen mag es gelingen, durch Analyse eines Artefaktes die Herkunft seines Ausgangsmaterials zu bestimmen. Denn im Unterschied etwa zur physikalischen Datierung, die immer ein singuläres Ergebnis liefert<sup>60</sup>, sind chemische und isotopische Analysen von Metallobjekten nur selten eindeutig im Hinblick auf die Herkunft des Rohmaterials zu interpretieren. Behauptungen, daß etwa das Blei von vier Bleischalen aus einem »Jemdet Nasr« Friedhof in Ur aus dem sächsischen Erzgebirge stammt oder ein Bleibarren von Assur mit einer Inschrift des Tukulti-Ninurta I. aus Laurion oder eine Speerspitze aus Bronze von Beth Shan mit einer Inschrift des Pharaos Amenophis III. aus sardischem Kupfer hergestellt seien oder gar Silber von Südspanien in die Königsgräber von Ur gelangte (Dayton und Dayton 1986), müssen daher mit großer Skepsis betrachtet werden. Andererseits kann man durchaus zu interessanten Neuerkenntnissen gelangen, wenn wohldefinierte archäologische Hypothesen anhand einer größeren Anzahl von Objekten überprüft werden. Dies wird im nächsten Kapitel an einigen Beispielen aus der Literatur erläutert.

<sup>60</sup> Genau genommen kann es auch hier wegen der Meßunsicherheit und der notwendigen dendrochronologischen Kalibration zu Mehrdeutigkeiten kommen. Außerdem ist der Bezug des Alters zum archäologischen Kontext immer

offen für Interpretationen. Gemeint ist, daß man die Existenz anderer Erzvorkommen mit gleicher Signatur prinzipiell nie ganz ausschließen kann.



## 5. Ergebnisse und Ausblicke

### 5.1. Kupfer und Zinn in der ägäischen Frühbronzezeit

Zwischen etwa 4000 bis 3000 v. Chr. erscheint die kulturelle Entwicklung in der Ägäis wenig dynamisch und vor allem bestimmt durch kleine endkupferzeitliche Gemeinschaften, die vorwiegend ihren eigenen Lebensunterhalt sicherten. Danach ist in vergleichsweise kurzer Zeit ein Aufschwung von Handwerk und Handel, gekoppelt mit einer Bevölkerungszunahme und der Entstehung stadttähnlicher Ansiedlungen festzustellen, wie etwa Poliochni auf Limnos und Thermi auf Lesbos. Traditionell wurden solche Veränderungen mit der Einwanderung von Bevölkerungselementen erklärt, die neue Ideen und Techniken mitbrachten (Schachermeyr 1984). Im Gegensatz dazu stellte Renfrew (1972) ein Modell vor, das bedeutende gesellschaftliche Veränderungen auf wenige lokale Ursachen zurückführte, die sich durch Rückkoppelung verstärkten. Für die Entwicklung in der Ägäis schlug er als auslösende Faktoren den Beginn des Olivenanbaus einerseits und die Entdeckung der Zinnbronze andererseits vor. Für den zweiten Faktor schien die frühe Verwendung der Zinnbronze im troianischen Kulturkreis zu sprechen, das scheinbar früheste Auftreten dieser Legierung überhaupt. Mittlerweile ist aufgrund neuerer Untersuchungen<sup>61</sup> offenkundig geworden, daß in Mesopotamien die Zinnbronze als dominierender metallischer Werkstoff noch früher eingeführt wurde. Dennoch bleibt die Tatsache bestehen, daß in der Ägäis vereinzelt sehr frühe Artefakte aus Zinnbronze (Muhly und Pernicka 1992) und das früheste Objekt aus Zinn (Lamb 1936) auftauchten. Für seine Theorie der Entdeckung der Zinnbronze in der Ägäis mußte Renfrew (1972) postulieren, daß Zinnlagerstätten in der Region einmal existierten und früh erschöpft waren, denn heute sind keine Zinnvorkommen in der Ägäis bekannt<sup>62</sup>. Es war deshalb wichtig und reizvoll zu untersuchen, ob diese Hypothese auch gegenüber Materialanalysen Bestand hat. Das Ergebnis ist in Abb. 49 zusammengefaßt.

Die Mehrzahl der Objekte mit Zinngehalten von mehr als 1% und der Zinnring von Thermi enthalten Blei, dessen Isotopenverhältnisse deutlich verschieden sind von denen in ägäischen Lagerstätten. Da es in der Ägäis keine ausgesprochenen Kupferlagerstätten gibt, sondern Kupfererze vorwiegend akzessorisch in Blei/Zinklagerstätten auftreten, gilt diese Aussage auch für Kupfer. Denn in einer Reihe von Fällen konnte gezeigt werden, daß sich die Isotopenverhältnisse in Blei- und Kupfermineralen aus einer Lagerstätte nicht unterscheiden (Wagner et al. 1989). Da die Ägäis im Hinblick auf Bleiisotopenverhältnisse als recht gut untersucht gelten kann und es aus geologischen Gründen unwahrscheinlich ist, daß sich allfällige nicht untersuchte oder unentdeckte Lagerstätten wesentlich unterscheiden würden, drängt sich der Schluß auf, daß in der Troia II Phase Metall aus Rohstoffquellen außerhalb der Ägäis in den troianischen Kulturkreis gelangte. Demnach ist die Theorie Renfrews, daß die Entwicklung in der Ägäis in der Frühbronzezeit auf lokale Ursachen zurückzuführen ist, zumindest in bezug auf die Metallurgie weitgehend widerlegt.

Es ist zu vermuten, daß das Blei in Zinnbronzen im wesentlichen aus dem Kupfererz stammt. Denn das wichtigste Zinnerz im Altertum war zweifellos der Zinnstein ( $\text{SnO}_2$ ), der im allgemeinen wenig Blei enthält, typischerweise weniger als  $100\mu\text{g/g}$ . Dagegen enthielten die meisten der untersuchten Metallobjekte mehr Blei, so daß bei einem typischen Zinn/Kupfer-Verhältnis in Zinnbronze von 1:10 das Blei aus dem Zinnerz die Isotopenverhältnisse in der Bronze kaum beeinflusst. Das bedeutet aber, daß nicht nur Zinn, sondern auch Kupfer von Regionen außerhalb der Ägäis in den troianischen Kulturkreis gelangt ist. Da

<sup>61</sup> Siehe Anm. 13

<sup>62</sup> Das von Çağatay et al. (1980) entdeckte Vorkommen von Zinnkies in der Nähe von Bursa, das von Kaptan (1983) voreilig zur lang gesuchten Zinnlagerstätte für die troianische Bronzemetallurgie erklärt wurde, kann bei dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Es handelt sich um mikroskopisch kleine Entmischungen von Zinnkies in anderen Sulfidmineralen. Das Erz besteht im wesentlichen

aus Bleiglanz und Fahlerzmineralen, deren Wertmetall Silber ist. Dementsprechend enthält dieses Erz fast 1% Silber, fast um einen Faktor zehn mehr als Zinn (Pernicka et al. 1984). Sehr wahrscheinlich wurde der geringe Zinngehalt von alten Bergleuten gar nicht bemerkt. Dies legt zumindest eine nahe gelegene Schlackenhalde aus osmanischer Zeit nahe, wo eindeutig nur auf silberhaltiges Blei verhüttet wurde.



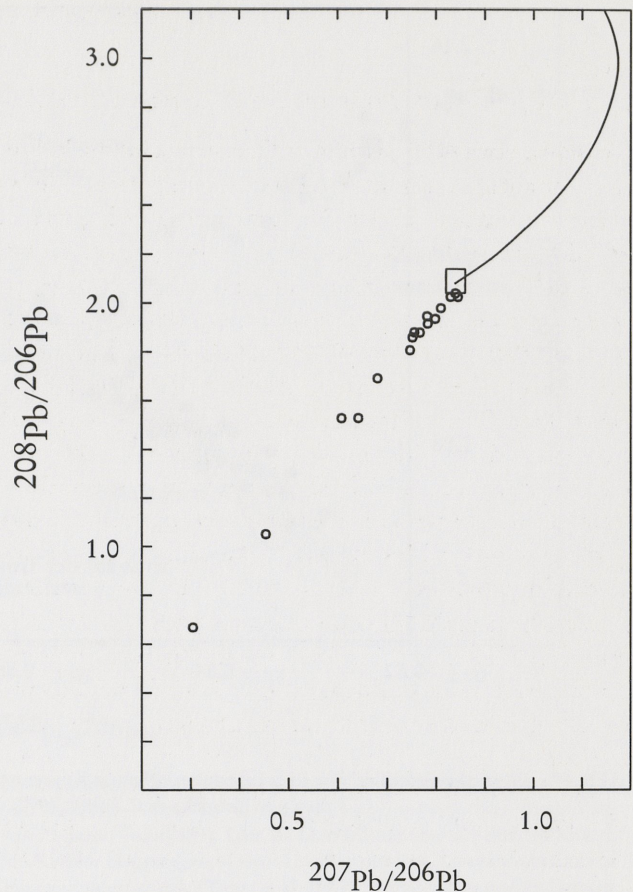


Abb. 48 Als Beispiel für die Auswirkung hoher U/Pb-Verhältnisse in Kupfererzen auf die Bleiisotopenverhältnisse sind die Kupfererze von Rudna Glava in Ostserbien eingetragen (s. auch Abb. 54). Obwohl alle Proben dasselbe geologische Bildungsalter haben, streuen sie um eine Regressionsgerade (nicht eingezeichnet), weil die U/Th-Verhältnisse in den einzelnen Proben unterschiedlich sind. In einem Diagramm  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  gegen  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (wie z. B. in Abb. 46) würden alle Punkte auf einer Linie liegen, die nahezu horizontal verläuft. Anhand eines solchen Diagrammes lassen sich gegebenenfalls auch Lagerstätten mit einer solchen Charakteristik unterscheiden.

Bronzebarren als Handelsprodukt bisher nicht bekannt sind, wurden die beiden Metalle entweder getrennt oder zusammen in Form von Fertigprodukten importiert.

Natürlich wäre es interessant zu wissen, woher – wenn nicht aus der Ägäis – diese Metalle stammen. Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen läßt sich darauf leider keine positive Antwort geben. Immerhin können aber für einen Teil der Artefakte in Abb. 49 die Regionen im weiteren Umkreis von Troia (Anatolien, Zypern, Balkanhalbinsel)<sup>63</sup> als Herkunftsgebiete ebenso wie die Ägäis ausgeschlossen werden (Abb. 50). Das liegt einerseits daran, daß die Bleiisotopenverhältnisse der Erze in diesen Regionen weitgehend bekannt sind, und andererseits daran, daß sich aus der Bleiisotopenzusammensetzung der Artefakte in Abb. 49 rechts oben ein sehr hohes geologisches Alter (Präkambrium) des Bleis ablesen läßt. In allen genannten Regionen sind keine präkambrischen Gesteinsformationen bekannt. Deshalb ist es wohl unwahrscheinlich, daß entsprechende Erze dort noch gefunden werden können. Dies widerlegt auch die in jüngster Zeit vorgetragene Hypothese, die lange gesuchte Zinnquelle der Frühen Bronzezeit im Mittel-

<sup>63</sup> Eine Zusammenfassung der geochemischen Charakteristik einer größeren Zahl von Erzlagerstätten in der Türkei ist in Wagner et al. (1986) zu finden. Für die Taurusregion gibt es zwar eine Reihe von Bleiisotopendaten (Yener et al. 1991), die aber wegen der großen Streuung in diesem Gebiet noch nicht ausreichen. Die Kupferlagerstätten von Zypern wurden von einer Arbeitsgruppe in Oxford eingehend untersucht (Gale und Stos-Gale 1986; Stos-Gale et al. 1986). Die

bulgarischen Bleilagerstätten sind praktisch vollständig erfaßt (Amov et al. 1985) und dadurch auch viele potentielle Kupferquellen. Das chalkolithische Bergwerk von Aibunar wurde von Gale et al. (1991) charakterisiert. Bleiisotopenverhältnisse der großen Kupferlagerstätten in Ostserbien inklusive von Rudna Glava wurden von Pernicka et al. 1993 vorgelegt.



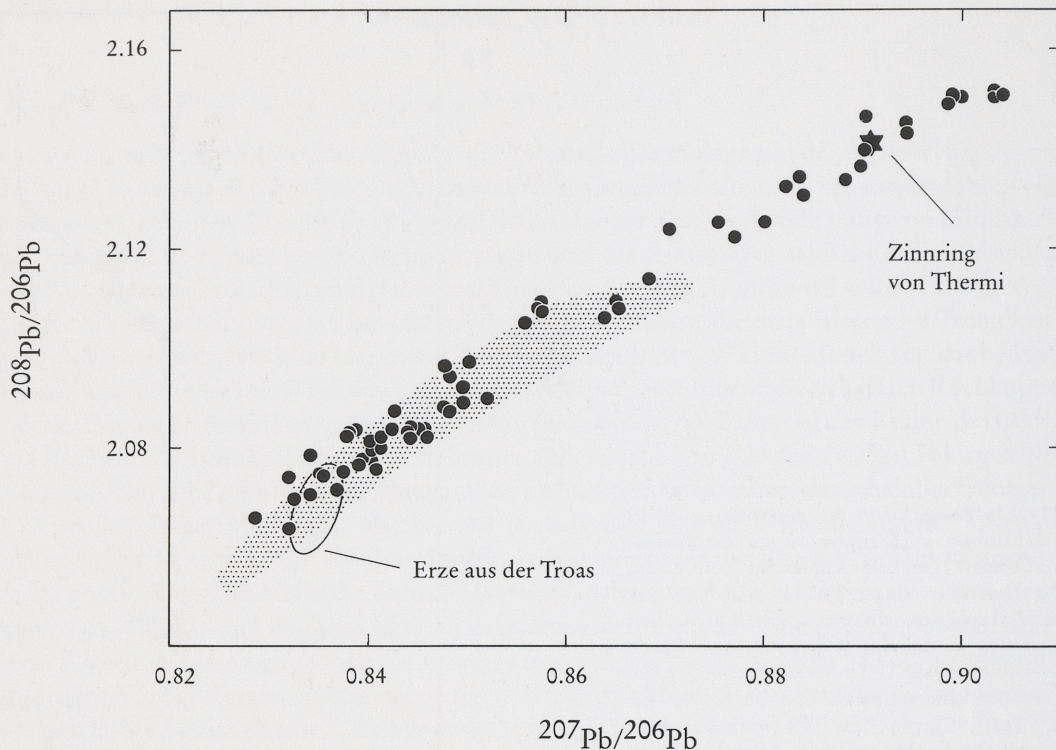


Abb. 49 Bleiisotopenverhältnisse in frühbronzezeitlichen Kupferartefakten aus dem troianischen Kulturkreis. Die Daten stammen von Pernicka et al. (1984; 1990) und Begemann et al. (1992).

meerraum läge im Taurusgebirge im Süden Anatoliens (Yener et al. 1989). Archäologische Hinweise (Taf. 14, 1 und 2) deuten in Richtung Mesopotamien, das aber selbst nur als Vermittler in Frage kommt. Aufgrund der in den Bleiisotopenverhältnissen steckenden geologischen Altersinformation kann man gezielt nach möglichen Herkunftsgebieten suchen, die neben Kupfer- und Zinnerzen auch präkambrische Gesteine aufweisen. Hier bietet sich zunächst Fenan, Timna und die Ostwüste Ägyptens an, wo Zinnstein zwar auftritt, aber möglicherweise nicht abgebaut wurde (Muhly 1985). Andere, von der Forschung derzeit favorisierte Gebiete liegen in Innerasien, in Afghanistan, Usbekistan und Kasachstan. In Richtung Osten weisen auch stilistische Parallelen zwischen Troia und Mesopotamien (Müller-Karpe 1989, s.a. Taf. 14, 1 und 2).

