

Über die Patina altsteinzeitlicher Artefakte

Ein Versuch zur Klärung

von Herbert Lindner, Furth i. Wald

Seit W. Deecke¹ in seinem Buche über die mitteleuropäischen Silices die Patina altsteinzeitlicher Artefakte für unbeachtlich in bezug auf die Altersstellung der Geräte erklärt hat, und um dieselbe Zeit auch G. Hoffmann² Patina als irreführend bei der Altersbestimmung bezeichnete, mit der Begründung, sie entstehe durch die Einwirkung der Atmosphärien und der chemischen Bestandteile des Bodens, ist bei vielen Fachgenossen die unbegründete Meinung verbreitet, daß auf die Patina an Werkzeugen aus Flint oder ähnlichem Material wie Jurahornstein und Quarzit keinerlei Wert zu legen sei. Die davon abweichende Ansicht anderer Forscher ist aber niemals verstummt, als Beispiel sei Grahmann³ herausgegriffen, der das nach ihm höhere Alter gewisser Markkleberger Artefakte mit ihrer außerordentlich starken Patinierung stützt. Von vielen anderen Forschern ist in ihren Veröffentlichungen wenigstens auf die Patina immer wieder hingewiesen worden, wobei sie ab und zu auch als Alterskriterium verwendet wurde, so z. B. bei K. Brandt⁴ oder L. Zotz⁵. Der stärkste Widerspruch gegen die These von der Unbeachtlichkeit der Patina kommt indessen immer wieder von den praktisch in der Feldforschung tätigen, allermeist auf Oberflächenaufsammlungen angewiesenen Forschern, welche die Erfahrung machen, daß erstens bestimmte Gerätegruppen einheitlich patiniert auftreten, daß verschiedene solche Gruppen eine verschiedene Stärke der Patina aufweisen und daß die Dicke der Patina bei den typologisch alten Formen stets weit größer ist als bei den jüngeren. H. Lindner⁶ hat in Oberschlesien diese Wahrnehmung fast als Leitsatz benutzt, und zwar mit bestem Erfolg. Er konnte u. a. seine Zinnatalgruppe⁷ nach ihrer Art der Erhaltung und Patinierung zeitlich richtig einstufen, ob-

¹ Deecke, W.: Die mitteleuropäischen Silices. Jena 1933.

² Hoffmann, G.: Nachr. Bl. f. dt. Vzt. 9, 1933, S. 20.

³ Grahmann, R.: Abschlüge von Clactonienart in Mitteldeutschland. Quartär I, 1938, S. 173 f.

⁴ Brandt, K.: Die Mittelsteinzeit am Nordrande des Ruhrgebiets. Quellenschriften z. westdt. Vor- u. Frühgesch. Bd. 4, 1940, S. 26 f.

Derselbe: Die Mittelsteinzeit an d. unteren Lippe. Ebenda, Bd. 6, 1956, S. 42, 47.

⁵ Zotz, L.: Altsteinzeitkunde Mitteleuropas. Stuttgart 1951, S. 33, 34, 45, 50 u. a. m.

⁶ Lindner, H.: Die Eiszeiten und der eiszeitliche Mensch im südlichen Oberschlesien. Jahresber. d. Geol. Vereinig. Oberschlesiens, Gleiwitz 1937.

⁷ Siehe auch bei Andree, J.: Der eiszeitliche Mensch in Deutschland u. seine Kulturen. Stuttgart 1939, S. 274 f. sowie bei Zotz, L.: Einordnung der frühaltsteinzeitlichen Kulturen Oberschlesiens. Altschlesien 7, 1938, S. 191 f.

wohl ausschließlich Oberflächenfunde vorlagen. Die gegenwärtig so rührige tschechische Altsteinzeitforschung hat diese Ergebnisse übernommen und durch eigene Funde weiter untermauert⁸. Heute dürfte es wohl bereits als Mangel bei einer wissenschaftlichen Arbeit gelten, wenn von der Patina der Geräte nichts gesagt wird.

Dieser Zwiespalt zwischen Theorie und Praxis wird nun noch besonders durch den Umstand gefördert, daß als „Patina“ sehr heterogene Erscheinungen unterschiedslos zusammengeworfen werden. Schon bei Bronze geräten nennt man neben der grünen Patina noch eine „Moorpatina“. Bei Steinwerkzeugen geht die Verwirrung der Begriffe aber noch viel weiter. Da spricht man von Glanzpatina, von Lackpatina. Farbige Tränkungen der Artefakte durch Bodenlösungen, insbesondere Eisensauerstoffverbindungen, laufen gleichfalls unter Patina, so daß zum Schlusse jeder in Verlegenheit gerät, der sagen soll, was nun Patina eigentlich sei. Da dürfte es dienlich sein, darauf hinzuweisen, daß mindestens zwei grundsätzlich verschiedene Arten der Veränderung des Aussehens von Steinartefakten stets und leicht unterscheidbar sind. Die eine bleibt ausschließlich auf die Oberfläche beschränkt. Sie ist nichts weiter als ein besonderer Glanz der Oberfläche und wird deshalb auch oft „Glanzpatina“ genannt. Daneben tritt die schon erwähnte Farbveränderung des Gesteins durch Bodenlösungen auf, die aber nur eine Tränkung ist und aus dem Begriff „Patina“ überhaupt ausscheiden sollte. Die andere Form der als Patina bezeichneten Erscheinungen bleibt nicht an der Oberfläche haften, sie dringt mehr oder weniger tief ins Gestein ein, das dabei regelmäßig in der betroffenen Rinde eine Bleichung erfährt, die sich bei Kreidefeuerstein und Jurahornstein als milchblaue bis porzellanweiße Rinde von verschiedener Dicke und Intensität äußerlich kundgibt, bei gewissen Quarziten ebenfalls eine hellere Verfärbung der Rinde mit sich bringt, aber gerade bei diesen besonders porösen Silexarten – übrigens auch öfter bei den vorhergenannten – durch Bodenlösungen in gelben, braunen usw. bis fast schwarzen Tönen verfärbt und verdeckt sein kann.

Die erste Form, die „Glanzpatina“ oder „Lackpatina“, manchmal – übrigens wohl meistens zu Unrecht – „wüstenlackartig“ genannt, ist überwiegend eine rein mechanisch erzeugte Oberflächenpolitur, außerdem, und dann nur geringfügig, können Lösungserscheinungen an den Oberflächen hinzutreten. Ihre Ursachen sind mehr oder weniger eindeutig zu erkennen. Entweder ist es Windschliff, wie er besonders von Rust an seinen Quarzitgeräten vom Morsumkliff⁹ festgestellt wurde, oder, und dies dürfte der verbreitetste Fall sein, es handelt sich um eine im Frostboden durch die ständig wiederholte Reibung mit Bodenteilchen bei der Turbation erzeugte Politur, die bei geeigneter Einbettung bis zum Hochglanz gefördert werden kann. Denkbar ist auch eine Oberflächen-glättung im „Spritzverfahren“, wenn in Höhlen vom Deckentropfwasser oder im Freiland von Regenfällen immer wieder ein Gemisch von Wasser und Quarzstaub auf die Artefaktoberflächen „spritzend“ einwirkt. Schließlich kann noch an eine Anlagerung von gelöster Kieselsäure gedacht werden, die dann als opalartiger Film die Oberfläche

⁸ K l i m a , B.: Übersicht über die jüngsten paläolithischen Forschungen in Mähren. Quartär 9, 1957, S. 91.

⁹ R u s t , A.: Artefakte aus der Zeit des Homo Heidelbergensis etc. Bonn 1956, S. 26 f.

„lackiert“. Dieser Fall scheint mir von Zotz¹⁰ beschrieben worden zu sein bei den Geräten aus zerschlagenen Quarzknuern in den niederschlesischen Höhlen und an oberschlesischen Fundstellen. „Es fällt auf, daß dort viele der weißen Quarze scharfkantig zerschlagen sind, und daß die Oberfläche eine glasisg-helle, glänzende Beschaffenheit aufweist.“

An weiß patinierten Flintartefakten tritt ebenfalls oft ein besonderer Glanz der Oberflächen auf, der ähnlich zu erklären ist, wie der Wüstenlack der Kallmünzer^{10a}: austretendes Quarzgel hat sich als Oberflächenhaut abgelagert. Deutlich davon zu unterscheiden ist der an stark druck- und arbeitsmäßig beanspruchten Artefaktschneiden auftretende, meist als „Lüster“ bezeichnete Hochglanz, der eine Hochpoliturerscheinung ist.

Einen weiteren Fall solcher Erscheinungen beobachtete der Verfasser an Moustérienspitzen aus Quarz in den Höhlenfundstellen der Charente, aber auch an offensichtlich sehr jungen Quarzgeräten aus dem Bayerischen Walde¹¹. Hier aber erwies sich die Erscheinung als eine Art optischer Täuschung. Denn der verwendete Gangquarz ist dünnplattig und auf den Naturflächen durch vadose Lösungen gewissermaßen angeätzt, erscheint somit ziemlich rau und fast glanzlos. Sein Bruch ist aber, wie bei vielen Quarzen, fettglänzend. Alle Ablösungs- und Retuschenflächen zeigen dann diesen Fettglanz, und der Kontrast der verschiedenen Oberflächenlichtbrechungen kann die Täuschung hervorrufen, als ob hier eine besondere „Glanzpatina“ vorläge.

Das Gemeinsame aller dieser Erscheinungen liegt darin, daß sie ausschließlich flächenhaft auf der Oberfläche bleiben und nicht ins Material eindringen. Ihre Entstehung ist meist rein mechanischer Art. Das aber unterscheidet sie scharf von dem an Bronzegegenständen geprägten Begriffe der tatsächlichen Patina. Es dürfte daher richtiger sein, in solchen Fällen nicht mehr von „Patina“, sondern einfach von „Glanz“ oder von „Oberflächenpolitur“ zu sprechen.

Die nun zu behandelnde zweite Form der bisher unterschiedslos „Patina“ genannten Erscheinungen wird durch Rindenbildung und Bleichung der Oberflächenschichten charakterisiert. Sie ist durchaus nicht auf Artefakte beschränkt, sondern kann überall, und zwar besonders stark, an natürlichen Rohknollen beobachtet werden. Bekannt sind die dicken, hellfarbigen und porösen Rinden dunkelfarbiger und dichter Oberkreideflinte in situ. F. Wiegers¹² führt eine Menge weiterer, sehr schöner Beispiele solcher Knollenrinden aus Süddeutschland an. Sie sind nicht nur auf Silexarten beschränkt, sondern treten auch an anderen Gesteinen auf. K. Scharlau¹³ beschreibt die dicken Limonit-

¹⁰ Z o t z, L.: Die Altsteinzeit in Niederschlesien. Leipzig 1939, S. 20.

^{10a} Als „Kallmünzer“ werden von den bayerischen Geologen nach R u t t e in Quartär 14, 1962/63, S. 75 bezeichnet: „Bruchstücke der anstehenden Kieselmassen, die aus ihrem ursprünglichen Verband herausgelöst wurden und im Gefolge gravitativer Verlagerungen weitere Transporte erfahren haben können.“

¹¹ L i n d n e r, H.: Neue steinzeitliche Funde i. Bayerischen Wald. Bayer. Vorgesch. Bl. 21, 1955, S. 21–31.

¹² W i e g e r s, F.: Rohstoffversorgung im Paläolithikum. Prähist. Ztschr. 34, 1950, S. 225–230.

