

# Barren versus Münze

## Teil II: Mit Hilfe der Archäometallurgie auf den Spuren unserer Ahnen

Die Fortsetzung der Geschichte der Barrenwährung mit besonderem Fokus auf das Barrengeld des deutschen Spätmittelalters (14 Jh.) behandelt die Frage der Relation der Barrenwährung zum damaligen Münzsystem: Wie wurden die Barren im damaligen Wirtschaftssystem eingesetzt und welche Bedeutung nahmen sie im Vergleich zu den Münzen ein? Diese Frage kann allein an Hand der spärlich erhaltenen Urkunden leider nicht eindeutig geklärt werden, weshalb bei einem so wichtigen interdisziplinären Forschungsobjekt, wie den mittelalterlichen deutschen Silberbarren, auch materialanalytische Verfahren eingesetzt wurden. Im Folgenden werden deshalb die angewendeten Analysemethoden aus einem Forschungsprojekt der Universität Hannover vorgestellt und erklärt, wie die Ergebnisse helfen können wichtige Fragen der Numismatik zu beantworten. Der Umriss der Numisanalytik, welche an der Universität Hannover vom Habilitanden Dr. Robert Lehmann betrieben wird, soll auch dazu dienen, dem interessierten Leser die Möglichkeiten und den Nutzen der modernen Münzanalytik für numismatische Fragestellungen vorzustellen.



Abb. 26: Auswahl spätmittelalterlicher Silberbarren vor 1382 n. Chr. aus dem Bestand des Landesmuseums Hannover (Durchmesser der größten Stücke etwa 6 cm). Da solche Silberbarren im Gewicht einer Kölner Mark (233,856 g) im Mittelalter einen sehr hohen Wert darstellten, wurden sie bei Bedarf zerteilt, um kleinere Werteinheiten zu schaffen. Weil das damalige Münzsystem in Norddeutschland hauptsächlich aus Pfennigen mit relativ geringer Kaufkraft bestand, nahmen solche Silberbarren bis zum 15. Jh. eine wichtige Rolle für Großzahlungen ein. Es ist jedoch bisher unbekannt gewesen, ob sie als eigenständige Währung neben den Münzen umliefen oder ob sie das Münzsystem lediglich ergänzten und nur bei Bedarf hergestellt wurden. Mittels der Materialanalytik sollte geklärt werden, ob das Silber aus eingeschmolzenen Münzen stammt oder die Barren als eigenständige Währung abgekoppelt vom Münzmetall umliefen, d.h. aus frischem Bergsilber hergestellt wurden.

### Fragestellung an die Materialanalytik

Obwohl Barrengeld seit der Frühzeit des zivilisierten Menschen (Bronzezeit, etwa 2200 bis 1200 v. Chr.) eine wichtige Funktion im Wirtschaftssystem einnahm, ist nur wenig über dessen Gebrauch und den Bezug zu anderen Währungsformen bekannt. Die Fragen der Archäologen und Geldhistoriker (Numismatiker) waren zahlreich, die bisher vorhandenen Antworten jedoch rar [4]. Dies war die Geburtsstunde eines interdisziplinären Projektes an den analytischen Laboratorien in Han-

nover. Archäologen, Numismatiker und Materialanalytiker begannen in einer sehr fruchtbaren Zusammenarbeit die interessantesten Fragen der Wirtschaftsgeschichte unserer Ahnen anzugehen. Eine zentrale Frage der Archäologen war, woher das Edelmetall für solche Barren kam. Die Identifizierung der Rohstoffquellen erlaubt es zusammen mit den Fundorten die historischen Handelswege zu rekonstruieren (Abb. 8) und die Wirtschaftsbeziehungen der antiken bzw. mittelalterlichen Staaten besser aufzuklären und mit den heutigen zu vergleichen, um daraus für die Zukunft zu lernen. Eine zentrale Frage der Geldhistoriker war es dabei, wie die Barren besonders im mittelalterlichen Europa mit den damals vorhandenen Münzen umliefen und welche Zusammenhänge sich zwischen diesen monetären Formen durch die Materialanalyse aufklären lassen. Interessant war auch die Frage nach den Herstellungsmethoden für die Barren und die Entwicklung der Herstellungstechnik bis in die heutige Zeit. Die Beantwortung der gestellten Fragen wurde mit dem Einsatz von traditionellen, als auch modernsten materialanalytischen Verfahren in Angriff genommen.



Abb. 27: Größenvergleich eines mittelalterlichen deutschen Silberbarrens aus Braunschweig (ca. 230 g, 60-70mm) mit einem typischen Goldgulden (3,52 g, 20 mm) und einem Pfennig (0,75 g, 13 mm). Der Silberbarren war etwa soviel wert, wie 5 1/2 Goldgulden und etwa 800 (im Feingehalt verringerte) Silberpfennige.

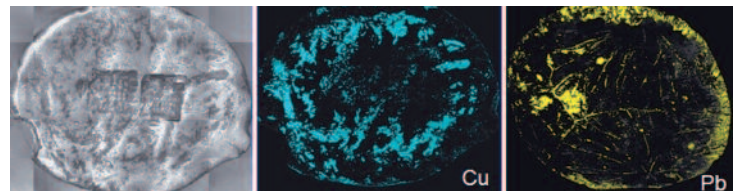


Abb. 28: Foto eines mittelalterlichen deutschen Silberbarrens und dazugehörige Elementverteilungskarten für Kupfer und Blei. Helle Bereiche stellen höhere Gehalte und dunkle Bereiche niedrigere Gehalte des jeweiligen Elementes dar. Die oberflächliche Verteilung von Kupfer und Blei lässt schlussfolgern, dass das Silber mittels des technischen Verfahrens namens „Kupellation“ erschmolzen wurde. Beim Abkühlen der Silberschmelze schieden sich die Verunreinigungen auf der Oberfläche ab. So entsteht auch die typische aufgerissene Bleihaut (rechte Elementverteilungskarte).