## 5. 2. Blei und Silber in der ägäischen Frühbronzezeit

Im Gegensatz zu Zinn müssen für Blei und Silber in der Ägäis keine Lagerstätten postuliert werden, sondern es gibt einige wohlbekannte, deren Abbau in der Antike durch die schriftliche Überlieferung gut belegt ist. Die berühmteste ist ohne Zweifel Laurion in Attika (Conophagos 1980)<sup>64</sup>, aber auch die Kykladeninsel Siphnos wurde oft als reich an Silber und Gold beschrieben. Während in Laurion bis vor wenigen Jahren noch Zink- und silberhaltige Bleierze abgebaut wurden, waren auf Siphnos Edelmetallvorkommen zunächst unbekannt. Erst intensive archäometallurgische Untersuchungen (Wagner und Weisgerber 1985) förderten zutage, daß zumindest Silber in ausreichender Menge vorhanden gewesen sein muß, um eine gewisse Zeit lang einen gewinnträchtigen Bergbau in der Antike zu ermöglichen. Die Angaben aus der

<sup>64</sup> Die Literatur über Laurion ist außerordentlich umfangreich. Eine Übersicht über die jüngeren Arbeiten stellten Weisgerber und Heinrich (1983) zusammen.



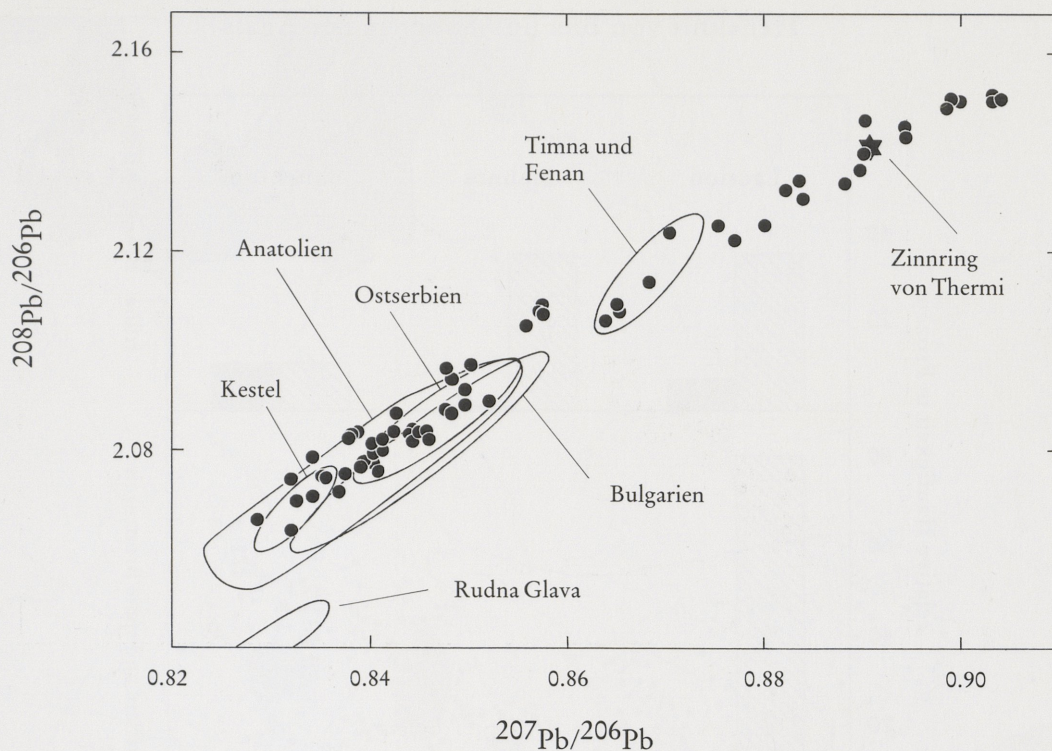


Abb. 50 Isotopischer Vergleich einiger Lagerstättenregionen im östlichen Mittelmeerraum mit den bisher untersuchten frühbronzezeitlichen Zinnbronzen aus dem troianischen Kulturkreis. Das Feld »Anatolien« schließt alle bisher untersuchten Erzproben aus der Ägäis ein und ebenso einen Großteil der Erzproben von Zypern (Gale 1989). Um die Darstellung übersichtlich zu halten, wurden diese Felder nicht eingezeichnet. Dagegen ist das Feld »Kestel« eingetragen, obwohl es im mittleren Taurus und damit in Anatolien liegt, weil dort angeblich in der frühen Bronzezeit Zinn produziert wurde (Yener et al. 1989). Der hier dargestellte Bereich umfaßt die Felder 1B und 2B von Yener et al. (1991), die beide Erzproben von Kestel enthalten. Es ist aber offensichtlich, daß das Zinn von Thermi nicht von Kestel stammen kann. Wenn in Kestel auch Zinnbronze hergestellt worden sein sollte, gilt diese Aussage auch für einen Großteil der Zinnbronzen. Die Daten von Bulgarien stammen von Gale et al. (1991) und die von Ostserbien einschließlich Rudna Glava von Pernicka et al. (1993).

antiken Literatur wurden noch weiter erhärtet durch die Übereinstimmung der Bleiisotopenverhältnisse in archaischen Münzen, besonders äginetischen Prägungen, mit denen in Blei/Silbererzen von Siphnos (Gale et al. 1980).

Überraschend kam die Entdeckung, daß auf Siphnos schon in der Frühbronzezeit Blei- und Silber abgebaut und gewonnen wurden, wie durch datierte Bergwerke, Verhüttungsreste (Wagner et al. 1979) und zeitgleiche Artefakte (zusammenfassend Pernicka und Wagner 1985; Pernicka 1987) eindeutig gezeigt werden konnte. Dieser Befund war deshalb überraschend, weil man damals allgemein selbst für Laurion mit dem Beginn der Silbergewinnung erst im 1. Jahrtausend v. Chr. rechnete. Nur kurze Zeit später wurden allerdings auch bei Thorikos im Osten Attikas archäologische Belege für frühbronzezeitliche Silbergewinnung in der Region Laurions gefunden (Spitaels 1984).

Im Unterschied zu den frühbronzezeitlichen Kupfer- und Zinnbronzeartefakten (s.o.) sind die Bleiisotopenverhältnisse der überwiegenden Mehrheit der zeitgleichen blei- und Silberartefakte aus der Ägäis durchaus verträglich mit der Annahme, daß sie lokaler Produktion entstammen. Aus Abb. 51 ist zu erkennen, daß in der Frühbronzezeit Laurion und Siphnos etwa gleich wichtige Rohstoffquellen vor allem für Blei in der Ägäis waren, während die Bedeutung von Siphnos in der späten Bronzezeit offensichtlich stark abnahm. Zumindest nach den derzeit vorliegenden Analysen scheint die Silberproduktion auf Siphnos zu keiner Zeit wirklich überregional bedeutend gewesen zu sein, was bei der geringen Größe der Lagerstätten auf der Insel im Vergleich zu Laurion nicht verwundert.



## Herkunft von Blei und Silber in der Ägäis

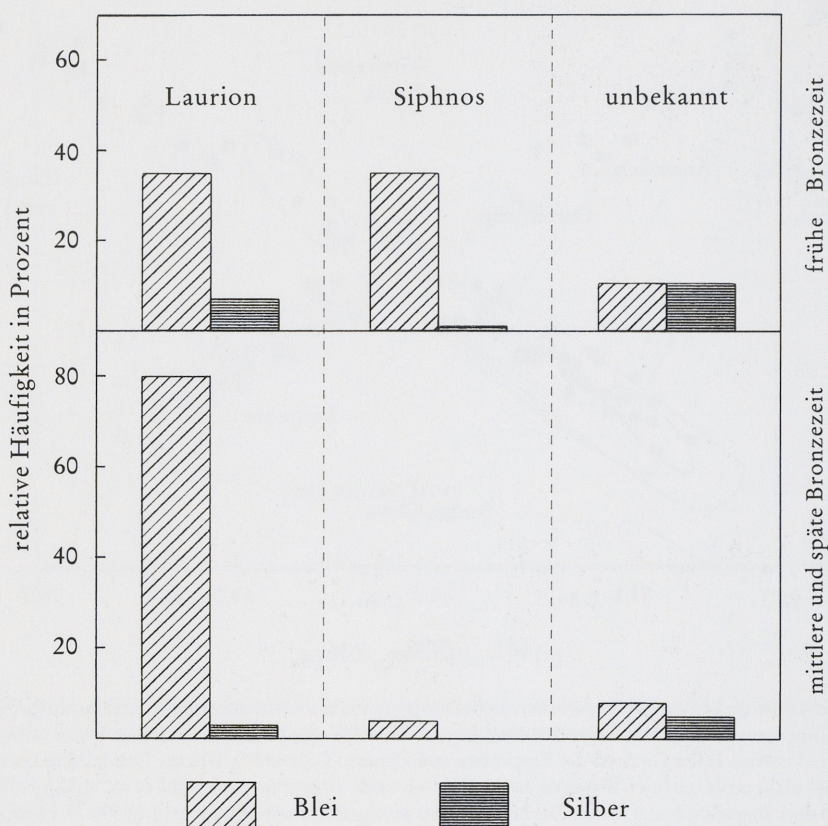


Abb. 51 Vermutete Herkunft von bronzezeitlichem Blei und Silber in der Ägäis aufgrund von Bleiisotopenverhältnissen.

Was die Herkunft der Metalle in der Ägäis betrifft, scheint es auf den ersten Blick eine Trennung zwischen Kupfer und Bronze einerseits und Blei und Silber andererseits zu geben. Es erhebt sich somit die Frage, ob nicht zumindest die Technologie der Blei- und Silbergewinnung in der Ägäis unabhängig erfunden wurde und diese statt der Zinnbronzetechnologie eine gewisse Rolle beim kulturellen Aufschwung gespielt haben könnte. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß gerade die frühesten Artefakte (eine Doppelspiralkopfnadel aus Silber von Poliochni *azzurro*, ein Bleiarmband von Thermi, ein Kettenglied einer Perlenkette aus Silber von Louros auf der Insel Naxos, eine Silberschale von Amorgos) weder von Laurion noch von Siphnos stammen (Pernicka 1987). Leider ist der Bereich zwischen Laurion und Siphnos im Isotopendiagramm stark überlagert von verschiedenen Lagerstätten in der nördlichen Ägäis (Thasos, Chalkidike, Troas, mittlere Rhodopen) und der Taurusregion in Südanatolien, so daß weder eine Eingrenzung der Herkunftsregion noch eine Aussage über den Ursprung der Artefakte innerhalb oder außerhalb der Ägäis möglich sind. Man kann somit nur feststellen, daß die Ägäis bezüglich der Blei- und Silberproduktion etwa ab der Mitte des 3. Jahrtausends v. Chr. eine aktive Rolle gespielt hat, und die frühbronzezeitlichen Artefakte aus diesen Metallen nicht, wie früher üblich, als Importe gedeutet werden müssen. Es bleibt aber die Tatsache bestehen, daß beide Metalle im Vorderen Orient bereits im 4. Jahrtausend v. Chr. in Gebrauch waren und daher möglicherweise die Kenntnis ihrer Gewinnung und Verarbeitung von außen in die Ägäis gelangt ist. In diesem Zusammenhang ist es nicht unwesentlich zu erwähnen, daß fast alle Vorkommen von silberhaltigen Bleierzen in der Ägäis, zumindest aber auf den Kykladen, vom Meer aus sichtbar sind.





Abb. 52 Verbreitung kupferzeitlicher Schwergeräte in Südosteuropa und vermutete »Einflußsphären« verschiedener Bergbau-  
 reviere (nach Todorova 1981).



## Eneolithic copper artefacts and copper ores from Rudna Glava

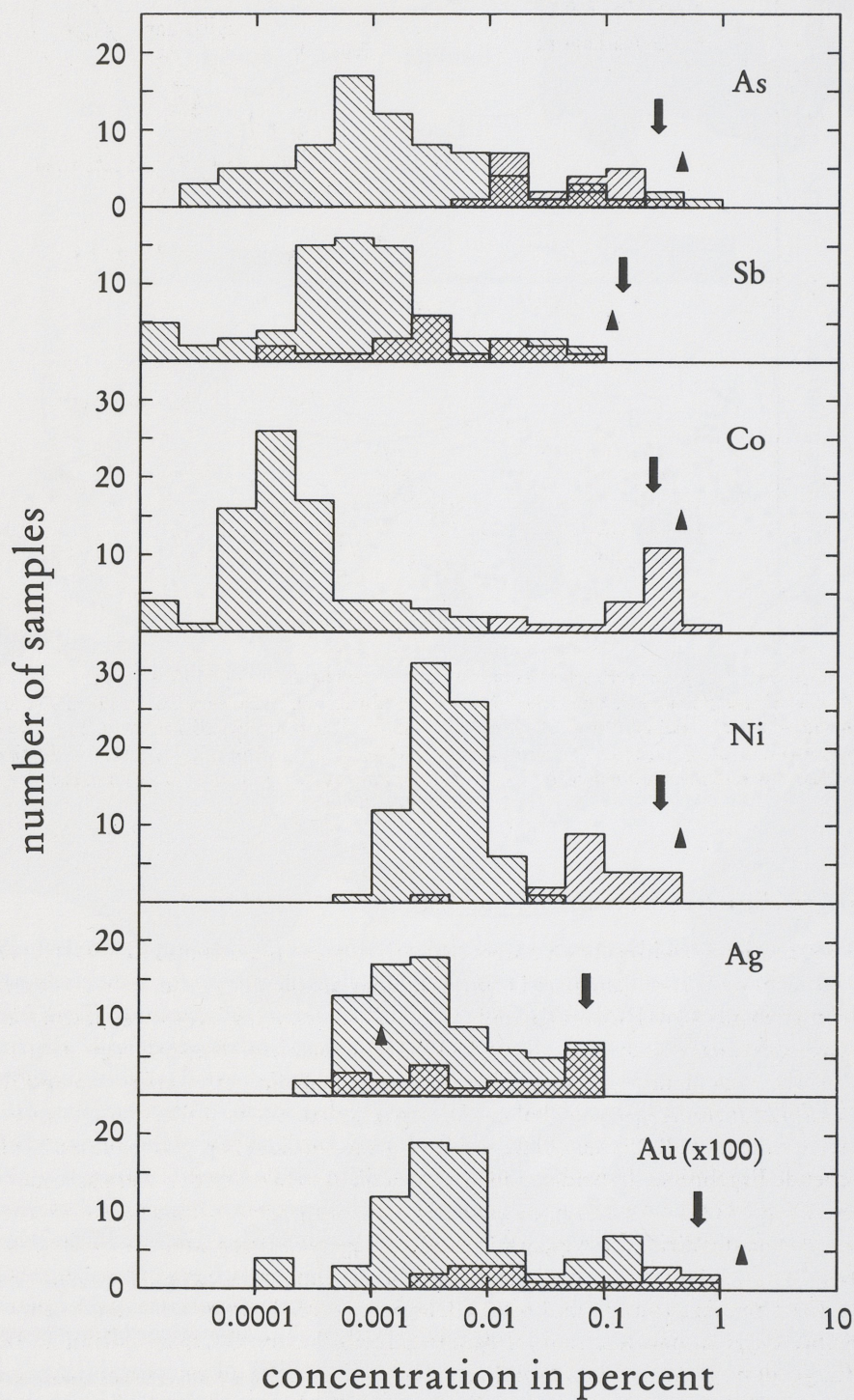


Abb. 53 Spurenelementgehalte in äneolithischen Kupferartefakten aus Serbien und Kupfererzen von Rudna Glava (Pernicka et al. 1993). Um den direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die Zusammensetzung des Kupfers errechnet, das bei der Verhüttung der Erze entstehen sollte, wenn man annimmt, daß die hier betrachteten Elemente im wesentlichen vom Kupfer aufgenommen werden. Die Dreiecke zeigen die Zusammensetzung eines aus einem Schmelzexperiment (Tylecote 1982) mit Erzen von Rudna Glava gewonnenen Kupfers an und die Pfeile die aus der chemischen Analyse der Erze berechnete.



