

Archäometrie und Denkmalpflege 2018

Jahrestagung

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Veranstalter

Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY

Wissenschaftliches Komitee

**Ernst Pernicka, Klaus Bente, Christoph Berthold,
Tatjana Mirjam Gluhak**

*(GNAA – Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie
ARCHÄOMETRIE e.V.)*

Frank Schlütter

(Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege der DMG)

Christoph Herm, Stefan Röhrs

(Arbeitskreis Archäometrie der GDCh)

Impressum

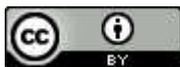
Archäometrie und Denkmalpflege 2018 20.-24. März 2018, DESY, Hamburg, Deutschland

Conference Homepage:

<https://indico.desy.de/indico/event/18645/>

Online Proceedings unter:

DOI: [10.3204/DESY-PROC-2018-01](https://doi.org/10.3204/DESY-PROC-2018-01)



This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> or send a letter to Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.

Editor:

Leif Glaser

March 2018

DESY-PROC-2018-01

ISBN 978-3-945931-16-5

ISSN 1435-8077

Published by:

Verlag Deutsches Elektronen-Synchrotron

Notkestraße 85

22607 Hamburg

Germany

Printed by

Kopierzentrale Deutsches Elektronen-Synchrotron

Tagungsprogramm.....	4
-----------------------------	----------

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Denkmalpflege und Restaurierung.....	13
Keramik.....	33
Metalle.....	59
Glas und Glasuren.....	123
Biomaterialien.....	149
Stein.....	189
Pigmente und Malerei.....	219
Autorenverzeichnis.....	295

Tagungsprogramm

Dienstag, 20.3.2018

Vorabendtreffen

16:00 *Anmeldung im Tagungsbüro, sowie Bronzeguss aus dem Holzkohleofen* und die Möglichkeit zu *praktischen Übungen mit MFT und RTI*. Für das leibliche Wohl wird am Grill gesorgt.

Mittwoch, 21.3.2018

Begrüßung und Facility

08:50 *Begrüßung und Tagungseröffnung*. **PERNICKA, Ernst** (GNAA); **N.N.** (DESY)

09:10 *Möglichkeiten für archäometrische Messungen an PETRA III*
SEECK, Oliver (DESY-Photon Science)

Denkmalpflege und Restaurierung

09:40 *Der Kalk, das Holz und die Folgen II: Neue Nadelkristalle*

EGGERT, Gerhard (Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart)
BETTE, Sebastian; **DINNEBIER, Robert**; **FISCHER, Andrea**; **STELZNER, Jörg**;
VERHAAR, Guus

10:00 *Untersuchungen zur Korrosion von Orgelpfeifen aus dem 17. und 18. Jahrhundert*
JULING, Herbert (MPA Bremen)

10:20 Kaffeepause

Keramik

10:50 *Chaîne Opératoire: A link between archaeology and archaeometry*

BENTE, Klaus (Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg)
BERTHOLD, Christoph

11:10 *A Technological Study of Graphite Decorated Pottery from the Neolithic/Chalcolithic Balkans*

AMICONE, Silvia (Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg, University of Tübingen and Institute of Archaeology, University College London)
BERTHOLD, Christoph; **KIEMLE, Tobias**

11:30 *Experimental archaeology: To what extent is it possible to reconstruct ancient pottery forming techniques?*

Bobryk, Eva (Warsaw University of Technology, Poland)

11:50 *Keramikanalysen für die Rekonstruktion sozio-ökonomischer Verhältnisse bei den frühen Reiternomaden nördlich des Schwarzen Meeres zwischen 1100 und 600 v. Chr.*

SCHNEIDER, Gerwulf (Institut für Prähistorische Archäologie, FU-Berlin)

12:10 Mittagspause

Metalle

- 13:40 *Frühestes Münzgeld aus Elektron – Studie der Legierungszusammensetzung mit Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*
RÖHRS, Stefan (Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin -Preußischer Kulturbesitz); AVESQUE, Mathieu; WEISSER, Bernhard; REICHE, Ina
- 14:00 *Einblicke in die Herstelltechnik von römischen bimetallischen Medaillons mittels hochauflösender und nichtzerstörender Röntgencomputertomographie*
BERTHOLD, Christoph (Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg, Universität Tübingen); **KRMNICEK, Stefan** (Numismatische Arbeitsstelle, Institut für Klassische Archäologie, Universität Tübingen); JEMMALI, Raouf
- 14:20 *Provenancing silver coinage from the Western Mediterranean (4th – 2nd centuries BCE): The contribution of Pb isotope and trace element data*
WESTNER, Katrin (Deutsches Bergbau-Museum Bochum); BIRCH, Thomas; KEMMERS, Fleur; KLEIN, Sabine; HÖFER, Heidi; SEITZ, Hans-Michael
- 14:40 *Archaeometallurgical analysis of metalworking debris from a Germanic goldsmithing workshop at Elsfleth-Hogenkamp, 2nd-3rd Century AD*
MERKEL, Stephen William (Deutsches Bergbau-Museum Bochum)
- 15:00 *Originale – Experimente – Analyse. Auf dem Weg zur identischen Kopie eines spätneolithischen Beils*
FREUDENBERG, Mechtild (Archäologisches Landesmuseum Schloss Gottorf); GLASER, Leif

Postersitzung

- 15:20 *Kaffepause mit Postersitzung*
- 17:20 Führungen zum Speicherring PETRA III

Öffentlicher Abendvortrag

- 20:00 „Kriegsbeuteopfer“ **VON CARNAP-BORNHEIM, Claus** (Archäologisches Landesmuseum Schloss Gottorf, Christian-Albrechts-Universität Kiel)

Donnerstag, 22.3.2018

Metalle

- 09:00 *Traces of destruction on bronze objects in scrap hoards*
STRÖBELE, Florian (Römisch Germanisches Zentralmuseum, Mainz); BAITINGER, Holger; GREIFF, Susanne; HANNING, Erica; HERDICK, Michael; HUTH, Christoph
- 09:20 *Fraktionierung von Zinnisotopen bei pyro-metallurgischen Prozessen und bei Korrosion von Metallartefakten*
BERGER, Daniel (Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH); BRÜGMANN, Gerhard; MARAHRENS, Janeta; PERNICKA, Ernst
- 09:40 *Die Bedeutung von Raseneisenerzen für die Herkunftsrekonstruktion mittels Eisenisotopen*
ROSE, Thomas (Goethe-Universität, Frankfurt); TÉLOUK, Philippe; KLEIN, Sabine; MARSCHALL, Horst

10:00 **Prähistorischer Bergbau und Metallurgie in Usbekistan – Erste Ergebnisse** KRAUS, Steffen (Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH)

10:20 Kaffeepause

Glas und Glasuren

10:50 **Analyse von keltischen Gläsern und die Frage ihrer Herkunft**

MECKING, Oliver (Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie); SEIDEL, Mathias

11:10 **Frühmittelalterliche Glaswerkstätten am Kölner Hafen**

KRONZ, Andreas (Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen); SIMON, Klaus; DODT, Michael

11:30 **Bronzezeitliches "High Magnesium Glass" in Mitteleuropa - Lithium und Bor als Indizien für eine mögliche Herkunft aus Westanatolien**

MILDNER, Stephanie (Dept. of Prehistoric and Early Historic Archaeology, Institute of Ancient Studies, Julius- Maximilians University of Würzburg)

11:50 **Das Ishtar-Tor und die Prozessionsstraße archäometrisch betrachtet. Neue Einblicke in die verwendeten Glasurfarben und den Erhaltungszustand der glasierten Ziegel im Pergamon-Museum, Berlin**

REICHE, Ina (Rathgen-Forschungslabor, SMB-SPK); RÖHRS, Stefan; SCHWERDTFEGGER, Sabine; RADUJKOVIC, Sonja CHOLIDIS, Nadja; HILGERT, Markus

12:10 Mittagspause

Biomaterialien

13:40 **Alabaster, Öl, Pinselschimmel - Die Geschichte zweier altägyptischer Salbgefäße**

HOELZIG, Hieronymus (Universität Leipzig); MÜNSTER, Tom; RAUE, Dietrich; KLÖSS, Gert; FRANZ, Alexandra

14:00 **XRF and micro CT: how to get access to hidden text on Egyptian papyri**

SIOPI, Tzulia (Ägyptisches Museum und Papyrussammlung Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz); MAHNKE, Heinz - Eberhard; LEPPER, Verena; ARLT, Tobias; MANKE, Ingo; BAUM, Daniel; HEGE, Hans - Christian; LINDOW, Norbert

14:20 **Archaeological and Scientific Approaches to Iron Age Fibulae Decorations of Dürrnberg at Hallein (A)**

WENDLING, Holger (Keltenmuseum Hallein); BERTHOLD, Christoph (Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg); Prof. BENTE, Klaus

14:40 **Untersuchungen der Humboldt Codices 'FRAGMENTS DE PEINTURE HIÉROGLYPHIQUES AZTÈQUES, DEPOSÉS À LA BIBLIOTHEQUE ROYALE DE BERLIN'**

NOELLER, Renate (BAM Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung)

15:00 Kaffeepause

Biomaterialien

15:30 **Kultplatz, Viehgehege oder Zentralort? Archäozoologische und isotopenchemische Untersuchungen zur Funktion der spätkeltischen Viereckschanzen von Nordheim**

STEPHAN, Elisabeth; STEPPAN, Karlheinz (Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart); HEES, Martin; AUER, Isabelle

- 15:50 ***Die Blätterhöhle in Hagen. Interdisziplinäre Untersuchungen an menschlichen Skelettresten***
ORSCHIEDT, Jörg (Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH)
- 16:30 ***Mitgliederversammlung GNAA***
- 17:00 ***Mitgliederversammlung der Arbeitskreise in der DMG und GDCh***
- 20:00 ***Gesellschaftsabend***

Freitag, 23.3.2018

Stein

- 09:00 ***Skarabäen aus Enstatit – Untersuchungen an einem Schmuckkonvolut mit altägyptischen Einlagen***
BAEHRE, Oliver (Universität Leipzig); **MUENSTER, Tom**; **RAUE, Dietrich**; **KLOESS, Gert**
- 09:20 ***Inkrustationen aus der Kaiseraula des spätantiken Kaiserpalastes in Trier***
RUPPIENE, Vilma (Universität Würzburg)
- 09:40 ***Geochemical characterisation and discrimination applying random forest to precolonial jadeite jade sources in the Greater Caribbean***
KNAF, Alice (Vrije Universiteit Amsterdam); **Habiba, H.**; **Koornneef, J.M.**; **Shafi, T.**; **Hertwig, A.**; **Cárdenas-Párraga, J.**; **Harlow, G.E.**; **García-Casco, A.**; **Schertl, H.-P.**; **Maresch, W.V.**; **Hofman, C.L.**; **Brandes, U.**; **Davies, G.R.**
- 10:00 ***Tracing Iron Age and Roman Millstones: Volcanic Rock Raw Material Sources in the French Massif Central and Southern France***
GLUHAK, Tatjana Mirjam (Römisch-Germanisches Zentralmuseum); **JACCOTTEY, Luc**
- 10:20 Kaffepause

Pigmente und Malerei

- 10:50 ***Die MA-XRF-Untersuchung des Altenberger Altars (um 1330). Neue Befunde zur rückseitigen Bemalung eines der frühesten Hochaltarretabel im deutschsprachigen Raum***
WEBER, Christiane; **WOLF, Fabian** (Städel Museum)
- 11:10 ***Röntgenfluoreszenz-Imaging an den Münchner Pinakotheken: Neue Erkenntnisse zum Werkprozess von Botticelli, Goya, Marc und Co.***
STEGE, Heike (Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen); **WAGNER, Jens**
- 11:30 ***Maltechnik und Ausstattung der Chorbücher des Altenberger Doms - heute UB Düsseldorf***
OLTROGGE, Doris; **FUCHS, Robert** (CICS TH Köln)
- 11:50 ***Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) in practice. Implementation of a New Method for Colorants Characterization in Museum Laboratories***
SESSA, Clarimma (Doerner Institut, Bavarian State Painting Collections, Munich); **STEGE, Heike**
- 12:10 Mittagspause

Pigmente und Malerei

- 13:40 **Beobachtungen zur Maltechnik in der Nekropole zu Theben, Ägypten, mittels bildgebender RFA Rastermessungen und Vielkanal Fotografie im sichtbaren Licht und dem nahen Infrarot**
ALFELD, Matthias (Sorbonne Universités, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale – LAMS); PEDETTI, Silvia; MARTINEZ, Philippe; WALTER, Philippe
- 14:00 **Mineralogische Untersuchungen an glasierten Meissner Porzellantafeln mit Farbaufstrich aus der Kennzeichensammlung von A.G. Werner**
HERM, Christoph (Labor für Archäometrie, Hochschule für Bildende Künste Dresden); BALDAUF, Martin; BALDAUF, Susanne; HEIDE, Beata; HOBLYN, Sylvia; HEIDE, Gerhard
- 14:20 **Grünspan á la Mappae clavicula (12. Jh.): Die 1-2-0-Phase**
BETTE, Sebastian (Max Planck Institute for Solid State Research, **Stuttgart**); EGGERT, Gerhard; DINNEBIER, Robert, E.
- 14:40 **Two precious manuscripts claiming attention: Codices Millenarius Maior and Millenarius Minor (Kremsmuenster Abbey, Austria) investigated by non-destructive and complementary methods**
SCHREINER, Manfred (Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna, Austria)
- 15:00 Kaffepause

Pigmente und Malerei

- 15:30 **Runges Farben**
KUTZKE, Hartmut (Museum of Cultural History, University of Oslo)
- 15:50 **Drachenblut in lichtexponierten Beschichtungen - Abbau und Identifizierung**
FUCHS, Christine; JANOWSKY-LENHART, Sascha (Fachhochschule Potsdam); POPP, Peter; BARTOLL, Jens
- 16:10 **Bister in transparenten Holzlacken – Analyse, Verwendung und Rekonstruktion**
BAUMER, Ursula (Doerner Institut der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen); DIETEMANN, Patrick; VON MILLER, Katharina; HÖPKER, Charlotte
- 16:30 **Seltene Pigmente in Wandmalereien im Nordosten Brandenburgs – Nachweis, Herkunft und Veränderungen**
SCHLÜTTER, Frank (MPA Bremen); ZIEMANN, Martin; JOKSCH, Ute
- 16:50 **Diskussion und Tagungsabschluss**

Samstag, 24. 3. 2018

Exkursion

- 08:00 **Abfahrt**
Archäologisches Landesmuseum Schloss Gottorf
Dannewerk
- 18:00 **Rückkehr**

Archäometrie und Denkmalpflege 2018

Tag \ Zeit	Dienstag (20. März)	Mittwoch (21. März)	Donnerstag (22. März)	Freitag (23. März)	Samstag (24. März)
8:00		Registrierung Tagungsbüro			Exkursion
8:10					
8:20					
8:30			Registrierung Tagungsbüro	Registrierung Tagungsbüro	
8:40					
8:50		Begrüßung und Tagungseröffnung			
9:00			STROEBELE, Florian	BAEHRE, Oliver	
9:10		SEECK, Oliver	Traces of destruction on bronze objects in scrap hoards	Skarabäen aus Enstatit – Untersuchungen an einem Schmuckkonvolut mit altägyptischen Einlagen	
9:20		DESY / PETRA III	BERGER, Daniel	RUPPIENE, Vilma	
9:30			Fraktionierung von Zinnisotopen bei pyro- metallurgischen Prozessen und bei Korrosion von Metallartefakten	Inkrustationen aus der Kaiseraula des spätantiken Kaiserpalastes in Trier	
9:40		EGGERT, Gerhard	ROSE, Thomas	KNAF, Alice	
9:50		Der Kalk, das Holz und die Folgen II: Neue Nadelkristalle	Die Bedeutung von Raseneisenerzen für die Herkunftsrekonstruktion mittels Eisenisotopen	Geochemical characterisation and discrimination applying random forest to precolonial jadeite jade sources in the Greater Caribbean	
10:00		JULING, Herbert	KRAUS, Steffen	GLUHAK, Tatjana Mirjam	
10:10		Untersuchungen zur Korrosion von Orgelfeifen aus dem 17. und 18. Jahrhundert	Prahistorischer Bergbau und Metallurgie in Usbekistan – Erste Ergebnisse	Tracing Iron Age and Roman Millstones: Volcanic Rock Raw Material Sources in the French Massif Central and Southern France	
10:20		Kaffee	Kaffee	Kaffee	
10:30					
10:40					
10:50		BENTE, Klaus	MECKING, Oliver	WEBER, Christiane WOLF, Fabian	
11:00		Chaîne Opératoire: A link between archaeology and archaeometry	Analyse von keltischen Gläsern und die Frage ihrer Herkunft	Die MA-XRF-Untersuchung des Altenberger Altars (um 1330). Neue Befunde zur rückseitigen Bemalung eines der frühesten Hochaltarretabel im deutschsprachigen Raum	
11:10		AMICONE, Silvia	KRONZ, Andreas	STEGE, Heike	
11:20		A Technological Study of Graphite Decorated Pottery from the Neolithic/Chalcolithic Balkans	Frühmittelalterliche Glaswerkstätten am Kölner Hafen	Röntgenfluoreszenz-Imaging an den Münchner Pinakotheken: Neue Erkenntnisse zum Werkprozess von Botticelli, Goya, Marc und Co.	
11:30		BOBRYK, Eva	MILDNER, Stephanie	OLTROGGE, Doris FUCHS, Robert	
11:40		Experimental archaeology: to what extent is it possible to reconstruct ancient pottery forming techniques?	Bronzezeitliches "High Magnesium Glass" in Mitteleuropa - Lithium und Bor als Indizien für eine mögliche Herkunft aus Westanatolien	Maltechnik und Ausstattung der Chorbücher des Altenberger Doms - heute UB Düsseldorf	

Tag Zeit	Dienstag (20. März)	Mittwoch (21. März)	Donnerstag (22. März)	Freitag (23. März)	Samstag (24. März)
11:50		SCHNEIDER, Gerwulf Keramikanalysen für die Rekonstruktion sozio-ökonomischer Verhältnisse bei den frühen Reiternomaden nördlich des Schwarzen Meeres zwischen 1100 und 600 v. Chr.	REICHE, Ina Das Ischtar-Tor und die Prozessionsstraße archäometrisch betrachtet. Neue Einblicke in die verwendeten Glasurfarben und den Erhaltungszustand der glasierten Ziegel im Pergamon-Museum, Berlin	SESSA, Clarimma Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) in practice: implementation of a New Method for Colorants Characterization in Museum Laboratories	Exkursion
12:00					
12:10		Mittagessen	Mittagessen	Mittagessen	
12:20					
12:30					
12:40					
12:50					
13:00		Mittagessen	Mittagessen	Mittagessen	
13:10					
13:20					
13:30					
13:40		RÖHRS, Stefan Frühestes Münzgold aus Elektron – Studie der Legierungszusammensetzung mit Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse	HOELZIG, Hieronymus Alabaster, Öl, Pinselschimmel - Die Geschichte zweier altägyptischer Salbgefäße	ALFELD, Matthias Beobachtungen zur Maltechnik in der Nekropole zu Theben, Ägypten, mittels bildgebender RFA Rasterelementen und Vielkanal Fotografie im sichtbaren Licht und dem nahen Infrarot	
13:50					
14:00	BERTHOLD, Christoph KRMNICEK, Stefan Einblicke in die Herstelltechnik von römischen bimetallicen Medaillons mittels hochauflösender und nichtzerstörender Röntgencomputer-tomographie	SIOPI, Tzulia XRF and micro CT: how to get access to hidden text on Egyptian papyri	HERM, Christoph Mineralogische Untersuchungen an glasierten Meissner Porzellanplatten mit Farbaufstrich aus der Kennzeichensammlung von A.G. Werner		
14:10					
14:20	WESTNER, Katrin Provenancing silver coinage from the Western Mediterranean (4th – 2nd centuries BCE): The contribution of Pb isotope and trace element data	WENDLING, Holger BERTHOLD, Christoph Archaeological and Scientific Approaches to Iron Age Fibulae Decorations of Dürrenberg at Hallein (A)	BETTE, Sebastian Grünspan a la Mappae clavicae (12. Jh.): Die 1. 2-0-Phase		
14:30					
14:40	MERKEL, Stephen William Archaeometallurgical analysis of metalworking debris from a Germanic goldsmithing workshop at Eisleth-Hogekamp, 2nd-3rd Century AD	NOELLER, Renate Untersuchungen der Humboldt Codices FRAGMENTS DE PEINTURE HIÉROGLYPHIQUES AZTÉQUES, DÉPOSÉS À LA BIBLIOTHÈQUE ROYALE DE BERLIN	SCHREINER, Manfred Two precious manuscripts claiming attention: Codices Milenarius Major and Milenarius Minor (Kremsmünster Abbey, Austria) investigated by non-destructive and complementary methods		
14:50					
15:00	FREUDENBERG, Mechthild Originale – Experimente – Analysen Auf dem Weg zur identischen Kopie eines spätneolithischen Beils		Kaffee	Kaffee	
15:10					
15:20	Kaffee & Postersitzung				

Tag \ Zeit	Dienstag (20. März)	Mittwoch (21. März)	Donnerstag (22. März)	Freitag (23. März)	Samstag (24. März)
15:30		Kaffee & Postersitzung	STEPHAN, Elisabeth STEPPAN, Karlheinz	KUTZKE, Hartmut	
15:40			Kultplatz, Viehhege oder Zentralort? Archäozoologische und isotochenchemische Untersuchungen zur Funktion der späteltischen Viereckschanzen von Nordheim	Runges Farben	
15:50			ORSCHIEDT, Jörg	FUCHS, Christine JANOWSKY- LENHART, Sascha	Exkursion
16:00	Registrierung		Die Blätterhöhle in Hagen. Interdisziplinäre Untersuchungen an menschlichen Skelettresten	Drachtenblut in lichtexponierten Beschichtungen - Abbau und Identifizierung	
16:10	im	parallel auch die Möglichkeit		BAUMER, Ursula	
16:20	Tagungsbüro	zu praktischen Übungen mit		Bister in transparenten Holzlacken - Analyse Verwendung und Rekonstruktion	
16:30	und	MFT und RTI	Fachverbandssitzungen	SCHLÜTTER, Frank	
16:40		(bitte gerne Proben mitbringen)	GNAA, GDCh & DMG	Seltene Pigmente in Wandmalereien im Nordosten Brandenburgs - Nachweis, Herkunft und Veränderungen	
16:50	Vorabendtreffen			Tagungsabschluss	
17:00	mit			und	
17:10	Bronzeguss			Diskussion	
17:20	vom	Angebot für Führungen zum			
17:30	Holzkohleofen	Speicherning PETRA III (je 45min)			
17:40					
17:50					
18:00	parallel auch				
18:10	die Möglichkeit				
18:20	zu praktischen				
18:30	Übungen mit				
18:40	MFT und RTI				
18:50	(bitte gerne				
19:00	Proben				
19:10	mitbringen)				
19:20					
19:30					
19:40					
19:50					
20:00		Öffentlicher Abendvortrag: Claus von Carnap-Bornheim „Kriegsbeuteopfer“	Gesellschaftsabend		

Farbcode der Sitzungen:
Denkmalpflege und Restaurierung
Stein
Metalle
Glas und Glasuren
Biomaterialien
Keramik
Pigmente und Malerei

Denkmalpflege und Restaurierung

DER KALK, DAS HOLZ UND DIE FOLGEN II: NEUE NADELKRISTALLE

GERHARD EGGERT^{1*}, SEBASTIAN BETTE², ROBERT E. DINNEBIER²,
ANDREA FISCHER¹, JÖRG STELZNER¹, GUUS VERHAAR³

¹Objektrestaurierung, Staatl. Akademie d. Bild. Künste, Am Weißenhof 1, 70191 Stuttgart,

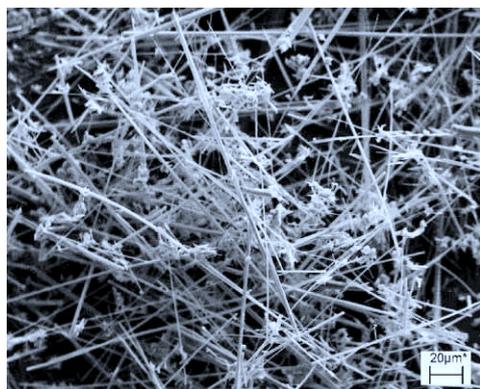
²Röntgenographie, MPI für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart

³Univ./Rijksmuseum Amsterdam, Hobbemastraat 22, 1071 ZC Amsterdam (NL)

*gerhard.eggert@abk-stuttgart.de

Gegenstände aus Calciumcarbonat (Kalk) finden sich sowohl in natur- als auch kulturhistorischen Sammlungen: Sepia, Schneckenhäuser, Muscheln, Perlen, Eierschale, Korallen, Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalksinter auf Bodenfunden etc. Durch Langzeitexposition mit sauren Schadgasen wird Kalk angegriffen. Dies passiert auch bei der früher üblichen Aufbewahrung in Eichenschränken, in denen sich Spuren von aus Holz emittierter Essigsäure, Ameisensäure und Formaldehyd anreichern. Es bilden sich diverse Calcium-acetate (ac = CH₃COO⁻) je nach Verfügbarkeit anderer Anionen (bisher gefunden: Chlorid, Nitrat, Formiat; nicht: Sulfat; siehe Tabelle). Nur wenn diese in ausreichender Menge fehlen, tritt das reine Calcium-acetat-monohydrat bzw. unter 67% RH (bei 20 °C) [1] das –hemi(?)hydrat auf. Auf der Archäometrietagung 2001 in Köln wurden von uns bereits Fälle von Calclacit und Thecotrichit auf klassischer Keramik vorgestellt; Stahlbuhk et al. präsentierten 2013 in Weimar Beispiele aus den Berliner Museen. Durch moderne Auswertungsmethoden von Röntgenbeugungs-Pulverdiffraktogrammen (XRPD) [2] konnten wir nun die Kristallstruktur von Thecotrichit und einer weiteren, bisher völlig unbekanntem Verbindung aufklären.

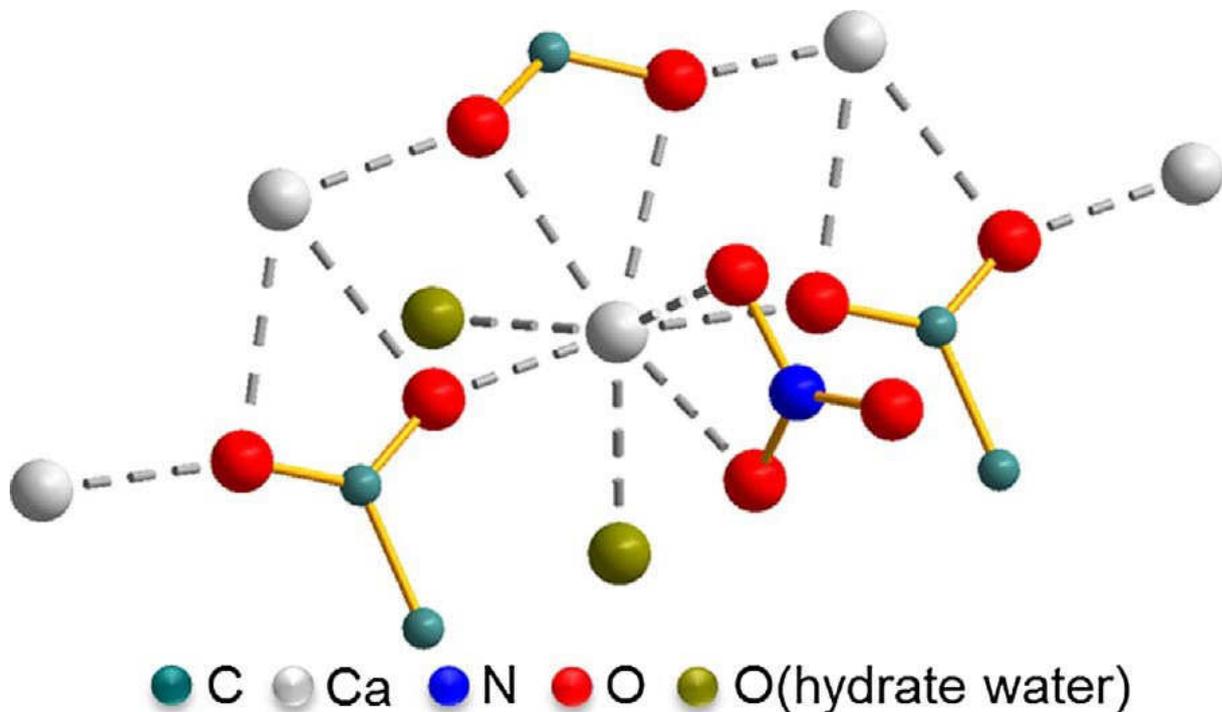
Gibson et al. [3] bestimmten die Formel von Thecotrichit mittels Ionenchromatographie und ¹H-NMR (für Kristallwasser) zu Ca_{2,95±0,01}(CH₃COO)_{2,91±0,03}Cl_{0,97±0,04}(NO₃)_{2,03±0,04}·6,55±0,03H₂O, was von ihnen gerundet wurde zu Ca₃(CH₃COO)₃Cl(NO₃)₂·7H₂O. Wegen des Whiskerwachstums standen keine geeigneten Einkristalle zur Strukturbestimmung zur Verfügung. Mit TOPAS 4.2 gelang die Indizierung der Reflexe einer Hochpräzisions-Pulvermessung und die Bestimmung der



Elementarzelle. Die Atomkoordinaten ergaben sich aus einer Kombination von Auswertetechniken [4] (‘Charge flipping’, ‘simulated annealing’, Fourier-Differenzkarten, Rietveldverfeinerung, Vorgaben für Bindungslängen, Berechnung der wahrscheinlichen H-Positionen mit Mercury). Die Stöchiometrie der Ionen konnte bestätigt werden, allerdings handelt es sich um ein Hexahydrat.

An Kalksinter einer Kupferschale aus dem Rautenstrauch-

Joest-Museum Köln (REM-Aufnahme vorige Seite) wurde 2016 ein völlig gleich aussehendes, charakteristisches „Gewölle“ von Nadelkristallen beobachtet. Röntgenbeugung zeigte aber, dass es sich nicht um Thecotrichit, sondern um eine unbekannte, kristalline Phase handelt. Mit EDX-SEM wurde tatsächlich Ca, aber kein Cl als Hauptbestandteil nachgewiesen [5]. Das μ -Raman-Spektrum ergab neben Acetat auch Hinweise auf Formiat und Nitrat. Ionenchromatographisch konnte Ca (kein Mg und K, Spuren Na) als einziges Kation und die Anionen im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis von 2 : 2 : 3 bestätigt werden. Durch XRPD-Auswertung konnte auch für diese Verbindung die Kristallstruktur gelöst und die Summenformel als $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestimmt werden [6]. In der mit anderen Calciumacetaten verwandten Struktur werden die Kationen abwechselnd über Acetat und Formiat-Brücken verkettet, das Nitrat sitzt bidentat, das H_2O apical. Zwischen 60 und 140 °C wird Kristallwasser abgegeben (TG, XRPD von 30 bis 220 °C).



Koordination der Kat- und Anionen in der Kristallstruktur der neuen Verbindung [6]

Anhand der Beugungsdaten konnte diese Verbindung mittlerweile auch an drei schwarzfigurigen klassischen Keramikvasen aus dem Rijksmuseum Leiden (PC 25, Abb. nächste Seite, und PC 26) und der Antikensammlung München (SH 1413) nachgewiesen werden. Diese befinden sich seit fast zwei Jahrhunderten in Sammlungen und hatten entsprechend lange Zeit, über die Gasphase Säure-Ausdünstungen aus Holzschränken aufzunehmen. Bisher war auf Mollusken [7] wie auch auf Marmor [8] und Keramik [9] Formiat nur als Ca-acetat-formiat-monohydrat nachgewiesen worden (vgl. **Tabelle**). In älterer Restaurierungsliteratur wird Salpetersäure zur Reinigung von Keramikfunden

erwähnt, bei ungenügender anschließender Wässerung verbleibt dann leicht lösliches Calciumnitrat („Mauersalpeter“) mobilisierbar im Scherben.

Nur an ägyptischen Kalksteinobjekten fanden sich im Britischen Museum auch Acetat-freie kristalline Ca-Ausblühungen (ionenchromatographisch Chlorid : Formiat : Nitrat ca. 2 : 2 : 1; nicht in JCPDS; unpubliziert [10]).

Die Ausbildung (gebogener) Nadelkristalle wird offensichtlich nicht durch deren Zusammensetzung bestimmt, sondern durch deren Wachstumsbedingungen auf feinporiger Unterlage als Reservoir der Mutterlauge. Zur Züchtung von Whiskerkristallen werden ja auch

Keramiksubstrate verwendet. Beobachtungen zur Kristallform bauschädlicher Salze weisen ebenfalls darauf hin [11].

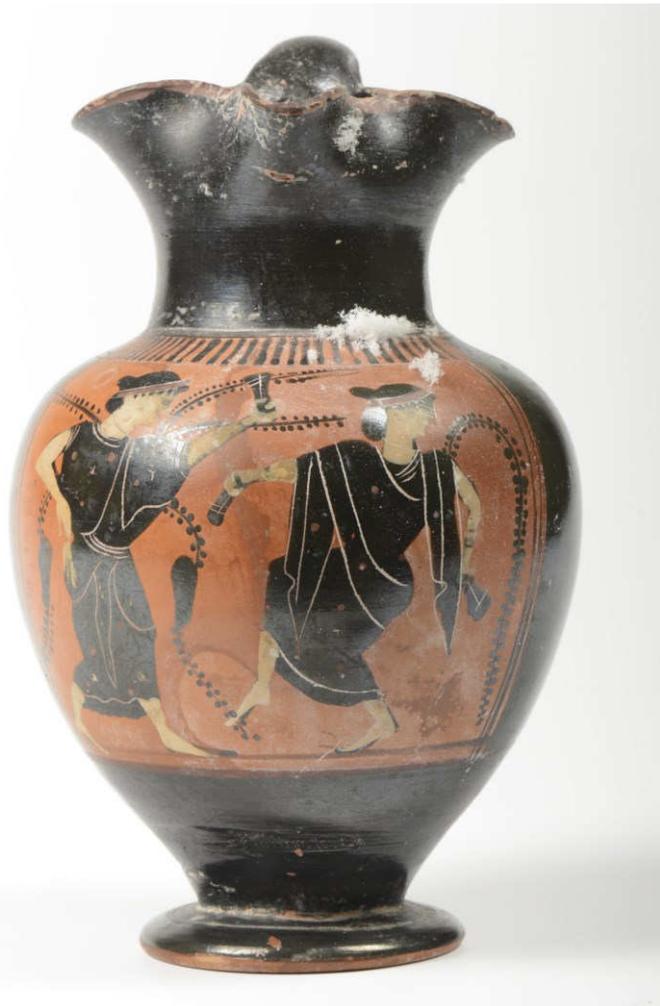


Tabelle: In Sammlungen nachgewiesene Calcium-acetate

ac=acetat; K: Kristallstruktur, +: bekannt, @: neu von uns bestimmt, β: in Bearbeitung
Anionenquelle: vermutete Herkunft der anderen Anionen (außer Acetat)

Name	Formel	typ. Substrat	Anionenquelle	K	Lit.
Ca-ac-monohydr.	$\text{Ca}(\text{ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mollusken	-	+	[7]
Ca-ac-hemihydrat(?)	$\text{Ca}(\text{ac})_2 \cdot \frac{1}{2}(\text{?})\text{H}_2\text{O}$	Mollusken, Keramik	-	β	[1,7]
Calclacit	$\text{Ca}(\text{ac})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Keramik	Meerwasser, Boden, Säurereinigung	+	[1]
Ca-ac-nitrat-dihydrat	$\text{Ca}_2(\text{ac})_3\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rote Koralle	Cellulosenitratergänzung	+	[12, 13]
Thecotrichit	$\text{Ca}_3(\text{ac})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kacheln	Mauersalze	@	[3,4, 5]
Ca-ac-formiat-monohydrat	$\text{Ca}(\text{ac})\text{HCOO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mollusken, Marmor, Keramik	Holz	β	[7,9, 10]
Ca-ac-formiat-dinitrat-tetrahydrat	$\text{Ca}_2(\text{ac})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Keramik, Sinter auf Cu	Holz, Säurereinigung (?)	@	[6]

Danksagung

Die Strukturbestimmung kristalliner Korrosionsprodukte wird von der DFG gefördert („Auf der Suche nach der Struktur“, EG 137/9-1).

Recherchen im Britischen Museum wurden durch ARCHLAB Trans National Access im Rahmen des H2020 Programms der EU (IPERION CH Grant Agreement no. 654028) ermöglicht.

Svenja Kampe durchmusterte die Sammlung des Staatl. Museums für Naturkunde Stuttgart.

Weißer Ca-ac-nitrat-Ausblühungen auf einer mit Cellulosenitrat ergänzten Korallenbrosche [12]



Literatur

- [1] A.B. Paterakis & M. Steiger. 2015. Salt efflorescence on pottery in the Athenian Agora: A closer look. *Studies in Conservation* **60**/3, 182-184.
- [2] S. Bette, R.E. Dinnebier & G. Eggert. 2017. Zersetzung bringt Neues: Korrosionsprodukte im Museum. *Nachrichten aus der Chemie* **65**/12, 1185-1189.
- [3] L. Gibson, B.G. Cooksey, D. Littlejohn & N.H. Tennent. 1997. Characterisation of an unusual crystalline efflorescence on an Egyptian limestone relief. *Analytica Chimica Acta* **337**/2, 151-164.
- [4] N. Wahlberg, T. Runčevski, R.E. Dinnebier, A. Fischer, G. Eggert & B.B. Iversen. 2015. Crystal Structure of Thecotrichite, an Efflorescent Salt on Calcareous Objects Stored in Wooden Cabinets. *Crystal Growth & Design* **15**/6, 2795-2800.
- [5] G. Eggert, A. Fischer, N. Wahlberg, R.E. Dinnebier, T. Runčevski, R. Kuitert, M. Schüch, S. Kampe, E. Sulzer, A. Wollmann. 2016. Efflorescence X? Case Solved: $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$! The Research History, Identification, and Crystal Structure of Thecotrichite. In: H. Roemich and L. Fair (eds.), *Recent Advances in Glass and Ceramics Conservation 2016*. Paris: ICOM-CC, S. 135-144.
- [6] S. Bette, G. Eggert, A. Fischer, J. Stelzner & R.E. Dinnebier. 2018. Characterization of a New Efflorescence Salt on Calcareous Historic Objects Stored in Wood Cabinets: $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Corrosion Science* **132**, 68-78.
- [7] N.H. Tennent & T. Baird. 1985. The Deterioration of Mollusca Collections: Identification of Shell Efflorescence. *Studies in Conservation* **30**/2, 73-85.
- [8] D. Thickett. 1995. The Analysis of Salt Efflorescence and Investigation of the Cause of Staining of a Marble Carpenter Relief. MLA OA 10562. *Unpublished British Museum Report CA1995/41*.
- [9] C. Korenberg. 2006. Analysis of Salts Formed on Greek & Roman Ceramic Objects Stored in Basement 128. *Unpublished British Museum Report CDS AR2006/77*.
- [10] D. Thickett. 1995. Analysis of Materials from Limestone Fish Mould EA 58788. *Unpublished British Museum Report CA1995/50*.
- [11] K. Zehnder & A. Arnold 1989. Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth* **97**, 513-521.
- [12] T. Padfield, D. Erhardt & W. Hopwood. 1982. Trouble in Store. In: N.S. Brommelle & G. Thomson (eds.), *Science and Technology in the Service of Conservation, Preprints of the Washington Congress*. London: IIC, 24-27. (Illustr. Version: <http://www.conservationphysics.org/tis/tis.pdf>)
- [13] B.G. Cooksey, L.T. Gibson, A.R. Kennedy, D. Littlejohn, L. Stewart & N.H. Tennent. 1999. Dicalcium triacetate nitrate dihydrate. *Acta Crystallographica* **C55**, 324-326.

QUALITÄTSKRITERIEN FÜR DIE AUSWAHL VON ERSATZGESTEIN AUS SICHT DER DENKMALPFLEGE

BIRTE GRAUE

*LWL-Denkmalpflege, Landschafts- und Baukultur in Westfalen,
Freiherr-vom-Stein-Platz 1, 48147 Münster; birte.graue@lwl.org*

Unser gebautes kulturelles Erbe ist durch Natursteinverwitterung und –zerfall substantiell bedroht. Aufgabe der Denkmalpflege ist es, auf Basis wissenschaftlicher Erkenntnisse und unter Einbeziehung handwerklicher Spezifikationen bei der Entwicklung von nachhaltigen Erhaltungsstrategien zum Schutze unserer Kulturgüter mitzuwirken.

Die Prozesse der **Natursteinverwitterung** – physikalische, chemische und biologische – werden durch unterschiedliche – intrinsische und extrinsische - Einflussfaktoren bestimmt. Intrinsische Faktoren sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gesteins: mineralogische Zusammensetzung, Gefüge, petrographische und petrophysikalische Eigenschaften, die Oberfläche – als Verwitterungsangriffsfläche – und nicht zuletzt Mineralunregelmäßigkeiten als „Schwachstellen“ in der Größenordnung der Kristallstruktur der Minerale. Extrinsische Faktoren sind die Umgebungsbedingungen: Klima, Umweltverschmutzung – hier insbesondere durch anthropogenen Einfluss erhöhte SO_x-, NO_x- und Feinstaub-Konzentrationen (Camuffo 1992), biologische Aktivität, Exposition von Gebäuden oder Bauwerksbereichen, Wechselwirkungen mit anderen Baumaterialien (Stein, Mörtel, etc.) und auch die Zusammensetzung von Porenraumlösungen.

Betrachtet man zwei am Kölner Dom verbaute Naturwerksteine, Drachenfels Trachyt und Schlaitdorfer Sandstein, so zeichnet sich der **Einfluss der intrinsischen Faktoren** – der Parameter des Gesteins – auf die Verwitterung ab: die Steine zeigen am selben Standort unterschiedliche Verwitterungsphänomene. Das ursprüngliche Baugestein des Kölner Doms, Drachenfels Trachyt, zeigt ausgeprägte Verwitterungsphänomene. Die Hauptschäden des vulkanischen Gesteins mit seiner sehr feinen Matrix aus Feldspat-Leisten und den charakteristischen großen Sanidin-Einsprenglingen sind Risse, ausgeprägte Gipskrustenbildung, Schuppen- und Schalenbildung sowie strukturelle Entfestigung bis hin zu starker Rückwitterung. Rückgewitterte Bereiche zeigen meist einen stärker fortschreitenden Bröckelzerfall bis hin zum Totalverlust, der mitunter eine statische Gefährdung nach sich zieht (Graue et al. 2013).

Die am Kölner Dom verbaute Varietät des Schlaitdorfer Sandsteins ist ein problematischer Bauwerkstein mit charakteristischen Verwitterungsphänomenen: Gipskrusten, Schalen- und Schuppenbildung sowie Absanden, Reliefbildung aufgrund von Zurundung und Eintiefung, verbunden mit ausgeprägtem Form- und Substanzverlust.

Stellt man die gesteinspezifischen Parameter der Gesteine gegenüber, so sind große Unterschiede festzustellen. Drachenfels Trachyt hat eine relativ hohe Porosität (12 %), jedoch eine vergleichbar

geringe kapillare Wasseraufnahme ($0,6 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$). Bei ausreichendem Wasserangebot nimmt der Stein sehr viel Wasser auf, was sich in einem relativ hohen Sättigungsbeiwert (0,74) zeigt. Hier kommt der Mikroporenanteil von 16% zum Tragen. Die sorptive Wasseraufnahme (1,9 Gew. % bei 95% RH) ist relativ hoch (Graue et al. 2011). Porosität und Wassertransporteigenschaften werden stark beeinflusst von den Gefügeeigenschaften der Grundmatrix aus mikrokristallinen Plagioklas-Leisten. Aufgrund des anthropogenen Verwitterungseinflusses absorbiert das Gestein hier entsprechend Schadstoffe. So zeigt der Trachyt eine hohe Anfälligkeit im Salzverwitterungstest. Die ermittelten Werte zur Feuchtedehnung ($0,25\text{mm/m}$) des Materials sind hoch, was maßgeblich dem Anteil an quellfähigen Tonmineralen (3–5 %), v.a. als Zwickelfüllungen, zuzuordnen ist (Graue 2013a). Zudem ist die Trocknung des Steins stark verlangsamt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der verbaute Stein selten weitgehend trocknet (Kraus 1985). Das erhöhte Wasserangebot führt zu stärkeren Dehnungs- und Lösungsprozessen – sowohl von Schadsalzen als auch von gesteinsbildenden Mineralen – und ermöglicht die Migration von Schadstoffen und Salzen – insb. Gips – in tiefere Bereiche des Gesteins, was zu der beschriebenen tiefgreifenden Materialauflockerung führt (Graue 2013a).

Die massive Gipskrustenbildung des Schlaitdorfer Sandsteins ist auf die Umwandlung des karbonatischen Bindemittels (ca. 14 %) durch die hohen SO_2 -Immissionen (Kraus 1985) zurückzuführen. Die hohe Porosität (20%) und kapillare Wasseraufnahme (w-Wert: $6.7 \text{ kg/m}^2\sqrt{\text{h}}$) sorgen für eine umfangreiche Wasser- und Schadstoffzufuhr in den Porenraum, wodurch das karbonatische Bindemittel gelöst und durch den zeitgleichen hohen Eintrag von Schadstoffen in entsprechende Schadsalze umgewandelt wird. Die zügige Trocknung des Gesteins ermöglicht eine rasche Abfolge von Trocken-Feucht-Zyklen und damit einen ebenso häufigen Wechsel von Lösen und Auskristallisieren der Schadsalze, womit die Salzverwitterung eine entsprechend starke Ausprägung erfährt.

Der **Einfluss extrinsischer Faktoren** wird deutlich an der unterschiedlich starken Ausprägung der typischen Verwitterungsmerkmale von Drachenfels Trachyt an verschiedenen Standorten mit unterschiedlich hohen Schadgas- (SO_x , NO_x) und Feinstaub- (PM10) Konzentrationen (Graue et al. 2013). Die typischen Verwitterungsphänomene des Gesteins sind am Standort mit geringer Schadstoffbelastung nur gering: es zeigt sich leichte Krusten- und Schuppenbildung. An Standorten mit höherer bis hoher Schadstoffbelastung bilden sich dicke Gipskrusten sowie ausgeprägte Schuppen und Schalen bis hin zum Bröckelzerfall. Betrachtet man die Bildung von Gipskrusten als Indikator der umweltbedingten Natursteinverwitterung, so zeigt sich für drei vergleichende Standorte eine klare Korrelation: am Standort mit geringen Schadstoffwerten (Altenberg) zeigen sich wenige und dünne Laminar-Krusten mit geringem Gipsgehalt. An Standorten mit hoher Schadstoffbelastung (Xanten und Köln) zeigen sich auf dem silikatischen Gestein dicke blumenkohl-artige, bis zu 30 mm starke Krusten, die durch einen hohen Gehalt an Gips gekennzeichnet sind (Graue et al. 2013).

Ein weiterer extrinsischer Verwitterungsfaktor sind **Wechselwirkungen unterschiedlicher Baumaterialien** (Mörtel, Naturstein, etc.) untereinander. Am Kölner Dom ist im Besonderen der schädigende Einfluss des im Verbund liegenden Krenshiem Muschelkalks auf Drachenfels Trachyt festzustellen.

nal- und Ersatzgestein sollten anhand dieser Parameter verglichen werden. Eine als positiv zu wertende Korrelation entspricht einer hohen Kompatibilität von Original- und Ersatzgestein (Graue 2013a). Sind allerdings mehrere unterschiedliche Naturwerksteine in einem Bauabschnitt verbaut, ist es meist nicht möglich, ein Ersatzgestein zu finden, das mit allen anderen Steinen eine Kompatibilität aufweist. Die vorliegende Bewertungsmatrix ermöglicht die Berücksichtigung von benachbarten Naturwerksteinen. Hierzu wird eine Bewertung des in Betracht gezogenen Ersatzmaterials anhand der o.a. Matrix durchgeführt, was dessen *Schlüssel-Parameter* anzeigt. Der Abgleich dieser Parameter des Ersatzmaterials mit denen der anderen Naturwerksteine gibt die anzunehmende Kompatibilität wieder (s. Abb. 2).

Schlüssel-Parameter MT	DT	OS	KM
kritischer Mineralbestand*	-	+	-
Feuchtedehnung	-	+	+
Trocknungsverhalten	-	+	+
Porenradienverteilung	-	+	+
kapillare Wasseraufnahme	-	-	-
Porosität	+	-	-
Sättigungswert	-	+	+
Spaltzugfestigkeit	+	-	-

Abb. 2: Korrelation der Schlüssel-Parameter von Monte-merlo Trachyt mit Drachenfels Trachyt (DT), Obernkirchen Sandstein (OS) und Krensheim Muschelkalk (KM) *quellfähige Tonminerale (Koch 2006)

Um die weiterhin nicht einfache Auswahl eines adäquaten Gesteins in der Praxis zu unterstützen, werden bei der Auswahlssystematik nicht nur die Materialkennwerte des Ersatzgesteins betrachtet, sondern vor allem die Verwitterungsvorgänge der Steine. Das Verstehen der Verwitterungsprozesse und ihre Korrelation zu den entsprechenden Eigenschaftsparametern zeigen die Schlüssel-Parameter für den Kompatibilitätsabgleich an. Daher müssen nur diese und nicht sämtliche Parameter des Gesteins überprüft werden, um die Kompatibilität von Original- und Ersatzgestein abschätzen zu können. Weiterhin wird ein „schwieriges“ historisches Gestein eine Herausforderung bleiben, aber es können Verwitterungsanfälligkeiten eines potentiellen Ersatzgesteins abgeschätzt und eine eventuelle wechselseitige Verstärkung der Verwitterung historischer und neuer Werksteine vermieden werden.

Danksagung

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU-AZ-28253-45) geförderten Projektes entstanden.

Literatur

- Camuffo D (1992) Acid rain and deterioration of monuments Atmos Environ 26B:241–247
- Graue B, Siegesmund S, Middendorf B (2011) Quality assessment of replacement stones for the Cologne Cathedral: mineralogical and petrophysical requirements. Environ. Earth Sci., 63:1799–1822
- Graue B, Siegesmund S, Oyhantcabal P, Naumann R, Licha T, Simon K (2013) The effect of air pollution on stone decay: the decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban and rural environments– a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals. Environ Earth Sci. 69:1095–1124
- Graue B. (2013a) Stone deterioration and replacement of natural building stones at the Cologne Cathedral. Dissertation, Universität Göttingen
- Kraus K (1985) Experimente zur immissionsbedingten Verwitterung der Naturbausteine des Kölner Doms im Vergleich zu deren Verhalten am Bauwerk. Dissertation, Universität Köln
- Koch R (2006) Trachyte aus dem Colli Euganei, Norditalien. In: Modellhafte Entwicklung von Konservierungskonzepten für den stark umweltgeschädigten Trachyt an den Domen Köln und Xanten. DBU. 223–308
- Snethlage R (2005) Leitfaden Steinkonservierung. Fraunhofer IRB, Stuttgart.

UNTERSUCHUNGEN ZUR KORROSION VON ORGELPFEIFEN AUS DEM 17. UND 18. JAHRHUNDERT

HERBERT JULING

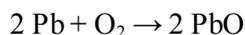
Amtliche Materialprüfungsanstalt Bremen: Paul-Feller-Str. 1, 28199 Bremen, juling@mpa-bremen.de

Orgeln bilden einen herausragenden Gegenstand der Europäischen Denkmalpflege, sind aber keine Museumsobjekte, sondern bis heute in der aktiven Kulturpraxis der Gegenwart (Konzerte, Gottesdienste) verankert. Sie stellen ein unwiederbringliches Zeugnis unserer Geschichte dar, denn sie spiegeln in hervorragender Weise die traditionelle Handwerkskunst verschiedener Epochen wider. Im Dezember 2017 sind der Orgelbau und die Orgelmusik in Deutschland von der UNESCO in die Liste der immateriellen Kulturgüter aufgenommen worden.

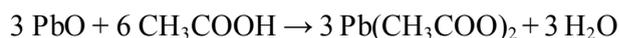
In den letzten 20 Jahren häufen sich Meldungen über Korrosionsschäden an Bleipfeifen in historischen Orgeln. In vielen Instrumenten können hohe Konzentrationen an Essigsäure nachgewiesen werden, die durch den Einsatz frischen Eichenholzes bei vergangenen Restaurierungen und auch die Verwendung von modernen Acetatleimen hervorgerufen werden. Tritt gleichzeitig eine hohe Luftfeuchtigkeit im Windsystem der Orgeln auf, kann eine starke Korrosion in Gang gesetzt werden. Im Zuge eines EU-Projektes „COLLAPSE“ [1] konnten erste Erfahrungen zu den Korrosionsauslösern erarbeitet werden. Fatalerweise beginnt die Korrosion an der Innenseite der Pfeifen. Wenn außen Korrosionsspuren zu erkennen sind, ist es für die Rettung des Originalmaterials meistens zu spät.

Im Rahmen eines DBU-Projektes, in dem Maßnahmen zur Verminderung von Bleikorrosion an Orgelpfeifen aus dem 17. Und 18. Jhd. entwickelt werden sollen, ergaben sich auch wichtige Erkenntnisse, wie die Korrosion des Bleimaterials im Detail abläuft.

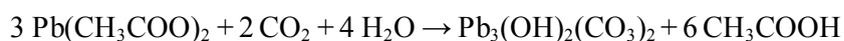
Reines Blei schützt sich zunächst durch die Bildung einer Oxidschicht an der Oberfläche:



Bei Einwirken von Essigsäure bildet sich dann Bleiacetat:



Bei dieser Reaktion entsteht der sogenannte Bleizucker, oder chemisch bezeichnet das Blei(II)-acetat. Dieses Reaktionsprodukt reagiert nun mit dem Kohlendioxid der Luft weiter.



Das Endprodukt ist das Bleihydroxycarbonat, oder besser bekannt als Bleiweiß.

Bei dieser chemischen Reaktion entsteht wieder Essigsäure, die damit in den Reaktionskreislauf zurückgeführt wird. Es handelt also hier um einen autokatalytischen Prozess, d.h. Essigsäure wirkt

hier als Katalysator, der die Reaktion in Gang setzt, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Es muss keine weitere Essigsäure zugeführt werden, um die Korrosion weiter ablaufen zu lassen.

Für mikroskopische Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde eine Bleipfeife an einer von innen stark korrodierten Stelle durchgeschnitten und für die mikroskopische Untersuchung präpariert (Abb. 1 links).



Abb. 1: links: Prospektpfeifen Celle

rechts: abgetrenntes Teilstück

An der Innenseite der Pfeife sieht man pustelartige Ablagerungen, die sich in das Material fressen, bis außen ein Loch zu sehen ist (Abb. 1 rechts). Durch so einen Korrosionspunkt wurde ein Querschliff präpariert und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dazu wurde die Probe eingebettet und nach einer klassischen metallografischen Schliffpräparation durch eine Ionenstrahlbehandlung endpoliert.

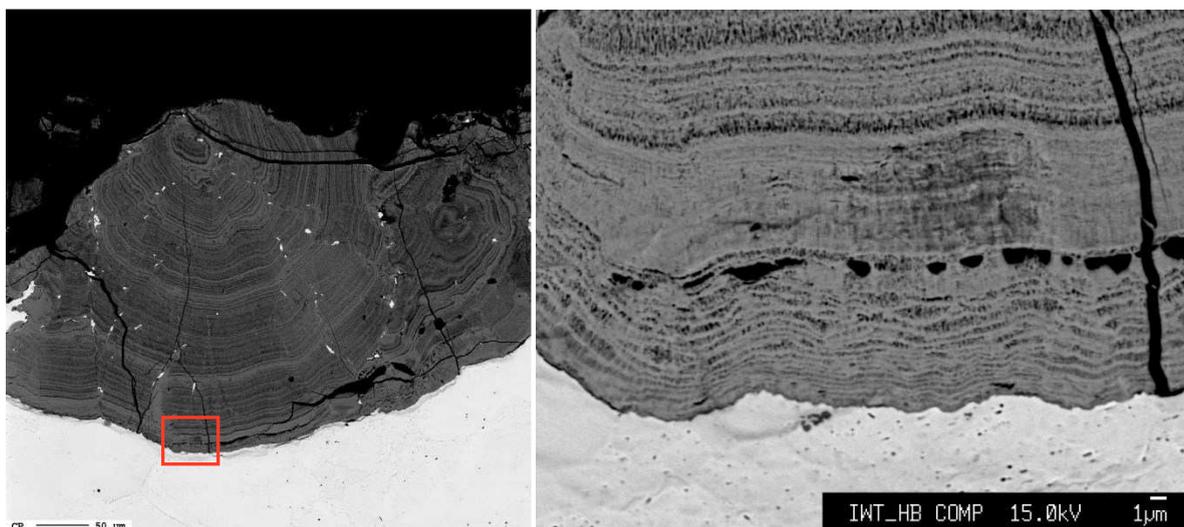


Abb. 2: links REM-RE-Abbildung am Querschliff

rechts: Ausschnitt (roter Rahmen) durch eine Korrosionspustel

Durch die unterschiedliche Rückstreuung der Einzelmaterialien kann man im REM-RE-Bild die Korrosionsprodukte auf dem gesunden Blei (weiß, unten) gut erkennen (Abb. 2 links). Man sieht aber

auch sehr gut die einzelnen Korrosionszyklen als unterschiedlich helle Streifen in dem Korrosionspaket. Das erinnert an die Wachstumsringe eines Baumes. Eine erste Abschätzung ergibt eine Anzahl von ca. 120 Korrosionswechseln. In höherer Vergrößerung des mit rotem Rahmen markierten Bereichs (Abb. 2 rechts) zeigt sich allerdings ein detaillierteres Bild. Man sieht eine noch weitaus größere Feinstruktur einzelner Korrosionswechsel. Gleichzeitig erkennt man einen sehr feinen Porenraum, in dem die entstehende Essigsäure gespeichert werden kann. Durch die Volumenvergrößerung während dieses Prozesses entstehen aus der Oberfläche wachsende Korrosionspusteln, die bei fortschreitender Korrosion zu einer festen Kruste zusammenwachsen und schließlich das gesamte Bleimaterial durchfressen.

Aus diesen Erkenntnissen ergeben sich Schlussfolgerungen für die Behandlung befallener Pfeifen. Es empfiehlt sich, bei Restaurierungen die Korrosionsprodukte und damit die darin gespeicherte Essigsäure weitestgehend zu entfernen. Weiterhin wird aus den Bildern klar, dass der feine Porenraum der Korrosionsprodukte auch ein großes Speicherpotential für Feuchtigkeit besitzt. Eine Behandlung der Pfeifen durch Spülen mit Wasser ist daher eher als kontraproduktiv anzusehen.

[1] The COLLAPSE Project, Corrosion of organ pipes – causes and recommendations, Cultural Heritage Research Report N. 20, European Union 2011

ZERSTÖRUNGSFREIE MESSMETHODE ZUR UNTERSUCHUNG DES WASSERAUFNAHME- UND WASSERABGABEVERHALTENS VON PORÖSEN MATERIALIEN

A. STAHLBUHK¹, M. NIERMANN¹, H. GROTIAN UND M. STEIGER¹

¹*Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie:
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, stahlbuhk@chemie.uni-hamburg.de*

Poröse Baumaterialien, darunter Natursteine, Ziegel und Mörtel, stehen durch ihre Oberfläche und ihr Porensystem in direktem Austausch mit ihrer Umgebung. Das Gleichgewicht von Wasseraufnahme und -abgabe zwischen Material und Umgebung wird durch das Sorptionsgleichgewicht beschrieben. Wasserdampf wird in Abhängigkeit der Porengrößenverteilung und des Wassergehalts des Materials sowie der Umgebungsbedingungen (Temperatur T und relative Luftfeuchtigkeit RH) aus der Atmosphäre aufgenommen oder an diese abgegeben. Werden Objekte des kulturellen Erbes betrachtet, liegen häufig verschiedene Arten von Anreicherungen auf Materialoberflächen oder in oberflächennahen Bereichen vor. Dazu zählen vor allem Salze anthropogener oder natürlicher Herkunft, aber auch Luftschadstoffe und andere eingebrachte Fremdmaterialien beispielsweise aus restauratorischen Eingriffen.^[1-4] Neben dem möglichen Schädigungspotential^[5] und ästhetischer Beeinträchtigungen beeinflussen die Anreicherungen das intrinsische Wassersorptionsverhalten der porösen Materialien. Hygroskopische Salze erhöhen die Wasseraufnahme, da die hygroskopischen Eigenschaften der Salze zur Sorption beitragen. Andererseits verringern Krusten schwer löslicher Salze sowie weitere oberflächliche Ablagerungen den natürlichen Feuchteausgleich, da die oberflächlichen Poren blockiert werden.

Um festzustellen, wie sich ein Material im Falle vorhandener Anreicherungen bei der Trocknung oder Befeuchtung verhält, und um Grenzwerte zu ermitteln, ab welchen es zu einer erhöhten Abgabe oder Aufnahme von Wasserdampf kommt, wird eine zerstörungsfreie Kammermethode^[6] vorgestellt. Diese Kammer wurde ursprünglich für die Untersuchung der Ablagerung von Luftschadstoffen auf Materialoberflächen verwendet.^[7, 8] Der vorgestellte Aufbau (Abbildung 1a) ermöglicht die Untersuchung des Feuchteflusses in Folge der hygroskopischen Wasseraufnahme sowie der Verdunstung. Verwendet wird eine zylindrische Kammer (Durchmesser 100 mm) aus POM (Polyoxymethylen) und PMMA (Polymethylmethacrylat) welche auf einer Platte aus POM montiert ist. Durch den Kammerein- und -ausgang (2,3 und 5,6 in Abb. 1a) wird ein regulierbarer Luftstrom geleitet, der von einer Membranpumpe generiert wird und dessen Feuchtegehalt ebenfalls einstellbar

ist. Innerhalb der Kammer wird die Luft von einem Ventilator (Stromversorgung über 4) durchmischt, so dass die am Kammerausgang gemessene Feuchte jener innerhalb der Kammer entspricht. Sowohl am Kammereingang als auch am Ausgang befinden sich RH/T-Sensoren (7, Hygroclip, Rotronic Messgeräte GmbH, $\pm 0.8\%$ RH and ± 0.2 K), die während der Messung kontinuierlich Werte aufzeichnen. Während der Messung wird die Kammer leicht gegen die zu untersuchende Mauer gedrückt. Dabei wird ein Dichtungsband (Tesamoll P-Profil) verwendet, welches sich rückstandslos entfernen lässt. Für die Untersuchung des Trocknungsverhaltens wird der Luftstrom vor Kammereintritt durch ein mit Silicagel gefülltes Trockenrohr geleitet. Bei Befeuchtungsexperimenten können stabile RH-Werte erhalten werden, indem der Luftstrom durch (gesättigte) Salzlösungen geleitet wird, so dass Sättigungs- bzw. Gleichgewichtsfeuchten für die FeuchteEinstellung genutzt werden. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass bei Untersuchungen am Objekt auf einen unhandlichen und teuren Feuchtegenerator verzichtet werden kann.

Aus den aufgezeichneten Werten von T und RH, dem Luftstrom Q , der mit einer Gasuhr gemessen wird und der bekannten Fläche der Wand A , die von der Kammeröffnung bedeckt wird, kann letztendlich der Wasserdampfstrom F ($F = \Delta f \cdot Q/A$ in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) berechnet werden. Hierbei ist Δf die Differenz der absoluten Feuchten am Kammerein- und -ausgang f_{in} und f_{out} . Aus Anschauungsgründen wurde bei Befeuchtungen $\Delta f = f_{\text{in}} - f_{\text{out}}$ und bei Trocknungen $\Delta f = f_{\text{out}} - f_{\text{in}}$ verwendet, so dass F in beiden Fällen positive Werte annimmt. Durch Multiplikation von F mit der entsprechenden Zeit (t in h) wird die abgegebene beziehungsweise aufgenommene Wassermenge pro Fläche (in $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) erhalten, welche für Darstellungszwecke verwendet wird. Die Auftragung gegen die Zeit stellt die zu jedem Zeitpunkt der Messung abgegebene oder aufgenommene Wassermenge dar.

Untersuchungen hinsichtlich Befeuchtung mit Luft verschiedener RH und anschließender Trocknung wurden an Sandsteinprüfkörpern (ca. $100 \times 100 \times 20 \text{ mm}^3$) durchgeführt, die mit verschiedenen Salzlösungen imprägniert wurden. Zudem wurden Messungen an Wandgemälden im Kreuzgang des Schleswiger Doms^[9] durchgeführt, welche ungleichmäßig verteilte, gelbliche Verkrustungen aufweisen. Diese bestehen aus einem Harz, höchstwahrscheinlich Schellack, welcher vermutlich im Zuge früherer Restaurierungen eingebracht wurde. In einer ersten Versuchsreihe wurden verschieden stark betroffene Wandbereiche auf ihr Trocknungsverhalten untersucht, um festzustellen welche Auswirkungen der Überzug auf das Trocknungsverhalten hat. In einer weiteren Kampagne wurden angelegte Testflächen vor und nach der Kompressenbehandlung stark verkrusteter Bereiche mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, um den Reinigungserfolg zu verfolgen.

Bei Untersuchungen der salzbeladenen Steine kam es erst bei einer RH nahe oder oberhalb der Deliqueszenzfeuchte des jeweiligen Salzes zu einer Wasseraufnahme, welche fortan mit steigender RH immer weiter zunimmt, so dass auch bei anschließender Trocknung mehr Wasserdampf wieder abgegeben wird. Wie es am Beispiel eines mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Deliqueszenzfeuchtigkeit: 33.1 %) beladenen Steins (Abbildung 1b) deutlich wird, können verschiedene bei der Trocknung der Steine auftretende Prozesse beobachtet werden. In diesem Fall wird nach einer zunächst schnellen

Wasserabgabe ein Plateau erreicht, bevor die abgegebene Wassermenge rapide sinkt. Dieser Verlauf kann auf eine Übersättigung der Salzlösung im Stein zurückgeführt werden. Dafür würde sprechen, dass die am Kammerausgang gemessene Feuchte am Höhepunkt der jeweiligen Trocknungskurve bei allen Messungen 21.3 % RH betrug. Kristallisiert das Salz dann bei dieser Feuchte aus einer übersättigten Lösung aus, verringert sich durch die Bildung des Hexahydrats der Wassergehalt im Stein extrem, so dass weniger Wasser durch Verdunstung an die Umgebung abgegeben werden kann. Außerdem ist es möglich, dass *pore clogging*^[10] als Folge der Kristallisation in oberflächlichen Poren die Verdunstung behindert. In Mehrfachbestimmungen zeigten sich gute Übereinstimmungen, eine gewisse Mobilität und Umverteilung der Salze im Zuge wiederholter Lösungsbildung und Kristallisation und damit leichte Änderungen in den Ergebnissen sind jedoch möglich.

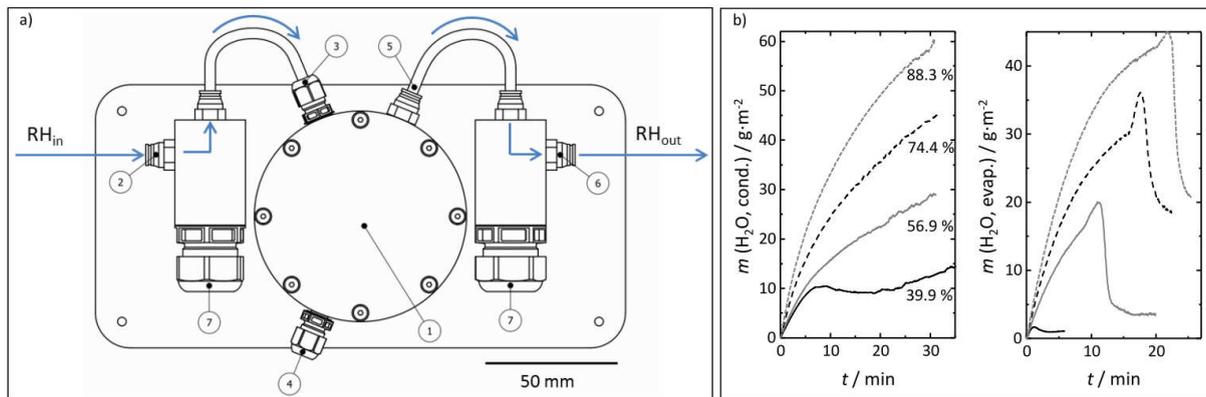


Abbildung 1: a) Schematische Darstellung der verwendeten Kammer mit nachvollziehbarem Weg des Luftstroms (blaue Pfeile) und Kennzeichnung von zylindrischer Kammer (1), Kammereingang (2, 3), Kammerausgang (5, 6), Stromversorgung für den Ventilator (4) sowie Positionen der RH/T-Sensoren (7). b) Verlauf der Messungen der Wasseraufnahme bei Befeuchtung eines mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imprägnierten Sandsteins mit verschiedenen im Diagramm angegebenen RHs (links, Auftragung der aufgenommenen Wassermenge gegen t) und Wasserabgabe (rechts, Auftragung der verdunsteten Wassermenge gegen t) nach der jeweiligen Befeuchtung.

Bei Messungen an Wandgemälden im Kreuzgang des Schleswiger Doms wurde bei der Untersuchung verschieden stark verkrusteter Bereiche (Abbildung 2a) deutlich, dass der gelbliche Überzug zu einer starken Einschränkung der Wasserabgabe führt. Untersucht wurden nicht (1), teilweise (2 und 3) sowie flächendeckend verkrustete Bereiche (4). Liegt kein Überzug vor, ist die abgegebene Wassermenge am größten, ein dichter Überzug schränkt die Trocknung des dahinter liegenden Putzes und Mauerwerks stark ein. Verläufe der Messungen in den Bereichen 2 und 3 liegen erwartungsgemäß dazwischen. Kurvenverläufe von Messungen verkrusteter Bereiche zeigen zudem Änderungen der Steigung, was auf den Übergang von der ersten zur zweiten Trocknungsphase hindeuten könnte.^[11] Auch bei der Verfolgung des Reinigungserfolgs (Abbildung 2b) konnten eine Hemmung der Wasserabgabe und gegebenenfalls eine Verbesserung im Zuge der Reinigung ermittelt werden. Beispielsweise konnte eine Reinigung mit Ammoniumcarbonat (AC) sowie mit Ammoniumcarbonat mit anschließender Nachbehandlung mit Ethylacetat und Aceton (AC/EE,A) die Verdichtung teilweise entfernen, was an der erhöhten Menge abgegebenen Wasserdampfs bei der Trocknung nach der Behandlung gezeigt werden kann. Andere Reinigungen, beispielsweise mit Aceton oder Ethylacetat erwiesen sich unter den ausgewählten Bedingungen als unwirksam. Bei den Messungen am Objekt

zeigte sich in Mehrfachbestimmungen eine gute Reproduzierbarkeit, wie es in den in Abbildung 2 gezeigten Zweifachbestimmungen erkennbar ist.

Mit der vorgestellten zerstörungsfreien Kammermethode können hilfreiche und vielversprechende Ergebnissen erhalten werden. Die Methode eignet sich dazu, kritische Situationen für Objekte im Falle von oberflächlichen Verdichtungen der Poren zu erkennen sowie deren Beseitigung zu verfolgen. Durch Bestimmung der Wasseraufnahme durch Salze können kritische klimatische Bereiche abgeleitet werden, bei denen Phasenumwandlungen mit potentiellem Schädigungspotential auftreten können.

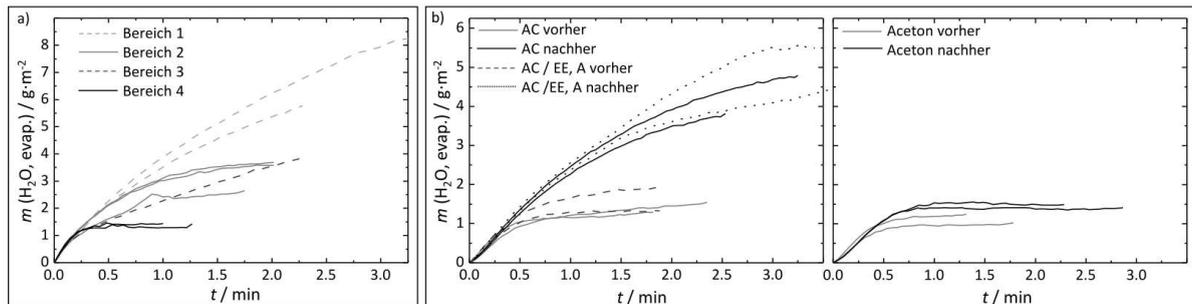


Abbildung 2: Ergebnisse der Kammermessungen auf Wandgemälden im Kreuzgang des Schleswiger Doms mit Zweifachbestimmungen. a) Messungen der Wasserabgabe in Bereichen ohne (1), mit unregelmäßig verteilten (2 und 3) sowie mit flächendeckenden Verkrustungen (4). Eine zunehmende Hemmung der Wasserabgabe mit dem Ausmaß der Verkrustungen in den untersuchten Bereichen ist erkennbar. b) Messung der Wasserabgabe vor und nach der Reinigung mit Ammoniumacetat (AC) und mit AC mit einer Nachbehandlung mit Ethylacetat und Aceton (EE,A) (links) sowie mit Aceton (rechts). Eine Verbesserung in der Wasserabgabe konnte nach einer Reinigung mit AC und AC/EE,A beobachtet werden, so dass diese Reinigungsmethoden gegenüber des vorliegenden Überzugs als wirksam betrachtet werden können.

Literaturnachweise:

- [1] A. Arnold, K. Zehnder, in *The conservation of wall paintings. Proceedings of a symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute London, July 13-16, 1987* (Ed.: S. Cather), Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1996**, 103–135.
- [2] M. Steiger, A. E. Charola, K. Streflinger in *Stone in architecture* (Eds: S. Siegesmund, R. Snethlage), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, 225–315.
- [3] M. Steiger in *The effects of air pollution on the built environment* (Ed.: P. Brimblecombe), Imperial College Press, London, **2003**, 133–182.
- [4] P. Mora, L. Mora, P. Philippot (Eds.), *Butterworths series in conservation and museology*, Butterworths, London, **1984**.
- [5] M. Steiger, *J. Cryst. Growth* **2005**, 282, 455.
- [6] A. C. Hill, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1967**, 17, 743.
- [7] A. Behlen, C. Wittenburg, M. Steiger, W. Dannecker in *International congress on deterioration and conservation of stone – Proceedings* (Ed.: J. Riederer), Möller Druck und Verlag GmbH, Berlin, **1996**, 377–386.
- [8] U. Wiese, A. Behlen, M. Steiger, *Environ. Earth Sci.* **2013**, 69, 1125.
- [9] B. Löffler-Dreyer, *DenkMal! Zeitschrift für Denkmalpflege in Schleswig-Holstein* **2014**, 21, 98.
- [10] R. M. Espinosa-Marzal, G. W. Scherer, *Environ. Earth Sci.* **2013**, 69, 2657.
- [11] C. Hall, W.D. Hoff, M.R. Nixon, *Build. Environ.* **1984**, 19, 13.

ZEMENTKLINKERPHASENREICHE, HYDRAULISCHE SCHLACKEN IN BAUZEITLICHEN PUTZBEFUNDEN DES GEWANDHAUSES IN ZWICKAU

MATTHIAS ZÖTZL¹, NORBERT OELSNER²

¹*Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.:*

Domplatz 3, 06108 Halle, zoetzl@idk-denkmal.de

²*Landesamt für Denkmalpflege Sachsen: Schlossplatz 1, 01067 Dresden,*

Norbert.Oelsner@lfd.smi.sachsen.de

Zu den bedeutendsten historischen Gebäuden der Stadt Zwickau gehört das Gewandhaus. Es befindet sich direkt neben dem Zwickauer Rathaus an der Südseite des Hauptmarktes (Abb. 1). Errichtet wurde der eindrucksvolle Bau in den Jahren 1522 bis 1525 als städtisches Kaufhaus (HOMMEL, 1954). Die Bezeichnung Gewandhaus ist auf die einstige Hauptfunktion des Gebäudes, die Präsentation und den Verkauf von Tuchwaren mit der sogenannten Tuchschaue im großen Saal des Obergeschosses, zurückzuführen. Sie setzte sich aber erst seit Anfang des 19. Jahrhunderts durch. Nachdem das Obergeschoss schon zuvor für Theateraufführungen genutzt worden war, wurde das Haus 1853 bis 1855 zum festen Stadttheater umgebaut. Bis dahin waren im Erdgeschoss u.a. die Ratswaage, die Salzkammer und vor allem die Fleisch- sowie die Brotbänke untergebracht (SCHIMDT, 1656; HERZOG, 1839). Das Gewandhaus besaß einen mittelalterlichen Vorgänger. Auf Grund des festgestellten baufälligen Zustandes traf der Zwickauer Rat 1521 die Entscheidung, dieses Gebäude abbrechen und einen Neubau errichten zu lassen (STADTARCHIV ZWICKAU, Ratsprotokolle, Ratsrechnungen).

Im Rahmen baugeschichtlicher und restaurierungsvorbereitender Forschung erfolgten am Gewandhaus naturwissenschaftliche Untersuchungen an historischen Baumaterialien, an Mauersteinen und Mörteln. Ein erster Teil der Untersuchungsergebnisse, die Gesteinsbestimmung und die Ergebnisse der Mörteluntersuchungen des aus dem westlichen Fundamentbereich entnommenen bauzeitlichen Setzmörtels sowie Befunde eines bauzeitlichen Putzes der Giebelfassade, werden vorgestellt. Für die Charakterisierung der Mörtel wurden mikroskopische und nasschemische Methoden eingesetzt.

Das Gewandhausfundament wurde nach Ergebnissen umlaufender punktartiger Sondierungen aus einem Bruchsteinmauerwerk verschiedener Gesteine der Region erbaut. Dabei dominieren im Bereich der Westseite Planitzer Pechstein neben Kohlesandstein und auf der Ostseite, der ebenfalls in Planitz abgebaute »grüne« Porphyrr und untergeordnet Kohlesandstein. Das aufgehende Mauerwerk bis zum Giebel, der aus Ziegeln besteht, wurde aus Natursteinquadern der grauen Varietät des Zwickauer

Kohlesandsteins erbaut und später bei Umbauten und Vierungen mit unterschiedlichen Materialien ergänzt. Durchgeführte Umbauten an der Giebelseite erfolgten mit einem grünlich-beigen Feinsandstein, bisher ungeklärter Herkunft, der – lagig aufgebaut – Anteile an Feldspat sowie Dolomit und Calcit im Bindemittel enthält. Nach dieser Umbauphase wurde hauptsächlich Elbsandstein (Cottaer Varietät) als Ersatzmaterial für den Kohlesandstein verwendet.

Der Putzbefund an der Giebelfassade (Abb. 1 und 2), ein weißer bis hellbeiger Mörtel, teilweise überdeckt durch einen deutlich beigefarbenen Putz jüngeren Datums, zeigt eine feste Anbindung zum Kohlesandsteinmauerwerk. Mittels nasschemischer Mörtelanalyse wurde ein Bindemittel-Zuschlag-Verhältnis von ca. 1:1 (Angabe in Volumenteilen) bestimmt. Neben einer kalkspatzenreichen Matrix werden unterschiedliche Komponenten im Zuschlag identifiziert, dessen Basis ein quarzreicher Flusssand ist, der sehr wahrscheinlich aus Sedimenten der Zwickauer Mulde stammt. Es werden kantengerundete, hauptsächlich türkisfarbene bis milchig-weiße Schlackekomponenten erfasst, die mit dem Flusssandzuschlag in den Mörtel gelangten und vermutlich ebenfalls aus der Zwickauer Mulde stammen. In den türkisfarbenen Schlacken konnten tropfenförmige metallische Einschlüsse beobachtet werden, die auf Eisenschlacken hinweisen (Abb. 3). Dies wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestätigt. Ähnliche Schlacken wurden in historischen Mörteln der Münze und der St. Katharinenkirche in Zwickau gefunden. Ebenfalls wird in der bauzeitlichen Fassadenputzprobe eine große Zahl an Steinkohlekomponenten gefunden (Abb. 4), die tonreiche Schlieren und winzige punktiert oder wolkig ausgebildete Eisendisulfid-Einschlüsse zeigen. Diese bestehen aus vielen sehr kleinen radialstrahlig aufgebauten Eisendisulfid-Kristallen (Abb. 5), die bei der Nutzung der Steinkohle als Brennstoff zersetzt werden. Daher kann angenommen werden, dass die Steinkohle nicht als Relikt des Kalkbrennens mit dem Kalk in den Mörtel gelangte, sondern vermutlich mit dem Zuschlag. Durch den intensiven Kohleabbau führte die Mulde im Zwickauer Raum zur Bauzeit des Gewandhauses vermutlich einen Anteil an Steinkohle in der Flusssedimentfracht. Schriftlich belegt ist der Steinkohleabbau in Zwickau seit dem 14. Jahrhundert (HOTH et al., 2008). Analysen der im Mörtel enthaltenen Kalkspatzen erlauben Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des bauzeitlich eingesetzten Kalk-Bindemittels, da hier der Kalk ohne Verunreinigungen durch Zuschläge vorliegt. REM- und EDX-Analysen weisen auf reine Luftkalke hin. Es wurden keine hydraulischen Anteile in den Kalkspatzen vorgefunden, die auf eine bauzeitliche Anwendung von aus Mergeln gebrannten natürlich-hydraulischen Kalken schließen lassen. Allerdings wurden dem Mörtel in Verbindung mit einer rekristallisierten schwarzen Schlacke hydraulisch reagierende Komponenten absichtlich oder unbewusst zugegeben, die zu einer Festigkeitssteigerung beitragen. REM- und EDX-Analysen zeigen eine Vielzahl großer nicht vollständig hydratisierter Klinkerkörner im Mörtelgefüge. Diese sind größtenteils mit schwarzen Schlacken assoziiert oder direkt im Gefüge der Schlacken eingeschlossen (Abb. 6). Sie enthalten zum Teil gut differenziert die unter anderem auch im Portlandzementklinker typischen Mineralphasen Belit und Aluminatferrat.



Abb. 1 Gewandhaus-Giebfassade, Sockelbereich neben westlicher Kohlesandsteinsäule, Sondierungspunkt



Abb. 2 Sondierungspunkt mit bauzeitlichem Putz auf Kohlesandsteinoberfläche

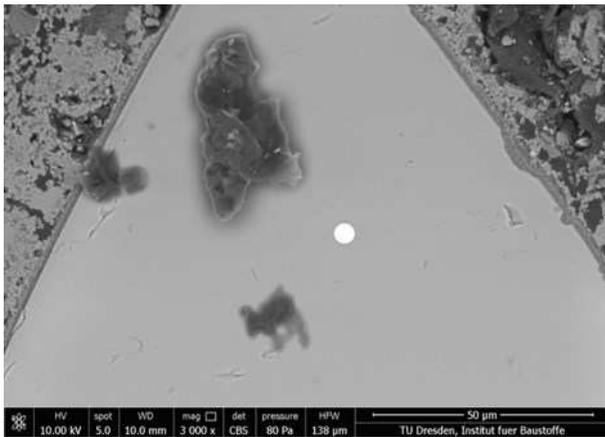


Abb. 3 Türkisfarbene Eisenschlacke im bauzeitlichen Fassadenputzmörtel mit tropfenförmigem Fe-Einschluss (Bildmitte), REM-Aufnahme

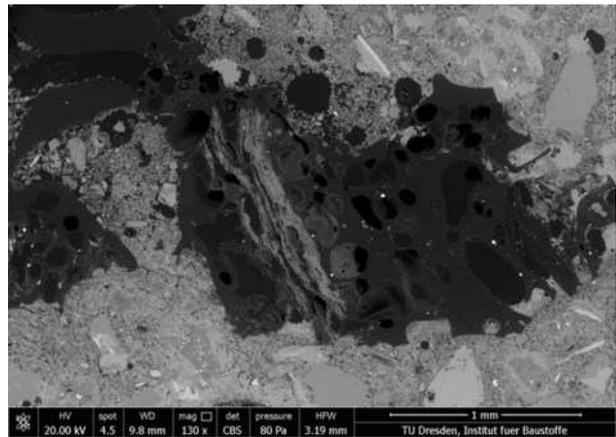


Abb. 4 Steinkohlekomponente mit Tonschlieren (Kaolinit) im bauzeitlichen Fassadenputzmörtel, REM-Aufnahme

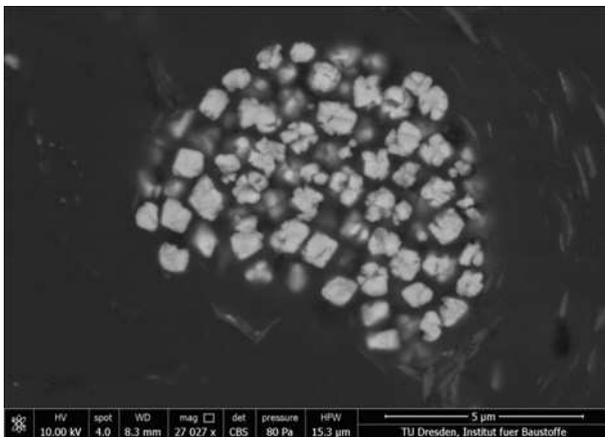


Abb. 5 Steinkohlekomponente mit Tonschlieren (Kaolinit) im bauzeitlichen Fassadenputzmörtel, REM-Aufnahme

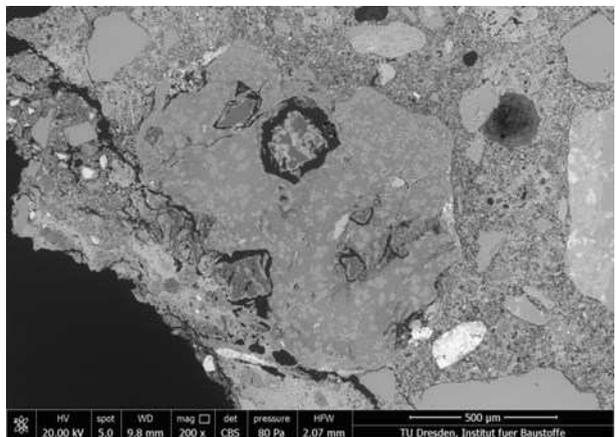


Abb. 6 Bauzeitlicher Fassadenputzmörtel: Schlacke mit Klinkeranteilen, diese zeigen einen Lösungs- und Reaktionsaum. REM-Aufnahme

Dieses Mineralinventar trägt zu einer zusätzlichen hydraulischen und langsamen sowie spannungsarmen Festigkeitsentwicklung bei. In der Setzmörtelprobe, die dem westlichen Fundamentbereich in ca. 100 cm Tiefe entnommen wurde, werden in einer kalkspatzenreichen Matrix keine hydraulischen Komponenten nachgewiesen. Mittels REM und EDX untersuchte Kalkspatzen zeigen auch keine hydraulischen Bestandteile des Kalkrohstoffs. Das Bindemittel-Zuschlag-Verhältnis wird mit ca. 1:1 (Angabe in Volumenteilen) bestimmt. Der Quarzsandzuschlag mit einem Größtkorn von 6 mm enthält keine Schlackekomponenten. Der rein luftkalkbasierte Setzmörtel und die

Natursteinfundamente aus Pechstein und/oder grünem Porphyry könnten auch bereits zu dem mittelalterlichen Kaufhaus-Vorgängerbau gehören, der nach Angaben in den Ratsprotokollen ab dem 9. April 1522 abgerissen wurde. Am 9. Mai 1522 wurde der Grundstein für den Neubau nach einem Entwurf des Naumburger Meisters Hans von Witzleube gelegt (STADTARCHIV ZWICKAU, Ratsprotokolle, Ratsrechnungen, HOMMEL, 1954). Die Bauausführung übernahmen ausschließlich Zwickauer Meister. Die Bauleitung oblag Meister Friedrich Schultheiß, dem Steinmetz. An der Spitze der Zimmerer stand Meister Martin Wagner. Für die Maurerarbeiten und damit auch für die verwendeten Steinbaumaterialien zeichnete neben Friedrich Schultheiß Meister Erhard verantwortlich (STADTARCHIV ZWICKAU, Ratsprotokolle). Ob Meister Erhard die hydraulisch reagierende, zementklinkerphasenreiche Schlacke auf Grundlage guter Erfahrungen hat zugeben lassen oder ob sie zufällig mit dem Zuschlag in den Mörtel gelangte, muss unbeantwortet bleiben.

Besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Simone Hempel, TU Dresden, Institut für Baustoffe, für die REM-Analysen.

Literatur

- HERRMANN, C. (2016) Gewandhaus Zwickau - Restauratorische Untersuchung an historischen Bereichen. Bericht, Dokumentationssammlung LfD Sachsen.
- HERZOG, E. (1839) Chronik der Kreisstadt Zwickau, Teil 1, Zwickau, S. 191–194
- HOMMEL, H. (1954) Das Gewandhaus in Zwickau, Dresden, Manuskript im LfD Sachsen
- HOTH, K. et al. (2008) Steinkohlenlagerstätte Zwickau. Reihe Bergbau in Sachsen, Bd. 15, Oberbergamt. 160 S
- MEINHARDT, J., ZÖTZL, M. (2012) Analysis in Monument Preservation - Characterisation of Historical Mortar and Concrete by Microscopy. Proceedings of the 34th International Conference on Cement Microscopy association (ICMA), Halle, S. 222-227
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation. Mat. Struc. 38, 761-769
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation. Mat. Struc. 38, 771-780
- OELSNER, N. (2013) Zur Frühgeschichte der ehemaligen Reichsstadt Zwickau - ein Überblick über den gegenwärtigen Erkenntnisstand mit vergleichenden Überlegungen zu den Anfängen der Schwesterstadt Chemnitz, in: Hoffmann, Y., Richter, U. (Hrsg.): Die Frühgeschichte Freibergs im überregionalen Vergleich, Halle, S. 99–135.
- OELSNER, N., ZÖTZL, M. (2017) Das Gewandhaus in Zwickau, Neue Erkenntnisse zur Baugeschichte und naturwissenschaftliche Untersuchungen in Vorbereitung der Sanierungsmaßnahmen, Jahrbuch des Landesamtes für Denkmalpflege Sachsen 2016, S. 36-42
- SCHLÜTTER, F.; JULING, H.; HILBERT, G. (2001) Mikroskopische Untersuchungsmethoden in der Analytik historischer Putze und Mörtel. in "Historische Fassadenputze - Erhaltung und Rekonstruktion", Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart (Hrsg. Andreas Boué), 2001, S. 45-68
- SCHMIDT, T. (1656) Chronica Cygnea oder Beschreibung der sehr alten, löblichen und churfürstlichen Stadt Zwickau ..., Zwickau, Teil 1, S. 36 f.
- STADTARCHIV ZWICKAU, Ratsprotokolle 1521 Bl. 16 b.
- STADTARCHIV ZWICKAU, Ratsrechnungen RR1519–1522 Nr. 2 Bl. 47 b – 54 a.
- ZÖTZL, M., HERRMANN, C., OELSNER, N. (2015) Naturwissenschaftliche Untersuchungen an schlackehaltigen historischen Mörteln aus der „Alten Münze“ in Zwickau. In: T. Gluhak, S. Greiff, K. Kraus, M. Prange (Hrsg.), Archäometrie und Denkmalpflege 2015. Jahrestagung an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz. 25. - 28. März 2015. Metalla Sonderheft 7 (Bochum 2015) 148–150
- ZÖTZL, M., OELSNER, N. (2016): Naturwissenschaftliche Untersuchungen historischer Mörtel im Rahmen der Bauforschung in der Sakristei der St. Katharinenkirche in Zwickau, in: Interdisziplinäre Forschung in der Denkmalpflege Hg.: Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e. V., ISBN 978-3-00-019561-7, S. 174–184.

Keramik

**MGR-ANALYSIS, μ -XRD, μ -RAMAN SPECTROSCOPY AND GAS
CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY ANALYSIS OF AN
EXCEPTIONAL FRAGMENT OF BLACK-COATED GNATHIA-TYPE POTTERY
FOUND IN RISAN (MONTENEGRO)**

MARCIN BARANOWSKI¹, KLAUS BENTE², CHRISTOPH BERTHOLD², EWA BOBRYK³,
MAŁGORZATA DASZKIEWICZ⁴, MONIKA GANECZKO⁵, BARTŁOMIEJ WITKOWSKI⁵

¹ *PhD candidate, Antiquity of Southeastern Europe Research Centre of Warsaw University, ul. Krakowskie Przedmieście 32 - Pałac Potockich, 00-927 Warszawa, Poland, bmjj@o2.pl*

² *Competence Center Archaeometry – Baden-Wuerttemberg (CCA-BW), Universität Tübingen, Wilhelmstrasse 56, 72074 Tübingen, Germany, christoph.berthold@uni-tuebingen.de*

³ *Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, ul. Noakowskiego 3, Warszawa, Poland, bobryk@ch.pw.edu.pl*

⁴ *Freie Universität Berlin, Excellence Cluster 264 TOPOI, Hittorfstr.18, 14195 Berlin, Germany/ARCHEA, Warszawa, Poland, m.dasz@wp.pl*

⁵ *Warsaw University, Faculty of Chemistry, ul. Pastera 1, 02-093 Warszawa, Poland, monika.ganeczko@gmail.com, bwitk@chem.uw.edu.pl.*

The Antiquity of Southeastern Europe Research Centre of Warsaw University, directed by Prof. P. Dyczek, opened up excavations at a new site in Risan, Montenegro in 2001. A series of laboratory analyses were carried out on 112 black-coated ceramic sherds in 2008. The material examined included 37 sherds recovered from excavations held in 2001–2006 at the Carine VI site and 75 sherds chosen from those excavated in 2008 ⁽¹⁾. The analysed pottery came from strata dated to the terminal Classical and Hellenistic periods. The principal aim of the analysis was to identify ceramic provenance groups and attribute them to production centres (workshops), thus establishing which of the analysed sherds were made at local potteries (local to the site, or local to the region), and which had been imported (and where from). A combination of various analyses was applied to examine the geochemical characteristics of the sherds (WD-XRF), the mineralogical and petrographic composition of the non-plastic inclusions (thin-section studies), the matrix (abridged MGR-analysis), the original firing temperature (full MGR and K-H analysis) and ceramic properties (by hydrostatic weighting). MGR-analysis of all 112 samples distinguished various groups of different clays which were then grouped according to their chemical composition. The following were distinguished: group A (workshops in present-day Albania) and group B (several sub-groups connected with workshops on the Adriatic coast: Italy? Croatia?). Two fragments were identified as Campana A sherds, another two sherds being attributed to the reference group for Attic wares. Three fragments represent pottery with coarse-grained temper made at three unidentified workshops. Thirty-seven sherds representing different workshops were selected for MGR-analysis of their black-coated surface. The results revealed that the thermal behaviour of these black coatings is very diverse and connected with various changes which occur in the colour and its gloss when refired between 400 and 1100°C. Twelve sherds made at different workshops (tab. 1) and exhibiting different thermal behaviour of the black-coated

layer (tab. 2) were selected for further analysis using Raman spectroscopy and X-ray micro-diffraction (μ -XRD)⁽²⁾.

Tab. 1. Results of chemical analysis of the sherds by WD-XRF (melted samples after ignition, major elements normalized to 100%). Preparation by M. Daszkiewicz at ARCHEA, Warsaw; measurement by G. Schneider, A. Schleicher and A. Gottsche at GFZ, Potsdam.

MGR group	Lab. No.	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	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Ba	(La Ce)	I.o.i. %	TOTAL %	
Group A (workshops in present-day Albania)																								
201	MD4066	51.96	0.82	15.74	9.36	0.125	6.92	11.69	0.83	2.17	0.38	149	561	488	129	61	312	30	148	399	19	59	0.75	100.42
201	MD4077	51.20	0.80	15.77	9.04	0.133	6.97	12.50	0.78	2.23	0.59	139	534	481	132	70	319	28	143	427	18	70	1.13	99.92
201	MD4116	50.51	0.80	15.93	9.42	0.131	7.11	12.38	0.79	2.41	0.52	148	514	461	134	78	349	29	144	413	23	56	0.88	100.66
201.4	MD4114	51.88	0.86	16.83	9.43	0.147	6.63	9.17	1.06	2.35	1.66	144	562	460	127	80	333	29	161	568	24	72	1.98	98.50
201.5	MD4069	53.85	0.79	15.41	8.48	0.124	6.38	11.00	1.10	2.46	0.41	136	553	452	98	95	305	32	153	420	24	62	0.95	100.14
204	MD4072	48.74	0.88	18.32	10.57	0.146	7.15	10.06	0.44	1.93	1.78	153	549	544	123	56	300	31	143	473	29	79	2.88	99.62
Group B (Adriatic coast: Italy? Croatia?)																								
1100	MD4079	55.21	0.93	19.42	7.68	0.153	2.84	10.36	0.71	2.43	0.28	146	158	72	126	100	380	29	177	350	30	100	0.68	100.02
1301	MD4057	58.08	0.90	19.24	7.28	0.088	1.95	7.15	1.05	2.41	1.87	119	137	55	104	94	295	36	200	426	36	92	3.44	100.33
1302	MD4111	58.74	0.85	18.07	7.05	0.092	1.97	8.52	0.89	2.69	1.14	103	114	50	81	129	317	34	253	444	40	120	2.73	100.05
Attic ware																								
100	MD4078	56.99	0.91	18.31	8.42	0.093	4.77	6.04	0.70	3.57	0.20	135	508	333	131	152	247	31	173	633	41	89	2.42	99.47
Campana A																								
1000	MD4117	58.91	0.75	20.27	5.82	0.143	1.84	4.81	2.98	4.09	0.40	92	64	27	107	172	225	40	349	343	84	167	1.06	100.64
Group S (unknown provenance, single sample)																								
1900	MD4082	70.41	0.91	15.34	5.59	0.074	1.65	1.39	1.10	3.11	0.43	114	129	55	99	109	120	35	316	486	46	78	3.58	99.56

MGR group	Lab. No.	Colour of sherd (Muessel colour chart)	Black-coating		
			original	refired at 400°C	loss of black T _{min}
Group A (workshops in present-day Albania)					
201	MD4066	7,5 YR 7/6	matte	reddish	400°C(1000), matt
201	MD4077	7,5 YR 7/0	matt	greyish-brown	600°C, matt
201	MD4116	10 YR 7/4	matt	matt	1000°C, matt
201.4	MD4114	5 YR 7/6	glossy	glossy	900°C, glossy
201.5	MD4069	7,5 YR 8/6	glossy	glossy	1000°C, glossy
204	MD4072	7,5 YR 7/6	semi glossy	matt	900°C, glossy
Group B (Adriatic coast: Italy?, Croatia?)					
1100	MD4079	7,5 YR 6/2, 7,5 YR 4/0, 5 YR 5/6, 7,5 YR 4/0, 7,5 YR 7/4, 7,5 YR 6/2, 5	glossy	glossy	900°C, glossy
1301	MD4057	YR 5/4, 7,5 YR 6/2, 7,5 YR 7/4	very glossy	matt	800°C, matt
1302	MD4111	7/8	matt	matt	600°C, matt
Attic ware					
100	MD4078	5 YR 6/0	glossy	glossy	900°C, glossy
Campana A					
1000	MD4117	10 YR 5/2	glossy	glossy	900°C, glossy
Group S (unknown provenance, single sample)					
1900	MD4082	5 YR 4/3	matt	brownish-black	600°C, matt

Tab. 2. Sherd colour and appearance of black coating (matt, glossy) before and after refiring at 400°C: loss of black = lowest refiring temperature at which the black colour fades away; samples MD4079 and MD4057 = multicoloured fracture in layers parallel to the vessel wall; small isolated spots – black matt till 1000°C.

The Attic wares, the Campana A sherd and two samples representing Group A workshops have a shiny black surface; most samples have a matt surface. One sample (MD4057) has an exceptionally shiny black surface. The minimum refiring temperature (T_{min}) at which the black colour fades varies from 400°C to 1000°C. The T_{min} of samples with a shiny black surface is either 900°C or 1000°C. With very few exceptions, the black colour on samples with a matt surface fades during refiring at lower temperatures, even after refiring at 400°C (fig. 1, tab. 2). Two of the analysed 112 sherds found

in Risan have a shiny black surface that becomes matt after refiring at 400°C but remains black until refired at 800°C. Such behaviour of the black surface during refiring points to the presence of an

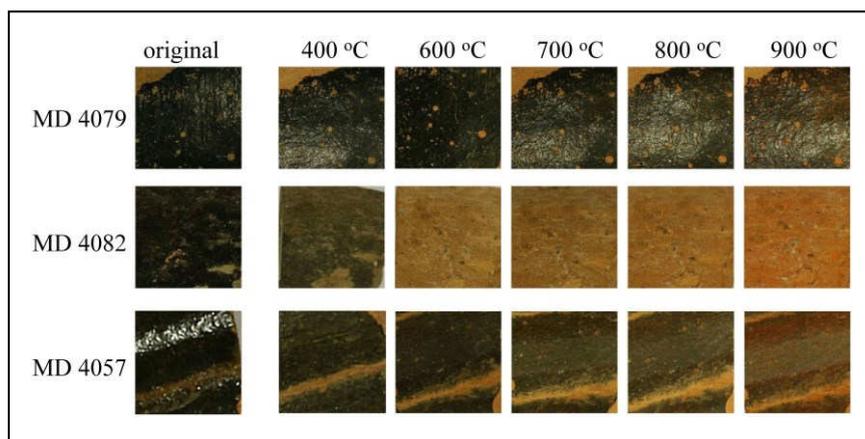


Fig. 1. Black surface, samples before and after refiring in static air. MD4079 – glossy black surface, the black colour fades after refiring at app. 700°C but the gloss remains. MD4082 – matt black surface, after refiring at 400°C it becomes brownish-black remaining matt, at 600°C the black fades away completely and the sample remains matt. MD4057 – gloss fades after refiring at 400°C, when

refired up to 800°C the surface remains black but matt. Refiring was carried out always with the same fragment in a Carbolite electric laboratory resistance furnace in static air, heating rate of 200°C/h, soaking time of 1h at the peak temperature, and cooled at a cooling rate of 5°C/min to 500°C, followed by cooling in the kiln for 1 hour. Then fragments were subsequently removed from the kiln and left to continue cooling until room temperature.

organic material covering the black surface and probably to obtain a similar shiny behaviour like the Attic ware. As Raman analysis provided no indication of organics, one of these samples (fig.1, sample MD4057) was subjected to GC-MS (fig. 2), which revealed the presence of longifolene (pine resins).

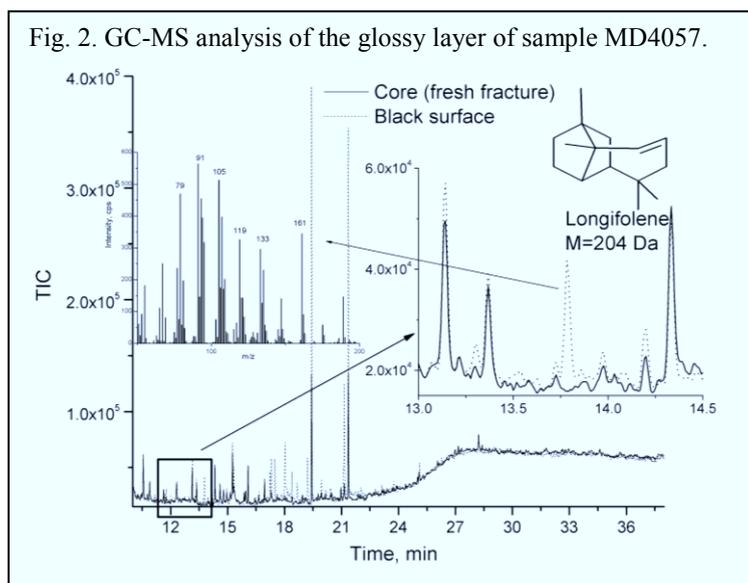


Fig. 2. GC-MS analysis of the glossy layer of sample MD4057.

μ -XRD analysis revealed in the black areas the presence of hercynite, magnetite and maghemite, typical for the attic black gloss. In most of the examined sample also a “glass hump” is visible in the XRD-patterns, also typical for the attic black gloss (see dashed line in Fig. 3) ⁽²⁾. Figure 3 shows diffractograms for three samples: for a sample whose very shiny surface is attributable to pine resins (MD4057),

for sample MD4116 which retains a matt black surface until refired at 1000°C, and for a sample of Campana A (MD4117) which retains a shiny black surface until refired at 900°C. This means that the matt or gloss appearance of the black surface of pottery recovered from excavations in Risan is not associated with mineral phases. The appearance and thermal behaviour of the black surface is affected by the original firing temperature. The original firing of the vessels at a temperature at which the glassy phase is formed gives a gloss to the surface and results in the surface remaining black when refired up to a T_{min} of 900-1000°C. The original firing temperature determined on the basis of K-H analysis and full MGR-analysis corresponds to the temperature at which the black coating disappears.

Figure 4 shows sample MD4116 for which the T_{eq} is 900–1000°C. The only exception is sample MD4066, which has a firing temperature higher than the temperature at which the black coating fades away. The analysis results demonstrated that most of the analysed sherds have a surface coated with black slip, with only very few examples of sherds with a black-gloss surface. Organic matter was identified on the surface of only two sherds, in both instances the black coating covering the convex elements of the sherd's grooved decoration, with the red pottery fabric exposed inside the groove.

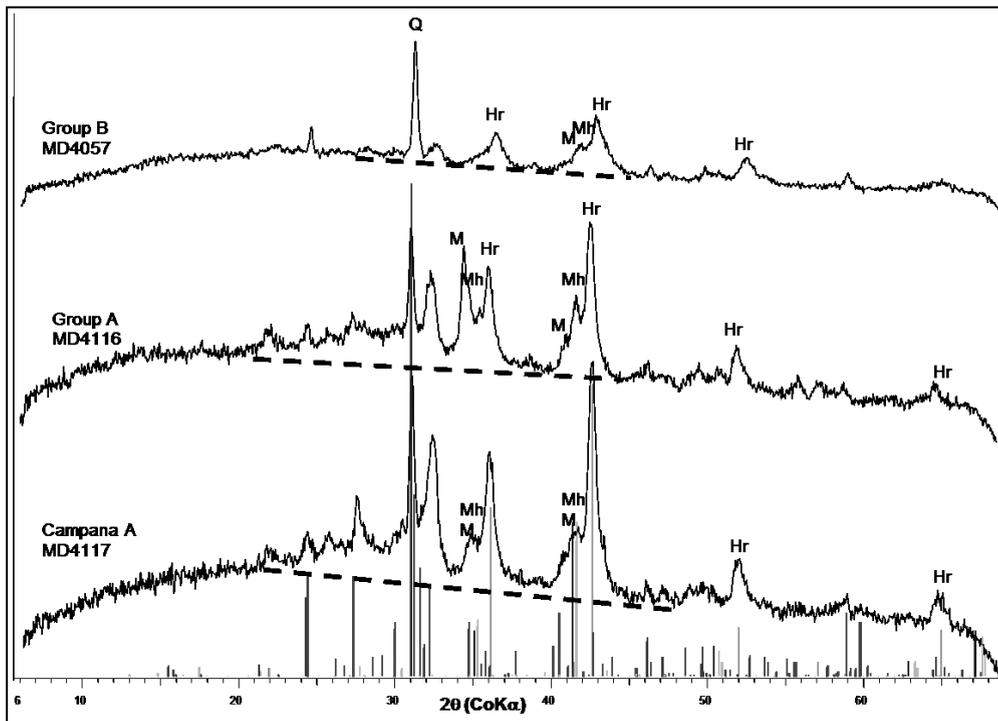


Fig. 3. Results of μ -XRD⁽²⁾.
 Q = quartz;
 Hr = hercynite;
 Mh = maghemite;
 M = magnetite

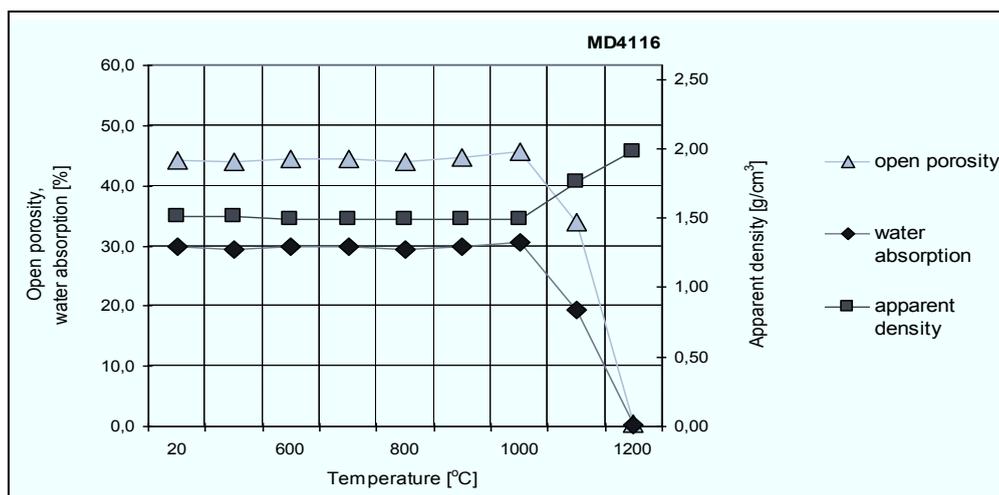


Fig. 4. Results of K-H analysis of sample MD4116: $T_{eq} = 900$ - 1000°C .

Literature:

- (1) M. Daszkiewicz, M. Baranowski, Provenance study of Late Classic and Hellenistic black-coated pottery from Risan (Montenegro), *Novensia* 21, 2010, 23-43.
- (2) C. Berthold, K. B. Zimmer, O. Scharf, U. Koch-Brinkmann, K. Bente, Nondestructive, optical and X-ray analytics with high local resolution on ATTIC white-ground lekythoi, *Journal of Archaeological Science: Reports* 16, 2017, 513–520.

CHEMISCHE KLASSIFIKATION VON KERAMIK- UND TONOBJEKTEN VOM OYMAAĞAÇ HÖYÜK-NERIK/TÜRKEI

SONJA BEHRENDT¹, DIRK PAUL MIELKE², RAINER MARIA CZICHON³,
MEHMET ALI YILMAZ³

¹*Paz Laboratorien für Archäometrie: Planiger Straße 34, Haus 18/19, 55543 Bad Kreuznach,
s.behrendt@paz-lab.de*

²*Freie Universität Berlin, Fachbereich Geschichts- und Kulturwissenschaften, Institut für
Altorientalistik: Fabeckstr. 23-25, 14195 Berlin, dirk.mielke@fu-berlin.de*

³*Uşak Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Arkeoloji Bölümü: 1.Eylül Kampüsü, TR-64200 Uşak,
Türkei, rainer.czichon@usak.edu.tr und mehmetaliylmz@gmail.com*

Der in der mittleren Schwarzmeerregion Anatoliens gelegene Oymaağaç Höyük wurde bereits seit dem Chalkolithikum (5. Jh. v. u. Z.) besiedelt. Seine besondere Stellung für die Archäologie gründet sich jedoch darauf, dass er während der Spätbronzezeit (ca. 1650-1180 v. u. Z.) die hethitische Kultstadt *Nerik* beherbergte. Die seit 2005 erforschte Siedlung ist der bisher am weitesten nördlich gelegene Fundort, der Reste der hethitischen materiellen Kultur hervorgebracht hat (CZICHON 2013; CZICHON et al. 2016). Aufgrund ihrer Lage in einer Grenzregion, hatte die Stadt *Nerik* eine bewegte Geschichte, was sich auch in den archäologischen Befunden widerspiegelt. Die Ausgrabungen konzentrieren sich bisher auf die zentrale Hügelkuppe, die von den Ruinen des monumentalen Tempels des Wettergottes von *Nerik* dominiert wird. Neben Vorgängerbauten dieses Tempels sind im Zuge der bisherigen Ausgrabungen noch eine Toranlage sowie ein unterirdischer Treppengang intensiver erforscht worden. Auch nach dem Untergang des hethitischen Reiches zu Beginn des 12. Jahrhunderts v. Chr. gab es eine Besiedlung auf dem Oymaağaç Höyük, die eine Kontinuität in die Eisenzeit (12.–4. Jh. v. Chr.) belegt.

Im Rahmen der wissenschaftlichen Bearbeitung des umfangreichen Fundmaterials wurden in Zusammenarbeit mit den PAZ Laboratorien für Archäometrie während der Kampagne 2017 mehr als 600 Keramik- und Tonobjekte archäometrisch untersucht. Da das Material vor Ort und weitgehend zerstörungsfrei analysiert werden musste, wurde auf die mittlerweile bewährte Methode der portablen Röntgenfluoreszenzanalyse zurückgegriffen (BEHRENDT et al. 2012). Die Auswahl der Objekte beruht auf deren zeitlichen Einordnung sowie auf typologischen und technologischen Merkmalen. Ziel der Analysen ist neben der Ermittlung der Provenienz, die Rekonstruktion der Herstellungstechnologie sowie deren Kontinuität oder Diskontinuität im Laufe der Zeit. Die Ergebnisse der archäometrischen Untersuchungen sollen anknüpfend an die archäologische Auswertung auch weiterführende Informationen zu Wirtschaft, Handel und Kulturkontakten liefern.

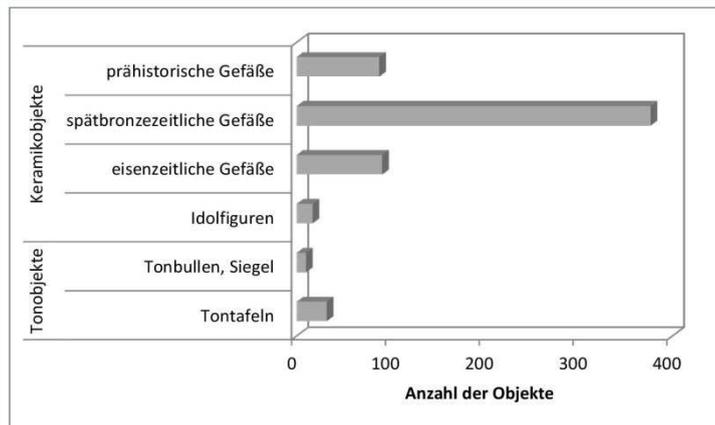


Abb. 1: Spektrum der untersuchten Objekte.

Die mehr als 600 untersuchten Objekte untergliedern sich in 93 % Keramik- und 7 % Tonartefakte (Abb. 1). Bei letzteren handelt es sich um Objekte, die ursprünglich nicht gebrannt waren. Dies sind vor allem Fragmente von Keilschrifttafeln, doch konnten auch einige Siegelabdrücke/ Tonbullen untersucht werden.

Alle Tonartefakte stammen aus der Späbronzezeit. Bei den intentionell gebrannten Keramikobjekten dominiert mit 97 % die Gefäßkeramik. Der größte Anteil davon stammt aus spätbronzezeitlichen Kontexten, doch wurden auch eisenzeitliche und prähistorische Proben (chalkolithisch und frühbronzezeitlich) analysiert, um das gesamte auf dem Oymaağaç Höyük vertretene Keramikspektrum zu erfassen. Bei den verbliebenen 3 % der untersuchten Keramik handelt es sich um figürliche, meist zoomorphe Objekte.

Die Messungen wurden mit einem portablen Röntgenfluoreszenz-Analysator der Freien Universität Berlin (NITON XL3t der Firma THERMO Fisher Scientific) durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen Messfleck mit 8 mm Durchmesser, der an einer meist vorher präparierten Oberfläche der Objekte angesetzt wurde. Mit Hilfe einer im Analysator eingebauten CCD-Kamera wurden die einzelnen Messpunkte dokumentiert.

Die p-RFA ermöglicht die qualitative und quantitative bzw. semi-quantitative Analyse der folgenden 35 Elemente: Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bismut, Blei, Cadmium, Calcium, Cer, Chlor, Chrom, Cobalt, Eisen, Gold, Kalium, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Niob, Phosphor, Quecksilber, Rubidium, Schwefel, Selen, Silber, Silizium, Strontium, Titan, Uran, Vanadium, Yttrium, Zink, Zinn, Zirkonium. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Keramik zeigten sich die Elemente Strontium, Zirkonium, Rubidium, Niob, Eisen, Vanadium, Zink, Titan, Kalium, Calcium und Aluminium als die charakteristischsten und wurden deshalb für die Datenauswertung verwendet.

Die Komplexität der statistischen Auswertung ergibt sich aus der kleineren Anzahl an messbaren Elementen sowie deren geringeren Messpräzision im Vergleich zu Labormethoden. Zur Auswertung dieses umfangreichen Datenmaterials wurden multivariate-statistische Methoden, wie die Hauptkomponenten- und Clusteranalyse eingesetzt. Hiermit können bestimmte Merkmalskriterien erfasst und Objekte mit ähnlichen Merkmalen (Elementsignaturen) einer definierten mathematischen Gruppe zugeordnet werden. Im Folgenden seien die ersten Ergebnisse auf Grundlage einer zunächst groben archäologischen Klassifizierung vorgestellt. Wie das Resultat der Hauptkomponentenanalyse

für die untersuchten prähistorischen, spätbronzezeitlichen und eisenzeitlichen Keramik zeigt, lassen sich trotz der auf den ersten Blick massiven Punkt Wolke verschiedene Gruppierungen differenzieren (Abb. 2).