¹³ S c h a r l a u, K.: Periglaziale und rezente Verwitterung und Abtragung in den hessischen Basaltbergländschaften. Erdkunde VII, 2, Bonn 1953, S. 99–110.

schwarten, die sich über Bleichungszonen an Basalten des hessischen Berglandes finden und setzt sie ganz richtig in Parallele zu den echten Wüstenlackbildungen (auch aus Limonit) am nubischen Sandstein der nordafrikanischen Wüste und mit der „Patinierung“ alter hessischer Artefaktgruppen von Reutersruh und Lenderscheid. Allerdings legt er als Nichtprähistoriker bei letzterem Vergleiche den Hauptton auf die – akzessorische – Eisenverfärbung solcher Artefakte, die nicht einmal durchgängig vorhanden ist. Muß ihm zwar hierin widersprochen werden – die Gründe ergeben sich aus den nachfolgenden Ausführungen –, so hat er doch mit der Feststellung, daß beide Erscheinungen solche der chemischen Verwitterung seien, den Nagel auf den Kopf getroffen. Bei Gesteinen, die älter als tertiär sind, werden solche durch die chemische Verwitterung hervorgerufenen „Schutzrinden“ öfter beobachtet. Scharlau führt Beispiele an norwegischem und an alpinem Glimmerschiefer an. In Süddeutschland zeigen die „Kallmünzer“ genannten präobermiocänen Quarzitblöcke¹⁴ die am weitesten fortgeschrittenen derartigen Erscheinungen der chemischen Verwitterung. Die meisten der in Form von Blöcken auftretenden Kallmünzer haben oberflächlich eine dunkelbraune, 1–2 mm dicke, harte limonitische Oxydationsrinde von glatter, fast glasiger Oberfläche. Dies und die abgerundete kugelige Form vieler Kallmünzer sowie der Umstand, daß die Blöcke zwar eine äußerst harte Rinde, jedoch häufig ein ganz mürbes Inneres besitzen, läßt beim Studium der Blöcke die Anschauung aufkommen, die Kallmünzer seien einmal den Wirkungen eines Wüstenklimas ausgesetzt gewesen.

Den genannten Beispielen gemeinsam ist die Ausbildung einer Schutzrinde über einer gebleichten und im Verhältnis zum Kern mürber und poröser gemachten Zone, die bei den Kallmünzern öfter bereits den gesamten Innenraum ergriffen hat. Auch an dickpatinierten altsteinzeitlichen Geräten konstatieren wir eine gleichartige Schutzrindenbildung. Verletzungen der Rinde zeigen in allen Fällen, daß die gebleichte Zone weit poröser und zerreiblicher geworden ist als der dichte dunkle Kern, und wie oft begegnen uns solche Geräte, die durch spätere mechanische Einwirkungen stark korrodiert worden sind. Über die Vorgänge und die Bedingungen der chemischen Verwitterung geben die Lehrbücher der Geologie Auskunft. Sie unterscheiden zwischen der durch Frost und Hitze hervorgerufenen Schuttbildung als thermischer Verwitterung und der chemischen Verwitterung. Wir zitieren den „Abriß der Geologie“ von Brinkmann-Kaiser¹⁵: „Angesichts der durch Gesteinszerfall entstehenden großen Schuttmengen ist das Wirken der chemischen Verwitterung lange übersehen worden. Schon die Abschuppung dürfte nicht rein durch Temperaturverwitterung bedingt, sondern durch Aufquellen von hydratisierten Silikaten zumindest stark gefördert sein. Aber auch Fälle tiefergehender Gesteinszersetzung sind bekannt geworden und zeigen, daß in den ariden ebenso wie in den humiden Tropen Kaolinisierung und Lateritisierung die herrschenden Vorgänge sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß in der Wüste und Halbwüste

¹⁴ D o r n, P.: Geologischer Exkursionsführer durch die Frankenalb. Nürnberg 1928, S. 55/56.
R u t t e, E.: Karst- und Überdeckungsbildungen im Gebiet von Kelheim-Donau. Quartär 14, 1962, 1963, 69–80, insbes. S. 75.

¹⁵ B r i n k m a n n, R. – K a y s e r, E.: Abriß der Geologie, Stuttgart 1948, Bd. I, S. 54 f.

nur ein Bruchteil der Verwitterungslösung dem Grundwasser zusickert. Die Hauptmenge wird kapillar an die Oberfläche hochgesaugt, um dort zu verdunsten. Die gelösten Stoffe fallen daher schon nach kurzer Wanderung wieder aus. Im Boden entstehen Einkieselungen, falls Kieselsäure die Porenräume füllt. Auf der Erdoberfläche scheiden sich Krusten ab, die aus um so leichter löslichen Substanzen bestehen, je trockener das Klima ist. Kalkkrusten (Oberflächenkalke) panzern weite Teile der semiariden Landschaft. Limonitkrusten überziehen in der Felswüste alles mit gleichmäßigem Braun, manchmal nur in dünner Haut als ‚Wüstenlack‘, manchmal auch als dicke Schutzrinde, unter der das Gestein zu Pulver zermürbt sein kann.“

Wir entnehmen dem Gesagten, daß in humiden Zonen ein „Aufquellen der Silikate“ feststellbar wird, das bei ariden Verhältnissen zur Bildung von Schutzrinden dadurch führt, daß kolloidale Dispersionen und Lösungen kapillar an die Oberfläche gesaugt werden (wozu also offenbar außer der chemischen stets eine besondere physikalische bewirkende Ursache, wie „Dampfhunger“ der Umgebung, erforderlich ist) und dort Wasser abgeben. Verwandte Vorgänge müssen wir bei der Patinabildung an Artefakten voraussetzen. Doch zuvor ist notwendig, das Material der Artefakte daraufhin zu prüfen, ob und wie sein chemischer Aufbau eine solche auf innerer Lösung und auf Wasserabgabe nach außen beruhende Schutzrindenbildung überhaupt möglich erscheinen läßt.

Unsere Silices bestehen aus Kieselsäure. Auch die Patinarinden der Artefakte bestehen nur aus Kieselsäure, wie mehrfache Untersuchungen gezeigt haben¹⁶, stets ist die chemische Formel SiO_2 , Kieselsäureanhydrid. Die Mineralogie unterscheidet mehrere, in der Ordnung der Raumgitter der Kristalle verschiedene Minerale der gleichen chemische Zusammensetzung. Die nur unter großem Druck und großer Wärme entstehenden Minerale Tridymit, Cristobalit, Coesit und Stishovit mit meist winzigen Kristallen von hexagonaler und pseudohexagonaler Raumgitterordnung können hier außer Betracht bleiben. Von wesentlichem Interesse ist für uns der Quarz, der als Bergkristall, Rauchquarz, Amethyst usw. vollkommen wasserfrei in rhombisch-enantiomorpher Kristallform häufig ist. Reiner Quarz, ja jedes Quarzkörnchen im Sand oder im Quarzit, hat, obwohl es die regelmäßige Kristallform des Bergkristalls nicht erkennen läßt, dennoch den gleichen atomaren Raumgitterbau aus schraubig angeordneten Tetraedern in sechszähligen Umgängen, bei denen das kleine Si-Jon von vier Sauerstoffjonen umgeben ist, von denen je zwei mit dem benachbarten Tetraeder gemeinsam sind. So entsteht das hochpolymere, allseitig räumlich ausgedehnte Gitter aus schraubenförmigen Bauzusammenhängen, das also nicht aus eigentlichen Molekülen besteht, zugleich ergibt sich ohne weiteres der Chemismus SiO_2 und die rhomboedrisch-enantiomorphe Kristallform. Dies kann in jedem modernen Lehrbuch der Mineralogie nachgelesen werden.

Keine Rolle spielen für das hier behandelte Thema die in den Salzen der Kieselsäure, den Silikaten, auftretenden, in der chemischen Formel theoretisch mit Wassermolekülen zusammengesetzten Kieselsäureformen mit Wassergehalten zwischen 3 und 13 0/0. (Or-

¹⁶ Außer De e c k e a. a. O. auch Herr Apotheker S c h ö b e l 1937 in Neiß e O. S. vergl. L i n d n e r, H. in Anm. 6, S. 10.

thokieselsäure H_4SiO_4 ; Meta-dokieselsäure $H_2Si_2O_5$; Ortho-dokieselsäure $H_6Si_2O_7$; Polykieselsäure $3 H_4SiO_4 + 4 H_2O$). Die letztere bildet die meisten Silikate und liefert mit Alkali das bekannte „Wasserglas“. Letzteres ist ein leimartiger Körper, ein Kolloid oder Gel. Durch chemische Verwitterung (Diagenese) entstehen aus den Silikaten, den Kieselsäuresalzen, Kieselsäuregele. Durch Lateralsekretion fließen sie in den Sedimenten zu Bänken und knolligen Gebilden zusammen (oder verkitten opalartig die Sandkörner von Sandsteinen zu Quarziten), aus dem ursprünglichen leichtbeweglichen Sol werden durch Wasserabgabe immer festere Gemische von teils kryptokristalliner, teils kolloidaler Natur in außerordentlich hohem Zerteilungsgrade, der sie als homogen erscheinen läßt. In kristallinen Schiefen oder ebenso silikatischen plutonischen Kontakten treten solche Phasengemenge bei der meist hydrothermalen Zersetzung in reinem Zustande als Opal, in Mandelräumen als Achat und Chalcedon, im unreinen Zustande als Melinite und dergleichen auf. Opal verrät schon in der äußeren Form seine ursprüngliche Gelnatur, Chalcedon und Achat sind feinparallelfasrig ausgebildet und kristallin, manchmal nach dem Cristobalitgitter.

Wenden wir uns zu den Quarziten: Quarzit ist verkieselter Sandstein. (Körnig kristalline Gangquarze und Intrusionsquarze in kristallinen Schiefen als „Quarzite“ zu bezeichnen, ist ein Mißbrauch). Sandstein kann vom groben Konglomerat bis zu staubfeiner Körnung entwickelt sein. Jeder dieser verschieden groben Sandsteine kann durch diagenetische Einkieselung in Quarzit verwandelt werden. Dementsprechend ist die Menge und die „innere Oberfläche“ der eingedrungenen kolloidalen Kieselsäure verschieden groß und damit auch in verschiedenstem Grade der Patinierung zugänglich – wobei wieder bemerkt werden muß, daß unter Patinierung die Bildung einer Bleichungszone unter der Oberfläche verstanden wird. Denn ungleich häufiger als bei Flint und Hornstein tritt bei dem naturgemäß porösen Quarzit die Farbtränkung mit Eisen-, Mangan- und anderen Bodenlösungen auf, bald das Material völlig erfüllend, bald nur bis in gewisse Tiefe eindringend – abhängig von Körnung und Lagerungsverhältnissen. Gelbliche, braune und dunkelbraune Farben sind dann sehr häufig besonders bei einigermaßen gröberer Körnung. Sehr feinkörnige Quarzite dagegen, oft kantendurchscheinend, sind gegenüber der Tränkung recht unempfindlich, sie behalten hell-weißliche, bei großem Kolloidgehalt selbst bläuliche Färbung^{16a}. Aber an allen Quarzitgeräten, sowohl im Krüger'schen als auch im Luttrupp'schen Sammelgebiet in Hessen, zeigt sich auf den braunverfärbten und auf den kaum verfärbten Altstücken die „Glanzpatina“ (von Krüger als „Windschliff“ oder „Wüstenlack“ erklärt), nämlich jene oberflächliche Wiederausscheidung von im Innern gelöster Kieselsäure als Oberflächenhaut, die wir ja ganz genau so an weiß patinierten Flintartefakten kennenlernten. Sicher ist unter dieser Hülle vielfach – nicht immer – auch eine Bleichzone vorhanden – nur ist sie durch die Tränkung mit Eisenlösungen unsichtbar und unkenntlich gemacht und wird erst beim Zerbrechen des Werkstückes als Rindenschicht an der Bruchstelle sichtbar. Immerhin kann man an besonders „opalartigen“ Quarzitgeräten von Reutersruh und Rörshain Krs. Ziegenhain, die an sich schon weißgrau oder blauweißgrau hell gefärbt sind, an den

^{16a} „Opalartiger Quarzit“ bei Krüger, H.: Quartär 12, 1960, S. 110.