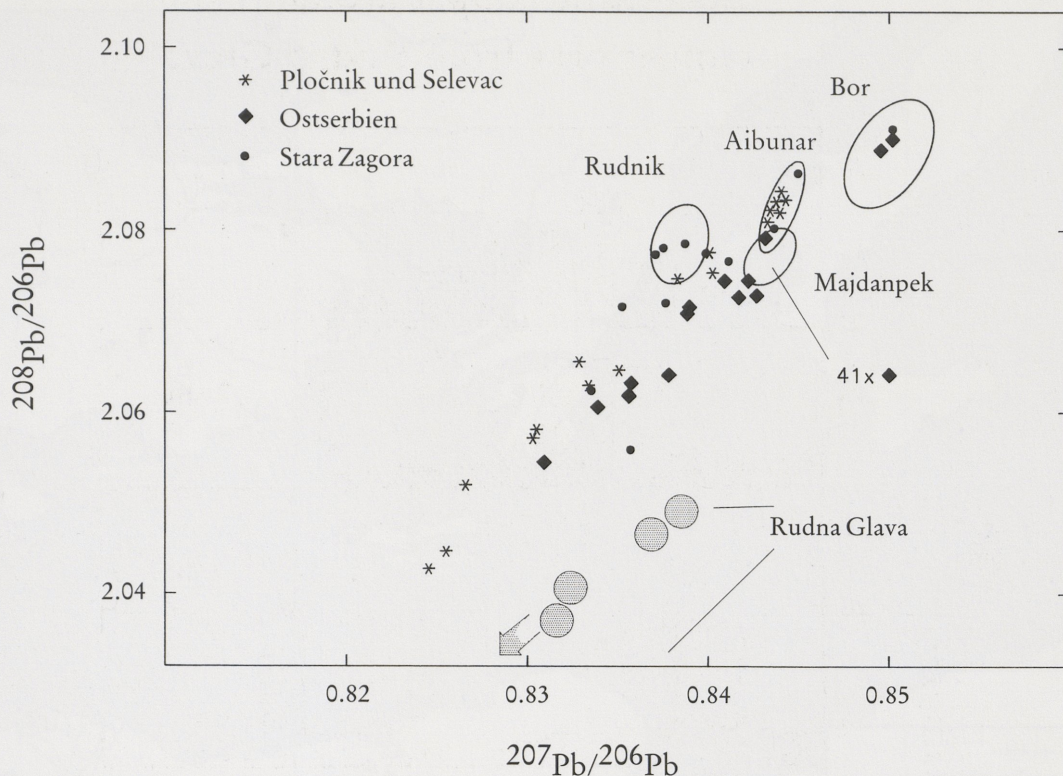


Abb. 54 Bleiisotopenverhältnisse von serbischen Kupferlagerstätten und den äneolithischen Bergwerken von Rudna Glava (Pernicka et al. 1993) und Aibunar (Gale et al. 1991) einerseits und zeitgleichen Kupferartefakten andererseits. Die Kupferobjekte von Pločnik und Selevac werden allgemein als etwas früher eingestuft als die Äxte vom Typ Jázladány und die Meißel vom Typ Boljun, die unter »Ostserbien« nach der Fundregion der untersuchten Objekte zusammengefaßt sind. Die Daten von »Stara Zagora« (Gale et al. 1991) stammen von verschiedenen Fundorten in der Region um Ai Bunar und Stara Zagora und datieren durchwegs in die Karanovo VI Periode.

### 5.3. Äneolithisches Kupfer auf dem Balkan

Die Entdeckung zweier äneolithischer Kupferbergwerke auf der Balkanhalbinsel bei Aibunar und Rudna Glava (s.o.) hat nicht nur der allgemeinen Hypothese einer unabhängigen Entstehung der Metallurgie auf dem Balkan Auftrieb gegeben. Es wurde geradezu als selbstverständlich angesehen, daß die Mehrheit der äneolithischen Kupferartefakte im Zentral- und Südbalkan von diesen beiden Bergwerken stammen sollte (Abb. 52). Die Frage war nicht ob, sondern in welchem Ausmaß diese zur Versorgung mit Kupfer in ihren jeweiligen »Einflußzonen« beigetragen haben. Die Spurenelement- und Bleiisotopenmuster von äneolithischen Metallartefakten in Bulgarien (Gale et al. 1991) und Serbien (Pernicka et al. 1993) erbrachten auch hier überraschende Ergebnisse. In beiden Fällen paßten die Artefakte weder chemisch noch isotopisch zu den vermuteten Kupfervorkommen mit nachweislich äneolithischem Abbau (Abb. 53 und 54). Im Falle der serbischen Artefakte dürfte die wesentlich größere Lagerstätte von Majdanpek als Rohstoffquelle in Frage kommen. Da diese Lagerstätte heute noch im Abbau steht, ist es leicht erklärlich, daß allfällige Spuren alten Bergbaus zerstört wurden und Rudna Glava nur deshalb so gut erhalten blieb, weil es für den modernen Kupferbergbau uninteressant ist. Insofern bleibt Rudna Glava ein wichtiger Beleg für bergmännische Erzgewinnung im Frühäneolithikum, und es liegt nahe zu vermuten, daß die in der älteren Literatur (Doelter 1916) beschriebenen alten Gruben bei Majdanpek ebenfalls bereits im Äneolithikum genutzt wurden.

Bezüglich der Frage nach der Entstehung der Metallurgie auf dem Balkan ist die Frage wichtig, ob die Schwergeräte aus gediegen Kupfer hergestellt wurden, wie schon seit längerem vermutet (Junghans et al.



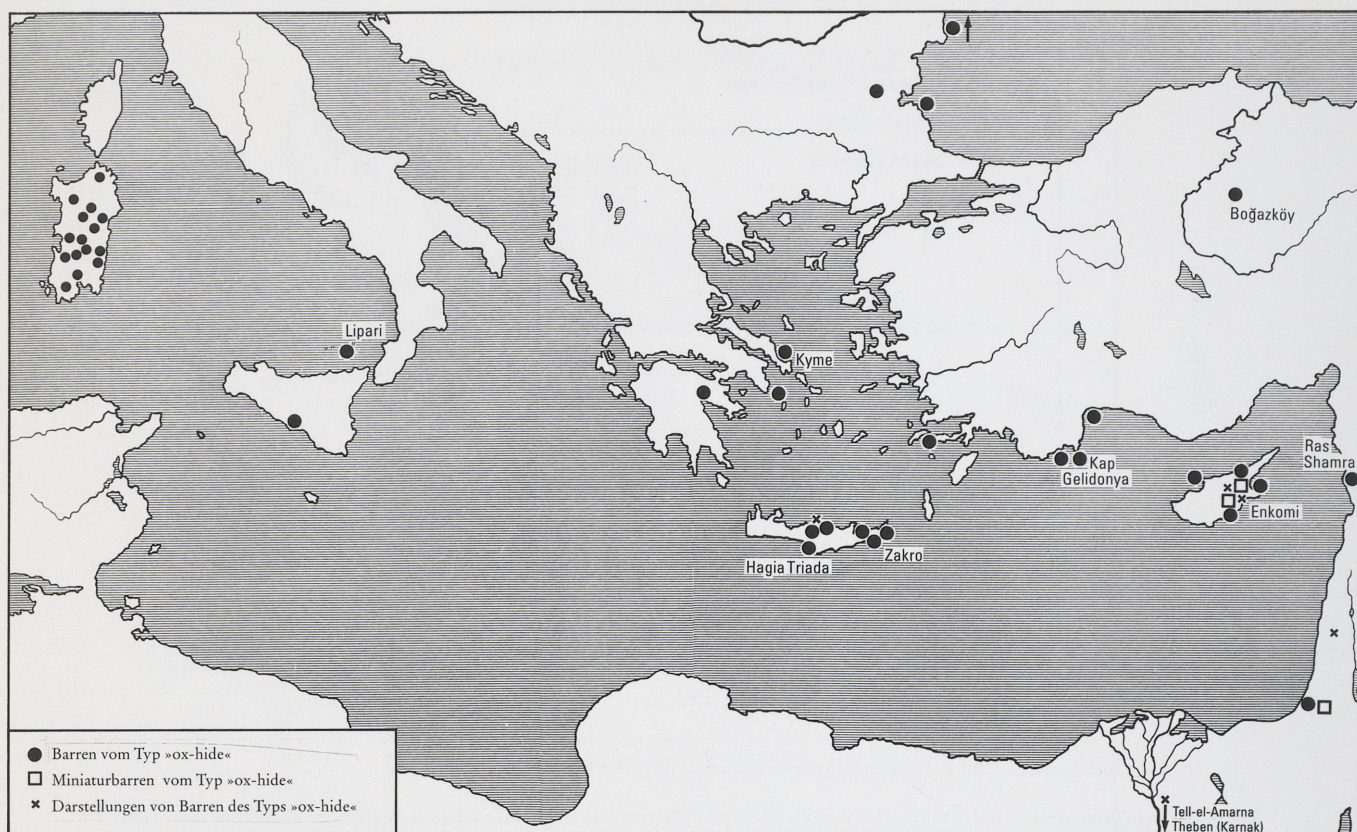


Abb. 55 Verbreitung der spätbronzezeitlichen plattenförmigen Kupferbarren (sogenannte Keftiu- oder Ochsenhautbarren), nach v. Hase 1990.

1968), oder aus Erzen durch Verhüttung. Das nunmehr festgestellte Elementmuster spricht in der Tat stark dafür, daß die Mehrheit aus gediegen Kupfer hergestellt wurde, wobei allerdings gerade ein Teil der mutmaßlich frühesten Schwergeräte von Pločnik nicht in diese Kategorie fällt (Pernicka et al. 1993).

#### 5.4. Kupferhandel der späten Bronzezeit im Mittelmeerraum

Die meisten Untersuchungen zur Herkunft von Metallen wurden bisher aus guten Gründen an frühen Objekten (Chalkolithikum bis Frühbronzezeit) durchgeführt. Der wichtigste Grund ist das Auftauchen von Anzeichen für die Wiederverwendung von Altmittel<sup>65</sup> gegen Ende der Frühbronzezeit in Mitteleuropa. Das erlaubt zwar nicht den Umkehrschluß, daß in den Perioden davor überhaupt kein Metall gemischt wurde, aber grundsätzlich ist die Chance, daß ein Objekt aus gemischtem Metall besteht, um so geringer, je früher es einem allfälligen Kreislauf entzogen wurde<sup>66</sup>. Eine Ausnahme besteht aber bei Halbfertigprodukten wie Barren, bei denen man annehmen darf, daß sie aus Rohkupfer direkt

<sup>65</sup> Es handelt sich um Hortfunde von irreführenderweise »Brucherz« genanntem Altmittel, meist beschädigte oder gebrochene Gebrauchsgeräte. Eine bessere Bezeichnung wäre wohl »Metallschrott«.

<sup>66</sup> Dabei ist einerseits zu beachten, daß Bedarf und Produktion nicht kontinuierlich anstiegen, sondern zwischenzeitlich auch zurückgingen und daß es andererseits auch Ver-

luste gab, d. h. es stand keineswegs die gesamte jemals produzierte Metallmenge für allfällige Mischungen zur Verfügung. So enthält z. B. das heute verwendete Kupfer mit Sicherheit kein antikes geschweige denn bronzezeitliches Kupfer. Es ist auch zu bezweifeln, ob etwa in der römischen Kaiserzeit noch bronzezeitliches Kupfer in nennenswertem Umfang zur Verfügung stand.



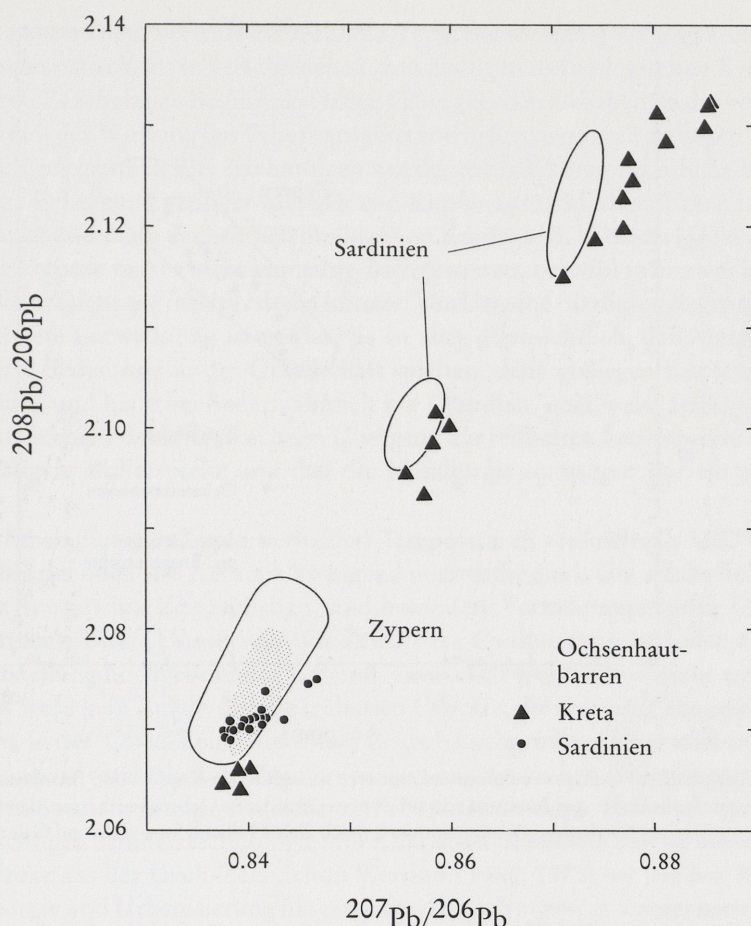


Abb. 56 Bleiisotopenverhältnisse in Ochsenhautbarren von Zypern und Sardinien im Vergleich zu Erzen von Zypern und Sardinien (nach Gale 1989).

von der Schmelzhütte bestehen. Ein solcher Fall liegt offensichtlich bei den sogenannten Keftiu- oder Ochsenhautbarren (Buchholz 1959) vor, von denen bisher insgesamt etwa 370 Stück fast ausschließlich im Mittelmeerraum gefunden wurden (Taf. 14, 3; Abb. 55), etwa 200 davon allein in dem Schiffswrack von Ulu Burun (Taf. 14, 4). Sie stellen offenbar eine für die späte Bronzezeit typische mediterrane Handelsform von Kupfer dar.