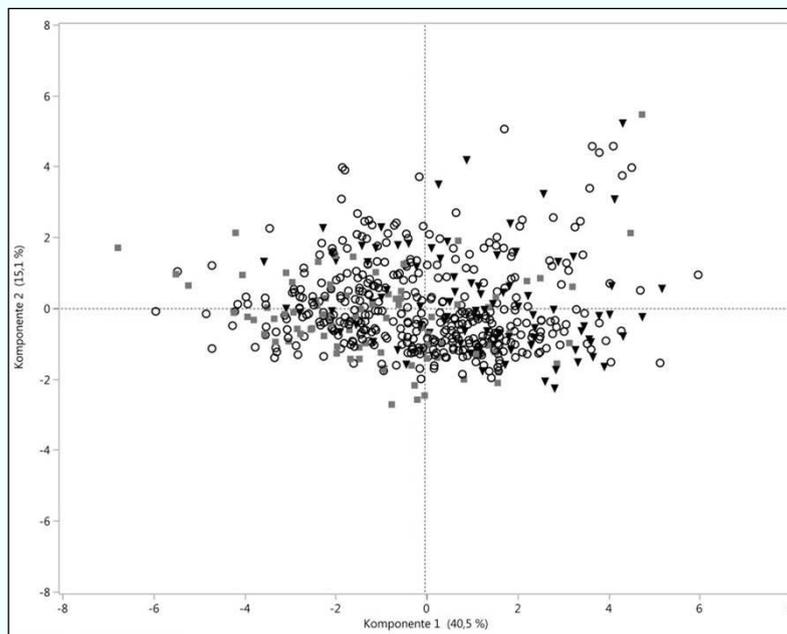


Abb. 2: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der untersuchten Keramikgefäße aus der Prähistorie (graue Quadrate), Spätbronzezeit (Kreise) und Eisenzeit (schwarze Dreiecke).

So häufen sich im linken Bereich des Diagramms vorwiegend prähistorische (graue Quadrate) und spätbronzezeitliche (Kreise) Keramikgefäße. Dies spricht dafür, dass diese Objekte über vergleichbare Produktionsgrundlagen (Rohstoffquellen, Verarbeitung etc.) verfügen. Ein analoges Ergebnis zeigte sich auch für alle Proben im rechten unteren Bereich des Diagramms. Hier dominieren die spätbronzezeitlichen und eisenzeitlichen (schwarze Dreiecke) Keramikgefäße. Die geringen Unterschiede lassen sich vielleicht auf unterschiedliche lokale Rohstoffquellen bzw. deren Aufbereitung zurückführen. Wie die vorläufigen Ergebnisse darlegen, wurde der überwiegende Teil der auf dem Oymaağaç Höyük gefundenen Keramikobjekte offensichtlich über lange Zeit hinweg – vom Chalkolithikum bis in die Eisenzeit – mit ähnlichen Produktionsgrundlagen hergestellt. Diese Kontinuität lässt wiederum eine lokale Produktion vermuten, wie sie generell für größere spätbronzezeitliche Siedlungen, zu denen auch *Nerik* gezählt werden kann, postuliert wurde (MIELKE 2016). Gleichzeitig zeigt sich in den Daten aber auch eine untergeordnete Vielfalt an, hinter der entweder andere lokale oder regionale Rohstoffquellen oder technologische Innovationen in der Keramikproduktion stecken. Die analysierten figürlichen Keramikobjekte zeigten keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung im Vergleich zur Gefäßkeramik. Dem entgegen stehen alle Objekte im Randbereich der Punkt Wolke, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung signifikant unterscheiden, was möglicherweise eine andere Provenienz dieser Artefakte anzeigt.

Von besonderem Interesse sind schließlich die untersuchten spätbronzezeitlichen Tonobjekte (Keilschrifttafeln und Siegelabdrücke/Tonbullen), die in ihren Elementsignaturen teilweise sehr divergieren (Abb. 3). Da Tontafeln sowie Siegelabdrücke/Tonbullen generell mit der Administration und Verwaltung im hethitischen Reich zusammenhängen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich hier die Verbindungen der Stadt *Nerik* mit anderen Zentren des Hethiterreiches widerspiegeln. Um diese vorläufigen Hypothesen zu verifizieren, müssen jedoch noch weiterführende Auswertungen auf Grundlage der textlichen Inhalte der Keilschrifttafelfragmente erfolgen.

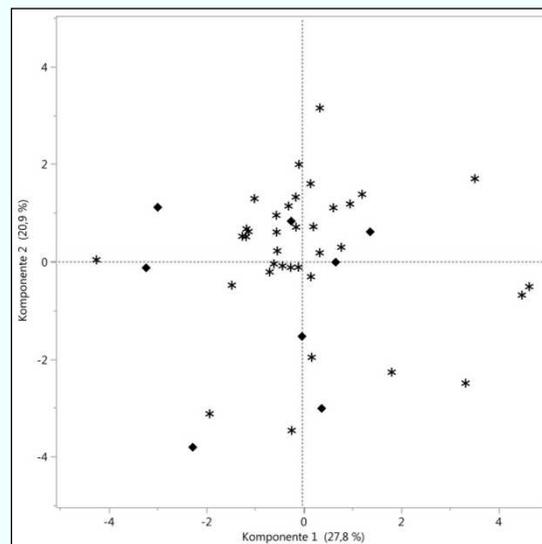


Abb. 3: Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse der untersuchten Tonobjekte. Siegelabdrücke/Tonbullen sind als schwarze Rauten und Keilschrifttafeln als Sterne dargestellt.

Die ersten Ergebnisse der chemischen Klassifikation von Keramik- und Tonobjekten aus Oymaağaç Höyük-*Nerik* mittels p-RFA sind sehr vielversprechend und müssen nun in einem weiteren Schritt mit den archäologischen Informationen zu den Objekten weiterführend ausgewertet werden.

Literatur:

BEHRENDT et al. 2012: S. Behrendt / D. P. Mielke / Oliver Mecking, *Die portable Röntgenfluoreszenzanalyse (p-RFA) in der Keramikforschung: Grundlagen und Potenzial*. Restaurierung und Archäologie 5, 2012, 93-110.

CZICHON 2013: R. M. Czichon, *Oymaağaç Höyük/Nerik (?)*. In: M. Doğan-Alparslan – M. Alparslan (Hrsg.), *Hittiter. Bir Anadolu İmparatorluğu. Hittites. An Anatolian Empire* (Istanbul 2013) 298–309.

CZICHON ET AL. 2016: R. M. Czichon – J. Klinger – P. Hnila – D. P. Mielke – H. Böhm – C. Forster – C. Griggs – M. Kähler – G. Karl Kunst – M. Lehmann – B. Lorentzen – S. Manning – K. Marklein – H. Marquardt – S. Reichmuth – J. Richter – C. Rössner – B. Sadıklar – K. Seuffer – R. Sobott – I. Traub-Sobott – H. von der Osten-Woldenburg – M. Weber – H. Wolter – M. A. Yılmaz, *Archäologische Forschungen am Oymaağaç Höyük/Nerik 2011–2015*. Mitteilungen der Deutschen Orient-Gesellschaft 148, 2016, 5–141.

MIELKE 2016: D. P. Mielke, *Produktion und Distribution von Keramik im Rahmen der hethitischen Wirtschaftsorganisation*. In: K. Piesker (Hrsg.), *Wirtschaft als Machtbasis. Beiträge zur Rekonstruktion vormoderner Wirtschaftssysteme in Anatolien*. BYZAS 22 (Istanbul 2016) 155–185.

CHAÎNE OPÉRATOIRE: A LINK BETWEEN ARCHAEOLOGY AND ARCHAEOMETRY

KLAUS BENTE¹, CHRISTOPH BERTHOLD²

^{1,2}*Competence Center Archaeometry - Baden Württemberg (CCA-BW), University of Tuebingen, Wilhelmstr. 56, 72074 Tübingen, e-mail: ¹bente46@gmx.de, ²christoph.berthold@uni-tuebingen.de*

Abstract

“Chaîne opératoire” as a link between archaeology and archaeometry is defined here as a concept based on individual and collective ideas and intentions, which lead to the invention and application of tools, techniques and technologies for the production of material culture goods. This concept is discussed based upon theoretical and historical aspects, art/artist/creativity and workshop/craftsmen competences exemplified using ancient potteries, coral jewelry and a wooden figurine of different epochs.

Archaeometry and Materials Science

The core task of material science in archaeometry is the investigation of archeologically relevant solids, whereby especially for archaeological needs suitable non-destructive or minimally invasive methods of analysis are required. But also new developments of especially mobile measuring methods are recommended. By analyzing volume and surface properties of artefacts, raw materials and their provenance, handling and production processes can be determined. In addition material combinations, forms, colors, engravings, ornaments and paintings etc. can be identified. The author’s research concerns ceramic and silicate objects, metallic, bioinorganic and non-metallic inorganic materials as well as stone tools. Age, origin, authenticity, use of the objects as well as corresponding division of labor, workshops and trade routes are also under consideration. Furthermore, the influence of soil bedding and storage in graves, the state of preservation and improper treatments or old restorations can be recorded and restoration strategies can be developed. This requires not only a large number of analytical methods, but also experimental, simulative and reconstructive attempts. Corresponding data and animations can also be used for didactics and exposition media. The knowledge gained in this way encompass all kinds of material culture goods and their engineering, which allows conclusions due to overall cultural competences and developments. Hereby the human spirit of invention manifests itself the interaction of intellectual and technological development at all times (BENTE 2018).

Material Culture

Material culture is fundamental for the individual and collective identity of man and the constitution of societies (HEINZ et al. 2003). This has been discussed in archaeological sciences since their beginning, but especially for about 10 years due to the "material turn" (HICKS/BEAUDRY 2010). Former

asymmetric anthropological approaches imply a separation of man from material things (BECK 1997; FOUCAULT 1974; KNAPPETT 2005; KOPYTOFF 1986, WEBER 1988) putting material needs and technological developments behind spirituality. In contrast to this view, the symmetrical perspective emphasizes the equivalence of material culture and spirituality (LATOUR 1996, BENTE 2013a). But a "material oblivion" may also stand for counterproductive concepts as "object biography" (KOPYTOFF (1986). In order to bridge the gap between the two worlds (SNOW 1959) of cultural studies and natural sciences (LEVY-LEBLOND 1975; RIEDEL 1978; WRIGHT 1974) functional sciences (KÜPPERS 1991) such as mathematics, but especially archaeometry mediate between these two worlds. Since, for a holistic understanding of culture (EGGERS 1959), prerogatives of interpretation by one these two worlds have to be avoided (JUNG 2010). Instead, narrow correlations between spiritual and technological perspectives have to be considered. Due to the "world of objects" (HOFER 1979), the material sciences deliver a realistic view on objects. Hereby archaeometry has to be understood as an independent theoretically based framework involving natural scientific, mathematical and visualizing disciplines and not as a special kind of excavation using micro-tools. Therefore, archaeometrical studies go far beyond pure analytical data (KÜPPERS 1991, HAHN 2005, EGGERT/SAMIDA 2012, SAMIDA/EGGERT/ HAHN 2014) and contribute to the cognition of cultural and technical developments. Thus, for time-dependency as cultural and technical developments but also for geological processes (ENGELHARDT/ZIMMERMANN 1982) retroductive and/or abductive logics are indispensable (MARX 1844; WEBER 1988; SAUNDERS 1981; DELGADO-RACK 2011). These logics have to base upon hypotheses, which must explicitly imply the possibility of falsification. Furthermore, it has to be considered, that processes are not only intentional and conscious and thus can be described deterministically. But they may also have emerged randomly and therefore non-deterministic approaches have to be used. VEIT (2014) discusses various theories and approaches and thus conflicting positions on material culture, dealing with historical developments originating from ethnological and universal historical thinking of the late 19th and early 20th centuries (CARANDINE 1997). They also allow explicit approaches to economic and social history (GRAEPLER 2001). This is also evident in the "leitmotif" of BOIVIN (2009) on material culture. This expression implies the dualism of idealist - materialist, world of thought - corporeality and culture - nature is essential requiring interdisciplinary approaches. These aspects lead to the relation between the economic bases, law and political superstructures (MARX 1844) referred to the social organization of labor (DELGADO-RAACK 2010). The production circumstances reflect the evolution level in time and place. However, it has to be noticed, that scientists may be influenced by social processes and "communes opinionones".

“Chaîne Opératoire”

Regarding the concept of “chaîne opératoire” (LEROI-GOURHAN 1943), archaeometry offers the possibility for understanding processes and developments in materials using methods of modern production processes and experimental and analytical methods. Corresponding studies should lead to contradiction free and gapless series of realistic artefact productions. Their autochthon respectively allochthon

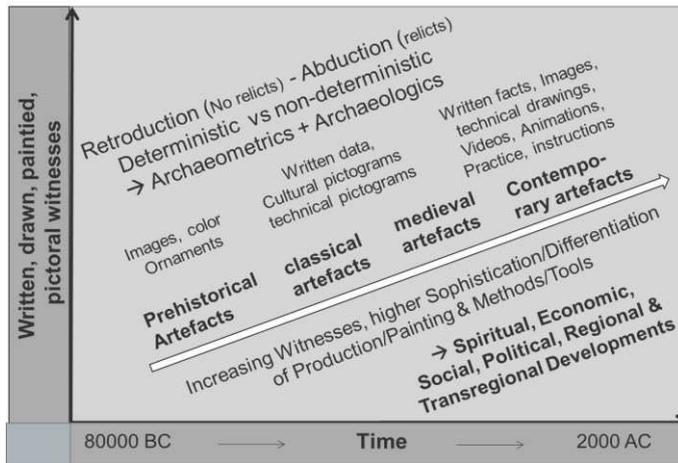


Fig. 1: Correlation of time depending technology and artifact witnesses with social and economic implications as well as with material culture developments

knowledge progress, economic and cultural developments and exchanges of objects are related to spiritual and idealistic art designs, work division and social structures. Interrelated aspects of material cultural goods due to increasing ornamental, pictorial and written witnesses depending on cultural periods are shown in Fig. 1. But despite of increasingly developed pictorial and written witnesses, artefacts have to be intensively studied archaeometrically. This allows significant

approaches to intellectual and technological developments. Hereby, natural science archaeology and archaeometry offer the opportunity to uncover hidden, especially microscopic phenomena. These data have to be correlated with macroscopic phenomena and archaeological contexts (ECGERT/SAMIDA 2012; BENTE 2013a; VEIT 2014; BENTE 2013). In addition to analytic studies, simulations of experimental works have to be carried out e.g. by means of firing experiments (WINTER 1977).

Concepts of the term "chaîne opératoire"

The term "chaîne opératoire", which is mainly used archaeologically and anthropologically, links technical production chains with socio-cultural conditions. Corresponding considerations range from technological processes, i.e. production chains from raw materials to finished objects as well as their distribution, to use or consumption of "goods" and their dating. Those goods rely on a wide variety of products and materials ranging from stone tools such as biominerals, rocks, metals, ceramics, glasses to organic natural materials, wood etc. From the corresponding technological facts, also social contexts can be derived. Following JUNG (2010), it must be assumed that archaeological facts are obligatory for hermeneutics, but especially figurative objects and pictorial tableaux may render misleading narratives. Cited by SELLET (1993), PERLES (1987) the expression “chaîne opératoire” is provided as a “Succession of mental operation and technical gestures, in order to satisfy a need (immediate), according to a preexisting project”. Additionally, ethnological approaches to “chaîne opératoire” may help to understand technological processes (GOSSELAIN 1992). But also the sequence within archaeological processes from finding to describing and interpreting artefacts can be attributed to "chaîne

opérateur" (TYKOT 2011). On the basis of comparative studies and data systematizations, a concept of "chaînes opératoires" including "cross-craft-interactions" (MACGOVERN/NOTIS 1989) due to ancient technologies is deduced and related with art and spiritual intentions. This definition, used by the authors, also allows to understand social, economic, political, structural, profane, sacred, aesthetic, technical and economic developments as well as trade relations and migration aspects. However, these interrelationships representing the complex realities of life can only be identified, if the equivalence of the natural sciences and the humanities is respected. In addition, holistic approaches can only be pursued, if the necessity of interdisciplinary research is taken into account. Therefore, the importance of visualizations (THORMANN 2009) and statistical studies as well as their medial implementation is continuously increasing. As a result of these interlinked approaches it follows, that the two scientific disciplines and their working cultures cannot claim exclusive authority to interpret. Since, "chaîne opératoire" is serving as a link between archaeology and archaeometry.

Methods

Our research on material culture (BENTE et al. 2007) leading to "chaînes opératoires" derive from non-destructively or minimal invasively gained data using the following methods: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), Raman spectroscopy, X-ray computed tomography (X-ray-CT), laser scanning microscopy, optical microscopy, 3D video microscopy, IR-reflectometry, Moessbauer spectroscopy and Laser Ablation ICP Mass spectrometry and also the application of hierarchical cluster calculations. Therefore, the developments of archaeometric methods and tools essentially contribute to the modern history of archaeological sciences (SAUTER 2004). For the following exemplary artifacts, the gained data and results are correlated with macroscopic and contextual descriptions. Regarding ceramics, the production technology implies raw material, their provenance and recipes including additives, differentiated material selections, pre-forming treatments, forming, caving, painting as well as firing processes and post-firing finishing. The studies on coral artefacts answer questions of age and provenance, biomineral properties, treatments and replacing materials.

Exemplary studies

The following chapter comprises exemplary archaeometrical studies leading to "chaînes opératoires".

Representative Attic red- and black-figure pottery was archaeometrically studied implying pictures on Pinakes and vessels leading to a holistic interpretation and "chaînes opératoires". The correspondent "communis opinio" implies a three stage firing process (HOFMANN 1962) under redox conditions during heating and cooling. From analytical data using retroductive logics, the hypothesis of an alternative firing process under only oxidizing conditions is proposed (BENTE et al. 2013a-c; BENTE et al. 2015a; BENTE 2018).

Nondestructive and multimethodological analyses with high local resolution on attic white-ground lekythoi (Berthold 2017) point to a till now unknown manufacturing process of a gypsum white

ground, which is applied after firing and before painting. This is in contrast to the “communis opinio” which postulates the application of a kaolinitic slip before firing. Analyses of black paintings on this cold applied gypsum white ground point to a use of a black gloss pigment which is produced in a separate manufacturing step (Berthold et al. 2017). The results reveal alternative “chaînes opératoires” for white ground attic pottery.

Volume and surface 3D visualizations of an Attic terra cotta figurine from Boeotia (Greece) show small water outflow holes at the lower parts of the figure, in contrast to mostly backside open objects (BENTE et al. 2007). These holes allow the production of "undamaged" figures and thus show an alternative “chaîne opératoire”. In addition, the CT animations reveal, that a head from a separate finding was added during a former restauration probably at the end of the 19th century.

Studies on Neolithic ceramics aging from linear to stroke ornamented ware in Saxony (BENTE et al. 2009) show differing firing techniques, and varying characteristics due to temper, mineral compositions, grain size, color and surface morphology. The raw material provenance suggestions were deduced from hierarchical cluster calculations using chemical and mineralogical data selected due to matrix and temper properties. Together with these results, the differentiation of iron valencies allows the attribution of the sherds to two provenance groups, but cannot be attributed to the two ornamental classifications. Additionally, the operation technology is independent from the transition from linear to stroke ornamented ware and only due to intentions and needs of the ceramics.

Ornaments and pigment characteristics of ceramic sherds of vessels from the Neolithic Vinča (Romania) and related cultures are studied archaeometrically. The volume and surface properties are mostly consistent with stratigraphical dating. The classification due to ornamental characteristics was verified by organic temper visualizations and the determination of a surface polishing by carbon black (DAMMERS et al. 2011; BENTE et al. 2013b).

Late Bronze Age idiophone ceramic rattles (Saxony) used as grave goods were studied by X-ray CT for the first time with respect to the joining process of the corpus from two parts and the filling of the interior with small ceramic and stone balls (BUTZ 2009) thus defining new differentiated construction principles.

White coral beads on fibulae of the Latène culture in Germany and Austria (SCHRICKEL et al. 2011) were found to be original calcite or neomorphic calcite both of biogene kind. Their recent sea water provenance was determined in comparison with fossil corals by means of B- and Sr-isotopes. The data are suggested to attribute the corals to trade routes from the Mediterranean Sea at that time. Because in some cases amber decorations are also present, trade routes from the Baltic Sea should be implied. Additionally, replacing materials were detected, which could be attributed to primary processes, but also to later restorations at the beginning of the 20th century.

Red pearls of a necklace from late medieval Hanseatic city Greifswald and a series of coral beads from Lübeck (Germany) were determined to be typical recent red corals. Medieval brooches from the

hanseatic town Münster also show decorations with damaged coral beads, but additional glass pearls (BENTE et al. 2017). The results underline cultural and economic network in the Hanseatic League.

Egyptian Ostraca (~350 AC) were analyzed due to phase and chemical composition of the sherds and the nature of the ink. Due to historical aspects, the ostraca texts were classified according to their denotation and social context. The results pointed out to the use of original vessels of which fragments were used as cheap writing substrates (BENTE et al. 2013b; SOBOTT et al. 2015).

A wooden mannequin (Grassi Museum of Applied Art) attributed to the Renaissance Master IP (Germany) was studied by X-ray CT. This reveals for the first time different types of wood, corpus proportions related to drawings of Dürer and sophisticated joints of constructions using CT animations. Additionally, the internal tendon material stabilizing fixed positions of the mannequin were animal material (JÜRGENS/BENTE 2018) determined by DNA analyses. The construction techniques represent the “Chaîne opératoire” of this mannequin and its analogon at the Bode Museum (Berlin).

Red jewels of African Ethnographica from the Kingdom of Benin, Tunisia and Algeria (~ 1800 AC) were characterized to be recent red corals, but in some cases also made of synthetic minium (Pb_3O_4), carnelian and glass. These results allow new hypotheses on material provenance, production techniques as well as on trade routes (BENTE et al. 2015b).

Further studies of the authors e.g. on Prehistoric stone tools, Neolithic secondarily used ceramics, Egyptian granite figurines and misfired ceramics, Bronze age ax, wide spread Medieval and even younger coral jewelry, Renaissance glass figurines, recent Italian Millefiori as well as on fake objects can be found on research gate.

Summary

The concept of “Chaîne opératoire” is discussed correlating technologies, art and craftsmen competences as well as suggestions on individual and collective implications related to social, spiritual and economic structures and developments. Using this concept and comprising close interrelation of archaeological and archaeometrical data, studies of ancient material culture goods lead to new, alternative and differentiated artefact interpretations as shown by exemplary studies. In particular, archaeometrical methods providing local high-resolution and non-destructive analysis lead to culturally and technologically innovating interpretations of artifacts and to corresponding “chaînes opératoires”.

Acknowledgment

We thank E. Butchereit (Tübingen), Dr. B. Dammers (Berlin), Prof. Dr. U. Veit (Leipzig) and Prof. Dr. G. Sobott (Bad Kösen) for reviewing the manuscript.

Literature

- BECK 1997: S. Beck, Umgang mit Technik. Kulturelle Praxen und kulturwissenschaftliche Forschungskonzepte. Zeithorizonte: Studien zu Theorien und Perspektiven Europäischer Ethnologie (1997)
- BENTE/FRIEDMANN 2007: K. Bente, G. Friedmann, Materialdiagnostik antiker Keramiken DGZfP (2007)
- BENTE/SOBOTT/STÄUBLE 2009: K. Bente, R. Sobott, H. Stäuble Materialwissenschaftliche Analysen an jungsteinzeitlichen Keramikscherben von Eythra ARTEFACT ISBN 28-3-4797- 3 633-1 (2009)
- BENTE 2015: K. Bente, EAZ-Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift-Rezensionen Jahrgang 54, 1/2 (2013)
- BENTE 2013a: K. Bente, Zur symmetrischen Betrachtung von materiellem und geistigem Kulturgut aus archäomaterialwissenschaftlicher Sicht mit Fallstudien keramischer Forschungen, Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie – aus der Abt. Vor- und Frühgeschichte der Universität Hamburg- Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik III (2013)
- BENTE/SOBOTT/SCHOLL/QUENOUILLE 2013b: K. Bente, G. Sobott, R. Scholl, A. Quenouille, C. Berthold, Archäometrische Studien zu Schrift und Substraten provinzialrömischer Ostraka, Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie – Abt. Vor- und Frühgeschichte der Universität Hamburg- Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik III (2013)
- BENTE/SOBOTT/BERTHOLD 2013c: K. Bente, R. Sobott, C. Berthold, Phase analytical and microstructural study of black glosses on Attic red figure ceramic fragments by XRD (GADDS), Moessbauer spectroscopy and TEM – Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie – aus der Abt. Vor- und Frühgeschichte der Universität Hamburg- Naturwissenschaftliche Analysen vor- und frühgeschichtlicher Keramik III (2013)
- BENTE/POSAMENTIR/BERTHOLD/SOBOTT/KLINGEKHÖFER 2015a: K. Bente, R. Posamentir, C. Berthold, G. Sobott, G. Klingelhöfer - Alternativen zum 3-Phasenbrand schwarzpigmentierter attischer Keramik METALLA Sonderheft 7 Bochum ISSN 0947-6229 (2015)
- BENTE/BERTHOLD/DOLZ/GERDES 2015b: K. Bente, C. Berthold, S. Dolz, A. Gerdes, Archäometrische Charakterisierung von rotem Schmuckdekor historischer Ethnographica aus dem Königreich Benin (Nigeria), Tunesien und Algerien METALLA (2015)
- BENTE/BERTHOLD/KEUPER/GERDES/ANSORGE/KÖNIG 2017: K. Bente, C. Berthold, M. Keuper, A. Gerdes, J. Ansorge, A. König, Die Korallenperlenkette aus Greifswald von um 1300 - archäometrische Untersuchungen an Corallium rubrum aus einer mittelalterlichen Hansestadt Archäologische Berichte aus Mecklenburg Vorpommern Band 24 (2017)
- BENTE 2018: K. Bente, Materialwissenschaftliche Archäometrie und Materielle Kultur, Blickpunkt Archäologie (2018)
- BERTHOLD/ZIMMER/SCHARF/KOCH-BRINKMANN/BENTE 2017: C. Berthold, K. B. Zimmer, O. Scharf, U. Koch-Brinkmann, K. Bente, Nondestructive, optical and X-ray analytics with high local resolution on attic white-ground lekythoi - Journal of Archaeological Science: Reports 16 (2017)
- BOIVIN 2009: N. Boivin, Material Cultures, Material Minds: The Impact of Things on Human Thought, Society, and Evolution. Cambridge: Cambridge University Press (2009)
- BUTZ 2009: A. Butz „Morphologische, mikrostrukturelle und phasenanalytische Studien zu Tongefäßen (Ras-seln) der Lausitzer Kultur“ B. Sc. Thesis Leipzig (2009)
- CARANDINI 2001: A. Carandini, Die Geburt Roms, Übersetz. der ital. Originalausgabe „La nascita di Roma (1998), Zürich (2001)
- DAMMERS/FRANZ/SOBOTT/BENTE 2011: B. Dammers, A. Franz, R.G. Sobott, K. Bente, Erste Ergebnisse archäometrischer Untersuchungen zur mittel- und spätneolithischen Keramik von Uivar (Rumänien) unter besonderer Berücksichtigung der 3D- μ -Röntgen-Computertomographie In: B. Ramminger/O. Stilborg (Hrsg.), Naturwissenschaftliche Analysen vor- & frühgeschichtlicher Keramik II. Univ.forsch. Prähist. Arch. (2011)
- DELGADO-RACK 2011: S. Delgado-Raack, Die Artefakte als Rohstoff und soziale Objekte, www.uni-kiel dateien_studium/Archiv/2011_delgado (2011)
- EGGERT/SAMIDA 2012: M. Eggert, S. Samida, Prähistorische Archäologie: Konzepte und Methoden (2012)
- ENGELHARDT/ZIMMERMANN 1982: W. v. Engelhardt, J. Zimmermann, Theorie der Geowissenschaft, Schöningh, Paderborn (1982).
- FOUCAULT 1974: M. Foucault, Die Ordnung der Dinge. Eine Archäologie der Humanwissenschaften(1966), aus d. Französischen v. Ulrich Köppen (Frankfurt/M 1974)
- GOSSELAIN 1992: O. P. Gosselain Gosselain, O. P. 1992, The bonfire of the enquiries. Pottery firing temperatures: what for? Journal of Archaeological Science 19 (2) (1992).
- GRAEPLER 2001: D. Graepler Kunst–Bilderwelt–materielle Kultur–Über das unklare Verhältnis der kl. Archäologie zu ihrer kunstwissenschaftlichen Vergangenheit In: Stefan Altekamp/Mathias René Hoffer/Michael Krumme Posthumanistische Klassische Archäologie. Historizität & Wissenschaftlichkeit. München (2001)
- HAHN 2005: H. P. Hahn, Materielle Kultur: eine Einführung -1. Aufl. (2005)
- HOFMANN 1962: U. Hofmann: The Chemical Basis of Ancient Greek Vase Painting. In: Angewandte Chemie. Nr. 1 (1962).

- HEINZ et al. 2003: M. Heinz, M.K.H. Eggert, U. Veit, Zwischen Erklären und Verstehen? Beiträge zu den erkenntnistheoretischen Grundlagen archäologischer Interpretation. Tübinger Archäologische Taschenbücher Band 2 - Münster – New York – München – Berlin (2003)
- HICKS/BEAUDRY 2010: D. Hicks, M. Beaudry, The oxford handbook of material culture studies-Oxford (2010)
- HOFER 1979: T. Hofer, Gegenstände in dörflichem und städtischem Milieu. In: G. Wiegelmann (Hrsg.), Gemeinde im Wandel. Volkskundliche Gemeindestudien in Europa. Beiträge zur Volkskultur in Nordwestdeutschland 13 (1979)
- JÜRGENS/BENTE 2017: C. Jürgens, K. Bente, Kunsttechnologische Untersuchungen an der Leipziger Gliederpuppe 2017 in: Jiří Fajt, Susanne Jaeger (Hrsg.) Das Expressive in der Kunst 1500–1550 (2018)
- JUNG 2010: M. Jung Hofberichterstattung. Zur Wirkmächtigkeit des narrativen Ideals in der Hallstattforschung EAZ - Jhg. 51, 1/2 (2010), © Waxmann
- KNAPPETT 2005: C. Knappett, Thinking Through Material Culture: An Interdisciplinary Perspective - Philadelphia (2005)
- KOPYTOFF 1986: I. Kopytoff, The cultural biography of things: commoditization as process: In: A. Appadurai (Hsg.), The Social Life of Things: Commodities in Cross-Cultural Perspective, Cambridge University Press
- KÜPPERS 1991: B.-O. Küppers, Physik der Geschichte? Zur Annäherung von Natur- und Geisteswissenschaften - Paderborn (1991)
- LATOUR 1996: B. Latour, On Actor-network Theory. A few Clarifications. Soziale Welt 47, Heft 4 (1996)
- LEROI-GOURHAN 1943: A. Leroi-Gourhan, Évolution et techniques. L'Homme et la matière (col. « Sciences d'Aujourd'hui »), Paris Éditions Albin Michel (1943)
- LEVY-LEBLOND 1975: J.-M. Lévy-Leblond, Das Elend der Physik. Über die Produktionsweise der Naturwissenschaften - Berlin (1975)
- MARX 1844: K. Marx, Ökonomisch-philosophische Manuskripte aus dem Jahre 1844, vgl. MEW 40, 1844, 512
- MACGOVERN/NOTIS 1989: P. E. Macgovern, M.D. Notis, Cross-Craft and Cross-Craft interaction in Ceramics vol. 4 Ceramics and civilization ISSN 8756-8179 Am. Cer. Soc. Meeting (1989)
- PEIRCE 1985: C. S. Peirce, Deduktion, Induktion und Hypothese. In: E. Walther (Hrsg.), Die Festigung der Überzeugung und andere Schriften, (Frankfurt/M, Berlin, Wien 1985).
- PERLES 1987: C. Perlès, Les industries du Néolithique de Grèce : Nouvelles Études, Nouvelles Interprétation. In: Archaeologia Interregionales, Chipped Stone Industries of the Early Farming Cultures in Europe, pp 19-39. Warsaw University and Jagielonian University Cracow (1987).
- RIEDEL 1978: M. Riedel, Verstehen oder Erklären? Zur Theorie und Geschichte des hermeneutischen Wissens - Stuttgart (1978)
- SAMIDA/EGGERT/HAHN 2014: St. Samida, M. Eggert, H. P. Hahn, Handbuch materielle Kultur (2014)
- SAUTER 2014: A. Sauter, Vom Spaten zum Massenspektrometer - Methodenwandel und Erkenntnisgewinn in der Archäologieforschung Frankfurt 2 (2014)
- SCHRICKEL/BENTE/BERTHOLD/GRILL/TESCHNER/SARGE/HOPPE 2011: M. Schrickel, K. Bente, C. Berthold, W. Grill, U. Teschner, C. Sarge, T. Hoppe (2014) Vergleichende archäometrische Untersuchungen an mitteldeutschen Korallenfibeln. Fragestellung und methodischer Überblick. In: Produktion-Distribution-Ökonomie Hrg. Sabine Hornung, Siedlungs- und Wirtschaftsmuster der Latènezeit, Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie, Bd 258 aus dem Institut für Vor- und Frühgeschichte der Universität Mainz (2014), Bonn ISBN 978-3-7749-3883-0
- SELLET 1993: F. Sellet, Chaîne opératoire: the concept and its application, Lithic Technology V 18., 1&2 1993
- SNOW 1959: C.P. Snow, Die zwei Kulturen. Rede Lecture, 1959 In: H. Kreuzer (Hrsg.), Die zwei Kulturen. Literarische und naturwissenschaftliche Intelligenz - München (1987)
- SOBOTT/QUENOUILLE/SCHOLL/BENTE/BERTHOLD 2015: R. Sobott, N. Quenouille, R. Scholl, K. Bente, C. Berthold, Non-destructive studies on ostraca texts, inks and their ceramic substrates METALLA Sonderheft 7 (2015), Bochum ISSN 0947-622
- THORMANN 2009: O. Thormann (in cooperation with K. Bente), Stoffe durchschauen. Röntgen tomographische Untersuchungen an Objekten aus dem GRASSI Museum für Angewandte Kunst, Leipziger Blätter 55, Leipzig 2009
- TYKOT 2011: R. H. Tykot, Obsidian Finds on the Fringes of the Central Mediterranean: exotic or eccentric exchange? in: Exotica in the Prehistoric Mediterranean Ed. A. Vianello © Oxbow Books
- VEIT 2014: U. Veit, Ur- und frühgeschichtliche Archäologie in: S. Samida, M.K.H. Eggert, H.P. Hahn Handbuch Materielle Kultur Verlag J.B. Metzler, Stuttgart-Weimar (2014)
- WINTER 1977: A. Winter, Die antike Glanztonkeramik, Heidelberger Akademie der Wissenschaften - Kommission für antike Keramik Verlag Ph. v. Zabern Mainz (1977)
- WEBER 1988: M. Weber, Kritische Studien auf dem Gebiet der Kulturwissenschaftlichen Logik I. Zur Auseinandersetzung mit Eduard Meyer 1906. In: J. Winckelmann (Hrsg.), Gesammelte Schriften zur Wissenschaftslehre, Tübingen (1988)
- WRIGHT 1974: G. H. Wright, Erklären und Verstehen - Frankfurt am Main (1974)

DEFECTIVE TECHNOLOGY OR ALTERATION EFFECT? THE CASE OF PAKOSZÓWKA-BESSÓW TYPE POTTERY (BESSÓW, SOUTH POLAND)

M. DASZKIEWICZ¹, M. OKOŃSKA², E. BOBRYK³

¹*Freie Universität Berlin, Excellence Cluster 264 TOPOI, Hittorfstr.18, 14195 Berlin, Germany / ARCHEA, Ogrodowa 8 m95, 00-896 Warszawa, Poland, m.dasz@wp.pl*

²*PhD candidate, Faculty of History of the Jagiellonian University in Cracow, ul. Gołębia 11, 31-007 Kraków, Poland, lena.okonska@wp.pl*

³*Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland, bobryk@ch.pw.edu.pl*

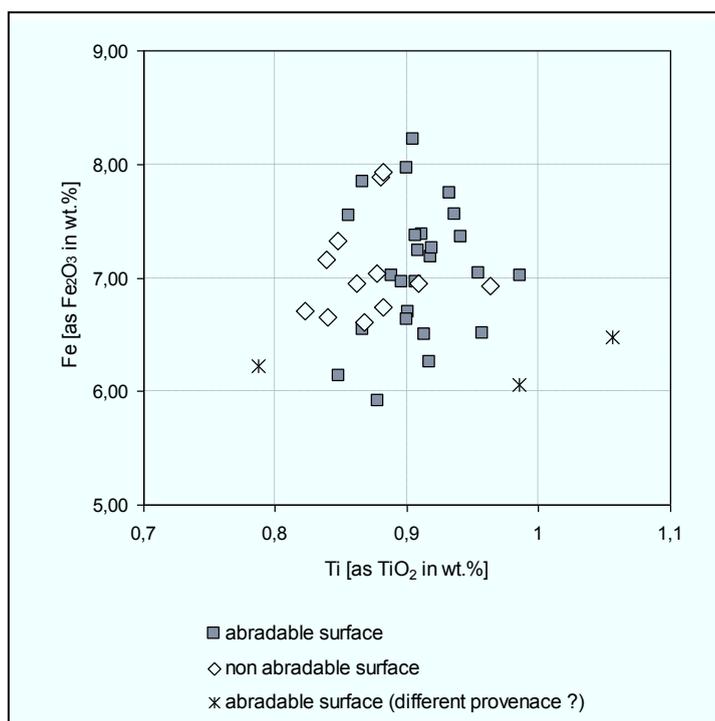
Site 3 in Bessów, Bochnia Commune, Lesser Poland, is located in the dense Przeworsk culture settlement micro-region located on the right bank of the lower reaches of the Raba River. It is dated mostly to the Younger and Late Roman Period. The most characteristic feature of locally produced artefacts from Bessów, and to a lesser extent from other sites in the region, is the presence of enormous amounts of wheel-made ceramics with abradable surfaces, sometimes referred to as Pakoszówka-Bessów type pottery (Okoński 1999-2000). The presence of this type of pottery is explained on the one hand as an influence from Dacian cultures (Madyda-Legutko 2004). On the other hand the surface abrasion on this pottery is considered to be a result of errors in the production process: the use of raw materials with low contents of clayey fractions or flaws in the firing process (Dobrzańska et al. 2004). Very few samples of this type of pottery from different sites have been analysed by other scholars (Stobierska, Wyszomirski, 2008). The results are inconclusive.

The reasons behind the easily abradable surfaces of pottery from Bessów and other sites in the lower Raba basin have not yet been determined. This paper presents the preliminary results of pXRF analysis carried out on 42 sherds recovered from Bessów (analysis of outer and inner vessel surfaces and fresh as well as old fractures), and of other analyses on selected samples using: WD-XRF, MGR (surface and cross-section of vessel wall), K-H analysis, TG-DTG-DTA, SEM-EDX and Reflectance Transformation Imaging (RTI). Model tests (most of which are still in progress) were also carried out on briquettes made of clay sampled from the Bessów region (these tests included mixing local clay with kaolinite, coating specimens with a layer of ash, or of clay mixed with ash or with soot and subjecting the fired specimens to simulated aging in a climatic chamber). Some of the examined samples from Bessów site 3 came from a feature interpreted as a potter's workshop and from an area near the remains of a pottery kiln, dated to around the 3rd century AD. A partially extant surface coating of various types is observed on 5.1% of readily abradable sherds (441 of 8576 sherds).

Results of preliminary analyses

The first procedure carried out was chemical composition analysis using a portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (pXRF). This was done at the Free University Berlin Excellence Cluster 264 TOPOI as part of a series of test measurements assessing the possibilities and limitations

of using this instrument in the analysis of ancient pottery. Readings were taken with a Niton XRF analyser (XL3t900S GOLDD RF-Analyser, 50 kV Ag anoda, MINING software). The instrument was calibrated on twelve ceramic reference samples analysed by WD-XRF, which were prepared in the form of round discs from very fine clay fired at 900°C or from very fine ceramic sherds. Measurements were performed without helium, in a sample chamber, with an 8-mm measuring spot and a measurement time of 120 seconds (30 seconds per filter). The measurement surface of each of the 42 pottery fragments was prepared by creating a fresh break using pliers with a cutting surface made of tungsten carbide. Subsequently, three measurements were taken at three different points on the prepared surface of each sample. In addition, a series of extra measurements was performed on some samples in order to check the chemical composition of the abradable surfaces as well as the surfaces of the black coatings and



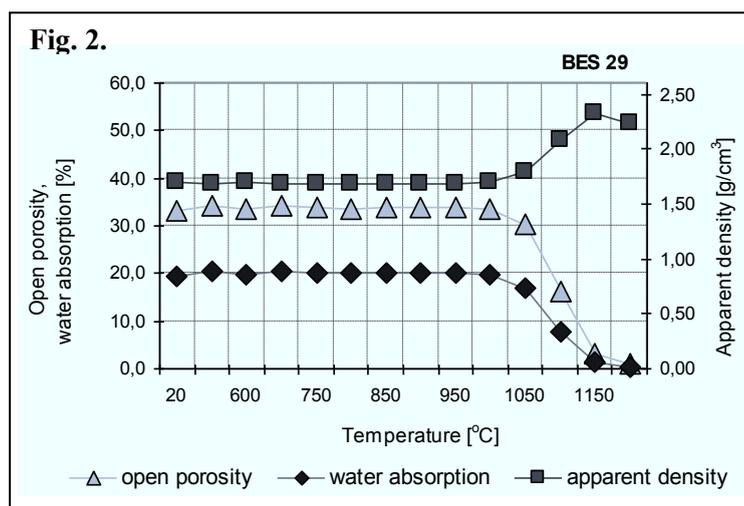
old breaks. Chemical analysis by wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) was carried out on three samples in order to test the accuracy of the pXRF analysis. The relative difference between the results obtained using WD-XRF and pXRF is below 5% for levels of Ti, Fe, V and Rb, between 5–20% for Si, K, Cr, Sr, Y, Zr, Nb and Ba, but over 20% for Al, Mn, Ca, P, Ni and Zn. The bi-plot in figure 1 shows pXRF results of Ti versus Fe content (these are the elements with the lowest relative difference between WD-XRF and pXRF, which amounts to an average of 2.7% for

Ti and 1.8% for Fe). There is no correlation between chemical composition and samples representing pottery with abradable and non-abradable surfaces. Three samples are distinguished by their lower or higher Ti content and by their high levels of Ca and Sr (their ratio possibly indicative of a different provenance). The chemical composition of the outer and inner surfaces of pottery with an abradable surface differs from the composition as well of fresh as of old fracture surfaces in having higher Ti and Zn levels, and in four cases also higher Fe and K concentrations (no significant differences, however, were noted in levels of P and Ba associated with possible alteration processes). The results on Ti, Zn, Fe, and K were not confirmed by analysis of surfaces and fractures using SEM-EDX; the results obtained indicate a slight tendency in the opposite direction (a Zeiss 'ULTRA plus' SEM providing ultra-high-resolution imaging was used, fitted with a Bruker Quantax 400 EDS – analysis carried out at the 'Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences). Chemical analysis by WD-XRF (sample preparation: ARCHEA; measurements using a PANalytical AXIOS XRF-spectrometer by G. Schneider and A.

Schleicher in Deutsches Geo-ForschungsZentrum GFZ Potsdam) using the standard procedure of surface cleaning revealed a P₂O₅ content below 0.5 wt.% (0.21–0.43 wt.%) and a Ba concentration of 507-530 ppm (in local clay these values amount to 0.16 wt.% P₂O₅ and 415 ppm Ba). Additionally, in MGR-analysis no effects associated with the migration of iron and manganese compounds or carbonates into the sherd were observed. This indicates that there are no changes in chemical composition associated with alteration processes.

MGR-analysis was carried out at a range of temperatures from 400 to 1200°C for two samples: BES7 and BES29. On completion of this analysis, surfaces and breaks were tested for abrasability. The surfaces of BES29 ceased to be abrasable after refiring at 1000°C. Those of BES7 were no longer abrasable after refiring at 1100°C. It was also determined that abrasability affects the entire cross-section of the sherd up to refiring at 900°C (BES7). This indicates that abrasability is principally linked to the properties of the ceramic body.

Estimation (by K-H analysis) of the equivalent original firing temperature (Teq) revealed that sample BES29 was fired at *c.* 1000°C (fig. 2) and sample BES7 was fired at *c.* 900 - 950°C. These results were confirmed by TG-DTG-DTA analysis: the curves do not exhibit thermal effects characteristic of



clay minerals nor exothermic peaks above 900°C. Losses in mass up to 100°C combined with endothermic peaks are associated with the loss of moisture. Exothermic peaks combined with losses in mass observed in the temperature range up to 400°C (with a very slight dip in the TG curve) evidence the burning out of a small amount of organic matter (BES7 loss in mass 1.32%, BES29

loss in mass 0.80%). In addition to the endothermic peak associated with polymorphic quartz transformation an iron-oxidisation related exothermic peak associated with a gain in mass (0.12%) was also observed. The iron oxidisation effect combined with a small loss in mass in the temperature range associated with the burning out of organic matter indicates that original firing was carried out in a reducing atmosphere.

MGR-analysis of the surface of sample BES41 (which also featured an extant black coating) revealed a marked difference in thermal behaviour between the abrasable surface and the black layer. Figure 3 shows a cross-section of the original sample (a) and the sample after refiring at 1200°C: cross-section (b), abrasable surface (c) and black coating (d). SEM-EDS analysis showed that the black coating (fig. 3b -1) had a higher concentrations of C (Cu-sputtered samples) and Na in contrary the layer below (fig. 3b - 2) had a higher concentration of Fe, K and P. The second sample (BES29) with a partially

extant black layer exhibited a different thermal behaviour: the outer layers are sintered whilst the middle of the sample is slightly over-melted. SEM-EDS analysis did not reveal any compositional differences between the abradable and the black non-abradable parts.

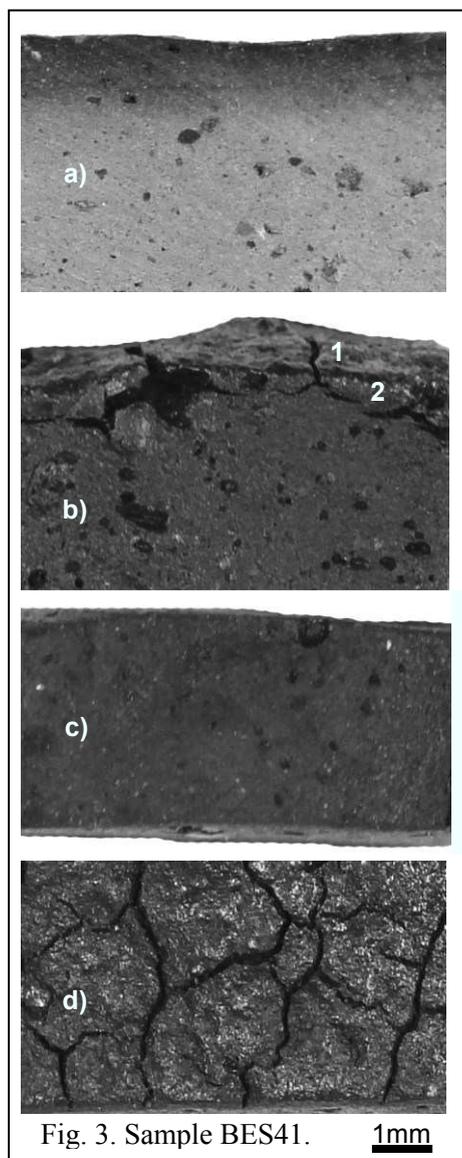


Fig. 3. Sample BES41.

1mm

Conclusions

1. Abradable Pakoszówka-Bessów type pottery is made of illitic-kaolinitic clay coloured by iron compounds. The presence of kaolinite results from the chemical composition. Calculation of the rational composition shows that the ceramic body contains 50% quartz, 30% illite and 20% kaolinite (CaO content from WD-XRF is below 1 wt.%).
2. The analysed two potsherds were originally fired at 900-950°C respectively *c.* 1000°C in a reducing atmosphere.
3. Abradability is related to the properties of the pottery (defective technology) and not to alteration effects (Dobrzańska et al. [2004] reached the same conclusion).
4. Pottery made from this type of ceramic body should be fired at a higher temperature in order to consolidate the ceramic material.
5. Abradability is caused by the specific surface area of the material as well as the chemical and physical nature of the surface area, which is dictated both by the high content of quartz grains in silt fraction and by the presence of kaolinite in the raw material (all kaolinitic clays analysed by the authors showing an iron content below 4% are characterised by abradability, evident in firing tests up to and including temperatures of 1100°C).
6. Lack of regularity in the composition of the black layer

requires further analysis of a larger number of samples. Model tests aimed at recreating the black coating are currently in progress.

References:

- Dobrzańska H., Kielski A., Wodnicka K., Ścieralność ceramiki „siwej” – zjawisko kulturowe czy technologiczne?, in: *Okres lateński i rzymski w Karpatach polskich* (red. J. Gancarski), Krosno, 2004, p. 679-690.
- Madyda-Legutko R., *Polskie Karpaty w okresie późnolateńskim i w okresie wpływów rzymskich. Uwagi dotyczące zróżnicowania kulturowego*, in: *Okres lateński i rzymski w Karpatach polskich* (red. J. Gancarski), 2004, Krosno, p. 71-92.
- Okoński J., *Osada na stanowisku 3 w Bessowie, gm. Bochnia, na tle nadrabskiego mikroregionu osadniczego*, in: *Acta Archaeologica Carpathica XXXV* (red. A. Żaki), Kraków, 1999-2000, p. 113 – 197.
- Stobierska E., Wyszomirski P., *Badania ceramiczne i mineralogiczne ceramiki z Sanoka i Pakoszówki. Aneks*, in: *Ceramika warsztatowa w środkowoeuropejskim Barbaricum* (red. A. Błażejowski), Wrocław, p. 25 – 35.

KERAMIKANALYSEN FÜR DIE REKONSTRUKTION SOZIO-ÖKONOMISCHER VERHÄLTNISSE BEI DEN FRÜHEN REITERNOMADEN NÖRDLICH DES SCHWARZEN MEERES ZWISCHEN 1100 UND 600 V. CHR.

M. DASZKIEWICZ¹, N. GAVRYLUK², E. KAISER³, M. KASHUBA⁴, M. KULKOVA⁵,
D. NYKONENKO², G. SCHNEIDER⁶, M. VETROVA⁵

¹ Excellence Cluster TOPOI, Freie Universität Berlin / ARCHEA, Warszawa, m.dasz@wp.pl

² Institut für Archäologie der Nationalen Ukrainischen Akademie der Wissenschaften, Kiew, gavrylyuk_na@ukr.net

³ Institut für Prähistorische Archäologie, Freie Universität Berlin, elke.kaiser@topoi.org

⁴ Institut für die Geschichte der materiellen Kultur, Russ. Akademie d. Wissenschaften, St. Petersburg, mirra-k@yandex.ru

⁵ Institut für Geochemie, Pädagogische Hochschule „A. Gercen“, St. Petersburg, kulkova@mail.ru

⁶ Excellence Cluster TOPOI, Freie Universität Berlin, schnarch@zedat.fu-berlin.de

Im Rahmen eines von der Volkswagen-Stiftung unterstützten Forschungsvorhabens, das gemeinsam von Arbeitsgruppen in Berlin, Kiew und St. Petersburg durchgeführt wird, wird die handgemachte Keramik aus Gräbern und Siedlungen der späten Bronze- und frühen Eisenzeit untersucht. Obwohl die Keramikgefäße der frühen Reiternomaden Eurasiens eine wichtige Materialkategorie darstellen, bildet ihre archäometrische Untersuchung bislang noch ein Forschungsdesiderat. In dieser zeitlich und räumlich relativ breit angelegten Pilotstudie werden chemische, mineralogische-petrographische und technologische Verfahren angewandt, um die Gefäße, die in Siedlungen und Gräbern in Moldawien und der Ukraine geborgen wurden, zu untersuchen. Die Ergebnisse werden den konventionell durchgeführten archäologischen Keramikklassifikationen gegenübergestellt und ausgewertet.

Im Zentrum des Projekts stehen somit Gefäße bzw. ihre Fragmente, die in Gräbern und Siedlungen in der Waldsteppe und Steppe nördlich des Schwarzen Meeres in Gebrauch waren (Abb. 1). Ein diachroner Ansatz, der die Zeitspanne von 1100 bis 600 v. Chr. umfasst, wurde gewählt, da in diese Zeit der Übergang von der Bronze- zur Eisenzeit fällt und zahlreiche Veränderungen im Siedlungs- und Bestattungswesen im Arbeitsgebiet festzustellen sind. Dazu gehört auch eine zunehmende mobile Lebensweise der Steppenbewohner im Vergleich zu den Bevölkerungsgruppen in der Waldsteppe, womit auch Wechsel in ihren Kommunikationsbeziehungen einherging. Mit Beginn der Eisenzeit (9./8. Jh. v. Chr.) finden sich Siedlungen fast ausschließlich in der osteuropäischen Waldsteppenzone. Die Gefäße, die im Steppenraum geborgen wurden, stammen aus zeitgleichen Gräbern. In den Fundkomplexen beider Vegetationszonen finden sich deutliche Hinweise auf wechselseitige Kontakte und Einflussnahmen. Am signifikantesten sind darunter wohl die handgemachten Keramikgefäße, die zwischen Steppen- und Waldsteppenbewohnern ausgetauscht worden sind; jedenfalls legen das bisherige archäologische Studien nahe. Zahlreiche regionale und relativchronologische

Klassifizierungen der Gefäße liegen für das Steppen- und Waldsteppengebiet nördlich des Schwarzen Meeres vor. Für eine überregionale Synthese ist allerdings ein die technologischen Aspekte einschließender Ansatz vonnöten, um Fragen nach Import, Imitation, Transfer und Übernahme von handwerklichem Wissen im Bereich der Gefäßproduktion nachzugehen. Nur damit kann eine konkretere Beurteilung der Interaktionen zwischen den sesshaften und mobilen Gemeinschaften in dem Arbeitsgebiet ermöglicht werden. Analysiert werden in dem geplanten Vorhaben außer den früheisenzeitlichen Gefäßen auch noch solche aus Gräbern und Siedlungen der späten Bronzezeit, um mögliche parallele oder unterschiedliche Prozesse in Keramikproduktion und ihrem Austausch nachvollziehen zu können.

In dem Projekt wurden zunächst Proben von unterschiedlichen Gefäßen aus neun Siedlungen genommen, von denen die beiden ältesten in die späte Bronzezeit datiert (11.-9. Jh. v. Chr.) und in der Steppe, Dikij Sad, sowie in der Waldsteppe, Subotiv, gelegen sind. Etwas jünger sind die in Moldawien gelegenen Siedlungen Hligeni und Saharna (10.-8. Jh. v. Chr.). Erst in die frühe Eisenzeit datieren die Fundplätze Soldanești, Kartal und Orlovka sowie Žabotin (vorwiegend 8. Jh. v. Chr.) und am jüngsten ist die weitläufige befestigte Anlage von Nemirov, deren Schichten in das 7. und beginnende 6. Jh. v. Chr. gehören (Abb. 1).

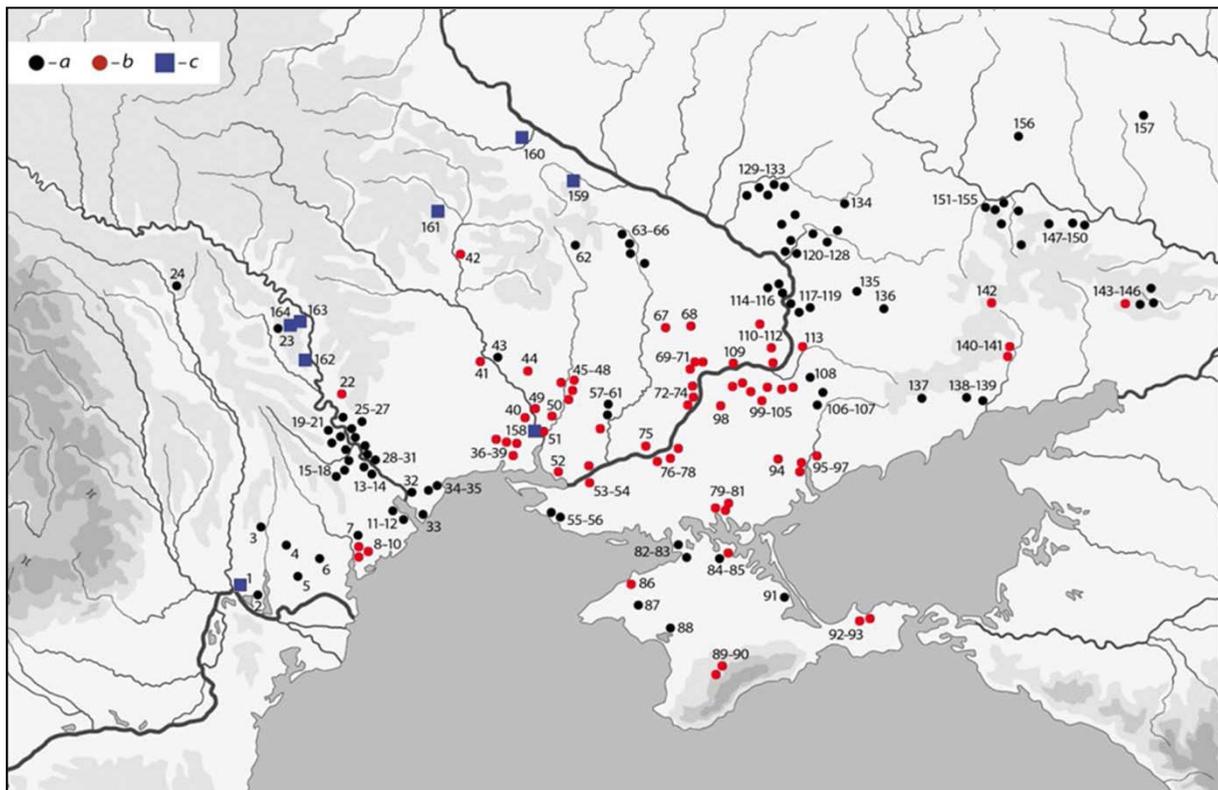


Abb. 1 Karte mit den Fundorten der späten Bronze- und der frühen Eisenzeit: *a* – Spätbronze- und früheisenzeitliche Grabhügel; *b* – Spätbronze- und früheisenzeitliche Gräber mit Keramikgefäßen; *c* – Spätbronze- und früheisenzeitliche Siedlungen 1 – Orlovka und Kartal; 158 – Dikij Sad; 159 – Subotiv; 160 – Žabotin; 161 – Nemirov; 162 – Saharna; 163 – Soldanești; 164 – Hligeni II (Karte nach Machortych 2005, 36, Abb. 1 mit Ergänzungen).

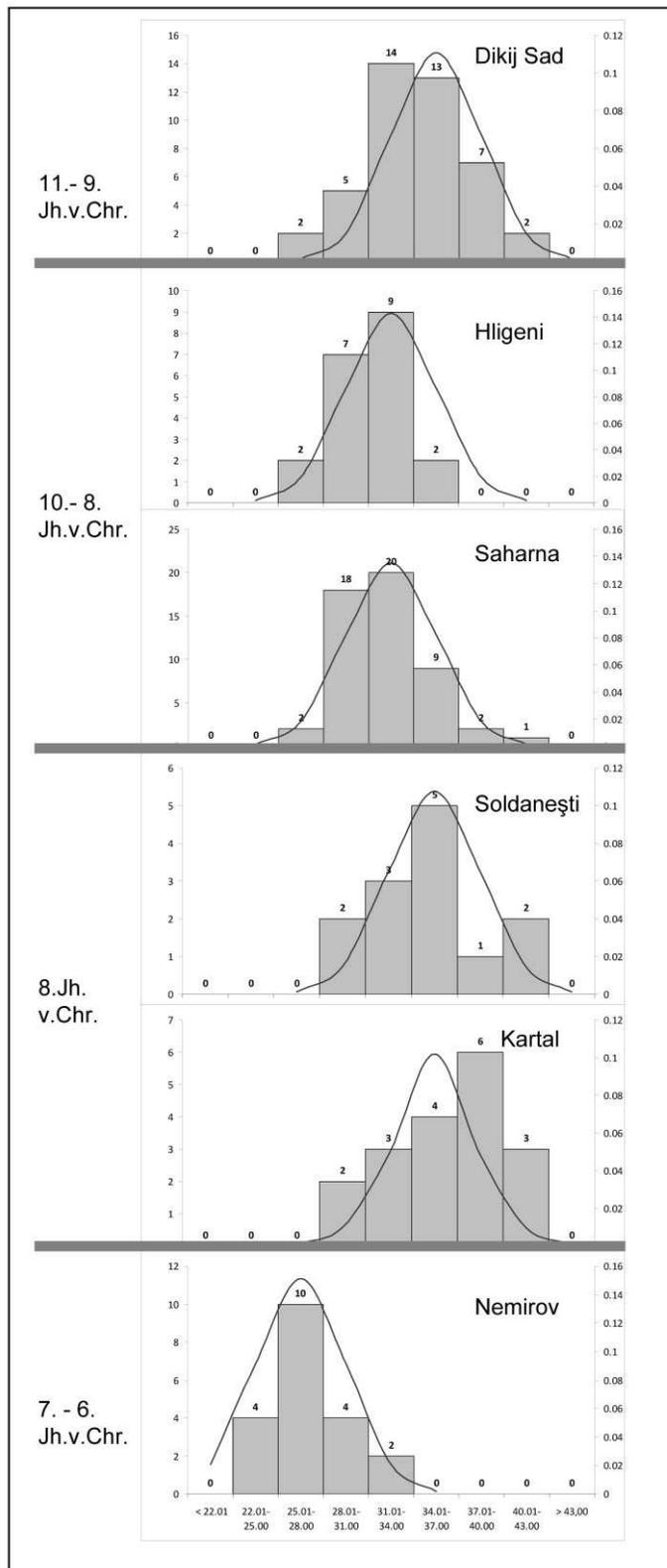
Die ersten Ergebnisse betreffen die Siedlungsfunde und deren technologische Untersuchung (zu den angewandten Labormethoden s. Daszkiewicz 2017). Die Analysen zeigten, dass auch an ein und demselben Ort unterschiedliche Tone mit verschiedenem Brennverhalten (MGR-Analyse) und verschiedener chemischer Zusammensetzung (pRFA, WD-RFA) verwendet wurden. Sie zeigten aber auch, dass sich benachbarte Fundorte wie Hligeni, Saharna and Soldanești im verwendeten Material unterscheiden lassen. Diese Analysen sind ebenso wie die Dünnschliffuntersuchungen noch nicht abgeschlossen. Dagegen erbrachten die mit hydrostatischer Wägung ermittelten keramischen Eigenschaften (scheinbare Porosität, Wasseraufnahme und Rohdichte) von insgesamt 215 Proben (187 aus Siedlungen und 28 aus Gräbern) aber erste unerwartete Ergebnisse. Das Histogramm aller gemessenen Porositätswerte entspricht etwa einer Normalverteilung. Erst die Unterscheidung nach der zeitlichen Einordnung der sechs Fundorte, von denen die Scherben stammten (Abb. 2), lässt weitere Schlussfolgerungen zu (die weiter entfernten Fundorte Subotiv und Žabotin wurden wegen zu weniger Proben weggelassen). Da die scheinbare Porosität durch die Herstellungstechnologie bedingt ist, sagen uns Änderungen etwas zu Kontinuität und Wechsel in der Technologie. Außer dem verwendeten Material schließen diese Parameter vor allem die mehr oder weniger große Sorgfalt bei der Vorbereitung der Masse und die Brennbedingungen ein. In der frühesten Periode (Dikij Sad in der Ukraine) sind die Porositätsdaten asymmetrisch verteilt mit einer Tendenz zu höheren Werten. Die spätere Keramik von zwei Fundorten in Moldawien (Hligeni, Saharna) weist bessere keramische Eigenschaften auf, die in der frühen Eisenzeit aber wieder zurückgehen (Soldanești, Kartal). Die Keramik von der befestigten Anlage in Nemirov, deren Schichten in das 7. und beginnende 6. Jh. v. Chr. gehören, hat die besten keramischen Eigenschaften: die scheinbare Porosität (offene Porosität) ist deutlich geringer als in früheren Perioden. Leider fehlten Proben von vergleichbaren Siedlungen in Moldawien vom 11. bis 9. Jh. v. Chr., ebenso wie Keramik von weiteren Siedlungen der jüngsten Periode. Aber es ist interessant, dass die Keramik zweier ähnlich datierter benachbarten Siedlungen trotz unterschiedlicher Rohstoffe dieselbe technologische Tendenz zeigt und sich von der Keramik einer anderen benachbarten aber späteren Siedlung (Soldanești) deutlich unterscheidet. Letztere ist aber wiederum ähnlich zu der weiter entfernten aber ähnlich datierten Siedlung Kartal. Die ohne großen technischen Aufwand zu bestimmenden keramischen Eigenschaften geben so wichtige Hinweise auf Veränderungen, die dann archäologisch interpretiert werden müssen.

In einem nächsten Schritt wurden die keramischen Eigenschaften von Gefäßen aus Gräbern in Moldawien verglichen. Hier lässt sich evtl. erwarten, dass Grabkeramik sich in den Eigenschaften von Siedlungskeramik unterscheiden könnte, z.B. wenn Letztere besonders für diesen Gebrauch hergestellt wurde. Man muss natürlich berücksichtigen, dass vielleicht nicht alle Siedlungen bekannt und nicht alle mit analysierten Proben ausreichend belegt sind, so dass eher die Technologie der Zeit und der Region zu vergleichen ist. Erst zusammen mit den archäologischen Informationen lassen sich die Informationen zum Brennverhalten der verwendeten Tone, der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Scherben und deren technologische Eigenschaften zu einem Bild

zusammensetzen. Als Beispiele sollen Keramikgefäße aus Gräbern von Congaz und Roşcani dienen, für die Daten vorliegen (auf der Karte Abb. 1 sind das die Nummern 3 bzw. 20). Die Gefäße sind repräsentativ für die sog. "Kimmerier" bzw. Novočerkasskaja-Gruppe, die ins Ende des 9. bis Anfang des 8. Jh.s v. Chr. datiert wird. Nahezu alle Proben von Siedlungskeramik aus dieser Zeit zeigen Porositätswerte zwischen 28 und 37 Vol.%. Die Proben von Congaz haben 30 Vol.% und die von

Roşcani 36 Vol.% scheinbare Porosität. Sie liegen damit im Bereich für diese Periode.

Die Materialzusammensetzung der Grabkeramik von Congaz und von Roşcani ist ähnlich zueinander und auch zur Siedlungskeramik von Saharna und Soldaneşti. Das gilt für verschiedene Fragmente, die sich im Brennverhalten gleichen und die in der chemischen Zusammensetzung zu einer Gruppe gehören. Mit einiger Vorsicht lässt sich daraus folgern, dass diese Grabkeramik aus der Region von Soldaneşti und Saharna stammen könnte.



Literatur

M. Daszkiewicz, Ancient pottery in the laboratory – principles of archaeological investigations of provenance and technology, Novensia 25 (Warszawa 2014), 177-197.

S. V. Machortych, Kimmerijcy Severnogo Pričernomorja. Bibliotheca Vita Antiqua (Kiev 2005) (auf Russisch).

Abb. 2. Histogramme der Werte der scheinbaren Porosität (in Vol.%) für sechs Fundorte aufgeteilt nach Perioden.

Metalle

FRAKTIONIERUNG VON ZINNISOTOPEN BEI PYROMETALLURGISCHEN PROZESSEN UND BEI KORROSION VON METALLARTEFAKTEN

DANIEL BERGER¹, GERHARD BRÜGMANN¹, ERNST PERNICKA^{1,2}

¹*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, D-68163 Mannheim,
daniel.berger@cez-archaeometrie.de, gerhard.bruegmann@cez-archaeometrie.de,
ernst.pernicka@cez-archaeometrie.de*

²*Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234–236,
D-69120 Heidelberg, ernst.pernicka@cez-archaeometrie.de*

„BronzeAgeTin“ – das vom European Research Council mit einem Advanced Grant geförderte Projekt zur Erforschung der Verwendbarkeit der Zinnisotopenanalyse für Herkunftsbestimmungen in der Archäologie neigt sich nach viereinhalb Jahren seinem Ende entgegen – Zeit, eine kurze Bilanz der experimentellen Arbeiten zu ziehen.

Abgesehen von neuen Erkenntnissen zum Ursprung und zur Verbreitung der Bronzetechnologie im 3. und 2. Jahrtausend im Mittleren Osten und Europa, konnten innerhalb der Projektlaufzeit knapp 500 Kassiterit- und Stannitproben aus Europa bis Mittelasien zinnisotopisch charakterisiert werden. Damit steht am Ende eine umfangreiche Zinnerzdatenbasis für zukünftige Projekte zur Verfügung. Dem gingen zahlreiche Experimente mit dem Ziel voraus, eine geeignete Methode zum Aufschluss von Kassiterit (Zinnstein) zu finden, der aufgrund seiner Widerstandsfähigkeit weder durch Säuren noch durch Laugen in Lösung gebracht werden kann. Da dies jedoch zwingende Voraussetzung für Messungen mittels Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppelter Plasmaanregung (MC-ICP-MS) ist, wurden Experimente zu verschiedenen Verhüttungsmethoden durchgeführt, um den Zinnstein zunächst in gut lösliches Zinnmetall zu überführen. Die Wahl fiel schließlich auf die Verhüttung bzw. Reduktion mit Kaliumcyanid, weil hierdurch im Gegensatz zu anderen Methoden (Reduktion mit CO, Zementation mit Kupfer, *co-smelting* mit Kupfermineral) keinerlei Zinn in Form leichtflüchtiger Zinnverbindungen (z. B. SnO) verlorenght, das zu einer ungewollten Isotopenfraktionierung des Zinns führt (Brügmann u. a. 2017; Berger u. a. 2017).

Aus den im Labor gewonnenen Erkenntnissen zu den unterschiedlichen Reduktionsmethoden konnten zusammen mit Verhüttungsversuchen im Gelände wichtige Erkenntnisse zum Verhalten der Zinnisotope beim Verhütten abgeleitet werden: Durch den Verlust von bis zu 80 % des Zinns als Dampf oder Schlacke kommt es im Zinnmetall im Vergleich zum Ausgangserz zu einer Fraktionierung von $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,07\text{--}0,15\text{ ‰}$ ($0,02\text{--}0,05\text{ ‰ u}^{-1}$). Das Metall reichert sich dabei relativ gesehen mit schweren Isotopen an, während der Dampf isotopisch leichter ist. Trotz der Fraktionierung sind Herkunftsanalysen des Zinns damit aber grundsätzlich möglich, denn im Vergleich zur natürlichen Variation in Zinnerzen innerhalb einer einzelnen Zinnprovinz sind die Isotopenverschiebungen beim Verhütten gering (Berger u. a. 2017;

2018). Sie müssen allerdings bei Herkunftsfragen stets berücksichtigt werden, in dem von den ermittelten Isotopenverhältnissen in Bronze- oder Zinnartefakten etwa $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,1 \text{ ‰}$ abgezogen werden. Dieses Ausmaß an Fraktionierung sollte auch bei der prähistorischen Verhüttung von Kassiterit mit einer Zinnausbeute von 30 % oder mehr zu erwarten sein.

Grundsätzlich können noch weitere pyrometallurgische Prozesse während der Verarbeitung von Zinn und Bronze die Zinnisotopenverhältnisse beeinflussen. Im Rahmen des Projektes standen deshalb zusätzlich Gieß- und Schmelzversuche mit Zinn und Bronze auf der Liste der durchzuführenden Experimente. Hierfür wurden homogene Ausgangsbronzen (CuSn8) bei 1100 °C unter stark oxidierenden und reduzierenden Bedingungen ein- bis fünfmal aufgeschmolzen. Dieselbe Ausgangsbronze wurde zudem in offene und geschlossene Gießformen aus Lehm gegossen, nachdem sie bei 1200 °C in reduzierender Atmosphäre geschmolzen wurde. Die Schmelz- und Gießkörper wurden anschließend halbiert und systematisch von außen nach innen beprobt. Die Produkte der Versuche zeigt Abb. 1a–c, die an den Proben mittels MC-ICP-MS gemessenen Zinnisotopenzusammensetzungen sind in Abb. 1d zusammengefasst.

Zunächst fällt auf, dass die Isotopenzusammensetzung sowohl in den Schmelz- als auch den Gießkörpern stark variiert, was wahrscheinlich zumindest in Teilen auf Fraktionierungseffekten infolge chemischer oder thermischer Diffusion beruht. Nur bei dem Gießversuch in der offenen Form konnte ein Gradient von außen nach innen festgestellt werden, eine eindeutige Korrelation der Isotopenverhältnisse mit dem Zinngehalt an den einzelnen Messstellen gibt es aber weder bei diesem noch bei den anderen Versuchen. Allerdings wiesen die unter oxidierenden Bedingungen aufgeschmolzenen Bronzen im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich höhere $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ -Verhältnisse auf, so dass eine relative Anreicherung schwerer Isotope im Metall festgestellt werden kann (vgl. Abb. 1d). Gleichzeitig verarmt die Bronze nach einmaligem Aufschmelzen an 20 %, nach fünfmaligem sogar an bis zu 80 % ihres ursprünglichen Zinns. Dieses wird wie Kupfer auch oxidiert und in der Zunderschicht angereichert und besitzt dort eine deutlich leichtere Isotopenzusammensetzung im Vergleich zur Ausgangsbronze. Eine Verdampfung von Zinn konnte unter oxidierenden Bedingungen nicht beobachtet werden, wohl aber bei den in reduzierender Atmosphäre behandelten Bronzen. Dieses setzte sich als winzige Bronzekügelchen an den Wänden und den Deckeln der Schmelztiegel ab. Der Anteil des verdampften Zinns war jedoch unwesentlich, sodass die Isotopenzusammensetzung der Bronze im Mittel keinen signifikanten Unterschied zur Ausgangsbronze aufwies (vgl. Abb. 1d). Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass auch in der Prähistorie nicht mit großen Veränderungen der Zinnisotopie in Bronzen zu rechnen ist, beispielsweise beim Wiedereinschmelzen von Barren, Fehlgüssen oder Altmetall. In der Regel wird man Bronze auch im Altertum unter reduzierenden Bedingungen geschmolzen haben, um Zinnverluste zu minimieren.

Vergleichbares kann für das Gießen von Bronze festgehalten werden. Zwar variieren auch hier die Isotopenverhältnisse innerhalb der Gießobjekte, im Vergleich zum Ausgangsmaterial lässt sich allerdings weder nach dem Gießen in offenen noch in geschlossenen Gießformen eine Fraktionierung beobachten (Abb. 1d). Auch dies ist eine wichtige Feststellung für die Herkunftsanalyse von Zinn. Problematisch könnten indes die Variationen der Isotopenverhältnisse innerhalb der Objekte sein, wenn sie in gleicher Weise auch an Arte-

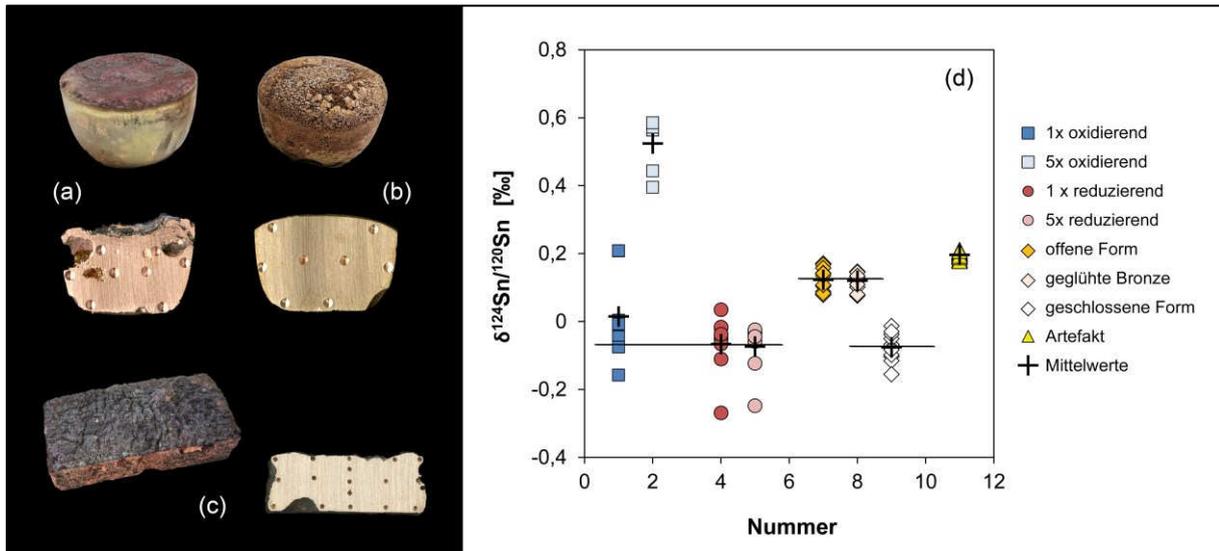


Abb. 1 Probekörper von den Schmelzversuchen unter oxidierenden (a) und reduzierenden (b) Bedingungen sowie dem Guss in offener Gießform (c). In (d) ist das $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ -Isotopenverhältnis der analysierten Proben gezeigt; die schwarzen Linien sind die Werte der Ausgangsbronzen.

fakten auftreten. Hier stellt sich die Frage nach der Repräsentativität einer Probe für das Gesamtobjekt. Um diesem Aspekt nachzugehen, wurde ein bronzezeitliches Absatzbeil halbiert und in gleicher Weise systematisch beprobt und analysiert. Das Ergebnis war so eindeutig wie überraschend: Alle untersuchten Proben wiesen unter Berücksichtigung des analytischen Fehlers identische Isotopenverhältnisse auf (Abb. 1d). Eine Beprobung an nur einer Stelle des Objektes wäre somit unproblematisch. Bislang fehlt uns eine schlüssige Erklärung für die Abweichungen zwischen dem Artefakt und den Ergebnissen der Gießexperimente. Möglicherweise wurden die Isotopenunterschiede im Zuge der weiteren Verarbeitung des Beiles ausgeglichen, denn im Gegensatz zu den experimentellen Güssen ist das Metall des Beils umgeformt und gegläht (rekristallisiert) worden. Unsere Versuche mit ebenfalls geglähten Zinnbronzen zeigten allerdings kaum nennenswerte Unterschiede zu den nicht geglähten Güssen (vgl. Abb. 1d), sodass eine Erklärung bislang offen bleiben muss.

Für die Beprobung und Untersuchung von Metallartefakten aus Zinn und Bronze ist ein weiterer Aspekt bzw. Einflussfaktor zu berücksichtigen. Häufig sind Metallobjekte komplett korrodiert und bestehen nur noch aus sekundären Verdrängungsmineralen von Kupfer und Zinn. Zwar wurde der Einfluss von Korrosion auf die Isotopenzusammensetzung schon früher untersucht (Nickel u. a. 2012), diese Vorstöße waren aber prospektorischer Natur. Vor allem in Hinblick auf die Benutzung zur Echtheitsanalyse könnte das Verhalten der Zinnisotope während Korrosionsprozessen von Bedeutung sein, denn für die Authentizität der Himmelsscheibe von Nebra werden gerade die übereinstimmenden Isotopensignaturen von Patina und Metall als Echtheitskriterium gewertet (Nickel u. a. 2012). Die Untersuchung des Aspektes anhand von Korrosionsexperimenten und korrodierten Metallartefakten stellte deshalb einen weiteren wichtigen Bestandteil unserer Forschungen dar.

Hierzu wurden Korrosionsexperimente mit Bronze und Zinn in verschiedenen Korrosionslösungen durchgeführt, die sowohl die Verwitterung im Boden als auch im Meer simulierten. Zusätzlich er-

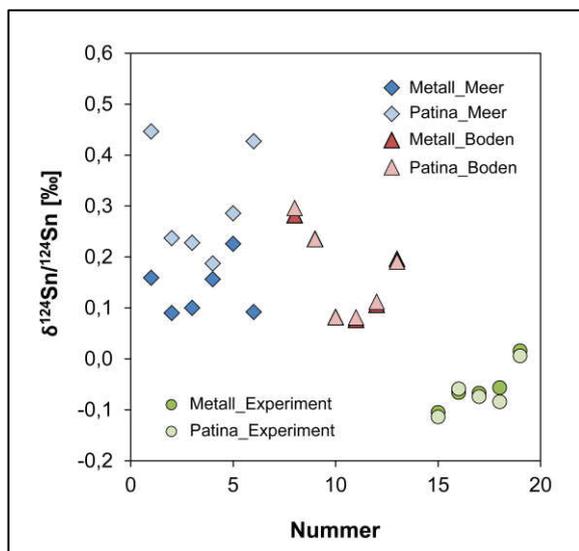


Abb. 2 $\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$ -Werte von Metall und zugehöriger Patina von Artefakten aus dem Meer und dem Boden und von experimentell korrodierten Zinn- und Bronzeobjekten.

folgten Korrosionsversuche mit ammoniakalischen Lösungen. Die Zinnisotopenzusammensetzung der Korrosionsschichten wurde bestimmt, nachdem sie von den Objekten abgekratzt und in metallisches Zinn oder Bronze durch thermische Reduktion (KCN oder Zementationsmethode mit Kupfer) umgewandelt wurden. Zum Vergleich wurde jeweils das nicht korrodierte Metall analysiert. Analog wurde mit Metallartefakten aus Boden- und Meereskontexten verfahren, von denen jeweils die Patina mit dem noch intakten Metall verglichen wurde. Abbildung 2 stellt die analysierten Artefakte gegenüber und zeigt, dass es bei Korrosion im Boden zu keinen offensichtlichen Veränderungen der Isotopenzusammensetzung kommt. Abgesehen von

einem Objekt sind die Isotopenverhältnisse in nicht korrodierten Zinn- und Bronzemetallen mit denen in den Korrosionsschichten identisch. Anders sieht die Situation bei im Meer korrodierten Zinnobjekten aus. Die Korrosionsschichten sämtlicher bislang untersuchten Artefakte unterscheiden sich um bis zu $\Delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn} = 0,4 \text{ ‰}$ vom erhaltenen Metall, wobei die Korrosionsprodukte jeweils isotopisch schwerer sind. Diese Veränderungen machen Korrosionsschichten von Objekten aus dem Meer für Herkunftsanalysen nahezu unbrauchbar; Objekte, die in Böden lagerten, sind für Provenienzanalysen nach derzeitigem Kenntnisstand jedoch geeignet. Bislang ist unklar, wie die Isotopenfraktionierung im Meer zu erklären ist. Möglicherweise wird Zinn bei der Korrosion im Wasser deutlich stärker mobilisiert als im Boden, was zu einem Abtransport und damit zur Fraktionierung führen könnte. Die Simulationen unter vergleichbaren Bedingungen im Labor konnten bisher nicht zur Aufklärung beitragen, da anders als von Nickel u. a. (2012) berichtet keine Fraktionierung bei künstlich induzierter Korrosion beobachtet werden konnte (Abb. 2). Da die zum Teil sehr langwierigen Versuche aber hier derzeit noch andauern, soll und kann dazu noch kein endgültiges Urteil erfolgen.

Literatur

- Berger, D., Brüggemann, G. und Pernicka, E., 2017, On smelting cassiterite in geological and archaeological samples: preparation and implications for provenance studies on metal artefacts with tin isotopes, *Archaeological and Anthropological Science*. DOI 10.1007/s12520-017-0544-z
- Berger, D., Figueiredo, E., Brüggemann, G., Pernicka, E., 2018, Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts, *Journal of Archaeological Science*.
- Brüggemann, G., Berger, D., Pernicka, E., 2017, Tin stable isotopic composition in tin metals and tin minerals determined by MC-ICP-MS, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(3), 437–448.
- Nickel, D., Haustein, M., Lampke, T., Pernicka, E., 2012, Identification of forgeries by measuring tin isotopes in corroded bronze objects, *Archaeometry* 54(1), 167–174.

CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG UND ZINN- UND BLEIISOTOPENVERHÄLTNISSE IN SCHWERTERN DES TYPUS „APA“ UND ASSOZIIERTEN BRONZEOBJEKTEN AUS APA, NEBRA UND DÄNEMARK

G. BRÜGMANN¹, D. BERGER¹, B. NESSEL^{2,3}, E. PERNICKA^{1,2}

¹ Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, 68159 Mannheim, Germany
gerhard.bruegmann@cez-archaeometrie.de, daniel.berger@cez-archaeometrie.de,
ernst.pernicka@cez-archaeometrie.de

² Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, 69120 Heidelberg, Germany
bianka.nessel@geow.uni-heidelberg.de

³ Institut für Ur- und Frühgeschichte und Vorderasiatische Archäologie, Universität Heidelberg,
69117 Heidelberg, Germany

Die Schwerter vom Typ „Apa“ werden als die ältesten frühbronzezeitlichen Schwerter Europas angesehen. Sie haben eine weite Verbreitung vom nördlichen Karpatenbecken (Rumänien, Ungarn), über Mitteleuropa bis nach Skandinavien, was auf ein weitreichendes Austauschnetz in der frühen und der beginnenden mittleren Bronzezeit hindeutet. Ihr Ursprungsgebiet wird im Karpatenbecken vermutet, von wo aus sie als Exportstücke in die anderen Regionen gelangten. Es gibt jedoch auch lokale Imitationen außerhalb des Karpatenbeckens und es ist strittig, in welcher Beziehung ähnliche Schwerttypen, wie der Typ „Valsømagle“, zu ihnen stehen. Die Schwerter von Typ „Apa“ haben gemeinsame typologische Eigenschaften; dennoch repräsentiert jedes Bronzeobjekt ein Unikat, da die Verzierung von Stück zu Stück unterschiedlich ist und auch die Formen der Klingen und Griffe variieren. Das absolute Alter dieser und nahestehender Artefakte liegt zwischen 1700 und 1500 v. Chr. und fällt damit in eine Zeit, in der in einer Reihe von europäischen Regionen bedeutende Veränderungen in der materiellen Kultur stattfanden. Daher ist es interessant zu untersuchen, ob die Zusammensetzung der Zinnbronze-Legierungen den typologischen Zusammenhang bestätigt oder ob unterschiedliche Werkstoffe zur Herstellung der einzelnen Objekte verwendet wurden.

Zu diesem Zweck wurden die chemischen Zusammensetzungen sowie die Zinn- und Blei-Isotopenverhältnisse von Apa-Schwertern aus den Hortfunden von Apa selbst und Nebra sowie Einzel- und Grabfunde von anderen dänischen Fundorten bestimmt (Abbildung 1). Zusätzlich wurde ein Schwert vom Typ „Valsømagle“ (Dänemark) einbezogen. Außerdem wurden Begleitobjekte aus den Horten von Apa- und Nebra. Dazu gehören drei Äxte aus Apa sowie mehrere Niete, ein Schwertknauf ein Meißel und die Himmelscheibe aus Nebra.

Die chemische und Isotopenzusammensetzung der Bronzen von den verschiedenen Fundorten ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Schon frühere Studien zeigten, dass diese Objekte aus Pb-, As-, Sb-, und Ag-armen Zinnbronzen bestehen, was darauf hindeutet, dass Kupferkies das wichtigste Kupfererzmineral war, das zur Herstellung der Bronze verwendet wurde (Bunnefeld, 2016; Pernicka, 2010; Pernicka et al., 2016). Die Erzquelle des Kupfers war wahrscheinlich die Alpenregion um den

Mitterberg südlich von Salzburg, die seit der späten Frühbronzezeit intensiv genutzt wurde. Dies steht im Einklang mit den Pb-Isotopenverhältnissen der hier untersuchten Objekte, die eine lineare Anordnung definieren, welche die Isotopenvariation der Mitterberger Erzlagerstätten überlagert (Abbildung 2).

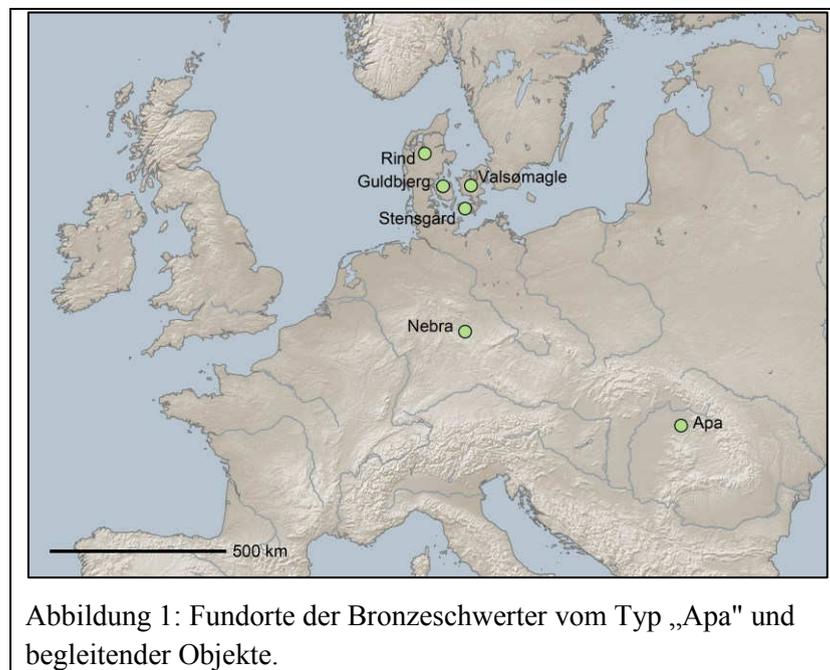
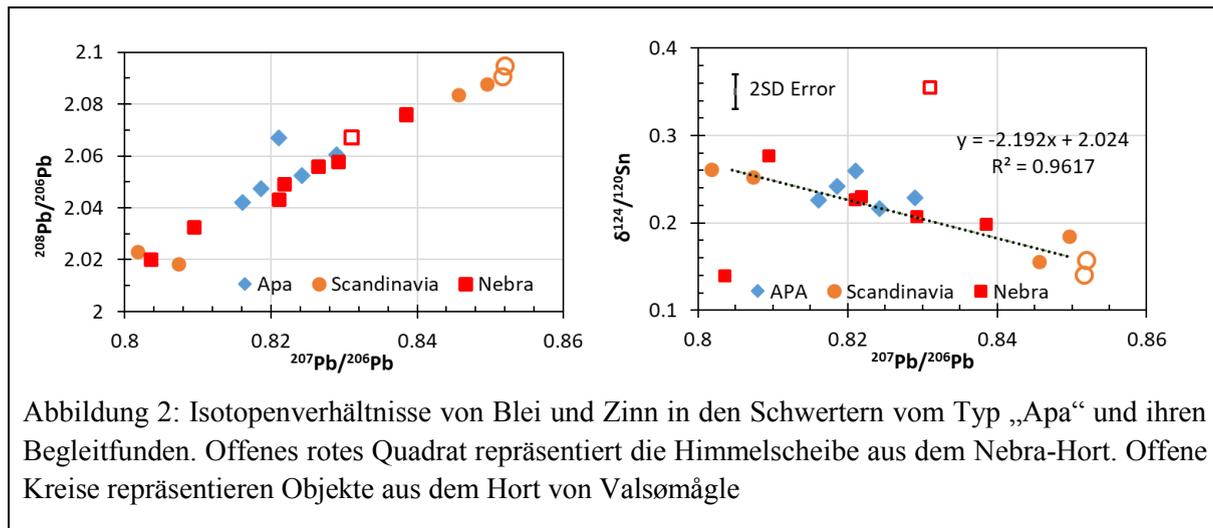


Abbildung 1: Fundorte der Bronzeschwerter vom Typ „Apa“ und begleitender Objekte.

Bemerkenswerterweise sind die Pb- und Sn-Isotopenverhältnisse der untersuchten Zinnbronzen gekoppelt und zeigen eine negative Korrelation, die hoch signifikant ist ($R^2 = 0.962$; Abbildung 2). Es können demnach vier Bronzegruppen definiert werden, die sich signifikant in den Isotopenzusammensetzungen unterscheiden (Tabelle 1). Dabei bilden die Objekte aus den skandinavischen Fundorten zwei Gruppen, welche die Endglieder der Korrelation vertreten. Auffallend ist, dass die Bronzeobjekte des Nebra-Hortes eine relativ große, die Objekte von Apa dagegen eine deutlich geringere Isotopenvariation aufzeigen. Augenfällig ist auch, dass die Himmelscheibe von Nebra diesem Trend nicht folgt (Abbildung 2, offenes Quadrat). Die Kovariation von Sn- und Pb-Isotopenverhältnissen ist überraschend, da die beiden Metalle Cu und Sn in den zur Herstellung der Bronzelegierungen benötigten Zinn- und Kupfererzen im Allgemeinen nicht gemeinsam vorkommen.

Die naheliegende Folgerung, dass die Objekte aus den Horten von Nebra und Apa Mischprodukte aus skandinavischer Bronze sind, würde der herkömmlichen archäologischen Erkenntnis widersprechen, denn der archäologische Kontext der Fundorte deutet darauf hin, dass die Bronzeobjekte aus Dänemark wahrscheinlich jünger sind als die aus den Horten von Nebra und Apa. Allerdings ist der Zeitpunkt der Herstellung der Schwerter und der Bronzelegierungen nicht bekannt und kann sich von der Zeit der Niederlegung deutlich unterscheiden. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass die Artefakte aus Bronzebarren hergestellt wurden, die aus verschiedenen Kupfererzchargen

des Mitterberger Reviers und unterschiedlichen Zinnerzen entstanden sind. Auch dies erscheint unwahrscheinlich, da keine lineare Beziehung zwischen der Sn- und Pb-Isotopenzusammensetzung zu erwarten wäre. Eine plausible Erklärung ist, dass ursprünglich zwei verschiedener Bronzechargen hergestellt wurden indem jeweils zwei homogene Chargen von Kupfer- und Zinnerzen als Rohstoffe zur Legierungsbildung verwendet wurden. Die Bronzen der hier untersuchten Artefakte entstanden dann durch das Verschmelzen dieser Bronzechargen, Wiedereinschmelzen von Barren, Fehlgüssen oder die Wiederverwendung von gebrauchten Gegenständen.



Diese Hypothese würde demnach Recyclingprozesse bei der Herstellung der Bronze der Schwerter vom Typ Apa, aber auch der Begleitfunde, implizieren. Dies wiederum könnte auf den Wirkungskreis einer einzelnen Werkstatt oder einer Gruppe von verbundenen Werkstätten hinweisen, die spezifische Bronze- oder Erzquellen benutzten und die Objekte während eines begrenzten Zeitraums, lokal, zum Beispiel im Karpatenbecken, fertigstellten. Damit liefert die Isotopenzusammensetzung der hier analysierten Schwerter aus dem Nordischen Kreis ein weiteres Argument dafür, sie als Importstücke aus dem Süden anzusehen. Darüber hinaus wird anhand dieser Daten die enge Verwandtschaft des Schwertes aus Valsømagle mit den Schwertern des Typs Apa, die bislang aufgrund stilistischer und technischer Kriterien sowie einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung vermutet wurde (Bunnefeld, 2016), deutlich.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung und Pb- und Sn-Isotopenverhältnisse in Schwerter des Apa-Typs und begleitenden Bronzeobjekten

	Dänemark 1	Apa	Nebra	Dänemark 2
$\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$	0.26 ±0.01	0.23 ±0.02	0.21 ±0.05	0.16 ±0.02
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.805 ±0.004	0.822 ±0.005	0.824 ±0.012	0.850 ±0.003
Ni Gew.%	0.18 ±0.07	0.37 ±0.09	0.20 ±0.04	0.36 ±0.26
As Gew.%	0.10 ±0.07	0.50 ±0.12	0.29 ±0.12	0.34 ±0.19
Ag Gew.%	<0.01	0.02 ±0.003	0.02 ±0.01	0.02 ±0.02
Sn Gew.%	8.00 ±0.69	7.62 ±1.53	7.57 ±0.94	7.46 ±3.03

Literatur

- Bunnefeld, J-H. (2016) *Älterbronzezeitliche Vollgriffschwerter in Dänemark und Schleswig-Holstein*. Wachholtz Verlag, 602 Seiten.
- Pernicka, E. (2010) Archäometallurgische Untersuchungen am und zum Hortfund von Nebra. In: F. Bertemes, H. Meller (Eds.), *Der Griff nach den Sternen: Wie Europas Eliten zu Macht und Reichtum kamen*. Internationales Symposium in Halle (Saale) 16–21. Februar 2005. Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 5/II, Halle 2010, 719–734.
- Pernicka, E., Nessel, B., Mehofer, M., Safta, E. (2016) Lead Isotope Analyses of Metal Objects from the Apa Hoard and Other Early and Middle Bronze Age Items from Romania. *Archaeologia Austriaca*, Band 100, 57–86.

**ORIGINALE – EXPERIMENTE – ANALYSEN
AUF DEM WEG ZUR IDENTISCHEN KOPIE EINES SPÄTHNEOLITHISCHEN
BEILS**

MECHTILD FREUDENBERG¹, LEIF GLASER²

¹ *Stiftung Schleswig-Holsteinische Landesmuseen Schloss Gottorf, D-24837 Schleswig, Germany*

mechtild.freudenberg@schloss-gottorf.de

² *Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY: Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany*

Leif.Glaser@desy.de

Im Vortrag werden Ergebnisse eines gemeinsamen Projektes vom Archäologischen Landesmuseum Schloss Gottorf und dem DESY vorgestellt. Ein elementares Problem in archäologischen Museen ist der Konflikt zwischen der umfassenden Erforschung der Objekte und ihrer unversehrten Bewahrung für nachkommende Generationen. Die Materialmenge in Museen ist begrenzt und mit jeder technischen Verbesserung kommen neue Anfragen nach meist der gleichen kleinen Auswahl an interessanten Objekten. Die Objekte wurden für verschiedene Analysen angebohrt (bei unseren Untersuchungen konnten wir teilweise noch Materialreste des verwendeten Bohrers nachweisen), Sektionen herausgesägt und für Gefügeuntersuchungen verwendet. Wenn wir diese Methoden nicht mehr unterstützen aber gleichzeitig weiter unser Material wissenschaftlich erforschen wollten, müssen zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden als Ersatz gefunden werden. Die Kernfrage war für uns: welche Möglichkeiten gibt es, bisherige in das Objekt eingreifende Materialuntersuchungen durch non-invasive Verfahren zu ersetzen. Gleichzeitig sollte ausgelotet werden, welche weiteren Fragestellungen mit den neuen Techniken untersucht werden könnten. Im Fokus standen dabei vor allem Herstellungsprozesse und ihre Spuren. Ein wesentlicher Teil unserer Arbeit liegt auch in der Herstellung von möglichst originalgetreuen Nachbildungen, um Vergleichsmaterial für unsere Messungen zu bekommen. Wir beschäftigen uns nicht mit Materialanalysen, um die Provenienz eines Objektes zu klären.

Untersuchungen und Experimente zum Schmieden von Edelmetall

Ausgangspunkt war eine Reihe von Steingeräte, deren Funktion zunächst nicht eindeutig war. Bei den sogenannten Cushion stones war die Zuweisung schnell möglich, bei einigen anderen war es weniger einfach. Der Metallabrieb an den Cushion stones gab erste Hinweise auf die bearbeiteten Metalle. Da aber keine eindeutige Zuweisung möglich war, ob es sich um natürliche Anlagerungen durch die Lagerung im Boden handelte oder Spuren der Metallbearbeitung, war die Frage, was konkret sich auf den unterschiedlichen Arbeitsflächen wie ablagert.

Um die Arbeitsweise der Werkzeuge zu verstehen und die entstandenen Fragen zu klären, hat Harm Paulsen vom Archäologischen Landesmuseum Schloss Gottorf eine Ausrüstung zum Schmieden nachgebaut. Die Werkstatt bestand aus einem Amboss-Stein, einer Holzfassung aus Ahorn (analog zum Fund aus dem Lac des Neuchatel) und diversen Hämmern. Wobei wir deutlich mehr Hämmer ausprobiert haben, als ein Schmied normalerweise benötigt. Hier ging es mehr darum, Erfahrung zu sammeln, was funktioniert wie, und was brauche ich tatsächlich bzw. passt zu meiner Arbeitsweise. Der erste Versuch galt dem Treiben einer Silberscheibe (Gold ist aus der Privatschatulle einfach nicht bezahlbar). Interessant waren die unterschiedlichen Schlagspuren der diversen Hammersteine auf den Werkstücken sowie die Gebrauchsspuren auf den Werkzeugen. Es hat sich gezeigt, dass sich der Materialabrieb nicht in gleicher Weise auf Hammer und Amboss niederschlägt. Nebenbei haben wir

durch die Experimente sehr viel über Materialauswahl bei den Werkzeugen aus Stein gelernt (Freudenberg 2009).



Links: Schmiedeausrüstung mit Ambossen in Fassung und Zwingen sowie Hämmern

Unten: Schmieden einer Silberscheibe und Silberabrieb auf Hammer und Amboss



Experimente mit Kupfer und Bronze

Der zweite Teil des Projektes ging zunächst vom Beil von Ahneby aus und wurde dann auf eine Auswahl von Metallobjekten des Neolithikums bis zur älteren Bronzezeit erweitert. Der Fokus lag auf dem Herstellungsprozess, da sich an einigen Objekten noch Werkzeugspuren von der Oberflächenbearbeitung erkennen lassen. Der erste Schritt war eine Oberflächenanalyse mit archäologischen Mitteln. Gleichzeitig gab es exemplarisch am Beil von Ahneby, Kr. Schleswig-Flensburg eine Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop im Institut Materialwissenschaft, Bereich für Mikrostrukturanalytik der Christian-Albrechts-University (CAU) in Kiel 2009, um eine Vorstellung von der Zusammensetzung des Materials und der Materialverteilung zu bekommen. Die Nachgüsse für unsere Experimente sollten die gleiche Legierung wie Ahneby erhalten.



Guss im Sand



Die gegossenen Rohlinge

Der Nachguss erfolgte in der Alten Gießerei in Diedrichsdorf mit modernen Gussverfahren. Die Legierung wurde im modernen Ofen auf Gießtemperatur gebracht und die Objekte im Sandguss hergestellt. Damit konnten wir unter kontrollierten Bedingungen mit Experten ihres Fachs, hier Armin Leppert, arbeiten und auch beispielsweise den Einfluss der Gießtemperatur oder der verschiedenen Flussmittel untersuchen. Die Analyse mit dem REM hatte gezeigt, dass die Legierung sehr inhomogen ist und teils hohe Zinnkonzentrationen aufweist. Dies lässt auf Gießprobleme schließen. Offensichtlich für die Probleme sind einige Lunker auf der Oberfläche, von denen einige scheinbar mit einem anderen Material aufgefüllt worden sind.

Ein Nachguss wurde durch Schmieden überarbeitet und die Schneide gehärtet. Die Oberfläche mit



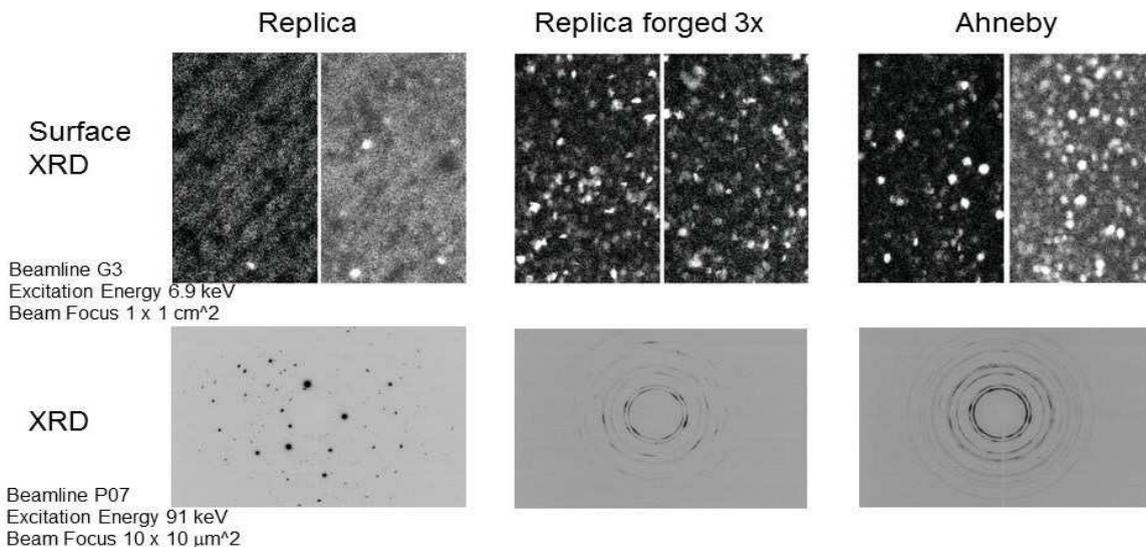
Überschmieden der Oberfläche nach dem Tempern



Das obere Beil ist geschmiedet das untere punziert

Punzschlägen verziert, um dem Original zumindest von der Oberfläche her zu entsprechen.

Die Messungen im DESY an den Beamlines G3, L sowie W2 am Speicherring DORIS III, und an der P07 am Speicherring PETRA III erfolgten am Original sowie an den unbearbeiteten und überarbeiteten Nachgüssen. Daneben wurde auch der Schmiedeprozess in einzelnen Schritten begleitet; jeweils am unbearbeiteten, dem überschmiedeten, dem getemperten, erneut geschmiedeten Nachguss (Ergebnisse siehe Glaser et al 2016, Freudenberg/Glaser 2016 & 2017).



In den Oberflächen-Rückstreu Experimenten (obere Reihe) wurden die mit der (220)-Ebene parallel zur Oberfläche des Beiles orientierten Kristallite der Bronze ortsaufgelöst gemessen. Bei einem gegossenen Replik sind nur wenige Kristallite entsprechend orientiert. Nach drei Schmiedegängen (jeweils mit einem Glühzyklus zwischen zwei Schmiedegängen) sind die Streubilder von Replik und dem originalen Beil von Ahneby sehr ähnlich. Genauso verhält es sich beim Vergleich der Röntgendiffraktions-Transmissionmessungen (untere Zeile): Das gegossene moderne Replik hat auffällig große Kristallite und zeigt keine Anzeichen von Stress im Material. Beim Beil von Ahneby sind hingegen deutliche Anzeichen von Kaltverformung zu erkennen (Elongation der sonst runden Diffraktionspunkte). Nach dreimal Schmieden zeigt die Messung auch bei der Replik ein mit dem Original gut übereinstimmendes Streubild.

Die Ergebnisse zeigten deutlich die Veränderungen in den verschiedenen Arbeitsschritten. Ebenso deutlich zeigten sie die bestehenden Unterschiede zum Original. Dort waren die Kristallstrukturen deutlich feiner und die Kristallite gleichmäßiger verteilt.

Es lag nahe auch die Gusstechnik in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Die ersten Versuche erfolgten am offenen Herd und mit Hilfe von Blasrohren mit Tondüsen für die Sauerstoffzufuhr. Mit diesem Versuchsaufbau ist es uns mehrfach gelungen Bronze zu schmelzen, es gab aber auch mehrere Fehlversuche. Durch den offenen Herd ist der Wärmeverlust zu groß, um zuverlässig die Schmelztemperatur zu erreichen. Gleichzeitig ist auch die Übung und Atemtechnik der Personen an den Blasrohren ein wichtiger Faktor. Je eingespielter die Gruppe ist, desto wahrscheinlicher ist ein Erfolg. Da wir elf Personen für einen erfolgreichen Guss benötigten, suchten wir nach einem einfacheren Verfahren, das aber den archäologischen Befunden nicht widerspricht. Wir bauten daher einen oben offenen Ofen aus Lehm und ein Paar einfache Schlauchblasebälge. Nach einem Fehlversuch und einem neu aufgebauten Ofen, hatten wir gute Bedingungen, um Material kontrolliert schmelzen und gießen zu können.



Experiment mit Blasrohren



Die Legierung wird gießfähig

Schon die ersten Messungen am DESY zeigten, dass unsere kleinen Barren, die wir als erstes gegossen hatten, von der Kristallstruktur weit näher am Original waren als unsere modernen Güsse aus der Metallgießerei. Wir hatten beim Gießen gerade eben die erforderliche Temperatur erreicht. Weitere Experimente mit unserem neuen Ofen sind noch nicht abgeschlossen und Messergebnisse liegen noch nicht vor.

Ergebnisse

Es hat sich gezeigt, dass wir vom Ziel, eine perfekte Kopie vom Beil von Ahneby herzustellen, noch ein ganzes Stück entfernt sind. Gleichwohl wissen wir erheblich mehr über den Herstellungsprozess und seine Probleme als vorher.

Literatur

M. Freudenberg, Steingeräte zur Metallbearbeitung - Einige neue Aspekte zum spätneolithischen und frühbronzezeitlichen Metallhandwerk vor dem Hintergrund des schleswig-holsteinischen Fundmaterials, Archäologisches Korrespondenzblatt 39, 2009, 341-359

M. Freudenberg - L. Glaser, Der Hortfund von Kappeln (Kr. Schleswig-Flensburg) oder: Wir sehen nur, was wir erwarten, in: U. L. Dietz - A. Jockenhövel (Hrsg.), 50 Jahre „Prähistorische Bronzefunde“. Bilanz und Perspektiven. Beiträge zum internationalen Kolloquium vom 24. bis 26. September 2014 in Mainz (Stuttgart 2016) 193-206

M. Freudenberg - L. Glaser, The axe from Ahneby – non-destructive view with X-rays inside the object, in: B. V. Eriksen - A. Abegg-Wigg - R. Bleile - U. Ickerodt (Hrsg.), Interaktion ohne Grenzen. Beispiele archäologischer Forschungen am Beginn des 21. Jahrhunderts/Interaction without borders. Exemplary archaeological research at the beginning of the 21st century (Schleswig 2017) 103-110

L. Glaser - A. Rothkirch - S. Techert - M. Freudenberg, A non-destructive view with X-rays into the strain state of bronze axes, Microchemical Journal 126, 2016, 322-325

ZERSTÖRUNGSFREIE ANALYSE VON GOLD – SPUREN DER HERSTELLUNG

LEIF GLASER, MARTIN ETTER, ANDRÉ ROTHKIRCH

Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY: Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

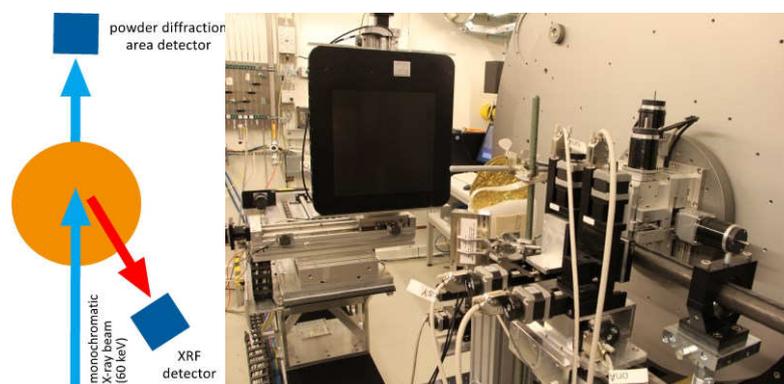
Leif.Glaser@desy.de, Martin.Etter@desy.de, Andre.Rothkirch@desy.de

Inhalt

Verschiedene Goldproben sind mit Röntgendiffraktion am Speicherring PETRA III am Deutschen Elektron-Synchrotron DESY untersucht worden. Anhand der analysierten Streubilder kann man bei kaltverformtem Gold klar zwischen gehämmerten, gewalzten und gegossenem Material unterscheiden. Bei zusätzlich thermisch behandeltem Material ist es möglich, aber weitaus schwieriger. Erkenntnisse über den Herstellungsprozess von bronzezeitlichen Metallobjekten können oft nur durch Materialanalysen gewonnen werden, da meist schriftliche Aufzeichnungen fehlen. Die hier vorgestellte Methode erlaubt dies absolut kontakt- und zerstörungsfrei. In Zweifelsfällen können sich so Anhaltspunkte finden lassen, um zu entscheiden ob ein Objekt eher ein historisches Original oder eine moderne Anfertigung ist.

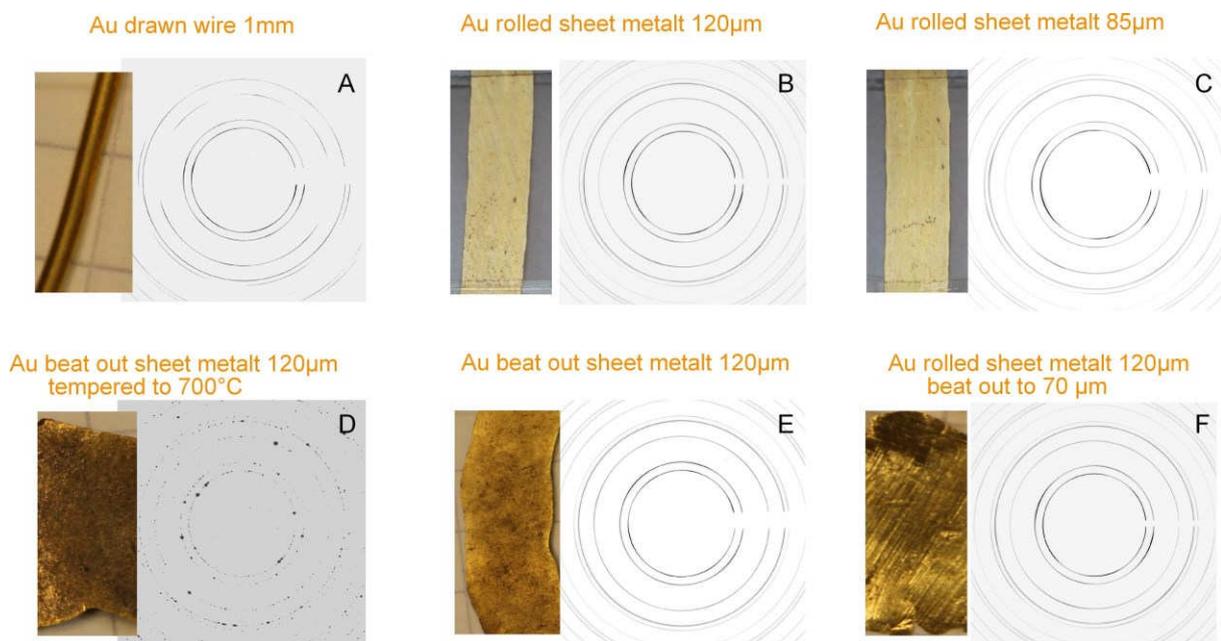
Experiment

Die Motivation möglichst keinen Schaden an den zu untersuchenden Kulturgütern zu hinterlassen, ist auch hier eine treibende Kraft den Methodenbaukasten von berührungslosen und zerstörungsfreien Techniken weiter zu füllen. Nach einigen erfolgreichen Untersuchungen im Bereich von Bronzen (Freudenberg und Glaser 2016/2017) und den teilweise immer noch debattierten Goldfunden, wie z.B. dem Berndorf-Gold (Radtke und Gebhard 2017), haben wir erste Tests unternommen, die



Herstellungsweise von Goldobjekten anhand ihrer gemessenen Röntgen-Pulver-Diffraktogramme zu untersuchen: An der Pulver-Diffraktografie-Beamline P02 (siehe Abbildung oben) bei PETRA III am DESY konnten wir eine kleine Testserie messen. Speziell präpariertes Gold, wie gezogener Draht, gewalztes Blech unterschiedlicher Stärke und getriebenes Material wurde mit dem 60 keV Röntgenstrahl in normalem Einfall durchleuchtet und mit einem Flächendetektor (PerkinElmer XRD1621) das jeweilige Streubild aufgezeichnet. Ein Fluoreszenzdetektor (VORTEX EM) lief parallel mit, was allerdings bei den hier besprochenen hochreinen Goldproben rein prophylaktisch war, um ggf. Verunreinigungen durch Schmiede- oder Glühprozesses ausschließen zu können.

Ergebnisse



Die unterschiedlichen Proben zeigten deutlich die erwarteten Unterschiede. So hat ein gezogener Draht (A) eine andere interne Spannung als ein gehämmertes Blech (E und F), da die Zugspannung nur in einer Dimension entlang des Drahtes wirkt und beim Treiben eines Bleches in zwei Dimensionen Spannung aufgebaut wird. Die Unterschiede der Spannungen in einem gezogenen Draht im Vergleich zu einem in einer Richtung gewalzten Blechstreifens sind weniger offensichtlich, aber dennoch deutlich zu erkennen (A-C). Je dünner das Blech gewalzt wird, desto schwächer wird in der hier verwendeten Messgeometrie der (220) Reflex: Abschwächung des dritten Streukreis vom Zentrum aus gesehen von B zu C. Beim Treiben eines Bleches wird dieser Reflex hingegen stärker und kann somit als Anhaltspunkt bei der Suche nach Spuren der Verarbeitungstechnik an einem Objekt dienen. Getriebenes Blech kann potenziell historisches Material sein, wohingegen Walzblech mit moderner Technik hergestellt wurde. Mögliche Grenzen der Methode zeigten sich an Probe (F): Das Walzblech wurde nachträglich mit einem Hammer getrieben. Anhand weniger Messpunkte ist

keine klare Zuordnung mehr möglich. Ein Glühen des Objektes im Ofen oder Holzkohlefeuer bei rund 700° C reicht zudem aus, dass die Spannungen aus dem Gold weichen und das Material rekristallisiert. Dieses zeigt sich in erster Linie in dem Verschwinden der zu kompletten Ringen verschmierten Streureflexe zurück zu einzelnen runden Punkten, sowie in leichten relativen Verschiebungen zwischen azimuthal integrierten Intensitäten von Reflexen unterschiedlicher Gitterebenen. Durch den Glühprozess wachsen Kleinkristallite im Objekt zusammen und Fehlstellen heilen aus, wodurch weniger, dafür aber intensivere und schärfere Reflexe entstehen. Offensichtlich begünstigt die im Material vorhandene Spannung allerdings einige Orientierungen. So zeigte sich bei Walzblech, dass das Glühen zu stark erhöhter Intensität im (311) Reflex führt, während bei gezogenem Draht sich durch Glühen die Intensität vom (111) fast komplett zum (200) Reflex verschiebt. Die Veränderungen sind wiederum teilweise sehr stark vom ursprünglichen Verformungszustand abhängig. Wir sind daher sehr optimistisch durch das vorgestellte Verfahren letztendlich Kaltverformungsprozesse und mögliche darauf folgende Temperaturbehandlung nur anhand der Pulverdiffraktogramme einer Proben bestimmen zu können.