## Analysemethoden und Ergebnisse

Zur Klärung der seitens der Historiker gestellten Fragen wurden sowohl traditionelle, als auch modernste Techniken eingesetzt. Eine besondere Herausforderung war es die Analysemethoden gerätetechnisch auf die in Form, Gewicht und Zusammensetzung sehr stark schwankenden Barren und Münzen einzustellen und diese so weiter zu entwickeln, dass ein hoher Probendurchsatz in kurzer Zeit, d.h. eine kostengünstige Analytik, ermöglicht wird. Die eingesetzten Analysetechniken und die erhaltenen Ergebnisse [5] sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

### Exkurs Mikro- Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht eine zerstörungsfreie qualitative und quantitative Analyse.

Bei dieser Analysemethode wird mittels primär erzeugten Röntgenphotonen eine Probe zur Röntgenfluoreszenz angeregt (Abb. 29).

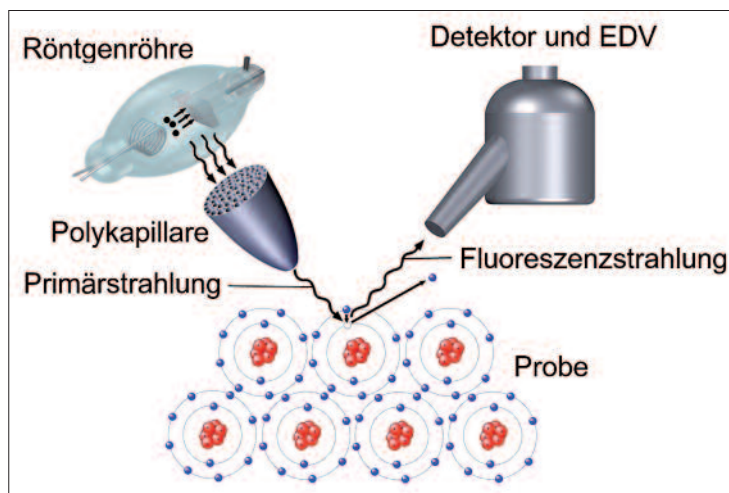


Abb. 29: Skizzierter Aufbau der  $\mu$ -Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Probe wird mit fokussierter Röntgenstrahlung bestrahlt. Diese regt die Atome in der Probe zu Elektronenübergängen und dadurch zur Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung an. Deren Energie verrät die Art der Atome und die Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzstrahlung der jeweiligen Atomsorten deren Anteil in der Probenzusammensetzung.

In einer Röntgenröhre werden aus einer Glühwendel emittierte Elektronen in Richtung eines Targets (Metallplättchen in der Röntgenröhre) beschleunigt, wobei die Beschleunigungsspannung im Bereich von mehreren tausend Volt (kV) liegt. Im Target werden diese hochenergetischen Elektronen in den



Abb. 30: Messkammer einer  $\mu$ -RFA mit für eine Reihenmessung positionierten Münzen (hier: Reichsgold). Das Gerät erlaubt einen hohen Durchsatz an Münzen bei gleichzeitig geringem Kostenaufwand.

Coulombfeldern (Bereiche, in welchen sich die positive Ladung eines Atomkerns auswirkt) der Atome des Targets abgebremst. Nach dem Energieerhaltungssatz gibt ein abgebremstes Objekt seine Beschleunigungsenergie ab, d.h. die abgebremsten Elektronen emittieren Röntgenphotonen. Diese Photonen werden durch Kapillarroptiken nach dem Prinzip der Totalreflektion auf einen Spot von einigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser (hier  $50\ \mu\text{m}$ ) gebündelt und auf die zu analysierende Probe geleitet. Die Energie dieser Photonen reicht aus, um die energie-reichen kernnahen Elektronen der Probenatome aus ihren Umlaufbahnen heraus zu schlagen. Solch ein herausgeschlagenes Elektron verlässt das Atom und hinterlässt eine Lücke (Vakanz).

Da dies ein instabiler Zustand ist, rutscht ein Elektron aus einer höheren Schale in die Vakanz. Hierbei wird die Energiedifferenz der beiden Schalen in Form eines Photons frei. Den gesamten Prozess nennt man Röntgenfluoreszenz. Da die Energieunterschiede zwischen den einzelnen kernnahen Schalen sehr hoch sind, liegt die emittierte Energie des Photons meist im Bereich einiger Kiloelektronenvolt (keV). Weil die Energieunterschiede der Schalen elementabhängig sind, gibt die Energie dieses emittierten Photons preis, welches Element angeregt wurde. In einem Detektor (meist Halbleiterdetektor) wird dieses Photon nach seiner Energie (energiedispersiv) oder nach seiner Wellenlänge (wellenlängendispersiv) detektiert. Die Energie des Photons trägt demnach eine qualitative und die Verhältnisse der Intensitäten der Summe aller detektierten Photonen eine quantitative Information. Diese Methode ermöglicht es also zerstörungsfrei mit Röntgenstrahlung zu analysieren, aus welchen Elementen die Probe besteht und wie hoch die Elementgehalte sind. Eine radioaktive Belastung der Probe ist bei diesem Analyseverfahren ausgeschlossen.