Lange Zeit wurde Zypern als wichtigste oder sogar alleinige Ursprungsregion dieser Barren vermutet (Muhly 1977), nicht zuletzt wegen der relativ großen Anzahl von Barrenfunden auf der Insel und der Darstellung einer auf einem solchen Barren stehenden Gottheit aus Enkomi auf Zypern (Taf. 14, 5).

Isotopenanalysen (Gale 1991) zeigen aber, daß die sogenannten Ochsenhautbarren aus verschiedenen Rohstoffquellen stammen müssen, von denen eine eindeutig Zypern ist. In schöner Übereinstimmung sind auch alle bisher analysierten Barren von Zypern (22 Proben) in ihrer Bleiisotopie deckungsgleich mit zyprischen Erzen und weisen außerdem recht einheitliche Gold- und Silbergehalte auf. Überraschenderweise spielt aber das zypriotische Kupfer in der Ägäis, mit Ausnahme vielleicht von Mykenai, und auf Kreta eine relativ geringe Rolle. Besonders für die frühesten datierbaren Barrenexemplare von Aghia Triadha, Kato Zakros, Tyllisos und Gournia (alle spätminoisch IA bis IB) auf Kreta sind die Rohstoffquellen (es handelt sich mit Sicherheit um mehrere) noch nicht identifiziert. Nach Gale (1989) stammt das Kupfer auf Kreta in den Perioden spätminoisch II bis IIIB überwiegend aus Laurion auf der Halbinsel Attika. Auch dies ist eine Überraschung, denn Laurion ist vor allem für seinen silberreichen Bleiglanz



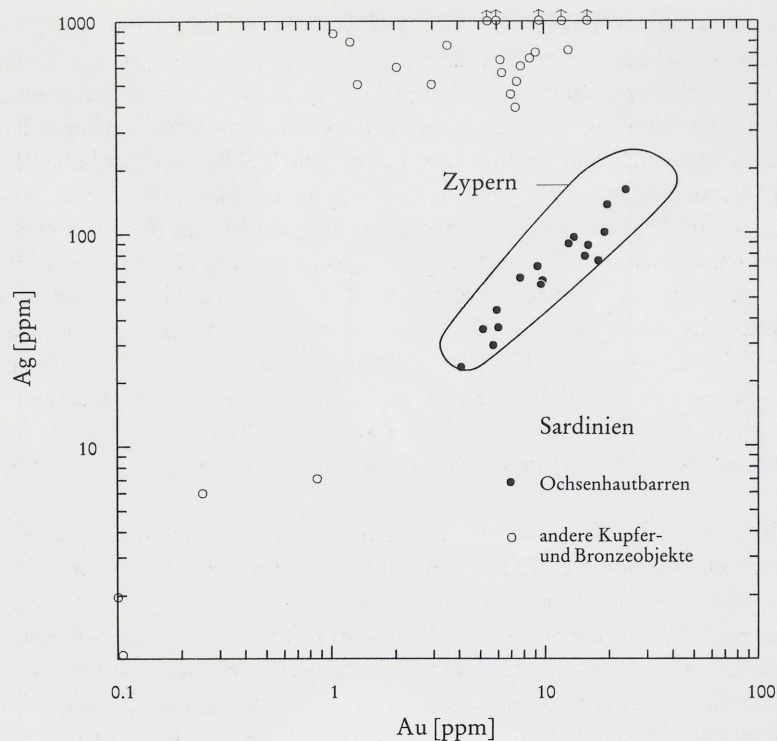


Abb. 57 Gold- und Silbergehalte in Ochsenhautbarren und anderen nuraghischen Kupfer- und Bronzeobjekten von Sardinien. Das eingezeichnete Feld umfaßt alle bisherigen Analysen von auf Zypern gefundenen Ochsenhautbarren, deren Bleisotopenverhältnisse mit zyprischen Kupfererzen übereinstimmen (nach Gale 1989 und Stos-Gale und Gale 1992).

bekannt und wird allgemein als Blei-Zink-Lagerstätte angesehen. Zwar kommen dort auch Kupfererze vor aber es ist bisher noch nicht direkt durch Schlackenfunde erwiesen, daß in Laurion tatsächlich auch größere Mengen an Kupfer erzeugt wurden.

Während also zu Beginn der späten Bronzezeit zypriotisches Kupfer kaum nach Westen exportiert wurde, scheint es gegen Ende dieser Periode sogar bis Sardinien gelangt zu sein, wie Isotopenanalysen von bisher 22 Barrenproben aus Sardinien zeigen (Abb. 56). Dieser Befund wird durch die identischen Gold- und Silbergehalte in Barren von Zypern und Sardinien (Abb. 57) ganz wesentlich bestärkt. In qualitativer Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß sich der zypriotische Kupferhandel spätestens ab dem 13. Jahrhundert v. Chr. nach Westen orientierte, ist der Befund, daß alle analysierten Barren aus dem Schiffswrack vom Kap Gelidonya von Zypern stammen, das Schiff also sehr wahrscheinlich von Osten nach Westen unterwegs war. Von Ulu Burun sind noch zu wenige Analysen veröffentlicht, um eine ähnliche Aussage treffen zu können.

## 6. Zusammenfassung

Obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, daß gediegene Metalle schon sehr früh in den Gesichtskreis des Menschen traten, ist das Auftauchen der Metalle im archäologischen Fundbestand eng gekoppelt an den Übergang zur neolithischen Lebensweise. Dabei hat die Beherrschung und gezielte Anwendung des Feuers auf verschiedene Materialien offensichtlich von Beginn an eine entscheidende Rolle gespielt. Es ist sicher kein Zufall, daß die drei Werkstoffe, zu deren Herstellung hohe Temperaturen nötig sind, nämlich Kalkmörtel, Keramik und Metall im selben Zeitraum und in derselben Region erstmals erscheinen.



Wie nicht anders zu erwarten, verläuft die technologische Entwicklung anfangs recht langsam aber vermutlich weniger schematisch, als in verschiedenen, von heutigen technologischen Kenntnissen geprägten Modellen postuliert. Es scheint zu Beginn eine lange Phase gegeben zu haben, in der verschiedene Materialien – u. a. auch Erze – der Wirkung des Feuers ausgesetzt wurden, wodurch gediegen Kupfer »getempert« und wahrscheinlich gelegentlich Blei erschmolzen wurde, wie frühkeramikzeitliche Bleifunde nahelegen. Auch eine zufällige Erzeugung geringer Mengen von Kupfer aus oxidischen Erzen ist denkbar, denn die Reduktion kann auch unterhalb des Schmelzpunktes von Kupfer z. B. in einem Holzkohlebett stattfinden. Ein solcher Prozeß wurde bisher nicht eindeutig nachgewiesen, obwohl man zwei kleine Erzfunde von Catal Hüyük in dieser Richtung interpretieren könnte. Die Ursache für diese gelegentlich als »Experimentierphase« bezeichnete Entwicklung ist unklar. Es ist aber offensichtlich, daß Metalle in dieser Periode keine nennenswerte Bedeutung in der Gesellschaft spielten, denn gediegen Kupfer war wahrscheinlich genügend vorhanden und hätte bei Bedarf, ähnlich wie Obsidian, über weite Strecken transportiert werden können. Es ist vielmehr denkbar, daß beim Übergang zur sesshaften Lebensweise die Mörteltechnologie eine viel wichtigere Rolle spielte und daß die Metallurgie sozusagen nur ein pyrotechnologischer Nebenzweig war.

Die Erzeugung schmelzflüssigen Kupfers erfordert Temperaturen von mehr als 1100° C, die weder für die Herstellung von Mörtel noch von Keramik zwingend notwendig sind. Um solche hohe Temperaturen zu erzielen und über eine gewisse Zeit zu halten, sind besondere Vorkehrungen nötig (Abdeckung zur Vermeidung von Wärmeverlusten, Düsen oder Windkanäle zur Optimierung der Luftzufuhr), die vermutlich zuerst für die Herstellung hochgebrannter Keramik entwickelt wurden und nicht um Kupfer zu schmelzen. Es ist deshalb wohl kein Zufall, daß die frühesten Objekte, die eindeutig aus geschmolzenem Kupfer hergestellt wurden, in der 'Obed-Zeit auftauchen, als auch hochgebrannte Keramik in Gebrauch kam. Die weitere Entwicklung ist vermutlich im Zusammenhang mit der frühen Urbanisierung zu sehen und mit der einhergehenden Spezialisierung verschiedener Produktionszweige. Jedenfalls stammen die frühesten Zeugnisse einer richtigen Schmelztechnologie von Kupfer einschließlich der Verhüttung von Erzen unter Bildung von Schlacke aus der Uruk-Zeit. Schon Wertime (1971; 1973) hat auf den Zusammenhang zwischen Pyrometallurgie und Urbanisierung hingewiesen, die sich zuerst in Vorderasien vollzogen und nach allgemeinem Verständnis von dort aus langsam ausbreiteten. In diesem Raum beginnt sich eine sehr langsame, nahezu fünf Jahrtausende währende Entwicklung der Metallurgie abzuzeichnen, die keineswegs stetig verlief und noch sehr unvollständig durch Fundmaterial dokumentiert ist. Wie jede technische Erneuerung wird auch die Entstehung der Metallurgie am besten durch eine Vielzahl kleiner, oftmals wiederholter Innovationen verständlich, die über viele Generationen akkumuliert und zusammengefaßt wurden. Wenn man die Metallurgie nicht isoliert betrachtet, sondern eingebettet in die allgemeine gesellschaftliche Entwicklung und im Verbund mit anderen Kulturtechniken, ist es zumindest schwer verständlich, daß ausgerechnet die komplexeste der drei frühen Hochtemperaturtechnologien unabhängig in verschiedenen Regionen der Alten Welt entstanden sein soll, wie in jüngerer Zeit häufig angenommen wird.

Dies gilt besonders für das Verhältnis von Vorderasien zu Südosteuropa, wo von Vertretern einer unabhängigen Entwicklung der Metallurgie in dieser Region der Ursprung des Ackerbaus in Vorderasien keineswegs in Frage gestellt wird. Es ist deshalb nur schwer einzusehen, warum dies nicht für die Metallurgie gelten kann. Ohnehin läßt sich eine Ausbreitung der Kenntnis der Metallgewinnung und -verarbeitung (Technologietransfer in moderner Terminologie) kaum widerlegen oder beweisen. Überprüfen und gegebenenfalls widerlegen kann man aber eine vermutete Herkunftsbeziehung mit Hilfe naturwissenschaftlicher Untersuchungen von Metallartefakten, die außerdem Aussagen über die metallurgischen Prozesse zu ihrer Herstellung und die Art des Rohstoffes erlauben. Die bisherigen Ergebnisse bezüglich der Herkunft von Metallartefakten, die durch die Einführung der Isotopenanalyse wesentlich sicherer geworden sind, zeigen mehrheitlich, daß zumindest ab dem 4. Jahrtausend v. Chr. Metalle (oder Erze) über weite Strecken transportiert wurden. Das kann kaum überraschen, wenn man bedenkt, daß der Transport anderer Materialien (Obsidian, Lapislazuli etc.) über mehrere tausend Kilometer z.T. schon weit früher gut belegt ist. Im Gegensatz zu Obsidian ist aber bei Lagerstätten bisher kein »Diffusionshof« rund um ein Vorkommen festgestellt worden in dem Sinne, daß die Zahl der Metallfunde in der Nähe einer Lagerstätte systematisch



zunimmt. Im Gegenteil, eine Reihe von Herkunftsbeziehungen zwischen Endprodukt und Erzvorkommen, die aufgrund geographischer Nähe vermutet worden war, erwies sich als nicht stichhaltig. Trotz dieser mehrheitlich negativen Ergebnisse ist ein großer Fortschritt insofern erzielt worden, als nunmehr die Möglichkeit weiträumiger Transporte und damit Kulturkontakte mit vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkung wieder in den Blickpunkt rücken<sup>67</sup>.

<sup>67</sup> Für die Durchsicht von frühen Versionen dieser Arbeit und für hilfreiche Diskussionen sowie wertvolle Anregungen möchte ich Frau Prof. H. Todorova, Sofia, und den Herren Prof. H. Hauptmann, Heidelberg, Dr. R. Krause, Stuttgart, Prof. J. D. Muhly, Philadelphia, Mag. J. Obereder, Wien, und Prof. Chr. Strahm, Freiburg, sehr herzlich danken.

Den Anstoß für solch eine Übersicht gab die langjährige Zusammenarbeit und Diskussion mit Herrn Dr. H. Schickler über das Stuttgarter SAM-Projekt. Für sein Interesse und seine stete Gesprächsbereitschaft möchte ich mich an dieser Stelle ebenfalls bedanken.

#### LITERATURABKÜRZUNGEN

- Allert, J. D., Rapp, G. jr., Vitali, V. und Henrickson, E. 1991: Trace-element variability of native copper within a large ore body: the Kingston mine, Michigan, USA. *Geoarchaeology. An International Journal* 6 (4), 337-354.
- Amov, B., Baldjieva, T., Breskovska, V., Dimitrov, R., Kolovski, B., Stojkov, H. und Todorov, T. 1985: Isotopic composition of lead, problems of genesis and age of ore deposits in south Bulgaria. *Geol. rudn. mestorozd.* 3, 3-17.
- Anderberg, M. R. 1973: *Cluster analysis for applications*. New York.
- Arik, R. O. 1937: *Les Fouilles d'Alaca Höyük*. Ankara.
- Arne, T. J. 1945: *Excavations at Shah Tepe*.
- Aurenche, O., Évin, J. und Gascó, J. 1987: Une séquence chronologique dans le Proche Orient de 12.000 à 3.700 BC et sa relation avec les données du radiocarbène. In: O. Aurenche, J. Évin und F. Hours (Hrsg.), *Chronologies in the Near East. BAR International Series 379 (ii)* Oxford, 691-736.
- Bachmann, H.-G. 1991: Archäometallurgie des Silbers. *Die Geowissenschaften* 9, 12-17.
- Bader, N. O. 1989: Earliest cultivators in northern Mesopotamia. *Academy of Sciences of the USSR, Institute of Archaeology, »Nauka«*, Moskau.
- Bader, N. O., Merpert, N. J. und Munčae, R. M. 1981: Soviet expedition's survey in the Sinjar valley. *Sumer* 37, 55-95.
- Baer, K. E. von 1876: Von wo das Zinn zu den ganz alten Bronzen gekommen sein mag? *Archiv f. Anthr.* 9, 263.
- Bar-Adon, P. 1980: *The cave of the treasure. Jerusalem 1980*.
- Barker, G. und Slater, E. 1971: The first metallurgy in Italy in the light of the metal analyses from the Pigorini Museum. *Bull. Paletn. Italiana* 80, 183-212.
- Becker, B., Kromer, B. und Trimborn, P. 1991: A stable-isotope tree-ring timescale of the Late Glacial/Holocene boundary. *Nature* 353, 647-649.
- Begemann, F., Schmitt-Strecker, S. und Pernicka, E. 19... : The metal finds from Thermi III-V: a chemical and lead isotope study. *Studia Troica* II, 219-239.
- Begemann, F., Pernicka, E. und Schmitt-Strecker, S. 1993: The metal finds from Ilipinar and the advent of arsenical copper. *Anatolica* (im Druck).
- Bernabo-Brea, L. 1964: *Poliochni. Città preistorica nell'isola di Lemnos, Vol. I*. Rom.
- Bertemes, F. 1989: *Das frühbronzezeitliche Gräberfeld von Gemeinlebarn. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde Bd. 45*, Habelt, Bonn.
- Berthoud, T. 1979: *Etude par l'analyse de traces et la modelisation de la filiation entre minerai de cuivre et objets archéologiques du Moyen-Orient (IVème et IIIème millénaire avant notre ère)*. Thèse Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Berzelius, J. J. 1836/37: Undersökning af metallmassen i några fornlemningar. *Annaler f. Nord. Oldkyndighet* 1836/37, 104-108.
- Bilgi, Ö. 1984: Metal objects from Ikiztepe - Turkey. *Beiträge zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie, Band 6*, 31-96.