Die Voraussetzung dafür ist ein systematisches Vermessen von original historischen, sowie speziell präparierter moderner Proben und das Erstellen einer entsprechenden Datenbank für den Abgleich von Messergebnissen.

Die mit Röntgendiffraktion gewonnenen Daten enthalten Informationen über das Materialgefüge im Objekt, die sonst nur durch Anschliffe, Ätzungen oder Neutronenstreuung gewonnen werden können. Es gibt somit Alternativen, sofern das Material beprobt werden darf oder es keine leicht durch Neutronen aktivierbare Substanzen enthält.

Literatur

Radtke, M., Reinholz, U., and Gebhard, R. (2017) Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Fluorescence (SRXRF) Analyses Of The Bernstorff Gold. *Archaeometry*, 59: 891–899. doi: 10.1111/arc.12294.

R. Gebhard, R. Krause, E. Pernicka, C.-H. Wunderlich, (2017) *Prähistorische Zeitschrift*; 92(2): AoP DOI 10.1515/pz-2017-0013

M. Freudenberg - L. Glaser, Der Hortfund von Kappeln (Kr. Schleswig-Flensburg) oder: Wir sehen nur, was wir erwarten, in: U. L. Dietz - A. Jockenhövel (Hrsg.), 50 Jahre „Prähistorische Bronzefunde“. Bilanz und Perspektiven. Beiträge zum internationalen Kolloquium vom 24. bis 26. September 2014 in Mainz (Stuttgart 2016) 193-206

M. Freudenberg - L. Glaser, The axe from Ahneby – non-destructive view with X-rays inside the object, in: B. V. Eriksen - A. Abegg-Wigg - R. Bleile - U. Ickerodt (Hrsg.), *Interaktion ohne Grenzen. Beispiele archäologischer Forschungen am Beginn des 21. Jahrhunderts/Interaction without borders. Exemplary archaeological research at the beginning of the 21st century* (Schleswig 2017) 103-110

L. Glaser - A. Rothkirch - S. Techert - M. Freudenberg, A non-destructive view with X-rays into the strain state of bronze axes, *Microchemical Journal* 126, 2016, 322-325

UNEXPECTED SILVER CORROSION IN PRE-TESTED ENVIRONMENT

JULIA HOPPE¹, MARKUS RAQUET², ANNIKA DIX², MELANIE KALIWODA³,
OLIVER MACK², UTA HELBIG¹

¹*Technische Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm, Fakultät Werkstofftechnik, Institut für Chemie,
Material- und Produktentwicklung (OHM-CMP), Wassertorstraße 10 90489 Nürnberg,
uta.helbig@th-nuernberg.de*

²*Germanisches Nationalmuseum Kartäusergasse 1, 90402 Nürnberg, m.raquet@gnm.de*

³*Mineralogische Staatssammlung München (SNSB), Theresienstraße 41, 80333 München,
melanie.kaliwoda@lrz.uni-muenchen.de*

Surprisingly, shortly after the opening of the new permanent exhibition “Renaissance, Barock, Aufklärung” at the Germanisches Nationalmuseum in Nuremberg, corrosion of metal artefacts was observed in new showcases specially designed and built for the rooms.

The exhibition comprises 33 rooms with an area of 1800 sqm located in the so-called “Galeriebau” [1] and presents about 1000 objects representing the centuries between 1500 and 1800 [2]. During the renovation between 2004 and 2010, innovative concepts were used regarding illumination and climate control. As many as 160 showcases of different types were built using different concepts adapted to the respective objects. Prior to construction, the Institut für Kunsttechnik und Konservierung defined specifications and implemented them into the respective invitations to tender.

However, compromises had to be made to merge design, education and conservation requirements. For that reason, glass, metal as well as MDF panels were used for showcase construction. Prior to order placement, test showcases were built to sample several construction materials using, for instance activated charcoal passive collectors for measurement of volatile organic compounds („Orsa” passive collectors). The tests revealed that melamine coating of MDF panels reduces the emission of acetic acid and formaldehyde. Thus, melamine coating was recommended in combination with air management through climate compartments containing activated charcoal cloth and zinc oxide granulate to adsorb harmful emissions. Upper limits for volatile organic compounds (VOCs) were set to 200µg/m³. The low value can be explained by relative uncertainties and lower adsorption of VOCs by passive collectors as active collectors would be significantly more effective.

Nevertheless, shortly after the opening of the exhibition, corrosion phenomena in form of tarnish layers and large crystals on the surface of silver objects were observed (Figures 1 and 2).



Figure 1 Med7053 Medal Gustav Adolf von Schweden, auf seinen Tod, 1632-1634 with corrosion products

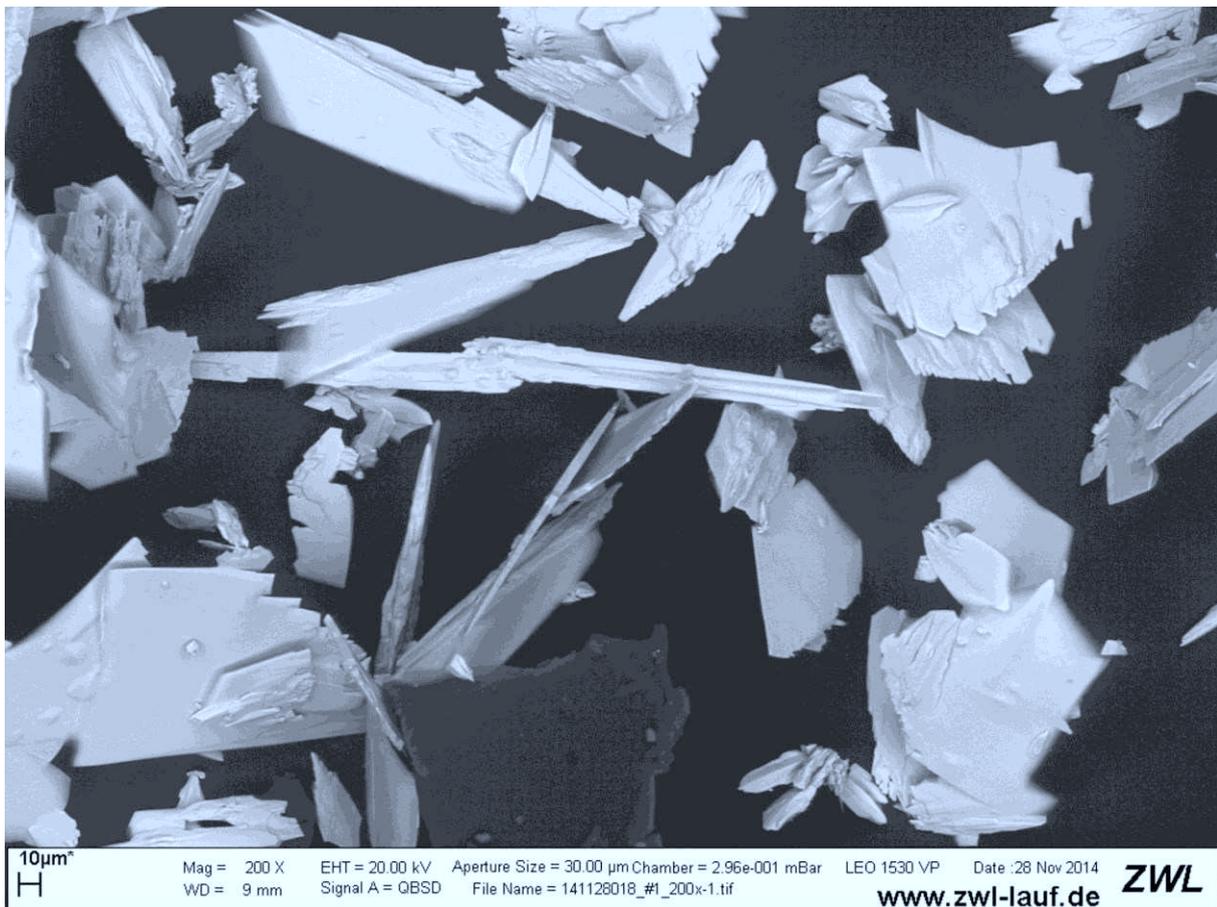


Figure 2 Corrosion products (needles) on Med 7053 (SEM image)

Part of the crystals was collected from the surface and investigated using scanning electron microscopy (SEM, Zeiss LEO 1525 Gemini), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray

diffraction (XRD, PANalytical X'Pert Pro). The element analysis on the needle and platelet-shaped corrosion products revealed large amounts of silver and sulfur. As expected, X-ray diffraction confirmed silver sulfide Ag_2S . Additionally, the samples were investigated using μ -Raman spectroscopy (Horiba XploRA). The spectra were compared to a reference material from the Mineralogische Staatssammlung of Ludwig-Maximilians-Universität München. Also these measurements confirmed the presence of the silver sulfide.

To identify the sulfur source for the corrosion process, all showcase materials were re-investigated and air measurements were performed, in the showcase as well as in the surrounding exhibition room. Measurements of air pollution (performed by Anbus analytik GmbH) within the showcases only revealed enhanced values of acetic acid and formaldehyde. The origin was found to be a non-sufficient melamine coating thickness on the MDF panels and meanwhile, successive replacement of all MDF panels by aluminum foam plates was started. However, these organic pollutants cannot explain the formation of sulfide layers.

Due to the fact that the corrosion products contained sulfur and none of the showcase components obviously contains or evaporated sulfur during the pre-testing, all materials (including the adsorbers) were thoroughly examined for sulfur content via X-ray fluorescence measurements using a mobile XRF spectrometer (Niton XL3t Hybrid+, analyticon instruments GmbH). The showcase selected for the investigations is constructed with powder-coated steel plates. Sealings and adhesives are made of silicone. The inner walls are covered with anodized aluminum. Objects are placed on painted melamine coated MDF panels. Air is permanently circulated in the showcase via a fan, connected to the absorber compartment via a polymer hose. Depending on the special demand the suction direction can be changed.

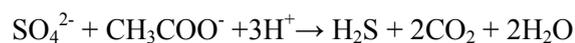
As the result of the measurements, all polymer samples contain only low amounts of sulfur and are non-critical. The activated charcoal contained sulfur due to the adsorption of pollutants.

Surprisingly at first, the aluminum plates contained significant amount of sulfur. Considering the fabrication process of anodized aluminum plates, the sulfur content is explained by the oxidation of the surface via the underlying electrolytic process. During anodic treatment an array of channel-like pores is generated on the surface of the metallic aluminum. The pores offer a large surface where the electrolyte from the process can be trapped. Most frequently sulfuric acid or a mixture of sulfuric acid and ethanedioic acid is used. For that reason, the plates have about 8-12% sulfur containing compounds in the oxidized surface, usually sulfates [3]. Our tests on the aluminum plates revealed that after mechanical removal of the porous oxide layer no sulfur could be detected by XRF analysis.

However, sulfur in the sulfate form is oxidized and forms a stable compound which does not affect silver. As any other showcase material could be excluded as sulfur source, we had to look for a process which "activates" the sulfur in the sulfates. The results of the air measurements lead us to the assumption that there might be a cooperative process between the high concentration of acetic acid in the showcase and the sulfate content of the aluminum plates. To prove the hypothesis, we developed a

modified Oddy test. Test plates of silver were exposed to potential pollutant sources in every possible combination at a temperature of 60 °C for 28 days. Acetic acid alone, as well as the aluminum plate alone, did not provoke the tarnish in question. The silver plates were unaffected as well as the control plate which was exposed only to humidity. Only the combination of acetic acid AND anodized aluminum initiated the corrosion of the silver plate. The sample with the artificial tarnish was again investigated with μ -Raman spectroscopy. The measurements confirmed that the layer consists of silver sulfide. Analogous tests were performed using formic acid and lead to comparable results.

As an explanation for the phenomenon, a reaction mechanism is suggested which reduces sulfate to sulfide in the presence of acetic acid, which is oxidized:



The hydrogen sulfide reacts with the silver surface to form the silver sulfide layer.

Summary

The investigations show how important the testing of showcase material is to prevent irreversible damage to unique and valuable artifacts. However our results show that a “pass” from established test schemes does not guarantee harmlessness. Under certain circumstances materials which are tolerable as single source for pollutants can interact with each other in a fatal manner. Additionally, up to now, post-treatment of materials, additives and auxiliaries are often underestimated.

We recommend, based on our experiments and observations, testing of materials in combination envisaged for particular application.

Acknowledgements

We thank Dr. Rupert Hochleitner for his support with measurement and interpretation of Raman spectra. We thank Werner Kachler and Susanne Winter (ZWL Lauf) for SEM and EDX analyses.

References

- [1] Hess, Daniel; Hirschfelder, Dagmar [eds.]: Renaissance, Barock, Aufklärung : Kunst und Kultur vom 16. bis zum 18. Jahrhundert / Germanisches Nationalmuseum Nürnberg. Nürnberg : Germanisches Nationalmuseum 2010 (in German), p 6-22
- [2] Hess, Daniel; Hirschfelder, Dagmar [eds.]: Renaissance, Barock, Aufklärung : Kunst und Kultur vom 16. bis zum 18. Jahrhundert / Germanisches Nationalmuseum Nürnberg. Nürnberg : Germanisches Nationalmuseum 2010 (in German), p 17
- [3] Drossel, Günther: Aluminium-Taschenbuch, Bd.2, Umformen von Aluminium-Werkstoffen, Gießen von Aluminium-Teilen, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Recycling und Ökologie, 15th ed. Düsseldorf: Aluminium-Verlag 1999 (in German), p 478-486

PRÄHISTORISCHER BERGBAU UND METALLURGIE IN USBEKISTAN – ERSTE ERGEBNISSE

STEFFEN KRAUS

*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH: D6, 3, 68159 Mannheim,
steffen.kraus@cez-archaeometrie.de*

Im Vorderen Orient wurden bereits im 9./8. Jahrtausend v. Chr. Kupferminerale wie Malachit und Azurit aber auch gediegenes Kupfer zur Schmuckherstellung verwendet (vgl. u.a. Roberts et al. 2009, 1013–1014). Bei den frühesten Metallfunden in Zentralasien handelt es sich um Einzelfunde, die aus den Anau IA Schichten von Kaushut, Monzhukly Depe, Chakmakly Depe und Tell Anau stammen und eine Metallverarbeitung im 6./5. Jahrtausend v. Chr. belegen (Кузьмина 1966, 86; Terekhova 1981, 315–316). Seit Mitte des 20. Jahrhunderts wurden Untersuchungen zu prähistorischen Metallfunden Zentralasiens durchgeführt und zahlreiche Metalluntersuchungen veröffentlicht (u.a. Черных 1962; 1976; Кузьмина 1966; Терехова 1974; 1990; Исаков 1991; Бостонгухар 1998; Kaniuth 2006; Рузанов 2013). Chemische Metallanalysen eignen sich sehr gut für die Klassifizierung von Metallsorten, sind aber in der Regel nicht ausreichend für die Provenienzanalyse von Artefakten in Hinblick auf spezifische Lagerstätten. Als Rohstoffquellen werden allerdings immer wieder die zentralasiatischen Kupfererzlagerstätten und im speziellen jene in Usbekistan genannt, ohne dies jedoch mit nachprüfbaren Daten zu belegen. Auch erfolgten nur vereinzelt gezielte systematische Ausgrabungen in den Bergbaurevieren. So fanden Untersuchungen zum vor- und frühgeschichtlichen Bergbau in Usbekistan und den angrenzenden Ländern hauptsächlich während Explorationsmaßnahmen der Sowjetunion in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts. statt, wobei allerdings die Kartierung der Erzlagerstätten für eine mögliche industrielle Ausbeutung im Vordergrund stand. Die Aufnahme und Beschreibung der dabei entdeckten alten Gruben erfolgte überwiegend durch Geologen und nur gelegentlich durch Archäologen (vgl. Массон 1930, 38). Neben diesen Prospektionen wurden auch einzelne Sondagegrabungen durchgeführt, die sich jedoch meist auf den mittelalterlichen Bergbau konzentrierten, welcher bereits auch durch schriftliche Quellen bekannt war (Массон 1953, 12–15). Der prähistorische Bergbau spielte demnach bei den bisherigen Forschungen nur eine untergeordnete Rolle. In der Literatur ist daher nur eine grobe Darstellung über den Umfang der zentralasiatischen Erzlagerstätten und deren Bedeutung in der Prähistorie zu finden, weshalb auch über den Beginn der Ausbeutung kupferführender Lagerstätten kaum etwas bekannt ist.

Andererseits sind die Spuren des prähistorischen Bergbaus aufgrund der mittelalterlichen und neuzeitlichen Nutzung der Lagerstätten oft sehr stark überprägt und kaum zu erkennen. So wies bereits V. D. Ruzanov (Рузанов 1980, 61) darauf hin, dass der Nachweis für die Nutzung der Lagerstätten in der Prähistorie nur mehr durch chemische Analysen von Erzen und Metallobjekten möglich zu sein scheint und versuchte über chemische Vergleichsstudien an Metallen und Erzen verschiedene Lagerstätten Usbekistans einzelnen Kulturen zuzuordnen (Рузанов 1982; 2013). Zwar stellte er dabei die besondere Bedeutung des Bukan-Tamdy-Auminzatau-Zentrums in der Kyzylkum, des Chatkal-Kuraminsk-Zentrums im Fergana-Ilak-Gebiet sowie des Zirabulak-Karatjube-Zeravshan-Zentrums als Bergbau- und Metallurgiezentren während der Bronzezeit heraus, allerdings ohne näher auf die Erzcharakteristik der untersuchten Lagerstätten einzugehen. Die Frage nach der Herkunft der verwendeten Rohstoffe spielte in der sowjetrussischen, archäologischen Forschung generell nur eine untergeordnete Rolle, weshalb Untersuchungen zur geochemischen Charakterisierung von Erzlagerstätten weitestgehend fehlen und Provenienzanalysen somit meist darauf beschränkt sind, dass auf potentielle Lagerstätten verwiesen wird, ohne jedoch naturwissenschaftliche Belege zu liefern.

Erst seit Mitte der 1990er Jahre wird in Zentralasien und den angrenzenden Regionen wieder verstärkt der Frage nach der Herkunft von Rohstoffen und deren Verbreitung nachgegangen, doch beziehen sich die Forschungen überwiegend auf die Herkunft von Zinn und Gold (z. B. Parzinger & Boroffka 2003; Stöllner et al. 2011; Garner 2013), während die Herkunft des zentralasiatischen Kupfers noch immer äußerst hypothetisch erscheint.

Beispielsweise deuten zahlreiche Schmelzplätze und Schlackenhalde in der Kyzylkum Wüste auf intensive Bergbauaktivitäten in den Bergen von Bukantau, Sangruntau, Auminzatau und Tamdytau bereits seit der frühen Bronzezeit (Исламов 1976, 37; Sverchkov 2010, 155-156; Garner 2013, 127). Auch sind seit langem die Gold-, Silber- und Kupferlagerstätten im Nuratau Gebirge bekannt, deren Ausbeutung im Mittelalter als gesichert gilt. Funde von Steinschlägeln und bronzezeitlicher Keramik in der unmittelbaren Nähe machen aber auch eine prähistorische Nutzung vor allem der Lagerstätten in den Nordhängen wahrscheinlich (Sverchkov 2010, 154-155). Im Zirabulak-Zijadin Gebirge liegen die bekannten bronzezeitlichen Zinnbergwerke von Karnab, Lapas und Changaly, die vor allem in der jüngsten Zeit hinsichtlich ihrer prähistorischen Nutzung untersucht wurden (Parzinger & Boroffka 2003; Garner 2013). Unweit davon befinden sich zudem Kupfervorkommen (Miskan, Alta-Miskan), für die zwar von einer vorwiegend mittelalterlichen Ausbeutung ausgegangen wird (Garner 2013, 247-248), aber auch eine prähistorische Nutzung denkbar wäre. An der Grenze zwischen Usbekistan und Turkmenistan liegt das Kugitangtau Gebirge. Bereits 1935 wurden hier zwei Kupfervorkommen (Chujankan und Tillokan) entdeckt, wo bei Begehungen zahlreiche Abbauspuren dokumentiert wurden. Eine chemische Analyse der Erze ergab u.a. Blei, Kupfer, Eisen und Zinn (Sverchkov 2009, 152), weshalb eine Nutzung dieser Erze in der Vorgeschichte durchaus denkbar ist, zumal zahlreiche Schlackenfundplätze eine Verhüttung der Erze vor Ort belegen (Garner 2013, 249). Auch in den Gebirgsausläufern rund um das Fergana Tal finden sich zahlreiche, vorwiegend polymetallische

Lagerstätten. Das bekannteste Kupfervorkommen ist wohl das Abbauggebiet von Naukat, welches nach Litvinskij (Литвинский и. др. 1962) aufgrund von Vergleichsanalysen als Kupferlieferant für die Metallobjekte des bronzezeitlichen Kajrakkum angenommen wird. Nach Islamov (Исламов 1976, 35) deutet auch das Auftreten von gediegen Kupfer auf eine bronzezeitliche Nutzung der Lagerstätten. Das Karamazar/Kuraminsk Gebirge im Nordosten Usbekistans ist hauptsächlich als reiche Silberlagerstätte bekannt, die vorwiegend im Mittelalter genutzt wurden (Исламов 1977, 19). Neben Silber wurde aber auch Gold, Eisen sowie Kupfer abgebaut. Neben Almalyk seien hier die polymetallischen Vorkommen von Kansaj und Aktashkan genannt, wo Funde von Steinwerkzeugen eine prähistorische Nutzung nahelegen, die Spuren des alten Bergbaus jedoch durch den mittelalterlichen und neuzeitlichen Bergbau stark überprägt sind. Auch in den polymetallischen Lagerstätten im Chatkal Gebirge wurden alte Gruben entdeckt, die durchaus prähistorisch sein können, aber durch den bis heute anhaltenden Bergbau teilweise zerstört oder verschüttet sind.

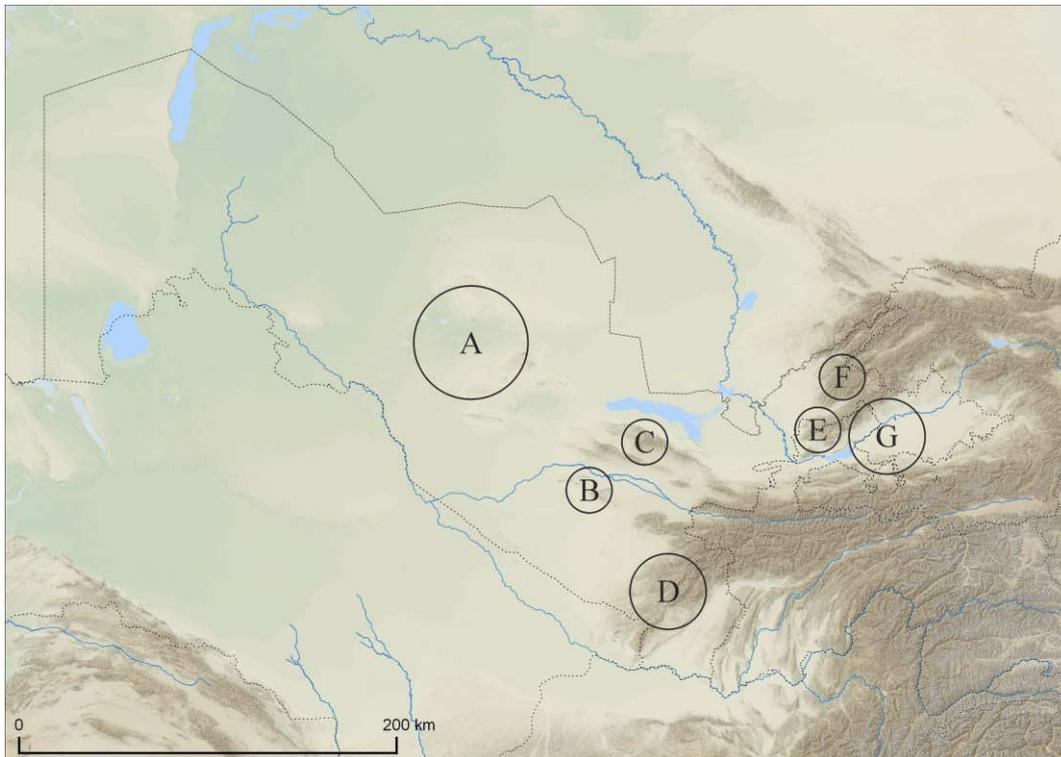


Abb. 1: Bergbauzentren Usbekistans: A. Kyzylkum-Wüste, B. Zirabulak/Zijadin-Gebirge, C. Nuratau-Gebirge, D. Hissar-Gebirge, E. Karamazar/Kuraminsk-Gebirge, F. Chatkal-Gebirge, G. Fergana-Tal (Zusammenstellung nach Sverchkov 2010 & Garner 2013)

Im Rahmen des hier vorgestellten, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes „PMU: Prähistorischer Bergbau und Metallurgie in Usbekistan“ werden Kupfererze verschiedener Lagerstätten der einzelnen Bergbauzentren in Usbekistan (Abb. 1) hinsichtlich ihrer geochemischen und bleiisotopischen Zusammensetzung analysiert, mit dem vorrangigen Ziel, eine

Datengrundlage zu schaffen, um auf deren Basis das lagerstättenkundliche Potential der usbekischen Kupfervorkommen in Hinblick auf deren prähistorische Ausbeutung zu untersuchen.

- Garner, J., 2013, *Das Zinn der Bronzezeit in Mittelasien II: Die montanarchäologischen Forschungen an den Zinnlagerstätten*, Archäologie in Iran und Turan, **12**, Deutsches Archäologisches Institut, Eurasien-Abteilung, Berlin.
- Kaniuth, K., 2006, *Metallobjekte der Bronzezeit aus Nord-Baktrien*, Archäologie in Iran und Turan, **6**, Verlag Philipp von Zabern, Mainz.
- Parzinger, H. & Boroffka, N., 2003, *Das Zinn der Bronzezeit in Mittelasien I: Die siedlungsarchäologischen Forschungen im Umfeld der Zinnlagerstätten*, Archäologie in Iran und Turan, **5**, Verlag Philipp von Zabern, Mainz.
- Roberts, B. W.; Thornton, C. P. & Pigott, V. C., 2009, Development of Metallurgy in Eurasia, *Antiquity*, **83**, 1012–1022.
- Stöllner, T.; Samashev, Z.; Berdenov, S.; Cierny, J.; Doll, M.; Garner, J.; Gontscharov, A.; Gorelik, A.; Hauptmann, A.; Herd, R.; Kusch, G. A.; Merz, V.; Riese, T.; Sikorski, B. & Zickgraf, B., 2011, Tin from Kazakhstan – Steppe Tin for the West?, in: Yalçın, Ü. (Hrsg.), *Anatolian Metal V*, Der Anschnitt, Beiheft, **24**, Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, 231–251.
- Sverchkov, L. M., 2010, A History of Research on Ancient Mining in Uzbekistan, *Archäologische Mitteilungen aus Iran und Turan*, **41.2009**, 141–164.
- Terekhova, N. N., 1981, The History of Metalworking Production among the Ancient Agriculturalists of Southern Turkmenia, in: Kohl, P. L. (Hrsg.), *The Bronze Age Civilization of Central Asia: Recent Soviet Discoveries*, M. E. Sharpe Inc., Armonk, New York, 313–324.
- Бостонгухар, С., 1998, *Верховья Зарафшана во II тысячелетии до н.э.*, Институт истории и этнографии АН Республики Таджикистан, Душанбе.
- Исаков, А. И., 1991, *Саразм: К вопросу становления раннеземледельческой культуры Зеравшанской долины (раскопки 1977-1983 гг.)*, Дониш, Душанбе.
- Исламов, О. И., 1976, *Из истории геологических знаний в Средней Азии*, Библиотека Всемирной Истории Геологических Наук, **1**, Фан, Ташкент.
- Исламов, О. И., 1977, *Из истории геологических знаний в Средней Азии: История геологических знаний в Средней Азии в феодальный период (V в. н. э. - начало XIX в.)*, Библиотека Всемирной Истории Геологических Наук, **2**, Фан, Ташкент.
- Кузьмина, Е. Е., 1966, *Металлические изделия энеолита и бронзового века в Средней Азии*, Археология СССР свод археологических источников, **В4-9**, Наука, Москва.
- Литвинский, Б. А.; Окладников, А. П. & Ранов, В. А., 1962, *Древности Кайрак-Кумов (древнейшая история Северного Таджикистана)*, Труды Ин-та истории им. Ахмада Дониша, **33**, Академии Наук Тадж. ССР, Душанбе.
- Массон, М. Е., 1930, *Археологические материалы к истории горного дела в Средней Азии*, Бюллетень Среднеазиатского Районного Геологоразведочного Управления, **2**, Ташкент.
- Массон, М. Е., 1953, *К истории горного дела на территории Узбекистана*, Академии Наук Узбекской ССР, Ташкент.
- Рузанов, В. Д., 1980, К вопросу о металлообработке у племен чувствской культуры, *Советская археология*, **1980/4**, 55–64.
- Рузанов, В. Д., 1982, *История древней металлургии и горного дела Узбекистана в эпоху бронзы и раннего железа*. Исторические науки – 07.00.06 – археология, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата исторических наук, Москва.
- Рузанов, В. Д., 2013, *Металлообработка на юге Средней Азии в эпоху бронзы*, Институт археологии Академии Наук Республики Узбекистан, Самарканд.
- Терехова, Н. Н., 1974, Технология изготовления первых металлических орудий у древнейших земледельцев Южной Туркмении, *Советская Археология*, **1974/1**, 69–78.
- Терехова, Н. Н., 1990, Обработка металлов в древней Маргиане, в: Сарияниди, В. И. (ред.), *Древности Страны Маргуш*, Ылым Ашхабад, 177–202.
- Черных, Е. Н., 1962, Некоторые результаты изучения металла анауской культуры, *Краткие Сообщения о Докладах и Полевых Исследованиях Института Археологии*, **91**, 30–38.
- Черных, Е. Н., 1976, *Древняя металлообработка на Юго-западе СССР*, Наука, Москва.

ARCHÄOMETALLURGIE AN FUNDEN AUS DEM RÖMERLAGER WILKENBURG, HANNOVER

ROBERT LEHMANN, MATTHIAS MERKLE, JENS KUMMERFELDT,
HANS-JÖRG SCHMIDT, GEORGIOS AVRAAM, FRANZ RENZ

*Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische
Chemie, Callinstr. 9, 30167 Hannover, dr.robortlehmann@web.de*

Abstract

Untersucht wurden über 250 Metallfunde auf Legierungsklassen, As- u. Sb-Verunreinigungen sowie Bleiisotopenverhältnisse. Als Messtechniken wurden die Röntgenfluoreszenzanalyse (pRFA) und Femtosekunden-Laserablation-Massenspektrometrie (fs-LA-ICP-MCMS) eingesetzt. Hierdurch konnte ein Fingerabdruck der Legionen 4/5 n. Chr. in Wilkenburg erarbeitet werden. Bei den keltischen Kleinerzen konnte erstmals die Metallherkunft Hinweise auf mögliche Entstehungsorte geben. Ein metallurgischer Vergleich mit den Römerstützpunkten Haltern, Kalkriese und Waldgirmes ergab mögliche chronologische Unterschiede.

Archäometallurgie im Römerlager Wilkenburg

Das römische Marschlager Wilkenburg südlich von Hannover (Wilkenburg FStNr. 8, Region Hannover) wird in die augusteische Zeit, historisch vermutlich um 4 oder 5 n. Chr. datiert. Es handelt sich nach dem aktuellen Forschungsstand um ein Marschlager aus dem „gewaltigen Krieg“ (immensum bellum) und stellt neben Anreppen (Winterlager) damit das einzige archäologische Zeugnis dieses Konfliktes in Form eines Marschlagers dar.



Abb. 1 Karte mit der Lage des ca. 40 ha großen (etwa 600 x 700 m) Augustus-zeitlichen Marschlagers vor Hannover, datiert auf 4/5 n. Chr. in den „immensum bellum“ (1-5 n. Chr.). Grafik: RAGL.

Durch einen glücklichen Zufall ist ein Großteil der Fläche bislang nicht überbaut. Es handelt sich um ein einzigartiges Bodendenkmal, das für seine Epoche einmalig in Niedersachsen ist. Leider ist es vom Kiesabbau bedroht und soll bald zerstört werden, weshalb eine zügige Erforschung notwendig ist. Eine hervorzuhebende Strategie bei der Fundbearbeitung im Römerlager Wilkenburg ist die Heranziehung der Naturwissenschaften von Anfang an. Funde aus nahezu allen vorgeschichtlichen Epochen aus den systematischen archäologischen Prospektionen belegen eine intensive Besiedlung des Areals in den letzten 5.000 Jahren. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Römer das Lager in einer kultivierten Landschaft, in einer offenen Siedlungskammer errichteten. Insgesamt wurden bis Ende 2017 über 3.000 Buntmetallobjekte bei Metallsonden-Begehungen geborgen. Das Römerlager ist extrem fundreich, wobei die meisten Funde aus jüngeren Epochen stammen. Da eine stilistische Einordnung der Fundobjekte nicht immer möglich ist, kann eine metallurgische Untersuchung wichtige Zusatzinformationen liefern. Von den formenkundlich nicht sicher bestimmbar Buntmetallfunden wurden über 250 an der Universität Hannover, AK Archäometrie, metallurgisch untersucht. Über 150 dieser Funde können an Hand ihrer Metallurgie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit der Römischen Kaiserzeit, der vorrömischen Eisenzeit oder der Bronzezeit zugeordnet werden. Der hohe Anteil an vermutlich römischen bis vorgeschichtlichen Buntmetallfunden ist bemerkenswert. Auffällig an Stücken aus der Römischen Kaiserzeit ist, dass diese Funde hauptsächlich aus Bronzelegierungen und nur wenige aus Rotguss- bzw. Messinglegierungen bestehen. In der untersuchten Stichprobe wiesen etwa 15 % der metallurgisch als römerzeitlich klassifizierten Kupfer- und Bronzefunde eine Oberflächenveredelung durch Gold oder Silber auf. Blattvergoldung und Feuervergoldung (Quecksilbervergoldung) treten etwa zu gleichen Teilen auf, Blattversilberung ist etwas seltener. Der Prozentsatz von Edelmetallbeschichtungen ist für römische Truppen ungewöhnlich hoch. Die Bronzen enthalten als Auffälligkeit zudem erhöhte Anteile an Arsen und Antimon, im unteren Prozentbereich. Zusammen mit stichprobenartig ermittelten Bleisotopenverhältnissen geben diese Elemente Hinweise auf die Herkunft des Metalls. Diese ist im Balkan, genauer im Raum der damaligen, angehenden Provinzen Dakien und Thrakien zu suchen.

Die in Wilkenburg gefundenen Aduatuker-Münzen (in keltischer Tradition gefertigte Kleinmünzen im römischen Umfeld im Wert eines Quadrans (römisches Viertel-As), bis 2018 etwa 50 % der gefundenen Fundmünzen) weisen von ihrer Metallurgie her zum Teil in Richtung Rheinland/Belgien.

Der Vergleich des metallurgischen Fingerabdrucks der Bronzefunde zu anderen Lagern liefert interessante Unterschiede. So enthalten die Fundstücke aus Haltern deutlich weniger Arsen und Antimon in der Bronze. Dies ist ein möglicher Hinweis auf eine Chronologie und Truppen unterschiedlicher Herkunft. Die Herkunft der Truppen scheint hier eher untergeordnet zu sein. Generell verschwinden die arsen- und antimonhaltigen Bronzen um die Zeitenwende überall, mit Wilkenburg gibt es nun das Datum um etwa 4/5 n. Chr, wo sie noch stark vertreten sind. In Haltern und Kalkriese ist die Metallurgie schon deutlich anders, jünger. Dies kann bei der Diskussion einer möglichen Datierung hilfreich sein.

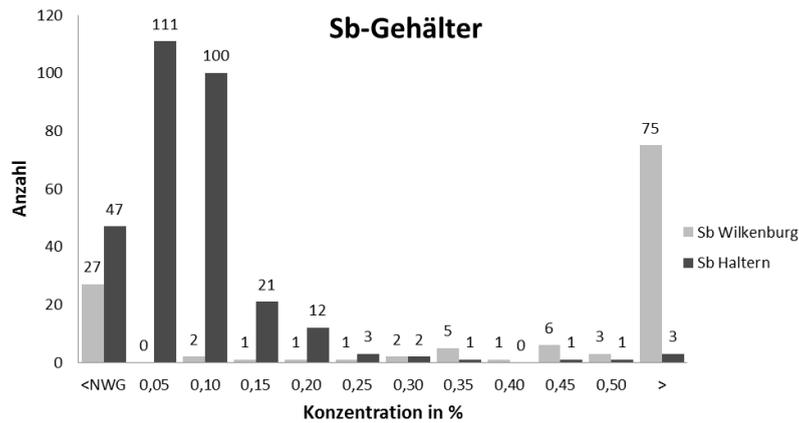


Abb. 2 Häufigkeitsverteilung der Fundstücke der Römischen Kaiserzeit in Abhängigkeit des Sb-Gehaltes der Römerlager aus Wilkenburg (hellgrau) und Haltern (dunkelgrau).

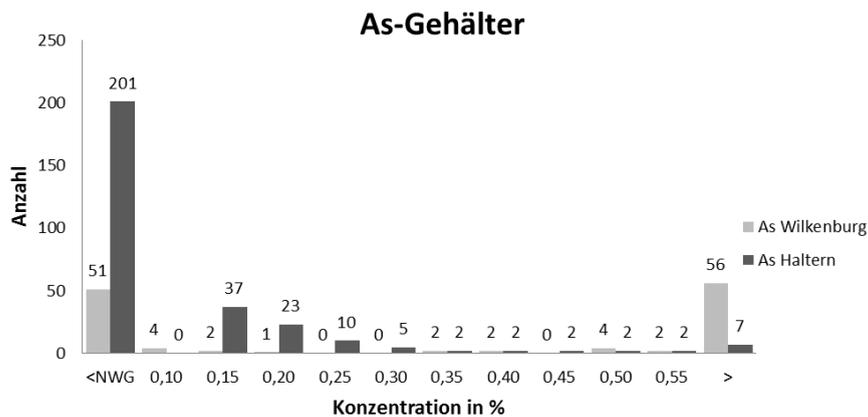


Abb. 3 Häufigkeitsverteilung der Fundstücke der Römischen Kaiserzeit in Abhängigkeit des As-Gehaltes der Römerlager aus Wilkenburg (hellgrau) und Haltern (dunkelgrau).

So sind beide Ereignisse (Haltern, Kalkriese) metallurgisch wohl signifikant nach 5 n. Chr. anzusiedeln, sofern die bisherige Datierung von Wilkenburg stimmt. Der Unterschied zur Metallurgie in Haltern und Kalkriese ist so signifikant, dass ein zeitlicher Abstand von mehr als 4 Jahren (zu 9 n. Chr.) angenommen werden könnte. Die Funde in den Lagern Haltern und Kalkriese sind metallurgisch eher etwas jünger als 9 n. Chr., das Datum um 15 n. Chr. oder ein anderes zeitnahes Datum könnte für einen Schwerpunkt des Fundniederschlags eher passen. Für Haltern kann allerdings keine einheitliche Datierung existieren, es ist eindeutig mehrphasig. Ein Vergleich mit Waldgirmes (4 v. Chr. bis 16/17 oder 20 n. Chr.) ist auf Grund der geringen Datenlage in Waldgirmes nur marginal möglich. Ein Pferdekopf der Statuengruppe enthält etwa 1,5 % Antimon und 0,18 % Silber. Es handelt sich wohl um Altmetall des keltischen Raums (Gallien?), wobei das zulegierte Blei sehr wahrscheinlich aus deutschen Lagerstätten stammt. Der hohe Silberanteil schließt typisch römisches, entsilbertes Kupfer

an sich aus. Die Metallurgie ist eher vorchristlich. Bei Kalkriese (Oberesch mit dem Museumsbau) handelt es sich nach neueren Grabungsergebnissen eher um ein Marschlager als um die Varusschlacht an sich. Die Metallurgie der hier gefundenen Objekte ist ähnlicher zu Haltern als zu Wilkenburg, aber nicht identisch. Ein Schwerpunkt in Haltern scheint etwas jünger zu sein. Demnach spricht die Metallurgie für die meisten Funde: Deutlich nach 5 n. Chr. bis eher ein etwas jüngeres Datum. 15 n. Chr. oder ein zeitnahes Datum wäre hier möglich. Die bisherigen metallurgischen Ergebnisse sprechen im Vergleich demnach nicht wie erwartet unbedingt für Varus und die Varusschlacht. Die Datierung von Kalkriese wird diskutiert als Varus-zeitlich (9 n. Chr.) oder Germanicus-zeitlich (14-16 n. Chr. oder Caecina-Lager 14/15 n. Chr.) oder beides. Die Ergebnisse aus Wilkenburg könnten möglicherweise für die jüngere Datierung vom Oberesch in Kalkriese sprechen, weil ein metallurgisch scharfer Bruch in kürzester Zeit eher unwahrscheinlich erscheint. Wenn Kalkriese ein Teil der Ereignisse um die Varusschlacht war, so wäre auch laut Überlieferung Germanicus dort gewesen, um die Gebeine zu bestatten. Dadurch kann sich auch ein zusätzlicher Germanicus-Horizont ergeben und einen Teil der Ergebnisse erklären. Eine mögliche Erklärung für einen scharfen Bruch von 5 n. Chr. zu 9 n. Chr. wäre allerdings auch, dass die Metallurgie der Truppenausrüstung in Wilkenburg veraltet war, weil die Truppen aus gänzlich anderen Gebieten stammen. Da die Truppen laut den metallurgischen Ergebnissen möglicherweise zum Teil aus in der Kolonisierung befindlichen Gebieten (Dakien/Thrakien) stammen könnten, wäre eine „veraltete“ Metallurgie durchaus erklärbar. Weitere Forschungen sind notwendig und in Arbeit.

Literaturliste

H. Haßmann, S. Ortisi, F.-W. Wulf, Römer vor Hannover. Das Augusteische Marschlager von Wilkenburg, Berichte zur Denkmalpflege, 4/2016, S. 190-193.

R. Lehmann, R. Barz, Erste archäometallurgische Analysen im Römerlager Wilkenburg, In: Lehmann, R., Hagemann, K., Haßmann, H., Von Drusus bis Maximinus Thrax – Römer in Norddeutschland, F.A.N.-Schriftenreihe, Band 1, Hannover 2018, S. 130-169.

R. Lehmann, M. Merkle, G. Avraam, Von Mundblech, Aurei und VAR-Gegenstempeln aus Kalkriese bis zu Waffenanalysen vom Harzhorn, In: Lehmann, R., Hagemann, K., Haßmann, H., Von Drusus bis Maximinus Thrax – Römer in Norddeutschland, F.A.N.-Schriftenreihe, Band 1, Hannover 2018, S. 68-87.

R. Lehmann, R. Barz, Römerlager Wilkenburg – Metallanalysen und metallurgische Vergleiche zu Haltern und Kalkriese, F.A.N.-Post Mitteilungsblatt des Freundeskreises für Archäologie in Niedersachsen e.V., Hannover 2018, ISSN 2509-2391, S. 17-18.

R. Lehmann, M. Merkle, Neue Möglichkeiten der Unterscheidung von römischen, germanischen, mittelalterlichen und neuzeitlichen korrodierten Eisenfunden am Beispiel Kalkriese/ Harzhorn/ Schnippenburg und Wilkenburg, FAN-Post Mitteilungsblatt des Freundeskreises für Archäologie in Niedersachsen, ISSN 2509-2391 (2017), S. 21-22.

R. Lehmann, H. Nagel, E. Nagel, Highlights aus dem Römerlager Wilkenburg im Spiegel archäometrischen Analysen 2015-2017, Hannoversche Numismatische Beiträge (HNB) Band 3, Hannover 2018 (in Druck).

R. Lehmann, K. Hagemann, B. Knoche, Citizen Science am Beispiel des Römerlagers Wilkenburg - Die Römer AG Leine (RAGL), Hannoversche Numismatische Beiträge (HNB) Band 3, Hannover 2018 (in Druck).

BRONZEZEITLICHES GOLD AUS MITTELEUROPA UND DER HARAPPA-KULTUR IN INDIEN – METALLURGIE UND HERSTELLUNGSSPUREN

ROBERT LEHMANN, HANS-JÖRG SCHMIDT, GEORGIOS AVRAAM, FRANZ RENZ

*Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische
Chemie, Callinstr, 9, 30167 Hannover, dr.robortlehmann@web.de*

Abstract

60 Goldobjekte (meist Spiralen) der europäischen Bronzezeit wurden zwecks Vergleichs zum Gessel-Gold auf Herstellungsspuren und die chemische Zusammensetzung hin untersucht. Zum metallurgischen Vergleich (Gegenbeispiel) wurden ein Konvolut von 89 Goldscheiben der Harappa-Kultur (ca. 2600-1900 v. Chr.) aus dem Indus und ein weiteres, jüngerer (ca. 1000-600 v. Chr.) aus der Ujjayin-Region herangezogen. Als Messmethoden kamen RFA, REM-EDX, ns-LA-ICP-QMS und fs-LA-ICP-MCIMS (Kupferisotopenverhältnisse) zum Einsatz. Hinweise auf Anteile von Seifen- und Berggold, Herstellungsspuren und Abbautiefe der Golderze erlauben eine vergleichende Diskussion.

Goldhort von Gessel



Abb. 1 Der Goldhort von Gessel, um 1400 v. Chr, rechts Vergrößerung der Goldfibel. Fotos: NLD und V. Minkus.

Anfang April 2011 beim Bau der NEL-Pipeline in der Gemarkung Gessel, Stadt Syke im Landkreis Diepholz entdeckt, stellt der Goldhort von Gessel einen der bedeutendsten bronzezeitlichen Goldhorte dar, der archäologisch geborgen und nicht aus unbekannter Quelle stammt. Der Goldhort besteht aus 117 Objekten, bis auf eine Goldfibel und zwei Armreife hauptsächlich aus Goldspiral (82 Spiralringe). Das genaue Gesamtgewicht aller Goldobjekte liegt bei knapp über 1,7 kg. Es liegen sieben Ketten aus je zehn Spiralen unterschiedlicher Größe vor. Alle Spiralen dieses Typs sind aus dünnem, gezogenem Draht doppelt oder auch einfach gewickelt. Der Durchmesser und die Anzahl der

Wicklungen der einzelnen Spiralen variieren sehr stark. Der Innendurchmesser schwankt zwischen 1,2 cm und 3,8 cm, die Anzahl der Windungen liegt zwischen 2 und 13. Bei 22 Spiralen sind die Enden tordiert. Die Gewichte schwanken deutlich, so weisen zwei „Zehnerketten“ ein Gewicht von einmal 165,12 g und dann 92,84 g auf. Dies zeigt, dass die einzelnen Kettenglieder der Zehnerketten nicht im Gewicht normiert waren. Die Einzelspiralen wurden wohl zu Zehnerketten zwecks Zählung und Aufbewahrung verbunden. Die Anzahl 10 bei den Ketten ist anscheinend von Bedeutung, da sie bei 7 Ketten vorkommt. Dies deutet auf eine gewisse Standardisierung zu 10 Spiralen hin, ungeklärt ob als reine Zählform oder Handelsform. Die chemisch-analytische Charakterisierung von 77 Spiralen ergab, dass im Konvolut Spiraltypen mit sehr unterschiedlich starken Abnutzungsspuren vorkommen. Die kleinsten Spiralen weisen die stärksten Abnutzungsspuren auf und sprechen für einen typologisch älteren Typ. Die Goldspiralen scheinen Typen unterschiedlicher Generationen darzustellen, was neben einer gezielten Verformung für das Depot eines Händlers sprechen kann, der auch Altgold im Sortiment führte. Den jüngsten Typ stellt wohl die Goldfibel dar. Zahlreiche der Goldspiralen weisen auf der Oberfläche Rillen auf, die als Ziehspuren gedeutet werden können. Ein Teil der Goldspiralen ist sehr wahrscheinlich aus gezogenem, nicht gehämmertem Draht hergestellt worden. Die Goldgehalte bewegen sich um 82 %, mit einer Schwankungsbreite von etwas mehr als 10 %. Es wurde Naturgold eingesetzt, jedoch sprechen die Spurenelementmuster für teilweises Recycling und Kontamination mit Bronzewerkzeugen. Die Bleisotopenverhältnisse weisen bei den kleinsten Spiralen Richtung bulgarische und eventuell serbische und rumänische Lagerstätten, für die großen Zehnerspiralen Richtung Ostalpen. Einige wenige Objekte zeigen eine Überschneidung mit zentralasiatischen Lagerstätten, was jedoch weiterer Prüfung bedarf.

Bronzezeitliche Goldspiralen aus Österreich

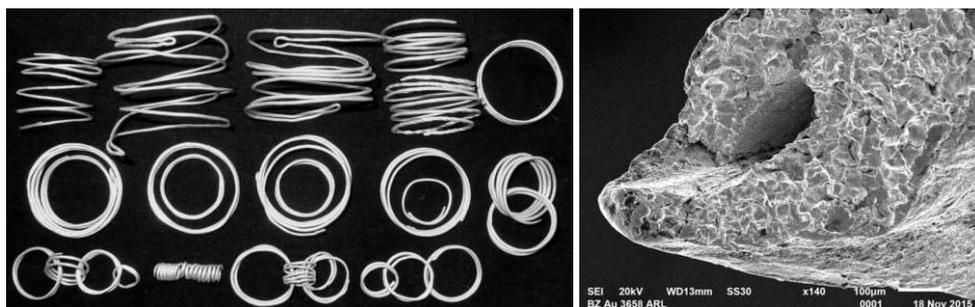


Abb. 2 Österreichischer Goldhort, um 1300-800 v. Chr. Rechts: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines zum Draht gewickelten und gezogenen Bleches aus dem Konvolut.

61 Goldspiralen der europäischen Bronzezeit wurden zwecks Vergleichs zum Gessel-Gold auf Herstellungsspuren und die chemische Zusammensetzung hin untersucht. Der Fundort liegt in Österreich, ist jedoch nicht näher zuzuordnen. Die geschätzte stilistische Datierung liegt zwischen 1300 und 800 v. Chr. Die Durchmesser der Ringe schwanken zwischen 9 und 54 mm, die Gewichte

zwischen 1,6 und 22 g (Median 10 g). Das Gesamtgewicht des Konvoluts beträgt 321,5 g. Als Herstellungsspuren konnten bei zahlreichen Spiralen mikroskopische, parallele Rillen identifiziert werden, welche als Ziehspuren gedeutet werden. Andere Spiralen wiesen Spuren auf, die auf Hämmern zurückzuführen sind. Mehrere Goldspiralen wurden aus gehämmertem Blech hergestellt, indem dieses gedreht (tordiert) und durch ein Loch gezogen wurde. Dies allein stellt bereits einen Beleg dafür da, dass die Technik des Drahtziehens bereits in der mitteleuropäischen Bronzezeit bekannt war. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass auch vorgehämmerte Drähte gezogen wurden. Besonders die großen Spiralen aus beiden Funden (Gessel und Österreich) weisen entweder Spuren von Hämmern oder Spuren eines gedrehten und zum Draht gezogenen Blechs auf.

Der Vergleich der Zusammensetzung ergab wie beim Gesselgold unterschiedliche Einordnungen hinsichtlich ihrer Herkunft als Seifengold oder Berggold. Bei allen untersuchten 138 Spiralen (Gessel und österreichischer Fund) konnten hohe Anteile von Naturgold festgestellt werden. Die Gehalte beim österreichischen Fund schwanken um 83 % Gold und 14 % Silber. Der Vergleich mit den Daten von Hartmann (3789 Goldanalysen) ergab regionale und zeitliche Unterschiede im Naturgoldanteil, wobei sich die untersuchten 138 Goldspiralen in die mitteleuropäische Gruppe einfügen lassen. Hierbei gibt es eine größere Ähnlichkeit zu den südeuropäischen Fundstücken als zu den nordeuropäischen Objekten. Zudem konnte bei jüngeren Objekten eine zunehmende Kontamination möglicherweise durch Bronzewerkzeug festgestellt werden. Die festgestellte Zinnkontamination ist deshalb nicht immer auf einen Ursprung als Seifengold zurück zu führen. Berggold scheint zu dominieren. Die Bleiisotopenverhältnisse weisen bei der österreichischen Gruppe Richtung Bulgarien, Serbien und Ostalpen, wobei im Unterschied zum Gessel-Gold gänzlich andere Lagerstätten in ähnlichen Gebieten nachweisbar sind. Dies legt einen deutlichen chronologischen Unterschied der beiden Fundkomplexe nahe. Dabei passt das Gessel-Gold zu den ältesten Bergwerken, die österreichische Gruppe eher zu in jüngerer Zeit ausgebeuteten Lagerstätten. Die österreichische Gruppe könnte demnach signifikant jünger als 1400 v. Chr. datiert werden. Ein direkter Vergleich dieser beiden Fundkomplexe scheidet damit aus. Dies zeigt aber die Schwierigkeit von Vergleichen, da obwohl typologisch eine zeitliche Überschneidung gegeben sein kann, die Metallurgie gravierende chronologische Unterschiede aufweisen kann. Interessant ist, dass die österreichischen Spiralen von der Goldherkunft her eine Überschneidung zu den zwei Bechern von Terheide (1250-650 v. Chr.) aufweisen. Eine Kupferisotopenverhältnisanalyse für die Becher ($\delta^{65}/^{63}\text{Cu} +0,17$) zeigte, dass das Gold aus primärem, hydrothermalem Erz, also tiefem Berggold und nicht Flussgold gewonnen wurde. Auch für die stichprobenartig untersuchten österreichischen Spiralen konnte das gleiche Ergebnis gefunden werden, ein Ursprung aus Bergerz ($\delta^{65}/^{63}\text{Cu}$ um $+0,2$, primäres hydrothermales Erz). Diese Kupferisotopenverschiebungen sprechen weiterhin mehr für serbische und weniger für ostalpine Lagerstätten. Diese Stichproben gehören zu den ersten naturwissenschaftlichen Beweisen für Goldbergbau unter Tage bereits in der Bronzezeit an Hand der Goldobjekte. Bisher wurde angenommen, dass in jener Zeit eher Goldseifen (Flussgold) genutzt wurden.

Goldringe der bronzezeitlichen Harappa-Kultur (Industal)

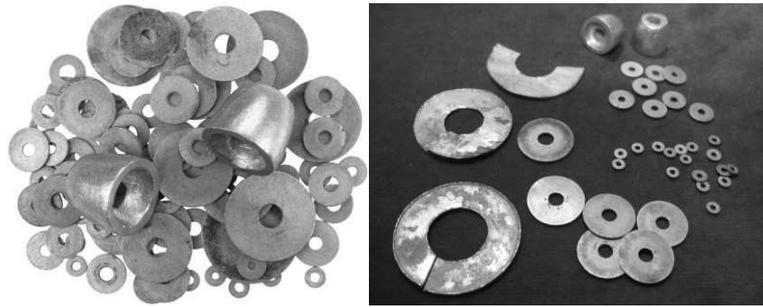


Abb. 3: Hort der Harappa-Kultur (ca. 2600-1900 v. Chr.) und 3 jüngere (ca. 1000-600 v. Chr.) Goldscheiben (die drei größeren Objekte links im rechten Bild).

Zum metallurgischen Vergleich (Gegenbeispiel) wurden ein Konvolut der Harappa-Kultur (ca. 2600-1900 v. Chr., zwei Kegelstümpfe, 89 Goldscheiben, 2,8-13,2 mm, 0,03-7,8 g, mittlerer Goldgehalt 85 %, Rest Silber, Kupfer bis zu 3,1 %) aus dem Industal und ein weiteres, jüngeres (ca. 1000-600 v. Chr.) aus der Ujjayin-Region herangezogen. Die zwei Kettenendstücke/Kegelstümpfe können wegen Kupferanteilen von 3,2-3,7 % aus legiertem Gold bestehen. Schmuckketten aus (Halbedel-)steinen, oft mit goldenen Zwischengliedern, wie den vorliegenden Scheiben, dienten laut Bhatt wahrscheinlich als Zahlungsmittel. Der zweite Komplex besteht aus 2 Ganzen und einem halben Scheibenring (Ujjayin-Region in Nordwestindien) mit aufgehämmertem Rand (Durchmesser 24 bis 27 mm, Gewicht 1,3 bis 2,5 g). Möglicherweise waren diese größeren Scheiben aufgenäht. Die Goldscheiben der Harappa und Scheibenringe weisen Kupfergehalte von mehreren Prozent auf. Kupfergehalte über 1,5 % kommen in Naturgold kaum vor, höchstens als seltene Ausnahmen. Ein häufiges Auftreten deutet auf gezielt eingestellte Metallurgie, also Legierung hin. Die Goldscheiben der Harappa könnten demnach einen der ältesten Belege für eine Gold-Legierung bei Massenprodukten darstellen. Die Bleiisotopenverhältnisse weisen auf rein indische Lagerstätten. Damit unterschieden sich diese Goldobjekte metallurgisch deutlich von den europäischen Objekten, was auch zu erwarten war.

Literaturliste

- 1) S.K. Bhatt, Nishka the Rig-Vedig Money, Indore 1998.
- 2) R. Lehmann, C. Vogt: Naturwissenschaftliche Analysen am Goldschatz von Gessel. In: Berichte zur Denkmalpflege in Niedersachsen, Hameln 2012, S. 28-33.
- 3) R. Lehmann, B. Rasink, A. Lehmann, G. Avraam, Bronzezeitliches Gold aus Niedersachsen – Funktion, Herstellung und Herkunft, F.A.N.-Post Mitteilungsblatt des Freundeskreises für Archäologie in Niedersachsen e.V., Hannover 2018, ISSN 2509-2391, S. 30-33.
- 4) Robert Lehmann, Jana Sklarek, Bernd Rasink, Artur Lehmann, Olivia Knof, Georgios Avraam, Jens Kummerfeldt, Franz Renz, Bronzezeitliches Gold als prämonetäre Form - Im naturwissenschaftlichen Blick, Hannoversche Numismatische Beiträge (HNB) Band 3, Hannover 2018 (in Druck).

BRONZEZEITLICHE GOLDSCHEIBEN IN NORDWESTDEUTSCHLAND – ZU SCHÖN, UM WAHR ZU SEIN

ROBERT LEHMANN, HANS-JÖRG SCHMIDT, JENS KUMMERFELDT,
GEORGIOS AVRAAM, FRANZ RENZ

*Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische
Chemie, Callinstr, 9, 30167 Hannover, dr.robortlehmann@web.de*

Abstract

Alle 5 bekannten bronzezeitlichen Goldscheiben in Nordwestdeutschland (Goldscheibe von Moordorf in Niedersachsen, Grazer Scheiben in Bremen) wurden mittels RFA, REM-EDX, ns-LA-ICP-QMS (Spurenelemente) und fs-LA-ICP-MCMS (Bleiisotopenverhältnisse) untersucht. Im Vergleich untereinander und mit zahlreichen anderen bronzezeitlichen Goldobjekten aus Europa (Becher, Spiralen, Reife, Lunulae) bis Indien zeigte sich, dass alle Scheiben zu schön sind, um wahr zu sein. Herstellungsspuren und Zusammensetzung sprechen für neuzeitliche Fälschungen des 20. Jhs.

Analysen der Goldscheiben



Abb. 1 Die Goldscheibe von Moordorf aus Niedersachsen (links, Foto: LUH.). Dimensionen: 14,5 cm Durchmesser, etwa 0,1 mm dick, 36,1 g Gewicht, um 99,9 % Goldanteil. Rechts die vier „Grazer“ Goldscheiben (Analysenr. 4821-4824), stilistische Bindeglieder zwischen Moordorf und anderen Goldscheiben. Große Scheibe (70,89 g, 17,4x16,9 mm, 150-180 µm dick), mittlere Scheibe (16,93 g, 83,4x95,6 mm, um 170-180 µm dick), Scheibe mit Riss (17,22 g, 83,8x97,9 mm, 160-200 µm dick) und kleine Scheibe (7,18 g, 58,5 mm, 150-170 µm dick), Foto: NLD, V. Minkus.

Die mutmaßlich frühbronzezeitliche Goldscheibe von Moordorf (Abb. 1 links) gehört zu den herausragendsten Goldobjekten der nordischen Bronzezeit (Periode II, ca. 1700–1500 v. Chr.) in Niedersachsen. Die Goldscheibe spielt zudem eine Schlüsselrolle in der Diskussion um die Echtheit der Funde von Bernstorf. Diese Goldfunde der späten Bronzezeit sollen einen Beleg für Kontakte zwischen Mykene und Südbayern darstellen. Es wird argumentiert, dass, wenn die Goldscheibe von Moordorf echt wäre, auch die Funde von Bernstorf echt sein müssten. Beide Goldfunde haben einen für die Bronzezeit ungewöhnlich hohen Goldfeingehalt von 99,9 %. Da nur ein geringer Teil des bronzezeitlichen Goldes bis heute überdauert hat und untersucht werden darf, müssen zwangsweise andere Vergleichsartefakte herangezogen werden. Hier bieten sich antike Goldmünzen an, da Münzen die vollständigste Urkundengattung der Antike darstellen. Vor allem römische Aurei sind geeignet, da sie ebenfalls aus sehr reinem Gold hergestellt wurden. Die Goldscheiben dürften im Feingehalt nicht viel reiner sein, als die zeitlich jüngeren Aurei, die mit Hilfe der relativ hoch entwickelten römischen Metallurgie möglichst rein ausgebracht wurden. Die Auswertung der Feingehalte von über 700 Aurei zeigt, dass gerade mal etwa 10 als echt angesehene Aurei solch hohe Feingehalte wie 99,6 bis 99,8 % aufweisen konnten. Feingehalte von 99,9 % konnten bisher bei keinem einzigen echten römischen Aureus oder griechischen Stater festgestellt werden. Die Römer wendeten Verfahren für die Aufreinigung ihrer Aurei an, durch welche Goldgehalte von bis zu etwa 99,8 % erzielt werden konnten. Auch die Spurenelemente für verschiedene Stellen der Goldscheibe von Moordorf (Mitte, Ränder und Goldlasche, siehe Abb. 2) weisen mehrere moderne Charakteristiken auf. Der Kupfergehalt und Silbergehalt liegen so niedrig wie für keine andere Goldlegierung der Antike. Selbst für die Zementation sind die Kupfergehalte zu niedrig, was die Anwendung dieser Methode hier als unwahrscheinlich erscheinen lässt. Derartig niedrige Gehalte von Kupfer und Silber lassen sich nur durch moderne Aufreinigungsverfahren erzielen. Lediglich Blei, Platin und Zinn liegen in Bereichen, welche auf historisches Gold hindeuten. Alle übrigen Spurenelemente liegen so niedrig, dass sie ein sehr reines Gold ausweisen. Die erhöhten Platingehalte deuten auf eine Goldlegierung Anfang des 20. Jhs. hin, da damals Platin noch nicht vollständig aus dem Gold extrahiert wurde, weil dies zu aufwendig war. Antikes Gold kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die sehr niedrigen Quecksilbergehalte deuten auf ein Umschmelzen bei sehr hohen Temperaturen hin, wie diese erst in der Neuzeit erreicht wurden. Die sehr geringen Gehalte an Kupfer und Silber sind typisch für ein modernes Aufreinigungsverfahren, wohl Anfang des 20. Jhs.

Bei den Grazer Goldscheiben (Abb. 1 rechts) handelt sich stilistisch um ein Bindeglied zwischen Moordorf und den anderen Goldscheiben der nordischen Bronzezeit. Eine archäologische Einordnung ergab für die Grazer Scheiben: BZ Periode D (oder C), analog zum Hortfund vom Bullenheimer Berg (12.-9. Jh. v. Chr.) bei Würzburg. Aufgetaucht sind sie erstmals 1970 in Graz, 2015 nach Bremen gelangt. Die Zusammensetzung bewegt sich bei allen Scheiben um 70-73 % Gold, Rest Silber und als zweitwichtigster Legierungsbestandteil Kupfer. Die Schwankungen zeigen, dass es sich nicht um

identische Legierungen handelt. Die Legierungen entsprechen auf den ersten Blick im Vergleich zu hunderten bisher analysierten BZ Goldobjekten bekannten Legierungen in der untersten Feingehaltsgruppe. Der Goldgehalt kann je nach Herkunft des Goldes beim Einschmelzen von Berggold zwischen 68 und 95 % schwanken (vergleiche Doré bars Feingehalte). Bei Flussgold/Seifengold kann der Feingehalt niedriger sein, allerdings ist dann auch i.d.R. Zinn nachweisbar. Auffällig ist, dass bei einer Scheibe der Kupfergehalt leicht erhöht ist. Besonders auffällig ist, dass kein Zinn nachgewiesen werden konnte. Bei einem Vergleich der Spurenelementmuster der Grazer Goldscheiben mit der Goldscheibe von Moordorf wird deutlich, dass zwar auch die Goldscheibe von Moordorf aus modernem Gold besteht, jedoch dieses technisch älter ist als das der Grazer Goldscheiben. Während das Spurenelementmuster der Moordorfer Sonnenscheibe für eine Herstellung um 1910/20 spricht, deutet der sehr saubere Fingerabdruck der Grazer Sonnenscheiben eher auf eine Herstellung nach 1950. Auch die Bleiisotopenverhältnismessungen sprechen gegen bronzezeitliches Gold und für eine moderne Fabrikation.

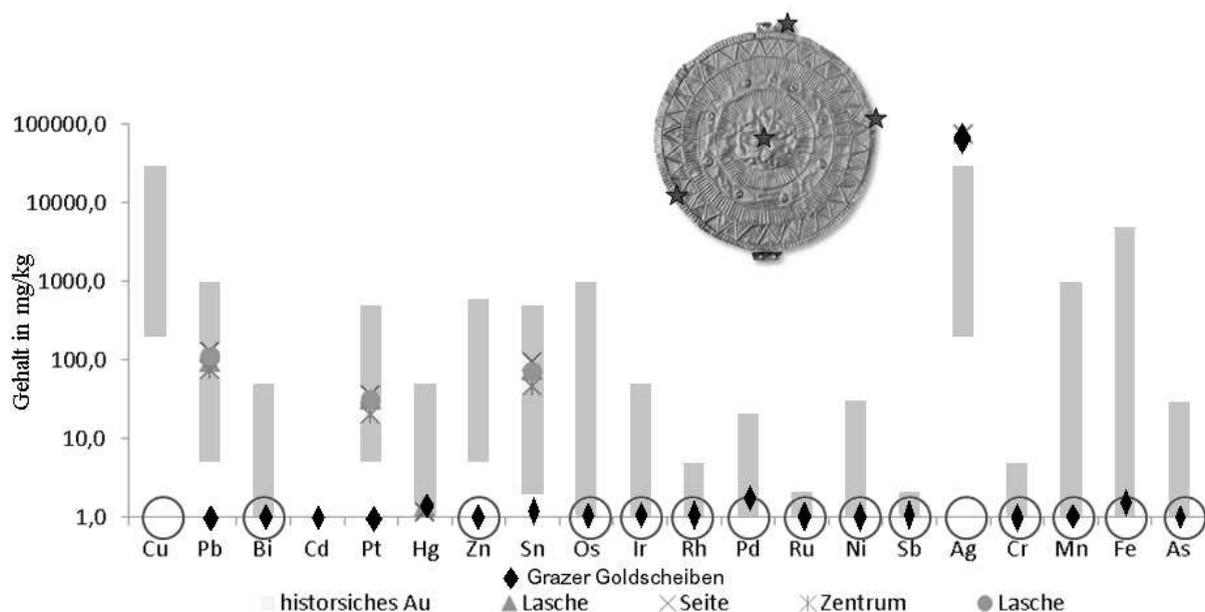


Abb. 2 Vergleich der Spurenelemente der Grazer Goldscheiben (schwarze Rauten), der Moordorfscheibe (sonstige Markierungen und schwarze Kreise) und historischen Goldobjekten (graue Balken, hauptsächlich römische Aurei). Deutlich zu erkennen ist, dass der Spurenelementfingerabdruck der Grazer Goldscheiben noch reiner ist als der von Moordorf oder anderen Goldobjekten der Antike oder Bronzezeit.

Ziel der Untersuchungen war es festzustellen, ob die Goldscheiben eine bronzezeitliche oder moderne Metallurgie aufweisen. Die Summe der Ergebnisse lässt die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei den 4 Grazer Goldscheiben wie bei der Goldscheibe von Moordorf mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um Objekte aus modernen Goldlegierungen handelt. Die identifizierten Werkzeugspuren entsprechen

denen von bronzezeitlichen Werkzeugen, jedoch werden noch heute formgleiche Werkzeuge benutzt. Die Spurenelementfingerabdrücke sind eindeutig zu rein für bronzezeitliches Gold. Naturgold kann ausgeschlossen werden. Es handelt sich um moderne Legierungen, bei der Moordorfscheibe wohl um 1910/20, bei den Grazer Goldscheiben möglicherweise nach 1950.

Literatur

JACOB-FRIESEN, Karl Hermann 1931: Die Goldscheibe von Moordorf und ihre britischen und nordischen Parallelen. In: Herbert Kuhn (Hrsg.), Jahrbuch für prähistorische & ethnographische Kunst. de Gruyter 1931.

HARTMANN, Axel 1970: Prähistorische Goldfunde aus Europa. Band 1. Berlin 1970.

HARTMANN, Axel 1982: Prähistorische Goldfunde aus Europa. Spektralanalytische Untersuchungen und deren Auswertung. Band 2. Berlin 1982, 36.

LEHMANN, Robert, SCHMIDT, Hans-Jörg, KUMMERFELDT, Jens, FELLENGER, Daniel, AVRAAM, Georgios, Von falschen bronzezeitlichen Goldscheiben und echten Aurei, FAN-Post Mitteilungsblatt des Freundeskreises für Archäologie in Niedersachsen, ISSN 2509-2391 (2017), S. 24-26.

LEHMANN, Robert, AVRAAM, Georgios, MERKLE, Mathias, KUMMERFELDT, Jens, FELLENGER, Daniel, Bronzezeitliche Goldscheiben in Nds. – Fälschungserkennung mit Hilfe römischer Aurei, In: Lehmann, R., Hagemann, K., Haßmann, H., Von Drusus bis Maximinus Thrax – Römer in Norddeutschland, F.A.N.-Schriftenreihe, Band 1, Hannover 2018, S. 248-271.

**ARCHAEOMETALLURGICAL ANALYSIS OF METALWORKING DEBRIS FROM
A GERMANIC GOLDSMITHING WORKSHOP
AT ELSFLETH-HOGENKAMP, 2ND-3RD CENTURY AD**

STEPHEN WILLIAM MERKEL

*Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Am Bergbaumuseum 31, D-44791 Bochum,
stephenwilliam.merkel@bergbaumuseum.de*

Introduction

The archaeological site of Elsfleth-Hogekamp is unusual in several regards, one aspect is the >700 primarily copper-alloy metal detector finds with hints at a non-ferrous metals workshop dating to the Roman Iron Age (Mückenberger 2013). The settlement is located at the confluence of the Weser and Hunte rivers with close access to the North Sea. The location of the settlement on the tidal banks of the Weser and the high number of imported metal finds has given rise to the interpretation that it was a beach market or otherwise a hub of long distance trade, though the exact function of the site in the Roman Iron Age is still not clear.

Beginning in 2015, the Lower Saxony Institute for Historical Coastal Research (NIhK) in cooperation with the Deutsches Bergbau-Museum Bochum (DBM) has been carrying out excavations at Elsfleth-Hogekamp to better understand the role and development of the settlement in a DFG funded project. In March 2017, the excavation in the centre of a dense concentration of metal detector finds revealed evidence of a goldsmithing workshop, which can be dated to the Roman Iron Age (ca. 2nd-3rd Century AD) by diagnostic ceramics, Roman Sestertii and other metal objects. In addition to casting hearth fragments, casting mould fragments and non-ferrous metalsmithing and casting debris, hundreds of crucible fragments were found, close to half with traces of precious metals on their interior. The presence of gold droplets on crucible fragments from a workshop context is unique in Germany prior to the Middle Ages. In this paper, preliminary results of the archaeometallurgical analysis of crucibles, copper-based metalworking debris and gilded silver sheets will be presented and briefly discussed.

Crucibles

Two crucible fragments, both with traces of precious metals, were known from the site in 2016 (Merkel et al. 2017), however in 2017 the excavations uncovered ca. 280 crucible fragments. Some crucibles are nearly complete while the majority are non-adjointing sherds. The most common crucible type, making up about 75% of the sherds, is of a handmade round-bottomed cylindrical form, ca. 5cm

diameter and 5cm tall. They are made of a dense grey to nearly white fabric with very fine quartz inclusions and is clearly dissimilar to the locally available clays used for ceramic production. The analyses of one sherd of this type can be seen in Merkel et al. (2017). This type of crucible is frequently coated on the interior with layers of clay presumably to extend the life of the crucible, which underlines the rarity and special nature of crucible ceramic. Lesser in number are handmade shallow dish-shaped open-faced crucibles, often with red and green glazing on the interior and droplets of gold and/or corroded silver. Even rarer are re-used pottery fragments / bowl bottoms with crushed granite temper, the temper commonly used in local pottery, with traces of non-ferrous slagging and corrosion on the interior. Approximately 40% of all crucible fragments have visible traces of distinctively purplish-hued silver chloride and black silver sulphide on the interior. A total of seventeen crucible fragments have prills of gold on the interior or within the crucible ceramic. Some gold prills are several hundred microns and are visible with the eye, but many prills can only be seen with magnification. All crucibles with visible traces of gold have been analysed and confirmed by the scanning electron microscope (SEM-EDS). Visible traces of copper-based metals were found on surfaces of more than 10% of the sherds, rarely as green coloured copper minerals and more often as dark spherical, cassiterite-coated, corroded bronze prills. The crucibles were re-used several times and it is not unusual to find droplets of different metals on / in the same crucible fragment.

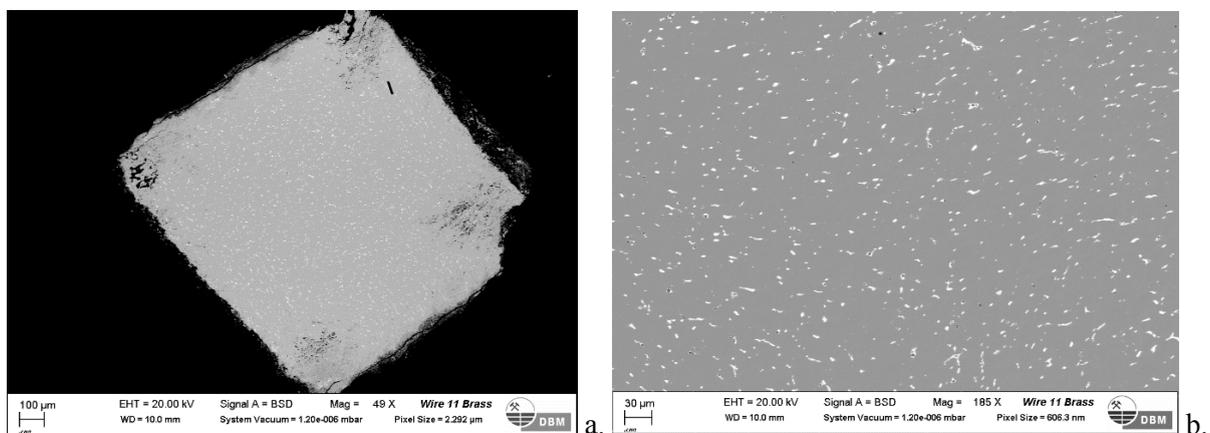


Figure 1. SEM backscatter images of a polished section of a brass wire with square cross-section. The wire contains c. 13% zinc, 2% tin and 4% lead. In the detail (b) homogeneously distributed lead inclusions can be seen (SEM backscatter images).

Casting and Smithing Debris

The number of metal objects from the metal detector surveys and excavations has reached approximately 2,500, the vast majority being copper-based metals, consisting primarily of casting and smithing debris, and most concentrated in the above mentioned workshop. Casting waste is typically in the form of amorphous droplets or spills and more rarely as casting sprues. Smithing waste consists of hammered bars, wires with square or circular cross-section, rarely beaded, and sheet metal

clippings occasionally curled due to cutting with sheers. The pXRF and SEM-EDS analysis of 70 drilled samples of casting debris and 40 polished wire / bar sections has revealed that bronze, particularly leaded bronze, dominate the casting waste while brass and zinc-rich alloys dominate the wires / bars indicating a differentiation in the recycling practices of copper-based alloys.

Evidence for Goldworking

Prior to the March 2017 excavation of the workshop area only a single gold object was found at the site. This is a hammered gold sheet that is relatively thick (Mückenberger 2013: 90-91). More gold object have come to light. Two droplets of melted gold were found and a four gilded silver sheets, all most likely made using the diffusion bonding technique (see von Carnap-Bornheim 2006; Hammer 1999: 188). Additionally, submillimetre sized fragments of gold sheet / gilding could be found in the workshop sediments with the highest amount of non-ferrous smithing debris. Of the four gilded silver sheets found, two are embossed (Pressblech), one a nearly complete 3cm diameter disc with concentric rings of beaded decoration and bosses and the other a rectangular strip with impressed beaded decoration framing an impression of a single twisted wire. Both of these decorated sheets have traces of tin solder on the reverse side (pXRF and SEM-EDS). The gold layer is ca. 8-12 μ m thick (compare Hammer 1999: 191), and in the case of the sheet in Figure 2 the silver backing is corroded, weakening the bond. The two pieces of undecorated gilded silver sheet do not have detectable solder on the reverse side. For one piece this may be a result of the intense corrosion of the silver backing, however, the other is in relatively good condition with a solid silver backing. The latter is a rectangular sheet, ca. 7mm x 20mm, and shows no signs of it ever being attached to an object. It is certainly possible that the goldsmith made use of gilded silver sheets, as there are numerous examples of such sheets being used particularly in 3rd Century AD Germanic metalwork (examples see Aufderhaar 2009; Blankenfeldt 2015; Voß 2016), but could it be possible that such gilded sheets were made by the goldsmith at Elsfleth-Hogekamp? There are no other indications of what could have been made with the casted gold as evidenced by the melted droplets and prills on crucibles.⁷

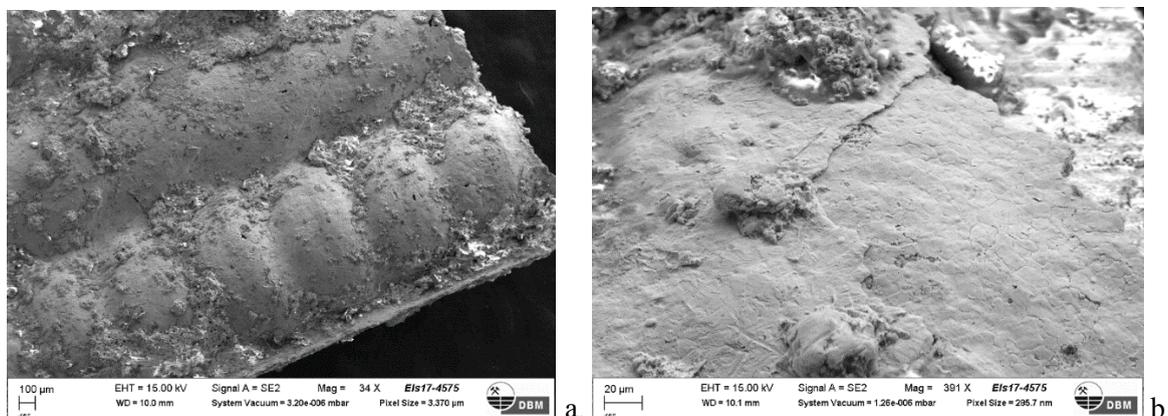


Figure 2. Gilded silver pressblech with beaded decoration and detail showing the < 10 μ m thick layer of gold (left half) upon a corroded silver backing (right half) (SEM secondary electron images).

Acknowledgements

I would like to gratefully acknowledge the work of project partners at the NIhK in Wilhelmshaven, Prof. Hauke Jöns, Dr. Annette Siegmüller, Dr. Katrin Struckmeyer and Saryn Schlotfeldt. Sample preparation was carried out by Sandra Morszeck and Andreas Ludwig at the DBM, and their work is greatly appreciated. Lastly I would like to thank the DFG for financial support.

References

- Aufderhaar, Iris, "From the goldsmith's point of view: gilding on metals during the first millennium AD – techniques and their development in the Germanic area", *ArcheoSciences Revue d'archéométrie* 33, 2009, 243-253.
- Blankenfeldt, Ruth, *Das Thorsberger Moor 2: Die persönlichen Ausrüstungen*. Schleswig: Verein zur Förderung des Archäologischen Landesmuseums e. V., 2015.
- von Carnap-Bornheim, Claus, "Mehr Schein als Sein, oder: Vergoldung in der römischen Kaiserzeit im germanischen Barbaricum", in: R. Bleile (Ed.), *Magischer Glanz. Gold aus archäologischen Sammlung Norddeutschlands*. Schleswig: Archäologisches Landesmuseum in der Stiftung Schleswig-Holsteinische Landesmuseen Schloß Gottorf, 2006, 88-92.
- Hammer, Peter, "Verfahrenstechnische Untersuchungen", in: Hans-Ulrich Voß, Peter Hammer and Joachim Lutz (Eds.), *Römische und germanische Bunt- und Edelmetallfunde im Vergleich*. Mainz: Philipp von Zabern, 1999, 179-199.
- Merkel, Stephen, Schlotfeldt, Saryn and Struckmeyer, Katrin, "Gold, Silver and Bronze: Analysis of Three Fragments of Technical Ceramic from Elsfleth-Hogekamp, Germany", *Metalla* 23.1, 2016, 19-28.
- Mückenberger, Kai, *Elsfleth-Hogekamp: Archäologische Funde des 1. Jahrtausends n. Chr. am Zusammenfluss von Hunte und Weser. Studien zur Landschafts- und Siedlungsgeschichte im südlichen Nordseegebiet*, 4. Rahden, Westf.: Marie Leidorf, 2013.
- Voß, Hans-Ulrich, "Material und Herstellungstechnik – Überlegungen zum germanischen Feinschmiedehandwerk in der Römischen Kaiserzeit", in: Barbara Armbruster, Heidemarie Eilbracht, Oliver Hahn and Orsolya Heinrich-Tamáská (Eds.), *Verborgenes Wissen. Innovation und Transformation feinschmiedetechnischer Entwicklungen im diachronen Vergleich*, Berlin: Edition Topoi, 2016, 139-161.

UNTERSUCHUNGEN ZUR HERKUNFT BRONZEZEITLICHER GOLDOBJEKTE MITTELS MOBILER LASERABLATION UND MASSENSPEKTROMETRIE

MORITZ NUMRICH¹, ERNST PERNICKA², CHRISTOPH SCHWALL³,
BARBARA HOREJS⁴

¹*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6,3 68159 Mannheim und Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 234–236 69120 Heidelberg
Moritz.Numrich@cez-archaeometrie.de*

²*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6,3 68159 Mannheim und Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 234–236 69120 Heidelberg
Ernst.Pernicka@cez-archaeometrie.de*

³*Österreichische Akademie der Wissenschaften, Institut für Orientalische und Europäische
Archäologie, Hollandstraße 11–13, 1020 Wien
Christoph.Schwall@oeaw.ac.at*

⁴*Österreichische Akademie der Wissenschaften, Institut für Orientalische und Europäische
Archäologie, Hollandstraße 11–13, 1020 Wien
Barbara.Horejs@oeaw.ac.at*

Neben sporadischen Goldfunden, die in das 5. und 4. Jt. v. Chr. datiert werden, nimmt die Anzahl der Goldobjekte in der Ägäis und Anatolien mit Beginn der Frühbronzezeit zu. Parallel dazu treten ab Beginn des 3. Jts. v. Chr. befestigte Siedlungen insbesondere in der Ostägäis und in Westanatolien auf. Diese Entwicklung kann im Zusammenhang mit einem soziokulturellen Wandel in den Gesellschaften gesehen werden, der bereits zu dieser Zeit fassbar ist. Ab 2500 v. Chr. finden sich große protourbane Zentren in der Ostägäis und in Westanatolien, für die hierarchisch strukturierte Gemeinschaften anzunehmen sind. Zudem treten in diesem Raum vermehrt Hortfunde auf, die teilweise eine beachtliche Anzahl an Goldobjekten beinhalten, wie beispielweise die berühmten „Schatzfunde“ von Troia (Sazcı 2007).

Die Anhäufung einer großen Zahl wertvoller Goldobjekte, darunter vor allem Schmuckgegenstände, in Siedlungen aber auch in Gräbern ist auffallend und wirft die Frage auf, welche Personen diese Objekte hergestellt und genutzt haben. Interessant sind diesbezüglich Funde typologisch vergleichbarer und zeitgleicher Goldobjekte in Poliochni auf Lemnos (Bernabò-Brea 1976) und in Eskiyaşar (Özgüç und Temizer 1993) in Zentralanatolien. Diese sind im Kontext der Herausbildung und Etablierung sozialer Eliten zu sehen und deuten darüber hinaus Handels- und Kommunikationsnetzwerke an. Die Goldfunde aus Dubene in Bulgarien deuten Kontakte bis in den Balkan an (Hristov 2015; Hristov 2016).

Weitreichende Verbindungen lassen sich anhand der Verbreitung bestimmter Schmuckobjekte (Vierfachspiralen und geflügelten Perlen) belegen, die sich von der Ägäis bis in das Indusgebiet nachweisen lassen. Es ist also davon auszugehen, dass gewisse Schmuckgegenstände einen „sozialen Code“ von Eliten darstellen (vgl. Born und Hansen 2001), die sich an wichtigen Knotenpunkten eines regionalen und überregionalen Handels- und Kommunikationsnetzwerkes befinden, welches sich zu dieser Zeit herausgebildet hat.

Eine zentrale, noch unbeantwortete Frage ist hierbei, woher das verwendete Gold stammt. Eine Antwort darauf würde unter anderem Rückschlüsse auf regionale und überregionale (Handels-) Kontakte in der Bronzezeit zulassen. Allerdings ist es üblicherweise schwierig, archäologische Goldfunde zu analysieren, insbesondere dann, wenn hierfür eine größere Menge an Probenmaterial benötigt wird bzw. die Objekte nicht vor Ort untersucht werden können.

Im Rahmen des durch den Innovationsfond der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (ÖAW) geförderten Projektes („A new Approach for Golden Treasures. Innovative Analyses in Archaeometry“) ist der Prozess der Probenentnahme von der anschließenden Analyse getrennt worden. Dazu wird ein innovatives, mobil einsetzbares Gerät zur minimal-invasiven Entnahme von Goldproben mittels Laserablation genutzt, das von der ETH Zürich entwickelt worden ist (Glaus et al. 2012; Glaus et al. 2013). Das Projekt wird in Kooperation zwischen dem Institut für Orientalische und Europäische Archäologie der ÖAW in Wien und dem Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH in Mannheim durchgeführt.

Das mobile Laserablationsgerät besteht aus einem gepulsten, diodengepumpten Festkörperlaser (Wedge HB 532, Bright Solutions, Nd:YVO₄, $\lambda=532$ nm, maximale Pulsenergie 1 mJ, Pulsdauer 1 ns), der über eine optische Glasfaser mit einer Fokussiereinheit verbunden ist. In dieser wird das Laserlicht durch die Kombination mehrerer Linsen auf einen kleinen Bereich der Probenoberfläche fokussiert. Durch die hohe Leistung können hier Teile der Probe ablatiert werden. Zu einer geeigneten Orientierung auf der Objektoberfläche ist an dieser Fokussiereinheit zusätzlich eine CCD-Kamera angebracht.

Der Durchmesser der Ablationskrater beträgt in Abhängigkeit von der verwendeten Glasfaser zwischen 55 und 120 μm ; die ablatierte Probenmenge liegt je untersuchtem Ort bei ca. 10 μg . Die beprobten Stellen auf der untersuchten Objektoberfläche sind mit dem bloßen Auge nicht erkennbar. Das ablatierte Material wird mit einer Pumpe von dem Ort der Ablation abgesaugt und auf Membranfiltern gesammelt. Diese Filter werden in Anschluss an die Probenentnahme in das Reinraumlabor des Curt-Engelhorn-Zentrums in Mannheim transportiert.

Das Ablösen des auf den Filtern gebundenen Probenmaterials kann mittels einer erneuten Ablation mit einer stationären UV-Laserablationsanlage (Resonetics M-50-E, $\lambda=193$ nm) oder mit nasschemischen Methoden (Königswasser-Aufschluss) im Reinraumlabor erfolgen. Anschließend kann die Probe wie gewohnt mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) in Hinblick auf ihre chemische und/oder isotopische Zusammensetzung genau analysiert werden.

Neben der Bestimmung der Hauptelemente, aus denen die Probe zusammengesetzt ist, ist es zudem notwendig, die in den Proben enthaltenen Spurenelementsignaturen, insbesondere die der Platingruppenelemente, zu analysieren. Ziel ist es dabei, die chemische Zusammensetzung von verschiedenen Goldobjekten aus der gleichen bzw. aus unterschiedlichen Regionen miteinander vergleichen zu können. Damit können Rückschlüsse auf bestimmte Werkstattkreise und Goldchargen gezogen werden. Die oben angesprochene Möglichkeit einer darüberhinausgehenden geochemischen Zuordnung von Goldobjekten zu einem bestimmten Herkunftsort des Rohmaterials ist bereits von Ehser et al. (2011) in Bezug auf die Himmelscheibe von Nebra diskutiert worden. Falls genügend Silber, Kupfer sowie Blei in den untersuchten Objekten enthalten ist, können auch deren Isotopenverhältnisse bestimmt werden.

Die bevorstehenden Messungen werden unter anderem an Goldobjekten durchgeführt werden, die sich im Nationalmuseum in Athen (NAM) bzw. im Nationalen Archäologischen Institut mit Museum der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften (NAIM-BAS) in Sofia befinden. Zudem sind Kooperationen mit Museen in Deutschland sowie Russland geplant, in denen sich Funde aus den oben genannten Regionen befinden.

Parallel zu den Arbeiten mit dem hier beschriebenen Setup ist der Aufbau eines weiteren portablen Laserablationsgerät geplant, das gepulstes UV-Laserlicht nutzen wird. Durch den Wechsel der Wellenlänge des genutzten portablen Lasers hin zu kürzeren Wellenlängen soll u.a. die Bildung von größeren (d.h. μm -großen) Partikeln während des Ablationsprozesses verhindert werden, die zu einer Verringerung von Präzision und Genauigkeit führen (Koch und Günther 2011). Zudem kann so der Anwendungsbereich der portablen Laserablationsanlage auf weitere Materialien ausgeweitet werden, die für sichtbares Licht transparent sind.

Literatur:

Bernabò-Brea (1976): L. Bernabò-Brea, Poliochni. Città preistorica nell'isola di Lemnos. Monografie della scuola archeologica di Atene e delle missioni italiane in Oriente II (Roma 1976).

Born und Hansen (2001): H. Born, S. Hansen, Helme und Waffen Alteuropas. Sammlung Axel Guttman 9 (Mainz 2001).

Ehser et al. (2011): A. Ehser, G. Borg, E. Pernicka, Provenance of the gold of the Early Bronze Age Nebra Sky Disk, central Germany: geochemical characterization of natural gold from Cornwall, *Eur. J. Mineral.* 23 (2011) 895–910.

Glaus et al. (2012): R. Glaus, J. Koch, D. Günther, Portable Laser ablation sampling device for elemental fingerprinting of objects outside the laboratory with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.* 84 (2012) 5358–5364.

Glaus et al. (2013): R. Glaus, L. Dorta, Z. Zhang, Q. Ma, H. Berke, D. Günther, Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS, *J. Anal. At. Spectrom.* 28 (2013) 801–809.

Hristov (2015): M. Hristov, New evidence for funeral and ritual activity in the northern part of the Balkan peninsula, in: H. Meller, H. W. Arz, R. Jung, R. Risch (Hrsg.), 2200 BC – A Climatic Breakdown as a Cause for the Collapse of the Old World? 7th Archaeological Conference of Central Germany, 23th-26th October 2014, Halle (Saale). Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 12 (Halle [Saale] 2015) 483–501.

Hristov (2016): M. Hristov, Dubene and its probable contacts with the Aegean-Anatolian region. In: E. Pernicka, S. Ünlüsoy, St. W. E. Blum (Hrsg.), Early Bronze Age Troy: Chronology, Cultural Development, and Interregional Contacts. Proceedings of an International Conference held at the University of Tübingen, 8th-10th May 2009, *Studia Troica Monographien* 8 (Bonn 2016).

Koch und Günther (2011): J. Koch, D. Günther, Review of the State-of-the-Art Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Appl. Spectrosc.* 65 (5) (2011) 155A–162A.

Özgüç und Temizer (1993): T. Özgüç, R. Temizer, The Eskişehir treasure. In: M. J. Mellink, E. Porada, T. Özgüç (Hrsg.), Aspects of Art and Iconography: Anatolia and its Neighbors. Studies in Honor of Nimet Özgüç (Ankara 1993) 613–628.

Sazcı (2007): G. Sazcı, The treasures of Troia (Istanbul 2007).

NATURWISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLOBJEKTEN AUS FRÜHISLAMISCHER ZEIT AUS DER SAMMLUNG BUMILLER ZUR KLÄRUNG ARCHÄOLOGISCHER UND KUNSTHISTORISCHER FRAGESTELLUNGEN

BOAZ PAZ¹, MONIKA DAHNCKE², SONJA BEHRENDT¹

¹*Paz Laboratorien für Archäometrie: Planiger Straße 34, Haus 18/19, 55543 Bad Kreuznach,
info@paz-lab.de*

²*Universitätsmuseum Islamische Kunst - The Bumiller Collection: Austraße 29, 96047 Bamberg und
m.dahncke@gmx.de*

Die weltweit größte Sammlung frühislamischer Bronzen (7. bis 13. Jh.) verbirgt sich im Universitätsmuseum für Islamische Kunst in Bamberg. Die ausgestellten Objekte stammen aus der Privatsammlung Bumiller und umfassen Exponate aus Keramik, Glas, Stein, Eisen, Elfenbein und Hanfpapier. Den Schwerpunkt bilden jedoch Metallobjekte aus Bronze, wie beispielsweise Öllampen, Kannen, Kosmetikgefäße, medizinische Instrumente, Räuchergefäße und –teller sowie Löffel und Spiegel.

In Fortsetzung an die zahlreichen, systematisch durchgeführten archäologischen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen des Sammlungsbestandes (s. Riederer 1995 und Riederer 1997) wurden umfassende Materialanalysen an den Metallobjekten vorgenommen. Ziel dieser und weiterer Untersuchungen ist die Bestimmung signifikanter Elementmerkmale, mit denen sich – über die Einordnung von Stilvergleichen hinaus – neue Datierungs- und Lokalisierungsmöglichkeiten ergeben.

Im Fokus der vorliegenden Analysen stehen die Objektgruppen der Löffel, Spiegel und Räucherteller, von denen insgesamt 341 Artefakte analysiert wurden (s. Abb. 1).

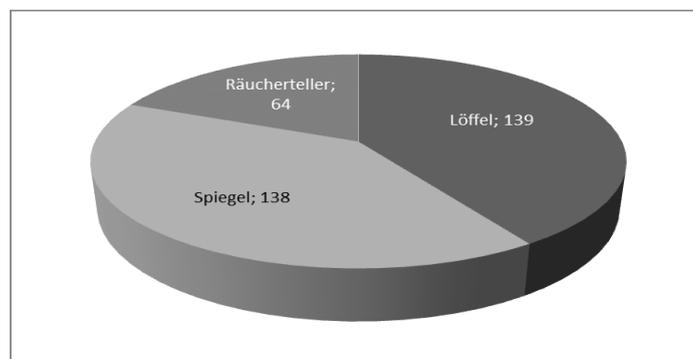


Abb. 1: Spektrum der analysierten Metallobjekte.

Verschiedene Untersuchungsmethoden, wie die portable Röntgenfluoreszenzanalyse (p-RFA) und die induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) kamen zum Einsatz und ließen anhand ihrer Ergebnisse einen Vergleich mit bereits untersuchten islamischen Metallartefakten zu.

Die zerstörungsfreie Bestimmung der Elementzusammensetzung erfolgte mittels eines portablen Röntgenfluoreszenzanalysators (p-RFA) an verschiedenen Stellen der Objekte. Auf diesem Weg konnten sowohl die Gehalte der einzelnen Legierungsbestandteile als auch das Elementverteilungsmuster der Nebenkomponenten bestimmt werden. Die erhaltenen Daten lassen über die Legierungszusammensetzung hinaus weitgehende Rückschlüsse auf die zur Herstellung verwendeten technologischen Prozesse zu.

Als Messgerät wurde ein Röntgenfluoreszenz-Analysator (Typ: NITON XL3t GOLLD; Fa: Thermo Fisher Scientific) mit Siliziumdrift-detektor und einer 50 kV-Röhre mit Silberanode eingesetzt. Hiermit lassen sich bis zu 30 Elemente zwischen Magnesium und Uran analysieren. Mit Hilfe der im Analysator eingebauten CCD-Kamera wurden die einzelnen Messpunkte (Durchmesser von 8 mm) dokumentiert.

Für die genaue quantitative Materialanalyse bis in den Spurenbereich wurde die ICP-AES eingesetzt (IRIS Advantage ER/S, Fa. Thermo). Die ICP-AES erlaubt die simultane Messung und Quantifizierung von 60 Elementen. Die Messergebnisse der Plasmaspektroskopie wurden zum einen den p-RFA-Messungen vergleichend gegenüber gestellt. Zum anderen lässt sich auf diesem Weg die Art der eingesetzten Rohstoffe eingrenzen.

Wie die Ergebnisse der Legierungsanalyse zeigen, wurden für die islamischen Metallobjekte verschiedene Kupferlegierungen verwendet. Die Löffel bestehen beispielsweise aus Kupfer, dem unterschiedliche Anteile an Zinn, Zink und Blei beigemischt wurde (s. Abb. 1). Der dominierende Legierungstyp ist bei den Löffeln sowie Spiegeln die Zinnbronze. Wobei die Spiegel vor allem neben einem erhöhten Zinnanteil zudem Blei enthalten.

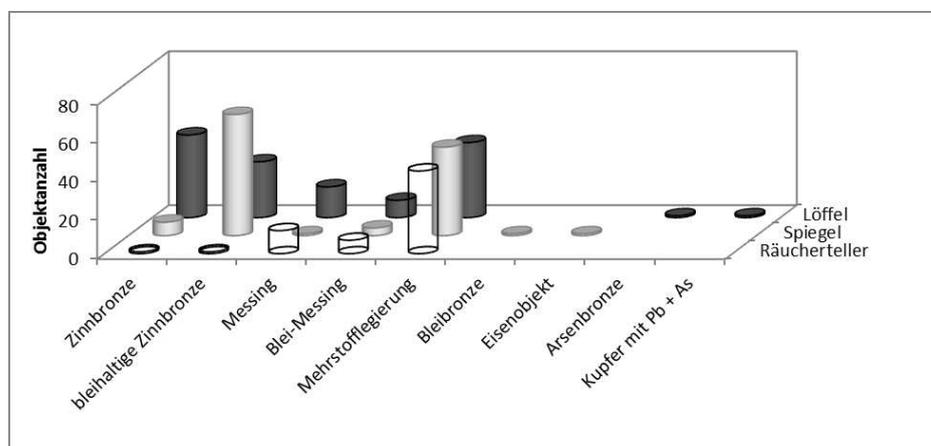


Abb. 2: Zusammenstellung der verschiedenen Legierungstypen je Objektgruppe.

Vergleichsanalysen von Craddock (1979) bestätigen, dass islamische Spiegel neben Zinngehalte von ca. 10 wt% auch Blei in dergleichen Größenordnung enthalten können. Obwohl generell postuliert wird, dass islamische Metalllegierungen seltener aus Kupfer-Zinnlegierungen hergestellt wurden, da die natürlichen Zinnressourcen beschränkt zur Verfügung standen und somit die benötigten Zinnerze schwierig zu beschaffen waren (Craddock 1979; Al-Saa'd 2000), treten doch immer wieder Objekte aus Zinnbronze, wie u. a. Löffel, bei Ausgrabungen in Erscheinung (vgl. Park & Voyakin 2009).

Abgesehen von Zinnbronzen und Messingen werden ab der islamischen Zeit sogenannte Vierstoff- oder Mehrstofflegierungen bestehend aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei eingeführt. Der Vorteil dieses Legierungstyps ist, dass er vor allem aus den leichter verfügbaren und somit kostengünstigeren Legierungskomponenten Zink und Blei produziert oder sogar aus recycelten Altmetallen gefertigt wurde. Charakteristische Mehrstofflegierungen konnten bei den vorliegenden Untersuchungen insbesondere für die Räucherteller, aber auch für die Spiegel und Löffel nachgewiesen werden.

Die Herstellung von besonders bleireichen (> 20 wt%) Mehrstofflegierungen wurde bereits im 8. Jh. AD in der *Mappae Clavicula* beschrieben (Craddock 1979). Darin steht, dass das *caldarium* aus einem Teil Blei sowie vier Teilen Kupfer, Zinnbronze oder Messing hergestellt wird und sehr gute Gusseigenschaften besitzt. Bei den vorliegenden Untersuchungsobjekten konnten bleireiche Mehrstofflegierungen vorrangig bei den Löffeln festgestellt werden.

Die Zinkgehalte der analysierten Mehrstofflegierungen der Löffel, Spiegel und Räucherteller liegen allgemein zwischen 1 bis 10 wt% und resultieren vermutlich aus dem wiederholten Aufschmelzen zinkhaltiger Kupferlegierungen (z. B. Messing), wobei ein Verlust bis zu 10 % Zink auftreten kann (vgl. Ponting 1999). Des Weiteren lassen sich die geringeren Zinkgehalte erklären, indem für den Zementationsprozess zinn- oder bleihaltige Kupferlegierungen eingesetzt wurden, wodurch sich die Absorption des Zinks im Metall durch die Koexistenz von Blei und Zinn einschränkt.

Wie die Analysen zeigen, wurde zur Fertigung der frühislamischen Bronzen neben den aus früheren Zeiten bekannten Zinnbronze- und Messinglegierungen ein neuer Legierungstyp der Mehrstoff-/Vierstofflegierungen eingeführt. Bei diesem Legierungstyp wurden bewusst verschiedene Metalle miteinander gemischt oder Altmetalle recycelt, so dass Provenienzaussagen zu den verwendeten Rohstoffquellen schwierig sind, da sich die Spurenelement- und Isotopensignaturen der Ausgangsstoffe (Erze) miteinander vermischen und somit nicht mehr eindeutig festzustellen ist, aus welchen der verwendeten Komponenten die gemessene Herkunftssignatur stammt.

Literatur

Al-Saa'd, Z., 2000, Technology and provenance of a collection of islamic copper-based objects found by chemical and lead isotope analysis, *Archaeometry*, **42(2)**, 385-397.

Craddock, P.T., 1979, The copper alloys of the Medieval Islamic world - inheritors of the classical tradition, *World Archaeology*, **11**, 68-79.

Park, J.-S. & Voyakin, D., 2009, The key role of zinc, tin and lead in copper-base objects from medieval Talgar in Kazakhstan, *Journal of Archaeological Science*, **36 (3)**, 622-628.

Ponting, M. J., 1999, East Meets West in Post-Classical Bet She'an: The Archaeometallurgy of Culture Change, *Journal of Archaeological Science*, **26 (10)**, 1311-1321.

Riederer, J., 1995, Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen. Die Analyse der Tierkopf- und Öllampen-Kannen der Bumiller-Collection; In: Monika Dahncke, Tierkopf- und Öllampenkannen, Typologie Frühislamischer Bronzen der Bumiller Collection, Schriften des Museums für Frühislamische Kunst in Bamberg, Band 4, 146-155.

Riederer, J., 1997, Die Metallanalyse der Spritzflaschen der Bumiller-Collection, In: Monika Dahncke, Eng Halsflaschen, Typologie Frühislamischer Bronzen der Bumiller Collection, Schriften des Museums für Frühislamische Kunst in Bamberg, Band 5, 329-340.

ENTWICKLUNG EINES TRANSPORTABLEN PROBENAHME-SYSTEMS ZUR ANALYSE DER METALLISCHEN OBERFLÄCHE HISTORISCHER ARTEFAKTE AUF BASIS ELEKTROCHEMISCHER ANREICHERUNG

GERRIT RENNER, MALTE PLENKER, JENS DÜX, MIKE WENZEL, THEO VAN ROEYEN, MICHAIL DRONOV, MELANIE MAINCZYK, ALEXANDER NELLESSEN, TOBIAS FLINTZ, MAXIMILIAN WASSERLOOS, JÜRGEN SCHRAM

Hochschule Niederrhein, Fachbereich Chemie, Instrumentelle und Umweltschutzanalytik, Frankenberg 20, D-47798 Krefeld, Germany, schram@hs-niederrhein.de

Die chemische Analyse historischer Metall-Artefakte ist oft nur mit zerstörenden Methoden durchführbar, da sich an der Objektoberfläche meist Korrosionsschichten ausbilden, die für viele zerstörungsfreie Methoden wie Röntgenfluoreszenz oder Raman-Spektroskopie undurchdringlich sind. Die Verwendung solcher Systeme ist daher für die chemische Analyse des Objektes ohne Abtrag der Oberfläche oftmals unzureichend. Es ist jedoch nicht immer möglich historische Objekte für Forschungszwecke zu zerstören. Für die Untersuchung solcher Proben wird in dieser Arbeit eine hoch praktikable Probenahme-Technik vorgestellt, die für den Feldeinsatz geeignet ist und eine minimal invasive und schnelle Beprobung des metallischen Substrats ermöglicht. Die für direkte Messverfahren störende Korrosionsschicht bleibt dabei nahezu unverändert.

Die Grundidee der neuen Technik basiert auf anodischer Oxidation von Metallen innerhalb einer

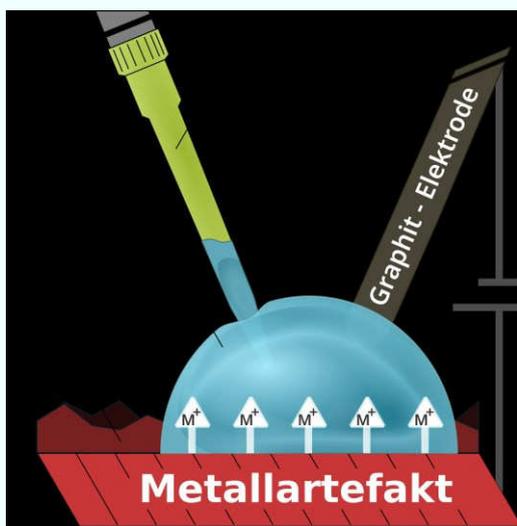


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des neu entwickelten Probenahmesystems.

Zwei-Elektrodenanordnung, wobei das historische Metallartefakt als Anode dient. Die beiden Elektroden sind über einen kleinen Elektrolyt-Tropfen verbunden, der die poröse Korrosionsschicht der Objektoberfläche durchdringt. Bei angelegtem elektrischen Potential werden Kleinstmengen der metallischen Oberfläche oxidiert und electromigrieren als Kation über den Elektrolyttropfen zur Katode. Wird der Stromfluss jedoch unterbrochen, verbleibt ein Großteil der Metallkationen im Elektrolyttropfen und kann bis zur eigentlichen Messung zwischengelagert werden, siehe Abbildung 1.

Das Verfahren benötigt nur 10 µL eines Ammoniumnitrat Elektrolyten, wodurch nur ein Bereich von etwa 4 mm² beprobt wird. Das historische Metallartefakt ist somit nur minimalst der anodischen Oxidation ausgesetzt. Des Weiteren fließt nur ein geringer elektrischer Strom mit einer Ladungsmenge von 100 mAs. Der angereicherte Tropfen wird eingesammelt und analysiert. In dieser Arbeit werden die Messergebnisse verschiedenster historischer Metallobjekte mit den vollaufschließenden Referenzanalyseverfahren verglichen. In der Umsetzung sind zunächst diverse Messing-Objekte verschiedenster Zusammensetzung untersucht worden, da es uns bei diesen Proben möglich war, ebenfalls einen nasschemischen Vollaufschluss durchzuführen.

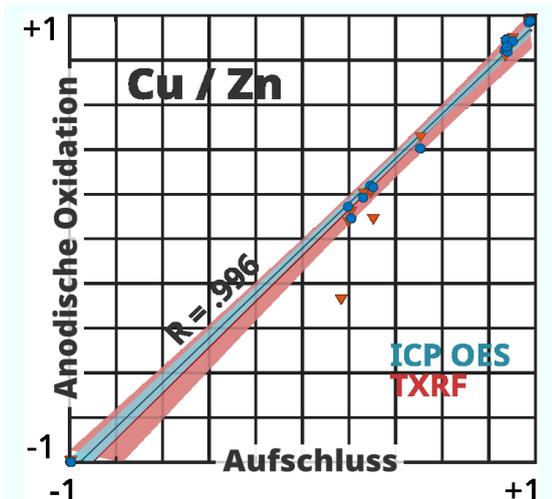


Abbildung 2: Kreuzvalidierung zwischen aufgeschlossenen Proben, die mittels ICP OES untersucht worden sind, und Proben, die mittels anodischer Oxidation und ICP OES (Kreise) und TXRF (Dreiecke) analysiert worden sind. Im Mittel ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von 0,996 und eine Geradengleichung von: $y = 1,00 - 0,04$. Das Cu/Zn Verhältnis entspricht einer Variante der Canberra-Distanz.^{1,2}

Sowohl die aufgeschlossenen, als auch die elektrochemisch angereicherten Proben sind mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz (TXRF) untersucht worden. Beide Verfahren sind zur Multielement-Analyse im Haupt- und Spurenkomponenten-Bereich geeignet. Die angereicherten Elektrolyttropfen weisen Metallionen-Konzentrationen von bis zu 5 g/L auf und sind für die weiterführende Analytik um den Faktor 1000 verdünnt worden. Eine Kreuzvalidierung zwischen aufgeschlossenen und elektrochemisch angereicherten Proben zeigt bei beiden Messsystemen eine sehr gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse, was durch ein Bestimmtheitsmaß von 0,996 und einer nicht signifikanten systematischen Abweichung statistisch gezeigt werden kann, siehe Abbildung 2.

In einer weiteren Messreihe ist die Auswirkung des eingesetzten Ammoniumnitrat-Elektrolyten, sowie die anodische Oxidation als solche, in Hinblick auf unerwünschte Veränderungen der zu untersuchenden Metallartefakte analysiert worden. Da der Elektrolyt nur in Form eines 10 µL Tropfens für ca. 10 Sekunden auf der Probe verbleibt und eine sehr geringe Ladungsmenge von 100 mAs übertragen wird, ist zu vermuten, dass sich keine signifikanten Effekte beobachten lassen. In einem Zeitraum von 3 Wochen konnten keine Veränderungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) detektiert werden, was in Abbildung 3 zu erkennen ist.

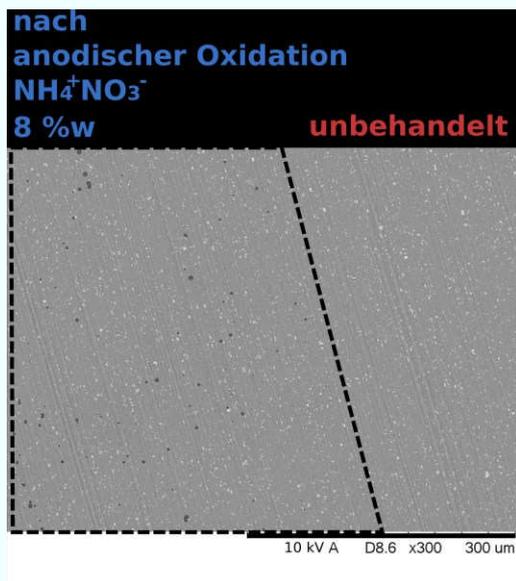


Abbildung 3: REM Aufnahme zur Überprüfung der anodischen Oxidation in Hinblick auf unerwünschte Veränderungen auf der Probenoberfläche. Nach 3 Wochen zeigen sich hierbei keine Veränderungen.

Es konnte gezeigt werden, dass das hier vorgestellte Probennahmeverfahren sehr gut als zerstörungsfreie Alternative zu einem Nasschemischen Aufschluss eingesetzt werden kann. Das System ist mobil und eignet sich daher ebenfalls für den Feldeinsatz. Des Weiteren sind die Probenahmezeiten von ca. 10 Sekunden sehr kurz gehalten, sodass ohne großen Materialaufwand eine Vielzahl von Metallartefakten beprobt werden kann.

Literatur:

- [1] Lance, G. N.; Williams, W. T. *Computer Journal* **1966**, 9, 60–64.
- [2] Renner, G.; Schmidt, T. C.; Schram, J. *Anal. Chem.* **2017**, 89, 12045-12053

EARLY ELECTRUM COINAGE – A STUDY OF THE ALLOY COMPOSITION BY MICRO-X-RAY FLUORESZENZ ANALYSIS

STEFAN RÖHRS¹, MATHIEU AVESQUE^{1,2}, UTE WARTENBERG³,
BERNHARD WEISSER⁴, INA REICHE¹

¹*Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz Schloßstr. 1A,
14059 Berlin, Germany, s.roehrs@smb.spk-berlin.de, i.reiche@smb.spk-berlin.de*

²*Polytech Clermont-Ferrand Campus Universitaire des Cézeaux, 2 Avenue Blaise Pascal,
63100 Aubière, France, avesquemathieu@yahoo.fr*

³*American Numismatic Society, 75 Varck Str. Floor 11,
New York NY 10013, U.S.A., uwk@numismatics.org*

⁴*Münzkabinett, Staatliche Museen zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, Geschwister-Scholl-Str. 6,
10117 Berlin, Germany, b.weisser@smb.spk-berlin.de*

Alloy analyses of coins are as old as the discipline of archaeometry itself (Bartel 2017, Klaproth 1803). Nevertheless, some of the most fundamental questions about early coinage remain unanswered. Especially the evolution of the geographical distribution of the use of the early coins made of electrum are currently debated (Wartenberg 2016). Some hundred archaic electrum coins from Miletus, Phocaea, Erythraea, Sardis and other places in Asia Minor or Aegean Sea dating around 7th to 5th century B.C from the Münzkabinett, Staatliche Museen zu Berlin-Preußischer Kulturbesitz were examined to determine their alloy composition. The compositional information of the coins might offer new insights into the geographical and chronological development of electrum coinage and provide a context to coins, most of which cannot be attributed to a certain mint or location.

Data of 96 electrum coins (with face values of 1 stater, 1/2, 1/3, 1/6, 1/12, 1/24, 1/48 and 1/96) had been obtained non-invasively by micro-X-ray fluorescence analysis (μ -XRF). Measurements have been carried out by means of a Bruker ARTAX spectrometer equipped with a molybdenum tube, SDD detector and a polycapillary resulting in a beam spot of about 100 μ m in diameter. A tube voltage of 50 kV and current of 300 μ A have been used. A 25 μ m molybdenum filter was used in the beam path, mainly to reduce unwanted Bragg-peaks in the spectrum. Measurements were carried out in air. Each side of a coin was measured in five individual spots for 60 s. The individual measurements were accumulated and used to calculate the average composition of one side of the coin. In a second step the average for the entire coin was calculated.

No significant difference in composition between the obverse and reverse side was observed. The average obverse / reverse (O/R) ratio of gold is 1.00 with a standard deviation of 0.04. For silver the average value is 0.99 ± 0.07 .

Josef Hammer published analytical results on the gold content of several ancient Greek and Roman coins in 1908 (Hammer 1908). The results were obtained by measurements of specific gravity. Some of the coins analysed by him were also analysed in this study and the results are compared in Fig. 1. The general trend is that the results from Hammer indicate a lower gold content compared to those of this study. Two reasons might account for this: The precise volume of the coin required for measuring the specific gravity is difficult to determine and can introduce a systematic experimental error. Additionally, inner pores of coins, as shown by Salvemini et al (2016), can enlarge the volume and reduce the specific gravity of the coin. The second reason is a possible difference between the alloy composition at the surface and the coin bulk. With non-invasive μ -XRF only the surface composition can be measured. At the surface the silver content might be decreased by the corrosion process induced by the environmental influences over time, which predominately reduces the silver with respect to gold. Both effects could account for the observed discrepancy.

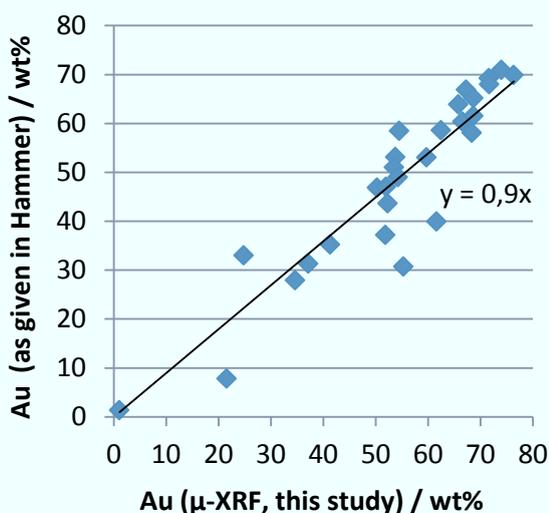


Fig. 1: Comparison of results on 31 coins by μ -XRF to the values by specific weight from Hammer

Frequency plots have been used to evaluate the alloy compositions. The compositional data had been sorted into gold content classes each 3 wt.% wide (Fig. 2 and 3). The complete data set is plotted in Fig. 2. Certain gold contents are more common than others: The most frequent compositions lie around ~ 63 -66 wt.%, ~ 53 -56 wt.% and ~ 43 wt.% gold. Compared to earlier work, the range of concentrations fits well with the composition found by Avaldi et al. (1984). However, the data from Avaldi et al. did not show the same frequency distribution. From the 96 analysed coins a certain number is attributed to particular groups,

either by production time, city or type. For an initial evaluation of the data few of these groups are discussed here: Eight coins are attributed to Phocaea (625-600 BC), five to Erythrae (550 to 500 BC), three to Miletus (600-550 BC). Another seven coins show lion's heads (facing right, with knob with multiple rays) associated with royal Lydian coinage (625-550 BC).