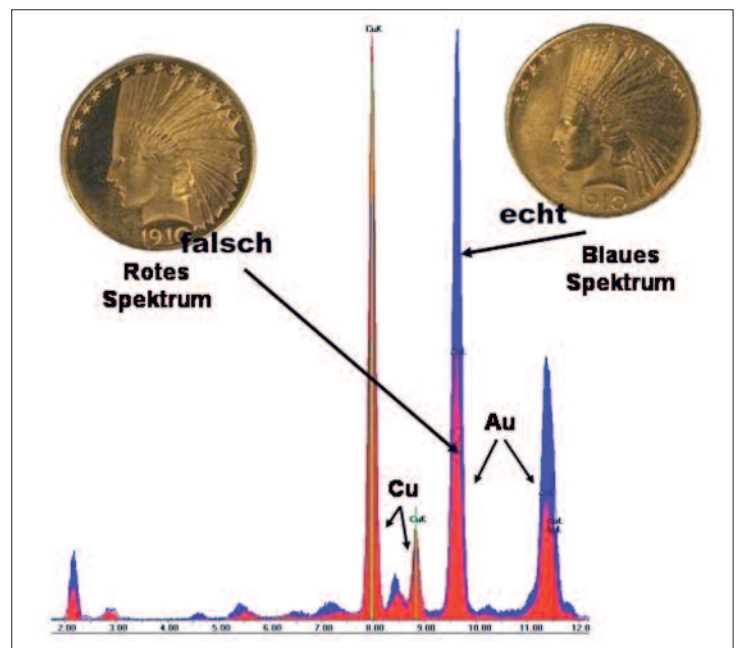


Abb. 31: Gemessene Spektren zweier Münzen, wobei eine falsch und eine echt ist. Die RFA ermöglicht die Feststellung der Haupt- und Nebenbestandteile und erlaubt so in vielen Fällen auch eine Fälschungserkennung. Dies war auch bei den Barren relevant, da die Echtheit einiger Barren und Münzen angezweifelt wurde.

### Ergebnisse der $\mu$ -Röntgenfluoreszenzanalyse

Ziel der Messungen mittels  $\mu$ -Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) war es, den Feingehalt sowie die Nebenbestandteile der Silberbarren zu ermitteln. Diese erlauben es die Barren zu gruppieren und ihre Wertrelationen zu den umlaufenden Münzen in den jeweiligen Epochen zu bestimmen. Da zu bestimmten Zeiten in bestimmten Orten ein ganz bestimmter Feingehalt



halt (Edelmetallanteil) der Barren vorgeschrieben war, lässt sich zudem eine gewisse chronologische und lokale Ordnung herausfinden. Weiterhin wurden Elementverteilungskarten erstellt, mit deren Hilfe der Herstellungsprozess noch eindeutiger rekonstruiert werden konnte. Abbildung 28 zeigt farbig unterschieden die Verteilung der Elemente Kupfer und Blei auf der Oberfläche bestimmter Barren. Helle Bereiche stellen hierbei hohe Gehalte und dunkle Bereiche niedrige Gehalte des dargestellten Elementes dar. Deutlich sind die Reste einer aufgerissenen Bleihaut erkennbar. Diese äußert sich durch die gelben Risslinien. Auch das Kupfer konzentriert sich auf bestimmte Bereiche der Barrenoberfläche. Diese Reste geben eindeutige Hinweise auf die Herstellungstechnologie der Barren. Die Anreicherung von Blei an der Oberfläche im oberen einstelligen Prozentbereich lässt sich durch die Herstellungsart und nachträgliche Kontamination erklären. Die Gewinnung des Silbers erfolgte oft mittels Bleizusatz zu den Erzen, um das Silber bei erhöhten Temperaturen mit dem flüssigen Blei aus dem Gestein herauszulösen. Anschließend wurde über die Schmelze Luft geblasen, das Blei auf diese Weise oxidiert und das entstandene Bleioxid bis zum so genannten „Silberblick“ abgeschöpft. Unter dem „Silberblick“ wurde das Aufreißen der letzten Bleihaut bezeichnet, unter der das „reine“ Silber zum Vorschein kam. Diese mittelalterliche Herstellungstechnologie heißt Kupellation. Reste der Bleihaut sind beim Abkühlen der Schmelze am Silber verblieben. Diese Erklärung dürfte auch hier zutreffen, da sich Blei verstärkt nur an den Oberflächen der Barren findet.

### Exkurs Tomographie am Linearbeschleuniger

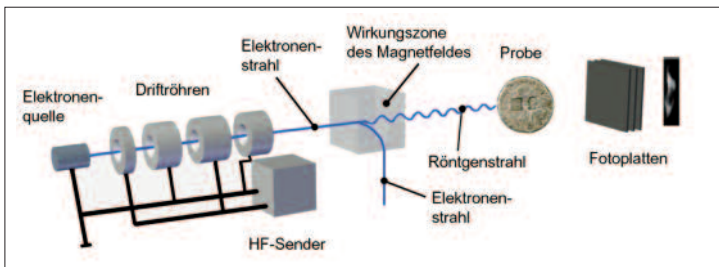


Abb. 32: Prinzipieller Aufbau der Tomographie am Linearbeschleuniger. Die Tomographie erlaubt es die innere Struktur der Silberbarren aufzuklären und darüber Rückschlüsse über die historische Herstellungstechnologie zu ziehen. Da die Herstellungsmethoden stets lokal spezifische Variationen zeigten, ist es in manchen Fällen möglich, schlecht zuordenbare Stücke eindeutig einem bestimmten Gebiet zuzuordnen.

Die Tomographie erlaubt es Röntgenaufnahmen von Proben zu erstellen und so die innere Struktur von Artefakten sowohl zweidimensional, als auch dreidimensional aufzuklären. Für massive Edelmetallartefakte mit einer Dicke von mehreren cm reicht hierbei eine einfache Röntgenröhre nicht aus, um die Probe durchzustrahlen, weshalb ein Linearbeschleuniger zum Einsatz kommt (Abb. 32). In einem Linearbeschleuniger wird ein Elektronenstrom durch mehrere sogenannte Driftkammern beschleunigt und dann in einem Magnetfeld stark abgebremst. In den einzelnen Driftkammern werden die negativ geladenen Elektronen durch immer höher werdende positive Spannungen im Bereich von mehreren tausend Volt immer stärker beschleunigt. Die Elektronen nehmen hierbei Energie in Form von Beschleunigung auf und werden immer schneller, bis sie mit einer Energie von mehreren Millionen Elektronenvolt (MeV) fast Lichtgeschwindigkeit (knapp 300 000 000 m/s) erreichen. Werden die Elektronen nun in einem starken Magnetfeld schlagartig abgebremst, geben Sie die zuvor durch die Beschleunigung aufgenommene Energie in Form von Strahlung ab. Die emittierten Photonen haben eine Energie von mehreren MeV und sind damit im Energiebereich von harter Röntgenstrahlung. Die Photonen sind so hochenergetisch, dass