- 1990: Metal objects from İkiztepe – Turkey. *Beiträge zur Allgemeinen und Vergleichenden Archäologie*, Band 9-10, 119-219.
- Bjorkman, J. K. 1968: A sketch of metals and metalworkers in the ancient Near East. Unveröffentlichte Master Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia.
- 1973: Meteors and meteorites in the ancient Near East. *Meteoritics* 8, 91-130.
- Boni, M. und Köppel, V. 1985: Ore-lead isotope pattern from the Iglesias-Sulcis Area (SW Sardinia) and the problem of remobilization of metals. *Mineral. Deposita* 20, 185-193.
- Boomert, A. 1975: A contribution to the classification of spectro-analyses of prehistoric metal objects. *Helinium* XV, 134-161.
- Bordaz, J. 1964: Suberde excavations, 1964. *Anat. Studies* 15, 32-32.
- Braidwood, R. und Braidwood, L. 1960: Excavations in the plain of Antioch (OIP 61), University of Chicago Press, Chicago.
- Braidwood, L. S. und Braidwood, R. 1983: Prehistoric archaeology along the Zagros flanks (OIP 105), University of Chicago Press, Chicago.
- Branigan, K. 1974: Aegean metalwork of the Early and Middle Bronze Age. Oxford.
- Breunig, P. 1987: <sup>14</sup>C-Chronologie des vorderasiatischen, südost- und mitteleuropäischen Neolithikums. Böhlau-Verlag, Köln, Wien.
- Brill, R. und Wampler, J. M. 1965: Isotope ratios in archaeological objects of lead. In: W. J. Young (Hrsg.), *Application of science in the examination of works of art*. Boston, 155-166.
- Brookins, D.G. 1988: Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Brunton, G. 1935: Pesesh-kef' Amulets. *Ann. Serv. Ant. d'Egypte* 35, 214.
- Bucha, V. 1970: Influence of the earth's magnetic field on radiocarbon dating. In: I.U. Olsson (Hrsg.), *Radiocarbon variations and absolute chronology*. Almqvist und Wiksell, Stockholm, 501-511.
- Buchholz, H. G. 1959: Keftiubarren und Erzhandel im zweiten vorchristlichen Jahrtausend. *Prähist. Zeitschr.* 37, 1-40.
- 1967: Analysen prähistorischer Metallfunde aus Zypern und den Nachbarländern. *Berliner Jahrb. Vor- und Frühgesch.* 7, 189-256.
- Buchwald, V. F. 1975: Handbook of iron meteorites, their history, distribution, composition and structure. University of California Press, Los Angeles.
- Buchwald, V. F. und Mosdal, G. 1985: Meteoritic iron, telluric iron and wrought iron in Greenland. *Meddelelser om Grønland. Man and Society*, No. 9, Kopenhagen.
- Budd, P. 1991: Metallographic investigation of eneolithic arsenical copper artefacts from Mondsee, Austria. *Journal Hist. Met. Soc.* 25 (2), 99-108.
- Budd, P., Gale, D., Pollard, A. M., Thomas, R. G. und Williams, P. A. 1992: The early development of metallurgy in the British Isles. *Antiquity* 66, 677-86.
- Butler, J.J. 1978: Rings and ribs: the copper types of the »ingot hoards« of the central European Early Bronze Age. In: M. Ryan (Hrsg.), *The origins of metallurgy in Atlantic Europe; Proceedings of the fifth Atlantic Colloquium*, Dublin, 345-362.
- Çağatay, A., Altun, Y. und Arman, B. 1980: Türkiye'de ilk defa Bursa-Soğukpınar Madenbelenitepe'de saptanan kalay cevherleşmesi. *MTA, Bulletin* 92, 40-49.
- Caley, E. R. 1967: The early history of chemistry in the service of archaeology. *Journ. Chem. Education* 44, 120-128.
- Çambel, H. und Braidwood, R.J. 1983: Çayönü Tepesi: Schritte zu neuen Lebensweisen. In: R. M. Boehmer und H. Hauptmann (Hrsg.), *Beiträge zur Altertumskunde Kleinasiens. Festschrift K. Bittel*, Mainz, 155-166.
- Caneva, C. und Palmieri, A. M. 1983: Metalwork at Arslantepe in late Chalcolithic and Early Bronze I: The evidence from metal analyses. In: Frangipane, M. und Palmieri, A. (Hrsg.), *Perspectives on protourbanization in eastern Anatolia: Arslantepe (Malatya). An interim report on 1975-1983 campaigns*. *Origini* 12 (2), 637-654.
- Černych, N. E. 1966: Istorija drevnejšej metallurgii Vostočnoj Evropy. *Mat i Issled. Arch SSSR* 132, Moskau-Leningrad.
- 1978a: Aibunar – a balkan copper mine of the fourth millennium BC. *Proc. Prehist. Soc.* 44, 203-217.
- 1978b: Gornoje delo i metallurgija v drevnejšej Bolgarii (Mining and Metallurgy in Ancient Bulgaria). Sofia.
- 1992: *Ancient metallurgy in the USSR*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Champion, T., Gamble, C., Shennan, S. und Whittle A. 1984: *Prehistoric Europe*. Academic Press, London.
- Chapman, J. 1981: The Vinča culture of south-east Europe: studies in chronology, economy and society. *BAR Internat. Ser.*, Oxford.
- Chapman, J. C. und Tylecote, R. F. 1983: Early copper in the Balkans. *Proc. Prehist. Soc.* 49, 373-376.
- Charles, J. A. 1980: The coming of copper and copperbase alloys and iron: a metallurgical sequence. In: T. A. Wertime and J. D. Muhly (Hrsg.), *The coming of the Age of Iron*, New Haven und London, 151-183.



- Chase, W. T. 1974: Comparative analysis of archaeological bronzes. In: C. W. Beck (Hrsg.), *Archaeological chemistry* (Advances in Chemistry Series No. 138), 148-185.
- Childe, V. G. 1939: The Orient and Europe. *Amer. J. Arch.* 44, 10-26.
- Christoforidis, A., Pernicka, E. und Schickler, H. 1988: Ostalpine Kupferlagerstätten und ihre Bedeutung für die prähistorische Metallgewinnung in Mitteleuropa. *Jahrb. RGZM* 35, 533-536.
- Clasen, D. 1977: *Nebengestein und Erzführung der Cu-Lagerstätte Mitterberg (Salzburg)*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Coghlan, H. H. 1939: Some experiments on the origin of early copper. *Man* 92, 106-108.
- 1961: Some problems concerning the manufacture of copper shaft-hole axes. *Arch. Austriaca* 29, 57-75.
- 1962: A note upon native copper: its occurrence and properties. *Proc. Prehist. Soc.* 28, 58-67.
- Coles, J. M. 1982: The Bronze Age in northwestern Europe: problems and advances. In: F. Wendorf und A. E. Close (Hrsg.), *Advances in World Archaeology* 1, New York, 265-321.
- Comşa, E. 1991: L'utilisation du cuivre en Roumanie pendant le Néolithique moyen. In: J. P. Mohen und C. Eluère (Hrsg.), *Découverte du Métal*. Picard, Paris, 85-92.
- Conophagos, C. E. 1980: *Le Laurium antique et la technique grecque de la production de l'argent*. Athen 1980.
- Constantinou, G. 1982: Geological features and ancient exploitation of the cupriferous sulphide orebodies of Cyprus. In: J. D. Muhly, R. Maddin und V. Karageorghis (Hrsg.), *Early metallurgy in Cyprus 4000-500 B.C.*, Larnaca, 13-24.
- Cooke, S. R. B. und Aschenbrenner, S. 1975: The occurrence of metallic iron in ancient copper. *Journal Field Arch.* 2, 251-266.
- Craddock, P. T. 1978: The composition of the copper alloys used by the Greek, Etruscan and Roman civilizations, 3. The origins and early use of brass. *Journal Arch. Science* 5, 1-16.
- 1980: The first brass: some early claims reconsidered. *MASCA Journal* 1 (5), 131-133.
- Craddock, P. T. und Gale, D. 1988: Evidence for early mining and extractive metallurgy in the British Isles: Problems and potentials. In: E. A. Slater und J. O. Tate (Hrsg.), *Science and Archaeology*. Glasgow 1987. BAR British Series 196, Oxford, 167-191.
- Damon, P. E. 1987: The history of the calibration of radiocarbon dates by dendrochronology. In: O. Aurenche, J. Evin und F. Hours (Hrsg.), *Chronologies du Proche Orient/Chronologies in the Near East*. BAR, Internat. Series 379 (i), 61-104. Oxford.
- Davy, H. 1815: Some experiments and observations on the colour used in painting by the ancients. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 105, 97.
- Dayton, J. E. und Dayton, A. 1986: Uses and limitations of lead isotopes in archaeology. In: J. S. Olin und M. J. Blackman (Hrsg.), *Proceedings of the 24th International Archaeometry Symposium*, Washington, D.C., 13-41.
- De Jesus, P. 1980: The development of prehistoric mining and metallurgy in Anatolia. BAR, Internat. Series 74. Oxford.
- Delougaz, P., Hill, H. und Lloyd, S. 1967: Private houses and graves in the Diyala Region (OIP 88), University of Chicago Press, Chicago.
- Diehl, E. 1944: Beitrag zur Kenntnis der Erzfundstellen Irans. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 24, 333-371.
- Doelter, C. 1916: *Die Mineralschätze der Balkanländer und Kleinasien*. Enke, Stuttgart.
- Dougherty, R. C. und Caldwell, J. R. 1966: Evidence of early pyrometallurgy in the Kerman range in Iran. *Science* 153, 984-985.
- Dunham, D. und Young, W. J. 1942: An occurrence of iron in the Fourth Dynasty. *Journal Egyptian Arch.* 28, 57-58.
- Easton, D. F. 1976: Towards a chronology for the Anatolian Early Bronze Age. *Anatolian Stud.* 26, 145-173.
- Echt, R., Thiele, W. R. und Ivanov, I. 1991: Varna: Untersuchungen zur kupferzeitlichen Goldverarbeitung. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche*. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55, 633-692.
- Eckel, F. 1992: Studien zur Form- und Materialtypologie von Spangenbarren und Ösenringbarren: zugleich ein Beitrag zur Frage der Relation zwischen Kupferlagerstätten, Halbzeugproduktion und Fertigwarenhandel. *Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde*, Bd. 54. Bonn.
- Ecsedy, I. 1990: On the early development of prehistoric metallurgy in southeastern Transdanubia. *Godišnjak Sarajevo* 28, 209-231.
- Efe, T. 1990: An inland Anatolian site with pre-Vinča elements: Orman Fidanlığı, Eskişehir. A reexamination of Balkan-Anatolian relations in the fifth millennium B.C. *Germania* 68, 67-113.
- El Gayar, El Sayed und Jones, M. P. 1989: Metallurgical investigation of an iron plate found in 1837 in the Great Pyramid at Gizeh, Egypt. *Journ. Hist. Met. Soc.* 23 (2), 75-83.
- Elliot Smith, Sir G. 1929: *The migration of early culture*. Manchester University Press.



- Eluère, C. 1989: L'or de Varna. In: *Le premier or de l'humanité en Bulgarie, 5e millénaire*. Ausstellungskatalog, Editions de la Réunion des musées nationaux, Paris, 61-69.
- Eluère, C. und Raub, C. J. 1991: New investigations on early gold foil manufacture. In: E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Archaeometry '90*. Basel-Boston-Berlin, 45-54.
- El-Wailly, F. und Behnam, Abu es-Soof 1965: The excavations at Tell es-Sawwan, First preliminary report. *Sumer* 21, 17-32.
- Esin, U. 1969: Kuantitatif Spektral Analiz Yardimiyla Anadolu'da Başlangıcından Asur Kolonileri Çağına Kadar Bakır ve Tunç Madenciligi. *Tas Matbaası*, Istanbul.
- 1976: Die Anfänge der Metallverwendung und Bearbeitung in Anatolien (7500-2000 v. Chr.). In: H. Müller-Karpe (Hrsg.), *Les Débuts de la Metallurgie*, Union Intern. des Science Préhistoriques et Protohistoriques, Coll. XXIII, Nice, 209-246.
- 1981: Die chalkolithischen, arsen-kupferzeitlichen und frühbronzezeitlichen Kulturen Anatoliens anhand der Metallanalysen. In: J. Guilaine (Hrsg.), *El origen del la metalurgia* (X UISPP, Mexico, 19.-24. Oct. 1981, Comisión XVI), Mexico City, 105-123.
- 1985: Değirmentepe (Malatya), 1984. *Anatolian Stud.* 35, 188-189.
- Esin, U., Bıçkıcı, E., Özbasaran, M., Atli, N. B., Berker, D., Yagmur, I. und Atli, A. K. 1991: Salvage excavations at the pre-pottery site of Asıklı Höyük in central Anatolia. *Anatolica XVII*, 124-174.
- Esser, B. K. und Turekian, K. K. 1993: The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3093-3104.
- Farquhar, R. M. und Fletcher, J. R. 1984: The provenience of galena from Archaic Woodland sites in northeastern North America: lead isotope evidence. *American Antiquity* 49, 774-785.
- Fellenberg, L. R. von 1863: *Analysen antiker Bronzen*, 6. Forts., Berner Mitteilungen, 1863.
- Forbes, R. J. 1971: *Studies in ancient technology*, Vol. VIII, E. J. Brill, Leiden.
- 1972: *Studies in ancient technology*. Vol. IX, E. J. Brill, Leiden.
- France-Lanord, A. und De Contenson, H. 1973: Une pendologie en cuivre natif de Ramad. *Paléorient* 1, 109-115.
- Frangipane, M. 1985: Early developments of metallurgy in the Near East. In: M. Liverani, A. Palmieri und R. Peroni (Hrsg.), *Studi di Paleologia in Onore di Salvatore M. Puglisi*, Rom, 215-228.
- Frankfort, H. 1934: Iraq excavations of the Oriental Institute 1932/33. *OIC* 17, Chicago.
- French, D. H. 1962: Excavations at Can Hasan. First preliminary report, 1961. *Anatolian Stud.* 12, 27-40.
- Friedensburg, F. 1936: Die mineralischen Bodenschätze als weltpolitische und militärische Machtfaktoren. Enke, Stuttgart.
- Friedman, A. M., Conway, M., Kastner, M., Milsted, J., Metta, D., Fields, P. R. und Olsen, E. 1966: Copper artifacts: correlation with some types of copper ores. *Science* 152, 1504-1506.
- Frierman, J. 1969: The Balkan graphite ware. Appendix II in C. Renrew, *The autonomy of the south-east European Copper Age*. *Proc. Prehist. Soc.* 35, 175-176.
- Fukai, S. und Matsutani, T. 1977: Excavations at Telul eth-Thalathat. *Sumer* 33, 48-64.
- Gale, N. H. 1989: Archaeometallurgical studies of late Bronze Age oxide copper ingots from the Mediterranean region. In: A. Hauptmann, E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Old World Archaeometallurgy*. Der Anschnitt. Beiheft 7, Bochum, 247-268.
- 1991: Copper oxhide ingots: their origin and their place in the Bronze Age metals trade in the Mediterranean. In: N. H. Gale (Hrsg.), *Bronze Age trade in the Mediterranean*. *Studies in Mediterranean Archaeology* XC, Jonsered, 197-239.
- Gale, N. H. und Stos-Gale, Z. A. 1981a: Ancient Egyptian silver. *Journal Egyptian Arch.* 67, 103-115.
- 1981b: Cycladic lead and silver metallurgy. *Ann. Brit. School Athens* 76, 169-224.
- 1986: Oxhide ingots in Crete and Cyprus and the Bronze Age metals trade. *Ann. Brit. School Athens* 81, 81-100.
- Gale, N. H., Gentner, W. und Wagner, G. A. 1980: Mineralogical and geographical sources of Archaic Greek coinage. *Metallurgy in Numismatics* 1, 3-49.
- Gale, N. H., Stos-Gale, Z. A., Lilov, F., Dimitrov, M. und Todorov, T. 1991: Recent Studies of Eneolithic Copper ores and Artefacts in Bulgaria. In: J.-P. Mohen und C. Éluère (Hrsg.), *Découverte du Métal*. Paris, 49-75.
- Garrels, R. M. und Christ, C. R. 1965: *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Bow, New York.
- Garstang, J. 1953: *Prehistoric Mersin*. Clarendon, Oxford.
- Gerlach, W. und Schweitzer, E. 1930: *Die chemische Emissionsspektralanalyse*. Teil I. Leipzig.
- Ghirshman, R. 1939: *Fouilles de Sialk*, Vol. I., 16-17.
- Giles, D. L. und Kuijpers, E. P. 1974: Stratiform copper deposit, northern Anatolia, Turkey: evidence for Early Bronze I (2800 B.C.) mining activity. *Science* 186, 823-825.