The eight Phocaea coins all have a composition of more than 56 wt.% and less than 70 wt.% gold, Fig. 3a.

The group of Lydian coins with lion's head has mainly a composition of less than 56 wt.% (50 wt.% to 56 wt.%) with one exception at 60 wt.% Fig. 3b. The same compositional range has been found by Cowell & Hyne (2000) who have analyzed eight royal Lydian electrum coinage (52 wt.% to 55 wt.% for seven 1/3 stater coins) and one stater coin with 57 wt.% gold. Lydian coins analysed by Vismara (1993 values taken from Cowell & Hyne) showed a higher gold content of 56 wt.% up to 66 wt.% gold. Three coins attributed to Miletus show a distinctively different composition with less gold. Here only about ~43 wt.% gold were found.

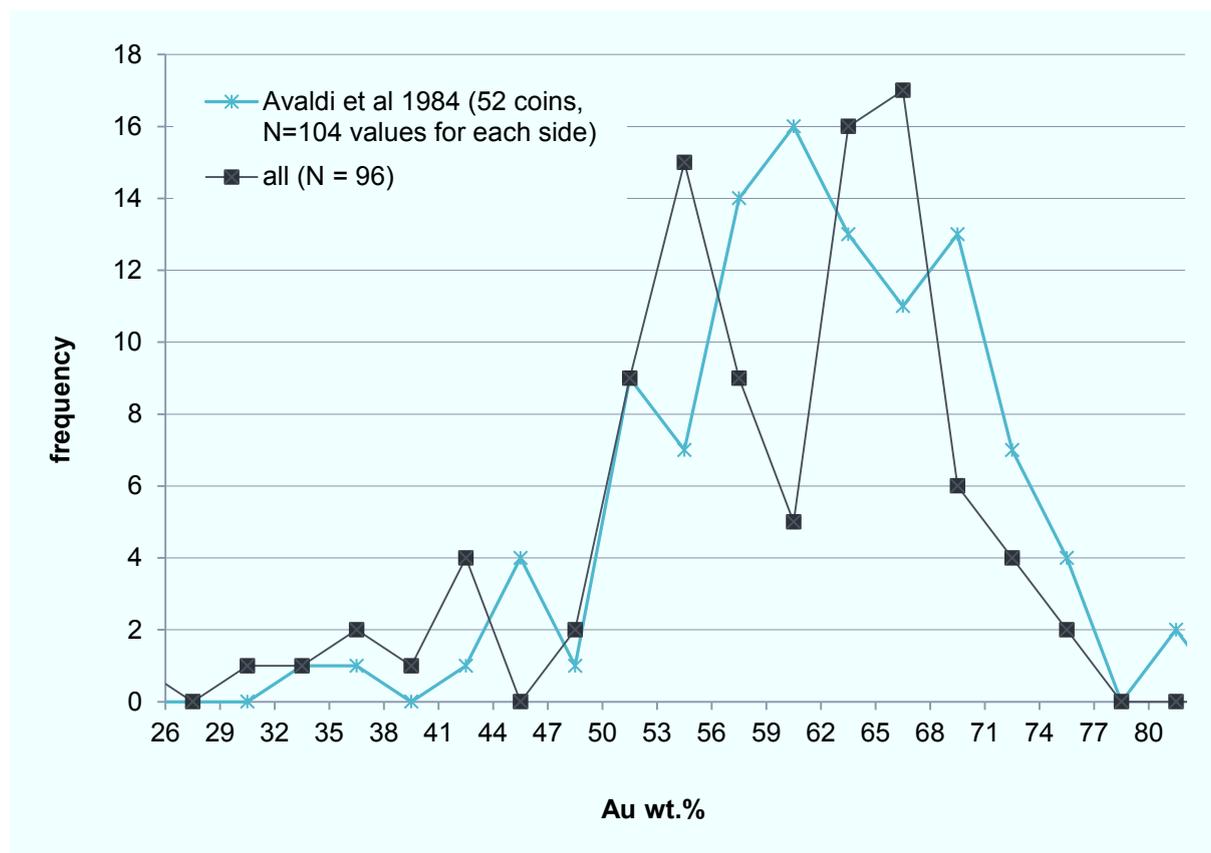


Fig. 2: Frequency plot of gold content of electrum coins compared to data from Avaldi et al. The number in brackets in the legend of the diagram indicates how many coins relate to that label.

The chemical compositions of 96 electrum coins indicated that most coins have a composition of 50 wt.% to 70 wt.% of gold. The coins from Miletus are of much lower gold content compared to royal Lydian coins or coins made in Phocaeon and Erythrae. This first interpretation of the results show that non-invasive μ -XRF analyses of electrum coinage allowed to identify characteristic compositions of very small groups of coins and to produce results concurrent with previous publications. An in-depth interpretation of this data, statistical and numismatic, is still in progress.

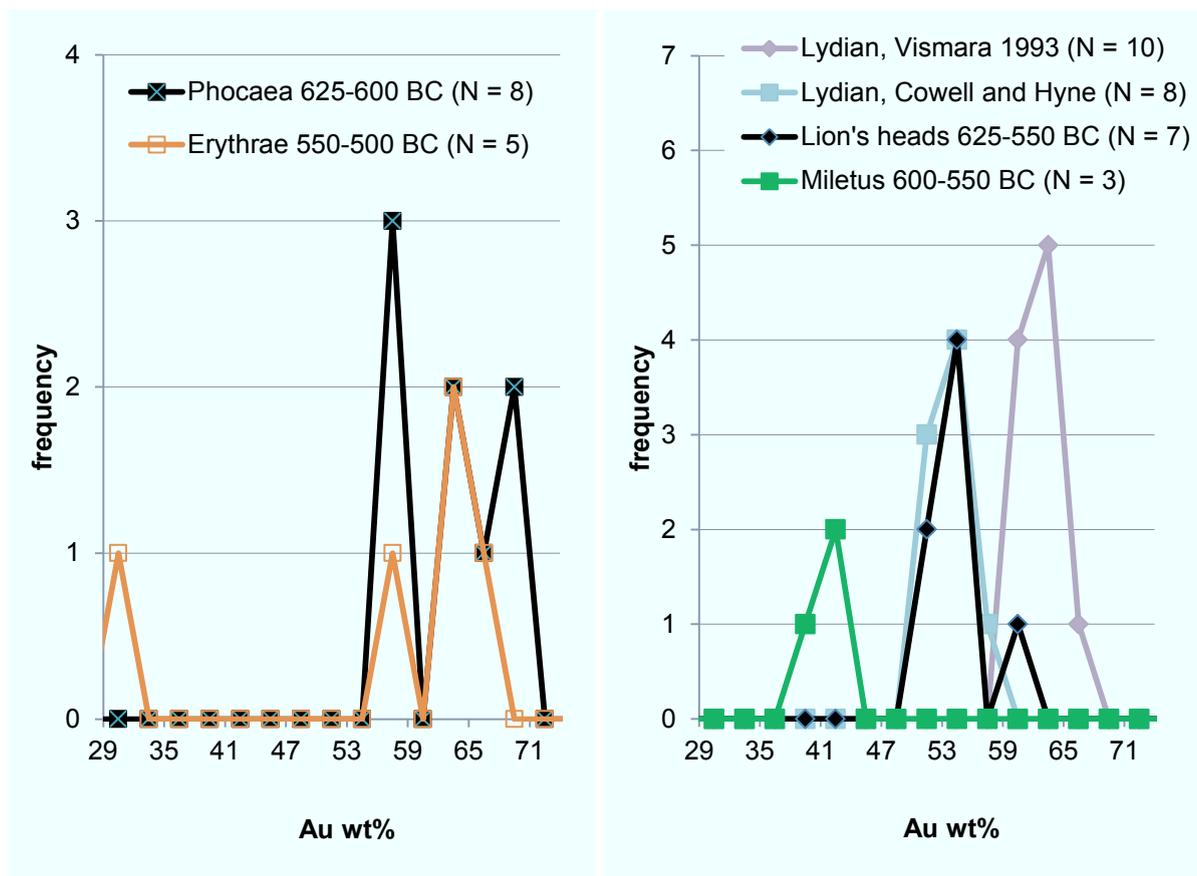


Fig. 3: a) Frequency diagram of gold content, Phocaeian coins compared to Erythrae coinage (*left*) b) Lydian coins compared to coins from Miletus (*right*). The number in brackets in the legend of the diagrams indicates how many coins relate to that label.

References

- Avaldi, L., Confalonieri, L., Milazzo, M., Paltrinieri, E., Testi, R., and Winsemann-Falghera, E., 1984, Quantitative results of XRF analysis of ancient coins by monochromatic X-ray excitation, *Archaeometry*, **26**(1), 82–95.
- Bartel, H.-G., 2017, Martin Heinrich Klaproth und die Archäometrie BBA 25, 119-136.
- Cowell, M. R., and Hyne, K., 2000, Scientific Examination of the Lydian Precious Metal Coinages, In *King Croesus' gold - Excavations at Sardis and the History of Gold Refining* (eds. A. Ramage, and P. Craddock), 169–74, British Museum Press, London.
- Hammer, J., 1908, Der Feingehalt der griechischen und römischen Münzen: ein Beitrag zur antiken Münzgeschichte, *Zeitschrift für Numismatik*, **26**, 1–144.
- Klaproth, P., 1803, XLIV. A contribution towards the assaying of coins, *The Philosophical Magazine*, **17**(67), 256–66.
- Salvemini, F., Olsen, S. R., Luzin, V., Garbe, U., Davis, J., Knowles, T., and Sheedy, K., 2016, Neutron tomographic analysis: Material characterization of silver and electrum coins from the 6th and 5th centuries BCE, *Materials Characterization*, **118**, 175–85.
- Vismara, N., 1993, *Monetazione arcaica in elettro dell'Asia Minore nelle civiche raccolte numismatiche: Donazione Winsemann Falghera*, Civiche Raccolte Archeologiche e Numismatiche, Milano.
- Wartenberg, U., 2016, Die Geburt des Münzgeldes: Die frühe Elektronprägung, *Mitteilungen der Österreichischen Numismatischen Gesellschaft*, **56**(1), 30–49.

DIE BEDEUTUNG VON RASENEISENERZEN FÜR DIE HERKUNFTSREKONSTRUKTION MITTELS EISENISOTOPEN

THOMAS ROSE¹, PHILIPPE TÉLOUK², HORST MARSCHALL¹, SABINE KLEIN³

¹ *Institut für Geowissenschaften, Goethe Universität, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main;
thomas.rose@daad-alumni.de, marschall@em.uni-frankfurt.de*

² *Univ Lyon, ENS-Lyon, Université Lyon, Lyon, France; telouk@ens-lyon.fr*

³ *Forschungsbereich Archäometallurgie, Deutsches Bergbau-Museum Bochum,
Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum; sabine.klein@bergbaumuseum.de*

Die Herkunftsbestimmung von Eisenartefakten ist integraler Bestandteil der Rekonstruktion von Austauschnetzwerken und leistet einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der sozio-ökonomischen Gliederung vergangener Gesellschaften. Da die ursprüngliche Oberfläche der Artefakte durch Korrosionsprozesse oft nicht erhalten ist, können traditionelle typologische Verfahren häufig nicht angewendet werden. Die Anwendung naturwissenschaftlicher Methoden ist daher unverzichtbar.

Für die naturwissenschaftliche Herkunftsrekonstruktion von Eisenartefakten existieren verschiedene Ansätze. Schwab et al. (2006) zeigten, dass insbesondere bei Raseneisenerzen Blei heterogen verteilt ist. Diese Heterogenität bleibt im Metall erhalten, da bis in das späte Mittelalter das Erz bei der Verhüttung nicht vollständig aufgeschmolzen wurde. Die Nutzung von Osmium-Isotopen ist ein neuerer, vielversprechender Ansatz, kann aber aufgrund der Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen nur begrenzt zwischen einzelnen Lagerstätten differenzieren (Brauns et al., 2013; Dillmann et al., 2017). Bereits seit langem bekannt und erfolgreich angewendet sind chemische Daten aus Schlackeneinschlüssen (z. B. Benvenuti et al., 2016; Dillmann et al., 2017; Disser et al., 2014). Die Notwendigkeit eines Anschnitts an unkorrodiertem Material macht diese Methode jedoch sehr invasiv.

Eisenisotope könnten eine wichtige Erweiterung des Methodenspektrums sein. Für eine Messung werden nur geringste Mengen benötigt und frühere Studien belegen eine hohe isotopische Variabilität der Lagerstätten (Abb. 1). Nach Milot et al. (2016) verändert sich die Eisenisotopie während der Verhüttung nicht. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Eisenisotopie der Barren aus den römischen Schiffswracks von Les Saintes-Maries-de-la-Mer mit der Isotopie der durch Schlackeneinschlüssen rekonstruierten Herkunftsregion Montagne Noire überein stimmt. Um Eisenisotope als Herkunftsmarker einsetzen zu können, müssen jedoch möglichst alle Vorkommen eisenisotopisch charakterisiert werden.

Raseneisenerz ist dabei ein weitgehend vernachlässigtes, aber für die Vorgeschichte äußerst wichtiges Erz (z. B. Brumlich et al., 2013; Joosten and Kars, 1999; Schwab et al., 2006). Es wird gebildet durch die Oxidation und damit verbundene Ausfällung von im Grundwasser gelösten Eisenverbindungen. Nach der Verfestigung besteht es vorwiegend aus Goethit. Dementsprechend sind unter anderem ein flacher Grundwasserspiegel und Schwankungen des Grundwasserspiegels charakteristisch für die Vorkommen (Kaczorek and Sommer, 2003; Thelemann et al., 2017). Da Eisenisotope vorwiegend durch Wechsel

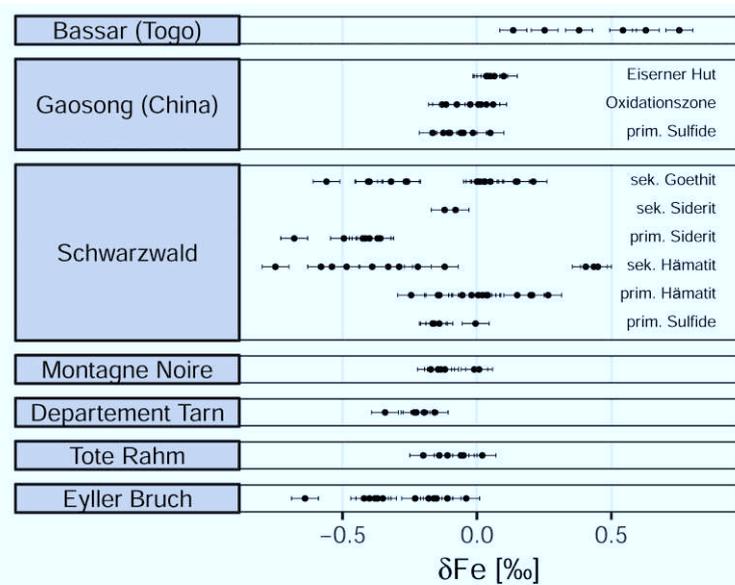


Abbildung 1: Eisenisotopenvariation bekannter Erzvorkommen und Lagerstätten-Regionen. Daten aus: Cheng et al. 2015 (Gaosong), Markl et al. 2006 (Schwarzwald), Milot 2016 (Bassar, Departement Tarn), Milot et al. 2016 (Montagne Noire). Zum Vergleich sind die Eisenisotopensignaturen der Raseneisenerzvorkommen „Eyller Bruch“ und „Tote Rahm“ dargestellt. Deutlich erkennbar ist die starke Überlappung mit Erzen aller Vorkommen mit Ausnahme von Bassar.

des Redoxzustandes fraktioniert werden (Dauphas et al., 2017), lassen die dynamischen Bildungsbedingungen eine hohe Varianz innerhalb eines Erzfeldes vermuten. Diese könnte zudem weitgehend vom geologischen Untergrund entkoppelt sein. Für eine Herkunftsrekonstruktion mittels Eisenisotopen wären dies denkbar schlechte Voraussetzungen.

In dieser Studie wurden Proben aus den Raseneisenerzvorkommen „Tote Rahm“ und „Eyller Bruch“ nahe Krefeld (Nordrhein-Westfalen) eisenisotopisch charakterisiert. Beide Vorkommen sind < 10 km Luftlinie voneinander entfernt. Während die „Tote Rahm“ in sumpfigem Gelände liegt, ist das „Eyller Bruch“ ein meliorisiertes Sumpfgebiet (Sommer, 1963). Zusätzlich wurden Materialien aus einem Verhüttungsexperiment von Maria Arians-Kronenberg (Krefeld) mit Erzen aus dem „Eyller Bruch“ beprobt.

Alle Proben wurden mittels doppelt destillierter Säuren im Reinraumlabor vollständig gelöst. Anschließend wurde das Eisen chromatographisch abgetrennt. Die Eisenisotopie wurde an der ENS Lyon mittels hoch-aufgelöster Multikollektor-Plasma-Massenspektrometrie ermittelt. Die Massenfraktionierung wurde durch Doping mit Nickel und durch Standard-Sample-Bracketing mit dem Standard IRMM-014 (Taylor et al., 1992) korrigiert. Eisenisotopenverhältnisse (z. B. $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) werden in der δ -Notation angegeben, welche den auf die Atommasseneinheit normierten relativen Unterschied zwischen einer Probe und dem Standard IRMM-014 in Promille angibt. Ein positiver Wert bedeutet dabei eine Anreicherung des schwereren Isotops in der Probe relativ zum Standard. Die doppelte Standardabweichung der Analysen beträgt 0,05 ‰.

Die Erze zeigen eine vergleichsweise hohe Variabilität von mehr als 0,5 ‰ und überlappen dadurch vollständig mit den bereits charakterisierten Vorkommen (Abb. 1). Ihr Variationsbereich in den Proben aus „Tote Rahm“ ist dabei deutlich geringer als die des „Eyller Bruch“. Dies könnte eventuell auf das deutlich kleinere Suchgebiet zurückzuführen sein. Das Erz für den Schmelzversuch sowie die dabei entstandenen Materialien sind innerhalb ihrer Standardabweichung nicht zu unterscheiden (Abb. 2).

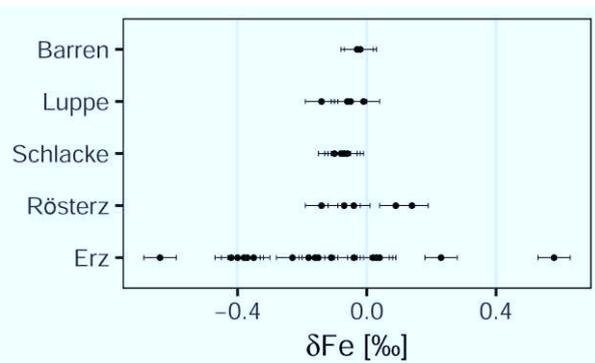


Abbildung 2: Eisenisotopie der Erze des Eyller Bruch und der daraus im Verhüttungsexperiment gewonnenen Materialien. Die starke Abnahme der Variation vom Erz zum Rösterz ist durch Beprobung eines einzelnen Rösterzbrockens im Gegensatz zu zahlreichen Erzbrocken bedingt.

Die von Milot et al. (2016) festgestellte Abwesenheit einer Isotopenfraktionierung während der Verhüttung kann daher bestätigt werden. Ebenso

unterstützen die Daten die Vermutung, dass eine deutliche eisenisotopische Variabilität innerhalb eines Raseneisenerzvorkommens besteht. Weitere Studien müssen nun zeigen, wie stark verschiedene Raseneisenerzvorkommen in ihrer Eisenisotopensignatur überlappen und durch welche Parameter sie beeinflusst wird. Bereits jetzt mahnt die Überlappung mit vielen weiteren Erzvorkommen (Abb. 1) zu großer Vorsicht bei der Herkunftsrekonstruktion mittels Eisenisotopen. Die Kombination mit anderen Methoden ist wahrscheinlich notwendig. Nur durch eine intensive Zusammenarbeit archäologischer und archäometrischer Forschung können bereits im Vorfeld die Anzahl potentieller Lagerstätten so weit wie möglich über das Ausschlussverfahren reduziert werden um die Chance für Fehlinterpretationen deutlich zu minimieren.

Literatur:

- Benvenuti, M., Orlando, A., Borrini, D., Chiarantini, L., Costagliola, P., Mazzotta, C., Rimondi, V., 2016. Experimental smelting of iron ores from Elba Island (Tuscany, Italy): Results and implications for the reconstruction of ancient metallurgical processes and iron provenance. *JASc* 70, 1–14.
- Brauns, M., Schwab, R., Gassmann, G., Wieland, G., Pernicka, E., 2013. Provenance of Iron Age iron in southern Germany: a new approach. *JASc* 40 (2), 841–849.
- Brumlich, M., Meyer, M., Lychatz, B., 2013. Archäologische und archäometallurgische Untersuchungen zur latènezeitlichen Eisenverhüttung im nördlichen Mitteleuropa. *PZ* 87 (2).
- Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O.J., 2017. Iron Isotope Systematics. *RiMG* 82 (1), 415–510.
- Dillmann, P., Schwab, R., Bauvais, S., Brauns, M., Disser, A., Leroy, S., Gassmann, G., Fluzin, P., 2017. Circulation of iron products in the North-Alpine area during the end of the first Iron Age (6 th -5 th c. BC): A combination of chemical and isotopic approaches. *JASc* 87, 108–124.
- Disser, A., Dillmann, P., Bourgain, C., L’Héritier, M., Vega, E., Bauvais, S., Leroy, M., 2014. Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: From bloomery or finery? The use of logistic regression for differentiating smelting processes. *JASc* 42, 315–333.
- Joosten, I., Kars, H., 1999. Early Historical Iron Production in The Netherlands: Estimations of the Output, in: Young, S., Pollard, A.M., Budd, P., Ixer, R.A. (Eds.), *Metals in antiquity. Proceedings of the International symposium at Harvard University, 10 to 13 September 1997*. BAR International Series 792. Archaeopress, Oxford, pp. 243–251.
- Kaczorek, D., Sommer, M., 2003. Micromorphology, chemistry, and mineralogy of bog iron ores from Poland. *CATENA* 54 (3), 393–402.

- Milot, J., Poitrasson, F., Baron, S., Coustures, M.-P., 2016. Iron isotopes as a potential tool for ancient iron metals tracing. *JASc* 76, 9–20.
- Schwab, R., Heger, D., Höppner, B., Pernicka, E., 2006. The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach. *Archaeometry* 48 (3), 433–452.
- Sommer, H., 1963. Erzsuche im Eyller Bruch, in: , Geldrischer Heimatkalender 1963, pp. 112–113.
- Taylor, P.D.P., Maeck, R., Bièvre, P. de, 1992. Determination of the absolute isotopic composition and Atomic Weight of a reference sample of natural iron. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 121 (1-2), 111–125.
- Thelemann, M., Bebermeier, W., Hoelzmann, P., Lehnhardt, E., 2017. Bog iron ore as a resource for prehistoric iron production in Central Europe — A case study of the Widawa catchment area in eastern Silesia, Poland. *CATENA* 149, 474–490.

**THE ROYAL CEMETERY OF UR:
MATERIAL ANALYSIS OF EARLY BRONZE AGE COPPER AND BRONZE
ARTEFACTS FROM THE COLLECTION OF THE UNIVERSITY OF
PENNSYLVANIA MUSEUM OF ARCHAEOLOGY AND ANTHROPOLOGY,
PHILADELPHIA**

EVELINE SALZMANN¹, SABINE KLEIN², ANDREAS HAUPTMANN²,
RICHARD L. ZETTLER³

¹*Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Geowissenschaften, Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt
(Main), salzmann@kristall.uni-frankfurt.de*

²*Deutsches Bergbau-Museum, Bereich Archäometallurgie, Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum*

³*University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology, Near Eastern section, 3260
South Street, Philadelphia, PA 19104, USA*

Ur is located in the south east of Mesopotamia, present day southern Iraq. Its location is close to the Euphrates and was in closer distance to the Persian Gulf in the third millennium BCE than today. As the flood plain of the Euphrates and Tigris is an area devoid of metal resources, the wealth of metal finds in Mesopotamia was all the more surprising and indicates an import of metals. The excavations at the cemetery of Ur lead by Sir Charles Leonard Woolley in the years of 1922-34 uncovered tremendous amounts of metal artefacts (Woolley 1934). More than 2000 tombs were discovered including 16 completely intact Royal Tombs containing large amounts of gold artefacts in association with carnelian and lapis lazuli (Zettler & Horne 1998).

Not only gold artefacts were discovered, but also copper based artefacts including tin bronzes appearing in Ur as early as the Early Dynastic IIIa period. The collection of the University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology (Penn Museum) in Philadelphia comprises a part of the enormous number of metal artefacts from Ur. The source of Mesopotamia's metals is still a matter for debate (Begemann & Schmitt-Strecker 2009). This project aims to investigate the provenance of the copper based metals found in Ur by analytical examination.

For the present project a number of 89 mounted samples were provided as a loan by the Penn Museum, which had been metallographically investigated by Samuel K. Nash some ten years ago (a volunteer at the Penn Museum). The collection of mounted samples includes 84 copper based artefacts.

As the samples were provided as mounts the analytical methods were limited to *in situ* analysis. The samples were polished and cleaned in an ultrasonic bath before analysis. The main elements were

analysed with electron microprobe at Goethe University Frankfurt (Jeol JXA 8900R). In order to achieve a bulk chemical composition of the metal more than 20 point analyses, if possible, were distributed as randomly as possible on the non-corroded fresh metal surface.

The analysis of the samples' trace element composition was performed with the ThermoScientific ELEMENT2 coupled with laserablation (Resonetics RESolution M-50) at Goethe University Frankfurt. Matrix matched standards were used for calculation of concentrations and 10 laser spots were set on the non-corroded surface of each sample.

Lead isotope composition was determined by laserablation (cf. above) combined with the ThermoScientific Neptune at Goethe University Frankfurt. A minimum of three point analyses was performed per sample. As 10 artefacts analysed in this study were also analysed by Begemann & Schmitt-Strecker (2009), these data enabled the verification of the measured lead isotope composition. The electron microprobe results revealed variable levels of arsenic, nickel, and tin. The majority of the copper based artefacts exhibits elevated concentrations of either arsenic and nickel or tin. The samples high in arsenic (up to 4 wt%) and nickel (up to 10 wt%) are therefore characterised as As-Ni-copper, as the two elements are in correlation with each other. Those samples displaying tin levels between 2 and 12 wt% are specified as Sn-bronze. A minority of samples displays elevated arsenic, nickel, and tin levels following a linear trend in the ternary diagram between the As-Ni-copper and Sn-bronze. Additionally, one artefact (31-17-352T) is described as pure copper with copper levels above 99 wt%. The trace element compositions exhibit similar trends in As-Ni-copper and Sn-bronze with smaller differences. Noteworthy are elevated levels of sulphur, cobalt, iron antimony, and lead indicating polymetallic ores as a source. The presence of iron and sulphur containing inclusions implies the use of sulphide ores for the smelting process.

From the measured lead isotope composition of the artefacts model ages were calculated with an R-script written by T. Rose according to Stacey and Kramers (1975). The majority of the As-Ni-copper artefacts exhibits model ages equalling Cretaceous geological age, whereas the Sn-bronze artefacts spread between recent and Neoproterozoic model ages. Interestingly, those samples with elevated arsenic, nickel, and tin levels forming a linear trend between As-Ni-copper and Sn-bronze are displaying a linear trend in their lead isotope composition between Mesozoic and Neoproterozoic model ages, as well. This linear trend is likely indicating a potential mixing of copper from two different sources. Therefore it is highly likely there is not only one source for the copper used for Sn-bronze production, but several. If one considers the widespread Neoproterozoic model ages at least one of the sources could be deemed in the Aravalli range in north western India, where copper deposits of Meso- to Neoproterozoic age occur (Deb et al. 1989, 1991, Deb & Sarkar 1990).

For the As-Ni-copper the major source lies in all likelihood in Oman, where copper deposits within the Samail ophiolite complex and associated nickel arsenide mineralisation are present (Begemann et al. 2010, Hauptmann 1985). A minority of the analytical data are in better accordance with copper ores

from the Ergani area in SE Anatolia (Hauptmann et al. 2002, Hirao et al. 1995, Seeliger et al. 1985, Wagner et al. 1986, 1989).

Interestingly, analysed artefacts from Oman (*Makan*) and Bahrain (*Dilmun*) do not exhibit a lead isotope signature of Neoproterozoic model age (Begemann et al. 2010, Weeks 1999). Due to this fact, the copper used for Sn-bronze production did probably not travel via *Makan* and *Dilmun* to Mesopotamia, but possibly along the Makran coast of Iran and the eastern coast of the Persian Gulf or across Iran (Begemann & Schmitt-Strecker 2009, Begemann et al. 2010). Another possible explanation, although speculative, is the protection of the copper trade as the copper from a north west Indian source might otherwise have competed with local sources on the eastern Arabian Peninsula (Begemann et al. 2010).

The results of this study emphasise that not only one major copper source, but multiple sources have to be considered for the provenance of Mesopotamia's abundance of copper based metals.

Literature

- Begemann, F., Hauptmann, A., Schmitt-Strecker, S., Weisgerber, G., 2010. Lead isotope and chemical signature of copper from Oman and its occurrence in Mesopotamia and sites on the Arabian Gulf coast. *Arabian Archaeology and Epigraphy* (21), 145–179.
- Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., 2009. Über das Frühe Kupfer Mesopotamiens. *Iranica Antiqua* (44), 1–45.
- Deb, M., Sarkar, S., 1990. Proterozoic tectonic evolution and metallogenesis in the Aravalli-Delhi orogenic complex, northwestern India. *Precambrian Research* 46 (1-2), 115–137.
- Deb, M., Thorpe, R.I., Cumming, G.L., Wagner, P.A., 1989. Age, source and stratigraphic implications of Pb isotope data for conformable, sediment-hosted, base metal deposits in the Proterozoic Aravalli-Delhi orogenic belt, northwestern India. *Precambrian Research* 43 (1-2), 1–22.
- Deb, M., Thorpe, R. I., Krstic, D., Corfu, F., Davis, D.W., 2001. Zircon U–Pb and galena Pb isotope evidence for an approximate 1.0 Ga terrane constituting the western margin of the Aravalli–Delhi orogenic belt, northwestern India. *Precambrian Research* 108 (3-4), 195–213.
- Hauptmann, A., 1985. 5000 Jahre Kupfer in Oman: Band 1: Die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit. *Der Anschnitt Beiheft* 4, Bochum.
- Hauptmann, A., Schmitt-Strecker, S., Begemann, F., Palmieri, A., 2002. Chemical Composition and Lead Isotopy of Metal Objects from the "Royal" Tomb and Other Related Finds at Arslantepe, Eastern Anatolia. *Paléorient* 28 (2), 43–69.
- Hirao, Y., Enomoto, J., Tachikawa, H. Lead Isotope ratios of Copper, Zinc and Lead minerals in Turkey - In relation to the provenance study of artefacts, in: Mikasa (Hg.) 1985 – Essays on ancient Anatolia, 89–114.
- Seeliger, T.C., Pernicka, E., Wagner, G.A., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C., Öztunalı, Ö., Baranyi, I., 1985. Archäometallurgische Untersuchungen in Nord- und Ostanatolien. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz* (32), 597–659.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* (26), 207–221.
- Wagner, G.A., Seeliger, T.C., Lorenz, I.B., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Eibner, C., Öztunalı, Ö., 1986. Geochemische und isotopische Charakteristika früher Rohstoffquellen für Kupfer, Blei, Silber und Gold in der Türkei. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz* (33), 723–752.
- Wagner, G.A., Begemann, F., Eibner, C., Lutz, J., Öztunalı, Ö., Pernicka, E., Schmitt-Strecker, S., 1989. Archäometallurgische Untersuchungen an Rohstoffquellen des Frühen Kupfers Ostanatoliens. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz* (36), 637–686.
- Weeks, L., 1999. Lead Isotope analyses from Tell Abraq, United Arab Emirates: new data regarding the 'tin problem' in Western Asia. *Antiquity* 73, 49–64.
- Woolley, L., 1934. *The Royal Cemetery: A report on the predynastic and Sargonid graves excavated between 1926 and 1931. Ur Excavations II*, London.
- Zettler, R.L., Horne, L. (Eds.), 1998. *Treasures from the Royal Tombs of Ur*, Philadelphia.

**PROVENANCING SILVER COINAGE FROM THE WESTERN MEDITERRANEAN
(4TH – 2ND CENTURIES BCE): THE CONTRIBUTION OF LEAD ISOTOPE AND
TRACE ELEMENT DATA**

K. J. WESTNER¹, T. BIRCH², F. KEMMERS¹, S. KLEIN³, H. E. HÖFER⁴, H.-M. SEITZ⁴

¹*Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Archäologische Wissenschaften, Abt. II. Norbert-Wollheim-Platz 1, 60621 Frankfurt am Main, Germany. westner@em.uni-frankfurt.de, kemmers@em.uni-frankfurt.de.*

²*Aarhus University, School of Culture and Society, Centre for Urban Network Evolutions (UrbNet). Moesgård Allé 20, 8270 Højbjerg, Denmark. t.birch@cas.au.dk.*

³*Deutsches Bergbau-Museum, Archäometallurgie. Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum. sabine.klein@bergbaumuseum.de*

⁴*Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Geowissenschaften, Facheinheit Mineralogie. Altenhöferallee 1, 60438 Frankfurt am Main, Germany. hoefer@em.uni-frankfurt.de, h.m.seitz@em.uni-frankfurt.de.*

We investigated the potential metal provenance of a suite of silver coinage from the 4th to 2nd centuries BCE Western Mediterranean using Pb isotope and trace element data. Our study retraces how the metal supply shifts in response to the transforming power relations and how this change is related to Rome's rise to the virtually uncontested ruler of the region.

Calculated Pb-Pb model ages of the samples have been used to narrow down potential metal source regions. Comparison of the Pb isotope signatures of the investigated coins with reference data of archaeologically and historically related lead and silver artefacts and associated metallurgical by-products enabled us to devise the likely provenance of their bullion. The trace element signatures particularly record technological choices, including the debasement with copper. Abundances of the compatible trace elements Au and to a lesser degree Bi relate to the geochemistry of the raw material and hence partially further substantiate provenance scenarios constructed by Pb isotope data.

Glas und Glasuren

FRÜHMITTELALTERLICHE GLASWERKSTÄTTEN AM KÖLNER HAFEN

ANDREAS KRONZ¹, KLAUS SIMON¹ UND MICHAEL DODT²

¹*Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August-Universität Göttingen*

²*Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*

Im Rahmen des DFG Projektes „Der frühmittelalterliche Hafen Kölns – Produktionsstätte und Exporthafen für Glas“ werden derzeit zahlreiche Gläser aus frühmittelalterlichem Kontext untersucht. Den Schwerpunkt bilden dabei Glaswerkstätten, die 1996-1998 auf dem Kölner Heumarkt und 2004-2012 am Alten Markt und auf dem Kurt-Hackenberg-Platz/Am Domhof ausgegraben wurden. Sie bilden den konkreten Nachweis der bisherigen Vermutung von Glashütten am Rhein, die Glasprodukte – vor allem Hohlglas – im frühen Mittelalter in die nähere Umgebung wie Krefeld-Gellep und in weitere Gebiete wie den Hellwegraum und die Nord- und Ostsee lieferte. In Köln konnten die fränkischen Glashandwerker an eine bedeutende römische Produktion anschließen, indem sie das Glashandwerk von den Römern übernahmen. Inzwischen ist auch dort eine spätrömische Glaswerkstatt ausgegraben worden, so dass sich der Nachweis der Kontinuität nicht allein auf die seit längerem bekannten Glaswerkstätten im Hambacher Forst stützen muss. Die Bedeutung der frühmittelalterlichen Glashütte Kölns wird durch die Konzentration auf den Hafen als geschlossenes Gebiet und die lange, kontinuierliche Existenz von der 2. Hälfte des 5. bis zur Mitte des 10. Jahrhunderts verstärkt. Zwar gibt es auch spätrömische Glaswerkstätten in Trier und eine schriftliche Erwähnung von frühmittelalterlichen Glashandwerkern in Mainz, jedoch fehlt hier bisher die spätrömisch-frühmittelalterliche Kontinuität. Um die Rolle Kölns als bedeutenden Exporthafen für Glasprodukte aufzuklären, werden zahlreiche frühmittelalterliche Gläser aus Orten – Häfen, Markt- und Handelssiedlungen entlang von Rhein und Main, an Nordsee und Ostsee sowie im Hellwegraum analysiert. Ergänzt werden die Analysen durch die zahlreichen bisher publizierten Glasanalysen des Umlandes wie auch weiter entfernter Gegenden, die aber noch in Kontakt mit Köln gestanden haben. Von Interesse sind hier die spätantike Glasproduktion im Hambacher Forst, die umfassend untersuchten Grabinventare von Krefeld-Gellep (Spätantike bis frühes Mittelalter), sowie die merowingerzeitlichen Gläser aus Hasselsweiler bei Jülich), die seinerzeit von K. H. Wedepohl und Koautoren beschrieben wurden (Gaitzsch et al. 2000, Wedepohl et al. 2003, Wedepohl et al. 1997, Päßgen & Wedepohl 2004). Um eine feinere Bestimmung der Glassignaturen zu erreichen und sie mit den neuen Analysen besser vergleichen zu können, wurden auch Proben früherer Untersuchungen im Hinblick auf die Spurenelemente erneut analysiert: Sie umfassen 25 Proben aus den Gräberfeld Krefeld-Gellep, 17 Proben aus Hasselsweiler, 74 Proben aus Hambach und 18 weitere spätrömische

Glasproben verschiedener rheinischer Provenienz. Damit steht ein umfassender, methodisch konsistenter und auf 68 Haupt- Neben- und Spurenelementen basierender Datensatz rheinischer Gläser aus spätantiker bis karolingischer Zeitstellung zur Verfügung.

Ergänzend wurden zur Analyse Gläser merowingischer bis karolingischer Zeitstellung, die den Objekten vom Kölner Hafen nach Form und Farben ähneln, ausgesucht. Dazu gehört eine Auswahl von Funden im Nord- und Ostseeraum, da sie doch die frühen Handelsbeziehungen z.B. über Dorestad nach Ribe, Haithabu, sowie auf die Britischen Inseln markieren.

Unter den insgesamt 282 Glasanalysen sind nur 14 Holzasche- und Holzasche-Kalk-Gläser, sowie 4 Mischgläser, ausschließlich aus dem 9. Jahrhundert oder jünger vertreten. Ebenso ist Soda-Asche-Glas nur in sehr wenigen Beispielen belegt (Abb. 1) Holzascheglas tritt nur in sehr wenigen karolingisch datierten Ausnahmen am Kölner Hafen auf, während es an der Ostsee und Unterfranken etwas häufiger vertreten ist. Soda-Kalk-Glas der Subtypen „HIMT-1“ (25 Proben) und „Levantine-1“ (17 Proben), beides Mitte bis Ende 5. Jahrhunderts auftretende Gruppen, sind ebenfalls nur untergeordnet in den untersuchten Gläsern präsent. Fast gänzlich fehlen andere frühmittelalterliche Soda-Kalk-Glasgruppen. So konnte „Egypt-2“ mit nur 3 Proben, alle jüngerer Zeitstellung (9.Jh.), festgestellt werden.

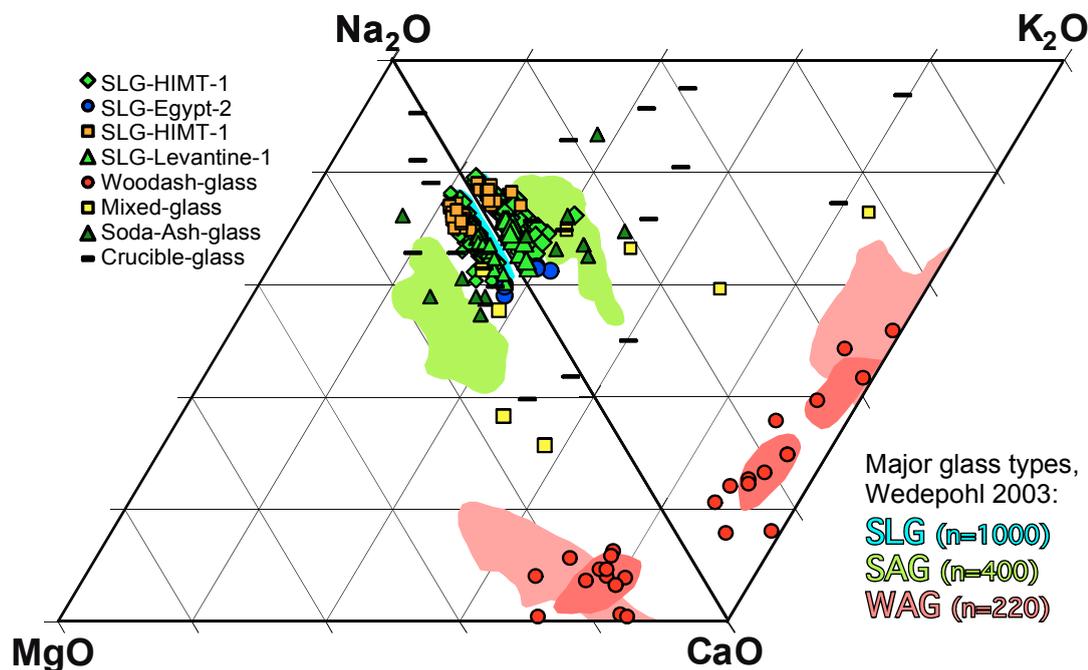


Abb. 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser in den Dreistoffsystemen $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ und $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$ zur Unterscheidung der Hauptglastypeen: Holzasche- und Soda-Asche-Glas und Mischgläser treten nur untergeordnet auf. Glasanhaftungen an Glashafeninnenwänden sind kaum auswertbar. Variationsbereiche der drei Haupt-Glastypen aus Wedepohl(2003).

Die merowingischen Gläser des Heumarktes zeigen in der Mehrzahl einen relativ einheitlichen Typus von Soda-Kalk-Glas, der weitgehend dem in der Literatur beschriebenen "weakHIMT" bzw. "HIMT-2" Typ ähnelt (Abb. 2). Dieser deckt sich mit den Gläsern von Krefeld-Gellep und einer Gruppe der spätantiken Gläser aus dem Hambacher Forst. Der Großteil der „Nicht-HIMT-2“- Glastypen wurde in den Vergleichsproben außerhalb Kölns nachgewiesen.

Bis auf Ausnahmen ist die inzwischen bekannte Vielfalt der spätantik-mittelalterlichen Glasgruppen in Köln somit nicht repräsentiert. Nicht nur formtypologisch sondern auch durch die chemische Glassignatur können Produkte anderer frühmittelalterlicher Glashütten ausgesondert und damit die Kölner Produktion schärfer gefasst werden. Ziel der weiteren Analyse im Projekt wird es sein, einzelne Produktionsgruppen noch schärfer zu fassen und zeitlich besser einzuordnen. Dabei zeichnen sich bereits innerhalb einzelner Soda-Kalk-Glas Subtypen einzelne chemische Werkstattsignaturen ab, die eine Zuordnung zum Produktionsort Köln ermöglichen könnten. Jedoch ist Altglasrecycling allgegenwärtig und mit für eine relativ große Streubreite der chemischen Zusammensetzungen innerhalb der wHIMT-Gruppe verantwortlich.

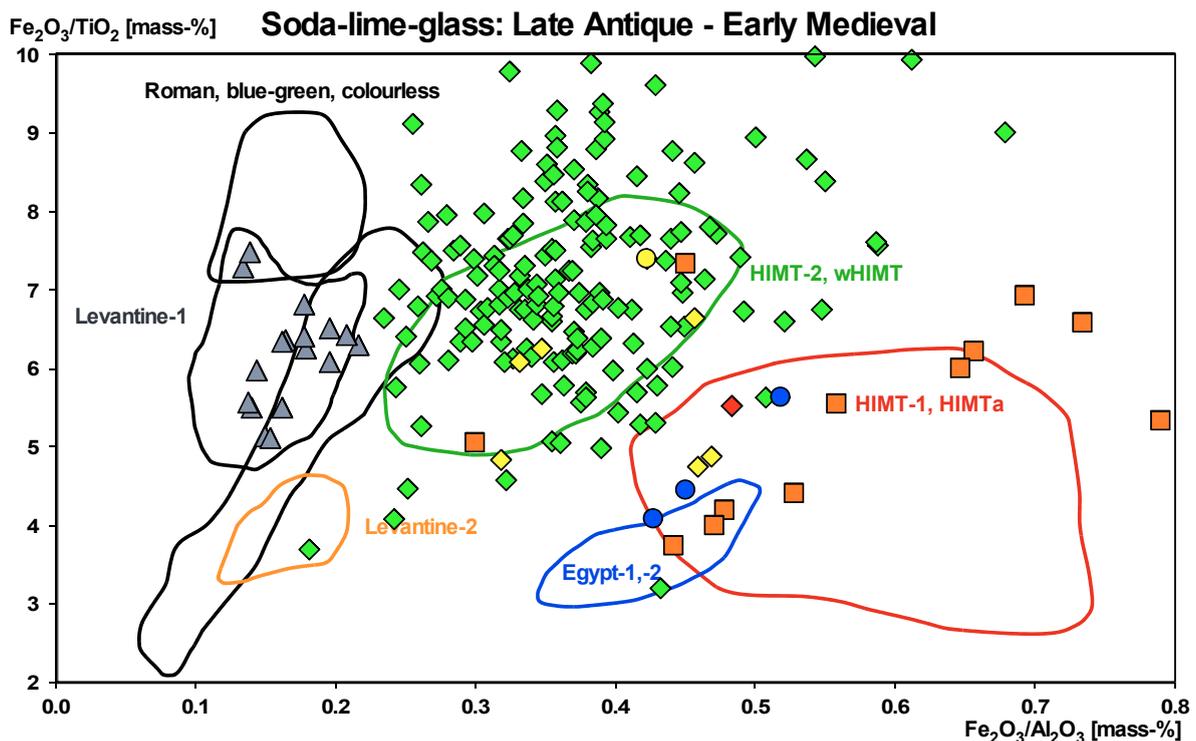


Abb. 2: Variationsdiagramm Fe₂O₃/Al₂O₃ – Fe₂O₃/TiO₂ (Masse-%): Untersuchte Gläser (nur Soda-Kalk-Glas und Mischglas) im Vergleich zu den Variationsfeldern spätantik / frühmittelalterlicher Gläser. Daten aus: Ceglia et al. 2015; Foster & Jackson 2009, 2010; Freestone et al. 2000; Gratuze 1988; Komp 2006; Kronz et al. 2016; Paynter 2006; Rehren & Brüggler 2015; Rosenow & Rehren 2014, Silvestry 2008; Silvestri et al. 2008.

Literatur:

- Ceglia A, Cosyns P, Nys K, Terryn H, Thienpont H, Meulebroeck W (2015): Late antique glass distribution and consumption in Cyprus: a chemical study, *Journal of Archaeological Science* 61, 213-222.
- Foster H E, Jackson C M, 2009: The composition of naturally coloured late Roman vessel glass from Britain and the implication for models of glass production and supply, *Journal of Archaeological Science* 36, 189-204.
- Gaitzsch W, Follmann-Schulz A-B, Wedepohl K H, Hartmann G, Tegtmeier U (2000): Spätromische Glashütten im Hambacher Forst-Produktionsort der ECVA-Fasskrüge. *Bonner Jahrbücher* 200, 81-240, (publ. 2003)
- Freestone I C, Gorin-Rosen Y, Hughes M J (2000): Primary glass from Israel and the production of glass in Late Antiquity and the early Islamic period, in: Nenna, M.-D., (ed.), 2000: *La route du verre: ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge*, Lyon, 65-83.
- Gratuzé B (1988): Analyse non destructive des objets en verre par des méthodes nucléaires. Application à l'étude des estampilles et poids monétaires islamiques, PhD-Thesis, University of Orléans.
- Komp, J, 2006: Römische Fensterglas Archäologische und archäometrische Untersuchungen zur Glasherstellung im Rheingebiet, University of Frankfurt (PhD-Thesis).
- Kronz A, Hilberg V, Simon K, Wedepohl K H (2016): Glas in Haithabu, *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters* 43, 2015, 39–58.
- Päffgen B, Karl Hans Wedepohl K H (2004) Frühmerowingerzeitliche Glasherstellung in Hassekweiler bei Jülich. *Kölner Jahrbuch* 37, 835-848, Römisch-Germanisches Museum und Archäologische Gesellschaft Köln, (publ. 2006).
- Paynter S (2006): Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham, *Journal of Archaeological Science* 33, 1037-1057.
- Rehren T, Brüggler M (2015): Composition and production of late antique glass bowls type Helle, *Journal of Archaeological Science - Reports* 3, 171-180.
- Rosenow D, Rehren T (2014): Herding cats - Roman to Late Antique glass groups from Bubastis, northern Egypt, *Journal of Archaeological Science* 49, 170–184.
- Silvestri A, Molin G, Salviulo G (2008): The colourless glass of Iulia Felix, *Journal of Archaeological Science* 35, 331-341.
- Silvestri A, (2008): The coloured glass of Iulia Felix, *Journal of Archaeological Science* 35, 1489-1501.
- Wedepohl K H (2003): Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 227 Seiten.
- Wedepohl K H, Pirling R, Hartmann G (1997): Römische und fränkische Gläser aus dem Gräberfeld Krefeld-Gellep. *Bonner Jahrbücher* 197, 177-189, (1997)
- Wedepohl K H, Gaitzsch W Follmann-Schulz A-B (2003): Glassmaking and glassworking in six Roman factories in the Hambach forest. *Annales du 15e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre AIHV 2001*, Coming, New York, 56-61, (Nottingham 2003).

ANALYSE VON KELTISCHEN GLÄSERN UND DIE FRAGE IHRER HERKUNFT

OLIVER MECKING¹, MATHIAS SEIDEL²,

¹*Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, oliver.mecking@tlda.thueringen.de*

²*Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Außenstelle Steinsburgmuseum,
mathias.seidel@tlda.thueringen.de*

Nahtlos hergestellte, verschiedenfarbige Glasarmringe waren seit der Mitte des 3. Jahrhunderts v. Chr. Bestandteil der keltischen Frauentracht in einem großen geographischen Raum zwischen Frankreich und Ungarn, Thüringen und den Alpen. Aufgrund der komplexen Technologie und den Herausforderungen bei der Beschaffung von Rohglas mutmaßlich aus dem Mediterraneum ist davon auszugehen, dass nur wenige, hochspezialisierte Glasmacherwerkstätten im Verbreitungsgebiet der Latènekultur nördlich der Alpen bestanden.

In Thüringen (Seidel 2005) und dem nördlichen Franken bilden Glasarmringe nach Umfang und Verbreitung die bedeutendste Importfundgattung der jüngeren Latènezeit (Latène C1a bis Latène D1a, Mitte bis 2. Hälfte 3. bis 1. Hälfte 1. Jahrhundert v. Chr.). Derzeit sind aus dem Raum zwischen Südhartzvorland und Grabfeld mehr als 400 ausschließlich in Bruchstücken überkommene Exemplare bekannt. Es handelt sich zumeist um Siedlungsfunde. In die kultur- und zeittypischen Brandgräber sind die Ringe nur ausnahmsweise gelangt. Aufgrund der bislang bekannten Werkstätten sowie der formenkundlichen Ansprache stammt der überwiegende Teil der bislang in Thüringen und Nordbayern gefundenen Ringe aus Oberhessen und Südbayern, zu einem geringeren Teil auch aus Böhmen, der Schweiz und den Niederlanden. Archäologische Hinweise auf eine regionale Produktion fehlen aus Thüringen. Von besonderem kulturhistorischem Interesse sind die Fragen, woher die keltischen Glasmacher das verwendete Rohglas bezogen und wie diese daraus im Rahmen einer komplexen Technologie die begehrten, stets bruchgefährdeten Schmuckstücke fertigten.

Um die Fragen zur Herkunft und zur Technologie der keltischen Glasfunde zu klären, wurden ca. 100 keltische Glasproben aus Thüringen und Nordbayern mit der LA-ICP-MS untersucht. Bei diesen Proben wurden sowohl das Grundglas als auch die Fadenauflagen analysiert.

Aufgrund der Ca, Na, Mg, K und P Gehalten wurden alle Gläser aus Soda-Kalk-Glas hergestellt. Besonders interessant sind die weißen und gelben Farbauflagen. Die gelben opaken Fadenauflagen sind gekennzeichnet durch hohe Blei und Antimonergehalte, wobei die Bleiergehalte ca. um den Faktor 10 höher liegen als die Gehalte an Antimon (Abb. 1). Die Bleiergehalte liegen im Mittel bei 26,2 Prozent PbO. Die weiße opake Farbauflage wird hauptsächlich durch hohe Antimonergehalte und deutlich niedrigere Bleiergehalte bestimmt (im Mittel bei ca. 1900 ppm). Die Antimonergehalte liegen bei beiden

Farben in einer ähnlichen Größenordnung. Die gelben Gläser haben ca. 2 Prozent Sb_2O_3 während die weißen Gläser ca. 1,8 Prozent Sb_2O_3 haben. Eine Besonderheit zeigen die gelben Gläser. Mit dem erhöhtem Bleigehalt sind auch die Gehalte für Eisen (Mittelwert: 1,87 Prozent Fe_2O_3), Arsen (Mittelwert 89 $\mu\text{g/g}$ As_2O_3), Bismut (Mittelwert 6,8 $\mu\text{g/g}$) und Silber (Mittelwert: 41 $\mu\text{g/g}$ Ag_2O) erhöht. Diese Elemente kommen mit dem Blei in das Glas und geben als Spurenelemente einen Hinweis auf die Rohstoffquelle. Aus dem nördlichen Italien hat Panighello et al. 2012 Analysen von gelben opaken Gläsern aus dem 2. Jhd. v.Chr. vorgelegt. Diese gelben Gläser sind durch hohe Bleigehalte und niedrigere Antimongehalte gekennzeichnet. Auch zeigen diese Proben ähnlich hohe Gehalte an Bismut, Silber, Arsen und Eisen. Die anderen Spurenelemente zeigen eine gute Übereinstimmung mit den keltischen Gläsern. Deswegen ist es wahrscheinlich, dass für beide Gläser die gleichen Rohstoffe genutzt wurden. Auch bei anderen Farben ergeben sich Übereinstimmungen.

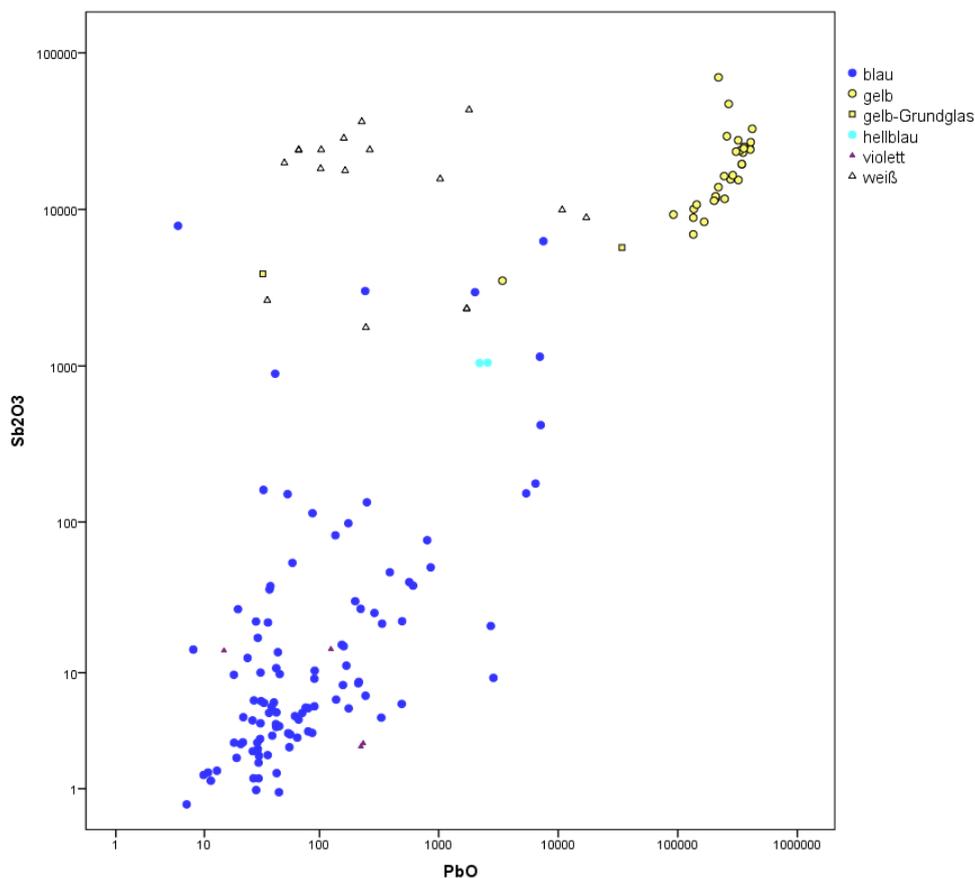


Abb. 1 Blei gegen Antimongehalte in $\mu\text{g/g}$ der untersuchten keltischen Gläser gegen die unterschiedlichen Farben der Gläser.

Eine wichtige Frage der keltischen Gläser ist die Frage der Herkunft. Dabei spielen die Strontium und Zirkongehalte eine wichtige Rolle (Abb. 2). Die Zirkongehalte kommen mit dem Sand in das Glas während das Strontium über den Kalk in das Glas kommt. Durch Sr und Zr lassen sich zwei Glästypen unterscheiden, die unterschiedliche Kalke und Sande genutzt haben. Die höheren Sr-Gehalte lassen sich am über die Nutzung von Aragonit, der in Muscheln vorkommt, erklären. Dieser Übergang

zwischen den beiden Glasstypen findet zwischen Latène C1a und Latène C1b statt. Interessant ist, dass inzwischen einige Vergleichsanalysen vorliegen, die eine Einordnung dieses Ergebnisses möglich machen. Karwowski 2004 hat eine umfangreiche Analysenserie von RFA Analysen, die an der Oberfläche oder Brüchen ausgeführt wurden, aus Österreich vorgelegt. Diese Analysen zeigen die gleichen Ergebnisse.

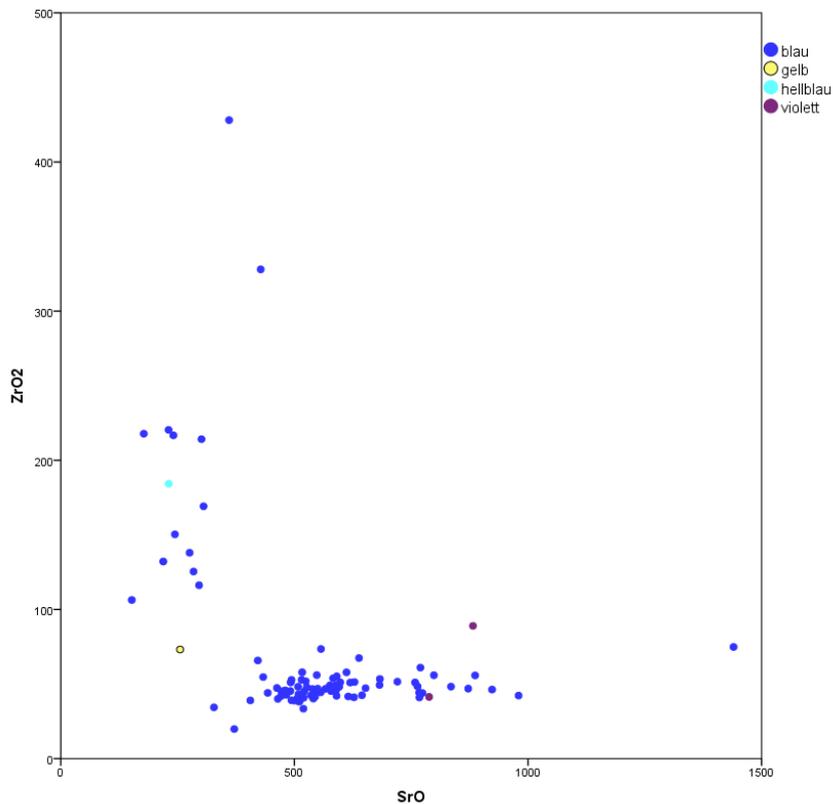


Abb. 2 Zr gegen Sr Gehalte der nicht opaken Gläsern.

Roymans et al. 2014 stellten umfangreiche Analysen mit der p-RFA aus den Niederlanden und angrenzenden Regionen vor. Auch bei diesen Proben lassen sich die Gläser in diese zwei Gruppen unterteilen. In Polen haben Purowski und Wagner 2015 latènezeitliches Glas mit LA-ICP-MS untersucht. Auch diese Proben zeigen für die Zr und Sr Gehalte das gleiche Muster. Einige Analysenserien lassen sich nur schwer mit den Daten vergleichen, weil entweder das Zirkon oder das Strontium nicht mit gemessen wurde. Wenn Zr gegen die Al aufgetragen wird, sieht man, dass niedrige Al-Werte mit hohen Zr-Gehalten einhergehen. Gleichzeitig zeigen die Sr-Werte zwei unterschiedliche Korrelationen zum Ca je nachdem welcher Glástyp verwendet wurde. Damit ergibt sich eine weitere Möglichkeit die Gläser zu unterscheiden und auch diese Daten mit Analysen aus dem Mittelmeerraum zu vergleichen. Wenn man unterschiedliche Fundregionen (Beirut: Thirion-Merle 2005), Italien (Oikonomou et al. 2018) und Griechenland (Brill et al. 1999) mit den Analysen der latènezeitlichen Proben zusammen plottet, wird deutlich, dass die Proben aus Beirut eine sehr gute Übereinstimmung mit den mitteleuropäischen Proben zeigen. Nur für Eisen ist die Übereinstimmung

schlechter. Die Ursache dafür ist, dass mit dem Kobalt Eisen in das Glas mit gelangt ist und so das Färbemittel die Eisengehalte erhöht hat. Deswegen ist es wahrscheinlich, dass das spätere latènezeitliche Glas (ab ca. Latène C1a bis C1b) als Rohglas aus der Levante importiert wurde und dann im keltischen Bereich zu unterschiedlichen Gläsern verarbeitet wurde. Einen Hinweis auf die Herkunft des anderen Glastypees geben die Analysen von Satricum, Italien (Oikonomou et al. 2018). Hier konnten durch die Zirkon und Strontiumwerte zwei Glastypeen unterschieden werden. Van Strydonck et al. 2018 legte Analysen aus Mallorca vor. Auch bei diesen Gläsern treten beide Glastypeen auf. Der Glastype mit hohen Zr und niedrigen Sr Gehalten wird dort Ägyptischen Glaswerkstätten zugeordnet. Somit wurden die Kelten zuerst mit Glas aus Ägypten versorgt und im Übergang von Latène C1a zu C1b wurde dieses Glas durch Rohglas aus der Levante ersetzt.

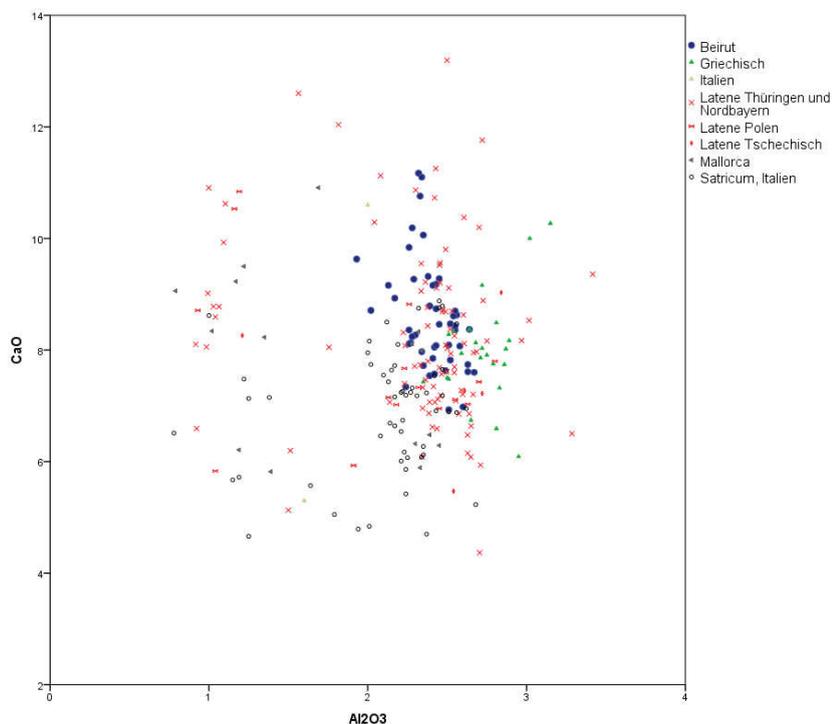


Abb. 3 CaO gegen Al_2O_3 Gehalt für unterschiedliche Fundregionen.

LITERATUR:

- KARWOWSKI, M. 2004: Latènezeitlicher Glasringschmuck aus Ostösterreich (Mitteilungen der Prähistorischen Kommission/Österreichische Akademie der Wissenschaften, philosophisch-historische Klasse 55). Wien.
- OIKONOMOU, A. et al. 2018: An archaeometric study of Hellenistic glass vessels: evidence for multiple sources. In: *Archaeological and Anthropological Sciences*, 97–110.
- PANIGHELLO, S. et al. 2012: Analysis of polychrome Iron Age glass vessels from Mediterranean I, II and III groups by LA-ICP-MS. In: *Journal of Archaeological Science* 39, 2945–2955.
- PUROWSKI, T.; B. WAGNER 2015: badania składu chemicznego szkieł odkrytych na osadzie kultury lateńskiej w podłężu koło krakowa chemical analyses of glass From the settlement of the late Tène culture in podłęże near kraków. In: *przegląd archeologiczny*, 125–146.
- ROYMANS, N. et al. 2014: La Tène glass armrings in Europe. In: *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 215–228.
- SEIDEL, M. 2005: Keltische Glasarmringe zwischen Thüringen und dem Niederrhein. In: *Germania* 83, 2005, 1–43.
- THIRION-MERLE, V. 2005: Les Verres de Beyrouth et les verres du Haut Empire dans le monde occidental: Etude archaéométrique. In: *Journal of glass studies*, 37–53.
- VAN STRYDONCK, M. et al. 2018: An archaeometric study of some pre-Roman glass beads from Son Mas (Mallorca, Spain). In: *Journal of Archaeological Science: Reports* 17, 491–499.

BRONZEZEITLICHES “HIGH MAGNESIUM GLASS“ IN MITTELEUROPA – LITHIUM UND BOR ALS INDIZIEN FÜR EINE MÖGLICHE HERKUNFT AUS WESTANATOLIEN

STEPHANIE MILDNER^{1,2}, ULRICH SCHÜSSLER², FRANK FALKENSTEIN¹,
HELENE BRÄTZ³

¹ *Vor- und Frühgeschichtliche Archäologie, Institut für Altertumswissenschaften, Universität Würzburg, Residenzplatz 2, 97070 Würzburg, stephanie.mildner@uni-wuerzburg.de/frank.falkenstein@uni-wuerzburg.de*

² *Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung, Institut für Geographie und Geologie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, uli.schuessler@uni-wuerzburg.de*

³ *Geozentrum Nordbayern, Universität Erlangen, Schloßgarten 5, 91054 Erlangen, braetz@geol.uni-erlangen.de*

Mit mehr als 3500 Glasperlen aus über 300 bronzezeitlichen Fundzusammenhängen des 14. - 9. Jhs. v. Chr. wurde für das älteste Glas Mitteleuropas eine umfassende Bestandsaufnahme erstellt. Das Fundspektrum reicht von einfarbig blauen kleinen Ringchenperlen über größere ring- oder kugelförmige Perlen bis hin zu tönnchenförmigen Perlen mit weißer Spiralfadeneinlage oder blau-weißen Noppen- und Augenperlen. In der Regel finden sich die Glasperlen in Gräbern, gelegentlich in Siedlungen und vereinzelt in Horten. Ihr häufiges Auftreten in besonders reich ausgestatteten Gräbern zeigt, dass es sich um Prestigeobjekte handelte, vergleichbar mit Funden aus Gold oder Bernstein.

Um Fragen zur Herkunft und Distribution der Glasperlen zu klären, wurden 326 Glasperlen archäometrisch untersucht (Abb. 1a). Die Haupt- und Nebenbestandteile des Glases wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMPA), eine Auswahl aussagekräftiger Spurenelemente und die Seltenerd-elemente mit einem Laserablations-Massenspektrometer (LA-ICP-MS) analysiert.

Der Großteil der analysierten Perlen ist den beiden bekannten bronzezeitlichen Glastypen zuzuordnen, dem “High Magnesium Glass“ (HMG) und dem Typ “Low Magnesium High Potassium“ (LMHK) [1]. Daneben konnte ein neuer Glastyp abgegrenzt werden, der analog zu den anderen Definitionen als „High Potassium Glass“ (HKG) bezeichnet wurde (Abb. 1b). Dieser Typ zeigt im Vergleich zum LMHK-Glas bei gleichfalls niedrigen MgO-Werten sehr hohe K₂O-Gehalte bis zu 20 Gew.%, aber deutlich geringere Na₂O-Gehalte. Mit bisher wenigen Exemplaren ist das HK-Glas auch an Funden aus Frattesina (Italien), Sierentz (Elsass) und Řepín (Böhmen) nachweisbar [2-5]. Für die bronzezeitlichen Gläser ist daher nicht nur von zwei sondern von drei verschiedenen Alkaliquellen auszugehen.

119 der analysierten Glasperlen sind dem Typ HMG zuzuweisen, ein Natron-Kalk-Glas, für das als Flussmittel eine maritime natriumreiche Pflanzenasche verwendet wurde. Der Anteil Sand-typischer Spurenelemente in den Glasanalysen zeigt, dass als Silicium-Lieferant keine Quarzbruchstücke, sondern ein relativ reiner Quarzsand mit leichten Verunreinigungen diente. Mit Hilfe dieser sandbezogenen Elemente ließen sich fünf Untergruppen HMG-1a, -1b, -1c, -2a, -2b definieren, die das Schwermi-

neralspektrum verschiedener Sande widerspiegeln. Eindeutige Unterschiede sind bei Ti, Zr, Nb, Ta, W und U zu beobachten (Abb. 2). Neben dem Sand unterscheiden sich die Gruppen aber auch hinsichtlich ihrer Flussmittel. Drei der fünf Untergruppen weisen vergleichsweise hohe Li- und B-Gehalte auf (Abb. 3a), die zumindest für HMG-1b mit dem Na₂O-Gehalt korrelieren (Abb. 3b) und daher vermutlich auf die verwendete Pflanzenasche bzw. den Nährboden der Pflanzen zurückzuführen sind, der entsprechend Li- bzw. B-reich gewesen sein dürfte.

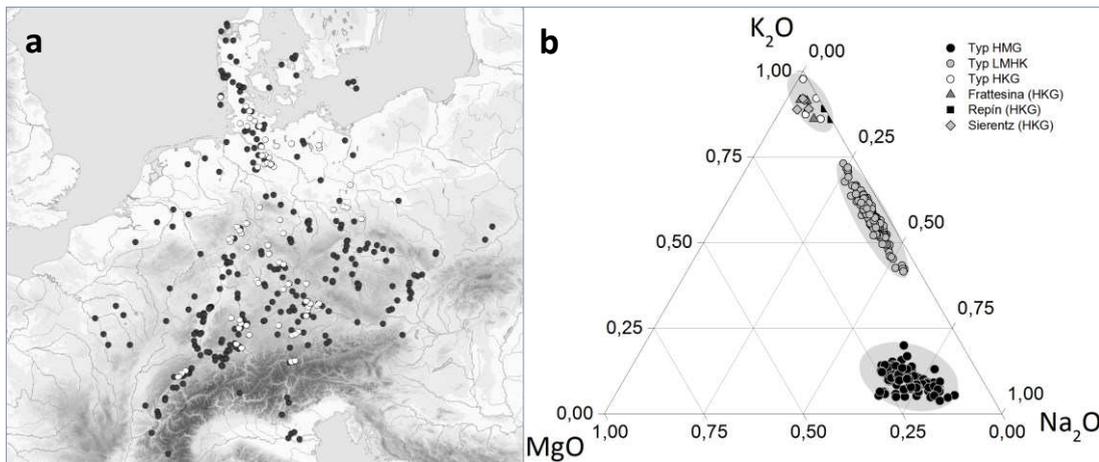


Abb. 1: (a) Verbreitung der bronzezeitlichen Glasperlen in Mitteleuropa (weiße Punkte = Fundstellen mit Perlen, die archäometrisch untersucht wurden); (b) Dreieck MgO-K₂O-Na₂O zur Klassifikation von bronzezeitlichem Glas.

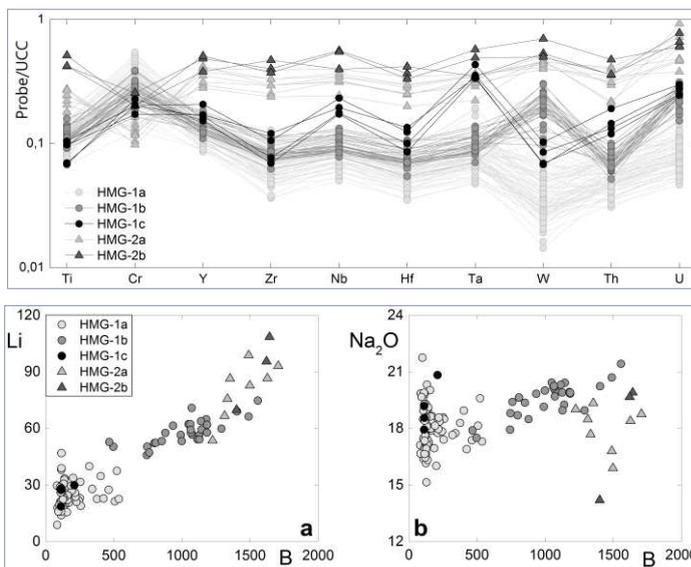


Abb. 2: HMG-Untergruppen im Chondrit normierten [6] Spurenelementmuster aussagekräftiger sandbezogener Elemente.

Abb. 3: HMG-Untergruppen im Diagramm Li vs. B (a) und Na₂O vs. B (b), Na₂O in Gew.%, Li und B in ppm.

Eine lokale Herstellung des mitteleuropäischen Glases ist auf Grund fehlender Nachweise von Glasöfen, Werkzeugen, Gusstiegeln oder Produktionsabfällen nicht belegbar. Daher wird hinsichtlich der Herkunft des Glases von einem Import aus anderen, glasproduzierenden Regionen ausgegangen. Die jüngsten Forschungen an dänischen bronzezeitlichen Glasperlen weisen in Richtung Mesopotamien [7, 8]. Aber obwohl das mitteleuropäische HM-Glas in seiner Hauptzusammensetzung gut mit den Gläsern aus dem Mittelmeerraum und dem Vorderen Orient vergleichbar ist, lassen sich mit Hilfe zahlreicher aussagekräftiger Spurenelemente eindeutige Unterschiede zwischen den mitteleuropäischen

Gläsern und Vergleichsgläsern aus Ägypten und Mesopotamien belegen. Während die Gruppen HMG-1a + b + c sowie die meisten der dänischen Glasperlen im Zr-Ti und im La-Cr Diagramm Ähnlichkeiten zu den nord-/mittelmesopotamischen Gläsern aus Nuzi und Tell Brak aufweisen, aber deutlich höhere Werte zeigen (Abb. 4a + b), sind sie hinsichtlich ihrer Nd- und Sr-Gehalte offensichtlich eher mit den ägyptischen Gläsern aus Amarna und Malkata vergleichbar (Abb. 4c).

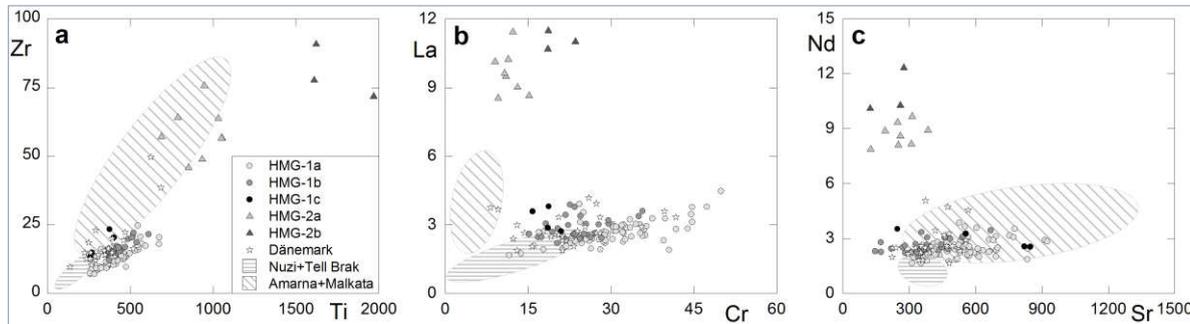


Abb. 4: HMG-Untergruppen und dänische bronzezeitliche Glasperlen [7] im Vergleich mit Gläsern aus Amarna + Malkata, Ägypten und Nuzi + Tell Brak, Mesopotamien [9]. (a) Zr vs. Ti, (b) La vs. Cr, (c) Nd vs. Sr; Elemente in ppm.

Mit weiteren Element-Korrelationen fällt auf, dass trotz gewisser Ähnlichkeiten auch erhebliche Unterschiede zu den Gläsern aus Ägypten und Mesopotamien vorhanden sind. HMG-1b + c und HMG-2a + b besitzen deutlich abweichende W- und U-Gehalte (Abb. 5a) und auch die Al_2O_3 -Werte sind bei den mitteleuropäischen und dänischen Gläsern deutlich höher als beim mesopotamischen Glas (Abb. 5b). Zwar ist ein Teil der mitteleuropäischen und dänischen Gläser hinsichtlich ihrer Li- und B-Gehalte mit mesopotamischem Glas vergleichbar, die Masse fällt jedoch durch zum Teil stark erhöhte Li- und B-Werte auf (Abb. 5c). Eine Herkunft bzw. der Import des mitteleuropäischen Glases oder dessen Rohstoffe aus diesen Regionen zumindest für die untersuchten Perlen auszuschließen.

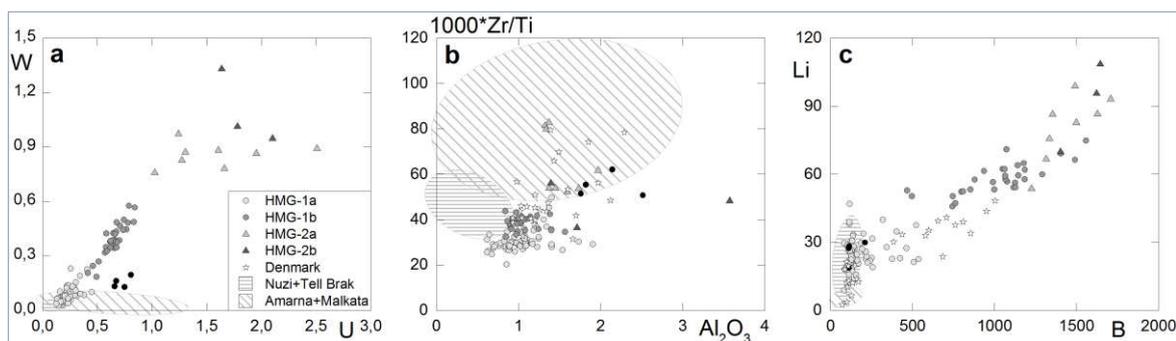


Abb. 5: HMG-Untergruppen und dänische bronzezeitliche Glasperlen [7] im Vergleich mit Gläsern aus Ägypten (Amarna + Malkata) und Mesopotamien (Nuzi + Tell Brak) [9]. (a) W vs. U, (b) $1000 \cdot Zr/Ti$ vs. Al_2O_3 , (c) Li vs. B; Elemente in ppm.

Die deutlich erhöhten Li- und B-Gehalte, die weder bei ägyptischen noch mesopotamischen Gläsern zu beobachten sind, könnten einen neuen Hinweis auf die Herkunft der Gläser geben. Vergleichbare Elementanreicherungen sind bei byzantinischen Natron- bzw. Soda-Asche-Gläsern des 8. - 15. Jhs. aus Anatolien nachweisbar. So zeigen die HBAI-Gläser („high-boron and high-alumina glass“) aus Pergamon (Westanatolien) und Hişn al-Tināt (Zentralanatolien) sowie die Blei-Alkali-Glasuren aus Iznik (Nordwestanatolien) ähnlich hohe Li- und B-Gehalte wie HMG-1b und HMG-2a + b (Abb. 6). Für die anatolischen Gläser sind die Li- und B-Gehalte in Verbindung mit dem Flussmittel nachweislich auf die großen Bor-Lagerstätten in Westanatolien zurückzuführen [12]. Das zeigt, dass neben der gleichzeitigen Produktion normaler Natron-Gläser nach traditioneller römischer Rezeptur anscheinend eine eigene byzantinische Glasindustrie in Westanatolien existierte. Die Verbindung zwischen byzantinischem Glas mit hohem B-Gehalt und Westanatolien wurde erstmals von Brill für Pflanzenascheglas aus Griechenland vorgeschlagen [13].

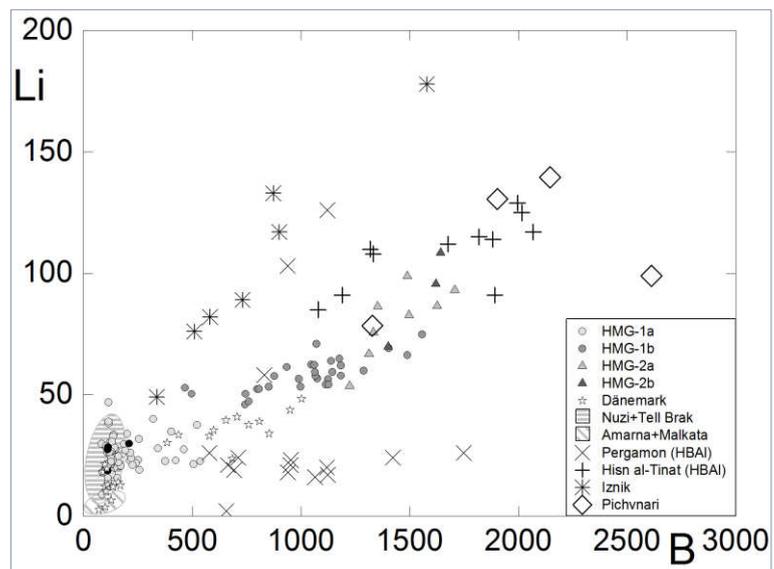


Abb. 6: HMG-Untergruppen und dänische bronzezeitliche Glasteile [7] im Vergleich mit Gläsern aus Ägypten (Amarna + Malkata) und Mesopotamien (Nuzi + Tell Brak) [9] sowie byzantinische Gläser aus Anatolien (Pergamon [10], Hişn al-Tināt [11] und Iznik [12]) und eisenzeitliche Gläser aus Georgien (Pichvnari [14]) im Diagramm Li vs. B. Elemente in ppm.

Darüber hinaus sind auch ältere Pflanzenasche-Gläser bekannt, deren hohe B-Gehalte mit der verwendeten Pflanzenasche in Verbindung gebracht werden können [14]. Sie stammen aus einem Gräberfeld in Pichvnari (Schwarzmeerküste Georgien) aus dem 5. Jh. v. Chr. Ihre Nähe zu den Bor-Lagerstätten in Westanatolien könnte als Indiz dafür gesehen werden, dass Halophyten von Salzseen aus Westanatolien verwendet worden sind.

Von den bislang wenigen Funden bronzezeitlichen Glases aus Anatolien liegen noch keine Spurenelement-Analysen vor. Eine Herkunft der mitteleuropäischen HM-Gläser oder ihrer Rohstoffe aus Westanatolien ist für die Bronzezeit daher noch nicht endgültig belegt. Aber auf Grund der Indizien, die Li und B als Fingerabdruck der westanatolischen Bor-Lagerstätten in den byzantinischen Gläsern hinterlassen haben, muss dies ernsthaft in Betracht gezogen werden.

LITERATUR

- [1] Henderson 1988: *Antiquity* 62, 435–451.
- [2] Angelini et al. 2004: *J. Arch. Sci.* 31, 1175–1184.
- [3] Plouin et al. 2012: *Colloque de l'AFAV*, Metz, 2011, 11–36.
- [4] Towle et al. 2001: *Padusa* 37, 7–68.
- [5] Venclová et al. 2011: *Archeologické rozhledy LXIII*, 559–585
- [6] Boynton 1984, In: Henderson 1984: *Rare Earth Element Geochemistry*, 63–114.
- [7] Varberg et al. 2015: *J. Arch. Sci.* 54, 168–181.
- [8] Varberg et al. 2016: *J. Arch. Sci.* 74, 184–194.
- [9] Shortland et al. 2007: *J. Arch. Sci.* 34, 781–789.
- [10] Rehren et al. 2015: *J. Arch. Sci.* 55, 266–279.
- [11] Swan et al. 2017: *Archaeometry* June 2017, 1–26.
- [12] Tite et al. 2016: *Archaeometry* 58, 57–67.
- [13] Brill 2002, In: Kordas 2002: *Hyalos, Vitrum, Glass*, 11–19.
- [14] Shortland/Schroeder 2009: *Archaeometry* 51, 947–965.

TIEF INS GLAS GESCHAUT...
DAS POTENZIAL ZERSTÖRUNGSFREIER ANALYSEMETHODEN AM BEISPIEL
SPÄTANTIKER FIGÜRLICH GRAVIERTER GLÄSER

STEFANIE NAGEL¹, BOAZ PAZ², SONJA BEHRENDT²

¹ *Georg-August-Universität Göttingen, Christliche Archäologie und Byzantinische Kunstgeschichte, Nikolausberger Weg 15, 37073 Göttingen, stefanie.nagel85@gmail.com*

² *Paz Laboratorien für Archäometrie, Planiger Straße 34, Haus 18/19, 55543 Bad Kreuznach, info@paz-lab.de*

In der Spätantike (spätes 3. bis 5. Jh.) erfreuten sich farblose Glasgefäße mit graviertem Figuren- und Inschriftendekor im gesamten Römischen Reich großer Beliebtheit. Uns liegen aktuell weit über 350 Zeugnisse dieser herausragenden Handwerkskunst vor. Die Fundorte konzentrieren sich derzeit im Gebiet des ehemaligen Weströmischen Reiches, wenngleich in jüngster Zeit auch vermehrt Funde in den Balkanländern, in Griechenland und an der Westküste Kleinasiens zu Tage treten. Produktionszentren werden in Rom, dem Golf von Neapel, Oberitalien und im Rheinland vermutet. Die gläsernen Bildträger können anhand der technisch-stilistischen Charakteristika der Gravuren in verschiedene Gruppen unterteilt werden, die in der Literatur mit diversen Notnamen (z. B. Wint-Hill-Gruppe, Igelkopfguppe) versehen werden.

Insbesondere der reiche Bilderschatz, der sowohl Szenen aus dem profanen Bereich (v. a. Jagden) und der griechisch-römischen Mythologie, als auch Darstellungen aus biblischen Erzählungen sowie von christlich-repräsentativem Charakter umfasst, übte seit jeher eine besondere Faszination auf Sammler und Forschende gleichermaßen aus. Trotz der Omnipräsenz figürlich gravierter Gläser in Katalogen und Aufsätzen, fehlte bis heute eine ganzheitliche Studie zu dieser quantitativ wie qualitativ bedeutenden Denkmälergruppe. Eine solche wurde nun im Rahmen eines archäologischen Promotionsprojektes (2014-2018) vorgelegt. Im Bestreben, die grundlegenden Fragen zu dieser für die Spätantike so bezeichnenden Werkgruppe durch eine interdisziplinäre Herangehensweise einer neuen, zeitgemäßen Betrachtung zu unterziehen, wurden auch naturwissenschaftliche Analyseverfahren einbezogen. Da sich die fragilen Glasgefäße über diverse Museumssammlungen verteilen und ein Großteil intakt oder nahezu vollständig erhalten ist, besteht die derzeit einzige Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung einer statistisch relevanten Anzahl dieser Artefakte zu bestimmen, aus zerstörungsfreien Vor-Ort-Analysen. Im Rahmen des genannten, von der DFG geförderten Forschungsprojektes wurde dies erstmals an über 100 Gefäßen und Fragmenten aus dem Bestand von insgesamt 17 europäischen Museen mittels der Methode der portablen Röntgenfluoreszenzanalyse (p-RFA) sowie im Hinblick auf technologische und konservierungswissenschaftliche Fragen mittels digitaler 3D-Keyence-Mikroskopie realisiert (Abb. 1 und 2). Angaben zur chemischen Zusammen-

setzung gehören inzwischen zu einer vollständigen Dokumentation archäologischer Artefakte dazu. Darüber hinaus war das Ziel der Untersuchungen, folgende Fragen zu beantworten: Lassen sich die figürlich gravierten Gefäße anhand der Materialanalyse in verschiedene Glasgruppen unterteilen und inwiefern können diese in den Bestand der bereits identifizierten römischen Glassorten eingeordnet werden? Bilden die Gläser mit stilistischen Gemeinsamkeiten auch in ihrer chemischen Komposition eine homogene Gruppe? Lassen sich gegenüber den früher datierten (2./3.Jh.) figürlich gravierten Gläsern Tendenzen veränderter Glasrezepturen erkennen?



Abb. 1 Analyse eines gravierten Glases mittels pRFA im LVR-Landesmuseum Bonn, Foto: B.Paz

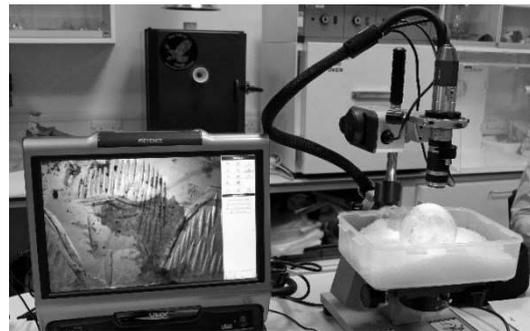


Abb. 2 Untersuchung eines gravierten Glases mit dem 3D-Keyencemikroskop im British Museum London, Foto: S. Nagel

Wie jede andere Analysemethode, hat auch die portable Röntgenfluoreszenzanalyse Vor- und Nachteile. In Hinblick auf die Aussagekraft und Interpretation der Resultate ist daher eine kritische Auseinandersetzung mit den derzeitigen Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode unerlässlich. Von Vorteil sind diesbezüglich die bereits angesprochene Vor-Ort-Analyse sowie der zerstörungsfreie Charakter. Werden Artefakte unter Anwendung minimalinvasiver und zerstörender Verfahren (z.B. ICP-AES) meist nur an einer Stelle beprobt, bietet der Einsatz der p-RFA zudem die Möglichkeit, unterschiedliche Bereiche des Objektes zu untersuchen. Da es keine Beschränkungen durch die Abmaße einer Probenkammer gibt, können ferner sehr große Gegenstände analysiert werden. Analysebedingungen unter Vakuum entfallen wie beispielsweise bei der RFA und EPMA. Je nach Material und Anzahl der Messpunkte nehmen die Messungen nur einige Sekunden bis wenige Minuten in Anspruch.

Speziell für die Messung von Glas bestehen bei der p-RFA allerdings Einschränkungen, die sich hauptsächlich aufgrund von physikalischen Parametern, wie z. B. der geringen Röntgenfluoreszenzausbeute der leichten Elemente (Ordnungszahl < 11), geometrischer Faktoren und technischer Komponenten (Filtermaterial, Detektorfenster, Anodenmaterial der Röntgenröhre) ergeben. Somit bestand die analytische Herausforderung in der Entwicklung eines in situ-Messverfahrens zur Bestimmung des Gesamtelementgehaltes der silikatischen Matrix. Im Rahmen der Methodenentwicklung zur zerstörungsfreien Analyse der figürlich gravierten Gläser mittels pRFA wurden

umfangreiche Optimierungen zur Quantifizierung der Elementgehalte in der Glasmatrix durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels eines portablen Röntgenfluoreszenzanalysegerätes (Niton XL3t GOLDD+) der Firma Thermo Fisher Scientific an der Oberfläche der Gläser. Das Gerät verfügt über einen energiedispersiven Siliziumdrift-detektor. Die 50 kV-Röntgenröhre ist mit einer Silberanode ausgestattet, die zu verbesserten Nachweisgrenzen bei den leichten Elementen führt. Mit Hilfe der im Analysator eingebauten CCD-Kamera wurden die einzelnen Messpunkte dokumentiert. Der Durchmesser des Messflecks kann bei dem verwendeten Gerät zwischen 8 und 3 mm variiert werden. Zur Modifizierung der werkseitig eingestellten Kalibrierung wurden im Messmodus ‚Mineralien‘ verschiedene Sets erstellt. Die Quantifizierung der leichten Elemente, insbesondere des Natriums und Magnesiums, wurden über die Veränderung des Messaufbaus und der Verwendung eines konstanten Heliumgasstroms von 100 psi ermöglicht. Die Validierung der Methode erfolgte über Einmessung zertifizierter Glasreferenzmaterialien und über gemessene Referenzmaterialien aus dem Corning Museum of Glass (Corning A, B und D). Die Repräsentativität der erhaltenen Ergebnisse wurde über Vergleichsmessungen mit anderen Analyseverfahren (ICP-AES, EMPA, SEM) gewährleistet. Da die Gerätesoftware eine Quantifizierung bis zum Natrium nicht vorsieht, erfolgte die Bestimmung der leichten Elemente unter Berücksichtigung der Nettointensitäten.

Insgesamt wurde die chemische Zusammensetzung von 102 spätantiken Glasartefakten bestimmt. Für die Messungen der spätantiken figürlich gravierten Gläser mittels pRFA wurden stets Gefäßbereiche ausgewählt, die möglichst keine oder nur wenige mit bloßem Auge sichtbare Korrosionsspuren aufwiesen. In Abhängigkeit von der Gefäßgröße wurden bis zu 10 Messungen pro Objekt an unterschiedlichen Stellen vorgenommen. Um die Auswirkungen der Korrosion auf die Analyseergebnisse besser beurteilen zu können, wurden bei einigen Gläsern zusätzlich die stärker korrodierten Flächen analysiert. Folgende Haupt-, Neben-, und Spurenelemente wurden bestimmt: Silizium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Kalium, Kalzium, Mangan, Eisen, Titan, Phosphor, Antimon, Barium, Kupfer, Blei, Zink, Zinn, Rubidium, Strontium und Zirkonium.

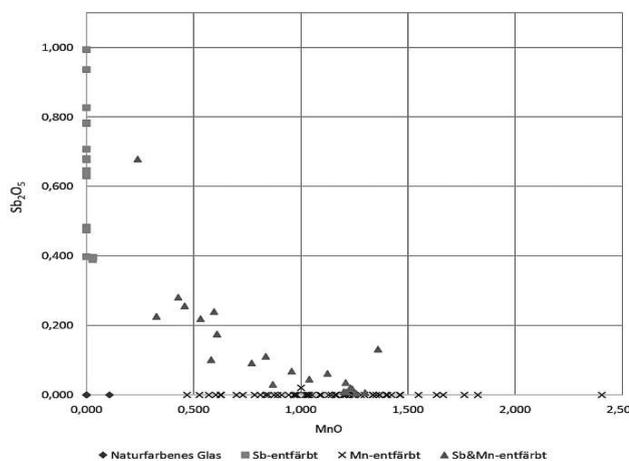


Abb. 3 Antimon(V)-oxid vs. Manganoxid zur Einteilung der Gläser nach verwendetem Entfärber.

Bei den untersuchten Gläsern handelt es sich ausschließlich um Soda-Kalk-Gläser, die sich entsprechend des verwendeten Entfärbers in vier Gruppen untergliedern lassen (Abb. 3): 1. Sb-Gruppe, 2. Sb&Mn-Gruppe, 3. Mn-Gruppe, 4. kein Entfärber (naturfarbendes Glas). Die Analyseergebnisse zeigen, dass sich die anhand stilistischer Kriterien und archäologischer Befunde ins 2.-3. Jh. datierten schnittverzierten Gläser (Sb-Gruppe) auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich von den

spätantiken (4./5. Jh.) Exemplaren unterscheiden lassen. Für 21 Gläser konnte zudem die Verwendung von Altglas nachgewiesen werden (Sb&Mn-Gruppe). Neben dem Vorhandensein beider Entfärber bilden u. a. die erhöhten Blei- und Kupferwerte sowie die vorliegenden großen Schwankungen in den Kalzium- und Aluminiumoxidkonzentrationen Indizien für den Recyclingprozess (Foster et al. 2010, Freestone 2015, Jackson et al. 2016). Interessanterweise handelt es sich bei diesen Gläsern ausschließlich um ritzgravierte Gefäße (v. a. Wint-Hill-Gruppe), die ins späte 3. bis zur Mitte des 4. Jh. datiert werden. Die überwiegende Mehrheit (58 Stück) der analysierten Gläser aus dem 4. und 5. Jh. wurde hingegen mit Mangan entfärbt (Mn-Gruppe), wobei sich die Gläser wiederum in die Untergruppen *low-Mn* ($Mn \leq 1\%$, 25 Stück) und *high-Mn* ($Mn > 1\%$, 33 Stück) differenzieren lassen (vgl. Jackson et al. 2016). Fünf Exemplare können als naturfarbene Gläser angesprochen werden, da sie keine Entfärber (4) bzw. einen Manganoxidgehalt von nur 0,1% enthalten (1), der auf natürliche Verunreinigungen der Rohstoffe zurückgeführt werden kann.

Bekanntermaßen sind bis dato auf Grundlage zahlreicher chemischen Analysen an römischen Gläsern verschiedene Glassorten (Levantine I/II; Egypt I/II, HIMT usw.) identifiziert worden, die zum Teil bekannte Rohglasstandorte in der ostmediterranen Levante oder Ägypten repräsentieren. Die römische Rohglasproduktion erfolgte nach derzeitigem Wissensstand an nur wenigen Standorten. Die sekundären Werkstätten, die das importierte Rohglas zu den Endprodukten (Gefäße, Fensterschieben) weiter verarbeiteten, konnten dagegen bereits in großer Anzahl in den verschiedensten Regionen des ehemaligen Imperium Romanum nachgewiesen werden (Grünewald et al. 2014). Eine Zuordnung der Mn-entfärbten und naturfarbenen Gläser zu den spezifischen spätrömischen Glassorten ist mit der angewandten Methode schwierig. Es lassen sich lediglich Tendenzen aufzeigen. Nur eine Glasschale lässt sich mit Sicherheit der HIMT-Glassorte zuordnen, das weak-HIMT-Glas möglicherweise für einige wenige Stücke in Betracht ziehen. Die meisten Gefäße bestehen aber wohl aus Rom-Mn- oder Levantine I-Glas, wobei die Entscheidung für die eine oder andere Glassorte nicht immer eindeutig getroffen werden kann. Aus archäologischer Sicht ist es für die hier untersuchten Gläser wichtig, dass, egal ob HIMT, Rom-Mn oder Levantine I, die Datierung der Glassorten der archäologisch getroffenen Zeitstellung nicht widerspricht.

Literatur:

- Foster, H. E. & Jackson, C. M., 2010, The composition of late Romano-British colourless vessel glass: glass production and consumption, *Journal of Archaeological Science* 37, 3068–3080.
- Freestone, I., 2015, The Recycling and Reuse of Roman Glass: Analytical Approaches, *Journal of Glass Studies* 57, 29-40.
- Grünewald, M. & Hartmann, S., 2014, Glass workshops in northern Gaul and the Rhineland in the first millennium AD as hints of a changing land, in: D. Keller et al. (Hg.), *Neighbours and Successors of Rome*, 43-57.
- Grünewald, M. & Hartmann, S., 2015, Überlegungen zum Glasrecycling der Antike im Bereich des heutigen Deutschlands. In: M. Henrich et al. (Hg.): *NON SOLUM...SED ETIAM*. Festschrift für Thomas Fischer zum 65. Geburtstag. Rahden/Westf., 153-164.
- Jackson, C. M. & Paynter, S., 2016, A Great Big Melting Pot. Exploring Patterns of Glass Supply, Consumption and Recycling in Roman Coppergate, *Archaeometry* 58, 68-95.
- Nagel, S. & Paz, B., 2016, Die Glaszusammensetzung des Bechers von Biel-Mett. In: P. Eggenberger et al. (Hg.), *Vom spätantiken Mausoleum zur Pfarrkirche. Die archäologische Untersuchung der Kirche von Biel-Mett*. Bern, 127-128.
- Rehren, T. & Brüggler, M., 2015, Composition and production of late antique glass bowls type Helle, *Journal of Archaeological Science: Reports* 3, 171-180.

FIRST DIGITIZATION CONCEPT OF THE "ROTE SCHMELZZIMMER" AND GLASS BEADS ANALYSIS

YAMNA RAMDANI, GERHARD HEIDE

Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, Brennhausgasse 14

Abstract

The "Rote Schmelzzimmer" used possibly as an audience room in the "Neues Palais" in Arnstadt in the 18th century is exceptional for the tapestry that decorates it [1]. The first part of this work was to digitize the tapestry with ArcGis. The second part was to analyse and classify the glass beads of the tapestry to understand their manufacture technique. Only non-destructive methods have been used to preserve the artefacts. 175 fallen colourful beads were provided for this research. For a comparative analysis glass beads from other castles have been studied: Fasanenschlösschen in Moritzburg, Rüstkammer in Dresden and Oranienbaum in St. Petersburg. The beads were analysed under the microscope, with computed tomography and EDX. The analysis reveals three groups of glass beads: Lead glass, Soda glass and HLLA glass.

Introduction

During the 18th century, the glass bead production was proliferated in Europe. Explorer, traders and missionaries used the beads as gifts and trade object. This activity created a considerable market resulting an enormous increase in the volume of bead production. The major glass factories were in Venice, Holland and Bohemia and Moravia [4]. The glass bead trade is quite complex. It is difficult to determine the origin of a bead or its manufacture date. However, due to the intensive glass bead trade archaeological researches, accurate data and chronologies are emerging [4].

The New Palais in Arnstadt was built between 1729 and 1734 from Prince Günther I (1678-1740) for his wife Elisabeth Albertine (1693-1774) as a widow seat [1]. The castle was richly furnished during the lifetime of the royal couple, the art collections are still preserved, and belongs today to the Arnstadt Schlossmuseum [5]. The "Schmelzzimmer", used as audience room, is situated in the north wing of the Palais and was decorated with a rare baroque tapestry that is currently under restoration. This tapestry, also called "Rot Taft", is richly ornamented with silk, embroidery, spangles, paintings and colourful glass beads. The tapestry was made for a bigger room and have been modified to fit in the smaller Schmelzzimmer. The technique of sewing glass beads on a tapestry is called "Broderie en Jais" was typical during the end of the 17th century and beginning from the 18th century [8]. The art historian believes the glass beads were not locally made and propose a French origin.

Digitization

Providing a digital representation of a historical object has various advantages: the digital representation can usually be more easily copied, shared, accessed, analysed and processed than the original. It opens up new potential for research, relationships, views, or details of the original content [10]. We developed a concept for digitization of the “Schmelzzimmer” and applied it in a part of the tapestry, on the panel n°8. The digitization has been made with ArcGis, based on a classical mapping method. The digitization has been applied to the motifs and to the objects separately. Statistical data has resulted, 11940 beads and 442 spangles have been inventoried.



Figure 1: (a) Tapestry in the Schmelzzimmer.



(b) Upper part of the digitized panel n. 8.



(c) Detail of the tapestry.

Analytical methodology

The description of the tiny glass beads has been made with the binocular microscope. Characteristics as structure, shape, decoration, colour, diaphaneity and size have been registered. 173 fallen beads from Arnstadt were in our disposition. In addition, for comparison, drawn beads from other castles have been collected. In details: 4 Fasanenschlösschen, 4 Rüstkammer and 4 Oranienbaum in St. Petersburg.

To identify the types of glasses, scanning electron microscopy coupled with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDX) was used. Three main types of glasses have been identified: Soda glasses, HLLA glasses (High Lime Low Alkali) and lead glasses.

Computed tomography (CT) has been applied to 50 glass beads from Arnstadt to study the intern structure and the percentage and distribution of included bubbles (Fig. 3). The detailed CT analysis will appear in a further article: Analysis of glass beads of the 18th century with X-ray computed microtomography (μ CT) [7].

Glass bead description

The classification and description of the beads is based on the “Glass beads: Guide to the Description and Classification of Glass beads” [6]. The glass beads are first segregated by their method of manufacture, then by their attribute: structure, shape, decoration, colour (Munsell colour system), diaphaneity, and size. Following this Guide, the beads studied here will all fall in the same category: Class Ia: Drawn beads, tubular, simple, undecorated.

The glass beads studied in this here are made from the drawing manufacturing technique. They have striations on the surface and elongated bubbles parallel to the hole axis.

Blue beads: The beads appear in a wide range of colour; however, two major categories are distinguished: a dark and a lighter blue. The beads are translucent and let observe small black inclusion. Some elongated bubbles are observed. The type of glass is HLLA glass. For producing this blue range, cobalt could have been used. A very low concentration of cobalt is needed for obtaining a deep blue, about 200 ppm are enough. Cobalt is such a strong colorant that it takes as much as 24 times the quantity of copper and 13 times the amount of manganese to obtain comparable intensities in colour [2,9].

Light blue beads: The beads are opaque and included some elongated bubbles. These beads are made with soda glass.

Brown beads: The brown opaque coloured beads are quit uniform. The beads are soda glass and manganese has been detected as a colorant with EDX analysis.

Green beads: These translucent beads appear in the wide range of colour. Two groups regarding the size. Relative large black inclusions appear through the surface and distorts it. The glass type is lead glass.

Yellow beads: There is two sorts of yellow beads: Translucent and opaque. Some big black inclusion appears through the surface. The glass type is lead glass. This group often shows iridescence on the surface indicating an alteration.

White beads: The white beads are the most abundant ones. They are opaque and contain a high percentage of bubble or crystals. The glass type is soda glass.

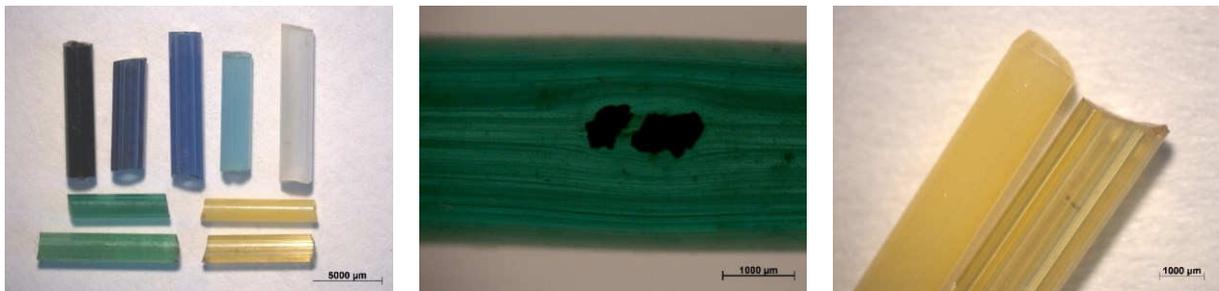


Figure 2: (a) Different drawn beads from Arnstadt (b) Black inclusion in green lead glass. (c) Two sorts of yellow lead bead: Opaque and translucent.

Size analysis

The length of the beads varies from to 1,5 mm to 12,5 mm. The diameter varies from 1,5 mm to 3 mm and the inner diameter varies from 0,5 mm to 1,3 mm.

Munsell Analysis

Glass beads in early glass manufacture were not homogenous and even beads from the same glass batch can appear different depending on their size and shape as well as surface condition, consequently it is appropriate to give Munsell ranges for the various glass beads sample [11].

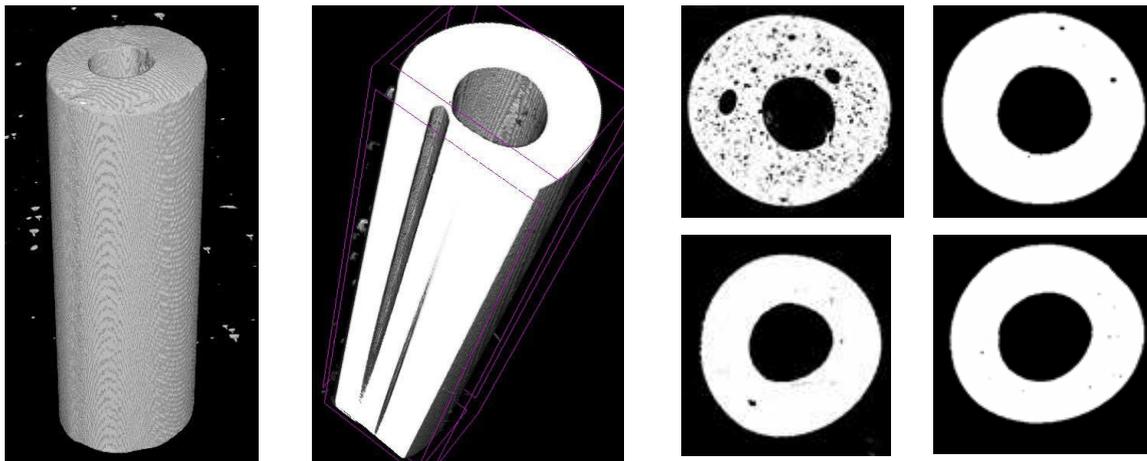


Figure 3: (a) CT of a blue bead B2 (b) Vertical cut within a brown bead showing two elongated bubbles. (c) Cut within white bead W2 (d) Cut within a blue bead (e) Cut within a yellow bead (f) Cut within a light blue bead.

Conclusion and future perspectives

After the development of a concept of digitization applied in a part of the tapestry, the digitization of the whole tapestry is planned, using photogrammetry. Thuringia was not a glass beads manufacture place in the 18th century. The glass beads of the tapestry were not locally made, they could have been imported from France or Bohemia. For a better understanding of the provenience and manufacture technique, further methods are planned. EDX was beneficial to define the glass types but is not precise enough. LA-ICP-MS is more suitable for a provenience study.

Acknowledgement

We wish to acknowledge the BMBF for funding the "eHeritage" digitization project, Antje Vanhoeven, director of the Schlossmuseum in Arnstadt and Irina Talovina, St Petersburg Mining University, for the collaboration.

Literature

1. Antje Vanhoeven, 2015, Internationales Arbeitskolloquium zum Thema „Schmelzzimmer“ <http://www.kulturbetrieb-arnstadt.de/>
2. Bamford, C.R. 1977 Colour generation and control in glass. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
3. Bonneau, A., Moreau, J.-F., Hancock, R. G. V., & Karklins, K. (2014). Archaeometrical analysis of glass beads - potentials, limitations and results. *BEADS: Journal of the Society of Bead Researchers*, 46(2013), 35–46.
4. Dubin, L. S., Togashi, K., 2009. The Worldwide History of Beads, 396p.
5. Ingenieurbüro für Denkmalpflege, Rudolstadt. (2015). Arnstadt, Neues Palais Schmelzzimmer, Raum 3.30.
6. Karklins, K. (1985). Glass beads: The 19th Century Levin Catalogue and Venetian Bead Book and Guide to Description of Glass Beads.
7. Ramdani, Y., Heide, G., Talovina, I. (2018). Analysis of glass beads of the 18th century with X-ray computed microtomography (μ CT), to be published.
8. Rauch, A. (2008). Corallenfabrik van Selow.
9. Shugar, A. N., & O'Connor, A. (2011). The Analysis of 18th Century Glass Trade Beads from Fort Niagara: Insight into Compositional Variation and Manufacturing Techniques. *Northeast Historical Archaeology*, 37(1), 58–68. Retrieved from
10. Terras, M. (n.d.). Cultural Heritage Information: Artefacts and Digitization Technologies.
11. Wood, M. (2011). A Glass Bead Sequence for Southern Africa from the 8th to the 16th Century AD. *Journal of African Archaeology*, 9(1), 67–84.

**DAS ISCHTAR-TOR UND DIE PROZESSIONSSTRASSE ARCHÄOMETRISCH
BETRACHTET. NEUE EINBLICKE IN DIE VERWENDETEN GLASURFARBEN
UND DEN ERHALTUNGSZUSTAND DER GLASIERTE ZIEGEL IM
PERGAMON-MUSEUM, BERLIN.**

INA REICHE^{1*}, STEFAN RÖHRS¹, SABINE SCHWERDTFEGER¹,
SONJA RADUJKOVIC², NADJA CHOLIDIS² UND MARKUS HILGERT²

¹*Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin (SMB)-Preußischer Kulturbesitz (PK):
Schloßstraße 1 A, 14059 Berlin, i.reiche@smb.spk-berlin.de / s.roehrs@smb.spk-berlin.de*

²*Vorderasiatisches Museum, SMB-PK: Geschwister-Scholl-Straße 6, 10117 Berlin,
s.radujkovic@smb.spk-berlin.de / n.cholidis@smb.spk-berlin.de / m.hilgert@smb.spk-berlin.de*

^{*}*PSL University, ENSCP, IRCP, UMR 8247 CNRS & Centre de recherche et de restauration des
musées de France, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris, ina.reiche@culture.gouv.fr*

Die Farben und die komplexe chemische Zusammensetzung der glasierten Ziegel des Ischtar-Tors, der Thronsaalfassaden und der Prozessionsstraße sollten materialanalytisch charakterisiert werden, um somit neue Informationen zur Herstellung, zum Aufbau der Ziegel und der Bilder sowie zu deren Rekonstruktion und der präventiven Konservierung im Pergamon-Museum in Berlin zu erhalten.

Die Fragmente des Ischtar-Tors, der Prozessionsstraße und der Thronsaalfassade wurden während der Grabung der antiken Stadt in Babylon von 1899 bis 1917 unter der Leitung von Robert Koldewey im Ruinenhügel El-Kasr geborgen. Nur ein Bruchteil der Stadt (die Paläste und Tempel aus der Zeit Nebukadnezars II. (605-562 v. Chr.)) konnte freigelegt werden. Walter Andrae war an der Grabung bis 1904 beteiligt, wurde 1928 zum Direktor der Vorderasiatischen Abteilung ernannt und war auch an der Rekonstruktion der Monumente vor der Eröffnung des Pergamon-Museums 1930 maßgeblich beteiligt. Auf der Grabung wurden ausschließlich Bruchstücke gefunden, die in Hunderten von Kisten Anfang des 20. Jahrhunderts nach Berlin gebracht wurden. Sie mussten zunächst gewaschen, dann getrocknet, nummeriert, inventarisiert und schließlich gezeichnet werden, soweit sie Relief oder Ornamente zeigten. Friedrich Rathgen, der erste Direktor des Chemischen Labors der Königl. Museen Berlin, untersuchte die Ziegelfragmente, die mit NaCl und anderen wasserlöslichen schwefelsauren Salzen belastet waren. Die Fragmente wurden mit hohem Aufwand in hunderten Holzbottichen zuerst in einem großen heizbaren Schuppen, dann in den dafür umgebauten Kolonaden und später in der Säulenvorhalle des Neuen Museums auf der Museumsinsel gewaschen. Die Glasur der Ziegel war stark verwittert. Für die Auffrischung der Farben wurden die Glasuren mit Paraffin

behandelt, aber auch mit Zapon, Cellon oder Photoxylin. Weitere Methoden schlossen das Abschleifen der Korrosionsschicht oder die Entfernung der Korrosionsschicht mit Fluorwasserstoffsäure ein.

Andrae hatte zeichnerische Rekonstruktionen der Stiere, Drachen und Löwen in Babylon bei der Ausgrabung angefertigt, die als Grundlage des Aufbaus in Berlin genutzt werden konnten. Anfangs wurden die aus Babylon gelieferten Klamotten zurechtgeschnitten, fein säuberlich zusammengepasst und eventuell mit Ölfarbe ergänzt. Später sortierten bis zu dreißig Gehilfen die zahlreichen Fragmente nach Fundorten und Tiergattungen, um die Tierfiguren, ohne die Fragmente weiter zu beschädigen passend in einem Gipsbett zu den Paneelen zusammensetzen zu können. Fehlstellen zwischen zwei ohne direkten Anschluss zusammengesetzten Fragmenten wurden bis auf das Scherbenniveau im Farbton des Scherbens geschlossen. Blaue Ziegelstücke waren knapp und mussten in drei Werkstätten nachgebrannt werden. Ziegel für das Ishtar-Tor wurden in der Gildenhaller Werkstatt Richard Mutz, Ziegel für die Thronsaalfassaden und die Prozessionsstraße in der Oranienburger Werkstatt Körting und die Zinnenziegel in der Werkstatt Blumenfeld gebrannt. Anschließend wurden die Objekte spätestens seit den 1960/70iger Jahren regelmäßig untersucht und restauriert (Abb. 1, Radujkovic, 2017).

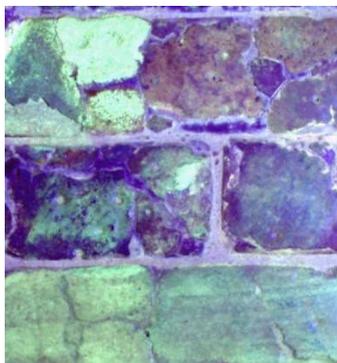


Abb.1 Ausschnitt einer UV-Aufnahme der rekonstruierten Ziegelwand eines Stierreliefs aus dem Vorderasiatischen Museum. © Foto Sonja Radujkovic, Vorderasiatisches Museum-Staatliche Museen zu Berlin.

