
Archäometrie und Denkmalpflege 2004

Jahrestagung in den Reiss-Engelhorn Museen
Mannheim

6. – 9. Oktober 2004

Archäometrie und Denkmalpflege

Kurzberichte 2004

Zusammenfassung der Vorträge und Poster
der Jahrestagung 2004

gemeinsam veranstaltet

vom Arbeitskreis „Archäometrie und Denkmalpflege“
der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

vom Arbeitskreis „Archäometrie“
der Gesellschaft Deutscher Chemiker

von der Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie –
Archaeometrie

vom Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie

in den Reiss-Engelhorn Museen
Mannheim

6. bis 9. Oktober 2004

Impressum

Herausgeber:
Ulrich Schüssler
Ernst Pernicka

Archäometrie und Denkmalpflege – Kurzberichte 2004

ISSN 0949-4057

Inhaltsverzeichnis

Tagungsprogramm	1
Kurzfassungen der Vorträge und Poster	9
Allgemeine Themen	11
Keramik	23
Stein	43
Denkmalpflege	51
Glas	63
Metall	81
Datierung	101
Farben und Pigmente	113
Organische Materialien	125
Öffentlicher Abendvortrag	149
Posterpräsentationen	151
Autorenverzeichnis	195
Teilnehmerverzeichnis	197

Archäometrie und Denkmalpflege – Jahrestagung 2004

Tagungsprogramm

Mittwoch, 6. Okt. 2004

10:00 Eröffnung der Tagung, Begrüßung

Themenkreis: Allgemeine Themen

10:30 R.C.A. Rottländer:
Neue Forschungsergebnisse zum merowingerzeitlichen Köln

10:50 S. Hecht, W. Rosendahl, K. Wirth:
Geoarchäologische Untersuchungen am fränkischen Gräberfeld Mannheim-Bösfeld

11:10 **Kaffeepause**

11:40 J. Schram, P. Krämer, H. Thieme:
Bücher als Informationsquelle für historische Gewässerbelastung mit Schwermetallen

12:00 B. Winterholler, V. Heyd, E. Pernicka:
Untersuchungen zur Mobilität der Bayerischen Glockenbecherkultur anhand von Strontiumisotopenverhältnissen: Grenzen und Möglichkeiten

12:20 E.-L. Richter:
Spuren eines Renaissancegoldschmieds

12:40 **Mittagspause**

Themenbereich: Keramik

14:00 C. Swart, B. Paz, J. Dolata, G. Schneider, J. Simon, H.-G. Bartel, H.-J. Mucha:
Analyse römischer Ziegel mit ICP-MS/-OES: Methodenvergleich zwischen RFA und ICP

14:20 J. Dolata, H.-J. Mucha, H.-G. Bartel:
Eine Anwendung der hierarchischen Clusteranalyse: »Unbekannt 1« als Provenienz einer bekannten obergermanischen Heeresziegelei?

14:40 B. Cappi, G. Klein, J. Dolata:
Neue Aspekte der werkstofftechnischen Bewertung und Beurteilung römischer Ziegel

15:00 T. Schifer:
Archäometrische Untersuchungen an Waldenburger Steinzeug

15:20 A. Schwedt, H. Mommsen, E. Hähnel, A. Becke:
Neutronenaktivierungsanalysen an sächsischer Keramik zur Herkunftsbestimmung von Siedlungsware aus Freiberg

15:40 **Kaffeepause**

16:00 H. Mommsen, A. Schwedt, A. Kottmann:
Woher stammen die Schallgefäße der karolingischen Stiftskirche St. Walburga in Melschede – Ergebnisse der Neutronenaktivierung

16:20 H.-G. Bartel:
Johann Gustav Droysens „Luftsteine“ in Aristophanes’ „Vögel“

Themenbereich: Stein

16:40 A.-M. Christensen, B. Ramminger:
To the provenance of amphibolites used as raw material during the Early Neolithic in the Wetterau, Hesse: a petrographic and geochemical investigation on Linearbandkeramik adzes

17:00 K. Kasper, E. Pernicka, P.L. Kohl:
Neutronenaktivierungsanalyse zur Herkunftsbestimmung archäologischer Obsidianartefakte aus Aserbaidschan

17.20 Posterpräsentation mit Anwesenheit der Autoren an den Postern

18:30 Mitgliederversammlung der Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie – Archaeometrie

Donnerstag, 7. Okt. 2004

Themenbereich: Denkmalpflege

- 9:00 S. Laue, H. Siedel:
Alveolarverwitterung der Sandsteine an der Kirche von Leuba/Sachsen
- 9:20 U. Drott, S. Kaun, B. Arnold, H. Burger, O. Hahn, J. Raue:
Vergipsung der Malschicht und Pigmentveränderungen an mittelalterlichen Gewölbemalereien in der Marienkirche in Herzberg/Elster
- 9:40 G. Simon, B. Arnold:
Die Erhaltung der Stahlbetonkonstruktion des Erbbegräbnisses Wissinger auf dem Südwest-Kirchhof in Stahnsdorf. Untersuchungen zur Auswahl einer geeigneten Injektionsmasse zur Schließung von Rissen
- 10:00 D. Oehmichen:
Chemisch-physikalische Untersuchungen an den Renaissance-Gipsformen des Bernard Palissy – Herstellungstechniken und Alterungsprozesse
- 10:20 **Kaffeepause**

Themenbereich: Glas

- 10:50 B. Paz, C. Swart, H.-G. Bartel, H.-J. Mucha, M. Fiedler, C. Höpken:
Analytische Untersuchung römischer Gläser aus Dakien mit der ICP
- 11:10 H.-J. Mucha, H.-G. Bartel, B. Paz, M. Fiedler, C. Höpken, S. Pánczél:
Mathematisch-statistische Untersuchungen zur Provenienz römischer Gläser aus Dakien (Apulum, Porolissum)
- 11:30 K.-H. Wedepohl:
Die Gruppe der Hedwigsbecher
- 11:50 K. Müller, K. Tarcsay, H. Stege:
Mikro-Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen an mittelalterlichem und frühneuzeitlichem Glas aus Österreich
- 12:10 S. Röhrs, H. Stege:
Untersuchungen an Pressglas-Reliefs des 17. Jahrhunderts
- 12:30 **Mittagspause**

14.00 **Posterpräsentation mit Anwesenheit der Autoren an den Postern
und Nachmittagskaffee**

Themenbereich: Metall

- 15:30 M. Bartelheim, G. Goldenberg, M. Kunst, R. Müller:
Prähistorische Kupfermetallurgie in Zambujal (Portugal): Von der Erzlagerstätte zum Fertigprodukt
- 15:50 C. Bendall, Y. Lahaye, D. Wigg-Wolf, G. Brey:
Pb isotopic analyses of Celtic gold alloy coins (Au, Ag, Cu) from the 1st century B.C.
- 16:10 A. Denker, J. Opitz-Coutureau, M. Griesser, R. Denk, H. Winter:
Zerstörungsfreie Elementanalyse an mittelalterlichen „Wiener Pfennigen“
- 16:30 A. Kronz, K. Simon, S. Möllers:
Stahl und Eisen von der Schnippenburg bei Ostercappeln, Landkreis Osnabrück: Neue analytisch-methodische Untersuchungsansätze
- 16:50 P. Kurzmann:
Archäochemische Untersuchung eines Zeus-Votivs aus Blei
- 17:10 S. Schlosser, M. Radtke, E. Pernicka:
Goldene Frösche und kupferne Vögel – Gold- und Tumbagaobjekte aus dem präkolumbischen Costa Rica
- 17:30 R. Schwab, B. Höppner, E. Pernicka:
Untersuchungen zur Technologie und Herkunft spätkeltischer Werkzeuge und Waffen aus dem Oppidum von Manching

18:15 Gemeinsame Mitgliederversammlung der Arbeitskreise „Archäometrie und Denkmalpflege“ der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft und „Archäometrie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker

20:00 Tagungsdinner im Museum

Freitag, 8. Okt. 2004

Themenbereich: Datierung

- 9:00 A. Scharf, W. Kretschmer, T. Uhl, W. Luppold, E. Pernicka, K. Hunger:
Radiokarbondatierung von Eisenartefakten an der Erlanger AMS-Anlage
- 9:20 M. Haustein, K. Urban, M. Krbetschek, E. Pernicka:
Thermolumineszenzdatierung archäometallurgischer Schlacken – was ist möglich?
- 9:40 S. Greilich, G.A. Wagner:
Lumineszenzdatierungen an den Nasca-Geoglyphen in Palpa/Peru
- 10:00 J. Dolata, C. Goedicke:
Datierung von Opus Caementitium aus dem Bühnentheater Mainz mittels optisch stimulierter Lumineszenz
- 10:20 W. Rosendahl, B. Wiegand, P. Nordhoff, B. Kaulich:
Zur Chronostratigraphie der mittelpaläolithischen Schichtenfolge aus der Höhlenruine Hunas/Ldkr. Nürnberger Land – alte und neue Speläothemdaten
- 10:40 **Kaffeepause**

Themenbereich: Farben und Pigmente

- 11:00 H. Kutzke, D. Oltrogge:
Quelle und (Nicht?-)Befunde - Über noch nicht nachgewiesene kupferhaltige Farbpigmente
- 11:30 H. Stege:
Zur frühen Verwendung von Smalte als Blaupigment in der europäischen Tafelmalerei
- 11:50 S. Pagès-Camagna, I. Reiche, C. Brouder, D. Cabaret, S. Rossano, B. Kanngießer, A. Erko:
Neue Einblicke in den Farbsprung von Ägyptisch Blau und Grün durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS) an der Cu K-Kante
- 12:10 R. Fuchs:
Barocke Sinneslust – Das Trierer Schablonenbuch
- 12:30 **Posterprämierung**
- 12:45 **Mittagspause**

Themenbereich: Organische Materialien

- 14:00 J. Bartoll, D. Fitzenreiter:
Die Anbetung der Könige – das Wann und Wo einer Formatveränderung
- 14:20 J. Koller, U. Baumer:
Organische archäologische Funde: Untersuchungsmethoden und Analysenergebnisse
- 14:40 U. Arndt, H. Hemmer, W. Rosendahl, T. Eriksson, K.W. Alt, J. Burger:
Genetic variation in southern German cave lions
- 15:00 R. Bollongino, J. Burger, K.W. Alt:
Die Herkunft europäischer Hausrinder: Ein Beispiel zur Erforschung der neolithischen Transition mit Hilfe alter DNA
- 15:20 **Kaffeepause**
- 15:40 K.W. Alt, C. Dürrwächter, O.E. Craig, J. Burger, M.J. Collins:
Ernährungsrekonstruktion anhand stabiler Isotope
- 16:00 I. Fiedler, U. Baumer, J. Koller:
Proteinanalysen an archäologischen Funden: Kollagen in 450.000 Jahre alten Knochen
- 16:20 K. Püschner:
Der Umgang des Restaurators mit Biozid belasteten Objekten
- 16:40 B. Nekat, O. Hahn, M. Wilke, T. Wolff, B. Kanngießer, W. Malzer, A. Erko:
Untersuchung von Migrations- und Oxidationsprozessen in tintenfraßgeschädigten Manuskripten
- 17:00 U. Hilfrich, U. Weser:
Rubidium-Kronenether in ägyptischer Archäologie, Kunst und Konservierung: Ein neuer Weg zur schonenden Abnahme von gealterten Schutzüberzügen

20:00 **Öffentlicher Abendvortrag im Anna-Reiss-Saal, Museumsneubau D5**

- E. Pernicka:
Der geschmiedete Himmel: Archäometallurgische Untersuchungen an der Himmelscheibe von Nebra
-

Posterpräsentation

- 1 A. Kronz, N. Schäfer, B. Großkopf:
Mikrobereichsanalyse sogenannter „Clinker“ an Leichenbränden aus Brandgräbern
- 2 H. Herold:
Archaeological and Scientific analyses of early Medieval Ceramics in Austria: A Case Study – Zillingtal (Burgenland, East-Austria)
- 3 M. Schwotzer, J. Glowacky, A. Gerdes, R. Nüesch:
Untersuchungen an historischen Zisternen auf der Insel Pantelleria
- 4 C.M. Kessler, S. Wolf:
Early Medieval window glass from Sion, Sous-Le-Scex (Valais) and Müstair (Graubünden): composition, manufacture and design
- 5 S. Durali, Y. Lahaye, G. Brey, H.-M. v. Kaenel, A. Heising, G. Rupprecht, J. Dolata:
Lead isotope ratios as indicators for local production of Roman lead products from Mainz (Germany)
- 6 W. Faubel, S. Heißler, E. Willin:
Oberflächenprüfung an korrodierten Bronzeobjekten
- 7 S. Klein, Y. Lahaye, H.-M. v. Kaenel, G.P. Brey:
Lead- and copper isotope analyses of Early Roman imperial copper coinage from the official mint in Lyon
- 8 E. Pernicka, L. Kunstmann:
Kupferschiefer von den Randlagen des Thüringer Beckens und die Verbindung zur Himmelscheibe von Nebra
- 9 M. Schiller, A. Kronz:
Kristallisationsexperimente an historischen Schlackenschmelzen
- 10 N. Witte:
Herkunftsuntersuchungen an Kupferartefakten der Mondsee-Gruppe
- 11 P. Degryse, J. Schneider, M. Brauns, P. Muchez, U. Haack, M. Waelkens:
Herkunft und Verwendung von Eisenerzen im römisch bis byzantinischen Sagalassos: Blei-, Strontium- und Osmium-Isotopenuntersuchungen an Eisenerz und Eisenartefakten
- 12 T. Wolff, O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngießer:
Untersuchung von historischen Schreibmaterialien mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
- 13 H. Kutzke, C. Riekel, S. Lahlil, P. Wyeth, S. Greiff:
Zur Kristallinität historischer Seidenfasern - Eine Studie an t'angzeitlicher Seide aus dem Schatz des Famen-Tempels, China

- 14 J. Bartoll, O. Hahn:
Bindemittelanalyse an Querschliffen mit Synchrotron Infrarotspektroskopie
- 15 U. Baumer, J. Koller:
Ghostly transferred images of modern paintings – distracting accretions or severe damage?
- 16 S. Bretz, H.-J. Ranz, O. Hahn:
Materialwissenschaftliche Analysen an Hinterglasbildern
- 17 S. Krug, B. Kuhn, O. Hahn:
2-dimensionale Fluoreszenzspektroskopie zur stoffgruppenspezifischen Bindemittelanalyse
- 18 M. Mehofer, B. Bühler, V. Leusch:
Producing a reliquary: Observations on the smithing techniques of the “Holy Lance” in Vienna
- 19 E. Gartzke, U. Schüssler, M. Schmitt, A. Hoffmann:
Der Schatzfund von Palaiokastron im Lichte goldschmiedetechnischer Betrachtungen sowie mikrosondenanalytischer und ramanspektroskopischer Untersuchungen
- 20 C. Frommold, W. Bremser, I. Reiche, U. Reinholz, S. Seidlmayer, H.-P. Weise:
Farbrekonstruktion eines altägyptischen Tempelreliefs

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Allgemeine Themen

NEUE FORSCHUNGSERGEBNISSE ZUM MEROWINGERZEITLICHEN KÖLN

R. C. A. ROTTLÄNDER

*Wacholderweg 2, D 72108 Rottenburg / Arnimstr. 72A D 50825 Köln
email: elke.rottlaender@t-online.de*

Über Einzelaspekte der Historischen Metrologie habe ich wiederholt im Arbeitskreis Archäometrie vorgetragen. Dabei ging es überwiegend um das System der Längeneinheiten und deren räumlicher und zeitlicher Verteilung. Schwerpunkt der jetzigen Ausführungen soll die Anwendung für die geschichtliche Forschung sein.

