

Archäometrie und Denkmalpflege 2021

Susanne Greiff, Frank Schlütter,
Andreas Kronz, Sabine Klein (Hrsg.)

Virtuelle Jahrestagung

17.-19. März 2021

Archäometrie und Denkmalpflege 2021

Jahrestagung

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Veranstalter

Deutsches Bergbau-Museum Bochum

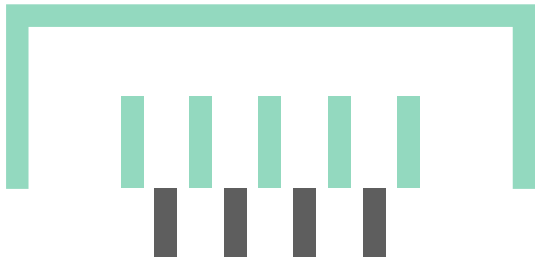
Wissenschaftliches Komitee

Susanne Greiff, Frank Schlütter
(Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege der DMG)

Stefan Röhrs, Jürgen Schram, Christoph Herm
(Arbeitskreis Archäometrie der GDCh)

Sabine Klein, Ina Reiche, Andreas Kronz
(GNAA - Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie
ARCHÄOMETRIE e.V.)

Mit freundlicher Unterstützung von:



Inhaltsverzeichnis

Programm	3
Metalle Metallurgie	11
Glas Glasuren Emaille	31
Keramik	45
Organik Biomineralisate	59
Pigmente Malerei	89
Methoden	105
Restaurierung Konservierung Denkmalpflege	123
Stein Baustoffe	147
Autorenverzeichnis	157

Jahrestagung
Archäometrie und Denkmalpflege 2021
17. bis 19. März 2021

Programm

Mittwoch, den 17. März 2021

08:30 Uhr Eröffnung der Tagung
Prof. Dr. Sabine Klein, Deutsches Bergbau-Museum,
Forschungsbereich, Archäometallurgie,
Dr. Frank Schlütter, Dr. Susanne Greiff und Dr. Andreas Kronz,
Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege
der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG)

Session Metalle/Metallurgie I, Leitung: Andreas Kronz

8:50 Uhr **Thomas Rose, P. Fabian und Y. Goren**
New insights into the Chalcolithic Metallurgy of the Southern Levant:
Revisiting the evidence of Abu Matar

9:10 Uhr **Daniel Berger, M. Brauns, G. Brüggemann und N. Lockhoff**
Auf den Spuren der Goldscheidung: Neue Hinweise durch Bestimmung der
Isotopenzusammensetzung des Silbers und Kupfers

9:30 Uhr **Moritz Jansen, S. Klein und A. Hauptmann**
Zur Rolle der Bleisotopenzusammensetzung archäologischer Goldartefakte für
die Identifikation ihrer Rohstoffquellen

9:50 Uhr **Poster Science Slam**
Christian Helmreich, F. Kobbe, J. Hinrichs und M. Sauerwein
Effektivierung der Eisenverhüttung durch gezieltes Mischen von Erzen in der
Germania magna?
Noreen Vielreicher, R. Kessler und G. Amthauer
Investigations of slags from the Giebelwald, Siegerland, Germany

10:10 Uhr **Kaffeepause**

Session Metalle/Metallurgie II, Leitung: Andreas Kronz

11:00 Uhr **Tim Greifelt, S. Klein und D. Wigg-Wolf**
Geochemical and isotopic characterisation of the coin metal of Roman denarii - A
multifactorial application tool for numismatic, political, strategic and logistic con-
texts in the Republic and the Imperial Era

11:20 Uhr **Katrin Westner, F. Albarède und J. Blichert-Toft**
(Graeco-) Illyrian/Macedonian silver coinages and metal production in the Balkan

Session Glas/Glasuren/Emaille, Leitung: Stefan Röhrs

11:40 Uhr **Susanne Greiff, S. Hartmann, M. Prange, H. Derks und C. Matz**
Römische Glasaugen aus Kalkriese – Herstellungstechniken, Material und
die Frage der Funktion

12:00 Uhr **Diskussionsforen & Mittagspause**
Themen:
• **Johanna Irrgeher** (Leoben): Isotopes in Archaeometry
• **Andreas Kronz** (Göttingen): Datensammlung Glasanalysen:
Sinn, Potentiale und Probleme
• **Peter Tropper und Gerd Goldenberg** (Innsbruck): Montanarchäologie

- 13:30 Uhr **Oliver Mecking, O. Kloth und C. Tannhäuser**
Das Glas der Völkerwanderungszeit in Mitteldeutschland –
Herkunft und die Bedeutung des Recyclings
- 13:50 Uhr **Karl T. Friedrich, B. Paz, S. Behrendt und A. Finkenauer**
Venezianisch oder „à la façon de Venise“? Ein neuer Anlauf zur Lösung einer
klassischen Fragestellung bei der Zuschreibung frühneuzeitlicher Gläser
- 14:10 Uhr **Boaz Paz, K. T. Friedrich, S. Behrendt und A. Finkenauer**
Zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse an Luxusgläsern des venezianischen
Typs zur Beantwortung kulturhistorischer Fragestellungen

Session Keramik, Leitung: Vilma Ruppinié

- 14:30 Uhr **Poster Science Slam**
- Glas: Tilman Linde, J. Gätjen und A. Kronz**
Ein wenig säubern - passt schon? Zur Problematik der zerstörungsfreien Glasana-
lyse mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ RFA)
- Keramik: Malgorzata Daszkiewicz, G. Schneider und S. Schmid**
Analyse von Sigillata-Funden aus Salzburg und Kempten
Ludwika Jończyk und M. Daszkiewicz
Pottery from the medieval cemetery in Szurpiły, NE Poland:
- results of a pilot study
- 14:45 Uhr **Kaffeepause**
- 15:40 Uhr **Dirk P. Mielke, M. Kibaroglu, S. Behrendt und T. Viefhaus**
Archäometrische Charakterisierung einer neu entdeckten Keramikgattung aus der
Spätbronzezeit Anatoliens
- 16:00 Uhr **Sonja Behrendt, B. Paz, A. L. Alvarado, E. L. Rosendo, M. Torres Ortiz und
D. P. Mielke**
Archäometrisch-historische Erkenntnisverdichtung: neue chemische Untersu-
chungen phönizischer Keramik aus La Fonteta (Spanien)
- 16:20 Uhr **Baptiste Solard, C. Berthold, S. Amicone, B. Boese, L. Heinze, C. Lambrugo
und K.G. Nickel**
Back to black: a mineralogical and chemical characterisation of Atticising 4th cen-
tury B.C. black gloss
- 18:00 Uhr **Öffentlicher Abendvortrag**
- Dr. Michael Farrenkopf**, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Das Ende des Bergbaus in Europa

Donnerstag, den 18. März 2021

Session Organik/Biominalisate I, Leitung: Christoph Herm

- 08:30 Uhr **Ina Reiche, K. Müller, L. Tranchant, L. Pichon, Q. Lemasson, S. Schoeder und N. Conard**
Aurignacienzeitliche Mammutelfenbeinartefakte (Hohle Fels, Schwäbische Alb): Potenzial elementarer Bildgebungsverfahren für die Untersuchung der Diagenese und Provenienz
- 8:50 Uhr **Stefan Röhrs, G. J. Dietz und U. Henniges**
Untersuchung der potenziellen Schädigung von Papier durch Strahlung aus Röntgenfluoreszenz-Laborgeräten im Rahmen zerstörungsfreier naturwissenschaftlicher Analysen
- 9:10 Uhr **Jürgen Schram, A. Schommer und G. Renner**
Untersuchung und Klassifizierung verschiedener Papiere auf ihre Rohstoffe und Herstellung mittels FTIR- und RAMAN-Mikroskopie
- 9:30 Uhr **Johannes Tintner**
MD-Dating – Neues zur Datierung über die molekulare Alterung
- 9:50 Uhr **Poster Science Slam**
Ulrike Trinkl, R. Drewello und P. Bellendorf
TGA-IR-GCMS-Kopplung für eine direkte Bestimmung historischer Baumharze
- 10:00 Uhr **Kaffeepause**
- 11:00 Uhr **Klaus Bente, C. Berthold, B. Rauchfuß, R. Wirth, A. Schreiber, H. Hölzig, R. R. Panneerselvam, S. Keilholz, D. Poppitz und A. König**
Construction and material signatures of the Prezeworsk Culture fibula from Leimbach (Nordhausen County, Central Germany)
- 11:20 Uhr **Johanna Sigl, E. Attia, C. J. Malleson und D. Fritzsche**
An interdisciplinary study of ground stone tools at Elephantine, Aswan, Egypt
- 11:40 Uhr **Thomas Tütken, M. Weber, I. Zohar, H. Helmy, N. Bourgon, O. Lernau, K. P. Jochum und G. Sisma-Ventura**
Strontium and oxygen isotope analyses reveal Late Cretaceous shark teeth in Iron Age strata in the Southern Levant
- 12:00 Uhr **Diskussionsforen & Mittagspause**
Themen:
 - **Ina Reiche** (Paris): Status Quo und Zukunft der Archäometrie in Deutschland
 - **Klaus Bente und Hieronymus Hölzig** (Tübingen/Leipzig): Biominerals in artefacts
 - **Annemarie Kramell** (Halle, Saale): Einsatz verschiedener MS-Techniken im Bereich Archäometrie
 - **Katrin Westner** (Lyon): Probenahme und Analytik an Metallartefakten. Potentiale, Limitationen und mögliche gemeinsame Standards zwischen Erhaltung und analytischer Erkenntnis & Präzision

Session Organik/Biomineralisate II, Leitung: Ina Reiche

- 13:30 Uhr **Anika Retzmann, T. Prohaska, J. Irrgeher, T. Dobsack und M. Teschler-Nicola**
LA-ICP-MS analysis of barium distribution in teeth supports the interpretation of different age at death of newborn twins from the Upper Palaeolithic in Krems-Wachtberg / Austria
- 13:50 Uhr **Peter Tropper, D. Leo, G. Degenhart, T. Angerer und M. Staudt**
Schwermetalleinbau in Tierknochen als geochemischer Indikator für prähistorische Kupferverhüttung: Mineralogische und mikro-computertomographische Untersuchungen von As-Sb-kontaminierten Tierknochen und Tierzähnen

Session Pigmente/Malerei, Leitung: Katrin Westner

- 14:10 Uhr **Annegret Fuhrmann und C. Herm**
Ammoniumsulfate als Alterungsprodukte auf Kunst- und Kulturgut
- 14:30 Uhr **Poster Science Slam und Kaffeepause**
Thomas Prestel, S. Giering und L. Reiß
Lichtbeständigkeit von Tagesleuchtpigmenten
Moritz Zöllner und M. A. Ziemann
Ramanspektroskopie an anorganischen Pigmenten in Wandmalereien der buddhistischen „Höhle der 16 Schwertträger“ aus Kizil, nördliche Seidenstraße (China): Plattnerit, nun auch ein Pigment?
- 14:45 Uhr **Kaffeepause**
- 15:40 Uhr **Heike Stege, M. Hörmann, J. Walcher S. Rehn, U. Baumer, A. Obermeier, M. Pamplona, H. Piening, J. Sanyova, C. Sessa und C. Steuer**
Die Künstlerfarbenfabrik Fritz Behrendt in Grafrath bei München (1903 – 1939): Forschungen zu ihrer Geschichte, dem Produktangebot und den Pigmenten der „Behrendt-Farben“
- 16:00 Uhr **Patrick Dietemann, U. Baumer, M. Hörmann und H. Kirst**
Zu den Bindemitteln der Behrendt-Farben
- 17:00 Uhr **Mitgliederversammlungen**

Freitag, den 19. März 2021

Session Methoden, Leitung: Jürgen Schram

- 08:30 Uhr **Matthias Alfeld, P. Tempel und V. van der Wijk**
CaRISA - Eine Seilroboter-basierte Kameraplattform für die Untersuchung dreidimensionaler Kunstobjekte
- 8:50 Uhr **Thomas Prohaska, A. Retzmann, J. Irrgeher und M. Teschler-Nicola**
The potential of chemical imaging techniques for the investigation of historic artefacts
- 9:10 Uhr **Annemarie Kramell, T. Schmidt und R. Csuk**
Direct mass spectrometric techniques and hyphenations of high-performance thin-layer chromatography with mass spectrometry – helpful tools in archaeometry
- 9:30 Uhr **Johanna Irrgeher, A. Retzmann, M. Teschler-Nicola und T. Prohaska**
What happened? - Application of modern isotope analysis in forensics and archaeometry.
- 9:50 Uhr **Poster Science Slam**
- Methoden:** **Alice Knaf, P. S. Londero, J. Nikkel, R. Hark und A. Bezur**
Novel Portable Ultraviolet (UV) Laser Ablation Micro-sampling for Elemental and Isotopic Studies of Glass and Ceramic Art
- Konservierung:** **Nivin Alktash, A. Jeberien, B. Szyszka und A. Chalhoub**
Der beschleunigte Korrosionstest nach Oddy: Innovation und Herstellung reproduzierbarer Indikatorplättchen mittels Dünnschichtverfahren
- 10:05 Uhr **Kaffeepause**
- 11:00 Uhr **Ingrid Stelzner, J. Stelzner, J. Martinez-Garcia, M. Wittköpper, D. Gwerder, W. Muskalla, M. Egg und P. Schuetz**
New insights into wet wood conservation with X-ray computed tomography

Session Restaurierung/Konservierung/Denkmalpflege, Leitung: Frank Schlütter

- 11:20 Uhr **Gerhard Eggert, S. Steger und C. Krekel**
Korrosion durch Konservierung? Restaurierungsmaterialien im Oddy-Test
- 11:40 Uhr **Ulrike Töchterle, S. Wagner, P. Heck, P. Tropper und G. Degenhart**
Der Erhaltungszustand von archäologischen Eisenfunden nach der Bergung
- 12:00 Uhr **Diskussionsforen & Mittagspause**
- Themen:
- **Jörg Mutterlose** (Bochum): Historisches Kalkbrennen und Mörtelherstellung
 - **Thomas Rose** (Beer-Sheva, Israel): Wissenschaftskommunikation
 - **Thomas Prohaska und Anika Retzmann** (Leoben):
Bildgebende Verfahren in der Archäometrie

- 13:30 Uhr **Andreas Furche, T. Wirth und P. Hofmann**
 Untersuchungen zu Brandschwärzungen auf Marmoroberflächen –
 Implikationen für die Restaurierungsmaßnahmen
- 13:50 Uhr **Jörg Mutterlose, J. Falkenberg und U. Kaplan**
 Provenienzanalyse historischer Kalkmörtel, Putzen und Farbfassungen -
 ein mikropaläontologischer Ansatz
- 14:10 Uhr **Janina Falkenberg und J. Mutterlose**
 Brennexperimente an kalkigen Nannofossilien –
 Aussagen über die historische Mörtelproduktion
- 14:30 Uhr **Poster Science Slam und Kaffeepause**
- Restaurierung: Thomas Köberle und H. Siedel**
 Heißkalktünchen - eine alte Technik mit Potential für die Restaurierung?
- Stein: Gert Goldenberg, P. Tropper, G. Barth-Scalmani, G. Zeindl, K. Weiskopf, B. Zerobin, R. Köchl, S. Wagner und W. Ungerank**
 Zillertaler Granat – Studien zum kulturellen Erbe des ostalpinen (Halb-)Edelstein-
 Gewerbes im Spiegel interdisziplinärer Forschung
- Hieronymus Hölzig, S. Blanke und G. Kloess**
 Understanding the production of shellac records during and shortly after
 World War II using non-invasive XRD
- 14:50 Uhr **Kaffeepause**
- 15:40 Uhr **Beatrice Boese, S. Amicone, F. Schön, T. Schäfer und C. Berthold**
 Am Mörtel hängt doch alles – Informationen zur Rohmaterialnutzung und
 Mörtelentwicklung durch die Petrographie und Röntgenmikrodiffraction

Session Stein/Baustoffe, Leitung: Christoph Berthold

- 16:00 Uhr **Alice Knaf, H. Habiba, C. Guzzo Falci, C. J. Toftgaard, C. A.P.A. Buytendijk, J. M. Koornneef, A. van Gijn, U. Brandes, C. L. Hofman und G. R. Davies**
 Back to the source: The circulation of goods in the precolonial Caribbean

- 6:20 Uhr **Posterprämierung und Schlusswort**

Metalle Metallurgie

New insights into the Chalcolithic Metallurgy of the Southern Levant: Revisiting the evidence of Abu Matar

Thomas Rose^{1,2}, Peter Fabian¹ and Yuval Goren¹

¹ Department of Bible, Archaeology and the Ancient Near East, Ben-Gurion University of the Negev, Be'er Sheva, Israel, ² Department of Antiquity, Sapienza University of Rome, Rome, Italy

Introduction

The onset of metallurgy in the Southern Levant at the turn of the 5th to the 4th millennium BCE is famous for the outstanding metal objects found e.g. in the Nahal Mishmar Cave (Bar-Adon, 1980). They are made of polymetallic alloys rich in arsenic and antimony, and cast using the lost wax process. The details of the respective technologies remained widely unknown since today, although this might change with the finds recently made in Fazael (Goren, 2008; Rosenberg, et al., 2020). Alongside this remarkable technology, a pure copper industry emerged in the Southern Levant. For this technology production remains are known; they are confined to the Nahal Beer Sheva at the Northern fringes of the Negev desert (Golden, 2009). Among them, the remains from Abu Matar (Perrot, 1955; Shugar, 2000) and Shiqmim (Golden, Levy and Hauptmann, 2001; Shalev and Northover, 1987) allow the reconstruction of a two stage process: Ore, predominantly imported from Faynan, was smelted in a bowl furnace, the copper prills mechanically extracted from the slag and melted in crucibles. Open moulds were used to cast most of the objects made of pure copper. Nevertheless, some aspects of the process remains unknown, among them the draught technique. In Chalcolithic copper smelting, tuyères are very rarely preserved and usually, the use of blowpipes is assumed (Bourgarit, 2007). This also holds true for Shiqmim (Golden, Levy and Hauptmann, 2001). A tuyère fragment is mentioned in the excavation report of Neve Noy but without any details (Eldar and Baumgarten, 1985). Likewise, Gilead, Rosen and Fabian (1991) mention a potential tuyère fragment found during their excavations in 1990 and 1991 in Abu Matar without giving further details. Shugar (2000) examined a part of the metallurgical remains from these excavations. He indeed identified a tuyère fragment (M-F-2) and suggests its use with a bellows. In order to gather new information about the draught techniques used in the Chalcolithic Southern Levant, all metallurgical ceramics from the 1990ies excavation in Abu Matar were re-examined.

Results

Among the material already examined by Shugar (2000), fragment M-F-19 is noteworthy. It is one of several furnace wall fragments whose colour indicates heating under oxygen-rich conditions. In the cross section it shows a very strong similarity with the colour changes visible in M-F-2 (Figure 1) and one side of it is entirely covered with a layer of cuprite rich slag.



Figure 1: Cross-sections of the fragments M-F-2 (right) and M-F-19 (middle), and slagged side of M-F-19 (left).

Not included in previous studies were two fragments which stand out by their shape. While one of them is entirely slagged (Figure 2), the other one has only small patches of a slagged surface. Both have green patches within the slagged areas and a partly preserved concave surface, indicating a channel-like opening with a diameter of about 15 to 20 mm diameter in the cross-section. SEM analysis of the slagged fragment revealed the existence of abundant silt-sized angular quartz grains close to the concave surface (Figure 3). The paste of the low fired fragment contains a high proportion of chaff.

Discussion

The comparison between the fragments M-F-19 and M-F-2 confirms the already existing doubts about the reconstruction of M-F-2 as a tuyère fragment (e. g. Bourgarit, 2007) and suggests an interpretation as a furnace wall fragment. Nevertheless, the well-shaped rounded surface of M-F-2 is unique in the assemblage. It might indicate the opening in the furnace wall according to the reconstruction based on the evidence from Shiqmim (Golden, Levy and Hauptmann, 2001). However, there is currently no archaeological evidence from Abu Matar in support of such an interpretation.

Instead, it seems very likely that the other two objects are tuyère fragments. The diameter and preserved length of the cylindrical opening are not suitable for crucibles. Additionally, chaff temper seems to be exclusively used for metallurgical ceramics in the Southern Levantine Chalcolithic (e. g. Perrot, 1955), rendering an accidental contact of domestic pottery with hot slag unlikely. Although no traces of the temper are preserved in the slagged fragment, the abundant silt-sized angular quartz grains indicate that it was originally made from clay as well. These grains are characteristic for loess, which is abundant in the Negev and was widely used for local Chalcolithic ceramics, including e. g. crucibles (Goren, 1995; Shugar, 2000).

According to Rehder (1994), a tuyère opening diameter of 15 to 20 mm indicates the use of a bellows. The operation of furnaces with bellows in the Southern Levant seems to contradict the common notion that blowpipes were used in Chalcolithic copper metallurgy. However, this notion mainly seems to be based on the absence of evidence and caution is required because the (poor) preservation of tuyères depends primarily on their use and not on the draught technique (Bourgarit, 2007). Further investigation of the material from Abu Matar and archaeological experiments will help to gain additional information about the draught technique and the refractory properties of the Negev loess.



Figure 2: Entirely slagged tuyère fragment.

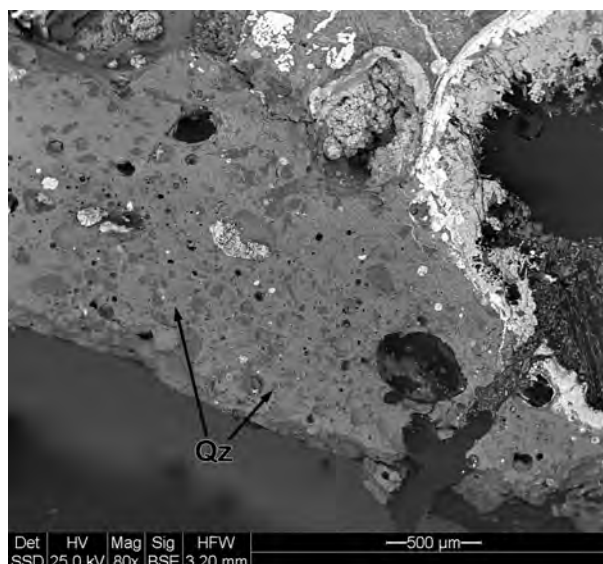


Figure 3: Backscatter electron image of the slagged tuyère fragment (Figure 2) close to the surface of the round opening (lower left corner). The arrows indicate exemplary pieces of the silt-sized angular quartz (Qz) grains.

Conclusions

The metallurgical ceramics from the 1990ies excavation in Abu Matar were re-examined in order to gain new insights into the draught techniques used in the smelting of pure copper ores in the Chalcolithic Southern Levant. It became clear that only a part of the assemblage was analysed in previous studies. In the unanalysed part, two fragments stand out by their shape, showing concave curvatures with very similar diameters. While one is readily recognisable as being made from ceramics due to the low temperature it experienced, SEM analyses confirmed that also the entirely slagged fragment was originally made from ceramics. Both objects are interpreted as tuyère fragments. The relatively large diameter of the tuyère opening implicates their use with bellows. Additionally, the cross-section of a furnace wall fragment shows the same colour changes like the fragment identified as tuyère fragment by Shugar (2000). Consequently, this fragment should be interpreted as furnace wall, too.

Acknowledgements

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 766311.

References

- Bar-Adon, P., ed., 1980. *The Cave of the Treasure*. Jerusalem: Jerusalem: The Israel Exploration Society.
- Bourgarit, D., 2007. Chalcolithic copper smelting. In: S. La Niece, D.R. Hook, and P.T. Craddock, P, eds. *Metals and mines: Studies in archaeometallurgy; selected papers from the conference Metallurgy: A Touchstone of Cross-cultural Interaction, held at the British Museum, 28 - 30 April 2005 to celebrate the career of Paul Craddock during his 40 years in the British Museum*. London: Archetype, pp. 3–14.
- Eldar, I. and Baumgarten, Y., 1985. Neve Noy: A Chalcolithic Site of the Beer-sheba Culture. *The Biblical Archaeologist*, [e-journal] 48(3), pp. 134–139. <http://dx.doi.org/10.2307/3209928>.
- Gilead, I., Rosen, S.A. and Fabian, P., 1991. Excavations at Tell Abu-Matar (the Hazerim Neighborhood), Beer Sheva. *Mitekufat Haeven: Journal of the Israel Prehistoric Society*, 24, pp. 173–179.
- Golden, J.M., 2009. New Light on the Development of Chalcolithic Metal Technology in the Southern Levant. *Journal of World Prehistory*, [e-journal] 22(3), pp. 283–300. <http://dx.doi.org/10.1007/s10963-009-9022-6>.
- Golden, J.M., Levy, T.E. and Hauptmann, A., 2001. Recent Discoveries Concerning Chalcolithic Metallurgy at Shiqmim, Israel. *Journal of Archaeological Science*, [e-journal] 28(9), pp. 951–963. <http://dx.doi.org/10.1006/jasc.2000.0626>.
- Goren, Y., 1995. Shrines and Ceramics in Chalcolithic Israel: The view through the Petrographic Microscope. *Archaeometry*, [e-journal] 37(2), pp. 287–305. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.1995.tb00744.x>.
- Goren, Y., 2008. The location of specialized copper production by the lost wax technique in the Chalcolithic southern Levant. *Geoarchaeology*, [e-journal] 23(3), pp. 374–397. <http://dx.doi.org/10.1002/gea.20221>.
- Perrot, J., 1955. The Excavations at Tell Abu Matar, near Beersheba. *Israel Exploration Journal*, 5(2), pp. 73–84.
- Rehder, J.E., 1994. Blowpipes versus Bellows in Ancient Metallurgy. *Journal of Field Archaeology*, [e-journal] 21(3), pp. 345–350. <http://dx.doi.org/10.1179/009346994791547562>.
- Rosenberg, D., Buchman, E., Shalev, S. and Bar, S., 2020. A Large Copper Artefacts Assemblage of Fazel, Jordan Valley: new evidence of Late Chalcolithic copper metallurgy in the southern Levant. *Documenta Praehistorica*, [e-journal] 47, pp. 246–261. <http://dx.doi.org/10.4312/dp.47.14>.
- Shalev, S. and Northover, J.P., 1987. Chalcolithic Metal and Metalworking from Shiqmim. In: T.E. Levy, ed. *Shiqmim 1: Studies Concerning Chalcolithic Societies in the Northern Negev Desert, Israel* (2 vols). BAR International Series, 356. Oxford: BAR. pp. 357–373.
- Shugar, A.N., 2000. *Archaeometallurgical Investigation of the Chalcolithic Site of Abu Matar, Israel: A Re-assessment of Technology and its Implications for the Ghassulian Culture*. PhD thesis. University of London.

Auf den Spuren der Goldscheidung: Neue Hinweise durch Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Silbers und Kupfers in Gold

Daniel Berger, Michael Brauns, Gerhard Brüggemann und Nicole Lockhoff

Der Prozess der Goldscheidung, die Trennung metallischen Goldes von seinen Begleitelementen und Verunreinigungen auf pyrometallurgischem Weg also, ist eng mit dem antiken Volk der Lydier verknüpft. Der Legende nach sollen die Lydier unermesslichen Reichtum besessen haben (Herodot, Historien 1, 30 und 32), was Zeitgenossen nicht zuletzt an lydischen Elektrummünzen festmachten. Auch wenn es für die sagenhaften Reichtümer keine stichhaltigen Belege gibt, so geht die Erfindung der Münzprägung und damit des Geldes im modernen Sinn zweifellos auf das antike Königreich (König Krösus und sein Vater Alyattes II.) zurück. Mitte des 6. Jahrhunderts v. Chr. wurden in Anatolien die ersten Münzen gefertigt und damit der Grundstein für jedwede monetäre Gesellschaft gelegt. Voraussetzung dafür war aber nicht nur die Prägung von Münzen allein, sondern auch die damit verbundene Kontrolle und Garantie ihres materiellen Wertes. Möglich wurde das durch gezielte Reinigung bzw. Raffination des natürlichen Goldes, das neben Silber als Hauptbestandteil immer auch geringe Mengen anderer Metalle, etwa Kupfer, Platingruppenelemente (PGE) oder Zinn, Antimon und Blei enthält. Durch die Goldscheidung war es möglich, v. a. Silber und bis auf die PGE auch die übrigen Beimengungen nahezu vollständig zu entfernen und so praktisch reines Gold herzustellen. Dadurch wiederum konnten Münzen aus Reingold und – gezielt mit Silber oder unbrauchbar gewordenen Objekten vermischt – auch Münzen aus Gold-Silberlegierungen bekannter Zusammensetzung gefertigt werden.

Die Überreste einer metallurgischen Werkstatt, in der Gold gereinigt wurde, hat man in Sardes – der Hauptstadt des Lydierreiches – entdeckt (Ramage and Craddock, 2000). Dort wurde „unsauberes“ Naturgold zu dünnen Blechen ausgeschmiedet und in Keramiktiegeln zusammen mit Kochsalz (NaCl) und einem Trägermaterial – dem Zement – unter oxidierenden Bedingungen erhitzt. Archäologische Evidenzen für diesen Prozess liegen von anderen Fundorten auch aus der Römerzeit und dem Mittelalter vor (Bayley, 1991). Durch die bei der Erhitzung entstehenden Dämpfe von HCl und Chlor werden die Verunreinigungen im Gold in Metallchloride überführt und so vom Edelmetall getrennt. Zurück bleibt ein poröser „Schwamm“ gereinigten Goldes.

Das auch als Zementation bekannte Verfahren ist effektiv und zugleich einfach durchzuführen (Ramage und Craddock, 2000; Wunderlich, Lockhoff und Pernicka, 2014; Celauro, Loepf und Ferro, 2017). Diese Einfachheit macht es prinzipiell denkbar, dass der Prozess schon weit früher, beispielsweise in der Bronzezeit, praktiziert wurde, um gezielt die mechanischen und ästhetischen Eigenschaften des Edelmetalls zu beeinflussen. Bis heute gibt es aber weder archäologische noch eindeutige analytische Hinweise auf eine Anwendung v. dem 6. Jh. v. Chr., selbst wenn aus der Bronze- und Eisenzeit eine Reihe von silberarmen Goldobjekten (<3 Masse% Ag) überliefert ist. Der Nachweis des Zementationsprozesses anhand des Ag-Gehaltes archäologischer Goldobjekte ist hier ähnlich problematisch wie die Betrachtung der Spurenelementgehalte. Erstens streut der Ag-Gehalt in alluvialen Goldlagerstätten oft über ein bis zwei Größenordnungen und Verwitterung und Transport in Flüssen kann ähnlich reines Gold entstehen lassen wie die Zementation. Zweitens hängt die Zusammensetzung des Goldes maßgeblich vom Reinigungsprozess, seiner Effektivität sowie von Kontaminationen bei der Goldverarbeitung ab. Und drittens kann auch die gezielte Legierung die Zusammensetzung des zementierten Goldes nachhaltig verändern, was eine Erkennung des Reinigungsprozesses rein chemisch erschwert oder unmöglich macht.

In einer experimentalarchäologisch-analytisch angelegten Studie haben wir daher einen neuen Ansatz verfolgt: Auf Basis von Zementationsexperimenten wurde der Einfluss der Goldreinigung auf die stabile Isotopenzusammensetzung des Silbers und Kupfers im Gold untersucht und die Ergebnisse mit

Daten von Goldartefakten verglichen. Gold selbst ist für Isotopenuntersuchungen ungeeignet, da es über nur ein stabiles Isotop verfügt (^{197}Au), während Silber und Kupfer jeweils zwei stabile Isotope besitzen (^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{63}Cu , ^{65}Cu). Die Experimente wurden nach archäologischem und historischen Vorbildern (Werkstatt aus Sardes; Theophilus Presbyter) mit NaCl durchgeführt, das mit Schamottepulver im Verhältnis 1:3 gemischt den Zement ergab. Dieser wurde mit etwas Wasser angefeuchtet und in einen Porzellantiegel gegeben. Darin wurde ein dünnes Goldblech (55 Masse% Ag, 2,4 Masse% Cu) eingebettet, der Tiegel abgedeckt und in oxidierender Atmosphäre 12 h bei 850 °C erhitzt. Dieser Schritt wurde zweimal mit dem zementierten und homogengeschmolzenen Gold aus dem vorherigen Schritt wiederholt, um das Metall so stark wie möglich zu reinigen. An den Ausgangs- und Reaktionsprodukten haben wir sowohl die chemische als auch die isotopische Zusammensetzung bestimmt sowie den Verlust an Ag, Cu und anderen Elementen berechnet.

Aus den Ergebnissen der Messungen geht hervor, dass das Gold durch den Zementationsprozess effektiv gereinigt wurde, wobei in der ersten Zementationsstufe ca. 90 % Ag und 95 % Cu entfernt wurden. In den folgenden beiden Zementationsschritten konnte die Reinheit des Goldes weiter gesteigert und mehr als 99 % Ag und Cu als Chloride abgetrennt werden. Neben Auswirkungen auf die Haupt- und Spurenelementgehalte ließen sich signifikante Veränderungen in den Ag- ($\delta^{109}\text{Ag}/^{107}\text{Ag} = \delta^{109}\text{Ag}$) und Cu-Isotopenverhältnissen ($\delta^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} = \delta^{65}\text{Cu}$) durch den Zementationsprozess feststellen. Ausgehend vom Ausgangsmaterial mit ca. 0,03 ‰ $\delta^{109}\text{Ag}$ und ca. 0,1 ‰ $\delta^{65}\text{Cu}$ veränderten sich die Isotopenverhältnisse der beiden Metalle in der Goldlegierung sukzessive zu immer schwereren Werten bis zu einer Fraktionierung im zuletzt durchgeführten Zementationsschritt von $\Delta^{109}\text{Ag} = \text{ca. } 8 \text{ ‰}$ und $\Delta^{65}\text{Cu} = \text{ca. } 11 \text{ ‰}$ (im Vergleich zur Ausgangslegierung). Nahezu identische Ergebnisse lieferte eine zweite Versuchsreihe, die zusätzlich zum NaCl Alaun im Zement enthielt (Berger, et al., 2021). Die Isotopenverhältnisse von Ag und Cu des gereinigten Goldes nehmen damit durch Zementation extreme Werte an und liegen weit außerhalb des bislang bekannten Variationsbereichs in natürlichen Goldvorkommen ($\delta^{109}\text{Ag} = -0,8 \text{ bis } +0,7 \text{ ‰}$; $\delta^{65}\text{Cu} = -2,87 \text{ bis } +2,29 \text{ ‰}$; Literatur dazu in Berger, et al., 2021). Erklärt werden kann die Fraktionierung mit verschiedenen Prozessen, bei denen Diffusions- und Verdampfungsvorgänge in den beteiligten Metall- und Salzphasen wohl den größten Anteil haben. Neben den chemischen und physikalischen Implikationen haben die Resultate aus den Experimenten aber v. a. Auswirkung auf die Interpretation archäologischer Goldobjekte: Sollten sich vergleichbare stark fraktionierte Isotopensignaturen in Goldartefakten finden lassen, wäre dies zusammen mit der chemischen Zusammensetzung ein verlässlicher Hinweis auf den Zementationsprozess. Denn andere metallurgische Verfahren wie die Kupellation und das Goldschmelzen dürften zu keinen derart hohen Isotopenfraktionierungen von Cu und Ag führen.

Um die These zu überprüfen, inwieweit die Isotopie tatsächlich als Indikator für die Zementation fungieren kann, wurden die experimentellen Ergebnisse der beiden Versuchsreihen mit den Ag-Isotopenzusammensetzungen von zunächst insgesamt 13 Metallartefakten verglichen (Cu-Gehalt und/oder Probenmengen für Cu-Isotopie zu gering). Der Probensatz umfasste römische und griechische Münzen vom 5 Jh. v. Chr. bis zum 4. Jh. n. Chr., die angesichts niedriger Ag-Gehalte <3 Masse% höchstwahrscheinlich aus gereinigtem Gold bestehen. Daneben wurden mehrere Goldartefakte aus der Bronze- und Eisenzeit mit höheren Ag-Gehalten einbezogen (Himmelscheibe, Arm- und Halsreif aus Mühleberg-Allenlütten, Goldapplik aus Rülzheim) und dienten als nicht-zementierte Referenzgruppe. Ein eisenzeitlicher Fingerring vom Dürrnberg stellte seinerseits ein Schmuckobjekt aus potenziell gereinigtem Gold dar, zumal er nur 2,5 Masse% Ag enthält.

Die Isotopenzusammensetzungen der Münzen erwiesen sich als recht variabel, es gibt allerdings eine Reihe von Objekten, deren $\delta^{109}\text{Ag} > 0,8 \text{ ‰}$ und damit außerhalb der Isotopenvariation in Naturgold liegt (s. o.). Diese Objekte wurden daher mit großer Wahrscheinlichkeit aus zementiertem Gold gefertigt oder bestehen aus Mischungen aus zementiertem und nicht-zementiertem Gold. Die Objekte der Referenzgruppe zeigten ihrerseits Ag-Isotopenwerte zwischen 0 und 0,5 ‰ $\delta^{109}\text{Ag}$. Hier ist eine Zementation folglich nicht nachweisbar und angesichts der Ag-Gehalte über 11 Masse% nicht zu erwarten. Einzig der Dürrnberger Fingerring besitzt bei 2,5 % Ag eine Ag-Isotopensignatur von ca. 1,9 ‰ $\delta^{109}\text{Ag}$ und liefert damit erstmal einen Hinweis auf gereinigtes Gold in einem Schmuckobjekt aus der La Tène-Zeit (ca. 3.

Jh. v. Chr.). Selbst wenn es damit also bislang keine Belege für die Anwendung der Goldscheidung nach dem Zementationsverfahren früher als das 6. Jh. v. Chr. gibt, so steht mit der Ag-Isotopie nun ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem die kulturhistorisch relevante Frage gezielt verfolgt werden kann. Über den Nutzen der Isotopenzusammensetzung des Cu bezüglich des Sachverhalts kann momentan schwer eine Aussage gemacht werden. Einerseits stehen noch immer zu wenige Daten von Golderzen und archäologischen Objekten zur Verfügung, andererseits unterliegt Cu und damit die Cu-Isotopie größeren Störeinflüssen als Ag (Kontamination, Legierung mit Cu, etc.). Hier besteht deshalb in den nächsten Jahren erheblicher Forschungsbedarf. Möglicherweise ist die Cu-Isotopie in Kombination mit der Isotopie des Ag und der chemischen Zusammensetzung des Goldes in der Lage, Aussagen hinsichtlich Metallmischungen oder Recycling und damit zu Beziehungen von Artefakten untereinander zu liefern. Dies wiederum könnte bei der Rekonstruktion von Prozessketten, Handels- und Kommunikationsnetzwerken beitragen und Antworten auf Herkunftsfragen liefern.

Literatur

- Bayley, J., 1991. Archaeological evidence for parting. In: E. Pernicka und G.A. Wagner, Hrsg. *Archaeometry '90*. Basel: Birkhäuser. S. 19–28.
- Berger, D., Brauns, M., Brüggemann, G., Lockhoff, N. und Pernicka, E., eingereicht. Unveiling ancient gold refining with silver and copper isotopes: implications from cementation experiments and for analyses of gold artefacts. *Archaeometry*.
- Celauro, A., Loepf, D. und Ferro, D., 2017. Ancient procedures of gold cementation and gold scorification: considerations on their reliability through experimental archaeology, interpretation of chemical reactions and thermodynamics. *Acta rerum naturalium*, 21, S. 177–200.
- Ramage, A. und Craddock, P. T., 2000. *King Croesus' Gold: excavations at Sardis and the history of gold refining*. London: British Museum Press.
- Wunderlich, C.-H., Lockhoff, N. und Pernicka, E., 2017. De cementatione oder: Von der Kunst, das Gold nach Art der Alten zu reinigen. In: H. Meller, R. Risch und E. Pernicka, Hrsg. *Metalle der Macht: Frühes Gold und Silber. Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 11*. Halle (Saale): Landesmuseum für Vorgeschichte Halle. S. 353–366.

Zur Rolle der Bleiisotopenzusammensetzung archäologischer Goldartefakte für die Identifikation ihrer Rohstoffquellen

Moritz Jansen¹, Sabine Klein² und Andreas Hauptmann²

¹Deutsches Bergbau-Museum, Forschungslabor, Haus für Material und Analytik, Herner Str. 45, 44787 Bochum, moritz.jansen@bergbaumuseum.de, ² Deutsches Bergbau-Museum, Forschungsbereich Archäometallurgie, Haus der Archäologien, Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum, sabine.klein@bergbaumuseum.de, andreas.hauptmann@bergbaumuseum.de

Naturwissenschaftliche Studien an archäologischen Goldobjekten zur Ermittlung der geologischen Herkunft ihrer Rohstoffe erweisen sich bis heute als besonders schwierig. Einerseits liegt das an dem Anspruch, dass solche Analysen an seltenen Goldartefakten möglichst zerstörungsfrei durchgeführt werden müssen, andererseits sind es ein Mangel an zuverlässigen geochemischen Tracern für komplexe sekundäre Mineralanreicherungen (Seifenlagerstätten), deren Goldkomponenten umfangreiche Veränderungen von der Erosion aus Lagerstätten, über den Transport bis hin zur Ablagerung (je nach chemischen und mechanischen Bedingungen, Transportweite u.s.w.) durchmachen, und das Fehlen von umfangreichen Datenbanken zur Zusammensetzung von Naturgold.

Rückte die Spurenelementanalyse mit sensitiver Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) aufgrund ihres nahezu zerstörungsfreien Charakters in den letzten 20 Jahren in den Fokus, so wissen wir heute, dass mit der Charakterisierung über die Spurenelemente allein die Identifikation von Rohstoffquellen aussichtslos ist. Grund hierfür sind die umfangreichen und nicht abschätzbaren Veränderungen, die das Gold bei der metallurgischen Verarbeitung aus einem Schwermineralkonzentraten mit unbekanntem Komponenten erfährt. Allenfalls lassen sich für mehrere Goldobjekte individuelle Chargen ermitteln und so die gemeinsame Herkunft der Rohstoffe für diese Endprodukte diskutieren, ohne dass dabei die Herkunft selbst entschlüsselt werden kann.

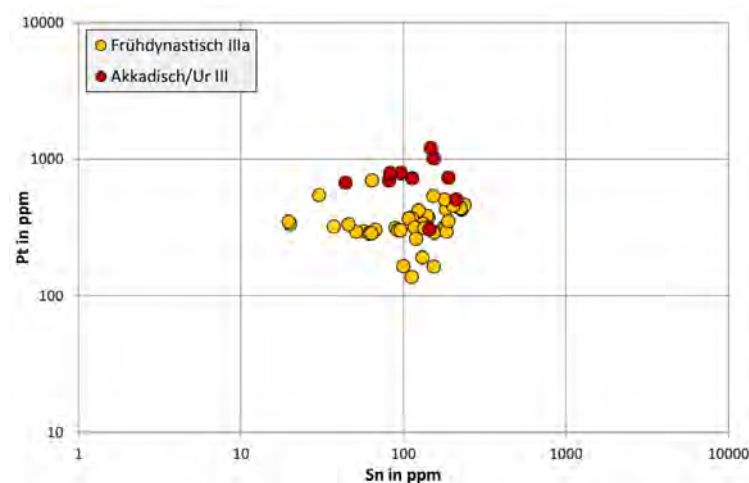


Abbildung 1: Spurenelemente Zinn und Platin für Goldartefakte von Ur aus gesichertem Kontext des 3. Jt. v. Chr. Das gemeinsame Auftreten in erhöhten Konzentrationen ist ein Indikator für die Nutzung von alluvialen Lagerstätten. Bestimmung mittels LA-ICP-MS, Angabe in ppm. Aus Jansen, 2019.

Für die Herkunftsanalyse anderer archäologischer Metalle wie Kupfer, Blei oder Silber spielt in der Archäometallurgie die Bleiisotopenanalyse eine zentrale Rolle. Hiermit lassen sich Ausgangserze und archäologische Artefakte direkt vergleichen, da sich die Bleiisotopen während der metallurgischen Verarbeitung nicht verändern. Prinzipiell lässt sich die Methode auch auf Goldartefakte übertragen, sofern die Artefakte genügend Blei enthalten und sie aus Gold primärer Lagerstätten, sprich Berggold hergestellt worden sind. Dass letzteres beispielsweise für die Bronzezeit Vorderasiens aber nicht der Fall ist, verrät uns der geochemische Fingerabdruck über das Spurenelementmuster. Das gemeinsame Auftreten von Zinn und Platin, wie es beispielsweise für Goldartefakte

aus Ur festgestellt werden kann (Abbildung 1), spricht für bronzezeitliche Goldartefakte aus Mesopotamien und Transkaukasien für eine nahezu ausschließliche Nutzung von alluvialem Gold aus Seifenlagerstätten. Da Zinnanreicherungen geologisch in sauren Gesteinen vorkommen, hingegen die Minerale der Platingruppenelemente genetisch mit basischen Gesteinen in Verbindung stehen, lassen sich Primärgoldvorkommen nämlich als Herkunft solcher Artefakte ausschließen. Vergleicht man nun die Bleigehalte von alluvialen Goldflittern verschiedener Vorkommen mit denen von Artefaktgold, so ist auffällig, dass diese für Artefakte erhöht sind, während Naturgold nahezu bleifrei ist (Abbildung 2).

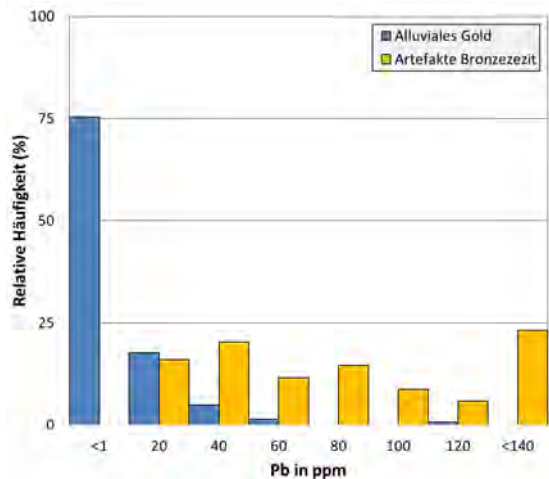


Abbildung 2: Relative Häufigkeit der Bleigehalte von alluvialen Naturgold- (n=142) und bronzezeitlichen Artefaktgoldproben (n=69) aus Georgien. Auffällig ist das Fehlen von signifikanten Bleigehalten im Naturgold, während höhere Gehalte für das Artefaktgold festgestellt werden konnten. Bestimmung mittels LA-ICP-MS, Angabe in ppm. Aus Jansen, 2019.

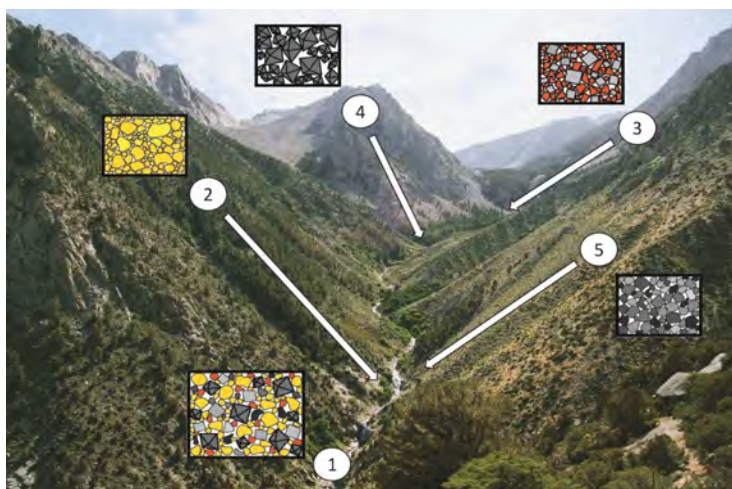


Abbildung 3: Schematische Darstellung zur Erklärung des metallurgischen Fingerabdrucks von Goldartefakten. Als Rohstoffquelle dienen goldhaltige Schwermineralkonzentrate aus alluvialen Lagerstätten (1), die aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzt sind. Dazu zählen Gold aus einer Primärgoldlagerstätte (2), Kupfer-, Blei- und ähnliche Minerale aus verschiedenen Primärvererzungen (3), Kassiterit aus sauren Gesteinen (4) und Platingruppenminerale aus (ultra-) basischen Gesteinen (5). Aus Jansen, 2019.

Woher stammt dann das Blei im Spurenelementmuster der Artefakte, das bleiisotopisch charakterisiert wird? Wenn man ausschließen kann, dass das Gold durch verbleiendes Schmelzen gewonnen worden ist (Einführung des Prozesses in römischer Zeit) und die Artefakte aus intentionellen Legierungen bestehen, beispielsweise durch eine fehlende Korrelation von Silber- und Bleigehalt, sind diese wahrscheinlich durch vereinzelte Mineraleinschlüsse wie Galenit in Naturgoldflittern, aber vor allem durch bleireiche Schwermineralkomponenten aus dem Konzentrat in die Artefakte eingetragen worden. Hier muss sich vor Augen geführt werden, wie alluviale Goldvorkommen entstehen (Abbildung 3). Es handelt sich um offene Systeme, in denen der bleihaltige Anteil im Schwermineralkonzentrat nicht aus den Primärgoldvorkommen stammen muss. Dabei sind je nach Einzugsgebiet durch Ablagerung von verschiedenen Mineralen aus unterschiedlichen Gesteinen auch variable Bleiisotopenzusammensetzungen zu erwarten. Daraus folgt einerseits, dass die Bleiisotopenzusammensetzung von Artefakten nicht direkt mit der von Primärgoldvorkom-

men vergleichbar ist. Andererseits können aber bleireiche Erzvorkommen überregional als Liefergebiet der Rohstoffe diskutiert werden, um sich zumindest an den möglichen Herkunftsregionen anzunähern. Dabei kann man auf umfangreiche Datensätze aus der Literatur zurückgreifen. So lässt sich beispielsweise der Bleigehalt der Goldartefakte aus Ur den geologisch relativ jungen Lagerstätten des Tethyan Eurasian Metallogenic Belt (TEMB) zuordnen (Abbildung 4), während Lagerstätten aus dem präkambrischen Grundgebirge Ägyptens und Saudi-Arabiens nicht als Liefergebiet in Frage kommen. Somit liefert die Analyse der Bleiisotopenzusammensetzung für Goldartefakte im Gegensatz zu anderen archäologischen Metallen zwar nur eingeschränkt direkte Hinweise auf die geologische Herkunft des Edelmetalls, kann in Kombination mit weiteren Tracern jedoch einen wichtigen Beitrag dazu leisten.

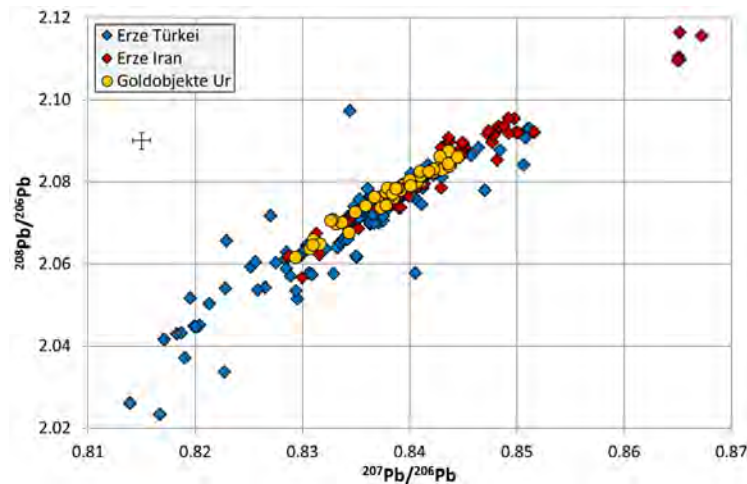


Abbildung 4: Bleiisotopenverhältnisse von Goldobjekten aus Ur (MC-ICP-MS) im Vergleich zu Erzen einiger Lagerstätten aus der Türkei (Wagner, et al., 1989; Wagner, et al., 2003) und dem Iran (Mirnejad, et al., 2011; Pernicka, et al., 2011). Es ist eine vollständige Übereinstimmung zu Erzen aus beiden Regionen erkennbar und eine Herkunft aus diesen Regionen möglich. Aus Jansen, 2019.

Literatur

- Jansen, M., 2019. *Geochemie und Archäometallurgie des Goldes der Bronzezeit in Vorderasien*. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum.
- Mirnejad, H., Simonetti, A. und Molasalehi, F., 2011. Pb isotopic compositions of some Zn-Pb deposits and occurrences from Urumieh-Dokhtar and Sanadaj-Sirjan Zones in Iran. *Ore Geology Reviews*, 39, S. 181-187.
- Pernicka, E., Adam, K., Böhme, M., Hezarkhani, Z., Nezafati, N., Schreiner, M., Winterholla, B., Momenzadeh, M. und Vatandoust, R., 2011. Archaeometallurgical Research on the Western Central Iranian Plateau. In: A. Vatandoust, H Parzinger und B. Helwing, Hrsg. *Early Mining and Metallurgy on the Western Central Iranian Plateau*, Archäologie in Iran und Turan 9. Mainz am Rhein: P. von Zabern. S. 633-687.
- Wagner, G.A., Pernicka, E., Seeliger, T.G., Lorenz, I.B., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C. und Öztunali, Ö., 1989. Geochemische und isotopische Charakteristika früher Rohstoffquellen für Kupfer, Blei, Silber und Gold in der Türkei. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums*, 33, S. 723-752.
- Wagner, G.A., Wagner, I., Öztunali, Ö., Schmitt-Strecker, S. und Begemann, F., 2003. Archäometallurgischer Bericht über Feldforschung in Anatolien und bleiisotopische Studien an Erzen und Schlacken. In: T. Stöllner, G. Körlin, G. Steffens und J. Cierny, Hrsg. *Man and Mining – Mensch und Bergbau. Studies in Honour of Gerd Weisgerber on Occasion of His 65th Birthday*, Der Anschnitt Beiheft 1, S. 475-49.

Effektivierung der Eisenverhüttung durch gezieltes Mischen von Erzen in der Germania magna?

Christian Helmreich, Florian Kobbe, Jan Hinrichs und Martin Sauerwein

Einleitung

Im Jahr 2017 wurden in Sehnde (Region Hannover, Niedersachsen) auf einem archäologischen Fundplatz 32 Rennofenbefunde und 10 Grubenhäuser sowie weitere Befunde entdeckt. Dabei fielen zahlreiche Fragmente als Toneisensteingeoden (TES) auf, die größtenteils aus den Grubenhäusern stammten. Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften kamen diese Gesteinsfragmente als mögliches Erz infrage. In einem frühgeschichtlichen Kontext sind für Europa TES als Ausgangserze zur Eisengewinnung bisher nur für die Region Sussex/Wealden (GB) bekannt (Paynter, 2006). Zur Klärung der Frage, ob TES als Ausgangserz auch für diesen Verhüttungsplatz infrage kommen, wurden geochemische Untersuchungen an verschiedenen archäologischen und rezenten Erzen und Schlacken vorgenommen.

Material, Methoden und Ergebnisse

Aus drei verschiedenen archäologischen Grubenhaus-Befunden stammen etwa 10 kg bereits geröstete (magnetisch!) TES-Fragmente. Insgesamt etwa 98 kg Verhüttungsschlacken wurden aus allen Grubenhäusern, Rennofenbefunden sowie einigen wenigen Gruben geborgen. Diese Funde und Raseneisenerz (RES) aus der Böschung eines von der Grabungsfläche etwa 70 m entfernten Bachlaufes wurden exemplarisch beprobt. Die Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht.

Diskussion

Eine gut erkennbare geochemische Übereinstimmung von Ausgangserz und resultierender Schlacke ist vielfach beschrieben (Blakelock, et al., 2009) und konnte im experimental-archäologischen Experiment XP1 nachvollzogen werden (Abbildung 1). Im Ergebnis lassen sich erste Tendenzen ableiten. Die Anteilsmuster der Elementauswahl (Al, Ca, Mn und Mg) der Schlacke ähneln denen des RES als Ausgangserz, sind jedoch insgesamt höher angereichert – interpretiert als eine Folge des erfolgreichen Ausbringens von Eisen. Der Vergleich der Mittelwerte der archäol. Schlacken mit den Werten der archäol. TES zeigt bis auf die Werte des Mangans ebenfalls ähnliche Anteile (Abbildung 1). Wird jedoch das rezente manganreiche RES aus Sehnde als mögliche Mischkomponente hinzugezogen, ergibt sich ein zu den archäol. Schlacken sehr stimmiges Anteilsmuster. Dies wird als Indiz dafür gedeutet, dass sowohl TES als auch RES zur Verhüttung kamen (Abbildung 1). Beide Erzsorten für sich genommen hätten vermutlich kein Eisen ausgebracht, da das RES zu viel und die archäol. TES zu wenig SiO₂ beinhalten und somit fernab des idealen Verhältnisses eines eutektischen Gemisches in Gew.-% ($\text{FeO/SiO}_2 = 2,39$) sind (vgl. Charlton, et al., 2010).

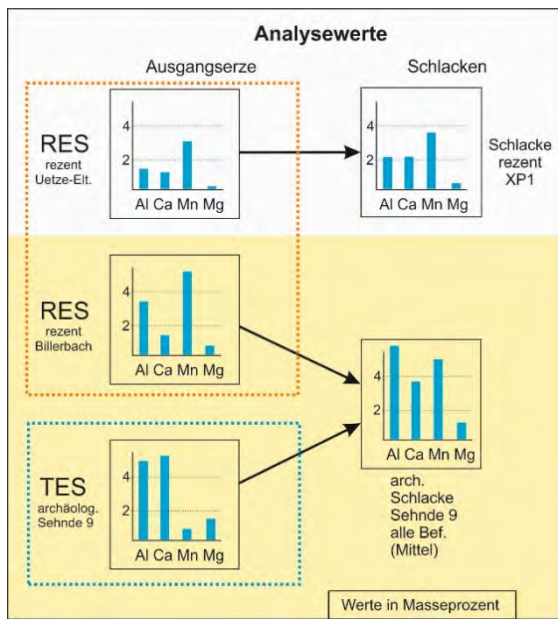


Abbildung 1 (links): Massenanteile ausgewählter Elemente (alle oxidisch!) in möglichen Ausgangserzen und Schlacken.

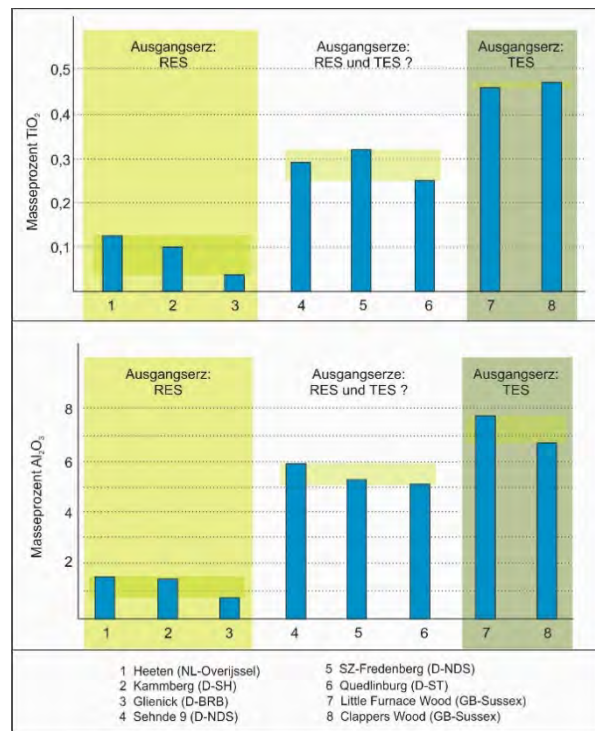


Abbildung 2 (rechts): Mittelwerte der Anteile in Massenprozent oxidischen Titans (obere Graphik) und oxidischen Aluminiums (untere Graphik) an verschiedenen Verhüttungsschlacken ausgewählter Verhüttungsplätze in Europa. 1 aus (Joosten, Jansen und Kars, 1998), 2 aus (Ganzelewski, 2000), 3 aus (Brumlich, Meyer und Lychatz, 2013), 5 aus (Kriete, 2009), 6 aus (Kriete, 2016), 7 und 8 aus (Paynter, 2006) und 4 eigene Daten (1,2,3,7 und 8 jeweils bekannte Ausgangserze).

Durch das Mischen von TES und RES wurden enorme Rohstoffmengen nutzbar, die einzeln betrachtet wertlos erscheinen. Abbildung 2 zeigt auszugsweise die Ähnlichkeiten zu den ebenfalls älterkaiserzeitlichen Schlacken aus Salzgitter-Fredenber und Quedlinburg sowie die Unterschiede zu den auch kaiserzeitlichen Verhüttungsplätzen, an denen entweder nur RES oder nur TES zur Verhüttung kam. Auch für SZ-Fredenber wurden mögliche TES in Befundlage beschrieben, bislang aber noch nicht analysiert. Die pauschalchemischen Ähnlichkeiten der Schlacken aus Sehnde, SZ-Fredenber und Quedlinburg als Hinweis auf ein jeweils ähnliches Vorgehen bei der Auswahl der Ausgangsstoffe lassen einen Wissenstransfer in dieser Region vermuten. Darauf deuten auch die ähnlichen Anordnungsmuster vieler Rennofengruben der drei Fundplätze hin, die auffallend oft drei Schlackegruben in enger Nachbarschaft beinhalten. Erste experimentalarchäologische Versuche konnten zeigen, dass hier ein Ofenschacht mehrfach verwendet, also nach einem Durchgang zur Bergung des Eisens versetzt werden und bis zu drei Ofenreisen überstehen konnte (Helmreich, 2020).

Fazit

Die ersten Ergebnisse deuten auf den Einsatz von TES und RES als Ausgangserze bei der Eisenverhüttung in Sehnde hin. Es besteht eine große Ähnlichkeit zwischen der pauschalchemischen Zusammensetzung der Schlacken aus Sehnde und denen aus SZ-Fredenberg sowie aus Quedlinburg. Das Mischen von einzeln vermutlich nicht erfolgreich verhüttbaren Eisenerzen ermöglichte offensichtlich eine Steigerung der Gesamteisenproduktion. In Kombination mit möglicherweise mehrfach verwendeten Ofenschächten bedeutete dies auch eine Effektivitätssteigerung in zeitlicher Hinsicht.

Literatur

- Blakelock, E., Martínón-Torres, M., Veldhuijzen, H.A. und Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. *Journal of Archaeological Science*, 36(8), S. 1745–1757.
- Brumlich, M., Meyer, M. und Lychatz, B., 2013. Archäologische und archäometallurgische Untersuchungen zur latènezeitlichen Eisenverhüttung im nördlichen Mitteleuropa. *Praehistorische Zeitschrift*, 87(2), S. 433–473.
- Charlton, M.F., Crew, P., Rehren, T. und Shennan, S.J., 2010. Explaining the evolution of ironmaking recipes – An example from northwest Wales. *Journal of Anthropological Archaeology*, 29(3), S. 352–367.
- Ganzelewski, M., 2000. Archäometallurgische Untersuchungen zur frühen Verhüttung von Raseneisenerzen am Kamberg bei Joldelund, Kreis Nordfriesland. In: A. Haffner, H. Jöns und J. Reichstein, Hrsg. *Frühe Eisengewinnung in Joldelund, Kr. Nordfriesland: ein Beitrag zur Siedlungs- und Technikgeschichte Schleswig-Holstein. 2: Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur Metallurgie- und Vegetationsgeschichte*. Bonn: Habelt, S. 3–100.
- Helmreich, C., 2020. *Frühe Eisengewinnung in Sehnde - experimentalarchäologische, archäometallurgische und anthrakologische Frühe Eisengewinnung in Sehnde (Region Hannover) - experimentalarchäologische, archäometallurgische und anthrakologische Untersuchungen ausgewählter Funde und Befunde eines archäologischen Fundplatzes in Niedersachsen*. unveröffentlichte Masterarbeit. Universität Hildesheim.
- Joosten, I., Jansen, J. und Kars, H., 1998. Geochemistry and the past: estimation of the output of a Germanic iron production site in the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), S. 129–137.
- Kriete, C., 2009. Geochemische Untersuchungen der Rennfeuerschlacken aus dem Siedlungsgebiet der vorrömischen Eisenzeit und älteren römischen Kaiserzeit von Salzgitter-Fredenberg im Hinblick auf die Herkunft der verwendeten Erze. *Nachrichten aus Niedersachsens Urgeschichte: NNU*, 78 (2009), S. 37–56.
- Kriete, C., 2016. Eisenzeitliche und frühmittelalterliche Eisenverhüttung im Bereich des Elbingeröder Komplexes. Versuch einer Provenienzanalyse. *Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte*, 95 (2016), S. 269–291.
- Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romano-british periods. *Archaeometry*, 48(2), S. 271–292.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Investigations of slags from the Giebelwald, Siegerland, Germany

Noreen M. Vielreicher, Rudolf Kessler and Georg Amthauer

Introduction

Ten samples were collected from slag heaps in small valleys on the southern slopes of the Giebelberg, SW of Siegen in Rhineland–Palatinate. Iron mining and production was widespread here during the La Tène period (500 to 300 BC) and again later in the early Middle Ages (11–13th century AD) (Garner and Zeiler, 2020 and references therein). The samples were investigated using optical microscopy, XRD, XRF, SEM and EDS. Based on these results, the samples are differentiated into two groups.

Group 1

These crystalline samples are dense with a metallic lustre and are variably magnetic. They display flow textures with branching botryoidal and lobate convex surfaces and have variable internal banding with rare vesicles. Some specimens show negative impressions akin to imprints of charcoal. Their mineralogy comprises skeletal spinifex-textured fayalite and dendritic trellised wüstite in glass with rare hercynite, elemental iron, annite and syntactic leucite and wüstite intergrowths. Crystal shapes indicate rapid cooling and conditions of supercooling rates of around $\Delta T > 150 - 200$ °C (e.g. Donaldson, 1976).

The samples' chemistry is dominated (> 80 wt%) by FeO, SiO₂ and Al₂O₃. High FeO contents indicate a low efficacy of the smelting process. The composition of the samples indicate the furnace reached at least 1100–1300 °C. The SiO₂ in the samples could be from quartz that was added as a flux to the furnace, particularly as the local iron ore is Fe-rich, or is derived from the raw ore itself, specifically secondary goethitic or primary sideritic ore (cf. Stöllner, 2009). The small amount of CaO may also be from flux material (e.g. lime) or from the ore. Traces of K₂O may be from secondary, goethite-rich ore (Stöllner, et al., 2009) or charcoal ash (Kramar, et al., 2015; Paynter, 2006). The samples also contain significant MnO (in fayalite). The raw ore material in Siegerland is known to be MnO-rich, particularly the sideritic and goethitic ores. The presence of Mn is of note as even a trace of Mn can lower the furnace process-temperature (Schürmann, 1958).

The texture, mineralogy and chemistry of the Group 1 slags are similar to La Tène-aged slags collected from elsewhere in Siegerland (e.g. Garner and Zeiler, 2020).

Group 2

These samples comprise both reddish earthy and darker, inhomogeneous vesicular and fragmental domains. They comprise SiO₂-rich, Al- and K-rich glass, acicular mullite and rounded, broken, recrystallized, quartz/cristobalite grains. The quartz-grain morphology suggests that they are relict temper material used in furnace construction. Cristobalite is typically a high-temperature (> 1470 °C) SiO₂ phase. However, it can form metastably with quartz below this temperature (e.g. Cosca, et al., 1989). Cristobalite with mullite forms at around 1200 °C during the up-temperature breakdown of kaolinitic clays (cf. Ondre, et al., 2019). Lack of any alteration shows that the samples were quickly cooled.

There are also disseminated clusters of small Ti-oxide with hercynite–ulvöspinel, which locally form nuclei to dendritic hercynitic magnetite. Magnetite and hercynite also form rims on vesicles. The large range of spinel compositions could result from the Al-rich slag composition and non-equilibrium conditions, rather than a more oxidising atmosphere in the furnace (Paynter, et al., 2017). Particularly since rare, minute crystals of sekaninaite and droplet-shaped elemental iron

(±P, ±Ni) indicate reducing conditions. Vesicles are also, in places, filled by Na-melilite, which is common in slagged furnace linings, where the slag is highly viscous and entraps numerous fragments. Melilite also preferentially forms in areas where CO₂ gas accumulates. In some samples, irregular domains of spinifex-textured Mn-fayalite and hopper hercynite in glass exhibit chilled margins next to the mullite-silica domains, suggesting that these samples originated at the interface between the fayalite-bearing molten slag and alumina-rich walls. Other domains have no chilled margins and could represent fragments of slag used in furnace construction.