Aus dieser komplexen Ausgrabungs- und Rekonstruktionsgeschichte ergibt sich eine besondere Notwendigkeit der Probenauswahl für archäometrische Untersuchungen und mehrere Fragen stellen sich:

1. Wie viele Farben sind in den glasierten Ziegeln insgesamt verwendet worden? Gibt es systematische Unterschiede in der Zusammensetzung der unterschiedlich gefärbten Glasuren? Hat das Restaurierungsmaterial Einfluss auf die Farben der Ziegel?
2. Ist die chemische Zusammensetzung einzelner Ziegel homogen? Gibt es systematische Unterschiede in der Zusammensetzung innerhalb eines glasierten Ziegels? Hat die Glasuroberfläche noch die gleiche Zusammensetzung wie die gesamte Glasur? Kann man einzelne Fragmente, die zu einem ursprünglichen Ziegel gehörten, identifizieren? Woran kann man die restaurierten Stellen bzw. die nachgebrannten Ziegel von den Originalfragmenten unterscheiden?

Unterschiedliche farbig glasierte Ziegel sind sowohl im Labor als auch *in situ* in der Ausstellung exemplarisch untersucht worden, um einen Überblick über die Farbpalette der glasierten Ziegel zu erhalten und deren Erhaltungszustand in Abhängigkeit der verschieden farbigen Glasuren mit hochauflösenden Verfahren genauer zu untersuchen.

Dazu wurden verschiedene Analysemethoden herangezogen, insbesondere die *in situ* tragbare mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse mit dem Artax-Messgerät (mikro-RFA, Abb. 1), die Elektronenmikroskopie gekoppelt mit der chemischen Analyse (ESEM-EDX), die Gaschromatographie gekoppelt an die Massenspektrometrie (GC-MS) und die Messung der Farbe und der Lichtempfindlichkeit (MFT).



Abb. 2: μ -RFA-Messgerät vor dem rechten Fuß des Ishtar-Tors im Vorderasiatischen Museum, Staatliche Museen zu Berlin (SMB) - Preußischer Kulturbesitz (SPK) © Sabine Schwerdtfeger, Rathgen-Forschungslabor, SMB-SPK.

Das Artax-Messgerät hat eine genügende Empfindlichkeit, um die Haupt-, Neben- und Spurenelemente der Glasur der Ziegel des Ishtar-Tors und damit auch in den anderen Ziegeln der Prozessionsstraße und der Thronsaalfassade zu bestimmen. In sechs unterschiedlich gefärbten bzw. unterschiedlich gealterten Glasurbereichen konnten deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Glasuren festgestellt werden, die mit der Anwesenheit verschiedenartiger Glasurbestandteile zusammenhängen. Als farbgebende Bestandteile könnten folgende Verbindungen festgestellt werden: für Blau: kobalt- und kupferhaltige Glasurbestandteile in der Anwesenheit eines weißen antimonhaltigen Trübungsmittels; für Hellgrün: kupferhaltige Glasurbestandteile in der Anwesenheit eines weißen antimonhaltigen Trübungsmittels; für Gelb: Glasur mit blei-, antimon- und zinnhaltigen Bestandteilen; für Schwarz: Färbung durch schwarzes Eisenoxid (Magnetit) ohne die Anwesenheit eines Trübungsmittels und für Weiß: Glasur mit antimonhaltigem Trübungsmittel (Schwerdtfeger & Reiche 2017, Abb. 3). Bei der braunen Färbung in den blauen Glasurbereichen handelt es sich um eine Alterung der Glasur, da in diesem Bereich weniger netzwerkbildende Elemente des Glases wie Silizium und farbgebende Elemente wie Kobalt und Kupfer nachgewiesen wurden. Dagegen zeigen diese Bereiche eine Anreicherung von Schwefel, Chlor, Kalium, Titan und Zink. Diese Elemente haben sich durch Alterserscheinungen an der Oberfläche der Glasuren angereichert.

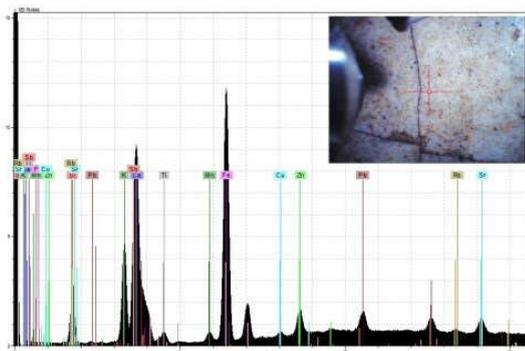


Abb. 3. Mikro-RFA Spektrum einer weißen Glasur, die die Anwesenheit des antimonhaltigen Trübungsmittels zeigt. © Ina Reiche, Rathgen-Forschungslabor, SMB-SPK.

Zum besseren Verständnis der Oberflächenzustände sind ESEM-EDX Analysen und chemische Verteilungsbilder an einigen Proben gemessen worden. Sie zeigen zum einen die Anwesenheit von Salzeinschlüssen aus der Bodenlagerung und zum anderen eine oberflächliche Glaskorrosion (Abb. 4, Röhrs et al. 2016).

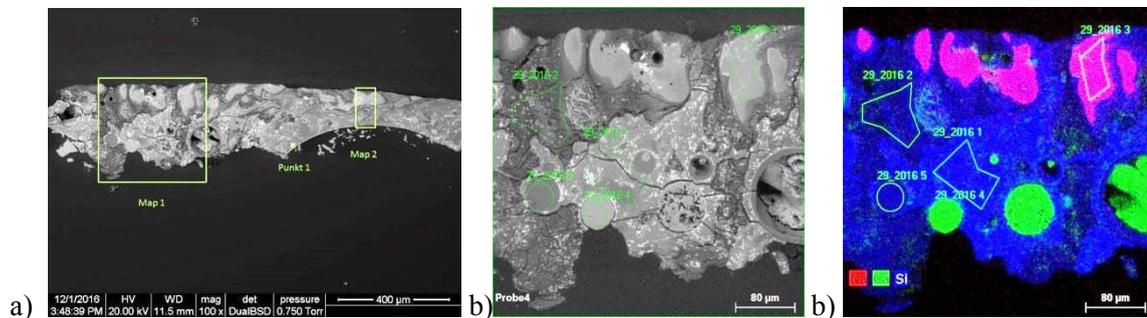


Abb. 4 A) ESEM Rückstreubild des Querschliffs einer Probe einer weißen Glasur, b) Ausschnitt Map 1, c) chemisches Verteilungsbild der Elemente Na, Ca und Si, © Stefan Röhrs, Rathgen-Forschungslabor, SMB-SPK.

Neben den mineralischen Bestandteilen wurden auch die organischen Verbindungen mit GC-MS bestimmt. Hauptsächlich Fettsäuren mit einem auffällig hohen Wachsanteil und kohlenhydratbasierte Stoffe konnten in ersten exemplarischen Messungen des RFs, insbesondere in den empfindlichen weißen und verbräunten Stellen nachgewiesen werden. Alle analysierten Proben zeigten eine hohe Ähnlichkeit in der stofflichen Zusammensetzung (Marten & Reiche 2016).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass weitere systematische Messungen der glasierten Ziegel des Ishtar-Tors, der Prozessionsstraße und der Thronsaalfassade erfolgversprechend wären. Eine dedizierte Analysestrategie könnte entwickelt werden, die einerseits repräsentativ für das gesamte Monument und andererseits detailgenau sein könnte, um herstellungsspezifische Charakteristika herauszufinden. Fragen nach farbgebenden Glasurbestandteilen, Trübungsmitteln und Alterungserscheinungen könnten gezielt bestimmt werden.

Wenn eine große Anzahl an aussagekräftigen Analysedaten erhoben werden könnte, könnten zusätzlich weitere Fragen erkenntnistheoretisch beleuchtet und diskutiert werden, z.B. Inwiefern sind naturwissenschaftliche Analysen und Restaurierungsmaßnahmen objektiv und unabhängig von der subjektiven Wahrnehmung des Forscherteams archäologischen Monumente sowie welchen Einfluss hatten der Zeitgeschmack sowie der damalige Erkenntnisstand auf die Rekonstruktion der Fassade des Ishtar-Tors und der Prozessionsstraße?

Literatur

- (Marten & Reiche 2016) S. Marten, I. Reiche, interner RF Bericht, Nr. 33_032116
 (Radujkovic 2017) S. Radujkovic, Von Wasserbädern und Überzügen – aus der Konservierungsgeschichte des Ishtar-Tores im Vorderasiatischen Museum, Berliner Beiträge zur Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, Band 25 (2017) 103-116.
 (Röhrs et al. 2016) S. Röhrs, C. Morales-Merino, R.-R. Pausewein, I. Reiche, interner RF Bericht, Nr. 29_032116
 (Schwerdtfeger & Reiche 2017) S. Schwerdtfeger & I. Reiche, interner RF Bericht, Nr. 42_042517 2017

Biomaterialien

COMPOSITION ANALYSIS OF WRITING MATERIALS IN GENIZA FRAGMENTS

ZINA COHEN^{1,2,3}, JUDITH SCHLANGER², OLIVER HAHN^{2,3}, IRA RABIN^{2,3}

¹*EPHE Ecole Pratique des Hautes Etudes, Equipe SAPRAT, 4-14 rue Ferrus 775014 Paris, France*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), FB 4.5, Unter den Eichen 87,
12205 Berlin, Germany*

³*Universität Hamburg (UHH), SFB 950, „Manuskriptkulturen in Asien, Afrika und Europa“,
Warburgstraße 26, 20354 Hamburg, Germany*

The Cairo Geniza is an “archive” discovered in the 19th century in Ben Ezra Synagogue in Fustat, a district in Old Cairo (Egypt), located south of the center of modern Cairo. The giant collection of mostly Jewish documents that vary in genres, languages and writing supports contains a large number of early medieval Hebrew manuscripts, mostly in fragmentary form. The larger part of the Cairo Geniza is stored today in the Cambridge University Library (CUL).

The Geniza provides sources for the literary, linguistic, historical studies of the various aspects Jewish life. As the documents attest, at least two Jewish communities co-existed in Fustat up to 11th century: a so-called Babylonian and Palestinian. These communities had different leaders, different traditions and lived independently. The differences seem to manifest themselves also in the paleographical, codicological and some material properties of the manuscripts produced by each community.

The aim of this project is to compare the inks used in the Jewish documents depending on different variables: support (paper, parchment), purpose of the manuscript (legal, private, religious), provenance of the scribe. For the determination of the inks type and composition we had to choose non-invasive, non-destructive and portable techniques to analyse the corpus directly in the CUL.

The analyses were carried out with a mobile energy dispersive micro-X-ray spectrometer ArtTAX® (Bruker GmbH, Berlin, Germany), which consists of an air-cooled, low-power molybdenum tube, polycapillary X-ray optics (measuring spot size 70 µm in diameter), an electrothermally cooled Xflash detector, and a CCD camera for sample positioning (Bronk et al 2001, Hahn et al. 2010). All measurements are executed using a 30 W low-power Mo tube, 50 kV, 600 µA Mo tube, and with an acquisition time of 15 s (live time) to minimize the risk of damage (Fig. 1, 2).



Fig. 1: XRF spectrometer probe above a manuscript fragment

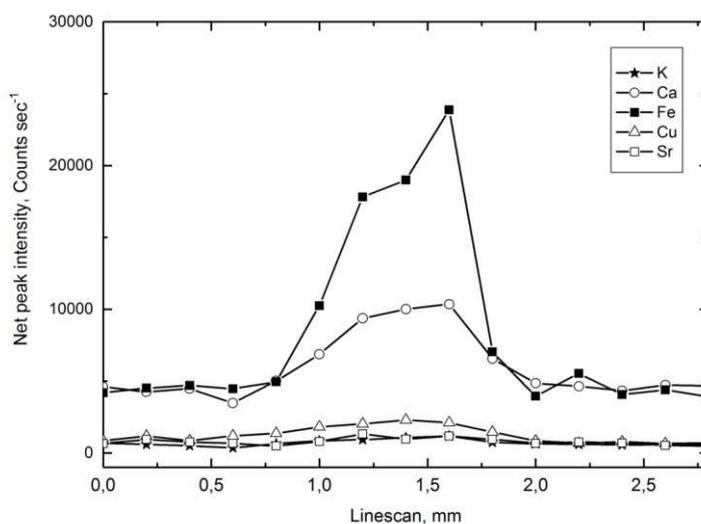


Fig. 2: Typical element profile of a XRF linescan

The Dino Lite digital stereomicroscope (Fig. 3) features built-in LED illumination at 395 nm and 940 nm and a customized external white light source. During use, the microscope is fastened to a small tripod or mounted on a Plexiglas ring holder that incorporates a white light source.



Fig. 3: Dino Lite digital stereomicroscope



Fig. 4: Details of one fragment (T-S 16.124) observed with the Dino microscope (x20). On the left, when illuminated with NIR (Near-Infrared, 940 nm) light, the ink fades, indicating iron-gall ink. On the right, the image under NIR light does not change. It is carbon ink.

One example of these studies is the manuscript T-S 16.124 (Cambridge University Library, Fig. 5) which belongs to the third corpus. It is a deed, written in Hebrew, dated from 1328 (= 1017 CE) and witnessed by a very high number of people (6) comparing to the standard of similar documents (between 2 and 3), from at least two different Jewish communities in Fustat (trans congregational). The verso is written in Arabic (Bareket 1999).



Fig. 5: Manuscript T-S 16.124 (Cambridge University Library)

To compare the inks, we used the fingerprint model. This method relies on the determination of characteristic elemental compositions and represents the amount of a minor constituent relative to the main component, iron in iron gall ink (Malzer et al. 2004, Hahn et al. 2004, Rabin et al 2014). However, a calculation of a fingerprint based on XRF measurements is not possible in the case of carbon ink since carbon, its main component, cannot be detected with this technique.

Conclusion

We show that using reflectography and XRF analysis it is possible to sort the inks according to their type. In the case of the iron-gall inks, use of the ink fingerprint, i.e. amount of the vitriol components normalized to iron we can make direct comparisons of the ink composition.

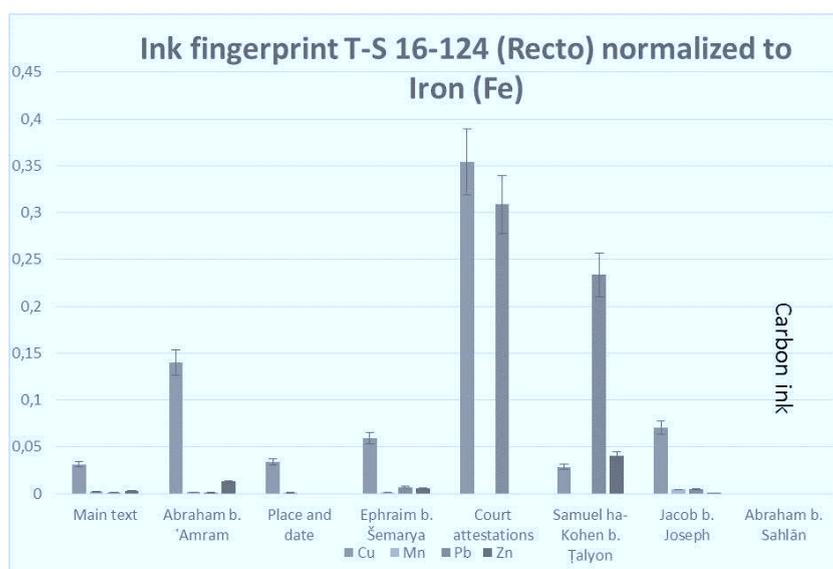


Fig. 6: Ink fingerprint T-S 16-124 (recto) normalized to iron (Fe)

We would like also to stress that though the methods of material analysis listed above have been successfully employed in the field of cultural heritage and conservation including ancient and medieval manuscripts they have not yet been used to study fragments from the Cairo Genizah. Therefore, we believe that this research project is a pioneering study that will provide new insights into the history of Hebrew writing materials, their production techniques and materials and, thus, contribute new data to the field of Hebrew paleography.

References

- E. Bareket. *Fustat on the Nile: the Jewish elite in medieval Egypt* (Vol. 24). Brill (1999).
- H. Bronk, S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, G. Schmalz, R. Wedell, H.-E. Gorny, A. Herold, and U. Waldschläger. ArtTAX®: A new mobile spectrometer for energy dispersive micro X-Ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 371 (2001): 307–316.
- O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer, and B. Beckhoff. Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts using X-Ray Fluorescence Spectrometry”, *X-Ray Spectrometry* 33 (2004), 234-239.
- O. Hahn. Analyses of iron gall and carbon inks by means of X-ray fluorescence analysis: A non-destructive approach in the field of archaeometry and conservation science, *Restaurator*, 31, 1 (2010), 41-64.
- W. Malzer, O. Hahn, and B. Kanngießer. A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems. *X-Ray Spectrometry* 33 (2004), 229-233.
- I. Rabin, O. Hahn, M. Binetti, Marcello. Tintenarten in mittelalterlichen hebräischen Manuskripten: eine typologische Studie/Inks used in medieval Hebrew manuscripts: a typological study, *Manuscript Cultures* 6 (2014), 119-131.

EASIER ACCESS TO „FOSSIL GELATINE“ AND QUALITY CHECK BY AMINO ACID RACEMIZATION

HARTWIG ELSTER

Jacobs University Bremen / hartwig.elster@arcor.de

Introduction

Collagen in Fossil Bone

Collagen is the source for Radiocarbon, Stable Isotopes, Racemization (AAR) Studies and recently, for „ZooMS“ [1]. Collagen decays during fossilization and diffuses out of the bone and/or is eaten by microorganisms invading the bone.

Sample Extraction

To get “Fossil Gelatine” of maximum purity for further analysis, there is a bunch of methods (eg dialysis, ion exchange... [2]) of increasing complexity and effort – but with contradictory results (eg ultrafiltration [3]).

Molecularly Imprinted Polymers (MIP)

MIP are synthesized in the presence of the target molecule as a template, in this case in the presence of gelatine. “Pockets” of the shape of the template are formed in the polymer and, after removal of the template, should act as a specific adsorbent for this shape.

Sample Preparation

MIP

Gelatine solution was added to Tetraethoxysilane (TEOS) and alcohol. Porous glass disks (Siporax) or the internal surface of glass vials [see Fig. 1] were coated with this mixture and dried under vacuum. The template was removed by hydrolysis with 6 N HCl. One disk adsorbs the amount of material (ca. 1 mg) sufficient for several analyses on Amino Acid Racemization (AAR) by Gas Chromatography (GC).

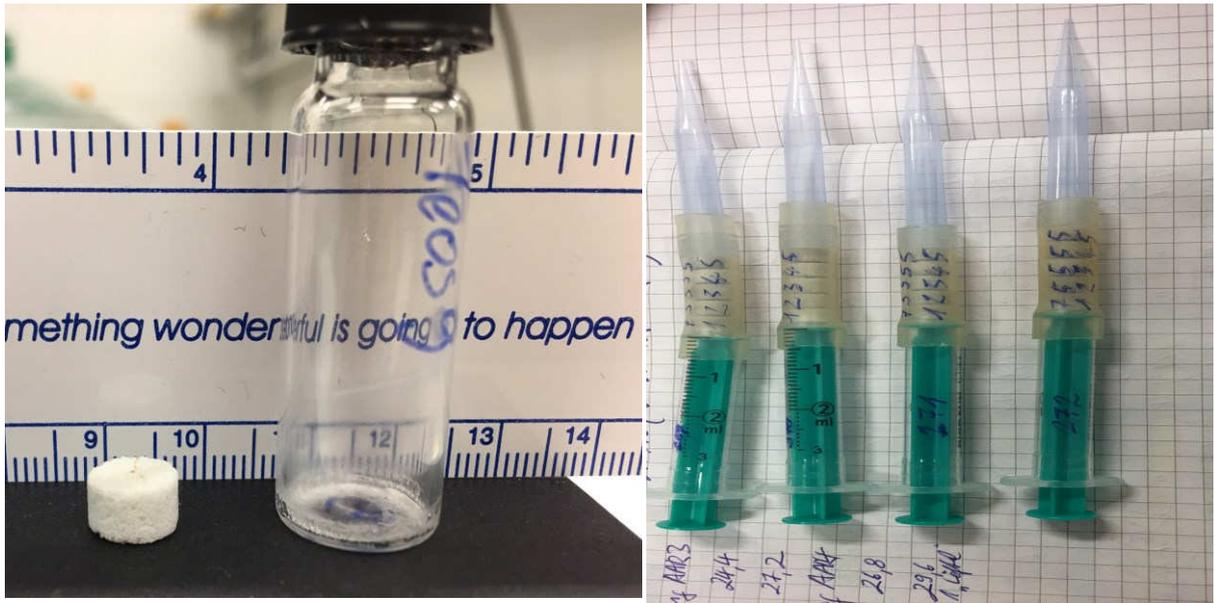


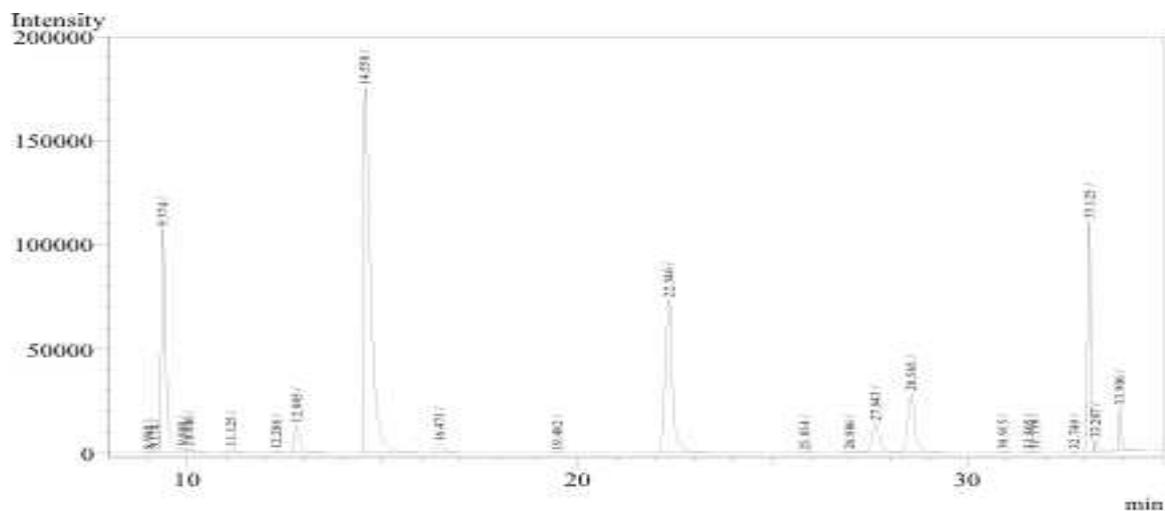
Figure 1.: MIP coated on a glass pellet (left) or inside a 4-mL-vial (right). 5 pellets as a small column (far right).

Fossil Bone

Demineralization and gelatinization was performed in dilute HCl in 4-mL-vial in the presence of one “MIP-Pellet” or inside the coated vial (ca. 20 mg bone powder, approx. 1h). Some samples were passed through small columns with several pellets in series [see Fig. 1, far right and Fig. 3 for results]. The adsorbed gelatine was hydrolyzed to free amino acids with 6 N HCl, the solution was dried.

Gas Chromatography (GC)

The amino acids have to be derivatized to make them volatile for GC. Chiral columns were employed for separating the amino acid enantiomers [see Fig. 2].



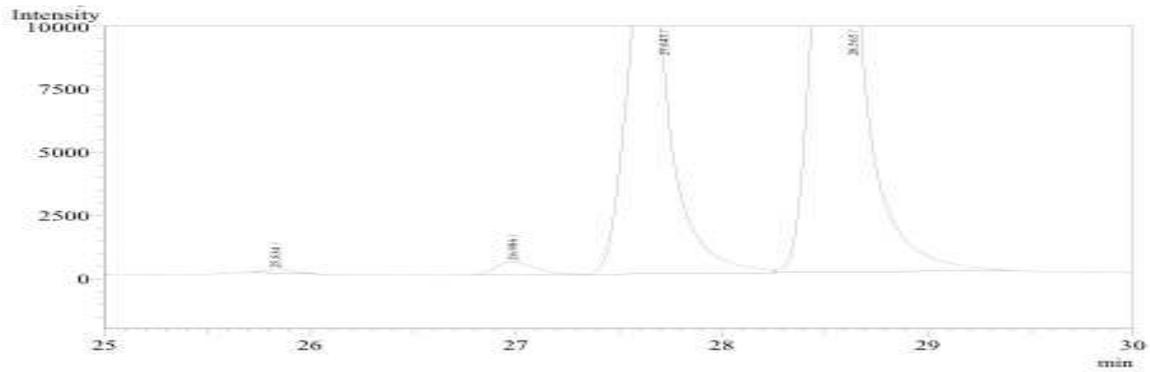


Figure 2.: GC-Chromatogram of amino acids of gelatine from a bone of 30 ka by Radiocarbon [see Figure above], optimized for the separation of D- and L-Aspartic Acid [see Figure below].

Results and Outlook

These first experiments are promising in isolating fossil gelatine. Some optimizing and scaling up will increase the stability of the method and the amount of material to work with. There should be applications tried in Radiocarbon, Stable Isotope and ZooMS Studies. For further AAR Studies more fossil bones „beyond Radiocarbon“ and with some remaining gelatine are needed.

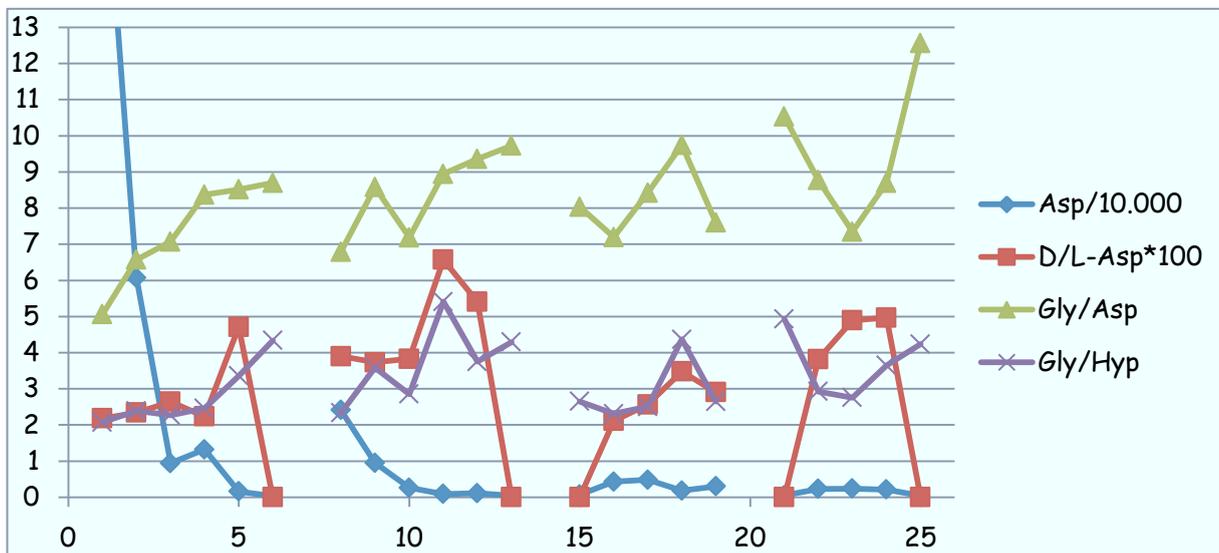


Figure 3.: Fractions of gelatine from the single pellets inside the small columns [see Fig. 1, far right]

Conclusions

1. MIP can enrich relatively pure fossil gelatine with little effort.
2. Fractionation of the soluble or gelatinized collagen may give patterns to recognize its state of preservation [see Fig. 3].
3. Racemization of Asp increases with increasing age [see Fig. 4].

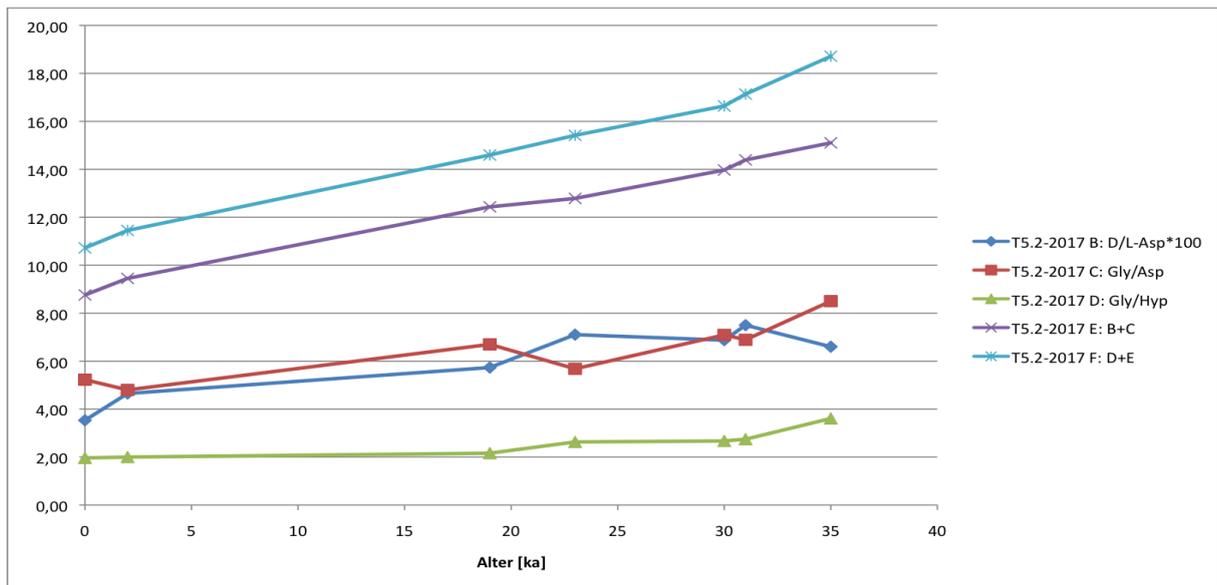


Figure 4.: AAR (Asp) values and internal ratios vs. Radiocarbon Age

References

- [1] Harvey, VL et al., PLoS ONE **2016**, 11 (3), 1-15.
- [2] Elster, H et al., J. Arch. Sci. **1991**, 18. 605-617.
- [3] Hüls, CM et al., Radiocarbon **2009**, 51 (2), 613-62

REVEALING THE STORY OF TWO OINTMENT JARS FROM ANCIENT EGYPT – ORIENTAL ALABASTER, PERFUME RECIPES, PIGMENTS AND DEGRADATION PROCESSES

H. HOELZIG¹, T. MUENSTER¹, A. FRANZ², D. RAUE³, G. KLOESS¹

¹*Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig:
Scharnhorststr. 20, D-04275 Leipzig, kloess@uni-leipzig.de*

²*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie: Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin,
alexandra.franz@helmholtz-berlin.de*

³*Ägyptisches Museum –Georg Steindorff– der Universität Leipzig: Goethestraße 2, D-04109 Leipzig,
dietrich.raue@uni-leipzig.de*

Two 3500 year old Nubian ointment jars, made of Egyptian alabaster and provided by the *Egyptian Museum of the Leipzig University*, were investigated in order to identify material origin, perfume composition, further archaeological details and alteration processes. The objects were found in 1912 at an expedition to Aniba, an Egyptian necropolis which is flooded today by Lake Nasser. One jar (Inv. No. 6041) is a so-called pyriform vessel of special interest since it shows damages caused by an erstwhile internal pressure and a subsequent bursting (fig. 1). The other one is a basket-handled vessel (No. 6043) with a dried dark-brown varnish on its outside that once had oozed out over the vessel neck. Both of them are sealed with a lid.



Fig. 1: Pyriform vessel (Inv. No. 6041, left) and basket-handled vessel (Inv. No. 6043, right); front and rear view.

Egyptian alabaster, also called “travertine”, is a variety of calcite found in the Eastern Desert of Egypt. Ancient quarrying is well proven for several locations such as *Hatnub*, *Wadi Sannur* or *Wadi Assiut*. Egyptian alabaster types from different quarries vary in colour, banding and crystallite size and can thereby be distinguished. The vessel material of pyriform jar No. 6041 is assignable to either *Hatnub*

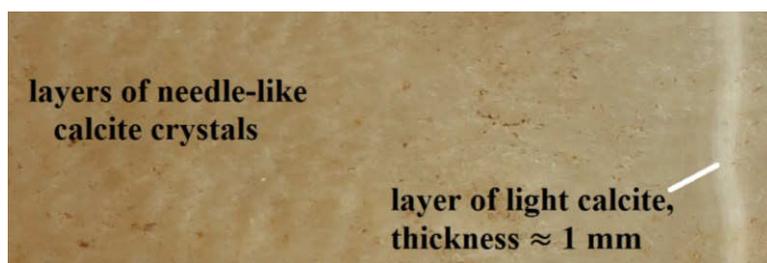


Fig. 2: Surface of the pyriform vessel's lid (Inv. No. 6041).

or the less well known quarry in *El Saweita*. In comparison to other types of Egyptian alabaster the yellowish colour is relatively homogeneous and only interrupted by a narrow light calcite layer of 1 mm thickness (fig. 2). Further, a shimmering effect can be observed, caused by regularly ordered calcite needles. The two named quarries are known for such types of Egyptian alabaster whereas others show more complex bandings of varying colours. (KLEMM & KLEMM 1993)

GC-MS-analysis is a very common method to clarify the composition of archaeological organic residues. Fatty acids have to be derivatized to enable chromatographic evaporation. Perfume samples of each 3 to 10 mg from both vessels were isolated and methylated with 2 M methanolic solution of

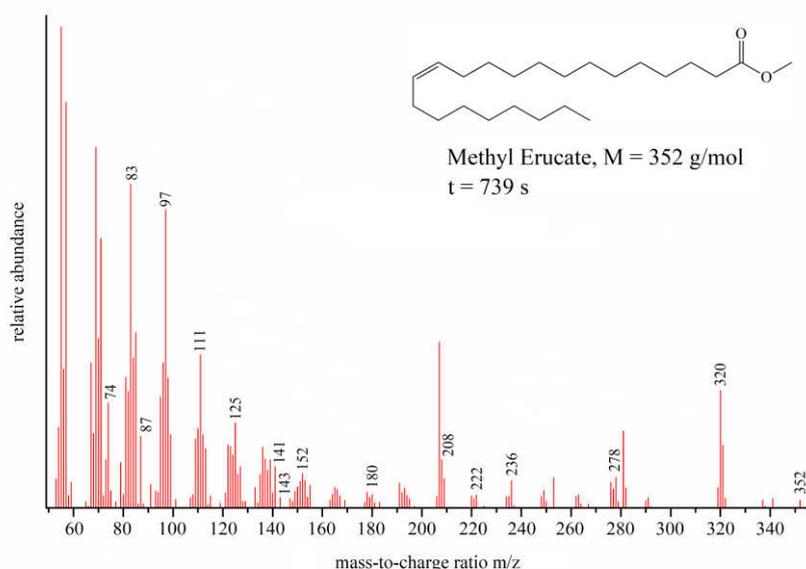


Fig. 3: Mass spectrum of methylated Brassicae biomarker detected via GC-MS on an organic sample isolated from the basket-handled vessel (Inv. No. 6043). (NIST Mass Spectrometry Data Center 2014)

KOH at room temperature for 24 hours. A semi-quantitative analysis was carried out with an *Agilent/HP 6890* GC-MS device. The GC-MS spectra indicated degradation products such as alkanes, alcohols and aldehydes. Samples isolated from jar No. 6041 indicated methyl esters of stearic (“S”) acid and palmitic (“P”) acid (intensity ratio \approx 1:1) that are typical for mammalian

fat. Through the comparatively low P-to-S ratio it can be assumed that jar No. 6041 contains a ruminant fat as main component. (DALEY et al. 2010; HILDITCH & PEDELTY 1941) That includes bovine, ovine or goat tallow. The methylated varnish isolated from jar No. 6043 gave a main signal assignable to erucic acid, a biomarker for *Brassicae* (fig. 3). It therefore points to mustard, rapeseed, radish or crambe oil which are plants existing in Northern Africa or having been described in the Egyptological literature. (COLOMBINI et al. 2005, LUCAS 1930, SERPICO & WHITE 2000)

A Micro-X-ray CT-Scan (*Fraunhofer Institute for Nondestructive Testing, IZFP*, Dresden) provided an inside view of the ointment jars (fig. 4). It shows that they are filled with degradation products of the initial organic content which have incidentally leached the stone-material from its inner side.

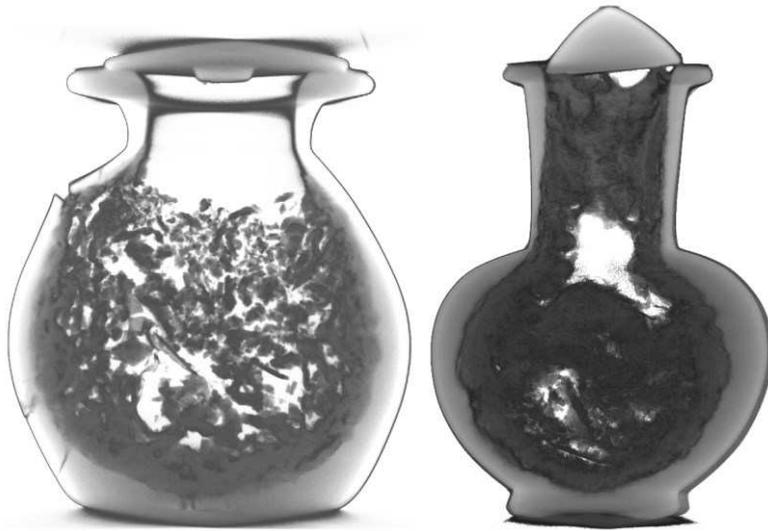


Fig. 4: μ -XRCT measurements; sagittal sections through vessel No. 6041 (left) and No. 6043 (right).

Calcite leaching through fatty acids over a 3500-year period is conceivable but previous methanogenic fermentation of fatty acids under anaerobic conditions is even more likely. (FRAC & ZIEMIŃSKI 2012) Such fermentation products (formic acid and oxalic acid) have a higher acid strength and were detected in the form of organic salts via XRD on the outside of jar No. 6043 with the most

intense signals at the vessel bottom and at particularly thin points of the vessel wall. That distribution indicates that the acids have diffused through the stone material from the inner side and haven't arisen from external origins such as termites. The high pressure in jar No. 6041, once resulting in its bursting, was likely caused by both methane and carbon dioxide as a product of calcium carbonate degradation through organic acids. Hardening and expansion of the organic matter itself during its alteration could be assumed as well.

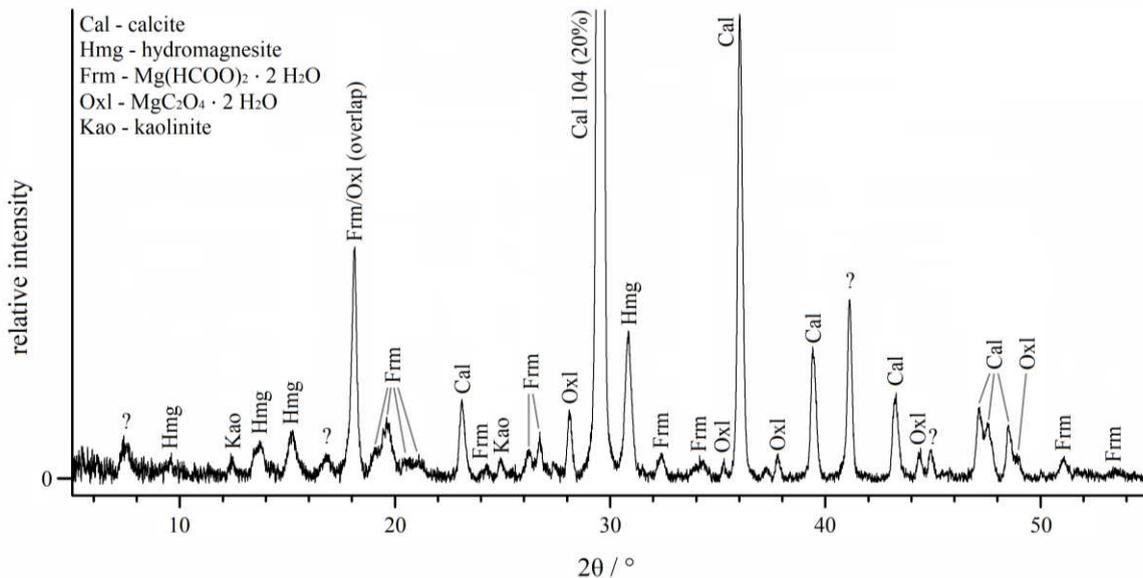


Fig. 5: XRD on vessel No. 6043; diffractogram of a comparatively thin point of the vessel neck; phase labelling of the reflections. (CHESSIN et al. 1965; CHUKANOV et al. 1982; DOWNS et al. 1993; DRITS & KACHAEV 1960)

Non-invasive XRD measurements were carried out using a *BRUKER D8 Discover* diffractometer (*Bruker AXS*, Karlsruhe). Apart from calcite and the already mentioned organic salts, hydromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4 H_2O$) could be identified on the basket-handled vessel (Inv. No. 6043; fig. 5).

This observation suggests that a white pigment has been used for colouring the vessel, unless hydromagnesite is the result of a chemical separation of Mg-rich calcite. That mineral is not known as a white pigment of Ancient Egypt until now but the chemically and optically similar mineral huntite ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) is described as having been the most common white pigment at the vessel's time of origin. (HEYWOOD 2001) Huntite and hydromagnesite have some provenances in common that were already known in ancient times (e.g. Southern Greece; ARDAILLON 1897).

As already mentioned, organic salts have been observed. In the case of jar No. 6041 calcium oxalate dihydrate (also known as weddellite) was detected via XRD. In contrast to jar No. 6043, the organic salts do not show high concentrations at the vessel bottom or at thin points of the vessel wall. Instead, high amounts were observed close to the bursting damages, e.g. on sherds laying inside a big crack. Optical microscopy (*Keyence VHX-100*, *Keyence Deutschland GmbH*, Neu-Isenburg) and laser scanning microscopy (LSM, *Keyence VH-Z500*) have shown mould on the sherds. The genera *Aspergillus*, *Mucor* and *Penicillium* have been thus identified (fig. 6). All of them comprise species being able to produce oxalic acid, especially *Aspergillus niger*. (CURRIE & THOM 1915; URBANUS et

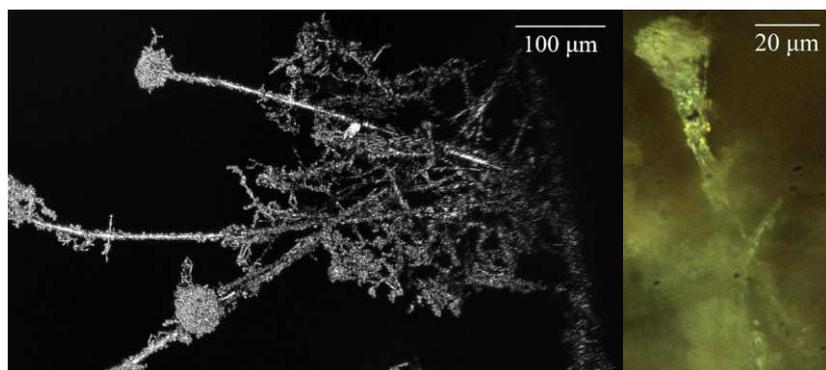


Fig. 6: LSM (left) and optical microscopy on a sherd of vessel No. 6041; mould conidiophores of *Mucor* or *Aspergillus* (left) and *Penicillium* (right).

al. 1978; WEHMER 1892) Mould is assumed to stay biologically active over thousands of years but wet storage conditions of the ointment jars during World War II seem to be more likely as being the source of the mould attack.

- Ardaillon, E. 1897. *Les mines de Laurium dans l'antiquité*. Paris: Fondemoing Ed..
- Chessin, H., Hamilton, W. C., Post, B., *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 689–693.
- Chukanov, N. V., Belakovsky, D. I., Malinko, S. V., Organova, N. I., *Am. Mineral.* **1982**, *67*, 1012–1020.
- Colombini, M. P., Giachi, G., Mondugno, F., Ribechini, E., *Microchem. J.* **2005**, *79*, 83–90.
- Currie, J. N., Thom, C., *J. Bio. Chem.* **1915**, *22*, 287–293.
- Daley, C. A., Abbott, A., Doyle, P. S., Nader, G. A., Larson, S., *Nutr. J.* **2010**, *9*:10.
- Downs, B., Swaminathan, R., Bartelmehs, K., *Am. Mineral.* **1993**, *78*, 1104–1107.
- Drits, V. A., Kashaev, A. A. *Kristallografiya* **1960**, *5*, 224–227.
- Frac, M., Ziemiński, K., *Int. Agrophys.* **2012**, *26*, 317–330.
- Heywood, A. 2001. *The use of huntite as a white pigment in antiquity in ancient Egypt*. London: British Museum Press.
- Hilditch, T. P., Pedelty, W. H., *Biochem. J.* **1941**, *35*, 932–939.
- Klemm, D. D., Klemm, R. 1993. *Steine und Steinbrüche im Alten Ägypten*. Heidelberg: Springer.
- Lucas, A., *J. Egypt. Archaeol.* **1930**, *16*, 41–53.
- NIST Mass Spectrometry Data Center, U.S. Secretary of Commerce 2014. *Methyl erucate*. In: <http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C1120349&Mask=200>. 24.9.2017.
- Serpico, M., White, R. 2000. *Oil, fat and wax*. In: Nicholson, P. T., Shaw, I. (eds.): *Ancient egyptian materials and technology*. Cambridge: Cambridge University Press, 390–430.
- Urbanus, J. F. L. M., Van en Ende, H., Koch, B. *Mycologia* **1978**, *70*, 829–842.
- Wehmer, C., *Eur. J. Org. Chem.* **1892**, *269*, 383–389.

MULTIVARIATE STATISTISCHE AUSWERTUNG VON ARCHÄOMETRISCHEN MESSWERTEN VON MAMMUT-ELFENBEIN

HANS-JOACHIM MUCHA¹, HANS-GEORG BARTEL²,
INA REICHE³, KATHARINA MÜLLER³

¹Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS), Mohrenstraße 39, 10117 Berlin,
mucha@wias-berlin.de

²Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Unter den Linden 6, 10099 Berlin
hg.bartel@yahoo.de

³Rathgen Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz,
i.reiche@smb.spk-berlin.de, k.mueller@smb.spk-berlin.de

Motivation und Ziel. Hier werden erste Ergebnisse multivariater statistischer Analysen von mikro-PIXE/PIGE-Messdaten an Artefakten aus Mammut-Elfenbein vorgelegt, die als die ältesten Kunstwerke der Menschheit gelten (Abb. 1). Die Motivation ergibt sich aus Artefakten aus Mammut-Elfenbein aus Gegenden stammend, in denen keine Mammuts lebten, und die sich daraus ergebende Frage, ob eine Identifikation anhand der chemischen Fingerabdrücke möglich ist. Konkretes Untersuchungsziel ist die Herleitung von Entscheidungsregeln zur Provenienzbestimmung mit Methoden der statistischen Clusteranalyse/Klassifikation aufgrund der chemischen (hochdimensionalen) Fingerabdrücke.



Abb. 1: Wildpferd aus Mammutelfenbein, gefunden in der Vogelherdhöhle im Lonetal (Schwäbische Alb): Abbildung (Auszug) von Thilo Parg - Eigenes Werk, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9712485>. Alter des „Meisterwerks“: 40000 Jahre. Seit 2017 sind die Eiszeithöhlen der Schwäbischen Alb Weltkulturerbe.

Messdaten und Datenvorbehandlung. Von Heckel et al. (2014, 2016) sowie Reiche et al. (2018) wurden mikro-PIXE/PIGE-Messungen an Mammut-Elfenbein uni- und bivariat ausgewertet. Im Fokus der genannten Publikationen standen Probleme und Hypothesen der relativen Datierung unter Berücksichtigung der Fluorgehalte sowie der regionale Differenzierung von Elfenbeinquellen anhand geeigneter Spurenelementgehalte (Sr, Zn, Br).

Ein Problem der Anwendung multivariater statistischer Verfahren auf diesen Datensatz ist die im Verhältnis zur Probenanzahl (108) große Zahl der Messvariablen (17). Aus diesem Grund betrachten wir im Folgenden nur die beiden wichtigen Fundstätten Hohle Fels (32) und Breitenbach (23), von

denen mehr als die Hälfte der Proben der insgesamt sieben untersuchten Fundstätten stammen. Darüber hinaus, ein praktikabler Weg heraus aus der Hochdimensionalität, ist die Bottom-up Variablenselektion in der Clusteranalyse, die univariat startet und die erfolgreich in der Archäometrie angewendet wurde (Mucha und Bartel 2016, 2018). Weitere essentielle Probleme sind Ausreißer in den Messwerten und die unterschiedlichen Skalen. Mit der Transformation der Messdaten in Rangwerte werden diese Probleme beseitigt. Details zur Rangtransformation einschließlich Hauptkomponenten- und Clusteranalyse sowie deren Anwendung auf archäometrische Daten beschreiben Mucha et al. (2008). Diese Transformation bedeutet offensichtlich einen bedeutenden Verlust an gemessenen Informationen. Daher stellt sich die berechtigte Frage, ob trotzdem eine brauchbare Klassifikationsregel bestimmt werden kann.

Statistische Auswertung 1: Bottom-up Variablenselektion in der Clusteranalyse. Die Verwendung von Rangdaten erfordert eine Modifikation der von Mucha und Bartel (2016) vorgeschlagenen Bottom-up Variablenselektion, die nunmehr mit der Suche nach der besten (d.h. stabilsten) bivariaten Clusteranalyse beginnen muss und sukzessive um eine weitere Variable ergänzt wird solange die Stabilität der Clusterung zunimmt. Die Stabilität, d.h. der Grad der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Clusteranalyse, wird mit der Resampling-Technik Bootstrapping geschätzt (Details: siehe Mucha und Bartel (2018)). Abb. 2 zeigt die Partition der stabilsten bivariaten hierarchischen Clusteranalyse nach Ward (Minimalvarianzmethode, siehe z.B. Mucha et al. (2015), Mucha und Gluhak (2017)), die für die Oxide ZnO und SrO erhalten wird. Zum Vergleich, Abb. 3 zeigt die Fundorte in Originalskala.

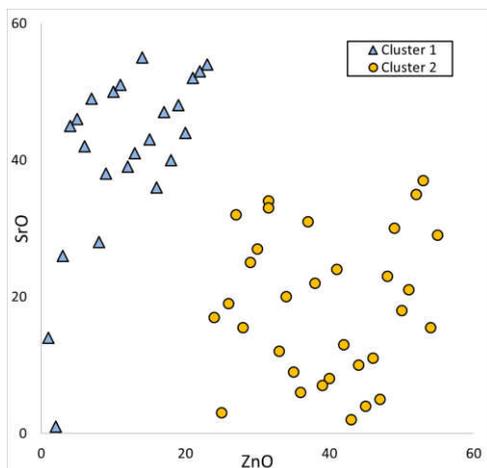


Abb. 2: Plot der Partition der (bivariaten) Rangdaten-Clusteranalyse in zwei Cluster. Man beachte: Anstelle der Originalskalen sind auch im Plot für ZnO und SrO die entsprechenden Rangskalen angegeben.

Zum so bestimmten informativsten Merkmalspaar wird im nächsten Schritt der Bottom-up Variablenselektion die „beste“ dritte Variable gesucht. Die Variablenkombination von ZnO, SrO und Na₂O zeigt unter allen trivariaten Clusteranalysen die stabilste Partition in zwei Cluster, jedoch nur geringfügig besser als die bivariate Lösung. Im dritten Schritt der Bottom-up Variablenselektion wird die beste Ergänzung gesucht. Hierbei erweist sich, dass durch Hereinnahme des Elements Br die Stabilität der Clusterung gesteigert werden kann. Der nächste Schritt der Bottom-up

Variablenselektion führt zur Verringerung des Stabilitätswertes und damit zum Abbruch des Verfahrens.

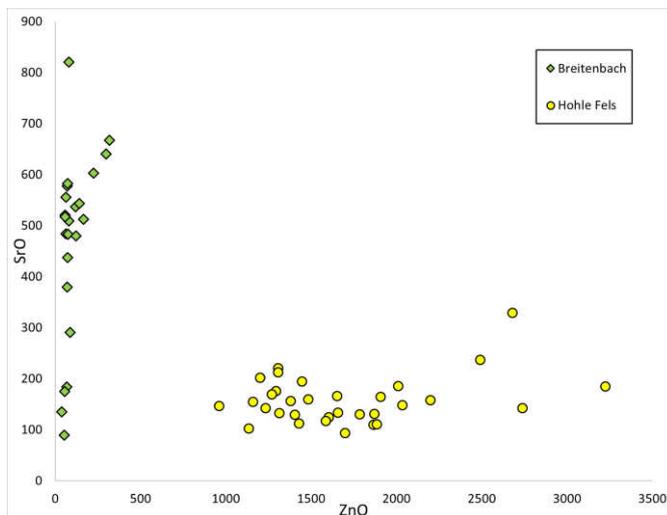


Abb. 3: Scatterplot der Fundorte für die Oxide ZnO und SrO (in Originalskala). ZnO hat ein sehr hohes univariates Trennvermögen und demzufolge können die Messwerte direkt als einfachste Entscheidungsregel zwischen den Fundorten Breitenbach und Hohle Fels benutzt werden.

Statistische Auswertung 2: Klassifikationsregel. Bisher konnte mit der Bottom up Clusteranalyse auf Basis der Rangwerte gezeigt werden, dass nur vier der Messvariablen hinsichtlich Gruppierung informativ sind. Zur Visualisierung der Cluster kann die Rang-Hauptkomponentenanalyse eingesetzt werden. Abschließend erfolgt die Auswertung mit der linearen Diskriminanzanalyse auf Basis der originalen Messwerte der gefundenen informativen Variablenkombination ZnO, SrO, Na₂O und Br. Im Ergebnis wurde eine klare Trennung hinsichtlich der Fundorte sichtbar gemacht (Abb. 4).

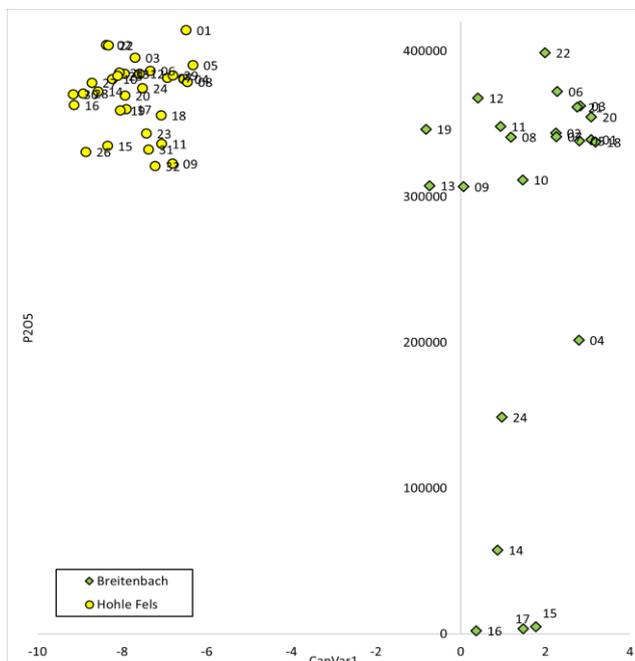


Abb. 4: Plot der Objekte der Fundorte via Diskriminanzscore versus Gehalt an P₂O₅. Die Scores (horizontale Achse) zeigen eine ganz klare Trennung der Funde von Hohle Fels und Breitenbach, getrennt durch einen weiten leeren Bereich. Der Diskriminanz-score ist eine Linearkombination der Variablen und diese Entscheidungsregel kann ganz einfach aus den Messwerten der vier selektierten Variablen berechnet werden.

Ganz nebenbei: Die Proben 14 – 17 aus Breitenbach mit extrem niedrigen Gehalten an P₂O₅ sind in der Fundbeschreibung als Sedimente und nicht als Elfenbein vermerkt.

Die hier abgeleitete einfache Klassifikationsregel kann zur Identifikation neuer Artefakte unbekannter Provenienz eingesetzt werden. Dafür sind nur Messungen der Gehalte an ZnO, SrO, Na₂O und Br notwendig. Das ist nützlich, denn für einen Anteil der Kunstwerke ist die genaue Provenienz des

Mammut-Elfenbeinmaterials nicht bekannt. Zusätzlich konnten Ausreißer erkannt und im Datensatz als Besonderheit identifiziert werden, siehe den Plot Diskriminanzscore versus P_2O_5 (Abb. 4).

Ausblick. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Provenienzbestimmung aus dem chemischen Fingerabdruck mit hoher Sicherheit möglich ist. Potential für Verbesserungen könnte z.B. in der Einbeziehung der Messwerte von Fluor in die multivariaten statistischen Analysen liegen. Fluor scheint nicht nur für Datierungen eine wesentliche Rolle zu spielen, sondern auch großes Trennvermögen zwischen Fundstätten aufzuweisen und hier insbesondere zwischen Hohle Fels und Breitenbach (siehe Figure 4 in Reiche et al. (2018)). Auf diesem Wege könnte Clusteranalyse und Seriation simultan versucht werden (Grötschel et al. 1984).

Literatur

- Grötschel, M., Jünger, M., Reinelt, G. (1984): A Cutting Plane Algorithm for the Linear Ordering Problem. *Operations Research*, 32, 1195–1220.
- Heckel, C., Müller, K., White, R., Floss, H., Conard, N. J., Reiche, I. (2014): Micro-PIXE/PIGE analysis of Palaeolithic mammoth ivory: potential chemical markers of provenance and relative dating. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 216, 133–141.
- Heckel, C., Müller, K., White, R., Wolf, S., Conard, N. J., Normand, C., Floss, H., Reiche, I. (2016): F-content variation in mammoth ivory from Aurignacian contexts: Preservation, alteration, and implications for ivory-procurement strategies. *Quaternary International*, 403, 40–50.
- Mucha, H.-J., Bartel, H.-G., Dolata, J., Morales-Merino, C. (2015): An Introduction to Clustering with Applications to Archaeometry., in: *Mathematics and Archaeology*, J.A. Barcelo, I. Bogdanovic, eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 190–213.
- Mucha, H.-J., Gluhak, T.M. (2017): Finding Groups in Compositional Data - Some Experiments, in: *Big data clustering: Data preprocessing, variable selection, and dimension reduction*, WIAS Report 29, 97–105.
- Mucha, H.-J., Bartel, H.-G. (2016): Bottom-up variable selection in cluster analysis using bootstrapping: A proposal. In: *Analysis of Large and Complex Data*, A.F.X. Wilhelm, H.A. Kestler, eds., Springer International Publishing, Heidelberg et al., 2016, 125–135.
- Mucha, H.-J., Bartel, H.-G. (2018): From Univariate to Multivariate Clustering with Application to Portable XRF Data. In: *Proceedings of pXRF workshop, TOPOI, Berlin*, im Druck.
- Mucha, H.-J., Bartel, H.-G., Dolata, J. (2008): Effects of data transformation on cluster analysis of archaeometric data. In: *Data Analysis, Machine Learning and Applications*, Ch. Preisnach, H. Burkhardt, L. Schmidt-Thieme, R. Decker, eds., Springer, Berlin, 681–688.
- Reiche, I., Heckel, C., Müller, K., Jöris, O., Matthies, T., Conard, N. J., Floss, H., White, R. (2018): Combined non-invasive PIXE/PIGE analyses of mammoth ivory from Aurignacian archaeological sites. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley, im Druck.

KNOCHEN ODER ELFENBEIN – UNTERSCHIEDUNG MITTELS XRD-PEAKANALYSEN

TOM MUENSTER¹, HIERONYMUS HOELZIG¹, OLIVER BAEHRE¹, LUCAS BECKER¹, JOSEF FOCHT², GERT KLOESS¹

¹ Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft, Scharnhorststraße 20, 04275 Leipzig, kloess@uni-leipzig.de

² Universität Leipzig, Fakultät für Geschichte, Kunst- und Orientwissenschaften, Museum für Musikinstrumente, Johannisplatz 5-11, 04103 Leipzig

Mittels ortsaufgelöster und zerstörungsfreier Röntgenbeugungsanalysen sollte untersucht werden, ob es möglich sei, normales Knochenmaterial von Elfenbein, beides aus Apatit bestehend, zu unterscheiden. Als Untersuchungsobjekte standen uns sieben teils historische Musikinstrumente oder Instrumententeile zur Verfügung. Diese entstammen dem Museum für Musikinstrumente der Universität Leipzig. Bei den Exponaten handelte es sich bei diesen ersten Untersuchungen um ein Flageolett (Nr. 4400), einen Violoncellobogen (Nr. 1002), die Taste eines Terpodions (Nr. 358), eine dreiteilige Querflöte (Nr. 1245), eine Oboenzwinge (Nr. 3524/1), einen Gambenbogen (Nr. 969) und einen Violinbogen (Nr. 995) (Abb. 1).



Abbildung 1: Untersuchte Objekte aus dem Museum für Musikinstrumente der Universität Leipzig. Flageolett (4400), Gambenbogen (969), Violinbogen (995), Violoncellobogen (1002), Terpodiontaste (358), Querflöte (1245), Oboenzwinge (3524/1).

Nur fünf der sieben Proben bestehen aus oder beinhalten tatsächlich Apatit, wohingegen das Mundstück des Flageoletts aus Perlmutter (Aragonit) und der Knopf des Violoncellobogens aus Horn gefertigt wurden. Mikroskopische Untersuchungen zum Auffinden von Schregerlinien als eine

Methode zur sicheren Identifizierung von Elfenbein, waren auf Grund der teils kleinen Besatzstücke oder der in zufälliger Ausrichtung geschnitzten Oberfläche nur bedingt möglich. Einzig bei der dreiteiligen Querflöte konnte man diese erkennen und ohne zusätzliche Röntgenanalysen dieses Objekt als Elfenbein deklarieren.

Die Röntgenbeugungsanalysen wurden an einem D8 Discover (Bruker AXS, Karlsruhe) am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig durchgeführt. Da die verbleibenden fünf Objekte aus Apatit bestehen und eine Unterscheidung zwischen Hydroxyl-, Carbonat- oder Fluorapatit mittels XRD nur eingeschränkt möglich ist, musste eine geeignete Methode gefunden werden, diese Messungen auszuwerten. Mit Hilfe von Peakanalysen konnte entschieden werden, ob es sich, wie im Sammlungskatalog stehend, um Elfenbein, Knochen oder im Falle der Terpodiontaste um Walrosszahn handelt. Dazu kann man verschiedene Bereiche der Röntgenbeugungsmessung, zum Beispiel den 002-Reflex von Apatit, nutzen, um Elfenbein und Knochenmaterial zu trennen (Abb. 2).

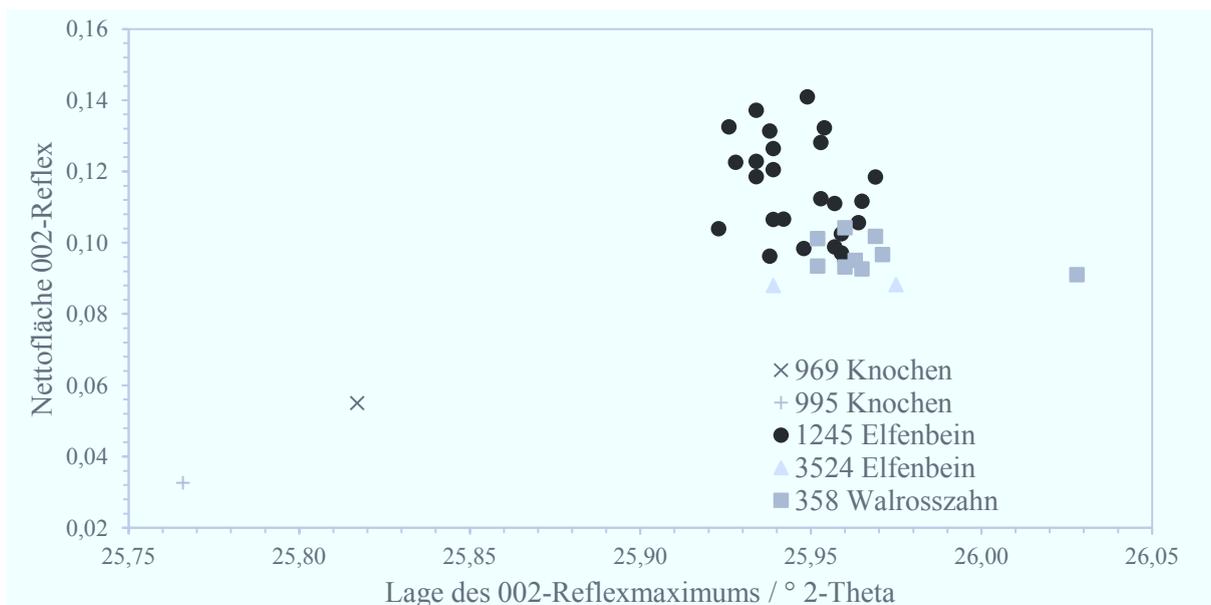


Abbildung 2: Aus der Messung ausgelesene Peakdaten. Auftragung der Lage des 002-Reflexes gegen die Nettofläche (exkl. Untergrund).

Abbildung 2 zeigt deutlich, dass der 002-Reflex von Apatit in diesem Falle herangezogen werden kann, um eine Unterscheidung zwischen Knochen und Elfenbein zu erreichen. Mittels dieser ersten Untersuchungen und der Auswahl einer geeigneten Peakanalysemethode, zusammen mit Vergleichsstücken aus Elfenbein oder Knochen, konnten die Sammlungseinträge bis auf den Violinbogen (995) bestätigt werden. Entgegen der ursprünglichen Objektinformation mit einer Deklaration als Elfenbein handelt es sich demnach um Knochenmaterial.

Weitere Untersuchungen fanden an verschiedenen Tierknochen von Rind, Schaf und Reh statt. Es wurde untersucht, ob es möglich sei, Tierarten zu unterscheiden. In diesem Fall wurde der Bereich zwischen 30° und 35° 2-Theta, der die Reflexe 211, 112 und 300 enthält (Abb. 3).

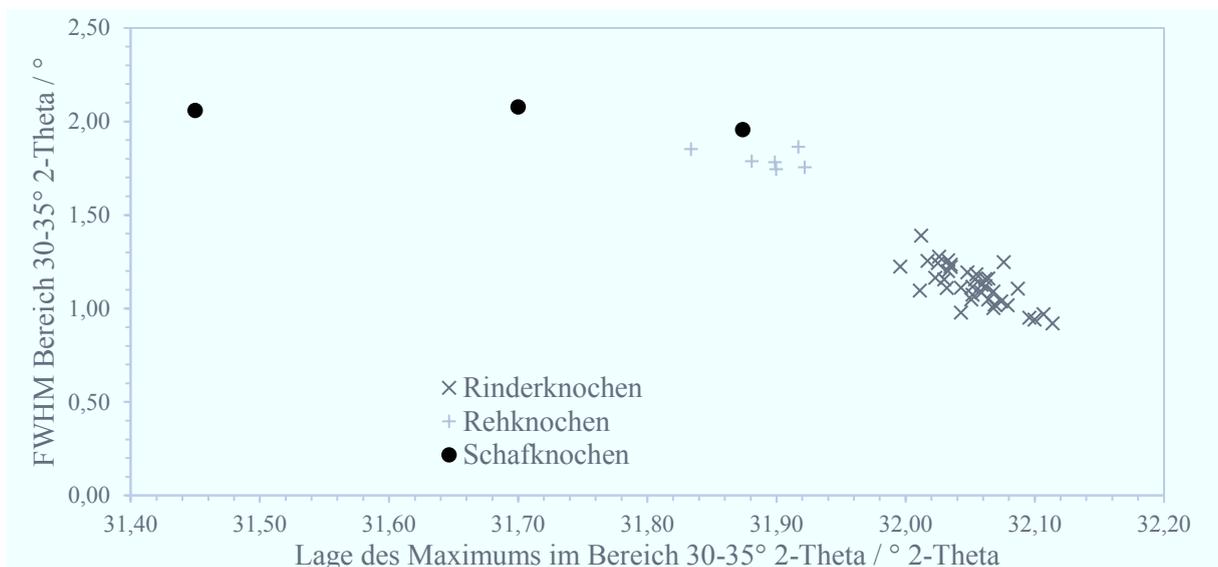


Abbildung 3: Deutliche Trennung der Tierarten in einem gewählten Winkelbereich.

In einem weiteren Versuch wurden verschiedene Paläoapatite aus einer Phosphatmine in Marokko untersucht. Zu den Objekten gehörten verschiedene Fischknochen und -zähne, u.a. Rochenzähne, Dinosaurierzähne, zahlreiche Haizähne verschiedener Gattungen, ein Bisonknochen sowie ein Höhlenbärknochen und -zahn. Das Ziel dieser Untersuchung war, einen Unterschied innerhalb der Fischarten heraus zu arbeiten. Zudem sollte untersucht werden, inwieweit die Wurzel eines Zahnes andere Ergebnisse liefert als der Zahnschmelz. Eine Auswahl der Ergebnisse zeigt Abbildung 4. Es konnte eine Methode zur klaren Trennung der Tierarten bei der gewählten Auftragsweise gefunden werden.

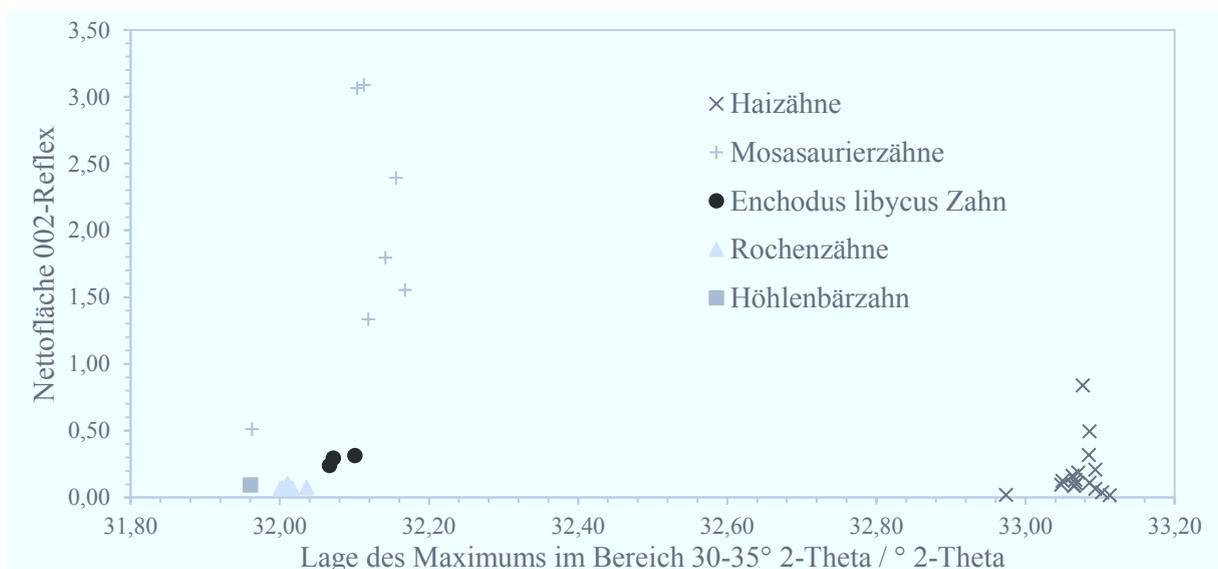


Abbildung 4: Unterscheidung verschiedener Paläoapatite, Tierzähne.

Bei den untersuchten Haizahnobjekten kann man zusätzlich zwischen Zahnstein von Zahnschmelz unterscheiden. So liegt das Reflexmaximum im Bereich von 30-35° 2-Theta bei ca. 32° 2-Theta für den Wurzelbereich und ca. 33° 2-Theta für den Zahnschmelz.

Ein Vergleich von neueren, „rezenten“ Knochen mit Paläoapatiten fällt hingegen schwer, da der unterschiedliche Erhaltungszustand und der Abbau organischer Matrix die Reflexlagen und -intensitäten zu stark verändern. Ein Beispiel zu diesem Problem ist in Abbildung 5 zu sehen.

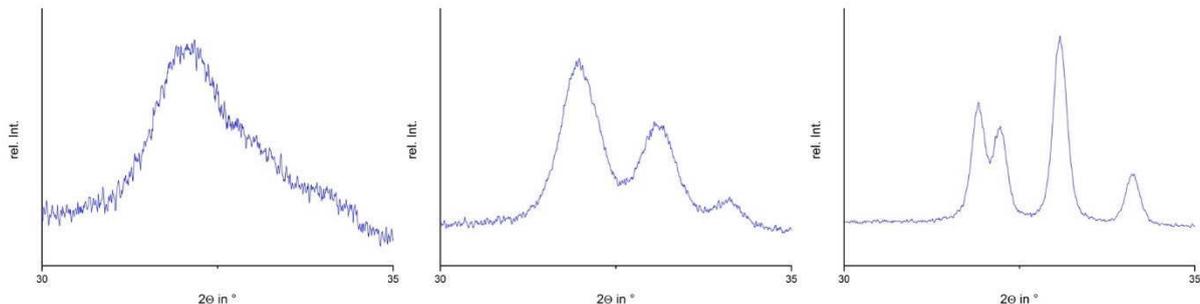


Abbildung 5: Unterschiedliche Reflexintensitäten und Reflexaufspaltungen im Bereich von 30-35° 2-Theta. Rezenter Rinderknochen, Paläoapatit (Höhlenbär), Paläoapatit (Haizahn), v.l.n.r..

Auf Grund dieser großen Unterschiede in den Diffraktogrammen, können immer nur rezente Apatite oder Paläoapatite miteinander verglichen werden. Es bedarf bei allen Untersuchungen zweifelsfrei zuordenbarer Vergleichsobjekte, um die untersuchten Tierarten unterscheiden zu können. Zudem sind die sehr sensitiven Peakdaten nur innerhalb einer Messreihe an einem Gerät vergleichbar, da die Unterschiede sonst durch veränderte Geräteparameter oder eine geringfügig andere Justage überlagert werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine zerstörungsfreie Unterscheidung mittels XRD zwischen Elfenbein und Knochen sowie Geweihen möglich ist. Ebenso verhält es sich bei dem Versuch, verschiedene Tierarten mittels Röntgenbeugung zu unterscheiden. Damit hat die Röntgenbeugungsanalyse das Potential eine zerstörungsfreie und vor allem schnelle und kostengünstige Alternative zur Bestimmung von Elfenbein zu sein.

UNTERSUCHUNG EINIGER HUMBOLDT CODICES 'FRAGMENS DE PEINTURE HIÉROGLYPHIQUES AZTÈQUES, DEPOSÉS À LA BIBLIOTHEQUE ROYALE DE BERLIN'

RENATE NÖLLER¹, ANGELIKA DANIELEWSKI² ROBERT GIEL², OLIVER HAHN^{1,3},
EVERADUS OVERGAAUW²

¹ BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, FB 4.5 Kunst- und Kulturgutanalyse, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin, Deutschland

² Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, Handschriftenabteilung, Potsdamer Straße 33, 10785 Berlin, Deutschland

³ Universität Hamburg, SFB 950 Manuskriptkulturen in Asien, Afrika, Europa, Warburgstraße 26, 20354 Hamburg, Deutschland,
Email: renate.noeller@bam.de

In der Berliner Sammlung 'Manuscripta Americana' befinden sich Fragmente von Bilderhandschriften, die Alexander von Humboldt 1804 in Mexiko erwarb und der Königlichen Bibliothek zu Berlin schenkte. Die in der frühen Kolonialzeit hergestellten verschiedenartigen Codices sind auch thematisch sehr heterogen. Sie enthalten Teile von Katastern und Abgabenlisten, kommentierte Darstellungen von bis in die vorspanische Zeit zurückreichenden Ereignissen, Abbildungen von Gerichtsprozessen und einen Katechismus. Zudem waren sie schon damals nicht mehr an den Orten ihrer ursprünglichen Verwendung. Einzelne Schriftstücke gelangten seit der Conquista in die Bestände bedeutender Persönlichkeiten. So hatte der Mailänder Historiker Lorenzo Boturini de Benaducci 1740 etwa 500 Handschriften in Mexiko gesammelt und zum Teil in das Archiv des mailändischen Königspalastes gegeben. Wenig später wurde der im Land verbliebene größere Teil seiner Sammlung von den Kolonialbehörden beschlagnahmt. Bei der Versteigerung des Nachlasses des mexikanischen Gelehrten und Astronomen Antonio de León y Gama (1753 – 1802) tauchten die von Boturini gesammelten Schriften wieder auf. Von diesen erwarb Humboldt die Fragmente der jetzigen Berliner Sammlung. Eine ausführliche Gesamtdarstellung der Humboldt Codices wurde von Eduard Seler im Jahre 1893 verfasst.

Infolge der kaum nachvollziehbaren Wege, auf denen die Manuskripte in heutige Archive gelangten, finden sich eng verwandte Objekte aus Mexiko aus ihrem Kontext gerissen häufig unvollständig und über mehrere Sammlungen verstreut vor. Zudem wurden Abschriften oder Kopien angefertigt, einzelne Blätter wurden sogar zerstückelt, so dass Darstellungen auf den abgetrennten Fragmenten oft nur zum Teil abgebildet vorliegen. Inhaltlich als auch stilistisch weisen die Schriftstücke von daher zum Teil große Ähnlichkeiten untereinander sowie mit anderen Objekten auf. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die historischen Abbildungen der Bilderhandschriften, die Alexander von Humboldt bis 1827 in dem als "Atlas Pittoresque du Voyage" bezeichneten Werk 'Vues des Cordillères et Monuments des Peuples Indigènes de l'Amérique, Voyage de Humboldt et Bonpland' in Paris publizierte. Hierin sind Fragmente der Berliner Sammlung zu finden, wie zum Beispiel das auf Tafel 5 abgebildete Fragment VI, ein Dokument über einen Gerichtsprozess in Texcoco, welches im Zusammenhang mit der Karte von Oztoticpac gut bekannt ist, oder das Fragment III (Tafel 38), das bereits zusammen mit Fragment IV und weiteren sechs im Museo Nacional de Antropología in Mexico-Stadt aufbewahrten Teilen des Codex Huamantla interpretiert und erneut publiziert wurde (Guitierrez 2009).

Um herauszufinden, ob einige Schriftstücke der Berliner Sammlung in Bezug zu einander stehen, werden die Dokumente, ihre Symbole und Schriftzeichen und das zur Herstellung verwendete Material miteinander verglichen.

Mit den für die Analyse von Manuskripten bewährten mobilen, zerstörungsfreien Untersuchungsmethoden werden Papier und Farbmittel identifiziert. Verwendet werden die Mikroskopie, die Farbspektroskopie zur Klassifizierung von Farbmitteln, die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung von charakteristischen Elementen und deren Konzentrationen und die Schwingungsspektroskopie zur chemischen Analyse.

Charakteristisch für die Herstellung von schriftlichen Dokumenten in der Kolonialzeit von Amerika ist die Nutzung von indigenem Material wie Papier aus Baumrinde und Pflanzenfarben zusammen mit den aus Europa bekannten Materialien. Geklärt wird, inwieweit neben den bekanntesten Farbstoffen wie Cochenille, Mayablau oder Mischungen mit Tonmineralen auch mineralische Pigmente zum Einsatz kamen. Neben der erstmaligen Bestimmung der verwendeten Farb- und Schreibmaterialien soll die Zugehörigkeit einzelner Fragmente der 'Manuscripta Americana' zu verschiedenen Manuskripten materialwissenschaftlich belegt werden. Weiterhin ermöglicht die Unterscheidung von Farb-, und Schreibmitteln die Identifizierung von Abschriften bzw. Kopien.

Vorgestellt werden einige der auf Tafel 36 in den 'Vues des Cordillères et Monuments des Peuples Indigènes de l'Amérique, Voyage de Humboldt et Bonpland' abgebildeten Fragmente von Codices. Diese beziehen sich inhaltlich auf Abgabenlisten. Dargestellt sind Details der Ms. Americana 1 (die heutigen Fragmente VIII, X, XI, XII, XIII und XIV) sowie eine Seite des Faltcodex Ms. Americana 2. Die hier von Humboldt vorgenommene Zusammenstellung wird mit der Farbpalette der in Berlin archivierten 'originalen' Schriftstücke verglichen.

Erste Analysen von Fragment X, XI und XII und dem sehr ähnlichen auf der Tafel nicht abgebildeten Fragment IX (Abb.1) ergaben, dass zur Herstellung der Zeichnungen indigene Farbstoffe verwendet wurden. Wie die Farbspektren zeigen, handelt es sich um rote Cochenille und ein organisches Gelb, dessen eindeutige Identifizierung noch aussteht. Weitere Farbnuancen entstanden durch Ausmischung der Farbmittel.



Abb.1: Ms. Americana 1, Fragmente IX, X, XI, XII

Der Vergleich mit weiteren Codices weist darauf hin, dass die Farbstoffe der Fragmente IX bis XII alle identisch sind. Auch die schwarzen Tuschen stimmen überein. Sie konnten als Ruß-Tuschen ohne Anreicherung von bestimmten Spurenelementen identifiziert werden. Von daher ist zu vermuten, dass die genannten Stücke zur gleichen Zeit und in derselben Werkstatt hergestellt wurden. Somit kann die inhaltliche sowie auch formale über die Art der Darstellung offensichtliche Zusammengehörigkeit der Fragmente eindeutig bestätigt werden. Selser dokumentiert hierzu, dass die Humboldt Fragmente IX und X sowie XI und XII als je ein Stück in die Königliche Bibliothek gelangten, wo man sie zerschnitt, nebeneinander auf große Folios klebte und schließlich jedem Teil eine eigene Signatur vergab. Bis heute zählt man deshalb 16 anstatt richtiger 14 Fragmente. Inwiefern die auf Tafel 36

abgebildeten Details der Fragmente VIII-XIV der Ms. Americana 1 und Ms. Americana 2 untereinander und mit weiteren in Verbindung gebracht werden können, wird diskutiert.

Die Interpretation der Ergebnisse ergibt somit konkrete Hinweise auf die Zusammengehörigkeit der untersuchten einzigartigen Dokumente amerikanischer Geschichte, aber auch auf die Zuordnung zu weiteren Codices aus der Sammlung Boturini, was für die Beleuchtung der kulturhistorischen Zusammenhänge von großer Bedeutung ist.

Literatur

Gutierrez, G.; König, V.; Brito, B. (2009) Codice Humboldt Fragmento1, Ms. Amer. 2 y Còdice Azoyo 2 reverso, nomina de tributes de Tlalpa y su provincial al Imperio Mexicano, 133S.

Hahn, O.; Kanngießler, B.; Malzer, W. (2005) X-Ray Fluorescence Analysis of iron gall inks, pencils, and colored pencils, *Studies in Conservation* 50, 23-32.

Humboldt, A. von (1810) *Vues des Cordillères, et Monuments des Peuples indigènes de l'Amérique*, F. Schoell, Paris. Online-Ausgabe der BNF: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k61301m/f2.planchecontact.r>=

Miliani, C.; Domenici, D.; Clementi, C.; Presciutti, F.; Rosi, F.; Buti, D.; Romani, D.; Laurencich Minelli, L.; Sgamellotti, A. (2012) Colouring materials of pre-Columbian codices: non-invasive in situ spectroscopic analysis of the Codex Cospi, *Journal of Archaeological Science*, March 2012, 39 (3), 672–679.

Seler, E. (1893) Die mexikanischen Bilderhandschriften Alexander von Humboldt's in der Königlichen Bibliothek zu Berlin. In: *Gesammelte Abhandlungen zur Amerikanischen Sprach- und Altertumskunde*. Akademische Druck- u. Verlagsanstalt, Graz (1960 B) 1, 153- 300.

Thiemer-Sachse, U. (2003) El "Museo histórico indiano" de Lorenzo Boturini Benaduci y los esfuerzos del erudito alemán Alejandro de Humboldt para preservar sus restos para una interpretación científica, *HIN Humboldt im Netz* IV, 6. <http://www.uni-potsdam.de/u/romanistik/humboldt/hin/hin6/ts.htm>

VERTEILUNG ORGANISCHER FESTIGUNGSMITTEL IN HÖLZERNEN OBJEKTEN UNTERSUCHT MIT NEUTRONENDURCHSTRAHLUNG

AMÉLIE NUSSER¹; KURT OSTERLOH²; STEFAN RÖHRS¹; SONJA RADUJKOVIC³;
ANDREAS SCHWABE⁴; STEFAN SÖLLRADL⁵; THOMAS BÜCHERL⁶; INA REICHE¹

¹*Rathgen-Forschungslabor - Staatliche Museen zu Berlin (SMB), Stiftung Preußischer Kulturbesitz (SPK): Schloßstr. 1A, 14059 Berlin; a.nusser@smb.spk-berlin.de, s.roehrs@smb.spk-berlin.de, i.reiche@smb.spk-berlin.de*

²*ehem. BAM 8.3 Durchstrahlungsverfahren, Berlin, kurt.r.s.osterloh@gmail.com*

³*Vorderasiatisches Museum, SMB, SPK, Geschwister-Scholl-Str. 6, 10117 Berlin
s.radujkovic@smb.spk-berlin.de,*

⁴*ehem. Stiftung Luthergedenkstätten in Sachsen-Anhalt, Museumstechnik, Präventive Konservierung, Collegienstr. 54, 06886 Lutherstadt Wittenberg, andreas.schwabe@t-online.de*

⁵*ehem. Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Technische Universität (TU) München, Lichtenbergstr. 1, 85747 Garching*

⁶*Radiochemie München RCM, TU München, Walther-Meißner-Str. 3, 85748 Garching, thomas.buecherl@tum.de*

Einleitung

Eine gängige Maßnahme zur Erhaltung von Kunstwerken oder archäologischen Objekten aus Holz ist die Festigung mit organischen Substanzen. Arten der Applikation sind Auftrag auf die Oberfläche oder Tränkung. Dabei ist die Menge des aufgenommenen Festigungsmittels und dessen Verteilung im Objekt von Interesse. Während die Gesamtaufnahme der Festigungssubstanz durch eine Gewichts Differenz ermittelt werden kann, ist die innere Verteilung nur mit Durchstrahlungsverfahren festzustellen.

Anlass für die Untersuchungen war ein brandgeschädigter, verkohlter seleukidischer Holztorso aus Uruk aus dem Vorderasiatischen Museum, Berlin (Inv. VA 11689). Dieser Torso wurde nach seiner Ausgrabung in den neunzehndreißiger Jahren mehrfach restauriert bzw. gefestigt. Mittlerweile ist der Holztorso in einem äußerst fragilen Zustand. Die Unkenntnis über die Beschaffenheit und Stärke der verkohlten Schicht sowie über die Verteilung der bereits eingebrachten Festigungsmittel wurde als Problem bei der Planung weiterer Maßnahmen erkannt.

Die Struktur des Holzes und der verkohlten Schicht lassen sich gut mit Röntgenstrahlen darstellen. Information über die Verteilung der Festigungsmittel sind so jedoch nicht zu erhalten, da sich die organischen Substanzen in einer organischen Matrix ausgebreitet haben, was zu keinem Röntgenkontrast führt. Daher wurde Tomographie mit Spaltneutronen an mit verschiedenen Festigungsmitteln getränkten Testkörpern am NECTAR-Instrument am Forschungsreaktor FRM II im Heinz Maier-Leibnitz Zentrum der Technischen Universität München (TU München) in Garching durchgeführt, mit dem Ziel, die Verteilung des wasserstoffhaltigen Festigungsmittel in der Holzmatrix zu erkennen.

Materialien und Methoden

Fünf teilverkohlte Holstämme wurden in jeweils zwei bzw. drei Stücke unterteilt, von denen das eine als Referenzstück, das andere bzw. die anderen zwei einer Behandlung mit einem Festigungsmittel unterworfen wurde. Die Festigungsmittel Leinölfirnis sowie Paraffin wurden von den teilverkohlten Holzprobekörpern am besten mit jeweils 28 % bzw. 34 % aufgenommen. Die Probekörper, die mit Schellack, Polyvinylbutyral B30H (PVB), Paraloid B75, Perlleim oder Bienenwachs als Festigungsmittel behandelt wurden, nahmen diese hingegen nur in geringen Mengen von 1 - 4 % auf.

Die Computertomographien mit schnellen Spaltneutronen (1,8 MeV) an den unterschiedlich behandelten teilverkohlten Holzprobekörper und den Referenzstücken wurden am NECTAR Instrument im FRM II der TU-München durchgeführt. Die technischen Daten des NECTAR Instruments sind unter: <http://mlz-garching.de/instrumente-und-labore/bildgebende-verfahren-und-analyse/nectar.html> gegeben. Die Objekte standen im Abstand von 11 cm zum Szintillatorschirm des



Abb. 1 Proben-
aufstellung im Strahlen-
gang: Oben: Referenz-
stück; unten: behandelte
Probe (Breite ca. 5 cm).

Detektorsystems übereinander in einem Stangengestell (Abb. 1). Zur Unterdrückung der γ -Hintergrundstrahlung wurde ein 5 cm Pb-Filter im Strahlengang vor der Kollimation (60 x 60 mm)² verwendet. Die Belichtungszeit für die einzelnen Projektionen betrug jeweils 20 s, für eine Tomographie wurden 210 Projektionen angefertigt. Die Rekonstruktion der Rohdaten erfolgte mit dem Softwarepaket „Octopus“ mit einem Algorithmus für Parallelstrahlen (<http://octopusimaging.eu/>). Für die Erstellung von Histogrammen wurde von allen CT-Rekonstruktionen ein einheitlicher Bereich von Voxelintensitäten (4000 - 56000) in 256 Teilbereiche („bins“) aufgeteilt und das Vorkommen von Werten jedem einzelnen dieser Bereiche gezählt. Aufgrund der einheitlichen Normierung der Projektionen waren die Histogramme verschiedener CTs untereinander vergleichbar. Die dreidimensionale Bilddarstellung wurde mit der Software Volume

Graphics VGStudio MAX 2.2, <http://www.volumegraphics.com/de/>, durchgeführt. Die 3-D Darstellung wurde mit Hilfe des Programmes ImagJ erstellt (<https://imagej.nih.gov/ij/>, Plugin: Volume Viewer, <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/volume-viewer.html>). Außer in Fällen, in denen sich durch die Behandlung mit einem Festigungsmittel eindeutig ein Bereich mit erhöhten Voxeldichten abzeichnete, wurden den Bereichen mit unterschiedlichen Dichten Farben zugeordnet, mit denen die Voxel in den dargestellten CT-Rekonstruktionen eingefärbt wurden, um damit Bereiche zu identifizieren, in denen sich die Dichte erhöht hatte.

Ergebnis der Neutronen-CT Analysen

Zusammenfassend sind die Ergebnisse als transparente Volumendarstellungen mit den zugehörigen Histogrammen in Abb. 2 dargestellt. Die Histogramme zeigen Verschiebungen zu höheren Dichtewerten durch die verschiedenen Behandlungen. Besonders bei der mit Leinölfirnis und dem Paraffin behandelten Proben ist eine deutliche Verschiebung der Grauwerte zu höheren Dichtewerten im Vergleich zu den Referenzproben zu erkennen (Abb. 2, II, III). Dies mag darin begründet sein, dass die Gewichtsdivergenz zwischen den Referenzproben und den jeweiligen Proben mit Leinölfirnis bzw. mit Paraffin bei 28 bzw. 30 % lag. Im Vergleich dazu ist eine geringere Verschiebung der Grauwerte zu höheren Dichten bei der mit PVB behandelten Probe zu erkennen, was mit der geringeren Gewichtszunahme von 4 % zusammenhängen kann (Abb. 2, I). Die PVB behandelte Probe zeigt zusätzlich strukturbedingte Dichtezunahmen, die in den Histogrammen und den CT-Bildern grau gekennzeichnet sind. Nur in einer eng begrenzten Zone am äußeren Rand auf einer Seite ist eine Dichtezunahme schwarz gekennzeichnet, die auf die Behandlung zurückgeführt werden kann.

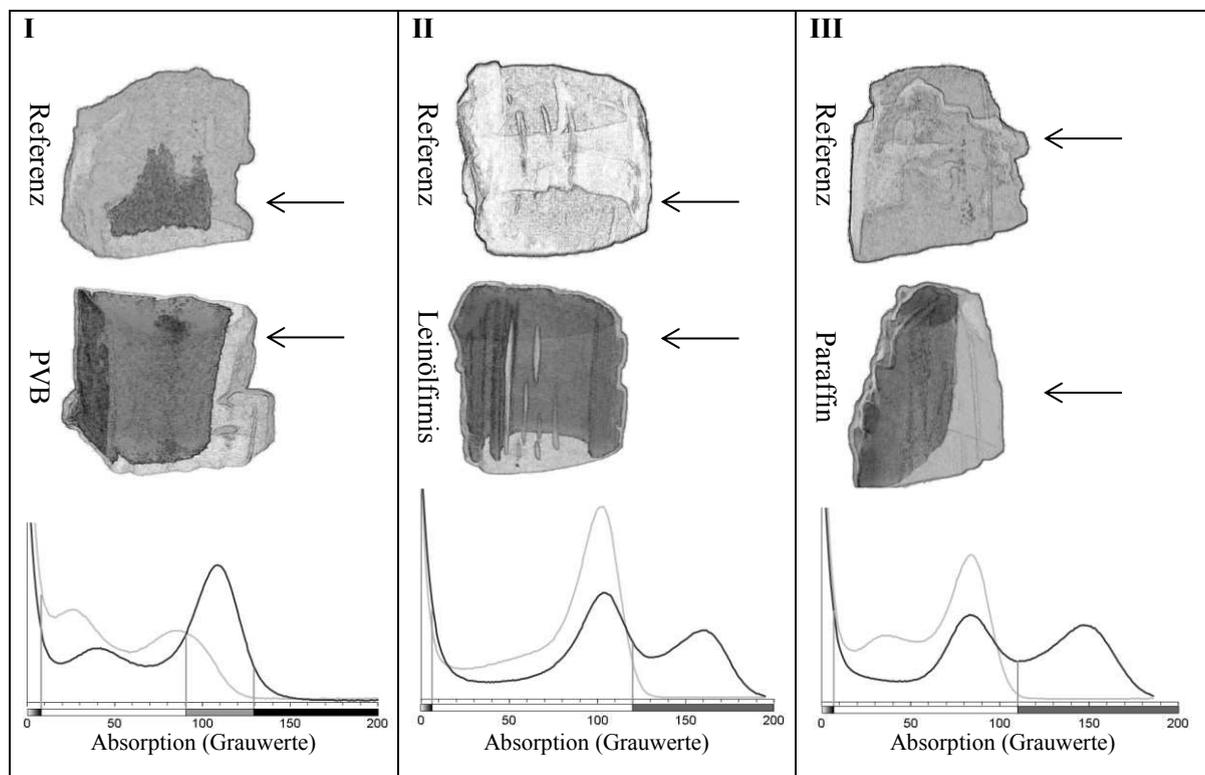


Abb. 2: Neutronen-CT als 3-D Darstellung, jeweils als Referenz (oben) und behandelte Probe (unten). **I**: PVB BH30; **II**: Leinölfirnis; **III**: Paraffin. Untere Zeile Histogramme: Häufigkeitsverteilung der Absorptionskoeffizient der Voxel; hohe Absorptionskoeffizienten sind in der 3-D Darstellung dunkel eingefärbt; schwarze Linie: behandelte Probe; graue Linie: Referenzstück. Dichtezunahme in erkennbare Bereiche. Pfeile deuten auf die Lagen der Schnitte in der folgenden Abb. 3 an.

Des Weiteren ist die heterogene Verteilung der Festigungsmittel anhand der Schnittbilder der Neutronentomographien sehr gut erkennbar (Abb. 3). Besonders der Leinölfirnis reicherte sich deutlich in den verkohlten Bereichen, aber auch längs einiger Spalten an (Abb. 3, V). Das Paraffin wurde durchgehend im getauchten Bereich vom Holz aufgenommen (Abb. 3, VI). Das PVB wurde im Inneren des Holzes aufgenommen sowie selektiv in äußeren, verkohlten Bereichen (Abb. 3, IV).

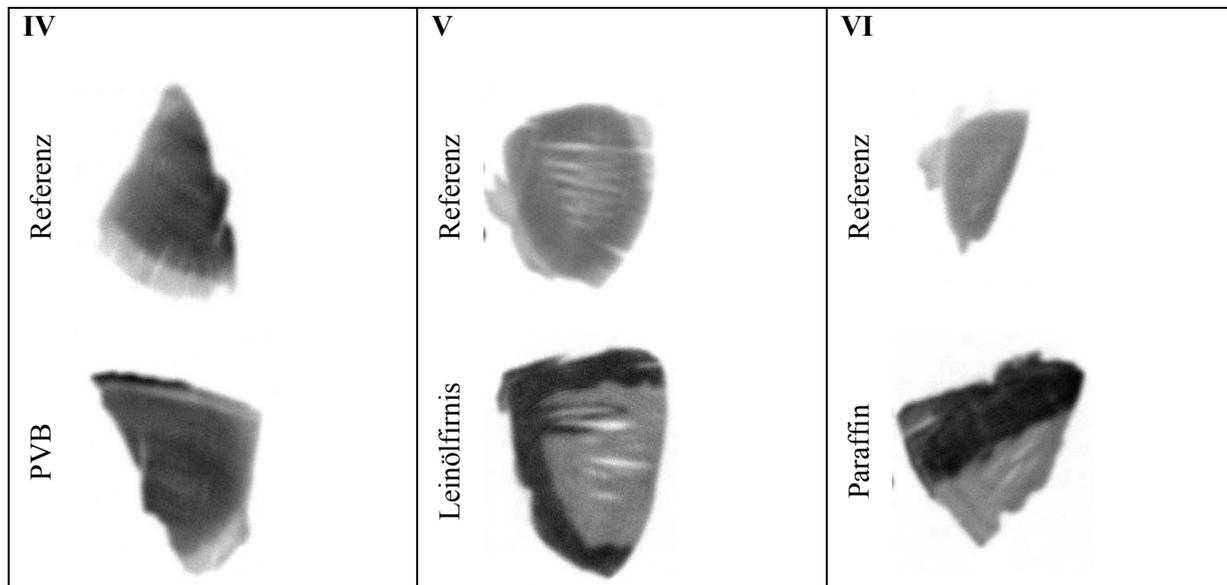


Abb. 3: Horizontale Querschnitte durch Referenz- und Probekörper: IV: PVB BH30; V: Leinölfirnis; VI: Paraffin. Mittelwerte aus elf Schichten.

Fazit

Für viele der eingebrachten Festigungsmittel war die Verteilung durch dieses zerstörungsfreie, bildgebende Verfahren mit Spaltneutronen in den teilverkohlten Testkörpern gut erkennbar. Das Experiment zeigt, dass Spaltneutronen-CT in der Lage ist, auch bei schlecht konturierten Verteilungsmustern vergleichsweise geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen, in diesem Falle Festigungsmittel, in einer Holzmatrix von archäologischen oder kulturellen Objekten sichtbar zu machen.

Danksagung: Die Unterstützung des Berliner Antike-Kollegs für die Strahlzeit in Garching (BAK-TT8-2015 <https://www.berliner-antike-kolleg.org/rem/pilot-projekte>) sowie die Unterstützung des Projektes durch Herrn Prof. Markus Hilgert sei dankend angemerkt.

Arno Kose: Himmelsgott, König, Tempelgemeinde, Die Nachblüte der altorientalischen Stadt Uruk in der Seleukidenzeit, Uruk 5000 Jahre Megacity, Begleitband, Publikation der Reiss-Engelhorn-Museen, Band 58, 321-329, 2013, ISBN 978-3-86568-844-6

Kurt Osterloh, Amélie Nusser, Stefan Röhrs, Sonja Radujcovic, Andreas Schwabe, Stefan Söllradl, Ina Reiche: „Verteilungsstudien von Festigungsmitteln in verkohlten Objekten mittels der Neutronen-Computertomographie“ N.i.Ke. Schriftenreihe des Netzwerks zur interdisziplinären Kulturguterhaltung in Deutschland, 8. N.i.Ke.-Workshop, 2015; S. 94- 99.

DIE BLÄTTERHÖHLE IN HAGEN - INTERDISZIPLINÄRE UNTERSUCHUNGEN AN MENSCHLICHEN SKELETTRESTEN

J. ORSCHIEDT¹, J. BURGER²

¹*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, C4, 8, 68159 Mannheim, joerg.orschiedt@cez-archaeometrie.de*

²*Institut für Anthropologie, Johannes Gutenberg University Mainz*

Die 2004 entdeckte Blätterhöhle wird seit 12 Jahren systematisch archäologisch untersucht. Neben einer spätglazialen bis frühholozänen Stratigraphie auf dem Höhlenvorplatz, ist die Fundstelle vor allem durch die in der Höhle geborgenen menschlichen Skelettreste von Bedeutung. Die bislang vorliegenden ¹⁴C-Datierungen, die zwischen 9200 und 8600 und 3900 – 2900 cal BC liegen, belegen ein mittelsteinzeitliches und spätneolithisches Alter.

Die Menschenreste wurden in zwei getrennten aber durch Tieraktivitäten jeweils gestörten Schichten entdeckt. Die mikromorphologische Analyse der Sedimente belegt unterschiedliche Bioturbation Ereignisse. Die Ergebnisse der aDNA Analyse zeigen, dass die mittelsteinzeitlichen Menschenreste der Blätterhöhle eine typische Jäger-Sammler Bevölkerung mit Haplogruppe U4/U5 repräsentiert, während die spätneolithische Bevölkerung eine Mischung aus den Haplogruppen U5 und H sowie anderen Gruppen darstellt. Zusätzlich wurden noch die stabilen Isotope zur Rekonstruktion der Ernährung (¹³C/¹⁵N/³⁴S) untersucht. Hier zeigten sich drei verschiedene Gruppen. Eine auf landlebende Säugetiere gestützte Ernährung lag sowohl der der mittelsteinzeitlichen, als auch bei einer spätneolithischen Gruppe vor. Die zweite spätneolithische Gruppe unterschied sich jedoch deutlich von den übrigen beiden Gruppen und von allen bislang untersuchten Menschenresten dieser Zeitstellung. Diese Bevölkerung, die nur aus Personen mit der Haplogruppe U5 bestand, ernährte sich beinahe ausschließlich von Süßwasserfisch. Dieses Ergebnis belegt eine Jäger-Sammler-Fischer Lebensweise im 4. Jahrtausend cal BC, ca. 2000 Jahre nach der Einführung der Landwirtschaft in unserem Raum.

Welchen Mechanismen die Vermischung beider Gruppen in der Blätterhöhle gefolgt sein könnte, wurde durch eine weiterführende Studie aus dem Jahr 2017 deutlicher. Zuerst fiel in dieser genomischen Studie auf, dass einige der ursprünglich untersuchten Individuen miteinander identisch waren, was durch die Analyse der mtDNA alleine nicht erkennbar gewesen war. Von vier zweifellos genomisch individualisierbaren Individuen waren drei gemäß Isotopenanalyse Ackerbauern, das vierte ein Jäger-Sammler-Fischer. Während die drei Ackerbauern etwas höher als erwartet genetisch Anteile von 40 - 50 % Jäger-Sammler Herkunft tragen, zeigte sich, dass auch das Jäger-Sammler-Fischer

Individuum Zeichen der Vermischung in sich trug. Unter der Voraussetzung, dass Mesolithiker und Neolithiker ursprünglich zwei vollständig genetisch getrennte Gruppen sind, zeigte dieses Individuum 73 % der alten Jäger-Sammler Signatur aber immerhin 27% der Gene, die aller Wahrscheinlichkeit auf die aus der Ägäis eingewanderten Bandkeramiker zurückgehen. Die Resultate aus dem Horizont des 4. Jahrtausends in der Blätterhöhle weisen also darauf hin, dass der Genfluss zwischen Ackerbauern und Jäger-Sammlern asymmetrisch war. Es finden sich also in den drei ackerbäuerlich lebenden Individuen mehr Anteile von Wildbeutern als umgekehrt Gene von Farmern in dem Jäger-Sammler Individuum. Methodenkritisch muss hinzugefügt werden, dass die komplexen demographischen und zeiträumlichen Phänomene, die über die Jahrtausende zu solchen Signaturen führen können, immer noch nicht untersucht wurden. Zukünftige demographische Modellierungen an Genomen aus dem 4. Jahrtausend werden uns die Genese dieser Signale besser verstehen lassen.

Ohne Zweifel dürften die Verbindungen und Heiratsbeziehungen zwischen Jäger-Sammlern und sesshaften Populationen als komplex und in den einzelnen Regionen als variabel angesehen werden. Die aktuellen paläogenetischen Analysen zeigen bereits jetzt, dass im europäischen Neolithikum eine Vermischung zwischen Jäger-Sammlern und Ackerbauern stattgefunden hat, die sich nicht auf eine kurze Kontaktphase beschränkt hat, sondern vermutlich über Generationen und möglicherweise sogar mehrere hunderte von Jahren andauerte.

Literatur

R. Bollongino, et al. 2013, 2000 years of parallel societies in Europe. *Science* 342, 6157, 479-481.

J. Orschiedt et al. 2014, Parallelgesellschaften? Paläogenetik und stabile Isotopen an mesolithischen und neolithischen Menschresten aus der Blätterhöhle. *Archäologische Informationen* 37, 23-31. DOI: [dx.doi.org/10.11588/ai.2014.0](https://doi.org/10.11588/ai.2014.0)

Lipson et al. 2017, Parallel palaeogenomic transects reveal complex genetic history of early European farmers. *Nature* 551, 2017, 368-372. doi:10.1038/nature24476

MULTISPECTRAL IMAGING AND X-RAY FLUORESCENCE IN INK ANALYSIS AND RECOVERY OF LOST WRITING

IVAN SHEVCHUK¹, OLIVIER BONNEROT², CHRISTIAN BROCKMANN¹,
OLIVER HAHN^{1,2}

¹*Centre for the Study of Manuscript Cultures, University of Hamburg*

Warburgstr. 26, 20354 Hamburg

ivan.shevchuk@uni-hamburg.de

²*Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung*

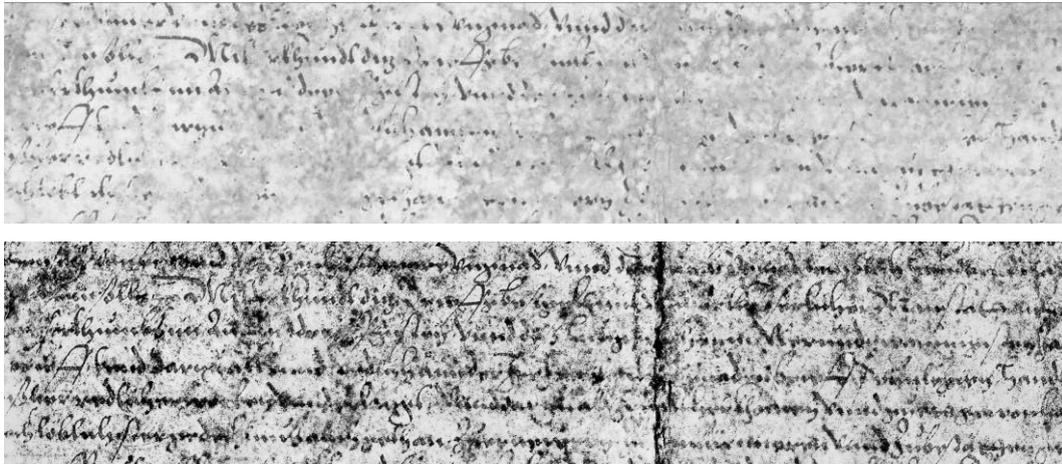
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

Two standard non-destructive techniques for the recovery of the lost writing in manuscripts and characterization of the elementary composition of the inks and parchment - Multispectral Imaging (MSI) and X-Ray Fluorescence (XRF) are at the disposal of the scientists and scholars of the Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC) and Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM). The MSI and XRF instruments are part of a mobile manuscript laboratory and can be transported and set up in libraries worldwide.

An authentic copy of a certificate of trade privileges issued by the Kaiser Friedrich the third on 14th of July 1482 to the mayor and council of Hamburg, was analyzed. The certificate, which is stored at the state archive in Hamburg, regards regulations for shipping commercial goods on the Elbe river. This document confirms that no goods like rye, wheat, barley and other grains, as well as wine and beer, could be shipped past Hamburg's harbor and that they had to be unloaded and traded in Hamburg instead. It also withdraws the previously granted trade privilege to Lord of Barby, also located on the Elbe river, south of Magdeburg, to ship goods past Hamburg's harbor without paying a customs fee. Unfortunately, the legibility of the certificate of privileges is impeded locally due to severe mold damage, as the document was stored in a cold humid room.

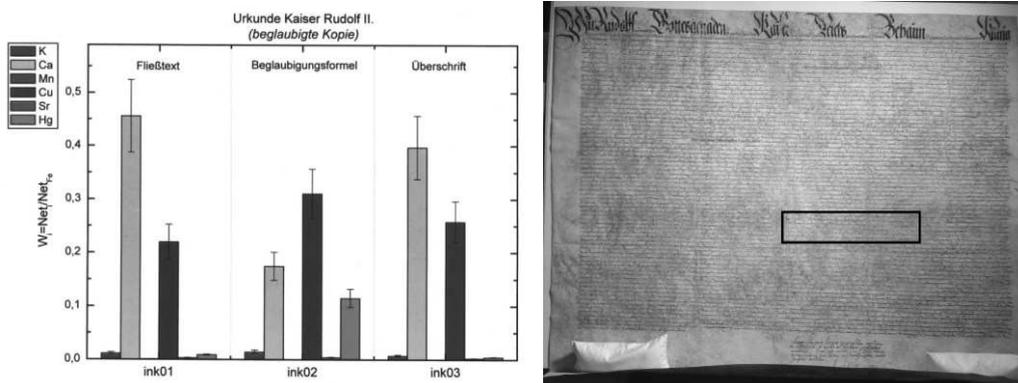
We present complementary results of ink investigation and text recovery performed by MSI and XRF techniques. To meet the high spatial resolution requirements of the post processing routines of multispectral imaging, due to the size of the certificate (ca. 65cm x 73cm) the document could not be imaged fully at once, and was imaged in 12 separate tiles instead. A total of 22 Reflectance and UV-fluorescence images were collected for each tile. The writing

was successfully recovered in post processing using statistical methods such as Independent Component Analysis and Minimum Noise Fraction.



Threse, B15a (detail), Hamburg State Archive, (top: white light, bottom: processed) image I.S., CSMC

Spectral reflectance signature of the inks used in this document and the presence of a UV-fluorescence blocker at the spots where the ink has flaked off the parchment, show that the inks must be of either iron gall or mixed inks class. The complementary investigation of the composition of the inks with XRF Spectrometer confirmed presence of iron gall inks.



Threse, B15a, Hamburg State Archive, (left: Ink composition, right: overview) O.B., O.H., BAM

The XRF analysis of the trace elements in the inks also revealed that it is safe to assume that the same iron gall ink was used in the main text and in the title during preparation of this copy of the certificate of privileges. However, a different iron gall ink was used in the signature as it contains a significant amount of mercury and a deviant ratio between copper and calcium.

References

Glaser, L.; Deckers, D.; 'The Basics of Fast-scanning XRF Element Mapping for Iron-gall ink Palimpsests', *Manuscript Cultures* 7, 104-112 (2014)

Janke, A.; MacDonald, C.; 'Multispectral Imaging of the San Lorenzo Palimpsest (Florence, Archivio del Capitolo di San Lorenzo, Ms 2211)', *Manuscript Cultures* 7 113-24 (2014)

XRF AND MICRO CT: HOW TO GET ACCESS TO HIDDEN TEXT ON EGYPTIAN POPYRI

V. LEPPER^{1,2}, H.-E. MAHNKE^{1,3,4*}, T. SIOPI^{1**}, T. ARLT⁵,
I. MANKE⁴, D. BAUM⁶, H.-C. HEGE⁶, N. LINDOW⁶

¹*Ägyptisches Museum und Papyrussammlung, SMB-SPK, Geschwister-Scholl-Str. 6, 10117 Berlin*

²*Humboldt Universität zu Berlin, Unter den Linden 6, 10099 Berlin*

³*Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin*

⁴*Helmholtz-Zentrum Berlin, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin*

⁵*Technische Universität Berlin, Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin*

⁶*Zuse Institut Berlin, Takustraße 7, 14195 Berlin*

* Corresponding author, hemahnke@zedat.fu-berlin.de

** Presenting author, t.siopi@smb.spk-berlin.de

One of our best sources for information about the culture of our predecessors is their writings. Some of these writings are hidden in rolled, folded or crumpled documents, most of them precious objects, rather delicate and brittle. Due to recent improvements with respect to sensitivity and resolution, a few spectacular disclosures of hidden texts were already possible by X-ray computer tomography (CT) of scrolls [1,2,3,4].

In our papyrus project, we focus on the unique multi-cultural, multi-religious, multi-ethnic, and multi-lingual history of the small island Elephantine in the river Nile near Aswan. The textual evidence covers a period of almost 4000 years providing insight into aspects of the daily life, the religion, the language, legal aspects and various forms of social interaction within its communities as well as their contact with their neighboring people. As part of this “Elephantine” project, funded by a European Research Council ERC starting grant, we try to get access to hidden texts by virtual unrolling and virtual unfolding by computer tomography. Since the material found and collected on the Elephantine island is distributed among many different collections, another aspect is to try to combine the knowledge distributed among 24 countries. Especially the uncovering of text in folded ancient papyri poses an additional challenge for the mathematical treatment of the tomographic data sets. Although the majority of the Egyptian papyri, mostly the old scripts, have been written with carbon ink, for

which a tomographic approach is quite challenging due to the lack of contrast in absorption, we have started our text recovery project with absorption tomography to optimize and develop this technique. Suitable fragments and whole packages are sorted out by mapping of the X-ray fluorescence using a portable instrument (pXRF), in our case with the ELIO system from XGLab with an X-ray beam spot size of 1 mm in diameter.

For developing the mathematical unfolding, we have prepared a test sample, made out of modern papyrus written with cinnabar (mercury red, dark red, HgS) and minium (lead red, light red, Pb₃O₄) (“mockups”) for the best possible contrast in absorption tomography. The choice of mercury with Z=80 and lead with Z=82 for maximizing the contrast for absorption is not arbitrary but reflects the mentioning and description as pigments already by Pliny the Elder [5]. After a successful virtual unrolling, we have folded the mockup according to the well-known “magic fold” technique [6], used in Egypt. The tomographic data of the folded papyrus were acquired with the GE Phoenix Nanotom S, Mo anode tube at 50 kV at the Naturkundemuseum Berlin. The unfolding of the package was done in two stages. In the first stage, we virtually inverted the physical folding process step by step until the partially unfolded package is topologically equivalent to a scroll or a papyrus sheet folded only along one fold line. To minimize distortions at this stage, we applied the method of moving least squares. In the second stage, the papyrus was simply flattened, which requires the definition of a medial surface. A detailed description is given in [7]. The result is shown in Figure 1.



Fig 1: Photograph of the folded mockup (left), 3d-image after volume rendering using the software Amira (center), and reconstructed text (right at the bottom) compared to the original (top).

In real objects, the original rolling and/or folding is not easily recognized. Then 3d-imaging after volume rendering helps in finding how to start the unfolding. A package from the Berlin papyrus collection found in the excavation 1904/5 in Ashmunein by Otto Rubensohn was chosen since it showed some structures in the Fe fluorescence intensity when the package was mapped. The

tomographic data set was acquired with a μ CT laboratory system (Hamamatsu tube with W anode at 40 kV) Figure 2 illustrates the procedure. A cross-section of an inner papyrus layer is presented, where no indications for ink characters were found. The presented example points out that the detection of Fe in fluorescence is not necessarily an indication for the use of iron gall ink. Iron particles are easily attached to papyrus objects, ochre and other chemical forms are abundant.



Fig.2: Papyrus ÄMP 185/BL301, photo (left) and 3d-image (center) . To the right, a reconstructed 2d plane from the inner part is shown with no indications of letters.

One of the best examples for a “magic fold” package we had in mind when developing the mathematical treatment on a mockup is kept in the collection at the Louvre, Figure 3 presents a photograph of it.



Fig.3: “Magic fold” papyrus from Elephantine (Louvre L/El 227b/2-pU), photo Tzulia Siopi. Courtesy Musée du Louvre, département des Antiquités égyptiennes.

Preliminary X-ray fluorescence data taken with an ELIO pXRF at the C2RMF indicate that the package contains Fe. But as found and argued in the case of the Ashmunein package, only a full reconstruction and 2d projections of the inner layers will yield a text if it is not written simply with carbon ink. The tomography scan is scheduled within a co-operation between the Louvre in Paris and the Egyptian Museum in Berlin for the near future.

We acknowledge the interest and support of the CT lab at the Naturkundemuseum Berlin, especially the skillful CT data acquisition by Kristin Mahlow. We thank Philipp Robert Hoelzmann (FU FB Geo and Topoi) and Frank Kutz (FU FB Geo) for their help with the portable XRF Niton instrument at the start of the project. Leif Glaser, Deutsches Elektronen Synchrotron DESY, helped us with advice and with the red ink. Additionally, we gratefully acknowledge the cooperation with the papyri collection of the Louvre, especially the friendly interest and hospitality experienced by Marc Etienne, also the

support from Eve Menei, often in charge of restorative work at the Louvre collection; and similarly, the support provided by the Centre de recherche et de restauration des Musées de France C2RMF, especially with the pXRF ELIO measurement made possible with the help of Eric Laval. Friederike Seyfried and Myriam Krutzsch, Ägyptisches Museum und Papyrussammlung – Staatliche Museen zu Berlin - Stiftung Preußischer Kulturbesitz, accompanied our research with great interest and encouragement.

This work is financially supported by the Starting Grant ELEPHANTINE (PI Verena Lepper) of the European Research Council (ERC).