- Glumac, P. D. und Todd, J. A. 1987: New evidence for the use of lead in prehistoric southeast Europe. *Archaeomaterials* 2 (1), 2937.
- 1991: Eneolithic copper smelting slags from the middle Danube basin. In: E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Archaeometry '90*. Basel-Boston-Berlin, 155-164.
- Goldmann, H. 1956: Excavations at Gözlü Kule, Tarsus II. Princeton.
- Gourdin, W. H. und Kingery, W. D. 1975: The beginnings of pyrotechnology: neolithic and Egyptian lime plaster. *Journal Field Arch.* 2, 133-150.
- Grögler, N., Geiss, J., Grünenfelder, M. und Houtermans, F. G. 1966: Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung der Herkunft römischer Bleirohre und Bleibarren. *Zeitschr. Naturforsch.* 21a, 1167-1172.
- Guilbert, J. M. und Park, C. F. 1986: The geology of ore deposits. W. H. Freeman & Co., New York.
- Härke, H. 1978: Probleme der optischen Emissionsspektalanalyse in der Urgeschichtsforschung. *Prähist. Zeitschr.* 53, 165-276.
- Hall, M. E. und Steadman, S. R. 1991: Tin and Anatolia: another look. *Journal Mediterranean Arch.* 4, 217-234.
- Hall, H. R. und Woolley, C. L. 1927: *Ur Excavations 1 - Al 'Ubaid*. Oxford.
- Hartigan, J. A. 1975: *Clustering algorithms*. New York.
- Hase, F.-W. von 1990: Ägäische Importe im zentralen Mittelmeergebiet in späthelladischer Zeit (SH I-SH III C). In: *Orientalisch-ägäische Einflüsse in der europäischen Bronzezeit: Ergebnisse eines Kolloquiums*. Habelt, Bonn, 80-108.
- Hauptmann, A. 1980: Zur frühbronzezeitlichen Metallurgie von Shar-i Sokhta (Iran). *Der Anschnitt* 2/3, 55-61.
- 1985: 5000 Jahre Kupfer in Oman 1. Die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit. *Der Anschnitt*, Beih. 4, Bochum.
- 1989: The earliest periods of copper production in Feinan/Jordan. In: A. Hauptmann, E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Old World Archaeometallurgy*. *Der Anschnitt*. Beih. 7, Bochum, 119-135.
- Hauptmann, A., Weisgerber, G. und Bachmann, H.-G. 1988: Early copper metallurgy in Oman. In: R. Maddin (Hrsg.), *The beginning of the use of metals and alloys*. MIT Press, Cambridge, Mass., 34-51.
- Hauptmann, A., Begemann, F., Heitkemper, E., Pernicka, E. und Schmitt-Strecker, S. 1992: Early copper production at Feinan, Wadi Arabah, Jordan. *Archaeomaterials* 6, 1-33.
- Hauptmann, A., Lutz, J., Pernicka, E. und Yalçin, Ü. 1993: Zur Technologie der frühesten Kupferverhüttung im östlichen Mittelmeerraum. In: M. Frangipane, H. Hauptmann, M. Liverani, P. Matthiae und M. Mellink (Hrsg.), *Between the rivers and over the mountains, archaeologica Anatolica et Mesopotamica Alba Palmieri dedicata*. Rom, 541-572.
- Hauptmann, H. 1982: Die Grabungen auf dem Norşuntepe 1974. *Keban Project 1974-1975 activities*, Ankara, 1370.
- 1993: Ein Kultgebäude in Nevalı Çori. In: M. Frangipane, H. Hauptmann, M. Liverani, P. Matthiae und M. Mellink (Hrsg.), *Between the rivers and over the mountains, archaeologica Anatolica et Mesopotamica Alba Palmieri dedicata*. Rom, 37-69.
- Heide, F. 1957: *Kleine Meteoritenkunde*. Heidelberg.
- Heinrich, E. 1936: Kleinfunde aus den archaischen Tempelschichten in Uruk. Berlin.
- 1937: Die Grabung im Planquadrat K XVII. In: Uruk-Warka, *Achter vorläufiger Bericht*. Berlin, 27-55.
- Herrmann, G. 1968: Lapis lazuli: the early phases of its trade. *Iraq* 30, 21-57.
- Herzfeld, E. 1930: *Die vorgeschichtlichen Töpfereien von Samarra*. D. Reimer, Berlin.
- Heskel, D. und Lamberg-Karlovsky, C. C. 1980: An alternative sequence for the development of metallurgy: Tepe Yahya, Iran. In: T. A. Wertime und J. D. Muhly (Hrsg.), *The coming of the Age of Iron*, New Haven und London, 229-265.
- Hillen, C. 1955: The early development of metal-working in the ancient Near East. Ph. D. University of Chicago.
- Hodson, F. R. 1969a: Searching for structure within multivariate archaeological data. *World Archaeology* 1, 90-105.
- 1969b: Cluster analysis and archaeology: some new developments and applications. *World Archaeology* 1, 299-320.
- Hoefs, J. 1987: *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hole, F. 1977: Studies in the archaeological history of the Deh Luran plain: The excavation of Chagha Sefid. *Memoirs of the Museum of Anthropology* No. 9, University of Michigan, Ann Arbor.
- Hole, F., Flannery, K., und Neely, J. A. 1969: Prehistory and human ecology of the Deh Luran Plain. An early village sequence from Khuzistan. *Memoirs of the Museum of Anthropology* No. 1, University of Michigan, Ann Arbor.
- Horedt, K. 1976: Die ältesten neolithischen Kupferfunde Rumäniens. *Jahresschr. Mitteldt. Vorgesch.* 60, 175-181.
- Houtermans, F. G. 1960: Die Bleimethoden der geologischen Altersbestimmung. *Geol. Rundschau* 49, 168-196.



- Hughes, M. J., Curtis, J. E. und Hall, E. T. 1981: Analyses of some Urartian bronzes. *Anat. Studies* 31, 141-145.
- Ivanov, S. I. 1978: Die Schätze der Warnaer chalkolithischen Nekropole, Sofia 1978.
- Jarrige, J.-F. 1985: A propos d'un foret à tige helicoidale en cuivre de Mundigak. In: J.-L. Hulot, M. Yon und Y. Calet (Hrsg.), *De l'Indus aux Balkans (Recueil a la mémoire de Jean Deshayes)*, 281-292.
- Jisl, L. 1967: Hromadné nálezy kovových předmětů na Kotouči u Štramberka. *Časopis Slezského Muzea Opava* XVI, 14-36.
- Jovanović, B. 1976: Rudna Glava – ein Kupferbergwerk des frühen Eneolithikums in Ostserbien. *Der Anschnitt* 28, Bochum, 150-157.
- Junghans, S., Klein, H. und Scheufele, E. 1954: Untersuchungen zur Kupfer- und Frühbronzezeit Süddeutschlands. *Ber. RGK* 34, 77-114.
- Junghans, S., Sangmeister, E. und Schröder, M. 1960: Metallanalysen kupferzeitlicher und frühbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa. Berlin 1960.
- 1968: Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas 1-3. Berlin 1968.
- 1974: Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas 4. Berlin 1974.
- Kalicz, N. 1988: The new results of the investigation on the Hungarian Copper Age. *Rassegna Arch.* 7, 75-103.
- Kaptan, E. 1983: The significance of tin in Turkish mining history and its origin. *Bulletin of the Mineral Resources and Exploration Institute of Turkey* 95/96, 106-114.
- 1986: Ancient mining in the Tokat province, Anatolia: new finds. *Anatolica* 13, 19-36.
- Kind, C.-J. 1988: Das Mesolithikum in Württemberg. In: D. Planck (Hrsg.), *Archäologie in Württemberg*. Stuttgart, 55-70.
- Kingery, W. D. und Frierman, J. 1974: The firing temperature of a Karanovo sherd and inferences about South-East European chalcolithic refractory technology. *Proc. Prehist. Soc.* 40, 204-205.
- Kingery, W. D., Vandiver, P. B. und Prickett, M. 1988: The beginnings of pyrotechnology, Part II: Production and use of lime and gypsum plaster in the pre-pottery Neolithic Near East. *Journal Field Arch.* 15, 219-244.
- Köppel, V. und Grünenfelder, M. 1979: Isotope geochemistry of lead. In: E. Jäger und J. C. Hunziker (Hrsg.), *Lectures in isotope geology*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 134-153.
- Kohlmeyer, K. 1991: Frühe Bleiverarbeitung im Vorderen Orient. Vortrag gehalten beim Kolloquium »Handwerk und Technologie im Alten Orient«, Vorderasiatisches Museum Berlin, 12. bis 15. 3. 1991.
- Korfmann, Manfred (Hrsg.) 1987: *Demircihüyük II: Naturwissenschaftliche Untersuchungen*. Von Zabern, Mainz.
- Koşay, H. 1944: Ausgrabungen von Alaca Höyük. Ankara.
- 1951: *Les fouilles d'Alaca Höyük*. Ankara.
- Koslowski, S. K. 1990: Nemrik 9: Pre-pottery neolithic site in Iraq. General report – season 1985-1986. Warschau 1990.
- Koukouli-Chrysantaki, C., Weisgerber, G. und Gialoglou, G. 1988: Prähistorischer und junger Bergbau auf Eisenpigmente auf Thasos. In: G. Weisgerber und G. A. Wagner (Hrsg.), *Antike Edel- und Buntmetallgewinnung auf Thasos*. *Der Anschnitt*, Beih. 6, 241-244.
- Krause, R. 1988: Die endneolithischen und frühbronzezeitlichen Grabfunde auf der Nordstadterrasse von Singen am Hohentwiel. *Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Württemberg*, Bd. 32.
- Kromer, B. und Becker, B. 1993: German oak and pine <sup>14</sup>C calibration, 7200 BC to 9400 BC. *Radiocarbon* 35 (1), 125-135.
- Kryska, W. W. 1979: Blei in Geschichte und Kunst. Stuttgart 1979.
- Ladame, G. 1945: Les ressources métallifères de l'Iran. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 25, 165-303.
- Lamb, W. 1936: *Excavations at Thermi in Lesbos*. Cambridge.
- Lamberg-Karlovsky, C. C. 1967: Archaeology and metallurgical technology in prehistoric Afghanistan, India and Pakistan. *American Anthropologist* 69, 145-162.
- Leese, M. N., Craddock, P. I., Freestone, J. C. und Rothenberg, B. 1986: The composition of ores and metal objects from Timna, Israel. *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*, 2-3, 1985-86, 90-120.
- Levine, L. D. und Hamlin, C. 1974: The Godin Project: Seh Gabi. *Iran* XII, 211-213.
- Libby, W. F. 1955: *Radiocarbon dating*. University of Chicago Press, Chicago.
- Lichardus, J. 1991a: Die Kupferzeit als historische Epoche. Ein forschungsgeschichtlicher Überblick. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche*. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55, 13-32.
- 1991b: Die Kupferzeit als historische Epoche. Versuch einer Deutung. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche*. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55, 763-800.
- Lloyd, S. und Safar, F. 1954: Tell Hassuna. *Journal Near Eastern Stud.* 4, 262-285.