Nach langer Suche konnte eine Kirche aufgespürt werden, bei der die Fußlängen von 304,6 mm (der heutige englische Fuß) und 284,3 mm in stratigrafischer Abfolge vorliegen. Es ist die Kirche von Lahr-Burgheim, Ortenaukreis, deren erste Bauphase mit 304,6 mm durch die Grabbeigabe einer Münze des Mauritius Tiberius datiert ist, deren zweite Bauphase aber den Fuß von 284,3 mm verwendet. Im kaum vier Kilometer entfernten Schuttern, nach Urkundenlage vom iro-schottischen oder angelsächsischen Missionar Offo im Jahre 604 gegründet, findet sich bereits der *digitus* des Fußes von 284,3 mm, nämlich 17,77 mm. Damit ist belegt, daß die Missionare die ihnen vertraute Längeneinheit mitbrachten.

In Köln steht neben der Cäcilienkirche ein Bogen als Rest einer Bogenreihe, die früher als merowingisch eingestuft wurde. So wie im Laufe der Zeit die Archäologen jünger wurden, geschah das auch mit dem Bogen, der z. Zt. als ottonisch bezeichnet wird. An ihm ist die Abfolge von je zwei römischen Flachziegeln, nur durch dünnen Mörtel verbunden, und behauenen Felsgestein, meist Tuff, charakteristisch. Das gleiche Muster findet sich im Domhof in Aachen, der im späten 8. Jhd. zusammen mit dem Aachener Dom errichtet wurde. Sowohl die Vermessung des Bogens als auch die Untersuchung des Grundrisses der Cäcilienkirche, beide im baulichen Verbund, ergibt den Fuß von 284,3 mm. Dieser Fuß kam außer Gebrauch, als Karl Martell um 720 - 725 die Missionare nicht mehr aus England l. s., sondern aus Gallien holte. Damit sind Bogen und Gründungsbau als merowingerzeitlich datiert. Die Stiftsdamen von St. Cäcilien haben bis zur Auflösung des Klosters Jahrhunderte lang daran festgehalten, daß ihre Kirche die erste Kölner Bischofskirche gewesen sei. Seit den 60er Jahren des 20. Jhds. wurden aber die entsprechenden Urkunden in Zweifel gezogen, und nach Grabungen von O. Doppelfeld auf dem Domhügel wurde behauptet, dort habe nach dem Toleranzedikt von Konstantin dem Großen vom Jahre 313 sich der erste Kölner Dom erhoben.

Die Metrologie zeigt etwas ganz anderes. Eine Kirche der Spätantike sollte nach dem römischen Fuß von 296,2 mm errichtet sein, wie das bei St. Gereon vor den Mauern der Fall ist. Der 'Dom' wird dadurch konstruiert, daß man nicht zusammen gehörende Mauerzüge zu einem Bau vereinigt. Der als Nartex bezeichnete Teil der Fundamente ist tatsächlich nach dem römischen Fuß bemessen, aber ein Kirchenbau beginnt nicht mit der Eingangshalle. Der größere Raum daneben ist jedoch nach dem Kleinen Ptolemäischen Fuß von 308,5 mm bemessen, und kann daher baulich nicht zu dem 'Nartex'

gehören. Außerdem werden in der Flucht divergierende Mauerzüge zu einem einzigen Raum zusammengefaßt. Hier hat also der erste Dom nicht gestanden.

Unmittelbar östlich davon stand der kleine Bau mit den beiden Fürstengräbern, der von Doppelfeld als Oratorium bezeichnet wird. Er dürfte eher eine Memorial-Kapelle gewesen sein, zur Aufnahme von Gräbern bestimmt. Auch dieser Bau ist nach dem Fuß von 308,5 mm bemessen. Er wurde beim Bau der Hagia Sophia, Byzanz, ca. 532 bis 537, unter Justinian verwendet. Zur gleichen Zeit regierte in Köln Theudebert I, der an seinem Hofe ein byzantinisches Hofzeremoniell eingeführt hatte und Goldmünzen mit seinem Bild prägen ließ.

Die beiden Fürstengräber werden anhand der Beigaben auf ca. 550 datiert, also in die Zeit des Theudebert I. Diese enge Beziehung zu Byzanz erklärt die Verwendung des Fußes der Hagia Sophia. Um 546 erreichte eine der ersten Wellen der Pest das Rheinland, nachdem diese schon 543/544 in Gallien gewütet hatte. Sie mag zum zeitnahen Tod der beiden Adligen geführt haben. Die dünne Kalkschicht über den Gräbern spricht für Pesttote, denn das ganze Mittelalter hat bei Pesttoden gebrannten Kalk ausgebracht. Jedenfalls lassen diese Umstände erkennen, daß das Areal auf dem Domhügel königliches Eigentum war und die Memoria eine Eigenkirche. Deshalb konnte auch später Karl d. G. dieses Gelände seinem Freund Hildebold zur Errichtung des Domes schenken.

Später wurde die Memoria niedergelegt und es wird eine Kirche errichtet, von der nur wenige Spuren ergraben wurden. Auffällig ist ein Bema, dessen Maße der Elle zu 28 *digiti* à 17,77 mm entsprechen. Damit ist ein *terminus post quem* von 610 gegeben, etwa zwei Generationen nach den Fürstengräbern. Sich weiter östlich ausdehnend erstand dann eine Kirche, die von den Ausgräbern als merowingisch bezeichnet wird. Ihre *schola cantorum* lag über der Bema. Innerhalb steinerner Außenmauern stand wahrscheinlich eine Holzkonstruktion. Diese Kirche ist nach dem Fuß der Nippur-Elle errichtet, dem Heiligen Maß des Ezechiel (276,4 mm). Er ist nicht mit dem römischen Fuß zu verwechseln und verweist diesen Bau in die nachrömische Zeit, was ja auch schon durch die stratigraphische Lage über der Bema vorgegeben ist. Höchstwahrscheinlich hatte diese Kirche ein Marienpatrozinium. Dann gab es noch weiter östlich in der Nordecke der Römerstadt ein Baptisterium mit drei Bauphasen.

Auf dem südöstlichen Hügel der Römerstadt gab es ebenfalls eine Marienkirche. Sie wurde zur Unterscheidung Maria im Capitol genannt, weil sie von Pippin dem Mittleren über den Resten des Tempels der capitolinischen Trias zu bauen begonnen worden war. Seine Frau Plektrudis führte den Bau zuende, bevor sie von ihrem Stiefsohn Karl Martell entmachtet und in das von ihr gegründete Kloster gesteckt worden war. Die Länge der ersten Phase des im Wesentlichen dreiphasigen Baus beträgt 270 Fuß zu 284,3 mm, die Breite 90 Fuß, die Maße verhalten sich wie 3 : 1. Der Turm mißt 37,5 dieser Fuß im Geviert oder auch 36 Fuß zu 304,6 mm. Der Turm steht westlich vor dem Fundament des Tempels auf einem eigenen Fundament und könnte daher zeitlich vor dem Kirchenschiff entstanden sein, das das Tempelfundament in ganzer Länge mitbenutzt. Nach obigen Ausführungen muß also Maria im Capitol, Bau I, zwischen 610 und ca. 720 bis 725 entstanden sein. Die Lebensdaten von Pippin dem Mittleren und Plektrudis fallen voll in dieses Zeitfenster.

An der Ostseite der Römerstadt liegen also eine merowingische (Eigen-)kirche im Norden, das Prätorium als Königspalast in der Mitte, und Maria im Capitol als Sitz der Hausmeier im Süden. Da ist kein Platz für einen bischöflichen Repräsentationsbau. Dennoch muß es eine bischöfliche Peterskirche gegeben haben, denn in den Jahren zwischen 640 und 647 stiftet Sigibert III seinem Berater Kunibert, Bischof an einer Kirche des Hl. Petrus, für seine Verdienste das Hofgut Tré ... (der Rest des Namens ist verderbt).

Nun gibt es unmittelbar südlich der Cäcilienkirche eine Peterskirche. Die Grabungen haben gezeigt, daß ein erster Kirchenbau mit Chor im Westen über römischen Mauerzügen steht. Mit dem Westchor gleicht er Alt-St.-Peter in Rom. Bei der zweiten Bauphase liegen der Chor im Osten und im Westen ein Turm. Die verwendete Längeneinheit ist in jedem Falle der Drusianische Fuß von 333,2 mm. Diese ergibt keinen chronologischen Anhalt, denn bereits die römischen Speicherbauten unter Groß St. Martin benutzen diese Längeneinheit, die nach Karl d. G. karolingischer Fuß genannt wird. Der Turm indes gibt einen Hinweis, denn diese Art von Türmen wurde im Rahmen der von Chlodwig eingeleiteten Missionierungswelle allenthalben errichtet. Die Kirche ist also alt genug, um als die in der Urkunde genannte Peterskirche des Bischofs infrage zu kommen. Allerdings ist diese Kirche zu wenig repräsentativ für die Ambitionen eines so dynamischen Bischofs wie Kunibert. Er erhielt das Hofgut geschenkt und war der Bauherr der Clemenskirche, in der er begraben werden wollte, und die später Kunibertskirche hieß. Es gibt keinen urkundlichen Hinweis darauf, daß er auch Bauherr des Gründungsbaus der Cäcilienkirche gewesen ist. Doch was besagt das bei der Lückenhaftigkeit von erhaltenen Urkunden? Es ist vielmehr in hohem Grade wahrscheinlich, daß er auch diesen Bau aufführen und mit einem großen Arkadenhof versehen ließ, denn die Kirche liegt auf bischöflichem Gelände. Sie wurde erst von Erzbischof Willibold nach einem Wiederaufbau zwischen 870 und 888 zur Errichtung des Damenstiftes geschenkt. Die renovierte Kirche konnte natürlich nicht das Patrozinium des Hl. Petrus behalten, da es zu dieser Zeit bereits den Petersdom auf dem Domhügel gab. So wählte man dann ein Patrozinium, das einem Damenstift angemessener ist, St. Cäcilien. Urkundlich ist belegt, daß sich Gegenstände, die sich bei St. Cäcilien gefunden hatten, später im Besitz von St. Kunibert befanden, wie die legendenumrankte Glocke Saufang. Der Grundriß des Kirchenbaus ist nach dem Fuß von 284,3 mm bemessen und muß deshalb in die Zeit zwischen 610 und 720 - 725 fallen. Genau in diese Zeit fällt das Wirken von Kunibert, der tatkräftig genug war und auch die finanziellen Mittel zu einem Kirchenbau hatte. So werden die Stiftsdamen mit ihrer Tradition am Ende doch wohl Recht behalten, daß der Bau von St. Cäcilien die ehemalige Kathedrale von Köln gewesen ist.

GEOARCHÄOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AM FRÄNKISCHEN GRÄBERFELD MANNHEIM-BÖSFELD

S. HECHT¹, W. ROSENDAHL², K. WIRTH²

¹*Geographisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 348, 69120 Heidelberg
Email: stefan.hecht@urz.uni-heidelberg.de*

²*Reiss-Engelhorn-Museen Mannheim, Abteilung Archäologische Denkmalpflege und Sammlungen,
68159 Mannheim. Email: wilfried.rosendahl@mannheim.de bzw klaus.wirth@mannheim.de*

Die Entdeckung des Gräberfeldes an der ehemaligen Gemarkungsgrenze von Feudenheim, Seckenheim und Neckarau, im Bereich der heutigen Xaver-Fuhr-Straße (?), geht auf Grabungsaktivitäten des „Mannheimer Altertumsvereins von 1859“ zurück. Man entdeckte im Winter 1906/07 zunächst sechs frühmittelalterliche Gräber und zwei Jahre später ein weiteres. Dieses Grab enthielt neben der Waffenausstattung Spatha (Langschwert), Lanze, Pfeile, Schild und Trachtgegenständen einen stark abgenutzten Solidus des Justinian (538–565), der eine genauere zeitliche Einordnung der Bestattung erlaubte. Weitere Entdeckungen in den Jahren 1936 bei Kabelverlegearbeiten und der Fund einer durchbrochenen Zierscheibe vor 1943 ließen bereits erahnen, dass die freigelegten Gräber zu einem Friedhof mit reichen Beigabenkomplexen von außergewöhnlicher Qualität gehörten.

Bis zum heutigen Tage wurden auf einem nordwest-südost-orientierten Streifen von ca. 145 m Länge und ca. 63 m Breite (ca. 9000 m²) über 800 Befunde mit mehr als 700 Körpergräbern freigelegt. Viele der Gräber waren unberaubt erhalten. Größe und Ausstattungsqualität dieses im Rhein-Neckar-Raum, der Pfalz und Südhessen einzigartigen Friedhofs sind mit nur wenigen alemannischen Gräberfeldern aus Südwestdeutschland vergleichbar. Einen besonderen Stellenwert erhält das Gräberfeld auch durch die Siedlung des 6.-8. Jahrhunderts ca. 500 m südöstlich des Friedhofsgebietes.

Im Frühjahr 2004 wurde damit begonnen, parallel zu den archäologischen Grabungen geographische Untersuchungen durchzuführen. Diese bestanden aus Profilaufnahmen tiefer reichender Grabungsschnitte sowie aus geophysikalischen Erkundungen.