- [1] David Mills, Oksana Samko, Paul L. Rosin, Kate Thomas, Tim Wess, and Graham R. Davis. *Apocalypso: revealing the unreadable*. Proc. SPIE 8506, Developments in X-Ray Tomography VIII, 85060A (2012); doi:10.1117/12.928917
- [2] Oksana Samko, Yu-Kun Lai, David Marshall and Paul L. Rosin. Virtual Unrolling and Information Recovery from Scanned Scrolled Historical Documents, *Pattern Recognition* 47:1 (2014) 248–259
- [3] Vito Mocella, Emmanuel Brun, Claudio Ferrero and Daniel Delattre. *Revealing letters in rolled Herculaneum papyri by X-ray phase-contrast imaging*. *Nature Communications*, 6:5895 (2015)
- [4] William Brent Seales, Clifford Seth Parker, Michael Segal, Emanuel Tov, Phina Shor and Yosef Porath. *From damage to discovery via virtual unwrapping: Reading the scroll from En-Gedi*, *Sci. Adv.*, 2:e1601247 (2016)
- [5] Pliny the Elder, *Naturalis Historia*, Liber XXXIII
- [6] Myriam Krutzsch, *Falttechniken an altägyptischen Handschriften*, in: *Ägypten lesbar machen – die klassische Konservierung/Restaurierung von Papyri und neuere Verfahren*, *Archiv für Papyrusforschung Beiheft* 24, 2008, Berlin/New York, 71–82
- [7] Daniel Baum, Norbert Lindow, Hans-Christian Hege, Verena Lepper, Tzulia Siopi, Frank Kutz, Kristin Mahlow, Heinz-Eberhard Mahnke. *Revealing hidden text in rolled and folded papyri*. *Appl. Phys. A* (2017) 123:171.

KULTPLATZ, VIEHGEHEGE ODER ZENTRALORT? ARCHÄOZOOLOGISCHE UND ISOTOPENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR FUNKTION DER SPÄTKELTISCHEN VIERECKSCHANZEN VON NORDHEIM

ELISBAETH STEPHAN¹, KARLHEINZ STEPPAN², MARTIN HEES³, ISABEL AUER⁴

¹*Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart, Elisabeth.Stephan@rps.bwl.de*

²*Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart, Karlheinz.Steppan@rps.bwl.de*

³*Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart, Martin.Hees@rps.bwl.de*

⁴*Institut für Prähistorische Archäologie der Freien Universität Berlin, isabel.auer@fu-berlin.de*

Viereckschanzen waren im heutigen Süddeutschland ein fester Bestandteil der spätkeltischen Siedlungslandschaft. Ihre Funktion und Stellung innerhalb der Siedlungshierarchie werden jedoch seit Beginn ihrer archäologischen Erforschung kontrovers diskutiert. Dabei reichten die Interpretationen von Kultplatz und Heiligtum über Viehgehege bis hin zu Fluchtburgen.

Die Viereckschanzen von Nordheim bei Heilbronn (Baden-Württemberg) wurden in den Jahren 1995 bis 2000 vollständig ausgegraben. Die Schanze Nordheim „Kupferschmied“ ist eine viereckige Graben-Wallanlage mit vier Pfostenbauten, zwei Grubenhäusern sowie Vorrats- und Abfallgruben. Die nur 300 m entfernte Anlage Nordheim „Bruchhöhe“ besteht aus einem Grabenviereck mit Pfostenbau, mehreren Gruben und zwei Brunnenschächten zur Wasserversorgung sowie einem Annexgraben mit zwei Pfostenbauten. Beide Viereckschanzen wurden Anfang des 2. Jh. v. Chr. angelegt und um die Mitte des 1. Jh. v. Chr. systematisch zerstört (NETH 2005; HEES et al. 2017).

Im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten interdisziplinären Projektes werden seit 2015 anhand der Befunde und archäologischen und zoologischen Funde Gemeinsamkeiten und Unterschiede in Chronologie, Funktion und Stellung beider Schanzen sowie Verbindungen zu Nachbarregionen untersucht. Die Kombination der Isotopenanalysen von Strontium, Sauerstoff und Kohlenstoff in den Faunenfundes gibt Hinweise auf die Weideregionen im Umland der Anlagen, das zeitgenössische Herdenmanagement und die Herkunft und Mobilität einzelner Tiere.

Beide Anlagen erbrachten große Mengen an Keramik und Tierknochen. Die Keramik umfasst handgearbeitete Grobkeramik, Drehscheibenware, Graphittonkeramik, bemalte Feinkeramik und zur Salzgewinnung verwendete Tongefäße (Briquetage). Dazu kommen mehrere hundert Kleinfunde aus Metall, Glas und Stein. Die Funde stammen vor allem aus den Bereichen Haushalt und Landwirtschaft, es gibt aber auch Münzen, Waffen und Trachtbestandteile. Importfunde belegen eine Anbindung an regionale und Fernhandelsnetze: Aus dem westlichen Odenwald stammen Mahlsteine aus Vulkangestein und aus dem Kochertal bei Schwäbisch Hall wurde Salz in Briquetagegefäßen verhandelt, Eisenbarren kamen aus dem Nordschwarzwald oder von der Ostalb, Keramik aus dem

südlichen Oberrheingebiet und dem Elsass, Wein wurde in Amphoren aus Italien importiert. Der hohe Anteil von scheibengedrehter Feinkeramik sowie Gold- und Silbermünzen und Fragmente von Waagen, Waffen und Weinamphoren weist auf einen gehobenen sozialen Status der Bewohner hin. Hinweise auf einen kultischen Bezirk gibt es möglicherweise durch ein Depot mit eisernen Schildbuckeln in einer Grube der Schanze „Bruchhöhe“, bei dem es sich um Reste eines sogenannten Tropaions handeln könnte (HEES et al. 2017). Aktuell werden die Anlagen archäologisch deshalb als befestigte Gutshöfe einer ländlichen Oberschicht und Mittelpunkte von ländlichen Siedlungskammern angesprochen, die profane wie religiöse Funktionen innegehabt haben.

Spätkeltische Viehwirtschaft

In beiden Schanzen stammt das Gros der Tierknochen aus den Umfassungsräben, die offensichtlich auch zur Entsorgung von Speise- und Schlachtabfällen dienten. In der Anlage „Kupferschmied“ sind markante Konzentrationen der Verteilung der Tierknochen in den Gräben zu beobachten. Jeweils auf Höhe der Gebäude sowie beim Zugang auf der Westseite häufen sich die Knochenfunde auffällig, was zeigt, dass der Müll dort entsorgt wurde, wo er anfiel bzw. einfach vom brückenartigen Zugang in den Graben gekippt wurde. Aus den Grubenhäusern und den Vorratsgruben wurden deutlich weniger Tierreste geborgen. Die Tierreste aus den verschiedenen archäologischen Befunden weisen unterschiedliche Gewichtsanteile der Hausnutztierarten Pferd, Rind, Schwein und Schaf bzw. Ziege auf: Im Umfassungsraben dominieren eindeutig die Rinderknochen, gefolgt von Pferd und Schwein. Funde der kleinen Hauswiederkäuer Schaf bzw. Ziege sind selten. In den beiden Grubenhäusern sinkt der Rinderanteil zugunsten von Schwein und Pferd; Schafe bzw. Ziegen sind auch hier nur spärlich vorhanden. In den Vorratsgruben begegnet man deutlich erhöhten Anteilen der kleinen Hauswiederkäuer, Pferdeknochen sind dagegen kaum anzutreffen. Ein großer Teil des gesamten Fleisch- und Fettbedarfs wurde durch die Schlachtung von überwiegend ausgewachsenen Hausschweinen gedeckt. Weitere wichtige Fleischlieferanten waren Rind, Pferd und die kleinen Hauswiederkäuer Schaf und Ziege. Diese Nutztierarten lieferten zu Lebzeiten auch Milch und Wolle (Schaf). Das im Durchschnitt höhere Schlachalter von Rindern und Pferden und das Auftreten chronisch-deformierender Prozesse an Wirbelsäule und Extremitäten dieser beiden Tierarten lassen auf ihren Einsatz als Zug-, Last- und Reittiere schließen.

Die archäozoologische Auswertung der Tierknochen aus der Viereckschanze „Bruchhöhe“ ist nahezu abgeschlossen und erbrachte ein ähnliches Bild. Insgesamt betonen die archäozoologischen Resultate den eher profanen Charakter der Anlagen d. h. die Tierreste unterscheiden sich nicht von normalen Speise- und Schlachtabfällen aus spätlatènezeitlichen Siedlungen in Süddeutschland.

Tierzähne als biohistorisches Archiv

Bisher wurden Strontium- ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), Sauerstoff- ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) und Kohlenstoffisotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) im Zahnschmelz von Haus- und Wildtierzähnen aus unterschiedlichen Befunden der Anlage

„Kupferschmied“ analysiert. Um die Isotopencharakteristik der Aufenthaltsorte im Verlauf des Zahnwachstums über mehrere Jahre zu verfolgen, wurden Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen je nach Höhe der Zahnkrone an bis zu zehn Stellen je Zahn gemessen. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse wurden jeweils nur an den Minima und Maxima der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ermittelt. Die Untersuchung von Schneckengehäusen und Flussmuschelschalen aus den archäologischen Befunden dient der Eingrenzung der lokalen Isotopie. Die Messungen der Strontiumisotopen wurden am Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, die der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse am Institute of Earth Surface Dynamics (IDYST) der Universität Lausanne durchgeführt.

Weidegebiete und Mobilität

Nordheim liegt im Bereich der südwestdeutschen Schichtstufenlandschaft im Übergangsbereich zwischen Oberem Muschelkalk und Unterem Keuper (Trias; Abb. 1). Muschelkalk tritt überwiegend in den Flusstälern auf. Die Mergel, Sand- und Tonsteine des Keuper prägen die naheliegenden Hügel des Heuchel- und Stromberges, der Löwensteiner Berge und des Murrhardter- und Mainhardter Walds. Auf den triassischen Gesteinsschichten findet sich zum Teil eine bis zu acht Meter mächtige pleistozäne Lößauflage (STEPHAN 2009). Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der Schnecken und Muscheln spiegeln Löß und Muschelkalk wider (0,7086-0,7095). Die Werte in den Tierzähnen variieren stärker und reflektieren neben Lößregionen häufig auch Keupergebiete (0,7091-0,7123). Demnach sind die Weidegebiete von Rindern, Schweinen, Schafen und Ziegen überwiegend in der nahen Umgebung der Fundstelle zu verorten. Die Haltung der Hausschweine hat sich zusätzlich sowohl auf Muschelkalkregionen bzw. die Schwäbische Alb (0,70731; 0,70816) als auch auf Schwarzwald und/oder Odenwald (0,7138-0,7182) erstreckt oder die Tiere wurden zusammen mit den o. g. archäologischen Funden aus diesen Regionen eingehandelt.

Für alle untersuchten Tierarten bewegen sich die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse in einem Wertebereich, der aufgrund der zur Verfügung stehenden Futterpflanzen zu erwarten ist. Die $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse liegen – nach Umrechnung mit artspezifischen Regressionsgleichungen – innerhalb der O-Isotopie heutiger Niederschläge in der Region Heilbronn (BOWEN 2018). Die Variationen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse innerhalb einzelner Zähne, die die jahreszeitlichen Schwankungen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im Trinkwasser der Tiere reflektieren, sind geringer als die saisonalen Variationen der O-Isotopie in heutigen Niederschlägen, aber größer als die Variationen der O-Isotopie im Neckarwasser. Dieses weist aufgrund der langfristigen Mischung von Grundwasser und Wasser mehrerer Niederschlagsereignisse und hoher Verweilzeiten des Wassers, im Vergleich zur O-Isotopie in den Niederschlägen eine relativ große Dämpfung der saisonalen Sauerstoffisotopensignaturen auf. D. h. die eisenzeitlichen Tiere haben ihr Trinkwasser vorwiegend aus kleineren Bächen, Seen und Quellen bezogen, die durch höhere saisonale Variationen der Sauerstoffisotopenverhältnisse als der Neckar charakterisiert sind, und der ca. 1,5 bis 2 km von den Viereckschanzen entfernte Neckar diente nur in geringem Umfang als Trinkwasserquelle. Besonders ausgeprägt sind diese Variationen der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse bei den

kleinen Hauswiederkäuern Schaf und Ziege, was auf Unterschiede zwischen dem Weidemanagement der Hausnutztiere hinweist, die sich in den Strontiumisotopenwerten nicht zeigen.

Hinweise auf redistributive Aufgaben wie z. B. die Entrichtung von Abgaben in Form von (Schlacht-) Tieren und auf den Import von mediterranen Nutztieren, die im Rahmen des u. a. durch Amphoren belegten Fernhandels in den Besitz der Bewohner gelangt sein könnten, sowie rituelle Handlungen konnten anhand der archäozoologischen und isotopechemischen Untersuchungen bislang nicht gewonnen werden.

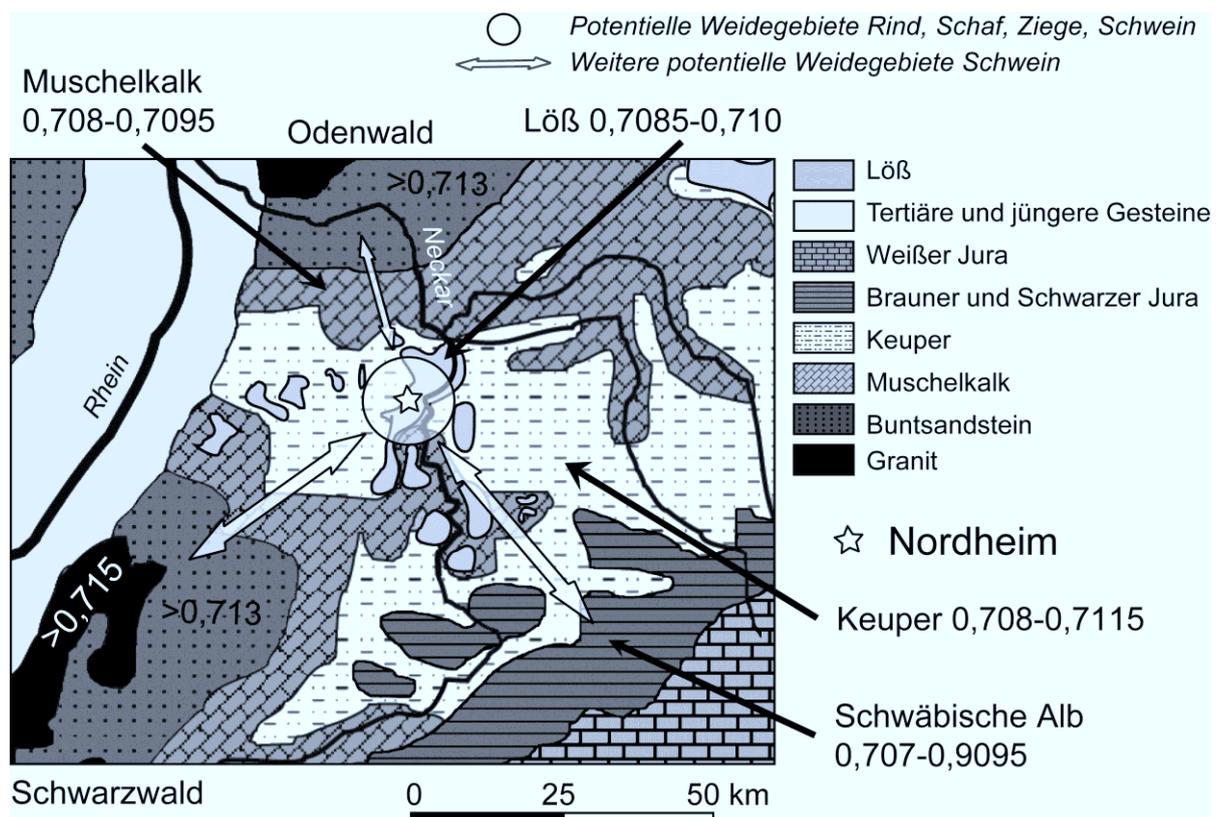


Abb. 1. Vereinfachte geologische Karte der Umgebung von Nordheim mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen der wichtigsten geologischen Einheiten und den potentiellen Weidegebieten der Hausnutztiere.

Literatur

- BOWEN, G. J., The Online Isotopes in Precipitation Calculator, version 3.1, 2018. <http://www.waterisotopes.org>.
- HEES, M., AUER, I., STEPPAN, K., STEPHAN, E.: Die Viereckschanzen von Nordheim und die jüngerlatènezeitliche Besiedlung im Raum Heilbronn. In: Karl, R., Leskovar, J. (Hrsg.), Interpretierte Eisenzeiten. Fallstudien, Methoden, Theorie. Studien zur Kulturgeschichte von Oberösterreich, Folge 47, 2017, 105–120.
- NETH, A., Spätkeltische Gutshöfe. Die Viereckschanzen bei Nordheim. In: Imperium Romanum. Roms Provinzen an Neckar, Rhein und Donau. Begleitband zur Großen Landesausstellung Stuttgart 2005/6, 2005, 71–74.
- STEPHAN, E., Rekonstruktion eisenzeitlicher Weidewirtschaft anhand archäozoologischer und isotopechemischer Untersuchungen. Beitr. Archäozoologie u. Prähist. Anthropologie VII, 2009, 65–79.

Stein

SKARABÄEN AUS ENSTATIT – UNTERSUCHUNGEN AN EINEM SCHMUCKKONVULUT MIT ALTÄGYPTISCHEN EINLAGEN

OLIVER BAEHRE¹, TOM MUENSTER¹, DIETRICH RAUE², GERT KLOESS¹

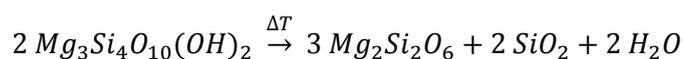
¹ *Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft: Scharnhorststraße 20, 04275 Leipzig, oliver.baehre@uni-leipzig.de*

² *Universität Leipzig, Fakultät für Geschichte, Kunst- und Orientalwissenschaften, Ägyptisches Museum der Universität Leipzig – Georg Steindorff –: Goethestraße 2, 04109 Leipzig*

Im Jahr 2017 ging ein Schmuckkonvolut in den Besitz des Ägyptischen Museums –Georg Steindorff– der Universität Leipzig über. Dieses wurde im späten 19. Jahrhundert im Auftrag des Ägyptologen Georg Ebers als Geschenk für seine Frau angefertigt. Das in feinsten Goldschmiedekunst gefertigte Schmuckkonvolut besteht aus einem Kollier, zwei Armreifen, zwei Ohrringen sowie einer Brosche, in denen 42 antike ägyptische Skarabäen gefasst sind (Abbildung 1). Die interdisziplinären Forschungsarbeiten an diesen Artefakten haben das Ziel, die Skarabäen typologisch einzuordnen, materialwissenschaftlich zu charakterisieren und die „chaîne opératoire“ ihrer altägyptischen Herstellung aus mineralischen Rohstoffen herzuleiten.

Da die Abgrenzung von Artefakten aus Enstatit gegenüber Kieselkeramik makroskopisch schwierig ist, wurden die vorliegenden Skarabäen materialwissenschaftlich untersucht. Zudem werden die häufig in der archäologischen Literatur benutzten Bezeichnungen gebrannter Talk, Enstatit, Steatit und glasierter Steatit fälschlicherweise synonym verwendet. Daher ist die eindeutige Bestimmung dieser Materialien, auch anderer Sammlungen, für Terminologie, Herstellung und Anwendung entsprechender Artefakte wesentliche Voraussetzung.

Steatit entspricht im mineralogischen Sinne massigem Talk, welcher ebenfalls im antiken Ägypten als Material Verwendung fand, sich jedoch deutlich von Enstatit unterscheidet. Dennoch ist die Bezeichnung Steatit nicht gänzlich „falsch“, da aus herstellungstechnischer Sicht, Enstatitobjekte aus Steatit synthetisiert worden sind. Beim starken Erhitzen von Talk, wandelt sich dieser in Enstatit, SiO₂ und Wasser um. Dieser Phasenübergang ist relativ langsam und erfolgt bei Temperaturen über 900 °C.



Ein wesentliches Merkmal von Enstatit gegenüber Talk ist seine hohe Härte. Während Talk mit einer Härte nach Mohs von 1 bereits mit dem Fingernagel ritzbar ist, hat Enstatit eine Härte von 5 bis 6 und muss mit einer Stahlfeile bearbeitet werden.



Abbildung 1: Schmuckkonvolut (Inv.Nr.: 9877) aus dem Besitz des Ägyptologen Georg Ebers im Ägyptischen Museum – Georg Steindorff – der Universität Leipzig.

Es erscheint daher logisch, dass zunächst Objekte aus Talk geschnitzt worden sind und anschließend durch Brennen gehärtet wurden. In der Literatur ist dieses Vorgehen bereits beschrieben, aber ebenso ein alternativer Weg. Dabei wird der Talk zunächst gepulvert, mit einem Flussmittel vermengt und als Paste geformt, anschließend erfolgt das Brennen. Dieser Weg wurde vermutlich vorrangig in Mesopotamien zur Herstellung von Enstatitperlen verwendet (Bar-Yosef Mayer et al. 2004, Hegde 1983). Analytische Nachweise das Enstatitobjekte aus massivem Talk geschnitzt wurden fehlen in der Literatur bislang.

Mittels hochauflösender zerstörungsfreier Röntgendiffraktometrie (D8 Discover, Bruker AXS Karlsruhe) konnten die Materialien Enstatit und Kieselkeramik am Konvolut zweifelsfrei unterschieden werden. Dabei zeigte sich, dass 37 der Skarabäen aus Enstatit und fünf aus Kieselkeramik gefertigt wurden. Zudem erlaubte die detaillierte Auswertung, der mittels 2D-Detektor (VÅNTEC-500) aufgenommenen Daten, Aussagen über Kristallinität und Textur. Dadurch ist es uns gelungen, eindeutig zu zeigen, dass massiger Talk im antiken Ägypten Verwendung fand. Die Erhaltung der Textur beim Übergang von Talk zu Enstatit ist nur gegeben, wenn der Talk nicht zuvor gepulvert wurde. Messungen

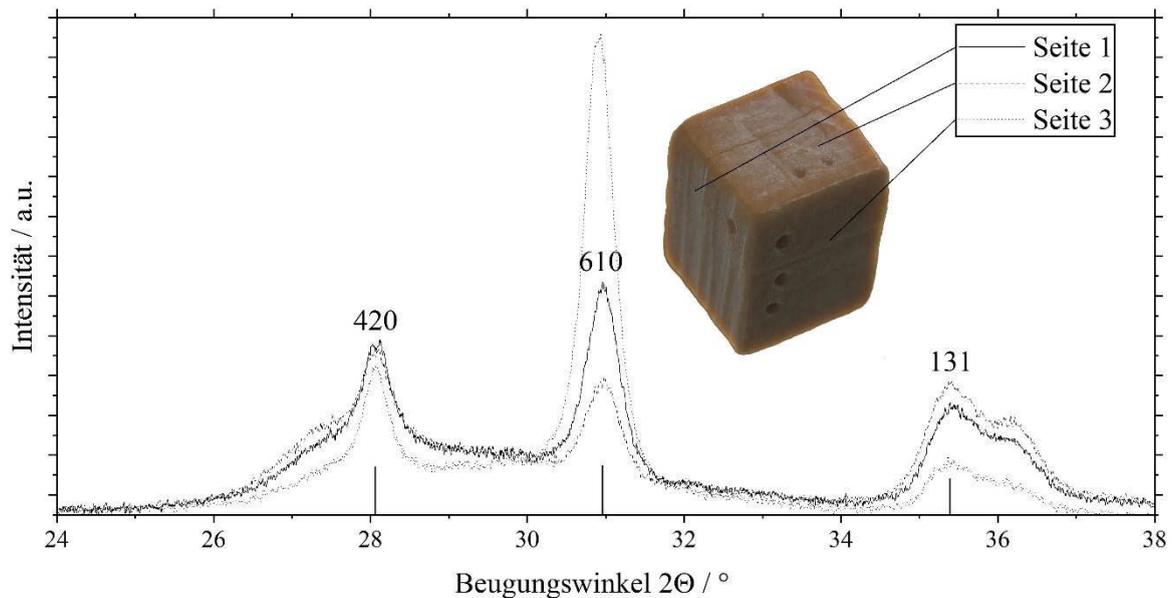


Abbildung 2: Diffraktogramme (Cu-K_α) von drei Seiten eines Enstatit Würfels, welcher zuvor aus massigen Talk gesägt und gebrannt wurde. Die Intensitäten des 610 und 131 Reflexes zeigen deutlich den Textureinfluss.

an zufällig geschnittenen Talkwürfeln, welche anschließend zu Enstatit gebrannt wurden, bestätigen unsere Interpretation (Abbildung 2).

Die röntgendiffraktometrische Analyse (XRD) der 37 Enstatitskarabäen zeigte eine bislang nicht erkannte Materialcharakteristik, die je nach Objekt unterschiedlich stark ausgeprägt ist und nicht allein mit Texturereffekten erklärt werden kann. Für Beugungswinkel (2-Theta) von 18° bis 34° konnten wir je nach Probe mindestens zwei bis maximal zehn Peaks feststellen (Abbildung 3), deren genaue Auswertung derzeit in Arbeit ist. Es liegen jedoch Hinweise vor, dass es sich teilweise um Reflexe der Hochtemperatur- (Protoenstatit) oder Tieftemperaturmodifikation (Clinoenstatit) beziehungsweise um Phasengemische von diesen mit Enstatit (Orthoenstatit) handeln könnte.

Sollte sich der Verdacht auf Protoenstatit bestätigen, würde der Brennprozess Besonderheiten aufweisen, da Protoenstatit sich theoretisch erst ab Temperaturen von über 1000 °C bildet. Aufgrund des sehr trägen Phasenüberganges ließ sich Protoenstatit in eigenen Syntheseversuchen diffraktometrisch erst ab 1100 °C nachweisen. Zöge man hierzu die typologische Einordnung der betreffenden Objekte heran, wären ggf. zeitliche oder Werkstätten zuzuordnende Herstellungsweisen und Technologien abzuleiten.

Um den Einfluss des eingesetzten Rohstoffes auf die Bildung von Enstatit zu untersuchen, haben wir exemplarisch fünf unterschiedliche Talke aus Ägypten zu Enstatit gebrannt. Offensichtlich ist dabei zunächst die Farbe von Talk, welche je nach Vorkommen von glasig weiß über grün bis hin zu grauschwarz variieren kann. Beim Brand, der auch mittels DTA (Differenz-Thermoanalyse) nachvollzogen wurde, verlieren alle Proben ihren transluzenten Charakter, hellen in der Regel auf oder bilden rötlichbraune Produkte. Der Vergleich der resultierenden Farbe mit dem Objekt ist dabei als erstes Indiz für die Provenienz des antiken Rohstoffes zu sehen.

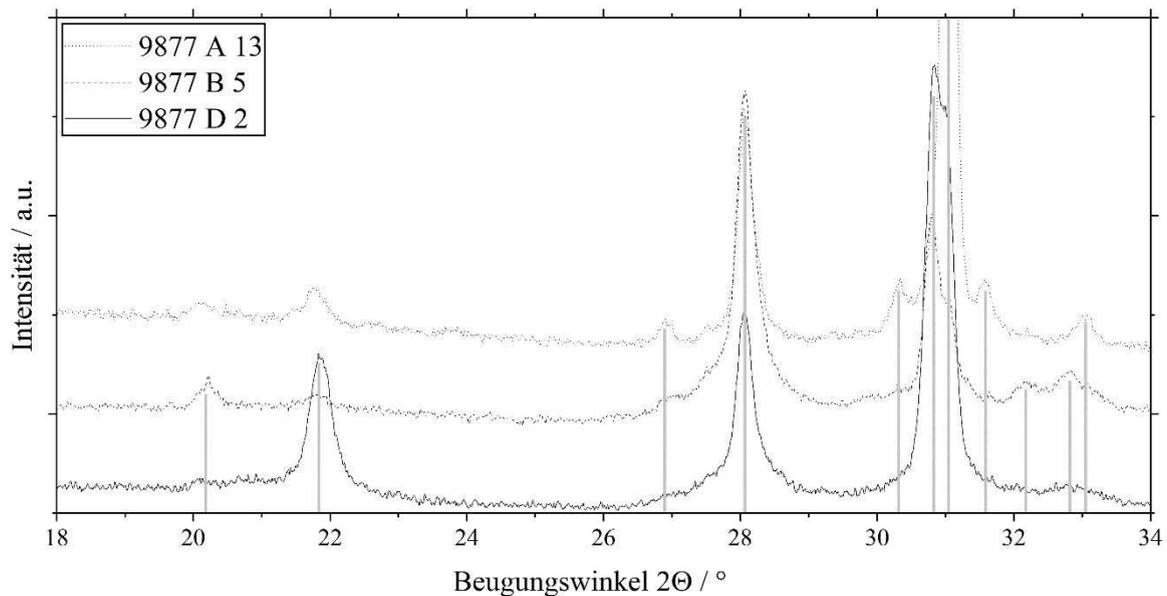


Abbildung 3: Diffraktogramme (Cu- K_{α}) von drei ausgewählten Skarabäen des Schmuckkonvolutes. Deutlich zu sehen sind die unterschiedliche Ausprägung und Anwesenheit unterschiedlicher Enstatitpeaks.

Beim Brand entstehen zudem Risse im Objekt, die sich je nach Rohstoff signifikant unterscheiden können. Solche Risse zeigen auch eine Reihe der Enstatitskarabäen des Konvolutes, die jedoch zur letztlichen Beurteilung der Herstellung und Rohstoffprovenienz von Rissen in der nicht bei allen Skarabäen auftretenden Glasierung zu unterscheiden sind.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass aus zerstörungsfreien röntgendiffraktometrischen Untersuchungen viele Informationen über die antike Herstellung von Enstatit aus Talk gewonnen werden können. Diese Ergebnisse gehen weit über bislang veröffentlichte XRD-Analysen hinaus. So konnten wir durch Textureffekte nachweisen, dass massiger Talk im antiken Ägypten Verwendung fand. Unterschiede in den Diffraktogrammen deuten auf Besonderheiten im Brennprozess hin. Farbe, Risse und Nebenphasen geben Hinweise über die antike Rohstoffauswahl.

Danksagung:

Wir danken Karl Heinrich von Stülpnagel und Prof. Dr. Klaus Bente für interdisziplinäre Diskussionen und Anregungen.

Literaturverzeichnis:

- Bar-Yosef Mayer, D. E., Porat, N., Gal, Z.; Shalem, D., Smithline, H. (2004): Steatite beads at Peqi'in. Long distance trade and pyro-technology during the Chalcolithic of the Levant. *J. Archaeol. Sci.*, 31 (4), 493-502
- Hegde, K. (1983): The Art of the Harappan Microbead. *Archaeology*, 36 (3), 68-72

EINE PALETTE AN VARIANTEN – VERGLEICHENDE ANALYSEN VON WERKSTEINEN AUS DEM BAD VILBELER STEINBRUCH „AM WEINBERG“

M. DÜMMLER¹, P. PRINZ-GRIMM¹, M. MERTINEIT², M. SCHRAMM², A. EHLING³, K. SEELOS⁴

¹*Institut für Geowissenschaften der Goethe-Universität, Frankfurt, duemmler@stud.uni-frankfurt.de*

²*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover*

³*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin*

⁴*Institut für Geowissenschaften der J. Gutenberg-Universität, Mainz*

Eine Provenienzanalyse archäologischer Steinobjekte erfordert neben Kenntnissen der lokalen, regionalen und überregionalen Geologie auch Kenntnisse über die Vielgestaltigkeit von Gesteinen.

Häufig werden in der archäologischen Literatur die Rotliegend-Steinbrüche von Bad Vilbel nördlich von Frankfurt als Herkunftsort von römischen Fundobjekten innerhalb des Wetterau-Limes genannt (z.B. Jacobi, 1897; Fabricius, 1906; Birkner, 1950). Die Behauptung, ein römisches Steinobjekt stamme aus einem Steinbruch setzt voraus, dass dort in römischer Zeit ein Abbau möglich und erforderlich war. Sie muss sich aber auch auf eine petrographische Übereinstimmung stützen.

Die Bad Vilbeler Sandsteine sind sehr vielfältig und umfassen vor allem Sublitharenite, aber auch Litharenite und selten Quarzarenite. Zu den Farben zählen nicht nur wie erwartet rote, sondern auch hellgraue bis beige und rosa bis dunkelviolette Töne. Eine Schichtung kann erkennbar sein oder nicht, ebenso Gerölle, die Art der Gerölle kann wechseln. Das Gestein kann mittel- oder grobkörnig sein und auch konglomeratische Lagen enthalten, die Sortierung reicht von gut bis sehr schlecht, die Porosität von niedrig bis sehr gut. Stratigraphisch wird der Sandstein der Altstadt- und Düdelshem-Formation (ca. 291-288 Ma) des Unter Rotliegend zugerechnet.



Abb.1: Probennahme im Bad Vilbeler Steinbruch „Am Weinberg“, ca. 8m Höhe sind aufgeschlossen

Aus 13 Horizonten, welche Werksteinqualität haben, wurden Proben entnommen (Abb.1). Erkenntnisse aus verschiedenen Maßstabsbereichen – Steinbruch, Handstück, Dünnschliff und

Probenpulver – liefern unterschiedliche Informationen, welche in Übereinstimmung gebracht werden müssen. Da keine einzelne Methode einen analytischen „Fingerabdruck“ liefern kann, muß eine multivariate Methodenkombination angewandt werden. Die Proben wurden mit folgenden Methoden untersucht: Untersuchung der Dünnschliffe, ermitteln der Kornparameter und Mineralphasen mittels Partikelmapping-Software RADIUS, Farbbestimmung durch ein Color-Spektralphotometer, Elementanalyse durch WD-RFA und P-ED-RFA und Mineralbestimmung durch Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie. Gesucht wird das petrographische und geochemische Spektrum an Merkmalen der im Steinbruch vorkommenden, als Bau- und Werksteine taugenden Sandsteine, um dieses mit römischen Fundstücken vergleichen zu können.

Die Untersuchung der Dünnschliffe zeigt neben zahlreichen Unterschieden auch einige Gemeinsamkeiten: Die Quarzkörner sind meist ebenso häufig monokristallin wie polykristallin und zeigen eine überwiegend undulierende Auslöschung, sie haben deutliche Quarz-Anwachssäume und die Kornkontakte sind überwiegend konvex-konkav. Das Bindemittel i.d.R. tonig-kieselig und oft ferritisch. Glimmer ist immer vorhanden, Plagioklas niemals, Kalifeldspat meistens in Umwandlung. Kornparameter wie Korngröße, Rundung und Sortierung lassen sich durch die Partikelmapping-Software erfassen, durch die Vielfalt des Bad Vilbeler Sandsteins sind diese jedoch sehr unspezifisch und lassen sich, ebenso wie die Bestimmung der Farbe, bestenfalls akzessorisch zur Gesteinsbeschreibung nutzen.

Die Bestimmung der Elemente mittels WD-RFA zeigt bei den Hauptelementen eine gute Übereinstimmung: SiO₂ 80-90%, Al₂O₃ 5-9%, Fe₂O₃ bis 4%, K₂O bis 2%, die übrigen Hauptelemente liegen unter 1% Anteil. Hier machen sich Unterschiede in den Neben- und Spurenelementen deutlicher bemerkbar. Die geochemischen Gemeinsamkeiten der Bad Vilbeler Sandsteine sind jedoch insgesamt groß genug, um sie zusammenfassend gegen die meisten Gesteine anderer Herkunft abgrenzen zu können.

Durch die Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie können Minerale, besonders Tonminerale, anhand ihres Reflektionsverhaltens auf Nah-Infrarotlicht zerstörungsfrei bestimmt werden. Die Bad Vilbeler Proben enthalten immer überwiegend Kaolinit und Dickit und teilweise bis zu einem Viertel Anteil Muskovit und/oder Illit. Diese Zusammensetzung lässt eine deutliche Unterscheidung zu Proben z.B. aus dem Ober Rotliegend oder aus Buntsandsteingebieten zu.

Die Variabilität der Analysenergebnisse aus den verschiedenen Werksteinhorizonten zeigt die Schwierigkeit, archäologische Steinobjekte selbst mit einer fundierten Vergleichsdatenbank sicher einem Herkunftsort zuweisen zu können.

Literatur:

- BIRKNER, H: Denkmäler des Mithraskultes vom Kastell Rückingen. In: Germania, Bd. 30, S. 349-362 (1950)
JACOBI, L. : Das Römerkastell Saalburg bei Homburg vor der Höhe, S.184 (1897)
FABRICIUS, E: Das Kastell Kapersburg. Sonderabdruck aus dem Werke des Obergermanisch-Raetischen Limes des Römerreiches (1906)

TRACING IRON AGE AND ROMAN MILLSTONES: VOLCANIC ROCK RAW MATERIAL SOURCES IN THE FRENCH MASSIF CENTRAL AND SOUTHERN FRANCE

GLUHAK, T.M.¹; JACCOTTEY, L.²

¹*Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Ernst Ludwig- Platz 2, 55116 Mainz, gluhak@rgzm.de*

²*Inrap Grand Est Sud, Centre archéologique de Besançon, 9 Rue Lavoisier, 25000 Besançon*

The great potential to determine the provenance of querns and millstones based on their geochemical composition, especially of those produced from volcanic materials, by now is well known. Volcanic rock millstones represent an important commodity which was extensively traded in Roman times, but also in earlier periods. Exact information on the raw material sources are not only essential to facilitate a seamless study of the chaîne opératoire, but also to analyse the procurement systems, the distribution of the products and, based on that, an assessment and evaluation of the economic significance of certain quarries or quarry regions. Furthermore, the knowledge of the extraction sites allows detailed geochemical-mineralogical studies of the quarried raw materials, which then serve as a reliable database for further provenance determinations.

In Europe north of the Alps volcanic rock querns and millstones in pre-Roman and Roman times were produced mainly in two large regions, the Quaternary Eifel in Germany and the Massif Central in France. The prehistoric to historic lava quarries in the Eifel region are well known and geochemical data of the extraction sites as well as petrographic features of the raw materials are available, which facilitate reliable provenance analyses of the products. In contrast to that, it up to now is completely unclear where exactly the querns and millstones were produced in the Massif Central. However, numerous analyses of volcanic rock millstones mainly from France, but also from Germany or Great Britain imply that different Neogene lava occurrences in the Massif Central, as well as in southern France were important raw material sources for grinding tools in pre-Roman and Roman periods. At least in southern France two volcanic rock extraction sites for the production of millstones are known: One at Agde (the site of Embonne with several quarries, Aris 1974, Garcia 1995) and one in the region of Toulon (La Courtine, Layet 1949; Reille 2001, Garcia 1995). All other sources and extraction sites up to now remain unidentified.

In the past, the famous trachyandesite from Volvic in the northern Chaîne des Puys, which was quarried until recent years, was regarded as the main source for querns and millstones from the Massif Central (Peacock 1980, Williams-Thorpe & Thorpe 1988, Serneels 1994, 1996). It was assumed that at

the latest in Roman times a major mining area existed around Volvic which limited the export region of the Eifel quarries in the west (Mangartz 2005). Single provenance analyses of Roman millstones in England have shown that the Volvic-trachyandesite indeed served as raw material for millstones (Williams-Thorpe und Thorpe 1988). So far, other volcanic regions in the Massif Central, e.g. Cantal, Mont Dore, Aubrac, down to the volcanic occurrences in Languedoc were regarded as improbable raw material sources, as no indications of lava extraction in pre-Roman or Roman times so far could be detected (Peacock 1980, Serneels 1994, 1996). However, based on thin section analyses Reille (2002) demonstrated that lavas from the Coirons Massif were used as raw materials for millstones from the Languedoc. Furthermore, in addition to the archaeological studies of the millstone quarries in southern France (Aris, 1974; Layet 1949; Garcia 1995) as mentioned above, Reille (1999, 2000, 2001a, b) and Dautria & Reille (1992) showed by petrographic analyses that the lava occurrences in the region around Cap d'Agde on the southern coast of France were frequently used as raw material for millstones already in Greek, as well as later in Roman times.

So far, the missing information on extraction sites in the Massif Central and southern France only allow rough assumptions about the provenance of querns and millstones; an allocation more exact than "Massif Central" is still possible only in very few cases. This strongly limits the possibilities to interpret the role which rock extraction and trade in querns or millstones played for the pre-Roman and Roman local communities, on which factors the exploitation of a specific extraction site depended (raw material properties, accessibility of the raw material, infrastructure), which techniques of rock extraction were applied, how and where the products were made, and which impact the extraction site had on social developments in its surrounding.

The approach in the present study is to check, based on the geochemical composition of the artefacts, how many different volcanic rocks from the Massif Central and southern France were favoured in Iron Age and Roman times to produce querns and millstones. If the geochemical compositions of the artefacts scatter widely it can be assumed that no preferential extraction sites existed, and that any lava with more or less suitable raw material properties was used for the production the different millstone types. In contrast to that, distinct geochemical groups of artefacts imply that preferences of certain lavas existed. However, what exactly caused these preferences (apart from the obvious raw material suitability), can only be understood if the source can be identified. A possibility to locate the source is to consult published geochemical data from geological samples from the region. The comparison of the geochemical features of the previously defined millstone groups with these geological samples may lead to potential sources.

The basis of the present study are samples of about 100 volcanic rock millstones of different types (rotary querns, hydraulic and Pompeian mills) found in France, with one exception from Germany. The majority can be dated to the Roman period, fewer to the Iron Age. All artefacts were produced from fine-grained, grey, vesicular lavas, which are macroscopically indistinguishable in most cases. These millstones were analysed petrographically, as well as by WD-XRF to determine their major and

trace element compositions. The data evaluation, supported by cluster analyses, has shown that indeed several distinct raw material groups can be identified. These distinct raw material groups represent specific, yet unknown “virtual extraction sites”. Only very few millstones seem to be produced from lavas different from those “virtual extraction sites”, but this image may change when more millstones are analysed in the future. Based on geochemical data from geological literature, these “virtual extraction sites” could be affiliated to Neogene volcanic rocks mainly from Massif Central, but also to southern France. Interestingly, the comparison of the millstone clusters with the published data from the trachyandesite in Volvic shows that its significance as millstone raw material is highly overestimated. In comparison to large clusters of millstones produced from other lavas in the Massif Central, only very few millstone samples correspond to the Volvic-trachyandesite. Instead, at least three other major extraction sites can be distinguished, besides several other minor sites. However, the comparison of the “virtual extraction sites” with the literature values from geological samples led to certain volcanic rocks in southern France and the Massif Central which were sampled and analysed. Thus, preliminary geological data could be produced which allow a closer localization of potential extraction sites, and by now certain locations where raw material for millstones was extracted were successfully identified.

- Aris, R. (1974) Le site préromaine d'embonne: une antique fabrique de meules au Cap d' Agde. *Etudes Héraultaises* 1974, 1, 3-18.
- Dautria, J.-M., Reille, J.-L. (1992) Analyse pétrographique et détermination de la provenance du matériau basaltique des meules antiques de Lattes. *Lattara* 5, 233-236.
- Garcia, D. (1995) Les carrières de meules d' Agde grecque (Hérault) et la diffusion du type rotatif en Gaule méridionale. In: Amouretti, M.-Cl., Comet, G. (Eds.) *La transmission de connaissances techniques. Tables rondes Aix-en-Provence Avril 1993-Mai 1994. Cahiers d'histoire des techniques* 3, 25-31.
- Layet, J. (1949) La Courtine d'Ollioules, capitale agricole de la future région toulonnaise entre le VII^e et la fin du II^e siècle avant notre ère. *Archéologie préhistorique et protohistorique*. Edition “por la défense de la Courtine”, 152-155.
- Mangartz, F. (2005) Römischer Basaltlava-Abbau zwischen Eifel und Rhein, Diss. am Inst. f. Ur- und Frühgeschichte / Universität Köln. *Vulkanpark-Forschungen* 7.
- Peacock, W. (1980) The Roman millstone trade: a petrological sketch. *World Archaeology* 12, 45-53.
- Williams-Thorpe & Thorpe 1988, The Provenance of Donkey Mills from Roman Britain. *Archaeometry* 30(2), 275-289.
- Serneels, V. (1994) Le Moulin Hydraulique Gallo-Romain D'Avenches “En chaplix”; Foilles 1990-1991. *Cahiers d'archéologie romande* 62, Collection créée par Colin Martin, Aventicum VI, Lausanne 1994.
- Serneels V (1996) Etude pétrographique de quelques meules en basalte d'Autun. Rapport de travail (unpublished).
- Reille, J.-L. (1999) Détermination pétrographiques de l'origine des meules de Lattes au IV^e siècle avant notre ère – Changements et contrastes dans les importations. *Lattara* 12, 520-523.
- Reille, J.-L. (2000) L'apparition des meules rotatives en Languedoc oriental (IV^e s. avant J.-C.) d'après l'étude du site de Lattes. *Gallia* 57, 261-272.
- Reille, J.-L. (2001 a) L'origine des meules à grains dans l'oppidum protohistorique de Montlaurès (Narbonne, Aude) du VI^e au I^{er} s. av. n. è. *Documents d'Archéologie méridionale* 24, pp. 201-206.
- Reille, J.-L. (2001 b) L'importation des meules domestiques dans la forteresse grecque d'Olbia (Hyères, var) entre le II^e s. av. n. è. et le Haut Empire. *Documents d'Archéologie méridionale* 24, pp. 207-211.
- Reille, J.-L. (2002) Meules à grains de provenance septentrionale (Coirons, Massif Central) sur deux sites protohistoriques du Languedoc oriental: Le Marduel (IV^e-I^{er} s.) et Nages (III^e-I^{er} s.). *Documents d'Archéologie méridionale* 25, pp. 225-232.

GEOCHEMICAL CHARACTERISATION AND DISCRIMINATION APPLYING DECISION TREE TO PRECOLONIAL JADEITE JADE SOURCES IN THE GREATER CARIBBEAN

A.C.S. KNAF¹, H. HABIBA², J.M. KOORNNEEF¹, T. SHAFI³, A. HERTWIG⁴, J.
CÁRDENAS-PÁRRAGA⁵, G.E. HARLOW⁶, A. GARCÍA-CASCO⁵, H.-P. SCHERTL⁷,
W.V. MARESCH⁷, E. KELDERMAN¹, Q. BOOSTEN¹, C.L. HOFMAN⁸, U. BRANDES³,
G.R. DAVIES¹

¹*Department of Earth Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands. a.c.s.knaf@vu.nl*

²*Department of Computer and Information Science, University of Konstanz, Germany.*

³*Department of Humanities, Social and Political Sciences, ETH Zurich, Switzerland.*

⁴*WiscSIMS, Department of Geoscience, University of Wisconsin, USA.*

⁵*Department of Mineralogy and Petrology, University of Granada, Spain.*

⁶*Department of Earth and Planetary Sciences, American Museum of Natural History, New York, USA.*

⁷*Institute of Geology, Mineralogy and Geophysics, Ruhr-University Bochum, Germany.*

⁸*Faculty of Archaeology, Leiden University, The Netherlands.*

High-pressure metamorphic rocks such as jadeite jade have been used to manufacture tools and adornments throughout the Greater Caribbean area since initial inhabitation. Regionally, jadeite jade sources are only known in Guatemala¹, north and south of the Motagua Fault Zone (GM, NMFZ and SMFZ)², eastern Cuba (CU, Sierra del Convento Mélange SCM)^{3,4} and the northern Dominican Republic (DR, Rio San Juan Complex RSJC).⁵ The widespread distribution of jadeite jade artefacts establishes they were exchanged and transported over vast distances (> 2000 km) and provide fundamental information about former trading and mobility networks between different islands and the mainland.^{6,7} The goal of this study is to determine a statistical provenancing method for the geochemical fingerprinting of Caribbean precolonial lithic artefacts to quantify these exchange networks. The first step is to provide a geochemical database of potential sources. Trace elements (TE) were determined by ICPMS and combined Sr-Nd-Pb isotope by TIMS and MC-ICPMS.

Jadeite generally forms at moderate temperature (T) and high pressure (HP) in subduction zones from Al-Si-Na hydrous fluids released from the subducting oceanic crust. Major field occurrences consist of primary fluid precipitates (P-type) with subordinate metasomatic replacement of plagiogranite, metagabbro or eclogite (R-type). Both types may occur in a single locality.^{2,8,9} Jadeite jade sources in the Greater Caribbean are all associated with a former subduction zone that was active from the Early Cretaceous (120 Ma) to Paleogene (55 Ma) which evolved into a left lateral transform strike-slip fault. As a consequence all sources have similar tectonic settings, formation ages, types of

fluids, as well as precursor rocks. Consequently regional jadeite jade display many geochemical similarities. In the northern DR, (RSJC) jadeitites occur within serpentinite mélanges as quartz-free tectonic blocks that are up to 90 vol.% jadeite (jadeitite *s.str.*) and concordant and discordant jadeite-rich veins containing quartz that range from jadeitite *s.str.* to jadeite-quartzite, jadeite lawsonite quartzite and lawsonite quartzite. The vein-like occurrences and most of the tectonic blocks have precipitated from an aqueous fluid, whereas some of the concordant, layered samples represent metasomatized magmatic protoliths.^{5,10} The SCM, eastern Cuba, is a serpentinite matrix that contains a variety of tectonic blocks metamorphosed to HP/LT. Jadeite jade crops out in the Macambo region of the mélange as loose blocks of pure jadeite and jadeite-omphacite rocks generated through vein precipitation. García-Casco et al.³ proposed that the interaction of an Al-Na rich fluid with ultra-mafic rocks produced Al-Na-Mg-Ca rich fluids of varying composition precipitating more jadeite or more omphacite rich jades at HT (>550°C) which is also in agreement that these jadeites formed at an early stage of subduction. Guatemala is the most extensive jadeitite source, with outcrops north and south of the Motagua Fault Zone (MFZ). It represents a complicated tectonic zone comprising multiple fault slices containing HP/T rocks. Jadeitites mainly appear as loose tectonic blocks in sheared serpentinite but primary contacts with serpentinite are preserved as well. Jadeitites from NMFZ differ from equivalents SMFZ showing late-stage alteration, grain boundary alteration and albitization, whereas SMFZ jadeitites are more translucent and darker in colour, commonly contain multiple generations of omphacite and include a pumpellyite-jadeite assemblage that is absent in the north.¹¹ As a consequence, two collisional events or different structural levels of a subduction complex are suggested.^{1,2,11}

Despite general geological similarities between the sources, different ages, protoliths, P-T conditions of jadeite formation and (re-)mobilization of different fluid compositions offer the potential to geochemically discriminate sources. The narrow range in Sr isotope variability on Cuba ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7034 - 0.7048) implies a single major jadeite jade formation event. Multiple genesis of jadeite jade are implied for the DR ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7034 - 0.7087) and GM with significant overlap between NMFZ ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7039 - 0.7062) and SMFZ ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 0.7045 - 0.7091). Nd and Pb isotope compositions are ranging from typical mid ocean ridge basalts (MORB) to more crustal values and in some cases high time integrated U+Th/Pb ratios. Due to varying parent-daughter isotope ratios in the source rocks and variable formation ages geochemical differences in the precursor rocks (ultra-mafic, mafic or intermediary), Sr-, Pb- and Nd-isotope ratios are highly variable and generally overlap. Harlow et al.¹² summarized the P-T conditions of all circum-Caribbean jadeite jade sources which display a wide range of T (250-600°C) and P (0.6-2 GPa) conditions. Compared to the Cuban source, which formed in a narrow P-T range (550-600°C, 1.4-1.6 GPa), samples from NMFZ (350-525°C, 0.7-1.4 GPa), SMFZ (225-375°C, 0.5-1.1 GPa and 300-475°C, 1.2-2 GPa) and DR (475-575°C, 1.1-1.4 GPa and 350-550°C, 1.4-1.8 GPa) experienced variable P/T conditions crossing metamorphic facies boundaries and mineral stability fields. Cuban and some Dominican jadeitites are found in association with

amphibole eclogites, whereas Guatemalan jadeitites (NMFZ and SMFZ) and the vein like jadeites from the DR are associated with blueschists, and in some rare cases with greenschists and epidote amphibolites. Quartz is only found in jadeitites from SMFZ and vein-like jadeitites from the DR that formed under “cold” subduction and HP. These mineralogy differences are preserved in the TE compositions caused by regional differences in element mobility. Individual regions show distinct high field strength elements (HFSE: Ti, Nb, Ta, Hf, Zr) and light rare earth elements (LREE) pattern due to certain elements being more mobile in fluids; i.e. the large ion lithophile elements (LILE: Sr, Pb, K, Rb, Ba). In contrast REE and HFSE (+ Y + P) are in general immobile during dehydration reactions but can be mobilized during melting and under metamorphic conditions in the presence of complex forming volatile elements (F, Li, Cl, B, P). Absolute TE abundances are extremely variable, i.e., Ba varies by 6 orders of magnitude (OM), Ti by 5 OM, Sr/Nd/Zr/Th and others by 4 OM. Data from the different sources record major overlap. Individual TE ratios yield better discrimination between the different source region (e.g., La/Th and Ce/Hf) but there is no single TE ratio that provides a definitive separation.

The approach was initially to separate the 3 jadeite jade source regions (DR, CU, GM general) and subsequently see if it was possible to resolve 4 (DR, CU, GM NMFZ, GM SMFZ). The decision tree predictive modelling technique^{13,14} was used to discriminate sources based on TE ratios and isotopic compositions. In a first instance, the aim was to rank the TE ratios on the basis of which are most effective in discriminating the sources. The model goes through the list of explanatory variables (currently 29 possible TE ratios) to find the explanatory variable that can split the data into the purest possible classes at that level. The next step is to then consider the split data from the previous node and again go through the list of TE ratios to find the next ratio that can further break up the data in the current node into purer classes. This process continues until the nodes are 100% pure, meaning only one class of data remains in each terminating or leaf node. Or, if there is no more data to split, meaning leaf node has the “minimum” number of samples that can be set. One drawback of full tree is the “over-fitted” model, which means the model fits perfectly the current data but it may not be able to predict an artefact of unknown provenance correctly. Therefore, the tree was pruned on the node where the cross-validation error is minimum. Cross-validation^{15,16} is a model validation technique for assessing how the results of a statistical analysis will generalize to an independent data set. It is mainly used in settings where the goal is prediction, and one wants to estimate how accurately a predictive model will perform in practice. In a prediction problem, a model is usually given a dataset of known data on which training is run (training dataset), and a dataset of unknown data (or first seen data) against which the model is tested. The goal of cross validation is to define a dataset to “test” the model in the training phase (i.e., the validation set), in order to limit problems like overfitting and to give an insight on how the model will generalize to an independent dataset (i.e., an unknown dataset, for instance from a real problem). The decision tree method was conducted as it is intuitive to interpret the data and it is easy to rank TE ratios on the basis of which are the most discriminating. In addition,

it is possible to exclude some of the TE ratios that have no discriminating power. Another advantage is that the data does not need to be normalized, as the TE ratios are at very different scales. In most other methods of data modelling, normalizing values would be required so that the results are not skewed due to differences in range of values, i.e., Ba/Ta (0.17-219700) and Dy/Yb (0.14-2.4). The decision tree considers each TE ratio independently and evaluates the best split within the TE ratio given the classes. It does this independently for each TE ratio and then picks the most successful. So it avoids the data value discrepancy issue when using “unnormalized” datasets. The current results are based on 84 and 74 samples for 3 (DR, CU, GM general) and 4 (DR, CU, GM NMFZ, GM SMFZ) classes, respectively. First, full decision trees are built with stopping criterion of purest classes. Secondly, by using cross validation errors, full trees were pruned where the cross validation error is minimal which results in a shorter and more robust/reliable tree. The results of the decision tree approach establish that there is > 95% discrimination between the 3 or 4 source regions and that in some cases specific localities and lithologies can be recognised. The technique can therefore be applied to artefacts of unknown provenance. Even in the case an artefact falls into an impure class, probabilities of provenance can be assigned to the artefact.

- 1 Foshag, W. F. & Leslie, R. Jadeite from Manzanal, Guatemala. *American Antiquity* **21**, 81-83 (1955).
- 2 Harlow, G. E. Jadeitites, albatites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala. *Journal of Metamorphic Geology* **12**, 49-68 (1994).
- 3 García-Casco, A. *et al.* A new jadeitite jade locality (Sierra del Convento, Cuba): first report and some petrological and archeological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **158**, 1-16, doi:10.1007/s00410-008-0367-0 (2009).
- 4 Cárdenas-Párraga, J. *et al.* Jadeitite jade occurrence from the Sierra del Convento mélange (eastern Cuba). *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* **62**, 199-205 (2010).
- 5 Schertl, H.-P. *et al.* New occurrences of jadeitite, jadeite quartzite and jadeite-lawsonite quartzite in the Dominican Republic, Hispanola: petrological and geochronological overview. *European Journal of Mineralogy* **24**, 199-216, doi:10.1127/0935-1221/2012/0024-2201 (2012).
- 6 Hofman, C. L., Mol, A., Hoogland, M. & Valcárcel Rojas, R. Stage of encounters: migration, mobility and interaction in the pre-colonial and early colonial Caribbean. *World Archaeology* **46**, 590-609, doi:10.1080/00438243.2014.925820 (2014).
- 7 Hofman, C. L. & Hoogland, M. L. *Unravelling the multi-scale networks of mobility and exchange in the pre-colonial circum-Caribbean.*, 14-44 (Sidestone Press, 2011).
- 8 Tsujimori, T. & Harlow, G. E. Petrogenetic relationships between jadeitite and associated high-pressure and low-temperature metamorphic rocks in worldwide jadeitite localities: a review. *European Journal of Mineralogy* **24**, 371–390, doi:10.1127/0935-1221/2012/0024-2193 (2012).
- 9 Sorensen, S. S., Harlow, G. E. & Rumble III, D. The origin of jadeitite-forming subduction-zone β uids: CL-guided SIMS oxygen-isotope and trace-element evidence. *American Mineralogist* **91**, 979– 996, doi:10.2138/am.2006.1949 (2006).
- 10 Hertwig, A. *et al.* Inherited igneous zircons in jadeitite predate high-pressure metamorphism and jadeitite formation in the Jagua Clara serpentinite mélange of the Rio San Juan Complex (Dominican Republic). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, doi:10.1007/s00410-016-1256-6 (2016).
- 11 Harlow, G. E., Sisson, V. B., Avé Lallemand, H. G., Sorensen, S. S. & Seitz, R. High-pressure metasomatic rocks along the Motagua Fault Zone, Guatemala. *Ophioliti* **28**, 115-120 (2003).
- 12 Harlow, G. E., Tsujimori, T. & Sorensen, S. S. Jadeitites and Plate Tectonics. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **43**, 105-138, doi:10.1146/annurev-earth-060614-105215 (2015).
- 13 Breiman, L., Friedman, J., Stone, C. J. & Olshen, R. A. (CRC press, 1984).
- 14 Morgan, J. N. & Sonquist, J. A. Problems in the Analysis of Survey Data, and a Proposal. *Journal of the American Statistical Association* **58**, 415-434 (1963).
- 15 Larson, S. The shrinkage of the coefficient of multiple correlation. *Journal of Educational Psychology* **22**, 45–55 (1931).
- 16 Mosteller, F. & Turkey, J. W. in *Handbook of Social Psychology* (Addison-Wesley, Reading, 1968).

GRANITOIDE DEKORSTEINE AUS DEM RÖMISCHEN TRIER UND IHRE HERKUNFT

VILMA RUPPIENÉ, ANDREAS SIMMNACHER, ULRICH SCHÜSSLER

*Universität Würzburg, Institut für Geographie und Geologie, Lehrstuhl für Geodynamik und
Geomaterialforschung, Am Hubland, 97074 Würzburg*
vilma.ruppiene@uni-wuerzburg.de, andreas.simmnacher@stud-mail.uni-wuerzburg.de,
uli.schuessler@uni-wuerzburg.de

Einführung und Fragestellung

Um öffentliche und private Bauwerke auf luxuriöseste Art mit Naturstein auszustatten, importierten die Römer auch in die fernen nordwestlichen Provinzen Niedergermanien und Gallia Belgica große Mengen verschiedener Gesteine aus dem gesamten römischen Imperium. Zusätzlich wurden aber auch in diesen Provinzen selbst und deren Umgebung zahlreiche Steinbrüche eröffnet, um die vielen Baustellen mit kostengünstigerem Steinmaterial zu beliefern. Beispiele sind Trachyt aus dem Siebengebirge und von Berkum, paläozoische Kalksteine aus Belgien, jurassische Kalksteine aus Lothringen und Diabas aus dem Ruwertal (zu letzterem siehe Ruppené & Gluhak in diesem Band).

Auch im Odenwald ist römische Steinindustrie vielfach belegt. Bei Hochstädten wurde Marmor zur Herstellung von Weihsteinen, Kapitellen, Ziergesimsen und Inkrustationsplatten abgebaut (Ruppené et al. 2013; Ruppené 2015). Auch Buntsandstein von Miltenberg und Bürgstadt, Trachyt von Eppertshausen sowie Kalkstein von Heppenheim und der Haselburg waren in der römischen Epoche nachweislich im Gebrauch (Wiesenthal 1953).

Am Felsberg, nur wenige Kilometer von den Hochstädter Marmorbrüchen entfernt, befindet sich das sogenannte Felsenmeer, in dem ein als Hornblende-Granit kartierter Granitoid (im weitesten Sinne) ansteht. Die römische Steinbruchtätigkeit ist hier durch Funde römischer Werkzeuge wie Doppelspitzhauen, Steinhauerhammer und eiserne Lamellen sowie durch mehr als 300 Gesteinsobjekte mit zahlreiche Bearbeitungspuren belegt (BEHN 1925; PLÖSSER 1993; BABIST et al. 2013 und Zitate darin). Oftmals sind das Reste größerer Werkstücke, die schon während der Bearbeitung Fehler aufwiesen und daher zurückgelassen worden sind, so z.B. die bekannte Riesensäule.

Unter den archäologischen Funden in Trier findet sich ein schwarz-weiß gesprenkeltes Gestein, das dem Felsberger Granitoid sehr ähnlich ist. Dabei kann man einen mittelkörnigen von einem grobkörnigen Typ unterscheiden. Aus dem mittelkörnigen Typ liegen verschiedene Werke vor: Das bekannteste ist der Domstein, ein ca. 4 m langer Säulenrest, der vor dem Haupteingang des Trierer Doms liegt (Abb. 1). Ursprünglich stützten vier dieser etwa 12,3 m großen Säulen die Decke des Quadratbaus im frühchristlichen Dom, weitere Reste befinden sich im Museum am Dom. Fragmente weiterer Säulen liegen in den Kaiserthermen und im Amphitheater. Aus dem Areal des ehemaligen Kaiserpalastes stammen sieben Fragmente von Wand- und Bodenverkleidungen (Abb. 2a) und außerdem ein

kleines Bruchstück eines Wandpilasters, das vermutlich zur vertikalen Gliederung der Wand in der Kaiseraula diente. Aus dem grobkörnigen Gesteinstyp sind bisher nur Inkrustationsplatten bekannt: 22 Fragmente von Wand- und Bodenplatten stammen aus dem Areal der spätantiken Kaiseraula (Abb. 2b-c).



Abb. 1.
Domstein. Säule aus dem
frühchristlichen Trierer Dom



Abb. 2.
Plattenreste aus dem Areal der
spätantiken Kaiseraula in Trier.
Das Gestein ist ein schwarz-weiß
gesprenkelter mittelkörniger (a)
und grobkörniger Granitoid (b-c)

Methodik

Um für den mittelkörnigen und den grobkörnigen Gesteinstyp eine Herkunft vom Felsberg im Odenwald zu verifizieren, wurden vier archäologische Objekte aus Trier beprobt, i.e. eine Inkrustationsplatte und ein Säulenfragment aus dem mittelkörnigen Typ sowie zwei Inkrustationsplatten aus dem grobkörnigen Typ. Diese wurden mit 20 geologischen Referenzproben aus dem gesamten Areal des Felsenmeeres am Felsberg petrographisch und geochemisch verglichen. Dabei wurden die Hauptelemente röntgenfluoreszenzanalytisch, die Spurenelemente mit einem Laserablations-ICP-Massenspektrometer analysiert (letztere an den 4 archäologischen Proben und an 13 Proben vom Felsberg).

Petrographie

Der mittelkörnige Typ zeigt als helle Bestandteile vor allem tafeligen, teilweise serizitisierten Plagioklas, daneben aber auch einen deutlichen Anteil an Quarz. Dunkle Bestandteile sind grüne bis olivgrüne Hornblende und brauner Biotit in etwa gleichen Anteilen. Die Hornblende wird vor allem randlich durch eine kräftig grüne bis blaugrüne sekundäre Hornblende verdrängt, zum Teil ist sie aber auch durch etwas feinkörnigere Aggregate aus blassgrüner bis blaugrüner Hornblende pseudomorph ersetzt. Biotit wird entlang seiner Spaltrisse sehr auffällig durch dünne Lagen aus Hellglimmer verdrängt. Apatit ist das häufigste Akzessorium, Erzminerale sind eher selten, gelegentlich findet sich Titanit.

Der grobkörnige Typ besteht zum allergrößten Teil aus großem, tafeligem, meist deutlich serizitisiertem Plagioklas und aus großen hellgelbgrünen bis olivgrünen Hornblenden. Diese sind zum Teil von etwas feiner körnigen Aggregaten einer blassblaugrünen bis kräftig blaugrünen Hornblende verdrängt. Brauner Biotit ist mengenmäßig deutlich untergeordnet und teilweise chloritisiert. Erzminerale sind nicht sehr häufig und bei unterschiedlichen Korngrößen ungleichmäßig verteilt. Lokal finden sich Nester aus Epidot, akzessorischer Apatit ist genauso selten wie die nur sehr vereinzelt Quarzkörner.

Chemische Zusammensetzung

Im Diagramm SiO_2 vs. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (Abb. 3) streuen alle Proben vom Felsberg und die beiden mittelkörnigen Inkrustationsplatten aus Trier kontinuierlich im Bereich des Diorits und Gabbrodiorits. Die beiden grobkörnigen Proben aus Trier fallen deutlich abgesetzt ins Feld des Gabbros. Alle Proben liegen im subalkalinen, kalk-alkalischen Bereich und zeigen eine deutliche Subduktions-Komponente, was durch zahlreiche geochemische Diskriminationen belegt wird. Die beiden grobkörnigen Proben heben sich dabei fast immer deutlich von den anderen Proben ab.

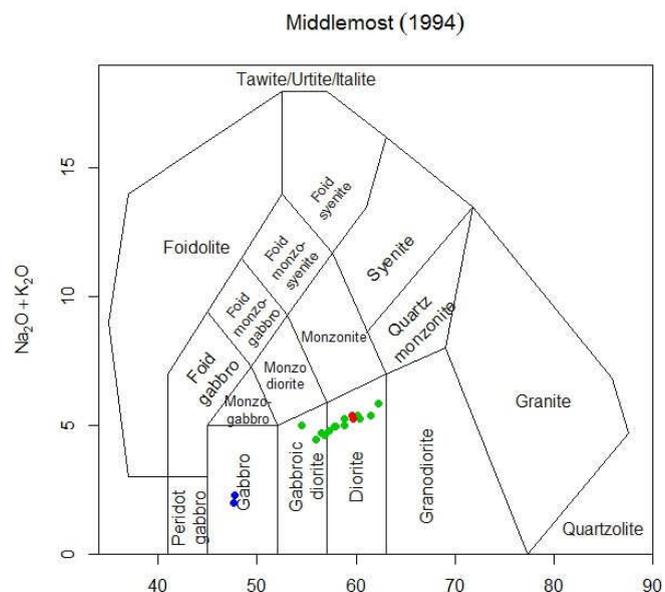


Abb. 3.

TAS-Diagramm nach Middlemost (1994); grün, Felsberg; rot, mittelkörniger Typ aus Trier; blau, grobkörniger Typ aus Trier

In den nach dem Durchschnitt normaler mittelozeanischer Rücken-Basalte normierten Spurenelementmustern (NMORB, Abb. 4 links) zeigen sich für die mittelkörnigen archäologischen Proben und für die geologischen Proben vom Felsberg gemeinsame, insgesamt angereicherte Spurenelement-Gehalte, allerdings bei einer ausgeprägten negativen Nb-Ta Anomalie, die wiederum die Subduktionskomponente belegt. Die beiden grobkörnigen archäologischen Proben haben insgesamt deutlich geringere Spurenelement-Gehalte und eine weniger deutlich ausgeprägte Nb-Ta-Anomalie.

Ähnliches sieht man auch in Chondrit-normierten Seltenerdelement-Mustern (REE, Abb. 4 rechts), die für die mittelkörnigen Trierer Proben und die Proben vom Felsberg einen quasi identischen, relativ flachen Verlauf bei angereicherten Seltenerd-Gehalten und einer leichten negativen Eu-Anomalie zeigen, während die beiden grobkörnigen Trierer Proben deutlich weniger an Seltenerdelementen angereichert sind und keine Eu-Anomalie aufweisen.

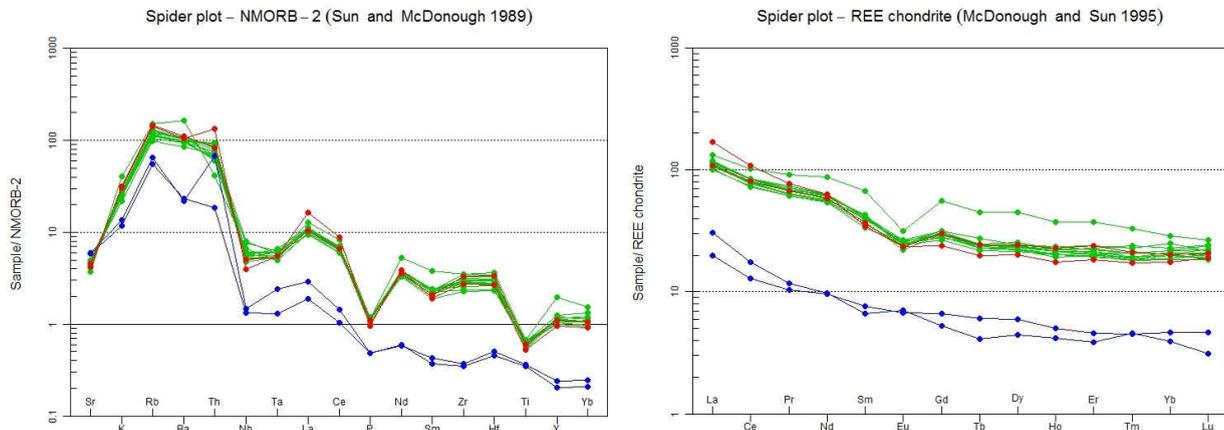


Abb. 4: NMORB-normierte Spurenelement-Muster (links) und Chondrit-normierte Seltenerdelement-Muster (rechts) der untersuchten Proben. grün, Felsberg; rot, mittelkörniger Typ aus Trier; blau, grobkörniger Typ aus Trier

Ergebnisse

Der mittelkörnige Typ des schwarz-weiß-gesprenkelten Gesteins, das von den Römern in Trier verbaut wurde, muss als Diorit bis Gabbrodiorit bezeichnet werden und stammt nach petrographischen und geochemischen Vergleichen recht eindeutig aus dem römischen Naturstein-Abbau am Felsberg im Odenwald. Das gilt für einen Teil der Inkrustationsplatten und insbesondere für die vier großen Säulen, die die Decke des Quadratbaus im frühchristlichen Dom stützten. Der grobkörnige Typ, aus dem ebenfalls Inkrustationsplatten hergestellt wurden, ist als Gabbro zu bezeichnen und stammt ganz eindeutig nicht vom Felsberg, sondern von einem bislang unbekanntem römischen Abbau.

Literatur: Babist J, Vögler A, Gnirss M (2013) Spuren antiker Steingewinnung bei Heppenheim? Experimentelle Ansätze zum Aufbau einer Typologie der Keiltaschen. In: J. Silvertant (Ed) Mining and Cultural Landscape. 8th Int. Symp. Archaeol. Mining Hist., Reichelsheim, Proceedings, 131–153. Behn F (1925) Führer durch die römische Granitindustrie auf dem Felsberg im Odenwald, Verlag O. Schneider, Mainz. McDonough WF, Sun S-S (1995) The composition of the Earth. Chemical Geology 120, 223–253. Middlemost EAK (1994) Naming materials in the magma/igneous rock system. Earth-Science Reviews 37, 215–224. Plösser H (1993) Der Felsberg im Odenwald, Odenwald-Verlag. Ruppiniè V, Schüssler U, Unterwurzacher M (2013) Auerbach marble quarries in the Odenwald near Hochstädten – exploitation during Roman and Medieval Times. In: J. Silvertant (Ed) Mining and Cultural Landscape. 8th Int. Symp. Archaeol. Mining Hist., Reichelsheim, Proceedings, 120–129. Sun S-S, McDonough WF (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society of London, Special Publication 42, 313–345. Wiesenthal G (1953) Zeit der Römerherrschaft. In: W. Jorns, Neue Bodenerkunden aus Starkenburg, 112–144.

GRANITO VERDE A ERBETTA AUS DEM RUWERTAL: EIN BEGEHRTER DEKORSTEIN IM RÖMISCHEN NORDWESTEN UND GESCHÄTZTER EXPORTARTIKEL FÜR DAS IMPERIUM

V. RUPPIENÉ¹, T.M. GLUHAK²

¹*Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung, Institut für Geographie und Geologie, Universität Würzburg*

²*Römisch-Germanisches Zentralmuseum - Leibniz-Forschungsinstitut für Archäologie, Mainz*

Eins der beliebtesten und am häufigsten in der Inkrustationskunst verwendeten Dekorsteine in den römischen Provinzen Gallia Belgica, Niedergermanien und Gallia Lugdunensis ist ein dunkelgrüner Naturstein mit feinen, gelblichen bis weißlichen Feldspat-Einsprenglingen. Fragmente aus diesem Gestein fand man in zahlreichen antiken Städten (Trier, Köln, Xanten, Tongeren, Autun, Imphy, Besançon und Reims) und Villen in Deutschland (Froitzheim, Jüchen), Belgien (Arlon), Luxemburg (Echternach) und Frankreich (Andilly en Bassigny), zudem in Italien (Basilika Argentaria, Rom; San Giovanni in Laterano, Rom) und Spanien (luxuriöse spätantike Villa, Carranque). Man verwendete dieses Gestein in erster Linie zur Herstellung von Wand- und Bodenplatten. Es sind aber auch Salbenreibsteine (Liersberg und Nida-Hedderheim), Mörser (Trier), Inschriftentafel (Trier), eine Pilasterbasis (Trier) und sogar eine Säulentrommel von ca. 40 cm Durchmesser (Trier) bekannt.

In der Fachliteratur zu römischen Dekorsteinen ist dieses Gestein unter dem Namen *Granito verde a erbeta* (grasgrüner Granit) zu finden. Als möglicher Herkunftsort ist Wadi Umm Wikala (Ostwüste, Ägypten) aufgeführt (GNOLI 1971; LAZZARINI 2002; PRICE 2007). In der Forschung zu den römischen Steinbrüchen in der Ostwüste wird der Abbau dieses Natursteins jedoch nicht erwähnt (BROWN/ HARRELL 1995).

Da dieses Gestein besonders häufig im römischen Nordwesten verbreitet ist schien es plausibel, anstelle nach einer möglichen Abbaustelle in Ägypten, nach einem möglichen Lieferant in der Trierer Region zu suchen. So wurden von den Autoren sieben Diabas-Vorkommen beprobt (Abb. 1), in denen den archäologischen Objekten makroskopisch ähn-

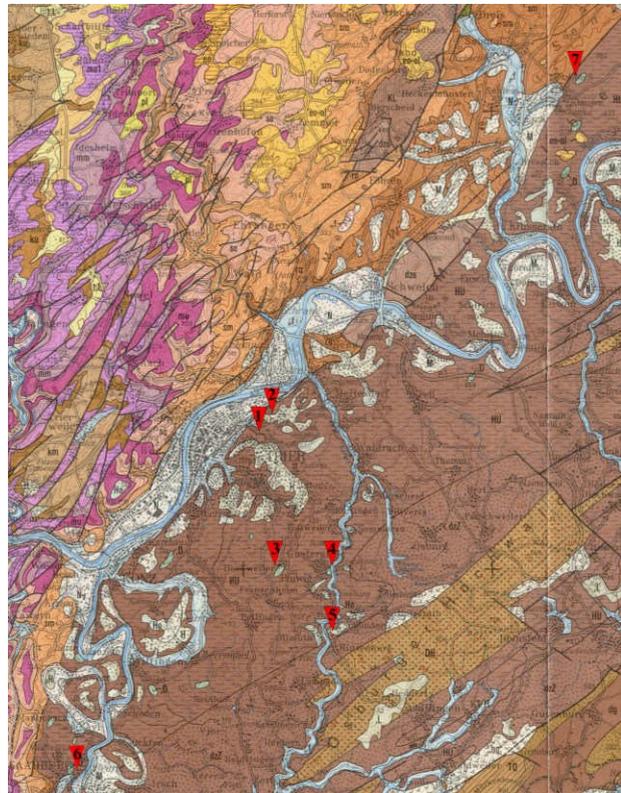


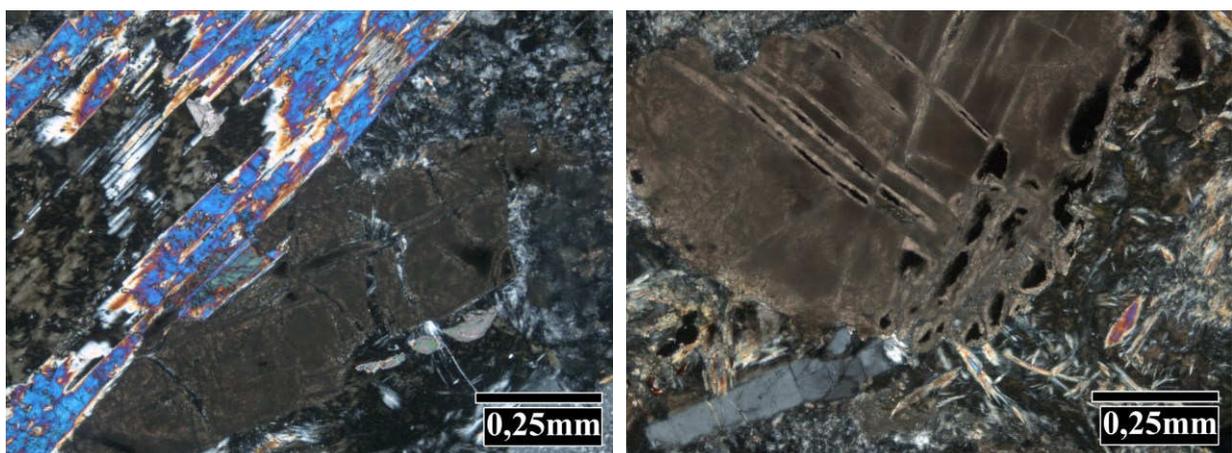
Abb. 1 Geologische Karte mit beprobten Diabas Vorkommen. GÜK200 © BGR, Hannover, 2016.

liche Gesteinsvarietäten anstehen. Um die mögliche Herkunft aus diesen Vorkommen zu verifizieren, wurden archäologische Proben (Inkrustationsplatten aus Trier, Tongeren, Andilly en Bassigny und Carranque; zwei Diabasblöcke mit den Sägespuren aus Trier) petrographisch (Polarisationsmikroskopie) und geochemisch (RFA und LA-ICP-MS) analysiert und mit den geologischen Referenzproben aus Trier und aus Wadi Umm Wikala verglichen.

Anzumerken ist, dass der Begriff „Diabas“ international in der Geologie nicht eindeutig definiert ist. „Diabas“ bezeichnet im deutschsprachigen Raum traditionell einen niedriggradig metamorphisierten Basalt; in diesem Sinne ist die Bezeichnung „Diabas“ hier zu verstehen.

Petrographie

In ihrer Petrographie zeigen die archäologischen Proben die beste Übereinstimmung mit den Referenzproben aus den Vorkommen Hinzenburg und Pluwig. Gemeinsam für diese Proben ist ihre grüne Grundmasse, in der zahlreiche Plagioklas-Leisten bzw. Sprenkel (weißlich, gelblich oder grünlich) enthalten sind. Die Grundmasse besteht aus stark alterierten Amphibolen=Aktinolith, Chlorit, opaken Einschlüssen und Leukoxen-Kristallen. In variablen Anteilen sind auch Quarz und Calcit vertreten. Akzessorisch beobachtet man Apatit, der meistens prismatisch ausgebildet ist. Für die charakteristische grüne Farbe des Gesteins ist das Alterationsprodukt Chlorit ursächlich. Meistens findet man Chlorit vergesellschaftet mit Aktinolith, der häufig faserig ausgebildet ist, gelegentlich jedoch auch eine hypidiomorphe Gestalt zeigt (in den Proben aus Pluwig selten). Die meist leistenförmig ausgebildeten Plagioklase (albitischer Zusammensetzung) sind stark alteriert. Das Alterationsprodukt ist Epidot, der für die grünliche Farbe der Plagioklase verantwortlich ist. Charakteristisches Merkmal der Trierer Diabase sind die bis zu einige Millimeter großen Leukoxen-Kristalle, die hauptsächlich aus Titanit bestehen.



a)

b)

Abb. 2: a) Geologische Probe von Hinzenburg: links ein alterierter Aktinolith mit Chlorit, in der Mitte ein Leukoxen-Kristall, rechts ein sehr stark alterierter Feldspat, ersetzt durch autigene Bildungen Epidot und Chlorit. Mit N+; b) Inkrustationsplatte aus Trier: ein großer Leukoxen, unten ein idiomorpher Apatit, rechts ein stark alterierter Feldspat in einer Grundmasse aus Chlorit und Aktinolith-Nadeln. Mit N+.

Geochemie

Bereits anhand des Vergleichs der Hauptelementzusammensetzung der archäologischen Proben mit den Proben der Diabas-Vorkommen im Trierer Raum und den beiden Vergleichsproben aus Wadi Umm Wikala zeigt sich eindeutig, dass die ägyptischen Vorkommen als Rohstoffquelle für die Inkrustations-Fragmente ausgeschlossen werden können: Beispielsweise sind die Alkali- sowie die Eisengehalte der Proben vom Wadi Umm Wikala deutlich niedriger als die der archäologischen Proben, aber auch als die der Vergleichsproben der Diabase aus dem Trierer Raum (Abb. 3a,b). Damit können Verwechslungsmöglichkeiten basierend auf der geochemischen Zusammensetzung ausgeschlossen werden. Dies wird durch die Spurenelement-Gehalte der Wadi Umm Wikala-Proben im Vergleich zu den archäologischen Proben sowie den Diabas-Proben aus dem Trierer Raum bestätigt (Abb. 3c).

Zugleich zeigen die Vergleiche der geochemischen Zusammensetzung, dass die Spurenelement-Muster der Diabase des Trierer Raums zu große Ähnlichkeiten aufweisen, um eine Unterscheidung der einzelnen Vorkommen zu ermöglichen. Die Hauptelement-Zusammensetzung ist dazu hilfreicher: So haben die Kürrenz-Proben höhere Eisengehalte und höhere Magnesium-Werte als die anderen Vorkommen. Die übrigen Diabase zeigen jedoch große Überlappungen in ihren chemischen Zusammensetzungen.

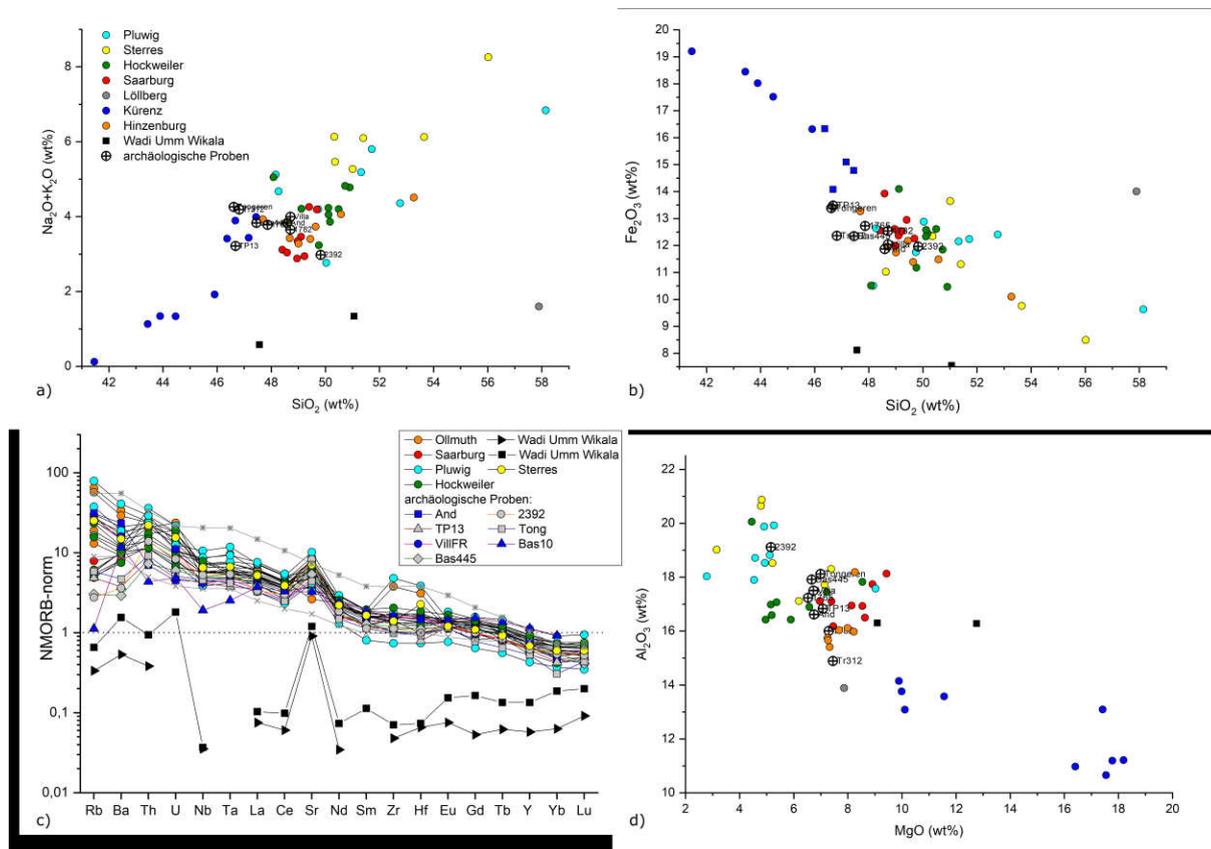


Abb. 3 a-d: geochemische Vergleiche der archäologischen Proben mit den Proben aus Wadi Umm Wikala und den geologischen Proben der Diabase aus dem Trierer Raum.

Hinsichtlich der archäologischen Proben zeigt sich, dass die Kürenz-Proben sowie die Proben vom „Sterres“ als deren mögliche Herkunftsorte ausgeschlossen werden können. Eine archäologische Probe aus Xanten (2392) lässt sich dem Pluwig-Diabas zuordnen (z.B. MgO-Al₂O₃, Abb. 2d). Die anderen archäologischen Proben liegen stets im Bereich der Überlappung der Diabase aus Saarburg, Hinzenburg und Hockweiler. Die Herkunft von einem der Diabase des Trierer Raums ist damit bewiesen; zur Bestimmung der genauen Rohstoffquelle liefern aber die petrographischen Eigenschaften der Proben die entscheidenden Kriterien.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass die archäologischen Objekte in ihrer Petrographie und Geochemie (Haupt- und Spurenelemente) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Referenzproben aus dem Ruwertal (Hinzenburg und Pluwig) zeigen. Die Herkunft des *Granito verde a erbeta* aus den ägyptischen Vorkommen kann dagegen sicher ausgeschlossen werden.

Dass die Diabasvorkommen den Römern bekannt waren und von ihnen genutzt wurden spricht auch die Erwähnung von Marmorsägen an der Ruwer durch den Dichter Ausonius (Auson. Mos. 359–364). Da entlang der Ruwer nur Diabas und Schiefer anstehen, von denen der letztere nicht zum Sägen geeignet ist, spricht Ausonius mit hoher Wahrscheinlichkeit von Sägen, die Diabas zu Platten verarbeiten (in der Antike wurden alle polierbaren Gesteine als Marmor bezeichnet). Aufgrund seiner attraktiven Farbe und physischen Eigenschaften ist Diabas ausgezeichnet als ein dekorativer Naturstein geeignet. Von seiner hohen Wertschätzung in der römischen Antike spricht auch die Tatsache, dass er nicht nur regional verwendet, sondern auch in die ferneren Provinzen gehandelt wurde.

Literatur:

V. M. BROWN/J. A. HARRELL, Topographical and petrological survey of ancient Roman quarries in the Eastern Desert of Egypt. In: Maniatis Y. & Herz N. & Basiakos Y. (Hrsg.), Transactions of the Third Internat. Symposium of the Assoc. of the Study of Marble and other Stones used in Antiquity (ASMOSIA) (London 1995) 221–234;

R. GNOLI, Marmora Romana (Rom 1971);

L. LAZZARINI, La determinazione della provenienza delle pietre decorative usate dai Romani. In: M. De Nuccio/L. Ungaro (Hrsg.), I marmi colorati della Roma Imperiale (Marsilio/Venezia 2008), 223–265;

M. T. PRICE, Decorative stone. The complete sourcebook with 450 colour illustrations (London 2007).

INKRUSTATIONEN AUS DER KAISERAULA DES SPÄTANTIKEN KAISERPALASTES IN TRIER

VILMA RUPPIENE¹, W. PROCHASKA²

¹ Universität Würzburg, Institut für Geographie und Geologie, Lehrstuhl für Geodynamik und Geomaterialforschung, 97074 Würzburg, vilma.ruppiene@uni-wuerzburg.de

² University of Leoben, Department Applied Geosciences and Geophysics, A-8700 Leoben, walter.prochaska@unileoben.ac.at

Einführung

In der Kaiseraula (auch Konstantinbasilika genannt) – dem repräsentativsten Raum des spätantiken Kaiserpalastes sowie in der ihr vorgelagerten Vorhalle wurden während archäologischer Grabungen zahlreiche Reste der marmornen Wand- und Bodenverkleidung aus diversen polychromen Natursteinen ans Tageslicht gebracht. Die apsisförmige Empfangshalle fungierte als Schauplatz für Staatszeremonielle aller Größenordnungen und wurde deswegen mit der prestigevollsten Art der Ausstattung – mit Inkrustationen – ausgeschmückt. Der Bau der Trierer Kaiserresidenz wurde von Maximian initiiert, der 286 Trier zu seiner Kaiserresidenz erwählte. Die Ausstattung des Baus wurde vermutlich erst unter Gratian (2. Hälfte des 4. Jhs.) vollendet (GOETHERT/KIESSEL 2007).

Als Folge der intensiven Nutzung in nachantiker Zeit hat die Kaiseraula zahlreiche Umbaumaßnahmen erfahren und ist heutzutage vollständig ihrer prunkvollen Ausstattung beraubt. Die wichtigsten Zeugen über den einstigen Prunk dieses Raums sind die während der Wiederherstellung in den Jahren 1846–56 sowie während der Grabungen nach der Zerstörung im 2. Weltkrieg gefundenen Inkrustationsreste (rund 4000 Fragmente). Dabei handelt es sich um zahlreiche Bruchstücke von Wand- und Bodenplatten, Gesimsen, Pilastern, Pilasterbasen, Pilasterkapitellen, Architraven, großen und kleinen Säulen. An drei Stellen – in der Vorhalle, Aula und Apsis – fand man im 19. Jh. Reste des antiken Bodenbelags noch *in situ*.

Fragestellung und Methodik

Über die Art und die Herkunft des verwendeten Natursteinmaterials war bisher so gut wie nichts bekannt. Auch dem ehemaligen Aussehen des Raumes wurde nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet (SCHMIDT 1985; WILMOWSKY 1888; KOETHE 1937; GOETHERT 1984). Diesen Fragen widmet sich die hier vorgestellte von der VolkswagenStiftung finanzierte Studie. Im Vordergrund steht die Herkunftsbestimmung des verwendeten Steinmaterials: Welche dekorativen Natursteinsorten sind in der Kaiseraula belegt? Wo kommen sie her? Welches Material – regional oder Import – ist in der spätantiken Kaiserresidenz häufiger vertreten? Die Provenienzbestimmung erfolgte mit Hilfe diverser naturwissenschaftlicher Methoden: Polarisationsmikroskopie, XRD, Raman-Spektroskopie, RFA und Geochemie der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoff Isotope. Der zweite Schritt der Arbeit widmete sich der Erforschung des ehemaligen Aussehens der Kaiseraula und der ihr vorgelagerten Vorhalle.

Natursteinsorten und ihre Herkunft

Es konnten über 40 Natursteinsorten nachgewiesen werden. Sie stammen sowohl aus regionalen als auch aus mediterranen Vorkommen. Die am häufigsten verwendeten mediterranen Natursteinsorten sind *Breccia di Sciro*, *Fior di pesco*, *Breccia corallina*, *Pavonazzetto*, *Giallo antico*, *Porfido verde antico*, *Porfido rosso*, *Rosso antico*, *Cipollino verde* und diverse Sorten des weißen Marmors (carrarisch, pentelisch, dokimeisch, prokonnesisch, thassisch, ephesisch und aphrodisisch). Seltener belegt sind griechische Sorten *Breccia verde di Sparta*, *Portasanta*, *Verde antico*, türkische *Africano*, *Breccia nuvolata*, ägyptische *Granito del Foro*, *Granito verde della sedia di San Lorenzo* und *di San Pietro*. Es konnten auch diverse Natursteinsorten identifiziert werden, die aus Frankreich stammen: *Porfido bigio antico* aus Frejus, *Cipollino mandolato verde* und *rosso* und der gelbe *Marmo di Lez* aus den Pyrenäen, roter oberjurassischer Kalkstein aus der Gegend von Remigny und *Pierre de Pouillenay* aus Burgund (Abb. 1). Die Herkunft von ca. zehn Natursteinsorten ist zurzeit noch nicht geklärt.

Mengenmäßig überwiegen regionale Natursteinsorten, die vorwiegend aus verschiedenen Vorkommen in Belgien und Deutschland stammen. Sie machen ca. zwei Drittel aller untersuchten Gesteinsfragmente aus. Zu den am häufigsten verwendeten regionalen Sorten zählen diverse Typen von schwarzen Kalksteinen (oberdevonisch und unterkarbonisch), *Gris des Ardennes* aus Belgien (oberdevonisch) und grüner Diabas aus dem Ruwertal bei Trier. Unter den seltener vertretenen regionalen Natursteinsorten sind der Odenwälder Marmor, Felsberger Diorit und Berkumer Trachyt (Abb. 1).

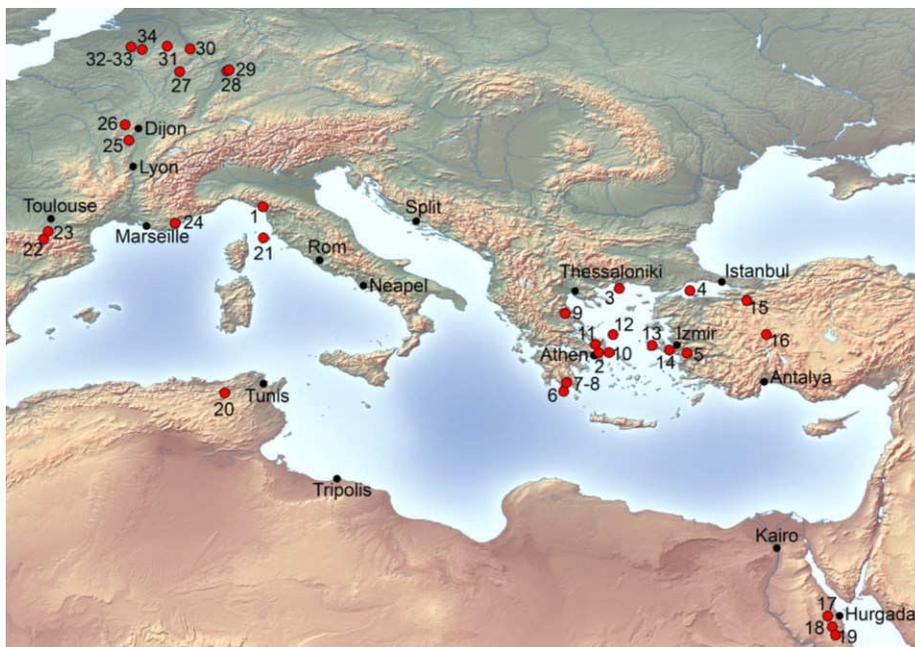


Abb. 1. 1-Carrarischer Marmor, 2-pentelischer und hymmetischer Marmor, 3-Thassischer calcitischer und dolomitischer Marmor, 4-Prokonnesischer Marmor, 5-Ephesischer Marmor und Greco scritto, 6-Rosso antico, 7-Porfido verde, 8-Breccia verde di Sparta, 9-Verde antico, 10-Cipollino verde, 11-Fior di pesco, 12-Breccia di Sciro, 13-Portasanta, 14-Africano, 15-Breccia corallina und Breccia nuvolata, 16-Pavonazzetto, 17-Porfido Rosso, 18-Granito del foro, 19-Granito verde della sedia di San Lorenzo und di San Pietro, 20-Giallo antico, 21-Granito

Elbano, 22-Cipollino mandolato verde und rosso, 23-Breccia di Lez, 24-Porfido bigio, 25-Roter Kalkstein von Remigny, 26-Pierre de Pouillenay, 27-Trierer Diabas (Granito verde a erbeta), 28-Odenwälder Marmor, 29-Felsberger Diorit, 30-Berkumer Trachyt, 31-Aachaner Kohlenkalk, 32-Gris des Ardennes, 33-rot geädertes Kalkstein, 34-Maaskalkstein.



Abb. 2
Natursteinsorten
aus dem Areal der
Trierer Palastaula.
Zu Na- men und
Herkunft der
Natursteine siehe
die Auflistung in
der Abb. 1.

Ausstattung

Die Ausstattung mit Natursteinen ist in der Vorhalle am besten überliefert. Aus diesem Bereich sind nicht nur Reste des originalen Bodenbelags erhalten (heute in den Magazinen des Rheinischen Landesmuseum Trier aufbewahrt), sondern es liegt auch eine ausgezeichnete zeichnerische Dokumentation des Befunds aus dem Jahr 1852 von Ingenieur-Hauptmann C. SCHNITZLER vor.

Das sehr aufwendig aus diversen geometrischen Formen – Rechtecken, Kreisen, Rauten, Sechsecken – gestaltete Bodenmuster der Vorhalle (Abb. 2) wurde überwiegend aus Gesteinsplatten regionaler Herkunft aufgebaut. Große rechteckige Flächen wurden mit schwarzem Kalkstein und grünem Diabas gefüllt. Auch der belgische *Gris des Ardennes* kommt häufig vor. Zahlreiche mediterrane Steinsorten sind zwar auch vertreten, mengenmäßig sind sie jedoch unterrepräsentiert. Am häufigsten sind diverse rot, rosa, violett und gelb geäderte oder gemusterte Gesteinsorten überliefert (*Breccia di sciro*, *Fior di Pesco*, *Pavonazzetto*, *Breccia corallina* und *Giallo antico*, Abb. 2), die sehr schön mit den dunklen Gesteinsorten kontrastieren. Der Sockelbereich in der Vorhalle war nachweislich mit weißem Marmor und weißem, dunkelgrau geschecktem *Greco scritto* verkleidet. In der Vorhalle standen Säulen aus dem euböischen *Cipollino verde* mit wiederverwendeten Kapitellen aus weißem Marmor.

Die Ausstattung des Hauptraumes ist schlechter überliefert als die der Vorhalle. Es wurde nur an einer Stelle ein schwarz-weißes Davidstern-Muster (weißer Marmor und schwarzer Kalkstein) im 19. Jh. *in situ* entdeckt. Der Boden war jedoch vermutlich wie der der Vorhalle mit verschiedenartigen Mustern aus farbigen Natursteinen ausgelegt. Das überlieferte schwarz-weiße Muster bildete entweder eine Umrahmung des Gesamtflächenmusters, oder nur einen Ausschnitt dessen. Die Wände der Aula waren bis zur oberen Fensterreihe mit Inkrustationen verkleidet. Dies kann an den in den Wänden noch sicht-

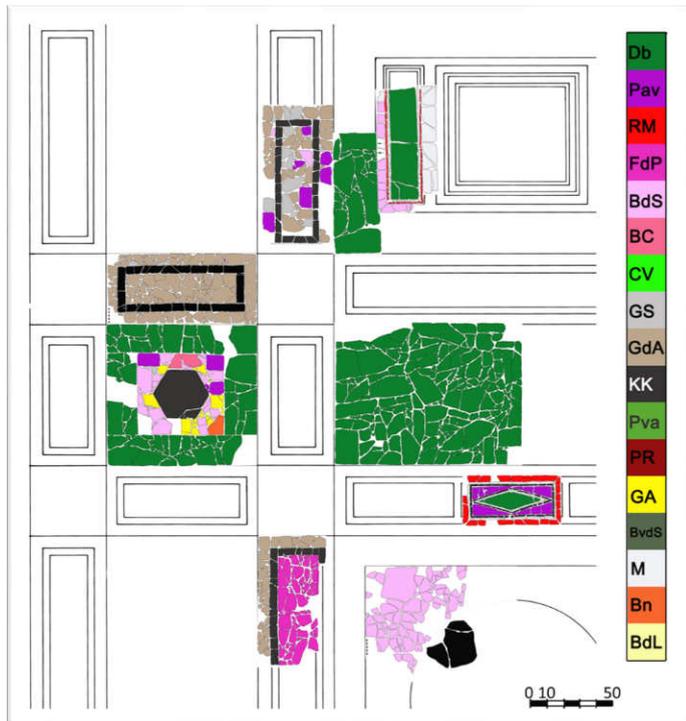


Abb. 3. Die Umzeichnung der heute noch erhaltenen Reste des Bodens (restauriert und ergänzt) mit der Angabe der verwendeten Materialsorten, eingefügt in das ergänzte Bodenmuster nach K.-P. GOETHERT. Abkürzungen der Gesteinsnamen: Db-Diabas, Pav-Pavonazzetto, RM-roter Marmor, FdP-Fior di pesco, BdS-Breccia di Sciro, BC-Breccia corallina, CV-Cipollino verde, GS-Greco scritto, GdA-Gris des Ardennes, KK-Kohlenkalk, PVA-Porfido verde antico, PR-Porfido rosso, GA-Giallo antico, BvdS-Breccia verde di Sparta, M-Marmor, BN-Breccia nuvolata und BdL-Breccia di Lez.

baren Dübellöchern zur Befestigung der Wandplatten abgelesen werden. Die zahlreichen *opus sectile* Plättchen mit geometrischen (Rechtecke, Rauten, Dreiecke) und floralen (Blätter und Blüten) Motiven, sowie *opus sectile* Plättchen aus Glas zeugen davon, dass die Wände zumindest in Zonen mit sehr filigranen und aufwendigen *opus sectile* Bildern verkleidet waren. Die Wände waren sowohl vertikal (durch Pilaster) als auch horizontal (durch Gesimse) in Zonen untergliedert.

Auch im Bereich der Apsis ist ein schwarz-weißes Bodenmuster (Marmor und schwarzer Kalkstein) mit Rautenmotiv überliefert. Ob der Boden der Apsis mit einem oder mit diversen Mustern verziert war, ist unbekannt. Die Wände der waren vermutlich wie die des Hauptraums mit einem *opus sectile* Dekor verkleidet.

Literatur: K.-P. GOETHERT, Basilika. In: Trier - Kaiserresidenz und Bischofssitz. Die Stadt in spätantiker und frühchristlicher Zeit. Ausstellungskatalog, RLM Trier (Mainz 1984) 139–154; K.-P. GOETHERT/M. KIESSEL, Trier – Residenz in der Spätantike. In: A. Demandt/J. Engemann (Hrsg.), Konstantin der Große. Ausstellungskatalog = Imperator Caesar Flavius Constantinus (Trier 2007) 304–312; CHR. W. SCHMIDT, Baudenkmäler der römischen Periode und des Mittelalters in Trier und seiner Umgebung. Die Baudenkmäler der Römischen Periode, 2 (Trier 1845); H. KOETHE, Die Trierer Basilika, Trierer Zeitschr. 12, 1937, 151–179; J. N. VON WILMOWSKY, Römische Mosaiken aus Trier und dessen Umgegend (Trier 1888).

**EDELSTEIN, GLASIMITAT ODER MINERALVERWECHSLUNG:
DAS KÖHLER-KRUZIFIX IN ST. STEPHANI ZU BAD LANGENSALZA VON 1736 -
IDENTIFIZIERUNG DES STEINBESATZES MITTELS RAMAN-SPEKTROSKOPIE**

MARTIN WAGNER¹, ULF KEMPE¹, CHRISTOPH HERM², TIM LAUSCHKE²,
GERHARD HEIDE¹

¹*Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg/Sa., Brennhausgasse 14*
²*Lehrbereich für Archäometrie, Hochschule für Bildenden Künste Dresden, 01397 Dresden,
Güntzstraße 34*

Johann Heinrich Köhler wurde als Sohn des aus Dresden gebürtigen Accissteuereinnehmers Christoph Köhler am 14. Februar 1669 in der Bergkirche in Bad Langensalza getauft. Nach Vorlage seines Meisterstücks 1701 wurde er in die Dresdner Goldschmiedeeinnung aufgenommen. Erst 1707 erhielt er Dresdner Bürgerrecht, nahm aber bereits vorher Aufträge des mit der Polnischen Krone in Personalunion stehenden kursächsischen Hofes an. 1718 wurde er zum Hofjuwelier ernannt. Er starb am 6. Mai 1736 in Dresden und wurde dort drei Tage später beerdigt.

Köhlers hinterließ ein umfangreiches Werk. Seine Vielseitigkeit spiegelt sich in Arbeiten zur höchsten Staatsrepräsentation wie den Hofmarschallstab (1719) und die Polnischen Krönungsinsignien für August III. (1733), aber auch in Arbeiten an den sächsischen Juwelengarnituren sowie in zahlreichen Pretiosen und Kabinettstücken wie z.B. in der im heutigen Neuen Grünen Gewölbe befindlichen bekannten Stutzuhr von 1720-1727 mit der Darstellung der Hubertuslegende (Inventar.-Nr. VI 2) wider. Weniger bekannt ist, dass sich in Köhlers Taufkirche St. Stephani in Bad Langensalza in weitgehend originalem Zustand ein von ihm gestiftetes und in großen Teilen selbst gefertigtes Kruzifix erhalten hat (Holzhausen 1966). Das Werk wurde gemeinsam mit anderen Objekten von Köhler aus den Dresdner Sammlungen 1999 bei einer Sonderausstellung im Stadtmuseum Bad Langensalza öffentlich gezeigt (Arnold 1999). Das Kruzifix ist insgesamt 106 cm hoch, 30,5 cm breit und 25,5 cm tief. Es besteht aus einem hölzernen, marmoriert bemalten, im Grundriss geschwungen-achteckigen Unterbau aus Basis und Sockel (Piedestal), einem reich mit Steinen, Blumen und Bemalung verzierten silbervergoldeten Berg und einem aufgesetzten hölzernen, mit Silberfassungen und Steinen geschmückten Kreuz, an dem der in Silber gegossene und an Gewand und Dornenkrone teilvergoldete Corpus Christi befestigt ist (Abb. 1). Das Kruzifix lässt sich stilistisch mit anderen im Dresdner Grünen Gewölbe erhaltenen Werken von Köhler vergleichen, so mit dem „Moses auf dem Berg Sinai“ (Inv.-Nr. VI 222; vor 1725) mit einem ähnlich silbervergoldeten Berg und Steinimitaten, mit dem kleinen Schmuckaltar des Heiligen Joseph (Inventarnummer VI 28; 1729-1732) der ähnliche silbervergoldete Cherubinköpfe

und emaillierten Blumen mit Steinen aufweist, sowie mit der schon erwähnten Stutzuhr, die ebenfalls einen marmoriert bemalten Holzsockel besitzt.



Abb. 1 Kruzifix St. Stephani
Bad Langensalza, Johann Heinrich Köhler, 1736

Das Kruzifix in Bad Langensalza weist in allen Teilen einen zeittypischen, reichen Steinbesatz auf. In Zusammenhang mit der Fertigstellung des Werkes und seiner Überführung in die Bergkirche haben sich in den zeitgenössischen Quellen detaillierte Beschreibungen der verwendeten Edelsteine und Glasimitate erhalten. Damit ergibt sich die seltene Möglichkeit, die historischen Ansprachen mit den heutigen Mineralbezeichnungen direkt zu vergleichen. Da die verwendeten Steine von Köhler angekauft werden mussten, sind auch ursprüngliche Verwechslungen und Fälschungen nicht ausgeschlossen.

Die historische Beschreibung des Steinbesatzes des Kruzifixes

Es wurde je eine Akte im Hauptstaatsarchiv Dresden, im Stadtarchiv Bad Langensalza und im Landesarchiv Wernigerode, sowie eine gedruckte Version in der *Curiosa Saxonica* von 1737 gefunden und ausgewertet, die weitgehend übereinstimmende Beschreibungen des Steinbesatzes liefern. Die Listen beschreiben 346 gefasste Steine und Gemmen, wovon 39 große als „Flüsse“, also Glasimitate von Edelsteinen, bezeichnet werden. In einem ersten Schritt wurden die historisch beschriebenen Steine den heute noch am Objekt befindlichen Objekten nach visuellen Kriterien zugeordnet. Dabei wurden 10 Fehlstellen erfasst. Ein größerer bräunlicher Stein ist in den ursprünglichen historischen Beschreibungen nicht enthalten. In den Beschreibungen genannt werden Diamant, Rubin, Saphir, Smaragd, Topas, Landtopas, Chrysolith, Böhmischer Granat, Orientalischer Granat, Hyacinth, Türkis, Opal, weißer Carneol, Cristall, Amethyst, Orientalischer Amethyst, Perlenmutter sowie Rubin-, Smaragd-, Saphir-, Aquamarin- und Amethyst-Flüsse.

Mineralidentifizierung mit einem transportablen Ramanspektrometer

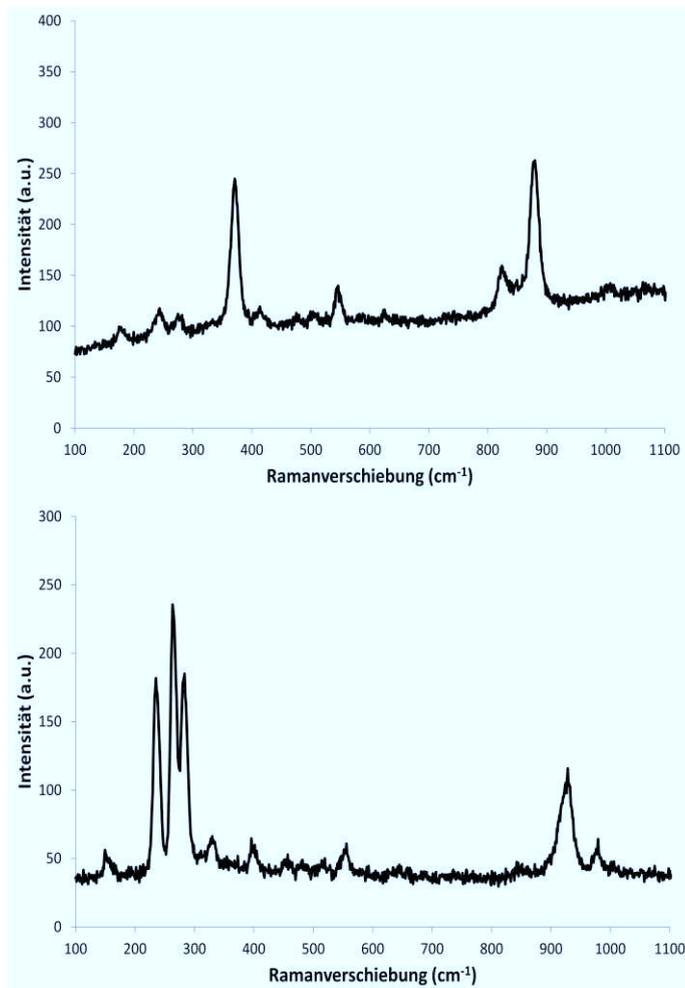


Abb. 2 Ramanspektren von "Hyacinth" (Grossular, oben) und „Landtopas“ (Topas, unten)

Da nur eine Untersuchung des Objektes vor Ort in Frage kam, wurde die Identifizierung der Steine mit einem transportablen Raman-Spektrometer XploRA der Firma Horiba Jobin Yvon durchgeführt (Kiefert et al. 2005). Gemessen wurde mit einem Video-Superhead mit Glasfaser-Kopplung und unter Verwendung eines grünen Lasers (532 nm) bei einer Leistung von ca. 6 mW. Es wurde ein Gitter mit 1800 mm^{-1} verwendet. An zwei Messtagen konnten 33 Steine analysiert werden, wobei sich die Untersuchungen auf Steine mit unklarer Ansprache bzw. unsicherer Identifizierung konzentrierten. Bei den kleineren, zur Umrandung größerer Steine („Carmoisierung“), verwendeten „Böhmischen Granaten“ mit typisch tiefviolett-roter Färbung handelt es sich erwartungsgemäß um Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$). Die „Orientalischen Granate“ erweisen sich als Almandine

($\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$). Aber auch die großen, einschlussreichen bräunlichen „Hyacinthe“ sind Granate – Grossulare ($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ | siehe Abb. 2) mit einem gewissen Andradit-Anteil ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$). Sonst scheinen größere Steine tendenziell Glasimitate zu sein. Neben einem großen „Rubinfluss“ zeigt auch ein großer „Orientalischer Saphir“ ein Glasspektrum. Ein größerer „Orientalischer Amethyst“ erweist sich tatsächlich als violetter Quarz, während ein anderer ein Glasspektrum aufweist. Erwartungsgemäß konnten „Crystall“ als Bergkristall und „Amethyst“ als violetter Quarz identifiziert werden. Die „Chrysolithe“ sind Olivine ($(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$). Dagegen erweisen sich alle drei untersuchten großen „Topase“ als blass gelblich-braune („Rauch“-) Quarze. Alle drei gemessenen gelblichen „Landtopase“ aber zeigen typische -Spektren von Topas ($\text{Al}_2[(\text{F,OH})_2]\text{SiO}_4$ | siehe Abb. 2). Die durch hinterlegte Folien leicht rosa wirkenden „weißen Carniole“ sind trübe Quarze. Bei den kleinen Steinen in den Blüten und in den Wunden des Christus wurden offensichtlich ausschließlich echte Edelsteine

verwendet. So kann die Ansprache von Opal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Smaragd ($\text{Be}_2\text{Al}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), Hyacinth (wiederum Grossular), Rubin (Al_2O_3) und Saphir (Al_2O_3) nach den Raman-Befunden bestätigt werden.

Ausblick

Einige in den Akten verwendete Ansprachen sind aus historischer Sicht durchaus nachvollziehbar. So wurden bis Ende des 18. Jahrhunderts nur farblos klare Bergkristalle (Quarze) als „Crystall“ bezeichnet, bevor dieser Begriff später auf alle von regelmäßigen Flächen begrenzte Mineralbildungen übertragen wurde. Auch eine klare Trennung zwischen gelblichem Topas und „Rauchtoper“ (gelblich-bräunlichem Quarz) war damals noch nicht möglich, da chemische Analysen ungenau und selten waren und der Härteunterschied bei den verwendeten Methoden nicht eindeutig feststellbar war. Besonders interessant für weitere Untersuchungen sind die Ansprache des grünen Edelsteinolivins („Peridot“) als „Chrysolith“ und des braunen Grossulars als „Hyacinth“. Diese Bezeichnungen wurden im 18. Jahrhundert auch für andere ähnlich grün bzw. bräunlich-gelblich gefärbte Edelsteine verwendet. So werden z.B. bräunlich-gelbliche Zirkone aus dem historischen Seifenvorkommen in der Göltzsch im Vogtland in den alten Quellen häufig als „Hyacinthe“ bezeichnet, wobei Glanz und Dispersion des Zirkons deutlich höher sind als die der hier betrachteten Granate.

Die weiteren Untersuchungen sollen sich mit der genaueren geologischen Herkunft der verwendeten Edelsteine beschäftigen. So legt z.B. die Bezeichnung als „Landtopas“ eine Herkunft aus dem historischen Vorkommen am vogtländischen Schneckenstein nahe (Lahl 2012).

Dank

Für die Ermöglichung der Messungen danken wir herzlich der ev. Kirchgemeinde Bad Langensalza und insbesondere Herrn Pfarrer Dirk Vogel. Ebenso danken wir den Freunden und Förderern der TU Bergakademie Freiberg für die finanzielle Unterstützung bei Fahrt- und Recherchekosten.

Quellen

- Arnold, Ulli (1999) Faltblatt zur Sonderausstellung im Heimatmuseum Bad Langensalza: „Kunstschätze aus dem Grünen Gewölbe. Johann Heinrich Köhler 1669-1732, Hofjuwelier August des Starken“ 7. Mai bis 6. Juni 1999, Hrsg. Stadtverwaltung Bad Langensalza, 8 S.
- Alte und Neue Curiosa Saxonica, December 1736, No. 58, 1737, S. 367-371.
- Holzhausen, Walter (1966) Prachtgefäße, Geschmeide, Kabinetstücke. Goldschmiedekunst in Dresden. Verlag Ernst Wasmuth, Tübingen, S. 37-38.
- Kiefert, Lore; Chalain, Jean-Pierre; Häberli, Sabine (2005) Case Study: Diamonds, Gemstones and Pearls: From the Past to the Present. In: Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Hrsg. Edwards, H. G. M.; Chalmers, J. M., RSC Analytical Spectroscopy Monographs, S. 379-399.
- Lahl, Bernd (2012) Königliche Topase vom Schneckenstein Edelsteine aus dem Vogtland, Chemnitzer Verlag, S. 44 ff.
- Sächsisches Staatsarchiv, Hauptstaatsarchiv Dresden, 10684 Stadtgericht Dresden, Nr. 1625 (Herrn Johann Heinrich Köhlers Königl. Pohnl. Und Churfürst. Sächß. Hof-Joualiers und goldarbeiters Verlaßenschafft betr.).
- Landesarchiv Sachsen-Anhalt (LASA), Standort Wernigerode, A 29a, I Nr. 2937 (Acta 200. Thlr. Capital, welche Johann Heinrich Köhler, Jubelier u. Goldarbeiter in Dreßden zu einer Charfreytags Nachmittags-Predigt in der Kirche zu St. Stephani in Langen- Saltze, nebst einem Crucifix legiret.).
- Stadtarchiv Bad Langensalza, KS u. A II. Nr. 74 (Köhlers Johann Heinrich Stiftung zu einer Charfreytags Nachmittags Predigt, und deßem Testament betr.).