Graten und Kanten eine weißliche bis milchweiße Patina echter Art feststellen. Sie ist nur hauchartig, dagegen mehr als millimeterstark unter der rauh korrodierten Oberfläche des Felsstückes, von dem der Abschlag erfolgte. Es darf daher nicht überraschen, wenn dort Faustkeile vorkommen, die außer der bezeichneten Glanzhaut so gut wie keine Stoffverfärbung zeigen. Beim Quarzit sind schon durch das Material so verschiedenartige Verhältnisse geschaffen, daß feste Regeln sich erst bei einer strengen petrographischen Sonderung der verschiedenen Quarzite und Quarzitschichten ergeben könnten. Jedenfalls dürfen wir sagen: auch Quarzite bilden echte Patinarinden, nur werden diese durch Bodenlösungen häufig überdeckt und am unverletzten Stück unsichtbar. Einwandfrei konnte Krüger die Patinierungs-Bleichungsrinde an seinen quarzitischen Pebbletools feststellen¹⁷. Auffällig sind an alten hessischen Quarzitgeräten aus nicht feinstkörnigem, sondern ein wenig gröberkörnigem Material die an der Oberfläche auftretenden Lösungserscheinungen, die dem Werkstück eine narbige, nicht mehr ebene Oberfläche geben, wie man es ähnlich auch an altpaläolithischen Artefakten aus poröseren Kreidehornsteinarten (die ja vielfach auch verkieselten sandigen Schichten entstammen)¹⁸ beobachten kann. Diese Vernarbung kann bis zur teilweisen Zerstörung der Oberfläche fortschreiten. Ein Beispiel liefert wieder H. Krüger¹⁹. An den sicher alten Diskusformen von Lenderscheid usw. ist diese Erscheinung häufig. Die Oberflächenwasser haben in diesen Fällen die Herauslösung der Kolloidsubstanz in so starkem Maße bewirkt, daß auch der Verband der kristallinen Sandkörnchen des ehemaligen Sandsteins aufgelockert und teilweise oberflächlich entfernt wurde. In solchen Fällen ist auch die Glanzhaut stark mitgenommen. Da aber diese Erscheinungen außer von den speziellen Lagerungsverhältnissen wiederum von der Körnung, Dichte und Zusammensetzung des Rohstoffs abhängen, wird man Altersfolgerungen höchstens dann ziehen können, wenn viele typologisch gleichwertige Formen auf engerem Fundplatz im Gegensatz zu anderen typologischen Komplexen des gleichen Fundplatzes übereinstimmend die gleiche Oberflächenkorrosion zeigen. Die Natur der Ablagerung der ehemaligen Sandsteine bringt es mit sich, daß oft grobe und feine Lagen schnell wechseln und daß ein einziges Quarzitartefakt mehrere sehr verschieden struierte Materiallagen enthalten kann. Ein Beispiel dafür beschrieb G. Freund im Anschluß an den Bericht über die Exkursion der Hugo Obermaier-Gesellschaft nach Hessen in Quartär 10/11, 1958/59, Seite 309 zu Bild 3 mit der Schilderung eines tiefbraun verfärbten Nukleus aus Tertiärquarzit aus horizontal laufenden verschiedenen Gesteinszonen von mehr grob- und mehr feinkörnigen Lagen, die in regelrechter Streifung von hellgelb und braun in Zonen gegeneinander abgesetzt sind. Es kann hier, ebenso wie bei den braun bis violett gefärbten Quarzitartefakten H. Krügers²⁰ nicht zweifelhaft sein, daß die Färbung keine echte Pa-

¹⁷ Krüger, H.: Pebble-tools in Hessen. *Eiszeitalter und Gegenwart* 10, 1950, S. 165–198, hier S. 191/192.

¹⁸ Z. B. Tripel u. a., vgl. Rutte, E. in *Quartär* 14, 1962/63, 69–80, hier S. 73 f.

¹⁹ Krüger, H.: Paläolithikum in Oberhessen. *Quartär* 7/8, 1956, hier S. 35, Nr. 10 und Bild 12 oben.

²⁰ Krüger, H.: a. a. O. 1956, S. 63.

tina in unserem Sinne, sondern nur eine Tränkung mit Eisenlösungen darstellt, die sich in dem verschieden dichten Material verschieden stark auswirkt. Die Tränkung mit Eisenlösungen ist keine regionale, sondern eine lokal bedingte Erscheinung in Hessen; neben derartig verfärbten Paläolithen kommen, besonders in der Ziegenhainer Region, wenig oder gar nicht verfärbte Artefakte alt- und mittelpaläolithischen Alters vor, dort hat es eben an dem lokalen Vorkommen eisenführenden Grundwassers gefehlt.

Der für unsere Betrachtung wichtigste Lieferant artefaktgünstiger Silexarten ist aber die nur diagenetisch beeinflusste Serie der Meeresabsätze der Jura- und Kreideformation. Wie können diese (und die verwandten, aber stark beanspruchten paläozoischen Lydite und jurassischen Radiolarite) als „organogene“ Silexbildungen²¹ zusammenfassen. Ihre Bildungsgeschichte zitieren wir am besten aus einem geologischen Lehrbuch²²: „Der Si-Gehalt des Meerwassers beträgt etwa 2 mg/l, mithin nur 1/10 des Flußwassers. Die dem Meere zugeführten Mengen werden also sehr rasch aus der Lösung herausgenommen, und zwar von den Kieselorganismen – Diatomeen, Radiolarien, Kieselschwämmen – zum Aufbau ihrer Skelette verbraucht. Nach dem Absterben werden die zarten Gerüste während des Niedersinkens oder auf dem Meeresboden größtenteils wieder aufgelöst, so daß in die Ablagerungen letzten Endes nur ungeformte Kieselsäure eingeht.“

„Chemisch leicht bewegliche Substanzen, die in feinverteilter Form bei der Sedimentation niedergeschlagen oder bei diagenetischen Lösungsvorgängen frei werden, haben die Neigung, während der Diagenese mit dem Konzentrationsgefälle zu wandern und sich an Punkten geringster Löslichkeit niederzuschlagen. Auf diese Weise entstehen – oft schon bald nach der Sedimentation – örtlich bedingte Zusammenballungen von ursprünglich gleichmäßig verteilten Stoffen, die man als Konkretionen bezeichnet.“

Faulende organische Reste – z. B. von Kieselschwämmen – erzeugen dabei einen Untersättigungshof, der immer neues Kieselsäuresol aus dem umgebenden Sediment anzieht, bis der Fossilrest völlig „verkieselt“ und in eine Kieselsäurekonkretion eingeschlossen ist, die naturgemäß nicht ganz frei von letzten Zersetzungsresten der Eiweiße usw. (Bitumen) oder von Schlamm- und Sandpartikeln sein wird. Das Endprodukt ist Feuerstein oder Hornstein. Ein sehr eindrucksvolles Bild solcher Entstehungsweise bietet die Arbeit von O. Wetzel über mikropaläontologische Untersuchungen an baltischem Feuerstein auf den Tafeln VII–X²³, der außerdem einige wichtige baltische Feuersteinarten beschreibt. Den Kieselskeletten von Einzellern verdanken der Lydit und der Radiolarit, beides Tiefseebildungen, ihre Entstehung. Sie haben außer der Diagenese in der Tiefsee – anders als der Kreidefeuerstein und der Jurahornstein – noch eine Dynamometamorphose durch tektonische Faltungsvorgänge durchgemacht, was sich bereits am

²¹ Im Folgenden werden wir die verschiedenen Arten der nur diagenetisch beeinflussten organogenen Silices, ob Kreidefeuerstein oder Jurahornstein, der Kürze wegen einfach „Flint“ benennen.

²² Brinkmann – Kayser: Abriß der Geologie I, Stuttgart 1950, S. 75 u. 115.

²³ Wetzel, O.: Mikropaläontologische Untersuchungen an baltischem Feuerstein. Quartär III, 1941, S. 121–131.

Handstück durch zahlreiche Risse und Sprünge kundtut, die manchmal mit weißem Quarz verheilt sind, öfters ist auch Druckschieferung vorhanden²⁴. Die Verfestigung der ursprünglichen Kieselkolloide beruht auf Wasserabgabe und Neigung, in den kristallinen Zustand überzugehen²⁵. Beide Vorgänge werden durch die Dynamometamorphose wesentlich verstärkt, gewisse Zonen von Lydit und Radiolarit sind deshalb vollkommen wasserfrei und kristallin und patinieren infolgedessen nicht mehr. Es braucht daher nicht besonders gesagt zu werden, daß in dem feinen, stark verzahnten Korngefüge der organogenen Silexarten die Übergangszustände zwischen einem kolloiddispersen und einem kristallinen System in sehr verschiedener Stufenfolge vorliegen – worauf die mehr oder minder große Eignung als Artefaktmaterial beruht – und daß mit der Bildung von Flint, Hornstein und dergleichen der Vorgang des Übergangs in den vollkristallinen Zustand nur eine gewisse Ruhe, aber sicherlich noch keinen Abschluß erreicht hat. Nach den bisherigen Berechnungen soll der Anteil der Kolloidkomponente zwischen 8 und 60 % schwanken. Der Wassergehalt in der Kieselsäure des Feuersteins zeigt sich auch in dem, dem reinen Quarz, dem Anhydrid, gegenüber geringeren spezifischen Gewicht und der „Tyndall’schen Trübung“ beim Lichtdurchgang durch feine Splitter, bzw. an den dünneren Artefaktkanten.

Neuere amerikanische Arbeiten²⁶ sind der Meinung, daß Feuerstein ausschließlich aus dichten feinkörnigen Aggregaten von wasserfreien SiO_2 -Kriställchen bestehe und amorphe, wasserhaltige Kieselsäure „aller Wahrscheinlichkeit nach“ gänzlich fehle. Das geringere spezifische Gewicht gegenüber dem Quarz beruhe auf der Unsumme von unregelmäßigen Lücken in diesem mikrokristallinen Aggregat. In der Zentrifuge habe sich aus dem gepulverten Flint niemals Opal als leichteste Fraktion herausgelöst. Die Patinierung beruhe auf der teilweisen Auflösung der Kriställchen der Oberflächenschicht in alkalischen Lösungen. Damit dieser Prozeß schnell verlaufen könne, sei ein Umlauf, eine Bewegung des alkalischen Grundwassers erforderlich, denn der Prozeß der Auflösung des SiO_2 bringe ein rasches Abklingen der pH-Wirkung der alkalischen Lösung mit sich.

Wir können diesen Erklärungsversuchen nicht beipflichten, obwohl wir zur Nachprüfung der Versuche nicht in der Lage sind. Aber was den Umlauf des Grundwassers mit Alkaligehalt betrifft, werden wir belegen, daß gerade Dauerberührung solcher, auch stark alkalischer Lösungen, in den Höhlen und Flußschottern die Patinierung verhindert. Der – reichlich rohe – Zentrifugenversuch kann die leicht zu machende Feststellung, daß der Flint stets Wasser enthält, nicht beseitigen; er kann auch nicht erklären, daß

²⁴ Für Lydit vergleiche dazu: Z o t z , L.: Kösten, ein Werkplatz des Präsolutrées in Oberfranken. Quartärbibliothek Bd. 3, Bonn 1959.

²⁵ S c h m i d t , W. und B a y e r , E.: Lehrbuch der Mineralogie, 2. Aufl., Basel und Stuttgart 1955, S. 261.

²⁶ S c h m a l z , R. F.: Flint and the patination of flintartifacts. Proceedings of the Prehistoric Society for 1960, N. S. Vol. XXXVI, S. 44–49.

W e y m o u t h , J. H. – W i l l i a m s o n , W. O.: Some physical properties of raw and calcinated flint. Mineralogical Magazine 29, 1951, S. 573–593.

gerade der Wasserverlust beim Kalzinieren im Feuer – wie wir es an zahllosen gebrannten Artefakten beobachten – deren Risse und Sprünge verursacht. Aber selbst wenn wir gelten lassen, daß das Flintaggregat aus wirren, stark porös angeordneten Massen von Kryptokristallen wasserfreien Kieselsäureanhydrids bestehe, so wäre doch die Folge, daß diese meist ultramikroskopischen Hohlräume mit Wasser gefüllt sind, dessen Molekel durch elektrische Dipolkräfte eng an die Kristallgitteroberflächen gebunden sind und selbstverständlich kein reines Wasser, sondern mindestens eine Lösung von SiO_2 darstellen. Es würde das an der Erklärung, die wir im Folgenden für die Entstehung der Patina aus physikalischen und chemischen Faktoren geben, gar nichts ändern. Wir betrachten daher in Übereinstimmung mit der Chemie²⁷ den Feuerstein und seine Verwandten, wie Jurahornstein etc., als „ein inniges Gemenge von Quarz mit wasserhaltiger Kieselsäure“. In Übereinstimmung mit unseren obigen Darlegungen heißt es dort weiter: „Infolge des Wasserverlustes nehmen die Knollen beim Liegen an der Luft eine weiße Verwitterungsrinde an.“ Das Charakteristikum des Flints gegenüber dem kristallinen Quarz (Kieselsäureanhydrid, SiO_2) ist somit der Gehalt an kolloidaler Kieselsäure, die stets, auch im trockensten Zustande, als „Dikieselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ “ noch 13 % Wasser enthält. Der Flint als inniges Gemisch von kryptokristallinem Quarz und von wasserhaltiger Kieselsäure muß natürlich, je nach dem Grade der Mischung, geringere Wasserprozentage enthalten. Wegen dieser Verschiedenheit der Mischung sind einige Flintarten besser zur Artefaktherstellung geeignet als andere. Während also beim Kieselsäureanhydrid, dem Quarz, chemische Verwitterung nur von außen her durch Lösungs- und Ätzungsvorgänge einsetzen kann, ist bei den wasserhaltigen Kieselsäurearten, also auch bei denen unserer Artefakte, der chemische Vorgang der Bildung und Abspaltung freien Wassers ebenso wie der physikalische Vorgang der kapillaren Abgabe dieses Wassers nach außen, d. h. die Bildung von Schutzrinden – Patina – sehr wohl möglich. Beide Vorgänge haben verschiedene Entstehungsursachen, die wir zu ermitteln suchen müssen.