The samples are rich in FeO and SiO₂, with higher Al₂O₃ and Na₂O than Group 1 samples. Assuming the same ore was used, the increased alkali content could be from incorporated charcoal ash, implying a higher fuel to ore ratio than for the Group 1 samples. However, like iron, the alkalis will be reduced in the furnace. At high temperatures, these reduced alkali metals are gaseous and will accumulate in cooler regions in the furnace such as on the walls (Eliasson, et al., 2007). Group 2 samples are also enriched in many of the trace elements relative to Group 1 (Zr, Th, Ga, Nb, Rb, V). The source of these elements maybe the raw ore material, and differential behaviour in the furnace led to their concentration at the wall or they originated from stones, vegetation or organic temper material added to stiffen the kaolinitic clay walls during furnace construction.

The appearance, texture, mineralogy and chemistry of the Group 2 slags are similar to furnace wall material from the La Tène-period collected from elsewhere in Siegerland (Garner and Zeiler, 2020 and references therein).

Summary

The appearance, mineralogy and chemistry of Group 1 samples are consistent with either smithing or smelting slags, whereas Group 2 samples are more typical of furnace wall lining material. Both groups of samples are described as waste products of direct smelting of locally-mined, iron ore in bloomery furnaces that date back to the La Tène period (500 to 300 BC).

References

- Cosca, M.A., Essene, E.J., Geissman, J.W., Simmons, W.B. and Coates, D.A., 1989. Pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal beads, Powder River Basin, Wyoming. *American Mineralogist*, 74, pp. 85-100.
- Donaldson, C.H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, pp. 187-213.
- Eliasson, E., Hooey, P.L., Annersten, H. and Lindblom B., 2007. Formation of potassium slag in olivine fluxed blast furnace pellets. *Ironmaking and Steelmaking*, 34(5), pp. 422-430.
- Garner, J. and Zeiler, M., 2020. *Die Montanarchäologischen Fundstellen im Siegerland, Überblick und Stand der Forschung zur Eisenzeitlichen Montanlandschaft*. Rahden/Westfalen: Marie Leidorf.
- Kramar, S., Tratnik, V., Hrovatin, I.M., Mladenovic, A., Pristacz, H. and Rogan Smuc, N., 2015. Mineralogical and chemical characterization of Roman slags from the archeological site of Castra (Ajdovscina, Slovenia). *Archeometry*, 57, pp. 704-719.
- Ondro, T., Al-Shantir, O., Csaki, S., Lukač, F. and Trnik, A., 2019. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. *Thermochimica Acta*, 678, 178312.
- Paynter, S., 2006. Regional variations in bloomery smelting slag of the Iron Age and Roman-British Periods. *Archaeometry*, 48, pp. 271-292.
- Paynter, S., Crew, P., Blakelock, E. and Hatton, G., 2017. Spinel-rich slag and slag inclusions from a bloomery smelting and smithing experiment with a sideritic ore. *Historical Metallurgy*, 49(2), pp. 126-143.
- Stöllner, T., Garner, J., Gassmann, G.U., Kalis, A.J., Röttger, K., Stobbe, A., Tegtmeier, U. and Yalcin, Ü., 2009. Latènezeitliche Eisenwirtschaft im Siegerland: Interdisziplinäre Forschungen zur Wirtschaftsarchäologie. *Metalla* 16, pp. 101 - 203.

Geochemical and isotopic characterisation of the coin metal of Roman denarii - a multifactorial application tool for numismatic, political, strategic and logistic contexts in the Republic and the Imperial Era

Tim Greifelt¹, Sabine Klein¹ and David Wigg-Wolf²

¹Deutsches Bergbau-Museum Bochum

²Römisch-Germanische Kommission des Deutschen Archäologischen Instituts Frankfurt

The metallurgical and isotopic composition of silver in the coin metal of Roman Imperial denarii has been intensively investigated in recent years by Kevin Butcher and Matthew Ponting (Butcher and Ponting, 2005, 2012, 2014). However, only a small number of lead isotope analyses have been included in the analyses of the fineness (Butcher and Ponting, 2014), with the help of which further well-founded statements about the origin of the metal raw material can be made beyond the chemical fingerprinting.

To complement the investigations of Butcher and Ponting, more than 200 additional coins from the period 50 BC to AD 230 have already been sampled by drilling into the edge to obtain material from the inside of the coins in order to obtain results that are not falsified by corrosion or possible silver surface enrichment by those responsible for the minting. The latter can reach a thickness of up to 200 micrometer (Ager, et al., 2013). Coins were sampled from the collection of four museums (Historisches Museum Hanau Schloss Philippsruhe; Historisches Museum Regensburg; LWL Museum für Kunst und Kultur Münster; Varusschlacht – Museum und Park Kalkriese). Their chemical composition was examined, meaning main- and minor elements (EPMA) and trace elements (LA-ICP-MS) as well as lead and copper isotope ratios (MC-ICP-MS) and some first results are presented here.

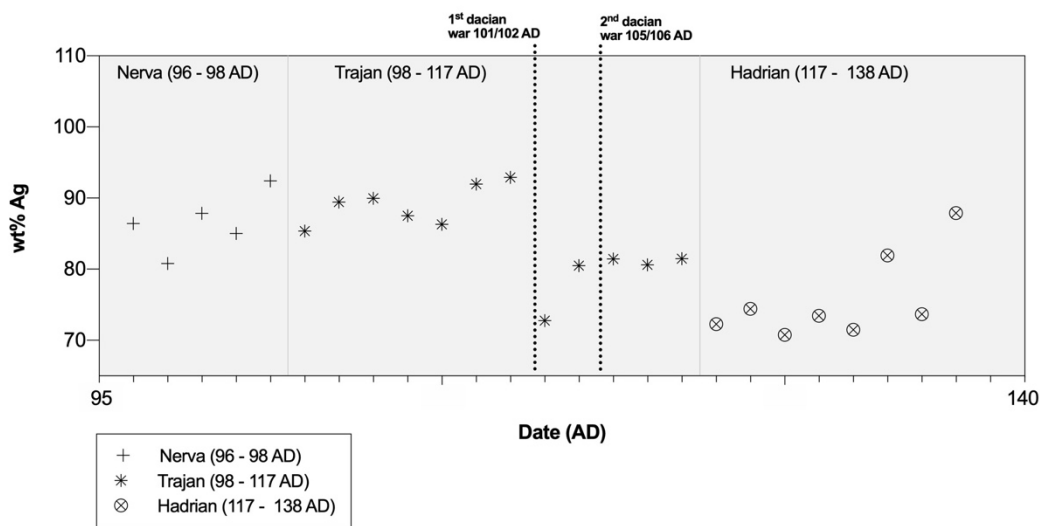


Figure 1: Each point in this diagram shows the average silver content of one of the sampled denarii (measured with EPMA at five points each, with a spot size of 6 micrometer) from the reigns of the emperors Nerva (AD 96 - 98), Trajan (AD 98 - 117) and Hadrian (AD 117 - 138). The vertical dotted line marks the respective starting points of Trajan's Dacian campaigns.

The question of the origin of the metal used to mint the denarii not only highlights the way in which the natural resources in the provinces were exploited by the Romans, but is also closely linked to the question of the reasons for the gradual decline in the fineness of the Roman denarius coinage during the first three centuries AD. The analytical results of the silver content show (Figure 1), for example, that the silver content of the denarii minted by Trajan averaged 85 weight percent in the early period of his reign and dropped abruptly to below 75 weight percent in AD 101, before rising again to an average of 80 weight percent in a later period of his reign. The level of $\delta^{65}\text{Cu}$ measured shows a shift from positive to negative $\delta^{65}\text{Cu}$ values, from AD 100 onwards, which indicates that Ore with a different mineralization was used for the extraction of copper for the production of the alloy for the denarii than to before 100 AD. A similar phenomenon can be observed with Trajan's successor, Hadrian. The silver content of the denarii initially dropped again to an average of 72 weight percent but then rises abruptly to an average of 90 weight percent shortly before the end of his reign. (Figure 1). The question arises as to what extent such fluctuations in silver content are due to possible raw material crises or economic policy decisions? The sampled coins from this last phase of Hadrian's reign show in addition to the abrupt increase in silver content a distinct difference in lead isotope ratios compared to the coins sampled from the earlier period of his reign, suggesting a possible change in the raw material sources used to produce the coins. The answer to this question is of central importance for our understanding not only of Roman economic policy, but also the economic policy options of ancient states generally.

References

- Ager, F.J., Moreno-Suárez, A.I., Scrivano, S., Ortega-Feliu, I., Gómez-Tubío, B. and Respaldiza, M.A., 2013. Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 306, pp. 241-244.
- Butcher, K. and Ponting, M., 2005. The Roman denarius under the Julio-Claudian emperors: mints, metallurgy and Technology. *Oxford Journal of Archaeology*, 24, pp. 163-97.
- Butcher, K. and Ponting, M., 2012. The beginning of the end? The denarius in the second century. *Numismatic Chronicle*, 172, pp. 64-83.
- Butcher, K. and Ponting, M., 2014. *The metallurgy of Roman silver coinage: From the Reform of Nero to the Reform of Trajan*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.

(Graeco-) Illyrian/Macedonian Silver Coinages and Metal Production in the Balkans

Katrin J. Westner, Francis Albarède and Janne Blichert-Toft

The increasing use of coined silver in the Aegean world from the 6th-5th centuries BCE on is connected with wide-ranging economic, political, and social developments and played a pivotal role in transforming and shaping power structures. Monetization, however unevenly spread across the Graeco-Roman world and its periphery, and the adoption and use of coinage differed strongly between civilisations along the Mediterranean. The regions of Macedonia and Illyria located north of the Greek mainland showcase different evolutionary trajectories of monetary practices. There, coins were minted by Greek city-states (and their federations) founded as colonies at or near the seacoast, the Macedonian Kingdom, and by tribal communities led by kings or chieftains. Indigenous civilisations did not widely adopt coined silver and all their coin series are typologically related to the coinage of the prolific Damastion mint (May, 1939; Gaebler, 1927) that was mentioned by Strabo for its silver mines (Geography, VII, 7, 8) and whose location and origin is unclear. Their coin issues largely cease after the 4th century BCE with the Gallic Invasion and the rise of the Macedon Kingdom, whose coinage became the dominant currency under Philip II and Alexander the Great's vastly expanded territory. Among the numerous Greek colonies of Macedonia and Illyria, Apollonia and Epidamnos/Dyrrhachium, situated in modern-day Albania at terminal points of inland routes and with short sea crossings to Italy and mainland Greece, are historically particularly significant as transport and trading hubs of supra-regional importance. Their long-lasting minting activity is closely intertwined with their evolution from Greek-founded city-states to Roman protectorates (from 229 BCE on) and played a key role in the monetary circulation of the later Roman Republic. The massive circulation of Apollonia's and particularly Dyrrhachium's drachms from 120/100 BCE to the middle of the 1st century BCE in the Balkans (Meta, 2012; Picard and Gjongecaj, 2000) have been related to Rome's military campaigns in the region, using the cities' favourable geostrategic positions.

By investigating coinages from indigenous civilisations of Macedonia and Illyria and the cities of Apollonia and Epidamnos/Dyrrhachium, local ores, and metal production debris for their compositional and Pb and Ag isotopic signatures (cf. Milot, et al., 2021) we aim to:

Explore the function of coinage within indigenous societies and reconstruct potentially decisive factors for their adoption of coinage using a tentative model on the basis of numismatic-historical considerations (Elliott, 2018; Howgego, 1990; de Callataÿ, 2019). Key aspects include the role of the exploitation of abundant local Ag ore deposits (e.g. Janković, 1997) and of Apollonia and Epidamnos/Dyrrhachium as Greek cultural centers of trade with the interior of the Balkan Peninsula. Study the (changing) role of the coinages of Apollonia and Epidamnos/Dyrrhachium in their transformation from Greek city-state to Roman protectorate, with particular regard to the economy and (eastern) politics of the late Roman Republic.

References

- de Callatay, F., 2019. Money and its Ideas. State Control and Military Expenses. In: S. Krmnicek, ed. *A Cultural History of Money in Antiquity*. London: Bloomsbury Academic. pp. 43–61.
- Elliott, C.P., 2018. The Role of Money in the Economies of Ancient Greece and Rome. In: S. Battilossi, Y. Cassis and K. Yago, eds. *Handbook of the History of Money and Currency*. Singapore: Springer Singapore. pp. 1–20.
- Gaebler, H., 1927. Zur Münzkunde Makedoniens. IX. Die Prägung der paionischen Könige. - Die Lage von Damastion und Pelagia. *Zeitschrift für Numismatik*, 37, pp. 223–253.
- Howgego, C.J., 1990. Why did ancient states strike coins? *The Numismatic Chronicle*, 150, pp. 1–25.
- Janković, S., 1997. The Carpatho-Balkanides and adjacent area: A sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32(5), pp. 426–433.
- May, J.M.F., 1939. *The coinage of Damastion and the lesser coinages of the Illyro-Paeonian region*. Aalen: Scientia.
- Meta, A., 2012. Names and mintmarks at the mint of Dyrrhachium (c. 270-60/55 BC). *Revue belge de numismatique et de sigillographie*, 158, pp. 21–38.
- Milot, J., Malod-Dognin, C., Blichert-Toft, J., Télouk, P. and Albarède, F., 2021. Sampling and combined Pb and Ag isotopic analysis of ancient silver coins and ores. *Chemical Geology*, 564, p. 120028.
- Picard, O. and Gjongecaj, S., 2000. Les drachmes d'Apollonia à la vache allaitant. *Revue numismatique*, 6(155), pp. 137–160.
- Strabo. *Geography*. Loeb Classical Library 50. Translated by H.L. Jones. Harvard: Harvard University Press.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Glas Glasuren Emaille

Römische Glasaugen aus Kalkriese – Herstellungstechniken, Material und die Frage der Funktion

Susanne Greiff¹, Sonngard Hartmann¹, Michael Prange², Heidrun Derks³ und Christiane Matz³

¹Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz, Ernst-Ludwig-Platz 2, 55116 Mainz

²Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Herner Straße 45, 44787 Bochum

³Museum und Park Kalkriese, Venner Str. 69, 49565 Bramsche-Kalkriese,

Archäologischer Kontext

In Kalkriese bei Osnabrück, einem der „heißesten“ Kandidaten für die Verortung der durch Schriftquellen tradierten Varusschlacht, hinterließen Kampfhandlungen zwischen römischen und germanischen Truppen zu Beginn des 1. Jh. neben großen Mengen römischer Militaria eine Ansammlung von insgesamt 6 kleinen, „unterlebensgroßen“ Glasaugen (Abbildung 1). Die Fundorte dieser Glasaugen verteilen sich entlang des Fußes einer Wallanlage. Die genaue Funktion dieses Walls, entweder als Teil einer Verteidigungsstellung der Germanen oder aber als Sicherung eines römischen Militärlagers, wird aktuell diskutiert.

Unter den ansonsten überwiegend militärischen Funden stehen die Glasaugen in besonderem Maße hervor, zumal Miniaturglasaugen an sich als Fundgattung ohnehin erstaunlich selten anzutreffen sind. Aus den germanischen Provinzen sind nur 23 solcher Augen bekannt, die mehrheitlich aus den Lippelagern Haltern, Oberaden und Anreppen stammen und damit fast ausschließlich militärischen Kontexten zuzuordnen sind.



Abbildung 1: Römische Miniaturglasaugen aus Kalkriese (©Varusschlacht im Osnabrücker Land – Museum und Park Kalkriese).

Fragestellung

Die Funktion der unterlebensgroßen Augen ist nicht bekannt, da sie separat und nicht als Bestandteil oder in der Nähe eines Objekts auftraten. Waren Sie zur Verzierung von Möbelstücken oder Klinen gedacht? Waren sie Bestandteil kleiner Statuetten und wie gelangten solcherlei Objekte auf einen Kampfplatz wie Kalkriese? Kann man sich eventuell eine Form der Zweitverwendung vorstellen?

Um diese sehr spezielle Fundgattung der römischen Miniatur-Glasaugen besser einordnen zu können, wurden nun in dem Forschungsprojekt „Dein Kalkriese, Ort der Varusschlacht – eine andauernde Kontroverse“ gefördert von der Volkswagen Stiftung archäometrische und herstellungstechnische Untersuchungen durchgeführt in Zusammenarbeit zwischen dem Archäometriellabor des Römisch-Germanischen Zentralmuseums (RGZM), dem Deutschen Bergbau-Museum (DBM, beide Leibniz-Forschungsmuseen) und dem Museum und Park Kalkriese.

Beschreibung der Objekte

Für die hier vorgestellten Voruntersuchungen wurden fünf Exemplare ausgewählt. Die Größe lag bei den leicht spitzoval zulaufenden Glasaugen in der Längsrichtung um 1 bis max. 1,5 cm (das natürliche Maße des Auges eines Erwachsenen würden bei ca. 2,5 cm liegen) bei einer Höhe von maximal 0,6 cm. Die Rückseite war entweder nur leicht gewölbt oder ausgeprägt konkav gestaltet, was von der Kugelform des natürlichen Augapfels deutlich abweicht.

Die Farbgebung ist, was die Sklera angeht (die beim Menschen weiß erscheinende lederartige Haut, die den Augapfel umhüllt), zum Teil wenig naturalistisch, weil von den fünf Augenkörpern zwei eine blaue Farbe besitzen und nur drei das natürliche Weiß. Das Glas ist dort stark opazifiziert und zum Teil sehr heterogen und blasig. Die Iris ist stets aus einem schwarz erscheinenden transluziden Glas gefertigt und die Position der Pupille wird nur durch einen kleinen (nicht geschlossenen) Ring aus Metalldraht angedeutet, dessen Positionierung den Augen einen lebendigen Ausdruck verleiht.

Methodik

Zunächst waren im Labor des DBM am Rasterelektronenmikroskop (SUPRA 40 VP, Zeiss; Noran System 7, Thermo) und per Röntgendiffraktion (Panalytical Xpert Pro) erste Untersuchungen in Bezug auf eine grundlegende Materialidentifizierung durchgeführt worden, die die Vermutung, dass es sich auch bei den weißopaken Substanzen um Glas und nicht um Knochen oder ein mineralisches Produkt etc. handelt, bestätigten. Eine Entnahme von Probenmaterial sollte wegen der Seltenheit der Fundgattung zunächst nicht erfolgen. Die minimalinvasiv-präparative Analytik wurde begleitend zu herstellungstechnischen Untersuchungen am Archäometriellabor des RGZM in Mainz durchgeführt.

Die Analytik der Glaszusammensetzung erfolgte an präparierten Oberflächen. Dafür wurden unter dem Mikroskop mit einem diamantbesetzten Mikrofräser runde Flächen von ca. 0,5-0,8 mm Durchmesser freigelegt. Die Mikro-RFA EAGLE III XXL der Firma Roanalytic verfügt über einen Messstrahl von 0,3 mm und wird bei der Analyse leichter Matrizes mit einer Rh-Röhre bei 40 kV und 355 μ A betrieben. Das Quantifizierungsverfahren beruht auf einer standardgestützten Auswertung mit Fundamentalparametern (Referenzstandards Corning A und D sowie NIST 610 und 62). Die Trübungsmittel des opaken Glases wurden mittels Raman-Spektroskopie identifiziert (Labram-Raman-Mikroskop der Firma Jobin Yvon; Laserwellenlänge 532,21 nm).

Ergebnisse

Sowohl die transluziden wie die opaken Gläser fallen überwiegend in das typische Spektrum römischer Glaszusammensetzungen von Mineralsodagläsern, jedoch besteht eines der blau-opaken Exemplare aus einem Bleisilikatglas mit über 20 Gew. % Bleioxid. Bei allen opazifizierten Massen fallen hohe Gehalte an Antimonoxid auf, die sich bei Werten zwischen 1,7 bis 4,7 Gew. % bewegen und den hohen Anteil an Trübungsmitteln in der Masse widerspiegeln. Untersuchungen einer französischen Arbeitsgruppe an Augen natürlicher Größe in Büsten des Augustus und der Livia aus dem Louvre (Descamps-Lequime, et al., 2017) erbrachten ein anderes Spektrum an Zusammensetzungen. Für die transparenten schwarz erscheinenden Gläser war Pflanzenaschen-Soda

verwendet worden, während die weißopaken Gläser aus Mineralsodagläsern mit erhöhtem Bleioxid-Gehalt zwischen ca. 7 und 10 Gew. % bestanden.

Sowohl in den blau-opaken wie in den weiß-opaken Gläsern konnte an den Augen aus Kalkriese in den Raman-Spektren Calciumantimonat als das dominierende Trübungsmittel identifiziert werden. Die Farbtöne der beiden blau-opaken Skleren sind auf eine Mischung aus Kupfer- und Cobaltoxiden (ca. 0,4 Gew. % CuO, ca. 0,10 Gew. % CoO) zurückzuführen, während in der transluziden türkisfarbenen Iris/Pupille nur CuO vorhanden war (1,3 Gew. %).

Die Ursache der „schwarzen“ Färbung der Iris/Pupille muss offenbleiben, denn es wurden in unseren Analysen an zwei der schwarz erscheinenden Gläser weder die sonst für schwarz erscheinendes Glas typischen hohen Gehalte an färbenden Nebengruppenmetallelementen gefunden (Cagno, et al., 2014), noch wurden im Raman-Spektrum schwarzfärbende Substanzen wie z.B. elementarer Kohlenstoff detektiert. Descamps-Lequime, et al. vermuten im ähnlich gelagerten Fall eines dunklen Glases aus dem Auge der Livia aus dem Louvre einen *charge-transfer*-Mechanismus eines Eisen(III)-Schwefelkomplexes als Farburgsache, jedoch bringt die spektrale Absorption dieses Mechanismus eher bräunliche Töne hervor (Möncke, et al., 2014). Das Auge des Louvre-Augustus folgt wiederum dem Prinzip der intensiven Farbtöne durch sehr hohe Manganoxidgehalte. Von der Zusammensetzung in Hinblick auf farbgebende Elemente her fallen die beiden untersuchten schwarzen Gläser aus Kalkriese in keine der von Cagno, et al. (2014) definierten neun Gruppen römischer Schwarzgläser.

Für die Augen aus den Louvre-Objekten wurde aufgrund mikroskopischer Befunde vermutet, dass verschiedene Schichten pulverisierten Glases in einer entsprechenden Form übereinander geschmolzen wurden. Unsere Untersuchungen lassen darüber hinaus auch andere Lösungsansätze zu, die eher der Produktion von Augenperlen entsprechen.

Fazit und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei den fünf hier untersuchten Augen um keine homogene Gruppe handelt, was das verwendete Glas angeht. Auch herstellungstechnisch scheinen Unterschiede zu bestehen. Die Datenbasis soll genutzt werden, um später weitere Glasaugen aus anderen Fundkontexten der germanischen Provinzen vergleichend zu betrachten und in den Kontext römischer Glasproduktion einzuordnen.

Literatur

- Cagno, S., Cosyns, P., Izmerd, A., Vanhaecke, F., Nysc, K. und Janssens, K., 2014. Deeply colored and black-appearing Roman glass: a continued research. *Journal of Archaeological Science*, 46, S. 128-139.
- Descamps-Lequime, S., Biron, I., Langlois, J. und Dondin-Payre, M., 2017. Les yeux d'Auguste et de Livie au musée du Louvre: une nouvelle technique antique identifiée. *Techne*, 45, S. 84-99.
- Harnecker, J., 2011. *Kalkriese 5. Katalog der römischen Funde vom Oberesch, Die Schnitte 23 – 39*, Römisch-Germanische Forschungen 69. Mainz: P. von Zabern.
- Möncke, D., Papageorgiou, M., Winterstein-Beckmann, A. und Zacharias, N., 2014. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: redox- reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science*, 46, S. 23-36.

Das Glas der Völkerwanderungszeit in Mitteldeutschland - Herkunft und die Bedeutung des Recyclings

Oliver Mecking¹, Ophelia Kloth² und Christian Tannhäuser¹

¹Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie

²Universität Jena

Mitteldeutschland hat in der Merowingerzeit einen deutlich geringeren Anteil an Glasfunden als z.B. das Rheinland. Die Frage für Mitteldeutschland ist, wie weit die Region in den überregionalen Glaskreislauf eingebunden war oder ob stärker auf Altmaterial zurückgegriffen wurde. Um darauf eine Antwort zu finden sollen unterschiedliche Funde vom 4. Jahrhundert bis zum 7. Jahrhundert untersucht werden. Es sollen die ersten Daten des Projektes vorgestellt werden.

Es wurde bis jetzt Funde aus Gräbern von Schönstedt, Großvargula und Boilstedt untersucht. Dabei datiert Schönstedt in das 4. Jahrhundert. Das untersuchte Grab aus Großvargula datiert in das späte 6. bzw. frühe 7. Jahrhundert. Die Gräber aus Boilstedt datieren in das 6. Jahrhundert.

Die Perlen wurden mit der LA-ICP-MS untersucht. Dabei wurden bei polychromen Perlen alle Farben gemessen. Es konnten die Farben blau, weiß, gelb, rot, orange, grün, schwarz, türkis und farblos untersucht werden. Insgesamt wurden 163 unterschiedliche Farben untersucht.

Um die Herkunft der Gläser zu bestimmen, wird auf Bestandteile zurückgegriffen, die teilweise aus dem Sand stammen. Aufgrund unterschiedlicher Elemente (Ti, Al, Si und Fe u.a.) bzw. durch Quotienten von Elementpaaren ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ u.a.) können unterschiedliche Gruppen gefasst werden, die Produktionsorten zugewiesen werden können (z.B. Levante I und II, HIMT u.a.). Mit dem Vergleich gleichzeitiger Fundplätze, kann gezeigt werden, inwieweit die untersuchten Perlen in den überregionalen Glashandel eingebunden sind. Beim Recycling von Glas kann es dazukommen, dass farbiges Glas in die Glasschmelze gelangt. Dieses Glas bringt dann farbgebende Elemente mit in das Glas. Das führt dazu, dass die Werte für Blei und Antimon (höher als 0,1 Prozent) und Kupfer (höher als 0,04 Prozent) erhöht sind (Grünewald und Hartmann, 2015). Dies gilt aber nur für farbloses Glas. Da hauptsächlich farbige Gläser vorliegen, kann über die obigen Elemente nicht der Anteil des Recyclings geklärt werden. Deswegen sollen zuerst die unterschiedlichen Farben ausgewertet werden, um danach Hinweise auf Recycling zu finden (Tabelle 1).

Die gelbe Farbe kann in zwei unterschiedliche Haupttypen unterteilt werden (Tabelle 1). Die häufigste gelbe Farbe hat hohe Gehalte an Blei und Zinn. Diese Gläser sind durch Bleistannat gelb gefärbt und kommen häufig in merowingerzeitlichen Zusammenhängen vor (z. B. Heck, 2000; Mathis, et al., 2010 u.a.). Es wurden in Mitteleuropa Tiegel gefunden, in denen die gelbe Farbe hergestellt wurde. (Heck, et al., 2003). Dieses Farbpigment wurde genutzt, um es mit Soda-Kalk-Glas zu mischen, um daraus das gelbe Glas zu erschmelzen. Eine gelbe Perle aus Boilstedt hat deutlich niedrigerer Zinngehalt und kann deswegen nicht mit Bleistannat gelb gefärbt sein. Bei dieser Perle wurde Bleiantimonat zur Färbung der Perle genutzt. Dieses Pigment wurde im römischen Zusammenhang genutzt. Deswegen ist das Glas der Perle ein römisches Glas.

Auch bei den roten Glasperlen lassen sich zwei Hauptgruppen fassen. Die erste größere Gruppe ist gekennzeichnet durch erhöhte Gehalte an Blei, Kupfer, Zinn und Eisen. Die Gehalte an Antimon sind im Mittel mit 274 $\mu\text{g/g}$ niedrig. Die rote Farbe wird erklärt durch die Zugabe von Schlacken und die Reduktion des Kupfers (Peake, et al., 2012). Die zweite Gruppe unterscheidet sich signifikant von dieser Gruppe durch einen höheren Antimongehalt (6007 $\mu\text{g/g}$). Auch bei anderen Elementen ergeben sich Unterschiede. Dieses Glas kann in römischen Zusammenhang gestellt werden.

Tabelle 1: Zusammensetzung der einzelnen Farben der Funde aus Großvargula und Boilstedt.
CoO, NiO, Sb₂O₃ und SnO₂ in µg/g alle anderen in Prozent.

	Gelb (25)	Gelb	Rot (38)	Rot mit Sb (2)	Blau (16)	Blau röm. (3)	Weiß (19)	Weiß röm. (2)
Na ₂ O	9,7±3,4	12,6	14,7±2,5	15,3±0,6	18,7±1,3	14,8±1,2	16±1,5	16,2±1,1
MgO	0,67±0,26	0,46	0,91±0,24	1,24±0,6	0,91±0,2	0,53±0,02	0,98±0,25	2,6±0,1
Al ₂ O ₃	2,11±0,3	2,40	2,6±0,4	2,3±0,06	2,55±0,3	2,6±0,1	2,42±0,25	2,23±0,21
SiO ₂	39,9±8,0	62,04	56,9±6,0	60,3±2,3	65,8±3,1	68,6±0,6	58,2±2,9	64,7±0,4
K ₂ O	0,51±0,2	0,46	0,87±0,23	1,35±0,45	0,66±0,14	0,55±0,05	0,74±0,1	0,49±0,15
CaO	4,59±1,6	5,98	6,63±1,3	7,3±0,4	7,2±1,6	7,8±0,8	6,53±0,65	6,93±0,09
TiO ₂	0,11±0,04	0,07	0,13±0,04	0,14±0,03	0,13±0,02	0,06±0,002	0,14±0,03	0,07
MnO	0,73±0,5	0,61	0,89±0,57	0,52±0,06	0,42±0,35	0,74±0,13	0,99±0,4	0,03±0,01
Fe ₂ O ₃	0,98±0,5	1,09	3,65±1,27	3,32±1,8	1,2±0,3	1±0,1	1,3±0,5	0,66±0,1
CoO	10±6	8,45	51±97	59±17	785±605	1058±157	20±8	4±1
NiO	27±6	15	117±203	31±6	226±173	47±6	37±11	5±2
CuO	0,08±0,2	0,14	1,87±0,64	1,67±0,3	0,25±0,1	0,2±0,04	0,01±0,01	0,03±0,01
Sb ₂ O ₃	284±331	9332	274±322	6007±215	78±69	20546±3587	207±456	59327± 17300
SnO ₂	42514± 19149	1276	10503± 10685	2276±711	4010±8265	79±54	73488± 26966	117±70
PbO	36,1±11,7	12,91	8,81±7,64	5,12±3,93	1,33±0,95	0,48±0,35	5±1,7	0,05±0,001

Bei den blauen Gläsern lassen sich auch zwei unterschiedliche Gruppen fassen. Alle Gläser sind gekennzeichnet durch erhöhte Gehalte an Kobalt und haben im Mittel 785 µg/g Kobalt. Die zweite Gruppe ist auf gleiche Art und Weise gefärbt. Die Nickelgehalte sind mit 47 µg/g aber niedriger als bei der Hauptgruppe mit 226 µg/g. Die Perlen der zweiten Gruppe sind in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich zu den untersuchten Perlen aus Schönstedt, die ins 4. Jahrhundert datieren. Diese Perlen, wie auch die Perlen aus der zweiten Gruppe haben deutlich höhere Gehalte an Antimon. Aufgrund der niedrigeren Nickelgehalte, wie auch der Zugabe von Antimon können diese Gläser in römischen Zusammenhang gestellt werden (Gratuze, et al., 2018).

Die weiße opake Farbe kann aufgrund ihrer farbgebenden Komponenten in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. Die Gruppe mit 19 Perlen hat hohe Gehalte an Zinn und Blei. Diese Perlen erhalten zusätzlich noch Mangan. Die kleinere Gruppe mit zwei Perlen hat deutlich niedrigere Zinn- und Bleigehalte. Dafür sind die Gehalte an Antimon mit 5,9 Prozent im Mittel sehr hoch. Diese Gläser sind durch Calciumantimonat weiß gefärbt und können auch in einen römischen Zusammenhang gestellt werden.

Die römischen Gläser sind nicht gleichmäßig über alle untersuchten Gräber verteilt, sondern es gibt einzelne Gräber in denen der Anteil sehr hoch ist, während er sich in anderen Gräbern nicht nachweisen lässt. So konnte im Grab aus Großvargula keine römische Perle nachgewiesen werden.

Die römischen Gläser des 6. Jahrhunderts unterscheiden sich von den Gläsern des 4. Jahrhunderts in ihren Mangan- und Antimongehalten. Die römischen Gläser wurden entweder mit Mangan oder Antimon als Entfärbemittel hergestellt. Wenn beide zusammen in einem Glas vorkommen, dann zeigt dies an, dass die Gläser recycelt wurden. Dabei hat eine Vermischung der beiden Glas-typen stattgefunden. Bei den Perlen aus Schönstedt sind 5 von 29 Gläser Mischgläser aus Mangan und Antimon. Die meisten Gläser sind Antimongläser. Dies zeigt an, dass nur ein kleinerer Teil der Gläser als recycelte Gläser angesprochen werden kann. Bei den römischen Gläsern aus Boilstedt sind alle Gläser Mangan-Antimon-Gläser. Nur die weißen Gläser und eine türkise Perle, die mit weiß aufgehellt wurde, enthalten kein Mangan. Dies zeigt an, dass bei den römischen Gläsern aus Boilstedt Perlen aus recyceltem Glas hergestellt wurden.

Zusätzlich wurden die Gläser über die Elementzusammensetzung einzelnen Produktionsorten zugeordnet. Dafür werden häufig Elemente genutzt, die mit dem Sand in das Glas gekommen sind. Die gelben und roten Gläsern wurden zum Färben mit einer weiteren Sandquelle versetzt, so dass eine Zuordnung zu den einzelnen Produktionsorten schwierig ist. Auch allgemein ist die Zuordnung von farbigen Gläsern schwieriger. Trotzdem konnten einzelne Gläser den Produktionsorten zugeordnet werden. Dabei hat sich bestätigt, dass die als römischen Gläser angesprochenen Gläsern römischen Quellen zugeordnet werden können. Zusätzlich konnten mehrere Bleigläser nachgewiesen werden, die in dieser Zeit sehr selten sind.

Literatur

- Grünewald, M. und Hartmann, S., 2015, Überlegungen zum Glasrecycling der Antike im Bereich des heutigen Deutschlands. In: P. Henrich, Hrsg. *Non solum ... sed etiam. Festschrift für Thomas Fischer zum 65. Geburtstag*. Rahden/Westfalen: VML Verlag Marie Leidorf. S. 153–164.
- Heck, M., 2000. *Chemisch-Analytische Untersuchungen an frühmittelalterlichen Glasperlen*. Doktorarbeit, Technischen Universität Darmstadt.
- Mathis, F., Othmane, G., Vrielynck, O., Calvo del Castillo, H., Chêne, G., Dupuis, T. und Strivay, D., 2010. Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of Merovingian glass beads. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12), S. 2078–2082.
- Heck, M., Rehren, T. und Hoffmann, P., 2003. The Production of Lead-Tin Yellow at Merovingian Schleithem (Switzerland). *Archaeometry*, 45(1), S. 33–44.
- Peake, J.R.N. und Freestone, I.C., 2012. Cross-craft interactions between metal and glass working: slag additions to early Anglo-Saxon red glass. In: H. Thienpont, W. Meulebroeck, K. Nys und D. Vanclooster, Hrsg. *Integrated Approaches to the Study of Historical Glass*, IAS12, Brussels, Belgium, Monday 16 April 2012, Proceedings of SPIE Volume 8422. Bellingham: SPIE Press. S. 842204.
- Gratuze, B., Pactat, I. und Schibille, N., 2018. Changes in the Signature of Cobalt Colorants in Late Antique and Early Islamic Glass Production. *Minerals*, 8(6), S. 225.

Venezianisch oder "à la façon de Venise"? Ein neuer Anlauf zur Lösung einer klassischen Fragestellung bei der Zuschreibung frühneuzeitlicher Gläser

Karl T. Friedrich¹, Boaz Paz², Sonja Behrend² und Alexandra Finkenauer²

¹ MAKK - Museum für Angewandte Kunst Köln, An der Rechtschule, 50667 Köln; mail to: tobias.friedrich@stadt-koeln.de, ² Paz Laboratorien für Archäometrie, Planiger Straße 34, Haus 18/19, 55543 Bad Kreuznach

Einleitung

Das Museum für Angewandte Kunst Köln (MAKK) verfügt über eine reiche Sammlung renaissancezeitlicher bis manieristischer Gläser des späten 15. bis 17. Jahrhunderts. Viele dieser Gläser folgen stilistisch venezianischen Gefäßtypen (z.B. Becher mit oder ohne Deckel, Stengel- oder Flügelgläser, Pokale, gefußte Schalen oder Teller, etc.). Allerdings ist eine Zuschreibung dieser Gläser zu bestimmten Herstellungsregionen allein aufgrund typologischer Merkmale meist nicht eindeutig möglich: Bereits seit dem 16. Jahrhundert gab es in ganz Europa Gründungen von Glashütten, die Gläser im Stile venezianischer Produktion (à la façon de Venise) herstellten - oft unter maßgeblichem technologischem Einfluss emigrierter venezianischer Glasmacher [5]. Eine visuelle Unterscheidung dieser Gläser aufgrund kunsttechnologischer Merkmale, die auch Farbtönungen, Luftblasen und Festkörpereinschlüsse nicht vollständig gelöster Bestandteile einbezieht, ist mithin auch nicht zweifelsfrei möglich.

Das Ziel des hier vorgestellten Forschungsprojektes ist es, zur Beantwortung der titelgebenden kunsthistorischen Fragestellung geochemische, kompositorische Kriterien für eine zerstörungsfreie archäometrische Analyse herauszuarbeiten, anhand derer die Herkunft dieser Gläser näher bestimmt oder zumindest weiter eingegrenzt werden kann.

Materialien und Methoden

Für die Messungen wurde eine Gruppe von zunächst 28 Gläsern ausgewählt, die als repräsentativ für die Glassammlung des MAKK gelten können. Dazu zählen vor allem Gläser, die laut Bestandskatalog die Zuschreibung „Venedig“ oder „À la façon de Venise“ tragen. Hinzu kommen eine mutmaßlich französische Kanne, eine Gruppe von Hinterglasmalereien und Amelierungen sowie drei spätmittelalterliche Medaillons eines Buchkreuzes aus blauem Glas mit Goldmalerei.

Die Messungen wurden mit portabler Röntgenfluoreszenzanalytik (pRFA, Typ Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+) durchgeführt, wobei das Messgerät mit einer zusätzlichen Heliumspülung ausgestattet war. Die während der Testphase der Kalibrierung sowie eines Feldversuchs erzielten Ergebnisse der Messungen an historischen Gläsern ergaben eine hohe Genauigkeit in Bezug auf die Referenzgläser Corning A, B, C und D bei Kalium, Magnesium und Calcium [4]. Die in den Bereichen der Neben- und Spurenelemente der Glaszusammensetzungen anzutreffenden Übergangsmetalle erreichten die auch für Messungen mit der pRFA ohne Heliumspülung zu erwartenden Genauigkeiten.

Grundsätzlich wurden die Messungen an den Gläsern des MAKK an Stellen mit den jeweils größten Materialstärken durchgeführt, die meist an Gefäßböden sowie Standringen zu finden ist.

Dennoch war die für zuverlässige Messergebnisse ideale Materialstärke von ca. 3 mm nicht immer gegeben. Aufgrund dessen sowie der komplexen Geometrie der zu untersuchenden Gläser stellte sich indes heraus, dass die Werte für Calcium, Silizium und Aluminium nicht die erwartete Ge-

naugigkeit zeigten. Ebenso konnten in den meisten Fällen keine plausiblen Werte für Natrium bestimmt werden, was zu einem gewissen Teil auch einer korrosionsbedingten Verarmung der Glasmasse an Flussmitteln in Oberflächennähe geschuldet sein dürfte.

Die finale Auswahl der für die Auswertung herangezogenen Elemente umfasste dementsprechend Kalium, Magnesium, Chlor sowie Eisen. Mit dieser Zusammenstellung ist es möglich, die theoretische Subkomposition der Flussmittelkomponenten zu charakterisieren, wobei Eisen auch als Verunreinigung und somit Charakteristikum der glasbildenden Rohstoffkomponente Silizium auftritt.

Die in Gewichtsprozent vorliegenden Rohmesswerte wurden zunächst logarithmisch transformiert (clr: centered logratio transformation [1]). Die statistische Auswertung erfolgte schließlich mithilfe der Hauptkomponentenanalyse (PCA) sowie hierarchischer Clusteranalyse (Average Linkage).

Für den geochemischen Vergleich der Glasmassencharakteristika wurden publizierte Ergebnisse von Gläsern mutmaßlich gesicherten venezianischen Ursprungs herangezogen [3; 7; 8].

Ergebnisse und Diskussion

Im Ergebnis zeigten sich in Bezug auf die oben definierten Komponenten, insbesondere bei Kaliumoxid und Chlor, durchaus signifikante Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Gläser. Demnach lassen sich mittels PCA sowie hierarchischer Clusteranalyse grob 4 kompositorische Gruppen eingrenzen. Der Hauptteil der Gläser kann dabei den Gruppen 2 und 3 zugeschrieben werden. Die Gruppen 1 und 4 werden jeweils nur von einem Objekt gebildet (vgl. Abbildung 1 und 2).

Gruppe 2 kann in zwei Untergruppen unterteilt werden: Gruppe 2.1 umfasst jene Gläser mit einem durchschnittlichen Kaliumgehalt von $6,87 \pm 1,2\%$, während sich in Gruppe 2.2 Gläser mit einem mittleren Kaliumgehalt von $15,45 \pm 2,81\%$ wiederfinden. Auffällig ist dabei der sehr geringe Chlorgehalt der Gläser (vgl. Tabelle 1). Als Rohstoffquellen mit diesem Merkmal kommen für Gruppe 2.1 theoretisch Aschen von Halophyten des *mixed-alkali*-Typs [2; 6], bzw. Holzaschen [8] für Gruppe 2.2 infrage. Eine schlüssigere Interpretation ist allerdings schwierig, ohne die Konzentration weiterer Hauptkomponenten wie Na_2O , CaO oder bestimmter Spurenelemente zu kennen.

Gruppe 3 mit den Untergruppen 3.1 und 3.2 umfasst Gläser des mediterranen Sodaasche-Typs. Charakteristisch ist hier der eher niedrige mittlere Kaliumgehalt von $2,09 \pm 0,26\%$, bzw. $3,56 \pm$

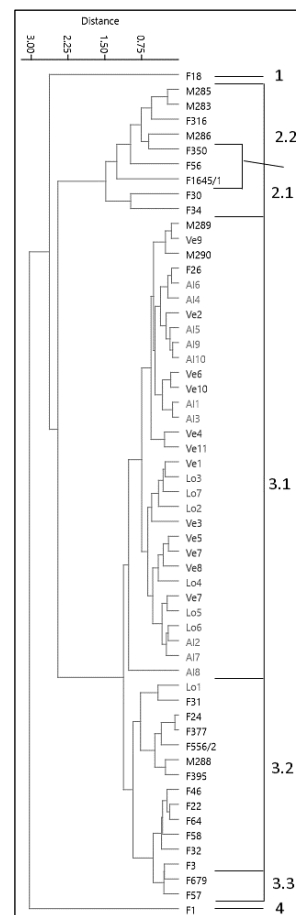


Abbildung 1: Dendrogramm.

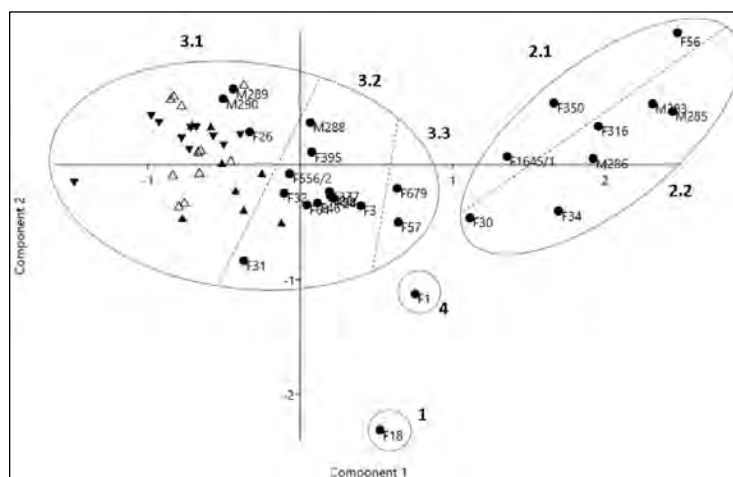


Abbildung 2: PCA-Scatter-Plot mit Gruppenbildung entsprechend der Clusteranalyse (siehe Abbildung 1). Legende Vergleichsdaten: Venezianische Gläser aus der Lagune von Venedig Δ [8], der Sammlung des Louvre \blacktriangle [3] sowie einigen Bechern der sogenannten Aldrevandin-Gruppe \blacktriangledown [7].

0,73%. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Gruppen bezieht sich auf das umgekehrte Verhältnis von MgO zu K₂O. Gläser dieser Gruppen können sowohl venezianischer, als auch flandrischer Produktion zugeschrieben werden. Aufgrund der hohen Kaliumgehalte der Untergruppe 3.3 sowie aller Gläser der Gruppe 2 kann Venedig als Ursprung ausgeschlossen werden: Vielmehr ist hier eine Herstellung im flandrischen Raum zu vermuten (vgl. Tabelle 1 sowie Abbildung 2).

Tabelle 1: Mittlere Zusammensetzung der ausgewählten Komponenten (in Gew. %) der definierten Gruppen der Gläser des MAKK sowie im Vergleich aus dem flandrischen sowie venezianischen Raum.

MAKK					Antwerpen [5]			Venedig [5]		
2.1	2.2	3.1	3.2	3.3	Mixed alkali	Façon de Venise	Local cristallo	Vitrum blanchum	Cristallo	
Fe ₂ O ₃	0,72 ± 0,31	0,54 ± 0,25	0,33 ± 0,06	0,38 ± 0,14	0,37 ± 0,02	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,32 ± 0,07	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
MgO	2,54 ± 0,50	2,31 ± 0,87	3,11 ± 0,32	1,60 ± 0,76	1,69 ± 0,23	1,9 ± 0,3	2,9 ± 0,5	1,70 ± 0,20	3,4 ± 0,7	1,8 ± 0,4
K ₂ O	6,87 ± 1,20	15,41 ± 2,8	2,09 ± 0,26	3,56 ± 0,73	7,31 ± 1,04	8,3 ± 0,8	5,6 ± 1,2	4,55 ± 0,77	3,0 ± 1,2	3,0 ± 1,4
Cl	0,10 ± 0,06	0,14 ± 0,06	0,47 ± 0,03	0,46 ± 0,16	0,49 ± 0,07	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,67 ± 0,14	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1

Das Glas der Gruppe 4 (F1) ist mit seinen Messwerten für K₂O: 3,54%; MgO: 1,07% und Cl: 0,42% im Bereich der Gläser venezianischen Ursprungs, wird jedoch in der multivariaten Auswertung aufgrund seines hohen Eisengehalts (7%: es handelt sich um einen smaragdgrünen Pokal) als eigenständige Gruppe dargestellt. Gruppe 1 (F18) erscheint hingegen aufgrund seines sehr niedrigen K₂O-Gehalts (0,11%) als *Outlier*, während die übrigen Messwerte im Bereich venezianischen oder flandrischen „Façon de Venise“-Glases liegen.

Literatur

- Aitchison, J., 1986. *The statistical analysis of compositional data. Monographs on statistics and applied probability*. London: Chapman and Hall.
- Barkoudah, Y. und Henderson, J., 2006. Plant ashes from Syria and the Manufacture of Ancient Glass: Ethnographic and Scientific Aspects. *Journal of Glass Studies*, 48, S. 297-321.
- Biron, I und Verità, M., 2012. Analytical investigation on Renaissance Venetian enamelled glasses from the Louvre collections. *Journal of Archaeological Science*, 39, S. 2706-2713.
- Nagel, S., 2020. *Die figürlich gravierten Gläser der Spätantike. Archäometrische und archäologische Untersuchungen*. 1. Auflage, Regensburg: Schnell & Steiner.
- Janssens, K., Cagno, S., De Raedt, I. und Degryse, P., 2013. Transfer of Glass Manufacturing technology in the Sixteenth and Seventeenth Centuries from Southern to Northern Europe (...). In: K. Janssens, Hrsg. *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*. Chichester: John Wiley & Sons, S. 537-562.
- Verità, M., 1985. L'invenzione del cristallo muranese: una verifica analitica delle fonti storiche. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 1, S. 20.
- Verità, M., 1995. Analytical investigation of European enamelled beakers of the 13th and 14th centuries. *Journal of Glass Studies*, 37, S. 83-98.
- Verità, M., Renier, A. und Zecchin, S., 2002. Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon. *Journal of Cultural Heritage*, 3, S. 261-271.
- Wedepohl, K. H. und Simon, K., 2010. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde*, 70, S. 89-97.

Zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse an Luxusgläsern des venezianischen Typs zur Beantwortung kulturhistorischer Fragestellungen

Boaz Paz¹, Karl T. Friedrich², Sonja Behrendt¹ und Alexandra Finkenauer¹

¹ Paz Laboratorien für Archäometrie, info@paz-lab.de, s.behrendt@paz-lab.de

² Museum für Angewandte Kunst Köln, tobias.friedrich@stadt-koeln.de

Für die Charakterisierung von Luxusgläsern venezianischen Typs des 15. - 17. Jahrhunderts aus den Beständen des Museums für Angewandte Kunst Köln wurden zerstörungsfreie Analysen durchgeführt.

Als primäres Messinstrument wurde ein portabler Röntgenfluoreszenzanalysator (Niton™ XL3t GOLDD+ von Thermo Scientific) verwendet. Einschränkungen ergeben sich bei der Bestimmung von Glasartefakten aufgrund der geringen Röntgenfluoreszenzausbeute der leichten Elemente (Ordnungszahl, Filtermaterial, Detektorfenster, Anodenmaterial der Röntgenröhre, Heliumspülung), Bauart und gerätespezifischen Auswertungssoftware. Mit dem neuen Verfahren sind grundsätzlich auch leichte Elemente (bis Natrium) bestimmbar, was im Wesentlichen vom Konservierungszustand der Glasobjekte abhängt.

Über die Bestimmung der Materialzusammensetzung an einer Vielzahl von gemessenen und zertifizierten Glasreferenzmaterialien wurde ein zerstörungsfreies Analyseverfahren entwickelt, das die Bestimmung der Elementzusammensetzung vom Haupt- bis in den Neben- und Spurenelementbereich zulässt. Die Evaluierung von Präzision, Genauigkeit und Richtigkeit erfolgte über Vergleichsmessungen mittels induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie.

Die Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse zur zerstörungsfreien Bestimmung der Glaszusammensetzung geht mit der Methodvalidierung und der Charakterisierung glasgruppenspezifischer Merkmale einher. Da bei Einsatz zerstörungsfreier Methoden von einer Präparation der Messpunkte am Untersuchungsobjekt abgesehen wird, dienen die Elemente mit hoher Röntgenfluoreszenzausbeute als Unterscheidungsmerkmal zur Gruppierung der Glassorten.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Ein wenig säubern - passt schon? Zur Problematik der zerstörungsfreien Glasanalyse mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ RFA)

Tilman Linde, Jochen Gätjen und Andreas Kronz

Abteilung Mineralogie, Geowissenschaftliches Zentrum, Universität Göttingen

Hintergrund

Aufgrund des minimalen Präparationsaufwandes sowie der Größe der Probenkammer eignet sich die μ RFA ideal für die zerstörungsfreie chemische Analyse ganzer historischer Glasgegenstände. Jedoch zeigt die quantitative Analyse selbst bei scheinbar nicht korrodierten Glasoberflächen oft deutliche Abweichungen bestimmter Elementgehalte zur Referenz-Zusammensetzung. Zurückzuführen ist das auf (I) die bekannten Prozesse der oberflächennahen Auslaugung und relativen Anreicherung durch die Glaskorrosion (Mäder, 2003). Am stärksten wirkt sich dieser Effekt auf (II) Elemente mit geringer Energie der Röntgenlinien und folglich geringer Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung (Na, Mg, Abbildung 1) aus. An ausgesuchten Gläsern mit bekannter Zusammensetzung haben wir systematische Testreihen mit einer leichten Oberflächenpolitur durchgeführt, um potenziell vorhandene Korrosionsschichten zu entfernen. Die μ RFA-Analysen werden mit Elektronenstrahl-Mikrosonde-Analysen (EMS) an polierten Präparaten entnommener Splitter der gleichen Testscherben validiert. Der Einfluss einer potenziell vorhandenen Korrosionsschicht kann anhand der integralen Emissionstiefen der jeweiligen Fluoreszenzstrahlung berechnet werden (Abbildung 1).

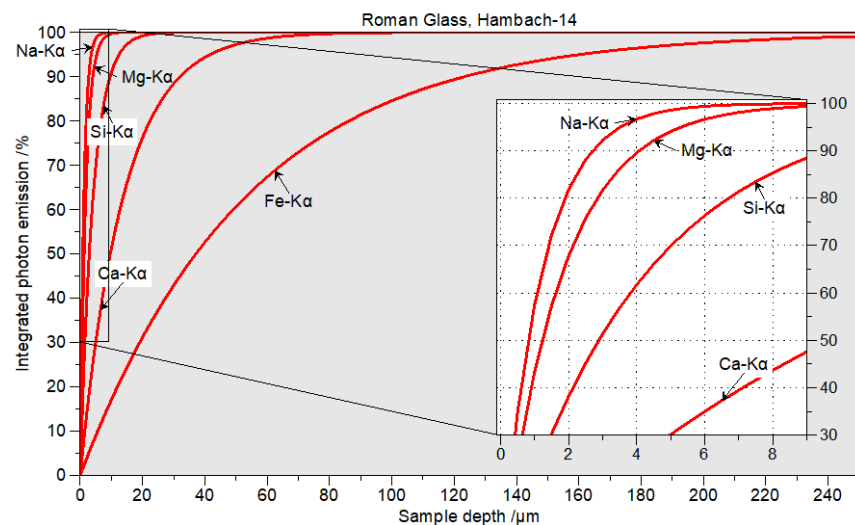


Abbildung 1: Integrierte tiefenabhängige Photonenausbeute der Röntgenfluoreszenzstrahlung verschiedener Elemente. Gewichtete lineare Massenschwächungskoeffizienten werden anhand der chemischen Zusammensetzung der Glasprobe HAM14; berechnet (Henke, et al., 1982). Angenommene Dichte des Glases: $2,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Während z.B. 90% der gesamten Na-K α Strahlung aus der oberflächennahen Schicht von unter 3 μm Stärke emittiert werden, erstreckt sich die Emissionstiefe von Fe-K α über 250 μm und eine 3 μm -Schicht trägt nur zu knapp 5,5 % der gesamten Fe-K α Emission bei.

Proben und Probenpräparation

Untersucht werden 13 Gläser verschiedener Typen aus unterschiedlichen Zeitstellungen:

- Sechs Soda-Kalk-Gläser (SLG): HAM14 und HAM74, Hambach, 2. H. 4. Jh. (Gaitzsch, et al., 2000); HAS2 und HAS3, Hasselsweiler, spätes 5. Jh. (Päffgen und Wedepohl, 2004), sowie LOR3 und LOR4, Kloster Lorsch, 1. H. 9. Jh. (Sanke, Wedepohl und Kronz, 2002).
- Ein Holzasche-Soda-Kalk-Mischglas: LOR18, Kloster Lorsch, 1. H. 9. Jh. (Sanke, Wedepohl und Kronz, 2002).

- Zwei Soda-Asche-Gläser (SAG): WIT2 und WIT3, Lutherhaus Wittenberg, 1. H. 16. Jh. (Wedepohl und Kronz, 2008).
- Zwei Holzasche-Bleimischgläser: FUEL9 und FUEL18, Füllenberg bei Altenbeken-Buke, Eggegebirge, 12. Jh. (Wedepohl, Bergmann und Kronz, 2009).
- Ein Alkali-Mischglas (MAG): WIT1, Lutherhaus Wittenberg, 1. H. 16. Jh. (Wedepohl und Kronz, 2008)
- Ein gut erhaltenes Holzasche-Glas (WAG): WIT12, Lutherhaus Wittenberg, 1. H. 16. Jh. (Wedepohl und Kronz, 2008).

Die meisten der ausgewählten Gläser lassen keine oder nur eine geringe makroskopisch sichtbare Korrosion erkennen. Zur Freilegung der unbeeinflussten Glasoberflächen werden gering invasive Polierverfahren mit schnell drehenden Multifunktionswerkzeugen (Dremel/ Proxxon) und Polierpasten verschiedener Körnung (1 μm , 3 μm , 5 μm) eingesetzt. Die Probenpolitur wird so lange durchgeführt (etwa 15 Sekunden), bis eine visuell gute Politur an der Glasoberfläche erkennbar ist.

Analyse der Proben

Die μRFA erfolgt mit einem „Bruker Tornado M4“. Anregungsspannung: 50 kV, Anodenstrom: 200 μA , Strahldurchmesser: 20 μm , Messzeit: 300 s /Probenpunkt, 5 Messungen auf der polierten Oberfläche, 2 Kontrollmessungen auf korrodierter Oberfläche. Die EMS-Analyse wird mit einer „JEOL JXA 8900 RL“ durchgeführt. Anregungsspannung: 15 kV, Stromstärke: 15 nA, Strahldurchmesser: 22 μm .

Ergebnisse und Diskussion

Erwartungsgemäß zeigen die Natriumgehalte für alle Glasarten auch bei nicht erkennbarer Oberflächenkorrosion die größten Defizite bis hin zum Totalverlust bei Messung originaler Oberflächen (-24 % bis -100% relativ), da beide oben genannten Effekte (I) & (II) groß sind (Abbildung 2c). Der gleiche Effekt wäre auch für das Kalium zu erwarten, ist aber nur für die K-reichen WAG und MIG zu beobachten (-20 bis -40 % relativ). Das K-Pb-Mischglas und die Sodagläser zeigen sogar leichte Anreicherungen in den Korrosionsschichten (Abbildung 2d). Silizium (bis +50 % rel., Abbildung 2a) und Aluminium reichern sich bekanntermaßen während der Glaskorrosion an. Ca, Mn, Fe und besonders Ti verhalten sich passiv. Mg zeigt ebenfalls Verluste von -20 bis -65% relativ für Gläser mit $\text{MgO} > 2$ Gew.-% (Abbildung 2b). Systematische Beziehungen des Korrosionsgrades zum Alter der Gläser sind aufgrund der geringen Probenzahl nicht nachweisbar. Die individuellen Ablagerungsbedingungen haben wohl einen größeren Einfluss. Nach der Politur der Glasflächen nähern sich die Messwerte aller Elemente den mit EMS bestimmten Referenzwerten für die meisten, jedoch nicht für alle, Proben an. So bleibt Na besonders für einige Gläser mit höheren Na_2O -Gehalten defizitär. Das Si ist in einigen SiO_2 -reichen Gläsern angereichert. Die weit über dem Maß der zählstatistischen Fehler liegenden Standardabweichungen zeigen eindeutig, dass der Poliervorgang keine einheitlichen Oberflächen erzeugt, vielmehr scheinen Korrosionsartefakte punktuell erhalten zu bleiben.

Ein Zusammenhang zwischen der Art (Körnung) des Poliermittels und dem Erfolg der Oberflächenpolitur ist nur bedingt erkennbar. Entscheidendere Einflussfaktoren sind sicher der Aufsetzdruck des Poliergeräts sowie die Dauer der Politur.

Zwischen dem optischen Eindruck vom Grad der Politur und der Auswirkung auf die Messergebnisse besteht kein direkter Zusammenhang. Eine rein visuelle Beurteilung der optischen Güte einer mechanischen Politur ist somit kein Garant für eine vollständige Entfernung von Oberflächenschichten mit veränderter Zusammensetzung.

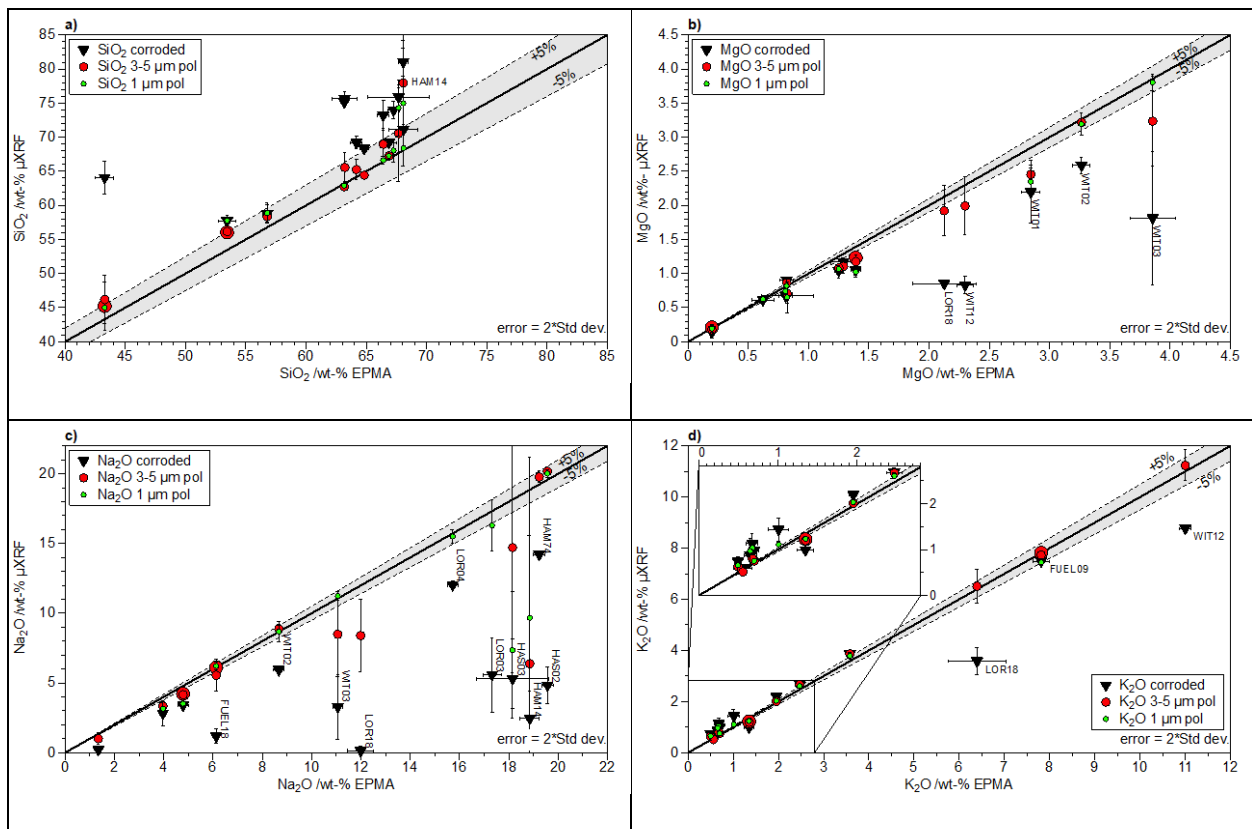


Abbildung 2: Oxid-Konzentration a) SiO_2 , b) MgO , c) Na_2O , d) K_2O der μRFA gegen EMS-Messungen (als Referenz). Messung auf originaler ("corroded") und präparierter ("pol") Oberfläche. Der Fehler ist als zweifache Standardabweichung vom Mittelwert angegeben und entspricht bei nicht sichtbaren Fehlerbalken der Größe der Symbole.

Fazit

Selbst nach einer lokalen leichten Oberflächenpolitur von Glasgegenständen ist quantitative μRFA besonders für die Elemente Na, Mg, Al und Si kritisch zu sehen. Mindeststandards einer Oberflächenpräparation, die zu einer sicheren quantitativen Hauptelementbestimmung mit der μRFA führen, müssen methodisch erarbeitet werden. Dies erfordert unabhängige optische oder spektroskopische Verfahren.

Literatur

- Gaitzsch, W., Follmann-Schulz, A.-B., Wedepohl, K.H., Hartmann, G. und Tegtmeier, U., 2000. Spätromische Glashütten im Hambacher Forst – Produktionsort der ECVA-Fasskrüge: Archäologische und naturwissenschaftliche Untersuchungen. *Bonner Jahrbücher*, [e-Journal] 200, S. 83-242. <https://doi.org/10.11588/bjb.2000.0.62196>.
- Henke, B.L., Lee, P., Tanaka, T.J., Shimabukuro, R.L. und Fujikawa, B.K., 1982. Low-energy x-ray interaction coefficients: Photoabsorption, scattering, and reflection. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 27, S. 1-144.
- Mäder, M., 2003. Zerstörungsfreie Charakterisierung historischer Glasobjekte mittels Ionenstrahlen. Dissertation. Technische Universität Dresden.
- Päffgen, B. und Wedepohl, K.H., 2004. Früherowingerzeitliche Glasherstellung in Hasselsweiler bei Jülich. *Kölner Jahrbuch*, 37, S. 835-848.
- Sanke, M., Wedepohl, K.H. und Kronz, A., 2002. Karolingerzeitliches Glas aus dem Kloster Lorsch. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 30, S. 37-75.
- Wedepohl, K.H., Bergmann, R. und Kronz, A., 2009. Die Holzasche Kalk-Blei-Gläser der Hütte am Füllenberg bei Altenbeken-Buke. In: LWL-Archäologie für Westfalen und Altertumskommission für Westfalen, Hrsg. 2010. *Archäologie in Westfalen-Lippe*. Langenweißbach: Beier & Beran. S. 207-213.
- Wedepohl, K.H. und Kronz, A., 2008. Eine stoffliche Untersuchung von Gläsern aus Luthers Elternhaus in Mansfeld und seinem Wohnhaus in Wittenberg. In: H. Meller, Hrsg. *Luthers Lebenswelten*, Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte 1. Halle (Saale): Landesamt für Archäologie und Denkmalpflege Sachsen-Anhalt und Landesmuseum für Vorgeschichte Halle (Saale). S. 323-328.

Keramik

Analyse von Sigillata-Funden aus Salzburg und Kempten

Malgorzata Daszkiewicz¹, Gerwulf Schneider² und Sebastian Schmid³

¹ Inst. f. Prähistorische Archäologie, FU Berlin /ARCHEA, Warszawa, m.dasz@wp.pl, ² Inst. f. Prähistorische Archäologie, FU Berlin, schnarch@zedat.fu-berlin.de, ³ Inst. f. Vor- u. frühgeschichtliche Archäologie und Provinzialrömische Archäologie, LMU München, seb.schmid@lmu.de

In der Archäologie spielt die Herkunftsbestimmung von Keramik insbesondere bei wirtschaftsgeschichtlichen Fragestellungen, aber auch hinsichtlich der Datierung von Funden, eine wichtige Rolle. Die Arbeitsgruppe Archäometrie an der FU Berlin analysiert derartige Funde mit WD-RFA seit fast fünfzig Jahren (siehe Bibliographie und Publikationsverzeichnis unter dbs.archaeometry.pl). Unter den inzwischen mehr als dreißigtausend, z.T. noch unpublizierten Analysen stellt hellenistische und römische Glanztonkeramik (*vernice nera*, *terra sigillata*) einen großen Anteil dar. Auf Basis von Referenzgruppen analysierter Keramik, deren Produktionsort bekannt ist, ist es aufgrund der chemischen Scherbenzusammensetzungen möglich, die Herkunft anderer Stücke sicher zu bestimmen. Dies wurde zuletzt für 244 Sigillatafunde aus der ersten Hälfte des 1. Jh. n. Chr. aus Salzburg, dem römischen Iuvavum, und aus Kempten, dem römischen Cambodunum, durchgeführt.

Ausschlaggebend für den Erfolg ist die Richtigkeit (*accuracy*), die Wiederholungsgenauigkeit (*Präzision*) und die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse für alle, auch für Jahrzehnte auseinanderliegende Serien von Messungen, um selbst sehr geringe Unterschiede in den Zusammensetzungen sicher zu erkennen. Für die Langzeitvergleichbarkeit kann die exakte Zuordnung von 2016 analysierten fünfzehn Funden in Dazien von Sigillata aus Lezoux zu der 1978 publizierten Referenzgruppe Lezoux aus achtzehn archäologisch zugeordneten Scherben aus Heidelberg als Beispiel dienen. Dabei lagen alle Unterschiede im Bereich von plus-minus einer Standardabweichung.