Pigmente und Malerei

PIGMENTGEBRAUCH IM GRAB DER RELIEFS UND ANDEREN GRÄBERN DER ETRUSKISCHEN BANDITACCIA NEKROPOLE

MATTHIAS ALFELD¹, CECILIA BARALDI², MARIA CRISTINA GAMBERINI²,
PHILIPPE WALTER¹

¹*Sorbonne Université, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), 4 place Jussieu, 75005 Paris, France, matthias.alfeld@upmc.fr, philippe.walter@upmc.fr*

²*Department of Life Science, University of Modena and Reggio Emilia, Via Campi 103, Modena, Italy, mariacristina.gamberini@unimore.it*

Wenige Spuren sind von den Etruskern, Bewohner Italiens in vorrömischer Zeit, erhalten geblieben, doch ihre prächtig ausgestalteten Gräber zeugen noch heute von ihnen. Während der Pigmentgebrauch der griechischen und der ägyptischen Kultur in zahlreichen Studien und auch Übersichtsartikeln beschrieben wurde, ist der etruskische erst kürzlich ins Interesse gerückt [1,2].

Die Mehrzahl der ihnen gewidmeten Studien beschäftigen sich mit Wandmalereien in den Gräbern der Oberschicht. Allerdings wurden auch Gebäudeschmuck (Antefixes) und Wandmalereien in Resten von Sakralbauten auf Pigmente untersucht [3,4]. Mehrere Studien beschäftigten sich mit dem Pigmentgebrauch in der Nekropole von Tarquinia [5,6] aber auch Ergebnisse zur „Tomba della Quadriga Infernale“ in Sarteano wurden veröffentlicht [7]. Diese Untersuchungen basierten auf Punktmessungen oder Proben. Bildgebende Spektroskopie die in den letzten Jahren neue Einblicke in historischer Gemälde ermöglichte wurde bisher kaum verwendet [8,9]. Eine Einsatz Multispektraler Bildgebung in der Nekropole von Poggio Renzo wurde beschrieben [10]. Dabei ging es jedoch vor allem darum Bilder mit verbessertem Kontrast aufzunehmen. Etwas das auch für konventionelle Fotografie im Kontext Etruskischer Kunst entwickelt wurde [11].

Wir haben den Pigmentgebrauch in der Banditaccia Nekropole mittels spektroskopischer Bildgebung und Punktmessungen untersucht. Die Nekropole wurde in den Tuffstein der Region gegraben und teilweise wurden die so erzeugten Grundstrukturen durch Aufschüttung zu Tumuli erweitert. Während es leicht ist den weichen Tuff zu bearbeiten und so großzügige Gräber zu schaffen, so sorgt der Tuff auch für ein sehr feuchtes Klima in den Grabkammern, was dazu führt das in vielen Gräbern nur wenige Reste der farblichen Gestaltung erhalten geblieben sind.

Wir haben Messungen in fünf Gräbern durchgeführt: dem *Grab der Reliefs* (Tomba dei Rilievi, 4. Jhd. v. Chr.), der *Tomba delle Onde Marine* (4.-3. Jhd. v. Chr.), der so bezeichneten, erst kürzlich

entdeckten *Tomba Nuova* (vermutlich 4. Jhd. v. Chr.), der *Tomba Mengarelli* (7. Jhd. v. Chr.) und dem *Tumolo Policromo* (4. Jhd. v. Chr.). Die untersuchten Gräber unterschieden sich deutlich im Erhaltungszustand. Während an den Wänden der ersten drei Gräber ganze Farbflächen erhalten sind, konnten in den anderen nur kleinste Überreste von Pigmenten gefunden werden. Das *Grab der Reliefs* ist als solches außergewöhnlich, als dass es als einziges in der Nekropole mit bemalten Stuckreliefs verziert wurde.

Wir verwendeten für unsere Untersuchungen Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA) und Raman Spektroskopie unterstützt durch fotografische Dokumentation und IR Lumineszenz. Das RFA Instrument wurde von uns an der Sorbonne Universität entwickelt und basiert auf einer 3W Röntgenröhre mit Pd Endfenster Anode (Moxtek MAGNUM, Orem, UT), einem 0.8 mm durchmessenden Kollimator und einem SD-Detektor mit 25 mm² aktiver Fläche (Amptek, Bedford, MA). Das Gerät wurde in zwei Varianten verwendet, einerseits für Punktmessungen mit einer Batterie als Stromversorgung, andererseits mit Motoren versehen als RFA Scanner, dann aber abhängig von externer Stromversorgung. Der RFA Scanner wurde bereits zuvor für die Untersuchung von Pigmentspuren an den Friesen des Siphnierschatzhauses (um 525 v. Chr.) in Delphi, Griechenland, verwendet [12]. Beide Instrumente sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die Raman Messungen wurden mit einem tragbaren H633 Jobin Yvon-Horiba Instrument gemacht. Eine SuperHead Fiber Probe von 10 Meter Länge und ein roten Laser (632.8 nm) zur Anregung fanden Verwendung. IR-Lumineszenz Bilder wurden mit einem IR-empfindlichen Dinolight AD413T-12V Mikroskop (AnMo Electronics Corporation, New Taipei City, Taiwan) mit 720 nm Hochpass Filter unter LED Beleuchtung aufgenommen. Von diesen Methoden wurde nur die Punkt RFA außerhalb des Grabes der Reliefs verwendet, da nur dort eine externe Stromversorgung verfügbar war.



Abbildung 1 Links: Raster RFA Messungen in dem *Grab der Reliefs*. Rechts: RFA Punktmessungen in der *Tomba delle Onde Marine*.

Es zeigte sich das hochqualitative, konventionelle Fotografie in Kombination von „Decorrelation Stretch“ Kontrast Verstärkung sich hervorragend eignet kaum wahrnehmbare Farbreste in den Gräbern sichtbar zu machen [13]. Hierzu wurde das DStretch plugin für ImageJ verwendet (www.dstretch.com).

Bei den RFA Untersuchungen stellten sich einige Eigenschaften des Tuffs als problematisch heraus. Der Tuff ist sehr heterogen mit Einschlüssen aus Fe und Mn Oxiden mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern, die bei direkter Anregung stärkere Signale abgaben als die dünne Pigmentschicht an der Oberfläche. Daneben erschwerten auch Diffraktionspeaks die Interpretation der Daten. Trotzdem konnten die Hauptbestandteile der Pigmente identifiziert werden.

In allem Gräbern wurden Fe basierte, rote und gelbe Pigmente gefunden, vermutliche Hämatit und Goethit, wobei ersteres im *Grab der Reliefs* mittels Raman bestätigt werden konnte. Im *Grab der Reliefs* und der *Tomba delle Onde Marine* wurden eine Grundierung auf Ca Basis gefunden die mittels Raman im *Grab der Reliefs* als Calcit identifiziert werden konnte.

Das *Grab der Reliefs* hebt sich jedoch von den anderen Gräbern nicht nur mit seinen Reliefs und der Größe ab, sondern auch durch die verwendeten Pigmente. Mehrere Fe basierte rote und gelbe Farbaufgaben enthielten auch Pb, wobei die chemische Identität der Pb Verbindung nicht geklärt werden konnte. Mittels RFA und Raman konnte Manganoxid und Kohlenstoff als dunkle Pigmente nachgewiesen werden. RFA und Raman identifizierten auch Ägyptisch Blau dessen Verteilung anhand seiner IR-Lumineszenz nachvollzogen werden konnte. Die Messung von Br in einer violetten Farbschicht gab Anlass die Verwendung des aus der Purpurschnecken (Murex) gewonnen Farbstoffes Purpur zu vermuten, was mittels Raman bestätigt wurde. Dieses ist der erste zweifelsfreie Nachweis von Purpur in einem Etruskischen Grab, allerdings ist unsicher in welchem Kontext der Farbstoff verwendet wurde.

Unsere Untersuchungen haben einen weiteren Stück zum Puzzle des Pigmentgebrauchs in der Antike hinzugefügt und bestätigen die besondere Stellung des Grabs der Reliefs in der Banditaccia Nekropole.

Literatur

- [1] D.A. Scott, A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics, *Stud. Conserv.* 61 (2016) 185–202. doi:10.1179/2047058414Y.0000000162.
- [2] H. Brecoulaki, "Precious colours? in Ancient Greek polychromy and painting : material aspects and symbolic values, *Rev. Archéologique.* 57 (2014) 3. doi:10.3917/arch.141.0003.
- [3] C. Brøns, S.S. Hedegaard, M.L. Sargent, Painted Faces: Investigations of Polychromy on Etruscan Antefixes in the Ny Carlsberg Glyptotek, *Etruscan Stud.* 19 (2016). doi:10.1515/etst-2015-0012.
- [4] B. Klempan, K. Helwig, F. Colivicchi, Examination and Analysis of Etruscan Wall Paintings at Caere, Italy, *Archaeometry.* 59 (2017) 1082–1094. doi:10.1111/arc.12304.
- [5] A. Sodo, D. Artioli, A. Botti, G. De Palma, A. Giovagnoli, M. Mariottini, et al., The colours of Etruscan painting: a study on the Tomba dell'Orco in the necropolis of Tarquinia, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 1035–1041.
- [6] G. Barone, P. Mazzoleni, A. Cecchini, A. Russo, Mixture of pigments to obtain particular hues was a common practice for Archaic Etruscan painters in situ Raman and pXRF spectroscopic study on the mural paintings of Etruscan Tarquinia tombs, *Dye. Pigment.* (2017). doi:10.1016/j.dyepig.2017.12.008.
- [7] P. Pallecchi, G. Giachi, M.P. Colombini, F. Modugno, E. Ribechini, The painting of the Etruscan

- “Tomba della Quadriga Infernale” (4th century BC), in Sarteano (Siena, Italy): technical features, *J. Archaeol. Sci.* 36 (2009) 2635–2642. doi:10.1016/j.jas.2009.07.019.
- [8] M. Alfeld, J.A.C. Broekaert, Mobile depth profiling and sub-surface imaging techniques for historical paintings—A review, *Spectrochim. Acta Part B.* 88 (2013) 211–230. doi:10.1016/j.sab.2013.07.009.
- [9] M. Alfeld, L. de Vignerie, Recent developments in spectroscopic imaging techniques for historical paintings - A review, *Spectrochim. Acta Part B.* 136 (2017) 81–105. doi:10.1016/j.sab.2017.08.003.
- [10] S. Legnaioli, G. Lorenzetti, G.H. Cavalcanti, E. Grifoni, L. Marras, A. Tonazzini, et al., Recovery of archaeological wall paintings using novel multispectral imaging approaches, *Herit. Sci.* 1 (2013) 33. doi:10.1186/2050-7445-1-33.
- [11] D. Gadia, C. Bonanomi, M. Marzullo, A. Rizzi, Perceptual enhancement of degraded Etruscan wall paintings, *J. Cult. Herit.* 21 (2016) 904–909. doi:10.1016/j.culher.2016.04.009.
- [12] M. Alfeld, M. Mulliez, P. Martinez, K. Cain, P. Jockey, P. Walter, The Eye of the Medusa: XRF Imaging Reveals Unknown Traces of Antique Polychromy, *Anal. Chem.* 89 (2017) 1493–1500. doi:10.1021/acs.analchem.6b03179.
- [13] J. Harman, Using Decorrelation Stretch to Enhance Rock Art Images, American Rock Art Research Association Annual Meeting, 28th May. (2005). (www.dstretch.com/AlgorithmDescription.html)

**BEOBACHTUNGEN ZUR MALTECHNIK IN DER NEKROPOLE ZU THEBEN,
ÄGYPTEN, MITTELS BILDGEBENDER RFA RASTERMESSUNGEN UND
VIELKANAL FOTOGRAFIE IM SICHTBAREN LICHT UND DEM NAHEN
INFRAROT**

MATTHIAS ALFELD¹, SILVIA PEDETTI¹, PHILIPPE MARTINEZ^{1,2},
PHILIPPE WALTER¹

¹*Sorbonne Université, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (LAMS), 4 place Jussieu 75005 Paris, France, matthias.alfeld@upmc.fr, philippe.walter@upmc.fr*
²*Mission Archéologique Française de Thèbes-Ouest (MAFTO), Centre d'Étude et de Documentation sur l'Ancienne Égypte (CEDAE) Ministère d'Etat des Antiquités, 3 rue El Adel Abou Bakr - Zamalek Le Caire, Egypt, philippe.martinez@mafto.fr*

Die ägyptische ist eine der ältesten Kulturen und bestand über 3000 Jahre. Sie hinterließ mit den Pyramiden beeindruckende Kolossalbauten und viele Objekte sind bis heute erhalten, begünstigt durch das trockene Klima. Dieses erlaubt uns Einblicke in diese Kultur und ihre Kunst, die ihren eigenen, auch von Laien leicht zu erkennenden, Charakter hatte und im Vergleich zur Kunst anderer Kulturen sehr formal erscheint. Zahlreiche Objekte, die im 19. und 20. Jahrhundert aus Ägypten nach Europa gebracht wurden, sind wissenschaftlich untersucht worden, unter anderem um die benutzten Pigmente zu identifizieren und die Maltechnik zu studieren. Wesentlich geringer ist die Zahl der Untersuchungen die vor Ort in Ägypten vorgenommen wurden. Eine Untersuchung der Objekte in Ägypten ist jedoch notwendig, da die verwendeten Techniken und Pigmente für bewegliche Objekte, wie Sarkophage, und Wandmalereien nicht notwendigerweise die selbe ist, ein Umstand der kürzlich in einem Übersichtsartikel von D.A. Scott hervorgehoben wurde [1].

Die Nekropole zu Theben, am linken Ufer des Nil, nahe Luxor gelegen, umfasst neben dem Tal der Könige und dem der Königinnen auch mehrere hundert Privatgräber hochgestellter Persönlichkeiten. Diese Gräber sind katalogisiert, jedoch nicht vollständig dokumentiert [2,3]. Sie sind näher am Nil gelegen als die königlichen Gräber und bestehen typischerweise aus einer Grabkapelle, die auch nach dem Begräbnis für Kulthandlungen zugänglich war, und einer mit der Kapelle verbunden, später unzugänglichen Grabkammer. Die Wandmalereien in den Grabkapellen der Nekropole zu Theben gehören zu den prächtigsten und besterhaltenen in Ägypten, allerdings wurden bisher nur wenige wissenschaftliche Untersuchungen in den Privatgräbern durchgeführt. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist das Grab Mennas (Theban Tomb 69, TT69) in dem umfangreiche Messungen

durchgeführt wurden [4,5]. Des Weiteren wurden die verwendeten Pigmente in drei Gräbern anhand von Proben untersucht [6–8].

Entsprechend ihrem streng formalen Aufbau kann man auch eine streng formalisierte Arbeitsweise der Maler erwarten. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass Wandmalereien von Schreibern vorgezeichnet, dann von Malern ausgeführt und schließlich von Schreibern korrigiert und um Kontourlinien ergänzt wurden. Dabei war es möglich, dass talentierte Schreiber auch als Maler fungierten [4]. Es ist bekannt, dass verschiedene Arbeitsgruppen parallel im selben Grab arbeiteten und die unterschiedlichen Arbeitsschritte unterschiedlich ausführten. In Einzelfällen ist es auch bekannt, dass Unterschiede zwischen dem ursprünglichen Konzept und der finalen Ausführung zu beobachten waren [9].

In den oben genannten Studien wurden meist nur einige wenige Punkte spektroskopisch untersucht, während die Fläche mit verschiedenen fotografischen Verfahren dokumentiert wurde. In den letzten Jahren hat die bildgebende Spektroskopie es erlaubt, neue Einblicke in historische Gemälde zu erhalten [10,11]. Hierbei wird für jeden Bildpunkt ein vollständiges Spektrum aufgenommen. Aus diesen Daten können dann chemische Verteilungsbilder berechnet werden, die je nach der verwendeten Wellenlänge Informationen über die Oberfläche oder die Schichten darunter liefert.

Das LAMS verfügt über eine Reihe mobiler Instrumente für Untersuchungen vor Ort, auch für spektroskopische Bildgebung. Darunter ist ein selbst entwickelter Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) Scanner, dessen Messkopf aus einer 3W Röntgenröhre mit Pd-Endfenster-Anode (Moxtek MAGNUM, Orem, UT), einem 0,8 mm durchmessenden Kollimator und einem SD-Detektor mit 25 mm² aktiver Fläche (Amptek, Bedford, MA) besteht. Dieser Messkopf ist auf zwei Linearachsen mit 30 cm Reichweite montiert (Thorlabs, Newton, New Jersey, USA). Der RFA-Scanner erlaubt es 10 x 10 cm² mit einer Auflösung von etwa 1 mm in 30 Minuten abzurastern. Der RFA-Scanner wurde bereits zuvor zur Untersuchung von Farbresten an griechischen Statuen verwendet [12].

Daneben verwendeten wir eine Vielkanal-Kamera für sichtbares Licht und Nahes Infrarot (400–1000 nm). Dabei handelt es sich um eine Zeilenkamera (Push-Broom Scanner) vom Typ VNIR Spectral Camera HS V10E (Specim, Oulu, Finnland) auf einem Rotationstisch. Die Kamera erlaubt es 1600 Bildpunkte hohe Bilder mit 212 Kanälen (2,8 nm spektrale Auflösung) und variabler Breite aufzunehmen.

Diese Instrumente haben wir verwendet, um den Pigmentgebrauch in einer Gruppe von Gräbern der Nekropole zu Theben zu untersuchen, wie in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Diese Gräber stehen im Zusammenhang mit dem Ramesseum, dem Totentempel oder „Haus der Millionen von Jahren“ Ramses II. (um 1303–1213). Bei diesen Messungen handelt es sich um den ersten Einsatz bildgebender RFA vor Ort, in einem ägyptischen Grab.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Gräber von Nekhtamun (TT341) „Head of the altar in the Ramesseum. Temp. Ramesses II.“ und Amenwahsu (TT111) dem „Scribe of divine writings in the

estate of Amun. Temp. Ramesses II.“ gelegt, wobei hier die Bezeichnungen und Schreibweisen von Porter und Moss übernommen wurden [3].



Abbildung 1 Raster RFA Messungen im Grab Nekhtamuns (TT341).



Abbildung 2 Vielkanal Aufnahmen im Grab Amenwahsus (TT111).

Unsere Messungen zeigen dass nicht nur zwischen den Gräbern, sondern auch innerhalb des selben Grabes und der selben Wand, für den selben Farbton verschiedenen Pigmenten verwendet wurde. Unsere Messungen zeigen weiter, dass in diesem Fall vorbereitende Skizzen nicht immer als Zeichnungen ausgeführt wurden sondern teilweise als Untermalung, die entweder durch spätere Schichten begrenzt wurden oder vollständig übermalt wurden. Daneben konnten wir auch in einem Portrait Ramses II. nachweisen, dass es mindestens einmal nachträglich angepasst wurde.

Dieses zeigt, dass sich unter der Oberfläche der scheinbar so formalen Wandmalereien oft ein komplexe Herstellungsprozess verbirgt, den zu erforschen bildgebende Verfahren erfordert, die durch

die Oberfläche dringen. Die Tatsache, das bereits in den beiden ersten, eher willkürlich ausgewählten, Gräbern neue Erkenntnisse gewonnen wurden, lässt uns vermuten das die Messungen in weiteren Gräbern der Nekropole uns neue Einsichten in die ägyptische Kunst geben werden.

- [1] D.A. Scott, A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics, *Stud. Conserv.* 61 (2016) 185–202. doi:10.1179/2047058414Y.0000000162.
- [2] F. Kampp, *Die Thebanische Nekropole - Zum Wandel des Grabgedankens von der XVIII. bis zur XX. Dynastie*, Verlag Philipp von Zabern, Mainz am Rhein, 1996.
- [3] B. Porter, R.L.B. Moss, *Topographical Bibliography of Ancient Egyptian Hieroglyphic Texts, Reliefs, and Paintings*, Griffith Institute, Ashmolean Museum, Oxford, 1970.
- [4] M. Hartwig, *The Tomb Chapel of Menna (TT69)*, The American Research Center in Egypt, Cairo/New York, 2013.
- [5] P. Vandenabeele, R. Garcia-Moreno, F. Mathis, K. Leterme, E. Van Elslande, F.-P. Hocquet, et al., Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt, *Spectrochim. Acta Part A*. 73 (2009) 546–552. doi:10.1016/j.saa.2008.07.028.
- [6] H.M. Mahmoud, A multi-analytical approach for characterizing pigments from the tomb of Djhutyemhab (TT194), el-Qurna Necropolis, Upper Egypt, *Archeometriai Műhely*. 9 (2012) 205–214.
- [7] H.M. Mahmoud, Raman Microscopic Analysis of a Multi-Pigmented Surface from the Theban Tomb (TT277), Luxor, Egypt, *Acta Phys. Pol. A*. 123 (2013) 782–785. doi:10.12693/APhysPolA.123.782.
- [8] H.M. Mahmoud, L. Papadopoulou, Archaeometric Analysis of Pigments from the Tomb of Nakht-Djehuty (TT189), El-Qurna Necropolis, Upper Egypt, *ArchéoSciences*. (2013) 19–33. doi:10.4000/archeosciences.3967.
- [9] L. Wong, S. Rickerby, A. Phenix, A. Rava, R. Kamel, Examination of the wall paintings in Tutankhamen's Tomb: Inconsistencies in original technology, *Stud. Conserv.* 57 (2012) S322–S330. doi:10.1179/2047058412Y.0000000035.
- [10] M. Alfeld, J.A.C. Broekaert, Mobile depth profiling and sub-surface imaging techniques for historical paintings—A review, *Spectrochim. Acta Part B*. 88 (2013) 211–230. doi:10.1016/j.sab.2013.07.009.
- [11] M. Alfeld, L. de Viguier, Recent developments in spectroscopic imaging techniques for historical paintings - A review, *Spectrochim. Acta Part B*. 136 (2017) 81–105. doi:10.1016/j.sab.2017.08.003.
- [12] M. Alfeld, M. Mulliez, P. Martinez, K. Cain, P. Jockey, P. Walter, The Eye of the Medusa: XRF Imaging Reveals Unknown Traces of Antique Polychromy, *Anal. Chem.* 89 (2017) 1493–1500. doi:10.1021/acs.analchem.6b03179.

**MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GLASIERTEN MEISSNER
PORZELLANTAFELN MIT FARBAUFSTRICH AUS DER
KENNZEICHENSAMMLUNG VON A. G. WERNER**

MARTIN BALDAUF, SUSANNE BALDAUF, BEATA HEIDE, SYLVIA HOBLYN,
CHRISTOPH HERM, GERHARD HEIDE

¹*Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, Brennhausgasse 14*

²*Lehrbereich für Archäometrie, Hochschule für Bildenden Künste Dresden, 01397 Dresden,
Güntzstraße 34*

1. Einleitung

In der vorgestellten Studie wurden die Pigmente des Farbaufstrichs von 249 Porzellantafeln untersucht, welche von der Meissner Porzellanmanufaktur hergestellt und der Äußere-Kennzeichensammlung von Abraham Gottlob Werner (1749–1817) nach seinem Tod zugeordnet wurden. Werner lehrte ab 1775 bis zu seinem Tod an der Bergakademie Freiberg. Eines seiner zentralen Werke ist die 1774 erschienene Abhandlung „Von den äußerlichen Kennzeichen der Fossilien“, mit welcher er eine der ersten umfassende Systematik der Minerale anhand ihrer äußeren Merkmale entwickelte, in der der Farbe eine große Bedeutung zugeordnet wird. Damit gilt er als Begründer der Mineraldiagnostik, so, wie sie im Wesentlichen auch heute noch durchgeführt wird. Die Meissner Manufaktur stellte die Tafeln jedoch nicht explizit für Werner her. Wie er die Tafeln erhielt, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Die große Anzahl an zusammengehörenden Tafeln, Herstellungszeitraum höchstwahrscheinlich zwischen 1814–1817 (Heide et al., 2016) mit unterschiedlichsten Glasuren bietet eine gute Möglichkeit, eine breite Palette an prävalenten Glasur-Rezepturen vom Anfang des 19. Jahrhunderts multianalytisch zu untersuchen und somit eine Grundlage für eine Datenbank-gestützte Zusammenfassung wissenschaftlicher Daten historischer Glasuren zu schaffen, um zukünftige Analysen von Keramiken zu erleichtern.

2. Material

Bei den Meissner Porzellantafeln handelt sich um 4,8 cm x 3,9 cm x 0,5 cm große, 15 bis 22 g schwere, oftmals leicht gewölbte Täfelchen mit drei unterschiedlichen Farbaufstrichtypen. 21 Tafeln besitzen einen gleichmäßigen Farbaufstrich ohne Unterteilung mit eingeritztem Farbnamen (Abb. 1a) 225 Tafeln besitzen ein zweigeteiltes Farbfeld (Abb. 1b), drei ein dreigeteiltes (Abb. 1c) – die Bezeichnung ist hier meist in schwarzer Farbe über dem Farbfeld zu finden. Einige Tafeln tragen jedoch keine Bezeichnung.



Abb. 1: a) Inv.-Nr 111245: einteiliges, gleichmäßiges Farbfeld; b) Inv.-Nr 111103: zweiteiliger, graduell ausgestrichener Farbauftrag; c) Inv.-Nr 111021: dreiteiliger, graduell ausgestrichener Farbauftrag

Bei den Farbglasuren handelt es sich zumeist um Aufglasurfarben. Lösungsfarben sind hingegen seltener anzutreffen.

3. Methoden

Polarisationsmikroskopie: Zeiss Axio Imager A1m unter Auflicht (Hellfeld) bei 2,5 bis 50-facher Vergrößerung; digitale Photographie.

Portable Röntgenfluoreszenz (pXRF): Niton XRF Analyzer XL3t Air (Thermo Scientific) in einer mobilen Messkammer, Ag-Anode 50 kV / 200 μ A, Messfläche $D = 3$ mm, 60 s. Messmodus: „Umweltproben / Mineral mit Cu/Zn“ gewählt. Zur Auswertung wurden die vom Gerät berechneten Massengehalte an chromophoren Elementen auf 100% normiert. Dies kann nur als grober Anhaltspunkt dienen, da die quantitativen Angaben aus Schichtmessungen mit großen Fehlern behaftet sind.

Raman-Mikroskopie: Horiba XploRA ONE (Anregungswellenlängen 532 nm oder 785 nm). Zur Identifikation der Pigmente wurden die Datenbank "RRUFF" und Literaturwerte verwendet.

SEM-EDX: TM 3000 (Hitachi) mit Bruker EDX SDD-Detektor (Auswertungsprogramm Bruker Quantax70). Beschleunigungsspannung 15 keV.

4. Ergebnisse

Rot - Die Pigmente der roten Tafeln zeigen eine besonders hohe Homogenität in Bezug auf die Coloranten – alle Farbtafeln dieser Studie sind dem sog. „Eisen-Rot“ zuzuordnen. Die Fe-Gehalte der pXRF-Messungen (normiert auf Coloranten) lagen bei allen über 95 %. Mittels Ramanspektroskopie konnte die Mineralphase Hämatit nachgewiesen werden.

Orange - Als orange Glasuren kamen Pigmente mit Bleiuranat (**Uran-Orange**) (Miels und Lauschke, 1965) und Mischungen aus Neapelgelb mit Hämatit (**Sb-Fe-Orange**) infrage (Matthes, 1997). Die pXRF- und Raman-Messungen bestätigte diese Annahme, da die untersuchten 6 orangen Tafeln entweder einen entsprechend hohen Eisen- (4 Tafeln) oder Urangehalt (2 Tafeln) aufwiesen. Zwei der eisenreichen Tafeln zeigten dabei einen geringen Antimongehalt (ca. 9 bzw. 17 %), wohingegen die uranreichen mit einem geringen Eisengehalt von ca. 10 % assoziiert waren.

Gelb - Neapelgelb war zur Entstehungszeit das bevorzugte Pigment für gelbe keramische Farben (Casadio und Bezur, 2012). Wie zu erwarten, konnten als Hauptcoloranten hier Sb und Fe bestimmt werden. In allen Sb-haltigen Glasuren wurde mittels Ramanspektroskopie die Mineralphase Bindheimit, welche der natürlichen Mineralphase des synthetischen Neapelgelbs ($Pb_2Sb_2O_7$) entspricht (Colomban et al., 2001), mit deutlichen Peaks identifiziert. Der erhöhte Eisengehalt der Farbpigmente deutet auf die Verwendung von Eisenoxid zum Anpassen des Gelbtönen hin. Eine der Tafeln enthielt ca. 99 % Fe. In den Meissner Versatztabellen wird Gelb auf der Grundlage von Eisenoxid als „Souci“ bezeichnet, welche in dieser Studie in die Farbgruppe Braun einsortiert wurden. Eine nähere Beschreibung dieser Pigmente war mit den zur Verfügung stehenden Analysemethoden nicht möglich.

Grün/Türkis - Die grünen Porzellantafeln konnten in drei Gruppen eingeteilt werden: **Kupfer-Grün**, **Chrom-Grün** und **Braun-/Gelbgrün**. Die Analyseergebnisse der kupfergrünen Pigmente zeigten eine sehr große Übereinstimmung mit Türkis, weshalb diese Farbgruppen hier zusammengefasst wurden. Diese Farbgruppen enthalten laut pXRF einen hohen Anteil an Kupfer und geringe Mengen Eisen. Einige Cu-grüne Tafeln weisen dazu geringe Gehalte an Cobalt bzw. Antimon auf. Ein charakteristischer Fingerabdruck der glasigen Matrix ist im Ramanspektrum zu sehen – sogenannte „couleurs transparentes“ (Edwards und Chalmers, 2006).

Werners Porzellantafel-Sammlung umfasst nur 4 chromgrüne Tafeln (verglichen mit 51 nicht-Chromgrünen Glasuren) mit kaum Beimengungen anderer Elemente. In den Ramanspektren konnte nur das Cr-Oxid „Eskolait“ (Cr_2O_3) ermittelt werden.

Blau - Alle in dieser Arbeit gemessenen blauen Pigmente basieren auf Cobalt (**Cobalt-Blau**). Die möglichen Pigmente Smalte (Cobaltglas) oder Thenards-Blau (Co-Al-Spinell) (Matthes, 1997) konnten nicht näher spezifiziert werden.

Purpur/Violett - Mit einer Ausnahme (ein Eisenoxid) konnte in allen purpurnen und violetten Glasuren mit der pXRF unterschiedliche Gehalte von Au nachgewiesen werden. Es handelt sich hier um **Cassius-Purpur**, das sich durch kolloidale Goldpartikel im Pigment auszeichnet (Carbert, 1980).

Orange bzw. gelbgrünliche Partikel/Flecken konnten mit bloßem Auge bzw. in einigen Tafeln mit dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um Ausfällungen von Gold - Fehlerhafte Brandbedingungen sind als Ursache wahrscheinlich (Wiener, 2014).

Braun - Aufgrund der Analyseergebnisse werden in dieser Arbeit vier braune Farbgruppen vorgeschlagen: **Rot-Braun** (Hämatit-dominiert), **Souci-Braun** („Eisen-gelbes“ Braun), **Manganviolett-Braun** (violettstichige, Mn-reiche Pigmente) und **Braun der gemischten Oxide** (verschiedene Oxide als Coloranten, meist von Mn, Fe, Ni, Co).

Grau/Schwarz - Schwarze Pigmente sind durch verschiedene Oxide wie z. B. Fe-, Cu-, Mn-, Ni- oder Co-Oxid und deren unterschiedlich dickes Auftragen (entsprechend dünn für Grau) der Aufglasur realisiert (Matthes, 1997). Der oftmals hohe Anteil an Co, Fe und Mn lässt auf das sogenannte „**Gut**

Schwarz" von Hörold schließen. Das für die Wiener Porzellanmanufaktur typische „**Du Paquier-Schwarz**“, bei welchem es sich um eine Mischung aus Cassiuspurpur (Au-Partikel mit Hilfe des ESEM-EDX nachgewiesen) und diversen Schwarzpigmenten handelt (Casadio et al., 2012), konnte ebenfalls in den vorliegenden Meissner Tafeln beschrieben werden.

5. Schlussfolgerungen

Der Vergleich der Recherche von historischen Farbpigmenten, die als mögliche Pigmente in den Meissner Porzellantafeln zu erwarten sind, stimmen weitgehend mit den Analyseergebnissen aus Mikro-Raman, pXRF, optischer Mikroskopie und ESEM überein. Die wichtigsten Analysemethoden, waren hierbei die pXRF in Kombination mit Mikro-Raman. Mittels pXRF-Daten konnten mögliche Pigmente aus der vorherigen Recherche historischer Keramikpigmente und den Meissner Rezepturen („Versatztabellen“) eingegrenzt und durch die Raman-Spektroskopie im Phasengehalt weiter spezifiziert werden.

Literatur

Carbert, J.: Gold-Based Enamel Colours – The constitution and applications of Purple of Cassius, *Gold Bulletin* 13(1980) 144–150.

Casadio, F.; Bezur, A.; Domoney, K.; Eremin, K.; Lee, L.; Mass., J.L.; Shortland, A.; Zumbulyadis, N.: X-Ray fluorescence applied to overglaze enamel decoration on eighteenth- and nineteenth-century porcelain from central Europe, *Studies in Conservation*, 57/S1(2012) 61-72.

Casadio, F.; Bezur, A.: The analysis of porcelain using handheld and portable X-ray fluorescence spectrometers (Ch.8) in *Studies in Archeological Science 3 –Handheld XRF for Art and Archeology*, Leuven University Press (2012).

Colomban, P.; Sagon, G.; Faurel, X.: Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings, *J. Raman Spectrosc.* 32(2001) 351-360.

Edwards, H.G.M.; Chalmers, J.M.: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* (RSC Analytical Spectroscopy Monographs), Royal Society of Chemistry (2006) 202–205.

Heide, B.; Paskoff, S.; Massanek, A.; Heide, G.: 249 Coloured Plates of Meissen Porcelain: A Part of the Mineral Collections of Abraham Gottlob Werner. – In: *Wolfschmidt, G. (Ed.): Enhancing University Heritage-Based Research. – Nuncius Hamburgensis, Hamburg tredition*, 33(2016) 58–71.

Matthes, W.E.: *Keramische Glasuren. Grundlagen, Eigenschaften, Rezepte, Anwendung.* Augustus Verlag (1997).

Mields, M.; Lauschke, R.: *Praxis der Porzellanmalerei*, Porta Verlag Schemm & Co. KG (1965).

Wiener, B.: *Persönliche Mitteilungen.* Meißen: Staatliche Porzellan-Manufaktur Meißen GmbH (2014).

ZUR SUCHE NACH DER QUELLE DES BLAU IN PIGMENTEN, GLÄSERN UND EDLEN STEINEN IN DER ZEIT VON 1750 – 1850

HANS-GEORG BARTEL¹, INA REICHE²

¹ *Humboldt-Universität zu Berlin: Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin, hg.bartel@yahoo.de*

² *Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Schlossstraße 1 A, 14059 Berlin, i.reiche@smb.spk-berlin.de*

Es kann die Aussage des Ägyptologen ERIK HORNING (*1933) „*Farbe drückt [im alten Ägypten] etwas vom Wesen der Dinge aus, [...]. In manchen Fällen ist sie symbolisch zu verstehen.*“ (Hornung 1992: 15) *mutatis mutandis* auf alle Zeiten und Kulturen menschlichen Wirkens übertragen werden (s. z.B. die Arbeit (Ameilhon 1798) von HUBERT-PASCAL AMEILHON (1730–1811). So verwundert es nicht, dass diese Wechselwirkung gerade auch Naturforscher berührte, seien es Mineralogen, Chemiker, die sich mit der heute Archäometrie benannten Disziplin beschäftigten, etc. In einer der Natur der Sache geschuldeten, weitreichenden Einschränkung soll hier berichtet werden. Dabei besteht letztere in der alleinigen Bezugnahme auf einige wenige anorganische blaue Materialien und Nennung von Forschern, die sich mit ihnen in einem eingegrenzten Zeitraum beschäftigten. Mit der Auswahl der blauen Artefakte wird an vom Ägyptologen CARL RICHARD LEPSIUS (1810–1884) initiierten Untersuchungen angeknüpft (Bartel 2012).

Bei den blauen Mineralien bzw. Gesteinen spielte die Frage nach der Ursache des Blau im Hauptgemengteil Lasurit (Ultramarin) des Lapislazuli (Abb. 1) wegen



Abb. 2 MARTIN HEINRICH KLAPROTH, Medaillon von WILHELM WOLF (1816–1887) am Chemischen Institut der Berliner Universität in der Ge-orgenstraße (Dann 1955: 14).

dessen Bedeutung als Edelstein und Pigment eine wichtige Rolle. ANDREAS SIGISMUND

MARGGRAF (1709–1782) schrieb auf Grund seiner Entdeckung, „*daß man alles in und auf Erzten befindliche Blaue vor Kupferblau [Azurit] hält.[...] allgemein ist dieser Satz nicht, denn an dem Lapide Lazuli siehet man daß die blaue Farbe auch von bloßen Eisen herrühren kan.*“ (Marggraf 1761: XVIII). MARTIN HEINRICH KLAPROTH (1743–1817) (Abb. 2) hat die Entdeckung Marggrafs bestätigt und präzisiert (Klaproth 1795). Von weiteren Forschern, die Untersuchungen zum Lasurstein durchführten seien beispielsweise LEOPOLD GMELIN



Abb. 1 Lapislazuli aus Afghanistan (Provinz Badakhsan), der im Alten Ägypten sehr geschätzt war (Sammlung HGB).

(1788–1853), FRANZ VARRENTRAPP (1815–1877) und CARL FRIEDRICH RAMMELSBERG (1813–1899) genannt. Der erstere schrieb, seine Ergebnisse ließen auf ein „*färbendes Princip schliessen, welches ich für feinvertheiltes Schwefeleisen im Minimum halten würde, wenn nicht Clement und Desormes [s.u.] die Gegenwart des Eisens im reinsten Ultramarin läugneten.*“ (Gmelin L 1815: 333). VARRENTRAPP hatte sowohl „*Lasurstein*“ als auch künstlichen Ultramarin analysiert und dabei Eisen und Schwefel gefunden (Varrentrapp 1840: 519–522), wobei er feststellte: „*Es wäre daher nicht unwahrscheinlich, wenn man die blaue Färbung dem Gehalte an Schwefeleisen zuschriebe.*“ (Varrentrapp 1840: 521). RAMMELSBERG schreibt in seinem „*Handwörterbuch*“ mit VARRENTRAPP: „*Der blaufärbende Stoff im Hauyn und Lasurstein ist eine Schwefelverbindung, wahrscheinlich von Eisen.*“ (Rammelsberg 1841: 297). Auch LEPSIUS hat noch 1871 angemerkt, dass „*die Farbe des Lasursteins, wie die neuesten Untersuchungen lehren, hauptsächlich durch eine Eisen- und Schwefelverbindung entsteht.*“ (Lepsius 1871: 68). Die Meinung, dass eine Eisen-Schwefel-Verbindung das Blau verursache, war vorherrschend, obwohl (s. o.) CHARLES-BERNARD DÉSORMES (1777–1862) und NICOLAS CLÉMENT (1779–1841) bereits 1806 im Ultramarin zwar «*Soufre 3.1 [%]*», aber kein Eisen gefunden hatten (Désormes & Clément 1806: 322). Dass 1827 bis 1829 bei der Herstellung von künstlichem Ultramarin Schwefel, nicht aber Eisen eine Rolle spielte – 1827 JEAN-BAPTISTE GUIMET (1795–1871) (unveröff., prod.: *Bleu Guimet*), 1828 CHRISTIAN GOTTLOB GMELIN (1792–1860) (Gmelin CG 1828), 1828 FRIEDRICH AUGUST KÖTTIG (1794–1864) (unveröff., 1829 prod.: *Meißner Lasursteinblau*) –, hatte dieses Resultat eigentlich bestätigt. Tatsächlich ist für das Blau des Lasurits das Radikalanion S_3^- (Thiozonid) verantwortlich (s. z.B. (Linguetti *et al.* 2008)). Auch für die Farbe antiker Gläser haben sich die frühen Archäometer interessiert, so deren erster, KLAPROTH (Bartel 2016, 2017), in seiner

Abb. 3 Glaspaste (Zeichnung) aus KLAPROTHS Privatsammlung (Minutoli & Klaproth 1815: Tf. I, 2), dessen blaue Anteile (2. Segment v. u.) analysiert wurden (Klaproth 1798, 1815; Minutoli & Klaproth 1815).



klassischen Arbeit (Klaproth 1798, 1815) bzw. deren späterer Herausgabe von HEINRICH MENU VON MINUTOLI (1772–1846) (Minutoli & Klaproth 1815) (Abb. 3). Für das Blau hatte er als Ursache Kobalt vermutet, fand aber nur Eisen neben wenig Kupfer. So schloss er sich der Meinung von JOHANN FRIEDRICH GMELIN (1748–1804) an, der diese Farbe vom Eisen verursacht ansah (Gmelin F 1779). Klaproth vermutete, dass die Erfindung der Blaufärbung des Glases mit Kobalt diejenige mit Eisen verdrängt habe.

Neben der Möglichkeit des Blaufärbens von Glas durch Eisen oder Kobalt bestand auch die durch Kupfer. Allerdings war die Kenntnis von Kobalt in der Antike trotz gesicherten Nachweises in Gläsern dieser Epoche von mehreren Forschern verneint worden. So schrieb FRIEDRICH AUGUST VON QUENSTEDT (1809–1889): „*Wir machen gegenwärtig die Farbe [des Lasurits] mit Kobalt täuschend nach. Die Alten wußten das aber nicht.*“ (Quenstedt 1855: 250). Ähnlich hatte zuvor JOHANN

BECKMANN (1739–1811) gefragt: „*Man hat doch Ursache nachzufragen, ob die Alten den Kobolt gar nicht gekant, und ihn zur Färbung des Glases gar nicht angewendet haben?*“ (Beckmann 1790: 204). Das Vorkommen kobaltblauer Gläser sei dann ebenso zufällig wie die Herstellung von Messing ohne Kenntnis des Zinks. Sir HUMPHRY DAVY (1778–1829) hatte in einem Gespräch mit JEAN BAPTISTE PIERRE BOUDET (1748–1828) geäußert: «*J'aie fait des expériences sur neuf échantillons différens d'anciens verres bleus transparens, je n'ai trouvé cuivre dans aucun, mais du cobalt dans tous.*» (Rosellini 1834: 194). DAVY sah einen möglichen Unterschied zwischen opakem kupferblauen und transparentem kobaltblauen Glas. Die von LEPSIUS an ägyptischen Materialien initiierten Analysen bewiesen, dass in Ägypten blaue Artefakte auf Kupfer- und auf Kobaltbasis hergestellt wurden (Lepsius 1871: 65–66). Moderne Untersuchungen von STEFAN RÖHRS (*1970) *et al.* haben gezeigt, dass sogar auf einem Objekt beide Arten von Blau vorkommen können (Röhrs *et al.* 2012).

Erwähnt sollen auch die Untersuchungen von JOHANN FRIEDRICH JOHN (1782–1847) werden, die dieser an antiken Objekten vornahm, die der „*Generalleutnant, Ägyptenforscher und Förderer der [Berliner] Königlichen Museen*“ (Grabsteininschrift) HEINRICH MENU VON MINUTOLI von seiner Ägyptenexpedition mitgebracht hatte, insbesondere „*Chemische Analysen altägyptischer Farben*“ und „*Analysen altägyptischer und römischer Gläser*“ (Minutoli 1824: 330–340, 351–361). JOHN'S Erkenntnisse, den Ursprung des Blau betreffend, sind denen schon beschriebenen ähnlich und lassen sich etwa in folgenden vier Zitaten ausdrücken: (a) In allen von ihm untersuchten ägyptischen Stein- und Holzobjekten hatte er „*in keiner Kobalt, sondern immer nur Kupferoxyd, mit geringer Beimischung von Eisen, oft nur Spuren desselben, gefunden, woraus sich schließen läßt, daß Kobaltblau, als Malerfarbe, von den Aegyptern nicht gekannt, oder doch nicht angewandt ist.*“ (Minutoli 1824: 334), (b) MINUTOLI kommentierte, dass JOHN die Frage der Kobalt-Verwendung zur Glasfärbung und in der Malerei habe „*geschlichtet, indem derselbe in den wirklichen Farbstoffen keinen Kobalt, wohl aber Spuren davon in einigen analysierten alten römischen Gläsern und Glaspasten fand.*“ (Minutoli 1824: 339), (c) Die untersuchten blauen Gläser aus Memphis „*sind alle mit Kupferoxyd gefärbt; einige enthielten zugleich Spuren Eisenoxyds.*“ (Minutoli 1824: 351), aber: (d) ein blaues Glas aus Theben ist aus „*etwas eisenschüssigen Kobaltoxyd fabricirt, und beurkundet das hohe Alter, in welchem dieses Farbmetail in den Künsten angewandt wurde.*“ (Minutoli 1824: 352).

1819 schrieb GOTTHELF FISCHER (1771–1853): „*[Die] abendländischen Türkise sind Versteinerungen, meist von Zähnen untergegangener Thiere [...], die mit Kupferoxyd-Hydrat durchdrungen sind (turquoise odontolithe).*“ (Fischer 1819: 336). Im 18. Jh. hatten RENÉ-ANTOINE FERCHAULT DE RÉAUMUR (1683–1757) (Réaumur 1715) und andere gefunden, dass diese türkisblauen Edelsteine durch Erhitzen fossiler Knochen oder Elfenbeins entstehen, und für die Farbenstehung entweder Kupfersalze oder Vivianit ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) vermutet. Erst 2001 hatten INA REICHE *et al.* (Reiche *et al.* 2001, 2003) unter Benutzung modernster Methoden bewiesen: „*Odontolite owes its turquoise-blue color to Mn^{5+} ions in a distorted tetrahedral environment of four O^{2-} ions.*“ (Reiche *et al.* 2001: 1519).

Literatur

- (Ameilhon 1798) Hubert-Pascal Ameilhon: Recherches sur les couleurs des anciens et sur les arts qui y ont rapport. *Mémoires de l'Institut National de Sciences et Arts, pour l'an IV de la République* [1796], *Littérature et beaux-arts* **1** (1798), 537–614.
- (Bartel 2012) Hans-Georg Bartel: Lepsius, Lasurstein, Lötrohr – Zu frühen archäometrischen Untersuchungen an Objekten des Berliner Ägyptischen Museums. *Archäometrie und Denkmalpflege* **2012** (= *Metalla (Bochum)* 2012, Sonderheft 5), 27–30.
- (Bartel 2016) Hans-Georg Bartel: Eine Erinnerung an einen der ersten Archäometer, Martin Heinrich Klaproth, aus Anlass seines 200. Todestages am 1. Januar 2017. *Archäometrie und Denkmalpflege* **2016** (= *Metalla (Bochum)*, Sonderheft 3), 18–21.
- (Bartel 2017): Hans-Georg Bartel: Martin Heinrich Klaproth und die Archäometrie. *Berliner Beiträge zur Archäometrie, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft* **25** (2017), 119–136.
- (Beckmann 1790) Johann Beckmann: *Beyträge zur Geschichte der Erfindungen, Dritten Bandes zweytes Stück*. P. G. Kummer: Leipzig.
- (Dann 1955) Georg Edmund Dann [(1898–1979)]: Klaproth-Bildnisse. In: *Zur Geschichte der Pharmazie. Geschichtsbeilage der Deutschen Apotheker-Zeitung* [...]. **1955**, Nr. 2, 11–15.
- (Désormes & Clément 1806) Charles-Bernard Désormes, Nicolas Clément: Mémoires sur l'outremere. *Annales de chimie* **57** (1806), 317–326.
- (Fischer 1819) Gotthelf Fischer: Nachrichten vom Türkis. *Annalen der Physik* **52** (1819), 335–336.
- (Gmelin CG 1828) Christian Gottlob Gmelin: Ueber die künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe. *Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgegeben von einer Gesellschaft in Württemberg* [sic] **2** (1828), 191–224.
- (Gmelin F 1779) Friedrich Gmelin: De caeruleo materiaram vitro aemularum in antiquis monumentis obuiarum colore. *Commentationes Societatis Regiae Scientiarum Gottingensis* **2** (1779), 41–64.
- (Gmelin L 1815) Leopold Gmelin: Untersuchung des Lasursteins. *Journal für Chemie und Physik* **14** (1815), 329–335.
- (Hornung 1992) Erik Hornung: *Geist der Pharaonenzeit*. Deutscher Taschenbuch-Verlag: München.
- (Klaproth 1795) Martin Heinrich Klaproth: Untersuchung des orientalischen Lasursteins. In: *Beiträge zur Kenntniß der Mineralkörper, Erster Band*. Decker & Co. / H. A. Rottmann: Posen / Berlin, 189–196.
- (Klaproth 1798) Martin Heinrich Klaproth: Sur quelques vitrifications antiques. *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-Lettres* **1798**, 3–16; Ders.: Ueber antike Glaspasten. *Sammlung der deutschen Abhandlungen, welche in der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelesen worden in den Jahren 1798/1800*, 31–40.
- (Klaproth 1815) Martin Heinrich Klaproth: Chemische Untersuchung antiker Glaspasten. In: *Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper, Sechster Band – Chemische Abhandlungen gemischten Inhalts*. Nicolaische Buchhandlung: Berlin & Stettin, 136–150.
- (Lepsius 1871) Carl Richard Lepsius: Die Metalle in den Aegyptischen Inschriften. *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Philosophisch-historische Klasse* **1871**, 27–146.
- (Linguerrì et al. 2008) Roberto Linguerrì, Najia Komiha, Jürgen Fabian, Pavel Rosmus: Electronic States of the Ultramarine Chromophore S₃⁻. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **222** (1) (2008), 163–176.
- (Marggraf 1761) Andreas Sigismund Marggraf: *Chymischer Schriften Erster Theil*. A. Wever: Berlin.
- (Minutoli & Klaproth 1815): Heinrich Menu von Minutoli, Martin Heinrich Klaproth: *Über Antike Glasmosaik*. Maurersche Buchhandlung: Berlin.
- (Minutoli 1824): Heinrich Menu von Minutoli: *Reise zum Tempel des Jupiter Ammon in der libyschen Wüste und nach Ober-Aegypten in den Jahren 1820 und 1821*. A. Rücker: Berlin.
- (Quenstedt 1855) Friedrich August Quenstedt: *Handbuch der Mineralogie*. H. Laupp: Tübingen.
- (Rammelsberg 1841) Carl Friedrich Rammelsberg: s.v. Hauyn (Neosan, Lasurstein). In: *Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie, Erste Abtheilung A–M*. C. G. Lüderitz: Berlin, 295–298.
- (Réaumur 1715) René-Antoine de Réaumur: Observation sur les Mines de Turquoises du Royaume; sur la nature de la Matière qu'on y trouve; et sur la matière dont on lui donne la couleur. *Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris*, 174–202.
- (Reiche et al. 2001) Ina Reiche, Colette Vignaud, Bernard Champagnon, Gérard Panczer, Christian Brouder, Guillaume Morin, Vicente Armando Solé, Laurent Charlet, Michel Menu: From mastodon ivory to gemstone: The origin of turquoise color in odontolite. *American Mineralogist* **86** (2001), 1519–1524.
- (Reiche et al. 2003) Ina Reiche, Martin Radtke, Christian Brouder: Röntgenanalyse in der Kunst – Antike Gläser und versteinertes Elfenbein. *Physik in unserer Zeit* **34** (2) (2003), 80–86.
- (Röhrs et al. 2012) Stefan Röhrs, Melina Smirniou, M. Marée: The British Museum's Amarna Fish [EA 55193] Scientifically Studied. In: D. Ignatiadou, A. Antonaras (eds.): *Annales du 18^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre, Thessaloniki, 21–25 September 2009*. Thessaloniki AIHV, 44–47.
- (Rosellini 1834) Ippolito Rosellini [(1800–1843)]: *I Monumenti dell' Egitto e della Nubia, Parte Seconda, Monumenti Civili, Tomo II*. N. Capurro e C.: Pisa.
- (Varrentrapp 1840) Franz Varrentrapp: Chemische Untersuchung des Neosans, Haüyns, Lasursteins und künstlichen Ultramarins. *Annalen der Physik und Chemie* **49** (1840), 515–522.

BISTER IN TRANSPARENTE HOLZLACKEN – HISTORISCHE QUELLEN, REKONSTRUKTION, ANALYSE

URSULA BAUMER¹, CHARLOTTE HÖPKER², KATHARINA VON MILLER²,
PATRICK DIETEMANN¹

¹ *Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Str. 29, 80799 München,
E-mail: ursula.baumer@doernerinstitut.pinakothek.de*

² *Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Hofgraben 4, 80333 München*

1. Bister-Glanzruß als Farbmittel

Betrachten wir historische hölzerne Raumausstattungen oder Mobiliar, so stellt sich die Frage, wie wir uns die originale Oberfläche zum Zeitpunkt ihrer Entstehung vorstellen müssen. Welche Oberflächenveredlung wurde angewandt, um das frisch gehobelte bzw. geschnittene Holz vor dem Lacküberzug zu behandeln? Unser Wissen über die Intention der farblichen Oberflächenbehandlung historistischer Ausstattungen in Mittelalter, Barock oder Historismus ist noch immer lückenhaft.

Im Zug unserer Bindemitteluntersuchungen stießen wir in den letzten Jahren immer wieder auf ein Material, welches schon in technologischen Quellenschriften des 15./16. Jahrhunderts Erwähnung als Pigment findet. Die deutschsprachigen Quellen erwähnen Bister oder auch „Ofenruß“ meist im Zusammenhang mit der Herstellung von Tusche oder Malfarben. Es finden sich jedoch einige wenige Textstellen, die die Verwendung von Bister zur Beeinflussung der Holztonung an Raumausstattungen belegen. Dünne Bisterlasuren entziehen sich leicht restauratorischen Untersuchungsmethoden, denn sie sind optisch leicht mit Schmutzschichten zu verwechseln. Es war daher das besondere Verdienst von *Schießl und Cuany* (1995) auf dieses kunsttechnologisch bedeutende Material durch eine aufschlussreiche Publikation hinzuweisen. Ihnen gelang der Nachweis von Bister an verschiedenen Holzdecken des 17. und 18. Jahrhunderts in der Schweiz. In diesem Beitrag wird gezeigt, dass Bisterlasuren zur farbigen Vorbehandlung von Holz offensichtlich bis weit in das 19. Jahrhundert zum Repertoire der Kunstschaffenden im Ausstattungsbereich gehörten.

2. Bister – Benennung, Erwähnung in kunsttechnologischen Quellen, historische Rekonstruktion

In einer handschriftlichen italienischen Quelle von 1525, die dem Rechnungsbuch für das intarsierte Chorgestühl der Kirche Santa Maria in Bergamo angefügt ist, wird die Aufbereitung und Verwendung von „*feinen Ruß aus dem Kamin*“ beschrieben (*Rauch und Jockusch 1996*). Eine weitere frühe Beschreibung dieses Produktes, sowie seine Anwendung als Malfarbe, finden sich bei *Boltz von Ruffach* (1549, *Russfarb*). Erst um 1700 wird die Bezeichnung Bister allgemein bekannt und als Ausgangsmaterial für Wasserfarben und als Tusche beschrieben (*Harley 1982*). In den deutschsprachigen Quellen

finden sich erst im 19. Jahrhundert eindeutige Verwendungshinweise von Bister-Glanzruß auf Holzoberflächen (u. a. *Hertel 1875*).

Das Rohmaterial zur Bisterherstellung sind Rußknollen, die „glitzerig“ und „nit von vyl tennin hartzholz herkommend“ sind (*von Ruffach 1549*), also Ruß, der durch die Feuerung von Laubhölzern in Kaminen oder Öfen entsteht und als glänzende Ablagerungen zu finden ist (Glanzruß). Die Rekonstruktion von Bister aus Glanzruß erfolgte in Anlehnung an die in verschiedenen historischen Quellen zitierten Angaben. Glanzruß wurde fein pulverisiert, in heißes, entkalktes Wasser eingerührt und eine halbe Stunde gekocht. Nach etwa 20 Minuten Standzeit hatte sich ein dunkler Bodensatz gebildet (Abb. 1 [C]). Die überstehende braune Flüssigkeit (Abb. 1 [B]) wurde dekantiert, der Bodensatz verworfen. Die dekantierte Flüssigkeit wurde nochmals etwa eine Stunde stehen gelassen, bis sich wiederum ein Bodensatz gebildet hatte, der in einer Abdampfschale getrocknet wurde, es entstand das braunschwarze Bisterpulver (Abb. 1 [D]).

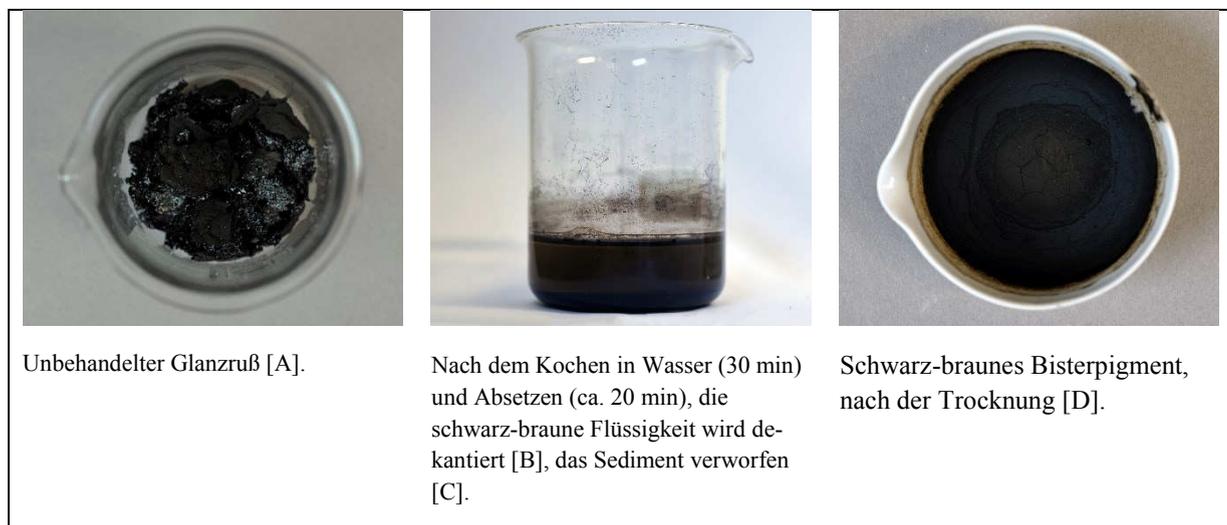


Abb. 1: Rekonstruktion von Bister nach historischen Quellentexten.

Der so hergestellte Bister lässt sich gut in dünne Leimlösungen oder Gummen einrühren und auftragen. Bereits in niedrigen Konzentrationen (0,5 – 3 %) lassen sich so gut wahrnehmbare, dunkle Tönungen der Holzoberfläche erzeugen (*Baumer et al. 2018*).

3. Bister – chemische Zusammensetzung und Identifizierung mittels GC/MS

Holz besteht aus den komplexen polymeren Gerüstbausteinen Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Diese werden während der Verbrennung pyrolysiert und es entsteht Holzruß. Bei einer unvollständigen Verbrennung, ähnlich der Raucherzeugung in Räucherammern, bei niedrigeren Temperaturen oder erhöhtem Wasseranteilen, entsteht an kühlen Stellen des Kamins jedoch sogenannter Glanzruß, d.h. teerige Knollen mit glänzender Oberfläche, das Ausgangsprodukt von Bister.

Mittels GC/MS können drei verschiedene Typen von Pyrolyseprodukten in Bister identifiziert werden: Methoxyphenole aus Lignin, Levoglucosan- und Furanose-Derivate aus Cellulose und Hemicellulose sowie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) (Roldan et al. 2014).

Am Wichtigsten für die Identifizierung von Bister in Referenz- und realen Kunstproben mittels GC/MS sind die Methoxyphenole: Lignin zerfällt während der Verbrennung in Guaiacol- (2-Methoxyphenol) und Syringol- (1,3-Dimethoxyphenol) Derivate. Nadelholz (Engl. *softwood*) produziert nur Guaiacole, während hohe Gehalte an Syringolen typisch für Laubholz (Engl. *hardwood*, z. B. Buche) sind (Roldan et al. 2014). Die Levoglucosan- und Furanose-Derivate sind unspezifisch für die Holzartunterscheidung. Vermutlich sind sie jedoch für die Klebrigkeit und Hygroskopizität des Bisters verantwortlich. Die Bildung von PAKs wird in Zusammenhang mit unvollständiger Verbrennung von Biomasse bzw. Holz explizit erwähnt (Simoneit 2002). Der genaue Bildungsweg von PAKs ist aber nicht völlig geklärt, Pyrolyse und Pyrosynthese scheinen dabei involviert zu sein.

Durch die Komplexität des Materials ist die Identifizierung von Bister in Kunstwerken mittels nicht-invasiver Techniken schwierig. Mit spektroskopischen Methoden (FTIR, Raman, SERS) gelang die Zuordnung einzelner Bestandteile bislang nur in Referenzmaterial (Roldan et al. 2014).

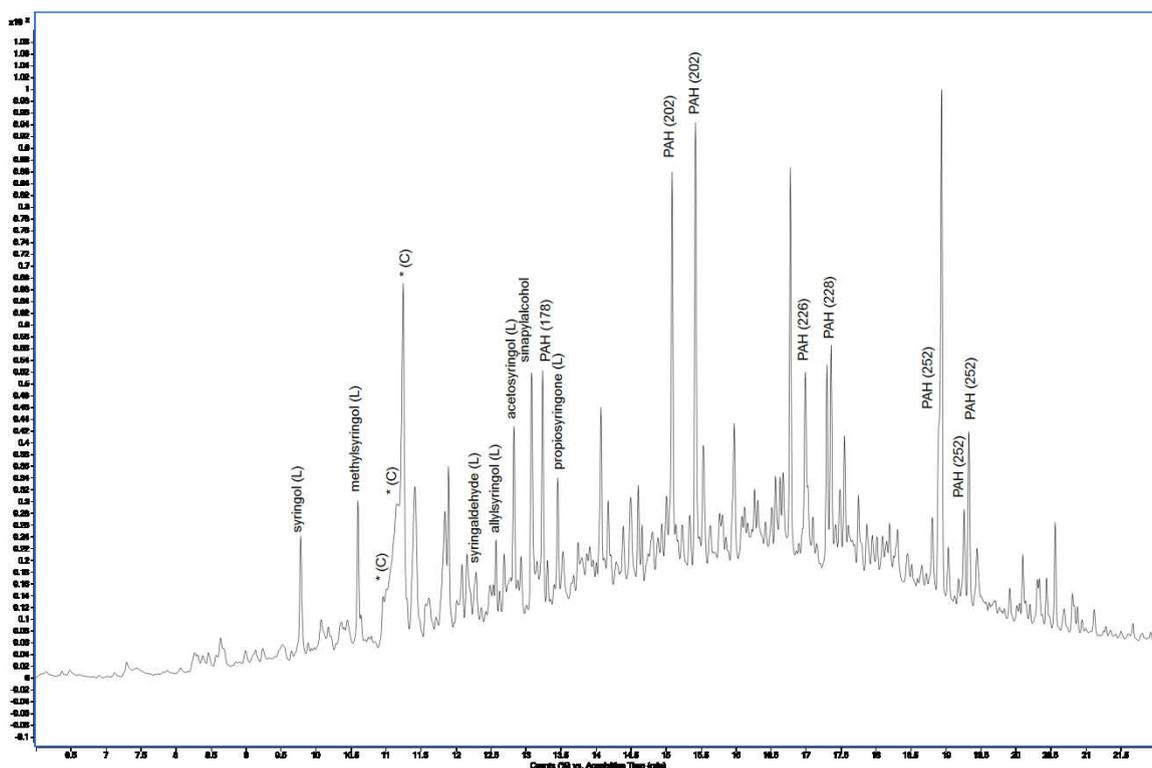


Abb. 2: Gaschromatogramm (TIC) des nach historischer Rezeptur hergestellten Bisters aus Glanzruß (Abb. 1 [D]), nicht-derivatisierter Methanolextrakt. Typische Methoxyphenole aus Lignin sind erkennbar (L, Guaiacole und Syringole) sowie Cellulose-basierte Komponenten (*C) und PAKs (mit Molekularmasse).

Mittels GC/MS ist dagegen eine eindeutige Identifizierung von Bister anhand der beschriebenen Methoxyphenol-Marker möglich. Kommerzielle Referenzmaterialien, nach historischen Rezepturen hergestellter Bister sowie historische Anstrichproben, wurden jeweils mit Methanol extrahiert und direkt oder nach entsprechender Derivatisierung (mit TMSH) in die GC/MS-Kombination eingespritzt (Abb. 2). Alle typischen Pyrolysemarker von Lignin, Cellulose sowie PAKs wurden in den Referenz-

materialien nachgewiesen, in den historischen Anstrichen wurden dagegen vor allem die Guaiacole und Syringole detektiert (*Baumer et al. 2018*).

4. Zusammenfassung

Die Oberflächenveredelung von Möbeln und Ausstattungen war ein wichtiges Thema für die Kunstschaffenden und Handwerker in den vergangenen Jahrhunderten: um die Maserung und Farbwirkung des Holzes zu nobilitieren, wurden Furniere und Massivhölzer durch verschiedenartige künstlerische Techniken behandelt. In der Fachliteratur dominieren bislang die Beschreibung von Beizen und Farbstoffen. Mit dem Nachweis von Bister auf bislang etwa 12 historischen Objekten der bayerischen Denkmalpflege aus verschiedenen Jahrhunderten und räumlichen Kontexten (u. a. Kirchengeschichten, Wandpaneele und Möbel in Schlössern und Rathäusern), zeigt sich jedoch, dass braun-schwarzes Bisterpigment im 16. bis 19. Jahrhundert wohl auch ebenso bekannt und üblich war.

Boltz von Ruffach 1549

V. Boltz von Ruffach, *Illuminierbuch – Wie man allerlei Farben bereiten, mischen und auftragen soll*, Allen jungen angehenden Malern und Illuministen nützlich und fürderlich, Nach der ersten Auflage von 1549, München, 1913, S. 83f.

Harley 1982

R. D. Harley, *Artists' Pigments c. 1600-1835*, second edition, London, 1982.

Hertel 1875

A.W. Hertel, *A.W. Hertel's moderne Bautischlerei für Tischler und Zimmerleute*, enthaltend die in der Praxis vorkommenden nöthigen geometrischen Konstruktionen, die Architektur in Bezug auf die Säulenordnungen und alle beim inneren Ausbau vorkommenden Arbeiten des Bautischlers, als Thüren, Thore, Fenster, Vorbaue, Treppen, Garten- und Vogelhäuser, Fußböden, Kirchenarbeiten, Brunnenhäuschen, Säulen, Träger, Kolonnaden, Verzierungen, Gesimse, Weimar, 1875.

Rauch und Jockusch 1996

A. Rauch und B. Jockusch, Anweisung für die Behandlung von Holzoberflächen in einer Quelle in Bergamo um 1525, in: *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 10, 1996, p. 57-62.

Roldan et al. 2014

M. L. Roldan, S.A. Centeno, A. Rizzo and Y. van Dyke, Characterization of Bistre Pigments Samples by FTIR, SERS, Py-GC/MS and XRF, in: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1656, 2014, DIO: 10.1557/opl.2014.823

Schießl und Cuany 1995

U. Schießl und F. Cuany, Zur Frage von Bisterlasuren auf einigen Holzdecken des 17. und 18. Jahrhunderts in der Schweiz, in: *Naturwissenschaften in der Kunst*, Wien/Köln/Weimar, 1995, p. 49-56.

Simoneit 2002

B. R. T. Simoneit, Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, in: *Applied Geochemistry*, 17, 2002, p. 129-162.

Baumer et al. 2018 (eingereicht)

U. Baumer, C. Höpker, K. v. Miller, P. Dietemann, On the use of Bistre in transparent wood varnishes – analysis, application and reconstruction, Postprints der ELinC-Conference in Brussels, Feb. 2018, eingereicht.

GRÜNSPAN Á LA MAPPÆ CLAVICULA (12. JH.): CHARAKTERISIERUNG REINER PIGMENTPHASEN

SEBASTIAN BETTE^{1*}, GERHARD EGGERT², ROBERT E. DINNEBIER¹

¹Röntgenographie, MPI für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart

²Objektrestaurierung, Staatl. Akademie d. Bild. Künste, Am Weißenhof 1, 70191 Stuttgart,

*S.Bette@fkf.mpg.de

Grünspan ist eines der ältesten, künstlich hergestellten Pigmente, es war von der Antike bis zum Ersten Weltkrieg in regem Gebrauch (Abb. 1). Eine prominente, historische Quelle zur Synthese von Grünspanen ist die *Mappae clavicula*. Hierbei handelt es sich um eine mittelalterliche Rezeptsammlung zur Farb- und Kunsttechnik, die zum Teil antike Traditionen fortsetzt. Im umfangreichsten Philipps-Manuskript (Corning MS 5) hat der Schreiber des zwölften Jahrhunderts in anderen Manuskripten fehlende zeitgenössische Rezepte vorangestellt. Rezept V (*De viridi. Si vis facere viride grecum, accipe olla nova...*) lautet übersetzt:

”Vom Grün. Wenn du griechisches Grün machen willst, nimm einen neuen Topf und stelle Bleche reinsten Kupfers darein; dann fülle den Topf mit stärkstem Essig, bedecke und versiegle ihn. Stelle den Topf an einen warmen Platz oder in die Erde und lasse ihn dort für 6 Monate. Dann decke den Topf auf und lege, was du findest, auf eine hölzerne Tafel und lasse es in der Sonne trocknen.“

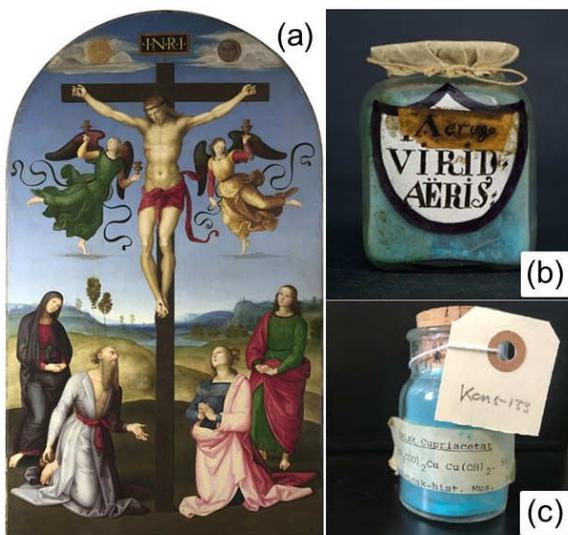


Abb. 1

- (a) „Der gekreuzigte Jesus, die Jungfrau Maria, Heilige und Engel“ (1502/3), Nat. Gal. London NG3943, bei dem nachweislich Grünspanpigmente verwendet wurden
- (b) historisches Pigmentgefäß, „Aerugo“ = Kupferrost, „viride aeris“ = Kupfergrün
- (c) historisches Pigmentgefäß aus dem Medizinhistorischen Museum Kopenhagen, die Beschriftung lautet: „Basisk Cupriacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ “

Aus chemischer Sicht handelt es sich bei Grünspanen im engeren Sinne um feste Phasen aus dem System Kupferacetat – Kupferhydroxid – Wasser. Diese werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, das heißt hinsichtlich des molaren Verhältnisses von $x \text{ Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 : y \text{ Cu}(\text{OH})_2 : z \text{ H}_2\text{O}$ unterschieden und demgemäß als x - y - z Phasen benannt. Bei der Reproduktion der mittelalterlichen Rezepte (Kupferblech in geschlossenem Gefäß bei 40 °C über Essig) wurden mehrphasige Gemische erhalten, deren Bestandteile in Ermangelung von Referenzdaten nicht vollständig identifiziert werden konnten.^[1, 2] Alternative Herstellungsverfahren für reine Grünspanphasen stellen die unvollständigen Fällungen aus Kupferacetatlösung mittels Kupferhydroxid, Natriumhydroxid, ammoniakalischer Lösung oder Calciumcarbonat dar, die Gauthier^[3] ebenfalls auf Grundlage mittelalterlicher Rezepte entwickelt hat. Seither wurde oft versucht, sie zu reproduzieren^[4-8]. Daraus ist ersichtlich, dass neben den neutralen Grünspanen, 1-0-1 und 1-0-0, basische Grünspane mit den Formeln 1-3-0, 1-2-0, 1-4-3, 1-1-5, 2-1-5 und 1-3-2 existieren. Hierbei konnten allerdings nur die 1-0-1 und 1-3-2 Phase eingehend charakterisiert werden^[6, 8], da sich die angegebenen Herstellungsmethoden als zum Teil nicht reproduzierbar erwiesen haben^[5, 7].

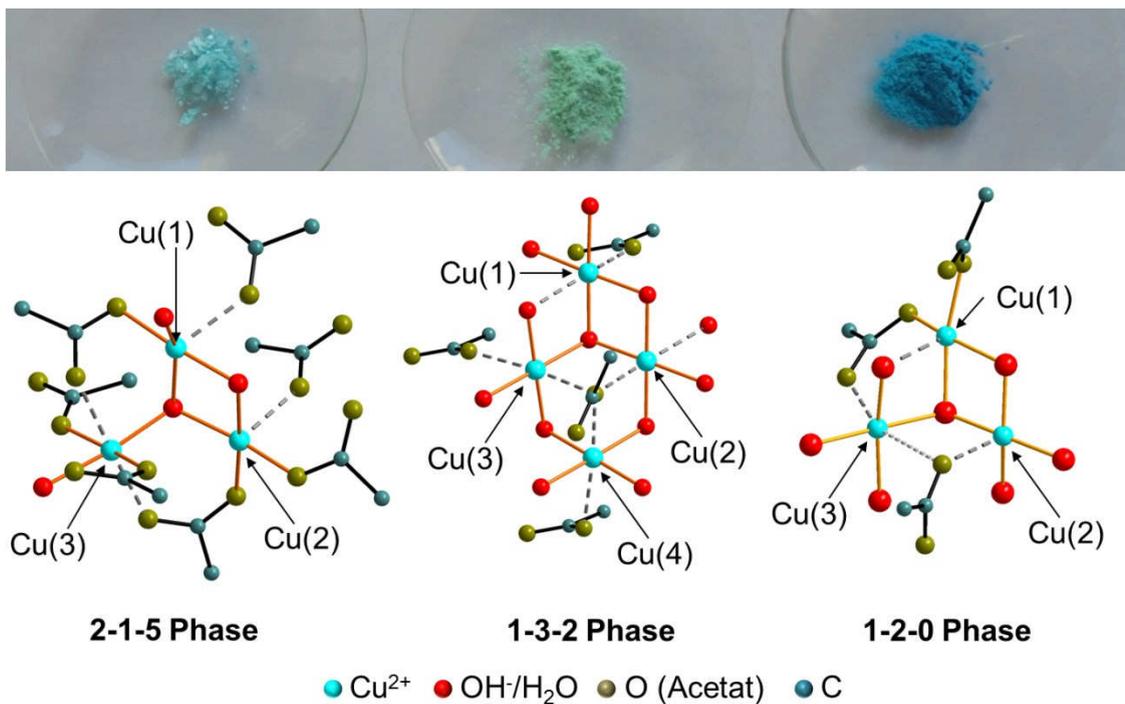


Abb 2 Photographien der hergestellten, reinen Grünspanphasen (oben) und Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen (unten).

Zur Gewinnung zuverlässiger Referenzdaten für die eindeutige Identifizierung der Komponenten mehrphasiger historischer Pigmentproben sind phasenreine basische Kupferacetate unerlässlich. Daher wurden im Zuge systematischer Untersuchungen im DFG-Projekt „Auf der Suche nach der Struktur“ bereits publizierte Synthesemethoden validiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese entweder zu mehrphasigen Gemischen führen oder generell nicht reproduzierbar sind. Durch systematische

Variation der Herstellungsmethode gelang es jedoch, die tiefblaue 1-2-0^[9] und die hellblaue 2-1-5 Phase in reiner Form darzustellen. Da die Produkte feinkristallin anfielen (Abb. 2, oben), konnten die Kristallstrukturen nur durch moderne Methoden der Röntgenpulverdiffraktometrie aufgeklärt werden (Abb. 2, unten), die sich schon bei anderen Korrosionsprodukten auf Artefakten bewährt haben. Korrespondierende Analysen (IR, Raman, TG/DTA, SQUID-Messungen, u.a.) bestätigen sowohl die Strukturen als auch die aufgefundenen Phasenstöchiometrien. Durch temperaturlaufgelöste *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie gelang es weiterhin die Kristallstruktur von wasserfreiem Kupferacetat, der 1-0-0 Phase, aufzuklären (Abb. 3).

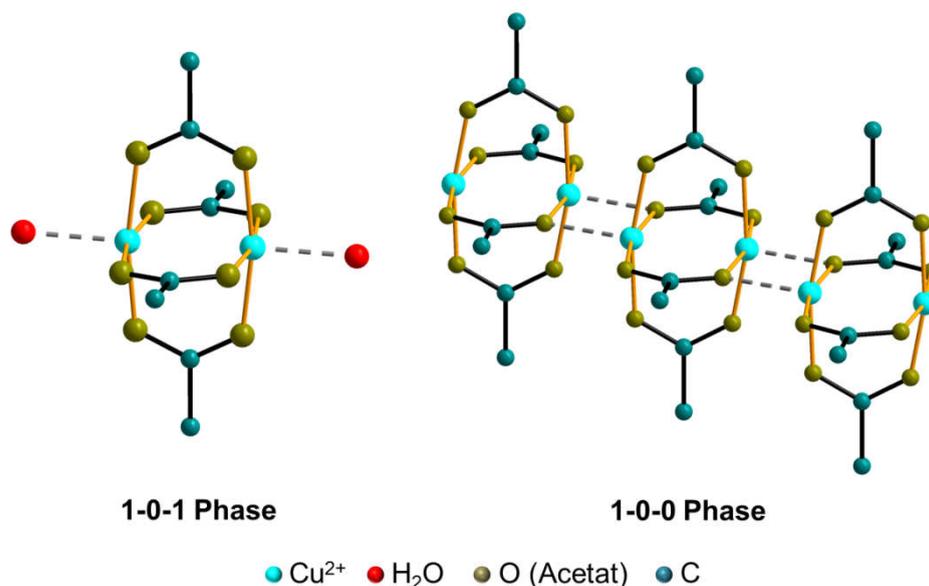


Abb. 3

Cu₂(CH₃COO)₄ *Paddlewheels* (Schaufelräder) als charakteristische Motive in den Kristallstrukturen der 1-0-1 und der 1-0-0 Phase.

Die so gewonnenen neuen Referenzdaten belegen, dass sich 1-2-0 Phase tatsächlich u.a. bei der Grünspanherstellung nach dem Rezept V der *Mappae clavicaula* (12. Jh.: Cu + Essig in abgedichtetem Topf, 1/2 Jahr, 40 °C) bildet. Eine Neuuntersuchung historischer Grünspanproben aus dem Medizinhistorischen Museum Kopenhagen hat außerdem gezeigt, dass die 2-1-5 Phase eines der Hauptbestandteile dieser Pigmente ist.

Literatur

1. J. M. de la Roja, et al., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**, 1120-1125.
2. M. San Andrés, et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, **41**, 1468-1476.
3. J. Gauthier, *Rev. gen. sci. pures et appl. et Bull. assoc. franc. avance. sci.*, 1959, **66**, 67-78.
4. F. Schweizer, et al., *Farbe Lack*, 1968, **74**, 1159-1173.
5. G. Rahn-Koltermann, et al., *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, 1991, **46**.
6. N. Masciocchi, et al., *J. Solid State Chem.*, 1997, **131**, 252-262.
7. D. A. Scott, et al., *Rev. Conserv.*, 2001, **2**, 73-91.
8. S. Švarcová, et al., *Cryst. Res. Technol.*, 2011, **46**, 1051-1057.
9. S. Bette, et al., *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14847-14858.

KUNSTTECHNOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ZEICHNUNGEN VON ANITA REÉ: WIEDERENTDECKUNG EINER HAMBURGER KÜNSTLERIN

S. BOSCH¹, O. BONNEROT^{1,2}, S. STEGER², I. SHEVCHUK¹, S. ZORN³, O. HAHN^{1,2}

¹*Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC), Universität Hamburg, Warburgstraße 26, 20354 Hamburg, sebastian.bosch@uni-hamburg.de*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin*

³*Hamburger Kunsthalle, Glockengießerwall 5, 20095 Hamburg*

„Ein Leben zwischen den Welten“ – so beschreibt die Hamburger Kunsthalle die facettenreiche Retrospektive zu Anita Reé (1885 – 1933).¹ Mit rund 200 teilweise noch unbekanntenen Werken der Hamburger Künstlerin wurde sie von Oktober 2017 bis Februar 2018 erstmals in einer ausführlichen Einzelpräsentation gewürdigt. Diese umfassende Retrospektive konnte aufgrund eines vorangegangenen interdisziplinären Forschungsprojektes realisiert werden. Sowohl kunsthistorische Recherchen als auch kunsttechnologische Untersuchungen lieferten dabei wertvolle Kenntnisse über die bis dahin unbekannte Künstlerin der Avantgarde. In einer erfolgreichen Zusammenarbeit der Hamburger Kunsthalle mit den beiden Forschungseinrichtungen des Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC) und der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) konnte ein fundiertes Verständnis über die eingesetzten Mal- und Zeichenmaterialien dieser großen Hamburger Künstlerin erlangt werden.



Anita Reé (1885–1933): links: Mulino Arienzo (1922-25);

rechts: Mädchen mit Kind aus Kalabrien (1923-25); © Hamburger Kunsthalle

Mit diesem Beitrag präsentieren wir das große Potential zerstörungsfreier Untersuchungsmethoden an einem Konvolut von ausgewählten Zeichnungen und einigen wenigen Gemälden von Anita Reé. Die Kombination von unterschiedlichen spektroskopischen und bildgebenden Verfahren ermöglicht dabei in vielen Fällen eine präzise Analyse der verwendeten organischen und anorganischen Farbstoffe. Sie liefert auch erstmalig einen wertvollen Beitrag zu den von Künstlern eingesetzten Zeichen- und Malmaterialien zu dieser Zeit in Hamburg. In einer systematischen Forschungsarbeit konnten die in Reés Werken eingesetzten Pigmente und Farbstoffe sowie teilweise Bindemittel und Überzüge analysiert werden.

Zur Bestimmung anorganischer Materialien in Kulturgütern hat sich die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) als leistungsstarke sowie berührungs- und zerstörungsfreie Methode etabliert. Die schnelle Bestimmung der elementaren Zusammensetzung eines Objektes erlaubt dabei eine präzise Analyse von Pigmenten, Metallen und Legierungen. Je nach Objektgröße kommen dabei unterschiedliche RFA-Instrumente zum Einsatz, welche sich in ihrer Größe/Mobilität, Leistung und Größe des Messflecks unterscheiden. Bei der Pigmentanalyse an den Werken von Anita Reé konnten so große Farbbereiche mit einem handgehaltenen RFA-Gerät (*Tracer III-SD*; Firma Bruker GmbH; Durchmesser Messfleck: 1 cm; Rh-Röhre: 40 kV, 15 μ A) und kleinere Bereiche mit einem leistungsstärkeren RFA-Gerät (*ARTAX*; Firma Bruker GmbH; Durchmesser Messfleck: 70 μ m; Mo-Röhre: 50 kV, 600 μ A) untersucht werden. Nachteil der RFA-Methode ist jedoch die Einschränkung, dass Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 13$ nicht ausreichend gut oder überhaupt nicht detektiert werden können, so dass diese Methode nicht zur Bestimmung organischer Materialien wie z.B. Bindemittel, Überzügen oder organischen Farbstoffen dient. Diese Substanzen lassen sich jedoch mit den komplementären Techniken der Infrarot- und Raman-Spektroskopie analysieren. Beide Methoden liefern Informationen über die chemische Zusammensetzung eines Stoffes, indem sie charakteristische Schwingungen eines Moleküls bei Wechselwirkung mit Licht einer bestimmten Frequenz detektieren. Auch diese Methoden können aufgrund des rasanten technologischen Fortschritts mittlerweile ebenso berührungs- wie zerstörungsfrei und mobil eingesetzt werden. Für die Untersuchungen zu Anita Reé kamen deshalb ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer in diffuser Reflektion (*DRIFT; ExoScan*; Firma Agilent GmbH; Spektralbereich: 4000-650 cm^{-1} ; spektrale Auflösung: 4 cm^{-1}) und ein mobiles Ramanspektrometer (*i-Raman*; Firma BWTec; Anregung: 785 nm, 30 mW, 100 s; Spektralbereich: 100-3600 cm^{-1} ; spektrale Auflösung: 4 cm^{-1}) zum Einsatz. Zusätzlich zu den oben geschilderten Methoden konnten weitere Analyseverfahren wie die – nicht berührungsfreie und daher nicht auf allen Oberflächen und Werken einsetzbare - Spektralphotometrie im sichtbaren Bereich (*SpectroEye*; Firma: Gretag Macbeth GmbH; Spektralbereich: 380-730 nm; spektrale Auflösung: 10 nm) sowie die im vorliegenden Fall bis zu einem Format von ca. DIN A4 verwendbare Multispektrale Bildgebung (*MSI*; Firma: Megavision; E7 Monochrom Sensor 50 MP; Apochromat 120 mm Objektiv; Filterrad mit 6 Filtern; LED Hauptleuchtpaneel mit 19 diskrete Wellenlängen: 365-1050 nm bei 45°; LED Streiflichtpaneel: 450 nm und 940 nm bei 11°; LED Lichtpaneel für durchlässiges Licht: 505

nm, 635 nm, 735 nm und 940 nm) wertvolle Informationen über die in Anita Reés eingesetzten Farbmittel liefern.

Die Ergebnisse dieser umfassenden kunsttechnologischen Untersuchungen konnten schließlich die kunsthistorischen Informationen zu Anita Reé und ihren Werken ergänzen und weiter ausbauen. Die Auswertung der analytischen Untersuchungen ergab dabei, dass Reé zunächst ein zu dieser Zeit gängiges Spektrum an Pigmenten benutzte (*weiß*: Zinkweiß und Bleiweiß – teilweise gleichzeitig eingesetzt, Bariumsulfat; *schwarz*: kohlenstoffhaltige Pigmente, Eisengallustinte; *rot*: Zinnober, roter Ocker, Mennige; *gelb*: gelber Ocker, Chromgelb; *grün*: Chromgrün, Schweinfurter Grün; *blau*: Berliner Blau, Ultramarin, Indigo; *violett*: Kobaltviolett). Auffällig ist, dass Sie gerne verschiedene Zeichen- und Malmittel kombinierte und auch miteinander mischte. Des Weiteren verwandte die Künstlerin unterschiedliche Bindemittel und Überzüge, welche vermutlich auf wäßrigen Lösungen sowie auf Öl und Harz basieren. Eine weitere Besonderheit in einigen ihrer späteren Werke stellt die Verwendung von metallischen Pigmenten wie Messing oder Aluminium dar, welche Reé mit Bindemittel zu einem schimmernden Überzug mischte oder in Form von beschichtetem Papier für Collageelemente einsetzte.

Literatur

Karin Schick; Hamburger Kunsthalle: Anita Reé. Retrospektive. Prestel Verlag, München 2017.

FRÜHE SYNTHETISCHE BLAUE FARBSTOFFE IN DER TEXTILINDUSTRIE

STEPHANIE DIETZ

CICS, TH Köln, Ubierring 40, 50678 Köln, Stephanie.Dietz@th-koeln.de

Einführung

Die hier vorgestellte Untersuchung bildet einen der Schwerpunkte des vom BMBF geförderten interdisziplinären Forschungsprojektes „Weltbunt – Die Welt wird bunt. Bedeutung der historischen Farbstoffsammlung für die Entwicklung der Textil- und Chemischen Industrie und der Alltagskultur“ statt. Das Projekt ist eine Kooperation der Hochschule Niederrhein in Krefeld, des CICS an der TH Köln, des Städtisches Museums Schloss Rheydt in Mönchengladbach und des Textilmuseums Krefeld. Am CICS steht dabei die Erschließung von Musterbüchern von Farbstoffherstellern als Referenzquelle im Mittelpunkt. Analytisch steht in diesem Zusammenhang am CICS die Untersuchung der textilen Proben mit Ramanspektroskopie im Fokus. Die verwendeten Materialien werden im Vergleich mit Referenzen aus der Sammlung Schweppe/ Schmuck am CICS und der Farbstoffsammlung der Hochschule Niederrhein in Krefeld analysiert. Begleitend zu den Materialanalysen findet eine Recherche in zeitgenössischer und moderner Literatur zu Materialien und Herstellern statt. Die Projektbeteiligten am CICS sind Ingrid Blom-Boer, Stephanie Dietz, Robert Fuchs und Doris Oltrogge.

Ein zentrales Ziel des Projektes ist es, eine Übersicht der in der Textilindustrie an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert verwendeten synthetischen Farbstoffe zu erlangen. Damit einhergehend wurde eine Datenbank (Faust) erstellt, in der mit die Mustersammlung erschlossen wird. Die Ergebnisse der Untersuchungen, sowie die Spektren der Analysen werden in die Datenbank einfließen und sollen so der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.

Ein weiteres wichtiges Projektziel ist die Identifizierung von Farbstoffen an Textilien aus dem Textilmuseum Krefeld, die um die vorletzte Jahrhundertwende getragen wurden. So soll nachvollzogen werden, welche Farbstoffe von der Produktion tatsächlich auf den Markt gelangt sind bzw. besonders verbreitet waren. Bei der Vielzahl der möglichen verwendeten Farbstoffe scheint es sinnvoll, eine möglichst große Breite an Farbstoffen einer Farbe zu messen und als Referenzen zur Verfügung zu haben. So können die zu messenden Textilien hinsichtlich der Farbigkeiten ausgesucht werden. Im Rahmen dieses Artikels werden das methodische Vorgehen und die ersten Ergebnisse der derzeit laufenden Forschung zu den blauen Farbstoffen vorgestellt.

Methodisches Vorgehen

In der Sammlung des CICS gibt es für den Untersuchungszeitraum zahlreiche Musterbücher verschiedener Firmen (Abb.1). Diese große Anzahl an Material galt es zunächst sinnvoll einzugrenzen.

Ergebnisse

Zunächst wurden 24 verschiedene frühe synthetische Farbstoffe aus der Sammlung Schwebpe in Pulverform als Referenzen gemessen (Tab. 1).

Aethylsäureblau	Dianil Echtblau GL	Indigo Carmin	Palantinechtblau GGN
Alkaliblau	Echtbaumwollblau IA1	Isaminblau 8B	Patentblau V
Anilinblau wasserlöslich	Echtwollblau DS	Methylenblau	Thioninblau GO
Azur II Eosin	Eosin Methylenblau Jenner	Methylwasserblau	Viktoriablau B
Baumwollblau R extra	Indanthrenblau	Neublau FL	Viktoriablau R
Brillantes Kresylblau	Indigenblau R	Oxaminreinblau 6B	Wasserblau IN Neu

Die drei genannten Mustersammlungen der Firma Höchst enthalten Färbungen mit ungefähr 80 verschiedenen blauen synthetischen Farbstoffen, die ramanspektroskopisch erfasst werden (Tab. 2). Größtenteils handelt es sich um Färbungen von Baumwollfasern, vereinzelt liegen jedoch auch synthetische Fasern, künstliches Leder und Papier als Substrat vor.

Acetindulin R Lösung	Dianilblau G	Indaminblau R Pulver	Opalblau bläulich (Baumwollblau, Reinblau O)
Alizarinblau A Teig	Dianilblau H2G	Indigo MLB	Patentblau A [AJJ, J]
Alizarinblau DN Teig	Dianilblau H3G	Indigo MLB/R [RR]	Patentblau B
Alizarinblau DNX Teig	Dianilblau H6G	Indigo MLB/T	Patentblau V [superfein, N]
Alkaliblau Nr. 2	Dianilblau HG	Indophenblau [B, G]	Primula R wasserlöslich 1%
Alkaliblau Nr. 5	Dianilblau R	Indophenblau RN	Reinblau O (Opalblau bläulich, Baumwollblau)
Äthylblau BF pat.	Dianildunkelblau 3R	Janusblau [G, R]	Säurealizarinblau BB patentirt
Az Säureblau B patentirt	Dianildunkelblau R	Janusdunkelblau [B, R]	Säurealizarinblau GR
Baumwollblau [ex., Nr. 1/ 2, R] (Opalblau bläul., Reinblau O)	Dianilindigo O	Ketonblau [4 BN Lösung, G Lösung]	Thiogenblau B
Baumwolllichtblau O wasserlöslich	Directblau NB Pulver	Marineblau [BJ, D5R, DRX, DJ]	Thiogenblau R
β-Naphtol – Azophorblau D	Echtbaumwollblau BB	Methylalkaliblau [MLB]	Thiogenblau RR
β-Naphtol – Dianisidinsalz	Echtbaumwollblau RB	Methylblau für Baumwolle MLB	Thiogencyanin G
Bleu de Lyon R	Echtbaumwollblau TA I	Methylblau für Seide MLB	Thiogencyanin O
Cyanin B patentiert	Echtbaumwollblau TA II	Methylenblau [B conc., BB, BB extra]	Thiogendunkelblau BL gedämpft
Dianilazurin G	Echtblau O wasserlöslich	Methylenblau 3 R	Thiogendunkelblau BTL gedämpft
Dianilblau 2R	Echtblau RAD	Methylenblau DBB extra	Thioninblau GO
Dianilblau 3R	Echtneublau 3R Kristalle	Methylenblau DBB patentiert	Viktoriablau 4 R
Dianilblau 4R	Echtsäureblau R (Violamin 3B)	Methylenblau R conc.	Viktoriablau B
Dianilblau B	Gallein [Teig A, W Pulver]	Neuäthylblau BS	Viktoriablau R
Dianilblau BX	Indaminblau N extra Pulver	Neuäthylblau RS	Violamin 3B (Echtsäureblau R)

Es lässt sich feststellen, dass in der Textilindustrie bereits um 1900 zahlreiche blaue Farbstoffe aus verschiedenen Substanzgruppen abseits der indigoiden verwendet wurden. Es fanden neben den Azinfarbstoffen (z.B. Indamin, Äthylblau, Janusblau-Typen), Oxazinfarbstoffen (Echtneublau, Echtbaumwollblau), Thiazinfarbstoffen (Methylenblau und Thianinblau) und Anthrachinonfarbstoffen (Indanthrenblau, Alizarinblau-Typen) ebenso Azofarbstoffe (z.B. Indophenblau, Dianilblau-Typen), und die große Gruppe der Triarylmethanfarbstoffe (Viktoria- und Patentblautypen, Reinblau, Alkaliblau, Baumwollblau) Verwendung. (Thieme RÖMPP, 2018; Schultz, Lehmann, 1931)

Die Literaturrecherche zeigte, dass sich teilweise hinter verschiedenen Produkten einer Firma der gleiche Farbstoff verbirgt, der in unterschiedlichen Formen wie Teig, Pulver oder Lösung vorliegt. Aber nicht immer sind Unterschiede nachvollziehbar, möglicherweise sollte das Angebot breiter erscheinen als es tatsächlich war.

Bisher wurden ca. 80 von 130 Mustern gemessen. Da manche Farbstoffe auf unterschiedlichen Substraten und in verschiedenen Modifikationen vorliegen, werden mehrere Muster eines Farbstoffs erfasst. Nicht von allen Proben ließen sich Spektren erzeugen, die als Referenz verwendet werden können, doch bilden diese die Ausnahme. An den meisten textilen Mustern ließ sich der Farbstoff sehr gut, ohne Einfluss des Untergrundes messen. Besonders an den Baumwollfasern konnten qualitativ hochwertige Spektren, ähnlich denen der Pulver-Messungen, erzeugt werden. Das zeigt, dass die Musterbücher als sehr ergiebige Referenzquelle dienen können.

Ausblick

Im weiteren Verlauf des Projektes werden die übrigen blauen Muster der Firma Höchst mit Ramanspektroskopie erfasst werden. Dabei werden auch mit Farbstoffmischungen gefärbte Stoffe einbezogen. Weiterhin werden die erstellten Spektren untereinander verglichen, um herauszufinden, welche Farbstoffe übereinstimmen und ob Unterschiede zwischen Materialien aus verschiedenen Herstellungsjahren und im Vergleich zu Pulverproben aus der Farbstoffsammlung der Hochschule Niederrhein erkennbar sind. Andere Hersteller wie BASF, Bayer oder Casella werden noch in die Studie einbezogen. Die folgende Analyse von grünen und violetten Farbstoffen wird einen umfassenderen Überblick über die frühen synthetischen Farbstoffe gewährleisten. Außerdem vergrößert dies die Möglichkeiten bei der Auswahl der Objekte aus dem Textilmuseum Krefeld, die auf die verwendeten Farbstoffe hin untersucht werden sollen.

Literatur

Schultz, Gustav und Lehmann, Ludwig (1931), *Farbstofftabellen (Band 1 und 2)*, 7. Auflage, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.

Thieme RÖMPP (<https://roempp.thieme.de>), Stichwörter: *Azin-Farbstoffe, Indamin, Oxazin-Farbstoffe, Methylenblau, Thiazin-Farbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Azofarbstoffe, Triarylmethan-Farbstoffe*, abgerufen am 15.02.2018.

DRACHENBLUT IN LICHTEXPONIERTE BESCHICHTUNGEN – ABBAU UND IDENTIFIZIERUNG

CHRISTINE FUCHS¹, SASCHA JANOWSKY-LENHART¹, PETER POPP²,
JENS BARTOLL³

¹Fachhochschule Potsdam, FB 2, Studiengang Konservierung u. Restaurierung, Kiepenheuerallee 5, 14469 Potsdam, c.fuchs@fh-potsdam.de, sascha.janowsky@fh-potsdam.de

²Fachhochschule Potsdam, FB 3, Kiepenheuerallee 5, 14469 Potsdam, ppopp@fh-potsdam.de

³Stiftung Preußischer Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg, Naturwissenschaftliches Labor, Zimmerstr. 10-11, 14414 Potsdam, j.bartoll@spsg.de

Drachenblutfarbstoffe sind laut Rezepturen des 19. Jahrhunderts die häufigsten Rotfarbstoffe für transparente Holzpolituren, Lackfirnisse und Goldlacke (Warnow 2016, Striegel, Hill 1996), ohne dass ihre Farbbeständigkeit und analytischen Nachweismöglichkeiten umfassend untersucht worden sind. Unter Drachenblut werden dabei Farbharze/Latex mehrerer Pflanzenspezies aus verschiedenen Regionen der Welt zusammengefasst. Angesichts der Literaturangaben wird selbst in jüngeren Publikationen (Baumer, Dietemann 2010) Drachenblut in gealterten Praxisproben vergleichsweise selten nachgewiesen, insofern ist hier ein Missverhältnis zwischen Rezepturangaben und Analysebefunden festzustellen. Auch wurden unserem Labor immer wieder Proben von roten Holzpolituren vorgelegt, in denen mit HPLC unter den zur Naturfarbstoffidentifizierung üblichen Bedingungen kein Rotfarbstoff gefunden werden konnte.

An der Fachhochschule Potsdam wird deshalb in Zusammenarbeit mit dem Naturwissenschaftlichen Labor der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten ein analytisches Projekt „Drachenblut in lichtexponierten Beschichtungen“ bearbeitet, in dem drachenblutgefärbte Harzlacke einer Lichtalterung ausgesetzt und der Vorgang des Ausbleichens mit mehreren Analysemethoden begleitet wird. Die Untersuchung hat das Ziel, Markersignale verschiedener Drachenblutspezies in *gealterten* Beschichtungen herauszuarbeiten. Gleichzeitig soll das Ausbleichen von Drachenblut unter dem Einfluss unterschiedlicher Bindemittel und im Vergleich mit anderen roten Naturfarbstoffen untersucht werden.

Drachenblutharze wurden in getrockneter, verpresster Form gehandelt (Pearson & Prendergast, 2001) und für medizinische Zwecke, als Räuchermittel und in der Lackfärbung eingesetzt, nicht jedoch in der Textilfärbung. In der traditionellen chinesischen Medizin kommen die Harze einiger Arten bis heute zu vielfältigem Einsatz (Fan u. a., 2014).

Die komplexen Stoffgemische bestehen aus mehreren Rotfarbstoffen in Harzkomponenten. In der Literatur sind inzwischen zahlreiche Inhaltsstoffe identifiziert worden (Baumer, Dietemann 2010).

Referenzen waren hier jeweils reine, unexponierte Harz-/Latexproben. Ähnlich wie bei den Baumharzen sind besonders bei Licht- und Sauerstoffexposition Alterungseffekte zu verzeichnen. In Zusammenhang mit medizinischen Anwendungen wird u.a. von antioxidativen Wirkungen gesprochen (Gupta 2007), was auf reaktive Komponenten hinweist.

Im – noch andauernden - Expositionsversuch wurden drei Drachenblutspezies in neun Lackharzen auf Probepplatten über Monate dem direkten Sonnenlicht in einem verglasten Südfenster ausgesetzt. Zum Vergleich wurden die verwendeten Bindemittel ohne Drachenblut sowie zwölf andere Naturfarbstoffe in Schellack hell exponiert. Harze, Farbstoffe und Mischungsverhältnisse wurden in Anlehnung an historische Lackrezepturen ausgewählt.

Referenzen wurden – da wo sie im Handel nicht mehr verfügbar sind - aus den Sammlungen botanischer Gärten oder von lebenden Pflanzen beschafft. Auf Basis der Untersuchungen konnte für einige der Referenzen die bisher angenommene botanische Zuordnung korrigiert werden.

Tabelle 1 Verfügbare Referenzproben Drachenblut; Taxonomie nach World Checklist of Selected Plant Families (WCSP)

Familie	Gattung	Art	Vorkommen (Gupta 2007)	Anzahl Referenzen
Arecaceae	<i>Calamus spp.</i> (Synonym: <i>Daemonorops</i>)	<i>Calamus draco</i> Willd.	Südostasien	5
		<i>Calamus micracanthus</i> Griff.		3
Asparagaceae	<i>Dracaena spp.</i>	<i>Dracaena cinnabari</i> Balf.f.	Socotra, Kanarische Inseln, Madeira, Ostafrika	4
		<i>Dracaena draco</i> (L.) L.		1
Euphorbiaceae	<i>Croton spp.</i>	<i>Croton lechleri</i> Müll. Arg.	Tropen und	4
		<i>Croton perspicuosus</i> Croizat	Subtropen weltweit	2

Der Alterungsprozess wurde fotografisch dokumentiert und analytisch mit optischer Spektroskopie (UV/vis und ATR-FTIR) und Chromatographie (TLC und HPLC) untersucht. Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Untersuchungen (GC/MS) sind in Planung. In der Spektroskopie und besonders in der Dünnschichtchromatographie wurden verschiedene Probenvorbehandlungen, Analysebedingungen und Auswertalgorithmen getestet.

In den unexponierten Mischungen ist es möglich, *Calamus spp.* und *Dracaena spp.* in Beschichtungen mit allen angewandten Analysemethoden zu identifizieren und familientypische Merkmale zu erfassen. Für die *Croton spp.* sind die Alterungsversuche noch im Aufbau begriffen. Erste spektroskopische Untersuchungen weisen auf äquivalente Untersuchungsergebnisse hin. Um das Latex der *Croton spp.* auch dünnschichtchromatographisch zu erfassen, scheint eine Abwandlung der für die anderen Arten erfolgreich eingesetzten Methoden erforderlich zu sein.

Der Farbstoffabbau ist erwartungsgemäß in allen exponierten drachenbluthaltigen Beschichtungen belegbar, ohne dass nach bisher fünfmonatiger Extremexposition bei den vergleichsweise dünnen Schichten ein komplettes Ausbleichen beobachtet wurde. Die Farbstoffe der *Dracaena spp.* erwiesen sich im Vergleich zu denen der *Calamus spp.* als stabiler. Gleichzeitig sind sie durch ihre signifikanten Signale analytisch einfacher zu erkennen.

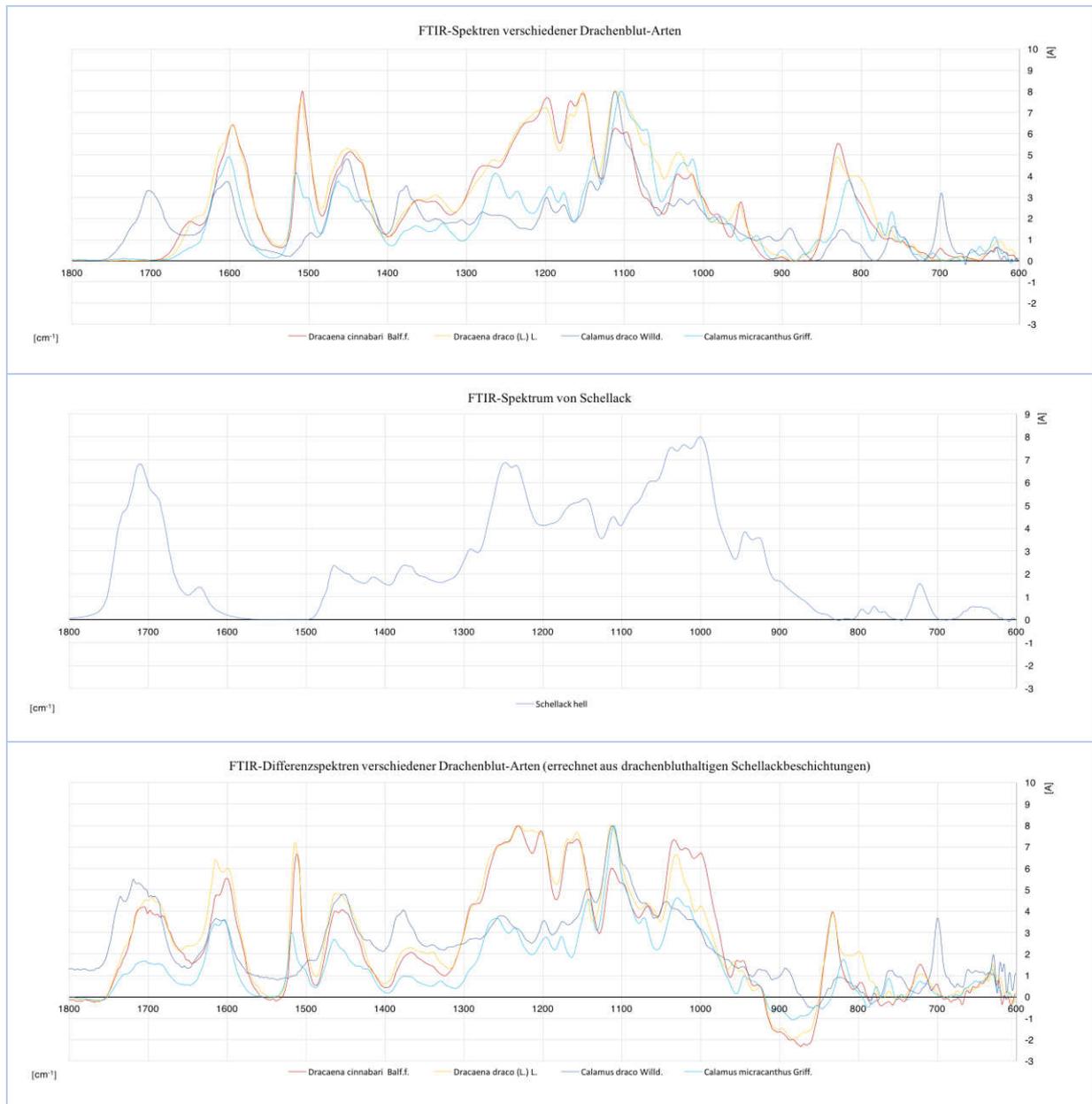


Abb. 1 IR-spektroskopische Untersuchung verschiedener Drachenblut-Arten (gemessen in ATR-FTIR, Mittelwerte aus je 10 Spektren)

Empfindlichkeit und Störanfälligkeit der verschiedenen Analysemethoden sind noch nicht abschließend zu beurteilen. Die Dünnschichtchromatographie scheint jedoch als robuste Methode zum Nachweis von Drachenblut geeignet zu sein. In der Spektroskopie besteht die Aussicht, mit Hilfe mathematischer Methoden belastbare Identifizierungen zu ermöglichen. In der HPLC erweisen

sich die etablierten Bedingungen für die Naturfarbstoff-Identifizierung bei gealterten Drachenblutproben als nicht optimal.

Die Expositionsversuche mit Datenerhebung sowie die umfangreiche Datenauswertung werden fortgesetzt.

Danksagung

Unser besonderer Dank gilt folgenden Personen und Einrichtungen für ihre Unterstützung bei der Beschaffung von Referenzproben:

Dr. Marc Appelhans, Albrecht- von Haller-Institut für Pflanzenwissenschaften, Zentrale Kustodie, Pharmakognostische Sammlung und Herbarium der Georg-August-Universität Göttingen; Dr. Georg Kremer, Kremer-Pigmente Aichstätten/Allgäu; Dr. Ricarda Riina, Real Jardin Botanico de Madrid; Dr. Achim Unger, Eberswalde; Dr. Robert Vogt, Botanischer Garten Berlin-Dahlem; Jörg Weber, Fachhochschule Potsdam.

Literatur

- Baumer, U., Dietemann, P. (2010): *Identification and differentiation of dragon's blood in works of art using gas chromatography/mass spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem. 397:1363–1376 DOI 10.1007/s00216-010-3620-0
- Fan, J.-Y., Yi, T., Sze-To, C.-M., Zhu, L., Peng, W.-L., Zhang, Y.-Z., ... Chen, H.-B. (2014). *A Systematic Review of the Botanical, Phytochemical and Pharmacological Profile of Dracaena cochinchinensis, a Plant Source of the Ethnomedicine "Dragon's Blood"*. *Molecules*, 19(7), 10650–10669. <https://doi.org/10.3390/molecules190710650>
- Gupta, D., Bleakley, B., Gupta, R.K. (2008): *Dragon's blood: Botany, chemistry and therapeutic uses*, *Journal of Ethnopharmacology* 115, 361–380
- Pearson, J., & Prendergast, H. D. (2001). *Daemonorops, Dracaena and Other Dragon's Blood*. *Economic Botany*, 55(4), 474–477.
- Striegel, M.F, Hill, J. (1996): *Thin-Layer Chromatography for Binding Media Analysis*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, ISBN 0-89236-390-8
- Warnow, L. (2016): *Exemplarische Untersuchung rotfarbiger transparenter Harz-Beschichtungen auf Möbeln des 19. Jahrhunderts*, Bachelorthesis, Fachhochschule Potsdam

UNTERSUCHUNG EINER BUCHMALEREI DURCH MIKRODIFFRAKTION MIT EINER LUFTGEKÜHLTEN MIKROFOKUS-RÖNTGENQUELLE

BERND HASSE¹, JÖRG WIESMANN¹, FREDERIK VANMEERT², KOEN JANSENS²

¹*Incoatec GmbH, Max-Planck-Str. 2, 21502 Geesthacht, Deutschland*

²*Institut für Chemie, Universität Antwerpen, Prinsstraat 13, 2000 Antwerpen, Belgien*

Einleitung

In den letzten Jahren hat das Interesse an zerstörungsfreier Untersuchung von Kunstgegenständen und archäologischen Funden stark zugenommen. Neben Infrarotspektroskopie, spektroskopischen und optischen bildgebenden Verfahren werden Röntgenmethoden verwendet, beispielsweise Röntgenfluoreszenz, Röntgenbeugung, Radiographie und auch bildgebende Verfahren [1].

So wurden beispielsweise die Qumran-Rollen mit Röntgenfluoreszenz untersucht [2], Fragmente konnten als zusammengehörig oder nicht zusammengehörig identifiziert werden [3]. Die Verwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse bei der Untersuchung von Kunstgegenständen liefert Informationen über die Anwesenheit von chemischen Elementen auf der Oberfläche aufgrund von Verschmutzungen, (beispielsweise Schwefel oder Chlor), über die Elemente und Pigmente, die der Künstler verwendet hat, über bereits restaurierte Bereiche aufgrund der Anwesenheit von modernen Elementen wie Titan oder Zink und dient auch zur Identifikation von Fälschungen. In der Kombination mit der Röntgenbeugung kann darüber hinaus die kristallographische Zusammensetzung der verwendeten Pigmente identifiziert werden. Eine Studie über die Veränderung von Cadmiumgelb (CdS) unter dem Einfluss von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit zu $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Beispiel für die Verwendung dieser Technik bei der Untersuchung von Gemälden [1]. Auch andere Röntgenmethoden werden verwendet. Ein Gemälde von Rembrandt van Rijn wurde an der ESRF untersucht. Dabei wurde eine Röntgenabsorptionstechnik mit simultaner Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet, um eine Übermalung zu identifizieren [4].

Versuchsaufbau

In der hier gezeigten Studie wurde eine mittelalterliche Buchmalerei (Abb. 1) mit Röntgenfluoreszenz und Röntgenbeugung simultan untersucht.



Abb. 1: Buchmalerei

Mit der Röntgenfluoreszenz kann die chemische Zusammensetzung der verwendeten Pigmente identifiziert werden, mit der Röntgenbeugung können weitere kristallographische Informationen gewonnen werden. Die Kombination beider Methoden erlaubt eine genaue chemische Analyse der verwendeten Pigmente. Bei dieser Untersuchung wurde eine Röntgenquelle mit Molybdänstrahlung (Wellenlänge $0,71 \text{ \AA}$, Energie $17,5 \text{ keV}$) mit fokussierender Röntgenoptik verwendet. Die Probe wurde in einem 45° -Winkel zur Strahlrichtung angeordnet (Abbildung 2).

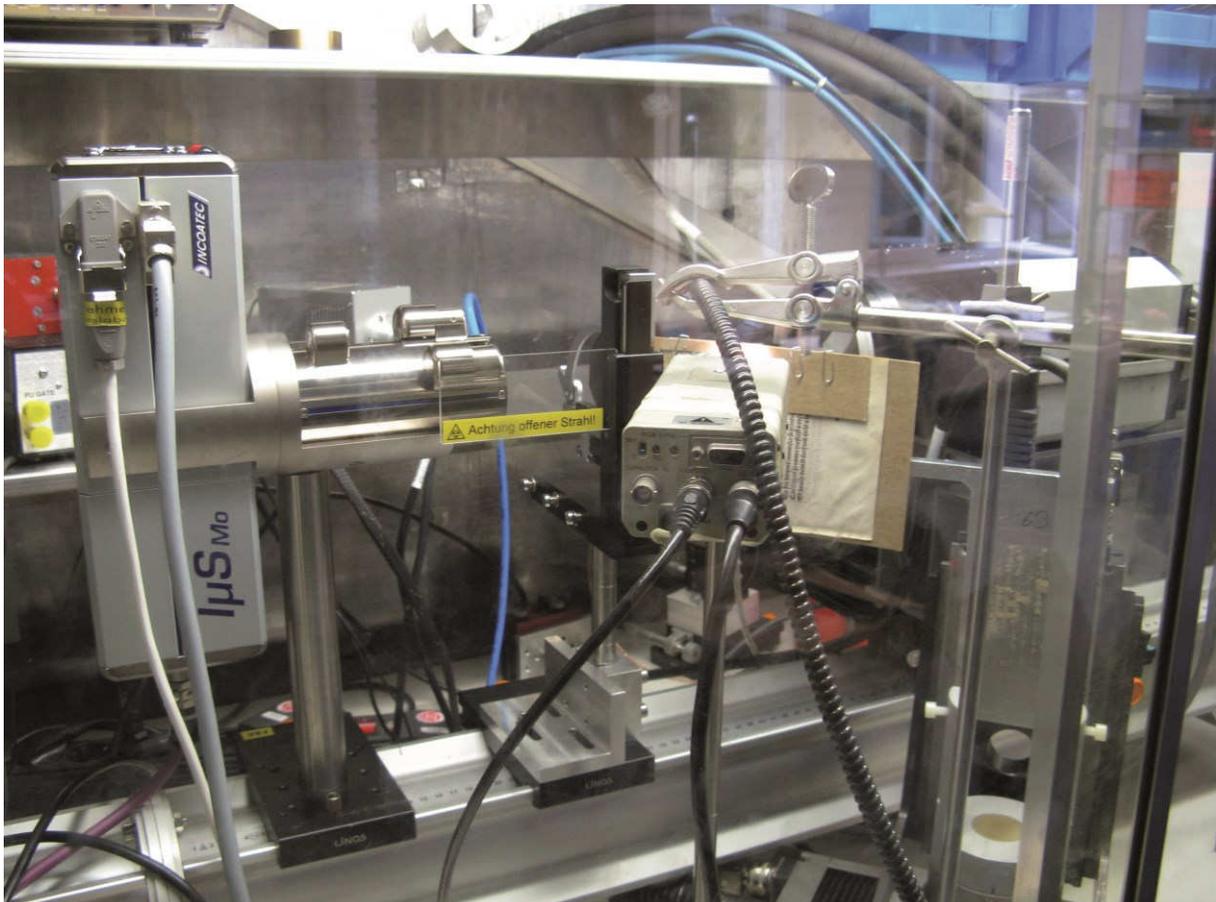


Abb. 2: Versuchsaufbau mit Röntgenquelle (links), Probe (im Zentrum, Verdeckt durch die Videokamera), Beugungsdetektor (rechts in Transmissionsgeometrie) und Fluoreszenzdetektor (im Hintergrund).