Der physikalische Vorgang bedarf, wie wir gesehen haben, des Wasser- bzw. Dampfhungers der Umgebung. Ohne eine solche von außen her wirkende Ursache könnten Wassermoleküle nur austreten, wenn sich bei dem chemischen Vorgange eine Volumenvergrößerung in der inneren Struktur einstellte. Das ist aber bei einer bloßen Abgabe von Stoffteilen schwer vorstellbar. Im Wüstenklima trifft unsere Überlegung auf keine Schwierigkeiten, deshalb ist ja auch wohl in solchen Klimaten der „Wüstenlack“ eine sehr allgemeine Erscheinung. Unsere Artefakte sind aber keinesfalls in einem Wüstenklima geschlagen worden, ja, es will mir scheinen, als ob sogar das hochkontinentale Klima der Tundren- und arktischen Steppenzeiten nicht ausreichend trocken gewesen wäre, um die besagte physikalische Seite des Patinierungsvorganges in Gang zu setzen. In unseren Breiten ist eine derartig niederschlagsfreie und hocharide Zeit, also gewissermaßen ein „arktisches Wüstenklima“ wohl nicht recht vorstellbar. Man kann also Scharlau (Anm. 13) nicht ganz folgen, wenn ihm schon das kaltaride Periglazialklima für die

²⁷ H o f f m a n n – R u d o r f f : Anorganische Chemie, 17. Aufl., S. 372, Braunschweig 1963.

Entstehung der Basaltschuttrinden und der Artefaktpatinierungen genügt. Wiederum sind es die immer wichtiger werdenden Folgerungen der Bodenkundler, die uns aus dieser Sackgasse herausführen. In einer neuen Arbeit hat Schenk²⁸ die Entstehung der Strukturböden auf einfachste physikalische Gesetze zurückgeführt. Wenn er nun auch nur den Boden als solchen, das „dreiphasig-kolloidal-disperse System“ in den Bereich seiner überzeugenden Ableitungen einbezieht, so müssen zweifellos seine streng gesetzlich physikalischen Phänomene in gleicher Weise für das einzelne Artefakt (aus ebenso dreiphasig-kolloidal-disperser Substanz) gelten. Nach Schenk ist das Ausmaß der Hydratation des Bodens abhängig von der Ladungskonzentration der Ionen, d. h. von ihrem Potential (P), das durch das Verhältnis von Elektrizitätsmenge (e) zur Kapazität (c) bestimmt ist ($\frac{e}{c}$). Hierdurch wird die Dielektrizitätskonstante (D) der Medien zum bestimmenden Faktor, denn die Kapazität ist gleich dem Produkt von Dielektrizitätskonstante und Radius des Ions ($P = \frac{e}{D \cdot r}$). Eis hat ein viel höheres Potential ($\frac{e}{8r}$) als Wasser ($\frac{e}{81r}$). Dieses höhere Potential verursacht, daß Eiskristalle im Frostboden ihrer Umgebung immer mehr Wasser entziehen und sich selber anlagern, wodurch sie ständig wachsen, solange die Frostbodenverhältnisse erhalten bleiben. Damit ist aber nun nicht nur die Bildung von Strukturböden erklärt, sondern gleichzeitig auch die im periglazialen Raum wirkende Ursache für das kapillare Aufsteigen und die Abgabe von Wassermolekülen nach außen aus den Artefakten aus kolloidhaltiger Kieselsäure. Eine solche Abgabe muß durch die im Frostboden obwaltenden physikalischen Gesetze mindestens stark gefördert werden. Damit wäre nun der Anteil der Physik an der Patinierung einigermaßen klargestellt.

Welches ist nun aber die Ursache der chemischen Seite des Vorgangs? Man hat das gern so dargestellt, als ob alkalische Lösungen hierbei die Hauptrolle spielten. Träfe das zu, dann müßten sicherlich überall dort, wo eine direkte Berührung von Artefakt-oberflächen mit alkalischen Lösungen stattfindet, besonders also in den Kalkhöhlen oder in kalkgeröllreichen Schottern die Artefakte am dicksten und sehr intensiv patiniert sein. Der Augenschein lehrt, daß das nicht der Fall ist, ja, daß im Gegenteil gerade Artefakte aus Kalkhöhlen nur ausnahmsweise Patina – nämlich echte Patina in unserem Sinne – zeigen, daß sie überwiegend unpatiniert sind. Zudem müßte man erwarten, daß die besonders hohe Konzentration des Alkaligehalts und das ständige Fließen der Höhlenfeuchtigkeit hier – gegenüber dem Löß – noch besonders fördernd wirken. Dasselbe gilt vom Grundwasser und Flußwasser mit höherem Karbonatgehalt. Aber siehe da, gerade im wechselfeuchten bis trockenen Löß findet sich die schönste Ausbildung der Patina von Silexgeräten, dagegen sind die Artefakte in Flußschottern in der Regel unpatiniert und die der Höhlen mindestens in weit geringerem Grade als die Artefakte im Freilande. Es kann also nicht der Kalkgehalt des Lösses und der Höhlenböden sein, nicht der Kalkgehalt von Flußwässern, der die Patinierung durch Kontakt mit den Artefakten in Gang setzt, er scheidet, wie wir zugestehen müssen, als prima causa aus.

²⁸ S c h e n k, E.: Die periglazialen Strukturbildungen als Folgen der Hydratationsvorgänge im Boden. Eiszeitalter und Gegenwart VI, 1955, S. 170–184.

Mit der für die Erklärung der Patinaentstehung so oft zitierten „Wirkung von Luft und Bodenlösung“ scheint es also nicht sehr weit her zu sein. Eine gute Illustration zum Vorstehenden bieten die Beobachtungen, die B. Klíma^{28a} bei den berühmten tschechischen Ausgrabungen der Altsteinzeitsiedlung im Löß von Unter-Wisternitz in Südmähren gemacht hat: „Manche Silexe patinieren im durchnässten Milieu überhaupt nicht.“

Wir wollen noch etwas näher auf den Gelbestandteil des Flints eingehen.

Reines Kieselsäuregel ist schon oft untersucht worden. Es besitzt eine unregelmäßig zellen- oder wabenähnliche Struktur aus Kieselsäurebestandteilen, die wir uns nicht als einzelne Moleküle vorstellen dürfen. Die eingangs geschilderte Raumgitterordnung der Kieselsäure ist hochpolymer, die aus Tetraedergruppen über die Sauerstoffbrücken zusammenhängenden Teilchen im Gel bilden Komplexe, in deren zellenartigem Bau freies Wasser durch Dipolkräfte gebunden ist, das ja nach den röntgenologischen Untersuchungen gleichfalls tetraederartig aufgebaut ist, indem jedes Wassermolekül von vier Nachbarmolekeln umgeben ist, eine Ordnung, die im flüssigen Wasser diffus ist. Es ist also im Gel zu unterscheiden zwischen dem chemisch an das Si-Atom gebundenen Wasser und dem nur durch Dipolkräfte innerhalb und außerhalb der „Zellen“ gebundenen, chemisch freien Wasser. Letzteres wird durch den Dampfdruck der Umgebung ziemlich leicht, ersteres viel schwerer herausgelöst. Bei Abgabe des schwächer gebundenen Wassers wird der Hohlraum der „Zellen“ mit Luft erfüllt, wobei sich das Gel weißlich trübt. Wird bei erneuter Zuführung die Luft wieder durch Wasser ersetzt, nimmt das Gel nicht mehr die vorige Wassermenge auf, seine „Zellen“-Wände sind geschrumpft, es ist also nur teilweise reversibel, man nennt das Hysteresis. Auf unseren Flint übertragen würde ein solcher Vorgang einen Teil des Patinierungsvorganges erklären, wenn Abgabe und Wiederaufnahme von Wasser durch Trockenzeiten unterbrochen sind (wie etwa im Löß). Es wäre dann an der Oberfläche eines Flintartefakts bereits eine Zone entstanden, in der über dem normalwasserhaltigen Kern eine relativ wasserärmere Kieselsubstanz vorhanden ist. Auch müßten in dieser Zone gewisse größere Abstände von dem mikrokristallin vorhandenen Kieselsäureanhydrid entstanden sein.

Was ergab nun die Einwirkung schwacher alkalischer Lösungen auf das untersuchte Kieselsäuregel? Die schwachen alkalischen Lösungen hoben die oben bezeichnete Schrumpfung der „Zellen“ auf, die Quellung des Gels nahm zu, sie schritt fort bis zur vollständigen Mischung des Gels mit Wasser. Das heißt also, daß alkalische Lösungen die Bildung einer wasserärmeren Oberfläche nicht fördern, sondern geradezu verhindern – was mit den bisher angeführten Erfahrungstatsachen übereinstimmt.

Beim Flint sind meines Wissens einschlägige Untersuchungen noch nicht durchgeführt worden. Praktisch kommen für ihn in unseren Böden wohl hauptsächlich Erdalkalilösungen in Betracht, die schwächer wirken als Alkalilösungen. Das im Regenwasser und im Schnee gelöste Kohlendioxyd wird zu Kohlensäure hydratisiert, weitere Absorp-

^{28a} Klíma, B. – Dolní Věstonice, Praha 1963, S. 257.

tion von CO_2 führt zu Bicarbonat, das imstande ist, kohlensauen Kalk zu lösen (Tropfstein- und Sinterbildung in den Kalkhöhlen)²⁹.

Ein weiterer Bestandteil der atmosphärischen Niederschläge entsteht durch die elektrischen Entladungen im Luftraum, welche die Stickstoffmolekel N_2 und die Wasserstoffmolekel H_2 in aktive Atome N u. H spalten, die sich zu Ammonium zusammenlegen. Die Ausbeute ist gering, weil dieselben elektrischen Kräfte auch wieder molekularen Stickstoff und Wasserstoff zusammenschweißen. Immerhin wird ein sehr geringer Gehalt von Ammoniak zum Boden hin verfrachtet, wo er wiederum zum größten Teil in Nitrite und Nitrate verwandelt wird. Jedoch wird man für jahrtausendelange Zeiträume auch die Wirkung dieser minimalen Ammoniakmenge berücksichtigen müssen.

Ammoniak bildet mit Kieselsäure ein lösliches Ammoniumsilikat, das nach dem Verdampfen des Ammoniaks ein wasserklares Kieselsäuresol, das medizinisch verwendete „Siliquid“ liefert. Also auch hier statt Wasserentziehung vielmehr Solbildung³⁰. Eine ähnliche Wirkung auf das Gel, aber eine noch viel schwächere und langsamere üben verdünnte Säuren aus; wir dürfen sie wohl vernachlässigen.

Aus dem bisher Gesagten erhellt deutlich: Die Hauptwirkung auf das Gel des Flints liegt beim Dampfhunger der Umgebung, sei es durch Trocknung, sei es durch Frostböden. Sie ist besonders groß in durchlässigen Böden, in denen Durchfeuchtung und Abtrocknung rasch wechseln, weil dann die Hysteresis allmählich in tiefere Schichten der Oberfläche des Artefakts wirken kann.