Methoden

Für die Analyse der bei archäologischen Proben meist sehr geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen werden 100 Milligramm des bei 900°C geglühten, durch Bohren mit einem WC-Bohrer oder durch Aufmahlen kleiner Fragmente erhaltenen Pulvers mit Lithiumtetraborat zu kleinen Plättchen von 25mm Durchmesser geschmolzen. Die zu analysierenden Fragmente werden vorher sorgfältig abgeschliffen, um Überzüge und kontaminierte oder ausgelaugte Oberflächen zu entfernen. Diese Präparation reicht für die Bestimmung der zehn Hauptelemente und von mindestens acht Spurenelementen mit WD-RFA aus und wurde zur Analyse kleiner Proben von Anfang an verwendet. Für ausreichend große Probemengen von über einem Gramm (nach Abschleifen und Glühen) werden mit geringerer Verdünnung durch Lithiumborat Glasplättchen von 34mm Durchmesser geschmolzen. Letztere Präparationsmethode mit den repräsentativeren Probenengen wird auch für die Definition der primären Referenzgruppen, z. B. für Arezzo, verwendet. Die Kalibration beruht in beiden Fällen auf internationalen zertifizierten Referenzproben (CRM's). Die Langzeitpräzision (*cv*) für die Hauptelemente ist besser als 2%rel, für Na und die Spurenelemente V, Cr, Ni, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba besser als 6%rel. Die maximalen Abweichungen bei Analysen von über 50 CRM's und Probenaustausch mit anderen Laboratorien liegt bei den Hauptelementen unter 5%rel bzw. unter 10%rel bei Na und Spurenelementen.

Herkunftsbestimmung

Während für die Trennung zweier Gruppen der signifikante, nicht durch Analysenfehler oder sekundäre Veränderungen z. B. durch die Bodenlagerung erklärbare Unterschied in einem der ana-

lysierten Elemente genügt, müssen für die sichere Zuordnung zu einer Gruppe alle Elemente evaluiert und betrachtet werden, wozu Serien bivariater Diagramme, Clusteranalysen, Hauptkomponenten- und Diskriminanzanalysen dienen. Um die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Referenzgruppe auszuschließen, ist die Betrachtung der Schwankungsbereiche besser geeignet als der statistische Vergleich der Mittelwerte mit ihren Vertrauensbereichen. So sind für Arezzo auf der Basis der vielen Analysen z. B. Werte $<0,8\%$ TiO_2 oder $<3,0\%$ MgO ein sicheres Ausschlusskriterium. Bei chemisch sehr ähnlich zusammengesetzten Referenzgruppen sind die Unterschiede auch in den am besten trennenden Elementen oft sehr gering. Dies gilt z. B. für Arezzo und Pisa. In Abbildung 1 sind alle Analysen Kemptener Funde als Quadrate und die der Salzburger Funde als Dreiecke oder Rauten eingetragen. Die Analysen der primären Referenzgruppe Arezzo (gestempelte und ungestempelte Sigillata-scherben aus Arezzo) sind als kleine Kreise beigefügt. Gut getrennt sind die Importe aus Lyon (gelb) und die norditalischen Produkte aus der Po-Ebene (Tardopadana grün und Padana beige). Bei Padana und Tardopadana lassen sich Untergruppen unterscheiden, die sich auch schon bei früheren Analysen von Funden auf dem Magdalensberg gezeigt

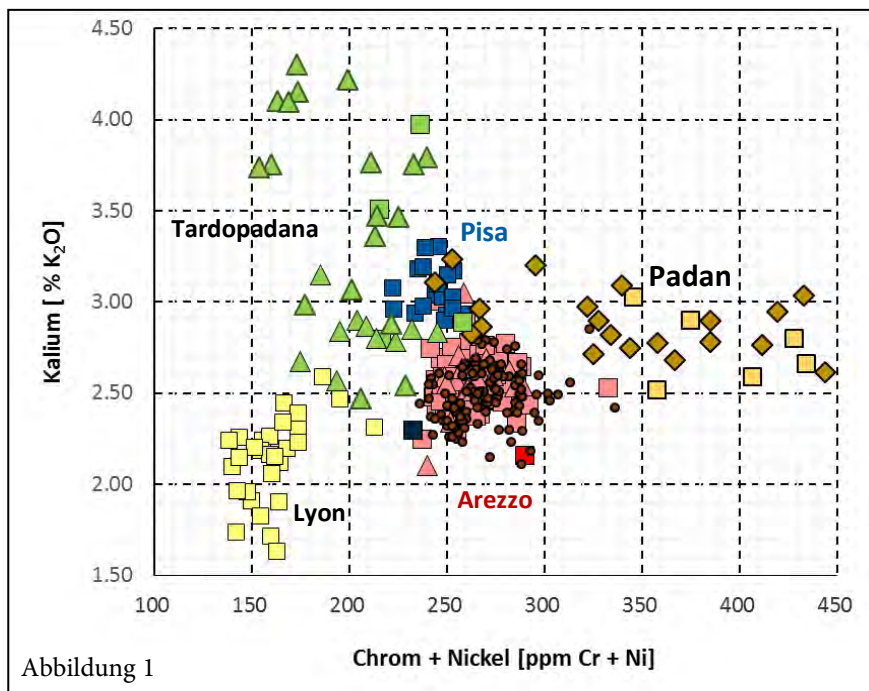


Abbildung 1

hatten. Bei Padana ist das die Untergruppe aus fünf Proben mit niedrigen Cr+Ni-Werten, bei Tardopadana werden Untergruppen durch unterschiedliche Konzentrationen von Na und K differenziert. Für diese Untergruppen sind die zugehörigen Stempel klar zugeordnet, die genauen Produktionsorte aber unbekannt.

Mit Hauptkomponentenanalyse (PCA) sind Pisa und Arezzo trotz der geringen chemischen Unterschiede klar getrennt (Abbildung 2). Dabei fallen zwei Proben aus dem Rahmen (in Abbildung 1 und 2 durch kräftigere Farben gekennzeichnet). Beide Proben sind deutlich sekundär verändert. Das zeigen hohe Gehalte an P und Ba, niedrige an K, Rb, (Ca, Si) und erhöhte Werte der nicht ausgelaugten Elemente (Ti, Fe, Zr). Dabei bleiben Cr und Ni im Gegensatz zu K etwa unverändert (Abbildung 1) und können so für die Herkunft

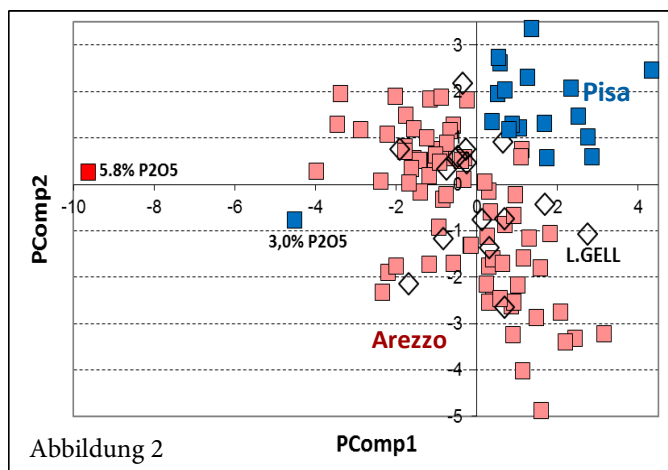


Abbildung 2

entscheidend sein. Die sekundär veränderte Probe aus Pisa liegt in beiden Diagrammen im Feld Arezzo, muss bei Berücksichtigung der Änderungstendenzen aber Pisa zugeordnet werden (was auch besser zu archäologischen Argumenten passt).

In Abbildung 2 sind alle gestempelten Scherben von Lucius Gellius durch Rauten gekennzeichnet. Sie sind alle Arezzo zuzuordnen. Von dessen Filiale in Lyon sind im Unterschied zu Produkten von Sentius und Ateius keine Importe in Kempten durch Analysen nachgewiesen (in Salzburg fehlen die Importe aus Lyon vollständig).

pRFA

Die sehr geringen Unterschiede in den Konzentrationen z. B. zwischen Arezzo und Pisa grenzen die Möglichkeiten der portablen RFA für sichere Herkunftsbestimmungen ein. Hier liegt nach eigenen Versuchen schon die Präzision der Messungen in der Größenordnung der minimalen Unterschiede, dazu kommt die schlechtere Repräsentativität der Oberflächenmessung am frischen Bruch bei maximal 0.5mm Informationstiefe gegenüber einer aus dem Innern der Scherbe entnommenen Pulverprobe. Auch die Differenzierung von Arezzo und Lyon durch zerstörungsfreie Analyse mit Messungen an gut erhaltenen Glanztonoberflächen von Scherben ist nicht gelungen (was auch an den mit pRFA nur sehr wenig präzise zu messenden aber entscheidenden Mg-Gehalten liegt).

Schlußfolgerungen

Nach den durch WD-RFA gesicherten Herkunftsbestimmungen wurde Kempten mit Produkten aus Südfrankreich sowie Arezzo und Pisa in Mittelitalien versorgt. Die norditalischen Fabrikate spielen hier eine untergeordnete Rolle. In Salzburg überwiegen die Importe aus Oberitalien. Dafür fehlen die Importe aus Lyon und Pisa. Auch wenn die Lage der beiden Städte am Nordrand der Alpen ähnlich ist, lassen sich durch die chemischen Analysen ganz andere Belieferungsstrukturen erkennen; sie liefern zudem neben der Zuordnung von Töpferstempeln wichtige Grundlagen für die archäologische Interpretation von Scherbenfunden.

Auch einige weitere Importe lassen sich sicher identifizieren (nicht in den Abbildungen eingetragen). In Kempten ist das ein analysierter Import von Puteolana (aus der Campana), drei Scherben aus La Graufesenque und zwei aus Lezoux (in Gallien). In Salzburg ließ sich der Import eines Gefäßes von Ostsigillata (ESB) aus Tralles, etwas östlich von Ephesus, nachweisen.

Literatur

- Daszkiewicz, M. und Schneider, G., 2012. Möglichkeiten und Grenzen zerstörungsfreier Analysen von Keramik mit pXRF. *Archäometrie und Denkmalpflege 2012*, Metalla Sonderheft 5. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. S. 167-170.
- Daszkiewicz, M., Schneider, G., Baranowski, M., Petrut, D., Rusu-Bolindeț, V. und Man, N., 2018. Moesian and Dacian sigillata – exploring regional patterns (a methodological approach using chemical analysis by WD-XRF and p-ED-XRF), *RCRFActa*, 45, S. 541-549.
- Kysela, J., Maggetti, M. und Schneider, G., 2013. Black-gloss (“Campanian”) pottery in the Late La Tène central Europe – Preliminary archaeological and archaeometric studies. *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 43, S. 215-235.
- Schindler Kaudelka, E., Schneider, G. und Zabezhlicky-Scheffenecker, S., 1997. Les sigillées padanes et tardo-padanes: Nouvelles recherches en laboratoire. In: L. Rivet, Hrsg. *S.F.E.C.A.G., Actes du Congrès du Mans*. Marseille: S.F.E.C.A.G. S. 481-494.
- Schneider, G., 1978. Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik, *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 3, S. 63-122.
- Schneider, G., 2006. Herkunftsbestimmung von Terra Sigillata aus Haltern und Oberaden, In: K. Roth-Rubi, et al., Hrsg. *Varia Castrisia - Haltern, Oberaden, Anreppen*, Bodenaltertümer Westfalens 42. Mainz am Rhein: Philipp von Zabern. S. 163-169.
- Schneider, G., 2017. Mineralogical and chemical alteration. In: A. Hunt, ed. *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford: Oxford University Press. S. 162-180.
- Schneider, G. und Daszkiewicz, M., 2006. Chemische Analysen zum Tafelgeschirr aus dem Militärlager von Dangstetten. In: K. Roth-Rubi, *Dangstetten III – Das Tafelgeschirr aus dem Militärlager von Dangstetten*. Stuttgart: Theiss, S. 169-193.
- Schneider, G. und Daszkiewicz, M., 2010. Testmessungen mit einem tragbaren Gerät für energiedispersive Röntgenfluoreszenz (p-XRF) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung archäologischer Keramik. In: O. Hahn, Hrsg. *Archäometrie und Denkmalpflege 2010*, Metalla Sonderheft 3. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. S. 110-112.
- Schneider, G. und Daszkiewicz, M., 2020. Die Ergebnisse der chemischen Analysen italischer Sigillaten aus Iuvavum/Salzburg. In: S. Schmid und M. Gschwind, *Italische Terra Sigillata aus Invavum/Salzburg*, Münchener Beiträge zur Provinzialrömischen Archäologie 9. Wiesbaden: Reichert. S. 29-37.
- Schneider, G., und Hoffmann, B., 1990. Chemische Zusammensetzung italischer Sigillata. In: E. Ettliger, et al., Hrsg. *Conspectus formarum terrae sigillatae Italico modo confectae*, Materialien zur römisch-germanischen Keramik 10. Bonn: Habelt GMBH S. 27-38.

Pottery from a medieval cemetery in Szurpiły, NE Poland: results of a pilot study

Malgorzata Daszkiewicz¹ and Ludwika Jończyk²

¹ Freie Universität Berlin, Institut für Prähistorische Archäologie, Fabeckstr. 23-25, 14195 Berlin, Germany / ARCHEA, Ogrodowa 8 m 95, 00-896 Warszawa, Poland, m.dasz@wp.pl, ² PhD candidate, University of Warsaw, Faculty of Archaeology, ul. Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa, Poland, ludwika.sawicka@uw.edu.pl

Site 8 at Szurpiły, dated to the 13th century, was the first known Yotvingian cemetery excavated using modern methods. According to written sources, the Yotvingians were a Prussian tribe who spoke a Baltic language. At this site, burnt bodies were deposited together with the remains of the funeral pyre directly on the surface of the cemetery (or in very shallow pits). A stone pavement was also found. The burials were very richly furnished with equipment including parts of dress, weapons, riding gear, ornaments and tools. Altogether 10,123 pieces of crushed pottery were found, 80% of them no larger than 2×2 cm. All items were meticulously destroyed by cutting and breaking, after which they were burnt together with their owner and spread across the surface. However, most of the pottery fragments do not show any signs of having been exposed to high temperatures that would have burnt them. Only 1,221 fragments appear to have been burned/over-fired (burned = damage of the pottery fabric during secondary exposure to fire; over-fired = damage of the pottery fabric during the original firing; in antiquity defective products were sometimes used at cemetery sites, and it is possible that this was what happened at Szurpiły). Twenty pottery fragments were selected for the pilot series of laboratory analysis to answer the following questions:

- To what extent does the simplified macroscopic classification of fabrics tally with the fabrics identified in the laboratory?
- What was the maximum temperature to which sherds macroscopically classified as over-fired or burned were exposed?
- What are the functional properties (water permeability and thermal shock resistance) of the sherds that do not appear to have been burned?

The analysis also aimed to examine the hypothesis that nearly all of the sherds were burnt together with other items during the funeral ceremony, but because of the properties of the raw materials from which the ceramic fabrics were made it was impossible to classify them macroscopically as having been burnt. Sherds selected for laboratory studies were subjected to MGR-, KH-analysis, chemical analysis by WD-XRF and analysis of functional properties (water permeability and thermal shock resistance). These analyses were financed by the National Science Centre, Project no. 2019/33/N/HS3/00167.

Results

Relationship between macroscopically defined fabrics and analysis results

First, the pottery fragments were sorted according to their surface colours (Fc1-3, 5, and 1/3) and 14 samples were selected for further description of their fabric structures. This macroscopic analysis of fabrics was limited to estimating the number, size and sorting of non-plastic particles as well as determining pore patterns. The field of vision was the surface of the cut-section cut in a plane perpendicular to the vessel's axis. The analysed samples have quite diverse fabric structures. Sand-sized grains of up to 0.5 mm predominate, additionally some grains in the 0.5–1.6 mm fraction are observed (the exception is one sample with only rare grains > 0.5 mm). There are only two samples in which single gravel-sized grains (up to 3 mm) can be seen in the sherd matrix. In one sample a piece of grog was observed. The recipes are different, and the proportion of grains varies from 10 to 30 vol.%. Pores are mostly elongated (in one sample they are of the bubble type), measuring up to 1.0 mm in length. Pore patterns are random or contiguous and parallel to the vessel

wall, reflecting the forming technique (wheel-thrown or wheel-shaped after coiling). MGR-analysis was used to define matrix groups, given that the thermal behaviour of the plastic part of the body during firing is governed by its chemical and phase composition. Unfortunately, because of their small size, MGR-analysis could not be performed on all samples. Four samples were too small even for abridged MGR-analysis. Therefore, thermal behaviour for these samples could only be determined based on the appearance of the samples after refiring at 1200°C after KH-analysis. This means that it is not possible to unequivocally integrate all samples into specific MGR-groups. Regardless of the problems with precise classification, there is no doubt that all of these ceramic samples were made from iron-rich non-calcareous raw materials. The differences in thermal behaviour are small, but they definitely indicate that the analysed fragments were not made from the same plastic material. Ten MGR-groups and four subgroups were distinguished. Eight samples represent six MGR-groups. Two subgroups were subjected to chemical analysis by WD-XRF. Two samples stand out: one because of its high SiO₂ content, and the other because of its high K₂O content and high Cu levels indicating that it had come into contact with a bronze object. The latter is the only analysed sample which represents Fc5 and the only sample that MGR-analysis showed to have an sMLT matrix type and a surface with a very thin, melted coating. Generally the contents of elements geochemically important in provenance studies indicate the use of raw materials of the same geological origin in all analysed sherds (Tab. 1).

Tab. 1. Analysis by WD-XRF, ignited, melted samples, oxides normalised to 100%, La,Ce,Pb and Th are omitted, l.o.i. at 900°C.

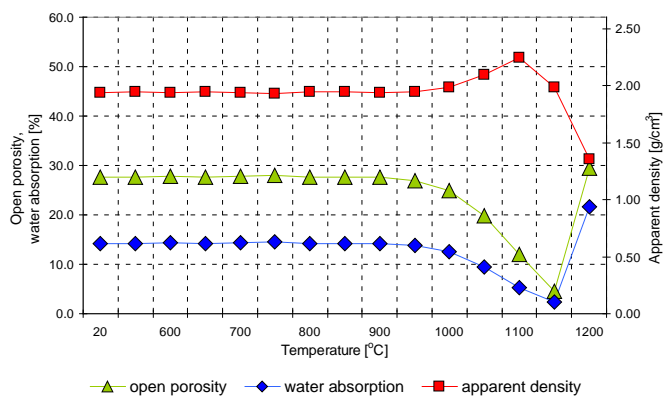
Macro fabric	MGR group	Lab. No.	wt. %										ppm										I.o.i. %	
			SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb		Ba
Fc 1/3	Sz-3	MD7276	69.23	0.724	15.05	5.99	0.099	1.52	1.22	1.43	4.02	0.705	85	68	38	42	82	126	136	35	264	15	743	3.44
Fc 3	Sz-3.1	MD7282	67.90	0.755	15.61	6.43	0.087	2.01	1.27	1.16	4.49	0.309	105	82	35	73	95	162	139	32	221	16	747	0.91
Fc 3	Sz-3.2	MD7284	67.91	0.762	15.49	6.15	0.051	1.32	1.18	1.38	4.28	1.464	89	77	31	55	89	165	111	34	280	19	750	4.16
Fc 2	Sz-5	MD7278	65.61	0.692	16.99	6.02	0.075	2.02	1.55	1.56	4.99	0.492	91	68	36	52	90	179	136	42	195	15	806	1.51
Fc 3	Sz-7	MD7283	65.55	0.818	16.24	6.71	0.076	2.31	1.68	1.54	4.71	0.376	96	80	36	57	107	169	176	40	228	18	782	1.21
Fc 5	Sz-8	MD7285	65.27	0.751	15.83	6.45	0.086	2.32	1.51	1.20	6.09	0.502	83	80	40	200	118	228	133	38	214	17	832	1.31
Fc 1	Sz-9	MD7272	70.62	0.683	14.69	5.47	0.051	1.41	1.09	1.41	4.12	0.438	79	74	33	51	94	156	102	31	236	15	579	6.34
Fc 1	Sz-10	MD7273	65.34	0.786	16.90	7.19	0.087	2.17	1.28	1.39	4.54	0.316	105	80	45	47	123	166	138	48	216	17	932	8.40
clay below humus		MD7292	80.58	0.536	9.52	3.48	0.059	1.04	0.74	0.80	3.16	0.086	52	38	20	14	35	97	78	26	270	12	404	2.56

Samples representing MGR-groups Sz-3 with subgroups Sz-3.1 and 3.2 are very similar to each other in chemical composition (also the recipes of their bodies are similar). Increased P₂O₅ content is probably related to the deposition of the pottery in a humus layer (the clay below the humus layer contains only 0.09 wt.% of P₂O₅). The possibility that this process may also have been compounded by alteration effects resulting from the sherds having lain in ashes following the funeral ceremony cannot be ruled out. Palynological profiles indicate that hardwood species available in 13th-century Szurpiły for the construction of funeral pyres included oak, hornbeam and alder, and it would be advisable to conduct model studies using their ashes (previous studies using ash from other tree species did not reveal any migration of phosphorous into the sherds).

Estimation of equivalent original firing temperature (Teq)

Original firing temperatures were studied using KH-analysis. This is based on the observation of changes in the values of apparent density, open porosity and water absorption with increasing firing temperature (Fig. 1). These values were estimated by hydrostatic weighing of one piece of each analysed sherd before and

Fig. 1. Results of K-H analysis. Sample Ft1 (MD7288).



after refiring. Ten samples were analysed: six macroscopically classified as burnt (temperature-macro-fabric: Ft1-3) and four as not burnt (macro-fabric Fc1-3). The estimated ranges of T_{eq} are: 850–900°C, 900–950°C, 950–1000°C (Tab. 2). These results do not correlate with the macroscopic classification of burnt/unburnt with one exception, namely an Ft3 sample classified macroscopically as burnt. Two zones are observed in cut-section: one was exposed to a temperature of about 1150°C (typical round closed pores are visible), and the other to a temperature of 950–1000°C. The shape of the K-H curves suggests that the macroscopically observed differences between fabrics Fc and Ft are related to differences in the composition of the ceramic body (thermal behaviour is determined by the chemical-phase composition of the fabric).

Tab. 2. Results of K-H analysis.

Macro fabric	Lab. No.	K-H analysis
		T_{eq}
Fc1	MD 7272	900 - 950°C
Fc1	MD 7273	850 - 900°C
Fc2	MD 7280	950 1000°C
Fc3	MD 7284	c. 900°C
Ft1	MD 7288	900 - 950°C
Ft1	MD 7286	900 - 950°C
Ft1	MD 7287	c. 850°C
Ft2	MD 7289	950 - 1000°C
Ft2	MD 7290	950 - 1000°C
Ft3	MD 7291	950 - 1000°C/1150°C

Functional properties (water permeability and thermal shock resistance)

Our study of functional properties involved a threefold measurement of water permeability: before and after heating at 400°C in air and after tenfold thermal shock at $\Delta T=400^\circ\text{C}$ using water as a cooling medium (samples were boiled in distilled water prior to analysis). Three sherds had well-preserved interior and exterior surfaces and were large enough to allow a sample of 2 cm in diameter to be removed. One sample represents a vessel which could be used for dry goods only. Two samples were water impermeable when impregnated by organic matter. But only one of the three samples was suitable for using as a cooking pot. This sample remained completely impermeable throughout the first stage of analysis, i.e. up to 24 hours. It also remained nearly impermeable after thermal shock (the outer surface only became moist after 6 minutes). The burning-out of organic matter causes a large increase in water absorption (drops seep through the outer surface after 50 minutes). The presence of organics may suggest intentional impregnation, but may also be related to the use of the vessel.

Summary

1. No correlation was found between macro-fabrics and the fabrics defined in the laboratory.
2. These limited preliminary analyses suggest that the Fc5 type pottery is a product from another workshop (regional import) than the other analysed fragments (F1-3 could be local). But SEM/EDS analysis should be done to check the migration of elements into the sherd from the clearly different outer layer. This layer (and the surface colour), taking into account its thermal behaviour, could be connected with the contact of this fragment with ash (deposition in a layer of ash after the funeral ceremony).
3. It seems very likely that nearly all of the pottery fragments were burnt after having been intentionally crushed, hence they were burnt together with other items during the funeral ceremony. This is not observed macroscopically as "burning" because the secondary exposure to fire did not cause macroscopically visible damage to the ceramic structure. The observation of old fractures indicates that some of the fragments came into contact with fire after they had been crushed (Fig. 2).



Fig. 2: Cut section, Fc1/3 (MD 7276)

References

- Daszkiewicz, M. and Maritan, L., 2017. Experimental Firing and Re-firing. In: A. Hunt, ed. *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford: Oxford University Press. pp. 487–508.
- Daszkiewicz, M., Schneider, G., Wetendorf, M. and Bobryk, E., 2015. The alteration effect of ashes – Model analysis on raw material from Musawwarat es-Sufra (Sudan). In: T. Gluhak, S. Greiff, K. Kraus and M. Prange, eds. *Metalla Sonderheft 7*, pp. 89–91.
- Jończyk, L., 2015. W królestwie Pikula. Z badań nad obrzędkiem pogrzebowym wczesnośredniowiecznej Jaćwieży. In: S. Wadył, M. Karczewski and M. Hoffmann, eds. *Materiały do Archeologii Warmii i Mazur (Warszawa–Białystok)*. pp. 235–244.

Archäometrische Charakterisierung einer neu entdeckten Keramikgattung aus der Spätbronzezeit Anatoliens

Dirk Paul Mielke¹, Mustafa Kibaroglu², Sonja Behrendt³ und Tillmann Viefhaus⁴

¹ Westfälische Wilhelms-Universität Münster, dirk.mielke@uni-muenster.de; ² Eberhard Karls Universität Tübingen, kibaroglu@gmail.com; ³ Paz Laboratorien für Archäometrie, s.behrendt@paz-lab.de; ⁴ TTI GmbH – ViefhausAnalytik TGU, tillmann.viefhaus@viefhausanalytik.com

Einleitung

Während der Ausgrabungen auf dem Oymaağaç Höyük (Nord-Türkei), der die Ruinen der hethitischen Kultstadt *Nerik* beherbergt, konnte eine bisher unbekannte Gattung spätbronzezeitlicher (ca. 1650–1200 v. Chr.) bemalter Töpferwaren identifiziert werden (Mielke, im Druck). Diese neue Keramik zeichnet sich durch Dekorationen mit flüchtig gemalten geometrischen Motiven in roter, rot-brauner und manchmal auch dunkelbrauner/schwarzer Farbe aus (Abbildung 1A). Alle Stücke sind mineralisch gemagert, auf der schnellrotierenden Drehscheibe hergestellt und unter oxidierender Atmosphäre gebrannt. Die neuentdeckte Keramikgattung existierte offensichtlich neben der dominierenden hethitischen Keramik, repräsentiert jedoch eine eigenständige regionale Töpfertradition der zentralen Schwarzmeerregion. Darüber hinaus kann sie wohl mit den historisch überlieferten Kaşkären verbunden werden, einer in der nördlichen Schwarzmeerregion ansässigen Bevölkerung, die archäologisch aber bisher nicht fassbar war. Aufgrund der besonderen historischen Bedeutung wurden archäometrische Analysen durchgeführt, um Materialeigenschaften, Herstellungstechnik und Herkunft dieser Keramik zu untersuchen. Für eine aussagekräftige Beurteilung wurden auch Proben der zeitgleichen hethitischen Keramik vom Oymaağaç Höyük in die Analysen miteinbezogen.



Abbildung 1: A) Beispiele der geometrisch bemalten Keramik aus Oymaağaç Höyük (Fotos: B. Çümen). B) Dünnschliffmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Proben (Fotos: M. Kibaroglu).

Analysen

Um eine erste Charakterisierung der bemalten und der hethitischen Keramik zu erlangen, wurden zunächst vor Ort chemische Analyse mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzanalysator (Niton XL3t-GOLDD+Hybrid, Thermo Scientific) durchgeführt (Behrendt, et al., 2018). Insgesamt konnten dabei 299 Proben chemisch analysiert werden, von denen 125 zur bemalten und 174 zur hethitischen spätbronzezeitlichen Keramikgattung gehören. Für die multivariate statistische Auswertung wurden 11 Elemente (Sr, Zr, Rb, Nb, Fe, V, Zn, Ti, K, Ca, Al) herangezogen. Als Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse können zwei eng beieinander liegende Hauptgruppen unterschieden werden (Abbildung 2). Unter Einbezug der archäologischen Informationen, zeigt sich, dass die 85 Proben der Gruppe 1 zu 61% aus bemalter und zu 39% aus hethitischer Keramik bestehen,

die 167 Proben der Gruppe 2a zu 74% aus hethitischer und zu 26% aus bemalter Keramik, und die 35 Proben der Gruppe 2b zu 80% aus bemalter und zu 20% aus hethitischer Keramik. Die bemalte Keramik findet sich demnach hauptsächlich in den Gruppen 1 und 2b, während in Gruppe 2a die hethitische Keramik dominiert. Dies deutet darauf hin, dass zwar unterschiedliche Rohstoffressourcen verwendet wurden, diese aber nicht aus geochemisch unterschiedlichen Regionen stammen. Außerdem zeigt die bemalte Keramik eine größere Variabilität in ihrer chemischen Zusammensetzung als die hethitische Keramik, was auf unterschiedliche Produktionsorganisation hinweist.

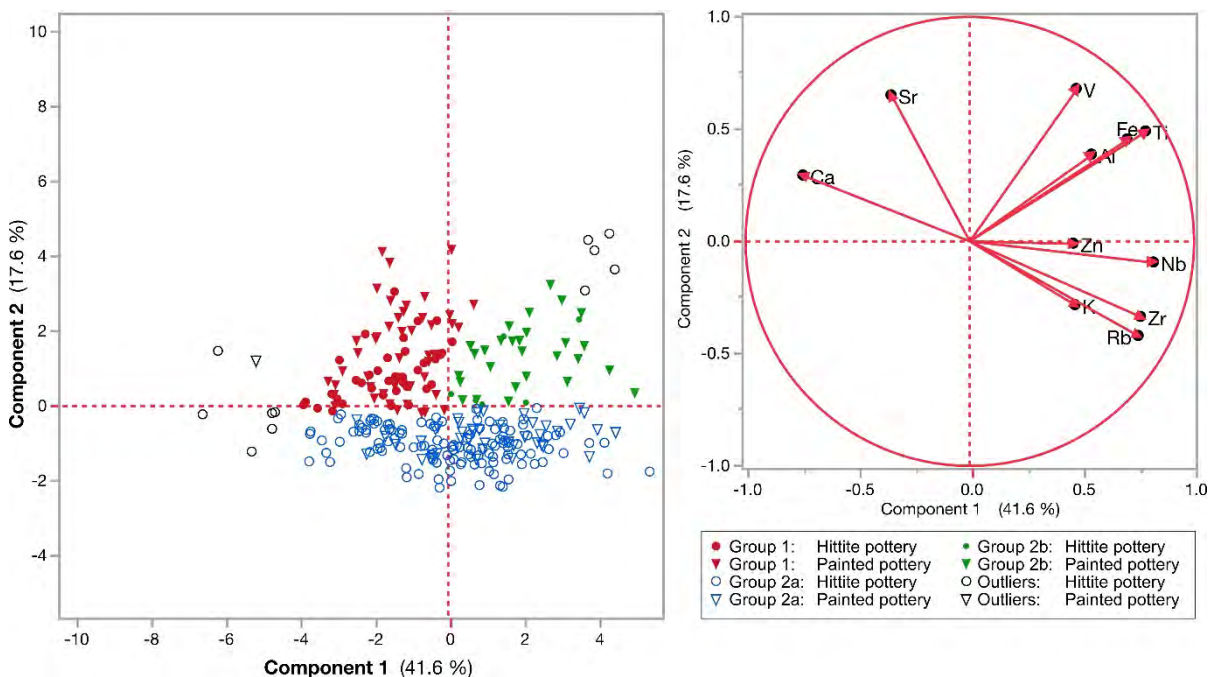


Abbildung 2: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der bemalten und der hethitischen Keramik und deren Verteilung auf die chemischen Gruppen (Grafik: S. Behrendt).

Nach diesen ersten Ergebnissen wurde eine petrographische Analyse ausgewählter Proben durchgeführt und 24 bemalte und 30 hethitische Keramikfragmente mit einem Standard-Polarisationsmikroskop (Zeiss Axio Imager 2) analysiert. Im Gegensatz zur chemischen Analyse wurden nun beide Keramikgattungen getrennt voneinander ausgewertet. Die bemalte Keramik ließ sich dabei in fünf Gruppen unterteilen, die hethitische hingegen nur in zwei. Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Herstellung beider Keramikgattungen verschiedene Tonquellen mit unterschiedlichen Tonarten verwendet wurden und dass das Rohmaterial durch Reinigen oder Magern sorgfältig aufbereitet wurde. Die bemalte Keramik wurde hauptsächlich aus nicht kalkhaltigen Tonen hergestellt und zeigt eine große Variabilität im verwendeten Rohmaterial (Abbildung 1B). Im Gegensatz dazu wurde die hethitische Keramik überwiegend aus kalkhaltigem Ton hergestellt, der wahrscheinlich von einer Tonlagerstätte stammt. In begrenztem Umfang wurde aber auch nicht-kalkhaltiger Ton verwendet. Alle hethitischen Töpferwaren haben auffälligerweise metamorphe und karbonatreiche Einschlüsse. Für die weitere archäologisch-historische Interpretation erfolgte dann ein Abgleich der Ergebnisse mit den geologischen Gegebenheiten in der Umgebung des Fundortes. Zusätzlich wurden sechs Proben für eine Untersuchung der verwendeten Malpigmente mittels Raman-Mikrospektroskopie (Horiba XploRa) ausgewählt. Die Ergebnisse zeigen, dass offensichtlich zwei unterschiedliche Pigmentmischungen verwendet wurden. Als Malpigment der roten Dekorationen konnte Hämatit (Fe_2O_3) identifiziert werden. Das dunkelbraune/schwarze Malpigment enthält neben Hämatit noch einen Zusatz auf Manganbasis, der aus einer Mischung aus Manganoisit (MnO) und Hausmannit (Mn_2O_4) besteht. Pigmente auf Eisenbasis werden in einer oxidierenden Atmosphäre in eine rote Farbe umgewandelt, während die dunkelbraune/schwarze Farbe

des Pigments auf Manganbasis unabhängig von der Brennatmosfera ist. Die roten Pigmente wurden vermutlich durch feines Schlämmen von Illit-reichen Tonen gewonnen. Die Zusätze auf Manganbasis wurden wohl absichtlich in die eisenreichen Illitbestandteile eingemischt, um eine dunkelbraune/schwarze Malfarbe ohne Brennen in reduzierender Atmosphäre zu erzeugen.

Ergebnisse und historische Interpretation

Das wichtigste Ergebnis der archäometrischen Analysen ist, dass sowohl die bemalte als auch die hethitische spätbronzezeitliche Keramik auf ähnliche Rohstoffquellen zurückgeführt werden können. Die petrographische Analyse zeigt, dass die Tonquellen beider Keramikgattungen weitgehend den geologischen Gebieten in der Umgebung des Beckens von Vezirköprü zugeordnet werden können, in dem sich die Fundstelle von Oymaağaç Höyük befindet. Darüber hinaus deutet sich an, dass es Unterschiede in der Nutzung der regionalen Rohstoffquellen gab. So liegen die Tonquellen für die bemalte Keramik vor allem nördlich und nordwestlich der Fundstelle, in der Nähe des Flusslaufs des *Kızılırmak*. Die archäometrischen Ergebnisse könnten somit unterschiedliche Siedlungsgebiete von Hethitern und Kaškäern andeuten.

In Bezug auf die Produktionstechniken kann festgehalten werden, dass beide Keramikgattungen sich sehr ähnlich sind und einer hoch entwickelten Produktion entstammen. Eine sorgfältige Auswahl der Rohstoffe und deren Aufbereitung ist bei allen untersuchten Proben erkennbar. Darüber hinaus ist eine hohe Kenntnis der Brennprozesse, die in oxidierender Atmosphäre bei einem Temperaturintervall zwischen 750 und 850 °C durchgeführt wurden, erkennbar. Auch die bewusste Verwendung eines manganbasierten Malpigments für die Dekoration der bemalten Keramik, macht ein ausgeprägtes Fachwissen sichtbar. Es ist daher wahrscheinlich, dass die beiden Keramikgattungen von professionell oder halbprofessionell arbeitenden Werkstätten produziert wurden.

Obwohl die bemalte Keramik makroskopisch gesehen ein homogenes Erscheinungsbild aufweist, haben die archäometrischen Analysen eine große Variabilität in der Verwendung der Rohstoffquellen ans Licht gebracht. Dies ist bemerkenswert, da die bemalte Keramik ein begrenztes Gefäßspektrum aufweist, bestehend aus Krügen, Kannen, Schalen und Töpfen, d.h. Formen, die in ihrer Gesamtheit als Serviergefäße charakterisiert werden können. Dies steht in auffälligem Kontrast zu der untersuchten hethitischen Keramik, die ein breites Gefäß- und Warenspektrum umfasst. Trotz dieser großen Variationsbreite zeigt die hethitische Keramik ein begrenztes Rohstoffspektrum. Diese Beobachtung passt sehr gut zu der Theorie einer stark zentralisierten Organisation der Keramikproduktion in der hethitischen Gesellschaft. Im Gegensatz dazu scheint die Produktion der bemalten Keramik vielfältiger organisiert gewesen zu sein. Die hier nur stark verkürzt vorgestellten archäometrischen Untersuchungen (Kibaroğlu, et al., im Druck) haben wichtige Erkenntnisse zur kulturhistorischen Beurteilung dieser bisher unbekanntem Keramikgattung erbracht.

Literatur

- Behrendt, S., Mielke, D.P., Czichon, R.M. und Yılmaz M.A., 2018. Chemische Klassifikation von Keramik- und Tonobjekten vom Oymaağaç Höyük-Nerik/Türkei. In: L. Glaser und Deutschen Elektronen-Synchrotron, Hrsg. *Archäometrie und Denkmalpflege 2018*. Jahrestagung am Deutschen Elektronen-Synchrotron, Hamburg, 20.-24. März 2018. Hamburg: Deutsches Elektronen-Synchrotron. S. 38–41.
- Kibaroğlu, M., Behrendt, S., Viefhaus, T. und Mielke, D.P., im Druck. Archaeometric Investigations of Late Bronze Age Painted Pottery from Oymaağaç Höyük/Nerik, Central Black Sea Region, Turkey. In: F. Manuelli und D.P. Mielke, D., Hrsg. *Late Bronze Age Painted pottery traditions at the margins of the Hittite state*. Oxford: Archaeopress.
- Mielke, D.P., im Druck. Geometric Painted Pottery of the Second Millennium BC in the Central Black Sea Region. A contribution to the archaeology of the Kaška. In: F. Manuelli und D.P. Mielke, Hrsg. *Late Bronze Age Painted pottery traditions at the margins of the Hittite state*. Oxford: Archaeopress.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Archäometrisch-historische Erkenntnisverdichtung: neue chemische Untersuchungen phönizischer Keramik aus La Fonteta (Spanien)

Sonja Behrendt¹, Boaz Paz¹, Alberto Lorrio Alvarado², Ester López Rosendo³, Mariano Torres Ortiz³ und Dirk P. Mielke⁴

¹ Paz Laboratorien für Archäometrie, info@paz-lab.de

² Universidad de Alicante, alberto.lorrio@ua.es

³ Universidad Complutense de Madrid, maestelo@ucm.es, mtorreso@ucm.es

⁴ Westfälische Wilhelms-Universität Münster, dirk.mielke@uni-muenster.de

Einleitung

Im Rahmen des Langzeitforschungsprojektes zur archäometrischen Untersuchung phönizischer Keramik auf der Iberischen Halbinsel konnte mittlerweile ein vergleichsweise dichtes Netz an archäologischen Fundorten mittels verschiedener chemischer Analysen untersucht werden (s. den Überblick in Behrendt und Mielke, 2014). Damit war es erstmals möglich regionale Gruppierungen herauszustellen und grundlegende wirtschaftsarchäologische Erkenntnisse zur Produktion und Distribution phönizischer Keramik auf der Iberischen Halbinsel sowie im westlichen Mittelmeerraum zu gewinnen. Auf dieser Grundlage können in der gegenwärtigen Projektphase nun einzelne archäologisch bedeutende Fundorte intensiver und detaillierter analysiert werden.

In einem aktuellen Teilprojekt steht die phönizische Siedlung von La Fonteta bei Guardamar del Segura in der Provinz Alicante (Comunidad Valenciana) im Fokus, die zu den bedeutendsten phönizischen Fundplätzen auf der ganzen Iberischen Halbinsel zählt. Die Siedlung war vor allem im 7. Jahrhundert v. Chr. von überregionaler Bedeutung und gehört zu den wenigen phönizischen Fundplätzen, die sich an der spanischen Levanteküste befinden. Nach Ende der Besiedlung im 6. Jahrhundert v. Chr. ist der Fundplatz von Sanddünen überdeckt worden, was für außergewöhnlich gute Erhaltungsbedingungen gesorgt hat. Erste archäologische Forschungen wurden in den 1990er und ersten 2000er Jahren von einem spanisch-französischen Team durchgeführt. Aus diesen ersten Ausgrabungen wurde bereits eine größere Anzahl an Proben mineralogisch analysiert (González Prats 2008, 2011; Montenat, et al., 2007; Seva, et al., 2011). Darüber hinaus konnten wir im Rahmen unseres überregionalen Projektes 23 Proben mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) untersuchen (Behrendt und Mielke, 2011). Dabei konnte die überregionale Bedeutung des Fundortes klar herausgestellt werden, doch gelang es nicht ein lokales Cluster zu identifizieren. Zudem hatte der Fundort eine auffällig hohe Anzahl an Ausreißern.

Seit 2018 werden an dem Fundplatz wieder neue Untersuchungen der Universität Alicante unter Leitung von Alberto Lorrio Alvarado durchgeführt. Im Zuge dieser Arbeiten standen auch archäometrische Keramikanalysen auf der Agenda, die in das Langzeitforschungsprojektes zur archäometrischen Untersuchung phönizischer Keramik auf der Iberischen Halbinsel eingebunden sind und in den PAZ-Laboratorien für Archäometrie (Bad Kreuznach) durchgeführt wurden. Dabei konnte ein breites Spektrum verschiedener phönizischer Warenarten des 7. und 6. Jahrhunderts v. Chr. (tongrundige, bemalte, rote und grauen Waren) analysiert werden. Ziel der Untersuchungen ist, die archäometrischen Erkenntnisse dieses außergewöhnlichen Fundortes zu präzisieren um so zu einer archäometrisch-historischen Erkenntnisverdichtung bei den Forschungen zur phönizischen Keramik auf der Iberischen Halbinsel zu erlangen. Diese Arbeit wurde im Rahmen des vom „Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades“ geförderten Projektes HAR2017-87495-P „Fenicios e indígenas en el Sureste de la Península ibérica: Bronce final y Hierro Antiguo entre el Vinalopó y el Segura“ durchgeführt.

Analysenmethoden

Für eine erste geochemische Charakterisierung der 50 Keramikproben aus La Fonteta wurden zunächst Mehrfachmessungen an frisch präparierten Bruchflächen der Scherben mit Hilfe eines portablen Röntgenfluoreszenzanalysators (Niton XL3t-GOLDD+Hybrid, Thermo Scientific) durchgeführt. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden anschließend mittels multivariater statistischer Methoden (Cluster- und Hauptkomponentenanalyse) ausgewertet, um festzustellen, inwieweit die untersuchten Keramikobjekte aus verschiedenen Tonmassen hergestellt wurden. Für die multivariate statistische Auswertung wurden 14 Elemente (Sr, Zr, Rb, Y, Zn, Ni, Cu, Pb, Cr, Nb, Fe, Ti, K, Ca) herangezogen.

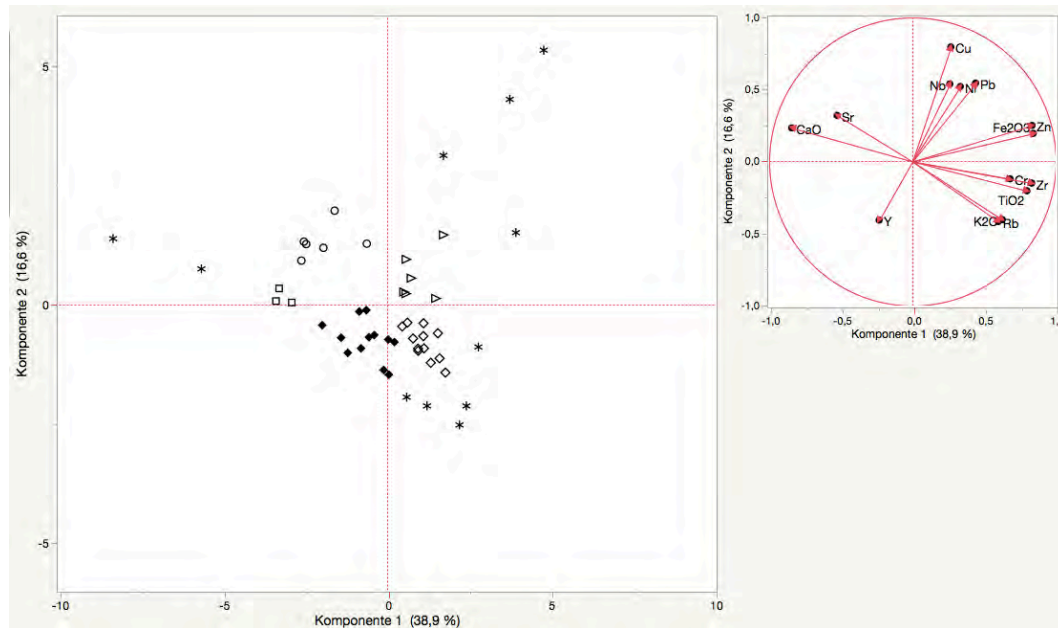


Abbildung 1: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der phönizischen Keramik aus La Fonteta. Als Rauten und Dreiecke dargestellt Hauptgruppe 1 mit den Subgruppen A (Dreiecke), Subgruppe B (gefüllte Rauten) und Subgruppe C (offene Rauten), Gruppe 2 (Kreise), Gruppe 3 (Quadrate) und Ausreißer (Sterne). Grafik: S. Behrendt.

Als Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse konnte eine Hauptgruppe (Gruppe 1), die sich in drei Subgruppen (A–C) differenzieren lässt, sowie zwei stärker streuende kleinere Gruppen (Gruppe 2 und 3) und 11 nicht gruppierbare Ausreißer bestimmt werden (Abbildung 1). Da mit Hilfe der portablen Röntgenfluoreszenzanalyse (p-RFA) die Messungen direkt an den Keramikobjekten vorgenommen werden und somit keine homogen aufbereiteten Proben zur Verfügung stehen, haben Art, Größe und Anzahl der Magerung einen Einfluss auf die Messergebnisse. Aufgrund dieser Einschränkung sowie der geringeren Messpräzision und Elementauswahl bei der p-RFA werden aktuell Analysen an Materialproben mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt.

Ergebnisse

Wie das Ergebnis der ersten Messungen mit Hilfe der p-RFA zeigt, lassen sich die Proben gemäß der statistischen Auswertung in verschiedene Gruppen einteilen (s. Abbildung 1). Im Hinblick auf das chemische Elementmuster unterscheiden sich die drei Subgruppen der Hauptgruppe (Gruppe 1) in den Eisen-, Calcium-, Strontium- und Kupfergehalten. Während die Subgruppe A (Dreiecke) und C (offene Rauten) durchschnittlich höhere Eisengehalte aufweisen, grenzt sich Subgruppe B (gefüllte Rauten) durch höhere Calcium- und Strontiumwerte ab. Zudem kennzeichnet sich Subgruppe A durch einen höheren Kupfergehalt.

Unter Einbezug der archäologischen Informationen, zeigt sich, dass in den Subgruppen jeweils verschiedene Keramikwaren dominieren. So werden die Subgruppen A und C vorwiegend von der roten Ware und bemalten Keramik geprägt, während in Subgruppe B die Waren der grauen und tongrundigen Keramik überwiegen. Dieses Ergebnis deutet auf eine Differenzierung in der Keramikproduktion hin. Im Vergleich zur Hauptgruppe 1 variiert das chemische Elementmuster der Gruppe 2 (Kreise) maßgeblich in den herkunftsweisenden Markerelementen Rubidium, Zirkonium und Strontium, weshalb von der Verwendung von Rohstoffquellen einer anderen Provenienz auszugehen ist. Hervorzuheben ist weiterhin, dass in Gruppe 2 zwei Amphoren gehören, die archäologisch als Import anzusprechen sind. Die Gruppe 3 (Quadrate) wird nur aus zwei handgemachten tongrundigen Töpfen und einem Teller mit rotem Überzug gebildet. Diese kleine Gruppe weist chemisch gesehen sehr hohe Calciumgehalte auf und weicht in ihren Zirkonium- und Strontiumgehalten deutlich von den anderen beiden Gruppen ab. Die restlichen 11 Keramikproben bestehen jeweils aus vollkommen andersartigen Elementmustern und werden daher als Ausreißer bezeichnet.

Wie die ersten Ergebnisse der chemischen Klassifikation mittels p-RFA verdeutlichen, wurden die in La Fonteta gefundenen Keramikobjekte aus unterschiedlichen Tonmassen gefertigt, deren Rohstoffe teils aus überregionalen Quellen stammen müssen. Somit spiegeln auch unsere Ergebnisse die von den Ausgräbern festgestellte besondere Situation dieses Handelsplatzes von La Fonteta wieder. Nach Vorliegen aller Laborergebnisse werden die Daten weiterführend ausgewertet und in einem weiteren Schritt vergleichend den bisherigen Daten aus dem Langzeitforschungsprojektes zur archäometrischen Untersuchung phönizischer Keramik auf der Iberischen Halbinsel gegenübergestellt.

Literatur

- Behrendt, S. und Mielke, D.P., 2011. Provenienzuntersuchungen mittels Neutronenaktivierungsanalyse an phönizischer Keramik von der Iberischen Halbinsel und aus Marokko. *Madrider Mitteilungen*, 52, S. 139–237.
- Behrendt, S. und Mielke, D.P., 2014. Archaeometric Investigation of Phoenician Pottery from the Iberian Peninsula. In: P. Bieleński, M. Gawlikowski, R. Koliński, D. Ławecka, A. Sołtysiak und Z. Wygnańska, Hrsg. *Proceedings of the 8th International Congress on the Archaeology of the Ancient Near East*, 30 April - 4 May 2012, University of Warsaw. Vol. 2. Excavation and Progress Reports, Posters. Wiesbaden: Harrassowitz. S. 635–643.
- González Prats, A., 2008. Avance de los análisis de caracterización de las cerámicas de La Fonteta, in: J.P. Vita, J.Á. Zamora, Hrsg. *Nuevas perspectivas II. La arqueología fenicia y púnica en la Península Ibérica*, Cuadernos de arqueología mediterránea. Barcelona: Universitat Pompeu Fabra, S. 53–79.
- González Prats, A., 2011. Estudio arqueométrico de las cerámicas, 1. Fichas descriptivas. In: A. González Prats, J. Elayi, et al. Hrsg. *La Fonteta. Excavaciones de 1996–2002 en la colonia fenicia de de la actual desembocadura del río Segura (Guardamar del Segura, Alicante)*, vol. 1. Alicante: Seminarios Internacionales de Temas Fenicios. S. 109–243.
- Montenat, C., Lerouge, G. und Barrier, P., 2007. Origine des céramiques de La Fonteta d'après l'analyse pétrographique. In: P. Rouillard, E. Gailledrat und F. Sala, Hrsg. *L'établissement protohistorique de La Fonteta (fin VIIIe – fin VIe siècle av. J.-C.)*, Collection de la Casa de Velázquez, 96, Fouilles de la rábita de Guardamar, 2. Madrid: Casa de Velázquez. S. 477–491.
- Seva, R., Biete, C., Landete, M.D. und Vidal, G., 2011. Estudio arqueométrico de las cerámicas, 2. In: A. González Prats, J. Elayi, et al., Hrsg. *La Fonteta. Excavaciones de 1996–2002 en la colonia fenicia de de la actual desembocadura del río Segura (Guardamar del Segura, Alicante)*, vol. 1. Alicante: Seminarios Internacionales de Temas Fenicios. S. 244–258.

Back to Black: a Mineralogical and Chemical Characterisation of Atticising 4th Century B.C. Black Gloss

*Baptiste Solard^{1,2}, Christoph Berthold², Silvia Amicone^{2,3}, Beatrice Boese^{2,4},
Lars Heinze⁵, Claudia Lambrugo⁶ and Klaus G. Nicke²*

¹ *Institut für Naturwissenschaftliche Archäologie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Germany*

² *Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Germany*

³ *Institute of Archaeology, University College London, United Kingdom*

⁴ *Institut für Klassische Archäologie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Germany*

⁵ *Institut für Archäologische Wissenschaften, Universität Frankfurt am Main, Germany*

⁶ *Dipartimento di Beni Culturali e Ambientali, Università degli Studi di Milano, Italy*

Abstract

Previous studies on Attic Black Gloss (BG) technology focused mostly on pottery productions from Greece. However, BG dispersed across the Mediterranean over several centuries, constituting one of the most wide-spread decoration techniques from the Archaic to the Hellenistic times. Focusing on both Attic and Atticising BG productions from Sicily and Turkey, our work aims to shed new lights on BG technology and its transmission through the Mediterranean. For this purpose, we applied an integrated analytical approach, aiming to characterise both the chemistry and the mineralogy of our BG samples. This approach includes micro X-ray diffraction (μ -XRD²), energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and micro Raman spectroscopy analyses. Specimens from the 4th century B.C. from Gela, Iasos, and Priene were analysed. These assemblages reflect different productions, as shown by previous chemical and petrographic analyses. Our preliminary results illustrate that these distinct production groups are characterised by significant compositional differences, indicating not only their various provenances but also their diverse production technology. It is especially highlighted by the mineralogical composition of the glosses, as shown by μ -XRD², suggesting the presence of different associations of iron oxides in the various production groups identified. Thus, this study could lead to a significant advancement in the understanding of BG technology and its diffusion in the Mediterranean.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Organik

Biominalisate

Aurignacien-zeitliche Mammutelfenbeinartefakte (Hohle Fels, Schwäbische Alb): Potenzial elementarer Bildgebungsverfahren für die Untersuchung der Diagenese und Provenienz

Ina Reiche¹⁻³, Katharina Müller⁴, Laurent Tranchant⁵, Laurent Pichon^{2,3}, Quentin Lemasson^{2,3}, Sebastian Schoeder^{4,5} und Nicholas J. Conard⁶

¹ PSL Universität, ENSCP, IRCP, UMR 8247 CNRS, PCMTH, 75005 Paris, FR, ² C2RMF, Palais du Louvre, 75001 Paris, FR, ³ NewAGLAE, FR 3506 CNRS/Ministère de la Culture, Palais du Louvre, 75001 Paris, FR, ⁴ IPANEMA, USR 3641 CNRS, Ministère de la Culture, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Université Paris-Saclay, 91192 Gif-sur-Yvette, FR, ⁵ Synchrotron SOLEIL, BP 48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, FR, ⁶ Abt. Ältere Urgeschichte und Quartärökologie, Uni Tübingen, Burgsteige 11, 72070 Tübingen, Dt.

Einleitung und Ziele der Untersuchungen

Unter urgeschichtlichem Fundmaterial spielen Artefakte aus Mammutelfenbein eine wichtige Rolle. Als wertvolles Ausgangsmaterial wurde es für die ersten Schmuck- und Kunstobjekte verwendet. Diese Objekte stehen in engem Zusammenhang mit dem Erscheinen der modernen Menschen in Europa. Bei archäologischen Grabungen wurden in den Höhlen im Ach- und Lonetal, Schwäbische Alb, in Aurignacien-zeitlichen Schichten zahlreiche Objekte aus Mammutelfenbein und –knochen entdeckt (z. B. Conard, 2003; Ebinger-Rist, et al., 2018; Conard und Malina, 2008 2009, Conard; 2009).

Der Hohle Fels bezeichnet eine Karsthöhle im Achtal bei Schelklingen in Baden-Württemberg. Seit dem 19. Jh. wurden in der Höhle prähistorische Funde entdeckt. Sehr bemerkenswert sind die 2008 in der Schicht V (älteres Aurignacien, mindestens 35.000 cal BC) zutage geförderte „Venus vom Hohle Fels“ sowie Tierfiguren und Musikinstrumente. Die Höhle gehört zu den bedeutendsten Fundplätzen des Jungpaläolithikums in Mitteleuropa und wurde 2017 in die Liste der UNESCO-Welterbestätten aufgenommen. Sie wurde bereits durch den *Homo neanderthalensis* besiedelt, der dann vom *Homo sapiens* abgelöst wurde. Daher stellen die Artefakte aus dem Hohle Fels passende Untersuchungsobjekte dar, um die regionale und überregionale Nutzung des Ausgangsmaterials Mammutelfenbein im Aurignacien, und somit die Lebensweisen des frühen *Homo sapiens* in Europa zu untersuchen.

Urgeschichtliches Mammutelfenbein besteht wie Elefanteneifenbein und Knochen aus einer organischen Phase, dem Kollagen, und einer mineralischen Phase, dem Apatit, deren Verhältnis allerdings im Vergleich zu rezenten Elfenbein und Knochen in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen diagenetisch verändert ist (Müller und Reiche, 2011).

Ziel der Untersuchungen ist es, anhand der chemischen Zusammensetzung der Aurignacien-zeitlichen Mammutelfenbeinartefakte Elemente als fundplatzspezifische Marker zu identifizieren, die einerseits mit dem Lebensraum der Individuen oder andererseits mit der von den örtlichen Lagerungsbedingungen abhängenden Veränderungen der Artefakte im Laufe der Zeit zusammenhängen. Die Analysemethoden müssen aufgrund des wertvollen Charakters der Fundstücke nicht-invasiv sein. Die neuen Ergebnisse zu den Hohle Fels Artefakten sollen mit der vorhandenen Datenbank zu zeitgleichen Artefakten anderer europäischer Regionen von Frankreich bis einschließlich Russland verglichen werden (Reiche, et al., 2018).

Material und Methoden

Eine Auswahl an Aurignacien-zeitlichen Elfenbein- und Knochenartefakten aus der Hohle Fels Höhle sind mit Ionenstrahl-Bildgebung (mikro-PIXE-PIGE-RBS) am Teilchen-beschleuniger NewAGLAE sowie mit Synchrotron-induziertem mikro-Röntgen-Fluoreszenz-Imaging und -Absorptionsspektroskopie (mikro-RFA/XAS) an der Linie PUMA/SOLEIL untersucht worden. Beide Messplätze erlauben nicht-invasive Untersuchungen der Artefakte mit hoher Empfindlichkeit und hoher räumlicher Auflösung. Durch diese Methodenkombination können die chemischen Elemente von C bis U und deren Verteilung auf Haupt-, Neben- und Spurenelementniveau zerstörungsfrei qualitativ und quantitativ bestimmt werden. New AGLAE/C2RMF ist ein 2 MV Tandembeschleuniger (Pelletron 6SDH-2) und ermöglicht kombinierte 3 MeV Mikro-PIXE/PIGE/RBS Bildgebung mit einer räumlichen Auflösung bis zu $(6 \times 3) \mu\text{m}^2$. Eine Fläche bis $(20 \times 20) \text{cm}^2$ kann analysiert werden. Der Messkopf umfasst fünf PIXE-, einen RBS-Außendetektor (130°), einen PIGE-Detektor und ein Mikroskop (Reiche, et al., 2018).

Für die Untersuchungen bei PUMA/SOLEIL wurde der Mikrostrahl Aufbau genutzt (Strahlgröße $3 \times 5 \mu\text{m}^2$, 45° -Geometrie, SDD-Detektor, Mikroskop). Der Aufbau ermöglichte mikro-RFA Bildgebung bei 18 keV und mikro-XANES Messungen an den Fe, Mn, Sr und Zn-Absorptionskanten der Hohle Fels Artefakte.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Illustration der Ergebnisse wurden vier charakteristische Elemente ausgewählt, die im Folgenden diskutiert werden: F und Fe, die hauptsächlich durch Diagenese angereichert werden, P, das für die Elfenbein- bzw. Knochenzusammensetzung spezifisch ist und Zn, ein biogenes Element, das nur schwach durch Diagenese beeinflusst wird.

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse von PIXE- und RFA-Imaging am Beispiel der Probe AI-HoFels_01 (archäol. Referenz: Qu. 100, Nr. 1685, GH 31, BEST EB, Z -3,02) illustriert. Die erhaltenen Elementverteilungsbilder zeigen deutlich, dass sich Fe hauptsächlich im Riss befindet, wohingegen P und Zn sich relativ homogen über das Elfenbeinmaterial verteilen. Das bestätigt frühere Studien der Elfenbein-Diagenese.

Für die Fe-Verteilung erhält man mit beiden Aufbauten sehr ähnliche Ergebnisse. Bei der Betrachtung anderer Elemente zeigen sich die Vor- und Nachteile der jeweiligen Aufbauten: Der PUMA RFA-Setup erlaubt keinen Nachweis von Elementen leichter als Ca (Messungen an Luft), aber zeigt eine höhere Nachweisempfindlichkeit für schwere Elemente sowie eine höhere räumliche Auflösung. Der PIXE-Setup erlaubte keine gute Kartierung des Zn-Gehaltes. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der geringeren Zählrate durch den Einsatz eines Al-Filters für die PIXE-Messungen und in der Differenz der Fluoreszenzquantenausbeuten zwischen protoneninduzierter Emission (New AGLAE) und photoneninduzierter Emission (PUMA).

Der NewAGLAE-Aufbau hat den Vorteil, dass simultan zu den PIXE-Messungen Analysen mittels PIGE und RBS möglich sind. Durch PIGE können leichte Elemente wie F, Na, Mg, Al und P nachgewiesen werden. Insbesondere der F-Nachweis hat Bedeutung für die Bewertung diagenetischer Prozesse und kann zur relativen Datierung herangezogen werden (800 ppm F in AI-HoFels_01). RBS wird für die Analyse von C, N und O (wichtige Elemente für den Kollagenachweis) verwendet, wobei es Haupt- oder mindestens Nebenelemente sein müssen.

Die ersten Ergebnisse dieser Studie illustrieren anschaulich die Komplementarität der beiden Messaufbauten und ihr Potential für die nicht-invasive, materialanalytische Untersuchung von Elfenbein- und Knochenartefakten (Abbildung 3).

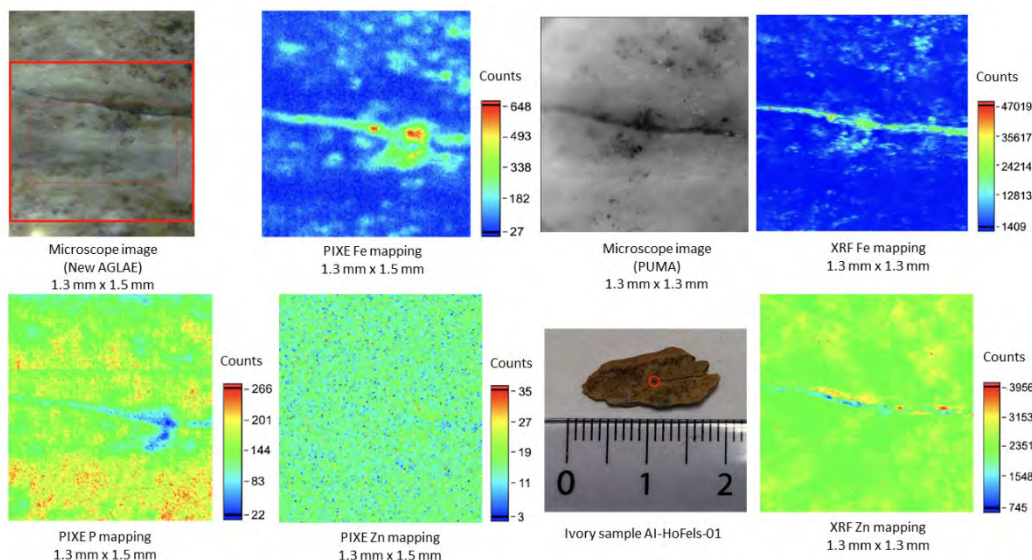


Abbildung 1: Ausgewählte chemische Verteilungskarten (P, Fe und Zn) am NewAGLAE Messplatz (PIXE) und der PUMA beamline (mikro-RFA) eines Bereichs auf der Oberfläche der Probe AI-HoFels_01.

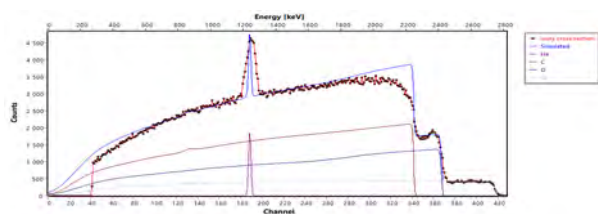


Abbildung 2: RBS Spektrum und Simulation (C, O, Ca) der Probe AI-HoFels_06 mit organischem Rest.

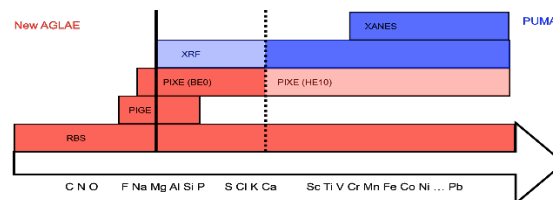


Abbildung 3: Effizienter Nachweis der chemischen Elemente durch die Methodenkombination.

Zusammenfassung und Ausblick

NewAGLAE und PUMA bieten ergänzende nicht-invasive Verfahren zur Untersuchung der gesamten chemischen Zusammensetzung von prähistorischem Elfenbein und Knochen Haupt-, Neben- und Spurenelementniveau. Die chemische Bildgebung von leichten bis schweren Elementen auch auf Spurenelementebene in paläolithischem Fundmaterial ermöglicht die Bestimmung zuverlässiger Marker für fundortspezifische und diagenetische Charakteristika. Die Daten zu fundplatzspezifischen Elementen des Mammutelfenbeins vom Hohle Fels werden im weiteren Verlauf des Projektes mit denen anderer europäischer Fundplätze sowie mit Knochenmaterial verglichen, um Rückschlüsse über die regionale und/oder überregionale Nutzung dieses symbolträchtigen Ausgangsmaterials ziehen zu können.

Literatur

- Conard, N.J., 2003. Palaeolithic ivory sculptures from Southwestern Germany and the origins of figurative art. *Nature*, 426, S. 830–832.
- Conard, N.J. und Malina, M., 2008. Die Ausgrabung 2007 im Hohle Fels bei Schelklingen, Alb-Donau-Kreis, und neue Einblicke in die Anfänge des Jungpaläolithikums. *Archäologische Ausgrabungen Baden-Württemberg 2007*, S. 17–20.
- Conard, N.J. und Malina, M., 2009. Spektakuläre Funde aus dem unteren Aurignacien vom Hohle Fels bei Schelklingen, Alb-Donau-Kreis. *Archäologische Ausgrabungen Baden-Württemberg, 2008*, S. 19–22.
- Conard, N. J., 2009. A female figurine from the basal Aurignacian of Hohle Fels Cave in southwestern Germany. *Nature letters*, 459, S. 248–252.
- Ebinger-Rist, N., Wolf, S., Wehrberger, K. und Kind, C.-J., 2018. L'homme-lion d'Hohlenstein – Stadel. *L'anthropologie*, 122, S. 415–436.
- Müller, K. und Reiche, I., 2011. Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-PIXE/PIGE with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites: Abri Pataud and Isturitz, France. *Journal of Archaeological Science*, 38, S. 3234–3243.
- Reiche, I., Heckel, C., Müller, K., Jöris, O., Matthies, T., Conard, N.J., Floss, H. und White, R., 2018. Combined non-invasive PIXE/PIGE analyses of mammoth ivory from Aurignacian archaeological sites. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, S. 7428–7432.

Untersuchung der potenziellen Schädigung von Papier durch Strahlung aus Röntgenfluoreszenz-Laborgeräten im Rahmen zerstörungsfreier Analysen

Stefan Röhrs¹, Georg Josef Dietz² und Ute Henniges³

¹ Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, SPK

² Kupferstichkabinett, Staatliche Museen zu Berlin, SPK

³ Universität für Bodenkultur Wien; Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart

Einführung

Die Untersuchung von Papier und darauf befindlicher Schreib- und Zeichenmaterialien mittels (Mikro-)Röntgenfluoreszenzanalyse hat sich im Laufe der 1990er Jahre etabliert und ist heute ein wichtiger Bestandteil sogenannter zerstörungsfreier kunsttechnologischer Untersuchungen. Wenig Aufmerksamkeit wurde bisher der Frage gewidmet, ob der Energieeintrag zu einer veränderten Materialalterung insbesondere am Papierträger führt. Mit bloßem Auge sind unmittelbar nach einer Messung zumeist keine Veränderungen am Untersuchungsobjekt erkennbar, jedoch ist durch den Energieeintrag eine Schädigung möglich, die zu einer veränderten Materialalterung führt, wie vergleichbare Untersuchungen zu Protonenstrahlung auf Papier gezeigt haben (Milota, et al., 2007). Aus dem Bereich der Röntgenphotoelektronenspektroskopie gibt es ebenfalls Untersuchungen, die eine Schädigung von Cellulose durch Röntgenstrahlung belegen (Wagner, 1984; Brown, et al., 1992). Inwieweit diese Erkenntnisse auch eine Relevanz für Röntgenbestrahlung im Zuge von Röntgenfluoreszenzanalysen an Werken aus Papier besitzen, war die Fragestellung der Untersuchung.