sie selbst einen massiven Block aus 1 m<sup>3</sup> Stahl durchstrahlen. Dabei gehen in den Bereichen hoher Dichte/Masseansammlung des Materials durch Streuung und Kollision mit Atomen Röntgenphotonen verloren. In Bereichen niedriger Dichte kommen mehr Photonen durch. Die Photonen werden durch spezielle Photoplatten hinter der Probe detektiert. In einer Photoplatte treffen die Photonen auf instabile Silberbromidverbindungen, welche durch die eingestrahelte Energie zu Silber und Brom zerfallen. Wie auf einem normalen Fotofilm entsteht ein Negativbild. In Bereichen, in denen viele Photonen eintreffen, wird viel Silberbromid zersetzt. Diese Bereiche erscheinen wegen des elementaren Silbers schwarz. Das nicht reagierende Silberbromid wird mit einer speziellen Waschlösung ausgewaschen, diese Stellen erscheinen auf dem Negativ deshalb hell. Auf diese Weise lassen sich Gegenstände – ähnlich wie bei normalen Röntgenaufnahmen beim Arzt – durchleuchten und feststellen, wo Lufteinschlüsse oder besonders dichte Bereiche lokalisiert sind. Diese Technik funktioniert auch in 3D, wenn die Probe in verschiedenen Positionen geröntgt und die Aufnahmen anschließend am PC zusammengesetzt werden. Da Edelmetalle allgemein eine sehr hohe Dichte haben, können dicke Edelmetallobjekte, wie die Silberbarren, nur mit derartigen Linearbeschleunigern oder Ringbeschleunigern (hierbei werden Elektronen auf einer Kreisbahn beschleunigt, ähnlich wie beim CERN) geröntgt werden, da sie wegen ihrer Dichte (mehr abschirmende Elektronen auf kleiner Fläche) viele Photonen absorbieren.

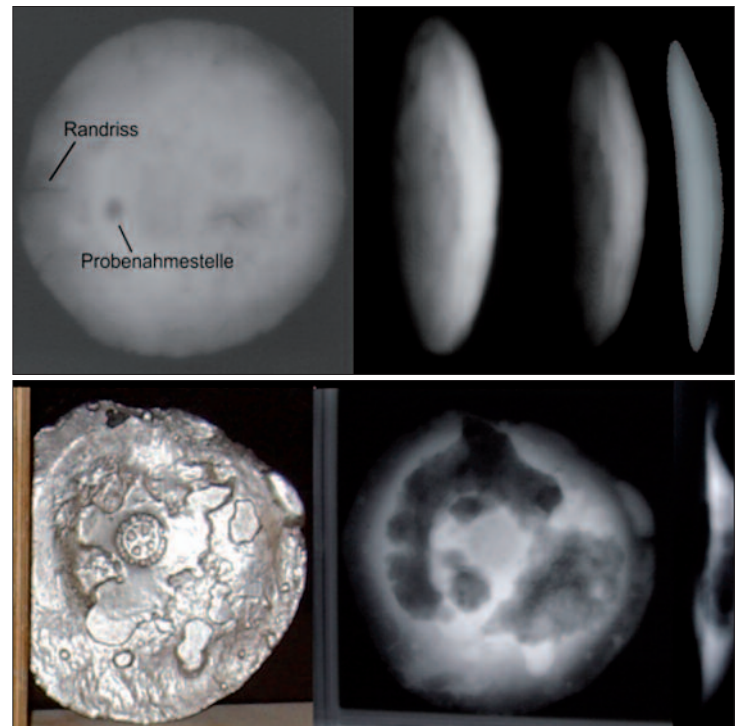


Abb. 33: Tomographische Aufnahmen bei unterschiedlichen Winkeln. Oben Silberbarren aus Norddeutschland, unten Silberbarren aus Mitteldeutschland. Deutlich lassen die großen Fehlstellen erkennen, dass der untere Barren mit weniger Sorgfalt hergestellt wurde. Als Erklärung kommt in Frage, dass der hochwertig hergestellte norddeutsche Barren für den Umlauf als Geld und der mitteldeutsche Barren lediglich zu Horntungszwecken hergestellt wurde.

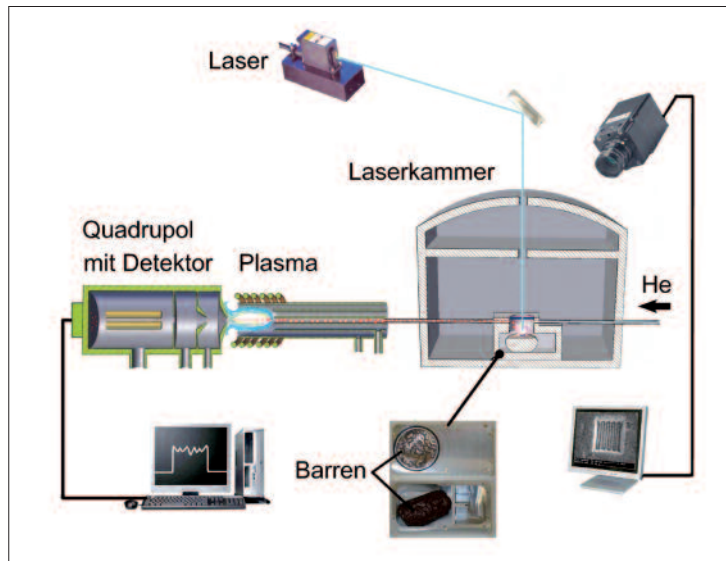
### Ergebnisse der Tomographie

Zur Einschätzung des Materialgefüges im Inneren der untersuchten Barren und zur Rekonstruktion der Herstellungstechnik durch die Charakterisierung der Materialdefekte (Lunker), wurde eine Tomographie am Linearbeschleuniger der Universität Hannover durchgeführt. In Abb. 33 sind die Röntgenaufnahmen von zwei Silberbarren des Mittelalters darge-