Die verschiedenen Ablagerungsprofile dokumentieren eine abwechslungsreiche Landschaftsgeschichte. Die unteren Schichten (tiefer 1,6 m) bestehen aus kiesigen und sandigen Ablagerungen alter Neckarläufe, die oberen aus lehmigen Hochflutablagerungen. Informationen über die zeitliche Auflösung der Profilabfolgen ergeben sich aus den archäologischen Funden des Gräberfeldes sowie aus AMS-14C-Datierungen. Demnach hat der Neckar letztmalig zur Eisenzeit den Bereich des fränkischen Gräberfeldes durchflossen. Zur Siedlungszeit war die Landschaft ein Hochgebiet, umgeben von verlandeten Neckarläufen. Wenn der Neckar bei Hochwasser aus seinem Flussbett bei Seckenheim stieg, floss er nochmals in den alten Rinnen ab und es kam immer wieder zur Ablagerung von Hochflutlehm.

Die Ziele der geophysikalischen Erkundungen (Hecht & Fassbinder 2004) waren die Charakterisierung und Differenzierung der fluvialen Lockersedimente sowie die archäologische Prospektion im Randbereich des Gräberfeldes. Dazu wurden zunächst mehrere geoelektrische Tomographien als 2D-

Schnittbilder erstellt, die aufgrund deutlicher Kontraste der elektrischen Widerstandswerte eine Differenzierung von Hochflutlehm und den darunter liegenden sandig kiesigen Lagen ergaben. Mit Hilfe geoelektrischer 3D-Tomographien sollte der Randbereich des Gräberfeldes abgegrenzt und auf archäologische Befunde untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen Bereiche mit deutlichen Anomalien des elektrischen Widerstandes, die auf archäologische Befunde hindeuten und möglicherweise auch die Ausdehnung des Gräberfeldes anzeigen.

Literatur:

Hecht, S. & J.W.E. Fassbinder (2004): Geophysical and Geoarchaeological Studies in the Northern Atacama Desert at Palpa-Nazca, Peru". Geophysical Research Abstracts, Vol. 6, 2004.

BÜCHER ALS INFORMATIONSQLLE FÜR HISTORISCHE GEWÄSSERBELASTUNG MIT SCHWERMETALLEN:

J. SCHRAM¹, P. KRÄMER, H. THIEME

¹*Instrumentelle und Umweltschutzanalytik, Hochschule Niederrhein, Frankenring 20,
D-47798 Krefeld, schram@HS-Niederrhein.de*

Historischen Umweltbetrachtungen sind auch für den modernen Umweltschutzanalytiker unumgänglich - allein sie ermöglichen die Abschätzung einer anthropogenen Umweltveränderung. Um Information über die Umweltsituation in bewohnten Regionen zu erhalten, ist es notwendig, historische datierbare und regionale Umweltmarker zu untersuchen. Für die interessierenden Ballungszentren eignen sich hierfür natürlich Gebrauchsgüter des alltäglichen Lebens. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit werden Bücher als Quelle umwelthistorischer Daten herangezogen. Bis in 19. Jh. hinein, waren Lumpen der Rohstoff zur Papierherstellung. Diese Produktionsweise ermöglicht es Bücher als Senke historischer Umweltkomponenten zu nutzen.

Bei der Herstellung des Papiers werden große Mengen Wasser in der sogenannten Bütte mit einer Fasersuspension - hergestellt aus Lumpen - im Kontakt gebracht. In der an Flüssen gelegenen Papiermühle tritt die Zellulose mit Schadstoffen in Wechselwirkung. Sie ist in der Lage, Schwermetalle aus dem Wasser anzureichern. Somit stellt sich für jede Papiersorte eine Adsorptionsisotherme ein, die das Verhältnis von aufgenommen Schwermetallmenge zur der vorher in Lösung vorhandene Schwermetallmenge beschreibt.

Nach dem Trocknen verbleibt die während des oben beschriebenen Produktionsvorganges aufgenommene Schwermetallmenge im Papier.

Untersucht man nun das Gleichgewicht zwischen Wasser und Zellulose an dem jeweiligen historischen Papier mittels der Voltammetrie, und setzt dieses in Bezug zu der im Papier gefundenen Schwermetallmenge, so kann uns dieses Vorgehen den Schlüssel zur historischen Wasserqualität liefern.

Da Papier relativ schnell zu Büchern weiterverarbeitet wurde, lässt sich die so erhaltene Umweltinformation datieren, das Wasserzeichen hingegen erlaubt eine genaue Lokalisierung der Papiermühle. Entsprechende Untersuchungen für verschiedene Papiere, sowie der Einfluss der Ionenstärke der Gewässer werden vorgestellt. Exemplarisch werden die Ergebnisse für einzelne Papiere vorgestellt.

Die auf diese Weise für Flusswasser aus zwei Papierproben abgeschätzten Schwermetallkonzentrationen des 17. Jh liegen mit 1-10µg/L Blei in dem für ein unbelastetes Gewässer zu erwartenden Konzentrationsbereich.

UNTERSUCHUNGEN ZUR MOBILITÄT DER BAYERISCHEN GLOCKENBECHER-KULTUR ANHAND VON STRONTIUMISOTOPENVERHÄLTNISSEN: GRENZEN UND MÖGLICHKEITEN

B. WINTERHOLLER¹, V. HEYD², E. PERNICKA³

¹*Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Biogeochemie, Postfach 30 60, 55020 Mainz, winterho@mpch-mainz.mpg.de*

²*University of Bristol, Department of Archaeology, 43 Woodland Road, Bristol BS8 1UU, Volker.Heyd@bristol.ac.uk*

³*TU-Bergakademie Freiberg, Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Institut für Archäometrie, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09599 Freiberg, ernst.pernicka@am.tu-freiberg.de*

Die Analyse von Strontiumisotopenverhältnissen in Zahnschmelz und Knochen hat sich inzwischen als Technik zur Rekonstruktion prähistorischer Mobilität etabliert. Das Erdalkalielement Strontium hat vier stabile Isotope – ⁸⁴Sr (0,56%), ⁸⁶Sr (9,87%), ⁸⁷Sr (7,04%) und ⁸⁸Sr (82,53%). Die Häufigkeiten dieser Isotope verändern sich über geologische Zeiträume durch den Zerfall von radiogenem ⁸⁷Rb zu ⁸⁷Sr. Daher unterscheiden sich die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse verschiedener Minerale und Gesteine entsprechend ihres ursprünglichen Rb/Sr-Verhältnisses und ihres geologischen Alters. Diese natürliche Variation in der Geosphäre wird ohne Fraktionierung in die menschliche Nahrungskette übertragen. Strontium hat ein ähnliches chemisches Verhalten wie Kalzium und wird auf Kalziumgitterplätzen in die mineralische Hartschmelzsubstanz von Zähnen und Knochen, den Hydroxylapatit (HAP), eingebaut. Dort wird es, je nach Umbaurate des Gewebes, für mehrere Jahre oder lebenslang gespeichert. So werden die Strontiumisotopenverhältnisse der Nahrung archiviert, die das Individuum zu unterschiedlichen Zeiten seines Lebens zu sich nahm. Der Zahnschmelz des Menschen wird in der frühen Kindheit gebildet und anschließend nicht mehr umgebaut. Daher ist es anhand des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisses möglich, Individuen zu identifizieren, die ihre Kindheit und letzten Lebensjahre an verschiedenen Orten verbracht haben.

Zur Identifizierung der zugewanderten Individuen ist die Bestimmung des lokalen Streubereichs der Strontiumisotopenverhältnisse des biologisch verfügbaren Strontiums notwendig. Hierzu werden oft Knochenwerte der Individuen selbst verwendet, da hier mit einer geringeren Verfälschung durch Einwanderer gerechnet werden darf und der Nahrungseinzugsbereich sowie die Subsistenzweise der prähistorischen Bevölkerung korrekt berücksichtigt werden.

Wie viele Individuen letztendlich als 'mobil' eingestuft werden, hängt stark von der Methode ab, mit der der 'lokale Bereich' bestimmt wird. Die Strontiumisotopenverhältnisse prähistorischer Knochen können diagenetisch überprägt sein, was zu einem starken Überschätzen der Anzahl der mobilen Individuen führen kann. Sollen geologische Werte oder Zahnschmelzwerte domestizierter Tiere verwendet werden müssen Annahmen über die Ernährung und das Nahrungseinzugsgebiet der prähistorischen

Bevölkerung getroffen werden, um die Spezies auszuwählen, welche die isotopische Signatur der menschlichen Nahrung am besten repräsentiert. Aus diesem Grund soll hier eine neue Methode vorgestellt werden, die den lokalen Streubereich nur auf Basis von Zahnschmelzwerten der Individuen selbst schätzt und eine robuste Identifikation von Zuwanderern ermöglicht.

Die bayerische Glockenbecherkultur gilt insbesondere in ihrer Anfangsphase als hoch mobile archäologische Kultur. Auf eine erste Einwanderungsphase aus dem Westen (Stufe A1) folgt die mittlere Glockenbecherkultur (Stufe A2), in der zahlreiche Friedhöfe neu gegründet werden und die karpatenländisch beeinflusste Begleitkeramik, sowie vielleicht auch eine neue Schädelform, aus dem Osten nach Bayern gelangen. In dieser Stufe gilt eine Zuwanderung aus Mähren/Ost-Österreich/Ungarn archäologisch und anthropologisch als gut gesichert. Die jüngere (B1) und späte (B2) Glockenbecherkultur gelten hingegen als lokale Weiterentwicklungen und als Grundlage der lokalen frühbronzezeitlichen Kulturen.

Eine sorgfältige Analyse der zeitlichen Stellung aller bisher publizierten Daten zur Mobilität der Glockenbecherkultur stützt die hohe Mobilität in der Phase A1, wo bisher nie mehrerer Individuen mit ähnlichen Strontiumisotopenverhältnissen gemeinsam auf einem Friedhof gefunden wurden. Eine Zuwanderung in der Phase A2 hingegen bleibt kaum greifbar.

Überraschender Weise finden sich höher radiogene Werte – welche auf eine Zuwanderung deuten – immer wieder unter den letzten auf dem jeweiligen Friedhof niedergelegten Individuen und nicht unter den Gründern des Friedhofs. Da dieses Phänomen auf mehreren Friedhöfen beobachtet werden kann, stellt sich aus methodischer Sicht die Frage ob diese Veränderung der Strontiumisotopenverhältnissen im Rahmen einer starken Zuwanderung kurz vor Aufgabe der jeweiligen Gräberfelder gesehen werden muss oder ob es sich um eine Folge von Veränderungen der Subsistenzweise handeln könnte.

SPUREN EINES RENAISSANCEGOLDSCHMIEDS

E.-L. RICHTER

Sonnenbühl 29, 70597 Stuttgart, e-mail: el.richter@t-online.de

Ein Londoner Auktionshaus versteigerte Ende letzten Jahres eine reich ornamentierte und mit sieben weiblichen Figuren besetzte Deckelkanne aus vergoldetem Silber. Die im Katalogtext zu lesenden vagen Angaben „A GERMAN SILVER-GILT TANKARD, probably Frankfurt-am-Main, circa 1600, maker's MK conjoined“ und „the sides applied, possibly later, with figures of goddesses and their attributes“ hatten den Käufer im Nachhinein so verunsichert, dass er an der Echtheit der Deckelkanne zu zweifeln begann und eine Untersuchung in Auftrag gab.

Die durchgeführten Analysen ergaben keine Hinweise auf die Verarbeitung von neuzeitlichem Material und sprachen eindeutig für die Authentizität der Deckelkanne. Zudem fand sich in der Literatur ein in vielen Details nahezu identisches Vergleichsstück, das schon seit dem 17. Jahrhundert nachweisbar und mit den gleichen Goldschmiedezeichen gestempelt war: der Adlermarke der alten mährischen Stadt Olmütz sowie dem aus den Initialen MK bestehenden Zeichen des 1580 verstorbenen Goldschmieds Mauritz Kaltschmidt. Schließlich ergab sich, dass die Modelle zu den auf dem Korpus der Deckelkanne applizierten Figuren wohlbekannt waren. Von der kunstwissenschaftlichen Forschung um 1570 datiert, wird ihr Entwurf dem hochberühmten Nürnberger Goldschmied Wenzel Jamnitzer zugeschrieben. Bei ihnen handelt es sich im Übrigen nicht (wie im Auktionskatalog vermerkt) um Göttinnen mit ihren Attributen, sondern um weltliche Tugenden.

Diese durchaus erfreulichen Ergebnisse forderten eine Reise in die einstige „königliche Hauptstadt“ des Markgrafentums Mähren geradezu heraus, um nach weiteren Spuren des Mauritz Kaltschmidt zu suchen. Dank der Hinweise des Olmützer Stadtarchivs fand sich in der Školna, dem ehemaligen Junkergassl, ein etwas baufälliges Renaissancehaus. Hier hatte nicht allein Mauritz Kaltschmidt von 1555 bis 1565 gelebt und gearbeitet, sondern vor und nach ihm noch weitere Olmützer Goldschmiede. So erinnern in einem Stuckfries des Renaissance-Erkers ein von den Initialen DS flankierter Pokal sowie ein Feld mit dem Monogramm ADS (aurifaber Donald Scholz) an einen Schwiegersohn Kaltschmidts.

Der wichtigste und zweifellos interessanteste Fund wurde jedoch im Stadtarchiv getätigt. Hier hat sich nämlich das Nachlassinventar des Mauritz Kaltschmidt erhalten, das am 27. August des Jahres 1580, nur wenige Tage nach seinem Tode aufgestellt wurde. Das sechsseitige Verzeichnis enthält detaillierte Auflistungen des Goldschmucks und Silbergeräts, des umfangreichen Hausrats aus Zinn, Kupfer, Messing und Eisen, des Bettzeugs, der Garderobe des Goldschmieds, seiner Bücher und Waffen.

Auch bei nur pauschaler Behandlung des Handwerkszeugs finden sich doch bemerkenswerte technische Hinweise. „2 Silberne Eidechslin“ sowie „5 Schkateln mit Schmelzglasern“ bezeugen, dass

Kaltschmidt die zeittypischen Techniken der Naturabgüsse und der Emailmalerei praktizierte. Das als Träger für die Emailarbeiten erforderliche hochreine Silber wurde von Kaltschmidt selbst durch Feinbrennen mit Schmelzzusätzen (Pottasche, Weinstein, Glaspulver, Bleiglätte) gewonnen. Die Läuterung erfolgte in einem mit „Test“ (Knochen-, Eichen- oder Buchenasche) ausgekleideten eisernen Reaktionsgefäß. Der erwähnte Vorrat von „3 faß Test“ lässt auf ein häufiges Feinbrennen und damit auf die Verarbeitung von recht hochwertigem Silber schließen. Auch exotische Materialien werden genannt. Im Nachlass findet sich ein goldener „bisenknopf“ (Bisamapfel), der zur Aufbewahrung des begehrten Bezoarsteins diente. Ferner wird die Verwendung von Perlmutter sowie die Fassung einer „Indianisch Nuß“ als Kokosnuss-Pokal erwähnt. Das ungemein lebendige, die Lebens- und Arbeitswelt eines Goldschmieds des 16. Jahrhunderts widerspiegelnde Verzeichnis schließt mit Hinweisen auf die Versorgung des Haushalts: In der Speisekammer lagerten „31 Eimer Putter“ sowie „102 Kaeß groß und klein“, im Stall standen 3 Kühe und 4 Schweine.