- Lüning, J. 1988: Frühe Bauern in Mitteleuropa im 6. und 5. Jahrtausend v. Chr. *Jahrb. RGZM* 35, 27-93.
- Lutz, J. 1990: Geochemische und mineralogische Aspekte der frühen Kupferverhüttung in Murgul/Nordost-Türkei. Dissertation Universität Heidelberg, 103 p.
- MacKay, E. 1929: A Sumerian palace and the »A« cemetery at Kish, Mesopotamia, Part II. *Field Museum of Natural History Anthropology Memoirs*, Vol. 1.2.
- McGeehan-Liritzis, V. und Taylor, J. W. 1987: Yugoslavian tin deposits and the Early Bronze Age industries of the Aegean region. *Oxford Journal Arch.* 6, 287-300.
- Maddin, R., Stech Wheeler, T. und Muhly, J. D. 1980: Distinguishing artifacts made of native copper. *Journal Arch. Science* 7, 211-225.
- Maddin, R., Stech, T. und Muhly, J. D. 1991: Çayönü Tepesi: The earliest archaeological artifacts. In: J. P. Mohen und C. Eluère (Hrsg.), *Découverte du Métal*. Picard, Paris, 375-386.
- Majidzadeh, Y. 1979: An early prehistoric coppersmith workshop at Tepe Ghabristan. *Akten des VII Internationalen Kongresses für iranische Kunst und Archäologie*. *Arch. Mitt. aus Iran, Ergänzungsband* 6, 82-92.
- 1989: An early industrial proto-urban center on the central plateau of Iran: Tepe Ghabristan. In: A. Leonard und B. B. Williams (Hrsg.), *Essays in Ancient Civilization presented to Helene Kantor*. *Stud. Ancient Oriental Civilization* 47, 157-173.
- Malfoy, J. M. und Menu, M. 1987: La métallurgie du cuivre à Suse aux IV<sup>e</sup> et III<sup>e</sup> millénaires: Analyses en laboratoire. In: F. Tallon, *Métallurgie Susienne I*, Paris, 355-377.
- Mallet, J. W. 1852: Account of a chemical examination of the Celtic antiquities in the collection of the Royal Academy, Dublin. *Phil. Diss.* Göttingen, Dublin 1852.
- Mallowan, M. E. L. 1936: The excavations at Tall Chagar Bazar and an archaeological survey of the Ḫabur region, 1934-5. *Iraq* 3, 1-86.
- 1937: The excavations at the Tall Chagar Bazar and an archaeological survey of the Ḫabur region. Second campaign, 1936. *Iraq* 4, 91-185.
- Mallowan, M. E. L. und Rose, J. C. 1935: Excavations at Tall Arpachiyah, 1933. *Iraq* 2, 1-178.
- Mason, B. 1966: *Principles of geochemistry*. 3. Aufl., Wiley, New York, London, Sydney.
- Massart, D. L. und Kaufman, L. 1983: The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis. New York.
- Mellaart, J. 1960: Excavations at Hacilar, third preliminary report. *Anatolian Stud.* 10, 87.
- 1964: Excavations at Çatal Hüyük, 1963. Third preliminary report. *Anat. Studies* 14, 39-119.
- 1967: Çatal Hüyük. A Neolithic town in Anatolia, New York 1967.
- 1975: *The neolithic of the Near East*. London.
- Mellink, M. 1965: Anatolian chronology. In: R. W. Ehrich (Hrsg.), *Chronologies in Old World archaeology*. Chicago.
- Menke, M. 1982: Studien zu den frühbronzezeitlichen Metalldepots Bayerns. *Jahresber. Bayer. Bodendenkmalpfl. für 1978/79*, Nr. 19/20.
- Merkel, J. 1983: Summary of experimental results for Late Bronze Age copper smelting and refining. *Museum Applied Science Center Journal* 2/6, 173-179.
- 1990: Experimental reconstruction of Bronze Age copper smelting based on archaeological evidence from Timna. In: B. Rothenberg (Hrsg.), *The ancient metallurgy of copper*. Institute of Archaeo-Metallurgical Studies, London.
- Mérpert, N. Y. und Munčaeu, R. M. 1977: Die früheste Metallurgie Mesopotamiens (in Russisch). *Sovietskaja Arch.* 1977, 154-163.
- 1987: The earliest levels at Yarim Tepe I and Yarim Tepe II in northern Iraq. *Iraq* 49, 1-36.
- Mérpert, N. Y., Munčaeu, R. M. und Bader, N. O. 1977: The investigations of the Soviet Expedition in Iraq 1974. *Sumer* 33, 65-104.
- Milligan, G. W. und Cooper, M. C. 1985: An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set. *Psychometrika* 50, 159-179.
- Milojčić, V. 1967: Die absolute Chronologie der Jungsteinzeit in Südosteuropa und die Ergebnisse der Radiocarbon (C14)-Methode. *Jahrb. RGZM* 14, 9-37.
- Moesta, H. 1991: Zur Methode metallkundlicher Untersuchungen am Beispiel des Meißels von Drama. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche*. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55, 623-632.
- Mohen, J.-P. 1990: *Métallurgie préhistorique. Introduction à la paléométallurgie*. Paris.
- Mond, R. und Myers, O. H. 1937: *Cemeteries of Armant I*. London.
- Montelius, O. 1899: *Der Orient und Europa*. Stockholm 1899.
- Moore, A. M. T. 1985: The development of neolithic societies in the Near East. In: F. Wendorf und A. E. Close (Hrsg.), *Advances in World Archaeology* 4, 1-69.
- Moorey, P. R. S. 1985: Materials and manufacture in ancient Mesopotamia: The evidence of archaeology and art. *BAR Internat. Series* 237, Oxford.



- 1988: Early metallurgy in Mesopotamia. In: R. Maddin (Hrsg.), *The beginning of the use of metals and alloys*. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 28-33.
- Mortensen, P. 1970: Tell Shimshara, Copenhagen, S. 123.
- Much, M. 1886: *Die Kupferzeit in Europa und ihr Verhältnis zur Cultur der Indogermanen*. Wien.
- Müller, J. 1991: Die ostadriatische Impresso-Kultur: Zeitliche Gliederung und kulturelle Einbindung. *Germania* 69, 311-359.
- Müller-Karpe, H. 1974: *Handbuch der Vorgeschichte 3: Kupferzeit*. München.
- Müller-Karpe, M. 1989: Neue Forschungen zur frühen Metallverarbeitung in Mesopotamien. *Jahrb. RGZM* 36, 179-192.
- Muhly, J. D. 1976: Supplement to »Copper and tin«. *Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* 46, 77-136.
- 1977: The copper ox-hide ingots and the Bronze Age metals trade. *Iraq* 39, 73-82.
- 1985: Sources of tin and the beginning of bronze metallurgy. *Am. Journal Arch.* 89, 275-291.
- 1986: Prehistoric background leading to the first use of metals in Asia. *Bull. Metals Museum* 11, 21-42.
- 1989: Çayönü Tepesi and the beginnings of metallurgy in the Ancient World. In: A. Hauptmann, E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Old World Archaeometallurgy. Der Anschnitt, Beih. 7*, 1-11.
- Muhly, J. D., Begemann, F., Öztunalı, Ö., Pernicka, E., Schmitt-Strecker, S. und Wagner, G. A. 1991: The bronze metallurgy of Anatolia and the question of local tin sources. In: E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Archaeometry '90*, Birkhäuser Verlag, Basel, 209-220.
- Muhly, J. D. und Pernicka, E. 1992: Early Trojan Metallurgy and Metals Trade. In: J. Herrmann (Hrsg.), *Heinrich Schliemann. Grundlagen und Ergebnisse moderner Archäologie 100 Jahre nach Schliemanns Tod*. Akademie Verlag, Berlin, 309-318.
- Neuninger, H. und Pittioni, R. 1962: Bemerkungen über zwei Methoden der spektralanalytischen Untersuchung urzeitlicher Kupfer- und Bronzeobjekte. *Arch. Austriaca* 31, 96-102.
- Neuninger, H., Pittioni, R. und Siegl, W. 1964: Frühkeramischzeitliche Kupfergewinnung in Anatolien. *Arch. Austriaca* 26, 52-66.
- Nissen, H. J. 1983: *Grundzüge einer Geschichte der Frühzeit des Vorderen Orients*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt.
- Noddack, I. und Noddack, W. 1934: Herkunftsuntersuchungen. *Angewandte Chemie* 47, 637-641.
- Northover, J. P. 1989: Properties and use of arsenic-copper alloys. In: A. Hauptmann, E. Pernicka und G. A. Wagner (Hrsg.), *Old World Archaeometallurgy. Der Anschnitt. Beih. 7*, 111-118.
- Oddy, W. A. 1972: The analysis of gold coins – a comparison of results obtained by non-destructive methods. *Archaeometry* 14, 109-117.
- Ottaway, B. S. 1974: Cluster analysis of impurity patterns in Armorico-British daggers. *Archaeometry* 16, 221-231.
- 1979: Analysis of the earliest metal finds from Gomolava. *Otazak iz rada Vojvodanski Muzeja* 25. Novisad. 53-59.
- 1982: Earliest copper artifacts of the Northalpine region: their analysis and evaluation. *Schr. Sem. Ur- und Frühgesch. Bern, Heft 7*.
- Otto, H. und Witter, W. 1952: *Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa*. Barth Verlag, Leipzig.
- Özdoğan, A. 1990: Archaeological contexts of the metal, slag, and ore finds at Çayönü. Vortrag, gehalten auf dem Ringberg-Symposium »Çayönü and the beginnings of metallurgy« 4.-9. Juni 1990.
- Özdoğan, M. 1991: Eastern Thrace before the beginning of Troy I. An archaeological dilemma. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55*, 217-226.
- Özdoğan, M. und Özdoğan, A. 1989: Çayönü – A conspectus of recent work. *Paléorient* 15, 65-74.
- Parrot, A. 1937-1939: Buchbesprechung zu »Mallowan: Excavations at Tall Chagar Bazar... Archiv für Orientforschung 12, 151-152.
- Patterson, C. C. 1971: Native copper, silver, and gold accessible to early metallurgists. *American Antiquity* 36, 286-321.
- Pernicka, E. 1984: Instrumentelle Multi-Elementanalyse archäologischer Kupfer- und Bronzeartefakte: Ein Methodenvergleich. *Jahrb. RGZM* 31, 517-531.
- 1986a: Metallanalysen. In: E. Feucht (Hrsg.), *Vom Nil zum Neckar*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 225-227.
- 1986b: Provenance Determination of Metal Artifacts: Methodological Considerations. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B14*, 24-29.
- 1987: Erzlagerstätten in der Ägäis und ihre Ausbeutung im Altertum: Geochemische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte. *Jahrb. RGZM* 34, 607-714.
- 1992: Evaluating lead isotope data: comments on E. V. Sayre, K. A. Yener, E. C. Joel und I. L. Barnes, 'Statistical evaluation of the presently accumulated lead isotope data from Anatolia and surrounding regions' III. *Archaeometry* 34, 322-326.



- Pernicka, E., Seeliger, T. C., Wagner, G. A., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C., Öztunalı, Ö. und Baranyi, I. 1984: Archäometallurgische Untersuchungen in Nordwestanatolien. *Jahrb. RGZM* 31, 533-599.
- Pernicka, E. und Wagner, G. A. 1985: Die metallurgische Bedeutung von Sifnos im Altertum. In: G. A. Wagner u. G. Weisgerber (Hrsg.), Silber, Blei und Gold auf Sifnos, prähistorische und antike Metallproduktion. Der Anschnitt, Beiheft 3, Selbstverlag des Deutschen Bergbaumuseums, Bochum, 200-211.
- Pernicka, E. und Wasson, J. T. 1987: Ru, Re, Os, Pt and Au in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1717-1726.
- Pernicka, E. und Hauptmann, A. 1989: Chemische und mineralogische Analyse einiger Erz- und Kupferfunde von Maadi. In: I. Rizkana und J. Seeher (Hrsg.), Maadi III, The non-lithic small finds and the structural remains of the Predynastic settlement. Verlag Philipp von Zabern, Mainz, 137-140.
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S. und Grimanis, A. P. 1990: On the composition and provenance of metal artefacts from Poliochni on Lemnos. *Oxford Journal Arch.* 9 (3), 263-297.
- Pernicka, E., Wagner, G. A., Muhly, J. D. und Öztunalı, Ö. 1992: Comment on the discussion of ancient tin sources in Anatolia. *Journal Mediterranean Arch.* 5, 91-98.
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S. und Wagner, G. A. 1993: Eneolithic and Early Bronze Age copper artefacts from the Balkans and their relation to Serbian copper ores. *Prähist. Zeitschr.* 68 (im Druck).
- Pernicka, E. und Schleiter, M. 1993: Untersuchung der Metallproben von Tell el Fara'in (Buto). In: M. von der Way, Die Ausgrabungen am Tell el Fara'in (Buto). (im Druck).
- Petrascheck W. E. und Pohl, W. 1982: Lagerstättenlehre. Schweizerbart, Stuttgart.
- Petrie, W. M. F. 1903: Abydos II. London.
- Petrie, W. M. F., Wainwright, G. A. und MacKay, E. 1912: The Labyrinth, Gerzeh and Mazguneh. *Brit. School Arch. Egypt*, London.
- Pigott, V. C., Howard, S. M. und Epstein, S. M. 1982: Pyrotechnology and culture change at Bronze Age Tepe Hissar (Iran). In: T. A. Wertime und S. F. Wertime (Hrsg.), Early pyrotechnology: The evolution of the first fire-using industries, Washington, 215-236.
- Pittoni, R. 1957: Urzeitlicher Bergbau auf Kupfererz und Spurenanalyse. Beiträge zum Problem der Relation Lagerstätte - Fertigobjekt. *Arch. Austriaca. Beih.* 1, Wien 1957.
- 1959: Zweck und Ziel spektralanalytischer Untersuchungen für die Urgeschichte des Kupferbergwesens. *Arch. Austriaca* 26, 67-95.
- Plenderleith, H. J. 1956: The conservation of antiquities and works of art. Oxford University Press, London.
- Prag, K. 1978: Silver in the Levant in the fourth millennium B.C. In: P. R. S. Moorey und P. Parr (Hrsg.), Archaeology in the Levant. Festschrift K. Kenyon, Warminster, 36-45.
- Primas, M. 1992: Velika Gruda - Ein Grabhügel des 3. und 2. Jahrtausends v. Chr. in Montenegro. *Arch. Korrbibl.* 22, 47-56.
- Pulszky, F. von 1884: Die Kupferzeit in Ungarn. Budapest.
- Quiring, H. 1948: Geschichte des Goldes, Enke, Stuttgart 1948.
- Ramdohr, P. 1975: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 4. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin.
- Rapp, G. jun. 1988: On the origins of copper and bronze alloying. In: R. Maddin (Hrsg.), The beginning of the use of metals and alloys, Cambridge, Massachusetts, 21-27.
- Rapp, G. Jr., Allert, J. und Henrickson, E. 1984: Trace element discrimination of discrete sources of native copper. In: J. B. Lambert (Hrsg.), Archaeological chemistry III, 273-293. *Advances in Chemistry Series* 205, American Chemical Society.
- Rau, P. und Willing, B. 1991: Statistische und archäologische Bearbeitung von prähistorischen Kupferanalysen. Ein neues Stuttgarter Metallanalysenprojekt. *Arch. Korrbibl.* 21, 357-367.
- Reisner, G. A. 1931: Mycerinus. The temples of the third Pyramid at Giza, Cambridge, Mass.
- Renfrew, C. 1967: Cycladic metallurgy and the Aegean Early Bronze Age. *Am. Journal Arch.* 71, 2-26.
- 1969: The autonomy of the south-east European Copper Age. *Proc. Prehist. Soc.* 35, 12-47.
- 1970: The tree-ring calibration of radiocarbon: an archaeological evaluation. *Proc. Prehist. Soc.* 36, 280-311.
- 1972: The emergence of civilization: The Cyclades and the Aegean in the third millennium B.C. London 1972.
- 1973: Before civilization: The radiocarbon revolution and prehistoric Europe, London 1973.
- Renfrew, C., Dixon, J. E. und Cann, J. R. 1966: Obsidian and early cultural contacts in the Near East. *Proc. Prehist. Soc.* 32, 30-73.
- Rickard, T. A. 1932: Man and metals. McGraw-Hill, New York und London.
- Roodenberg, J., Thissen, L. und Buitenhuis, H. 1989-1990: Preliminary report on the archaeological investigations at Ilipinar in NW Anatolia. *Anatolica XVI*, 61-144.