Material und Methodik

Für die Untersuchungen zum Schadenspotenzial wurden repräsentative Proben historischer Hardernpapiere aus dem 15. bis 19. Jh. sowie modernes Whatman No. 1 Filterpapier ausgewählt und exemplarisch der Strahlung aus Röntgenfluoreszenz-Laborgeräten ausgesetzt und anschließend künstlich gealtert. Die Papiere wurden einerseits großflächig (Proben 1,5 cm x 1,5 cm) sowie punktförmig (Durchmesser ca. 100 µm) mit unterschiedlichen Strahlendosen bestrahlt. Anschließend wurden die Papierproben einer beschleunigten Alterung im Klimaschrank zunächst bei 80 °C und dann in einem zweiten Schritt bei 90 °C im geschlossenen Behälter bei kontrollierter Feuchte unterzogen.

Für die punktförmige Bestrahlung wurden ein ArtTAX Pro (Fa. Bruker) mit Polykapillarlinse für die Fokussierung des Röntgenstrahles verwendet. Die Bestrahlungsdauer lag bei 2 min, 6 min, 15 min, 40 min und 2 h sowie einige Spots für 6 h bei 45 kV und 500 µA Röhrenspannung und -strom. Die flächige Bestrahlung wurde für 2 h mit einem ED 2000 (Fa. Oxford) bei von 12 kV Röhrenspannung, einem Röhrenstrom von 1000 µA und mit einem dünnen Aluminium-Filter (12 µm) durchgeführt. Alle Bestrahlungen fanden an Luft statt.

Nach den einzelnen Etappen wurden die Papiere mit bloßem Auge und unter mikroskopisch untersucht und ihr Zustand dokumentiert. Dazu wurden mikroskopische Aufnahmen angefertigt (Keyence VHX-500FD, Dino-Lite AM4013FVT2, Zeiss Discovery V8 Binokular mit Jenoptik – ProgRes CFcool). Farbmessungen im CIE L*a*b* Farbraum wurden mit einem Zeiss vis-Spektrometer (MCS621 vis III), gekoppelt an ein Discovery V8 Binokular, durchgeführt. In das Glasfaserinterface des Binokulars wurde eine Blende eingelegt, die es ermöglicht, den Bereich der bei der vis-Spektroskopie erfasst wird auf das Zentrum des mikroskopischen Sichtfelds zu begrenzen. Für

diese Untersuchung wurde der Bereich auf 60 µm Durchmesser eingestellt. Farbdifferenzen wurden mit der Farbabstandsformel CIE DE2000 berechnet.

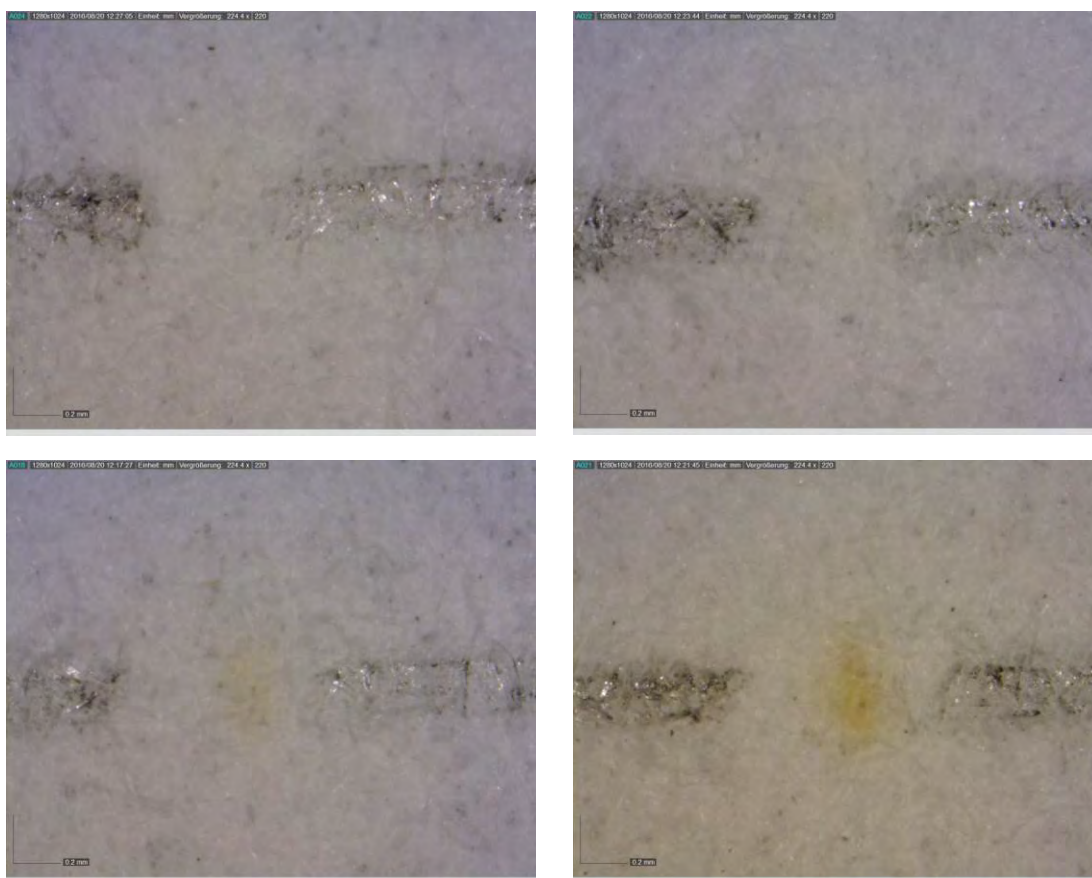


Abbildung 1: Papier P1 (Whatman No. 1 Filterpapier) nach 15 min, 40 min (oben, links und rechts), 2 h und 6 h (unten, links und rechts) Bestrahlung und der ersten Alterung (25 Tage bei 80 °C und ~50 % r.F.).

Ergebnisse

Direkt nach der Röntgenbestrahlung waren durch Prüfung mit bloßem Auge und unter dem Mikroskop keine Veränderungen an den Papieren zu erkennen. Bei längeren Bestrahlungszeiten (ab 40 min) haben die meisten μ -Punktbestrahlungen jedoch Veränderungen an den getesteten Papieren hervorgerufen, die nach anschließender künstlicher Alterung in Form gelblich-bräunlicher Verfärbungen im bestrahlten Bereich sichtbar wurden und somit als Schaden eingestuft werden können (Abbildung 1). Bei den meisten Proben kann bei einer Bestrahlungszeit von 15 min der Beginn einer Veränderung vermutet werden. Bei Punktbestrahlungen, die einer üblichen Messdauer (2 min und 6 min) entsprechen und bei den großflächig bestrahlten Proben, hat die eingebrachte Dosis in Kombination mit den gewählten Parametern der künstlichen Alterung keine erkennbare Veränderung an den Papier-Proben hervorgerufen. Die hervorgerufenen Farbveränderungen lassen sich auch messtechnisch verifizieren (Abbildung 2). Farbmessungen nach 2 und 6 min konnten mangels visueller Identifizierung der bestrahlte Position nicht durchgeführt werden.

Eine zweite Alterung konnte zeigen, dass die Farbveränderung nicht bei allen Papieren nach der ersten Alterung schon das Endstadium erreicht hat, sondern sich durchaus noch weiter intensivieren kann. Die unterschiedliche Reaktion der Probenpapiere auf die Bestrahlung und anschließende Alterung ist auf die Variationen in der Materialzusammensetzung und Herstellung sowie die individuelle Voralterung der historischen Papiere zurückzuführen. Weitere Untersuchungen zu der Strahlendosis und den dadurch induzierten Effekten an Papier sind geplant.

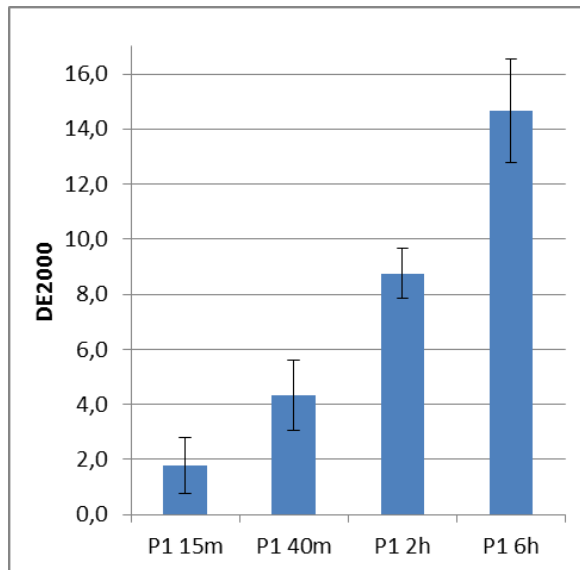


Abbildung 2: Farbmessung am Papier P1 (Whatman No. 1, modern) nach 15 min, 40 min, 2 h und 6 h Bestrahlung und der ersten Alterung (25 Tage bei 80 °C und ~50 % r.F.).

Die Ergebnisse zeigen aber schon jetzt, dass eine Röntgen-Bestrahlung von Papier mit Laborgeräten durchaus Veränderungen hervorrufen kann, die erst nach anschließender Alterung sichtbar werden. Abhängig vom Papier, der spektralen Energieverteilung, der Röntgenquelle, der Strahlendosis sowie den Parametern der künstlichen Alterung, können die bestrahlten Stellen als mehr oder weniger deutliche Verfärbung hervortreten, so dass Röntgenfluoreszenzanalysen nicht per se als zerstörungsfrei gelten können. Ihre Anwendung und die gewählten Parameter sind sehr sorgfältig abzuwägen und zu wählen, wenn es um die Untersuchung von Kunst und Kulturgut geht.

Danksagung

Unser Dank gilt Carlos Morales-Merino und Simon Kunz für die Durchführung der Messungen und Bestrahlungen sowie Ina Reiche und Stefan Simon für die Unterstützung der Untersuchung.

Literatur

- Milota, P., Wünschek, B., Kutschera, W., Reiche, I., Schreiner, M., Thobois, E. und Golser, R., 2007. PIXE in Vienna: systematic investigations on the influence of proton beams in paper. In: B. Reißland, A.E. Bülow und A. Pataki, Hrsg. *50 Years IADA 1957-2007. IADA XI. Congress*. Göttingen: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek. S. 65.
- Wagner, C.D., 1984. The contribution of bremsstrahlung to radiation damage by ESCA. *Surface and Interface Analysis*, 6(2), S. 90-91.
- Brown, N.M.D., Hewitt, J.A. und Meenan, B.J., 1992. X-ray photoelectron spectroscopy and infra-red studies of X-ray-induced beam damage of cellulose, ethyl cellulose and ethyl-hydroxyethyl cellulose. *Surface and Interface Analysis*, 18(3), S. 199-209.

Untersuchung und Klassifizierung verschiedener Papiere auf ihre Rohstoffe und Herstellung mittels FTIR- und RAMAN-Mikroskopie

Alina Schommer, Gerrit Renner und Jürgen Schram

Bis zur Erfindung des Kellerschen Holzschliffverfahrens im Jahre 1844 waren für Jahrhunderte Lumpen die Hauptrohstoffe für den Faserbrei der Papiermühlen.

Dieser knappe Recycling-Rohstoff "Lumpen" bestand fast ausschließlich aus Leinen, später auch aus Baumwolle. Wolle wurde (fast) nicht eingesetzt. Diese pflanzlichen Rohstoffe sind chemisch gesehen hauptsächlich Cellulosen verschiedener Struktur. Diese chemische Basis des Papiers änderte sich auch mit der Einführung des Holzschliffpapiers und moderner Zellstoffpapiere jedoch signifikant.

In modernen Papieren werden zusätzlich zahlreiche andere Papierrohstoffe eingesetzt. Zudem ist die Anzahl der in den letzten 50 Jahren gebräuchlichen unterschiedlichen Papiere und Pappen – sei in Hinblick auf Rohstoffe, Additive oder Herstellungsverfahren - drastisch gestiegen. In vielen Fällen ist eine rein visuelle Unterscheidung nicht möglich – aber in Hinblick auf Konservierung von Schrift- und Kunstobjekten notwendig. Die 1959 erstmalig erschienene Sammlung von 311 verschiedenen, detailliert beschriebenen Papier- und Pappproben von Hans Kotte [1] wurde als Datenbasis mit der Fourier-Transformations-Infrarotmikroskopie, der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit ATR-Technik (Abbildung 1-2) und der RAMAN-Mikroskopie (Abbildung 3-4) vermessen. Die Spektren wurden in methodenbezogen in je eine Datenbank transferiert. Dabei wurden die Spektren sowohl als Rohspektren, als auch wie in [2] beschrieben, als bearbeitete Spektren eingelesen (Abbildung 5-6). Mittels dieser Datenbanken gelingt sowie modifizierten chemometrischen Ansätzen gelingt es die verschiedenen Papiere, Pappen und Papier-Modifikationen zu unterscheiden und signifikant zu klassifizieren.

Zudem wurden antiquarische Papiere verschiedener geographischer und zeitlicher Provenienz (16.-19. Jh.) auf zu ihrer Produktion verwendeten Rohstoffquellen hin untersucht. Dabei wurde versucht ein System zur zeitlichen und räumlichen zu Klassifizierung zu entwickeln. Zur Interpretation wurden die Erkenntnisse und charakteristischen Merkmale der in oben beschriebener Papiersammlung zusammengetragenen Papiere mit herangezogen.

Dabei gelang es so die Rohstoffe im fertigen Papier zerstörungsfrei zu bestimmen und sogar die Papierqualität anhand von Verunreinigungen zu charakterisieren. Zudem konnten weitere historisch klassifizierende Größen und Schädigungsgrade des Papiers mit diesen Methoden beschrieben werden.

Literatur

Kotte, H., 1959. Welches Papier ist das? Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung. Bd.1-3, 462, XXII. Mit einer Sammelmappe von 311 Papier- und Pappproben.

Renner, G., Nellessen, A., Schwiers, A., Wenzel, M., Schmidt, T.C. und Schram, J., 2019. Data preprocessing & evaluation used in the microplastics identification process: A critical review & practical guide. *Trends in Analytical Chemistry*, 111, 229–238.

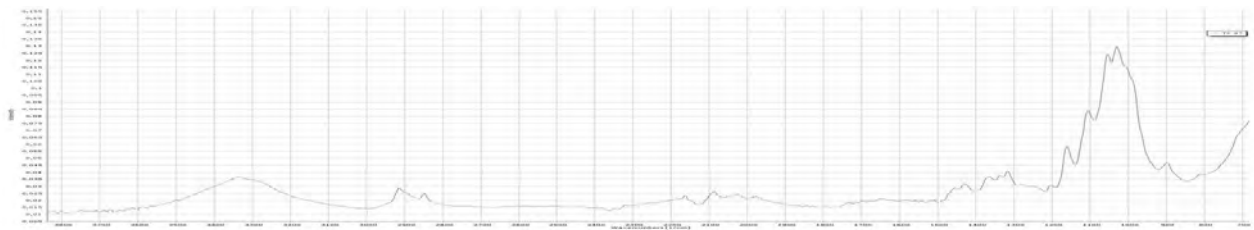


Abbildung 1: FTIR-Spektrum Papier 97 - Kaschierpapier scharf satiniert 60gm2 Edelweiß-Kaschierpapier.

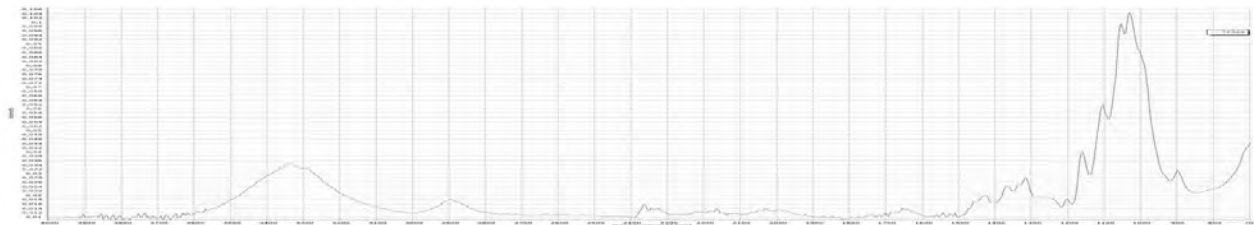


Abbildung 2: FTIR-Spektrum Papier 309 - Sulfitzellstoff (Buche, gebleicht) Zewa-Weißbuche 92,2% GE.

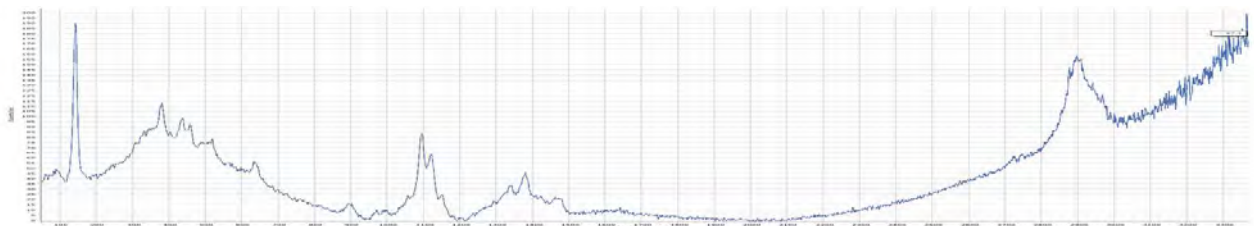


Abbildung 3: RAMAN-Spektrum Papier 97 - Kaschierpapier scharf satiniert 60gm2 Edelweiß-Kaschierpapier.



Abbildung 4: RAMAN-Spektrum Papier 309 - Sulfitzellstoff (Buche, gebleicht) Zewa-Weißbuche 92,2% GE.



Abbildung 5: RAMAN-Spektrum Papier 97 - Kaschierpapier scharf satiniert 60gm2 Edelweiß-Kaschierpapier, korrigiert.



Abbildung 6: RAMAN-Spektrum Papier 309 - Sulfitzellstoff (Buche, gebleicht) Zewa-Weißbuche 92,2% GE, korrigiert.

MD Datierung - Neues zur Datierung über die molekulare Alterung

Johannes Tintner

Universität für Bodenkultur, Wien, Institut für Physik und Materialwissenschaften, Peter Jordan Str. 82, 1190 Wien, johannes.tintner@boku.ac.at

Einleitung und Begrifflichkeit

Die Datierung mittels molekularer Degradation beruht auf der Tatsache, dass organische Moleküle im Laufe der Zeit stetigen chemischen Veränderungen unterworfen sind. Streng genommen ist es zwar meistens, aber nicht immer ein Degradationsprozess, jedenfalls darf der Prozess nur in eine Richtung ablaufen. Diesen können wir als Uhr nutzen, um im Umkehrschluss vom molekularen Zustand auf das Alter zu schließen. Mathematisch wird über einen Probensatz mit bekannter Altersreferenz und Bestimmung der chemischen Struktur ein Vorhersagemodell für das Alter erstellt. Allerdings sind diese molekularen Veränderungen von Umweltbedingungen bzw. konkret von den Lagerungsbedingungen abhängig. Es gibt daher nicht nur ein einziges Vorhersagemodell, sondern für jeden Materialtyp unter Umständen für verschiedene Lagerungsbedingungen auch verschiedene Modelle. Dieser Umstand bedingt umfangreiche Entwicklungsarbeit, um die Methode auf breiter Basis anwenden zu können. Einige Vorteile liegen auf der Hand. Es handelt sich um einen sehr komplementären methodischen Ansatz im Vergleich zu gängigen Methoden wie Radiokarbondatierung oder Dendrochronologie. Systemische Einschränkungen dieser Methoden, die zu nicht datierbaren Proben führen, spielen bei diesem Ansatz keine Rolle. Die Methode kann grundsätzlich bei sehr verschiedenen organischen Substanzen verwendet werden. Die Bestimmung des molekularen Zustandes kann mittels Infrarotspektroskopie rasch und relativ kostengünstig erfolgen. Unter günstigen Lagerungsbedingungen können Holz, Kohle, oder Knochen in großer Zahl anfallen. Damit ergibt sich auch bei Fundsituationen mit sehr großer Anzahl potentiell verfügbarer Proben die Möglichkeit einer umfangreichen Erhebung mit flächiger Vollanalyse, die mit teuren Methoden nicht durchführbar ist. In der Bauforschung können durch die Datierung von Stroh als Zuschlagstoff im Lehm- und Ziegelbau, Bauphasen inklusive des Verputzens rekonstruiert werden. Gerade im vernakulären Bau – und darum handelt es sich im mitteleuropäischen Lehm- und Ziegelbau meist – können solche Fragen derzeit überhaupt nicht bearbeitet werden, weil die Methoden fehlen. Natürlich hat auch diese MD Datierungsmethode ihre Einschränkungen. Erstens müssen entsprechende Vorhersagemodelle erstellt werden, um unbekannte Probe datieren zu können. Weiters müssen die Lagerungsbedingungen über die ganze Zeit nachvollziehbar und halbwegs konstant sein. Schließlich darf der mikrobielle Befall ein gewisses (wohl sehr niedriges) Maß nicht überschreiten.

Neueste Entwicklungen

Ein umfangreicherer Review zur aktuellen Situation wurde Anfang des Jahres 2021 in den Annalen der New Yorker Akademie der Wissenschaften veröffentlicht (Tintner, 2021). Er gibt einen Überblick über den Bestand an Modellen, wie auch über die spezifischen Faktoren, die Materialien wie Holz oder Kohle trennen – Baumart, Pyrolysegrad, etc.

Bereits bei der letzten Archäometrietagung 2019 in Wien wurden für Holz die bestehenden Modelle für Fichte, Eiche, Tanne und Lärche vorgestellt (Tintner und Smidt, 2019). Die damals angekündigten Modelle für Weißkiefer sind mittlerweile publiziert (Tintner, et al., 2020a). Zwei Modelle sind anwendbar, beide beinhalten Material aus Mitteleuropa (Österreich, Polen) und dem arktischen Teil Finnlands bzw. Norwegens. Ein Modell umfasst 7500 Jahre, ein zweites wurde extra für den Zeitraum der letzten 800 Jahre gerechnet (das mitteleuropäische Material umfasst nur

diese Zeitspanne). Vereint wurden Proben lebender Bäume, Bauholz, Holz aus kalten Seen, sowie aus kalter (arktischer) Trockenlagerung in der Tundra.

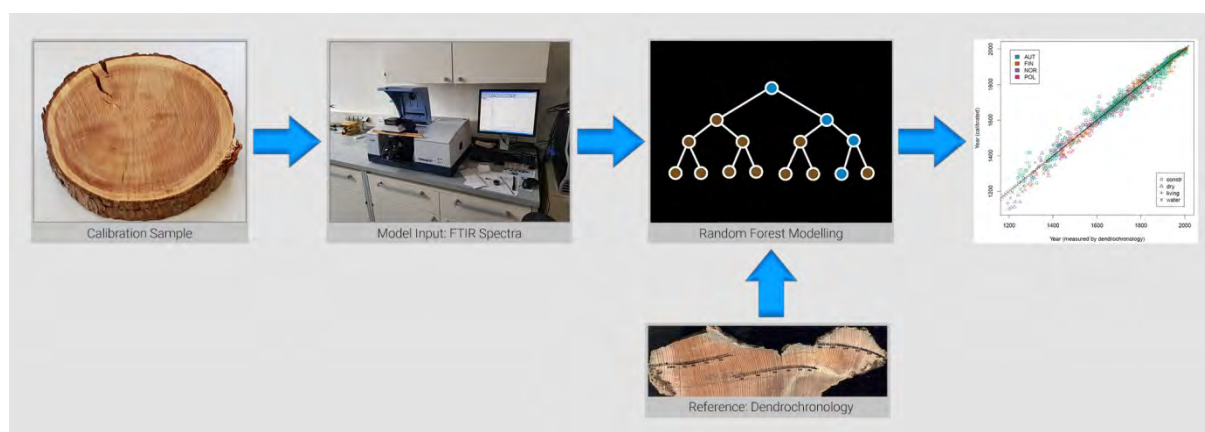


Abbildung 1: Grundsätzliche Prozedur zur Erstellung eines MD Datierungsmodells am Beispiel des Weißkiefernmodells (Tintner al., 2020a, Tintner, 2021)

Bei Kohle wurden die bestehenden Arbeiten von 2017 erweitert. Damals wurde ausschließlich mit österreichischem Material eine Auftrennung verschiedener Epochen (rezent, Neuzeit, Mittelalter, Bronzezeit) auf Basis von Infrarotspektren dargestellt. Mittlerweile konnten Datensätze aus Baden-Württemberg wie auch aus der Umgebung von Rio de Janeiro getestet werden. Einige der Fundstellen passen sich sehr gut in die bestehende Alterungslogik ein. Bei zwei Grabungen passen die Kohlestückchen allerdings ganz und gar nicht ins Muster. Zwei Erklärungsansätze müssen nun berücksichtigt werden: die Fundplätze stellen Feuchtbodensiedlungen dar, sodass die Lagerungsbedingungen für die unterschiedliche Geschwindigkeit der molekularen Uhr verantwortlich sein könnten. Außerdem könnten die Pyrolysebedingungen außergewöhnlich gewesen sein. Die spektrale Charakteristik der Proben deutet darauf hin, dass letzteres jedenfalls eine Rolle gespielt haben dürfte. Selbstverständlich können auch beide Effekte (Lagerung und Pyrolyse) speziell gewesen sein (Smidt, et al., 2020). Das Beispiel zeigt zum einen die Faktoren auf, die bei der molekularen altersbedingten Veränderung auftreten können. Zum anderen ergibt sich daraus aber auch ein interessantes Potential. Im besten Fall können anhand des molekularen Zustandes auch Aussagen über Langzeitlagerung oder Brand- bzw. Verkohlungsbedingungen getätigt werden. Solche Aussagen lassen sich mit klassischen Datierungsmethoden nicht treffen.

Ein vorläufiges Datierungsmodell konnte für Stroh als Zuschlagstoff im Lehmbau präsentiert werden (Tintner, et al., 2020b). Auch wenn derzeit nur 15 Objekte, überwiegend aus Tschechien, im Datensatz berücksichtigt sind und dieser Probenumfang für ein vollausgebautes Modell noch deutlich erhöht werden muss, so zeigt sich bereits, dass der Datierungsansatz auch bei diesem Material äußerst vielversprechend ist. Der Vorhersagefehler liegt aktuell bei 93 Jahren. Es zeigte sich, dass das Stroh nicht als homogenes Material angesehen werden darf, sondern dass Halme, Blattspreiten, Ährenspindeln und Knoten der Gräser chemische Unterschiede aufweisen. Das bedeutet nur, dass verschiedene Pflanzenteile eigene Modelle erfordern. Es zeigte sich bereits bei dem kleinen Datensatz, dass mithilfe dieser Methodik erstmals Fragen des Materialrecyclings bzw. der klassischen Bauforschung bei reinen Lehmbauten archäometrisch unterstützt werden können. Viele der Bauten stammen aus dem 18. und 19. Jhd. und fallen daher in einen Zeitraum, in dem die Radiokarbondatierung methodische Probleme hat. Wenn Holz im Bauwerk nicht (mehr) ausreichend vorhanden ist, kann auch nicht auf die Jahrringanalyse zurückgegriffen werden.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass bereits vor einigen Jahren Datierungsmodelle für historisches Papier und Pergament publiziert wurden, die Methodik sich also auch an den Materialien von Archiven und Bibliotheken anwenden lässt (Trafela, et al., 2007, Možir, et al., 2011).

Ausblick

Die Methode zeigt das Potential der Anwendung bei vielen organischen Materialien. Bei Holz wird aktuell die Frage von salzgelagertem Holz (konkret aus historischen und prähistorischen Salzbergwerken in Europa) untersucht, weiters die Anwendbarkeit des Weißkiefernmodells bei anderen Kiefernarten. Letzteres hätte wesentliche Vorteile, ist die Gattung *Pinus* doch in der nördlichen Hemisphäre von großer Bedeutung, sowohl in der Bauforschung als auch in der Paläoökologie und Paläoklimatologie. Bei Stroh im Lehm- und Ziegelmasonry wird an einem gut validierten und in der Praxis anwendbaren Vorhersagemodell gearbeitet. Neben Papier und Pergament soll außerdem die Möglichkeit der Altersvorhersage von Ledereinbänden in Bibliotheken geprüft werden.

Literatur:

- Možir, A., Strlič, M., Trafela, T., Cigić, I., Kolar, J., Deselnicu, V. und de Bruin, G., 2011. On oxidative degradation of parchment and its non-destructive characterisation and dating. *Applied Physics A*, [e-journal] 104, S. 211-217, doi: 10.1007/s00339-010-6108-z.
- Smidt, E., Tintner, J., Nelle, O., Oliveira, R. R., Patzlaff, R., Novotny, E.H. und Klemm, S., 2020. Infrared spectroscopy refines chronological assessment depositional environment and pyrolysis conditions of archeological charcoals. *Scientific Reports*, [e-journal] 10:12427, doi: 10.1038/s41598-020-69445-6.
- Tintner, J., 2021. Recent developments in using the molecular decay dating method: a review. *Annals of the New York Academy of Sciences*, [e-journal] in press, doi: 10.1111/nyas.14560.
- Tintner, J., Spangl, B., Grabner, M., Helama, S., Timonen, M., Kirchhefer, A. J., Reinig, F., Nievergelt, D., Krąpiec, M. und Smidt, E., 2020a. MD dating: molecular decay in pinewood as a dating method. *Scientific Reports*, [e-journal] 10:11255, doi: 10.1038/s41598-020-68194-w.
- Tintner, J., Roth, K., Ottner, F., Syrová-Anýžová, Z., Žabičková, I., Wriessnig, K., Meingast, R. und Feiglstorfer, H., 2020b. Straw in Clay Bricks and Plasters — Can We Use Its Molecular Decay for Dating Purposes? *Molecules*, [e-journal] 25, 1419, doi:10.3390/molecules25061419.
- Tintner, J. und Smidt, E., 2019. Infrarotspektroskopie in der Archäometrie. In: C. Herm, S. Merkel, M. Schreiner und R. Wiesinger, Hrsg. *Jahrestagung Archäometrie und Denkmalpflege 2019, 11. – 13. Sept., Wien*, Metalla Sonderheft 9. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. S. 25-28.
- Trafela, T., Strlič, M., Kolar, J., Lichtblau, D.A., Anders, M., Mencigar, D.P. und Pihlar, B., 2007. Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation. *Analytical Chemistry* 79, S. 6319-6323, doi: 10.1021/ac070392t.

TGA(-IR-)GCMS-Kopplung für eine direkte Bestimmung historischer Baumharze

Ulrike Trinkl, Rainer Drewello und Paul Bellendorf
Otto-Friedrich-Universität Bamberg, KDWT, Am Zwinger 4-6, 96047 Bamberg

Einleitung

Natürlichen Baumharzen und Wachsen kommt in der Kunsttechnik und dem Kunsthandwerk seit Anbeginn eine besondere Bedeutung zu. Aufgrund der empirischen Kenntnis ihrer Eigenschaften wurden sie für verschiedene Zwecke verändert oder unverändert benutzt. Überliefert sind Anwendungen als Schmucksteine, Duft- und Räucherware, als Heilmittel oder als Schutzüberzug, Bindemittel und Klebstoff. Den zur Gewinnung herangezogenen Pflanzenspezies und der unterschiedlichen Gewinnung und Weiterverarbeitung der Rohprodukte kommt eine besondere Bedeutung zu. Zur analytischen Charakterisierung der Harze bedient man sich erfahrungsgemäß an erster Stelle schwingungsspektroskopischer und chromatographischer Methoden, insbesondere der Infrarot- und Ramanspektroskopie (FTIR-Raman-) und der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie ((Pyrolyse-)GCMS und andere). Der vorgestellte Ansatz ist eine spezielle Kombination gaschromatographischer Techniken mit einer vorgeschalteten thermischen Analyse (TGA), die u.a. als Hyphenation bezeichnet wird.

Die aus konservatorischen Gründen zur Verfügung stehenden Kleinmengen an Probenmaterial bedingen nicht nur eine wohl überlegte Strategie zur Probenvorbereitung, sondern auch eine Strategie für die weiterführende Analyse, die i.d.R. ohne statistische Absicherung ein belastbares Ergebnis erbringen soll. Der Probenentnahme, einer möglichen Kontamination, der Veränderung des Probenmaterials und seiner Verschmutzung durch probenvorbereitende Schritte kommt eine besonders kritisch zu wertende Stellung zu. Im vorliegenden Zwischenbericht wird ein methodisches Konzept vorgestellt, das die Kombination von Analysemethoden nutzt, um eine größtmögliche Aussage über die proben- bzw. stoffspezifischen Eigenschaften zu erhalten, ohne das Probenmaterial einer aufwändigen oder selektiven Probenvorbereitung auszusetzen.

Nach möglicher optischer Charakterisierung mit Digital-, Licht- und Rasterelektronenmikroskopie wird das Probenmaterial im ersten Schritt einer thermogravimetrischen Analyse als schonender Verdampfungsmethode unterzogen. Die temperaturabhängigen Massenverluste können in einem optionalen zweiten Schritt mit der IR-Analyse der entstehenden Gase korreliert werden als auch in einem dritten Schritt mit einer nachgeschalteten GCMS direkt näher charakterisiert werden. Dabei kommt eine Kopplung aus TGA 8000- Spectrum Two IR-Clarus680/SQ8T GC/MS der Fa. PerkinElmer für die Analyse von Baumharzen nach non-invasiver Probenvorbereitung zum Einsatz (Abbildung 1).

Instrumentelle Analytik und Hyphenation

Zu Beginn der Arbeit wurden verschiedene Methodenparameter anhand von zur Verfügung stehenden Rohmaterialien für die TGA und die GCMS empirisch untersucht. Die folgende TGA-Methode hat sich als vielversprechender Ansatz etabliert:

Temperaturprogramm: 40°C auf 850°C mit 20K/min; 5 min bei 850°C

Die Probe wird unter Stickstoffatmosphäre vermessen, bei 850°C wird auf Sauerstoff umgeschaltet, um die nichtverdampfenden Anteile oxidativ zu verbrennen. Die danach verbleibenden möglichen Reste weisen bei Realproben auf anorganische Zuschlagstoffe hin, deren Gehalt mittels der TGA ermittelt werden kann. In Abbildung 2 sind die Thermogramme von drei ausgewählten Materialien – Kolophonium, Carnaubawachs, Bienenwachs – dargestellt mit den Gewichtsabnahmen in

Ma.-% als Funktion der Temperatur. Die Methodenbedingungen bleiben konstant. Die Thermogramme zeigen bei welchen Temperaturen signifikante Anteile der Probe verdampfen. Bei diesen Temperaturen wird ein Aliquot der abgedampften Gase in die GCMS überführt und eine chromatographische Trennung mit einer Säule vom Typ Elite 5 30m x 0,25mm x 0,25µm mit MS-Detektion durchgeführt. Folgende Methoden sind im Einsatz:

GC: 50°C Starttemperatur; 5°C/min auf 300°C (5 min), Trägergas Helium;

MS: TIC Scan m/z 50-600 für den Gesamt-GC-Lauf von 55min

Die Beispielchromatogramme in Abbildung 3 zeigen die Veränderung derselben bei unterschiedlichen Emissionstemperaturen für die Freisetzung des Gases aus der festen Matrix während der TG Analyse.

Ergebnisse und Ausblick

Für die drei ausgewählten Materialien wurden bei 250°C, 300°C und 350°C die Chromatogramme der Ausgasungsprodukte aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass je nach gewählter Freisetzungstemperatur eine gezielte Betrachtung von mittelflüchtigen oder höhersiedenden Inhaltsstoffen möglich wird. Es sind eindeutige Muster zu erkennen, die mit Realproben hinsichtlich ihres Fingerprints verglichen werden können. Für jedes Wachs können spezielle Fingerprint-Muster und Hauptinhaltsstoffe zu unterschiedlichen Retentionszeiten ermittelt werden. Für das untersuchte Carnaubawachs werden signifikante Muster erst bei einer Emissionstemperatur von 410°C erhalten. Ein Vergleich mit Bienenwachs-Chromatogrammen, die im Kontext der Verwendung von natürlichen Wachsen als Lebensmittel-Additive von Tada (2014, S. 420 Figure 2) untersucht worden sind, zeigt, dass die verwendete komplementäre TGA-GC/MS-Kopplung eine vielversprechende Technik für die Identifizierung von natürlichen Harzen und Wachsen darstellt, ohne dass eine aufwendige Probenvorbereitung notwendig wird.

Im weiteren Verlauf der Forschungsarbeiten, werden die in archäometrischen Kontexten interessanten natürlichen Harze eingemessen und Gemische der verschiedenen Spezies untersucht. Die stoffspezifischen Hauptinhaltsstoffe sollen dabei über MS zugeordnet und eine mögliche MS-Scanmethode für die gängigsten Harze und Wachse erstellt werden. Prospektiertes Ziel ist es, die Zusammensetzungen historischer Rezepturen zu ermitteln und die Bestimmung natürlicher Harze zu erleichtern.



Abbildung 1: PerkinElmer-Kopplung TGA 8000- Spectrum Two IR-Clarus680/SQ8T GC/MS.

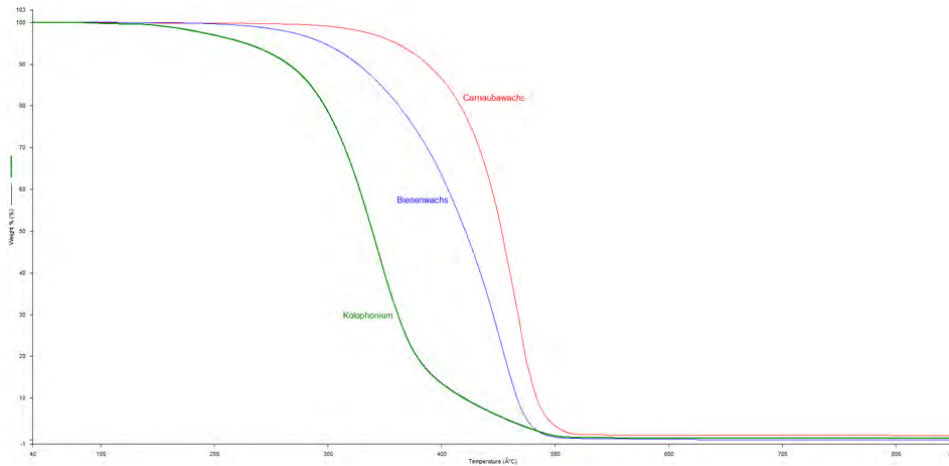


Abbildung 2: Thermogramme von Kolophonium, Bienen- und Carnaubawachs.

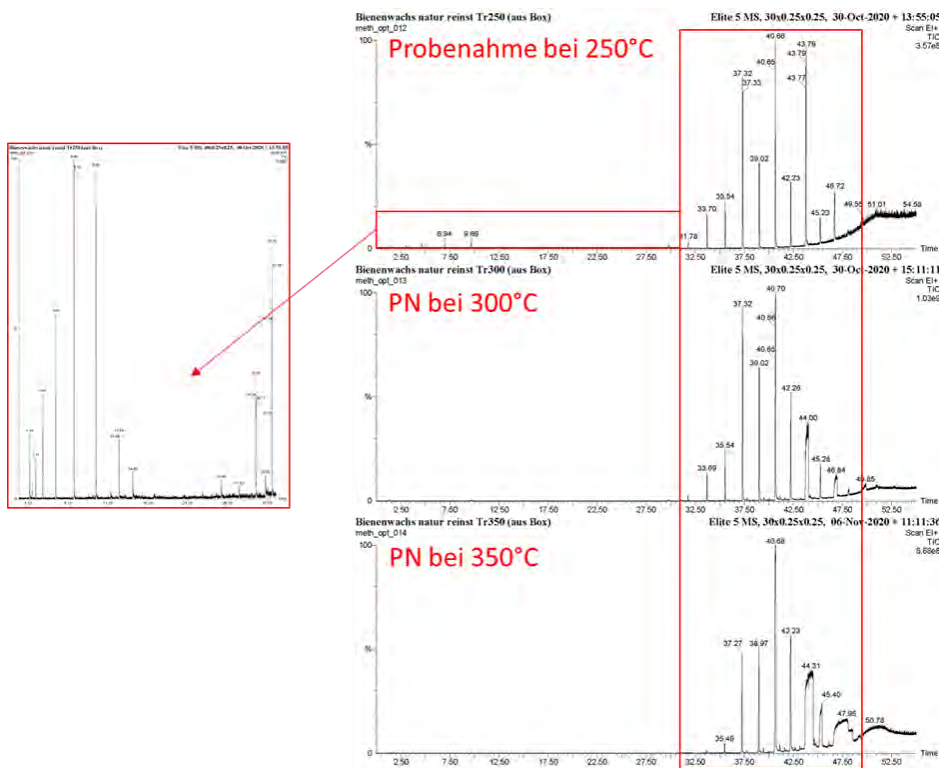


Abbildung 3: Übersicht der Chromatogramme für Bienenwachs bei unterschiedlichen TGA-Emissionstemperaturen – hier als Probenahme deklariert

Literatur

Tada, A., Kyoko, I., Takeshi, Y., Naoki, S. und Hiroshi, A., 2014. Method for the determination of natural ester-type gum bases used as food additives via direct analysis of their constituent wax esters using high-temperature GC/MS. *Food Science & Nutrition* 2014, [e-journal] 2(4), S. 417-425. <https://doi.org/10.1002/fsn3.117>.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Construction and material signatures of the Przeworsk fibula from Leimbach (Nordhausen County, Central Germany)

Klaus Bente^{1,2}, Christoph Berthold¹, Björn Rauchfuß³, Richard Wirth⁴, Anja Schreiber⁴, Hieronymus Hölzig², Raja P. Panneerselvam⁵, Simon Keilholz⁶, David Poppitz⁷ and Andeas König⁸

¹ Competence Center Archaeometry - Baden-Württemberg (CCA-BW), Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Wilhelmstr. 56, 72074 Tübingen, christoph.berthold@uni-tuebingen.de, ² Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Universität Leipzig, Scharnhorststr. 20, 04125 Leipzig, bente@rz.uni-leipzig.de, ³ Landesamt für Kultur und Denkmalpflege Mecklenburg-Vorpommern/ Landesarchäologie, Domhof 4/5, 19055 Schwerin, b.rauchfuss@lakd-mv.de, ⁴ GFZ Potsdam Section 3.5 Interface Geochemistry, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, richard.wirth@gfz-potsdam.de, ⁵ Institute for Analytical Chemistry, Universität Leipzig, Linnéstr. 3, 04103 Leipzig, raja_pandiyam.panneer_selvam@uni-leipzig.de, ⁶ Institute for Inorganic Chemistry, Universität Leipzig, Linnéstr. 3, 04103 Leipzig, simon.keilholz@uni-leipzig.de, ⁷ Institute for Chemical Technology, Universität Leipzig, Linnéstr. 3, 04103 Leipzig, david.poppitz@uni-leipzig.de, ⁸ Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde, Liebigstraße 12, Haus 1, 04103 Leipzig, andreas.koenig@medizin.uni-leipzig.de

Introduction

The construction and material signatures as well as the macroscopic and microscopic properties of a Przeworsk culture fibula from a settlement pit in Leimbach (Nordhausen County, Central Germany) (Rauchfuß, 2017) are investigated in detail using a multimethodological approach. The fibula (Figure 1) is characterized by two corpus parts and a spiral made of iron and white main and front beads as well as 3 pairs of lateral beads (Figures 1, 2, 3).



Figure 1: Leimbach fibula.

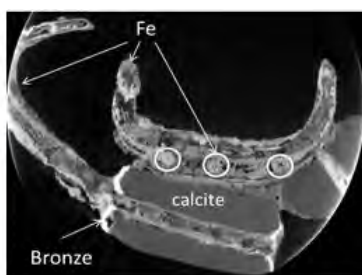


Figure 2: CT-section.

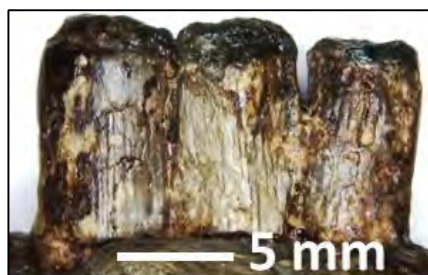


Figure 3: 3D-microscopy: lateral beads.

The beads mainly covered with a brownish coating are mounted at the corpus with iron sticks and fixed at the ends with bronze caps (Figure 2). The construction type of the Przeworsk culture Leimbach fibula showing three pairs of lateral beads is different from the Latène Age Brücken A type from Gräfenhainichen, Hänichen and Kleinkorbetha (Central Germany) (Keuper, et al., 2012, Bente, et al., 2012) showing only two pairs of beads. The beads with diameters of ~ 5 mm show surface features typical for *corallium rubrum* (Figure 3). The work is focussed on a detailed characterization of the beads to check their origin from *corallium rubrum* and their transformations, e.g. during ground storage or burning. For this reason Raman spectroscopy, μ -X-ray computed tomography (CT), X-ray microdiffraction (μ -XRD²), *in situ* high temperature X-ray diffraction (HT-XRD), transmission electron microscopy (TEM), analytical electron microscopy (AEM) and X-ray fluorescence analysis (μ -XRF) were used.

Results

All beads are partially covered with a coating consisting mainly of probably amorphous Fe-oxide/hydroxide (Figure 1) and also of amorphous carbon (probably from a soot) identified by Raman spectroscopy (Figure 4). The iron sticks on which the beads are fixed are corroded to goethite identified by μ -XRD². Non-destructive local resolved μ -XRD²-measurements of the beads focused on areas without or with only a thin coating show Mg-free calcite. In contrast, detailed TEM-AEM analyses on extracted FIB-lamellae reveal distinct areas of calcites higher in Mg in the core and mostly Mg free calcites at the rim of the beads. The Mg free calcite single crystals of about 1 μ m in diameter (Figure 4) are probably recrystallized from mesocrystals typical for *corallium rubrum* whose original size and outlines are kept. Also some small areas of calcite with higher Mg-contents (HMC) as well as dolomite and Mg free calcites are detected probably due to a decomposition of the HMC by meteoric water interaction (Djafar and Aissaoui, 1988) during soil deposition. The beads are free of the typical red polyene pigments from *corallium rubrum* and therefore white (Figure 5). This is in accordance to other white coral beads of Iron

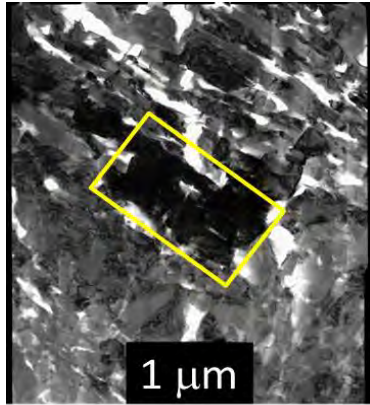


Figure 4: TEM Bright Field image of a Mg-free Calcite single crystal (yellow rectangle) in a FIB-lamella from bead 4 in Fig. 5

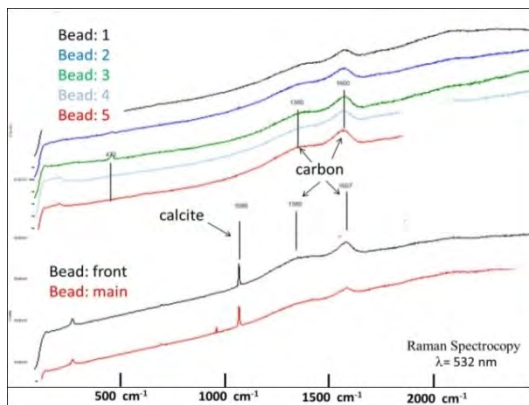


Figure 5: Raman spectra of the beads showing calcite peaks of the bead material without Raman bands from Polyenes depending on the thickness of the coating and amorphous carbon of the coating.

Age fibulae from Central Germany, which also show Mg free calcites and no polyenes (Bente, et al., 2012). In contrast, beads of Pre-Roman Iron Age fibulae from Langenau (South Germany) and from Dürrenberg (Austria) (Keuper, et al., 2012) show high Magnesium calcites (HMC) and polyene pigments although they are also white. The reason for this phenomenon is still pending. Experiments simulating the proposed soil storage effects using huminate solution reacting with *corallium rubrum* branches were carried out to verify the depletion of Mg in *corallium rubrum* due to the solubility properties of HMC. During an exsolution process even at room temperature, HMC can decompose to low Mg calcite (LMC) and dolomite (Bertram, et al., 1991) both found by TEM-analysis in certain areas in the fibula bead from Leimbach. These experiments give first hints, that *corallium rubrum* samples exposed to such environment show not only destruction phenomena but also decreasing Mg contents from the core to the rim (TEM and AEM). Similar exsolution effects and also the recrystallization of original calcite mesocrystals to single crystals are locally found within the Leimbach fibula beads by high resolution TEM analysis. The observed lack of polyenes may be attributed to experimentally determined temperature events of $T > 200^{\circ}\text{C}$ where the polyenes typical for original *corallium rubrum* are decaying. To check this model, annealing experiments on *corallium rubrum* fragments were carried out up to 900°C . But results gained by TEM, *ex situ* XRD and *in situ* HT-XRD show that instead of a Mg depletion a complete decomposition of HMC of the *corallium rubrum* to MgO and CaO, which then transforms into $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and finally ends with Mg free calcite (“lime cycle”) takes place at temperatures only around $600^{\circ}\text{C} - 650^{\circ}\text{C}$. Therefore such high temperature events cannot explain a loss of Mg of original HMC from *corallium rubrum*. Additionally, the decomposition temperature of HMC of 600°C cannot be reached for the fibula beads because this would have destroyed not only the microstructure of the *corallium rubrum*, but should show their experimentally determined decomposition products which were not found in the fibula beads from Leimbach. Due to the observed decay of the polyenes and not having reached the decay of HMC,

suggested temperature events for the beads should be attributed to $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$. A hint for an event with a temperature of max. 600°C could be the mineral phases within the burnt clay associated with the fibula.

Conclusion

Implying data of experimentally treated *corallium rubrum*, the Pre-Roman Iron Age Leimbach fibula beads were characterized using non-destructive and minimally invasive methods. They are composed of microcrystalline calcites with higher Mg contents but mainly Mg-free calcites in contrast to the typical HMC of *corallium rubrum*. A possible reason for the loss of Mg in the beads compared to the high-Mg-calcites of *corallium rubrum* could be attributed to an interaction of the coral raw material with meteoric water during soil storage. Also in contrast to *corallium rubrum*, the Leimbach fibula beads lack of the typical red pigment polyenes and are therefore white. This lack can be attributed to a heating at $T > 200^{\circ}\text{C}$ which results in a decay of the polyenes, but does not reach the decomposition temperature of HMC of app. 600°C . In order to gain a detailed understanding of the influence of soil deposition and temperature on *corallium rubrum*, exsolution and annealing experiments were performed which give first hints regarding the loss of Mg, material transformations and colour change. The carbon coating of the beads, archaeological reasons and also the mineral phases of the associated burnt clay point to a non-funeral burning event between 200°C and 600°C . Angle skin corals as an alternative raw material can be excluded because their mesocrystals are ten times smaller (TEM) compared to *corallium rubrum*. Using Sr- and B-isotope data (Gerdes, et al., 2015), the bead materials are identified having grown in sea water falsifying suggestions to originate from fresh water molluscs (Schüler, 1997) or fossil corals. The results are used to check the provenance and trade routes of corals from the Mediterranean Sea and interpretations due to *chaînes opératoires*, stylistic and iconographical aspects.

References

- Bente, K., Schrickel, M. and Franz, A., 2012. Archäometrische Studien an Mitteldeutschen Korallenfibeln – eine Zwischenbilanz. In: F. Schlütter, S. Greiff und M. Prange, Hrsg. *Archäometrie und Denkmalpflege 2012. An der Eberhard Karls Universität Tübingen* 28. - 31. März 2012, Metalla Sonderheft 5. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. pp. 28-31.
- Bente, K., Berthold, C., Keuper, M., Gerdes, A., Ansorge, J. and König, A., 2017. Die Korallenperlenkette aus Greifswald von um 1300 - archäometrische Untersuchungen an *Corallium rubrum* aus einer mittelalterlichen Hansestadt. *Archäologische Berichte aus Mecklenburg-Vorpommern*, 24, pp. 69-79.
- Bertram, M.A., Makenzie, F.T., Bishop, F.C. and Bishop, W.D., 1991. Influence of temperature on the stability of magnesian calcite. *American Mineralogist*, 76, pp. 1889-1896.
- Djafar, D. and Aissaoui, M., 1988. Magnesian calcite cements and their diagenesis: dissolution and dolomitization, Mururoa Atoll. *Sedimentology*, 35, pp. 821-841.
- Gerdes, A., Bente, K. and Berthold, C., 2015. Origin of bead decorations of Celtic fibulae: Constraints from in situ Sr and B isotopes. In: J. Wagner and K. Elger, eds. *GeoBerlin 2015: Dynamic Earth from Alfred Wegener to today and beyond; Abstracts, GeoBerlin 2015 - Annual Meeting of DGGV and DMG (Berlin 2015)*, Potsdam: GFZ German Research Centre for Geosciences. p. 149.
- Keuper, M., Bente, K., Berthold, C., Wendling, H., Wirth, R., Teschner, U. and Münster, T., 2015. Provenance and Colour of La Tène and Hallstatt period fibulae beads. In: T. Gluhak, S. Greiff, K. Kraus and M. Prange, eds. *Archäometrie und Denkmalpflege 2015: Jahrestagung an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz*, Metalla Sonderheft 7. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. p. 58.
- Rauchfuß, B., 2017. Die Siedlungskeramik der Przeworsk-Kultur von Leimbach, Lkr. Nordhausen. In: M. Meyer, P. Luczkiewicz, and B. Rauchfuß, eds. *Eisenzeitliche Siedlungskeramik der Przeworsk-Kultur*. Berlin Studies of the Ancient World 50. Berlin: Freie Universität Berlin. pp. 15-31.
- Schrickel, M. and Bente, K., 2013. Bedeutung und Bedeutungsverlust roter Korallen: Archäologische und naturwissenschaftliche Studien zu eisenzeitlichen Fibeln. In: H. Meller, et al., eds. *Rot - Die Archäologie bekennt Farbe*, Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 10. Halle: Landesamt f. Denkmalpflege u. Archäologie Sachsen-Anhalt. pp. 341-352.
- Schüler, T., 1997. Röntgenographische Untersuchungen an drei latènezeitlichen Schmuckeinlagen. *Alt-Thüringen* 31, pp. 57-63.
- © 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

An interdisciplinary study of ground stone tools at Elephantine, Aswan, Egypt

Elshafaey A.E. Attia¹, Claire J. Malleson², Dagmar Fritzschn³, Giuseppina Mutri⁴, Pieter Collet⁵ and Johanna Sigl⁶

¹ General Organization of Export and Import Control (GOEIC) at Cairo Airport, ² American University Beirut, ³ Goethe-Universität Frankfurt a. M., ⁴ The Cyprus University, ⁵ freelance associated to German Archaeological Institute Cairo, ⁶ Commission for Archaeology of Non-European Cultures (KAAK)

Grinding and pounding stones in Egypt

Ground stones are a common type of find in Egyptian settlement excavations. However, they rarely feature in publications and are almost never studied in detail despite the fact that, as critically important tools of everyday life, they have great potential to shed much light on numerous aspects of domestic household activities and by inference, the society and culture of ancient Egypt (with references: Jeuthe, 2019). Their (historical) use covers a variety of activities: they serve as pressing and battering tools, for grinding, abrading and smoothing, or any combination of these activities. They can be used for processing organic as well as inorganic materials. Residues on these tools, as well as their usewear marks, provide evidence of how the stones were utilized, in some cases even how they were held during work. Pictorial sources from tombs along the Egyptian Nile Valley can provide additional clues, but they represent biased ideas of daily life from the viewpoint of the elite classes of Egyptians, for whom the tombs were constructed. Therefore, a close look at the actual objects is of utmost importance.

The Realities of Life project on Elephantine, Aswan

The 'Realities of Life' project was launched in the fall of 2013 as a part of the German Archaeological Institute Cairo's (DAIK) archaeological work on Elephantine Island to address issues that had been under-researched in the past. The DAIK and its partners¹ have excavated residential buildings from all periods of the settlement over the past 50 years. However, publications have rarely discussed the anthropogenic aspect; the realities of the former life of the non-elite population of the settlement behind the finds and features. Moreover, natural science analyses were rarely integrated in the study of excavated materials or overall interpretations. As part of the Realities of Life project, these research gaps are now being filled, based on results from new excavations in several Middle Kingdom (c. 1800 BC) non-elite dwellings in the northwestern part of the preserved settlement mound. For the first time an interdisciplinary study of (among other things), ground stones was undertaken. Through a combination of archaeological sciences - phytolith and usewear analysis, macrobotanical investigations as well as micromorphology - new insight into the use of the objects and ideas on vegetation and environmental conditions is being revealed. The pilot study presented here focusses on nine stones, retrieved from house H169, whose stratigraphic layers are particularly well preserved, and from deposits relating to use of later buildings in the same location (see Sigl, et al., 2019, 2018; Sigl, 2020; Sigl and Kopp, in preparation, 2020; Sigl, in preparation).

¹ The main cooperation partner of the DAIK is the Swiss Institute for Architectural and Archaeological Research on Ancient Egypt in Cairo; however, there are also smaller/temporary collaborations with, for example, the Research Centre for Mediterranean archaeology, Polish Academy of Sciences, Warsaw. The staff and partner institutions of the project Realities of Life are listed in the metadata in (Sigl, 2020).

Materials and methods

None of the nine ground stones were found in-situ. Of the six stones that came from H169, two had been utilized as building material of a threshold and a staircase in the house; one came from a fill layer consisting of waste and rubble which could have been brought in from the neighboring area and therefore might not only contain household items of H169 itself; two were found on mud floors, of which one was in the same room as a quern emplacement; the last ground stone was found in an ash layer of the main hearth of the house. Of the two stones, which were found not in the context of use layers from H169, one lay in a fill layer brought in to level out the remains of by then abandoned H169 and the other in the foundation trench of H58, which was erected on top of H169 some decades after. All of them were presumably once utilized to process organic materials, but traces of hematite and limestone on the surface of four of the stones might also indicate pigment production prior to their secondary deposition.

To be able to distinguish between contamination from their final context and residues from their use for processing organic materials, samples were taken from pores and crevices as well as from the surface of the finds following the method of (Piperno, 2006). While the primary sampling was done in the site workrooms, the chemical extraction of the phytoliths and their analysis took part in cooperation with the laboratory of Grand Egyptian Museum, Cairo. The results were cross-referenced with those from the study of macrobotanical remains from the site to gain a complete picture of the archaeobotany of the house. Comparison with phytoliths found in micromorphological thin sections from H169 was also critical in interpreting the finds. The integration of the results from the use wear pattern analyses helps with understanding how and what these tools were actually used for.

Preliminary results

Among the organic matter found on and in the fissures of the stones under investigation, phytoliths that can be attributed to (wild) grasses are dominant: these taxa occur commonly in the macrobotanical assemblage. It is especially interesting to note the absence of cereals, which overwhelmed the macrobotanical assemblage. The presence of broken phytoliths indicates the alteration of the grasses by pounding or grinding. The most common morphotypes observed, both in the phytolith extracts and micromorphological thin sections, were bulliform phytoliths, indicative of the mesophyll or epidermis of Poaceae (most likely Phragmites; Pearsall and Danin, 1992).

Phytolith slags which form at temperatures above 800°C (see Fritsch, Langan and Röpke, 2019; Sählhof, et al., 2020, pp. 32–35) were identified on stone 47501P/t-7-1, and could be attributed to contamination from ashes of the main hearth of H169, in which this item was found. Sponge remains point to the handling of substances that were obtained from the river, such as water for cleaning the house or mud for the production of floors and plasters.

Indicators for the Cucurbitaceae family were found in the crevices of stone 46501M/a-14-1, found in the fill of a foundation trench of a house built during the 2nd Intermediate Period on the remains of H169. A likely candidate of origin is the desert melon (*Citrullus coloniythis*), which grows wild to this day on the island and is used for medical purposes (Mandaville, 2011) or in dried form as a musical instrument. This taxa was present in the macrobotanical assemblage.

Discussion

The pilot study of phytoliths from ground stone tools in the ‘Realities of Life’ project opens up a whole new perspective on our understanding of the use of these tools. Prior to the study it was assumed that either inorganic materials or edible plants were processed with these stones. The

processing of the geological materials was confirmed, but the absence of cereal remains is puzzling, and unexpected. The dominant presence of phytoliths of wild grasses could suggest that they were processed for consumption. These plants are sometimes relied upon as famine-foods in Africa (Harlan, 1989), but the abundance of cereal remains in the macrobotanical remains indicates that this cannot provide an explanation in this case. The presence of these wild grass remains on the tools must indicate that they were used for another purpose. The macrobotanical remains of wild grasses in the house are indicating that the inhabitants of H169 and its neighbors were harvesting them for numerous purposes: building material (temper in plaster roofing), fuel, possibly as fodder for household animals, and maybe also for household items such as mattresses or cushions, floor mats or baskets. Our current working hypothesis is that it might have been for one of these latter uses that the raw materials (culms of wild grasses) were pounded to make the fibers easier to bend and weave. Additionally, we are investigating the possibility that the presence of wild melon phytoliths on one stone might represent processing of the fruits for medicinal uses. The most important outcome of this integrated approach to the study of the stone tools from Elephantine has been to uproot the automatic assumption that these items were primarily used for processing plants for consumption, leading us to revise our ideas about these everyday items, and the routine activities of life in the town.

References

- Fritsch, D., Langan, C. and Röpke, A., 2019. Geschmolzenes Stroh – Brennxperimente an Getreide und seine Bedeutung für die Interpretation von erhitzten archäologischen Sedimenten, *Archäologische Berichte*, 30, pp. 165–175.
- Harlan, J.R., 1989. Wild grass seeds as food sources in the Sahara and Sub-Sahara, *Sahara*, 2, pp. 69–74.
- Jeuthe, C., 2019. Ayn Asil and Elephantine (Egypt): remarks on classification and function of ground stone implements. In: A. Squitieri and D. Eitam eds. *Stone Tools in the Ancient Near East and Egypt: Ground stone tools, rock-cut installations and stone vessels from Prehistory to Late Antiquity*. Oxford: Archaeopress Publishing Ltd, pp. 52–68. doi: 10.2307/j.ctvndv6xd.
- Mandaville, J.P., 2011. *Bedouin Ethnobotany: Plant concepts and plant use in a desert pastoral world*. Tuscon: The University of Arizona Press.
- Pearsall, D.M. and Dinan, E.H., 1992. Developing a Phytolith Classification System. In: G. Rapp Jr. and S.C. Mulholland eds. *Phytolith Sytematics: Emerging Issues, Advances in Archaeological and Museums Science*. Advances in Archaeological and Museum Science 1. New York: Plenum Press, pp. 37–64.
- Piperno, D.R., 2006. *Phytoliths: a comprehensive guide for archaeologists and paleoecologists*. Lanham: AltaMira Press.
- Sählfhof, M., et al., 2020. *Report on the excavations at Elephantine by the German Archaeological Institute and the Swiss Institute from autumn 2018 to summer 2019*. Kairo. Available at: <https://www.dainst.org/projekt/-/project-display/25953>: Elephantine – Report on the 48th Season (ENGLISH) (Accessed: 26 February 2020).
- Sigl, J., in preparation. Of Bugs and Beads. Realities of Life in the late Middle Kingdom northwestern town of Elephantine. In: R. Schiestl, et al., eds. *Festschrift zum 65. Geburtstag von Stephan J. Seidlmayer*. Beihefte der Zeitschrift für ägyptische Sprache. Berlin: de Gruyter.
- Sigl, J., et al., 2018. *Report on the excavations at Elephantine by the German Archaeological Institute and the Swiss Institute from autumn 2017 to summer 2018*. Kairo. Available at: <https://www.dainst.org/projekt/-/project-display/25953>: Elephantine – Report on the 47th Season (ENGLISH) (Accessed: 18 September 2019).
- Sigl, J., et al., 2019. *Report on the excavations at Elephantine by the German Archaeological Institute and the Swiss Institute from autumn 2018 to summer 2019*. Kairo. Available at: <https://www.dainst.org/projekt/-/project-display/25953>: Elephantine – Report on the 48th Season (ENGLISH) (Accessed: 26 February 2020).
- Sigl, J., 2020. Elephantine, Ägypten. Neues zu Lebenswirklichkeiten (Projekt »Realities of Life«) im späten Mittleren Reich am ersten Nilkatarakt. Weitere Forschungsergebnisse der Jahre 2019 und 2020. *e-Forschungsberichte*, 2020(3), p. § 1-11. doi: 10.34780/EFB.V0I3.1001.
- Sigl, J. and Kopp, P., in preparation. Made on Elephantine Island: interdisciplinary research on productive activities in Middle Kingdom House 169. In: J. Sigl, S. Seidlmayer and D. Polz, eds. *Daily life in ancient Egyptian settlements*. Sonderschriften des Deutschen Archäologischen Instituts Kairo. Mainz: V. Zabern.
- Sigl, J. and Kopp, P., 2020. Working from home – Middle Kingdom daily life on Elephantine Island, Egypt. In: A. Hodgkinson and C.L. Tvetmarken, eds. *Approaches in the analysis of production activity at archaeological sites*. Oxford: Archaeopress, pp. 8–24.

Strontium and oxygen isotope analyses reveal Late Cretaceous shark teeth in Iron Age strata in the Southern Levant

Thomas Tütken¹, Michael Weber¹, Irit Zohar^{2,5}, Hassan Helmy³, Nicolas Bourgon⁴, Omri Lernau⁵, Klaus Peter Jochum⁶ and Guy Sisma-Ventura⁷

¹Institute of Geosciences, Johannes-Gutenberg University of Mainz, Germany

²Beit Margolin, Oranim Academic College, Kiryat Tivon, Israel

³Department of Geology, Mina University, Mina, Egypt

⁴MPI of Evolutionary Anthropology, Leipzig, Germany

⁵Zinman Institute of Archaeology, University of Haifa, Israel

⁶Department of Climate Geochemistry, MPI for Chemistry, Mainz, Germany

⁷Oceanographic & Limnological Research, Haifa, Israel

Introduction - Sr and O isotopes as fish provenance proxies

Combined Sr and O isotope analysis is a well-established, powerful toolset to determine the provenance of terrestrial animals and humans in archaeology. However, it can also be used for assessing fish provenance from different marine and freshwater bodies (Dufour, et al., 2007) and even to identify fossil fish teeth in archaeological contexts as demonstrated in this study (Tütken, et al., 2020). This is possible because the Sr isotope composition ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of ambient (sea)water is incorporated in vivo into the bioapatite of fish teeth. Enameloid of marine fish teeth thus reflects the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, which today is a globally constant value of 0.70918 but has varied over geological time between values of around 0.7072 to 0.7092 (McArthur, et al., 2020). In contrast, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in surface freshwater bodies depends predominantly on the Sr isotope composition of the local bedrock geology in the drainage area of rivers and lakes. Freshwater will thus have $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ below or above the contemporaneous global seawater value. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in fish teeth can be used as a proxy to distinguish between freshwater and marine habitats (Figure 1; Dufour, et al., 2007; Tütken, et al., 2020). The body fluids of fish have the same oxygen isotope composition ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio expressed as $\delta^{18}\text{O}$ value) as the ambient water in which they reside and the body temperature of fish is identical to the ambient water temperature. Thus, the bioapatite $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values of fish bones and teeth are controlled by the local $\delta^{18}\text{O}_{\text{Water}}$ value and water temperature according to the temperature-dependent water-phosphate oxygen isotope fractionation.

Here we apply a Sr and O multi-proxy isotope approach to fish teeth of sharks and Gilthead sea-breams (*Sparus aurata*) from Iron Age cultural layers dating to 8-9th century BCE in the City of David, Jerusalem, to assess if they were locally captured in the Mediterranean Sea or traded. For this purpose, we established a reference Sr and O isotope dataset of modern fish teeth from different major water bodies in Egypt (Nile, Bardawil Lagoon, Lake Manzala) and Israel (Mediterranean Sea, Lake Kinneret) (Figure 1). Fish from these water bodies have distinct Sr and O isotope signatures that enable us to distinguish isotopically their provenance from fresh water (e.g., Nile), hypersaline water (Bardawil Lagoon) and seawater (Mediterranean). The isotope data from archaeological fish teeth are then compared with those of modern fish to assess the fish provenance from different waterbodies using Linear Discriminant Analysis (LDA).