Themenbereich Keramik

ANALYSE RÖMISCHER ZIEGEL MIT ICP-MS/-OES: METHODENVERGLEICH ZWISCHEN RFA UND ICP

C. SWART¹, B. PAZ², J. DOLATA, G. SCHNEIDER¹, J. SIMON¹, H.-G. BARTEL³, H.-J. MUCHA⁴

¹*Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie, FU Berlin, Fabeckstr. 34/36, 14195 Berlin
email: claudia.swart@freenet.de*

²*Rathgen-Forschungslabor, Schloßstr. 1a, 14059 Berlin*

³*Institut für Chemie, Humboldt-Universität, Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin*

⁴*Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Mohrenstr. 39, 10117 Berlin*

Die Herstellung von Baukeramik wie Wand- und Dachziegeln in den Provinzen oblag den Legionen selbst. Da die Soldaten die Ziegel mit dem Namen ihrer Legion stempelten, lässt sich anhand der Verbreitung der Ziegelstempel die Verwaltungsstruktur und die Okkupationsgeschichte der germanischen Provinzen ablesen [1]. Um dagegen die Provenienz der Ziegel bestimmen zu können, sind genaue Elementanalysen nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Ziegel der legio XXII Primigenia untersucht. Zum Teil wurden aber auch ungestempelte Ziegel gefunden. Deren Zuordnung zu den Legionen kann nur über chemische Analysen erfolgen.



Abbildung: Beispiele von Ziegelproben: links: gestempelter Ziegel der legio XXII Primigenia; rechts: ungestempelter Ziegelfund eines sehr inhomogenen Ziegels

Um antike Keramikproben in zusammengehörige Gruppen einteilen bzw. sie ihrem Herstellungsort zuweisen zu können, ist es erforderlich, möglichst viele Haupt-, Neben- und Spurenelemente zu bestimmen. Dafür wurden bisher häufig RFA [2] und NAA [3] angewendet. Diese Methoden haben allerdings den Nachteil, dass sie eine Röntgenquelle zur Bestrahlung der Proben benötigen.

Ähnlich niedrige Nachweisgrenzen wie die NAA hat die induktiv gekoppelte Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) [4]. Da bei dieser Methode keine Bestrahlung notwendig ist, sind die Analysenzeiten wesentlich kürzer als bei der NAA, weshalb diese Methode immer mehr die NAA ersetzt. Allerdings müssen die Proben für die ICP-MS in flüssiger Form vorliegen, d.h. Keramik- und geologische Proben müssen vor der Messung aufgeschlossen werden. Der Einsatz von LA-ICP-MS wäre bei inhomogenen Proben wie Baukeramik nur nach vorheriger Aufbereitung möglich [5]. Verschiedene Aufschlussmethoden für die Messungen mit ICP sollen vorgestellt werden. Vor dem Auf-

schluss werden Teile des Ziegels zur Homogenisierung gemahlen. 100 mg der Probe wurden anschließend zur Messung der Zusammensetzung aufgelöst. Auf Grund der geringen Probenmenge ist diese Analysenmethode auch für Gefäßkeramik geeignet. Es wurde auch untersucht, inwieweit die Auswahl der Proben im Ziegel und die Reinigung des Ziegels durch den Archäologen Einfluss auf die Analysergebnisse haben.

Offener Aufschluss, Druckaufschluss und Mikrowellen unterstützter Druckaufschluss wurden anhand der Wiederfindungsrate der einzelnen Elemente verglichen. Der Einfluss der Säuremischung, der Flusssäuremenge, der Aufschlusstemperatur, der Aufschlussdauer und der Nachbehandlung der Proben wurde untersucht. Als für die Routineanalytik am besten geeignet hat sich der Mikrowellen unterstützte Druckaufschluss herausgestellt. Für den Aufschluss wurde eine Mischung aus HClO_4 , HNO_3 und HF verwendet. Anschließend wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, um die Flusssäure zu entfernen. Bei dieser Methode stehen nach dem Aufschluss ausreichend Chlorid- und Fluorid-Ionen zur Verfügung, um auch Elemente in Lösung zu halten, die nur in Komplexen mit diesen Ionen löslich sind, wie z.B. Ti. Schmelzaufschlüsse sind ebenso wie die Vernichtung der Flusssäure durch Borsäure auf Grund der hohen Salzfracht für ICP-MS ungeeignet. Ein Problem stellte die Wiederfindung von Zirkonium dar. Die erhaltenen Konzentrationen lagen deutlich unter den RFA Werten. Auch beim Aufschluss von geologischen Standards lagen die Ergebnisse unter den zertifizierten Werten, wenn auch nicht so deutlich wie bei den Ziegelproben. Ein Grund könnte sein, dass Zirkonium hier als Silikat vorliegt, das sehr stabil ist und unter den Bedingungen der Routineanalytik nicht aufgeschlossen werden kann.

Zur Analyse von Keramikproben werden in den einzelnen Arbeitsgruppen verschiedene Methoden wie NAA, RFA, AAS, ICP-OES und ICP-MS verwendet. Inwieweit die Ergebnisse dieser Analysen vergleichbar sind, wurde bis jetzt kaum überprüft. In den Fällen, in denen eine solche Überprüfung publiziert wurde, wurden meist nur wenige Proben analysiert [6]. In der Literatur lässt sich keine Probenserie finden, die sowohl mit ICP-MS als auch mit RFA vermessen und getestet wurde, ob sich statistisch die gleichen Gruppen bilden lassen und somit die Zuordnung von Proben zum gleichen Herstellungsort erfolgt. Da die RFA aber ein häufig benutztes Analysenverfahren in der Archäometrie war und ist, basieren viele Datenbanken einzelner Arbeitsgruppen auf Ergebnissen dieser Methode. Deshalb ist es wichtig zu wissen, ob sich die mit ICP erhaltenen Daten direkt mit den mit RFA erhaltenen Referenzgruppen vergleichen lassen. Dies wurde nun anhand von nahezu 200 Ziegelproben getestet. Die Ergebnisse der Elementanalysen haben gezeigt, dass die ICP Ergebnisse immer etwas höher liegen als die entsprechenden RFA Bestimmungen. Bei der Auftragung der ICP Werte gegen die Konzentrationen, die mit RFA bestimmt wurden, ließ sich erkennen, dass diese Abweichung systematisch ist und sich über einen Faktor korrigieren lässt. Diese Korrektur ist nötig, um die Ergebnisse beide Methoden in der Statistik gemeinsam verwenden zu können. Bei der Messung von internationalen geologischen Standards ergab sich keine vergleichbare Abweichung von den zertifizierten Werten mit Ausnahme von Titan.

Die entwickelte Analysenmethode wurde anschließend auf 59 Proben aus dem Bühnentheater in Mainz angewandt. In dieser Probenserie ist nur ein gestempelter Ziegel der legio XXII Primigenia enthalten, die anderen Fundstücke sind ungestempelt. Diese Proben wurden bis jetzt nur auf keramtechnische Eigenschaften untersucht [7], aber noch nicht auf ihre Zusammensetzung. Es war deshalb interessant zu sehen, ob die ungestempelten Ziegel chemisch dem gestempelten entsprechen und somit aus der gleichen Produktion stammen.

Literatur:

- [1] J. Dolata,, Inauguraldissertation, Frankfurt a.M., 2000
- [2] Schneider, Gerwulf; Hoffmann, Bettina; Ber. Dtsch. Keram. Ges. **1976**; 53,12; 417 - 22.
- [3] Taylor, R.J.; Robinson, V.J.; Gibbins, D.J.L.; Archaeometry **1997**; 39,1; 9 - 21.
- [4] Holmes, L.J.; Robinson, V.J.; Makinson, P.R.; Livens, F.R.; The science of the total environment **1995**; 173 / 174; 345 - 350.
- [5] Mallory - Greenough, L.M.; Greenough, J.D.; Dobosi, G.; Owen, J.V.; Archaeometry **1999**; 41,2; 227 - 238.
- [6] Hein, A.; Tsolakidou, A.; Iliopoulos, I.; Mommsen, H.; Buxeda i Garrigós, J.; Montana, G.; Kilikoglou, V.; Analyst **2002**; 127; 542 - 553.
- [7] Benjamin, Cappi, Studienarbeit, Höhr-Grenzhausen, **2004**.

EINE ANWENDUNG DER HIERARCHISCHEN CLUSTERANALYSE: »UNBEKANNT 1« ALS PROVENIENZ EINER BEKANNTEN OBERGERMANISCHEN HEERESZIEGELEI?

J. DOLATA¹, H.-J. MUCHA², H.-G. BARTEL³

¹ Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Abt. Archäologische Denkmalpflege, Amt Mainz, Große Langgasse 29, D-55116 Mainz, dolata@em.uni-frankfurt.de

² Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Mohrenstraße 39, D-10117 Berlin, mucha@wias-berlin.de

³ Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, D-12489 Berlin

Die Anwendung statistischer Verfahren und Darstellungstechniken für deren Ergebnisse haben die archäometrische Untersuchung von römischen Ziegeln in den letzten Jahren sehr befördert. Auf der Basis von inzwischen mehr als 1000 Materialanalysen¹ hauptsächlich gestempelter Baukeramik ist es gelungen, acht bedeutende Herstellungsorte im nördlichen Teil der Provinz Obergermanien zu unterscheiden. Die nunmehr erreichte Gliederung, einschließlich der Nennung charakteristischer statistischer Maßzahlen (Mittelwerte, Standardabweichungen, Minima und Maxima der Oxid- und Spurenelementgehalte) wurde kürzlich zusammenfassend publiziert: (Dolata, Mucha und Bartel 2003).

Ziel der hier vorgestellten Untersuchung ist es, die Eigenständigkeit einer noch nicht lokalisierten militärischen Ziegelei im nördlichen Obergermanien unter Verwendung der Clusteranalyse zu hinterfragen. Bislang wurden 67 Ziegel diesem Herstellungsort „UNBEKANNT 1“ zugewiesen. Hierzu gehören Dachziegel mit Stempeltyp 7 und 8 der Eisgrubgruppe (Abb. 1) sowie eine größere Anzahl von bisher nicht gruppengegliederten Ziegelstempeltypen der XXII. Legion, die vormals alle als Produkte der langzeitigen und umfangreichen Ziegeleiherzeugung von Frankfurt-Nied vermutet wurden.

Abb. 1 Staatliche Museen Berlin Preußischer Kulturbesitz – Antikensammlung TC 5778a: wohl *later* (Backstein) mit Stempel der *legio XXII*, Eisgrubgruppe Typ 8. Fundort: Neuwied-Niederbieber. Analyse FU Berlin H 503. Herstellungsort: UNBEKANNT 1.



Der Herstellungskontext dieser Ziegel ist weitgehend unbekannt; aussagekräftige Fundensembles mit betreffenden Stempeln liegen derzeit nicht vor. Es kommt deshalb den beiden Ziegelstempeltypen der Eisgrubgruppe für die Datierungsfrage große Bedeutung zu: Sie gehören zu einer zeitlich eng begrenzten Ziegelproduktion, die hauptsächlich in der Heeresziegelei von Groß-Krotzenburg erfolgte und vermutlich im Zusammenhang mit der Germanienexpedition des CARACALLA (211–217) im Jahre 213 steht. Der Bedarf an Reparaturziegeln für Dacheindeckungen und Fußbodenheizungen der Anlagen des obergermanischen Limesabschnittes und der Bauten der Provinz- und Heeresverwaltung, etwa in der Provinzhauptstadt Mainz, wurde am Ende des zweiten und in der ersten Hälfte des dritten Jahrhunderts im wesentlichen von der Groß-Krotzenburger IV. Vindelikerkohorte hergestellt, darüber

hinaus aber auch von der XXII. Legion und zwar ebenfalls in Groß-Krotzenburg (Eisgrubgruppe, Stempeltypen 1-6) und sogar an dem nicht bekannten Orte UNBEKANNT 1.

Für die Berechnungen wurde das Verfahren der hierarchischen Clusteranalyse nach WARD benutzt. Als Variablen wurden neun Oxid- und zehn Spurenelementgehalte verwendet, die auf Mittelwert = 0 und Varianz = 1 transformiert wurden. Die Gesamtanzahl der Objekte betrug 259, wobei 67 Proben archäologisch UNBEKANNT 1 und 192 Rheinzabern zugeordnet waren. Die Clusteranalyse ergab eine Zerlegung in drei Klassen: die beiden schon zuvor getrennt gefundenen Klassen 'Rheinzabern A und B' (Bartel, Mucha und Dolata 2002) sowie die Klasse 'UNBEKANNT 1'. Eine gegenüber der ursprünglichen veränderte Zuordnung (von 'Rheinzabern' nach 'UNBEKANNT 1') erfuhren nur drei Ziegel (ein Schmelzrest einer überfeuerten *tegula* (H304), ein Spezialziegel (Hypokaustsäule, G139) und eine *tegula* der VIII. Legion (_3662)) sowie in umgekehrter Richtung ein einziger Ziegel (ein Putzhaftziegel der XXII. Legion, F031). Bis auf den Fall des Dachziegels der VIII. Legion lassen sich die anderen Neuordnungen archäologisch und chemisch verstehen.

Die Ergebnisse wurden in der Ebene der besonders gut trennenden 1. und 3. Hauptkomponente durch Einfärbung der drei Klassen und der vier umgeordneten Proben dargestellt (Abb. 2). Weiterhin wurde die kontinuierliche Auftragung der nichtparametrischen bivariaten Dichte über derselben Ebene abgebildet (Abb. 3).