stellt. Deutlich ist ein Unterschied zu sehen. Während die Silberbarren aus Norddeutschland eine sehr dichte Struktur zeigen, weisen die Barren aus Mitteldeutschland zahlreiche Luft einschlüsse und andere Fehlstellen auf. Diese Unterschiede weisen unterschiedliche Herstellungsmethoden aus. Während die norddeutschen Barren in trockene Sandmulden gegossen wurden, wo sie erstarrten, wurden die mitteldeutschen Barren offenbar in feuchten Ton/Sand gegossen. Da das Silber beim Gussvorgang eine Temperatur von etwa 1000°C hatte, verdampfte das Wasser explosionsartig und stieg in Form von Dampfblasen in der Silberschmelze auf. Da die Barren recht zügig erstarrten, wurden zahlreiche dieser Wasserdampf- und Gasblasen im Silber eingeschlossen, was die Röntgenaufnahmen deutlich belegen. Offenbar unterschied sich die Herstellungstechnologie der Barren lokal stark genug voneinander, um eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Barren machen zu können. Diese Information ist sehr nützlich, da dadurch nun nicht bestimmte Barren besser bestimmten Herstellungsorten bzw. -zeiten zugeordnet werden können.

**Exkurs Laserablation-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)**

Mit Hilfe der Laserablation-Massenspektrometrie (Abb. 34) können zerstörungswarm ein Spurenelementfingerabdruck sowie die Bleiisotopieverhältnisse ermittelt werden, wobei der Eingriff selbst mit dem bloßen Auge kaum oder gar nicht sichtbar ist.



**Abb. 34:** Prinzipieller Aufbau der Laserablation-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) zur Bestimmung der Spurenelementfingerabdrücke der historischen Silberobjekte. Da der Laserstrahl in der Probe ein Loch von einigen Mikrometern erzeugt, ist der Eingriff kaum sichtbar, was besonders bei kostbaren musealen Proben von Relevanz ist.

Hierfür beschießt man die Probe mit einem hochenergetischen Laser. Der Durchmesser des Laserstrahls kann bei der Laserablation variabel auf einige Mikrometer eingestellt werden. Da das menschliche Auge 20 µm nicht mehr auflösen kann, sind Krater mit einem Durchmesser um diesen Wert nicht sichtbar. Der Punktabstand, welchen die Düsen eines gewöhnlichen Tintenstrahldruckers setzten, beträgt z.B. aus genau diesem Grund ebenfalls etwa 20 µm.

Beim Ablationsprozess trifft das hochenergetische gebündelte Licht auf die Probe. Dabei absorbiert die Probe im angestrahlten µm-Bereich die Energie und erhitzt sich innerhalb weniger Millisekunden auf mehrere Tausend Grad. Da bei diesen Temperaturen alle Elemente nur noch gasförmig vorliegen können, kommt es zu einer mikroskopischen Explosion (Abb. 35). Es entsteht ein Krater wie bei einem Meteoriteneinschlag, jedoch im Maßstab einiger Mikrometer (Abb. 37).

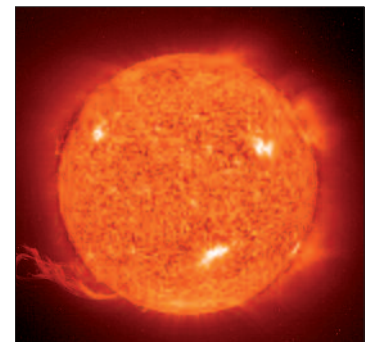


**Abb. 35:** Schematisch dargestellter Abtrag von Partikeln aus einer Münze mittels Laser (Laserablation). Die Explosion ist mikroskopisch klein, mit dem Auge ist lediglich das dabei entstehende Plasma als ein winziger Plasmakegel erkennbar.

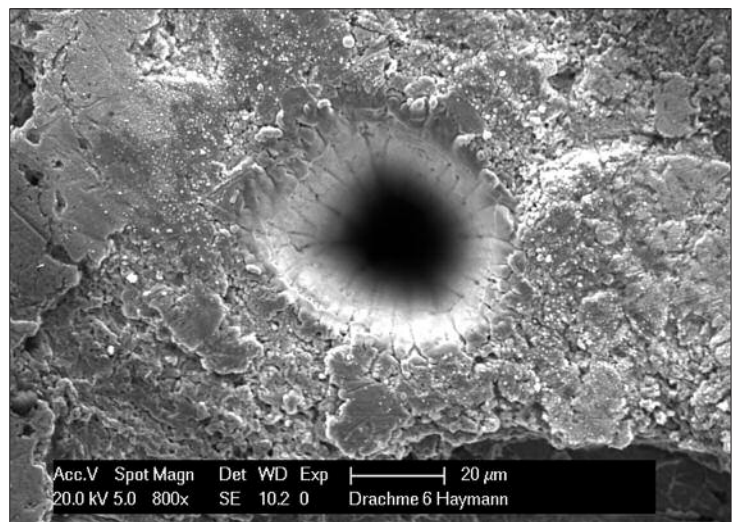
Das durch die Laserablation entstandene Plasma kühlt sich allerdings sehr schnell ab, wobei die einzelnen Atome zu Atomhaufen und Partikeln von einigen Nanometern (10<sup>-9</sup> m) bis Mikrometern (10<sup>-6</sup> m) kondensieren. Diese werden durch einen Heliumgasstrom, welcher über die Probe geleitet wird, erfasst und in Richtung Ionisierungsquelle des Massenspektrometers transportiert.