Nur in derartigen Böden („warmen“ Böden der Landwirtschaft) kann alkalische Bodenlösung fördernd wirken, weil in dauerfeuchter Umgebung ihre Wirkung auf das Gel des Flints sogar die Hysteresis aufzuheben geeignet ist. Daher sind alte Artefakte in Flußschottern unpatiniert. Es darf aber nicht übersehen werden, daß mit den bisherigen Erläuterungen das Problem der Patina noch nicht gelöst ist. Eine dicke, zerreibliche, poröse Patinarinde des Flints enthält fast gar kein Gel mehr, sondern fast nur noch kryptokristalline, wenig fest zusammenhängende wasserfreie Kieselsubstanz, SiO_2 , Kieselsäureanhydrid. Wir haben aber bisher nur beleuchtet, auf welche Weise die Entwässerung des Gels bis zur Trockenheit etwa des Opals vor sich geht, also haben wir nur die Entfernung des leichter entziehbaren Wassers aus den „Zellen“ des Gels, dem Wasser, das nur durch Dipolkräfte festgehalten wird, behandelt. Völlig offen ist noch die Frage, auf welche Weise das chemisch gebundene Wasser der amorphen wasserhaltigen Kieselsäure der „Zellwände“ aus der Gelstruktur entfernt wird, d. h., um es zwar *cum grano salis*, aber auf einfachste Weise zu sagen, auf welche Weise etwa ein harter Opal in wasserfreien kristallinen Quarz verwandelt werden kann. Zu diesem Zwecke müßten die elementaren elektrischen Bindungskräfte, die alle Materie zusammenhalten,

²⁹ Über die Gehalte des Süßwassers bei verschiedenen Tagestemperaturen an CaCO_3 und CO_2 unterrichtet die Tabelle Seite 74 des Abrisses der Geologie von Brinkmann – Kayser, Band I, 7. Aufl., Stuttgart 1950. Man erkennt dort, daß die Löslichkeit mit sinkender Temperatur steigt, was wiederum auf die Begünstigung durch periglaciales Klima hinweist.

³⁰ Die chemischen Angaben sind dem bereits in Fußnote 27 zitierten Buche von Hofmann – Rudolf entnommen.

durch eine stärkere Energiewirkung überwunden werden, so daß es möglich wird, daß der als Beispiel gewählte Opal seine chemisch gebundenen H_2O -Teilchen nach außen abgibt, bis schließlich immer mehr Siliciumatome sich mit ihren Sauerstoffbrücken zu dem kristallinen, orthorhombisch-enantiomorphen Raumgitter des Kieselsäureanhydrids zusammenschließen, der Raum des verlorenen Wassers durch Luft ersetzt wird und die das Licht weiß reflektierende Oberflächenschicht der Patinarinde sich bildet. Eine solche Zerschlagung und andersartige Neuordnung, eine solche Umlagerung der Atome bzw. Ionen im Raumgitter kann durch die bisher beschriebenen Vorgänge niemals erreicht werden, sie bedarf der Zufuhr sehr großer Energiemengen von außen. Eigentlich und bei Lichte besehen haben wir ja bisher nur die Verfestigung des kolloiden Sols zum Gel und dessen schließliche Härtung behandelt, wir haben nur die Überwindung der Dipolkräfte zwischen wasserhaltiger Kieselsäure und Wasser geschildert, also relativ schwacher Kräfte. Das bisher am Flint Bewirkte läßt sich darstellen durch den von W. Adrian beschriebenen Zonenbau der Flintknolle³¹, ihrer „rhythmischen Struktur“.

Nun aber stehen wir vor der Frage der Überwindung elementarer Bindungskräfte fester Materie. Nachdem wir den Wasserinhalt der „Zellen“ des Gels glücklich entfernt haben, sollen nun auch jene Wassermoleküle entfernt werden, die chemisch und nicht nur dipol unmittelbar an den SiO_2 -Bau gebunden sind. Das kann nur durch Zerschlagung des molekularen Zusammenhangs, durch Spaltung der Atome, also durch Ionisation erreicht werden. Die bisher behandelten Kräfte des Dampfhebers und der Bodenlösungen sind hierzu nicht imstande.

Wenn wir uns in der Natur nach Kräften umsehen, die solche Zerschlagungen bewirken, erinnern wir uns sogleich an die „photochemische“ Wirkung des Sonnenlichtes. Photosynthese im Chlorophyll, Bleichung von Farben, Abscheidung freien Silbers im photographischen Film sind allgemein geläufige Wirkungen des verhältnismäßig weniger energiereichen Sonnenlichts. Ebenfalls unter der Einwirkung des Sonnenlichtes zerfällt der Nephelin ($Na [SiO_2-AlO_2]$) in gewissen Basalten zu Zeolithen, wobei der Basalt weißfleckig und mürbe wird. („Sonnenbrenner“ der Steinbrucharbeiter.) Ein Beitrag des Sonnenlichts zur Patinierung von Flint ist zwar vorstellbar, aber unerheblich, denn Patina findet sich auch an tief im Boden liegendem Flint.

Weitere wohlbekanntere Erscheinungen der Zerschlagung von Atomen durch energiereiche Strahlung kennen wir aus den Oberpfälzer Flußspatgängen, die ja in sich und dem angrenzenden Kristallin Pechblende und andere Uranminerale enthalten. Die Wirkung der von diesen radioaktiven Mineralien ausgehenden dauernden Strahlung ist augenfällig: in ihrem Bereich sind die Ionen der Fluorcalciumkristalle dissoziiert, es liegt neben einer Verfärbung des ursprünglich hellen Flußspat bis zu Dunkelviolett und Schwarztönen, erzeugt durch freie Calciumionen, auch freies Fluor vor, das sich beim Zerschlagen der Stücke durch seinen stechenden Geruch bemerkbar macht. Das angrenzende Kristallin des Granits ist ebenfalls durch freie Ionen gerötet. Hier hat also die energiereiche Strahlung den Bau zerschlagen und Ionen freigemacht.

³¹ A d r i a n, W.: Die Frage der norddeutschen Eolithen. Paderborn 1948, S. 78 ff.

Ein Beispiel viel tiefergehender Phasenverwandlung bieten die äußerlich wohl erhaltenen Kristalle der Mineralien seltener Erden: Monazit, Thorit, Orthit usw., die infolge ihrer Eigenstrahlung ohne Änderung ihres Chemismus ihre Raumgitterordnung völlig verloren haben und innerlich ungeordnet, amorph sind³².

Daß Röntgenstrahlen ähnliche Wirkungen im Glase hervorrufen, ist mir von Herrn Studienrat Doppelbauer, Augsburg, im Anschluß an eine Diskussion über Patinierung brieflich mitgeteilt worden. Ein Strahlungsbiologe, Herr Dr. Dr. U. Hagen aus Heiligenberg, wurde befragt, ob er bei seinen Versuchen auch auf das Glas geachtet habe und gab (Zitat aus Doppelbauers brieflicher Mitteilung), sofort wissend, worum es sich handle, an: „Bei Einwirkung von Röntgenstrahlen verändert sich das Glas, es dunkelt nach. Der Effekt tritt – je nach Wellenlänge – schon bei geringen Strahlungsdosen von einigen hundert r auf. Wird das Glas für einen neuen Versuch sofort gebraucht und daher sterilisiert, verschwindet der Fleck völlig. Erfolgt die Hitzebehandlung erst nach mehreren Wochen, bleibt meistens eine Spur zurück. Läßt man das Glas längere Zeit unbehandelt, so ist die Störung nicht mehr zu entfernen. Jede energiereiche Strahlung vermag Moleküle zu jonisieren. Diese Ionen reagieren, wenn sie frei beweglich sind, und sind damit weg. In irgend einem Kristallgitter können sie aber nicht wegagieren, sondern müssen bleiben. Ebenso können in einem Ionengitter freie Atome entstehen. Ich erinnere an den Gehalt an elementarem Na bei den bläulichen Kochsalzvorkommen. Auf alle Fälle entstehen Gitterstörungen. Gitterstörungen bedeuten aber einen höheren Energieinhalt des Systems, anders ausgedrückt, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Gesamtmasse.“

Jedem, der sich einmal mit der C¹⁴-Methode beschäftigt hat, ist geläufig, daß in der Ionosphäre Stickstoffatome durch den Beschuß der kosmischen Strahlung aus dem Raum in radioaktiven Kohlenstoff mit dem gleichen Atomgewicht verwandelt werden³³. Nur geringe Teile dieser Strahlung kommen bekanntlich bis zur Erdoberfläche, es soll dies in jeder Minute nur einem Atomteilchen kosmischer Herkunft pro Quadratcentimeter Oberfläche gelingen; das dann aber dank seiner enormen Energie noch tiefe Erdschichten zu durchdringen vermag und auch durch dicke Bleiplatten nicht aufzuhalten ist. Daß diese Teilchen ohne Wirkung bleiben, ist wohl mehr als unwahrscheinlich.

Wenden wir diese Erfahrungen über die Wirkung von Strahlung auf die offen gebliebene Frage nach der auslösenden Ursache der Jonisierung von Teilchen der wasserhaltigen Kieselsäuremineralien an, die wir ja als keinesfalls in erster Linie vom Kontakt mit der Bodenlösung herkommend gefunden haben, dann liegt es nahe, den offenbar hauptsächlich endogenen Vorgang dieser Jonisierung der Strahlung zuzuschreiben. Ja, man könnte wohl annehmen, daß ein großer Teil des geologischen Kapitels von der chemischen Verwitterung in der Strahlung seine letzte Ursache hat. Ich bin der Meinung, daß es kaum zweifelhaft sein kann, daß die Patina-Rindenbildung fast ausschließlich auf die initiale Wirkung von Strahlung zurückzuführen ist.

³² v o n K o b e l l , F.: Mineralogie. Leipzig 1913, S. 4.

³³ Hierzu G r o s s , H.: Die Fortschritte der Radiokarbon-Methode 1952–1956. Eiszeitalter u. Gegenwart 8, 1957, S. 141 f.

Amerikanische Forschungen^{33a} haben bei der Untersuchung der Oberflächenveränderungen von Obsidianartefakten feststellen können, daß in dieser Hydrationssschicht der schwere Wasserstoff, das Deuterium, relativ reicher vorhanden ist als in der Umgebung. Da nun bei der Elektrolyse von Wasser das darin stets in geringer Menge enthaltene Deuterium sich in der Elektrolytlauge bis aufs Fünffache anreichert, wird klar, daß die Erscheinung der Deuteriumanreicherung in der Oberflächenzone des Obsidians gleichfalls nur auf elektrische Kräfte zurückzuführen ist. Als solche bieten sich ohne weiteres die äußerst energiereichen Quanten der Höhenstrahlung an.

Man könnte sehr wohl die Frage stellen, ob nicht fast der gesamte Bestand von Deuterium (und Tritium) der Erdoberfläche durch kosmische Strahlung aus dem gewöhnlichen, aus 2 H-Atomen bestehenden Wasserstoff hervorgegangen ist. Vom Flint und seiner Patinierungsrinde fehlen solche Untersuchungen noch völlig.

Dabei sind m. E. diese Vorgänge für die Erkenntnis der Bildung der Patinarinde besonders bedeutsam. Trifft unsere Annahme zu, daß die kosmische Strahlung wesentlich dabei beteiligt ist, so wird sie den inneren Bau des festen Gels sprengen, sowohl H_2O wie SiO_2 spalten, und eine neue, freie Wechselwirkung der entstandenen Ionen einleiten. Es werden sich sowohl Deuterium wie OH-Gruppen einstellen, die im Raumgitter gebundenen Teilchen des SiO_2 müssen ja (siehe Darstellung bei den Röntgenstrahlen) an ihrem Platz bleiben, die OH-Gruppen werden im Wasser der Umgebung dem Boden zugeführt und dort verbraucht werden, wobei $Ca(OH)_2$ wieder fördernd auf die Lösung und Wasserabführung wirken dürfte, so daß zum Schluß das Porenvolumen vergrößert und die Gelbestandteile herausgelöst werden, also alle Umstände eintreten, die zur Entstehung einer Patinarinde vorauszusetzen sind. Im wesentlichen wird also bewirkt, daß das chemisch fest gebundene Wasser des Gels frei beweglich wird und bei Vorliegen der äußeren physikalischen Voraussetzungen austreten kann, wobei etwa gelöstes SiO_2 bei der Verdunstung der austretenden Lösung als Glanzpatina an der Oberfläche zurückbleiben kann. Bei der ungeheuer großen inneren Oberfläche des Phasengemenges kann dieser Vorgang nur recht allmählich vor sich gehen, in feuchter Umgebung wird Wasser – nun nur noch durch Kapillarkräfte gehalten – zurückbleiben und die Poren füllen. Daher zeigt dann ein solches Artefakt den Patinierungszustand, wie er ohne die physikalische Abgabe des Kapillarwassers nach außen aussieht. Nach allmählicher Abgabe des Kapillarwassers in trockener Luft, z. B. nach erfolgter Bergung in einem Institut, erscheint dann in kürzester Frist der Endzustand der Patinierung.