Als Detektor für die Röntgenbeugungsbilder wurde ein SMART 1000 CCD-Detektor verwendet, der in Transmissionsgeometrie aufgebaut wurde. Der Fokuspunkt der Röntgenoptik lag zwischen Probe und Detektor, die Strahlgröße an der Probe betrug etwa 130 μm . Röntgenfluoreszenzsignale wurden mit einem energiedispersiven Detektor aufgenommen, der in einem 90° -Winkel zur Strahlrichtung aufgebaut war.

Ergebnisse

Röntgenbeugungsdiagramme von roten und grünen Bereichen der Erdbeere, aufgenommen mit 30 s Belichtungszeit, sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Reflexlagen der identifizierten Pigmente sind angegeben.

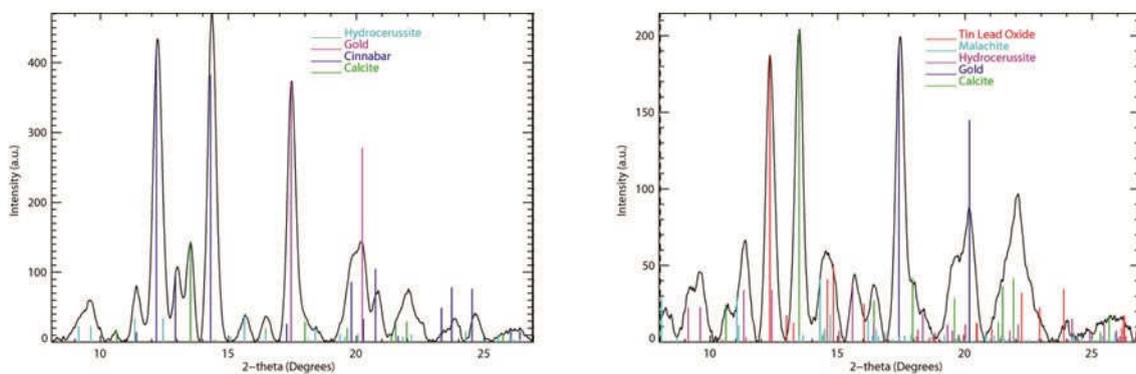


Abb. 3: Beugungsdiffraktogramme von rotem (links) und grünem (rechts) Bereich der Erdbeere mit den Reflexpositionen der identifizierten Pigmente

In einer Übernachtmessung (etwa 18 Stunden) wurde eine Fläche von einigen Quadratmillimetern mit einer lateralen Auflösung von 150 μm untersucht. Diese Untersuchung zeigt, dass es mit dem hier verwendeten einfachen Aufbau in kurzer Zeit möglich ist, qualitativ hochwertige Ergebnisse zu erzielen.

Die verwendete Röntgenquelle, eine Incoatec Mikrofokus Quelle $1\mu\text{S}$, kann aufgrund ihrer kompakten und stabilen Bauweise an jedem Ort betrieben werden. Da die Quelle luftgekühlt ist, ist auch kein externer Kühler erforderlich. Messungen in Räumlichkeiten außerhalb des eigenen Instituts sind also möglich, selbstverständlich sind die Bestimmungen des Strahlenschutzes einzuhalten. Ein solcher Aufbau ist in Abbildung 4 gezeigt.



Abb. 4: Untersuchung des Gemäldes „Flowers and Insects“ des Malers Jan Davidsz. de Heem im Royal Museum of Fine Arts in Antwerpen.

- [1] K. Janssens et al., Photon-Based Techniques for Nondestructive Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43 (6), 814–825.
- [2] O. Hahn et al., Non-destructive investigation of the scroll material: „4Qcomposition Concerning Divine Providence“ (4Q413). *Dead Sea Discoveries*, 2007, 14(3), 359-364.
- [3] I. Rabin et al., On the origin of the ink of the Thanksgiving scroll (1QHodayot). *Dead Sea Discoveries*, 2009, 16(1), 97-106.
- [4] http://www.esrf.eu/news/general/hidden-rembrandt/index_html; abgerufen am 20.08.2015

RUNGES FARBEN: ANALYSEN VON SUBSTANZPROBEN IN EINEM CHEMIELEHRBUCH AUS DEM JAHRE 1846

HARTMUT KUTZKE

Museum of Cultural History, University of Oslo, Frederiks gate 3, 0164 Oslo, Norwegen
hartmut.kutzke@khm.uio.no

Friedlieb Ferdinand Runge (1794-1867) gilt als einer der bedeutenden Chemiker des 19. Jahrhunderts. Schon als Apothekerlehrling in Lübeck beobachtete er die pupillenerweiternde Wirkung des Atropins. Später arbeitete er unter anderem mit Coffein, Chinin, Phenol, Anilin und Pyrrol. Runge war auch einer der Pioniere auf dem Gebiet der Teerfarbstoffe und deren wirtschaftlicher Nutzbarmachung [1]. Seine bekannteste Entwicklung sind wohl die „Runge-Bilder“, die als Vorläufer der Papierchromatographie gelten.

Neben seiner wissenschaftlichen Arbeit lag ihm die Verbreitung chemischen Wissens am Herzen. Er war davon überzeugt, dass wissenschaftliche Erkenntnisse in Handwerk und Wirtschaft Eingang finden und so für alle Menschen Nutzen bringen sollten. Deshalb verfasste er neben zahlreichen Aufsätzen auch eine Reihe von Lehrbüchern. Neben einer einfachen, allgemeinverständlichen Ausdrucksweise legte er auch auf eine reiche Ausstattung mit eingängigen Illustrationen Wert [1].

Eine besondere Art der Illustration entwickelte er für das zweibändige Lehrwerk *Grundriß der Chemie*, das 1846/47 erschien. In die Bücher sind Papierquadrate eingeklebt, auf denen Proben der im Text beschriebenen Verbindungen aufgetragen sind. Den Quellen zufolge wurden die Substanzen „in einer Auflösung von Kautschuk in Steinkohlenteer suspendiert und derart geschützt gegen Oxidation auf die Papierblättchen aufgebracht“ [2]. In die zwei Bände wurden fast 250 Papierblättchen mit Substanzproben in den unterschiedlichsten Farben montiert. Die Bücher waren seinerzeit sehr populär und sind bis heute beliebte Sammlerobjekte.



Abb. 1 Beispielseite aus F.F. Runges Grundriß der Chemie, München 1846



Abb. 2 Produkte der Reaktion von Metallen und Halbmetallen mit Schwefel-wasserstoff. Aus: Runge, Grundriß der Chemie, München 1846.

Im Verlaufe verschiedener Diskussionen kam die Frage auf, ob die Proben wirklich die angegebenen Substanzen enthalten. Und haben sie sich im Laufe der Zeit, nun etwa 170 Jahre, verändert? Mit nichtinvasiven (pXRF, XRD, Ramanspektroskopie) und mikroinvasiven (FTIR, SEM/EDX) Methoden wurde der Frage nachgegangen, womit die Papierblättchen beschichtet sind. Außerdem bot das Projekt die willkommene Möglichkeit, verschiedene Analysemöglichkeiten und ihre Eignung zur Untersuchung von illustrierten Büchern zu vergleichen. Erste Resultate der Untersuchungen werden vorgestellt.

Dank

Der Autor dankt Herrn Dr. H. Schönemann, Neukirchen-Vluyn, und Herrn Prof. Dr. R. Fuchs, Köln, für die freundliche Überlassung ihrer Buchexemplare zur Untersuchung. Frau C. Kreuzner, St.Augustin/Bonn, hat einen Teil der pXRF Messungen durchgeführt; hierfür sei ihr herzlich gedankt.

Literatur

- [1] B. Anft: „Friedlieb Ferdinand Runge: A Forgotten Chemist of the Nineteenth Century.“ *J. Chem. Educ.* **32** (1957) 566-574.
 [2] Röker, K.-D.: „Die ‚Jedermann-Chemie‘ des Friedlieb Ferdinand Runge.“ *Fachgruppe Geschichte der Chemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: Mitteilungen* **23** (2013) 52-70.

MALTECHNIK UND AUSSTATTUNG DER CHORBÜCHER DES ALTENBERGER DOMS - HEUTE IN DER ULB DÜSSELDORF

ROBERT FUCHS, DORIS OLTROGGE

CICS, TH Köln, Ubierring 40, 50678 Köln

robert.fuchs@th-koeln.de; doris.oltrogge@th-koeln.de

Die Erfindung des Buchdrucks um 1450 und die damit einhergehende Medienrevolution führten zwar sehr schnell zur Verdrängung der Handschrift als Hauptträger schriftlicher Informationen. Dennoch wurden bis weit ins 16. Jahrhundert für bestimmte Aufgaben weiterhin Texte handschriftlich kopiert. Hierzu gehören unter anderem die großformatigen Chorbücher, die im Zuge der spätmittelalterlichen klösterlichen Reformen in zahlreichen Ordenshäusern im späten 15. und 16. Jahrhundert angefertigt wurden. Auch das Zisterzienserkloster Altenberg (Odenthal bei Köln) wurde in den 30er bis 50er Jahren des 16. Jahrhunderts mit einem mehrteiligen Konvolut an Antiphonaren und Gradualien für den Chorgesang in Stundengebet und Messe neu ausgestattet. Fünf dieser Handschriften haben sich vollständig in der Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf erhalten, von weiteren Manuskripten sind Einzelblätter und ausgeschnittene Initialen in einer Privatsammlung bekannt (Hemfort 2001; Siebert, Liewert 2015).

Es handelt sich um Foliobände, deren Größe zwischen 54 x 37 und 56 x 39 cm schwankt; der Umfang beträgt zwischen 200 und 400 Blatt Kalbspergament. Schrift und Notation sind entsprechend großformatig, um dem Chor eine gute Lesbarkeit aus dem Gestühl zu ermöglichen. Die Arbeiten an diesem umfangreichen Projekt zogen sich über Jahre hin, die Schrift wurde teilweise bereits vor 1533 begonnen, dem Todesdatum des Altenberger Mönches Heinrich Kürten, der einzelne Seiten signiert hat. Die prächtige Ausstattung mit ornamentierten und historisierten Initialen und Bordüren schloss sich bis 1544 (D 33, D 34, D 35), 1547 (D 36) bzw. 1552 (D 32) an. Bei dem Antiphonale D 34 wird eine weitere Ausstattungsphase um 1555/56 angenommen. Viele Fragen der Chronologie sind jedoch noch offen, ebenso die Frage der Arbeitsteilung im Skriptorium. Neben Heinrich Kürten waren weitere Altenberger Zisterzienser als Schreiber beteiligt, die ebenfalls bisweilen ihr Werk signiert haben. Weitgehend anonym blieben dagegen die verschiedenen Maler, welche den farbigen Buchschmuck ausführten. Sie waren offenbar nicht grundsätzlich Angehörige des Konventes, sondern wurden als auswärtige Spezialisten herangezogen. So lassen sich Altenberger und Kölner Maler ebenso identifizieren wie solche mit niederländischen Wurzeln sowie ein Italiener, der Augustiner-Chorherr Claudio Rofferio aus Aosta, der zwischen 1538 und 1556 im Rheinland lebte und arbeitete,

zunächst bei den Fraterherren in Köln, etwas später dann in Altenberg (Hemfort 2001: 34–54, 97–104, 127–142).

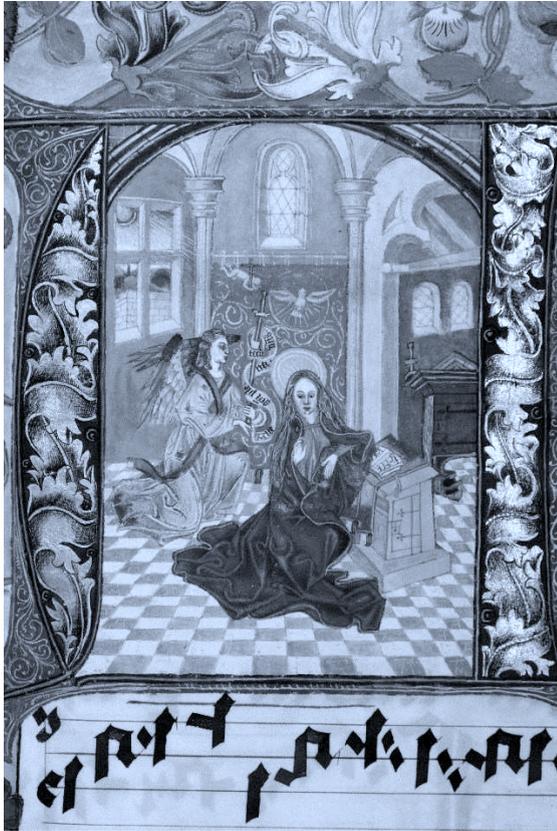


Abb. 1: D 33, fol. 2r, Verkündigung
Heinrich Kürten? ca. 1530?



Abb. 2: D 32, fol. 19r, Anbetung des Kindes,
Claudio Rofferio, ca. 1544

Im Sommer 2016 wurden die fünf Düsseldorfer Handschriften in den Räumen der Bibliothek mit portablen in-situ-Methoden umfassend analysiert. Die Maltechnik wurde mittels Stereo- und Videomikroskop (Zeiss bzw. Keyence) untersucht. Ein Großteil der Farbmittel konnte mittels Vis-Spektroskopie / FORS (Tidas) und RFA (Niton) bestimmt werden (zur Methodik Fuchs 2015, Fuchs, Oltrogge 2018).

Der lange Entstehungszeitraum des Chorbuchkonvoluts mit paralleler bzw. konsekutiver Tätigkeit von Buchmalern unterschiedlicher Ausbildung spiegelt sich nicht nur in stilistischen Besonderheiten der einzelnen Künstler, sondern interessanterweise auch in Maltechnik und verwendeten Farbmitteln. Hier erwies sich vor allem der italienische Immigrant als Vermittler farbtechnischer Innovationen. So ist in den Altenberger Chorbüchern wie in anderen deutschen Handschriften der Zeit Azurit das übliche Blaupigment. Dagegen verwendete Rofferio Azurit deutlich zurückhaltender, sein bevorzugtes blaues Farbmittel war stattdessen Smalte – es ist geradezu sein „Leitpigment“. Obgleich Smalte zu dieser Zeit bereits in Sachsen hergestellt wurde, vermerkt Valentin Boltz noch 1549 in seinem Illuminierbuch,

dass das Farbmittel „gar selten in hoch tütschen Landen“ gefunden werde (Boltz 1549: 77). Rofferio folgte hier also wohl den Traditionen seiner italienischen Ausbildung. Prinzipiell wurden die Farbmittel für derartige Chorbuchprojekte meist zentral vom Kloster-Cellerar besorgt (Oltrogge 2010), da jedoch die übrigen Künstler weiterhin Azurit verwendeten, ist die Frage, ob Rofferio eigene Farbmittel mitbrachte oder darauf bestand, dass seine Spezialwünsche erfüllt wurden. Vielleicht ist aber hier auch ein Indiz für die Klärung der weiterhin offenen chronologischen Probleme der Handschriftenherstellung zu sehen.

Bei den weiteren Farbmitteln besteht eine größere Übereinstimmung zwischen den Buchmalern. Die meisten gehören zum Standardrepertoire der deutschen Buchmalerei des Spätmittelalters und der Renaissance: Zinnober, Mennige, Rotocker, Brasilfarbmittel, Indigo, Kupfergrünpigment, Bleizinngelb, Gelbocker, Braunocker. Von größerem Interesse ist noch ein violetter bzw. rotpurpurner Farbstoff, den Rofferio, vereinzelt aber auch seine Kollegen verwendeten. Die Vis-Analysen zeigen hohe Übereinstimmungen mit Spektren von Flechtenfarbstoffen. Flechtenpurpur war ein geläufiges Farbmittel der spätantiken bis hochmittelalterlichen Buchmalerei, also des 6. – 12. Jahrhunderts. Danach gibt es nur sehr wenige Belege für seine Verwendung, obwohl z.B. die *Rocella tinctoria* L. eine große Rolle in der Textilfärbung der Gotik spielt. Umso interessanter, dass die Buchmaler des 16. Jahrhunderts den Farbstoff wieder verwendeten, was auch Boltz bezeugt, der ihn als *legmos* oder *pers de Flandre* führt (Boltz 1549: 80f.).

Von großer Vielfalt sind die Vergoldungstechniken, neben Pinselgold ist Blattgold in unterschiedlichen Auflagetechniken verwendet worden, so dass mattgoldene neben warm schimmernden und hochglänzenden Partien stehen. Daneben kam als weitere Goldfarbe das Zinndisulfid *Aurum musicum* zur Anwendung. Einige dieser Techniken wurden von allen Künstlern verwendet, andere sind „Spezialitäten“, die charakteristisch für einzelne Buchmaler sind. Zwar lässt sich kein besonderes „italienisches“ Verfahren Rofferios ausmachen, doch bieten die Charakteristika der Vergoldung wichtige Indizien für eine präzisere Klärung der Arbeitsteilung im Skriptorium. Insgesamt bleiben jedoch auch nach der kunsttechnologischen Untersuchung einige Fragen offen, vor allem hinsichtlich der ungewöhnlich langen Herstellungszeiten. Aber auch ikonographische Besonderheiten, wie die merkwürdige Darstellung von Halsbandsittichen in den Rankenverzierungen.



D 33, fol. 282v Randdekor (blaue Kornblume Smalte, grüne Halsbandsittiche in natürlicher Gruppierung), Claudio Rofferio

Untersuchte Handschriften der Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf:

- D 32 – Graduale, pars hiemalis, Altenberg, um 1552
- D 33 – Antiphonale, pars hiemalis, Altenberg, vollendet 1544
- D 34 – Antiphonale, pars hiemalis, Altenberg, 1544 und 1555/56?
- D 35 – Graduale, pars hiemalis, Altenberg, 1544
- D 36 – Antiphonale, pars estivalis, Altenberg, 1547

Literatur:

Boltz 1549: Valentin Boltz: Illuminierbuch. Wie man allerlei Farben bereiten, mischen und auftragen soll. Allen jungen angehenden Malern und Illuministen nützlich und fürderlich. Nach der ersten Auflage von 1549 herausgegeben von C. J. Benziger. München 1913. Reprint Schaan 1982.

Fuchs 2015: Robert Fuchs: Material, Maltechnik, Herstellung und Restaurierung des Papyrus Amenemhet, II. Analysen - Farbanalysen. In: SRaT 28, 2015, S. 154-159.

Fuchs, Oltrogge 2018: Robert Fuchs, Doris Oltrogge: The Dream of Nebukadnezar – Painting technique of the Ottonian Reichenau scriptorium. In: Inside Illumination. Hrg. Lieve Watteuw (im Druck).

Hemfort 2001: Elisabeth Hemfort: Monastische Buchkunst zwischen Mittelalter und Renaissance. Bergisch Gladbach 2001

Oltrogge 2010: Doris Oltrogge: „Pro lazurio auricalco et alii correquisitis pro illuminatione“. The Werden accounts and some other sources on the trade of manuscript materials in the Lower Rhineland and Westfalia around 1500. In: Trade in Artists' Materials: Markets and Commerce in Europe to 1700. Hrg. Jo Kirby, Susan Nash, Joanna Cannon. London 2010, S. 189–198.

Siebert, Liewert 2015: Irmgard Siewert, Anne Liewert (Hrg.): Die mittelalterlichen Handschriften und Fragmente der Signaturengruppe D in der Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf. Beschrieben von Katrin Janz-Wenig, Monika E. Müller, Gregor Patt. Wiesbaden 2015.

SELTENE PIGMENTE IN WANDMALEREIEN IM NORDOSTEN BRANDENBURGS - NACHWEIS, HERKUNFT UND VERÄNDERUNGEN

FRANK SCHLÜTTER¹, MARTIN ZIEMANN², UTE JOKSCH³

¹*MPA Bremen, Paul-Feller-Str. 1, 28199 Bremen, schluetter@mpa-bremen.de*

²*Universität Potsdam, Inst. f. Geowissenschaften, Karl-Liebknecht-Str. 24/25, 14476 Potsdam,
ziemann@geo.uni-potsdam.de*

³*Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg, Postfach 601462 14414 Potsdam,
u.joksch@spsg.de*

Einleitung

Eine der Aufgaben im Rahmen des Projektes *Entwicklung modellhafter Erhaltungskonzepte durch Erfassung und Monitoring anthropogen umweltgeschädigter mittelalterlicher Wandmalereien im Nordosten Brandenburgs* (gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Laufzeit 2013-2017) bestand in der Erfassung der verwendeten Pigmente sowie deren Veränderungen. Hierfür wurden die Wandmalereien des Triptychons, des Nordportals und der Mondsichelmadonna der Marienkirche Frankfurt/Oder, die Malereien in der Sakristei und auf der Südwand im Kirchenschiff der Franziskanerklosterkirche Angermünde, die Wandmalereien im Refektorium und im Fürstensaal im Kloster Chorin sowie eine Malerei in der Maria-Magdalena-Kirche in Eberswalde mit pRFA (portable RFA), REM/EDX (Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse) und Ramanspektroskopie untersucht. Eine komplette Darstellung der Methoden, Analysen und Ergebnisse ist Inhalt des Arbeitsheftes 47 des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologischen Landesmuseums [BLDAM 2017]. Es wurden mehrheitlich die in Romanik und Gotik üblichen Pigmente nachgewiesen, wie roter und gelber Ocker, grüne Kupferpigmente, Mennige, Massicot, Zinnober und Azurit – und in vielen Fällen auch die typischen Pigmentveränderungen, wie die Bildung von Plattnerit als Ursache der Verschwärzung von bleihaltigen Pigmenten [BLDAM 2009]. Darüber hinaus konnten bisher die in Brandenburg nicht nachgewiesene Pigmente Vivianit und Vanadinit gefunden werden. Als seltenes Umwandlungsprodukt wurde Cumengeit identifiziert. Im Folgenden werden die analytischen Nachweise beschrieben.

Vivianit

Vivianit ist ein häufig vorkommendes, blaues Eisen(II)-Phosphat mit der Formel $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die Verwendung als Pigment ist bereits für die Antike belegt. In mittelalterlichen Wandmalereien fand es hauptsächlich in England und Mitteleuropa Verwendung. Im Rahmen des Projektes konnte Vivianit an insgesamt 10 Pigment-Proben aus den Wandmalereien der Maria-Magdalena-Kirche in Eberswalde, der Marienkirche Frankfurt (Oder) und der Franziskanerklosterkirche Angermünde nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgte übereinstimmend mit pRFA, Polarisationsmikroskopie, REM/EDX und

Ramanspektroskopie. Die *Abb. 1* zeigt die typische Morphologie des Vivianits im REM und *Abb. 2* das zugehörige EDX-Spektrum mit den charakteristischen Peaks von Eisen und Phosphor.

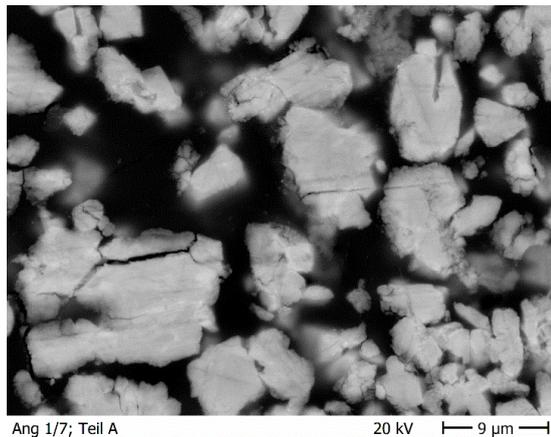


Abb. 1:
Vivianitkristalle (Probe Ang 1/7, Angermünde)

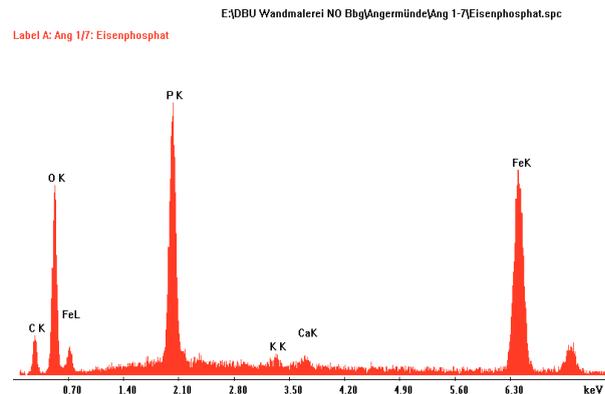


Abb. 2:
Elementspektrum der Vivianitkristalle in *Abb. 1*. Eisen (Fe) und Phosphor (P) sind die charakteristischen Elemente

Gemeinsames Merkmal aller Vivianit-Malereien ist, dass die heute wahrnehmbaren Farbtöne - Gelb, Graugrün, Graublau, Grau, Olivgrün - nicht den ursprünglichen künstlerischen Intentionen (Blautöne) entsprechen, sondern das Ergebnis von Veränderungen am Vivianit-Pigment sind. Im gegenwärtigen Zustand dominieren an den Sternen und Lilienumrahmungen der Gewölbmalereien in der Sakristei der Franziskanerklosterkirche Angermünde graue oder graugrüne Farbtöne des Vivianits, stellenweise sind auch Umwandlungen in Gelb erkennbar. In Eberswalde haben ausschließlich Umwandlungen in Gelb stattgefunden. Am Greiffenpfilschen Erbbegräbnis in der Marienkirche Frankfurt/Oder hat sich der Vivianit, wie in Angermünde, in einen grau-grünlichen Farbton verändert. Im REM ließen sich für die verschiedenen Farbtöne weder morphologische Charakteristika noch Unterschiede in der Elementzusammensetzung nachweisen. In der Literatur werden Oxidationsprozesse als Ursache angenommen [HERM 2009 und STEGE ET AL. 2009]. Es ist jedoch nicht nachvollziehbar, unter welchen Bedingungen dabei Gelbtöne oder Graugrüntöne aus dem Blau entstehen können.

Vanadinit

Vanadinit ist ein gelbes Bleimineral mit der Formel $Pb_5(VO_4)_3Cl$. In der Wandmalerei ist die Verwendung von Vanadinit bisher nicht beschrieben worden. In den Malereien der Sakristei in der Franziskanerklosterkirche Angermünde sowie im Fürstensaal und im Refektorium des Klosters Chorin konnte jedoch durch REM/EDX- und ramanspektroskopische Untersuchungen Vanadinit eindeutig als Gelbpigment nachgewiesen werden (*Abb. 3 und 4*). Eine sekundäre Entstehung von Vanadinit als Pigmentveränderung kann ausgeschlossen werden – hierfür hätten Vanadium-haltige Fluide über längere Zeit auf die Wandmalerei einwirken müssen. Es wäre zu diskutieren, ob das Vanadinit zufällig oder absichtlich bei der Malerei verwendet worden ist. Zufällig hieße, dass Vanadinit unbeabsichtigt in das eigentliche, gelbe (Blei-) Pigment geraten ist und dann mit vermalt wurde. Dann hätte aber der Vanadinit alle Herstellungsstufen vom Bleierz über Blei und Bleiweiß bis zum Massicot überstehen müssen, was unwahrscheinlich ist. Außerdem befindet sich nicht nur vereinzelt ein Vanadinitkörnchen

in einer Malschicht aus einem oder mehreren anderen, gelben Pigmenten, sondern Vanadinit bildet weitgehend die gelbe Malschicht.

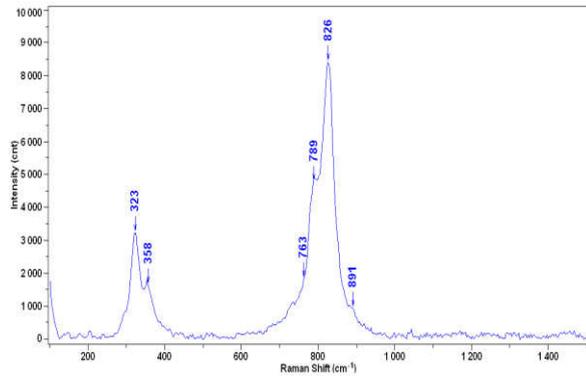


Abb. 3:
Vanadinit-Ramanspektrum, aufgenommen an der Probe Cho 1/4 (Kloster Chorin, Refektorium)

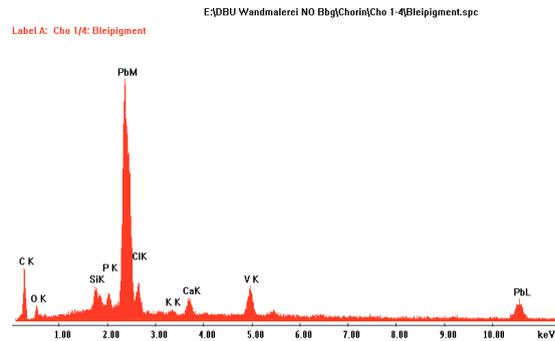


Abb. 4:
Elementspektrum des Vanadinit : Blei (Pb), Vanadium (V) und Chlor (Cl) sind die charakteristischen Elemente.

Cumengeit

Das blaue Mineral Cumengeit ($\text{Pb}_{21}\text{Cu}_{20}(\text{OH})_{40}\text{Cl}_{42} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wurde bislang nur in wenigen Wandmalereien nachgewiesen und in diesen Fällen meist als primärer Bestandteil – also als Pigment – interpretiert (HOYER 2009, SETZER 2013). In den analytischen Untersuchungen, die im Rahmen des Projektes vorgenommen wurden, konnte Cumengeit an einer Probe aus der Franziskanerklosterkirche Angermünde (*Abb. 5*) und an zwei Proben vom Triptychon der Marienkirche Frankfurt/Oder (*Abb. 6*) nachgewiesen werden. Charakteristische Nachweiskriterien sind die Elemente Pb, Cu und Cl in der EDX-Analyse sowie ein eindeutiges Ramanspektrum.

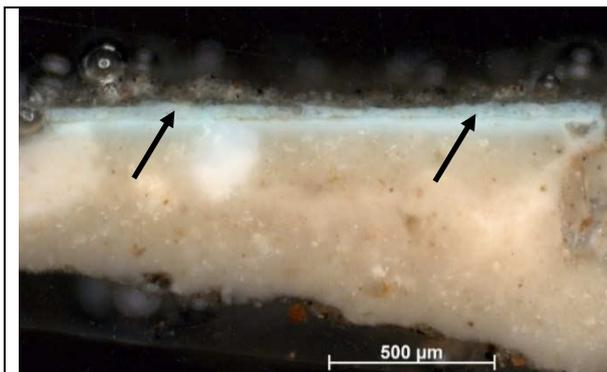


Abb. 5:
Cumengeit (türkisfarbene Schicht, Pfeile) als Sekundärbildung unter einer Gips-Kruste (Probe Ang 1/2, Angermünde), Foto F. Mucha

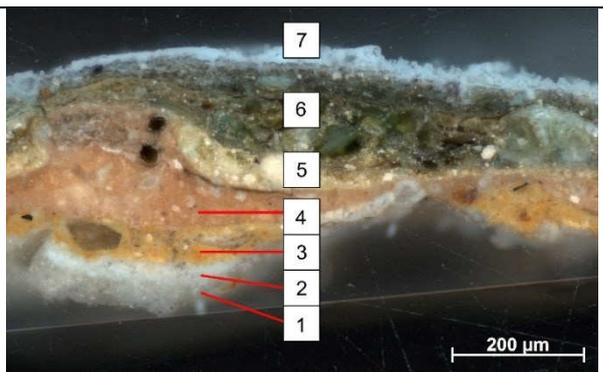


Abb. 6:
Cumengeit (türkisfarbene Schicht 7) als Sekundärbildung an der Oberfläche einer Fassung (Probe Mik c04, Frankfurt/O.), Foto F. Mucha

Die Interpretation als Sekundärbildung beruht auf dem REM/EDX-Nachweis der ursprünglichen Pigmente bzw. deren Relikte in der unmittelbaren Umgebung des Cumengeit, z.B. Bleizinnigelb und ein Kupfer-Pigment (vermutlich Azurit) in Angermünde (*Abb. 7*). Ramanspektroskopisch konnten sowohl

Cumengeit als auch Azurit nachgewiesen werden. Außerdem liefert die Lage der Schicht in der Fassung meist eindeutige Hinweise auf eine Sekundärbildung (Schicht 7 in Abb. 6).

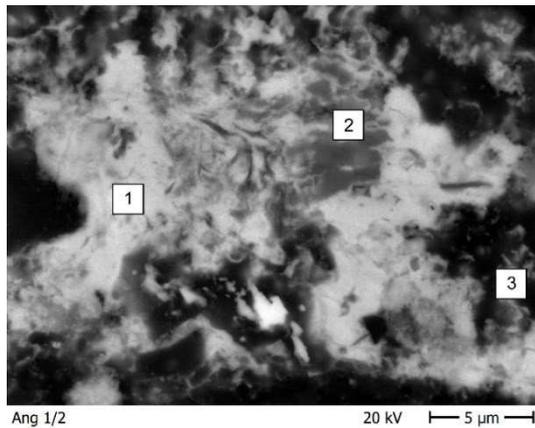


Abb. 7:

Detail der türkisblauen Malschicht der Probe Ang 1/2 (Franziskanerklosterkirche Angermünde, Weltenrichter-Darstellung). Die Morphologie deutet auf starke sekundäre Veränderungen in der Malschicht. Markierung 1: Blei (Pb) - Kupfer (Cu) - Chlorid (Cl), (Cumengeit); Markierung 2: Kupferpigment-Relikt (vermutlich Azurit), Markierung 3: Bleizinnigelb [REM-RE-Aufnahme am Querschliff]

Zusammenfassung

Durch REM/EDX-Untersuchungen und Ramanspektroskopie konnten ein bislang noch nicht in Wandmalereien festgestelltes gelbes Bleipigment (**Vanadinit**) sowie erstmalig die Verwendung von **Vivianit** im Nordosten Brandenburgs nachgewiesen werden. Als möglicher Herkunftsort kommt für beide Pigmente das Erzgebirge in Frage. Zu diskutieren sind mögliche Ursachen der vielfältigen farblichen Veränderungen, denen Vivianit offensichtlich unterliegt. Das Mineral **Cumengeit** wurde als Sekundärbildung interpretiert. Voraussetzung für die Entstehung sind die gleichzeitige oder unmittelbar angrenzende Verwendung von Cu- und Pb-Pigmenten sowie die Anwesenheit von Chlorid (als Salzbelastung oder als Nebenbestandteil der Pb-Pigmente). Die Cumengeitbildung an Wandmalereien entspricht grundsätzlich der natürlichen Entstehung in den Oxidationszonen von Cu-/Pb-Lagerstätten.

Quellen:

- BLDAM 2009:** Umweltbedingte Pigmentveränderungen an mittelalterlichen Wandmalereien. Arbeitsheft 24 des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologisches Landesmuseum, BLDAM (Hrsg.), Wernersche Verlagsgesellschaft, Worms 2009
- BLDAM 2017:** Erfassen, Erforschen und Erhalten – Monitoring mittelalterlicher Wandmalereien. Arbeitsheft 47 des BLDAM (Hrsg.), Wernersche Verlagsgesellschaft, Worms 2017
- HERM 2009:** Herm, C.: Zur Alterung von Vivianit an mittelalterlichen Wandmalereien aus Sachsen-Anhalt. In: Umweltbedingte Pigmentveränderungen an mittelalterlichen Wandmalereien, Arbeitsheft 24 des BLDAM, S.99ff, Wernersche Verlagsgesellschaft, Worms 2009
- HOYER 2009:** Hoyer, S.: Die Wandmalereien der Dominikaner in Bamberg. Kunsttechnologische Analyse des Malereibestandes und beispielhafte Vermittlung komplexer Zeitschichten. Dissertation Otto-Friedrich-Universität Bamberg 2009
- SETZER 2013:** Setzer, S.: Die Wandmalereien der Bildfelder an der Nordwand in der ehem. Peterskirche in Lindau am Bodensee. Diplomarbeit TU München, 2013
- STEGE ET.AL. 2009:** Stege, H., Klaas, J., Zizak, I., Burghammer, M., Kutzke, H.: Ursachen der Farbveränderungen von Vivianit in der Tafel- und Fassmalerei. In: Umweltbedingte Pigmentveränderungen an mittelalterlichen Wandmalereien, Arbeitsheft 24 des Brandenburgischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologischen Landesmuseums, S.103ff, Wernersche Verlagsgesellschaft, Worms 2009

**TOW PRECIOUS MANUSCRIPTS CLAIMING ATTENTION: CODICES
MILLENARIUS MAIOR AND MILLENARIUS MINOR (KREMSMUNSTER
ABBEY, AUSTRIA) INVESTIGATED BY NON-DESTRUCTIVE AND
COMPLEMENTARY METHODS**

MANFRED SCHREINER¹, BERNADETTE FRUEHMANN¹, FEDERICA CAPPA¹,
WILFRIED VETTER¹, FATHER PETRUS²

¹*Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna,
Schillerplatz 3, 1010 Vienna, Austria*

²*Kremsmünster Abbey, Stift 1, 4550 Kremsmünster, Austria*

Two precious Carolingian manuscripts kept in the library of Kremsmünster Abbey in Upper Austria were subject of investigation. The well-known Codex Millenarius Maior (Inv. No. CC Cim 1, Fig. 1a) and Codex Millenarius Minor (Inv. No. CC Cim 2, Fig. 1b) were studied within the framework of the Centre of Image and Material Analysis in Cultural Heritage (CIMA) in Vienna. These manuscripts are famous for their precious and colorful miniatures of a very early medieval period. Conferring to the origin and history of Carolingian art it was meant to be an artistic style which is outstanding in contrast to the others of former periods. The successors at this time wanted to establish cultural cohesion and political stability all over the empire. This led to the flowering of culture known as the Carolingian renaissance, which had its prosperity between 780 – 860 A.C. [1]. Luxury Carolingian manuscripts were intended to have treasure bindings like ornate covers in precious metal set with jewels around central carved ivory panels.

With a fascinating past the two manuscripts are a prominent example for the application of the new Carolingian style. According to historical tradition, in 1777 the papal nuncio Giuseppe Garampi attended the 1000th anniversary celebration of the Abbey. When he got aware of the older of the two codices, he proclaimed: "Vere hicce millenarius codex est!". Although his dating later proved to be somewhat too early, his proclamation led to the name of codex CC Cim 1. Codex Millenarius Maior (henceforth: MMA) is a Gospel plenary, containing the complete text of the four Canonical Gospels [2]. They are preceded by the usual canon tables and introductory texts. Usually, it is assumed that it originates from the scriptorium of Mondsee Abbey not far from Kremsmünster [3].

As is known, MMA is especially famous for its four double-sided evangelist miniatures before their respective Gospel [4]. On the writing desk of the evangelists, the incipit of the corresponding Gospel is cast in fine minuscule, which is significant for the dating. Apart from that, the decoration of the book is limited to the initials at the beginning of each gospel. Due to the first Ottoman siege of 1529, the metal applications of the last known medieval binding had to be fused in order to enable the

monastery to pay the tax levied by the emperor to finance the war. A new cover made of pressed and partly gilded silver with 26 stones was given to the codex before the year 1600 under Abbot Johannes Spindler (1589-1600). Central is the figure of the Lord of the World, to whom Kremsmünster Abbey has been dedicated since its foundation (Fig 1a). For this codex it is not clear if relics were inscribed during the making. Even today, MMA is still in liturgical use. In remembrance of the monastery's founder, a solemn requiem is held every year on the 11th of December, in which the Gospels are sung from MMA.

In contrast to MMA, the younger Codex Millenarius Minor (henceforth MMI) is no longer in practical use except for rare exhibitions [5]. This manuscript represents a plenary in Carolingian minuscule. It is commonly dated to the last quarter of the ninth century and was given to the monastery under Abbot Snelpero (888-893). Of the miniature paintings only Saint Mark is completely preserved, while the bottom part of Saint John's miniature is lost. Here, too, the decoration of the book is limited to the initials at the beginning of the Gospels. Completely preserved are the canon tables at the beginning of the book. The cover of MMI resembles the one of MMA. Instead of the redeemer, however, the front cover shows a representation of Saint Mary with Child (Fig. 1b). Between the silver panel and the wooden covers some relics are stored, including those of the monastery's patron Agapitus. These relics were inscribed in the 13th century. In the inventory of the relics dating from the 10th/11th century, also present in the codex, Agapitus is not mentioned.

The aim of our studies was the material identification (pigments and inks) used for the artistic design of the two codices in order to gain a better understanding of their evolution and their provenance and the identification of relics in the cover of MMA. Furthermore, the identification of chalk and thus the possible correlation with a scriptorium is another point of interest. The instrumentation available in the CIMA laboratories allowed performing in situ measurements using non-invasive analytical methods. Since the two codices were studied during different phases of the project, different analytical techniques were accessible for the analyses. As these codices were only available for the investigations in a limited period of time, it was not possible to do all examinations that would have been necessary, and it was essential to focus on capable methods. Our investigations comprised a combination of several complementary methods: X-ray Fluorescence analysis (XRF) was used for elemental analysis, Fourier Transform Infrared spectrometry in the reflection mode (rFTIR) and Raman spectrometry were performed in order to obtain compound specific information. For the investigation of the cover X-ray radiography could be carried out.

Thus, codex MMI was analyzed by XRF and rFTIR spectrometry, whereas XRF and Raman spectrometry were applied in the case of codex MMA. XRF was always carried out first to classify the elements present in the areas of interest and give preliminary information for the interpretation of the compound specific data to be gained in the complementary analyses [6, 7].

Results and Discussion

X-ray radiography was performed in order to get an answer to the question concerning the relics in the cover of MMA. The radiograph of this examination, presented in figure 1a (right side) clearly depicts that there are no pieces indicating relics between the silver cover and the wooden panel.



Fig. 1: The magnificent (secondary) covers of the Codices Millenarius Maior with its X-ray radiograph (a) and Millenarius Minor (b). The silver plates are partly gilded and decorated with precious gemstones. Codex Maior shows the Lord of the World with the four evangelists, where no relics were found. The cover of the Codex Millenarius Minor is decorated with a representation of Saint Mary with Child surrounded by four angels.

For the characterization of the parchment only rFTIR spectrometry provided some information about the manufacturing process and treatment of the different folios, e.g., the identification of calcium carbonates and silicates on the surface of the parchment. CaCO_3 is an indicator for the liming of the animal skin as well as the whitening of the parchment; the silicates are due to polishing the surface with pumice. The identification of chalk was achievable with rFTIR, but the correlation with a special region was not possible.

The combination of XRF and Raman spectrometry enabled the characterization of the black/brown inks in the text as iron gall ink (Fig. 2a) as well as vermilion and red lead as red inks in the initials of both codices. In some of the black/brown inks oxalates were detected by rFTIR, which indicates degradation of the binding media by mold fungi (Fig. 2b). The use of complementary methods allowed the identification of typical pigments in illuminations such as lead white, orpiment/realgar, red lead, vermilion and red iron oxides as well as azurite and indigo, together with the rather rare copper chloride hydroxide. Furthermore, in both gospels the application of metal leaves as well as powders made of silver-copper and gold-copper alloys could be determined by XRF on several folios. The experimental results showed as well that the same palette was used throughout the entire codex. A comparison of all identified pigments in both codices is summarized in table 1.

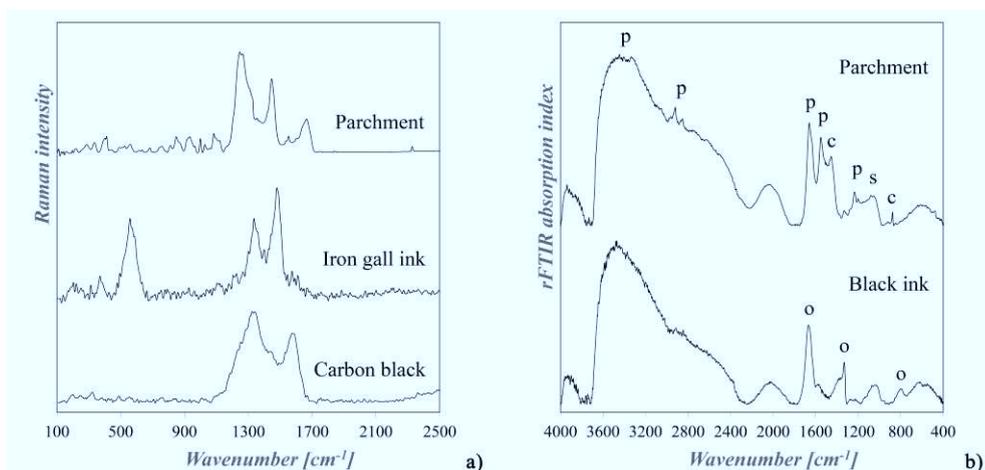


Fig. 2: a) Raman spectra of parchment, iron gall and carbon black inks in comparison. Raman spectroscopy allowed the detection and identification of the black/brown inks applied on parchment substrate. b) The main bands in the rFTIR spectrum measured on the writing support derive from parchment (p), calcium carbonate (c) and silicate (s), whereas the spectrum obtained from black ink shows that oxalates (o) have formed in this area.

Table 1: Identified pigments in the illuminations of the investigated codices. Due to rFTIR and Raman spectrometry a clear identification of similar pigments was not always possible; therefore, the chemical formulas are not mentioned.

Color	Codex Millenarius Maior	Codex Millenarius Minor
white	lead or calcium based pigments	lead white (2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂)
yellow	orpiment/realgar as well as iron oxide	orpiment/realgar as well as iron oxide
orange	minium (= red led, Pb ₃ O ₄)	minium (= red led, Pb ₃ O ₄)
red	minium (= red led, Pb ₃ O ₄)	vermilion (HgS)
dark red	iron oxide / ochre	iron oxide (FeO(OH))
blue	azurite (Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂)	lapis lazuli (Na _{8...10} [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]S _{2...4})
dark blue	indigo (C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂)	
green	copper based green pigment	copper(II)-hydroxyl chloride (Cu ₂ Cl(OH) ₃)
brown	iron based brown pigment (brown ochre)	iron based brown pigment (brown ochre)

References:

- [1] Krenn M, Winterer C: Mit Pinsel und Federkiel: Geschichte der mittelalterlichen Buchmalerei. WBG, Primusverlag, Darmstadt 2009.
- [2] Holter K, Neumüller W: Der Codex Millenarius. In: Forschungen zur Geschichte Oberösterreichs Band 6, Linz: Oberösterreichisches Landesarchiv 1959.
- [3] Neumüller W: Der Codex Millenarius und sein historischer Umkreis. In: Jahresbericht des Stiftsgymnasiums Kremsmünster 1960, 7-49.
- [4] Holter K, Neumüller W: Markus und der Löwe. Die Evangelisten und ihre Symbole im Codex Millenarius. Graz: Akademische Druck- und Verlagsanstalt (ADEVA) 1977.
- [5] Fill H: Katalog der Handschriften des Benediktinerstiftes Kremsmünster. I. Von den Anfängen bis in die Zeit des Abtes Friedrich von Aich (ca. 800-1325). Wien: ÖAW, phil.-hist. Klasse, Denkschriften 166. Veröffentlichungen der Kommission für Schrift- und Buchwesen des Mittelalters II.3.1 1984.
- [6] Guedes A, Prieto AC: Raman Spectroscopy for the Characterisation of Inks on Written Documents. In: Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science, editor Chalmers JM, Edwards HGM, Hargreaves MD Weinheim: Wiley 2011.
- [7] Derrick M, Stulik D, Landry JM: Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Los Angeles: The Getty Conservation Institute 1999.
- [8] Frühmann B, Cappa F, Vetter W, Schreiner M, Father Petrus: Multianalytical Approach for the Analysis of the Codices Millenarius Maior and Millenarius Minor in Kremsmuenster Abbey, Upper Austria. Heritage Science, 2018, DOI :10.1186/s40494-018-0176-3 (in press).

**INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER
HISTORISCHEN FARBSTOFFSAMMLUNG DER HOCHSCHULE
NIEDERRHEIN**

YASMINE SCHULENBURG¹, JOCHEN S. GUTMANN², JÜRGEN SCHRAM³

¹*Hochschule Niederrhein: Fachbereich Chemie – Instrumentelle und Umweltschutzanalytik,
Frankenring 20, 47798 Krefeld, yasmine.schulenburg@hs-niederrhein.de*

²*Universität Duisburg-Essen: Fakultät Chemie – Physikalische Chemie,
Universitätsstr. 5, 45141 Essen, jochen.gutmann@uni-due.de*

³*Hochschule Niederrhein: Fachbereich Chemie – Instrumentelle und Umweltschutzanalytik,
Frankenring 20, 47798 Krefeld, schram@hs-niederrhein.de*

Ausgangspunkt und Hauptforschungsgegenstand der hier vorgestellten Untersuchungen ist die Historische Farbstoffsammlung der Hochschule Niederrhein. Zustande kam diese Sammlung, indem von der farbstoffproduzierenden Industrie Proben mit dem Auftrag eingesandt wurden, eine passende Färberezeptur zu entwickeln oder die Färbereigenschaften für bestimmte textile Materialien, wie z. B. Seide, zu testen. Seit den 1860er Jahren wurde der Bestand in den Vorgängereinrichtungen der Hochschule wie der Königlichen Webeschule oder der Färberei- und Appreturschule kontinuierlich aufgebaut und umfasst mit über 10.600 Farbmittelgebänden sowie entsprechenden Farbmusterbüchern der jeweiligen Gestehungszeit nahezu alle Farbstoffeigenschaften der deutschen chemischen Industrie bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts. Damit ist die Hochschule Niederrhein heute im Besitz der größten und ältesten Sammlung dieser Art, die außerdem die Entwicklung der synthetischen Farbstoffe und der Chemieindustrie nahezu lückenlos dokumentiert, da fast alle großen Chemiekonzerne ihre Wurzeln in der Farbstoffproduktion haben.

Diese naturwissenschaftlich interessante Entwicklung nachzuvollziehen ist Teil des vom BMBF geförderten Projektes „Weltbunt“, in welchem die Hochschule Niederrhein mit weiteren Forschungseinrichtungen und Museen als Partner zusammenarbeitet. Der Fokus liegt auf der Erforschung und Darstellung der Interdependenzen zwischen chemischer Innovation, wirtschaftlicher Umsetzung in der Textilindustrie und Wandel in Mode und Alltag der Gesellschaft. Hierzu werden neben den Farbstoffen als Ausgangsstoff auch Farbmusterbücher und gefärbte Textilien als fertige Produkte betrachtet. Hauptaugenmerk wird dabei auf der Zeit vor dem 1. Weltkrieg liegen, da bei Objekten aus den Jahren danach durch Zusammenschlüsse der Unternehmen und Bildung von Interessengemeinschaften nur schwer zwischen den einzelnen Herstellern differenziert werden kann.

An der Hochschule Niederrhein als Projektleitung wird als Schwerpunkt die Forschung zur Geschichte der Chemieindustrie anhand der Historischen Farbstoffsammlung gesetzt. Zudem soll eine Datenbank aufgebaut werden, die neben den musealen Kenndaten zu den Gebinden auch die Ergebnisse von Analysen der Farbstoffpulver selbst enthält. Hierzu wird eine chemische Charakterisierung der Farben durchgeführt; dies geschieht unter Verwendung der Infrarotspektroskopie (IR).

Zu Beginn des Forschungsvorhabens steht die Auswahl der bestgeeignetsten Probenvorbereitung sowie des genauen Messsystems, um im späteren Verlauf des Projektes eine Vergleichbarkeit der Spektren zu gewährleisten. Bei der Probenvorbereitung besteht die Möglichkeit, einen Kaliumbromid (KBr)-Pressling aus dem Farbstoff herzustellen oder mit einer Pulverschüttung desselben zu arbeiten. Bezüglich des Messsystems stehen drei Alternativen zur Auswahl: Aufnahme eines Transmissionsspektrums im FTIR (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskop) bzw. Aufnahme von Absorptionsspektren entweder unter Verwendung einer ATR-Einheit (abgeschwächte Totalreflexion) oder eines IR-Mikroskops. Insgesamt ergeben sich durch Kombination der einzelnen Optionen fünf mögliche Messmethoden, die mit einigen exemplarischen Farbstoffen erprobt werden. Beispielhaft für diese Messreihe sind in Abb. 1 die fünf resultierenden Spektren für Naphtholgelb S (ein Produkt der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld, Datierung ca. 1881 - 1904) dargestellt.

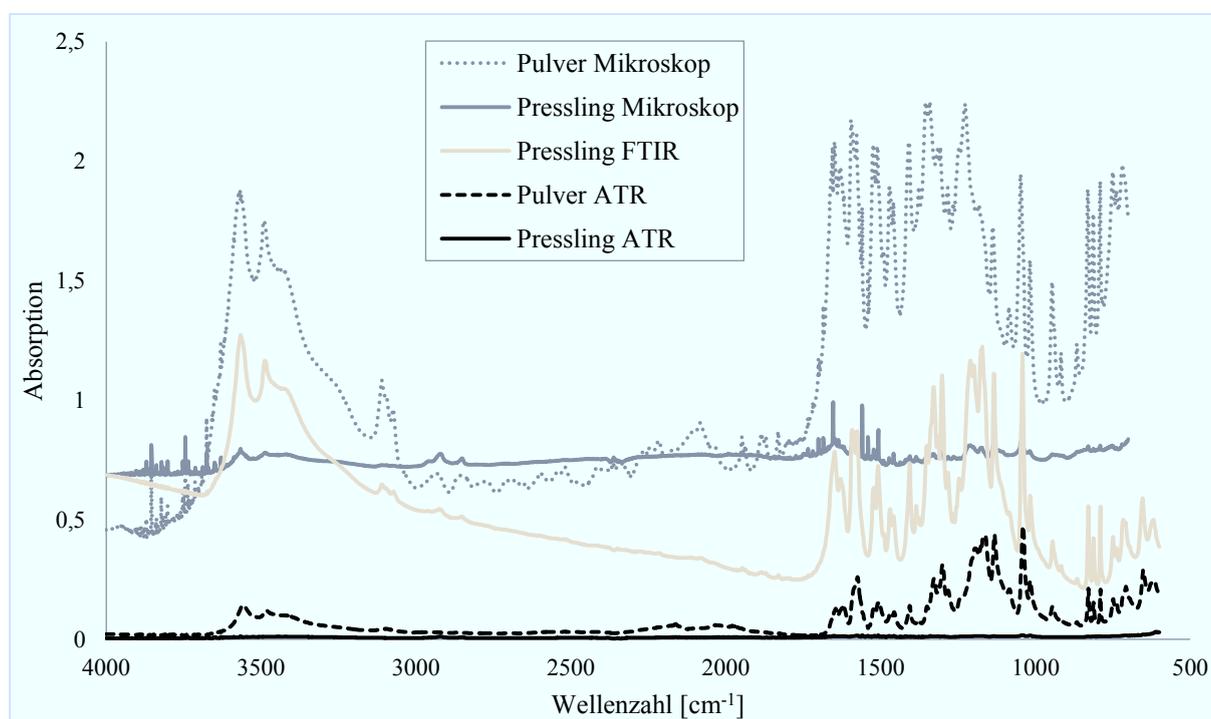


Abb. 1: Vergleich der fünf möglichen Messmethoden anhand der einzelnen IR-Spektren für Naphtholgelb S (Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.)

Zusätzlich wird mit Hilfe einer modernen Spektrendatenbank ein Abgleich mit dem KBr-Spektrum von *Naphthol Yellow S* als Referenz durchgeführt und die sich ergebenden Scores gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass bei Verwendung von Presslingen im Mikroskop und mit der ATR-Einheit unabhängig vom eingesetzten Farbstoff keine ausreichende Signalintensität erzielt wird. Für die Transmissionsmessung des KBr-Presslings hingegen spricht, dass eine Lagerung der Proben und eine Variation der Farbstoffkonzentration möglich sind. Bei dem Einsatz von Pulver im Mikroskop können zusätzlich (vergrößerte) Fotoaufnahmen des Farbstoffes gemacht werden; außerdem wird eine höhere Empfindlichkeit im Spektrum erreicht. Gleiches gilt für eine Pulverschüttung in der ATR-Einheit, durch diese Vorgehensweise ergibt sich jedoch ein größerer Reinigungsaufwand nach der Analyse. Daher soll im Weiteren mit diesen zwei komplementären Messmethoden gearbeitet werden: KBr-Pressling im FTIR (Transmission) und Pulverschüttung im Mikroskop (Absorption).

Bisher wurden ausschließlich Rohdaten betrachtet. Für eine Vergleichbarkeit der Spektren muss daher noch eine Untersuchung zur möglichen Spektrenkorrektur durchgeführt werden. Im Anschluss daran sollen dann zunächst Proben einiger bedeutender „Meilensteine“ der Farbstoffgeschichte analysiert werden, z. B. Fuchsin, Alizarin oder Indigo. Interessant wird auch die Betrachtung und Unterscheidbarkeit von Farbstoffen gleicher bzw. ähnlicher Bezeichnung, aber unterschiedlicher Hersteller, sein. Angestrebt werden außerdem Erkenntnisse über eingesetzte Rohstoffe, Synthesewege und eventuelle Kontaminationen. Durch den Spektrenvergleich soll es auch möglich werden, Farbstoffmischungen zu identifizieren. Mit dem Aufbau der eigenen Spektrendatenbank soll dann die Brücke geschlagen werden zwischen den reinen Farbstoffen, ihren färbenden Reaktionsprodukten, die samt Rezepturen in den Musterbüchern zu finden sind, und den gefärbten Textilien.

**SURFACE-ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY (SERS) IN PRACTICE.
IMPLEMENTATION OF A NEW METHOD FOR COLORANTS
CHARACTERIZATION IN MUSEUM LABORATORIES**

CLARIMMA SESSA, HEIKE STEGE

*Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Str. 29, D-80799 München
clarimma.sessa@doernerinstitut.de*

Introduction

Knowledge about the presence of natural and synthetic organic colorants on artworks is extremely valuable, not only to address queries about the historical context and chronology of the work as well as the studio practice of a specific artist, but also to identify non-original materials in order to reveal retouches or forgeries. Moreover, the analysis of dyes and pigments is relevant for the long-term preservation of artworks because many colorants are unstable under prolonged light exposure or sensitive to solvent cleaning. Due to their high tinting strength, organic colorants are usually present in very low concentrations and mixed with other substances, which poses a substantial analytical challenge. Application of destructive techniques such as HPLC and Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of valuable artworks is often limited because of the necessity to preserve their physical integrity. Unfortunately, the currently available non-invasive methods, such as UV-VIS spectroscopy exhibit a rather poor specificity and thus offer only limited analytical value for assessing the composition of the complex matrices found in many artworks. During the last decades, great efforts have been undertaken to develop minimally invasive techniques for the analysis of organic colorants. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) has been demonstrated to be a very powerful tool for the ultrasensitive and highly selective detection of organic colorants in cultural heritage (CH) applications.¹ The advantage of SERS with respect to classical Raman spectroscopy is its ability to amplify Raman scattering and quench fluorescence signals by absorbing the colorant on specially prepared nanosized metal substrates, such as silver colloids.²

Selection of the SERS substrate

For the implementation of the new method in our museum laboratory, the first objective was to select a stable, reproducible as well as easy-to-produce metal substrate. Thus, we first studied two different silver colloids synthesized using the reducing agents sodium citrate (Lee-Meisel method)³ and hydrochloric hydroxylamine (Leopold-Lendl method).^{4,5} The properties of these colloids were tested by investigating a selection of 25 synthetic organic dyes and pigments that belong to different chemical classes. Furthermore, the sensitivity of the colloids and the reproducibility of the different measurements were assessed in terms of the Raman shift and signal intensity. It is important to take

into account that enhancement of the Raman signal is influenced by the localized plasmon resonance on the silver nanoparticles as well as by the chemical affinity and molecule orientation on the metal substrate. The results revealed significant differences in terms of stability and reproducibility. The citrate-reduced substrate (Lee and Meisel procedure) showed a low reproducibility through the different batches, in terms of particle size distribution and plasmon absorption maximum, but good stability over time. In comparison, the hydroxylamine-reduced nanoparticles (Leopold and Lendl procedure) presented good reproducibility through the different batches and a less time-consuming synthesis, but limited stability over time. We observed stability for three weeks if stored at 4 °C and not exposed to light. The results shows that SERS spectra of triarylcarbonium (BV 14, BG 1, AB 110, AB 83, PB 1, PG 1) and xanthene colorants without halogen substituents (BV 10, PV 1, BR 1, PR81) as well as the nitro dye AY 24 were very reproducible with both colloids. However, others, such as brominated xanthene dyes (AR 87, AR 91), thioindigo pigments (PR 88, PR 181) and anthraquinone colorants, may present different spectral features depending on the colloid used, which should be taken into account when interpreting unknown spectra. The hydroxylamine-reduced colloid, besides being a reproducible and easy-to-produce SERS substrate, gave satisfactory spectra with all the SERS-active dyes and pigments that were examined. Its synthesis does not require specific and/or expensive equipment and is relatively fast (about 30/40 min). Thus, we assume that the hydroxylamine-reduced substrate was the best choice for our laboratory and for the creation of a feasible SERS database for artists colour characterization. More detailed information about the comparison of the two substrates were published in *Sessa et al. 2018*⁵.

Capabilities and limitations of the method as well as practical observations about its application in CH are discussed for different case studies.

Synthetic organic pigments in historical artists' colours

Both Raman and SERS were applied to historical charts of commercial artists' colours in different media produced by different companies being part of "*Das Deutsche Farbenbuch*" dated 1923-25. The water colour chart „Turm“ by Redeker & Hennis A.-G., Nürnberg⁶ is a particularly interesting example of how normal Raman and SERS can be complementary. SERS allowed to obtain spectra of synthetic organic pigments whose Raman spectra were poor or overwhelmed by fluorescence. Pigment Red 172, namely the lake of Acid Red 51 (xanthene lake), was found on the hue labelled "*Rosalack*", Pigment Violet 5 (anthraquinone lake) on the "*Violett*" and Pigment Violet 3 (Triarylcarbonium pigment) was detected on the hues labelled "*Neutraltinte*". The hue labelled "*Krapplack*" resulted to be a cochineal-based pigment and not an alizarin-based lake as the name suggests. The "*Payne's Grey*" hue resulted to be a mixture of indigo and Pigment Violet 3, which were detected with Raman and SERS, respectively. As a matter of fact, the application of the two approaches can be key to identify different components of a complex mixture.

Light-aged synthetic organic textile dyes

As aforementioned, synthetic organic colorants, in particular the first that were introduced into the colour market, are often sensitive to light and may be affected by fading and photo-degradation phenomena. The chemical instability of these compounds is a major concern among museum professionals and currently one of the Joint Research subjects of the European Project IPERION CH⁷. In this context, we tested SERS for the analysis of wool yarn coloured with different synthetic organic dyes, which were artificially light-aged (see example in Figure 1a). For each dyes one of the yarn was conserved as reference at a time exposure zero. Few fibres were analysed by means of Raman/SERS with and without extraction. The Raman spectra were overwhelmed by fluorescence and the identification of the dye was difficult. The SERS spectra recorded directly onto the fibres that were not exposed were quite easy to obtain, whereas the measurements on the exposed/faded samples were not always successful. The inhomogeneous distribution of the not light affected dye molecules over the fibres did not allow to obtain good spectra in all the cases. Nevertheless, spectra were recorded of the dye extracted in MeOH from the same samples. Thanks to the high sensitivity of SERS, it was still possible to detect very low concentrations of synthetic colorants even on heavily faded samples (Figure 1b). However, no changes in the spectra could be clearly attributed to the photo degradation phenomena and no other compounds beyond the target dyes have been detected on the samples.

Analyses of a 17th century degraded natural red lake

In preparation of the restoration of “*The Crowning with Thorns*”, 1608/10, by the “*caravaggista*” Bartolomeo Manfredi (Inv. Nr. 570, *Staatsgalerie im Neuen Schloss Oberschleißheim*) (Figure 1c) SERS was applied to several micro samples extracted from the cloak of Christ. In this case, the query was about the original colorant used to paint the cloak, whose today unusual brownish tone is due to degradation of an original red lake pigment. Moreover, it was important to understand which pigment was used for the retouches. As was to be expected, Raman spectra were overwhelmed by the fluorescence and no identification of the colorant was possible. The exposition of the sample to hydrofluoric acid vapour prior to analysis was necessary to obtain good SERS spectra.⁸ The results indicate that an alizarin-based lake was used for both original and retouched layers. It was possible to assess the presence of two different alizarin/madder lakes thanks to the signals at about 2900-300 (C-H) attributed to the binder and/or to the pigment, which were more or less intense depending on the sample (retouch and original layer, respectively, see Figure 1d). Moreover, a peak at about 2444 (not assigned) was present when the signal of the C-H decreases. Unfortunately, synthetic and natural red lake are difficult to differentiate by Raman/SERS. Furthermore, SEM/EDX analyses showed the presence of two different lake substrates in the original lake-containing paint layers, thus indicating the presence of a second, unidentified original red lake (possibly fugitive Brazil wood or insect lakes).

Conclusion

It can be assessed that SERS is in some case the only option to identify organic colorants in micro samples. The complementary Raman/SERS approach is advisable for complex mixture characterization. Evidently, it is important to optimize the analytical methodologies and strategies for investigating different compounds and matrices as well as to create reliable databases. Even though a very small sample is needed, it should be taken into account that SERS is a micro-invasive method, and that the sample cannot be easily analysed with other techniques due to the colloid residues. The deposition of the liquid colloid on the sample hinder the selection of different spot locations on the same specimen. However, future research might overcome this problem and make SERS applicable to cross sections.⁹

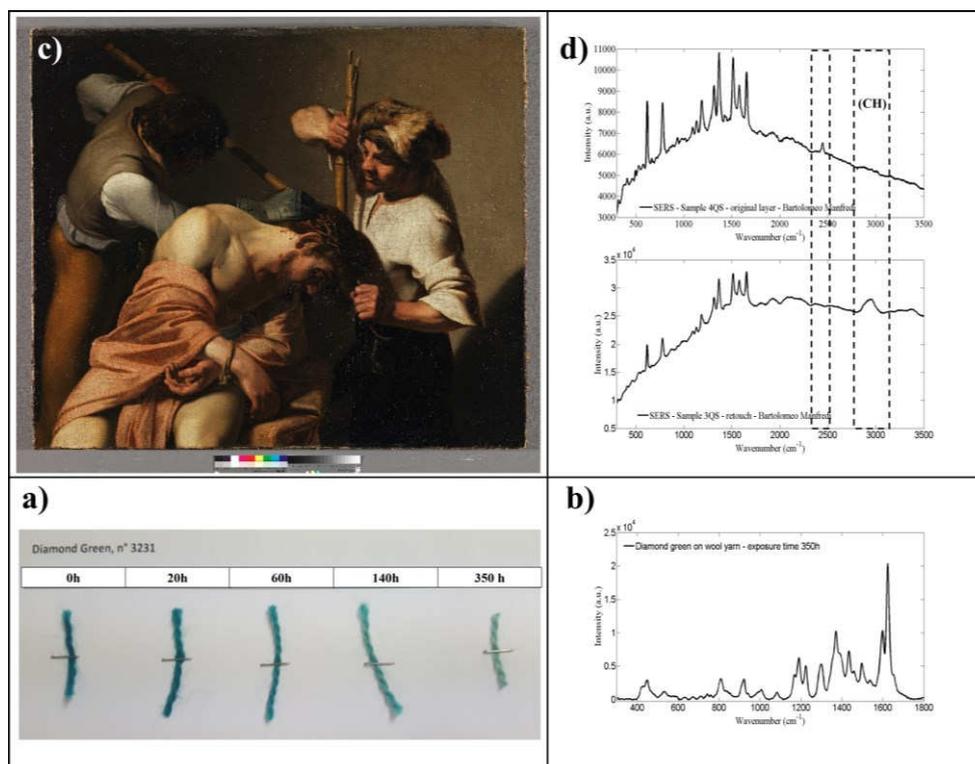


Fig. 1. a) Wool yarns dyed with Diamond green after a light exposure of 0, 20, 60, 140 and 350 hours; b) SERS spectrum of Diamond green recorded on yarn at time exposure 350h; c) "The Crowning with Thorns", 1608/10, by Bartolomeo Manfredi (Inv. Nr. 570, Staatsgalerie im Neuen Schloss Oberschleißheim); d) SERS spectra of alizarin-based lake recorded on sample extracted from the original layer (upper) and the retouch (lower).

References

1. F. Pozzi and M. Leona, *Journal Raman Spectrosc.*, 2016, **47**, 67–77.
2. E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13794–13803.
3. P. C. Lee and D. Meisel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3391–3395.
4. N. Leopold and B. Lendl, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **107**, 5723–5727.
5. C. Sessa, R. Weiss, R. Niessner, N. P. Ivleva, and H. Stege, *Microchem. J.*, 2018, **138**, 209–225.
6. H. Trillich, *Das deutsche Farbenbuch. II. Teil. Die Künstler-Farb- und Malmittel*, Verlag B. Heller, München, 1925.
7. www.iperionch.eu, .
8. F. Pozzi, J. R. Lombardi, S. Bruni, and M. Leona, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 3751–7.
9. K. A. Frano, H. E. Mayhew, S. A. Svoboda, and K. L. Wustholz, *Analyst*, 2014, **139**, 6450–6455.

RÖNTGENFLUORESCENZ-IMAGING AN DEN MÜNCHNER PINAKOTHEKEN: NEUE ERKENNTNISSE ZUM WERKPROZESS VON BOTICELLI, GOYA, MARC UND CO.

HEIKE STEGE¹, JENS WAGNER²

Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Str. 29, 80799 München

¹*E-mail: heike.stege@doernerinstitut.pinakothek.de*

²*E-mail: jens.wagner@doernerinstitut.pinakothek.de*

Seit Anfang 2017 verfügen die Bayerischen Staatsgemäldesammlungen über den M6 Jetstream-Scanner (Bruker) für das Makro-Röntgenfluoreszenz-Scanning, kurz: RFA-Imaging, an Gemälden und anderen zweidimensionalen Kunstwerken. Damit hat sich das Repertoire der „klassischen“ bildgebenden Verfahren im Gemäldebereich (Radiographie und Infrarotreflektographie) entscheidend um die Möglichkeit der zerstörungsfreien Verteilungsanalyse von Pigmenten und Metallaufgaben mit hoher Ortsauflösung (variabel zwischen 100 und ca. 430 μm) auch auf größeren Bildflächen erweitert. Die technischen Spezifikationen des M6 Jetstream wurden von Alfeld *et al.* 2013 im Detail beschrieben. Der Münchner Scanner wurde darüber hinaus mit einer Heliumspülung für die Erfassung leichter Elemente (ab Na) zumindest bei Spotanalysen ausgerüstet (Abb. 1). Beim Mapping an Luft kann mit hinreichender Empfindlichkeit noch das Element Phosphor (beispielsweise aus Beinschwarz) erfasst werden. Für eine Aufnahme des maximal erfassbaren Scanbereichs von ca. 55 x 75 cm haben sich Messzeiten von ca. 10 msec pro Pixel als zumeist ausreichend bewährt. Bei einer Schrittweite zwischen beispielsweise 500 und 700 μm ergeben sich daraus pro Map etwa 1-2 Mio. Bildpunkte und Aufnahmezeiten zwischen 5 und 8h.



Abb. 1. Links: Gesamtaufnahme des RFA-Scanners während einer der Gemäldeuntersuchung vor der Motorstaffelei, Rechts: Ansicht des Messkopfes mit Kappe (weiß) für Heliumspülung.

Für diese noch relativ kurzen Mappingzeiten erwiesen sich die Nachweisgrenzen in der Praxis für die meisten Elemente als gut oder sehr gut, jedoch zum Teil grenzwertig für eine klare, nicht verrauschte Darstellung z.B. der Elemente Zinn oder Selen. Hilfreich ist hier die Software-Funktion des „Map objects“, der für frei wählbare lokale Bereiche das Aufsummieren der Einzelspektren und damit die manuelle Spektrenkontrolle in fraglichen Bildpartien erlaubt.

Aufnahmen an Großformaten werden in mehreren Teilaufnahmen mit geringem Überlapp ausgeführt, bei der das Gemälde auf einer x,y-Motorstaffelei sehr schnell und präzise vor dem Scanner neu positioniert werden kann. Die bislang aufwendigste Messung erforderte 16 Teilaufnahmen an einem Holztafelgemälde mit einer Gesamtfläche von 187 x 197 cm (Aufnahmezeit 7 Tage). Die Teilbilder werden im Bildbearbeitungsprogramm Photoshop (Adobe) zusammengefügt. Grundlage hierfür ist eine verzerrungsfreie Fotografie des Gemäldes. Dieses wird im Pixelmaß auf die Auflösung der Elementbilder herunterskaliert und dient als Referenz für die Positionierung der Teilbilder. Mittels eines Elementbild-Satzes, der möglichst klare Strukturen enthält (meist Kupfer, Eisen, Quecksilber) wird die deckungsgleiche Überlagerung von Hand ermittelt und einmalig durch Hilfslinien markiert. Alle weiteren Elementbild-Sätze können durch diese „Schablone“ relativ schnell zusammengefügt werden. Für eine leichtere Lesbarkeit der Elementbilder kann die Fotografie durchscheinend bzw. abgedunkelt überlagert werden. Ein Problem ergibt sich bei Teilbildern mit schwachem Signal oder sehr unterschiedlichen Gehalten eines Elementes in den verschiedenen Teilaufnahmen, die dann sehr unterschiedliche Helligkeit oder Rausch-Struktur aufweisen können. Diese ist durch die automatische Intensitäts-Skalierung der Auswerte-Software bedingt und kann innerhalb dieser nur begrenzt ausgeglichen werden. In Verbindung mit den Möglichkeiten digitaler Bildbearbeitung lassen sich aber dennoch befriedigende Resultate erzielen, auch wenn der Zeitaufwand hierfür hoch ist.

Im Laufe des ersten Jahres wurden gut 20 Gemälde aus dem Sammlungsbestand der Münchner Pinakotheken und dem kooperierender Museen mit dem neuen Verfahren untersucht; dies umfasste Werke vom Mittelalter bis zur Klassischen Moderne. In vielen Fällen erbrachte das RFA-Imaging zusätzlich zum Röntgen und der Infrarotreflektographie aufgrund der deutlich materialspezifischeren Elementverteilungsbilder einen klaren Mehrwert: So konnten an dem sog. „Lukasbild“ des Freisinger Diözesanmuseums, einer vor 1400 in mehreren Phasen überarbeiteten byzantinischen Ikone, mittels RFA-Imaging deutlich klarere Bilder der ersten Phase von Malerei und Vergoldung als im Röntgen erhalten wurden (Abb. 2). Für einige Gemälde wie beispielsweise die von Sandro Botticelli um 1490/95 geschaffene „Beweinung Christi“ (Alte Pinakothek, Abb. 1 links) oder eine Francisco Goya zugeschriebene „Landpartie“, 1776/88 (Neue Pinakothek, Abb. 3) erbrachten die Untersuchungen völlig neue Aspekte zum Werksprozess und vielfältigen kompositionellen Änderungen. Unter einer mit Kreide übertünchten Rückseite von Max Pechsteins „Akt im Zelt“ von 1911 (Sammlung Moderne Kunst in der Pinakothek der Moderne), konnte die verworfene Darstellung eines Sängers oder Schauspielers sichtbar gemacht werden (Abb. 4).



Abb. 2. Freisinger „Lukasbild“ (ohne Rahmenbeschlag), Diözesanmuseum Freising. Mitte: PbLa-Bild, Rechts: AuLa-Bild.



Abb. 3: Francisco José Goya y Lucientes „Die Landpartie“, Während der Malerei nahm der Künstler zahlreiche kompositionelle Änderungen vor. Nur das Fe-Verteilungsbild (rechts, Ausschnitt) machte die ursprüngliche Anlage einer Kutsche im linken Bildbereich sichtbar.

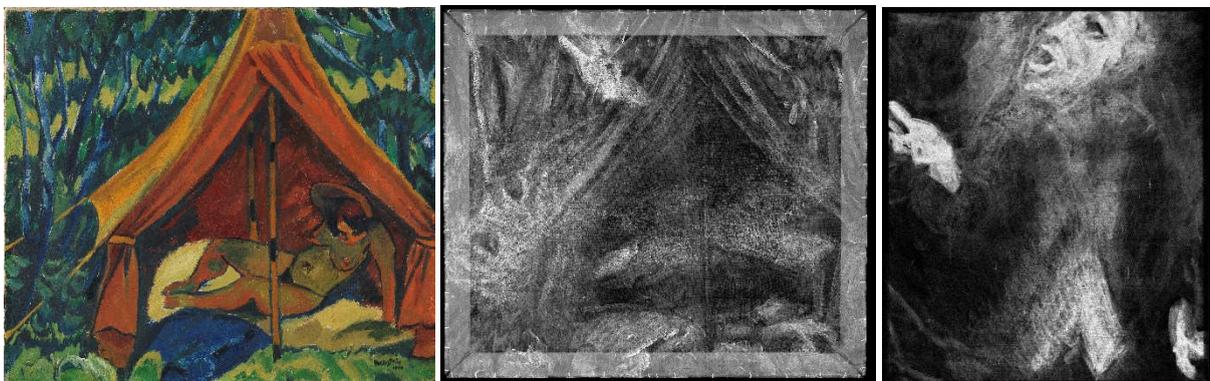


Abb. 4: Max Pechstein „Akt im Zelt“, Links: Vorderseite, Mitte: Röntgenaufnahme, Rechts: PbLa-Bild der Rückseite (um 90° gedreht).

Im Fall von Franz Marcs 1910 geschaffener „Großen Landschaft I“ (Franz Marc Museum Kochel) lieferte die Methode aufgrund des Pigmentvergleichs wichtige Argumente für die Zuordnung weiterer Gemäldeteile, die im Zuge einer gravierenden Formatänderung durch den Künstler entfernt wurden (Walcher und Stege 2017).

Im Zuge von Fälschungsgutachten erhöht die Methode gegenüber herkömmlichen RFA-Spotanalysen die Sicherheit des Auffindens zeituntypischer Pigmente auf der gesamten Bildfläche und erleichtert damit auch die gezielte Probenentnahme für komplementäre Analysen.

Im Hinblick auf Alterungsprozesse und damit verbundene Farbveränderungen vermochte die RFA-Aufnahme an zwei Altarflügeltafeln von Stefan Lochner auf eindrucksvolle Weise, das durch das Verschwärzen von Azurit heute nicht mehr erkennbare, ursprüngliche Erscheinungsbild eines mit blauen Wolkenbändern gestalteten Hintergrundes wieder sichtbar zu machen (Stege *et al.* 2017). Nicht zuletzt bietet das RFA-Imaging sowohl vor relevanten Restaurierungsentscheidungen als auch nach deren Abschluss eine zusätzliche Möglichkeit der Beurteilung und Dokumentation von Retuschen und Übermalungen eines Werkes.

Festzuhalten bleibt, dass es das mobil einsetzbare Makro-RFA-Imaging trotz nicht unerheblicher Anschaffungskosten aufgrund seiner enormen Möglichkeiten und der auch für Nicht-Analytiker schnell erfassbaren und direkt verständlichen Falschfarbenbilder zu sehr schneller Akzeptanz gebracht hat und zweifellos zu den aufregendsten technischen Neuerungen im Bereich der Gemäldeuntersuchung zählt. Gut nutzbar ist es unter Aspekten der Vermittlung kunsttechnologischer Forschung auch im Rahmen von Ausstellungen, öffentlichen Messkampagnen oder Vorträgen.

Danksagung

Die Anschaffung des Scanners wurde durch die großzügige Förderung der Ernst von Siemens-Kunststiftung ermöglicht.

Alfeld *et al.* 2013

Matthias Alfeld, Michael Haschke, Joris Dik *et al.* (University of Antwerp, Delft University of Technology, Rijksmuseum Amsterdam, Bruker Nano GmbH Berlin): A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings“, in: *J. Anal. At. Spectrom.* 28, (2013), S. 760-767, DOI: 10.1039/c3ja30341a.

Stege *et al.* 2017

Heike Stege, Jens Wagner, Jeanine Walcher und Jan Schmidt, Röntgenfluoreszenz-Imaging an den Münchner Pinakotheken - Neue Untersuchungen an Stefan Lochners Flügeln des Weltgerichtsaltars, *Restauro* 4/2017, S. 14-21.

Walcher und Stege 2017

Jeanine Walcher und Heike Stege, >> [...] im Herbst dann zerschnitten.<< - Maltechnische und pigmentanalytische Untersuchungen zu Franz Marcs Großer Landschaft I und dessen Werkprozess, in: Franz Marc Museumsgesellschaft durch Cathrin Klingsöhr-Leroy (Hrsg.), *Franz Marc - Wie sieht ein Pferd die Welt?*, Ausstellungskatalog des Franz Marc Museums, Kochel am See, 2017, S. 36-49.

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GLASMALFARBEN MITTELS EDX UND LIBS

MANFRED TORGE, INES FELDMANN, TOBIAS GÜNTHER, GERD WILSCH

*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), 12489 Berlin, Richard-Willstätter-Str. 11
manfred.torge@bam.de*

Glasmalfarben

Glasmalereien des 20. Jahrhunderts sind durch anthropogene Umwelteinflüsse ebenso gefährdet wie mittelalterliche Glasmalereien. Zwar sind moderne Gläser aufgrund ihrer Zusammensetzung längst nicht mehr so empfindlich wie die mittelalterlichen, dennoch zeigen Glasgemälde, die noch nicht einmal 60 Jahre alt sind, häufig schon Schäden an der Bemalung, die bis hin zum Verlust der Malschichten führen können. Glasmalfarben bestehen aus einem Fluss und den entsprechenden Farboxiden. In der Literatur (MÜLLER 1997) findet man von 1700 bis 1900 16 Bücher, die u.a. Rezepturen für Glasmalfarben enthalten. Nach diesen Rezepturen bestand der Fluss bis ca. 1850 aus einem Teil SiO_2 und zwei Teilen PbO . Bis zu diesem Zeitpunkt wurden vorrangig die höher erweichenden Kaligläser als Grundgläser für Glasmalereien verwendet. Nach Einführung von niedriger erweichenden Natrongläser benötigte man Malfarben, die schon bei geringeren Temperaturen einschmelzen. Diese Zusammensetzungen bestanden aus einem Teil SiO_2 und drei Teilen PbO . Etwa zu gleicher Zeit wurde zur weiteren Herabsetzung der Einbrenntemperatur Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) zugesetzt. Das Verhältnis war nun 1Teil SiO_2 , 3Teile PbO und 0,5Teile Borax. Der analytische Nachweis von Bor in eingebrannten Malschichten war bisher jedoch nicht möglich.

Schadensursachen

In Laborversuchen wurden Glasmalfarben mit unterschiedlichem Gehalt an Borax auf Modellgläser aufgetragen, eingebrannt und anschließend unter simulierten Umweltbedingungen zeitraffend im Klimaschrank bewittert. Temperatur und relative Luftfeuchte wurden im 12h-Wechsel zwischen $10^\circ\text{C}/40\% \text{ r. F.}$ und $40^\circ\text{C}/80\% \text{ r. F.}$ variiert. Zusätzlich erfolgte eine Herabsenkung der Temperatur auf -10°C pro Woche für 60h. Nach einer Bewitterungsdauer von 8 Wochen waren Korrosionsschäden auf den Glasmalfarben sichtbar. Je höher die Zusätze an Borax waren, umso geringer erweist sich die Korrosionsbeständigkeit der jeweiligen Malfarbe. Die Verwendung von unbeständigen Glasmalfarben, falsche Einbrenntemperaturen und zu kurze Einbrenndauer sind nur einige der Ursachen dafür, dass in Kombination mit Schadstoffen aus der Umwelt Verluste auch von originalen Glasmalereien vorprogrammiert sind. So können klimatische Bedingungen im Innenraum von Kirchen, hohe relative Luftfeuchtigkeit und hohe Schadstoffbelastungen von außen infolge einer ungünstigen Lage und das Fehlen von Außenschutzverglasungen zu unvermeidlichen Schäden an bemalten Gläsern des 19. und

20. Jh. führen. Der Einbau von Schutzverglasungssystemen und die Klimakontrolle sind präventive Maßnahmen zum Erhalt dieser fragilen Kunstwerke. Analytische Untersuchungen zur Malschichtzusammensetzung können zur Auswahl von besonders gefährdeten Objekten beitragen.

REM/EDX-Untersuchungen

Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Untersuchungen können Malschichten charakterisiert werden und somit Hinweise auf mögliche Schadensursachen liefern. Diese Analysen sind nicht zerstörungsfrei, denn sie erfolgen an zuvor ausgebauten und präparierten Glassegmenten, die im Querschnitt senkrecht zur Oberfläche untersucht werden und danach häufig wieder in den Glasbestand zurückgeführt werden können (Abb. 1).

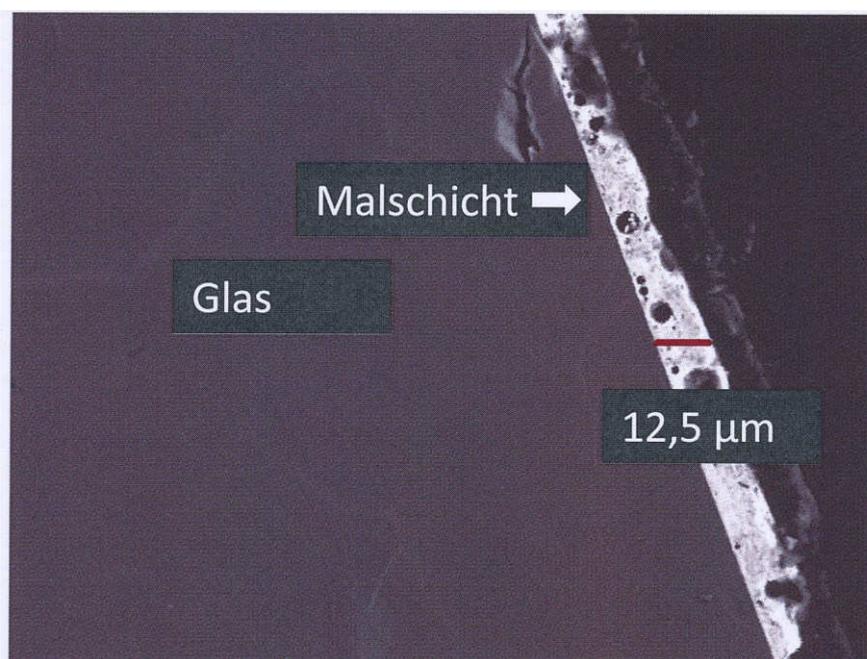


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Malschicht auf Glassubstrat im Querschnitt.

Die üblichen Malschichtdicken liegen zwischen 10 und 50 µm. Lasuren sind deutlich dünner. Mit Hilfe von EDX-Untersuchungen lassen sich die chemische Zusammensetzung vom Glas und der Malschicht bestimmen. Die Malschichtanalyse ist insofern schwieriger, als dass es sich im Gegensatz zu Glas um eine meist inhomogene Schicht handelt. Die Analysenergebnisse werden daher als Mittelwert aus einer Vielzahl von Einzelmessung berechnet. Silizium und Blei als Bestandteile des Flusses können mit EDX detektiert und in Elementverteilungsbildern dargestellt werden, ebenso die Farbkomponenten Kobalt, Chrom, Eisen und Kupfer. Die Bestimmung von Bor ist wegen der geringen Ordnungszahl nicht möglich.

Analytik mit Hilfe von LIBS

Der Nachweis von Bor erfolgte mit Hilfe von LIBS-Messungen (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) an den im Labor hergestellten Glasmalfarben mit unterschiedlichen Boraxgehalt. Hierbei wird durch einen auf die Probe fokussierten Laserimpuls sowohl Material verdampft als auch eine Atomemission angeregt, die die Identifizierung auch von Elementen mit niedriger Ordnungszahl ermöglicht. Eingesetzt wurde ein LIBS System mit einem gepulsten NdYAG-Laser (3 mJ, 1,5 ns, 1064 nm, 100Hz) und einem Kompakt-Spektrometer (Czerney-Turner, 1200 Linien/mm, 177 nm – 355 nm, CCD-Zeile, 2048 Pixel, Auflösung 0,3 nm, temperaturstabilisiert).

Messungen an Boraxpresslingen unterschiedlicher Konzentration zeigen die charakteristischen Borspektrallinien bei 208,96nm, 249,77nm und 345,13nm (Abb. 2), sowie eine mit der Borax-Konzentration ansteigende Intensität der drei Spektrallinien.

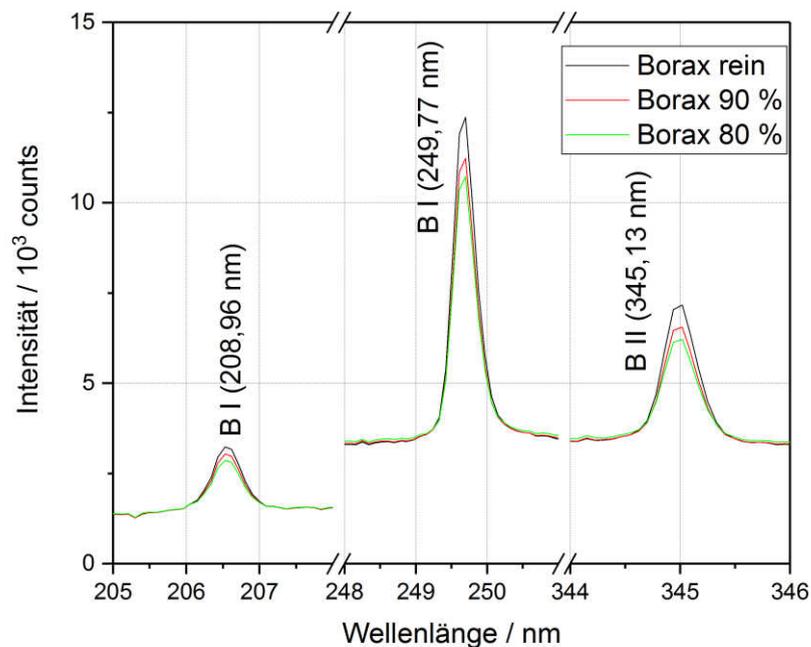


Abb. 2: Ergebnisse der LIBS-Untersuchungen an Borax-Proben unterschiedlicher Konzentration.

Mit Hilfe von Flächenmessungen (4,5 mm x 10 mm) auf den Modellgläsern mit Glasmalfarben konnte Bor qualitativ als inhomogene Oberflächenschicht und eine Abhängigkeit des Signals vom Bor-Masseanteil der Syntheszusammensetzung der Malschicht nachgewiesen werden.

Müller 1997

Wolfgang Müller u.a., "Sicherung, Konservierung und Restaurierung historischer Glasmalereien", BAM Forschungsbericht 217, Berlin 1997, S. 78

DIE MA-XRF-UNTERSUCHUNG DES ALTENBERGER ALTARS VON CA. 1330. NEUE BEFUNDE ZUR RÜCKSEITIGEN BEMALUNG EINES DER FRÜHESTEN HOCHALTARRETELABEL IM DEUTSCHSPRACHIGEN RAUM

CHRISTIANE WEBER, FABIAN WOLF

Städel Museum: Dürerstraße 2, 60596 Frankfurt am Main

weber@staedelmuseum.de; wolf@staedelmuseum.de

Im Sommer 2016 zeigte das Städel Museum die Sonderausstellung *Schaufenster des Himmels. Der Altenberger Altar und seine Bildausstattung*. Im Zentrum stand das um 1330 entstandene Flügelretabel, eines der frühesten erhaltenen im deutschsprachigen Raum. Seine seit langem über verschiedene Sammlungen zerstreuten Einzelteile konnten erstmals wieder zusammengeführt und gemeinsam mit weiteren erhaltenen Ausstattungselementen des Hochchores aus der ehemaligen Klosterkirche Altenberg an der Lahn präsentiert werden (Abb. 1). Da der aus Privatbesitz stammende Schreinkasten, dessen Seiten und Rückwand 1609 übermalt worden waren, im Vorfeld konserviert werden musste, bot sich Gelegenheit für ausführlichere Untersuchungen (Abb. 2). Eine in Zusammenarbeit mit der Bruker Nano GmbH, Berlin, und dem Fachgebiet Materialanalytik der Technischen Universität Darmstadt durchgeführte partielle Makro-Röntgenfluoreszenz-Untersuchung hat bedeutende Erkenntnisse zur darunterliegenden mittelalterlichen Malerei erbracht, die neues Licht auf die ursprüngliche Gestaltung und Funktion dieses Hochaltarretabels werfen.



Abb. 1 Der Altenberger Altar im geöffneten Zustand mit eingestelltem Armreliquiar und Berührungsreliquien



Abb. 2 Seitenwände und Rückseite des Altenberger Altarschreins mit der Übermalung von 1609

Infrarot-Strahlung konnte die zur Übermalung des Schreinkastens gehörige Zwischengrundierung nicht durchdringen und auch die Röntgenaufnahmen lieferten so gut wie keine Hinweise. Lediglich auf dem zentralen Bildfeld der Rückseite ließen sich vereinzelt Formen ausmachen, die als Gewandfalten interpretiert werden könnten (Abb. 3). Eine Erklärung für die ausbleibenden Röntgenbefunde lieferten uns im Nachhinein die Ergebnisse der Probenanalysen. Die Farbproben wurden von den Außenseiten des Schreines und einer Flügelaußenseite entnommen und analysiert, um eine präzisere Vorstellung vom maltechnischen Aufbau und den verwendeten Materialien zu gewinnen. Acht Schabeproben sind auf Bindemittel und 14 Anschliffe auf ihre Pigmentzusammensetzung hin untersucht worden. Die Untersuchung erfolgte im Labor für Archäometrie und Konservierungswissenschaften des Instituts für Technologie der Malerei an der Staatlichen Akademie der bildenden Künste Stuttgart mit Hilfe immunologischer Nachweisverfahren (ELISA), der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR), der optischen Mikroskopie sowie der Rasterelektronenmikroskopie bzw. der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (SEM-EDX). Die

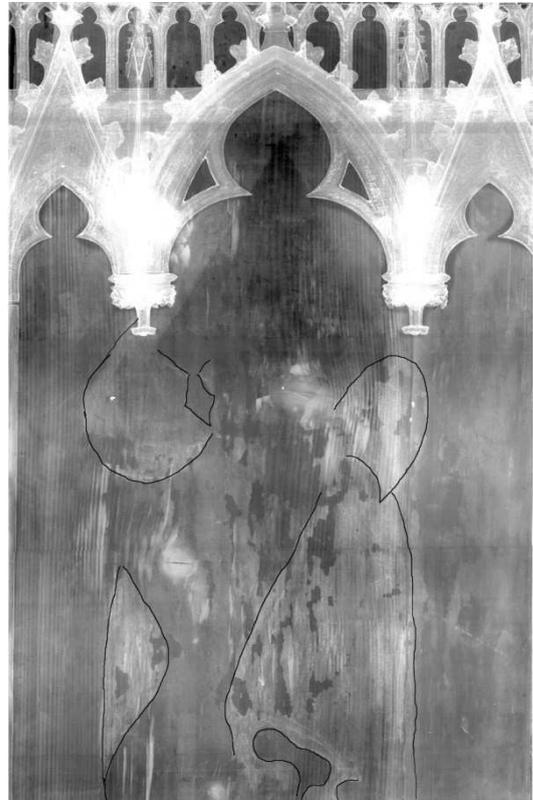


Abb. 3 Röntgenaufnahme des zentralen Bildfelds mit schwarz hervorgehobenen Konturlinien

Anschliffe belegten Kreide, aber kein Bleiweiß als Pigmentzusatz auf den beprobten Flächen, wodurch sich die lückenhafte und nur sehr schwache Markierung der außenseitigen Schreimbemalung in den Röntgenaufnahmen erklärt. Von den verfügbaren Bleipigmenten wurde – wie wir im Nachhinein aus dem Befund der Röntgenfluoreszenz ableiten können – wahrscheinlich nur Bleimennige als roter Lokaltön verwendet. Bleiweiß als Lokaltön oder zur Aufhellung eines Farbtöns, wie auf den Flügelnenseiten der Fall, konnte außenseitig nicht nachgewiesen werden.

Die partielle Makro-Röntgenfluoreszenz wurde mit einem Bruker Jetstream M6 durchgeführt. Die Verweildauer bei einem Messpunkt lag etwa bei 10 ms. Die Schrittabstände wurden in unserem Fall mit $800 \times 800 \mu\text{m}^2$ so gewählt, dass der Scan einer Teilfläche von ca. $30\text{--}60 \times 50 \text{cm}^2$ etwa 1–2 Stunden dauerte. Bei jedem Messpunkt wird ein gesamtes XRF-Spektrum detektiert. Für die Bestrahlung wird eine miniaturisierte Röntgenröhre mit Rhodium-Anode eingesetzt, deren K-Strahlung eine Energie von 22,7 keV hat. Damit kann die K-Strahlung der Elemente mit Ordnungszahlen von etwa 19 (Kalium) bis etwa 42 (Molybdän) und die L-Strahlung mit Ordnungszahlen von etwa 46 (Palladium) bis 83 (Wismut) und darüber hinaus erfasst werden. Das bedeutet, dass Pigmente, die aus leichten Elementen bestehen wie alle Schwarzpigmente, Ultramarinblau, Fluorit, Beinweiß etc., sowie sämtli-

che organischen Farbmittel und Farblacke sich mit dieser Methode nicht abbilden lassen. Auch Differenzierungen etwa zwischen verschiedenfarbigen Ockern und Grüner Erde oder Kupferpigmenten wie Azurit, Grünspan, Berggrün und Kesselbraun etc. sind nicht oder nur in Einzelfällen möglich.

Die erhaltene Information stammt aus allen erfassten Mal- und Grundierschichten. Abhängig von der Energie der anregenden Strahlung und der mittleren Ordnungszahl im Probenvolumen erreicht man mehr oder weniger tiefe Schichten (einige μm bis einige mm) und hat damit die Möglichkeit, Informationen über verdeckte Malerei zu erhalten. Stark bleihaltige Malschichten, etwa ein Bleiweiß enthaltendes Inkarnat, würden aber die Signale der darunterliegenden Malerei stark abschwächen. Grundsätzlich ist eine Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Schichten durch die Röntgenfluoreszenz alleine nicht möglich. Neben einem optischen Vergleich mit dem Oberflächenbild konnte die Schichtenzuordnung der Elemente aber über zusätzliche Querschliffproben und die Befunde der Probenanalysen präzisiert werden.

Ausgesuchte Elemente aus dem Spektrum wurden mithilfe der Software als Funktion der Probenposition dargestellt. Die so erhaltenen Verteilungsbilder (Maps) geben die Verteilung eines Elements zunächst in Grauwerten wieder. Um die einzelnen Elementmaps unterscheiden zu können, werden ihnen Farben zugeordnet. In unserem Fall haben wir versucht, jedem Element die Farbe des vermuteten Pigments zuzuordnen. Die eingefärbten Maps nähern sich so zumindest in der Tendenz dem Farbeindruck des verwendeten Pigments an, sind jedoch weiterhin als Falschfarbendarstellung zu bezeichnen, zumal es bei der Überlagerung verschiedener Maps zu Farbverschiebungen kommen kann. In einigen Fällen, bei denen das Signal für ein Element sowohl von der originalen Bemalung als auch von der Übermalung stammt, ist es möglich, den Beitrag aus der Übermalung zu eliminieren bzw. zumindest abzuschwächen, falls ein anderes Element nur in der Übermalung vorkommt. Dann kann die Verteilung des letztgenannten Elements (entsprechend skaliert) von der des erstgenannten Elements subtrahiert werden.

Insgesamt war der Schreinkasten mit einem Ordnungssystem von 14 Bildfeldern und einem großen Zentralfeld geschmückt (Abb. 4). Mit hoher Wahrscheinlichkeit zeigte es durchgehend ganzfigurige Heilige. Die große, das sonstige Bildregister durchbrechende Figur im zentralen Bildfeld der Schreintrückseite zeichnet sich im XRF-Befund am deutlichsten ab und kann eindeutig mit dem heiligen Christophorus identifiziert werden. Er wurde links und rechts von je vier stehenden Heiligen in zwei übereinander angeordneten Registern gerahmt, allerdings liegen bisher nur die Röntgenfluoreszenzaufnahmen der oberen Schreinhälfte vor. In diesem oberen Register sind ausschließlich weibliche Heilige zu erkennen: von links nach rechts, die Heiligen Klara, Agnes, Dorothea und Barbara; an den Schreineseiten Stephanus und Laurentius sowie Petrus und Paulus. Sie konnten über ihre Kleidung bzw. Attribute identifiziert werden, was allerdings nicht immer auf den ersten Blick eindeutig war. So sieht man etwa bei Dorothea, dass oberhalb ihrer rechten Hand sich eine querovale Form abzeichnet, die vermutlich als die Öffnung eines Korbes zu interpretieren ist, in dem sie traditionell Rosen bzw. Früchte präsentiert. Mit ihrer linken Hand hält sie eine Blume mit einer großen Blüte rechts oberhalb

DER VERSTECKTE KLIMT – WAS STECKT HINTER DEM BILD?

DAGMAR WENGEROWSKY¹, ROBERT LEHMANN¹, MANISH KUMAR¹,
HANS-JÖRG SCHMIDT¹, B.F.O. COSTA², FRANZ RENZ¹

¹*Leibniz Universität Hannover, Institut für Anorganische
Chemie, Callinstr, 9, 30167 Hannover, dr.robortlehmann@web.de*

²*CFisUC, Physics Department, University of Coimbra, Rua Larga, 3004-516 Coimbra, Portugal*

Abstract

Nachdem die Übermalung am 2012 wiederentdeckten Klimt - Kunstwerk "Trompetender Putto" entfernt wurde, konnte das Gemälde weiter untersucht werden. Dabei kam Erstaunliches zutage. Besonders die UV/VIS- und IR-Messungen zeigen neue Erkenntnisse. Die zu betrachtenden Schichten schwanken dabei zwischen drei und vier Malschichten. Mit der Mößbauer-Spektroskopie wurde am grünen Hintergrund das Mineral Glaukonit bestimmt.

Das Kunstwerk

Ein Meisterwerk vermutlich des jungen Gustav Klimt wurde als Eingangsschild des ersten eigenen Ateliers der neu gegründeten Künstler-Compagnie in der Sandwirtgasse 8 in Wien – Österreich konzipiert. Es hing an der Decke des Stiegenhauses. Ein ähnliches Bild war bereits im Wiener Hof-Opernhaus abgebildet und wurde von dem damaligen Kaiser Franz-Josef für gut befunden. Eine der Aufgaben der jungen Künstler-Gemeinschaft, bestehend aus den Brüdern Gustav und Ernst Klimt und deren Freund Franz Matsch war es, Teile der Treppenhäuser in den gerade neu entstandenen Prachtbauten der Wiener Ringstraße zu bemalen.



Abb.: 1 Trompetender Putto

Dieses Kunstwerk wurde 2013 in einem desolaten Zustand in einer Garage in Niederösterreich wiederentdeckt. Nach vielen physikalischen und chemischen Analysen, konnte durch eine aufwendige Restauration eine dilettantische Übermalung entfernt werden. Jetzt erst lässt sich das Bild auf weitere versteckte Einzelheiten hin untersuchen.

Die Mößbauer-Spektroskopie

Mit dieser Methode, die auch im Weltraum bei der Mars-Exploration-Rover Mission Anwendung findet, wurden verschiedene Punkte auf dem Bild geprüft. Verwendet wurde das MIMOS II ⁵⁷ Fe-Mößbauer Spektrometer, das nicht größer als eine Zigarettenschachtel ist.



Abb.: 2 MIMOS IIA Mößbauer-Spektrometer

Die Mößbauer-Spektren wurden am grünen Hintergrund mit 6 keV und 14,4 keV aufgenommen, summiert und zusammen präsentiert. Die Isomerieverschiebung beträgt bei α -Eisen bei Raumtemperatur mit einer Rhodiumquelle: IS + 0,109.

Die Mößbauer- Hyperfeinparameter IS, QS, H und Wid in Tab.: 1 entsprechen der Isomerieverschiebung, der Quadrupolaufspaltung, dem Magnetfeld und der Halbwertsbreite; IS wird relativ zu α -Eisen bei Raumtemperatur angegeben; % steht für die relative Menge.[1]

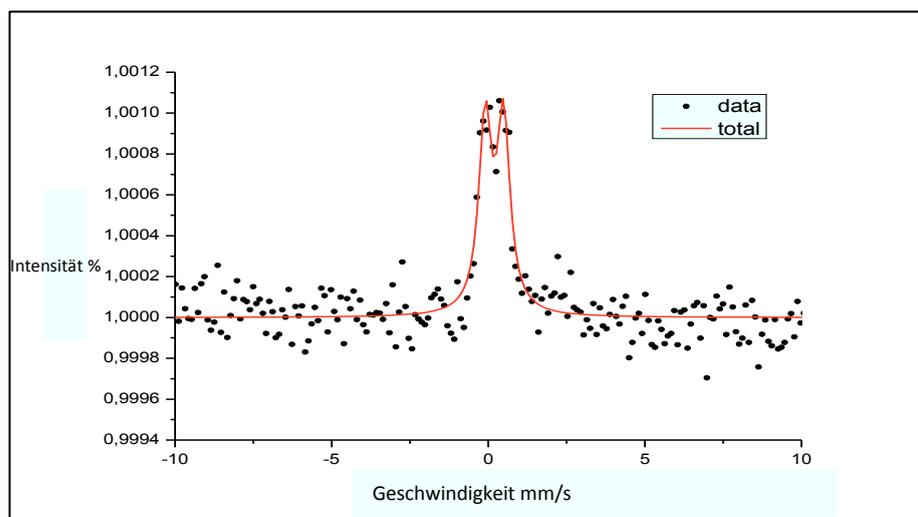


Abb.: 3 MIMOS IIA Ergebnis und gefittete Kurve

IS (mm/s)	QS (mm/s)	H(T)	Wid (mm/s)	%	Mineral
0.30	0.59	-	0.25	100	Glaukonit

Tab.: 1 MIMOS IIA Ergebnisse

Ergebnis des Klimt - grünen Hintergrundes:

Dieses Dublett zeigt einen typischen Eisen (II) High-Spin-Zustand. Das Dublett kann aus einem eisenreichen Tonmineral wie Glaukonit stammen.[1][2]

Glaukonit ist ein weltweit verbreitetes Mineral aus maritimen Sedimenten der Mica-Gruppe. In Österreich fand man das Mineral in Steinbrüchen in Kärnten, Niederösterreich, Salzburg, Tirol und in Oberösterreich. Es gibt mehrere Glaukonit-Vorkommen in der Nähe Wiens, sodass es für Gustav Klimt ein Leichtes gewesen sein kann, sich daraus zu bevorraten.

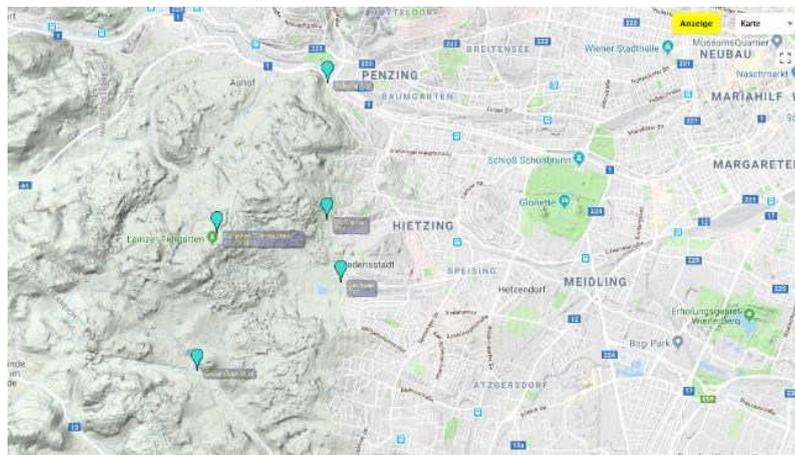


Abb.: 4 Glaukonit-Vorkommen in der Nähe Wiens [3]

Der Name stammt aus dem Griechischen (glaukos) und bedeutet „bläulich“. Glaukonit wird als grüne, säure-und alkalibeständige Farbe genutzt. Es ist ein hydrothermales Zersetzungsprodukt basischer Gesteine und deren Minerale, z.B., Olivin.[4]



Abb.: 6 Ausschnitt aus dem Werk: Trompetender Putto

Das zweite Gesicht?!

Dieses ist ein Original-Ausschnitt aus dem großen Gemälde. Dieser Bereich wurde mit der p-RFA (portablen Röntgen-Fluoreszenz-Analyse) auf über 100 Messpunkten analysiert. Die Verteilung verschiedener Elemente konnte zeigen, dass noch eine weitere Schicht vorhanden sein muss. Am Beispiel Eisen wird die Vorgehensweise erläutert.

Instrumentierung: Es wurde eine DELTA-X-Dynamic-XRF-Premium Röntgenpistole von der Firma InnovX Systems verwendet. Die Miniaturröntgenröhre (10-40 kV, Kathodenstrom bis 100 μA) erzeugt einen Röntgenstrahl, der die Probe mit einem Fokus 3 mm Durchmesser erreicht.

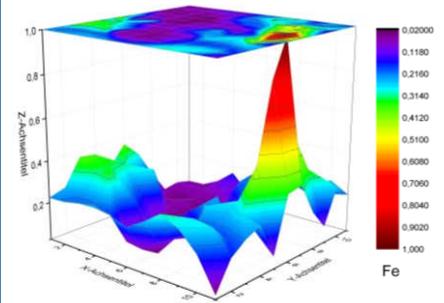
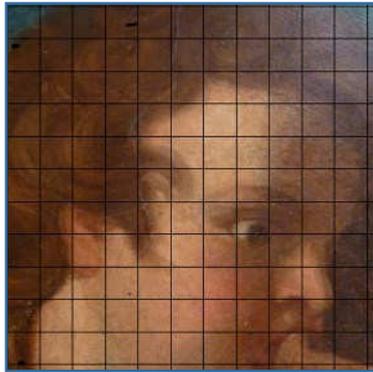
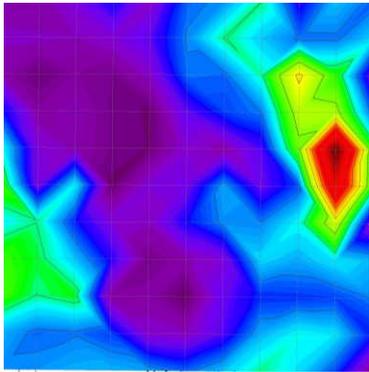


Abb.: 7 p-RFA-Analyse des Elements Eisen Abb.: 8 p-RFA und Original zusammen Abb.: 9 Elementverteilung Eisen

Zusammenfassung:

Mit der Mößbauer-Spektroskopie können wir die genauen Modifikationen von Eisenverbindungen, die in vielen verwendeten Pigmenten von Gustav Klimt enthalten sind, also im grünen Hintergrund bestimmen.

Mit portabler Röntgenfluoreszenz ist die Analyse und Beziehung der Pigmente untereinander möglich. Mit ihr ist auch ersichtlich, in welcher Stärke (Menge) die Pigmente verwendet wurden.

- [1] B. F. O. Costa *et al.*, "Klimt artwork II: Material investigation by backscattering Fe-57 Mössbauer and Raman spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, vol. 226, no. 1–3, pp. 621–627, 2016.
- [2] B. F. O. Costa *et al.*, "Klimt artwork: material investigation by backscattering Fe-57 Mössbauer and Raman spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, vol. 226, no. 1–3, pp. 621–627, Jan. 2014.
- [3] "[https://www.mineralienatlas.de/lexikon/gpsmap.php?mid=1402.](https://www.mineralienatlas.de/lexikon/gpsmap.php?mid=1402)"
- [4] H. J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie*, 3.Auflage. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984.

Autorenliste

Alfeld, M.	220, 224	Costa, B.F.O.	290
Arlt, T.	181	Czichon, R.M.	38
Auer, I.	185	Dahncke, M.	103
Avesque, M.	110	Danielewski, A.	170
Avraam, G.	83, 87, 91	Daszkiewicz, M.	34, 50, 54
Baehre, O.	166, 190	Davies, G.R.	199
Baldauf, M.	228	Dietemann, P.	236
Baldauf, S.	228	Dietz, S.	247
Baraldi, C.	220	Dinnebier, R.E.	14, 240
Baranowski, M.	34	Dix, A.	75
Bartel, H.-G.	162, 232	Dotd, M.	124
Bartoll, J.	251	Dronov, M.	107
Baum, D.	181	Dümmler, M.	194
Baumer, U.	236	Düx, J.	107
Becker, L.	166	Eggert, G.	14, 240
Behrendt, S.	38, 103, 136	Ehling, A.	194
Bente, K.	34, 42	Elster, H.	154
Berger, D.	60, 64	Etter, M.	72
Berthold, C.	34, 42	Falkenstein, F.	132
Bette, S.	14, 240	Feldmann, I.	284
Birch, T.	121	Fischer, A.	14
Bobryk, E.	34, 50	Flintz, T.	107
Bonnerot, O.	179, 243	Focht, J.	166
Boosten, Q.	199	Franz, A.	158
Bosch, S.	244	Freudenberg, M.	68
Brandes, U.	199	Fruehmann, B.	269
Brätz, H.	132	Fuchs, C.	251
Brockmann, C.	179	Fuchs, R.	261
Brüggmann, G.	60, 64	Gamberini, M.C.	220
Bücherl, T.	173	Ganeczko, M.	34
Burger, J.	177	García-Casco, A.	199
Cappa, F.	269	Gavryluk, N.	54
Cárdenas-Párraga, J.	199	Giel, R.	170
Cholidis, N.	144	Glaser, L.	68, 72
Cohen, Z.	150	Gluhak, T.M.	196, 207

Graue, B.	18	Klein, S.	114, 118, 121
Grotian, H.	25	Kloess, G.	158, 166, 190
Günther, T.	284	Knaf, A.C.S.	199
Gutmann, J.S.	273	Koornneef, J.M.	199
Habiba, H.	199	Kraus, S.	79
Hahn, O.	150, 170, 179, 244	Kronz, A.	124
Harlow, G.E.	199	Kulkova, M.	54
Hasse, B.	255	Kumar, M.	291
Hauptmann, A.	118	Kummerfeldt, J.	83, 91
Hees, M.	185	Kutzke, H.	259
Hege, H.-C.	181	Lauschke, T.	215
Heide, B.	228	Lehmann, R.	83, 87, 91, 291
Heide, G.	140, 215, 228	Lepper, V.	181
Helbig, U.	75	Lindow, N.	181
Herm, C.	215, 228	Mack, O.	75
Hertwig, A.	199	Mahnke, H.-E.	181
Hilgert, M.	144	Mainczyk, M.	107
Hoblyn, S.	228	Manke, I.	181
Hoelzig, H.	158, 166	Maresch, W.V.	199
Höfer, H. E.	121	Marschall, H.	114
Hofman, C.L.	199	Martinez, P.	224
Höpker, C.	236	Mecking, O.	128
Hoppe, J.	75	Merkel, S.W.	95
Horejs, B.	99	Merkle, M.	83
Jaccotey, L.	196	Mertineit, M.	194
Jannsens, K.	255	Mielke, D.P.	38
Janowsky-Lenhardt, S.	251	Mildner, S.	132
Joksch, U.	265	Mucha, H.-J.	162
Juling, H.	22	Müller, K.	162
Kaiser, E.	54	Münster, T.	158, 166, 190
Kaliwoda, M.	75	Nagel, S.	136
Kashuba, M.	54	Nellessen, A.	107
Kelderman, E.	199	Nessel, B.	64
Kemmers, F.	121	Niermann, M.	25
Kempe, U.	215	Nöller, R.	170

Numrich, M.	99	Schram, J.	107, 273
Nusser, A.	173	Schramm, M.	194
Nykonenko, D.	54	Schreiner, M.	269
Oelsner, N.	29	Schulenburg, Y.	273
Okońska, M.	50	Schüssler, U.	132, 203
Oltrogge, D.	261	Schwabe, A.	173
Orschiedt, J.	177	Schwall, C.	99
Osterloh, K.	173	Schwerdtfeger, S.	144
Overgaauw, E.	170	Seelos, K.	194
Paz, B.	103, 136	Seidel, M.	128
Pedetti, S.	224	Seitz, H.-M.	121
Pernicka, E.	60, 64, 99	Sessa, C.	276
Petrus, F.	269	Shafi, T.	199
Plenker, M.	107	Shevchuk, I.	179, 244
Popp, P.	251	Simmnacher, A.	203
Prinz-Grimm, P.	194	Simon, K.	124
Prochaska, W.	211	Siopi, T.	181
Rabin, I.	150	Söllradl, S.	173
Radujkovic, S.	144, 173	Stahlbuhk, A.	25
Ramdani, Y.	140	Stege, H.	276, 280
Raquet, M.	75	Steger, S.	244
Raue, D.	158, 190	Steiger, M.	25
Reiche, I.	110, 144, 162, 173, 232	Stelzner, J.	14
Renner, G.	107	Stephan, E.	185
Renz, F.	83, 87, 91, 291	Steppan, K.	185
Röhrs, S.	110, 144, 173	Télouk, P.	114
Rose, T.	114	Torge, M.	284
Rothkirch, A.	72	van Roeyen, T.	107
Ruppiené, V.	203, 207, 211	Vanmeert, F.	255
Salzmann, E.	118	Verhaar, G.	14
Schertl, H.-P.	199	Vetrova, M.	54
Schlanger, J.	150	Vetter, W.	269
Schlütter, F.	265	von Miller, K.	236
Schmidt, H.-J.	83, 87, 91, 291	Wagner, J.	280
Schneider, G.	54	Wagner, M.	215

Walter, P.	220, 224
Wartenberg, U.	110
Wasserloos, M.	107
Weber, C.	287
Weisser, B.	110
Wengerowsky, D.	291
Wenzel, M.	107
Westner, K.J.	121
Wiesmann, J.	255
Wilsch, G.	284
Witkowski, B.	34
Wolf, F.	287
Yilmaz, M. A.	38
Zettler, R.I.	118
Ziemann, M.	265
Zorn, S.	244
Zötzl, M.	29