Meist nimmt man Helium als Transportgas, weil es neben der Eigenschaft die menschlichen Stimmbänder zu entspannen und zu einer amüsant hohen Stimme zu führen aus sehr kleinen Atomen besteht. Dadurch kommt es zu mehr Kollisionen zwi-

Das durch die Verdampfung freigesetzte Material hat in den ersten Millisekunden nach dem Ablationsprozess eine Temperatur von über 4000°C und liegt als Plasma vor. Als Plasma bezeichnet man den vierten Aggregatzustand, bei dem man ein gasartiges Gemisch von Ionen und Elektronen vorliegen hat. Dies liegt einfach darin begründet, dass bei extrem hohen Temperaturen die Atome ihre äußersten Elektronen, die Valenzelektronen, verlieren. Der gleiche Prozess findet auch in der Sonne statt, weshalb man sie in ihrem Inneren vereinfacht auch als Plasmakugel bezeichnen kann (Abb. 36).



**Abb. 36:** Für die Zerlegung der vom Laserstrahl abgetragenen Partikel einer Münze in Atome und Ionen werden Temperaturen benötigt, wie sie sonst nur auf der Oberfläche der Sonne herrschen (6000°C).



**Abb. 37:** Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines Laserkraters in einer Münze nach der Analyse, 800-fache Vergrößerung, mit dem bloßen Auge nicht sichtbar.



schen Transportgas und ablatiertem Material, wodurch effektiv mehr Partikel mitgerissen werden. Die Ionisierungsquelle des Massenspektrometers besteht aus einem induktiv gekoppeltem Plasma (ICP). Dieses beinhaltet Argon-Ionen und -Elektronen. Das Plasma hat eine Temperatur von über 6000°C (ähnliche Temperatur wie auf der Sonnenoberfläche) und wird deshalb durch Gasströme frei schwebend gehalten, weil es kein Material gibt, welches dieser Temperatur stand halten könnte. So wird auch das ablatierte Material komplett verdampft und ionisiert. Die positiv geladenen Ionen werden anschließend durch ein Magnetfeld in Form eines wenige  $\mu\text{m}$  breiten Ionenstrahls extrahiert und durch dünne Öffnungen ins Massenspektrometer gesaugt, in welchem ein Hochvakuum (etwa  $10^{-8}$  mbar) herrscht. Hier werden die Ionen elektrostatisch durch einen Quadrupol (vier parallele Stäbe mit angelegten Hochfrequenzfeldern) oder elektromagnetisch durch ein Sektorfeld (Elektromagnet) so abgelenkt, dass nur eine bestimmte Ionensorte bis zum Detektor durchkommt.



Abb. 38: Münzen (Keltensatere) in einer Laserkammer. Die Weiterentwicklung von Laserkammern an der Universität Hannover erlaubt einen sehr hohen Durchsatz an Münzen bei gleichzeitig sehr hoher Präzision.

Am Detektor schlagen diese Ionen auf und erzeugen einen Elektronenfluss, welcher als Stromsignal gemessen und als Intensität dieser bestimmten Ionenart ausgelesen wird. Die elektrischen und magnetischen Felder im MS können dabei so variiert werden, dass das gesamte Periodensystem (im genaueren die Ionen der jeweiligen Isotope) nacheinander oder teilweise simultan gemessen werden können. So können neben einem Spurenelementmuster auch Isotopenverhältnisse ermittelt werden. Da im Grunde einzelne Ionen gemessen werden, sind für präzise Messungen Reinraumbedingungen notwendig.

### Exkurs LASER

Laser ist eine Abkürzung für **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation (= Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung). In einem Laser wird Licht gebündelt und mit Energie „beladen“. Die besonderen Eigenschaften von Laserlicht sind, dass man sehr hochenergetisches Licht sehr hoher Kohärenz (Geradlinigkeit) erzeugen kann. Kohärenz bedeutet, dass der Lichtstrahl parallel ist, d.h. auch nach mehreren Kilometern Entfernung die Aufweitung des Strahls minimal ist. Die besten Laser sind so kohärent, dass ein 1 mm-Strahl von der Erde auf den Mond gesendet dort lediglich auf einige Meter geweitet ankommt und reflektiert wird (Abb. 39).



Abb. 39: Laserstrahl eines Teleskops zur Vermessung der Mondoberfläche. Derartige Laser gehören zu den leistungsfähigsten der Welt. Die für die Münzanalytik eingesetzten Laser reichen dagegen nur einige Kilometer weit bevor sich deren Strahl zu stark aufweitet.

### Exkurs Reinraum

Unter einem Reinraum versteht man einen gesonderten Raum, in welchem durch genau definierte Belüftung und Klimatechnik der Staubanteil der Luft sehr gering ist (Abb. 38). So wird die Luft beispielsweise nur von oben nach unten geblasen (laminarer Luftstrom), so dass Staub vom Boden nicht hoch gewirbelt werden kann. Gleichzeitig ist der Boden oft leicht klebrig, um den Staub zu binden. Zudem herrscht in einem Reinraum ein Überdruck. Dieser führt dazu, dass keine Luft von außen in den Reinraum gelangen kann, auch wenn dieser undicht ist.