Es gibt nämlich Fälle, wo bei der Hebung von Artefakten zwar diese chemische Seite der Patinierung vollendet ist, während die physikalische nur allmählich bemerkbar und erst viel später augenscheinlich wird. In Mauern z. B. fanden die Ausgräber L. Zotz und G. Freund³⁴ mehrfach altpaläolithische Geräte, die nach freundl. brieflicher Mitteilung „beim Herausziehen aus der Schicht überhaupt nicht patiniert zu sein schienen und die

^{33a} Friedmann, J. und Smith, R. L.: A new dating method using obsidian. American Antiquity 25, 1959/60.

³⁴ Zotz, L.: Das Paläolithikum in den Weinberghöhlen bei Mauern. Quartärbibliothek Bd. 2, Bonn 1955.

grünblaue oder graublaue Farbe des Jurahornsteins zeigten. Binnen Wochen wurde die Oberfläche dann milchig grün und heute sind sie weiß patiniert“.

Ganz ebenso ist es mit dem Faustkeil von Ried³⁵ zugegangen. Haben diese Artefakte das nur noch kapillar festgehaltene Wasser der Rindenschicht bei der Ausgrabung noch nicht abgegeben gehabt, so geht – nach dem oben Gesagten – daraus hervor, daß sie niemals in den Wirkungsbereich eines Frostbodens geraten sein können. Sie müssen in frostfreier Zeit gefertigt und noch erheblich tief eingelagert worden sein. Bei den altpaläolithischen Artefakten von Mauern wird dies außerdem durch den Ausgrabungsbefund deutlich: sie entstammen W I, dem Würminterstadial I/II im Sinne der Soergel-Zeuner'schen Auffassung, also einer durchaus klimabegünstigten Phase. Die durch K. Brunnacker vertretene bayerische Bodenkunde benennt diese Phasen Fwa, b, c = Frühwürm³⁶; in ihren Bodenfolgen sind innerhalb des nordbayerischen Faziesbezirks noch nie und nirgends Frostbodenerscheinungen festgestellt worden. Der Faustkeil von Ried ist von Zotz gleichfalls dem Altwürm zugeordnet worden, wenigstens gilt dies für die Schicht, in der er sich fand, der Faustkeil selbst indes kann etwas älter sein.

Wie man sieht, lassen solche Erscheinungen erstens Rückschlüsse auf das Klima der Anfertigungszeit des Objektes zu und zweitens zeigen sie klar, daß auch eine Höhlendecke oder eine starke Bodenschicht die Strahlung in ihrer Wirkung – mindestens bei langen Zeiträumen (es waren ja beide Male altpaläolithische Artefakte) nicht kompensieren kann.

Ob überhaupt eine Bodendecke oder im extremen Falle die Dicke des Artefakts selbst eine Abschirmung der Strahlungswirkung herbeiführen kann, ist sehr zu bezweifeln. Es sind zwar wiederholt Fälle bekannt geworden, wo flach gelagerte Artefakte an der einen, nach oben gekehrten Seite eine sehr starke, an der entgegengesetzten Seite aber nur eine weit schwächere Patina aufwiesen, ohne daß etwa Anzeichen dafür vorhanden waren, daß die schwächer patinierte Seite etwa „nachgearbeitet“, also jüngerer Entstehung als die andere sei. Nein, immer handelte es sich um einwandfrei nur einmalig vom Menschen benutzte, im übrigen auch in der Bearbeitungsart beider Flächen durchaus einheitliche Stücke. W. Frenzel hat 1930 solche Fälle aus der Bautzener Gegend mitgeteilt³⁷, H. Lindner 1937³⁸ vom Schwarzen Berge bei Dirschel, Kreis Leobschütz in Oberschlesien. Wie es sich bei den Lausitzer Funden Frenzels verhält, vermag ich nicht anzugeben, in Dirschel jedoch war das Hangende der Gerätestreue verlehmt Löß und das Liegende eine überaus geröllkiesreiche Stauchmoräne³⁹, so daß hier wahrscheinlich die Lage zwischen zwei in der Porendimension und Wasserhaltung so durchaus verschiedenen Straten für die verschieden starke Patina der beiden Artefaktseiten verant-

³⁵ Z o t z , L.: Ein Faustkeil aus Bayern und seine stratigraphische Lagerung. Quartär 10/11, 1958/59, S. 181/199, insbesondere S. 192.

³⁶ B r u n n a c k e r , K.: Die Geschichte der Böden im jüngeren Pleistocän in Bayern. Geologica Bavarica 34, München 1957.

³⁷ F r e n z e l , W.: Burk in der Renzeit. Bautzen 1930.

³⁸ L i n d n e r , H.: wie Anm. 6, S. 35.

³⁹ W i e g e r s , F.: Die Altsteinzeit in Oberschlesien. Altschlesien 3, 1931.

wortlich ist. Insbesondere scheint die stärkere Patina der dem hangenden Löß zugewandten Seite auf eine Förderung der Patinierung durch dessen Kalkgehalt gegenüber dem kalkfreien Liegenden schließen zu lassen. Ein sehr instruktives Beispiel für eine solche „inverse“ Patina fand Zotz bei seiner Grabung im „Abri 1 im Dorf“ bei Neu-Essing im Altmühltal. Eine in zwei Stücke zerbrochene paläolithische Flintklinge wurde an zwei nicht weit voneinander entfernten Stellen im gleichen Niveau gehoben. Bei einem der Bruchstücke ist die dorsale Fläche, beim anderen die ventrale weiß patiniert, während jeweils die entgegengesetzten Flächen unpatiniert die dunkle Silexfarbe zeigen. Jedesmal war die patinierte Fläche bei der Auffindung nach oben gerichtet⁴⁰. Auch in diesem Falle dürften die unpatinierten unteren Flächen unter Dauerfeuchtigkeit, etwa vom Trauf des Abri herkommend, gelegen haben, während die Oberseiten von der dünnen Wasserader nicht mehr berührt wurden.

Das bringt uns wieder zu der Rolle der einbettenden Medien bei der Patinierung, die wir im Vorhergehenden schon vielfach erörtert haben. So sehr wir nach unseren Ableitungen von der regionalen Natur und Verbreitung der die Patinarindenbildung hervorrufenden Ursachen überzeugt sein müssen, so groß ist die Rolle, die wir den einbettenden Medien für die Frage der Förderung oder Hemmung, ja der totalen Verhinderung ihrer Bildung einräumen müssen. Daß dabei auch das Klima mitspielt, haben wir bei der Besprechung des Einflusses alkalischer Lösungen gezeigt. Wie verhält es sich nun damit in der Praxis? Bleibt die Stärke der Patina trotz allem noch ein Wert als relativer Zeitmesser? Wie sehr kalkreiche Böden Patinierung beschleunigen, erkennen wir nicht nur an der regelmäßig vorhandenen lebhaften porzellanweißen Patina lößgelagerter Altsteinzeitartefakte aus Flint, sondern auch daran, daß selbst späte Fundgruppen jüngerer Kulturen, die wir normalerweise unpatiniert kennen, auf Kalkböden öfters Patina tragen. Während z. B. mesolithische Funde auf Silikatböden regelmäßig unpatiniert sind, treten im fränkischen Jura derartige Komplexe auch patiniert auf⁴¹. Ja sogar neolithische und eneolithische Funde können auf Kalkböden schwache Patina zeigen. Wenn daher B. Klíma⁴² eine solche Fundgruppe vom Gipfel des Thiton-Kalkriffes Kotouč bei Stramberg in der Mährischen Pforte beschreibt, und wenn deren schwache, zuweilen fehlende Patina von S. Vencel⁴³ hervorgehoben wird, um damit den Wert der Patina als Erkennungsmal älterer Kulturen und als gewissen Zeitmesser überhaupt zu verneinen, so wissen wir jetzt, daß es sich dabei um bodenbedingte Ausnahmen von der nach wie vor gültigen Faustregel der Praxis handelt, wonach neolithische Geräte in der Regel unpatiniert sind. Frühneolithische Flintgeräte der Linearbandkeramik vom Pür-

⁴⁰ Von L. F. Z o t z dem Ref. freundlich zur Verfügung gestelltes Manuskript, das demnächst in den Bayerischen Vorgeschichtsblättern erscheinen wird. Für diese und manche andere Hilfe sei Herrn Z o t z an dieser Stelle gedankt.

⁴¹ G u m p e r t, K.: Fränkisches Mesolithikum. Mannsbücherei 40, 1927, S. 31.

⁴² K l í m a, B.: Podzne paleolitická stanice na Kotouči ve Stramberku. Antropozoikum X, 1960, S. 93–112.

⁴³ V e n c e l, S. K.: Otázce patinace postpaleolitických silexových industrie. Antropozoikum Rada A, 2, 1964, S. 113–127.

kelgut bei Regensburg, im Lößboden gelegen, zeigten im Gegensatz zu den unpatinierten Sachen der Stichreihen- und Rössener Kultur am gleichen Platze eine schwache, weißliche Patina⁴⁴. Wie mir Prof. Zotz mitteilte, sind auch die Silices der neolithischen Höhensiedlung (Michelsberger Kultur) vom Muschelkalkgipfel des Schönberg bei Freiburg i. Br. merkbar patiniert. Dagegen sind z. B. die endpaläolithischen Federmessergruppen Norddeutschlands und das Epipaläolithikum aus dem Donaumoos⁴⁵ und dem Bayerischen Wald⁴⁶, weil auf Silikatböden gelegen, noch unpatiniert.

Die Beschleunigung der Patinabildung auf kalkhaltigem Substrat bildet daher nur eine gewisse und vielleicht sogar berechenbare Einschränkung der sehr langsamen und viele Jahrtausende verbrauchenden normalgewöhnlichen Patinarindenbildung. S. Vencl muß entgegengehalten werden, daß selbst seine jüngsten Beispiele von Patinierung in späten Kulturen immerhin noch mindestens 4000 Jahre zur Bildung der Patina benötigt haben. Als normale Mindestdauer wird man auf Silikatböden etwa den doppelten Zeitraum ansetzen dürfen.

Wir erfuhren, daß zur Ausbildung einer Patinarinde stets ein wasserhungriges Medium – ob Luft oder Eis – gehört. In einem nicht wasserhungrigen Medium, besonders also in Sickerwässern von Höhlen, im stetig fließenden Grundwasser von Flußschottern usw. muß demnach die Patinabildung eingeschränkt, oder, falls ein dauernder Ersatz der vom Objekt abgegebenen oder abzugebenden Wassermoleküle aus dem Medium heraus stattfinden kann, sogar unterdrückt werden. In den Höhlen wird dies nicht einheitlich sein, der Effekt wird hier von vielen Gegebenheiten beeinflusst, es gibt überfeuchte und trockene Höhlenstraten, grobklastische und pelitische Einbettungen und Straten aus verschiedenen Klimaphasen. Alle diese Umstände wirken verschiedenartig, und trotzdem muß zusammenfassend gesagt werden, daß zwar Verfärbungen der Objekte durch Bodenlösungen im ganzen in den Höhlen verbreitet sind, eine Patinarindenbildung jedoch in ihnen kaum die Regel bildet. Zweifellos darf man hierin eine Auswirkung der hohen Luft- und Bodenfeuchtigkeit der meisten Höhlen erblicken, von denen ja bereits die verbreiteten Sinterbildungen der Kalkhöhlen Zeugnis ablegen. Hier wird also sogar der fördernde Einfluß des reichen Kalkgehalts der Höhlenwässer durch die zu große Dauerfeuchtigkeit vollkommen kompensiert.