Results and discussion - fish tooth $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values

More than 10,000 fish remains were recovered in the City of David from a structure located adjacent to the Gihon spring named “The Rock Cut Pool” and dated to the Iron Age II period, 8-7th century BCE. Fish taxonomic composition included 14 families of fish, most of them (ca. 90 %)

originating from the Mediterranean Sea (mainly Sparidae and Mugilidae) as well as some from freshwater habitats (ca. 8.5 %) including the Nile (Reich, et al., 2008). Of these fish, 39 teeth and vertebrae centra belonged to Chondrichthyes (sharks and rays), which is unusual because shark teeth are rare in archaeological sites in the Southern Levant. Several shark teeth were assigned to *Squalicorax* sp. a fossil taxon that only occurred during the Late Cretaceous. Hence these shark teeth although from the same Iron Age cultural layers were not archaeological food remains but were rather identified as fossil teeth. This was further supported by the high dentine apatite crystallinity, low organic carbon, high U and Nd contents of all shark teeth, characteristics that are typical for fossil specimens, and indicating a much stronger post-mortem diagenetic alteration than for the archaeological seabream teeth from the same Iron Age cultural layers. However, fossil shark and archaeological Gilthead seabream teeth both preserve original, distinct enameloid $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ signatures reflecting their different aquatic habitats. Iron Age seabream has still seawater-like $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as expected for modern marine fish. However, based on their elevated $\delta^{18}\text{O}$ values, the seabream teeth derive from hypersaline seawater. To assign a provenance to them, LDA was performed using the modern water and fish tooth reference dataset. More than 80 % of the modern fish of known provenance were correctly assigned to their respective water bodies using LDA. The LDA indicates that Iron Age Gilthead seabream teeth derive from hypersaline seawater, indicating that these seabreams were probably exported from the hypersaline Bardawil Lagoon in Sinai (Northern Egypt) to the Southern Levant since the Iron Age period and possibly even earlier.

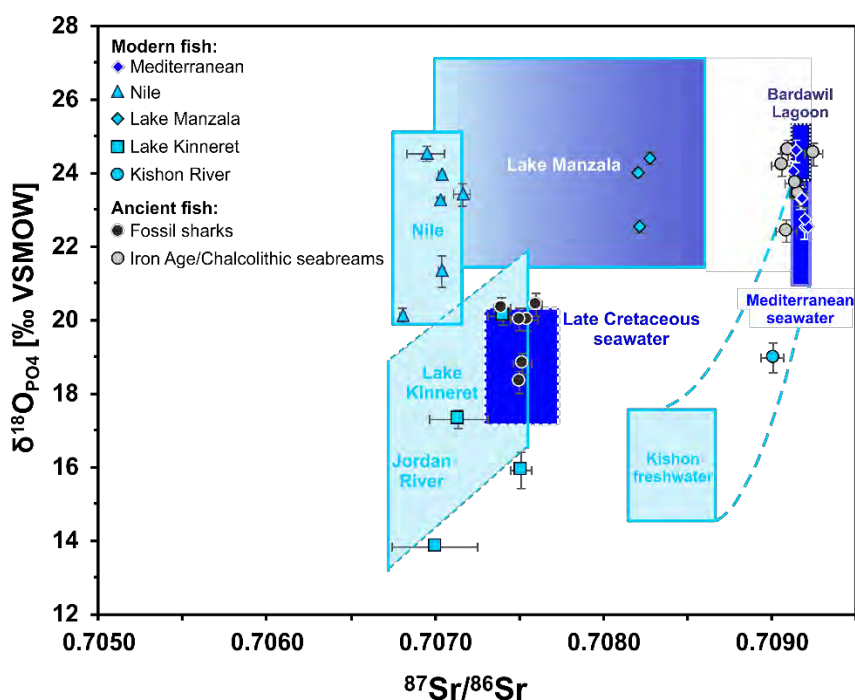


Figure 1: Cross plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ isotope data for modern fish teeth from Egypt and Israel as well as archaeological Gilthead seabream and fossil shark teeth from the Southern Levant. Fish tooth $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ data are plotted in comparison to the expected ranges of the fish habitats, calculated based on published water data. Note that all modern fish teeth fall within the according expected isotopic ranges of the water bodies in which they were captured. Note the fossil marine shark teeth fall within the expectation field for Late Cretaceous seawater and do not overlap with any modern marine influenced water body.

In contrast, the enameloid $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ of the fossil shark teeth (0.7075 ± 0.0001 (1 SD, $n=7$) and 19.6 ± 0.9 ‰ (1 SD, $n=6$)), are both lower than values typical for modern marine sharks from the Mediterranean Sea (0.7092 and $22.5\text{--}24.6$ ‰ ($n=2$)), respectively) and have all values typ-

ical for fish from Late Cretaceous seawater (Figure 1). Their enameloid $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ yield Sr stratigraphic ages ranging from 86.5 to 76.3 Ma (McArthur, et al., 2020). These fossil shark teeth were probably brought to the site by human activity as other fossil shark tooth occurrences in Jerusalem are unknown.

Conclusions

We established a Sr and O isotope reference dataset for bioapatite of modern marine and freshwater fish from the Mediterranean, Bardawil Lagoon, Lake Kinneret, Jordan River and Nile River. Fish from these different water bodies in Egypt and the Southern Levant have distinct Sr and O isotope signatures that enable us to distinguish their provenance from Nilotic, hypersaline, marine and fresh water bodies using Linear Discriminant Analysis. This will be an important asset for future provenance studies of archaeological fish remains in the Levant and will shed new light on the Levantine fish provenance and trade. Unexpectedly, multiple Late Cretaceous (80.3 ± 3.2 Ma) fossil shark teeth were encountered in the same Iron Age cultural layers of the City of David, Jerusalem together with a wide diversity of archaeological fish originating from the Mediterranean Sea and the Nile. These fossil shark teeth clearly do not represent food remnants although their use remains elusive. It may be they were brought to the city intentionally as the nearest fossil shark teeth bearing outcrops of Campanian age are situated in the Negev Desert (≈ 90 km south of Jerusalem), although similar aged, however not shark tooth-bearing strata, also crop out near the City of David. Maybe the fossil shark teeth were collected for other cultural purposes (tools, pendants, etc.), as has been observed in different contexts worldwide. Thus, in archaeological fish assemblages, fossil fish teeth can also be encountered. This should be carefully evaluated by combined dentine XRD, TOC and trace element (U, Nd) analysis to distinguish fossil from archaeological teeth based on degree of diagenetic alteration. In contrast, the enameloid of the fossil shark and the archaeological Gilthead seabream teeth still preserves its original $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ values. The Sr and O isotope signatures indicate that some of the Gilthead seabreams were not caught locally in the Mediterranean, but instead in the hypersaline water of the Bardawil Lagoon and were imported from Egypt to coastal and inland sites in Israel during the Iron Age and probably already since the Chalcolithic. We demonstrate that this dual-isotope approach, frequently used to assess provenance of terrestrial vertebrates, is also a powerful toolset for tracing the provenance of fish and provides new insights into past human fish exploitation (even of fossil fish teeth) and trade patterns.

References

- Dufour, E., Holmden, C., Van Neer, W., Zazzo, A., Patterson, W.P., Degryse, P. and Keppens, E., 2007. Oxygen and strontium isotopes as provenance indicators of fish at archaeological sites: the case study of Sagalassos, SW Turkey. *Journal of Archaeological Science*, 34(8), pp. 1226-1239.
- Reich, R., Shukron, E. and Lernau, O., 2008. The Iron Age II Finds from the Rock-Cut 'Pool' near the spring in Jerusalem: A preliminary report. In: L.L. Grabbe, ed. *Israel in Transition: From Late Bronze II to Iron IIa (c.1250-850 BCE)*, Library of Hebrew Bible/Old Testament studies 521, European seminar in historical methodology 8. New York: T&T Clark. pp. 138-143.
- Tütken, T., Weber, W., Zohar, I., Bourgon, N., Helmy, H., Lernau, O., Jochum, K.P. and Sisma-Ventura, G., 2020. Strontium and oxygen isotope analyses reveal Late Cretaceous shark teeth in Iron Age strata in the Southern Levant. *Frontiers in Ecology and Evolution*, [e-journal] 8: 570032. <https://doi.org/10.3389/fevo.2020.570032>.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A. and Zhou, Y., 2020. Strontium isotope stratigraphy. In: F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz and G.M. Ogg, eds. *Geologic Time Scale 2020*. Amsterdam: Elsevier. pp. 211-238.

LA-ICP-MS analysis of barium distribution in teeth supports the interpretation of different age at death of newborn twins from the Upper Palaeolithic in Krems-Wachtberg /Austria

Anika Retzmann¹, Thomas Prohaska¹, Johanna Irrgeher¹, Toni Dobsack^{2,3} and Maria Teschler-Nicola^{4,5}

¹ Chair of General and Analytical Chemistry, Montanuniversität Leoben, Austria

² Karl Donath Laboratory for Hard Tissue and Biomaterial Research, University Clinic of Dentistry Vienna, Medical University of Vienna, Austria

³ Austrian Cluster for Tissue Regeneration, Vienna, Austria

⁴ Department of Anthropology, Natural History Museum Vienna, Austria

⁵ Department of Evolutionary Anthropology, University of Vienna, Austria

Introduction

In 2005, the Upper Palaeolithic double burial of newborns (grave 1, ind1 and ind2) and the single burial of a ca. 3-month-old infant (grave 2, ind3) were uncovered during research excavations by staff members of the Institute of Oriental and European Archaeology of the Austrian Academy of Sciences at the Gravettian site of Krems-Wachtberg, Austria (Einwögerer, et al., 2006; Händel, et al., 2015). Given the rarity of preserved infant burials from this time period, the find is of paramount importance for answering developmental and evolutionary biological questions about the human species. Teschler-Nicola and colleagues (2020) performed a comprehensive study on age estimation and determination of genetic relations of the two newborns and the 3-month-old infant, which has been published in *Nature Communication Biology*. Excerpts from this work (in relation to the age estimation) will be presented here.

Radiocarbon determinations place the infant burials at average 31,000 cal BP (IntCal13)(Reimer, et al., 2013). All three individuals were embedded in red ochre and several grave good, which include art objects and personal adornments, were arranged with them. Moreover, grave 1 was covered by a mammoth shoulder blade. Even though the two newborns in grave 1 were placed next to each other in a grave pit, the bodies did not occupy the same amount of place in the pit: ind2 was placed rather centrally and ind1 was deposited against the southwestern edge of the grave pit. The archaeological layout of the double burial suggests that the burial of the two individuals was not simultaneous, but rather occurred in two separate, consecutive steps. This would imply that the grave was re-opened. Hence, one particular interest of the comprehensive investigation by Teschler-Nicola and colleagues (2020) was the determination of the individuals' age at death.

A common approach to determine the infant age at death is the metric comparison of long bone diaphyseal lengths and dental developmental stages. Herein, preservation is a crucial and limiting factor for the age determination. A more reliable approach poses the identification of presence/absence of the neonatal line (NNL) within the crown enamel (Eli, et al., 1989, Skinner and Dupras, 1993, Zanolli, et al., 2012). The NNL separates prenatally and postnatally formed enamel, detectable as a dark line of Retzius in deciduous teeth and first permanent molars. It reflects birth stress-induced ameloblast dysfunction (Schour, 1936; Smith and Avishai, 2005). Maxillary i2 of all three individuals were investigated for the presence/absence of a NNL using histological sections and μ CT images (Teschler-Nicola, et al., 2020).

An alternative approach to identify postnatal survival is the detection of a nursing signal and, thus, the uncovering of an early-life dietary history. Even though controversially discussed in literature (Li, et al., 2020; Müller, et al., 2019; Nava, et al., 2020), Barium (Ba) intake has the potential to be used as biomarker for breastfeeding. Prenatal Ba levels are low due to the restricted transfer by the placenta. In most cases, Ba enrichment occurs after birth through consumption of breast milk. In

response to a change of dietary Ba exposure, the incorporated Ba/Ca ratio in the incremental growth layers of enamel increase at birth (defined histologically by the NNL) and remain elevated for the duration of breastfeeding (Austin, et al., 2013). Thin sections of deciduous second incisors (i2s) of all three individuals were investigated for a nursing signal based on measured $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ ratio distributions in enamel using laser ablation coupled to an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (LA-ICP-QMS). Additional elemental distributions were monitored to support the indication of the nursing signal (^{88}Sr), to define the tooth tissue (^{31}P) and to identify diagenetic alterations (^{27}Al , ^{57}Fe) (Teschler-Nicola, et al., 2020).

Results & Discussion

An NNL was clearly detectable for ind3, less distinct for ind1 and lacking for ind2, using histological and μCT analysis. Further accentuated lines in the enamel of all individuals, indicating stress, were observed. The morphologic results suggest, that ind2 died around the term, ind1 died 6-7 weeks after birth and ind3 dies 13-14 weeks after birth.

The prenatal enamel of ind1 has a significantly lower $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ ratio than the postnatal enamel, which remains increased throughout the postnatal enamel surface. The $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ ratio increased by >30 % from prenatal enamel to postnatal enamel, consistent with observations on dietary changes in modern humans (Austin, et al., 2013). Similar distinct features were observed for $^{88}\text{Sr}/^{43}\text{Ca}$ ratios. The thickness of this layer was determined for $98 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ (measured orthogonally to the surface). The increase of $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ and $^{88}\text{Sr}/^{43}\text{Ca}$ ratio at the NNL can be interpreted as change in chemical information and therefore, suggests breastfeeding. In case of ind2, lacking a NNL, the outermost enamel ($49 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$) showed increased $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ and $^{88}\text{Sr}/^{43}\text{Ca}$ ratios similar to post-NNL enamel of ind1. Here, no clear indication/proof for the presence/absence of breastfeeding of ind2 is given. The $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ ratios in the outermost enamel could indicate a short survival, nonetheless evidently shorter than ind1. The enamel of ind3 showed no significant increase of $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ and $^{88}\text{Sr}/^{43}\text{Ca}$ ratios in the postnatal enamel as compared to the prenatal enamel. Rather, barium is depleted in the outer layer ($45 \mu\text{m} - 107 \mu\text{m}$) of the postnatal enamel formed after a stressline, indicated by $^{138}\text{Ba}/^{43}\text{Ca}$ and $^{88}\text{Sr}/^{138}\text{Ba}$ ratios. This observations indicate that ind3 passed through further stressful episodes towards the end of its short postnatal life (Teschler-Nicola, et al., 2020).

Conclusion

In conjunction with histological and μCT inspection as well as carbon and nitrogen isotope ratios, the twins were identified as full-term newborns. The results allow the interpretation that one twin died around pre- to near full-term birth whereas the second twin most likely survived for about 6–7 weeks. This is the first study to show that Gravettian mortuary behaviour also included re-opening of a grave for the purpose of re-burial and manipulation of its layout and content (Teschler-Nicola, et al., 2020).

References

- Austin, C., Smith, T.M., Bradman, A., Hinde, K., Joannes-Boyau, R., Bishop, D., Hare, D.J., Doble, P., Eskenazi, B. and Arora, M., 2013. Barium distributions in teeth reveal early-life dietary transitions in primates. *Nature*, 498, pp. 216-219.
- Einwögerer, T., Friesinger, H., Händel, M., Neugebauer-Maresch, C., Simon, U. and Teschler-Nicola, M., 2006. Upper Palaeolithic infant burials. *Nature*, 444, pp. 285-285.
- Eli, I., Sarnat, H. and Talmi, E., 1989. Effect of the birth process on the neonatal line in primary tooth enamel. *Pediatric Dentistry*, 11, pp. 220-223.
- Händel, M., Salcher-Jedrasiak, T.A. and Fladerer, F.A., 2015. Putting Gravettian hunters' behaviour under the microscope: The case of hearth 1 at Krems-Wachtberg. *Quaternary International*, 359-360, pp. 280-291.
- Li, Q., Nava, A., Reynard, L.M., Thirlwall, M., Bondioli, L. and Müller, W., 2020. Spatially-Resolved Ca Isotopic and Trace Element Variations in Human Deciduous Teeth Record Diet and Physiological Change. *Environmental Archaeology*, 2020, pp. 1-10.
- Müller, W., Nava, A., Evans, D., Rossi, P.F., Alt, K.W. and Bondioli, L., 2019. Enamel mineralization and compositional time-resolution in human teeth evaluated via histologically-defined LA-ICPMS profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 255, pp. 105-126.
- Nava, A., Lugli, F., Romandini, M., Badino, F., Evans, D., Helbling, A.H., Oxilia, G., Arrighi, S., Bortolini, E., Delpiano, D., Duches, R., Figus, C., Livraghi, A., Marciani, G., Silvestrini, S., Cipriani, A., Giovanardi, T., Pini, R., Tuniz, C., Bernardini, F., Dori, I., Coppa, A., Cristiani, E., Dean, C., Bondioli, L., Peresani, M., Müller, W. and Benazzi, S., 2020. Early life of Neanderthals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, pp. 28719-28726.
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R. A., Turney, C.S.M. and Van Der Plicht, J., 2013. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55, pp. 1869-1887.
- Schour, I., 1936. The Neonatal Line in the Enamel and Dentin of the Human Deciduous Teeth and First Permanent Molar. *The Journal of the American Dental Association* (1922), 23, pp. 1946-1955.
- Skinner, M. and Dupras, T., 1993. Variation in Birth Timing and Location of the Neonatal Line in Human Enamel. *Journal of Forensic Sciences*, 38, pp. 1383-1390.
- Smith, P. and Avishai, G., 2005. The use of dental criteria for estimating postnatal survival in skeletal remains of infants. *Journal of Archaeological Science*, 32, pp. 83-89.
- Teschler-Nicola, M., Fernandes, D., Händel, M., Einwögerer, T., Simon, U., Neugebauer-Maresch, C., Tangl, S., Heimel, P., Dobsak, T., Retzmann, A., Prohaska, T., Irrgeher, J., Kennett, D. J., Olalde, I., Reich, D. and Pinhasi, R., 2020. Ancient DNA reveals monozygotic newborn twins from the Upper Palaeolithic. *Communications Biology*, 3, pp. 650.
- Zanoli, C., Bondioli, L., Mancini, L., Mazurier, A., Widiyanto, H. and Macchiarelli, R., 2012. Brief communication: Two human fossil deciduous molars from the sangiran dome (Java, Indonesia): Outer and inner morphology. *American Journal of Physical Anthropology*, 147, pp. 472-481.

Schwermetalleinbau in Tierknochen als geochemischer Indikator für die prähistorische Kupferverhüttung: Mineralogische und mikro – Computertomographische Untersuchungen von As-Sb kontaminierten Tierknochen und Tierzähnen

Peter Tropper¹, David Leo¹, Gerald Degenhart², Thomas Angerer¹ und Markus Staudt³

¹ Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Österreich, ² Core Facility MicroCT, Institut für Radiologie, Medizinische Universität Innsbruck, Österreich, ³ Institut für Archäologien, Universität Innsbruck, Österreich

Abstract

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden ein Tierknochen und ein Tierzahn aus einer Schlackenhalde untersucht die von einer spätbronzezeitlichen (ca. 12./11. Jhd. v. Chr.) Kupferverhüttungsstätte in Rotholz (Buch in Tirol) stammen. Die Proben wurden mittels Polarisationsmikroskop, der Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA, energiedispersive Messungen) und der energiedispersiven Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -EDRFA) auf ihre chemischen und petrographischen Eigenschaften untersucht. Mittels Mikro-Computer-Tomografie (Mikro-CT) konnte eine 3-D Modellierung der Knochenprobe erstellt werden. Petrographische Untersuchungen zeigen, dass sich Cu-Sb-As-Mn-reiche Alterationsphasen entlang der Haver'schen Kanäle gebildet haben. Die EPMA-Analysen zeigen, dass im Knochenapatit erhöhte Konzentrationen an As und Cu auftreten. Die Untersuchungen mittels μ -EDXRF zeigen eine deutliche Cu und As-Anreicherung am Rand des Knochens. Insgesamt sind diese Schwermetallgehalte charakteristisch für die Verhüttung von Fahlerzen. Die Untersuchungen mittels μ -CT zeigten, dass die Alterationsphasen hauptsächlich am Rand des Knochens angereichert sind und insgesamt volumetrisch nur 0.4 % ausmachen. Die Einlagerung dieser Elemente fand postmortem statt, da die Tierknochen in Kontakt mit Porenwässern kamen, welche an Schwermetallen angereichert waren und als Einlagerungen in den Kanälen auskristallisierten, als auch in das Kristallgitter des Apatits eingebaut wurden.

Einleitung

Fragestellung

Im Rahmen der montanarchäologischen Untersuchungen des prähistorischen Bergbaus im Untertal (Stauft, et al., 2019) wurde am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Innsbruck in Zusammenarbeit mit der CT Core Facility der Medizinischen Universität Innsbruck ein nicht näher bestimmbarer Tierknochen untersucht. Ziel war es, eine computertomografische Modellierung und eine mineralogisch-petrologische und orts aufgelöste chemische Untersuchung des alterierten Knochens durchzuführen. Die Probe stammen aus einer prähistorischen Schlackenhalde in Rotholz, wo spätbronzezeitliche Kupferverhüttung stattgefunden hat (Staudt et. al., 2019).

Geologischer Rahmen

Rotholz (Gemeinde Buch in Tirol) liegt wie die weiteren spätbronzezeitlichen Bergbaugebiete Norntirols innerhalb der westlichen Grauwackenzone (GWZ) und den südlichen Teilen der Nördlichen Kalkalpen. Die westliche GWZ ist eine schmale tektonostratigraphische Einheit zwischen den Nördlichen Kalkalpen und dem südlich gelegenen Innsbrucker Quarzphyllit. Die GWZ enthält diverse Lagerstätten, wobei die wichtigsten sulfidischen Buntmetalllagerstätten die Fahlerz-Lagerstätte aus Schwaz/Brixlegg, die Fahlerz-Chalkopyrit-Lagerstätte aus Kitzbühel/Röhrebühel und die Chalkopyrit-Lagerstätte aus Kitzbühel/Jochberg sind (Krismer et. al., 2011).

Der Knochenaufbau

Röhrenknochen, wie das untersuchte Knochenfragment, weisen eine solide äußere Schicht (Kortikalis) und einer in gelenksnähe porösen inneren Struktur (Spongiosa), welche mit gelartigem Knochenmark gefüllt ist, auf (Dorozhkin und Epple, 2002). Im kortikalem Knochengewebe befinden sich die sog. Haver'sche-Kanäle, welche für die Nährstoff- und Reizübertragung verantwortlich sind. Aufgebaut sind Knochen aus mineralisierten Kollagenfasern (Fibrillen), welche unter anderem aus plättchenförmigen Hydroxylapatitkristallen bestehen. Der Hydroxylapatit kann postmortem bei sauren pH-Werten gelöst werden und bei Änderungen der physikochemischen Bedingungen wieder rekristallisieren. Dabei kommt es zur Kontamination mit fremden Elementen.

Arbeitsmethoden

Für diese Untersuchung wurden folgende Analysemethoden herangezogen: Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA, JEOL Superprobe 8100, energiedispersive Analyse EDS, rückgestreute Elektronenbilder, BSE); μ -EDRFA (Bruker M4 Tornado) und Mikro-Computertomographie (μ -CT, vivaCT40, Scanco Medical AG).

Petrographie und Mineralchemie des Knochens

Unter dem Polarisationsmikroskop sind die poröse Struktur des Knochens und die Haver'schen Kanäle mit den mineralisierten Anreicherungen sehr gut ersichtlich. Der Mineralchemismus der Knochenprobe wurde an der EPMA mittels EDS Analyse ermittelt und weist sehr hohe Kupfer- und Mangankonzentrationen auf. In den Röntgenverteilungsbildern mit den Elementen As, Sb und Cu ist die konzentrische Anlagerung innerhalb der Haver'schen Kanäle klar erkennbar, dies ist auch in den BSE Bildern aufgrund der unterschiedlichen Grautöne zu erkennen (Abbildung 1). In den Haver'schen Kanälen konnten Schwermetallkonzentrationen von bis zu 50 Gew.% an Kupferoxid (Cu_2O) und bis zu 40 Gew.% an Manganoxid (MnO) gemessen werden. Die EDS Analysen zeigen, dass auch im Knochenapatit erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen wie As (<2 Gew.% As_2O_3), und Cu (<20 Gew.% Cu_2O) auftreten. Antimon (<5 Gew.% Sb_2O_5) tritt nur in den Cu-Sb-As-Mn-reichen Alterationsphasen des Knochens auf. Die μ -EDRFA-Aufnahmen zeigen die Verteilung ausgewählter Elemente über den gesamten Querschnitt des Knochens. Cu ist über den Großteil des Knochens, besonders jedoch an den Rändern angereicht. Arsen ist primär über den Rand der Probe und Mn nur punktuell stark angereichert. Durch die μ -CT konnte eine 3D Abbildung des Knochens und somit die Verteilung der Alterationsphasen dargestellt werden (Abbildung 2). Weiters konnte der geringe Volumenanteil der Alterationsphasen von 0.43 Vol.% berechnet werden.

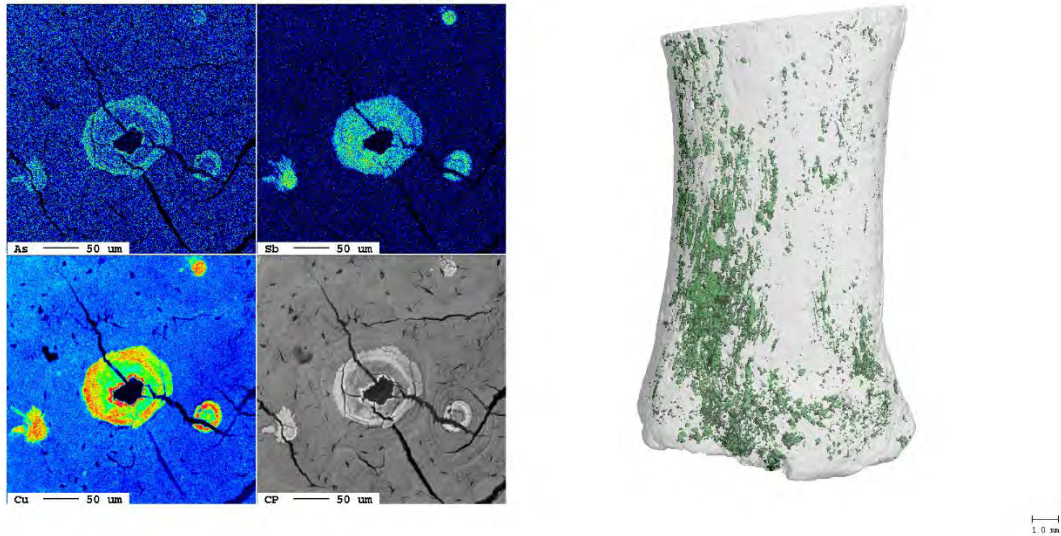


Abbildung 1 (links): Mikrosonden-Röntgenverteilungsgrafik mit den Elementen As (links oben), Sb (rechts oben) und Cu (links unten). Die Anreicherung von As fand im äußeren Bereich eines Haver'schen Kanales statt, Sb weist keine besonderen Merkmale auf und Cu ist im gesamten Kanal stark angereichert, zeigt jedoch ebenfalls eine konzentrische Anreicherung. Das Bild rechts unten stellt das BSE Bild dar.

Abbildung 2 (rechts): μ -CT-Darstellung der Metall-Phasen (Grün) im Knochen. Die Anreicherung erfolgte meist an der Oberfläche und ist nicht homogen über den Knochen verteilt.

Interpretation

Die Knochenprobe aus der Schlackenhalde des spätbronzezeitlichen Verhüttungsplatzes Rotholz weist stark erhöhte Konzentrationen von Cu und Mn, sowie As, Sb, Pb, Co und Zn auf. Cu_2O ist mit Werten zwischen 20 und 50 Gew.% im Knochen am stärksten angereichert, MnO wurde mit etwa 30 Gew.% innerhalb der Alterationsphasen, hingegen kaum im Knochenapatit angereichert. Die Knochenprobe enthält eine Vielzahl von Elementen, welche typisch für die Fahlerzverhüttung um Rotholz sind. Diese Anreicherung dieser metallischen Elemente kann dadurch erklärt werden, dass die Proben einen Ionenaustausch mit schwermetallhaltigen Porenwässern erfahren haben und das Ca des Hydroxylapatits gegen die metallische Kationen Cu, Sb und As ausgetauscht wurde (Misera, et al., 1974).

Literatur

- Dorozhkin, S.V. und Epple, M., 2002. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten. *Angewandte Chemie*, 114, S. 3260 – 3277.
- Staudt, M., Goldenberg, G., Scherer-Windisch, M., Grutsch, C., Lamprecht, R. und Zerobin, B., 2019. The Late Bronze Age smelting site Rotholz in the Lower Inn Valley (North Tyrol, Austria). In: R. Turck, T. Stöllner und G. Goldenberg, Hrsg. *Alpine Copper II*, Der Anschnitt. Beiheft, 42. S. 279 – 298.
- Krismer, M., Vavtar, F., Tropper, P., Kaindl, R. und Sartory, B., 2011. The chemical composition of tetrahedrite-tennantite ores from the prehistoric and historic Schwaz and Brixlegg mining areas (North Tyrol, Austria). *European Journal of Mineralogy*, 23(6), S. 925-936.
- Misera, D.N., Bowen, R.L. und Wallace, B.M., 1975. Adhesive Bonding of Various Materials to Hard Tooth Tissues. VIII-Nickel and Copper Ions on Hydroxyapatite; Role of Ion Exchange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51(1), S. 36-43.

Pigmente Malerei

Ammoniumsulfate als Alterungsprodukte auf Kunst- und Kulturgut

Annegret Fuhrmann und Christoph Herm

Einleitung

Ausblühungen oder Auflagen auf Oberflächen von Malschichten sind ein häufig zu beobachtendes Phänomen und immer wieder Gegenstand naturwissenschaftlicher Untersuchungen zur Klärung von Schadensphänomenen und -prozessen. Wiederholt wurden weiße oder schwach farbige kristalline Auflagen mit einem charakteristischen Infrarotspektrum auf Oberflächen festgestellt, die anhand von Referenzen als Ammonium-Doppelsulfate, beispielsweise Ammoniumzinksulfat identifiziert wurden. Diese Verbindungen gehören zur Gruppe der Tuttonschen Salze ($M^+M^{++}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) (Hoffmann, 1931) und kristallisieren im selben monoklinen Ionengitter der Punktgruppe $P2_1/a$ mit sehr ähnlichen Gitterparametern. Als zweiwertige Metallionen sind Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn oder Cd möglich. Die Struktur der einzelnen Tuttonschen Salze wurde in den 1960er Jahren von Montgomery, et al. aufgeklärt. Verschiedentlich wurde bereits über das Vorkommen dieser Salze im Zusammenhang mit Kunst- und Kulturgut berichtet: Müller, et al. (1993), Kanaki, et al. (2017), Catelli, et al. (2016), Přikryl, et al. (2004), Burnstock, et al. (2007), Cato (2018) und Koyano, et al. (1990). In eigenen Untersuchungen konnten Ammoniumsulfate an verschiedenen Objekten beobachtet werden, die hier vorgestellt werden sollen.

Methoden

Infrarotspektroskopie: FTIR-Spektrometer. TENSOR 27 mit IR-Mikroskop HYPERION 2000 (Bruker) in Transmission (Diamantzelle, Messgenauigkeit 4cm^{-1}).

Elektronenmikroskopie: Rasterelektronenmikroskop Philips XL 30 mit Bruker EDX Detektor Xflash6I30 bei einer Anregungsspannung von 20 kV.

Tuttonsche Salze mit den Kationen Mn, Fe, Zn und Cu sowie Ammonium wurden als Referenzmaterialien aus äquimolaren Mengen der entsprechenden Sulfate aus wässriger Lösung kristallisiert.

Ergebnisse

Fallstudie 1. An einer zu dem mittelalterlichen Altar der Kirche in Oberwiera (Sachsen) gehörigen Figurengruppe konnten auf überfassten bronzierten Bereichen weißliche, kristalline Auflagen beobachtet werden. Die Grundierung der Überfassung wurde mit Schellack gesperrt und darauf eine Schicht mit Messingpulver aufgebracht. Mit Hilfe der REM-EDX sind deutlich Salzkristalle auf der Oberfläche erkennbar, deren Elementanalyse hauptsächlich Schwefel und Zink ergab.

Fallstudie 2. Im Zuge von Restaurierungs- und Konservierungsmaßnahmen an einer Wandmalerei mit Metallapplikationen auf Putz in der kleinen Tafelstube der Albrechtsburg Meißen war ein glitzernder, wasserlöslicher Oberflächenbelag sowie eine vom Anlegemedium der Metallapplikationen austretende braune Substanz festzustellen. Die braune Substanz konnte infrarotspektroskopisch als komplett abgebautes Öl unter Bildung von (kurzkettigen) Carboxylaten mit hohem Sulfatanteil identifiziert werden. Im Inneren von Tropfen dieser Substanz wurden mittels FTIR-Spektroskopie Kristalle eines Tuttonschen Salzes identifiziert. (Abbildung 2) Der kristalline Oberflächenbelag war damit identisch. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um Ammoniumzinksulfat, da die Grundierungs- und Malschichten das Pigment Zinkweiß (ZnO) enthalten.

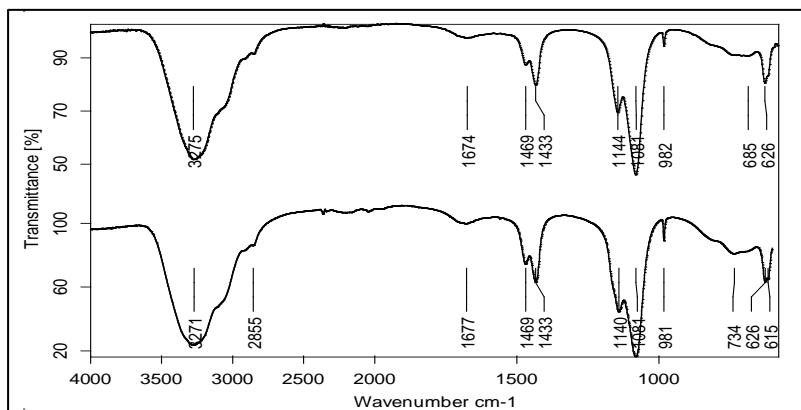


Abbildung 1:
Infrarotspektren

a) Kristalline Auflagerung
einer Wandmalerei in der Alb-
rechtsburg Meißen
(Fallstudie 2)

b) Vergleichsspektrum
Ammoniumzinksulfat.

Fallstudie 3. An einer Malschichtprobe eines Leinwandgemäldes (1914), das massive Schäden durch Feuchteintrag und klimatisch ungünstige Lagerung erlitten hat, sind salzartige Ausblühungen innerhalb und an Unter- sowie Oberseite der Malschicht (Abbildung 2a) erkennbar. Außerdem gibt es Strukturen, die auf Pilzwachstum hinweisen.

Die am REM mit EDX-Sonde vorgenommenen Untersuchungen zeigen im Bereich dieser Salze erhöhte Schwefel- und Stickstoffkonzentrationen (Abbildung 2c). Es ist Cobalt nachweisbar, dessen Ursprung im Pigment Kobaltviolett ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ oder $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) der dunkelviolettten Malschicht liegt (Abbildung 2c). Da infrarotspektroskopisch ein Tuttonsches Salz detektierbar war, handelt es sich hier, zumindest weitgehend, um Ammoniumcobaltsulfat.

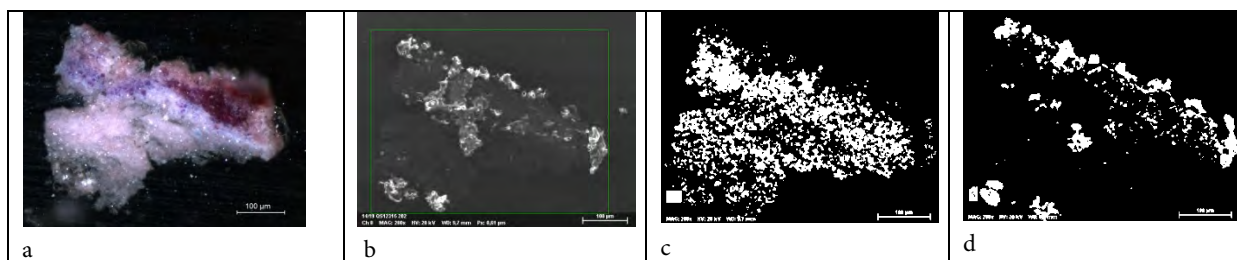


Abbildung 2: Fallstudie 3: Querschnitt einer violetten Malschicht mit salzartigen Ausblühungen unter, in und auf der Farbe

a) lichtmikroskopische Aufnahme, b) BSE-Bild, c) Elementverteilungsbild Cobalt,
d) Elementverteilungsbild Schwefel.

Diskussion

Die Ursache der Bildung der Ammoniumsulfate in und auf Malschichten sowie auf Oberflächen von Kunst- und Kulturgut ist noch größtenteils unklar. Unabhängig von den zweiwertigen Metallkationen müssen Quellen für die Sulfat- und Ammoniumionen vorhanden sein. In der Literatur werden Zusatzstoffe der kommerziellen Farbherstellung, Konservierungs- und Restaurierungsmittel sowie Holz- und Flammschutzmittel diskutiert. Ebenso sind exogene Ursachen wie Umweltbelastung und mikrobieller Befall in Betracht zu ziehen. Als wesentlicher Faktor für die Kristallisation wird Feuchtigkeit angesehen.

IR	Raman	Interpretation (El Fadl et.al. 2017)
3210-3288vs		OH stretch (H-Brücke)
2900-3110sh		NH ₄ sym stretch
2855 vw		NH stretch
2044...2050vw		
1648...1677 w, b		H ₂ O deform, NH bend
1470 m		NH ₄ assym bend
1433 s		NH ₄ assym bend
1140...1142 s		v3 S-O assym stretch
981 w	984-993 vs	v1 S-O sym stretch
728...782 w,b		S-O sym stretch
626...629 m	613-360m, b	v4 SO ₄ assym bend
	451 oder 444/465d	v2 SO ₄ sym bend

Tabelle 1:
Charakteristische Banden der Infrarot- und Ramanspektren der Tuttonschen Salze.

Die Identifizierung eines Tuttonschen Salzes ist mit Schwingungsspektroskopie (FTIR, Raman) grundsätzlich möglich. Aufgrund der gleichen Kristallstruktur und der damit sehr ähnlichen Absorptionslagen (Tabelle 1) ist eine Unterscheidung nach Art des Kations aber nicht eindeutig möglich. Röntgendiffraktometrie (XRD) scheint besser für die Charakterisierung der einzelnen Tuttonschen Salze geeignet zu sein. (Cato, 2018) Wenn Röntgenbeugung nicht zur Verfügung steht, kann erst die komplementäre Elementanalytik (z.B. im REM-EDX) die Art des Kations im Tuttonschen Salz aufklären, wie die untersuchten Beispiele (1, 3) zeigen. Damit lassen sich Hinweise auf die Herkunft des Salzes gewinnen.

Literatur

- Hofmann, W., 1931. Die Struktur der Tuttonschen Salze, *Zeitschrift für Kristallographie*, 78, S. 279-333.
- Müller, W., Adam, K. und Reck, G., 1993. Ungewöhnliche Salzkrusten auf einem mittelalterlichen Glasfenster. *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 12, S. 91-96.
- Kanaki, E., Brandt, J., Fischer, D. und Herm, C., 2017. *Erforschung historischer Konservierungsmethoden für Glasfenster. Ein Beitrag zu Erhaltung mittelalterlicher Glasmalerei einschließlich der Ergänzungen aus dem 19. Jahrhundert im Naumburger Dom*, Projektbericht, Dresden, S. 8.
- Catelli, E., Bănică, F.-G. und Bănică, A., 2016. Salt efflorescence in historic wooden buildings, *Heritage Science*, 4, S. 31.
- Koyano, M. und Kadokura, T., 1990. Crystals Found on Oil Paintings Stored in Japan, *Kobunkazai No Kagaku*, 35, S. 13-22.
- Burnstock, A., van den Berg, K. J., de Groot, S. und WijnbergL., 2008. An Investigation of Water-Sensitive Oil Paints in Twentieth-Century Paintings. In: T. Learner, et al., Hrsg. *Modern Paints Uncovered - Proceedings From the Modern Paints Uncovered Symposium, May 16-19, 2006*. Los Angeles: Getty Conservation Institute Symposium Proceedings, S. 177-188.
- Přikryl, R., Svobodová, J., Zák, K. und Hradil, D., 2004. Anthropogenic origin of salt crusts on sandstone sculptures of Prague's Charles Bridge (Czech Republic): Evidence of mineralogy and stable isotope geochemistry. *European journal of mineralogy*, 16, S. 609-618.
- El-Fadl, A., Nashaat, A. und Growth, A.M., 2017. Structural, and spectral characterizations of potassium and ammonium zinc sulfate hydrate single crystals. *Applied Physics A*, 123, S. 339.
- Cato, E., 2018. *Reactivity and Material Transport in Early 20th Century Paintings by Cuno Amiet and his Contemporaries*, Doctoral Thesis, ETH Zürich No 24205, S. 121-140.
- Ghosh, S., Oliveira, M., Pacheco, T.S., Perpétuo, G.J. und Franco, C.J., 2018. Growth and characterization of ammonium nickel-cobalt sulfate Tutton's salt for UV light applications, *Journal of Crystal Growth*, 487 S. 104-115.

Lichtbeständigkeit von Tagesleuchtpigmenten

Sarah Giering, Thomas Prestel und Lukas Reiß

Tagesleuchtpigmente fallen dem Betrachter durch ihre intensive, grelle und teils unnatürliche Farbigkeit sofort ins Auge. Aufgrund dieser einzigartigen Erscheinung und ihrer Fluoreszenz unter UV-Strahlung werden sie seit der Patentierung durch die Switzer Brothers in den 1950er Jahren (Lutzenberger, 2008, S.37.) und der weltweiten Markteinführung von zahlreichen Künstler*innen verwendet. Sie sind somit in der bildenden Kunst als Material weit verbreitet. Allerdings verfügen die Tagesleuchtpigmente nur über eine geringe Lichtechtheit und die gewünschte Beleuchtungsform steht oft im Widerspruch zu konservatorischen Belangen.

Um ein detailliertes Verständnis für die Veränderungen der Pigmente zu erhalten, wurde eine Testreihe mit aktuell verfügbaren Tagesleuchtpigmenten angefertigt und in einer LED-Belichtungskammer künstlich gealtert. Ziele der Studie sind die Dokumentation der farblichen Änderung und der Nachweis der fortlaufenden chemischen Veränderungen.

Für die Proben wurden Glasobjektträger mit Rutil in Plextol D498 grundiert. Die Tagesleuchtpigmente wurden ebenfalls in Plextol gebunden und mit einer Rakel als Nassfilm von 150 µm Dicke aufgetragen.

In der Belichtungskammer waren die Proben einer durchschnittlichen Beleuchtungsstärke von 80000 lx ausgesetzt, wobei die Belichtung individuell bestimmt wurde.

Die fotografische Dokumentation erfolgte mit einer Spiegelreflexkamera und einer Tageslicht-Blitzanlage bzw. UV-Lampen unter gleichbleibenden Bedingungen. Die Farbmessungen wurden fortlaufend mit einem Spektralphotometer vorgenommen.

Tabelle 1: Technische Daten und Hersteller der verwendeten Materialien und Geräte.

Gerät/Material	Technische Daten/Hersteller
Farbaufstriche	56000 Weiß, 56050 Blau, 56100 Grün, 56150 Zitronengelb, 56200 Goldorange, 56300 Ziegelrot, 56400 Cyclamrot, 56450 Violett (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG); Titanweiß Rutil, Plextol D498 (Deffner & Johann GmbH)
Belichtungskammer	20 x OSRAM LED Star PAR 16, 6.9 W, CCT = 4000 K
Fotografie	Spiegelreflexkamera Nikon D500, Objektiv AF-5 Nikkor 16-80mm; Tageslicht-Blitzanlage Elinchrom Digital 2400 RX mit Digital See Flash Heads; Hönle UV-A Handlampe 250
Farbmessung	Spektralphotometer Konica Minolta CM-2600d, Lichtart D65, 10°-Normalbeobachter, SCI-Modus, 3mm-Blende
Fluoreszenz-spektrometer	Varian Cary Eclipse; Anregungswellenlänge der Emissionsspektren $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$

In den 181 Tagen Belichtungszeit haben die Aufstriche eine Gesamtbelichtung von ca. 370 Mlx erhalten. Der weiße Aufstrich veränderte sich über den gesamten Belichtungszeitraum nicht (Abbildung 1). Bei den übrigen sieben Farbaufstrichen kam es zu Beginn der Belichtung zu einer sprunghaften Farbänderung, die sich vorrangig durch einen Rückgang der Sättigung (C^*) und der Helligkeit (L^*) ausdrückte. In der Folge setzte bei allen Pigmenten außer Blau eine kontinuierliche Farbveränderung ein, die teils sogar rascher ablief als zu Beginn der Belichtung (siehe Goldorange, Ziegelrot, Zitronengelb). Im Vergleich mit den ebenfalls belichteten Blau-Woll-Standards, die als Lichtechtheitsreferenz dienen, zeigte sich, dass die Aufstriche (außer Blau) ähnlich empfindlich sind wie die Standards BW2-BW3.

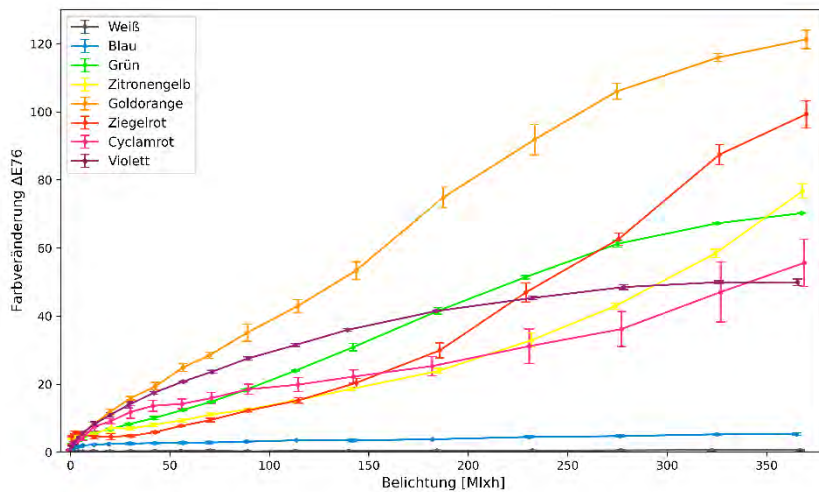


Abbildung 1: Farbveränderung der acht Pigmente im Verlauf der LED-Belichtung.

Eine Bildmontage der fotografisch erfassten Alterungszustände (Abbildung 2-5) veranschaulicht die gemessenen Veränderungen deutlich. Neben dem typischen farblichen Ausbleichen verändert sich z. B. beim Goldorange die Fluoreszenz, sie erscheint zunehmend blauer. Auch beim Grün tritt diese Veränderung der Fluoreszenz auf, allerdings verdunkelt sich hier der Farbton. Interessant ist auch das Verhalten des Violett-Aufstrichs. Hier kam es zu einem Verblässen des Farbtons, während die Fluoreszenz über die Belichtung zunimmt. Bei allen Proben verändern sich dünnere Schichtbereiche entlang der Ränder schneller. Besonders deutlich wird dieser Effekt beim Goldorange.

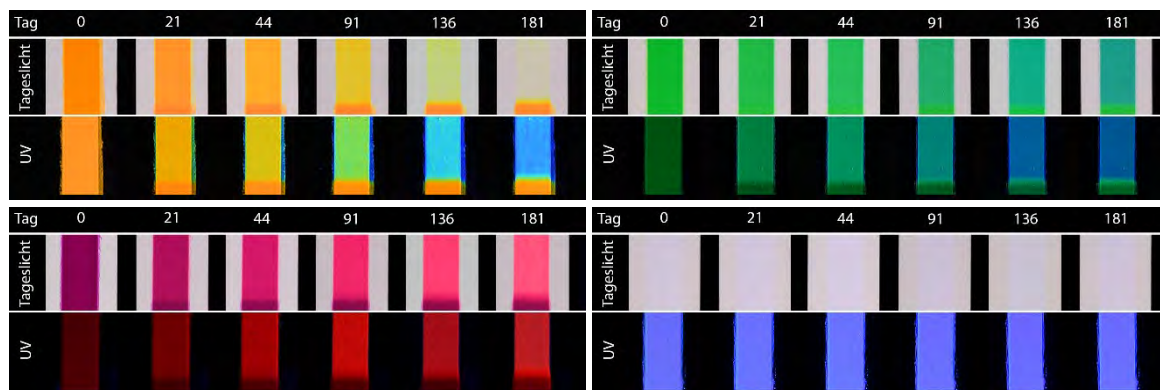


Abbildung 2-5: Bildmontage der Alterungszustände der Testaufstriche Goldorange, Grün, Violett und Weiß. Oben ist jeweils die Farbfotografie und unten die UV-Fluoreszenz-Fotografie abgebildet.

Während der Belichtung wurden von den Aufstrichen Proben entnommen. Diese Proben wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie untersucht. In den Abbildungen 6-11 sind die Spektren der Farbaufstriche der Pigmente Cyclamrot, Goldorange, Grün, Violett, Ziegelrot und Zitronengelb zu Beginn (0 d) und Ende der Testreihe (181 d) sowie für ausgewählte Zwischenzustände dargestellt.

Die Spektren von Blau und Weiß zeigen in Analogie zu den Farbmessungen keine Veränderungen während der Belichtung, da die enthaltenen optischen Aufheller durch die vorherrschende Strahlung (430 nm bis 750 nm) nicht angeregt werden und somit gegenüber dieser weitestgehend stabil sind. Bei allen Pigmenten bis auf dem violetten Pigment tritt beim Ausgangszustand lediglich eine Emissionsbande auf, da mehrere verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe in den Pigmenten enthalten sind, zwischen welchen der Förster-Resonanz-Energietransfer zum Farbstoff mit der höchsten Emissionswellenlänge hin stattfindet (Förster, 1946). Bei den Pigmenten Cyclamrot, Goldorange,

Grün, Violett, Ziegelrot und Zitronengelb kommt es sukzessive zu einer Blauverschiebung der Emissionsmaxima. Kleine Verschiebungen sind vermutlich auf eine Konzentrationsabhängigkeit der Emissionsbande zurückzuführen (Hinde, 2009).

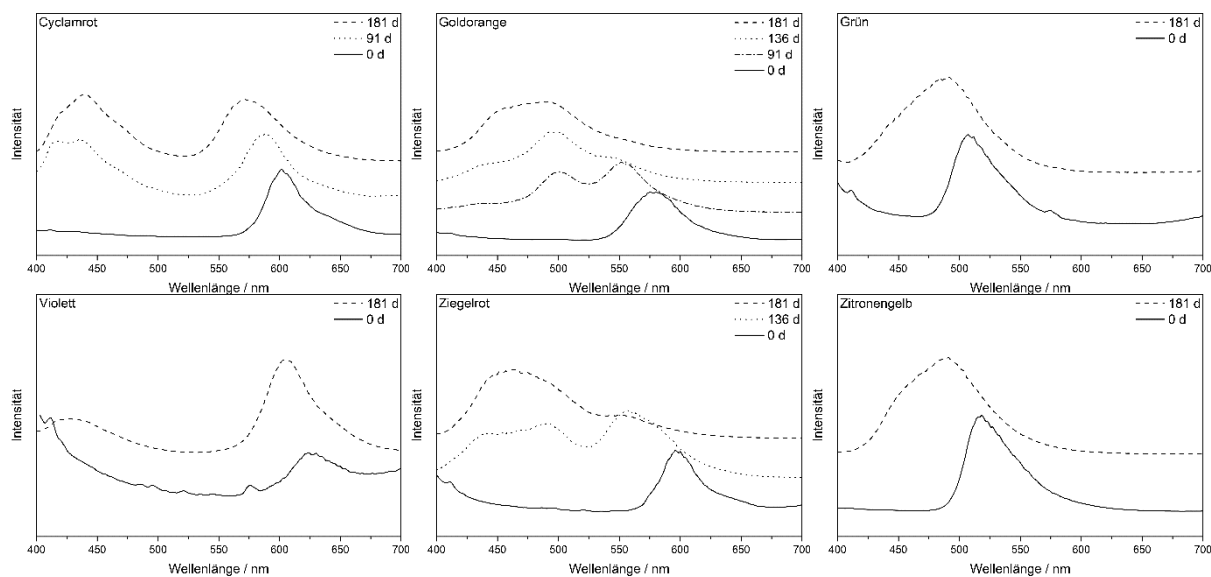


Abbildung 6-11: Emissionsspektren der Farbaufstriche der Kremer Tagesleuchtpigmente.

In den Spektren der Farbaufstriche der Tagesleuchtpigmente Cyclamrot, Goldorange und Ziegelrot ist zu erkennen, dass während der Alterung eine zweite Emissionsbande zum Vorschein kommt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es durch den sukzessiven Abbau der rot und gelb fluoreszierenden Farbstoffe zu einer Erhöhung des Abstandes zwischen den Farbstoffmolekülen kommt, weshalb kein Energietransfer mehr erfolgen kann (Förster, 1946). Damit können die optischen Aufheller ihre absorbierte Energie nicht mehr an andere Fluoreszenzfarbstoffe abgeben und geben ihrerseits blaues Fluoreszenzlicht ab. Damit lässt sich die in den Fotografien in Abbildung 2 und 3 zu beobachtende Verschiebung der UV-Fluoreszenz ins Blaue erklären. Bei dem violetten Pigment scheint die Konzentration an fluoreszierenden Farbstoffen anfänglich so hoch zu sein, dass der Energietransfer zwischen Molekülen derselben Spezies zu erheblichem Selbstquenching anstatt zur Aussendung von Fluoreszenz führt (Streitel, 2000).

Die künstliche Belichtung der Tagesleuchtpigmente zeigte, dass sich sowohl die Farbigkeit, als auch die UV-Fluoreszenz der Aufstriche deutlich änderten. Dies führt zu einem komplexen Alterungsverhalten, das mit Hilfe der analytischen Methoden näher aufgeschlüsselt werden konnte. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für Zustandserfassungen bei der Objektdokumentation sowie der Konzeption von Erhaltungsstrategien für Kunstwerke, die Tagesleuchtpigmente enthalten.

Literatur

Förster, T., 1946. Energiewanderung und Fluoreszenz. *Die Naturwissenschaften*, 33, S. 166-175.

Hinde, E., 2009. *A spectroscopic and chromatographic study of the photochemical properties of daylight fluorescent paint*. Dissertation. Universität Melbourne.

Lutzenberger, K., 2009. *Künstlerfarben im Wandel. Synthetische organische Pigmente des 20. Jahrhunderts und Möglichkeiten ihrer zerstörungsarmen, analytischen Identifizierung*. Dissertation. Humboldt-Universität Berlin.

Streitel, S. G., 2000. Fluorescent Pigments (Daylight). In: D.F. Othmer und R. Kirk, Hrsg. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, Chichester: Wiley. S. 1-22.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Ramanspektroskopie an anorganischen Pigmenten in Wandmalereien der buddhistischen „Höhle der 16 Schwerträger“ aus Kizil, nördliche Seidenstraße (China): Plattnerit, nun auch ein Pigment?

Moritz T. Zöllner und Martin A. Ziemann

Institut für Geowissenschaften, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24 / H27, 14476 Potsdam

Die *Turfan-Sammlung* des Museums für Asiatische Kunst (AKU) in Berlin beherbergt eine große Anzahl an zentralasiatischen Wandmalereien, Manuskripten und weiteren archäologischen Artefakten aus einigen buddhistischen Höhlentempeln der Region Kucha im Nordwesten Chinas. Der Großteil der Sammlung wurde zwischen 1902 und 1914 im Rahmen der vier deutschen Turfan Expeditionen unter der Leitung des Indologen Albert Grünwedel nach Berlin gebracht (Gabsch, 2012). Die mittelalterlichen Temperamalereien aus dem 3. bis 13. Jh. u. Z. zeichnen sich durch ihre Vielfalt an eingesetzten Pigmenten aus (Schmidt, et al., 2016). In den 1970er-Jahren wurden die kriegs- und umweltgeschädigten Objekte flächendeckend mit den künstlichen Bindemitteln Caparol® (Polyvinylacetat) und Calaton® (N-Methoxymethylnylon) stabilisiert. 2011 konnten AKU-Mitarbeiter während einer Forschungsreise zusätzliche, unbehandelte Fragmente (in-situ Proben) von Wandmalereien aus den selben Kulthöhlen erhalten. Der Schwerpunkt der neuen mineralogischen Untersuchungen lag auf der Auswertung der in-situ Proben aus der „Höhle der 16 Schwerträger“ in Kizil (Höhle Nr. 8) mittels optischer Mikroskopie, Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie. Insbesondere war die Analyse der braunen Malschichten von großem Interesse, welche schwarzen Plattnerit ($\beta\text{-PbO}_2$) und rote bis orange Mennige (Pb_3O_4) enthielten.

Die Analyse von Querschliffpräparaten der in-situ Proben ergab für die braunen Farbschichten einen ungewöhnlichen Aufbau: Im untersten Bereich, angrenzend zur Gipsgrundierung, zeigten die Mennigepartikel eine kräftige orange Farbe, während im oberflächennahen Bereich dunkelrote Mennige auftrat. In der gesamten Malschicht verteilt befanden sich zudem größere, schwarze Plattneritpartikel (bis zu 50 μm Durchmesser) neben den feineren Mennigekörnern (ca. 1 μm Durchmesser). Einige Pigmentkörner zeigten einen schwarzen Kern aus Plattnerit und einen orangen bzw. dunkelroten Rand aus Mennige. Gleiches wurde zuvor auch an konservierungstechnisch behandelten Proben beobachtet (Ziemann und Gabsch, 2016). Eine Alteration von Mennige zu Plattnerit hätte zu einem umgekehrten Ergebnis geführt, da sich dabei zunächst der Pigmentrand und anschließend der Kern umwandeln würde. Diese Beobachtungen deuten demnach auf die Verwendung von Plattnerit als originäres Pigment hin, welches zum Erlangen einer braunen Farbe absichtlich mit Mennige vermischt wurde. Des Weiteren lassen die von Mennige ummantelten Plattneritkerne eine Anwendungsmöglichkeit von Plattnerit als Ausgangsstoff zur künstlichen Herstellung von Mennige vermuten. Um dies zu überprüfen, wurden thermische Experimente mit kommerziellem und natürlichem PbO_2 durchgeführt.

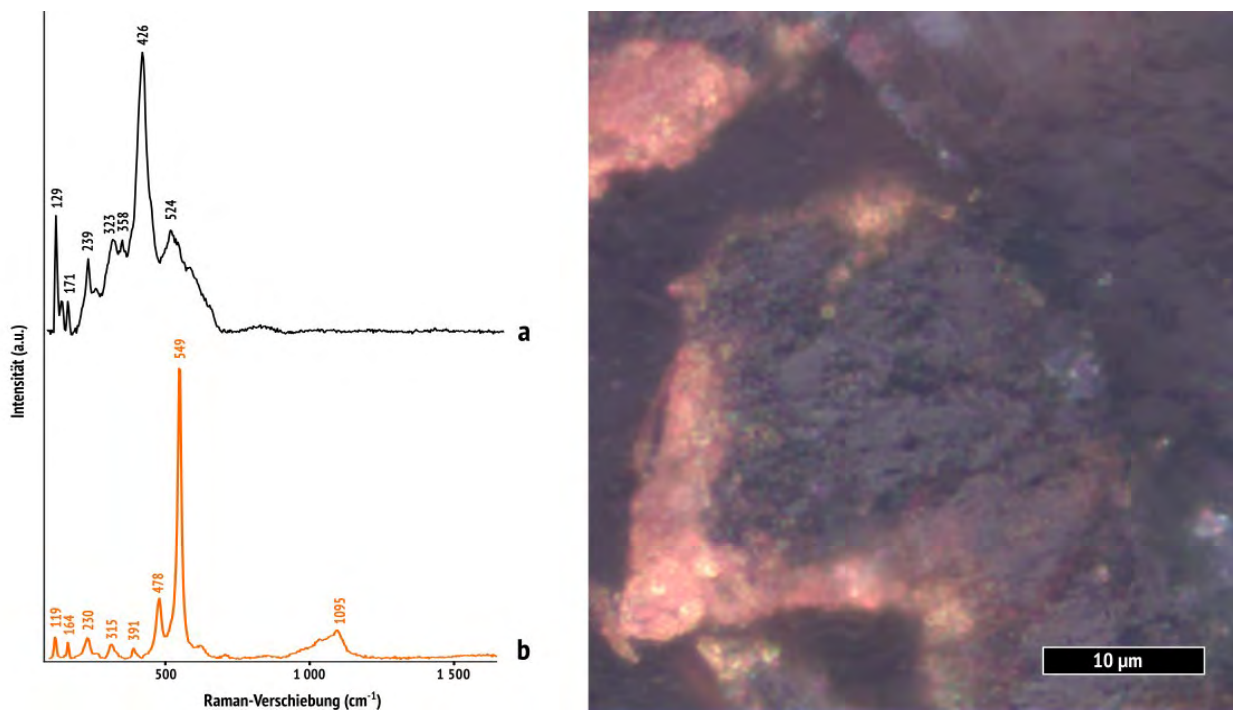


Abbildung 1: Ergebnis eines Heizexperiments an natürlichem Plattnerit, thermischen Umwandlung bei 500 °C für ca. 200 min. Rechts: Querschnitt durch einen idiomorphen, ursprünglich komplett schwarzen Plattneritkristall, welcher nach der Behandlung einen dunklen Kern und einen orangen Rand aufweist; Auflichtmikroskopie vom Querschliff, gekreuzte Polarisation. Links: Ramanspektren a) vom schwarzen Kern, Plattnerit und intermediäres Bleioxid und b) vom orangen Rand, Mennige.

Die thermische Umwandlung von Plattnerit erfolgte in mehreren Schritten: Zwischen 380 °C und 480 °C bildeten sich zunächst intermediäre Bleioxide, u.a. $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, über 480 °C entstand Mennige und ab ca. 550 °C bildeten sich rotes Lithargit ($\alpha\text{-PbO}$) und gelbes Massicot ($\beta\text{-PbO}$). Bei unvollständiger Umwandlung zeigen dabei einige Kristalle einen dunklen Kern mit orangen Rändern aus Mennige (siehe Abbildung 1). Ein wesentlicher Unterschied zu den Pigmentkörnern der zentralasiatischen Wandmalereien war das Auftreten der schwarzen intermediären Bleioxide, welche sich visuell kaum vom Plattnerit unterscheiden, aber diesen in den Kristallen weitgehend ersetzen. Inwiefern diese intermediären Bleioxide in Wandmalereien stabil bleiben oder sich – wie wir vermuten – gegebenenfalls über längere Zeiträume hinweg wieder in Plattnerit umwandeln, wurde noch nicht untersucht. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass Plattnerit nicht nur als Pigment, sondern durchaus auch als Ausgangsstoff für weitere Pigmente von kunsttechnologischer Bedeutung sein kann.

Literatur

- Gabsch, T. Hrsg., 2012. *Auf Grünwedels Spuren: Restaurierung und Forschung an zentralasiatischen Wandmalereien*. Leipzig: Koehler und Amelang Verlag.
- Schmidt, B.A., Ziemann, M.A., Pentzien, S., Gabsch, T., Koch, W. und Krüger, J., 2016. Technical analysis of a Central Asian wall painting detached from a Buddhist cave temple at the northern Silk Road. *Studies in Conservation*, [e-journal] 61(2), S. 113–122. <http://dx.doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000152>.
- Ziemann, M.A. und Gabsch, T., 2016. Ramanspektroskopische Untersuchungen an buddhistischen Wandmalereien der Nördlichen Seidenstraße – Pigmente und Pigmentveränderungen. In: S. Greiff, A. Kronz, F. Schlütter und M. Prange, Hrsg. *Archäometrie und Denkmalpflege*, METALLA Sonderheft 8. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum. S. 120–122.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Die Künstlerfarbenfabrik Fritz Behrendt in Grafrath bei München (1903 – 1939): Forschungen zu ihrer Geschichte, dem Produktangebot und den Pigmenten der „Behrendt-Farben“

Manuela Hörmann¹, Heike Stege², Jeanine Walcher², Susanne Rehn³, Ursula Baumer², Andrea Obermeier², Marisa Pamplona³, Heinrich Piening⁴, Jana Sanyova⁵, Clarimma Sessa¹ und Christoph Steuer²

¹ Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft

² Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, München

³ Deutsches Museum, München

⁴ Bayerische Schlösserverwaltung, München

⁵ Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA), Brüssel

Einführung

Anlass zu dieser Studie¹ gab ein Forschungsprojekt zur Maltechnik des deutschen Expressionisten Emil Nolde, der mehr als 3 Jahrzehnte lang für seine Gemälde bevorzugt Behrendt-Künstlerfarben verwendete.² Über den Maler und Farbenfabrikanten Fritz Behrendt (1863 – 1946) ist heute nur noch wenig bekannt, obwohl „Behrendt-Farben“ einen exzellenten Ruf genossen, international vertrieben wurden und von so bekannten Künstlern wie Max Liebermann, Wassily Kandinsky, Henri Matisse – und eben auch Emil Nolde – geschätzt waren. Umfassende Literatur- und Archiv-recherchen ebenso wie Informationen aus dem Kreis der Nachfahren Behrendts erlauben nun erstmals einen genaueren Blick auf die Person Fritz Behrendts sowie die Geschichte und das Produktangebot seiner Künstlerfarbenfabrik in Grafrath. Materialanalysen wurden an Pigmenten und Tubenfarben aus verschiedenen Sammlungen und Künstlernachlässen durchgeführt und mit Angaben in Katalogen, Preislisten und in einer Rezeptsammlung verglichen. Dieser Beitrag widmet sich vor allem der Firmengeschichte und einigen Besonderheiten der Pigmentpalette in den „Behrendt-Farben“, der nachfolgende von Baumer, et al. den Bindemitteln.

Die Farbenfabrik von Fritz Behrendt

1903³ gründete der kommerziell wenig erfolgreiche Kunstmaler Fritz Behrendt in Grafrath bei München eine kleine Fabrik für die Herstellung von Künstleröl- und -ölarzfarben. Um 1910/12 expandierte die Firma, hatte jedoch nie mehr als etwa 25 Mitarbeiter. Trotz spärlicher Quellenlage ist davon auszugehen, dass Behrendt für die erfolgreiche Entwicklung seiner Farben in engem Austausch mit Naturwissenschaftlern war, eine besondere Rolle scheint der Chemiker und Farbenhersteller Dr. Karl Fiedler gespielt zu haben. Fritz Behrendt war als Mitglied im technischen Ausschuss der *Deutschen Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren* (DGzBrM) und als Mitglied des vorbereitenden Ausschusses des 1905 in München gehaltenen *Kongresses zur Bekämpfung der Farben- und Materialfälschung* zweifellos nah an den maltechnischen Diskussionen seiner Zeit.

¹ Sie basiert wesentlich auf der Master`s Thesis von Manuela Hörmann (Hörmann, 2020).

² Siehe Website des Forschungsverbundes www.nolde-maltechnik.de (Letzter Zugriff 28.01.2021).

³ Dem ging eine für den Verkauf bestimmte Farbenherstellung in kleinem Stil bereits ab ca. 1902 voraus.

Behrendt und der mit ihm befreundete Maler Oskar Moll, der das Startkapital bei Firmengründung stellte, pflegten weitreichende Kontakte zu Malern im In- und Ausland. Behrendt-Farben wurden sogar in den USA vertrieben, durch den Ersten Weltkrieg wurden die internationalen Handelsbeziehungen jedoch schwer geschädigt. Rohstoffknappheit aufgrund der Weltwirtschaftskrise führten zu einem schleichenden Niedergang. 1939 musste Fritz Behrendt die Firma nach Beschlagnahme sämtlicher Rohstoffe aufgeben, Bemühungen um Übernahme bzw. einen Verkauf von Behrendt-Rezepturen wohl an die Firma Schutzmann nach dem Zweiten Weltkrieg verliefen erfolglos. Die Firma Behrendt war weitgehend auf die Produktion von hochwertigen Ölfarben, Ölfarben ohne Wachs, Harz-Ölfarben sowie Malmitteln, Firnissen, Harzen und ätherischen Ölen spezialisiert (Abbildung 1). Eine Neuauflage der Produktpalette in den späten 1920er Jahren umfasste dann auch einfachere Studienfarben und solche für Dekorationszwecke sowie in geringem Umfang auch Temperafarben.