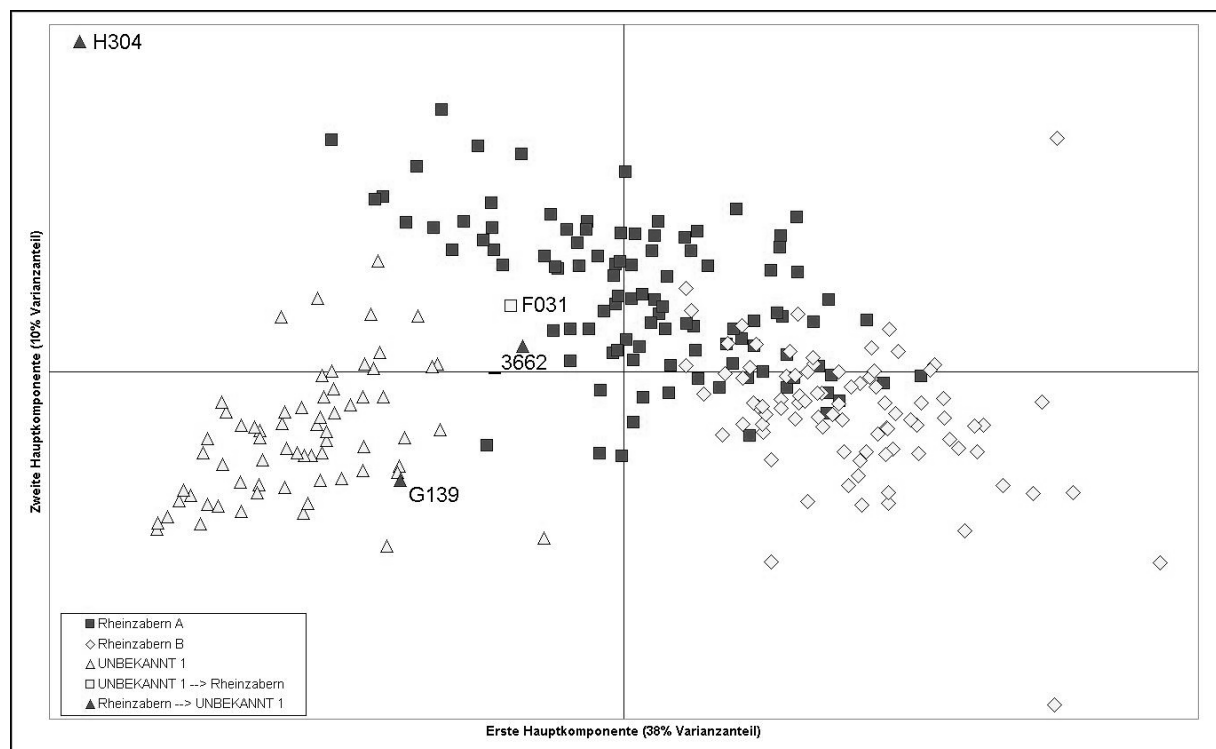


Abb. 2 Hauptkomponentendarstellung der drei Klassen und der Neuordnungen aus dem WARD-Verfahren

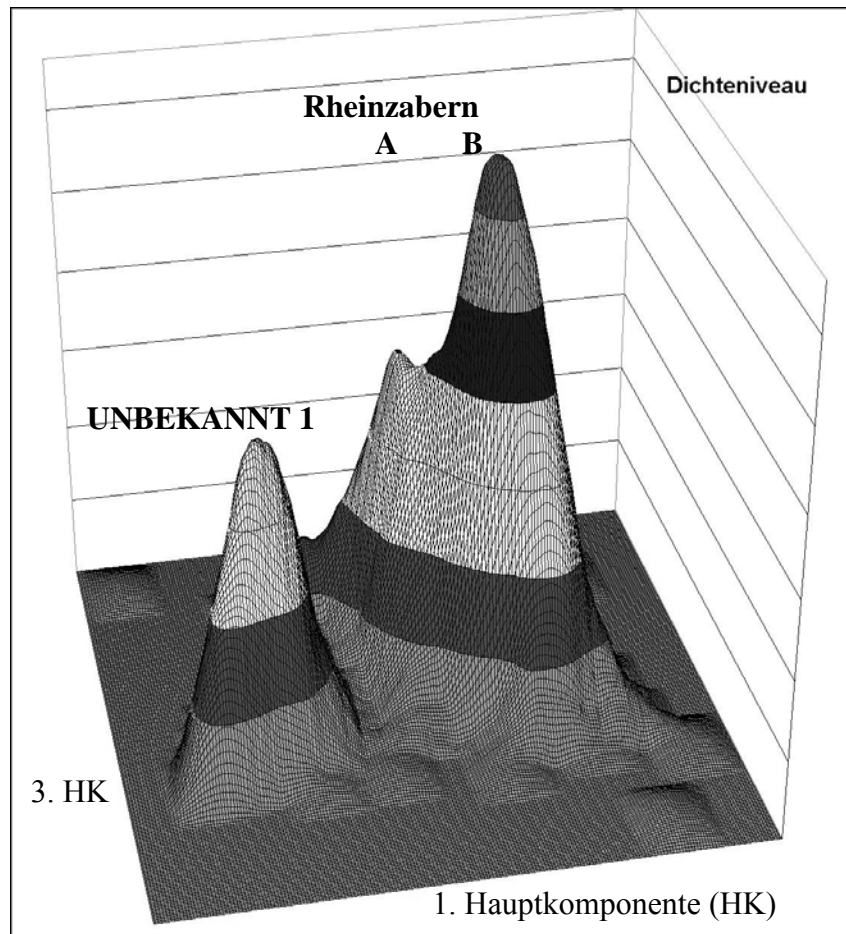


Abb. 3 Nichtparametrische bivariate Dichtedarstellung

Obwohl die Ziegel der Provenienz UNBEKANNT 1 nach der chemischen Zusammensetzung jenen aus Rheinzabern ähnlich sind, wurden praktisch alle Ziegel der Herstellungsprovenienz UNBEKANNT 1 durch die Hauptkomponenten- und Clusteranalyse von den Rheinzaberner Ziegeln separiert (Abb. 2). Die Darstellung des „Dichtegebirges“ (Abb. 3) unterstreicht diese Feststellung: Der „Gipfel“ von UNBEKANNT 1 ist durch ein deutlich trennendes „Tal“ von dem „Rheinzabern-Höhenrücken“ unterschieden. So zeigen diese Resultate, dass UNBEKANNT 1 mit großer Wahrscheinlichkeit eine Herstellungsprovenienz ist, die mit denjenigen von Rheinzabern nicht in unmittelbarem Zusammenhang zu bringen ist.

Bartel, H.-G., Mucha, H.-J., Dolata, J. 2002, Automatische Klassifikation in der Archäometrie: Berliner und Mainzer Arbeiten zu oberrheinischen Ziegeleien in römischer Zeit. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 19 (2002), 31–62.

Dolata, J., Mucha, H.-J., Bartel, H.-G., 2003, Archäologische und mathematisch-statistische Neuordnung der Orte römischer Baukeramikherstellung im nördlichen Obergermanien. In: Liesen, B., Brandl, U. (Hrsg.), *Römische Keramik. Herstellung und Handel*. Kolloquium Xanten 15.–17.6.2000. = *Xantener Berichte* 13 (2003), 381–409.

¹Die WD-RFA-Messungen wurden dankenswerterweise von GERWULF SCHNEIDER, FU Berlin, ausgeführt.

NEUE ASPEKTE DER WERKSTOFFTECHNISCHEN BEWERTUNG UND BEURTEILUNG RÖMISCHER ZIEGEL

B. CAPPI¹, G. KLEIN, J. DOLATA

¹*Fachhochschule Koblenz, Fachbereich Werkstofftechnik, bcappi@web.de*

Zur Charakterisierung und Bewertung von archäologischen Grabungsfunden können naturwissenschaftlich- werkstofftechnische Untersuchungen die archäologische Erforschung maßgeblich unterstützen. Im Zuge dieser Arbeit wurden eben solche werkstofftechnischen Analysemethoden, die von der modernen Ziegelindustrie zur Rohstoff- und Produktcharakterisierung eingesetzt werden, an historisch römischen Ziegeln aus dem Bühnentheater von Mainz angewendet. Es konnten Aussagen über die Ziegel, angefangen von der Rohstoffaufbereitung über die Produktion bis hin zum Brand gemacht und mit den Untersuchungsergebnissen untermauert werden. Des Weiteren ist es gelungen, den Herstellungsprozess der römischen Ziegel vom Mainzer Bühnentheater grob zu rekonstruieren. Die werkstofftechnischen Untersuchungen beziehen sich zunächst auf chemische Analysen, die eine Aussage über die Zusammensetzung des gebrannten Werkstoffes geben. Es ist möglich, auch einen Rückschluss auf die Zusammensetzung des Versatzes und des Rohstoffes zu ziehen. Aus diesem Grunde sind die TQF- Verhältnisse der Proben berechnet worden, die auch chemisch analysiert wurden. Weiterhin wurde eingehende Gefügeanalysen durchgeführt.

Ziegelarchitektur aus gebrannter Keramik hat eine jahrtausend lange Tradition. So spielten römische Ziegel bereits im antiken Bau- und Architekturwesen eine große Rolle. Doch in den meisten Fällen war die Ziegelarchitektur in der römischen Antike nicht sichtbar. Es waren vielmehr statische und funktionelle Aufgaben, die in der Antike an Ziegel gestellt wurden, zumal die gebrannten Steine oft von Natursteinen bis hin zu Marmor verkleidet wurden. Große römische Ziegelbauwerke mit bis zu 33 Meter Bauhöhe durch gleichmäßige Mörtel- und Ziegellagen, wie es bei der Kaiserresidenz zu Trier der Fall ist, sind aber eher die Ausnahme. Vielmehr finden römische Ziegel in ganz anderem Kontext ihre Verwendung: Nämlich als Dacheindeckung und bei der Fußbodenheizung. Die Ziegel spielen aber aus archäologischer Sicht hinsichtlich der Baugeschichte der ihnen zugehörigen antiken Gebäude eine besondere Rolle. So tragen viele Ziegel Herstellermarken, die sogenannten Ziegelstempel, welche mit Hilfe von Stempeln in den noch weichen Ton gedrückt wurden. Besonders wertvoll sind diese Abdrücke, weil es sich dabei quasi um „Miniaturbauurkunden“ handelt. Nicht zuletzt soll unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit ein kleiner Teil zur archäologischen Erforschung des Bühnentheaters zu Mainz und im speziellen zur dessen Erbauung beigetragen werden.

ARCHÄOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN WALDENBURGER STEINZEUG

T. SCHIFER

*Institut für Archäometrie der TU-Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09596 Freiberg
Thorsten.Schifer@am.tu-freiberg.de*

Die heute etwa 5000 Einwohner zählende in Westsachsen gelegene Stadt Waldenburg war vom Spätmittelalter bis in die frühe Neuzeit eine der bedeutenden deutschen Töpferzentren für Steinzeug. Besonders im 14./15. Jahrhundert wurden Keramikgefäße aus Waldenburg europaweit verhandelt. Die Verbreitung der Funde reicht von Ungarn bis nach Skandinavien und dem Baltikum, wobei eine enge Anbindung an das Handelsnetz der Hanse vermutet wird. Die Stellung von Waldenburg gegenüber den im Westen Deutschlands gelegenen marktbeherrschenden Töpferzentren im Rheinland, insbesondere Siegburg ist bisher nur ungenügend erforscht. So findet sich eine Vielzahl von Publikationen über Töpferstätten im Rheinland und auch Südniedersachsen, während im Mitteldeutschen Raum erst in den letzten Jahren umfangreichere Untersuchungen zur Töpferei unternommen wurden. Das Projekt „Waldenburger Steinzeug“ hatte die Absicht dieses Ungleichgewicht des Forschungsstands etwas auszugleichen.

Die Herstellung von Steinzeug kann neben Porzellan als wichtiger Beitrag zur kultur- und technikgeschichtlichen Entwicklung in Mitteleuropa eingeschätzt werden. Beim Steinzeug handelt sich um eine hochgebrannte, besonders widerstandsfähige Keramik, die auch schon Wissenschaftler der Renaissance interessierte. So erwähnt G. Agricola in seinen Werken die besonderen Eigenschaften von Waldenburger Steinzeug. Voraussetzung für die Steinzeugherstellung ist ein kaolinreiches Tonmaterial, das meist mit tertiären Sedimenten vergesellschaftet ist.

Das interdisziplinäre Projekt „Waldenburger Steinzeug“ wurde vom Landesamt für Archäologie Sachsen in Dresden und dem Institut für Archäometrie der TU-Bergakademie Freiberg im Zeitraum von 2000 bis 2003 durchgeführt. Die vorgestellten Ergebnisse stammen von der am Institut für Archäometrie durchgeführten Dissertation „Archäometrische Untersuchungen an Waldenburger Steinzeug“. Der archäologische Teil wurde von D. Scheidemantel M. A. bearbeitet. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen, die sich vorwiegend mit kunst- und schrifthistorischen Überlegungen der Waldenburger Keramik aus Renaissance und Barock befaßten, stand in dieser Arbeit die frühe Phase vom 14. bis 16. Jahrhundert im Vordergrund. Neben der Herkunftsbestimmung von archäologisch relevanten Fundobjekten, wurde außerdem beabsichtigt, technologische Aspekte wie Tonverarbeitung, Brenn- und Glasurtechnik einzubeziehen.

Die so genannte *finger-print* Methode geht davon aus, dass die einzelnen Töpferzentren durch ortsspezifische Elementmuster der Tone und Keramiken gekennzeichnet sind. Im Idealfall lassen sich Gefäße aus entfernten Exportgebieten zuordnen, bei denen eine typologische Zuordnung keine eindeutigen Ergebnisse liefert. Außerdem kann die genutzte Tonlagerstätte, welche den Töpfern als Rohstofflieferant gedient hat, lokalisiert werden. Der Vergleich der (Spuren)Elementmuster wird üblicherweise mit

statistischen Methoden wie Cluster- und Diskriminanzanalyse durchgeführt. Aber auch der direkte Vergleich von Elementkonzentrationen liefert u. a. Informationen über geochemische Verhältnisse der Tonlagerstätten und Aufbereitungstechniken, wie etwa der Beimengung von Magerung zum Ton. Die Bestimmung der Spurenelemente erfolgte mit dem bei Keramikuntersuchungen häufig angewandten Verfahren, der Neutronenaktivierungsanalyse. An ausgewählten Keramik- und Tonproben wurden zusätzlich die Strontiumisotopenverhältnisse mittels Massenspektrometrie (ICP-MS) ermittelt.

Die Untersuchungen erbrachten folgende hier kurz aufgeführte Ergebnisse.

Das Töpferzentrum Waldenburg ist durch ein signifikantes Elementmuster gekennzeichnet, welches sich von den anderen Töpferzentren im Rheinland und Sachsen klar abgrenzen läßt. Die Analysen der Strontiumisotopenverhältnisse von Waldenburger Steinzeug ergaben außerdem eine entsprechende Signatur. Als Tonlieferant läßt sich die Lagerstätte im 10 km nördlich von Waldenburg gelegenen Frohnsdorf lokalisieren, deren Tone chemisch mit den Waldenburger Steinzeugproben übereinstimmen. Zuordnungen von Einzelfunden die aus Polen und Estland sowie verschiedenen Orten in Deutschland stammen, belegen den weitreichenden Handel besonders im 14. und 15. Jahrhundert.