Bei der Patinierungsfrage spielt daher auch die Art des verwendeten Silex eine erhebliche Rolle. Wenn wir eingangs bemerkten, daß Kieselsäureanhydrid, also alle Arten von wasserfreiem, kristallinen Quarz, keine Patinierungsrinden bilden, so haben wir inzwischen erfahren, daß dies deswegen nicht möglich ist, weil aus einem Kristallgitter heraus eine Abgabe freier Ionen nicht möglich ist. Je nachdem nun Gemische von anhydritischer und kolloidaler Kieselsäure vorliegen, je nachdem das Material dichter oder poröser, gröber ist, wird es sich der Patinabildung leicht oder schwer zugänglich

⁴⁴ Lindner, H.: Zum Problem von Lengfeld. Vortragsreferat in Quartär 9, 1957, S. 210.

⁴⁵ Seitz, H. J.: Die vorgeschichtlichen Forschungen im Donaumoos. Bayer. Vorgesch. Bl. 14, 1937, S. 44–52.

⁴⁶ Lindner, H.: Neue steinzeitliche Funde im Bayerischen Wald. Bayer. Vorgesch. Bl. 21, 1955, S. 21–31.

zeigen. Bei sehr porösem, gröberem Material, wie es beim Malmhornstein manchmal und bei den Silexarten der danubischen Kreideformation in der Regel auftritt, ist die Größe der Porenräume, die dem Bodenwasser gegenüber die Wirkung eines Schwammes haben dürften, der Patinierung im Wege. Deshalb sind z. B. die aus solchem danubischen Kreidesilex hergestellten bekannten Micoquefaustkeile von Unterisling und Scharmassing, Krs. Regensburg⁴⁷ nur leicht weißlich überfärbt. Indessen zeigt sich hier die Wirkung der chemischen und physikalischen Einflüsse in einer deutlichen Verwaschenheit der Kanten und Grate. Das Material selbst ist also oberflächlich angegriffen. Jungpaläolithische Artefakte aus demselben Material und demselben Raume der Regensburger Donaulandschaft zeigen gar keine Patina und sind auch vollscharf erhalten, und im südlichen Oberschlesien wurden an einer ähnlich porösen groben Kreideflintsorte dieselben Beobachtungen gemacht⁴⁸.

Die bisher allgemein verbreiteten Ansichten über die Entstehung der Patina als „Wirkung von Luft und Atmosphärien“ hatten keine Schwierigkeit zu erklären, warum die Patina sich ausschließlich an der Oberfläche von Artefakten bildet, denn die genannten Agenzien konnten naturgemäß nur die Oberflächen beeinflussen.

Bei unserer Annahme, daß die kosmische Strahlung die wirkliche Ursache der Rindenbildung am Flint sei, müssen wir erklären, wieso trotz der durchschlagenden Wirkung der Höhenstrahlung eine Patinierungsrinde nur in den Oberflächenzonen der Artefakte gebildet wird. Man könnte nämlich einwenden, daß diese energische Wirkung doch eigentlich den ganzen Artefaktkörper ergreifen müßte. Dies ist zwar ohne Zweifel der Fall und darauf ist unter anderem wohl auch die rhythmische Struktur der Feuersteinknolle zurückzuführen, auf die, wie oben bemerkt, Walter Adrian hingewiesen hat. Für das Problem ausschlaggebend sind aber die bekannten Oberflächenkräfte, die dadurch verursacht werden, daß die kleinsten Teilchen, ob Moleküle oder Atome, im Innern eines Körpers allseitig und restlos mit ihren Bindungskräften an die benachbarten Teilchen gebunden sind, während die an der Oberfläche des Körpers befindlichen Teilchen mit freien ungebundenen Valenzkräften nach außen wirken können oder, von der Außenwelt her, allen wirksamen Einflüssen geöffnet sind.

Während also kosmische Strahlungsquanten im Innern des Flints Baufehler erzeugen können, die aber mit der Außenwelt nicht in Berührung kommen und sich daher nur versteckt äußern, etwa wie in der von Adrian angegebenen, von außen nach innen veränderten Eignung der Flintknolle zum Abschlag von Spänen, werden die Einflüsse der Strahlung an der Oberfläche, wo sie auf die freien, ungesättigten Bildungskräfte stoßen, sich voll auswirken. Berücksichtigt man noch die Einflüsse vom umgebenden Boden her, dann wird es verständlich, daß sich die Veränderung der Flintmasse im stärksten Maße an der Oberfläche abspielt und nur sehr allmählich nach innen fortschreitet. Auch bei

⁴⁷ Birkner, F.: Steinzeitfragen in Bayern. Bay. Vorges. Bl. 14, 1937, S. 28 ff. Dazu: Zott, L. F.: Zum gegenwärtigen Stand der Altsteinzeitforschung in Deutschland. Quartär I, 1938, S. 184.

⁴⁸ Lindner, H.: Die Eiszeiten und der eiszeitliche Mensch im südlichen Oberschlesien. Jahresberichte 1937 der Geol. Ver. Oberschlesiens, Gleiwitz 1937, S. 8–10.

dem den radioaktiven Strahlen von Uranmineralien ausgesetzten Flußspat beginnt die von der Strahlung hervorgerufene freie Ionenbildung und Verfärbung zuerst an den Würfelkanten, geht dann auf die Würfelflächen über und durchdringt nur allmählich den ganzen Kristall.

Dieselben Erscheinungen finden wir bei allen der „chemischen Verwitterung“ ausgesetzten Gesteinen. Der Angriff der Strahlung wirkt sich zuerst an der Oberfläche aus, er bewirkt das bekannte „Aufquellen der Silikate“ und schafft so die erste Besiedlungsmöglichkeit durch niedere Pflanzen, mit deren Wirkung gekoppelt und durch oberflächliche Temperatursprengung unterstützt dann die Löslichkeit einzelner Bestandteile von außen nach innen zunimmt, bis eine starke Verwitterungsrinde entstanden ist, oder Abblätterung des Gesteins erfolgt. Auch der primäre Kolloidgehalt unserer Böden scheint mir auf die gleichen Ursachen zurückzugehen. Wegen der relativen Seltenheit des Auftreffens von Teilchen der kosmischen Strahlung auf die Erdoberfläche müssen alle derartigen Vorgänge langsam und allmählich verlaufen; sie gehorchen sämtlich dem Faktor Zeit.

Auch der letzte bisher noch nicht besprochene, vom Menschen für die Artefaktherstellung verwendete Rohstoff, der Obsidian (und ähnliche vulkanische Gläser), verändern durch die Wirkung der kosmischen Strahlung den Zustand ihrer Oberflächenschicht. Vulkanisches Glas enthält aber nur äußerst wenig und nur chemisch gebundenes Wasser, der Vorgang seiner Oberflächenveränderung ist also ein ganz anderer als der bei unseren Flintmaterialien, ja, er verläuft in umgekehrter Richtung: nicht Wasserabgabe, sondern Wasseraufnahme wirkt hier, man spricht von Hydratation und einer Hydrationszone. Der Mineraloge nennt den Vorgang „Entglasen“, indem aus dem regellosen Gemisch der Bestandteile in der „erstarrten Schmelze“ des Glases Kristallkeime aufschließen und durch Wasseraufnahme von außen allmählich sich Silikatmineralien bilden, eben die Mineralien, die der Glutfluß bei langsamer Abkühlung als die Gesteinskomponenten des Trachyts, des Rhyoliths, des Dazit, des Liparits usw. gebildet hätte. Sehr alte vulkanische Gläser werden nur noch an ihrer Fluidalstruktur erkannt, sie sind in der sehr langen Zeit von vielen Millionen Jahren seit ihrer Entstehung vollkommen „entglast“ und vollkristallin geworden. Das beste Beispiel bietet die bekannte skandinavische Hälleflinta. Die Obsidiane bilden oft die Oberfläche von Lavaströmen, z. B. auf Island, ihre Farbe ist im allgemeinen schwarz oder dunkelgrün, es kommen aber seltener auch braune, graue und sogar helle Färbungen vor. Übrigens kann man die beginnende „Entglasung“ sehr gut an der Oberfläche älterer künstlicher, etwa römischer Gläser sehen, wo sie sich durch eine opalisierende Haut zeigt. Aus dem Gesagten geht bereits hervor, daß auch diese Hydratation der Gläser dem Faktor Zeit gehorcht. I. Friedmann und R. L. Smith⁴⁹ haben es unternommen, aus dem Wachstum der Hydrationszone bei archäologisch gut zeitlich eingestuften Obsidianartefakten eine absolute Zeitbestimmung für Obsidiangeräte zu entwickeln. Alle ihre Untersuchungen an den verschiedensten Aufsammlungen scheinen die Kurven zu bestätigen, die auf der Annahme einer konstanten

⁴⁹ Siehe Anmerkung 33a.

Hydrations-Zeitraum aufgebaut wurden. Als sicheres Ergebnis konnte vermerkt werden, daß die Hydratation, also die Wasseraufnahme von außen her, von der relativen Bodenfeuchtigkeit der Umgebung völlig unabhängig ist. Der unveränderte Obsidian enthält 0,1 bis 0,3% chemisch gebundenes Wasser, die Hydrationszone ist bei 3,5% „gesättigt“. Die Konstanz der Zunahme und die Unabhängigkeit vom Bodenwassergehalt weisen wohl auch im Falle des Obsidians darauf hin, daß die Strahlung das beherrschende Agens ist. Hohe Temperatur scheint fördernd zu wirken. Volle Übereinstimmung mit C¹⁴-Daten konnte nicht erzielt werden.

Die Obsidianmethode ergab stets geringere Werte als die C¹⁴-Methode, das kann aber durchaus an den von den Verfassern offen dargelegten Kinderkrankheiten der neuen Versuchsreihen liegen. Amerikanische Archäologen⁵⁰ haben die Ergebnisse nachgeprüft und sehen die neue Methode als vielversprechend an, obwohl es noch großer Anstrengungen bedürfen wird, bis für alle verschiedenen Obsidianarten und Klimate gültige Richtlinien gewonnen und die Schwierigkeiten der objektiven Messung der Dicke der Hydrationszone überwunden sein werden.

Welche Hoffnungen man jedoch an die Obsidianmethode knüpfen darf, erweist der Fall der ältesten Datierung bei den amerikanischen Untersuchungen. Ein Obsidiangerät aus der Strate C der Shanidarhöhle im Nahen Osten, dem Jungpaläolithikum (Baradosian) zugehörig, ergab mit einer Dicke von 13,9 Mikron der Hydrationszone ein Alter von 29 600 Jahren. Die Radiocarbonaten vom Grunde der Schicht C beliefen sich auf $32\ 000 \pm 3000$, $33\ 300 \pm 1000$, älter als 34 000 und schließlich $33\ 630 \pm 500$ Jahre vor heute.

Selbstverständlich ist die Diskussion der neuen Methode noch nicht abgeschlossen und ebenso selbstverständlich hat sie bereits ihre Gegner gefunden⁵¹.

In Europa sind vulkanische Gläser als Artefaktmaterial nur aus Ungarn (Obsidian) und Böhmen (Moldavit) bekannt. Vom ungarischen Obsidian hat L. Vértes schon wiederholt berichtet⁵². In „Quartär“ Band 10/11, 1958/59 bringt er auf Tafel IV unten in 40facher Vergrößerung das Bild der durch Bewegung im kryoturbaten Boden zerkratzten Oberfläche eines Obsidiangeräts. Darüber hinaus kann in dieser Abbildung sehr schön das Anschließen kleinster Kristallisationskeime in Punkten und netzartigen Gebilden erschaut werden. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung an den Referenten, für die Herrn Dr. Vértes hier gedankt sei, ist auch in Ungarn die Oberfläche des Obsidians „außen eventuell angeätzt, außerdem kann eine dünne Hydratisationszone entstehen“. Nebenbei bemerkt der Briefschreiber, daß es ihm nicht gelungen sei, die Methode der amerikanischen Forscher zu reproduzieren. Das ist bei den im Periglazialklima gefertig-

⁵⁰ Evans, Cl. and Meggers, Betty J.: American Antiquity 25, Salt Lake City, 1959/60, S. 523–537.

⁵¹ Vencel, Sl.: Antropozoikum. Rada A, so. 2 Praha 1964, S. 113–127.