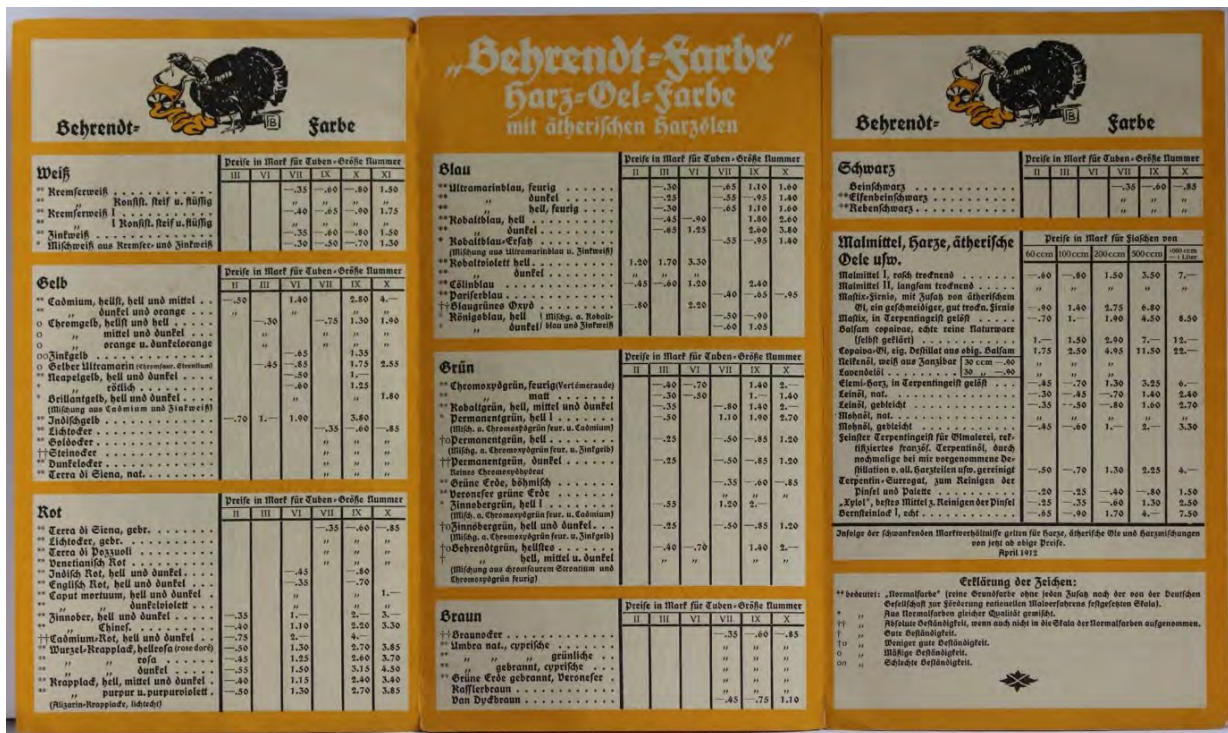


Abbildung 1: Auszug aus einer Preisliste vom April 1912 für Harz-Öl-Farben. Privatbesitz: Familie Mastaglio.

Behrendt-Farben scheinen von verlässlicher Qualität und guter Lichtbeständigkeit gewesen zu sein, negative Beurteilungen oder gravierende Schäden an mit Behrendt-Farben ausgeführten Werken sind nicht bekannt. Alle erhaltenen Kataloge (zwischen ca. 1911 und 1929 datierend) enthalten Angaben zur Beständigkeit der Farben, auch sind so genannte Normalfarben der DGzBrM spezifiziert, ebenso wie die Zusammensetzung von Pigmentmischungen vor allem in den vielfältigen Grüntönen (u. a. mehrere Behrendt-Grüns). Behrendt scheint vor allem in den frühen Jahren auf bewährte, zumeist anorganische Pigmente gesetzt zu haben. Die einzigen synthetischen organischen Farbmittel der frühen Kataloge von 1911/12 sind künstliche Alizarinlacke. Erst ab den 1920er Jahren finden sich *Echtviolett* sowie wenige rote oder gelbe SOP-haltige Farben unbekannter Natur in den Katalogen.

Bemerkenswert ist die lange Verwendung von *echtem Indischgelb* – es war bereits seit etwa 1908 in der Herstellung endgültig verboten – in Behrendts Öl- und Harz-Ölfarben noch bis in die 1920er Jahre. Die späten Rezepte und Produktkataloge von 1928/30 listen dann nur noch Indischgelb-Ersatzstoffe. Eindeutig belegbar ist nun auch, dass Behrendt-Farben bereits zu einem sehr frühen Zeitpunkt, und zwar ab mindestens 1911, *Kadmiumrot* (Cadmiumsulfoselenid) enthielten. Der Münchner Chemiker Alexander Eibner bescheinigte 1909 diesem seit Neuestem im Handel

befindlichen Pigment gute Eignung für die Kunstmalerei (Eibner, 1909, S. 143f.). Dies passt zu zeitgleichen frühen Verwendungsnachweisen von Cadmiumrot für Kunstwerke der Künstler des späteren Blauen Reiters ebenso wie für Gemälde Noldes ab ca. 1910.

Die Behrendt-Pigmentsammlung des Deutschen Museums

Eine bislang unpublizierte Sammlung von 65 historischen Pigmentflaschen aus dem Deutschen Museum, die Fritz Behrendt 1908/09 dem Münchner Maltechniker Ernst Berger als Exponate für die Einrichtung der Abteilung für Maltechnik in der dortigen Dauerausstellung überließ, konnte in die Untersuchungen einbezogen werden (Abbildung 2). Die Sammlung enthält Reinpigmente aller Farben, so auch Raritäten wie echtes Indischgelb, Gelben Ultramarin (Strontiumgelb) oder diverse Krapp- und Alizarinfarblacke – aber noch kein Cadmiumrot. Die Inhaltsangaben auf den Standflaschen konnten mit diversen Methoden analytisch bestätigt werden; einige Farbmittel lieferten wertvolle Referenzspektren für künftige Identifizierungen. Mittels HPLC-DAD wurden für einen rosa Wurzelkrapp, wohl nach dem Kopp'schen Verfahren hergestellt, Pseudopurpurin und Munjistin als Hauptkomponenten (mit Anteilen von Alizarin und Purpurin) identifiziert.



Abbildung 2: Auswahl von Standflaschen aus der Behrendt-Pigmentsammlung am Deutschen Museum.

Danksagung

Wir danken herzlich den Nachfahren von Fritz Behrendt, vor allem Benjamin Mastaglio, der uns eine Fülle von Materialien und Hinweisen zugänglich machte, ohne die diese Forschungsarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Literatur

Eibner, A., 1909. Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik. Berlin: Springer.

Hörmann, M., 2020. Der Maler und Farbenfabrikant Fritz Behrendt (1863-1946) aus Grafrath. Master's Thesis. Technische Universität München.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Zu den Bindemitteln der Behrendt-Farben

Ursula Baumer,¹ Manuela Hörmann,² Hanna Kirst¹ und Patrick Dietemann¹

¹ Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, München

² Technische Universität München, Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft

Einleitung

Künstlerfarben der Fa. Behrendt genossen Anfang des 20. Jahrhunderts einen exzellenten Ruf und wurden von vielen Künstlern der Klassischen Moderne benutzt, u.a. Marcel Duchamp, Edvard Munch, Emil Nolde, Wassily Kandinsky, u.v.m. (Hörmann, 2020, S. 100-110). Im Rahmen der Masterarbeit von Hörmann (2020) wurde aus dem Kreis der Familie Behrendt-Mastaglio eine Rezeptsammlung für Tubenfarben sowie einige Farbtuben zur Verfügung gestellt. An fünf Tuben Behrendt-Farbe aus der Sammlung Mastaglio sowie fünf weiteren Tuben aus verschiedenen Künstlernachlässen in der Sammlung des Doerner Instituts und einer Tube aus dem Nachlass Emil Noldes (Ada und Emil Nolde Stiftung Seebüll) konnten die Bindemittel analysiert und mit den Rezepten verglichen werden. Die Resultate bestätigen die Ergebnisse früherer Untersuchungen von Pitthard, et al. (2005), geben aber auch wichtige Ergänzungen und neue Erkenntnisse.

Die Bindemittel der Tubenfarben

Insgesamt wurden 11 Tubenfarben mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie analysiert. Die Tuben trugen die Aufschrift „Behrendt-Farben“, zum Teil mit den Ergänzungen „Feinste Künstler-Oelfarbe mit ätherischen Harzölen“, „feine Harz-Ölfarbe mit ätherischen Harzölen“, oder auch „ohne Wachs“. Die Analysen zeigen, dass Behrendt-Farben als Harz-Ölfarben mit ätherischen Harzölen zu verstehen sind, wobei mit „Harz“ Di- und Triterpenharze, mit „Öl“ triglyceridische trocknende Öle und mit „Harzölen“ Essenzöle, d.h. Mono- und Sesquiterpene zu verstehen sind. Das „Harzöl“ im Begriff „Harz-Ölfarben“ hat also eine gänzlich andere Bedeutung als im Begriff „ätherische Harzöle“.

Die trocknenden Öle

Alle untersuchten Tubenfarben enthielten als Hauptbindemittel trocknende Öle. In historischen Bindemitteln lassen sich diese über ihr Verhältnis von Palmitin- zu Stearinsäure (P/S-Wert) identifizieren: die P/S-Werte sind 1,5 für Leinöl, ca. 3 für Nussöl und ca. 5 für Mohnöl. Die P/S-Werte in den untersuchten Tubenfarben bewegten sich (mit einer Ausnahme) im Bereich zwischen 1,3 und 2,6; entsprechend würde man sie als Leinöl oder Nussöl identifizieren wollen. Die Rezepte zeigten aber eindeutig, dass Behrendt ausschließlich Leinöl und Mohnöl verwendete, sowie Mischungen dieser beiden Öle. Selbstverständlich ergeben Mischungen von Lein- und Mohnöl P/S-Werte im Bereich von Nussöl, eine 1:1-Mischung z.B. einen Wert von ca. 2,5. Obwohl natürlich klar war, dass solche Mischungen von Lein- und Mohnöl möglich sind, wurden Malfarben mit P/S-Werten im Bereich von 3 in der Vergangenheit als Nussöl interpretiert, von uns z.B. auf Gemälden Ernst Ludwig Kirchners (Dietemann, et al., 2013), oder von Pitthard, et al. (2005) in Behrendt-Farben. Zumindes für Behrendt-Farben kann man aufgrund der Rezepte Nussöl aus heutiger Sicht wohl ausschließen. Des Weiteren sind in den Malfarben kleine Mengen an Erucasäure (wohl aus Rapsöl) nachweisbar, deren Ursprung unklar ist (siehe Diskussion in Abschnitt 2.4). Rapsöl wird in den Rezepten nicht erwähnt.

Die Harze

In acht der elf Tubenfarben wurden Harze nachgewiesen, vier Mal Dammar, ein Mal Mastix, fünf Mal Lärchenterpentin und fünf Mal Elemi. In fünf Fällen sind zwei oder drei Harze in einer Tube enthalten. In den Rezepten sind alle identifizierten Harze erwähnt, wobei Lärchenterpentin als Venezianer Terpentin bezeichnet wird. Somit handelt es sich bei den untersuchten Behrendt-Farben größtenteils um Harz-Ölfarben.

Elemi ist ein weiches Triterpenharz von Bäumen der Familie *Burseraceae*, welches v.a. von den Philippinen stammt (De la Cruz-Canizares, et al., 2005). Möglicherweise wurde es bewusst als weichere Harz-Komponente beigegeben, damit die Malschichten nach dem Trocknen nicht zu hart und unelastisch werden. „Elemi-Harz, in Terpentingeist gelöst“ wurde von Behrendt auch direkt verkauft und findet sich in seinen Produktkatalogen.

Die Essenzöle

In acht der elf Tubenfarben fanden sich Marker für Copaivaöl, vier Mal wurde Terpentinöl nachgewiesen, zwei Mal auch Spicköl. Elemiöl fand sich nur in den Proben mit Elemiharz. Es versteht sich von selbst, dass die Menge der nachgewiesenen Essenzöle primär von der Art der Beprobung der Tuben abhing – war die Farbe an der Außenseite eingetrocknet, konnten die entsprechenden Komponenten natürlich längst verdunstet sein. Auch Pitthart, et al. (2005) finden in ihren Behrendt-Farben Essenzöle und geben in den Gaschromatogrammen Caryophyllen und Caryophyllenoxid als Hauptkomponenten an; dies sind die wichtigsten Copaivaöl-Marker. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass Terpentin- und Spicköl aus Monoterpenen bestehen, Copaivaöl und Elemiöl jedoch aus Sesquiterpenen, die deutlich langsamer verdunsten.

Copaivaöl findet sich neben Copaivabalsam ebenfalls im Produktsortiment von Behrendt. Da Copaivabalsame meist verschnitten waren, legte Fritz Behrendt großen Wert auf das Finden guter Rohstoffe, destillierte sein Copaivaöl selbst und publizierte seine Erkenntnisse (Behrendt, 1907; 1915).

Die Additive: Wachs und fettsaure Tonerde

Bienenwachs wurde um die Jahrhundertwende vielen Tubenfarben zur Stabilisierung der Pigmentdispersion zugegeben, es ist eine weit verbreitete Komponente. Vermutlich nach einem Streit um die Zusammensetzung der Behrendt-Farbe in den Münchner Kunsttechnischen Blättern (1906-1907, vgl. Hörmann, 2020, S. 55f.) begann Behrendt, Wachs durch fettsaure Tonerde, d.h. „Aluminiumstearat“ zu ersetzen, ein Additiv, welches bis heute dieselbe Funktion einnimmt. In fünf Tuben wurden kleine Anteile Bienenwachs festgestellt, in den Rezepten, die wahrscheinlich aus der letzten Dekade der Firmenexistenz stammen, findet sich aber keines mit Bienenwachs (aber fast immer fettsaure Tonerde). Ob sich das Wachs als Datierungshilfe einsetzen lässt, ist zweifelhaft, da es nicht mit der von Hörmann vorgeschlagenen Chronologie des Tubendesigns übereinstimmt (siehe unten).

Welches Öl oder Fett für die fettsaure Tonerde verwendet wurde, ist nicht bekannt. Möglicherweise ist dies der Ursprung der Erucasäure, falls Rapsöl verwendet wurde. Dagegen spricht, dass in drei der sieben Tuben mit Erucasäure auch Wachs enthalten ist.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Bei den Behrendt-Farben handelt es sich um bei Künstlern sehr beliebte und daher sicherlich vorzügliche Malfarben. Die Vorbehalte anderer Autoren wie Eibner, Doerner oder Wehlte gegenüber Copaivaöl oder Elemiöl wurden von den Künstlern offensichtlich nicht geteilt, und auch die höchstwahrscheinlich mit Behrendt-Farben gemalten Gemälde Emil Noldes zeigen keine außergewöhnlichen oder gravierenden Schäden. Die Behrendt-Farben bestehen im Wesentlichen aus trocknenden Ölen, fast immer mit Harzanteilen (Di- und Triterpenen) und Essenzölen (Mono-

und Sesquiterpenen). Das langsame Verdunsten der Sesquiterpene (Copaivaöl, Elemiöl) sorgte wohl für ein gleichmäßigeres Auftrocknen ohne Hautbildung (Behrendt, 1915), da das Öl von außen nach innen trocknet, das Essenzöl jedoch von innen nach außen verdunstet.

Die Rezepte für die Behrendt-Farben aus der Familie Behrendt-Mastaglio bestätigen die Bindemittelanalysen der Tubenfarben, da grundsätzlich dieselben Materialien gefunden wurden. Dennoch stimmen im Einzelnen weder die Öl- noch die Harzmischungen in den Rezepten mit den individuellen Tuben überein. Dies ist vermutlich auch damit zu erklären, dass weder die Tuben noch die Rezepte exakt datiert werden konnten. Insgesamt produzierte Behrendt von 1903-1939 Tubenfarben, und Hörmann (2020) identifizierte an 93 Farbtuben insgesamt 19 verschiedene Designs der Etiketten, die sich in 6 Gruppen einteilen ließen. Die Rezepte liegen als Abschrift von 1947 vor, wobei nur neuere Rezepte abgeschrieben wurden. Aufgrund von Zulieferern lassen sie sich wohl auf einen Zeitraum um 1928-1930 datieren (Hörmann, 2020, S. 9). Da viele Rezepte in zwei, drei oder noch mehr Versionen vorliegen, mit z.T. sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, macht es den Eindruck, dass sowohl die Zusammensetzung der Bindemittel als auch die Etiketten-Designs durchaus eine hohe Variabilität zeigen. Auch waren die Bindemittel der 11 Tuben alle unterschiedlich zusammengesetzt. Möglicherweise sind dies alles Hinweise auf eine stets empirische und flexible Herangehensweise des Kunstmalers Fritz Behrendt an die Herstellung von Malfarben, die vermutlich auf optimale und gleichbleibende Verarbeitungseigenschaften abzielte. Vielleicht waren seine Farben auch deswegen bei Künstlern so beliebt.

Danksagung

Wir danken Benjamin Mastaglio und Dr. Astrid Becker, Ada und Emil Nolde Stiftung Seebüll, für die Zurverfügungstellung der Rezeptsammlung bzw. Farbtuben und Einwilligung zur Probenahme.

Literatur

Behrendt, F., 1907. Copaivabalsam und Copaivaöl. *Münchener Kunsttechnische Blätter*, 4, S. 21-22.

Behrendt, F., 1915. Über Copaiva-Oel. *Münchener Kunsttechnische Blätter*, 12, S. 27-28.

De la Cruz-Canizares, J., Domenech-Carbo, M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Mateo-Castro, R. und Bosch-Reig, F., 2005. Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1093, S. 177-194.

Dietemann, P., Beil, C., Fiedler, I. und Baumer, U., 2013. Ernst Ludwig Kirchner's binding media – material, surface and colour perception. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 27, S. 43-54.

Hörmann, M., 2020. *Der Maler und Farbenfabrikant Fritz Behrendt (1863-1946) aus Grafrath*. Master's Thesis. Technische Universität München.

Pitthard, V., Stanek, S., Griesser, M. und Muxeneder, T., 2005. Gas Chromatography – Mass Spectrometry of Binding Media from Early 20th Century Paint Samples from Arnold Schönberg's Palette. *Chromatographia*, 62, S. 175-182.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Methoden

CaRISA - eine Kabelroboter-basierte Kameraplattform für die Untersuchung dreidimensionaler Kunstobjekte

Matthias Alfeld¹, Philipp Tempeß² und Volkert van der Wijk²

¹ Delft University of Technology (TU Delft), Department of Materials Science and Engineering (MSE), Delft, The Netherlands

² Delft University of Technology (TU Delft), Department of Precision and Microsystems Engineering (PME), Delft, The Netherlands

³ Laboratoire des Sciences du Numérique (LS2N), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), 44321, Nantes, France

Einleitung und Problemstellung

Kunstwerke lassen sich nicht auf ihren optischen Eindruck reduzieren, denn ihr materieller Charakter ist Teil ihrer Identität. Die Wahl der verwendeten Materialien repräsentiert die ökonomische und technologische Situation der Erschaffung des Kunstwerkes, genauso wie die Ausbildung und das Wissen des Künstlers. In den Materialien, besonders solchen die nicht direkt sichtbar sind, finden sich oft Spuren der Geschichte eines Objektes, besonders wenn es während seiner Schöpfung Änderungen der künstlerischen Intention gab.

Materialien können selten durch rein visuelle Untersuchungen identifiziert werden. Dafür bedarf es der Kombination verschiedener spektroskopischer und mikroskopischer Verfahren, sowie der Expertise in diesem Feld. Es zeigte sich auch, dass viele Fragen nur durch eine Kombination verschiedener Methoden beantwortet werden können.

Des Weiteren sind die meisten Objekte sehr komplex in ihrem Aufbau und sowohl optisch, wie auch chemisch äußerst heterogen. Daher wurden in den letzten Jahren bildgebende Verfahren, bei denen chemische oder elementare Verteilungsbilder aufgenommen werden, entwickelt und konnten sich etablieren (Alfeld und Broekaert, 2013; Alfeld und de Viguierie, 2017). Dabei sind besonders die Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA) und Hyperspektral Bildgebung (Reflectance Imaging Spectroscopy, RIS) hervorzuheben.

Viele dieser Verfahren wurden jedoch ursprünglich für flache Proben in anderen Wissenschaftsfeldern entwickelt. Entsprechend war es vergleichbar einfach diese Methoden auf Gemälde anzuwenden, deren dreidimensionaler Charakter vernachlässigbar ist.

Andere Kunstobjekte, wie Statuen, Wandmalereien oder auch archäologische Objekte sind nicht flach und als solche nicht direkt zugänglich für diese Methoden. Wenn eine Messung dennoch gelingt haben die erhaltenen Verteilungsbilder oft signifikante Artefakte. Dieses ist ein besonderes Problem, wenn die Daten mehrerer Methoden kombiniert werden müssen, um eine Frage zu beantworten. Folglich stellen die durch die dreidimensionale Form verursachten Bildartefakte ein wesentliches Hindernis in der Untersuchung vieler Kunstobjekte da.

3D Ansätze

In Anbetracht dieser Tatsache sind eine ganze Reihe Ansätze beschrieben worden, wie der 3D Form eines Objektes bei der Aufnahme von Daten Rechnung getragen werden kann. Der Fortschritt der Computer- und Sensortechnik erlaubt heute die kontaktlose Dokumentation der Form von Objekten mittels Laserscanner und Photogrammetrie (Remondino, 2011). Doch diese rein optischen Verfahren sind nicht direkt auf spektroskopische Messungen zu übertragen.

Eine Reihe von Verfahren und Instrumenten wurden entwickelt, um diese Lücke zu füllen:

Ein Ansatz ist es getrennt ein 3D Modell und einen spektroskopischen Datensatz aufzunehmen und diese dann zu kombinieren. Dieses wurde für forensische Messungen mittels RIS beschrieben

(Edelman und Aalders, 2018). Auf der anderen Seite wurden 3D Modelle verwendet, um aufgenommene RFA Datensätze zu korrigieren (Alfeld, et al., 2017). Die Grenze dieses Ansatzes ist, dass häufig nur kleine Areale aufgenommen und korrigiert werden können.

Mehrkanalfotografie und Ramanspektroskopie wurden in einem Teleskop installiert und verwendet, um damit Gemälde an den Decken verschiedener Stätten zu messen (Liang, et al., 2014; Li, et al., 2019). Der Nachteil dieser Instrumente ist, dass sie auf eine einzelne Methode beschränkt sind und zum anderen, dass sie nur für konkave Objekte, in deren Inneren sie positioniert werden können, geeignet sind.

Um die Oberfläche komplexer Objekte mittels Punktmessungen zu rastern, wurde am C2RMF ein spezialisierte PIXE Aufbau entwickelt, wobei das Objekt auf einem Hexapod platziert wird und damit flexibel durch den Strahl bewegt wird. Diese Messungen basieren auf einem 3D Modell des Objektes, das mittels Laserscanner aufgenommen wurde (Calligaro, et al., 2020). Das System ist allerdings auf kleine Objekte begrenzt.

Daneben gibt es noch andere Ansätze für RFA wie die konstante Korrektur des Abstandes mittels eines Laserabstandsmessers (Romano, et al., 2017) oder die Korrektur der aufgenommenen Daten mittels intrinsischer Signale für die Form des Objektes (Geil und Thorne, 2014; Alfeld, Gonzalez und van Loon, 2020).

Alle diese Lösungen erlauben eine deutliche Verbesserung der Qualität der aufgenommenen Daten und das Vermessen andererseits unzugänglicher Objekte, doch keine Plattform erlaubt es dasselbe Objekt mit mehreren Methoden im selben Rahmen zu untersuchen.

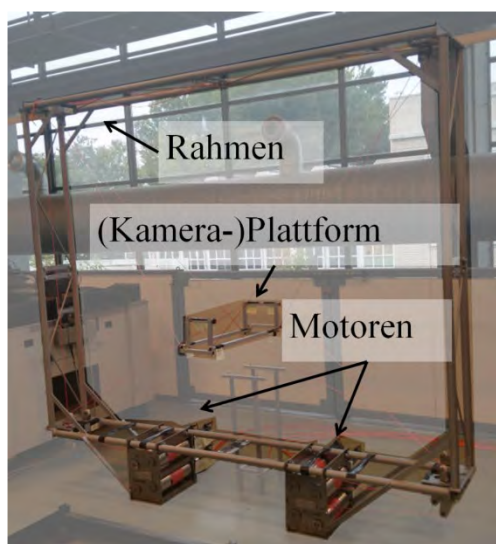


Abbildung 1: CaRISA in der Werkstatt der TU Delft.

CaRISA

Um diese Lücke der Methoden zu füllen, wurde in Zusammenarbeit mit dem Rijksmuseum Amsterdam an der TU Delft ein seilgetriebener paralleler Roboter (Seilroboter) entwickelt. Dabei wird die Kameraplattform von 8 Seilen gehalten und durch das koordinierte Ändern der Seillängen in fünf Freiheitsgraden bewegt (drei translatorische und zwei rotatorische Freiheitsgrade). Ein parallel angetriebenes System (alle Seile sind an der Plattform befestigt) hat dabei den Vorteil erhöhter Stabilität, geringerer absoluter Positionierungsgenauigkeit, und eines großen Verfahrweges. Bei solchen Seilrobotern ist der maximale Verfahrweg theoretisch unbegrenzt, wie die in Fußballstadien eingesetzte SkyCam (Cone, 1985) zeigt. Die flexiblen und leichten Seile sorgen darüber hinaus für eine leichte Konstruktion im Vergleich zu konventionellen motorisch betriebenen Systemen.

Als Prototyp wurde an der TU Delft CaRISA gebaut (Cable Robot for Inspecting and Scanning Artwork) (Tempel, Alfeld und van der Wijk, 2021) (siehe Abbildung 1). In diesem Modell ist der

Bewegungsspielraum des Roboters durch die Größe des Rahmens begrenzt und beträgt in der aktuellen Ausführung 1.5x1.0x0.3 m³ mit der Möglichkeit den Messkopf um zwei Achsen bis zu +/- 35° zu drehen, wobei die maximale Rotation nur im Zentrum des Volumens möglich ist. Die maximale Zuladung beträgt aktuell 5 kg, ist aber lediglich durch die aktuell verwendete Antriebsleistung (Motorleistung und Getriebeübersetzung) begrenzt und kann durch geeignete Wahl der Komponenten angepasst werden.

Erste Messungen zeigen, dass die Geschwindigkeit und Stabilität der Kameraplattform ausreichend sind, um damit Details von 10 µm mittels eines optischen Mikroskopes aufzulösen. Aktuell wird die Plattform mit RFA und RIS-Messköpfen ausgestattet; die dafür notwendige, auf Photogrammetrie basierende Kontrollsoftware ist ebenfalls in Entwicklung.

Literatur

- Alfeld, M., et al., 2017. The Eye of the Medusa: XRF Imaging Reveals Unknown Traces of Antique Polychromy. *Analytical Chemistry*, [e-journal] 89(3), S. 1493–1500. doi: 10.1021/acs.analchem.6b03179.
- Alfeld, M. und Broekaert, J.A.C., 2013. Mobile depth profiling and sub-surface imaging techniques for historical paintings—A review. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, [e-journal] 88, S. 211–230. doi: 10.1016/j.sab.2013.07.009.
- Alfeld, M., Gonzalez, V. und van Loon, A., 2020. Data intrinsic correction for working distance variations in MA-XRF of historical paintings based on the Ar signal. *X-Ray Spectrometry*, [e-journal] 2020, S. 1–7. doi: 10.1002/xrs.3198.
- Alfeld, M. und de Viguierie, L., 2017. Recent developments in spectroscopic imaging techniques for historical paintings - A review. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, [e-journal] 136, S. 81–105. doi: 10.1016/j.sab.2017.08.003.
- Calligaro, T., et al., 2020. A new 3D positioner for the analytical mapping of non-flat objects under accelerator beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atom*, [e-journal] 467, S. 65–72. doi: 10.1016/j.nimb.2020.01.028.
- Cone, L.L. 1985. Skycam: An Aerial Robotic Camera System. *Byte Magazine*, 10, S. 122–132.
- Edelman, G.J. und Aalders, M.C., 2018. Photogrammetry using visible, infrared, hyperspectral and thermal imaging of crime scenes. *Forensic Science International*, [e-journal] 292, S. 181–189. doi: 10.1016/j.forsciint.2018.09.025.
- Geil, E.C. und Thorne, R.E., 2014. Correcting for surface topography in X-ray fluorescence imaging. *Journal of Synchrotron Radiation*, [e-journal] 21(6), S. 1358–1363. doi: 10.1107/S160057751401875X.
- Li, Y., et al., 2019. Standoff Raman spectroscopy for architectural interiors from 3-15 m distances. *Optics Express*, [e-journal] 27(22), S. 31338. doi: 10.1364/OE.27.031338.
- Liang, H., et al., 2014. Remote spectral imaging with simultaneous extraction of 3D topography for historical wall paintings. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, [e-journal] 95, S. 13–22. doi: 10.1016/j.isprsjprs.2014.05.011.
- Remondino, F., 2011. Heritage Recording and 3D Modeling with Photogrammetry and 3D Scanning. *Remote Sensing*, [e-journal] 3(12), S. 1104–1138. doi: 10.3390/rs3061104.
- Romano, F.P., et al., 2017. Real-time elemental imaging of large dimension paintings with a novel mobile macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, [e-journal] 32(4), S. 773–781. doi: 10.1039/C6JA00439C.
- Tempel, P., Alfeld, M. und van der Wijk, V., 2021. Design and Analysis of Cable-Driven Parallel Robot CaRISA: A Cable Robot for Inspecting and Scanning Artwork. In: G. Venture, J. Solis, und Y. Takeda, Hrsg. *ROMANSY 23 - Robot Design, Dynamics and Control. ROMANSY 2020*. CISM International Centre for Mechanical Sciences (Courses and Lectures), vol 601. Cham: Springer. S. 136–144. doi: 10.1007/978-3-030-58380-4_17.

The potential of chemical imaging techniques for the investigation of historic artefacts

Thomas Prohaska¹, Anika Retzmann¹, Johanna Irrgeher¹ and Maria Teschler-Nicola^{2,3}

¹ Chair of General and Analytical Chemistry, Montanuniversität Leoben, Austria

² Department of Anthropology, Natural History Museum Vienna, Austria

³ Department of Evolutionary Anthropology, University of Vienna, Austria

Introduction

Imaging techniques have gained increasing importance in archaeometry for the characterization of materials at the macro and microscopic level. The resulting multiple data sets have to be combined and compared in a powerful automated reproducible way to filter out the relevant information with scientific evidence. Methods of analytical sciences are in most cases based on non-destructive and non-invasive spectroscopic techniques, applicable in-situ (Bitossi, et al., 2005): Macro X-Ray fluorescence scanning (MA-XRF), Raman spectrometry, infrared reflectography (IRR) and Hyperspectral Imaging (HSI). The latter methods provide a large range of chemical information of artefacts. Recent studies show the potential of combining spectroscopic, non-invasive techniques to provide information 'beyond the visible'. These methods have been complemented by micro invasive laser ablation (multicollector) inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-(MC)-ICP-MS) for obtaining elemental and isotopic data for e.g. determining their authenticity, origin and provenance (Zitek, et al., 2015). In addition, it is possible to use the spectroscopic information of the laser for the direct quantitative analysis of elements (Laser induced breakdown spectroscopy - LIBS) and the determination of isotope ratios (Laser ablation molecular isotopic spectrometry - LAMIS). An extension of the chemical information by non-destructive spectroscopic methods (such as infrared spectroscopy (IR) or hyperspectral imaging (HSI)) allows to gain additional molecular and mineral information.

The combination of the spatially resolved information with the help of suitable image evaluation software provides an important gain in information on a large number of artefacts (e.g. paintings, metals, pottery, glass, paper, wood) and anthropological samples (e.g. bones, teeth, hair) with regard to their provenance or production processes or supporting conservation science.

Results & Discussion

With the help of the combination of imaging techniques, for example, the degradation status of historical bone samples was assessed to determine the Sr isotopic composition in biogenic bone using a combination of solubility profiling, imaging of elemental and isotopic spatial distributions and near infrared hyperspectral imaging in order to assess the biogenic $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ isotope-amount ratios (Retzmann, et al., 2019).

Elemental (C, P, Ca, Sr) and isotopic ($n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$) imaging was accomplished via laser ablation split stream ICP-QMS / MC ICP-MS. Biogenic areas on the bone cross-section, which remained unaltered by diagenetic processes, were localized using chemical indicators ($I(\text{C})/I(\text{Ca})$ and $I(\text{C}) \times 10 / I(\text{P})$ intensity ratios) and near infrared hyperspectral imaging at a wavelength of 1410 nm to identify preserved collagen. The $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ isotope signature analyzed in these areas was in agreement with the biogenic signal revealed via the solubility profiling.

Another example of the successful use of imaging techniques was shown in a study on the investigation of paper, where laser ablation ICP-MS was used to determine the chemical composition. In one example, the wall paper of the working room of Friedrich Schiller was examined revealing large amounts of toxic heavy metals, which could be also found in the writer's hair also using laser

ablation ICP-MS. The direct isotopic analysis in single hair strands assessing time-resolved chemical information as a function directly related to a certain time of life of an individual, allowed for the identification of the lead sources as well as for the determination of the authenticity of the hair via sulfur isotope ratio measurements.

Since corrosion is a major concern in restoration, in another example, the migration of free metal ions of papers containing iron gall ink was investigated (Zaccaron, et al., 2019).

Conclusion

The significant development and advancement in instrumentation for elemental and isotopic analysis allows for rapid minimal invasive investigation of a wide range of materials. Besides the instrumental development, data evaluation of multispectral data layers poses still a major challenge. Imaging techniques play a revolutionary role in the identification and chemical mapping of constituent materials in ancient and historical artifacts.

References

- Bitossi, G., Giorgi, R., Mauro, M., Salvadori, B. and Del, L., 2005. Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: a survey. *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, pp. 187-228.
- Retzmann, A., Blanz, M., Zitek, A., Irrgeher, J., Feldmann, J., Teschler-Nicola, M. and Prohaska, T., 2019. A combined chemical imaging approach using (MC) LA-ICP-MS and NIR-HSI to evaluate the diagenetic status of bone material for Sr isotope analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411, pp. 565-580.
- Zaccaron, S., Potthast, A., Henniges, U., Draxler, J., Prohaska, T. and McGuiggan, P., 2019. The disastrous copper. Comparing extraction and chelation treatments to face the threat of copper-containing inks on cellulose. *Carbohydrate polymers*, 206, pp. 198-209.
- Zitek, A., Aleon, J. and Prohaska, T., 2015. CHAPTER 9 Chemical Imaging. In: T. Prohaska, J. Irrgeher, A. Zitek and N. Jakubowski, eds. *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. pp. 152-182.

Direct mass spectrometric techniques and hyphenations of high-performance thin-layer chromatography with mass spectrometry – helpful tools in archeometry

Annemarie E. Kramell, Theresa Schmidt and René Csuk

Department of Organic Chemistry, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle, Germany; e-mail: annemarie.kramell@chemie.uni-halle.de

Introduction

Mass spectrometry with its various configurations is an excellent tool to collect valuable information about ancient cultures concerning, for example, the kind of organic colorants used in the production of colorful textiles. Furthermore, knowledge about the composition of archaeological and historical objects, obtained by mass spectrometry, helps to plan a conservational treatment or restoration. A wide range of mass spectrometric techniques can be used to analyze a huge variety of organic and inorganic compounds. For instance, MALDI-TOF-MS (matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry), in combination with a previous enzymatic digestion of polysaccharide components, was applied for the discrimination of Acacia gums in several works of art, ranging from ancient Egyptian artefacts to 20th century paintings (Granzotto, et al., 2019). Mass spectrometric techniques such as (MA)LDI-TOF-MS also enable the direct investigation of small and complex multicomponent samples under vacuum conditions without the necessity of a prior sample extraction or an enzymatic digestion (Van Elslande, et al., 2008; Wyplosz, 2003). Ambient ionization methods such as DESI (desorption electrospray ionization) or DART (direct analysis in real time) allow a fast and direct mass spectrometric investigation of a variety of complex matrices samples in their native state. Herby ions are formed in an ion source outside the vacuum system of the mass spectrometer. Sample materials are analyzed under atmospheric pressure in real-time without or with negligible sample preparation doing the bulk of sample processing during the analysis step. Since the invention of the DESI-MS technology in 2004 (Takáts, et al., 2004), the field of ambient ionization methods has undergone a rapid development. Currently, the range of methods covers a diverse set with a growing number of techniques used, for example, in forensics, medicine or biology, which are characterized e.g. by ionization and are grouped into techniques based either on ESI (electrospray ionization) or on APCI (atmospheric-pressure chemical ionization) mechanisms.

In contrast to direct or ambient methods, hyphenated chromatography-mass spectrometry techniques include mostly an offline sample preparation, e.g. implemented as an extraction of the sample material, as well as a chromatographic separation of the individual species. Hyphenation means here the combination of techniques such as LC (liquid chromatography), GC (gas chromatography) or (HP)TLC [(high-performance) thin-layer chromatography] with MS. The great advantage of hyphenation is the significant enhancement of the signal-to-noise ratio, and consequently an improvement in detection limit. In addition, comparing retention times and retardation factors with those of authentic reference compounds is helpful for the unequivocal identification of compounds. Especially for the characterization of isomeric structures, a chromatographic separation of these compounds using special stationary phases has proven very helpful. Thus, the combination of mass spectrometry with suitable separation techniques such as LC, GC or HPTLC is suited for the identification and quantification of different molecular biomarkers at trace levels even in complex matrices. However, an offline sample preparation under harsh conditions, e.g. a hydrolysis step, can lead to the destruction of the molecular structure of the target analyte. In addition, offline sample preparations bear always a risk for sample losses and sample contamination.

Example - Direct mass spectrometry for dyestuff analyses on historical textiles

The characterization of dyestuffs on historical and archaeological textiles provides an insight on ancient dyeing technologies, cultural exchanges and used raw materials. For dyestuff analyses on historical textiles, many methodological approaches have already been described in literature using hyphenated chromatography-mass spectrometry techniques, e.g. (U)HPLC-DAD [(ultra) high performance liquid chromatography –diode array detection] or (U)HPLC-MS/MS [(U)HPLC-tandem mass spectrometry], all of them requiring previous extraction of the dyes from the fibers (Degano, 2019, Pauk, et al., 2014). During the last decade, several techniques based on direct mass spectrometry such as TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry), DART-, ASAP- (atmospheric solids analysis probe), flowprobe-ESI- or (MA)LDI-TOF-MS have become popular for the investigation of historical textiles (Kramell, et al., 2015, Kramell, et al., 2019, Selvius DeRoo and Armitage, 2011, Kramell, et al., 2017, Wyplosz, 2003, Lee, et al., 2008). These methods allow the characterization of organic dyestuffs directly from colored textile fibers without time-consuming sample extraction procedures and chromatographic separations with a high consumption of chemicals. Very small amounts of sample, sometimes a few fibers, are sufficient for these analyses (Kramell, et al., 2015, Kramell, et al., 2019). However, for investigations by (MA)LDI-MS or TOF-SIMS, fibers were investigated under vacuum conditions, requiring an adequate fixation of samples, sometimes insufficient for fragile fiber materials. In contrast, ambient ionization methods such as ASAP or DART enable the investigation of fibers under atmospheric pressure without a cumbersome sample mounting. Due to the large variety of ionization techniques, the detection of target structures with a great range of polarities in different matrices is possible. However, the identification and assignment of isomeric structures such as indigo and indirubin by direct MS methods is possible only to a limited extent by an interpretation of the fragmentation pattern.

Example – Combination of high-performance thin-layer chromatography with mass spectrometry for the determination of cannabinal in sedimentary records as a biomarker for hemp retting

For traditional textile production, hemp fibers were extracted from the stems by water retting in stagnant or slow-moving waters. During this treatment plant material and among other substances, phytocannabinoids are released into the water. Cannabinal (CBN) is an important degradation product of the predominant phytocannabinoids found in Cannabis species. Thus, the cannabinoid CBN is an unequivocal molecular biomarker for Cannabis and consequently a tracer for ancient water retting of hemp – e.g. in textile production.

We developed and validated a HPTLC-ESI-MS method for the determination of cannabinal in sedimentary cores (Schmidt, et al., 2020). For the determination of the CBN content, sediment samples were extracted with methanol/n-hexane followed by a subsequent elimination of disturbing matrix compounds using an orthogonal SPE (solid-phase extraction) sample preparation. After the described cleanup procedure, extracts were spotted onto HPTLC plates using a semi-automatic applicator system. Afterwards, HPTLC plates were developed using n-heptane/diethyl ether and investigated by HPTLC-ESI-MS (see figure 1). In this context, sediment samples of a core from a small lake in Northern India were analyzed. In this region intense local retting of hemp was suggested in the past. The determined CBN contents of the sediment samples match very well with the pollen records reported in previous studies (Demske, et al., 2016). In summary, (HP)TLC-MS provides a simple and rapid means of obtaining mass spectra directly from (HP)TLC plates thus

enabling both high-throughput as well as low-cost screening of complex and challenging sediment samples representing a natural timeline of environmental changes and human activities.

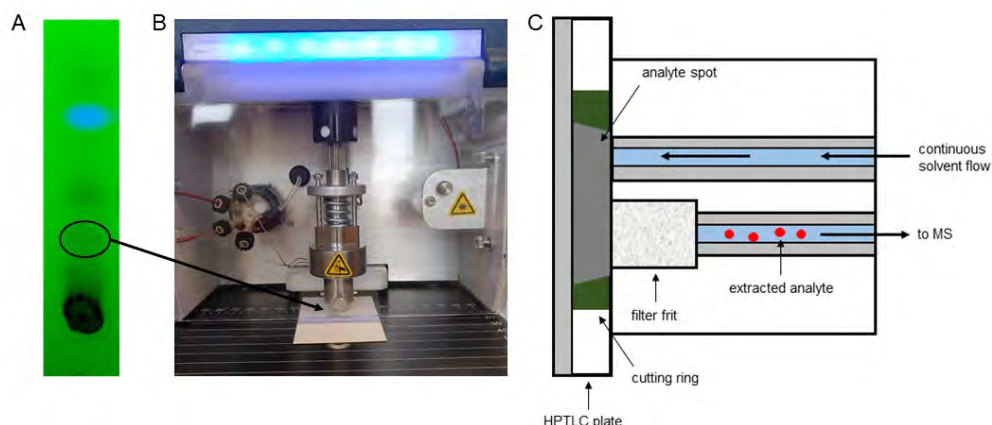


Figure 1. A.: HPTLC chromatogram of a purified extract of a sediment sample observed with an UV light source at 254 nm. HPTLC zone used for analyses is marked. B: Elution of the analyte from a HPTLC plate for mass spectrometric analyses using a TLC-MS interface. C: Experimental setup of the used TLC-MS interface.

Acknowledgements

This work was supported by the German Research Foundation (DFG, project number 425225219).

References

- Degano, I., 2019. Liquid chromatography: Current applications in Heritage Science and recent developments. *Physical Sciences Reviews*, [e-journal] 4(5), pp. 20180009. doi: 10.1515/psr-2018-0009.
- Demske, D., Tarasov, P.E., Leipe, C., Kotlia, B.S., Joshi, L.M. and Long, T., 2016. Record of vegetation, climate change, human impact and retting of hemp in Garhwal Himalaya (India) during the past 4600 years. *Holocene*, [e-journal] 26(10), pp. 1661-1675. doi: 10.1177/0959683616650267.
- Granzotto, C., Sutherland, K., Arslanoglu, J. and Ferguson, G.A., 2019. Discrimination of Acacia gums by MALDI-TOF MS: applications to micro-samples from works of art. *Microchemical Journal*, [e-journal] 144, pp. 229-241. doi: 10.1016/j.microc.2018.08.058.
- Kramell, A., Porbeck, F., Kluge, R., Wiesner, A. and Csuk, R., 2015. A fast and reliable detection of indigo in historic and prehistoric textile samples. *Journal of Mass Spectrometry*, [e-journal] 50(9), pp. 1039-1043. doi: 10.1002/jms.3493.
- Kramell, A.E., Brachmann, A.O., Kluge, R., Piel, J. and Csuk, R., 2017. Fast direct detection of natural dyes in historic and prehistoric textiles by flowprobe-ESI-HRMS. *RSC Advances*, [e-journal] 7(21), pp. 12990-12997. doi: 10.1039/C6RA27842F.
- Kramell, A.E., García-Altares, M., Pötsch, M., Kluge, R., Rother, A., Hause, G., Hertweck, C. and Csuk, R., 2019. Mapping Natural Dyes in Archeological Textiles by Imaging Mass Spectrometry. *Scientific Reports*, [e-journal] 9(1), pp. 2331. doi: 10.1038/s41598-019-38706-4.
- Lee, Y., Lee, J., Kim, Y., Choi, S., Ham, S.W. and Kim, K.-J., 2008. Investigation of natural dyes and ancient textiles from Korea using TOF-SIMS. *Applied Surface Science*, [e-journal] 255(4), pp. 1033-1036. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.097.
- Pauk, V., Barták, P. and Lemr, K., 2014. Characterization of natural organic colorants in historical and art objects by high-performance liquid chromatography. *Journal of Separation Science*, [e-journal] 37(23), pp. 3393-3410. doi: 10.1002/jssc.201400650.
- Schmidt, T., Kramell, A.E., Oehler, F., Kluge, R., Demske, D., Tarasov, P.E. and Csuk, R., 2020. Identification and quantification of cannabiniol as a biomarker for local hemp retting in an ancient sedimentary record by HPTLC-ESI-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [e-journal] 412, pp. 2633-2644. doi: 10.1007/s00216-020-02492-0.
- Selvius DeRoo, C. and Armitage, R.A., 2011. Direct Identification of Dyes in Textiles by Direct Analysis in Real Time-Time of Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, [e-journal] 83(18), pp. 6924-6928. doi: 10.1021/ac201747s.
- Takáts, Z., Wiseman, J.M., Gologan, B. and Cooks, R.G., 2004. Mass Spectrometry Sampling Under Ambient Conditions with Desorption Electrospray Ionization. *Science*, [e-journal] 306(5695), pp. 471-473. doi: 10.1126/science.1104404.
- Van Elslande, E., Guérineau, V., Thirioux, V., Richard, G., Richardin, P., Laprévotte, O., Hussler, G. and Walter, P., 2008. Analysis of ancient Greco-Roman cosmetic materials using laser desorption ionization and electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [e-journal] 390(7), pp. 1873-1879. doi: 10.1007/s00216-008-1924-0.
- Wyplosz, N., 2003. *Laser desorption mass spectrometric studies of artists' organic pigments*. PhD thesis, University of Amsterdam, Amsterdam.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

What happened? - Application of modern isotope analysis in forensics and archaeometry

Johanna Irrgeher¹, Anika Retzmann¹, Maria Teschler-Nicola^{2,3} and Thomas Prohaska¹

¹ Chair of General and Analytical Chemistry, Montanuniversität Leoben, Austria

² Department of Anthropology, Natural History Museum Vienna, Austria

³ Department of Evolutionary Anthropology, University of Vienna, Austria

Introduction

Isotopic signals have been applied increasingly in archaeological research. The significant technical developments improved greatly on available analytical techniques allowing for better discrimination of small changes in the isotopic composition but also for the investigation of novel (non-traditional) isotopic systems. The introduction of novel isotopic proxies refined and expanded the existing knowledge significantly. Archaeological research topics include climatic and environmental reconstruction, studies of past human and animal nutrition and mobility, building accurate chronologies, investigation of past animal and crop management practices, pottery use, production techniques as well as the determination of provenance and trade of goods. In this context, the different isotope abundances in a sample result in a specific fingerprint depending on origin and processes. The classic isotope systems (C, H, O, but also N and S) look back at a long success story in archaeometry. Additionally, the natural or human-induced variability of other isotope systems, often referred to as “non-traditional”, was discovered and their potential for different applications was recognized: Pb isotopes find special application for the assignment of metallic but also ceramics and glass objects. Other isotopic systems applied are Cu, Zn, Ag or Sb. In turn, the Sr isotope system is of particular importance in ceramics, soils, pigments or dust. Sr isotopes have been also a substantial importance for the investigation of historical skeletal finds in the determination of autochthonous and allochthonous human and animal individuals to answer questions of migration, mobility and origin. In this talk, we provide an overview of different projects dedicated to isotope research in the field of archaeometry.

Results & Discussion

Selected examples on different Austrian excavation sites, which were investigated in collaboration with the Natural History Museum Vienna, will illustrate the potential of Sr isotope ratio signatures to trace animal and human mobility.

One major challenge in mobility and migration studies of humans and animals is the identification of an autochthonous Sr isotopic range (i.e. the Sr, that is taken up by the autochthonous individual via their nutrition), to which the Sr isotopic composition of bones and teeth are compared to in order to judge provenance. In a new approach, the autochthonous signal is calculated by estimating nutritional sources via *isoscapes* from possible regions of provenance of singular food commodities by using ArcGIS.

This will be shown on the example of the fortified settlement of Thunau/Kamp in Lower Austria, which represents an important Early Mediaeval site in Central Europe at the frontier area between the East-Franconia Empire in the south-east and the Great Moravian Empire in the north between ~900-1000 AD. Aim of this study was the analysis of strontium isotope ratios in tooth enamel and dentin of human and animal remains to shed light on the provenance of the fortification's population to enrich our knowledge about its character and function. The major objective was the identification of an autochthonous Sr isotopic range in comparison to a local range.

The results indicate that the majority of the adult individuals and historical animals do not fall within the autochthonous range. Thus, the hypothesis that the character of the settlement may be related to a particular – possibly military – function is corroborated. (Teschler-Nicola, et al., 2018)

In another project “IsoWood”, the analysis of the strontium isotopic composition was used to elucidate on the mining activities in Hallstatt, Austria. Hallstatt used to be of high economic importance in central Europe in prehistoric times. Nowadays it represents a valuable excavation site for archaeologists from the Natural History Museum Vienna as it is an archive of thousands of years of mining history owing to the unique conservation conditions for organic material. The major question lies in the unknown origin of wooden material being used in the mines. Consequently, one main focus of the project is the establishment of a reference map of Sr isotopic values based on sampling of modern trees in various regions of Austria and the comparison to $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in archaeological wood findings.

Pb isotope ratios have enjoyed great importance ever since their discovery for the determination of origin and tracing of Pb sources in various context. Here, we show examples of the potential to discriminate between different origin of glasses or pigments as well as historic ceramics. In a study on glazed sculptures made of terracotta, the applicability of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was explored for the characterization of ceramics manufactured in the 15th century was explored. The central question was whether three glazed sculptures had belonged to the same ensemble created by Andrea della Robbia. After digestion and quantification of one clay sample, used as a reference sample, statistical evaluation of the clay multi element patterns allowed a conclusion that only two sculptures of those investigated had belonged to the same ensemble. Analysis of the lead isotope ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in the corresponding glaze samples supported this interpretation.

LA-ICP-MS was also applied for the characterization of historic glass samples for Pb isotope ratios. Iridescent Art Nouveau lead crystal glass samples were analyzed and it could be proved that the material of the single layers originates from different glass sources. (Schultheis, et al., 2004)

In a further project, possible sources of e.g. Pb (alloy vs. soil) in the corroded surface of LaTène bronze fibulas of different origin were explored by means of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. (Ramsl, 2011)

Conclusion

The selected examples highlight the potential of isotope ratio research in archaeometry to address the question “What happened?” arising in the fields of archaeology, anthropology and historical forensics.

References

- Ramsl, P.C., 2011. *Das laténezeitliche Gräberfeld von Mannersdorf im Leithagebirge, Flur Reinthal Süd, Niederösterreich*. Wien: Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.
- Schultheis, G., Prohaska, T., Stingeder, G., Dietrich, K., Jembrih-Simbürger, D. and Schreiner, M., 2004. Characterisation of ancient and art nouveau glass samples by Pb isotopic analysis using laser ablation coupled to a magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-SF-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, pp. 838-843.
- Teschler-Nicola, M., Novotny, F., Spannagl-Steiner, M., Haring, E., Irrgeher, J., Zitek, A., Rumpelmayr, K., Wild, E. M., Tautscher, B. and Prohaska, T., 2018. Die frühmittelalterlichen Fundstellen von Thunau am Kamp (NÖ) und ihre bioanthropologischen Evidenzen – eine Zusammenfassung. In: E. Novotny, M. Obenaus and S. Uzunoglu-Obenaus, eds. *50 JAHRE ARCHÄOLOGIE IN THUNAU AM KAMP - FESTSCHRIFT FÜR HERWIG FRIESINGER*. Krems: Edition Donau-Universität Krems. pp. 219-240.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Novel Portable Ultraviolet (UV) Laser Ablation Micro-sampling for Elemental and Isotopic Studies of Glass and Ceramic Art

Alice C. S. Knaf¹, Pablo S. Londero^{1,2}, James Nikkel³, Richard Hark¹ and Anikó Bezur¹

¹Technical Studies Laboratory Group at the Institute for the Preservation of Cultural Heritage, Yale University, New Haven, USA, ²Advanced Prototyping Centre at the Wright Laboratories, Yale University, New Haven, USA, ³Research Laboratory at the Louvre Abu Dhabi, Abu Dhabi, UAE

Elemental analyses using laser ablation attached to inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) has a great potential in archaeometric research due to the minimally-invasive sampling procedure and the excellent sensitivity of the method. This approach is particularly interesting for studies in cultural heritage as limits of detection and quantification for trace elemental analyses are in the lower ppb and sub-ppb range (Resano, et al., 2010; Knaf, et al., 2017; Knaf, et al., accepted). The application of traditional LA-ICPMS in cultural heritage research is, however, restricted because objects of interest are frequently too large to fit in a closed ablation cell or cannot be transported to the laboratory. Although, larger chambers have been designed in the last years, of which several are commercially available, they are only applicable for relatively thin samples. An alternative approach, the modification of the conventional LA-ICPMS methodology to a portable sampling system was achieved by decoupling the sampling process from the mass spectrometer (Glaus, 2013; Glaus, et al., 2012). Its use in art and archaeology has impressed and aroused the curiosity of many researchers working in cultural heritage. In addition to elemental composition analyses, the new set-up enables us to perform isotope composition analyses, and to determine with a high precision the elemental contents using the isotope dilution technique (Glaus, et al., 2013; Knaf, et al., 2017). There are currently four 532 nm pLA sampling devices operating at different institutions worldwide.

The pLA sampling method has proven successful in several projects (Burger, et al., 2017; Seman, et al., 2020; Knaf, et al., submitted-a; Knaf, et al., submitted-b; Ostapkowicz, et al., accepted). At the same time, however, the limitations of the 532 nm pLA sampling device became apparent, which gave impetus to further develop the technique. To overcome the fact that translucent and transparent materials cannot be ablated with a laser operating in the visible range, the Technical Studies Laboratory Group at the Institute for the Preservation of Cultural Heritage (IPCH) at Yale University, New Haven, USA, is currently taking another approach. Here the diode-pumped solid state (DPSS) Nd:YAG at 523 nm is exchanged against a lamp-pumped Nd:YAG UV light 213 nm laser (Figure 1). This research is focused on the evaluation and application of a prototype (semi-) portable UV laser ablation (pLA) sampling device for use in combination with elemental and isotope analysis (Sr – Pb) to study the composition of vitreous (historic glass, ceramic and porcelain) materials encountered in art. Semi-translucent samples can take several minutes to ablate sufficient material, and slow ablation introduces increased background from ambient air. The new technique will overbear those obstacles. The advantage of ablating at 213 nm is a strong absorption cross-section for most materials and an efficient ablation that also means less background from ambient air (Figure 2).

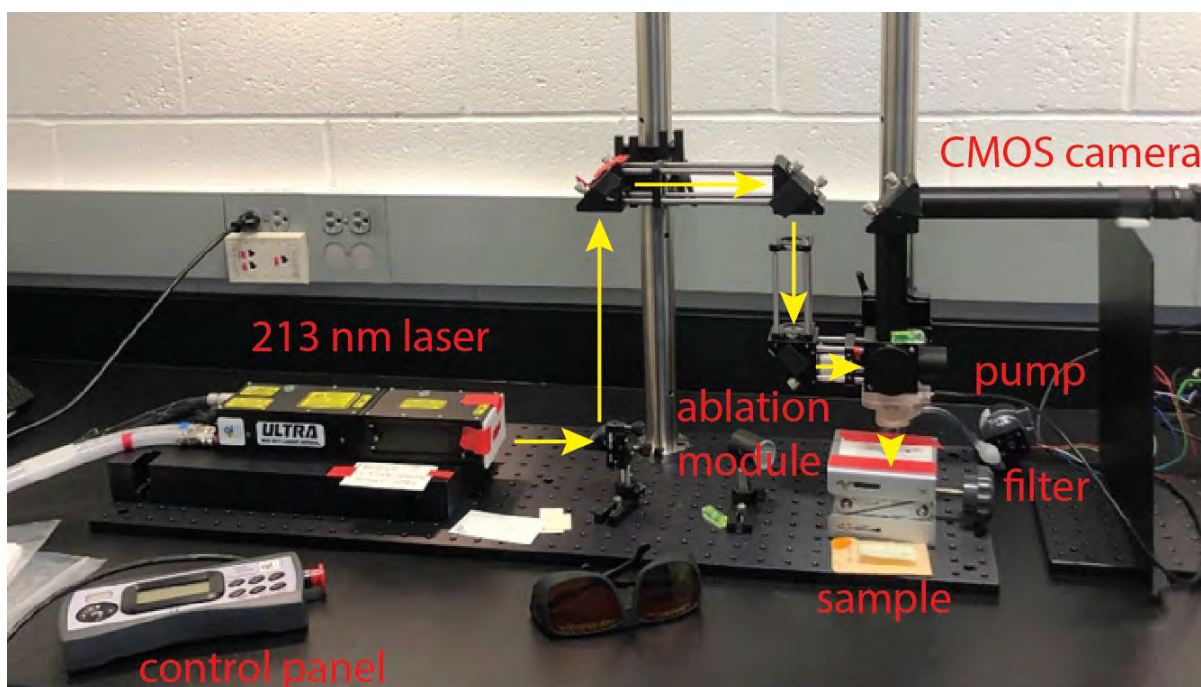


Figure 1: Portable 5 mJ 213 nm wavelength UV LA sampling device at the Yale Institute for the Preservation of Cultural Heritage. Visible are the compact pulsed Nd:YAG laser and the control panel, the beam optics which are preparing the laser beam indicated in yellow, before entering the ablation head with the open ablation module, a diaphragm micro-pump attached to a single filter holder, and a CMOS colour camera. The combined power supply and chiller are not shown.

By keeping the sampling process short, typically 30 to 90 seconds for an efficient ablation, less dust from the surrounding environment will be sucked into the open ablation cell and deposited with the ablated sample aerosol onto the filter. At the same time using a short wavelength laser impacts portability, as the system needs a bigger power supply and the laser requires a chiller. Nonetheless, the system can be packed into a case for transport.

Furthermore, until recently, wavelengths shorter than 260 nm, UV light caused degradation in conventional optical fibres as a direct result of solarization effects. Therefore, the current device features an open beam path which is a safety concern. Though, it is planned to design an articulated arm to encase the laser beam, novel trends in fibre optics may offer potential solutions for the fibre optical transmission of UV light.

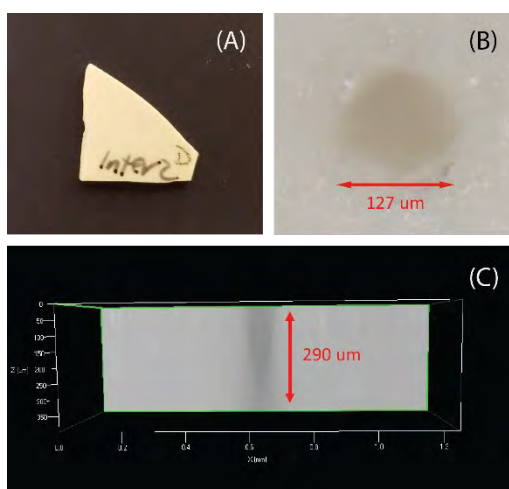


Figure 2: Characterization of ablation crater on reference porcelain (A) using a 213 nm laser. Ablation impact on the sample surface invisible to the naked-eye with a diameter of 127 μm (B). Crater geometry features a classical conical profile with an ablation depth of 290 μm when ablating for 90 seconds (C).

References

- Adlington, L.W., 2017. The Corning Archaeological Reference Glasses: New Values for “Old” Compositions. *Papers from the Institute of Archaeology*, 27(1), Art. 2.
- Burger, M., Glaus, R., Hubert, V., van Willigen, S., Wörle-Soares, M., Convertini, F., Lefranc, P., Nielsen, E. and Günther, D., 2017. Novel sampling techniques for trace element quantification in ancient copper artifacts using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, 82, pp. 62-71.
- Glaus, R., 2013. *Development and application of a portable laser ablation sampling strategy for elemental and isotopic analysis*. Diplomarbeit/Dissertation. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Glaus, R., Dorta, L., Zhang, Z., Ma, Q., Berke, H. and Günther, D., 2013. Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(6), pp. 801-809.
- Glaus, R., Koch, J. and Günther, D., 2012. Portable Laser Ablation Sampling Device for Elemental Fingerprinting of Objects Outside the Laboratory with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(12), pp. 5358-5364.
- Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K. and Frick, D.A., 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(4), pp. 397-429.
- Kent, A.J., Jacobsen, B., Peate, D.W., Waight, T.E. and Baker, J.A., 2004. Isotope Dilution MC-ICP-MS Rare Earth Element Analysis of Geochemical Reference Materials NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, BHVO-2G, BHVO-2, BCR-2G, JB-2, WS-E, W-2, AGV-1 and AGV-2. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28(3), pp. 417-429.
- Knaf, A.C.S., Guzzo Falci, C., Habiba, H., Toftgaard, C.J., Koornneef, J.M., van Gijn, A., Brandes, U., Hofman, C.L. and Davies, G.R., submitted-a. A holistic microwear and provenance study of pre-colonial jade objects from the Virgin Islands: Unraveling mobility networks in the wider Caribbean. *Journal of Archaeological Science: Reports*.
- Knaf, A.C.S., Habiba, H., Buytendijk, C.A.P.A., Hofman, C.L. and Davies, G.R., submitted-b. Reconstructing indigenous exchange and mobility networks in the circum-Caribbean by investigating the source of pre-Hispanic jade, amethyst and carnelian celt and lapidary from Pearls, Grenada, Lesser Antilles.
- Knaf, A.C.S., Habiba, H., Shafie, T., Koornneef, J.M., Hertwig, A., Cárdenas-Párraga, J., García-Casco, A., Schertl, H.-P., Maresch, W.V., Harlow, G.E., Hofman, C.L., Brandes, U. and Davies, G.R., accepted. Trace elemental and multi-isotopic (Sr-Nd-Pb) characterisation and discrimination analysis of jadeite-jade and omphacite-jade in the Greater Caribbean: Implications for precolonial inter-islands exchange networks. *Journal of Archaeological Science*.
- Knaf, A.C.S., Koornneef, J.M. and Davies, G.R., 2017. “Non-invasive” portable laser ablation sampling of art and archaeological materials with subsequent Sr–Nd isotope analysis by TIMS using 1013 Ω amplifiers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(11), pp. 2210-2216.
- Ostapkowicz, J., Knaf, A.C.S. and Davies, G.R., accepted. Smithsonian collections, Lucayan histories: The research potential of legacy collections from The Bahamas and Turks and Caicos Islands.
- Resano, M., García-Ruiz, E. and Vanhaecke, F., 2010. Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry in archaeometric research. *Mass Spectrometry Reviews*, 29(1), pp. 55-78.
- Seman, S., Dussubieux, L., Cloquet, C. and Pryce, T., 2020. Strontium isotope analysis in ancient glass from South Asia using portable laser ablation sampling. *Archaeometry*, 63(1), pp. 88-104.
- Vincenzi, E.P., Eggins, S., Logan, A. and Wysoczanski, R., 2002. Microbeam Characterization of Corning Archeological Reference Glasses: New Additions to the Smithsonian Microbeam Standard Collection. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(1), pp. 719.
- Woodhead, J.D. and Hergt, J.M., 2001. Strontium, neodymium and lead isotope analyses of NIST glass certified reference materials: SRM 610, 612, 614. *Geostandards Newsletter*, 25(2-3), pp. 261-266.

New insights into wet wood conservation with X-ray computed tomography

Ingrid Stelzner¹, Jörg Stelzner¹, Jorge Martinez-Garcia², Markus Wittköpper¹, Damian Gwerder², Waldemar Muskalla¹, Markus Egg¹ and Philipp Schuetz²

¹Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Ernst Ludwig Platz 2, 55116 Mainz, Germany, (ingrid.stelzner@rgzm.de)

²Lucerne University of Applied Sciences and Arts - School of Engineering and Architecture, Technikumstrasse 21, Horw, Switzerland

Introduction

Wood has excellent material properties and is readily available. Therefore, it has been used frequently in prehistoric times. In most cases, the organic material has decomposed during burial, but wherever preserved, it plays a key role in archaeological research. The woody taxon used, the function of the object and information concerning the environment can be gained from the analysis of wooden objects. Thus, precise dating is possible using dendrochronology.

Like other organic materials, wood is easily decomposed mainly by insects or microorganisms under aerobic environments. In contrast, wood decays very slowly under anaerobic condition and though it may survive up to several thousand years. When the wet archaeological wood is excavated, the decayed structure is soaked and stabilized in water. Without conservation the decayed finds disintegrate within a few hours after their recovery.

Conservation measures are a prerequisite for the preservation of such find material. A variety of materials like artificial resins (Kauramin, BASF), sugars (saccharose or lactitol and trehalose), silicon oil, polyethylene glycols or specific mixtures of oils and resins (alcohol-ether-method) are currently applied to conserve waterlogged wood. But how do the conservation processes affect the wood structure? The aim of the study is to compare the most established conservation methods used for waterlogged archaeological wood.

Material and Methods

For this purpose, samples from a reference collection are investigated, which was established from 2009-2011 in a research project coordinated by the Römisch Germanisches Zentralmuseum in Mainz (RGZM) and funded by the Federal Cultural Foundation and the Cultural Foundation of German States with international participants. This collection consists of wood samples from different wood species. These samples were cut into subsamples, where approximately five of them have been conserved using one method out of the following set: artificial resins (Kauramin, BASF), sugars (saccharose or lactitol and trehalose), silicon oil, polyethylene glycols or specific mixtures of oils and resins (alcohol-ether-method). The volume of the samples was compared before and after conservation using an optical scanner ATOS III Sensor (GOM Ltd) and ATOS professional software (Wittköpper, et al., 2016). A comprehensive evaluation of the samples with the 3D scan allows for a comparative determination of shrinkage and anti-shrink efficiency. These results are publicly available under (www.rgzm.de/kur).

In contrast to the external surface information, details on the internal structure of the KUR samples have not been collected so far. Tests with computed tomography (CT) have been performed since the 1980s with the aim to analyse wood structure and to date wooden objects (Onoe, et al., 1984). Due to the low resolution of medical computed tomography scanners, successful dating only became possible with industrial micro computed tomography (μ CT) (Bill, et al., 2012; Okochi, 2016; Stelzner and Million, 2015). In addition, studies have been published on the conservation science evaluation of wood structure. (Bugani, et al., 2009) demonstrated the penetration of PEG with different molecular weights (400, 1500, 3000, 3400, 4000), polypropylene glycol (PPG 425),

resin and their mixtures into the lumens of vessels and tracheids. Christensen (2013) evaluated wood samples preserved with alum, phenol-formaldehyde, melamine formaldehyde, water glass and phenol furfural, respectively, using synchrotron CT. In addition, Wiesner, et al. (2012) and Stelzner (2018) were able to document collapsed cells as well as cracks and fractures in the preserved samples using μ CT. To get detailed information about the inner structure of the conserved wooden samples from the KUR collection, a selection of samples from the reference collection at RGZM was analysed with an industrial μ CT instrument d2 from diendo, Hattingen, Germany at HSLU. The data was processed with the software package Volume Graphics Studio MAX 3.4 (Volume Graphics, Heidelberg, Germany).

Results and further work

Preliminary results present the current condition of the samples and give indications where conservation methods miss their target: The damage patterns found include cell collapse, cracks and volume shrinkage. These damage patterns can be seen exemplarily in the cross-sections of μ CT data of branches (oak wood, Roman period, Bad Nauheim, Germany) that were divided and conserved using the methods indicated (Figures 1 and 2).

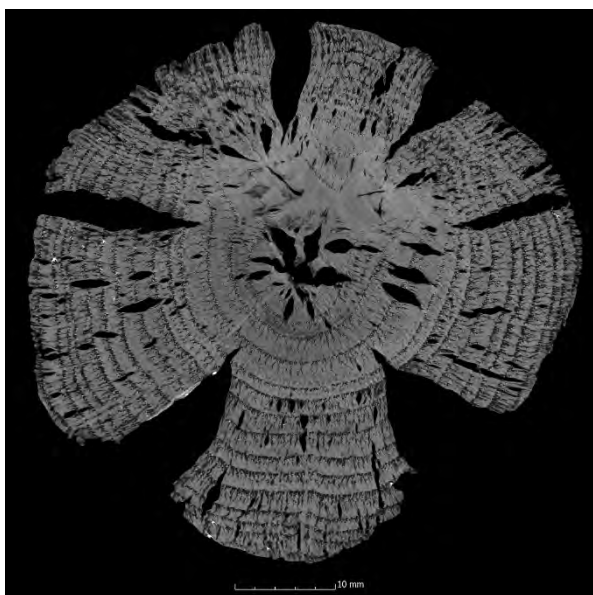


Figure 1: μ CT image of an oak wood sample conserved with sucrose.