Die Dornrandkannen des späten 14. Jahrhunderts zählen zu den frühesten Funden und repräsentieren ein bereits voll entwickeltes, qualitativ hochwertiges Steinzeug, welches mit einer professionellen Salzglasur ausgestattet wurde. Aufgrund spezifischer typologischer Merkmale der applikationsverzierten Dornrandkannen kann von einer eigenständigen keramischen Entwicklung Waldenburgs ausgegangen werden. Die zeitlich späteren Gefäße des 15. Jahrhunderts entsprechen dagegen überwiegend Formen wie sie auch in anderen Regionen verbreitet sind und wurden überregional verhandelt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Glasuren lassen eine Technik vermuten, bei der eine Mischung aus Kochsalz und Pottasche zugeführt wurde, wobei das K_2O/Na_2O -Verhältnis sowohl bei den frühen als auch bei den zeitlich späteren Gefäßen in etwa gleich bleibend ist.

Die hohe Qualität der Gefäße, die schon bei den derzeit frühesten Funden aus ungemagertem Steinzeug aus dem späten 14. Jahrhundert festzustellen ist, zeigt, dass die zeitgleich auftretenden Warenarten Irdenware und mittel gemagertes Steinzeug nicht als Vorstufen im Sinne einer chronologischen Entwicklung gesehen werden können. Die keramische Entwicklung, welche beispielsweise im Fall von Siegburg im 13. Jahrhundert nachvollzogen werden kann, liegt in Waldenburg aufgrund fehlender Funde aus der Frühphase bislang völlig im Dunklen.

Zukünftige Untersuchungen sollten sich insbesondere auf die noch ausstehenden Funde zu den Anfängen der Töpferei, die Lokalisierung der Töpferwerkstätten und der Ofentechnologie konzentrieren. Eine umfangreiche Bearbeitung des neuzeitlichen Steinzeugs steht ebenfalls noch aus.

NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSEN AN SÄCHSISCHER KERAMIK ZUR HERKUNFTSBESTIMMUNG VON SIEDLUNGSWARE AUS FREIBERG

A. SCHWEDT¹, H. MOMMSEN, E. HÄHNEL, A. BECKE

¹*Helmholtz-Institut für Strahlen und Kernphysik, Universität Bonn,
Nussallee 14-16, 53115 Bonn, e-mail: schwedt@ bzw. mommsen@iskp.uni-bonn.de*

Auf zwei der bisherigen Tagungen des Arbeitskreises „Archäometrie und Denkmalpflege“ (Dresden 2000, Köln 2001) war bereits über den Aufbau einer Referenzdatenbank zur sächsischen Keramik, insbesondere des Steinzeugs, mithilfe der Neutronenaktivierungsanalyse berichtet worden (Mommsen *et al.*, 2000, Schwedt *et al.* 2001). Die Analysen gingen einher mit der Auswertung von Archivalien. Besonders hervorzuheben sind dabei die Freiburger Geleitrechnungen zwischen 1681 und 1807, Beleglisten, die die Keramikeinfuhr nach Freiberg anlässlich der Märkte an Margareten im Juli und Martini im November dokumentieren.

Um einen besseren Überblick über die nach Freiberg importierten Waren zu bekommen (die Geleitlisten sagen in der Regel nichts über die gelieferten Warenarten), wurde in der Fortführung des Projektes nun gezielt Siedlungsware aus Freiberg analysiert, die z.T. in vollständig erhaltenen Gefäßen vorlag. Insgesamt 99 Proben, davon 88 Steinzeug, konnten bislang analysiert werden. 65 davon ließen sich den bereits durch Referenzkeramik (vornehmlich Fehlbrände) in unserer Datenbank vertretenen sächsischen bzw. ehemals sächsischen Steinzeugproduktionsorten Dippoldiswalde, Hohenleipisch, Muskau, Radeburg und Waldenburg zuweisen. Ein weiteres konnte der sogenannten „Falke-Gruppe“ zugeordnet werden (Schwedt *et al.*, 2003). Bei 7 Probestücken konnte durch Vergleich mit der gesamten Bonner Datenbank zu deutscher Keramik ein Import aus dem Rheinland bzw. dem Westerwald nachgewiesen werden. An weiteren 7 Fragmenten konnten 3 neue chemische Muster gefunden werden, deren Produktionsort bislang unbekannt bleibt. Abb.1 demonstriert die gute Trennbarkeit der sächsischen Referenzmuster

Die zugewiesenen Stücke können einen ersten Eindruck über die von den jeweiligen Produktionsorten gelieferten Waren vermitteln (s. Abb. 2). Dies ist von besonderer Bedeutung, da die sächsischen Töpferorte sowie ihre Produktpalette archäologisch noch unzureichend erforscht sind, was in eklatantem Gegensatz zur kulturgeschichtlichen Bedeutung der Töpferei in dieser Region steht.

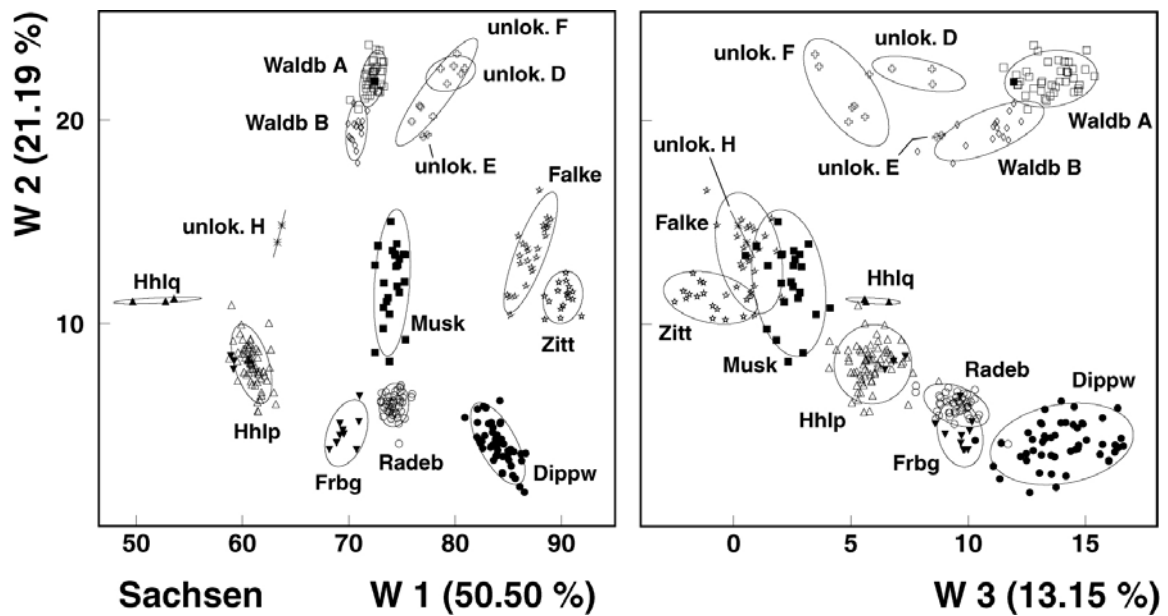


Abb. 1: Diskriminanzanalyse von 316 Proben sächsischer Keramik unter Annahme von 14 Clustern. Dargestellt sind die ersten 3 Diskriminanzfunktionen, die zusammen etwa 85% der gesamten Zwischengruppenvarianz tragen.

LITERATUR

Mommsen, H., Beier, Th., Hein, A., Hähnel, E. und Becke, A., 2000, *Neue Ergebnisse zum sächsischen Steinzeug: Herkunftsbestimmung durch Neutronenaktivierungsanalyse und Auswertung von Archivalien*, *Keramos* 169, 67-84

Schwedt, A., Mommsen, H., Becke, A. und Hähnel, E., 2001, *Weitere Ergebnisse zum sächsischen Steinzeug: Neutronenaktivierungsanalysen und Auswertung von Archivalien*, *Keramos* 174, 53 – 76

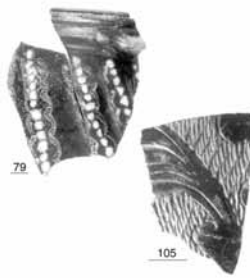
Schwedt, A., Mommsen, H., Stephan, H.-G. und Gaimster, D., 2003, *Neutron activation analyses of 'Falke-group' stonew*

Schwedt, A., Mommsen, H., Hähnel, E. und Becke, A., 2004, *Neutronenaktivierungsanalysen an sächsischer Keramik zur Herkunftsbestimmung von Siedlungsware aus Freiberg*, *Keramos* 182, 51 – 75

Dippoldiswalde (Dippw):



Muskau (Musk):



Radeburg (Rdbg):



Hohenleipisch (Hhlp):



Waldenburg (WaldbA):



unlok. D:



unlok. F:



Abb. 2.: Beispiele der beprobten Keramik. Die Striche unter den Probennummern markieren je 1cm.

WOHER STAMMEN DIE SCHALLGEFÄßE DER KAROLINGISCHEN STIFTSKIRCHE ST. WALBURGA IN MESCHEDE – ERGEBNISSE DER NEUTRONENAKTIVIERUNG

H. MOMMSEN¹, A. SCHWEDT¹, A. KOTTMANN²

¹*Helmholtz-Institut für Strahlen und Kernphysik, Universität Bonn,
Nussallee 14-16, 53115 Bonn, e-mail: mommsen@iskp.uni-bonn.de,*

²*Westfälisches Museum für Archäologie, Münster*

Vitruv, der mindestens seit Karl dem Großen wieder zitiert wurde, beschreibt den Einbau von Schallgefäßen in römischen Theatern zur Verbesserung der Raumakustik. Dies war den Bauherren der Stiftskirche, die sich nach dendrochronologischen Untersuchungen in den Zeitraum zwischen 893 und 905 datieren lässt, vermutlich bekannt, da in ihr bei verschiedenen Grabungen und Bauuntersuchungen der letzten Jahrzehnte solche als ‚Schalltöpfe‘ interpretierte Keramikgefäße in ganz spezieller Einbausituation gefunden wurden. Sie sind zeitgleich mit der Errichtung der Wände in die Mauern der Westempore, mit zum Kirchenraum weisenden Öffnungen, eingebaut, aber auch in einem in Kammern unterteilten Gangsystem im Langhaus des Kirchenbaues und unter dem Estrich des karolingischen Chorquadrums in den anstehenden Boden eingetieft. Insgesamt konnte man 83 komplett erhaltene Gefäße und eine größere Anzahl von Einzelfragmenten bergen, aus denen sich über die Ermittlung der Mindestindividuenzahl eine Mindestmenge von 53 weiteren Gefäßeinheiten ergibt (Summe 136 Gefäße). Als Produktionsort dieser Töpfe kommen die Töpferzentren im rheinischen Vorgebirge (Badorf, Pingsdorf, Walberberg u. a.) in Frage, einige Individuen deuten auch auf eine Herstellung in benachbarten Gebieten wie z. B. in der Gegend von Mayen. Die gute Erhaltung und Datierung dieser Keramik und die Befundsituation macht sie zu einem außergewöhnlich lohnendem Untersuchungsobjekt (A. Kottmann, in Druckvorbereitung).

Hier soll die Frage nach der oder den herstellenden Werkstätten der Schalltöpfe untersucht werden. Wie seit langem allgemein akzeptiert, kann der Elementgehalt von Keramik Auskunft über ihren Produktionsort geben (s. z. B. Perlman und Asaro 1969, Mommsen 2004). Denn da diese Elementzusammensetzung sich im allgemeinen durch den Brand und durch die Bodenlagerung nicht verändert, ist sie gleich der Zusammensetzung der Tonmasse, die von den Töpfern aus einem oder mehreren Tonen nach einem wohlgeprobten ‚Rezept‘, häufig noch unter Zugabe von Magerungsanteilen, gut homogenisiert aufbereitet wird. Alle ganz gleich zusammengesetzten Gefäße stammen deshalb aus ein und derselben Produktionsserie einer Töpferei. Liegt nun das Elementmuster einer solchen Gruppe durch vorherige Messungen an sog. Referenzmaterial bekannter Herkunft bereits vor, kann weiterhin auch die geographische Lage der produzierenden Töpferei angegeben werden. Voraussetzung für eine eindeutige Zuordnung eines Elementmusters zu einer Produktionsserie ist eine möglichst präzise Messung von möglichst vielen Elementkonzentrationen (>20), um ein Muster zu erhalten, das zufällige Übereinstimmungen unwahrscheinlich macht, wie dies ja auch für den Vergleich menschlicher Fingerabdrücke gilt. Die in Bonn eingesetzte Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist speziell für die Messung an Keramik auf hohe Präzision optimiert und erfüllt diese Forderungen gut. Bis zu 30 Elementwerte mit

Sensitivitäten bis in den Spurenelementgehalt hinein sind routinemäßig an Probenmengen von etwa 80 mg bestimmbar (Mommsen et al. 1991). Die statistische Auswertung der Analysedaten erfolgte mit dem in Bonn entwickelten Verfahren, das Messfehler und eine mögliche Variation der Beimengungen in der Tonmasse, die arm an Spurenelementen sind wie z. B. Sand oder Calcit und die wie eine 'Verdünnung' des plastischen Anteils wirken, mit berücksichtigt (Beier und Mommsen 1994).

Es zeigte sich durch einen Vergleich der gemessenen Elementmuster mit den Referenzdaten der Bonner Datenbank, die z. Z. mehr als 2500 Proben vor allem des Norddeutschen Raumes enthält, dass für 23 der hier untersuchten 40 Keramikproben von Schallgefäßen aus Meschede eine Produktion in Pingsdorf anzunehmen ist. Denn die Datenanalyse ergab, dass in ihnen zwei uns wohlbekannte Elementmuster, mit PIN-J und PIN-S bezeichnet, messbar sind, die durch Proben aus Pingsdorf selbst (Sanke 2002) und auch durch Exportmaterial von Pingsdorf nach Emden (Stilke et al. 1996) bereits gut belegt sind. Beide Muster, deren Zahlenwerte in den genannten Referenzen gegeben sind, sind sich sehr ähnlich und können als geringe Variation innerhalb des ausgebeuteten Tonlagers oder auch des ‚Aufbereitungsrezeptes‘ des Tones oder der Tonmischung in Pingsdorfer Werkstätten angesehen werden. Keine andere bekannte Produktionsstätte ist nachweisbar. Die restlichen 15 Proben und ein Probenpaar zeigen alle verschiedene, bisher unbekannte Muster, über sie lässt sich keine Aussage machen, ihr Produktionsort bleibt unbekannt. Der Vergleich der Daten mit einzelnen Referenzmustern ist als Ergebnis einer Diskriminanzanalyse in Abb. 1 gezeigt. Die chemische Klassifizierung der Schalltöpfe und der Vergleich mit petrographischen Daten und mit einzelnen typologischen Elementen wie Randformen, Dekor, Gefäßtyp und Appliken bieten die besten Voraussetzungen für eine bessere chronologische Einordnung und eine verfeinerte Typologie der karolingischen Gelben Irdenware aus dem Rheinland.