- Rosenberg, M. und Davis, M. K. 1992: Hallan Çemi Tepesi, an early aceramic neolithic site in eastern Anatolia: some preliminary observations concerning material culture. *Anatolica XVIII*, 1-18.
- Rossovsky, L. N., Mogarovsky, V. V. und Chmirev, V. M. 1987: The metallogeny of tin and rare metals in the eastern part of the Mediterranean folded belt. In: S. Janković (Hrsg.), *Mineral deposits of the Tethyan Eurasian metallogenic belt between the Alps and the Pamirs (selected examples)*. UNESCO/ICCP Project no. 169, 170-177.
- Rostoker, W., Pigott, V. und Dvorak, J. R. 1989: Direct reduction to copper metal by oxide-sulfide mineral interaction. *Archaeomaterials* 3, 69-87.
- Ruoff, U. und Gross, E. 1991: Die Bedeutung der absoluten Datierung der jungsteinzeitlichen Kulturen in der Schweiz für die Urgeschichte Europas. In: J. Lichardus (Hrsg.), *Die Kupferzeit als historische Epoche*. Saarbrücker Beiträge zur Altertumskunde, Bd. 55, 401-420.
- Rychner, V. 1986: Briefliche Mitteilung.
- Ryndina, N. V. und Jachontova, L. K. 1985: The earliest copper artifact from Mesopotamia. *Sovetskaja Arch.* 1985/2, 155-165.
- Sames, C.-W. 1974: *Die Zukunft der Metalle*. Suhrkamp Verlag, Frankfurt.
- Sangmeister, E. 1971. Aufkommen der Arsenbronze in SO-Europa. *Actes du VIIIe Congrès International des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques*, I. Beograd. 131-138.
- Sayre, E. V., Yener, K. A., Joel, E. C. und Barnes, I. L. 1992: Statistical evaluation of the presently accumulated lead isotope data from Anatolia and surrounding regions. *Archaeometry* 34, 73-105.
- Schachermeier, F. 1984: *Griechische Frühgeschichte*. Verlag der österr. Akademie der Wiss., Wien.
- Schickler, H. 1981: 'Neolithische' Zinnbronzen. In: H. Lorenz (Hrsg.), *Studien zur Bronzezeit*, Festschrift für Wilhelm Albert v. Brunn, Mainz, 419-445.
- Schild, R. und Krolig, H. 1981: Rydno – a final palaeolithic ochre mining complex. *Przeglad Arch.* 29, 53-100.
- Schmandt-Besserat, D. 1982: Ocher in prehistory: 300,000 years of the use of iron ores as pigments. In: T. A. Wertime und J. D. Muhly (Hrsg.), *The coming of the Age of Iron*, New Haven und London, 127-150.
- Schmidt, E. F. 1928/29: *The Alishar Hüyük*. (OTP 19). University of Chicago Press. Chicago.
- Schmidt, H. 1902: *Heinrich Schliemann's Sammlung Trojanischer Altertümer*. Berlin 1902.
- Schmidt, K. in Vorbereitung: *Norsuntepe – Kleinfunde*. Teil 2: Die nicht-lithischen Kleinfunde.
- Schmitt-Strecker, S., Begemann, F. und Pernicka, E. 1992: Chemische Zusammensetzung und Bleisotopenverhältnisse der Metallfunde vom Hassek Höyük. In: M. Behm-Blancke (Hrsg.), *Hassek Höyük – Naturwissenschaftliche Beiträge*. *Istanbuler Forschungen* 38, 107-123.
- 1993: Untersuchungen zur Metallurgie der späten Uruk- und frühen Bronzezeit am oberen Euphrat. In: R.-B. Wartke (Hrsg.): *Handwerk und Technologie im Alten Orient* (im Druck).
- Schneiderhöhn, H. 1955: *Erzlagerrstätten*. Fischer Verlag, Stuttgart.
- Schröder, M. 1991: Die Stuttgarter Gruppe, 40 Jahre Metallanalysen vor- und frühgeschichtlicher Bodenfunde. *Fundber. Baden-Württemberg* 16, 2-26.
- Schubert, E. 1981: Zur Frage der Arsenlegierungen in der Kupfer- und Frühbronzezeit Südosteuropas. In: H. Lorenz (Hrsg.), *Studien zur Bronzezeit*, Festschrift für Wilhelm Albert v. Brunn, Mainz, 447-459.
- Schürenberg, H. 1963: Über iranische Kupfererzorkommen mit komplexen Kobalt-Nickelerzen. *N. Jahrb. Min. Abh.* 99, 200-230.
- Seeliger, T. C., Pernicka, E., Wagner, G. A., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C., Öztunali und Baranyi, I. 1985: Archäometallurgische Untersuchungen in Nord- und Ostanatolien. *Jahrb. RGZM* 32, 597-659.
- Selimchanov, J. 1977: Zur Frage einer Kupfer-Arsen-Zeit. *Germania* 55, 1-6.
- Shahmirzadi, S. M. 1977: Tepe Zagheh: a sixth millennium B.C. village in the Qazvin plain of the central Iranian plateau. *PHD University of Pennsylvania, Philadelphia* 396-398.
- Shalev, S. 1991: Two different copper industries in the chalcolithic culture of Israel. In: J.-P. Mohen und C. Éluère (Hrsg.), *Découverte du Métal*. Paris, 413-424.
- Shalev, S. und Northover, P. J. 1993: The metallurgy of the Nahal Mishmar hoard reconsidered. *Archaeometry* 35, 35-47.
- Sherratt, A. 1980: Die Anfänge der Landwirtschaft im Vorderen Orient und in Europa. In: A. Sherratt (Hrsg.), *Die Cambridge Enzyklopädie der Archäologie*. Christian Verlag, München, 102-111.
- Sirel, M. A. 1949: Die Kupfererzlagerrstätte Ergani Maden in der Türkei. *N. Jahrb. Miner. Abh.* 80, 36-100.
- Slater, E. A. und Charles, J. A. 1970: Archaeological classification by metal analysis. *Antiquity* 44, 207-213.
- Smith, C. S. 1968: Metallographic study of early artifacts made from native copper. In: *Actes du XIe Congrès International d'Histoire des Sciences IV (Warsaw)* 237-257.
- 1969: Analysis of the Copper Bead from Alikosh. In: F. Hole, K. V. Flannery und J. A. Neely (Hrsg.), *Prehistory*



- and human ecology of the Deh Luran plain. *Ann Arbor*, 427.
- Sneath, P. H. A. und Sokal, R. R. 1973: *Numerical Taxonomy*. San Francisco.
- Solecki, R. S. 1969: A copper mineral pendant from northern Iraq. *Antiquity* 43, 311-314.
- Späth, H. 1980: *Cluster analysis algorithms*. Chichester.
- Speiser, E. A. 1935: *Excavations at Tepe Gawra 1*. Philadelphia.
- Sperl, G. 1990: Urgeschichte des Bleies. *Zeitschr. Metallkunde* 81, 799-801.
- Spitaels, P. 1984: The early Helladic period in mine no. 3 (Theatre sector). In: H. F. Mussche, J. Bingen, J. Servais und P. Spitaels, *Thorikos VIII, 1972/1976, Rapport préliminaire sur les 9<sup>e</sup>, 10<sup>e</sup>, 11<sup>e</sup> et 12<sup>e</sup> campagnes de fouilles*. Gent, 151-174.
- Srejić, D. 1972: *Lepenski Vir*. Thames and Hudson, London, 54.
- Stacey, J. S. und Kramers, J. D. 1974: Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-221.
- Stech, T. und Pigott, V. 1986: The metals trade in southwest Asia in the third millennium B.C. *Iraq* 48, 39-64.
- Stos-Gale, Z. A., Gale, N. H. und Zwicker, U. 1986: The copper trade in the south-east Mediterranean region: preliminary scientific evidence. *Rep. Dep. Antiquities Cyprus* 1986, 122-144.
- Stos-Gale, Z. A. und Gale, N. H. 1992: New light on the provenience of the copper oxide ingots found on Sardinia. In: R. H. Tykot und T. K. Andrews (Hrsg.), *Sardinia in the Mediterranean: A footprint in the sea*. Monographs in Mediterranean Archaeology, Vol. 3, 317-346.
- Strahm, C. 1981: Die Bedeutung der Begriffe Kupferzeit und Bronzezeit. *Slovenska Arch.* 29, 191-202.
- Stuiver, M. und Kra, R. 1986: *Proceedings of the Twelfth International Radiocarbon Conference - Trondheim, Norway*. Radiocarbon 28, No. 2B.
- Stuiver, M. und Reimer, P. J. 1986: A computer program for radiocarbon age calibration. *Radiocarbon* 28 (2B): 1022-1030.
- Suhling, L. 1976: *Der Seigerhüttenprozeß*. Stuttgart.
- Tadmor, M. 1989: The Judean desert treasure from Nahal Mishmar: a Chalcolithic trader's hoard? In: A. Leonhard jr. und B. B. Williams (Hrsg.), *Essays in ancient civilization presented to Helene Kantor*, *Studies in Ancient Oriental Civilization* 47, Chicago, 249-261.
- Tadmor, M., Kedem, D., Begemann, F., Hauptmann, A., Pernicka, E. und Schmitt-Strecker, S. 1993: The Nahal Mishmar hoard from the Judean Desert: technology composition, provenance. *Atiquot* (im Druck).
- Tafel, V. und Wagenmann, K. 1951: *Lehrbuch der Metallhüttenkunde I*. Leipzig, 1951.
- Tallon, F. 1987: *Métallurgie susienne I: De la fondation de Suse au XVIIIe siècle avant J.-C.* Paris.
- Taylor, R. S. und McLennan, S. M. 1985: *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publ., Oxford, 312 S.
- Thomsen, E. 1980: New light on the origin of the Holy Black Stone of the Ka'ba. *Meteoritics* 15, 87-91.
- Tobler, A. J. 1950: *Excavations at Tepe Gawra, Vol. II*. Philadelphia.
- Todorova, H. 1981: *Die kupferzeitlichen Äxte und Beile in Bulgarien*. Prähistorische Bronzefunde IX, 14, München.
- 1986: *Kamenomednata epocha v Bolgaria*. Sofia.
- Tylecote, R. F. 1962: *Metallurgy in archaeology*. Edward Arnold, London.
- 1970: Early metallurgy in the Near East. *Metals and Materials*. July 1970, 285-293.
- 1974: Can copper be smelted in a crucible? *Journal Hist. Metall. Soc.* 8, 54.
- 1976: *A History of Metallurgy*, London 1976.
- 1982: Smelting copper ore from Rudna Glava, Yugoslavia. *Proc. Prehist. Soc.* 48. London, 459-465.
- UNESCO 1984: *Metallogenic map of Europe and the neighbouring countries*. Paris.
- van Ess, M. und Pedde, F. 1992: *Uruk, Kleinfunde II. Ausgrabungen in Uruk-Warka, Endberichte, Band 7*. Mainz.
- Vlassa, N. 1969: Einige Bemerkungen zu Fragen des Neolithikums in Siebenbürgen. *Studijne Zvesti AUSAV* 17, 513-540.
- von der Osten, H. H. 1937: *The Alishar Hüyük: Part I*. Oriental Institute Publication 27.
- Waetzoldt, H. und Bachmann, H.-G. 1984: Zinn- und Arsenbronzen in den Texten aus Ebla und aus dem Mesopotamien des 3. Jahrtausends. *Oriens Antiquus* 23, 1-18.
- Wagner, G. A. und Weisgerber, G. (Hrsg.) 1985: *Silber, Blei und Gold auf Sifnos, prähistorische und antike Metallproduktion*. Der Anschnitt, Beih. 3. Selbstverlag des Deutschen Bergbaumuseums, Bochum.
- Wagner, G. A., Gentner, W. und Gropengiesser, H. 1979: Evidence for third millennium lead-silver mining on Siphnos island (Cyclades). *Naturwissenschaften* 66, 157-158.



- Wagner, G. A., Pernicka, E., Seeliger, T.C., Lorenz, I. B., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C. und Öztunalı, Ö. 1986: Geochemische und isotopische Charakteristika früher Rohstoffquellen für Kupfer, Blei, Silber und Gold in der Türkei. *Jahrb. RGZM* 33, 723-730.
- Wagner, G. A., Begemann, F., Eibner, C., Lutz, J., Öztunalı, Ö., Pernicka, E. und Schmitt-Strecker, S. 1989: Archäometallurgische Untersuchungen an Rohstoffquellen des frühen Kupfers in Ostanatoliens. *Jahrb. RGZM* 36, 637-686.
- Waldbaum, J. C. 1978: From bronze to iron. *Studies in Mediterranean Archaeology*, Vol. LIV, Göteborg.
- 1980: The first archaeological appearance of iron and the transition to the Iron Age. In: T. A. Wertime and J. D. Muhly (Hrsg.), *The coming of the Age of Iron*. New Haven und London 69-98.
- Wasson, J. T. 1985: *Meteorites, their record of the Solar System*. Freeman, San Francisco.
- Wasson, J. T. und Kyte, F. 1986: Accretion rate of extraterrestrial matter: iridium deposited 33 to 67 million years ago. *Science* 232, 1225-1229.
- Waterbolk, H. T. 1968: Food production in prehistoric Europe. *Science* 162, 1093-1102.
- Waterbolk, H. T. und Butler, J. J. 1965: Comments on the use of metallurgical analysis in prehistoric studies. *Helinium* 5, 227-251.
- Watkins, T., Baird, D. und Betts, A. 1989: Qermez Dere and the early aceramic neolithic of N. Iraq. *Paléorient* 15, 19-24.
- Weisgerber, G. und Heinrich, G. 1983: Laurion – und kein Ende? Kritische Bemerkungen zum Forschungsstand über eines der bedeutendsten antiken Bergreviere. *Der Anschnitt* 6, 190-200.
- Werner, O. 1970: Über das Vorkommen von Zink und Messing im Altertum und im Mittelalter. *Erzmetall* 23, 259-269.
- Wertime, T. A. 1971: How metallurgy began: a study in diffusion and multiple invention. *Actes du VIII<sup>e</sup> congrès international des sciences préhistoriques et protohistoriques*, 481-492.
- 1973: The beginnings of metallurgy: a new look. *Science* 182, 875-886.
- Wibel, F. 1863: *Beitrag zur Kenntnis antiker Bronzen vom chemischen Standpunkte*. Hamburg 1863.
- Willms, C. 1985: Neolithischer Spondylusschmuck. *Hundert Jahre Forschung. Germania* 63, 331-343.
- Winkler, J. E. R. 1935: Quantitative spektralanalytische Untersuchungen an Kupferlegierungen zur Analyse vorgeschichtlicher Bronzen. *Veröffentl. d. Landesanst. f. Volkskunde zu Halle*, Heft 7.
- Wintle, A. G. und Aitken, M. J. 1977: The dating of burnt flint: application to a lower palaeolithic site, Terra Amata. *Archaeometry* 19, 111-130.
- Woolley, C. L. 1931: Excavations at Ur, 1930-1. *The Antiquaries Journal* 11, 344.
- 1934: *Ur Excavations*. Trustees of the British Museum and the Museum of the University of Pennsylvania, London und Philadelphia.
- 1956: *Ur Excavations IV*. Philadelphia.
- Wyllies, L. 1992: Reply to Pernicka et al.: Comment on the discussion of ancient tin sources in Anatolia. *Journal Mediterranean Arch.* 5, 99-103.
- Yakar, J. 1984: Regional and local schools of metalwork in Early Bronze Age Anatolia, Part I. *Anatolian Studies* 34, 59-86.
- Yener, K. A., Özbal, H., Kaptan, E., Pehlivan, A. N. und Goodway, M. 1989: Kestel: An Early Bronze Age source of tin ore in the Taurus mountains, Turkey. *Science* 144, 200-203.
- Yener, K. A., Sayre, E. V., Joel, E. C., Özbal, H., Barnes, I. L. und Brill, R. H. 1991: Stable lead isotope studies of central Taurus ore sources and related artifacts from eastern Mediterranean Chalcolithic and Bronze Age sites. *Journal Arch. Science* 18, 1-37.
- Yener, K. A. und Goodway, M. 1992: Response to Mark E. Hall and Sharon R. Steadman. 'Tin and Anatolia: another look.' *Journal Mediterranean Arch.* 5, 77-90.
- Zohary, D. und Hopf, M. 1988: *Domestication of plants in the Old World*. Oxford 1988.
- Zwicker, U. 1980: 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. Paper No. 17*, 13-26.