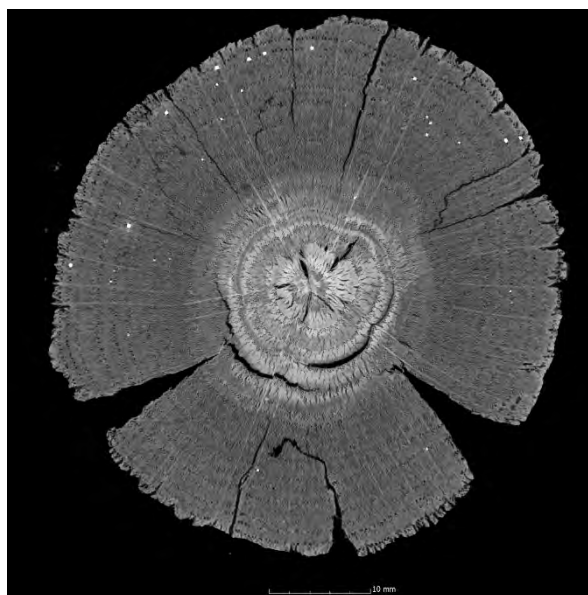


Figure 2: μ CT image of an oak wood sample conserved with PEG 2000 and freeze-drying.

Cell collapse in archaeological wood means gross distortion of a cell or total crushing so that the lumen volume or cavity in the cell decreases to zero (Figure 1). Cell collapse appears both above the fibre saturation point where capillary tension leads to substantial compressive force on the cell wall (Grattan, 1987; Hawley, 1931) or during impregnation from osmotic pressure (Grattan and Clarke, 1987). Below the fibre saturation point, water bound in the microcapillaries of the cell wall will evaporate. As a result, the size of the cell wall is reduced. This will lead to cracks and fractures extending in a longitudinal direction, but also to cracks transverse to the fibre direction and in anisotropic volume shrinkage. Cracks (Figure 2) can also occur in the freezing process prior to freeze-drying where the cryoprotective properties of the impregnation solution are not sufficient (Stelzner, 2018).

In further studies, the virtual cross-sections and the digital 3D data derived from μ CT will be used to quantify the damage categories described above and, thus, to compare the conservation methods systematically. Structural changes manifested in cracks caused by cell collapse inside the wood endanger the future handling of the organic find material, in particular. On this basis, the assessment

of the condition of the finds and the success of the conservation treatments is substantially improved.

Acknowledgements

The cross-border research project is funded by the German Research Foundation (DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft – 416877131) and the Swiss National Science Foundation (SNF – Schweizerischen Nationalfonds – 200021E_183684). The authors would like to thank all KUR participants for their work in conserving the wooden samples that led to the extraordinary database for archaeological conservation. Additionally, the authors would like to thank i3mainz, University of Applied Sciences, Mainz, Germany, for analysing the samples with optical 3D scanning.

References

- Bill, J., Daly, A., Johnsen, Ø. and Dalen, K.S., 2012. DendroCT – Dendrochronology without damage. *Dendrochronologia*, [e-journal] 30, pp. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.dendro.2011.11.002>.
- Bugani, S., Modugno, F., Łucejko, J.J., Giachi, G., Cagno, S., Cloetens, P., Janssens, K. and Morselli, L., 2009. Study on the impregnation of archaeological waterlogged wood with consolidation treatments using synchrotron radiation microtomography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [e-journal] 395, pp. 1977–1985. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3101-5>.
- Grattan, D.W., 1987. Waterlogged wood. In: C. Pearson, ed. *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann. Ch. 3, pp. 55–67. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-10668-9.50009-5>.
- Grattan, D.W. and Clarke, R.W., 1987. Conservation of waterlogged wood, In: C. Pearson, ed. *Conservation of Marine Archaeological Objects*. Oxford: Butterworth-Heinemann. Ch. 9, pp. 164–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-408-10668-9.50015-0>.
- Hawley, L.F., 1931. Wood-Liquid Relations. *Technical Bulletin*, 248, pp. 1–34.
- Okochi, T., 2016. A nondestructive dendrochronological study on japanese wooden shinto art sculptures using micro-focus X-ray Computed Tomography (CT). *Dendrochronologia*, [e-journal] 38, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.dendro.2016.01.004>.
- Onoe, M., Tsao, J.W., Yamada, H., Nakamura, H., Kogure, J., Kawamura, H. and Yoshimatsu, M., 1984. Computed tomography for measuring the annual rings of a live tree. Proceedings of the International Workshop on X- and γ -Ray Imaging Technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, [e-journal] 221(1), pp. 213–220. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(84\)90202-3](https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90202-3).
- Stelzner, I., 2018. Transfer into praxis. Evaluation of consolidants for freeze-drying archaeological wood. In: E. Williams, E. Hocker, ICOM Committee for Conservation and Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, eds. *Proceedings of the 13th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Florence 2016*. Paris: ICOM Committee for Conservation. Working Group on Wet Organic Archaeological Materials. Lulu.com, pp. 325–332.
- Stelzner, J. and Million, S., 2015. X-ray Computed Tomography for the anatomical and dendrochronological analysis of archaeological wood. *Journal of Archaeological Science*, [e-journal] 55, pp. 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.12.015>.
- Wiesner, I., Stelzner, J., Million, S., Kuhnt, K. and Bott, K., 2016. The first wheels go round again. I T. Grant, C. Cook, ICOM Committee for Conservation and Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, eds. *Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013*. Istanbul: Lulu.com, pp. 197–198.
- Wittköpper, M., Muskalla, W., Stephan, B., Le Boedec-Moesgard, A., Gebhardt, S., Klönk, S., André, C., Schmidt-Ott, K. and Smith, W., 2016. The KUR (conservation and restoration) project - a comparison of different methods to preserve waterlogged wood. In: T. Grant, C. Cook, ICOM Committee for Conservation and Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, eds. *Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Istanbul 2013*. Istanbul: Lulu.com, pp. 134–143.

**Restaurierung
Konservierung
Denkmalpflege**

Der beschleunigte Korrosionstest nach Oddy: Entwicklung und Herstellung reproduzierbarer Indikatorplättchen mittels Dünnschichtverfahren

Nivin Alktash¹, Alexandra Jeberien¹, Bernd Szyszka² und Aenne Chalhoub¹

¹ HTW Berlin

² TU Berlin

Die Auswirkungen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) auf Bestände der Museen, Archive und Bibliotheken sind ein bekanntes Problem. Neben externen Luftschadstoffen sind es insbesondere Bau- und Konstruktionsmaterialien, die Verbindungen abgeben und die Luftqualität in Ausstellungen und Magazinen negativ beeinflussen. Aus diesem Grund sollten die hier verwendeten Materialien vorab geprüft werden.

Projektbeschreibung und Zielstellung

Im Projekt MAT-CH wird das gängigste Prüfverfahren, der sogenannte *Oddy-Test*, erforscht. Dieses seit über 40 Jahren von zahlreichen Einrichtungen verwendete Verfahren ermöglicht es, die Emissionslast und Eignung der im Kulturgüterschutz eingesetzten Materialien zu ermitteln [Robinet und Thickett, 2003].

Der Test basiert auf der erhöhten Korrosionsanfälligkeit von Metallindikatoren (Ag, Cu, Pb), die in einem Laborglas mit dem zu prüfenden Material (Probe) für 28 Tage bei 60° Celsius zur Reaktion gebracht werden (Oddy, 1973). Vorliegende Verbindungen bilden reagieren mit den Metallen und bilden Korrosionsprodukte, die visuell ausgewertet und mittels eines dreistufigen Ampelbewertungssystems kategorisiert werden.

Der *Oddy-Test* bietet eine praxisnahe Orientierungshilfe für die Bewertung der im Kulturgüterschutz eingesetzten Werkstoffe. Er stellt jedoch kein feanalytisches Prüfverfahren dar und trotz guter Anwendungserfolge bleibt seine wissenschaftliche Relevanz aufgrund der fehlenden Reproduzierbarkeit (uneinheitlich verwendetes Equipment, subjektive Auswertungsmethode) stark eingeschränkt.

Das Projekt MAT-CH greift diese Desiderate auf und erforscht alternative Equipments und Auswertungsmethoden des Tests mit dem Ziel, die Anwendung zu vereinheitlichen und eine verbesserte Reproduzierbarkeit zu erreichen. Nachdem in 2016-18 einheitliche Reaktionsbehälter innoviert wurden (Heine und Jeberien 2018), stehen im aktuellen Projekt MAT-CH 2.0 reproduzierbare, nachhaltige Indikatorplättchen im Mittelpunkt.

Entwicklung und Herstellung reproduzierbarer Indikatorplättchen

In Phase 1 des Projekts (Quartal 3-4/ 2020) wurden mit dem Institut für Hochfrequenz und Halbleiter-Systemtechnologie (HFT) der TU Berlin die neuartigen Indikatorplättchen entwickelt. Anstatt der bisherigen Reinmetalle kamen Glassubstrate (Corning Eagle XG) zur Anwendung, die im Gasflusssputter-Verfahren mit Silber, Kupfer und Blei beschichtet wurden. Die Prüfung der Schichtstärke, -dichte und Homogenität erfolgte durch instrumentelle Analytik, optische Systeme und Widerstandsmessungen. Weiterhin wurden die Schichten durch Haftungstests geprüft.

Beschichtungsserie II

Die ersten Beschichtungen wurden auf einfachem Laborglas (10 x 40 mm) durchgeführt und dienten der Ermittlung verschiedener Grundparameter, wie Leistung, Statik, Dynamik oder Druck. Mit einem Profilometer¹ wurden die Schichten bezüglich Stärke und Homogenität, sowie Beschichtungsrate eingemessen (Abbildung 1). Die Untersuchung zeigte, dass Schichten, die mit geringer Leistung erstellt wurden (grün), deutlich dünner sind als solche aus höherer Leistung (rot und blau). Werden die Proben zudem im Pulsmodus beschichtet (gestrichelte Linien), sind die Schichtstärken im Vergleich zu den per Gleichspannung (DC) beschichteten Proben (durchgezogene Linien) nochmals massiver. Letztlich erzeugt der dynamische Modus (rot) homogenere Schichten als der statische (grün, blau). Entsprechend ergibt die dynamische Beschichtung bei gleichzeitig hoher Leistung die besten Beschichtungen: sowohl homogen, als auch mit hoher Stärke.

Für Blei wurden keine vergleichbaren Versuche durchgeführt. Da Blei sehr weich ist, führt eine Erhöhung der Leistung sofort zur Beschädigung des Targets im Sputterprozess.

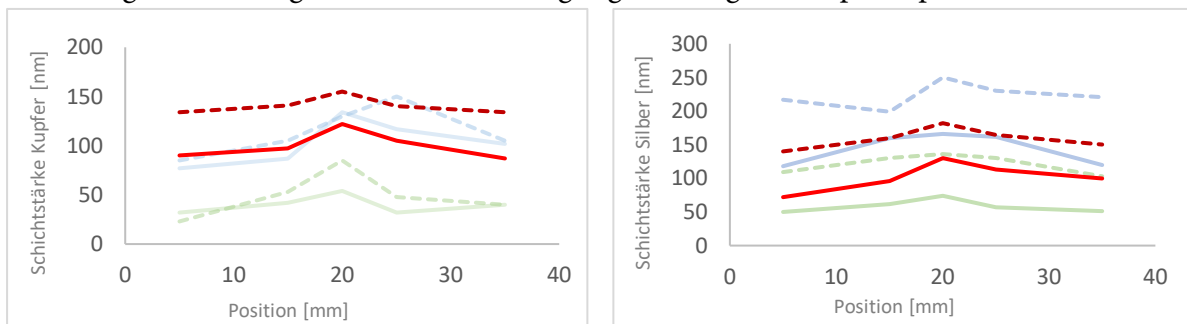


Abbildung 1: Schichtstärken entlang der Kupfer- und Silberproben mit verschiedenen Abscheidungsparametern.

Beschichtungsserie II

In der zweiten Versuchsreihe wurden gleichbleibende Schichtstärken von 100 nm mit identischen Grundparametern zur Serie I produziert. Ziel dieser Reihe war es, die Dichte der Beschichtungen näher zu untersuchen, zudem das Haftungsvermögen der verschiedenen Proben zu prüfen.

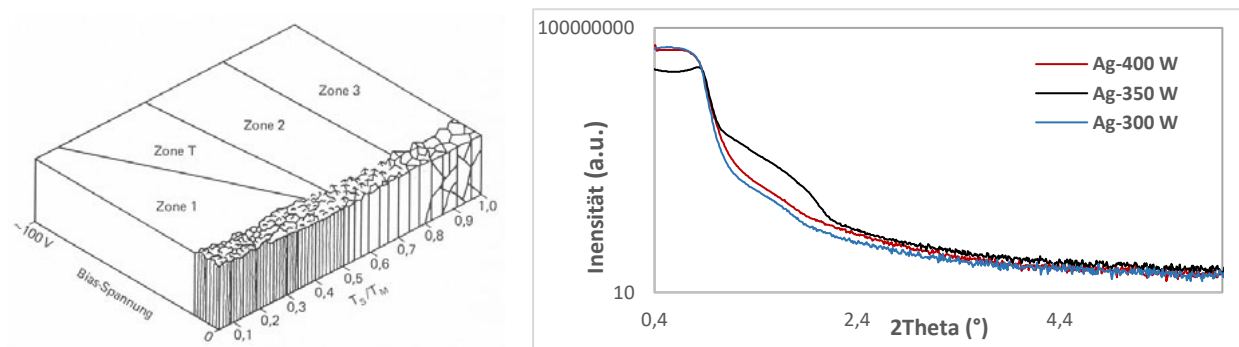


Abbildung 2: Modell nach Messier: Abhängigkeit zwischen Bias-Spannung und Prozessstemperatur (Frey und Kienel, 1987).

Abbildung 3: XRR-Messungen an den mit verschiedenen Leistungen beschichteten Silberproben der Serie III.

Die Eigenschaften der Schichten werden stark von ihrer Morphologie charakterisiert. Sie steht in Abhängigkeit zur Herstellungstemperatur, dem Prozessgasdruck und der Bias-Spannung. Das Modell nach MESSIER (Abbildung 2) verdeutlicht den Einfluss dieser Parameter auf die Morphologie der wachsenden Schicht (T_s = Substrattemperatur, T_M = Schmelztemperatur des Targets). In

¹ Veeco, Dektak 6M Stylus Profiler.

Zone 1, bei niedrigen Temperaturen und geringer Spannung, reicht die Energie der auf die wachsende Schicht auftreffenden Teilchen nicht aus, um in die Fläche zu diffundieren - was zu geringer Dichte führt. Mit zunehmender Energie der Teilchen entsteht als Übergangsbereich die Zone T. Diese ist durch eine erhöhte Bias-Spannung beeinflussbar und führt zu sukzessiver Verdichtung. Mit steigender Substrattemperatur in Zone 2 und 3 nimmt die Dichte endgültig zu (Frey und Kienel, 1987).

Für die Prüfung der Schichthaftung stellen Tape-Tests eine praxisnahe und schnelle Methode dar. Der Test wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 2409:2010-04 durchgeführt² und lieferte sehr unterschiedliche Ergebnisse: während die Bleiprobe eine gute Haftung aufwies, zeigten die Kupfer- und Silberproben diverse Reaktionen. Zum einen wurde ersichtlich, dass die dynamisch beschichteten Proben eine bessere Haftung als die statischen Proben haben. Andererseits haften die im Pulsmodus hergestellten Proben besser als die per Gleichspannung (DC) erzeugten. Demzufolge können gut haftende Schichten im Pulsmodus und durch dynamische Beschichtung erreicht werden.

Ergänzend wurden die gepulst-dynamisch erzeugten Beschichtungen mittels Röntgenreflektometrie³ (XRR) auf ihre Dichte untersucht. Die Messungen ergaben, dass die Dichte beider Metalle zufriedenstellend ausfällt, am Silber jedoch keine gute Homogenität vorlag.

Beschichtungsserie III

Demnach diente eine dritte Versuchsreihe der Optimierung der Silberschichten. Eine schrittweise Reduzierung der Leistung während der Abscheidung sollte die Homogenität der Silberschichten verbessern. Erneute XRR-Messungen (Abbildung 3) bestätigten dies und ergaben für die mit mittlerer Leistung beschichtete Probe eine dichtere und glattere Schicht. Hingegen führten stark reduzierte oder erhöhte Leistungen zu einer Verschlechterung der Dichte und zunehmender Rauigkeit. Eine weitere Optimierung der Silberschichten erfolgt mittels Bias-Spannung. Um abschließend die Homogenität der Schichten zu untersuchen, ist eine Betrachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop geplant.

Ausblick

Nach Abschluss der Entwicklung, werden die Indikatoren in Projektphase 2 einem Belastungstest unterzogen, auf Funktionalität geprüft und die Schichten unter Umständen weiter optimiert. In der abschließenden Phase 3 kommen die innovierten Indikatoren im Museum für Naturkunde Berlin modellhaft zur Anwendung.

Literatur

Frey, H. und Kienel, G., 1987. *Dünnschicht-Technologie*, Düsseldorf: VDI.

Heine, H. und Jeberien, A., 2018. Oddy Test Reloaded: Standardized Test Equipment and Evaluation Methods for Accelerated Corrosion Testing. *Studies in Conservation*, 63, S. 362-365.

Oddy, A., 1973. An Unsuspected Danger in Display. *Museums Journal*, 73(1), S. 27-28.

Robinet, L. und Thickett, D., 2003. A New Methodology for Accelerated Corrosion Testing. *Studies in Conservation*, 48, S. 263-268.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

² Als Klebeband diente Tesa® Nr. 57859. Jedoch wurde kein Gitterschnitt vorgenommen, da dieser für die Prüfung stärkerer Schichten, wie Lackierungen, gedacht ist.

³ Discovery D8, Cu Kalpha Radiation, Line Focus, Göbel Mirror Firma Bruker.

Korrosion durch Konservierung? Restaurierungsmaterialien im Oddy-Test

Gerhard Eggert, Simon Steger und Christoph Krekel
Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart



Abbildung 1: Der Oddy-Test ist wegen des geringen Aufwands an Gerät, Material und Platz ideal für das Massen-Screening geeignet.

Der Oddy-Test

In luftdichten Schränken und Vitrinen sind Sammlungsgüter über lange Zeiten Emissionen aus Materialien zur Aufbewahrung und Ausstellung ausgesetzt. Daher werden diese in Museen mittels eines einfachen, beschleunigten Korrosionstests nach Oddy auf ihre Eignung geprüft. Dabei werden Blei-, Silber- und Kupfercoupons den Emissionen aus zwei Gramm des Testmaterials bei 60 °C und 100 % Luftfeuchte über vier Wochen in einem geschlossenen Reagenzglas (50 ml) ausgesetzt (Abb. 1). Die Testbleche werden dann visuell qualitativ auf Korrosion (Ja? Kaum? Nein?) inspiziert. Der Test besticht durch seine einfache Durchführbarkeit. Durch modifizierte, standardisierte Testprotokolle (zuletzt Korenberg, et al., 2018) konnte die Reproduzierbarkeit deutlich verbessert werden. Wird der Test bestanden, kann die Emission problematischer Luftschadstoffe mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden, wie langjährige Anwendungserfahrungen im Britischen Museum zeigen. Trotz dieser praktischen Bedeutung wurden Materialien zur Restaurierung und Konservierung im Gegensatz zu solchen für Vitrinen und Aufbewahrungsschränke bisher erstaunlicherweise kaum getestet. Dabei bleiben Klebstoffe, Festigungsmittel und Schutzlacke dauerhaft am Objekt und gelangen mit diesem in dichte Vitrinen. Dort können sie auch empfindliche Objekte aus anderen Materialien gefährden.

"Das Oddy-torium": Massenscreening von Restaurierungsmaterialien

Beispielsweise erwiesen sich vom Restaurierungsfachhandel vertriebene Cellulosenitrat-Produkte im Oddy-Test als deutlich korrosiv (Ziegler, et al., 2014). Der eigens für die Keramikrestaurierung formulierte weichmacher-freie Klebstoff Archäocoll 2000 (Wunderlich, 1997) korrodierte das Blei vollständig zu gelbem Pulver und griff auch das Kupfer und das Silber an (Abb. 2). Mittels μ -Ramanspektroskopie und Röntgenbeugung an Pulvern (XRPD) wurden Bleioxid bzw. das basische Kupfernitrat Rouait ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$) nachgewiesen. Das überraschenderweise gebildete Cyanid-Korrosionsprodukt $2\text{AgCN} \cdot \text{AgNO}_3$ am Silbercoupon konnte auch bei einem in der Restaurierung häufig verwendeten Silber-schutzlack auf Cellulosenitrat-Basis (Frigilene) nachgewiesen werden, was die weitere Verwendung solcher Produkte grundsätzlich in Frage stellt.

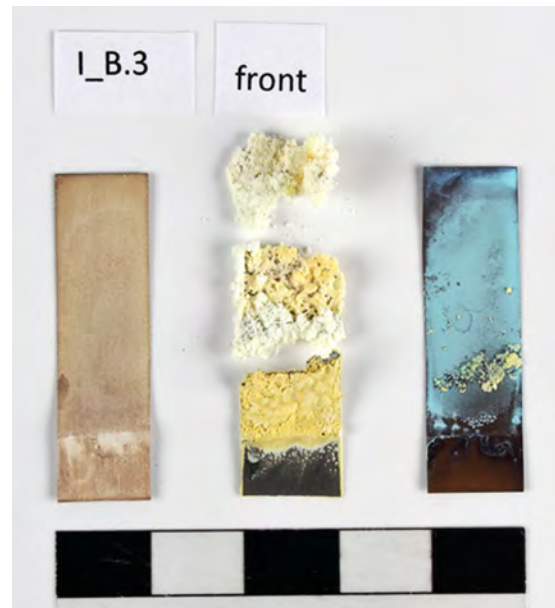


Abbildung 2: Silber, Blei- und Kupfercoupon aus dem Test von Archäocoll 2000.

Stichproben mit anderen Restaurierungsmaterialien ergaben ebenfalls Korrosion, z.B. das Aldehyd-Harnstoff-Kondensationsharz Laropal A 81, das als Firnis und Bindemittel häufig eingesetzt wird, oder die Acryldispersion Primal WS 24 (Eggert, et al., 2019). Daher wurde das Projekt „Das Oddy-torium“ zum systematischen Oddy-Test aller gängigen Restaurierungsmaterialien sowie in Stuttgart archivierter Altmaterialien konzipiert. Das gerade begonnene Projekt dient dem Schutz wertvollen Kulturguts vor anthropogenen Schadgasen und wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (DBU AZ 35813/01). Tritt Korrosion auf, sollen, um den Schadmechanismus zu ermitteln, die Korrosionsprodukte bestimmt werden (Raman, XRPD) und FTIR-Spektren der Produkte sowie deren technische Merkblätter zu Rate gezogen werden. In unklaren Fällen sollen zur weiteren Abklärung dann auch gaschromatographische Schadstoffmessungen in Emissionskammern herangezogen werden, wie sie auch bei Vitrinenmaterialien eingesetzt werden (z.B. BEMMA-Test der BAM Berlin).

Modifikation des Testprotokolls

Vergleichsmessungen mit dem Britischen Museum zeigten, dass bei gelösten Stoffen zurückgehaltene Lösemittelreste sowohl falsch-positive als auch -negative Ergebnisse bewirken können. Der britische Cellulosenitrat-Klebstoff HMG verursachte nach wenigen Tagen Trocknung keine, nach Monaten aber deutliche Korrosion (Abb. 3). Offensichtlich haben Lösemittelreste im Testfilm ähnlich wie Weichmacher als Radikalfänger der thermischen Zersetzung entgegengewirkt. Andererseits verursachte ein aus einer Ethylacetat-Lösung hergestellter Film des als stabil bekannten Acrylats Paraloid B72 überraschenderweise Korrosion am Bleicoupon. Das nachgewiesene Bleiacetat zeigt Essigsäure als Schadgas an. Offensichtlich waren im für sein hohes Retentionsvermögen bekannten Paraloid B72 (Vinçotte, et al., 2019) noch Spuren des Lösemittels vorhanden, die sich unter den Testbedingungen (60 °C, 100 % rH) hydrolytisch zersetzt haben.

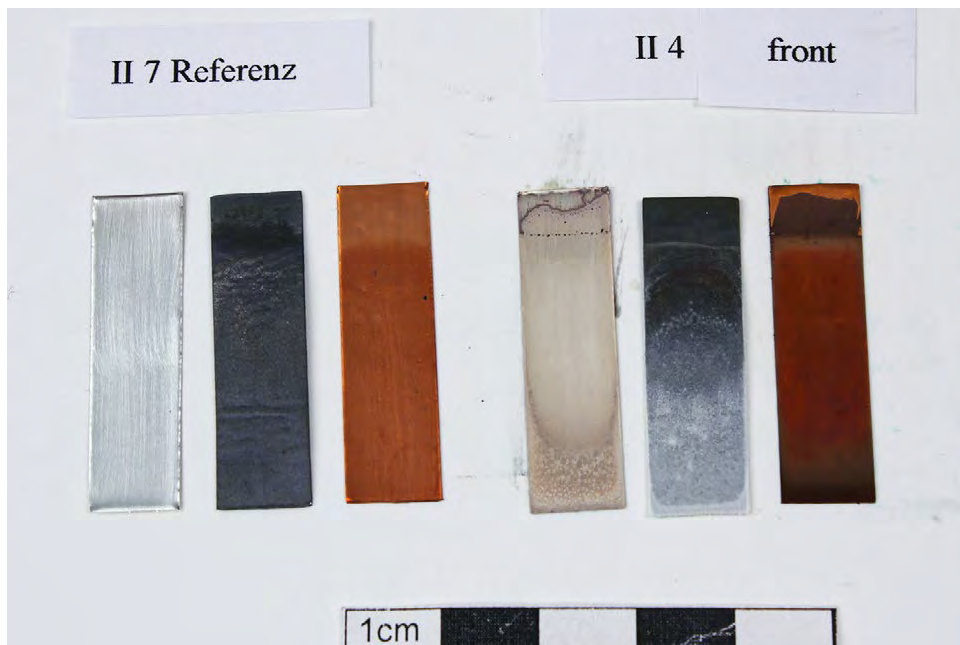


Abbildung 3: Oddy-Test von HMG: Links die Blindprobe ohne HMG, rechts deutliche Korrosion an Pb (Mitte) und Ag (links) nach zweimonatigem Vortrocknen der Probe bei Raumtemperatur.

Daher muss das Standard-Testprotokoll bei lösemittelhaltigen Produkten um eine ausreichende Vortrocknung ergänzt werden. Da diese bei Raumtemperatur sehr lange dauern kann, muss sie thermisch beschleunigt werden. Hier bieten sich die 60 °C des Oddy-Tests an. Auch dann dauert es aber noch 2 Wochen, bis Ethylacetat im Paraloidfilm keine Korrosion mehr verursacht. Eine solche Vortrocknung stellt gleichzeitig eine vorgeschaltete trockene thermische Alterung des Testmaterials dar; möglicherweise kann dann die Testdauer des anschließenden Oddy-Tests verringert werden. Eine solche Änderung des Testprotokolls muss aber in umfangreichen Tests validiert werden.

Die Testergebnisse sollen über Open Source-Datenbanken allgemein verfügbar gemacht werden. Damit soll die Stabilität im Oddy-Test als zusätzliches Auswahlkriterium für Restaurierungsmaterialien in der Restaurierungspraxis etabliert werden.

Literatur

- Eggert, G., Kuitert, R., Korenberg, C., Ziegler, J., Bette, S. und Stelzner, J., 2019. Metal Conservation, Cellulose Nitrate and the Oddy Test. In: C. Chemello, L. Brambilla und E. Joseph, Hrsg. *Metal 2019 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group. September 2-6, 2019, Neuchâtel, Switzerland*. Paris: ICOM-CC, S. 125-131.
- Korenberg, C., Keable, M., Phippard, J. und Doyle, A., 2018. Refinements Introduced in the Oddy Test Methodology. *Studies in Conservation*, 63(1), S. 2-12.
- Vinçotte, A., Beauvoit, E., Boyard, N. und Guilminot, E., 2019. Effect of solvent on PARALOID® B72 and B44 acrylic resins used as adhesives in conservation. *Heritage Science*, [e-journal] 7, 42. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0283-9>.
- Wunderlich, C.-H., 1997. Kleben archäologischer Keramik mit Cellulosenitrat: die Hintergründe zur Rezepturenentwicklung von Archäocoll 2000. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 30(2), Gruppe 4, S. 98-105.
- Ziegler, J., Kuhn-Wawrzinek, C., Eska, M. und Eggert, G., 2014. Popping stoppers, crumbling coupons – Oddy testing of common cellulose nitrate ceramic adhesives. In: J. Bridgland, Hrsg. *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints, Melbourne, 15.-19. September 2014*. Paris: ICOM, art. 0505.

Der Erhaltungszustand von archäologischen Eisenfunden nach der Bergung

Ulrike Töchterle¹, Simon Wagner², Pierre Heck², Peter Tropper² und Gerald Degenhart³

¹Institut für Archäologien-Bereich Restaurierung, Universität Innsbruck, Templstr. 22, A-6020 Innsbruck

²Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck

³Medizinische Universität Innsbruck, Universitätsklinik für Radiologie, Anichstr. 25, A-6020 Innsbruck

Abstract

Die Restaurierung von Eisenfunden bildet innerhalb der archäologischen Restaurierungswissenschaft immer noch einen besonders komplexen Bereich, da bereits ab dem Moment der Bergung und der damit verbundenen radikalen Änderung der Umgebungsparameter starke Korrosionserscheinungen auftreten. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf die Erforschung bereits vorhandener Auslöser schädlicher Korrosion in noch bodenfrischen Eisenobjekten. Die Erkenntnisse sollen als wichtige Grundlage für den Umgang mit den Artefakten nach der Bergung (Verpackung, Entsalzung, Lagerung etc.) dienen, denn schließlich geht es um den langfristigen Erhalt von Bodendenkmälern aus Eisen.

Einleitung

Eisenfunde zählen aus konservatorischer Sicht aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität zur problematischsten archäologischen Fundgattung. Eisen besitzt die Eigenschaft, in Verbindung mit äußeren Faktoren wie Sauerstoff oder Feuchtigkeit zu korrodieren und sich damit wieder in den Zustand niedrigster Gibbs'scher freier Energie zu verwandeln. Während der Bodenlagerung und vor allem während und nach der Bergung von archäologischem Eisen setzen an der Luft die schädigenden Zerfallsprozesse ein, da der Sauerstoffzutritt grundsätzlich erheblich ausgeprägter als im Boden ist. Dieser Vorgang kann zu einer starken Volumenzunahme und zu Abplatzungen an den Eisenfunden führen, wobei die innerhalb der Korrosionsschichten vorhandene ursprüngliche Artefaktoberfläche zerstört wird (Greiff u. Bach, 2000; Schmutzler, 2012). Ein Forschungsprojekt an der Universität Innsbruck hat gezeigt, dass allein die Entsalzung der Eisenfunde mittels Natriumsulfit nicht ausreicht, um Schäden an den archäologischen Eisenobjekten zu dezimieren bzw. zu hemmen (Wagner, 2018; Heck, 2018). Ein standardisierter und rascher Ablauf der Erstversorgung und Fundüberstellung, von der Ausgrabung bis hin zu konservatorischen Maßnahmen in der Werkstätte, ist entscheidend für eine effektive Vorbeugung von primären Schäden, die später nur mit viel Arbeitsaufwand behoben werden können bzw. auch zum völligen Verlust des Objektes führen können. Die Prozesse, die unmittelbar nach der Fundfreilegung in Folge plötzlich geänderter Klimaparameter ablaufen, sind relativ gut erforscht (Turgoose, 1985); doch weiß man wenig über bereits vorhandene Auslöser schädlicher Korrosion im Objekt selbst.

Die Versuchsreihe "Frischfunde"

Um der Fragestellung auf den Grund zu gehen, wurden während der Ausgrabung in Aguntum (Dölsach bei Lienz, Österreich) im Sommer 2016 und 2017 römische Eisennägel beprobt und anschließend mit verschiedenen Verpackungs- und Lagerungsmethoden getestet. Für eine erhöhte Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Proben zog man für die Versuchsreihe nur Funde aus dem gleichen Grabungssektor, wenn möglich sogar aus derselben Fundschicht heran. Die Wahl der Objekte beschränkte sich auf typologisch nicht signifikante Eisennägel, da sie in rauen Mengen vorkommen sowie eine ähnliche Materialstärke aufweisen. Nach Entnahme der Nägel aus der Fundschicht und deren fotografischer Dokumentation erfolgte das Zersägen in zwei Teile, wobei Teil 1 immer unter Vakuum in einen PE-Beutel mit Epoxidharz gegeben wurde, um den *status*

quo des bodenfeuchten Zustandes zu erhalten. Teil 2 wurden mit verschiedenen Verpackungsmethoden und -materialien verpackt (1. Lagerung offen; 2. in Klippsack ohne Erdreich; 3. in Frischhaltefolie mit umgebendem Erdreich; 4. in PE-Vakuumbbeutel nach Trocknung bei 110°C; 5. in PE-Vakuumbbeutel bodenfeucht; 6. in Natriumlösung, 7. in aluminiumbeschichtetem Beutel). Um die einzelnen Korrosionsphasen in den bodenfrischen Funden und die Korrosionsentwicklung nach 3 und 6 Monaten zu analysieren, wurden die beiden Proben typen anschließend mittels verschiedener Methoden (EMPA, μ -RFA, Raman, PXRD) auf deren mineralogische Zusammensetzung untersucht. Als besonders interessante Methode wird derzeit noch die nichtinvasive Analyse im Mikro-CT getestet, wodurch die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Korrosionsphasen sichtbar wird (Abbildung 1. A-B).

Ergebnisse der bodenfrischen Proben

In den Restaurierungswissenschaften liegt das Augenmerk auf der Mineralphase Akaganéit, da dieser hauptsächlich für die Zerstörung der archäologischen Eisenfunde verantwortlich gemacht wird (Schmutzler, 2012; Stähl, et al., 2003). Durch die im Bodenmaterial enthaltenen reaktionsfreudigen Systemparameter, darunter insbesondere Chloride und Sulfate, erweitern sich die Korrosionsprodukte um ein Vielfaches. Im Hauptfokus der derzeitigen Forschung steht das Eisenchlorid Eisen-Hydroxychlorid β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Es steht im Verdacht als „Vorphase“ aller weiterer Rostphasen vorzukommen (Kergourlay, et al., 2018). Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen der bodenfrischen Funde lässt sich erkennen, dass die Bildung der Cl-haltigen Phasen bereits im Boden beginnt. Die Bezeichnung „Cl-haltig“ wurde deshalb gewählt, da es sich bei diesen noch nicht um Akaganéit β - $\text{FeOOH}(\text{Cl})$ handeln muss, sondern auch eine der vielen Vorgängerphasen sein kann. Die schädlichen Chloride befinden sich unter der originalen Oberfläche aus Magnetit Fe_3O_4 (Cl-Elementverteilungsbilder Mikrosonde und μ -RFA, Ramanspektroskopie). Weitere Korrosionsprodukte sind Lepidokrokit γ - FeOOH , Goethit α - FeOOH und Hämatit α - Fe_2O_3 . Gerade bei den Frischfunden zeigte sich, dass die Zusammensetzungen der Chloride trotz systematischer Bergung aus derselben stratigraphischen Einheit sehr unterschiedlich sind. Wie schon öfters in der Literatur beschrieben (Kergourlay, et al., 2018), lassen sich bei den Querschnitten bodenfeuchter Nägel vier Zonen kategorisieren, wobei nach vorliegenden Untersuchungen noch ein weiterer Bereich eingefügt werden kann (Abbildung 1. C-D; Heck, 2018):

Bereich I: Äußerer Bereich (Konkretionsschicht): Eisen(hydr)oxide und umgebendes Bodenmaterial

Bereich II: Reaktionssaum: Goethit, Magnetit, Maghemit, Hämatit, Lepidokrokit

Bereich III: Cl-reicher Bereich: Akaganéit, β $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, Siderit, Goethit, Lepidokrokit

Bereich IV: Cl-armer Bereich: ungeklärte Eisen(hydr)oxid-Phasen

Bereich V: Eisenkern: elementares Eisen, Einschlüsse und Verwachsungen

Diese Ergebnisse werden nun mit den beprobten Teilen 2 der Versuchsreihe „Frischfunde“ verglichen: In einer der folgenden Publikationen sollen die Folgeschäden, abhängig von den verschiedenen Maßnahmen unmittelbar nach der Bergung archäologischen Eisens, aber auch effektivere Anwendungsmethoden vorgestellt werden (Heck, 2018; Wagner 2018).

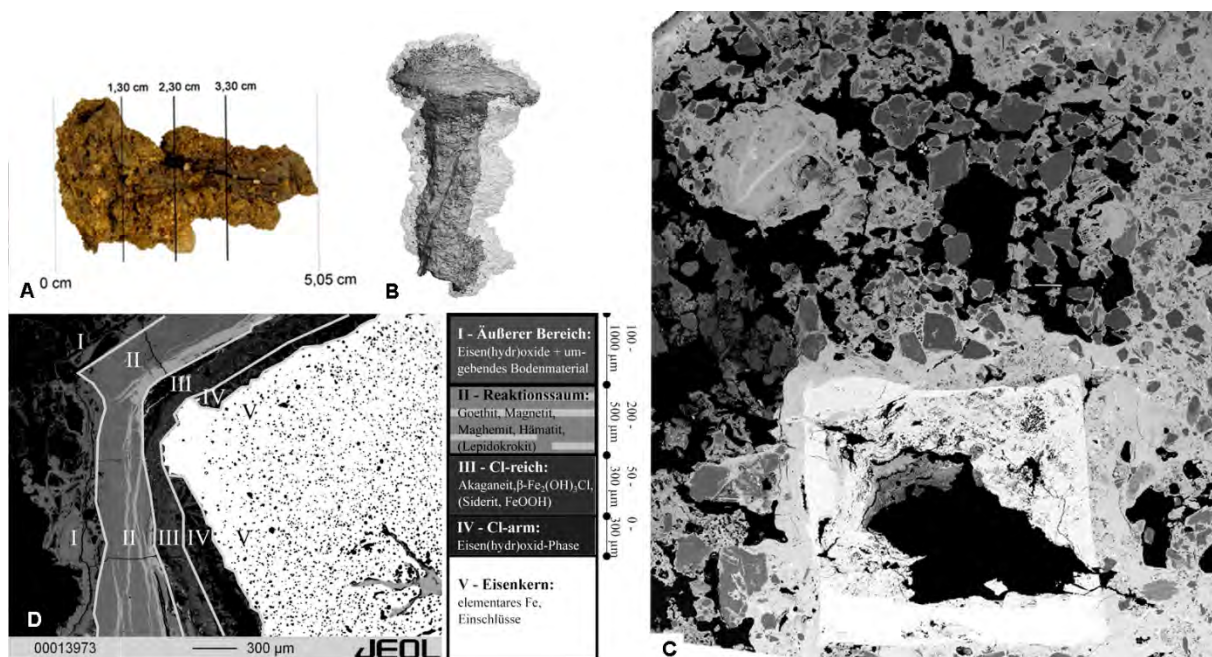


Abbildung 1: Übersichtsfoto des Nagels FF11.2 mit Schnittplanung (A); Testmodell des Nagels aus den MikroCT-Daten (B); Rückgestreutes Elektronen (BSE)-Übersichtsfoto des Schiffs FF11.2 (C); Einteilung des Nagelquerschnitts FF6.1 in Bereiche I-V in einem BSE-Bild (D-links) und schematische Darstellung der Bereiche (D-rechts).

Bilder: P Heck/S. Wagner/G. Degenhart.

Literatur

- Greiff, S. und Bach, D., 2000. Eisenkorrosion und Natriumsulfitentsalzung: Theorie und Praxis. *Arbeitsblätter für Restauratoren*, 33, S. 319-339.
- Heck, P., 2018. *Mineralogisch-chemische Untersuchungen zur Korrosion von archäologischen Eisenartefakten*. Masterarbeit. Universität Innsbruck.
- Kergourlay, F., Réguer, S., Neff, D., Foy, E., Picca, F.E., Saheb, M., Hustache, S., Mirambet, F. und Dillmann, P., 2018. Stabilization treatment of cultural heritage artefacts: In situ monitoring of marine iron objects dechlorinated in alkali solution. *Corrosion Science*, 132, S. 21–34.
- Schmutzler, B., 2012. *Rettung vor dem Rost: Die Weiterentwicklung der Eisenentsalzung nach der Alkali-Sulfit-Methode zur Erhaltung großer Fundmengen*, Internationale Archäologie 7. Rahden, Westf.: VML Verlag Marie Leidorf.
- Stähl, K., Nielsen, K., Jiang, J., Lebeck, B., Hanson, J.C., Norby, P. und van Lanscot, J., 2003. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. *Corrosion Science*, 45(11), S. 2563–2575.
- Turgoose, S., 1985. The corrosion of archaeological iron during burial and treatment. *Studies in Conservation*, 30(1), S. 13–18.
- Wagner, S., 2018. *Mineralogische Untersuchungen von Korrosionsprodukten an behandelten und unbehandelten archäologischen Eisenobjekten aus Aguntum (Dölsach, Osttirol)*. Bachelorarbeit. Universität Innsbruck.

Untersuchungen zu Brandschwärzungen auf Marmoroberflächen – Implikationen für die Restaurierungsmaßnahmen

Andreas Furche¹, Thomas Wirth² und Paul Hofmann³

¹ Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin, ² Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), ³ Skulpturensammlung und Museum für Byzantinische Kunst, Staatliche Museen zu Berlin (Stiftung Preußischer Kulturbesitz)

Abstract

Zahllose Kunstgegenstände, Skulpturen, Gebäudefassaden etc. aus Marmor werden im Lauf der Zeit durch Brandeinwirkung zerstört oder nachhaltig geschädigt. Neben der groß-flächigen Verschwärzung der Oberflächen zeigen sich häufig auch Gefügeveränderungen, Mineralumwandlungen und Substanzverlust. Besonders schwer wiegen solche Brandschädigungen, wenn eine ohnehin verwitterte oder thermisch beanspruchte Oberfläche betroffen ist, und Ruß tief in die offene Porosität eindringen kann. So waren z. B. zahlreiche Marmorskulpturen zwei schweren Gebäudebränden im Flakbunker Berlin-Friedrichshain im Mai 1945 ausgesetzt; multinationale Anstrengungen zur Restaurierung der später an verschiedene Standorte verbrachten Kunstwerke konnten erst nach Ende des Kalten Krieges unternommen werden. Um die damals resultierenden Brandschäden im Hinblick auf sachgemäße Restaurierungsmaßnahmen besser beurteilen zu können, wurden kontrollierte Brandexperimente an Mockups von Carrara Bianco Marmor durchgeführt, bei denen kurzzeitig maximale Brandtemperaturen bis 880 °C erreicht werden, und zu vergleichbaren Verschwärzungen wie an Originalproben führen. Die Behandlung mit einem Reinigungsgel auf Basis von Ammoniumverbindungen führt in zahlreichen Fällen zu einer deutlichen Verminderung der Rußschicht. Mikroanalytische Untersuchungen (ToF-SIMS, ESEM) an Querschliffen zeigen das Eindringen von Ruß entlang intergranularer Risse bis in eine Tiefe von ca. 2 mm unter die Marmoroberfläche, und Reste des applizierten Gels bis in eine Tiefe von mehreren 10 µm.

Experimentelles

Mockups von Carrara Marmor Bianco C (ca. 50 x 50 x 10 mm³) wurden mit Holzwolle in mit Ölfarbe bestrichenen Holzkästen, in einer Brandkammer der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) von der Unterseite entflammt; die Temperatur-entwicklung während der wurde mittels probennah positionierter Ni-CrNi-Thermoelemente aufgenommen.

Die so aufgebrachte Rußschicht wurde mittels GC-MS analysiert, der Schädigungszustand der Mockups mit Ultraschallgeschwindigkeitsmessung (USG20 Geotron-Elektronik) und XRD (Phillips PW 1820) bestimmt. Mockup-Oberflächen wurden mittels ToF-SIMS (ION.TOF) und ESEM (FEI Quanta 200 mit integriertem EDX) analysiert.

Ein Teil der Marmor Mockups wurde bei 500 °C thermisch vorbehandelt um artifiziell einen Zustand vergleichbar wie nach längerer natürlicher Alterung zu erzielen (Moreau, et al., 2006; Franzoni, et al., 2013).

Bruchstücke der zuvor berußten Proben wurden mehrfach mit einem Gel gereinigt, deren aktive Substanzen zwei Ammoniumverbindungen, Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniumthioglycolat, sind, und als weitere Bestandteile Wasserstoffperoxid, kurzfasrige Zellulose und pyrogene Kieselsäure enthalten. Das direkt auf der Probenoberfläche applizierte Gel wurde durch vorsichtiges Abbürsten mechanisch entfernt.

Die so gereinigten Teilbereiche wurden ebenfalls oberflächenanalytisch untersucht (ToF-SIMS, E-SEM-EDX).

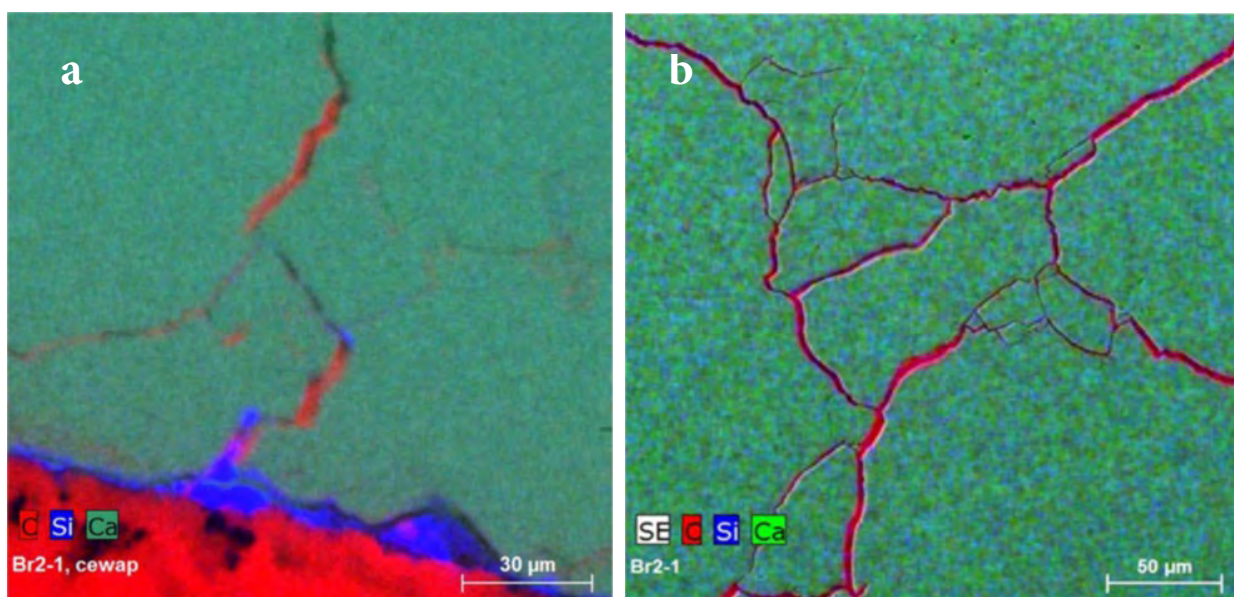


Abbildung 1:

EDX-Mapping einer experimentell beruhten und gelgereinigten Marmorprobe im Querschliff mit nachweisbaren Rückständen von Ruß in den Korngrenzen (Kohlenstoff-Signal, rot) sowie von amorpher pyrogener Kieselsäure aus dem Reinigungsgel (Silizium-Signal, blau).

(a) nahe der behandelten Oberfläche aufgenommen, (b) in ca. 1900 µm Abstand von der behandelten Oberfläche aufgenommen (mit unterlegtem Sekundärelektronenbild)

Ergebnisse und Diskussion

Die Nachstellung von Brandversuchen an Carrara-Mockups unter kontrollierten Bedingungen führte in allen Fällen zu visuell deutlich brandgeschädigten Proben. In den Brandexperimenten werden kurzzeitig Maximaltemperaturen von 652 bis 878 °C erreicht, die damit im Bereich der Zersetzungstemperatur von Calciumcarbonat liegen (Sippel, et al., 2007). Während mittels XRD keine Veränderungen im Phasenbestand des Marmors nachgewiesen werden können, zeigen brandexponierte Marmor-Mockups typischerweise Ultraschallgeschwindigkeiten von 1,2 bis 2,0 km/s, die auf einen stark gestörten Zustand des Marmorgefüges deuten (frische Marmore weisen Ultraschallgeschwindigkeiten bis zu 5 km/s auf, Köhler, 1991).

In der GC-MS-Analyse der Rußschicht einer Marmorprobe wurden Methylester von Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Azelainsäure) nachgewiesen, was in Übereinstimmung zu Untersuchungen an einer originalen Probe steht, die von einer Statue genommen worden ist, die dem Flakbunkerbrand in Berlin-Friedrichshain ausgesetzt gewesen war (*Kniender Engel*, von G. di Bregno, um 1511, SKS 2943).

Die Anwendung des Reinigungsgels führte bei viermaliger Auftragung der Paste aus dem gleichen Ansatz zu einer deutlichen Aufhellung der brandgeschwärzten Bereiche; eine bloße Auflösung und Abtragung der Calcit-Mineralkörner an der Oberfläche kann bei dem tendenziell basischen Gel (pH ≈ 8) ausgeschlossen werden.

Werden ToF-SIMS-Messungen an beruhten und z. T. gelgereinigten Marmorproben (Tiefenprofilmessungen und Untersuchungen an Querschliffen) durchgeführt, so erhält man Signale sowohl von der Marmoroberfläche, als auch von der Rußschicht und von Gelresten. Für den Nachweis eines Kieselsäure-haltigen Reinigungsgels auf einer Marmoroberfläche hat sich insbesondere das Si⁺ Signal (m/z 27,9) erwiesen.

Es zeigten sich hier Unterschiede zwischen frischen und thermisch vorbehandelten Marmor-Mockups; letztere weisen ein durch Mikrorisse, Porositätsveränderungen, Vergrößerung der Korngrenzen etc. charakterisiertes Gefüge auf, dass die Marmoroberfläche für die Penetration durch das Reinigungsgel modifiziert.

Um die Penetration durch Ruß und Gel gezielt entlang der annähernd vertikal zur Mockup-Oberfläche auftretenden Risse zu untersuchen, wurden Querschliffe präpariert und mittels ToF-SIMS und ESEM/EDX untersucht. Es zeigte sich hier, dass Ruß bis ca. 1,9 mm von der brandexponierten Oberfläche in den Marmor-Mockup entlang des bestehenden Rissystems eindringt. Residuales Gel bleibt trotz mechanischer Reinigung bis in eine Tiefe von mehreren 10 µm an der behandelten Marmoroberfläche erhalten (Abbildung 1).

Literatur

- Franzoni, E., Sassoni, E., Scherer, G.W. und Naidu, S., 2013. Artificial weathering of stone by heating, *Journal of Cultural Heritage*, 14, S. 85-93.
- Köhler, W., 1991. Untersuchungen zu Verwitterungsvorgängen an Carrara-Marmor in Potsdam-Sanssouci. In: H.H. Möller, Hrsg. *Steinschäden – Steinkonservierung*, Berichte zu Forschung und Praxis der Denkmalpflege in Deutschland 2, Hannover: Vereinigung d. Landesdenkmalpfleger in d. Bundesrepublik Deutschland. S. 50–55.
- Moreau, C., Simon, S., Haake, S. und Favaro, M., 2006. How to assess the efficiency of a stone consolidant – The example of the Bologna Cocktail. In: M. Drdácý, M. Chapuis, Advanced Research Centre for Cultural Heritage Interdisciplinary Projects und Akademie věd České republiky. Ústav teoretické a aplikované mechaniky, Hrsg. *Safeguarded cultural heritage: understanding & viability for the enlarged Europe. Proceedings of the 7th European Conference "Saveur": 31st May-3rd June, 2006, Prague, Czech Republic*. Prague: Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Academy of Sciences of the Czech Republic. S. 197-205.
- Sippel, J., Siegesmund, S., Weiss, T., Nitsch, K.-H. und Korzen, M., 2007. Decay of natural stones caused by fire damage, *Geological Society London, Special Publications*, 271(1), S. 139-151.

Provenienzanalyse historischer Kalk- Mörtel, Putze und Farbfassungen – ein mikropaläontologischer Ansatz

Jörg Mutterlose¹, Janina Falkenberg¹ und Ulrich Kaplan²

¹ Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, joerg.mutterlose@rub.de

² Eichenallee 141, 33332 Gütersloh

Einleitung und Fragestellung

Die in historischen Bauwerken verwendeten Kalkmörtel, Kalkputze und kalkigen Farbfassungen benötigen als Bindemittel Löschkalk, der seinerseits durch Brenn- und Lösprozesse aus einem kalkigen Ausgangsgestein entsteht. Ein Teil dieser kalkigen Gesteine baut sich aus mikroskopisch kleinen Schalenfragmenten von marinen Algen (Coccolithophoriden) auf, die sehr differenzierte zeitliche und räumliche Verteilungsmuster in den entsprechenden Gesteinsserien zeigen. Am Beispiel von fünf mittelalterlichen Kirchen Westfalens wird hier die Mikropaläontologie für eine Herkunftsanalyse von kalkbasierten Baumaterialien genutzt. Dieses Verfahren bietet für eine Provenienzanalyse kalkiger Baumaterialien in vielen Fällen einen Erfolg versprechenden Ansatz.

An Proben aus den Kirchen St. Dionysius (Rheine), St. Ludgerus (Albersloh), St. Nicolai (Lippstadt) und dem Dom bzw. der Bartholomäuskapelle (beide Paderborn) wurde überprüft, ob und ggf. in welchem Umfang lokale Kalksteinvorkommen für die Gewinnung mittelalterlicher Mörtel genutzt wurden (Falkenberg, Mutterlose und Kaplan, 2021; eingereicht). Dabei decken die fünf Sakralgebäude geologisch unterschiedliche Abschnitte der Muldenstruktur des Münsterlandes ab. Rheine, im Nordwesten, befindet sich an der nördlichen Flanke. Albersloh und Lippstadt liegen im Zentrum und Paderborn schließlich repräsentiert den östlichen Abschnitt der Struktur (Abbildung 1 a, b). Die 5 Standorte liefern ein NW – SE ausgerichtetes Profil durch die Muldenstruktur des Münsterlandes.

Material und Methodik

Um das geologische Alter und die regionalgeologische Herkunft der in den Gebäuden verwendeten Kalkmörtel, Kalkputze und kalkigen Farbfassungen zu ermitteln, wurden 21 Proben mikropaläontologisch bearbeitet (Abbildung 2). Die 0,006 - 0,07 mm großen, kalkigen Gehäuse der Coccolithophoriden bauen sich aus 20 - 30 überlappenden einzelnen Kalkplättchen auf, die jeweils einen Durchmesser von ca. 0,002 - 0,02 mm haben. Die Schreibkreidevorkommen von Rügen und Dover, aber auch die hier diskutierten Kalk- und Mergelsteine des Münsterlandes, bestehen überwiegend aus diesen Kalkplättchen.

Die fossilen Reste der Coccolithophoriden werden in der Geologie aus drei Gründen erfolgreich als zeitliche Leitfossilien genutzt. 1. Sie können in Häufigkeiten von bis zu mehreren Milliarden Individuen in einem Gramm Gestein auftreten. 2. Sie besitzen eine weite geographische Verbreitung vom Äquator bis in die subpolaren Regionen vergangener und heutiger Ozeane. 3. Sie weisen rasche Evolutionsraten auf.

In unserem Fall können diese Mikrofossilien geologische und zeitliche Informationen zu den auf kalkigen Gesteinen beruhenden Baumaterialien liefern. Bei Kenntnis der geologischen Verhältnisse ist es im Idealfall möglich, die Herkunft des verwendeten Kalksteins zu rekonstruieren. Eine Voraussetzung hierbei ist jedoch, dass die kalkigen Mikrofossilien, die das Ausgangsmaterial des Kalksteins bilden, beim Brennprozess nicht zerstört wurden.

Da die Untersuchungen nur kleine Materialmengen ($< 1\text{ g}$) erfordern, ist eine fast zerstörungsfreie Bearbeitung von denkmalgeschützten Bauteilen gewährleistet. Von der gewonnenen Probe wird Material mit einem Skalpell abgekratzt. Das Pulver wird dann, ähnlich wie bei einem Abstrich, in sog. Schmierpräparaten aufbereitet und unter einem Licht- oder einem Rasterelektronenmikroskop bei Vergrößerungen von 1000 - 1500x untersucht.

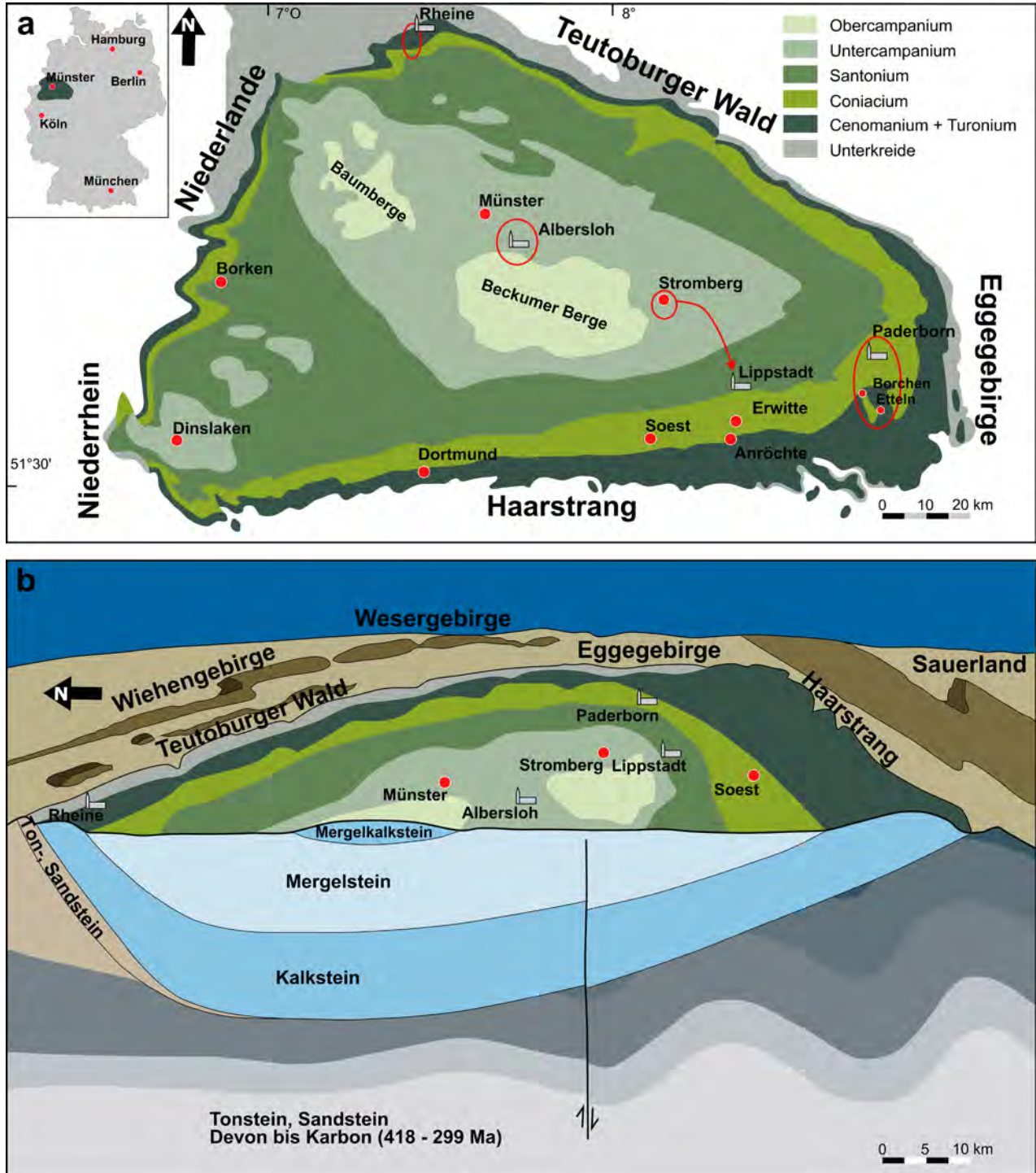


Abbildung 1a: Vereinfachte geologische Karte des Münsterlandes, Känozoikum abgedeckt. Die roten Kreise stellen die Liefergebiete der untersuchten Kalkmörtel, Kalkputze und kalkigen Farbfassungen der jeweiligen Kirche dar. 1b: Schnitt durch das Münsterland mit Muldenstruktur der Kreide-Sedimente sowie den verfalteten Ton- und Sandsteinen des Devons und Karbons im Untergrund.

Ergebnisse

Die von uns hier vorgestellte mikropaläontologische Methode bietet neue Möglichkeiten, um die Herkunft von Kalkmörteln, Kalkputzen und kalkigen Farbfassungen zu ermitteln.

Kalkmörtel: Bei den fünf hier bearbeiteten Kirchen (Rheine, Albersloh, Lippstadt, Paderborn 2x) wurden jeweils lokal anstehende kreidezeitliche Kalke zur Mörtelherstellung genutzt. Im Falle von Lippstadt wurde der Mörtel oder das Rohmaterial für den Mörtel vom 20 km nordwestlich gelegenen Stromberg herantransportiert.

Putze, Farbfassungen: Auch die kalkigen Bindemittel der untersuchten Putze und Farbfassungen haben alle einen lokalen Ursprung, der bis zu 10 km entfernt lag.

Trotz des Brennprozesses konnten z. T. genaue geologische Alter und damit die Herkunftsgebiete des Ausgangsmaterials rekonstruiert werden. Dabei bevorzugten die mittelalterlichen Bauherren stärker kalkreiche Ausgangsgesteine.

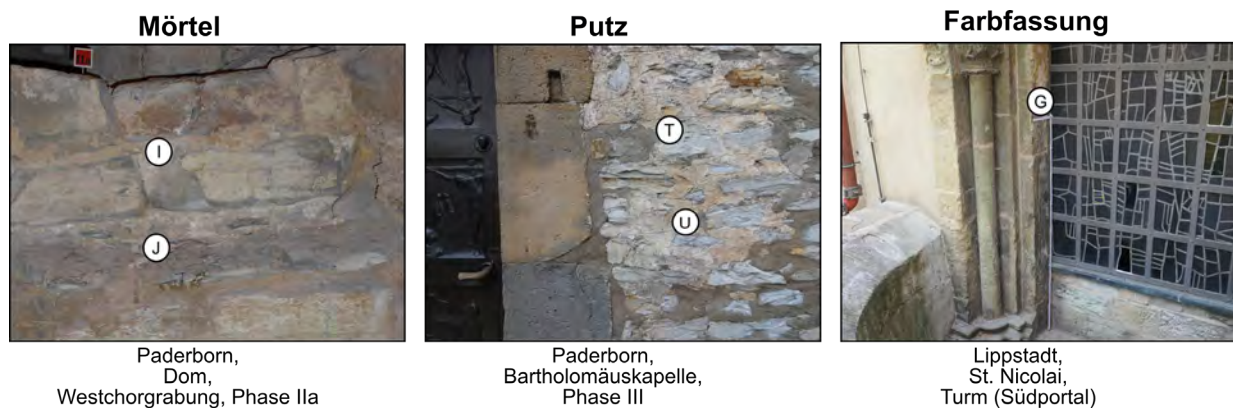


Abbildung 2: Beispiele für die Beprobung. Mörtel: Paderborn, Dom, Westchorgrabung, Phase IIa (799); Putz: Paderborn, Bartholomäuskapelle, Phase III (1009-1015); Farbfassung: Lippstadt, St. Nicolai, Turm (Südportal; 1150-1200).

Aussichten

Die bisherigen Ergebnisse, also die Erhaltung von Mikrofossilien in kalkigen Mörteln, sind angesichts der hohen Brenntemperaturen erstaunlich. Sie weisen einen neuen vielversprechenden Ansatz für Provenienzanalysen von kalkbasierten Baumaterialien auf, der weiter zu testen ist. Für noch aussagekräftigere Befunde müsste der Probenumfang deutlich vergrößert werden. Weiterhin wäre es sinnvoll, an mehreren geologischen Schnitten durch das Münsterland die bisherigen Beobachtungen zu testen. Schließlich verbleibt zu klären, wo das für die Mörtelherstellung notwendige kalkige Ausgangsmaterial in reinen Sandsteingebieten (z. B. Solling, Nord Hessen) oder solchen mit mächtiger Quartärbedeckung (Niederlande, Norddeutschland) gewonnen wurde. Auch die Analyse von kalkigen Mauer- und Dekorsteinen sowie von Statuen, die weit entfernt von potentiellen Liefergebieten verwendet wurden, kann mit Hilfe dieser Methode erfolgen.

Literatur

Falkenberg, J., Mutterlose, J. und Kaplan, U., 2021. Calcareous nannofossils in medieval mortar and mortar-based materials - a powerful tool für provenance analysis. *Archaeometry*, 63(1), S. 19-39.

Falkenberg, J., Mutterlose, J. und Kaplan, U., eingereicht. Herkunftsanalyse von Mörteln, Putzen und Farbfassungen mittelalterlicher Kirchen in Westfalen-Lippe – ein mikropaläontologischer Ansatz. *Denkmalpflege in Westfalen-Lippe*.

Brennexperimente an kalkigen Nannofossilien – Aussagen zur historischen Mörtelproduktion

Janina Falkenberg und Jörg Mutterlose

Ruhr-Universität Bochum, Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum, janina.falkenberg@rub.de

Einleitung

Kalkige Nannofossilien sind Überreste < 30 µm einzelliger, mariner Algen. Diese Algen sind seit ihrer Entstehung vor 209 Millionen Jahre wichtige Primärproduzenten in den Ozeanen. Sie bilden ein kalkiges Außengehäuse, welches aus 20-30 einzelnen Kalkplättchen, den Coccolithen, aufgebaut ist. Diese Kalkplättchen können morphologisch in Hetero- und Holococcolithen unterschieden werden. Heterococcolithen sind aus wenigen Kristallen ausgebaut, die komplexe Strukturen wie Schilde, Platten und Stacheln bilden. Holococcolithen wiederum sind aus vielen kleinen (meist 0,1 µm) rhomboedrischen Kristallen aufgebaut. Als dritte Gruppe gibt es die Nannolithen, die eine variable Morphologie aufweisen (Bown und Young, 1998). Durch ihre Häufigkeit in den Weltmeeren sind kalkige Nannofossilien Bestandteil vieler kalkiger Gesteine.

Diese Kalksteine sind das Ausgangsmaterial von Kalkmörteln, Kalkputzen und kalkigen Farbfassungen. Für die Mörtelherstellung werden die Kalksteine (CaCO_3) zu Branntkalk (CaO) erhitzt, mit Wasser zu Löschkalk (Ca(OH)_2) abgelöscht und mit Aggregaten und Zusatzstoffen vermischt. Durch Entzug von CO_2 aus der Luft entsteht abschließend wieder Kalk (CaCO_3). Beim Brennprozess werden die Kalksteine auf über 800°C erhitzt; dabei wird das Kalkgehäuse der kalkigen Nannofossilien zerstört. Überraschend sind daher die Funde von Nannofossilien in mittelalterlichen Mörteln (Falkenberg, Mutterlose und Kaplan, 2021). Die genaue Temperatur und Dauer, die während der historischen Brennprozesse erreicht wurde, ist aber noch unklar. Die Temperatur des thermischen Zerfalls von Calcit hängt unter anderem von der Kristallgröße ab (Webb und Krüger, 1970).

Durch unsere Studie wollen wir Veränderungen der Erhaltung und Anzahl der kalkigen Nannofossilien im Zusammenhang mit dem Brennprozess von Kalksteinen erfassen, um besser zu verstehen, wie die Kalkplättchen der Nannofossilien sich bei steigenden Temperaturen verhalten. Welche Nannofossilien-Arten werden bei welcher Temperatur zerstört? Gibt es Unterschiede zwischen Holo-, Heterococcolithen und Nannolithen? Sind bestimmte Nannofossil-Arten hitzeresistenter als andere?