LITERATUR

- A. Kottmann, *Die Schalltöpfe von Meschede - Ein Keramikensemble aus der spätkarolingischen Stiftskirche St. Walburg*, Denkmalpflege und Forschungen in Westfalen (Dissertation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, in Druckvorbereitung).
- Mommsen, H., Kreuser, A., Lewandowski, E., and Weber, J., 1991, *Provenancing of pottery: Status report and grouping*, British Museum, Occ. paper 82, Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology, eds. M. Hughes, M. Cowell und D. Hook, 57 – 65
- Mommsen, H., 2004, *Short note: provenancing of pottery - the need for an integrated approach?* Archaeometry 46, 267 – 271
- Perlman, I., and Asaro, F., 1969, *Pottery analysis by neutron activation*, Archaeometry 11, 21 – 52
- Sanke, M., 2002, *Die mittelalterliche Keramikproduktion in Brühl-Pingsdorf*, Philipp von Zabern, Mainz
- Stilke, H., Hein, A., Mommsen, H., 1996, *Neutronenaktivierungsanalyse von Pingsdorfer Ware und Paffrather Ware aus Emden. Ein Beitrag zur Herkunftsbestimmung mittelalterlicher Importkeramik im Nordseeküstengebiet*, Archäologisches Korrespondenzblatt 26, 523 – 532
- Stilke, H., Hein, A. and Mommsen, H., 1999, *Neutronenaktivierungsanalyse an mittelalterlicher Keramik aus Mayen und an Tatinger Ware*, in: Berichte zur Archäologie an Mittelrhein und Mosel, H.-H. Wegener (Hrsg.), Bd. 6, 1999, 403 – 418

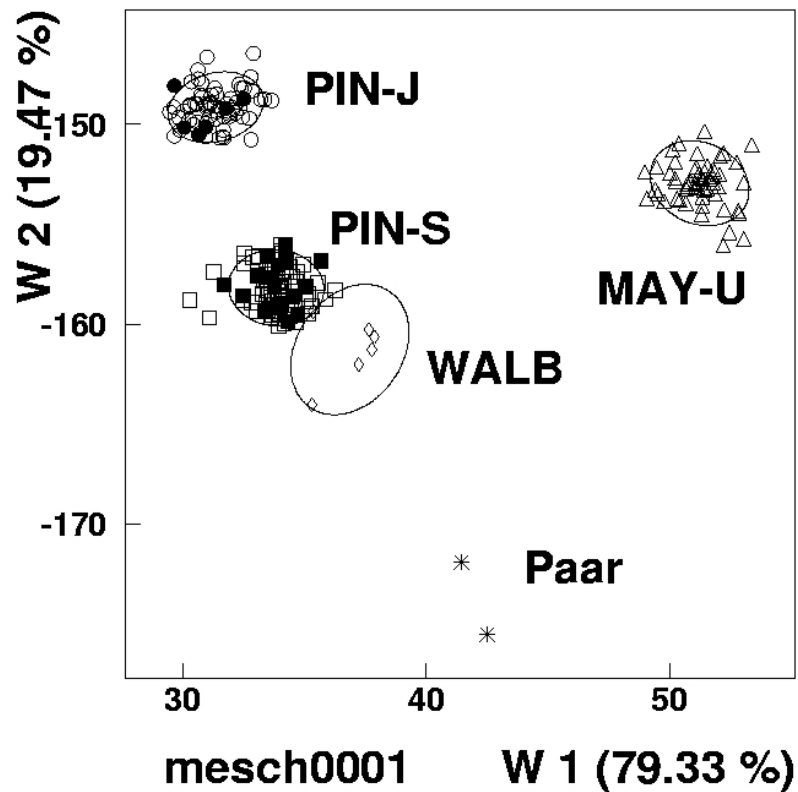


Abb. 1: Ergebnis einer Diskriminanzanalyse von 229 Proben einschließlich der Proben aus Meschede unter der Annahme von 4 Clustern: PIN-J und PIN-S: 70 und 82 Proben von einer oder mehrerer Pingsdorfer Töpfereien, WALB: 6 Proben von Walberberg (unpubl.), MAY-U: 56 Proben von Mayen (Stilke et al. 1999), Paar: Proben Mesch 26 und 28 von einer unbekanntes Töpferei. Aufgetragen sind die Diskriminanzfunktionen W1 und W2, die 79 %, bzw. 19 % der Zwischengruppenvarianz beschreiben. Die Ellipsen sind die 2σ Grenzen der Gruppen. Die verschiedenen Muster sind gut voneinander abgetrennt. Die gezeigten Mescheder Proben, bis auf das Paar unbekannter Herkunft alle aus Pingsdorf stammend, sind durch volle Symbole hervorgehoben. Die Nähe der Gruppe WALB zu PIN-S ist nur durch die Projektion in die W1 - W2 Ebene bedingt und in anderen Projektionsdarstellungen aufgelöst.

JOHANN GUSTAV DROYSENS »LUFTSTEINE« IN ARISTOPHANES' »VÖGEL«

H.-G. BARTEL

Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, D-12489 Berlin

Es sind von JOHANN GUSTAV DROYSEN (1808–1884) in seiner anerkannt hervorragenden Übersetzung der Komödie »Die Vögel (Ὀρνιθες)« des ARISTOPHANES (um 450 – nach 385 v. Chr.) aus dem Jahre 1835 die Verse O 550–552 folgendermaßen übertragen worden (Droysen 1925: 48):

καὶ δὴ τοίνυν πρῶτα διδάσκω μίαν ὀρνίθων πόλιν εἶναι,	<i>Sei, sag' ich zum ersten, 'ne Stadt, sei Eine für sämtliche Vögel;</i>
κᾶπειτα τὸν ἄερα πάντα κύκλω καὶ πᾶν τουτὶ τὸ μεταξὺ	<i>Und der Luftkreis dann, so weit er nur reicht, und alle der Raum in der Mitten</i>
περιτειγίξειν μεγάλαις πλίνθοις ὀπταῖς ὥσπερ Βαβυλῶνα.	<i>Ummauert mit Back- und mit Luftstein rings, wie das mächtige Babylon weiland.</i>

Dabei fällt auf, dass er die nur auf Backstein hinweisende Aussage πλίνθοις ὀπταῖς ('mit gebrannten Ziegeln') durch Hinzufügen von „Luftstein“ erweitert im Gegensatz zu seinen Zeitgenossen wie LUDWIG SEEGER (1810–1864) und JOHANNES MINCKWITZ (1812–1885) sowie zu späteren Übersetzungen.

(Seeger 1846)	(Minckwitz)
<i>So vernehmt mein Wort: Eine Stadt muß ersteh'n zur Behausung sämtlicher Vögel; Dann müßt ihr die Luft, den unendlichen Raum, müßt Himmel und Erd' ihr begrenzen, Wie Babylon und mit Mauern umzieh'n, kolossal aus gebackenen Quadern!</i>	<i>Mein Rat ist ernstlich: die Vögel erbau'n sich gemeinsam eine Gesamtstadt, Und zum zweiten umzieh'n sie den Luftkreis rings und die Spalte von Himmel und Erde, Wie Babylon einst, mit unendlichem Wall und mit Mauern von riesigem Backstein.</i>

Da Ziegel archäologisch und archäometrisch bedeutende Objekte sind, schien es interessant zu sein, einem Beweggrund DROYSENS für seine „Luftstein“-Ergänzung nachzuspüren, der über eine eventuelle Bezugnahme auf die Erwähnung von ἀήρ ('Luft', „Luftkreis“) in O 551 hinausgeht.

Um die Stärke der zu errichtenden Mauer zu unterstreichen, nimmt ARISTOPHANES' Bezug auf dem ihm sicher bekannten Bericht HERODOTS (um 484–425 v. Chr.) über die in der Antike einzigartige Befestigungsanlage Babylons und deren Bau: »ἐλκύσαντες δὲ πλίνθους ἱκανὰς ὥπτησαν αὐτὰς ἐν καμίνοισι« (I, 179, 'wenn sie genug Ziegel gestrichen hatten, brannten sie sie in Öfen'). Eine Stadtmauer aus gebrannten Ziegeln war auch in Mesopotamien eine Sonderheit, und in Griechenland waren sie nicht bekannt, gilt doch allgemein: "burnt brick, a material which the Greeks scarcely ever adopted" (Lawrence 1967: 228). Die späteren antiken Autoren, deren Erwähnung der babylonischen Mauer ARISTOPHANES nicht mehr kennen konnte, (DIODOR (um 90–21 v. Chr.), STRABO (um 63 v. Chr. – um 25 n. Chr.), FLAVIUS JOSEPHUS (37 – nach 100 n. Chr.), Q. CURTIUS RUFUS (um 50 n. Chr. oder später)) stimmen aber hinsichtlich der alleinigen Verwendung von Backsteinen mit HERODOT überein, so dass DROYSEN von ihnen nichts über die Verwendung von luftgetrockneten Ziegeln erfahren hatte.

Allerdings waren die unter der Leitung von ROBERT KOLDEWEY (1855–1925) in Babylon durchgeführten Grabungen hinsichtlich der äußeren Stadtmauer zu folgendem Resultat gelangt: „Es war eine 7 m dicke Lehmziegelmauer, davor in einem Abstand von ca. 12 m eine 7,80 m dicke Mauer aus gebrannten Ziegeln, begleitet von der 3,30 m starken Gegenmauer, ebenfalls aus gebrannten Steinen.“ (Koldewey 1990: 15). Davon konnte DROYSEN aber keine Kenntnis haben, da diese Arbeiten in Babylon erst 15 Jahre nach seinem Tode begannen. Wenn auch nicht wahrscheinlich, ist es doch verlockend nachzuforschen, ob er die Information von der Existenz der Luftziegelmauer nicht aus Berichten moderner Reisender entnommen habe. Der Historiker DROYSEN hätte dann den tatsächlichen Maueraufbau für seine Übertragung verwendet. Zu den Reisenden könnten neben mehreren anderen

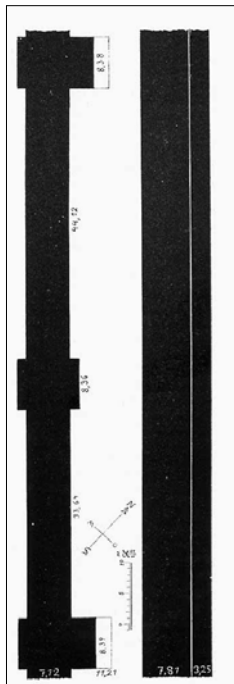


Abb. 1 Grundriss eines Stücks der äußeren Stadtmauer von Babylon nach (Koldewey 1990: 17) (links: die Lehmziegelmauer, rechts: die beiden Backsteinmauern)

CARSTEN NIEBUHR (1733–1815) und insbesondere CLAUDIUS JAMES RICH (1787 bis 1820) zählen, der 1811/12 und 1821 erstmals die Ruinenstätte topographisch auf-

nahm und dessen Hauptwerk *“Memoir on the Ruins of Babylon”* 1815 erschienen war. Wie KOLDEWEY bemerkte, fand er aber die Stadtmauerreste als Erddämme vor, deren wahre Natur erst die Ausgrabung sichtbar machte.

Möglicherweise wollte DROYSEN auch nur wiedergeben, wie Stadtbefestigungen in Griechenland häufig gebaut wurden. ARNOLD WYCOMBE GOMME (1886–1959) beschreibt die hier interessierende Art, die auch für die Stadtbefestigung von Athen (Abb. 2) zutrifft, folgendermaßen: “...the normal method was either on a foundation of stone to build brick (as probably Themistokles’ wall round the city itself), ...” (Gomme 1945: 263) (vgl. auch (Wrede 1933: 59), (Lawrence 1967: 230), Winter 1971: 69–73), (Lawrence 1979: 208–220)). Gelegentlich wurde die



Abb. 2 Ausschnitt aus der Stadtmauer des THEMISTOKLES (um 524–459 v. Chr.) in Athen

Mauerkrone wohl mit gebrannten Ziegeln zum Schutz gegen die Witterung gedeckt. Tatsächlich lässt auch die Schilderung der Errichtung der Mauer um das Luftreich der Vögel in O 1133–1163

nicht erkennen, dass die gestrichenen Ziegel wirklich gebrannt wurden. Die Schilderung folgt eher der Darstellung von GOMME, wie die Verse O 1136–1139 verdeutlichen mögen (Droysen 1925: 77):

ἐκ μὲν γε Λιβύς ἦκον ὡς τρισμύριαι	<i>Es kamen aus Libyen dreißigtausend Kraniche,</i>
γέρανοι θεμελῖος καταπεποκῦται λίθους.	<i>Die Steine verschlungen hatten zum ersten Unterbau;</i>
τούτους δ’ ἐτύκιζον αἱ κρέκες τοῖς ῥύγχεσιν.	<i>Dann hauten die Krexe diese mit ihren Schnäbeln zu;</i>
ἕτεροι δ’ ἐπλινθοφόρουν πελαργοὶ μύριοι.	<i>Zehntausend Störche strichen Ziegel fördersamst;</i>

Über den Bau von Fortifikationen mit Steinen und (ungebrannten) Ziegeln an verschiedenen Orten Griechenlands berichten beispielsweise THUKYDIDES (um 460 – nach 400 v. Chr.) (II 75.4; III 20.3; IV 67.1, 69.2, 78.1, 90.2; VI 88.6) und XENOPHON (um 430 – 355 v. Chr.) (Hell. V 2.1–7). Der Historiker PAUSANIAS (2. Jh. v. Chr.) spricht (VIII 8.7–8) sogar von der vorteilhaften Verwendung (luftgetrockneter) Ziegel beim Befestigungsbau wegen der gegebenen Festigkeit der Mauer, wobei er auch auf den Nachteil ihrer Unbeständigkeit gegenüber Wasser hinweist.