Die durch Spezialfilter gereinigte Luft, welche in den Reinraum geblasen wird, drückt ständig Luft aus dem Reinraum



Abb. 40: Dr. Robert Lehmann analysiert im Reinraum mittels eines von zwei Laserablation-Massenspektrometern eine Goldmünze auf ihre Echtheit. Die Reinraumbedingungen garantieren eine kontaminationsfreie Messung, was die Auswertung besonders vieler Spurenelemente ermöglicht, was wiederum die Präzision der Entscheidung echt/falsch erhöht.

raus, so dass kein Staub von außen in den Reinraum gelangen kann. Während man in einem normalen Raum eine Partikelbelastung (Staubteilchen von  $< 0,5 \mu\text{m}$  Größe) von weit über 10 000 000 Partikeln pro Kubikmeter Luft hat, beträgt diese Belastung je nach Klasse des Reinraums über 1 000 000 bis unter 10 Partikel ( $\geq 0,1 \mu\text{m}$  Größe) pro Kubikmeter. Im vorliegenden Fall wurde ein Reinraum der Klasse 3 benutzt, welcher unter 1 000 Partikel pro  $\text{m}^3$  sicher stellt. Unter solchen kontaminationsarmen Bedingungen sind besonders präzise Messungen kleinster Probenmengen möglich. Zum Vergleich: In solch einem Reinraum lässt sich eine Konzentration eines Elementes nachweisen, welche umgerechnet einem Tropfen Chemikalie im Bodensee entspricht (1 ppq = 1 Teil (Atom) pro eine Billiarde ( $10^{15}$ ) Teile). Derartig nachweisstarke Messungen sind besonders bei der Ermittlung des Spurenelementfingerabdrucks und der Bleiisotopie sehr hilfreich, da komplizierte Verrechnungen von Kontaminationen wegfallen.

### Ergebnisse der Laserablation

Da sich die Bleiisotopie der Edelmetallagerstätten auf Grund ihres geologischen Alters und deren Bildungsbedingungen in der Erdkruste wegen Fraktionierungseffekten (schwerere Isotope reagieren und verdampfen langsamer) unterscheidet, ermöglicht die Bestimmung der Bleiisotopenverhältnisse in der Probe eine Herkunftszuordnung der Rohmaterialien, welche zur Herstellung des untersuchten Artefakts eingesetzt worden sind. Die Bestimmung des Spurenelementfingerabdrucks erlaubt in Kombination mit den urkundlichen Überlieferungen (zeitlich und örtlich festgeschriebener Soll-Silbergehalt) eine chronologische Abfolge der jeweiligen Barren aufzustellen, d.h. wann und wo sie hergestellt wurden. Dies ist möglich, da sich dieser Fingerabdruck der Elemente je nach benutzten Rohstoffquellen und der Herstellungstechnologie ändert. So ist es im Optimalfall möglich, ein-

zelen Werkstätten zu bestimmten Zeiten ein bestimmtes Elementmuster zuzuweisen und somit unbestimmte Artefakte einzelnen Ortschaften bzw. einer bestimmten Zeit zuzuordnen. Dies ist besonders den Archäologen bei der Bestimmung von Ausgrabungsgegenständen sowie im Kunsthandel bei der Bestimmung der Echtheit eines Kunstgegenstandes behilflich.

Abbildung 41 zeigt einen solchen Spurenelementfingerabdruck für zwei mittelalterliche Silberbarren. Über den Grad der Überlagerung der einzelnen Bereiche lässt sich mittels einer sogenannten multivalenten Datenanalyse (Principal component analysis, PCA) berechnen, wie ähnlich oder unterschiedlich sich die Proben sind. In diesem Fall ist ein Beispiel mit hoher und niedriger Korrelation dargestellt, wobei beide Fälle wichtige Hinweise zur Rekonstruktion des Prägeortes und der Herstellungszeit liefern. Die Bleiisotopie erlaubt es die Herkunft der meisten Silberbarren dem Harzgebirge zuzuordnen, welches im Mittelalter eine der wichtigsten Silberbergbauregionen darstellte. Hierbei konnte teilweise sogar eine Zuordnung zu einzelnen Bergen und Minen des ausgedehnten Harz-Gebirges erfolgen. Es zeigte sich weiterhin als wichtiges Ergebnis, dass die Barrenwährung im deutschen Mittelalter metallurgisch gesehen eine eigenständige Währung war und bei der Herstellung nur selten mit Münzmetall vermischt wurde. Dieses Ergebnis hebt noch einmal die Bedeutung des Barrengeldes als wichtiger Bestandteil der Währung unserer Ahnen hervor.

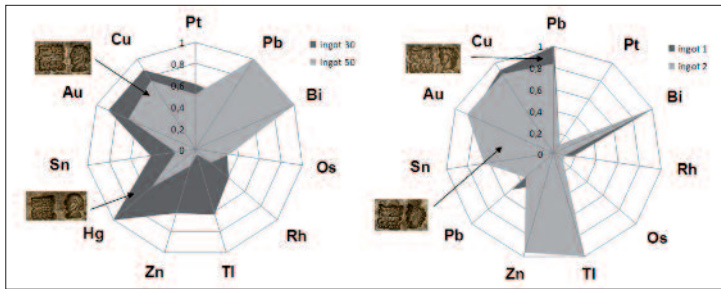


Abb. 41: Mittels Laserablation-Massenspektrometrie ermittelte Spurenelementfingerabdrücke für 4 Barren mit ähnlichen Stempelzeichen als Stern-Diagramme dargestellt. Die geringe Korrelation/Überlagerung der Sternflächen im linken Stern-Diagramm deutet auf Silber unterschiedlicher Herkunft hin, die große Überlagerung der Flächen im rechten Stern-Diagramm auf ähnliche Herkunft/Verarbeitung hin. Da die eingestempelten Marken (Braunschweiger Löwe und ein Männerkopf) auf den in jedem der Diagramme verglichenen Barren identisch sind, erlauben diese Ergebnisse unter Berücksichtigung der urkundlich überlieferten Feingehalte die Aufstellung einer lokal abhängigen Chronologie.