Material und Methoden

Für die Analyse wurden Großproben (= 10 kg / Probe) zweier Mergelkalksteine aus Norddeutschland (Wunstorf, Höver) untersucht. Die Proben wurden ausgesucht, da sie zahlreiche, gut erhaltene Nannofossilien enthalten und die geologischen Rahmenbedingungen gut dokumentiert sind. Die untersuchten Mergelkalksteine stammen aus Aufschlüssen, die gegenwärtig zur Zementherstellung genutzt werden.

Das Gesteinsmaterial wurde auf eine Größe von 5-15 mm zerkleinert und auf insgesamt neun Temperaturen (100°C, 300°C, 500°C, 600°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C und 900°C) für 2,5 h in einem Brennofen erhitzt. Dabei wurden jeweils 400 g Probenmaterial pro Temperatur benötigt. Beide Probensätze wurden gemeinsam gebrannt und waren somit gleichen Bedingungen ausgesetzt.

Für die Analyse der kalkigen Nannofossilien wurden sogenannte Settlingspräparate nach der Methode von Geisen, et al. (1999) hergestellt. Dafür wurde <1 g Material abgekratzt, mit Wasser abgelöscht und getrocknet. 15-25 mg des Materials wurden eingewogen, in Ammoniakwasser (pH: 8,5) suspendiert und in Settlingsbehälter gefüllt. 24 h lang setzte sich das Material auf Deckgläschen in den Behältern ab. Nach langsamem Abtropfen des Ammoniakwassers wurden die nun trockenen Deckgläschen auf Objektträger geklebt. Durch diese Methode lässt sich die absolute Anzahl an Nannofossilien pro g Sediment bestimmen.

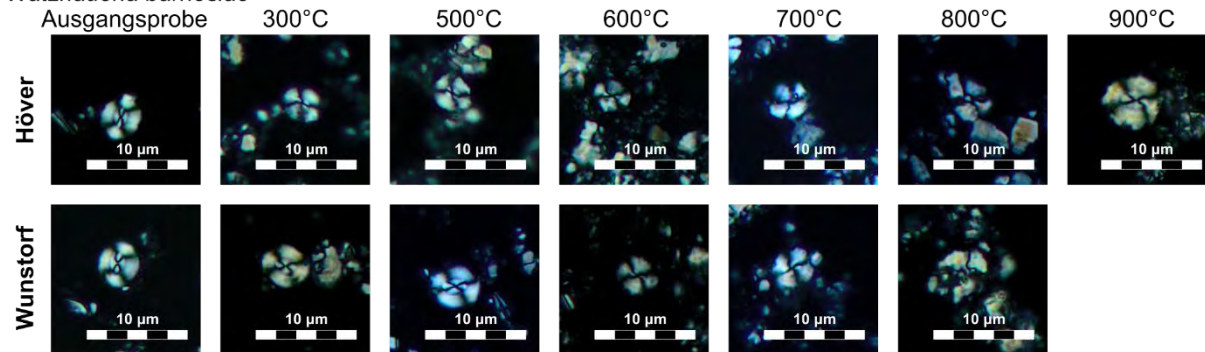
Die Settlingspräparate wurden mit einem Polarisationsmikroskop (Vergrößerung 1250x) ausgewertet. Mindestens 300 Nannofossilien wurden entlang von zufällig ausgewählten Profilen im Präparat gezählt; in den hochgebrannten Proben wurden mindestens 150 Gesichtsfelder auf ihren Gehalt an Nannofossilien durchsucht. Die relativen Häufigkeiten der einzelnen Gattungen und Arten wurden als Prozente der Gesamtanzahl der gezählten Nannofossilien bestimmt. Die Erhaltung wurde unterteilt in 1 (gut) bis 3 (schlecht).

Ergebnisse und Diskussion

Erste Veränderungen in der Erhaltung und absoluten Anzahl der Nannofossilien treten bei Temperaturen höher als 300°C auf. Ab Temperaturen von 700°C ist die Erhaltung sehr schlecht (Abbildung 1) und die Anzahl an Nannofossilien gering; bei der Temperatur 900°C sind bis auf zwei Ausnahmen keine Nannofossilien mehr vorhanden.

Heterococcolith

Watznaueria barnesiae



Holococcolith

Calculites obscurus

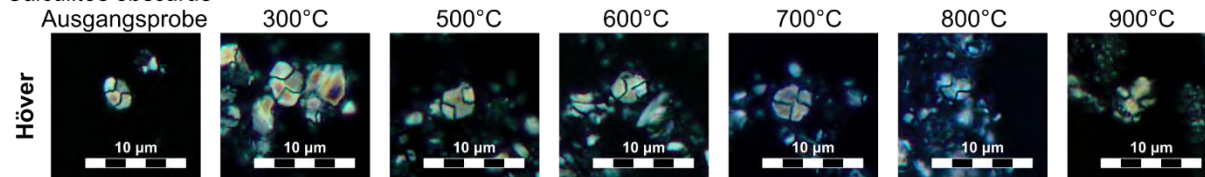


Abbildung 1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Heterococcolith-Art *Watznaueria barnesiae* (Höver, Wunstorf) und der Holococcolith-Art *Calculites obscurus* (Höver).

Insgesamt lassen sich Unterschiede in den Coccolithen-Typen erkennen: Holococcolithen und Nannolithen zeigen zunehmende relative Häufigkeiten im Temperaturbereich 700-850°C, sind also hitzeresistenter als Heterococcolithen, deren relative Häufigkeiten ab 500°C abnehmen (Abbildung 2). Innerhalb der Heterococcolithen ist das Brennverhalten unterschiedlich: einige Gattungen wie *Watznaueria* und die Cretarhabdaceae sind hitzeresistenter und zeigen eine Zunahme der relativen Häufigkeiten zwischen 700°C und 850°C. Andere Heterococcolithen wie die Gattung *Biscutum* treten schon ab Temperaturen von 800°C nicht mehr auf (Abbildung 2). Diese Unterschiede hängen vermutlich mit der verschiedenen Kristallgröße und -form zusammen.

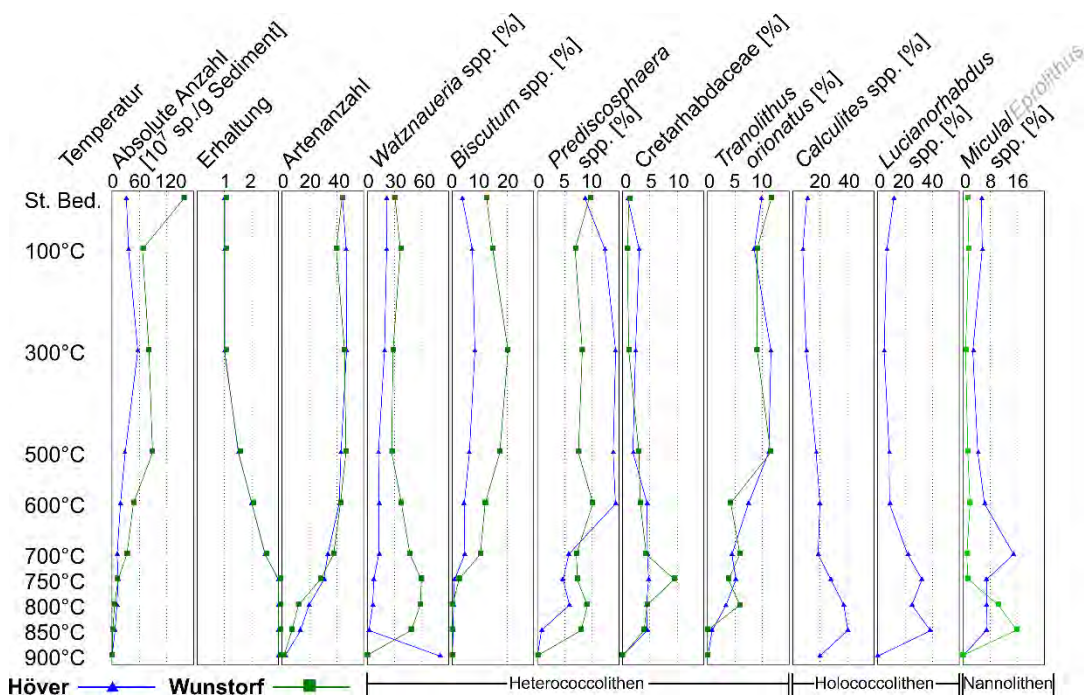


Abbildung 2: Ergebnisse der Zähldaten von Höver (blau, Dreieck) und Wunstorf (grün, Quadrat).

Aussagen über historische Brenntemperaturen

Die hier gewonnenen Ergebnisse können genutzt werden, um die Temperaturen bei der Branntkalkherstellung von historischen Mörteln abzuschätzen. Bei Temperaturen von 900°C oder höher treten nur noch vereinzelt oder keine Nannofossilien auf. Schlecht erhaltene Nannofossil-Vergesellschaftungen, die vorwiegend aus *Watznaueria*, *Holococcolithen* und *Nannolithen* bestehen, weisen auf Brenntemperaturen über 700°C aber unter 900°C hin. Gut erhaltene Nannofossilien mit einer hohen Artenanzahl zeigen Temperaturen unter 500°C an.

Die hier untersuchten Mergelkalksteine haben Karbonatgehalten von 76% und 83%. Im folgenden Schritt ist zu klären, ob Kalk- und Mergelsteine mit deutlich höheren bzw. niedrigeren Karbonatgehalten als in den Testproben ähnliche Ergebnisse zeigen.

Danksagung

Wir danken dem „Geology and Mining Team of Lhoist Germany“ und dem „Calcination Lab Team“ des „Lhoist Business Innovation Center (BIC)“ Nivelles, Belgien für Probenaufbereitung und Brennen der Proben. Ein besonderer Dank geht an S. Méganck („R&D Technician Calcination“) und R. Arancon („Junior R&D Engineer Calcination“).

Literatur

- Bown, P.R. und Young, J.R., 1998. Introduction. In: P.R. Bown, Hrsg. *Calcareous Nannofossil Biostratigraphy*. Dordrecht: Kluwer. S. 1-15.
- Falkenberg, J., Mutterlose, J. und Kaplan, U., 2021. Calcareous nannofossils in medieval mortar and mortar-based materials – a powerful tool for provenance analysis. *Archaeometry*, 63(1), S. 19-39.
- Geisen, M., Bollmann, J., Herrle, J.O., Mutterlose, J. und Young, J. R., 1999. Calibration of the random settling technique for calculation of absolute abundances of calcareous nannoplankton. *Micropaleontology*, 45, S. 437-442.
- Webb, T.L. und Krüger, J.E., 1970. Carbonates. In: R.C. Mackenzie, Hrsg. *Differential thermal analysis*. London: Academic Press. S. 303-342.

Heißkalktünchen - eine alte Technik mit Potential für die Restaurierung?

Thomas Köberle und Heiner Siedel

TU Dresden, Institut für Geotechnik, thomas.koerberle@tu-dresden.de

Kalktünchen sind in der Restaurierung und Denkmalpflege gebräuchliche Anstrichsysteme, die sowohl im Innern als auch im Außenbereich eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den üblichen Tünchen aus eingesumpftem Kalk werden Heißkalktünchen während der Löschphase des Branntkalks, in heißem Zustand, aufgestrichen. Diese Verarbeitung führt zu besonderen Eigenschaften, die nur noch wenigen Handwerkern und Restauratoren bekannt waren. Im Folgenden sollen die von den Anwendern postulierten Besonderheiten naturwissenschaftlich überprüft werden.

Einleitung

Ebenso wie die heiße Verarbeitung von Kalktünchen war auch die Verwendung von Heißkalkmörteln bis vor einigen Jahren nur einer kleinen Zahl von Handwerkern und Restauratoren geläufig. Durch ein von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt 2017 – 2019 gefördertes Forschungsprojekt, welches sich dem Thema widmete, wurden diese historische Techniken in Workshops und einem Abschlusskolloquium vermittelt, dadurch wieder belebt und einem größeren Kreis an Ausführenden und Planern in der Denkmalpflege bekannt gemacht (Köberle, et al., 2019). Parallel dazu konnten die besonderen Eigenschaften naturwissenschaftlich untersucht werden.

Von den Anwendern wurden als hervorzuhebende Merkmale von Heißkalktünchen eine stärkere Auftragsdicke und somit bessere Deckfähigkeit bei besserem Streichverhalten sowie eine bessere Haftung genannt.

Rezepturen und Untersuchungsmethoden

In den Workshops zur Heißkalkverarbeitung wurden auch praktische Versuche mit Heißkalktünchen durchgeführt. Dabei hat es sich herausgestellt, dass ein Mischungsverhältnis von einem Raumteil gepulvertem Branntkalk (CL90, R5, P1) zu vier Teilen Wasser die besten Ergebnisse erbringt. In der Zwischenzeit kann diese Rezeptur als erprobt und etabliert angesehen werden, auch wenn sich die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse auf den im Projekt verwendeten Branntkalk SCHAEFER Precal 30S beziehen und nicht ohne weiteres auf andere Branntkalk übertragen werden können. Testmischungen sind aus diesem Grund vor der Anwendung unerlässlich. Der Branntkalk wird mit einem Mörtelquirl zügig in das vorgelegte Wasser eingerührt. Als gut mit einem Pinsel zu verarbeiten haben sich Mischungen mit Raumteilen von etwa 600 ml herausgestellt. Beim zügigen Verstreichen ist die Heißkalktünche zu Anfang etwa 80°C und zu Ende noch um die 50°C heiß. Um die Heißkalktünchen mit herkömmlichen Mischungen vergleichen zu können, wurden mit derselben Rezeptur Sumpfkalktünchen hergestellt und diese 6 Monate in verschließbaren Kunststoffeimern gelagert.

Untersucht wurde das Fließverhalten der Tünchen auf einer schräg gestellten Glasplatte. Dieser einfache Test ist ursprünglich für Injektionsmassen konzipiert worden (Dähne, 2013, S. 107, Schlütter und Wallasch, 2005, S. 19), lässt sich für Tünchen aber ebenso einsetzen. Die Glasplatte von 100 cm Länge wurde in einem Winkel von 14° aufgestellt (siehe Abbildung 1) und es wurden jeweils 45 ml der heißen und kalten Tünche aufgegeben. Beurteilt wurden die Laufweiten. Des Weiteren wurde die Haftung der Tünchen auf unterschiedlichen Untergründen durch Haftzugmessungen getestet. Dazu wurden Holzstempel (20 x 20 mm) mit doppelseitigem Klebeband auf die Tünchen aufgeklebt und diese mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Z 1445) abgezogen. Ausgewertet wurden die maximal aufgewendete Kraft und das Bruchbild.

Sowohl die Schichtdicke als auch die Mikrostruktur der Tünchen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht (QuantaTM FEG 250 (FEI)).

Ergebnisse und Diskussion

Das Fließverhalten von Heißkalktünchen ist deutlich besser als das von Sumpfkalktünchen derselben Zusammensetzung. In Abbildung 1 erkennt man, dass Sumpfkalktünchen (rechts) sehr viskos sind. Dagegen sind Heißkalktünchen zunächst sehr fließfreudig, dicken im Laufe der Zeit jedoch an (a= 20 Sekunden nach dem Anrühren, b = 60 Sekunden und c = 120 Sekunden). Die Viskosität der Heißkalktünchen nach 120 Sekunden bleibt allerdings dann bis zum Abkühlen in etwa konstant. Die Sumpfkalktünchen wären in der Praxis in der durch die Rezeptur gegebenen Konsistenz kaum verarbeitbar, sie müssten verdünnt werden.

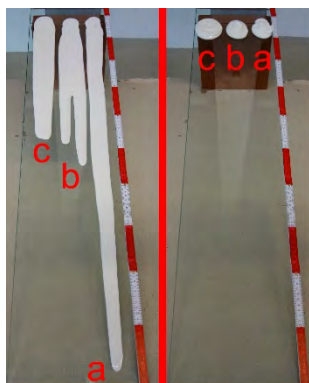


Abbildung 1: Fließverhalten von Heißkalktünchen (links) und Sumpfkalktünchen auf einer schräg gestellten Glasplatte.

Die Haftungsmessungen erbrachten keine eindeutigen Ergebnisse bei Auswertung der reinen Messwerte. Es konnte jedoch anhand der Bruchbilder festgestellt werden, dass die Heißkalktünchen, wie von den Praktikern postuliert, unabhängig vom Betrag der gemessenen Haftzugfestigkeit besser auf den Untergründen haften. Es kam hier öfter zu einem Abreißen des Klebers von der Malschichtoberfläche als zu einem Abreißen der Malschicht vom Substrat oder zu einem Kohäsionsbruch innerhalb der Malschicht. Selbst auf für Kalkanstriche kritischen Untergründen wie Dispersionsfarben und PU-Lacken war eine bessere Haftung feststellbar.

Die Schichtdicken betragen bei den Heißkalktünchen in etwa 140 - 150 μm und waren damit ungefähr doppelt so stark wie bei Sumpfkalktünchen. Dies bestätigt und erklärt die von den Praktikern beobachtete gute Deckfähigkeit der Heißkalktünchen.

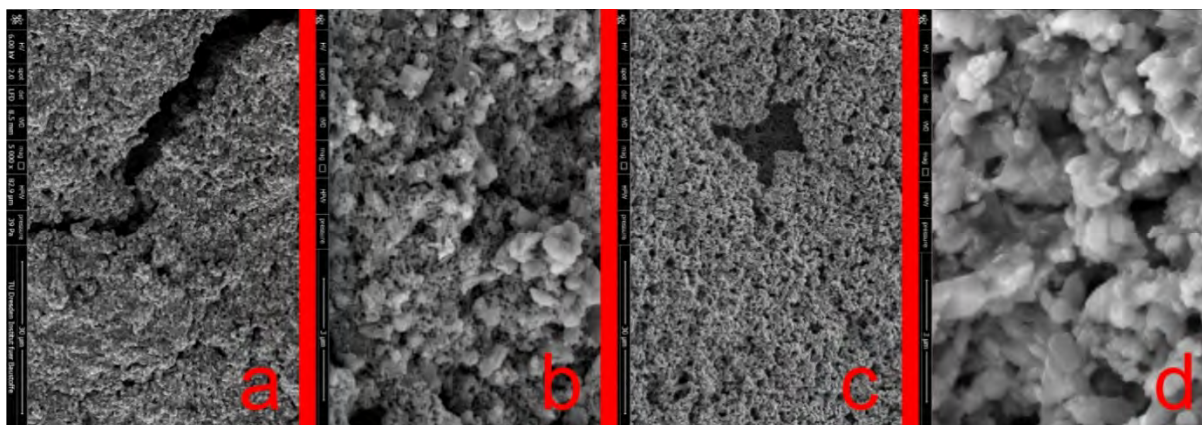


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Sumpfkalktünchen (a+b) und Heißkalktünchen (c+d). Die Maßstäbe sind bei a+c jeweils 30 μm lang, bei b+c jeweils 3 μm .

Analysiert man die Mikrostruktur der Oberflächen und innerhalb von Bruchflächen, dann erkennt man im Rasterelektronenmikroskop, dass sich das Kristallgefüge der beiden Tünchen unterscheiden. In den Sumpfkalktünchen ist nach 3 Wochen nur ein diffuses, schlecht entwickeltes Kristallgefüge sichtbar. In den Heißkalktünchen überwiegt dagegen ein gröberes Gefüge aus größeren, rhomboedrischen Calcitkristallen. In Abbildung 2 ist links eine Aufnahme von der Oberfläche einer Sumpfkalktünche (a) zu sehen. Vergleicht man das Gefüge mit einer Heißkalktünche (c), dann erkennt man, dass die Struktur dichter erscheint und die Kristalle kleiner, diffuser sind.

In höherer Vergrößerung am Bruchbild (Querbruch der aufgetragenen Schicht) ist deutlicher zu sehen, dass die Sumpfkalktünche (b) aus kleinen Calcitkristallen in einer diffusen Matrix besteht. Die Heißkalktünche (d) erscheint hingegen besser kristallin mit größeren, rhomboedrischen Calcitkristallen.

Mit den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die betrachteten Heißkalktünchen bedeutend fließfähiger sind als Sumpfkalktünchen derselben Rezeptur. Die verglichenen Sumpfkalktünchen waren für eine großflächige Verarbeitung eigentlich zu dickflüssig; sie müssten für die praktische Anwendung auf eine besser verarbeitbare Konsistenz verdünnt werden. Selbst in der hier untersuchten dickflüssigen Konsistenz ist jedoch ihre Schichtdicke und damit Deckfähigkeit den Heißkalktünchen unterlegen.

Die Haftung der Heißkalktünchen am Untergrund ist ebenfalls besser, was deren Eignung auch für schwierige Substrate belegt. Erklärbar sind diese Phänomene mit einer schnelleren und größeren Kristallausbildung bei den Heißkalktünchen. Dies ist in ähnlicher Weise auch bei Heißkalkmörteln zu beobachten (Köberle, 2020). Durch ihre gute Deckfähigkeit und ihre gute Verarbeitbarkeit eignen sich Heißkalktünchen demnach gut zum flächigen Tünchen von größeren Oberflächen. Wegen ihrer gröberen Struktur infolge der größeren Calcitkristalle wird vermutet, dass die resultierende kleinere innere Oberfläche sie auch resistenter als Sumpfkalktünchen gegen die lösende bzw. chemische Verwitterung macht (Köberle 2020; s. auch das diese Publikation begleitende Poster). Aufgrund der hohen Temperatur und Alkalität solcher Tünchen sind jedoch bei der Verarbeitung besondere Vorkehrungen des Arbeitsschutzes zu berücksichtigen (Köberle, 2020).

Literatur

- Dähne, A., 2013. *Die Anwendung alkoholischer Calciumhydroxid- Nanodispersionen und Calciumsulfat- Dispersionen für die Konservierung von Putz, Stuck und Malschichten*. Dissertation. Hochschule für Bildende Künste Dresden. https://www.hfbk-dresden.de › Downloads › Diss › Diss_Daehne_2013_eTeil1, abgerufen am 24.10.2019.
- Köberle, T., Zötzel, M. und Siedel, H., 2019. *Entwicklung eines Weiterqualifizierungsangebots zur Baustoffkenntnis und Anwendung von Heißkalkmörtel an umweltgeschädigtem Mauerwerk historischer Bauwerke - Abschlussbericht des DBU-geförderten Projektes (AZ: 33877)*. https://www.hornemann-institut.de/german/epubl_projekte163.php, abgerufen am 21.10.2019.
- Köberle, T., 2020. *Heißkalkmörtel und Heißkalktünchen - Anwendungsgeschichte und naturwissenschaftliche Charakterisierung der Eigenschaften von Heißkalk in der Baudenkmalpflege*. Inauguraldissertation. Hochschule für Bildende Künste Dresden. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa2-730871>, abgerufen am 25.01.2021.
- Schlütter, F. und Wallasch, S., 2005. *Modellhafte Entwicklung von Schutzkonzepten und passiven Anlagen zum Raumklimakonzept am Beispiel der national wertvollen umweltgeschädigten Wandmalereien im Schloss Rossewitz - Abschlussbericht des DBU Forschungsprojektes AZ14964-45*. <http://www.mpa-bremen.de/www/fileadmin/pdf/DBU-Rossewitz-Abschlussbericht.pdf>, abgerufen am 24.10.2019.

Am Mörtel hängt doch alles – Informationen zur Rohmaterialnutzung und Mörtelentwicklung durch die Petrographie und Röntgenmikrodiffraction

Beatrice Boese^{1,2}, Silvia Amicone^{1,3}, Frerich Schön², Thomas Schäfer² und Christoph Berthold¹

¹ Competence Center Archaeometry – Baden-Wuerttemberg, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Deutschland

² Institut für Klassische Archäologie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Deutschland

³ Institute of Archaeology, University College London, United Kingdom

Abstract

Die Stadt Solunt (Sizilien) soll laut der historischen Überlieferung durch die Phönizier im 8. Jh. v. Chr. gegründet, im frühen 4. Jh. v. Chr. zerstört und im späten 4. Jh. v. Chr. an anderer Stelle – auf dem Monte Catalfano – wieder errichtet worden sein. Für letztere existieren in der Forschung unterschiedliche Datierungen der heute noch sichtbaren Strukturen, wobei die Zeitspanne zwischen dem späten 4. und 1. Jh. v. Chr. liegt.

Dieser Widerspruch wurde zum Anlass genommen neue Untersuchungen im Rahmen des *Tübinger Mörtelprojekts* an bisher häufig unbeachteten Baumaterialien wie Mörtel, Putze und verwandte Stoffe eines baugeschichtlich aufgearbeiteten Gebäudes, dem sogenannten *Ginnasio* in Solunt, durchzuführen.

Ziel war es, weitergehende Informationen über die Rohmaterialien, die Entwicklung von Mörteltechniken und Datierungsmöglichkeiten zu gewinnen. Durch petrographische Untersuchungen sowie der Röntgenmikrodiffraction (μ -XRD²) sollen die Mörteltypen, deren Zusammensetzung und die Herkunft des verwendeten Rohmaterials ermittelt, sowie Entwicklungen innerhalb eines Mörteltyps und mögliche Korrelationen zur funktionalen Verwendung sichtbar gemacht werden. Auch relativ-chronologische Informationen zusammen mit Radiokarbondatierungen liefern weitere Hinweise. Insgesamt leistet diese Arbeit einen wesentlichen Beitrag zum besseren Verständnis der antiken Architektur unter der Verwendung archäometrischer Techniken und zeigt deren Potenzial auch in diesem Umfeld auf.

© 2021 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

Stein Baustoffe

Zillertaler Granat – Studien zum kulturellen Erbe des ostalpinen (Halb-)Edelstein-Gewerbes im Spiegel interdisziplinärer Forschung

Gert Goldenberg, Peter Tropper, Gunda Barth-Scalmani, Gertraud Zeindl, Katharina Weiskopf, Bianca Zerobin, Roland Köchl, Simon Wagner und Walter Ungerank

Fragestellungen, Quellenlage und interdisziplinärer Forschungsansatz

In den Hochlagen des Zillertals in Nordtirol wurde vom späten 18. bis frühen 20. Jahrhundert Granat abgebaut und zu Rohsteinen für den Edelsteinmarkt verarbeitet. Zwei Familien waren an der Gewinnung des Minerals und dem Handel mit Granat beteiligt. Zillertaler Granat wurde vor allem an Edelsteinschleifereien in Böhmen geliefert, wo die Weiterverarbeitung zu geschliffenen Steinen und Granatschmuck erfolgte. Im Rahmen eines vom Forschungszentrum HiMAT an der Universität Innsbruck gemeinsam mit dem Tiroler Landesarchiv und dem Hochgebirgs-Naturpark Zillertaler Alpen geplanten Projektes soll das kulturelle Erbe dieser historischen ostalpinen „Kleinindustrie“ aus verschiedenen Blickwinkeln beleuchtet und für eine museale Präsentation aufbereitet werden. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der archäologischen Untersuchung der materiellen Hinterlassenschaften, dem Studium und der Archivierung der schriftlichen Quellen sowie der mineralogisch/geochemischen Charakterisierung des Zillertaler Granats. Ziel dieser Studien ist es, die Sozial- und Wirtschaftsgeschichte dieser historischen Kleinindustrie und ihrer weitreichenden Handelsnetzwerke im Gebiet der ehemaligen Habsburgermonarchie zu rekonstruieren.

„Granatenklauber“ am Rossrücken – Leben und Arbeiten unter Extrembedingungen

Über das Leben der Granatarbeiter („Granatenklauber“/„Granatler“) in einer hochalpinen Extremlandschaft berichtet u. a. Ludwig von Hörmann (1877) in einem Beitrag zur Geschichte der Sitten und Kleinindustrie in den Alpen. In Verbindung mit anschaulichen Holzstichen von Richard Püttner (1872) und Georg Arnould (1878), auf denen sowohl die Granathütten als auch der Arbeitsalltag und die Arbeitsgeräte abgebildet sind, liefern diese Schilderungen einen tiefen Einblick in die Arbeits- und Lebenswelt der „Granatenklauber“.

Am Rossrücken im Zemmgrund finden sich heute noch zahlreiche Ruinen und Hinterlassenschaften aus der Zeit der Granatarbeiten, die in ihrer Gesamtheit ein einzigartiges Kulturerbe im Herzen des Hochgebirgs-Naturparks Zillertaler Alpen darstellen. Hierzu gehören Abbaustellen sowie die Überreste von Granathütten (Poch- und Klaubwerkstätten) in der Nähe der in großer Höhe abgebauten Granatvorkommen. Am Fuß des Rossrückens stehen die stark verfallenen Ruinen einer ehemaligen mit Wasserkraft betriebenen Granatmühle/Granatstampfe, in der das Mineral aus dem Glimmerschiefer gebrochen wurde. In Trommelkästen aus Holz wurden die vom Gestein getrennten Granate weiterbearbeitet bis nur noch die qualitätvollsten Stücke übrigblieben, die dann als „getrommelte Granate“ ins Tal transportiert und von dort aus verhandelt wurden.

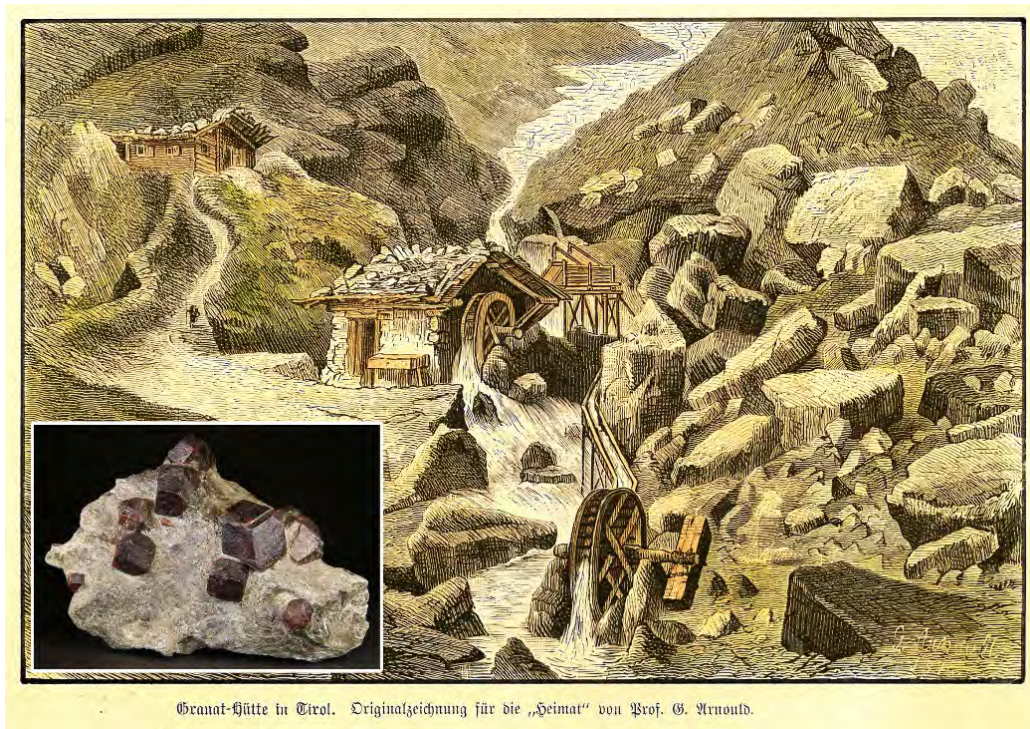


Abbildung 1: Granatstufe / Granat-Hütten im Zemmgrund im Zillertal, Holzstich von G. Arnould 1878 (Archiv: W. Ungerank).

Das Granatgeschäft im Zillertal – die Familien Kreidl und Hofer

Andrä Kreidl aus Mayrhofen erhielt 1747 das erste Schürfrecht auf Granat am Rossrücken im Zemmgrund. Zu Beginn wurde der Granat als Rohmaterial für die Flintensteinproduktion abgebaut. Später setzte die Vermarktung des Granats als (Halb-)Edelstein ein, die wesentlich gewinnbringender war. Während zunächst eine Edelsteinschleiferei in Salzburg mit dem begehrten Mineral beliefert wurde, begann mit der Genehmigung zur Ausfuhr der Granate um 1805 das „internationale“ Geschäft. Edelsteinschleifereien in Böhmen waren fortan die wichtigsten Abnehmer. Dort hatte sich im 18. Jahrhundert auf der Grundlage qualitätvoller heimischer Granatvorkommen ein Zentrum der Granatschleiferei entwickelt.

1837 begann auch Josef Hofer mit der Granatgewinnung und dem Granathandel im Zillertal, der seine Aktivitäten aufgrund der bereits ausgedehnten Schürfrechte der Familie Kreidl im Zillertal auf das Ahrntal in Südtirol sowie auf die Nockberge bei Radenthein in Kärnten konzentrierte. Die Handelsniederlassung der Familie Hofer sowie Werkstätten zur Verarbeitung des Granats zu Handelsware befanden sich in Zell am Ziller. Beide Familien führten das Granatgewerbe bis Anfang des 20. Jahrhunderts fort.

Da die nach Böhmen gelieferten Granate aus den Ostalpen nach deren Verarbeitung zu geschliffenen und polierten Steinen zumeist unter dem Namen „Böhmischer Granat“ zu den Juwelieren und in den Handel gelangten, ist es heute schwierig, in einem historischen Schmuckstück Granat aus dem Zillertal oder aus Kärnten wiederzuerkennen. Erschwerend kommt hinzu, dass in dieser Zeit auch zahlreiche Granatschleifereien im Schwarzwald (Waldkirch, Freiburg, Kinzigtal) betrieben wurden, die vorwiegend „Böhmischen Granat“ verarbeiteten. Aus kunsthistorischer Sicht fällt Granatschmuck des 18., 19. und frühen 20. Jahrhunderts in die Epochen Biedermeier, Historismus und Jugendstil.

Sammlungen und Archivbestände zum Thema Zillertaler Granat

Umfangreiche Sammlungen von Granatstufen, Objekten aus der Betriebszeit des Granat-gewerbes (Werkzeuge, Gerätschaften, Restbestände von Handelsware) und handschriftlich verfassten Dokumenten aus dem 19. und frühen 20. Jahrhundert befinden sich im Besitz der Nachfahren der Familien Hofer und Kreidl sowie des Zillertaler Mineraliensammlers und Chronisten Walter Ungerank. Dieses Material steht für eine Dokumentation und detaillierte Untersuchung im Rahmen des interdisziplinären Forschungsprojektes zur Verfügung. Es erzählt, zusammen mit den Bodendenkmälern im Hochgebirge, die spannende Geschichte einer historischen, von Vergessenheit bedrohten ostalpinen Kleinindustrie, die weitreichende überregionale Handelsnetzwerke auf dem Territorium der ehemaligen Habsburgermonarchie unterhielt und ihre Produkte auf dem Edelsteinmarkt gewinnbringend absetzen konnte.

Die mineralogisch/geochemische Analyse des Granats

Ein Ziel des Projektes ist es, mit Hilfe zerstörungsfreier Analysemethoden charakteristische Merkmale der verschiedenen Granatvarietäten aus den Ostalpen im Vergleich zu den böhmischen Granaten zu erarbeiten, um so ein Werkzeug für deren Differenzierung in historischen Schmuckstücken zu erhalten. Ausgangspunkt ist die mineralogisch/petrologische Untersuchung der Granatvorkommen in den Zillertaler Alpen sowie der Granatrückstände aus den historischen Aufbereitungshalden. Während der Zillertaler Granat aus metamorphen Glimmerschiefern als Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ vorliegt, handelt es sich beim böhmischen Granat um chromhaltigen Pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ magmatischen Ursprungs. Dieser markante Unterschied im Chemismus lässt eine gute Unterscheidung der ostalpinen Granate von den böhmischen Granaten erwarten. Mit Hilfe mineralogisch/geochemischer sowie spektroskopischer Methoden soll die Zusammensetzung des Granats aus den verschiedenen Vorkommen im Zillertal, im Ahrntal, in Radenthein und in Böhmen in ihrer ganzen Bandbreite bestimmt, charakterisiert und verglichen werden. Ziel ist es, nach weiteren signifikanten Merkmalen zu suchen, die eine Unterscheidung zwischen böhmischem und ostalpinem Granat erlauben.

Literatur

- Gilg, H.A., Gast, N. und Calligaro, T., 2010. Vom Karfunkelstein. In: L. Wamser, Hrsg. *Karfunkelstein und Seide. Neue Schätze aus Bayerns Frühzeit*. Regensburg: Pustet. S. 87-100.
- Hörmann, L. v., 1877. *Tiroler Volkstypen. Beiträge zur Geschichte der Sitten und Kleinindustrie in den Alpen*. Wien: Carl Gerold's Sohn.
- Leute, M.A. und Götzinger, M.A., 2001. Einschlusscharakterisierung von Zillertaler Schmuckgranaten, Tirol, Österreich. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 146, S. 175-177.
- Pindur, P. und Heuberger H., 2008. Zur holozänen Gletschergeschichte im Zemmgrund in den Zillertaler Alpen, Tirol/Österreich (Ostalpen). *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, 42(2), S. 21-89.
- Püttner, R., 1872. Bei den Tiroler Granatenklaubern. *Die Gartenlaube*, 31, S. 505-507, 510.
- Ungerank, W., 1997. 250 Jahre Zillertaler Granat. In: R. Augsten, Hrsg. *Zillertal. Das Tal der Gründe und Kristalle*, ExtraLapis 12. München: C. Weise. S.12-25.
- Ungerank, W., 2015. Granat aus den Ost-Alpen. Geschichte, Verarbeitung und Nutzung. In: T. Stöllner und K. Oeggel, Hrsg. *Bergauf – Bergab. 10.000 Jahre Bergbau in den Ostalpen*, Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum 206. Bochum: Marie Leidorf, S. 593-597.

Understanding the production of shellac records during and shortly after World War II using non-invasive XRD

Hieronymus Hoelzig, Sebastian Blanke and Gert Kloess

Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Scharnhorststr. 20, D-04275 Leipzig, hieronymus.hoelzig@uni-leipzig.de

From the late 19th century until the early 1960s, shellac records were the essential sound carrier in many parts of the world, including Germany (Gronow, 1983). We analysed 63 German, 4 Czechoslovakian and 4 Soviet shellac records from 1919 to 1960 and 13 different labels (examples in Figure 1) using non-destructive X-ray diffraction. The samples were measured in a Bruker D8 DISCOVER with $\text{CuK}\alpha$ radiation in the range of 5° to 70° in 2θ for 3600 s of measuring time each.

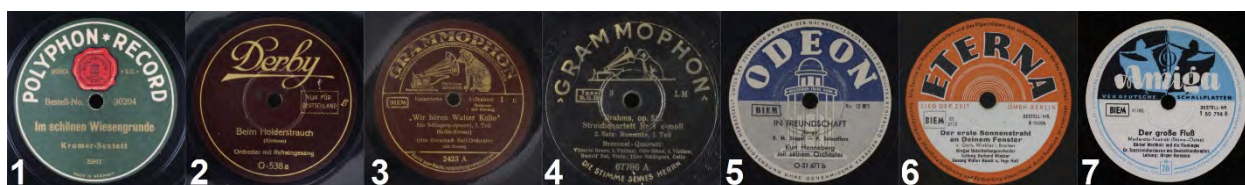


Figure 1: Labels of some sample shellac records from Germany; dating: 1) 1919/20, 2) 1926/28, 3) 1936, 4) 1941, 5) 1946/49, 6) 1951, 7) 1960.

The mass fractions of crystalline phases were quantified via Rietveld refinement using TOPAS software. Due to methodology, this study does not consider the amorphous components such as shellac itself. Quartz, baryte, clay minerals, mica, feldspar, calcite and other crystalline phases were found using DIFFRAC.EVA software (see Figures 2 and 3). The admixture of 30 to 80 mass-% of crystalline components (e.g. slate powder or baryte) is documented for shellac records from different countries (de Bell, 1944; Wood & Miller, 1949; Nguyen, et al., 2011), presumably aiming at

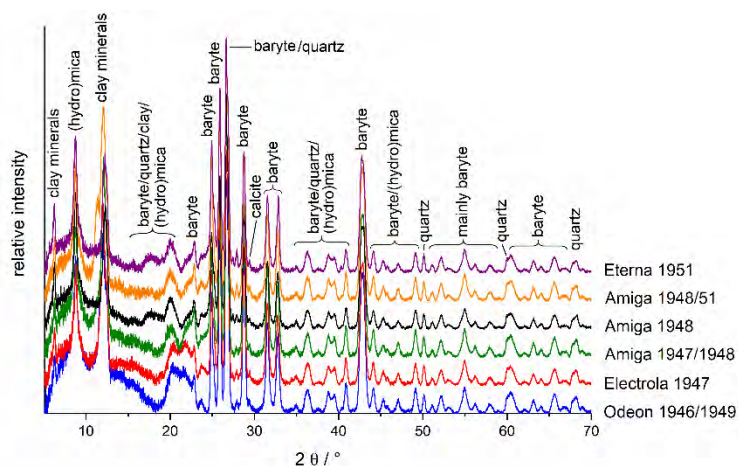


Figure 2: Similar diffractograms of post-war shellac records.

enhanced mechanical or thermal stability and reduced production costs. A small flexi disc and a postcard record were also analysed, but showed no crystalline phases and presumably consist almost entirely of shellac and amorphous black carbon. For the quantification of the phyllosilicates, different minerals such as clinocllore, chlorite, kaolinite, muscovite or illite ("hydromica") were included in the Rietveld refinements. The structural models were chosen for each measurement depending on the refinement quality achieved from it. Due to difficult differentiation of some of these minerals among each other – due to crystallographic-chemical similarities, low crystallinity and distinct preferred orientations – they are grouped to "clay minerals" and "(hydro)mica" (Figure 3). Additional measurements in the range 2° to 5° in 2θ with 30 s measuring time, respectively, showed no further analytically usable reflexes.

enhanced mechanical or thermal stability and reduced production costs. A small flexi disc and a postcard record were also analysed, but showed no crystalline phases and presumably consist almost entirely of shellac and amorphous black carbon. For the quantification of the phyllosilicates, different minerals such as clinocllore, chlorite, kaolinite, muscovite or illite ("hydromica") were included in the Rietveld refinements. The structural models were chosen for each measurement depending on the refinement quality achieved from it. Due to difficult differentiation of some of these minerals among each other – due to crystallographic-chemical similarities, low crystallinity and distinct preferred orientations – they are grouped to "clay minerals" and "(hydro)mica" (Figure 3). Additional measurements in the range 2° to 5° in 2θ with 30 s measuring time, respectively, showed no further analytically usable reflexes.

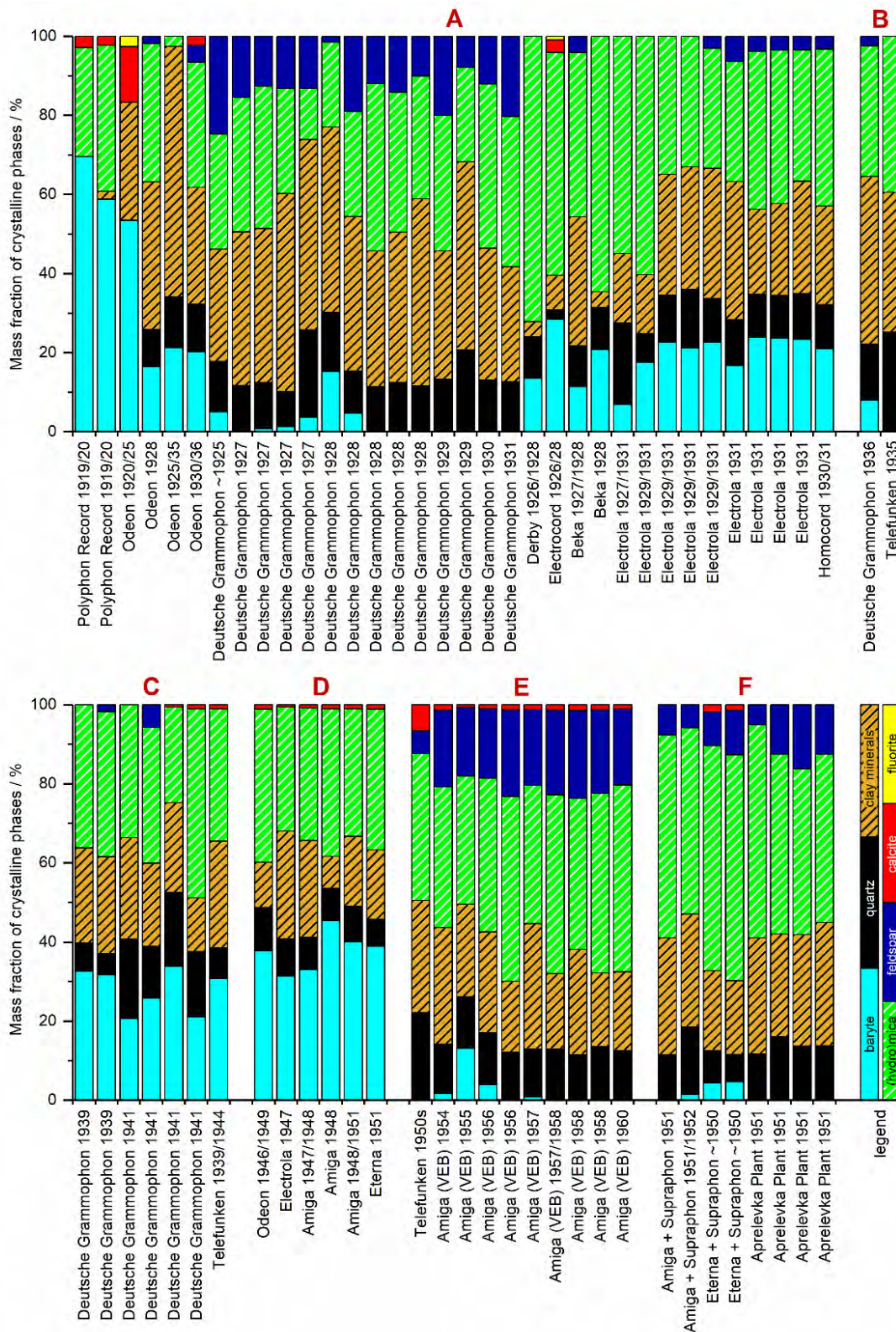


Figure 3: Crystalline phase composition of shellac records with assignment to time of origin and provenance: A) Weimar Republic (or Nazi Germany, before WWII), B) Nazi Germany, before WWII, C) WWII, D) post-war period, E) mid to late 1950s, A to E) production in Germany, F) post-war production outside Germany; legend at bottom right; sample designations on x-axis according to production company and dating.

The results of the crystalline phase quantifications are visualized in Figure 3 and they suggest comparatively high similarities of the records from WWII and, especially, post-war period across different labels. This is additionally exemplified in Figure 2. In the course of the shellac record era, it

was common at times to offer a discount on phonograph record purchases, provided that the customer returned one or more old records for recycling. Due to material shortages during and shortly after WWII, the return of old records for the purpose of acquiring new ones was even mandatory at that time. This could have led to a homogenization of the material, a suggestion already indicated in our previous study regarding 2 similar post-war shellac records (Hoelzig, et al., 2019). War-related restrictions – destructed factories due to air raids, phonograph factories rededicated to armament production or limited access to mining sites for the raw material – may also explain the mineralogical similarities.

The comparatively high baryte mass fractions of WWII and post-war records could also be traced back to the recycling practice or other war-related circumstances. Although the highest baryte content of more than 50% was found in our 2 oldest specimens from 1919/1920, in later Weimar Republic records, this proportion is much lower to non-existent. Besides, baryte mass fractions are between 20 and 34% across all labels for specimens from WWII and between 31 and 46% for those from the post-war period (1946 to 1951). For non-German records from the early 1950s (some of them issued by the East German labels *Amiga* and *Eterna* but pressed in cooperation with the Czechoslovakian *Supraphon* outside Germany) and German records from the mid to late 1950s, the baryte content is again much lower. The high baryte content during and shortly after the war suggests a deliberate addition, presumably as a consequence of the recycling. Possible reasons for the increased addition of baryte could be the compensation of material scarcity and the enhancement of mechanical stability since the recycling process could result in a loss of material quality. On the other hand, the reduction of the baryte content in the course of the 1920s and then again in the 1950s indicates that other mineral fillers were preferred under better economic conditions. US patents from the 1930s mention a striking influence of the starting material's composition on the plasticity during the moulding process and the resistance of the product to abrasion by the needle (Sumner, 1930; Symonds, 1934). Finally, the sound quality should also be considered. All in all, baryte seems to be a suitable but not preferred filler for shellac records.

Our study exemplifies varying economic strategies in different historical periods. A few measurements on records from outside Germany point out that a follow-up of these analyses promises further insights. Figure 3-E might indicate differences between West German (*Telefunken*) and East German (*Amiga*) records from the mid to late 1950s, but further sampling is necessary for this. Finally, non-crystalline components, the influence of grain size and, in general, a relationship between phase composition and sound quality could be investigated in future studies.

Acknowledgements

We would like to thank Hagen Pfau, Lennart Günzel and Sieglinde Holzknacht for their support.

References

- De Bell, J.M., inventor, Hercules Powder Company, assignee. Shellac substitute. United States patent US 2359972. 1944 Oct 10.
- Gronow, P., 1983. The Record Industry: The Growth of a Mass Medium. *Popular Music*, 3, pp. 53–75.
- Hoelzig, H., Günzel, L., Blanke, S. and Kloess, G., 2019. Phase composition of mineral fillers in historical shellac records. In: C. Herm, S. Merkel, M. Schreiner and R. Wiesinger, eds. *Archäometrie und Denkmalpflege 2019: Jahrestagung an der Akademie der Bildenden Künste Wien, Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst*, 11.-14. September 2019, Metalla Sonderheft 9. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum, pp. 33-35.
- Nguyen, T.-P., Sené, X., Le Bourg, É. and Bouvet, S., 2011. Determining the Composition of 78-rpm Records: Challenge or Fantasy. *ARSC Journal*, 42, pp. 27–42.
- Sumner, R.E., inventor, Calco Chemical Company, assignee. Shellac composition. United States patent US 1781711. 1930 Nov 18.
- Symonds, J.E., inventor, United Research Corporation, assignee. Phonograph record and process of manufacture. United States patent US 1946597. 1934 Feb 13.
- Wood, L.A., Miller, W.P., inventors, Radio Corporation of America, assignee. Phonograph record composition containing as a binder shellac and coumarone-indene resin. United States patent US 2487746. 1949 Nov 8.

Back to the source: the circulation of goods in the precolonial Caribbean

Alice C. S. Knaf^{1*}, Habiba Habiba^{2,6}, Catarina Guzzo Falci³, Casper J. Toftgaard^{4,5}, Chloé A. P. A. Buytendijk¹, Janne M. Koornneef¹, Annelou van Gijn³, Ulrik Brandes⁶, Corinne L. Hofman³ und Gareth R. Davies¹

¹Department of Earth Sciences, Free University Amsterdam, NL, ²CSIRO's Data61, Campbelltown North, New South Wales, AUS, ³Faculty of Archaeology, Leiden University, Leiden, NL, ⁴SAXO Institute, University of Copenhagen, Copenhagen, DK, ⁵National Museum of Denmark, Copenhagen, DK, ⁶Department of Humanities, Social and Political Sciences, ETH Zürich, Zürich, CH, *Now at: Institute for the Preservation of Cultural Heritage, Yale University, New Haven, USA.

To understand the full cultural significance of an archaeological object a comprehensive “material archive” is required. This archive should include information about the raw material(s) that make up an object, their sources and distribution histories, the technological context of object manufacture with respect to the on-going exchange of techniques and methods and their correlation with stylistic or iconographic aspects of the art object. In the Caribbean, lithic artefacts comprise a significant portion of precolonial site assemblages, including formal and expedient implements, and bodily ornaments. For their manufacture, the island communities employed a high diversity of lithologies, including amethyst, carnelian, rock crystal, diorite, jadeite jade, omphacite jade, nephrite jade, calcite, and turquoise. Their sources are heterogeneously distributed or even absent in the Caribbean archipelago suggesting extensive exchange networks between islands and the mainland. There is multiple evidence that in the Ceramic Age (500BC to AD1500) jadeite- and omphacite jade were frequently employed for celt production and complex incised artefacts, like beads, pendants and figurines. Within the Greater Caribbean, jade sources are only known in Guatemala (GM) (Harlow, 1994), eastern Cuba (CU) (García-Casco, et al., 2009) and the northern Dominican Republic (DR) (Schertl, et al., 2012), establishing that jade items have been traded over vast distances. These patterns of exchange potentially provide fundamental information about former mobility networks between different islands and how precolonial societies were organized and operated.

Provenance assessment of 102 Ceramic Age lithic artefacts from sites on Grenada (GRD), St. Vincent (STV), the US Virgin Islands (VI, St. Croix, St. John and St. Thomas), the DR and CU was undertaken on jadeite, jadeite jade, omphacite jade, omphacite and semi-precious quartz varieties using trace elements (TE) and radiogenic isotopes (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd). Novel micro-invasive portable laser ablation (pLA) sampling of jade artefacts was performed followed by a low-blank geochemical procedure (Knaf, et al., 2017), whereas destructive analyses were carried out for quartz varieties. We investigated TE abundances by ICPMS and isotopic compositions using TIMS equipped with 10¹³Ω feedback resistors. A comprehensive in-depth examination of jade adornments from St. Croix, combining typo-technological and microwear analysis, was compared to other lithologies used for pre-colonial ornaments (Knaf, et al., under review).

Neodymium isotope ratios determined for amethyst and carnelian paraphernalia recovered from GRD, revealed sources of Proterozoic age pointing towards cratonic South American (SA) provenances. Results of TE analyses from jade artefacts were compared to a source rock database by employing a logistic multi-class regression approach to predict raw material origin (Knaf, et al., accepted). Almost two-third of jades recovered from GRD have their origin in GM (65%) suggesting a strong tie with the mainland and evidencing the importance of GRD as an economic linchpin to Caribbean islands. One-third (35%) of jade objects can be sourced back to CU and the DR testifying that Pearls exchange network also spanned northwards over the Lesser Antilles Islands arc (Knaf, et al., submitted). The study of ornaments recovered from St. Croix revealed the use of specific lithologies suggesting strong ties to Indigenous communities on Puerto Rico than other Lesser Antillean Islands. More than two-third (71%) of jade celts and bodily ornaments from the

VI have their origin in CU and the DR, while 28% feature a GM signature which agrees with the findings of typo-technological and micro-wear analyses emphasizing a stronger connection with Greater Antilles islands (Knaf, et al., under review). Most of the jade celts (89%) from a site close to the DR jade source (< 20km), where a jade workshop was excavated, and which probably served as a distribution centre, feature a local geochemical fingerprint. Still 10% have an exotic, GM origin (Knaf, et al., accepted).

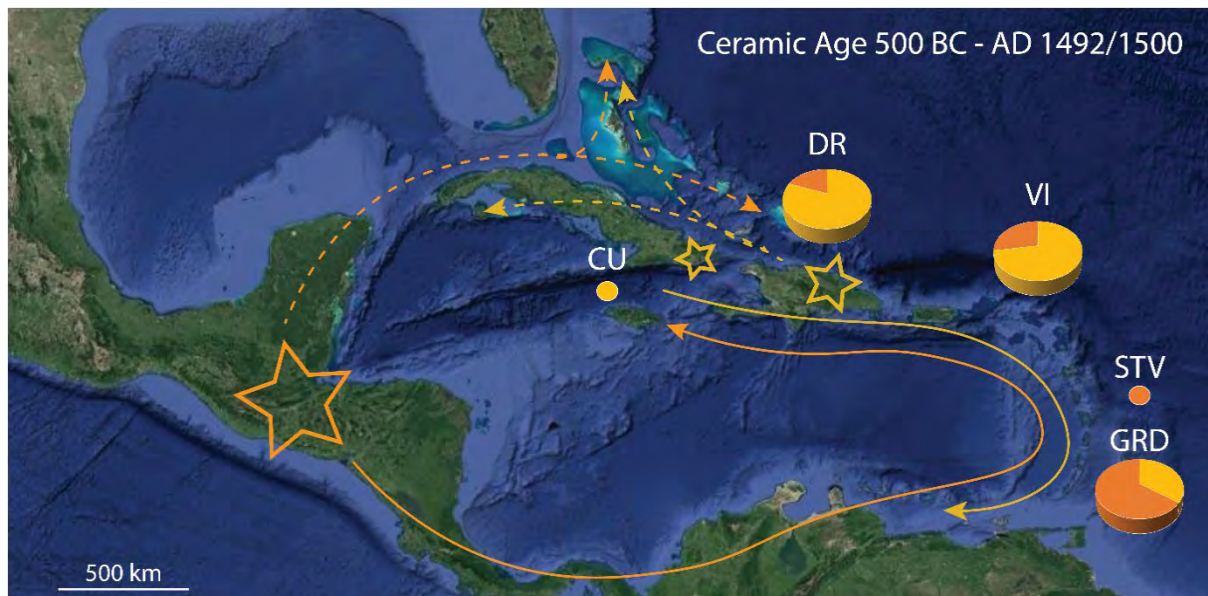


Figure 1: Illustration of indigenous jade exchange and mobility routes in the precolonial Caribbean. Stars indicate jade sources with size proportional to area of the source regions (area with tectonic blocks): orange the GM jade sources (north and south of the Motagua Fault Zone, 210 x 100 km²), in yellow jade sources on the DR (25 x 35 km²) and CU (5 x 7 km²). Concluded route for down the line exchange from GM to Greater Antilles Islands is retraced by an orange arrow, whereas a yellow arrow is visualizing the circulation of jade from the CU and DR sources. Dashed orange (GM source) and yellow (DR/CU sources) arrows are indicating alternative exchange paths. Jade provenance of artefacts (n=number of artefacts) are represented by pie charts (n>1) and filled circles (n=1), recovered from CU (100% DR/CU), the DR (n=21, 89% DR/CU), the VI (n=29, 71% DR/CU), STV (100% GM), and GRD (n=37, 65% GM) (Knaf, et al., submitted).

Our results demonstrate that the precolonial pan-Caribbean exchange and trade occurred on a more complex scale than previously thought involving extensive use of sources in SA, GM, CU and the DR. Based on a limited number of occurrences, this research detected a dominant GM provenance of jade objects in the southern Caribbean area that diminishes northwards in the Lesser Antilles arc to the Greater Antilles. Conversely, the percentage of jade objects with a CU or DR origin decreases towards the SA mainland (Figure 1). The distribution pattern of provenances of jade objects retrieved from Caribbean islands leads to the conclusion that, apart from other possible paths, GM jade entered the Caribbean over the SA mainland connecting to Lesser Antillean Islands, and further northward by down the chain exchange; and vice versa CU and DR jade being traded southwards the Lesser Antilles Islands arc. A crucial question which cannot be answered with the limited data set of this research is, whether GM jade found on the Great/Northern Antilles was imported over the western Yucatan peninsula or came over the southern transportation route via Venezuela and Pearls on GRD (Figure 1). Further research is recommended to focus on the origin of jade artefacts retrieved from CU, Jamaica, Haiti, Puerto Rico and the Lucayan Archipelago (Bahamas plus Turks and Caicos Islands) to present the spatially distribution of the provenance of Ceramic Age jade artefacts in the Caribbean in its entirety. The SIBA (Stone Interchanges in the Bahamas Archipelago) project with an emphasis on Lucayan jade artefacts uses a combined approach of typology and provenance analyse (Ostapkowicz, et al., accepted). Project SIBA brings together the largest corpus of Lucayan jade artefacts ever assembled (> 300) from eight

international museums, including Smithsonian's National Museum of the American Indian and the National Museum of Natural History, the American Museum of Natural History, and the Peabody Museums at Yale and Harvard. This study will contribute to better establish if trading networks were regional in the northern Antilles and Lucayan Archipelago, e.g. were jades transported only from the most local sources (DR and CU) or were the GM sources also utilised suggesting marine trading routes were important. In the context of understanding trade within the Bahamian Archipelago this is an important question to answer. Moreover, within the Nexus 1492 project pLA sampling of artefacts found on and currently present at public institutions in Puerto Rico and Barbados continued in 2019. The results will improve our understanding of the wider social, political and economic connections between Caribbean islands and its wider setting.

In summary, this study unravels indigenous long-distance transfers (> 4000km) of raw materials, pre-forms or finished quotidian and ceremonial objects during the Ceramic Age connecting Caribbean islands with the Central- and South American continent. This is the first holistic study that combines a comprehensive trace elemental and multi-isotopic database of known circum-Caribbean jadeite and omphacite jade source rocks in combination with geochemical fingerprints of Ceramic Age jade artefacts recovered from several Greater and Lesser Antilles Islands. The verification of widespread trading relations between precolonial groups in GM and Hispaniola, as well as on Lesser Antilles Islands is something that has not previously been determined. The impact of the projects' results and conclusion for Caribbean archaeology is major, as it contributes to reconstruct the prehistory of the Caribbean.

References

- García-Casco, A., Vega, A. R., Párraga, J. C., Iturralde-Vinent, M. A., Lázaro, C., Quintero, I. B., Agramonte, Y. R., Kröner, A., Cambra, K. N. and Millán, G., 2009. A new jadeitite jade locality (Sierra del Convento, Cuba): first report and some petrological and archeological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158(1), pp. 1.
- Harlow, G. E., 1994. Jadeitites, albitites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(1), pp. 49-68.
- Knaf, A. C. S., Guzzo Falci, C., Habiba, Toftgaard, C. J., Koornneef, J. M., van Gijn, A., Brandes, U., Hofman, C. L. and Davies, G. R. under review. A holistic microwear and provenance study of pre-colonial jade objects from the Virgin Islands: Unraveling mobility networks in the wider Caribbean. *Journal of Archaeological Science: Reports*.
- Knaf, A. C. S., Habiba, H., Buytendijk, C. A. P. A., Hofman, C. L. and Davies, G. R. submitted. Reconstructing indigenous exchange and mobility networks in the circum-Caribbean by investigating the source of pre-Hispanic jade, amethyst and carnelian celt and lapidary from Pearls, Grenada, Lesser Antilles.
- Knaf, A. C. S., Habiba, H., Shafie, T., Koornneef, J. M., Hertwig, A., Cárdenas-Párraga, J., García-Casco, A., Schertl, H.-P., Maresch, W. V., Harlow, G. E., Hofman, C. L., Brandes, U. and Davies, G. R. accepted. Trace elemental and multi-isotopic (Sr-Nd-Pb) characterisation and discrimination analysis of jadeite-jade and omphacite-jade in the Greater Caribbean: Implications for precolonial inter-islands exchange networks. *Journal of Archaeological Science*.
- Knaf, A. C. S., Koornneef, J. M. and Davies, G. R., 2017. "Non-invasive" portable laser ablation sampling of art and archaeological materials with subsequent Sr-Nd isotope analysis by TIMS using 1013 Ω amplifiers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(11), pp. 2210-2216.
- Ostapkowicz, J., Knaf, A. C. S. and Davies, G. R. accepted. Smithsonian collections, Lucayan histories: The research potential of legacy collections from The Bahamas and Turks and Caicos Islands.
- Schertl, H.-P., Maresch, W. V., Stanek, K. P., Hertwig, A., Krebs, M., Baese, R. and Sergeev, S. S., 2012. New occurrences of jadeitite, jadeite quartzite and jadeite-lawsonite quartzite in the Dominican Republic, Hispaniola: petrological and geochronological overview. *European Journal of Mineralogy*, 24(2), pp. 199-216.

Autorenverzeichnis

Albarède, F.	28	Csuk, R.	111
Alfeld, M.	106	Daszkiewicz, M.	46, 49
Alktash, N.	124	Davies, G.	154
Amicone, S.	58, 145	Degenhart, G.	86, 130
Amthauer, G.	24	Derks, H.	32
Angerer, T.	86	Dietemann, P.	101
Attia, E.	77	Dietz, G.	63
Barth-Scalmani, G.	148	Dobsack, T.	83
Baumer, U.	98, 101	Drewello, R.	71
Behrendt, S.	38, 41, 52, 55	Egg, M.	120
Bellendorf, P.	71	Eggert, G.	127
Bente, K.	74	Fabian, P.	12
Berger, D.	15	Falkenberg, J.	136, 139
Berthold, C.	58, 74, 145	Finkenauer, A.	38, 41
Bezur, A.	117	Friedrich, K.	38, 41
Blanke, S.	151	Fritzsche, D.	77
Blichert-Toft, J.	28	Fuhrmann, A.	90
Boese, B.	58, 145	Furche, A.	133
Bourgon, N.	80	Gätjen, J.	42
Brandes, U.	154	Gerhard, N.	15
Brauns, M.	15	Giering, S.	93
Brüggemann, G.	15	Goldenberg, G.	148
Buytendijk, C.	154	Goren, Y.	12
Chalhoub, A.	124	Greifelt, T.	26
Collet, P.	77	Greiff, S.	32
Conard, N.	60	Guzzo Falci, C.	154

Gwerder, D.	120	Klein, S.	18, 26
Habiba, H.	154	Kloess, G.	151
Hark, R.	117	Kloth, O.	35
Hartmann, S.	32	Knaf, A.	117, 154
Hauptmann, A.	18	Köchler, R.	148
Heck, P.	130	Kobbe, F.	21
Helmreich, C.	21	Köberle, T.	142
Helmy, H.	80	König, A.	74
Heinze, L.	58	Koornneef, J.	154
Henniges, U.	63	Kramell, A.	111
Herm, C.	90	Krekel, C.	127
Hinrichs, J.	21	Kronz, A.	42
Hofmann, P.	133	Lambrugo, C.	58
Hofman, C.	154	Lemasson, Q.	60
Hölzig, H.	74, 151	Leo, D.	86
Hörmann, M.	98, 101	Lernau, O.	80
Irrgeher, J.	83, 109, 114	Linde, T.	42
Jansen, M.	18	Lockhoff, N.	15
Jeberien, A.	124	Londero, P.	117
Jochum, K.	80	López Rosendo, E.	55
Jończyk, L.	49	Lorrio Alvarado, A.	55
Kaplan, U.	136	Malleson, C.	77
Keilholz, S.	74	Martinez-Garcia, J.	120
Kessler, R.	24	Matz, C.	32
Kibaroglu, M.	52	Mecking, O.	35
Kirst, H.	101	Mielke, D.	52, 55

Müller, K.	60	Schäfer, T.	145
Muskalla, W.	120	Schmid, S.	46
Mutri, G.	77	Schmidt, T.	111
Mutterlose, J.	136, 139	Schneider, G.	46
Nickel, K.	58	Schoeder, S.	60
Nikkel, J.	117	Schommer, A.	66
Obermeier, A.	98	Schön, F.	145
Pamplona, M.	98	Schram, J.	66
Panneerselvam, R.	74	Schreiber, A.	74
Paz, B.	38, 41, 55	Schuetz, P.	120
Pichon, L.	60	Sessa, C.	98
Piening, H.	98	Siedel, H.	142
Poppitz, D.	74	Sigl, J.	77
Prange, M.	32	Sisma-Ventura, G.	80
Prestel, T.	93	Solard, B.	58
Prohaska, T.	83, 109, 114	Staudt, M.	86
Rauchfuß, B.	74	Stege, H.	98
Rehn, S.	98	Steger, S.	127
Reiche, I.	60	Stelzner, I.	120
Reiß, L.	93	Stelzner, J.	120
Renner, G.	66	Steuer, C.	98
Retzmann, A.	83, 109, 114	Szyszka, B.	124
Röhrs, S.	63	Tannhäuser, C.	35
Rose, T.	12	Tempel, P.	106
Sanyova, J.	98	Teschler-Nicola, M.	83, 109, 114
Sauerwein, M.	21	Tintner, J.	68

Töchterle, U.	130	Weber, M.	80
Toftgaard, C.	154	Weiskopf, K.	148
Torres Ortiz, M.	55	Westner, K.	28
Tranchant, L.	60	Wigg-Wolf, D.	26
Trinkl, U.	71	Wirth, R.	74
Tropper, P.	86, 130, 148	Wirth, T.	133
Tütken, T.	80	Wirth, R.	74
Ungerank, W.	148	Wittköpper, M.	120
van der Wijk, V.	106	Zeindl, G.	148
van Gijn, A.	154	Zerobin, B.	148
Viefhaus, T.	52	Ziemann, M.	96
Vielreicher, N.	24	Zohar, I.	80
Wagner, S.	148	Zöllner, M.	96
Walcher, J.	101		

Wenn nicht abweichend gekennzeichnet, liegen die Bildrechte an Grafiken und Fotos bei den Verfassern der jeweiligen Texte.

Cover Image

Römische Miniaturglasaugen aus Kalkriese, bei Osnabrück. Dort hinterließen Kampfhandlungen zwischen römischen und germanischen Truppen, zu Beginn des 1. Jh., insgesamt 6 kleine, „unterlebensgroße“ Glasaugen. Diese erstaunlich selten anzutreffenden Funde nehmen unter den ansonsten überwiegend militärischen Artefakten eine besondere Rolle ein. Bisher wurden aus den germanischen Provinzen nur 23 solcher Augen überliefert. ©Varusschlacht im Osnabrücker Land – Museum und Park Kalkriese.