⁵² Vértes, L.: Das Moustérien in Ungarn. Eiszeitalter und Gegenwart 10, 1959, S. 21–40.

Derselbe: Die Rolle des Höhlenbären im ungarischen Paläolithikum. Quartär 10/11, 1958/59, S. 151–169.

Derselbe: Die Altsteinzeit der südlichen Donaugebiete. Quartär 12, 1960, S. 53–105.

ten ungarischen Obsidiangeräten kaum zu erwarten, zeigten doch arktische und subarktische amerikanische Obsidiangeräte viel schwächere Hydrationszonen (von nicht einmal 10 Mikron Dicke) als solche aus tropischen und subtropischen Gebieten mit 30 bis 40, bei ägyptischem, trachytischem Obsidian bis etwa 70 Mikron Stärke.

Das Vorkommen von Moldavit als Artefaktmaterial in der epipaläolithischen süd-böhmischen „Wottawazivilisation“ (Otavien) ist mir freundlicherweise von L. F. Zotz mitgeteilt worden.

Die Konstanz der Dickenzunahme der Hydrationszone beim Obsidian beruht nach unserer Ansicht auf der Gleichmäßigkeit der Einwirkung kosmischer Strahlung über längste Zeiträume hinweg. Da wir nun beim Patinieren des Flint dieselbe kosmische Ursache fanden, folgt daraus, daß auch beim Flint – unter gleichen Boden- und Klimaverhältnissen – eine für die verschiedenen Lokalitäten ebenfalls errechenbare Konstanz vorliegen muß. Flintmaterialien sind aber noch viel variabler zusammengesetzt als vulkanische Gläser, und es dürfte daher geboten sein, Untersuchungen in dieser Hinsicht zunächst nur auf eine der häufigsten und kenntlichsten Flintsorten zu erstrecken. Vorweg wäre es nötig, auf ernsthafte wissenschaftliche Weise den tatsächlichen stofflichen Unterschied zwischen dem Flintkern und der Patinarinde zu ermitteln. Das ist noch nie geschehen. Ich vermute, daß man hierbei vielleicht mit der röntgenologischen Methode von Debye-Scherrer zum Ziele kommen könnte, und das auf einfache Weise, weil diese Methode sich mit fein gepulvertem Material begnügt. Vielleicht lassen sich so Unterschiede in der relativen Mischung von feinkristallinem und gelartigem SiO_2 feststellen. Es ist der Zweck dieses Aufsatzes, solche Untersuchungen anzuregen. Dabei wird sich dann auch erweisen, ob unsere Annahmen zu Recht bestehen oder irrtümlich sind.

Unsere Abhandlung hat mit aller Deutlichkeit ergeben, daß die von so vielen Umständen modifizierte Patinarindenbildung in ihrer Stärke in erster Linie dem Faktor Zeit gehorcht. Ihre Benützung als Indizium des relativen Alters von Artefakten ist nur mit Umsicht möglich. Da sie von der Einbettung beeinflußt wird, darf indessen eine regional zu machende und überall gültige Erfahrung etwas ermutigen: Neolithische und spätmesolithische Artefakte sind bei uns fast stets unpatiniert. Von den frühmesolithischen Gruppen rückwärtsschreitend bis ins Jungpaläolithikum hinein ist die Patinierung oder Nichtpatinierung aber standortlich verschieden⁵³; in Norddeutschland sind z. B. selbst noch die Federmessergruppen in der Regel unpatiniert⁵⁴. In Schlesien herrschen im Mesolithikum nach den Böden der Standorte verschiedene Verhältnisse⁵⁵. Es ergibt sich aber aus all diesen Hinweisen, daß etwa vom Ende des Paläolithikums bis etwa in die frühe Mittelsteinzeit fallend jene Zeitgrenze zu setzen ist, seit der eine Patina-

⁵³ Brandt, K.: Die Mittelsteinzeit am Nordrande des Ruhrgebiets. Quellenschriften z. westdt. Vor- u. Frühgesch., Bd. 4, 1940, S. 26 f.

Der selbe: Die Mittelsteinzeit an der unteren Lippe. Ebenda, Bd. 6, 1956, S. 42–47.

⁵⁴ Schwabedissen, H.: Die Federmessergruppen des nordwesteuropäischen Flachlandes. Neumünster 1954.

⁵⁵ Rother, Liebetraut: Die Mittlere Steinzeit in Schlesien. Mannus-Bücherei 55, 1936, hier Abschn. 3, S. 7/8.

bildung sich in der Regel nicht mehr an den Steingeräten bemerkbar macht. Das bedeutet aber nichts weniger als eine Ermittlung der Mindestzeit, die für die Ausbildung einer Patina an Silexartefakten erforderlich ist. Setzt man 8000 bis 10 000 Jahre dafür an, so ergibt sich kein Widerspruch zu der These, daß die Patina durch Strahlung hervorgerufen wird. Denn bei dem verhältnismäßig verschwindend geringen Durchdringen der Strahlung durch die Atmosphäre bis auf die Erdoberfläche kann beim Fehlen fördernder Einflüsse kein größeres Ergebnis erwartet werden.

Fassen wir unseren Gewinnst zusammen: Es wird immer unmöglich bleiben, auf weite Entfernungen hin die Patina zum Vergleichsmaßstab des Alters von Artefakten zu machen. Dies wird immer nur in engeren landschaftlichen Bezirken mit der nötigen Vorsicht und der Anwendung der erreichten und der noch kommenden Ergebnisse der Forschung zulässig sein, sollte dann aber auch von dritter Seite nicht einfach abgelehnt und verworfen werden.

Ob es jemals möglich werden wird, über diese vorsichtig anzuwendende Möglichkeit relativer Zeiteinstufung hinaus aus der Patinierung der Artefakte absolute Zeitbestimmungen zu ermitteln, wie dies in den organischen kohlenstoffreichen Materien die bekannte C¹⁴-Methode ermöglicht, steht dahin. Zwar besitzt der Sauerstoff, der in der Kieselsäure vertreten ist, ein stabiles, nicht strahlendes Isotop O¹⁸, dessen Verhältnis zum normalen Isotop O¹⁶ im Kalziumkarbonat von Organismenschalen temperaturabhängig ist, so daß mit seiner Hilfe die Bestimmung urweltlicher Meerestemperaturen möglich wurde. Aber mit solchen Bestimmungen wäre für die Altersfrage von Artefakten nicht viel anzufangen.

Auch das Silizium verfügt über mehrere Isotope, von denen sogar einige strahlen und das mit der Massenzahl 32 eine Halbwertszeit von 700 Jahren besitzt. Es ist dementsprechend auch schon für Altersbestimmungen an ozeanischen Kieselschwämmen vorgeschlagen worden⁵⁶. Indessen ist die Halbwertszeit nicht allzu groß, und die Anwendung entsprechender Methoden auf die Artefakte bzw. die Patinierungsrinde von Artefakten würde doch nur ein Datum für die Entstehung des Silexmaterials, aber nicht für die Artefaktherstellung liefern.

Die hier unternommenen Versuche, die Bildung bzw. die Hemmung der Bildung von Patinarinden zu erklären, bedürfen der Nachprüfung durch die einschlägigen Wissenschaftszweige. Der allein auf sich selbst Gestellte kann heute, zumal ohne Laboratoriumsversuche, die vielschichtigen Disziplinen unmöglich in solchem Grade beherrschen, daß ihm in seiner Vereinzelung sichere und haltbare Resultate zuteil würden.

⁵⁶ Durch Dr. D e v e n d r a L a l, Scripps-Institut für Ozeanographie in La Jolla, Kalifornien.

R é s u m é

Au sujet de la patine des silex taillés il y a jusqu'à présent des opinions très différentes. Les uns regardent ce phénomène comme égarant en ce qui concerne la détermination de l'âge des outils, en alléguant qu'il soit causé par les influences de l'atmosphère et des composants du sol, les autres maintiennent que l'intensité de la patine soit relative selon l'âge des silex. Malheureusement les deux partis confondent le terme «patine» avec différents phénomènes hétérogènes de la surface des outils: lustre, lissage, polissage par des vents sableux, par mouvement dans un sol congelé ou par transport fluvial sont limités seulement à la surface des objets et ne sont pas du tout ce que nous reconnaissons comme patine, aussi peu que l'altération de la couleur par l'infiltration des solutions ferrugineuses ou manganiques etc. dans la matière poreuse des objets. La patine vraie ne se restreint jamais à la surface, elle forme une zone décolorée audessus d'une surface bleuâtre à blanche.

Le phénomène de patination se trouve aussi sur les galets naturels de silex et à la surface des rochers dans les déserts, là souvent limonitisé. Des choses semblables ont été observées aux basaltes de la montagne hessoise. On les a qualifiées comme «decomposition chimique». Il s'agit d'effets déshydratants, de déperdition d'eau.

Il faut refuser l'interprétation vague et erronée que cette déshydratation soit le produit des actions de l'atmosphère et des solutions alcaliques du sol. On prouve cela par l'examen de la structure subtile du silex, particulièrement de ses espèces organogènes.

L'eau de mer contient environ 2 mg/l d'acide silicique, ce n'est que la dixième partie de l'eau de rivière. Les causes de l'origine et le caractère du silex sont exposées: il est un mélange serré d'acide silicique microcristallisé et d'acide silicique colloïdal, engrenés l'un dans l'autre, une composition variable et complexe.

L'auteur explique la phase cristallisée SiO_2 au point de vue de sa composition chimique et de son caractère cristallographique. L'anhydrid, à défaut d'eau, ne prend pas part à la patination.

De la grande importance des phases colloïdales il résulte le phénomène que ce n'est pas l'alcali du sol qui amène la patination du silex, mais seulement la répétition permanente du changement de trempage et d'assèchement d'un terrain perméable qui produit dans les confins du silex une zone plus pauvre en eau.

Les observations exactes d'un grand nombre de savants établissent la preuve que les solutions alcaliques du sol agissent sur le silex d'une manière très différente. Par exemple il n'y a pas de patination dans les substrats humides en permanence, comme graviers fluviaux, eaux souterraines ou cavernes humides, bien que l'on y trouve souvent une grande alcalinité. Par contre elle est accélérée dans les terrains calcaires perméables tantôt humides tantôt secs, comme par exemple dans le loess. Ces phénomènes jusqu'à présent troublants sont éclaircis par un examen de la réaction du colloïde. Il n'est donc plus étonnant que les outils même très anciens presque toujours manquent de patine dans les graviers de rivière. L'adduction permanente d'une solution alcalique empêche la patination.

Dans la nature environnante la déshydratation du colloïde silicique est amenée dans les climats arides par la faim de vapeur de l'air sec, dans le climat humide de l'Europe centrale par la glace du sol congelé, avant tout pendant les époques glaciaires. La glace possède un potentiel électrique beaucoup plus haut que l'eau. Par suite les cristaux de glace privent leurs environs de l'eau en s'agrandissant de plus en plus.

Les phénomènes mentionnés ne sont pas suffisants à l'explication totale de la patine et pour cela les procédés physicochimiques spéciaux sont discutés. Surtout l'énergie est cherchée qui brise les fixations chimiques de l'eau. A la recherche d'une telle énergie forte se fait voir la radiation dure cosmique dont les quanta extrêmement énergiques percent l'atmosphère jusqu'à la surface du globe en nombre très restreint – pour préciser une seule particule pour qcm/min. En accord la patination consomme –, au moins dans la nature, plusieurs millénaires. Un exemple bien connu parmi beaucoup d'autres révélant l'activité d'une telle radiation est le noircissement de la fluorure de calcium adjacent à des minéraux d'urane, causé par la libération des ions de calcium et de fluor. De même manière les rares particules de la radiation cosmique encore plus forte libèrent peu à peu les fixations chimiques dans le silex en changeant la structure subtile. Les endroits défectueux se formant dans l'intérieur du silex par la radiation, font leurs preuves par la structure rythmique des galets, ils s'accumulent vers les confins des objets, le plus à la surface grâce aux fixations incomplètes en dehors. C'est l'origine de la zone pâlie de la patine vraie.

Il n'est pas possible de gagner l'âge absolu des outils paléolithiques, duquel la fixation résulte de la patination, car les isotopes de l'élément silicium, même les radiants, ne sont pas propres à une telle détermination.