## Zusammenfassung

Die Archäometallurgie von historischen Objekten kann wertvolle Hilfestellung bei der Beantwortung von wichtigen Fragen der Archäologie und Geschichte leisten. Im Falle der Analyse von historischen Zahlungsmitteln konnten spannende Fragen hinsichtlich Herkunft des Edelmetalls und Zirkulation im mittelalterlichen Europa beantwortet werden. Weiterhin erlaubte der Einsatz sowohl traditioneller (Tomographie, RFA), als auch moderner Analysetechniken eine Rekonstruktion der Herstellungstechnologie und der Verwendungszwecke der Wertobjekte. Die Tomographie am Linearbeschleuniger ermöglichte die Charakterisierung des Herstellungsprozesses der diversen Barren aus den verschiedenen Epochen. Dabei zeigte sich, dass das „Finstere Mittelalter“ sich auch im Verfall der Sorgfalt selbst bei der Edelmetallherstellung widerspiegelt. Die antiken römischen Barren sind deutlich sorgfältiger gefertigt. Trotz des hohen Wertes der Silberbarren wurden diese im Mittelalter mit primitiven Techniken hergestellt. Erst zur Neuzeit hin (ab 1500 AD beginnt die frühe Neuzeit) wird die Qualität der Herstellungstechnik verbessert. Dieses Beispiel zeigt wunderbar, wie Wissen der Ahnen (hier antikes Rom) verloren gehen kann und erst nach langer Zeit (in der Renaissance) wieder quasi neu entdeckt wird. Dies äußerte sich besonders in der

Qualität der Silberbarrenwährung, ist aber auch auf andere Bereiche des mittelalterlichen Lebens übertragbar (z.B. Gesundheitswesen oder Naturwissenschaften) und ist eine Lehre für die Zukunft, um derartiges Vergessen zu vermeiden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubte die Gehalte der Hauptbestandteile (definiert als über 1 % Gehalt) zu ermitteln, was Rückschlüsse auf den Wert der Barren und die Aufstellung einer chronologischen Entwicklung des Wertes erlaubte. Gleichzeitig wurde die Homogenität der Barren und Münzen charakterisiert, welche wiederum wichtige Rückschlüsse auf die Herstellungstechnik erlaubt. Der Einsatz der Laserablation-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) als eine Analyseverfahren, welche bei geringstem Zerstörungsgrad im  $\mu\text{m}$ -Maßstab besonders für die Analyse von wertvollen historischen Objekten geeignet ist, liefert maximalen Informationsgewinn. Dies ist besonders für Artefakte relevant, welche als Kultur- und Museumsgut für spätere Generationen erhalten bleiben sollen und somit nicht sichtbar zerstörend analysiert werden dürfen. Die so bestimmten Spurenelementfingerabdrücke und Bleiisotopenverhältnisse erlaubten es, die Herkunft des Edelmetalls im Mittelalter aufzuklären. Im Vergleich zwischen dem Ursprungsort des Silbers und dem Fundplatz der Edelmetallobjekte ist es möglich Handelswege zu rekonstruieren und so die innerstaatlichen Beziehungen im mittelalterlichen Europa besser zu verstehen. Es konnte verdeutlicht werden, wie Silber aus Norddeutschland (besonders dem Harzgebiet) europaweit umlief und über wichtige Handelsplätze in Frankreich und Österreich bis nach Italien (Venedig, Genua) und darüber hinaus gelangte (Abb. 9 in Teil I). Gleichzeitig stellten die Silberquellen in Norddeutschland einen wichtigen wirtschaftspolitischen Faktor dar, denn die reichen Silbervorkommen aus dem Harz und dem Erzgebirge erlaubten es erst oft Kriege zu finanzieren und die Wirtschaft des damaligen Deutschen Reichs anzukurbeln. Nicht umsonst stritten schon um 1160 n. Chr. der deutsche Kaiser Friedrich I. „Barbarossa“ und Herzog Heinrich der Löwe um die Vorherrschaft über diese Silberminen. Heute sind diese Minen längst versiegt, doch in Form der Barren und Münzen haben die Zeugnisse von damals überlebt und geben uns einen interessanten Einblick in das Wirtschaftsleben vergangener Jahrhunderte.

Die erfolgreiche Zusammenarbeit bei diesem Projekt, dessen wichtigste Ergebnisse [5] im vorliegenden Artikel nur kurz skizziert werden konnten, macht deutlich, dass die interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Chemikern, Archäologen und Historikern wertvolle Impulse zur Beantwortung von Fragestellungen geben kann, welche von den jeweiligen einzelnen Disziplinen alleine nicht ausreichend gelöst werden können. Die Archäometrie stellt einen jungen Zweig der Wissenschaft dar, in welchem noch zahlreiche spannende Fragen auf ihre Beantwortung warten. Das Verständnis unserer Geschichte hilft die Gegenwart besser zu begreifen und die Zukunft durch Vermeidung von wiederkehrenden Fehlern besser zu meistern. Die Frage „woher wir kommen und wohin wir gehen“ bleibt stets aktuell.

## Literatur

- [1] Wiegels, R., Silberbarren der römischen Kaiserzeit, Katalog und Versuch einer Deutung, Rahden, 2004, Freiburger Beiträge zur Archäologie und Geschichte des ersten Jahrtausends.
- [2] www.imperiumromanum.com, zitiert Szaivert, W., Löhne, Preise, Werte. Quellen zur römischen Geldwirtschaft, Wien, 2005.
- [3] Von Loehr, A., Probleme der Silberbarren, in: Numismatische Zeitschrift, Neue Folge 24, 1931, S. 101-109.
- [4] Spufford, P., Money and its use in medieval Europe, Cambridge University Press, London, 1988.
- [5] Lehmann, R., Charakterisierung Inhomogener Materialien am Beispiel mittelalterlicher Silberbarren, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, Hannover, 2007. Promotionsarbeit über die Untersuchung aller mittelalterlicher deutscher Silberbarren ist ab Winter 2010 verfügbar unter: www.analytik.uni-hannover.de
- [6] Museum Naumburg

Dr. R. Lehmann, Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische Chemie, Callinstr. 9, 30167 Hannover, www.analytik.uni-hannover.de