Bisher wurde vorausgesetzt, dass der Begriff ‘Luftstein’ synonym mit ‘Luftziegel’ und ‘Lehmziegel’ ist, somit einen luftgetrockneten (engl. *sun-dried*), nicht gebrannten Ziegel im Gegensatz zum ‘Backstein’. Das ist für das 19. Jahrhundert noch richtig: „*Luftsteine, s. v. a. Meteoriten oder nicht gebrannte Mauersteine.*“ (Meyer 1865: 1046). Damit ist ‘Luftstein’, was der Grieche gewöhnlich mit *πλίνθος* ohne Zusatz ausdrückt: „*πλίνθος, ἡ, der Ziegel, doch wohl nur der Mauer-, nicht der Dachziegel, vorzugsweis der rohe, an der Luft getrocknete*“ (Passow 1852: 960).

Nach dem zitierten Lexikoneintrag wurden auch Meteorite als ‘Luftsteine’ bezeichnet, denn das Wort *μετέωρος* bedeutet ‘mitten in die Luft gehoben’, was ANAXAGORAS’ (um 500–428 v. Chr.) Vorstellung von der Entstehung dieser Steine durch Abscheidung aus der selbst durch Wirbelbewegung aus dem Chaos abgesonderten Dunstluft entspricht. (vgl. die ausschließliche Gleichsetzung mit den Meteoriten: „*Luftsteine, so v. w. Meteorsteine.*“ (Pierer 1860: 600).) Vielleicht hatte DROYSEN auch bereits Kenntnis von den „*Luftsteinen*“ in KARL LEBERECHE IMMERMANN’S (1796–1840) allerdings erst 1838 erschienenen Münchhausen-Roman, die der Lügenbaron so charakterisiert: „*Fest gemachte, präzipitierte, kalzinierte, oxydierte und durch gewisse andere geheime Mittel versteinerte Luft ...haue mit einem Stahl dagegen, so gibt der Luftstein Feuer, solche Festigkeit hat derselbe.*“ (nach (Immermann 1968: 334)). Falls DROYSEN bei seinen Luftsteinen auf Meteorite oder auf Produkte der „*Luftverdichtungsaktienkompanie*“ Münchhausens reflektierte, so wäre mit ihnen das gebräuchliche Material des Mauerfundaments gemeint, was aber nicht zu dessen Herkunft aus Libyen gemäß O 1136 passt.

Droysen, J.G., 1925, *Des Aristophanes Werke. Zweiter Teil.* Heidelberg ³1925.

Gomme, A.W., 1945, *A Historical Commentary on Thucydides, Volume. I.* Oxford 1945.

Immermann, K.L., 1968, *Münchhausen, Eine Geschichte in Arabesken.* Leipzig 1968.

Koldewey, R., 1990, *Das wieder entstehende Babylon.* Berlin ⁵1990.

Lawrence, A.W., 1967, *Greek Architecture.* Harmondsworth/Middlesex ²1967.

Lawrence, A.W., 1979, *Greek Aims in Fortification.* Oxford 1979.

Meyer, H.J. (Hrsg.), 1865, *Neues Konversations-Lexikon, ein Wörterbuch des allgemeinen Wissens, 10. Band.* Hildburghausen ²1865.

Minckwitz, J., *Aristophanes’ Lustspiele, Erster Band: Der Vogelstaat.* Berlin-Schöneberg o.J., 63.

Passow, F., 1852, *Handwörterbuch der griechischen Sprache begründet von Franz Passow, Zweiten Bandes erste Abtheilung.* Leipzig ⁵1852.

Pierer, H.A., 1860, *Pierer’s Universal-Lexikon der Vergangenheit und Gegenwart, 10. Band.* Altenburg ⁴1860.

Seeger, L., 1846, *Aristophanes, Zweiter Band.* Frankfurt/M. 1846, 302.

Winter, F.E., 1971, *Greek Fortifications.* London 1971.

Wrede, W., 1933, *Attische Stadtmauern.* Athen 1937.

Themenbereich Stein

TO THE PROVENANCE OF AMPHIBOLITES USED AS RAW MATERIAL DURING THE EARLY NEOLITHIC IN THE WETTERAU, HESSIA: A PETROGRAPHIC AND GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF LINEARBANDKERAMIK ADZES

A.-M. CHRISTENSEN¹, B. RAMMINGER²

¹ *Julius-Maximilian-Universität Würzburg, Institut für Mineralogie, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany. anne-mette.christensen@mail.uni-wuerzburg.de*

² *Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Seminar für Vor- und Frühgeschichte, Grüneburgplatz 1, 60323 Frankfurt (Main), Germany. Ramminger@em.uni-frankfurt.de*

The Wetterau area is a typical loess region with a wide-spread Linearbandkeramik settlement. During several field surveys in six micro-regions (each including related settlements) a large amount of adzes, complete or as fragments, were found. Adzes are one of the most important and characteristic attributes of the earliest farming communities of Central Europe, the so called Linearbandkeramik (LBK) or Linear Pottery Culture (5500-5000 BC). They were the only woodcutting and hence the most important woodworking members of the Linearbandkeramik tool kit and must therefore have been a priceless item for people living in densely forested regions and was reckoned as valued exchange products, even in long-distance exchange networks.

Systematically investigations of stone artefacts show that only a small number of raw materials were used for LBK adzes, and within nearly every investigated LBK settlement region in Central Europe, amphibolite (*sensu stricto*) were the most important raw material employed for the manufacturing.

The differential access to outcrops of amphibolite, as well as cultural determined exchange-systems, may thus be counted as factors influencing the pattern of different amphibolitic raw material found in the Wetterau. Here, like in several other Early and Middle Neolithic settlement areas under research (Harzvorland, Müddersheim, Aschaffenburg, Ippesheim and Vaihingen a. d. Enz), most of the amphibolitic adzes are entirely consisting of a petrographically as well as geochemically homogeneous actinolite-hornblende schist rock-type of the amphibolite family. The homogeneity of this material in conjunction with its large distribution, have lead a number of authors to suggest this type as imported exotic material. Petrographic investigations of Schwarz-Mackensen & Schneider (1983, 1986) have suggested a Balkan or Carpathian source area for this material, whereas petrographic and geochemically investigations of e.g., Endlicher (1995) and Christensen et al. (2004) suggest a possible source area in the Fichtelgebirge. However, within the Wetterau, the abundance of the imported actinolite-hornblende schist is coequal to the usage of otherwise undifferentiated amphibolitic material (e.g., Kegler-Graiewski & Ramminger, 2003). The large heterogeneity of this latter group of amphibolitic material, along with the proximity of the Wetterau settlements to major local outcrops of amphibolite, hint to a probable more local provenance of this material.

Petrographically and geochemically analyses of the heterogeneous amphibolite material have allowed the sub-division into three main groups:

- I) Nest-amphibolite: This material group is petrographically characterized by a typical sub-ophitic to ophitic texture, where the felsic minerals (Ca-plagioclase and minor quartz) are encircled by hornblenditic amphibole. The material discriminates geochemically as having originated from a volcanic arc basaltic precursor.
- II) Fine-grained amphibolite: This material group show a typically fine-grained massive to slightly schistose texture with varying proportions of felsic minerals and amphiboles of a hornblenditic composition. Geochemically, this group is displaying a more mature basaltic origin (volcanic arc basalt to MORB composition) than group I.
- III) Miscellaneous undifferentiated amphibolite: This material group consists of a, textural and partly geochemically, very heterogeneous spectre of amphibolitic rocks. Attempts to subdivide this group with regard to provenance has proven futile.

The application of geothermobarometric methods, as well as the distinguishing petrographic and geochemical features of the group I, can be matched with a small amphibolite outcrop in the nearby Spessart complex as provenance area. Similar methods applied to the group II material indicate the Spessart -or Odenwald complexes as possible sources for these more common amphibolites. The aerial distance between the probable provenance areas and the six investigated micro-regions range from less than 15 to around 70 km.

A number of 129 investigated artefacts from the Wetterau are made from amphibolite. 97 samples of these classify as the imported actinolite-hornblende-schist raw material. Within the residue of the samples, 4 nest-amphibolites can be recognised. Amphibolites of group II (10 samples) and group III (18 samples) are more common. The presence of these local/regional amphibolites were found within four of the investigated six micro-regions, and no significant relation to a specific micro-region or population group can be asserted.

The large heterogeneity of the local material suggests that they might have been gathered as loose talus along the river banks. This scenario is, however, contradicted by the lack of e.g., smoothed edges etc. of the artefacts, which might have indicated river-transportation. Also, the presence of amphibolitic material is generally not included in the river talus along the rivers Main and Kinzig (Kümmerle & Seidenschwann, 1993; Renftel, 1998). A direct quarrying of the provenance outcrops hence seems to be the more probable scenario, which is also indicated by the lack of manufacturing waste, like e.g., flakes, observed within the Wetterau Neolithic sites. Subsequent polishing and repairing of the tools occurred within the settlements.

In summary, the use of amphibolitic raw-material within the Wetterau micro-regions includes both local and imported material-types, and it must be argued that the choice of material was bound by concepts which were not only dependent on the transport accessibility and distance to the raw material, but also dictated by the cultural preferences and intra-/inter- site exchange connections.

References:

Christensen et al. (2004): A.-M. Christensen, U. Schüssler, M. Okrusch, J. Petrasch, On the search for an Early Neolithic import route: a geochemical investigation of amphibolitic flat-axes and adzes from Central-South Germany. AIAr and GNAA National Congresses and Joint Conference, 11. 14.2.2004 Brixen, book of abstracts: 81-82.

Endlicher 1995: G. Endlicher, Mineralogisch-petrologische Untersuchungen an Steinbeilen aus linearbandkeramischen Gräberfeldern in Bayern. Charakterisierung und mögliche Herkunft des Rohmaterials. In: Nieszery, N.: Linearbandkeramische Gräberfelder in Bayern. Internat. Arch. 16, 1995, 1218-1234.

Kegler-Graiewski & Ramminger, 2003: N. Kegler-Graiewski u. B. Ramminger, Neolithische Felsgesteinrohmaterialversorgung in Hessen. Berichte der Komm. Arch. Landesforschung in Hessen 7, 2002/2003, 31-42.

Kümmerle & Seidenschwann 1993: E. Kümmerle u. G. Seidenschwann, Erläuterungen zur geologischen Karte von Hessen 1:25.000 Blatt 5818 Frankfurt a. M. Ost.

Renftel 1998: L.O. Renftel, Erläuterungen zur geologischen Karte von Hessen 1:25.000 Blatt 5819 Hanau.

Schwarz-Mackensen & Schneider 1983: G. Schwarz-Mackensen u. W. Schneider, Wo liegen die Hauptliefergebiete für das Rohmaterial donauländischer Steinbeile und äxte in Mitteleuropa? Arch. Korrb. 13, 1983, 305-314.

Schwarz-Mackensen & Schneider 1986: G. Schwarz-Mackensen u. W. Schneider, Petrographie und Herkunft des Rohmaterials neolithischer Steinbeile und äxte im nördlichen Harzvorland. Arch. Korrb. 16, 1986, 29-44.

NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE ZUR HERKUNFTSBESTIMMUNG ARCHÄOLOGISCHER OBSIDIANARTEFAKTE AUS ASERBAIDSCHAN

K. KASPER¹, E. PERNICKA¹, P.L. KOHL²

¹ TU Bergakademie Freiberg, Institut für Archäometrie, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09599 Freiberg
e-mail: corvus-albus@ww.tu-freiberg.de

² Wellesley College, Department of Anthropology, Pendleton East, Room 331, Wellesley, MA 02481
e-mail : pkohl@wellesley.edu

Obsidian entsteht als metastabiles Erstarrungsprodukt rasch abgekühlter, sehr SiO₂-reicher, hochviskoser Laven und war vom Paläolithikum bis in die jüngere Eisenzeit ein wichtiges Material für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Werkzeugen und Waffen.

Obsidianartefakte werden aber auch in vorzeitlichen Fundstellen angetroffen, welche weit entfernt von natürlichen Vorkommen sind. Eine Herkunftsbestimmung dieser Objekte kann somit Handelsbeziehungen aufzeigen. Zur Korrelation von Lagerstätten und Artefakten wird ein geochemischer „Fingerabdruck“ des Gesteins erstellt, welcher eine signifikante Unterscheidung zuläßt.

Diese Datenbasis hat bereits wichtige Erkenntnisse über die Verbreitung des Obsidians aus diesen Lagerstätten erbracht, wie etwa den indirekten Nachweis der Schifffahrt in der Ägäis im 6. Jahrtausend oder die konsistente Verbreitung des mittelanatolischen Obsidians bis in die südliche Levante bereits im Neolithikum (RENFREW et al. 1965, 1966, 1968; CANN & RENFREW 1964).

Im Gegensatz dazu sind die ostanatolischen und transkaukasischen Lagerstätten nur wenig untersucht. Durch umfassende Analysen von KELLER et. al.(1996), mittels RFA und INAA, an 13 ostanatolischen und armenischen Lagerstätten konnten bereits 17 Gruppen bzw. Subgruppen klassifiziert werden.

Der erste Nachweis der prähistorischen Nutzung armenischer Obsidianlagerstätten erfolgte durch eine Studie von BLACKMAN (1984); anhand eines Obsidian-Artefakts aus Tal-e Malyan, datiert in die Kafteri-Periode (2100—1800 vor Chr.), aus dem Hochland von Iran.

Dennoch sind die bisher gewonnenen geochemischen Daten nicht ausreichend für eine detaillierte, statistisch fundierte Aussage über die Handelsverbindungen zwischen den Fundstellen und den derzeit bekannten und analysierten Quellen. Der derzeitige Forschungsstand erschwert daher die Korrelation von Obsidianvorkommen mit Artefakten aus prähistorischen Siedlungen im Transkaukasus bzw. des Nahen und Mittleren Ostens. Diese Wissenslücke soll durch ein Gemeinschaftsprojekt geschlossen werden. (Partner: TU Bergakademie Freiberg, Maison de L'Orient Méditerranéen, Lyon) In einer multilateralen Studie werden die Obsidianlagerstätten und Artefakte aus Ostanatolien, Georgien, Armenien, Aserbaidschan und Nachitschevan im Gelände untersucht und im Labor geochemisch untersucht.

Die Analyse der Obsidian-Artefakte aus den Fundstellen Minberek, Camay und Padar (NW-Aserbaidschan) erfolgte an der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Archäometrie, mittels INAA.

Ihre Herkunft konnte eindeutig der einzigen georgischen Lagerstätte in Chikiani zugeordnet werden. Sie befindet sich im Südosten des Landes am Paravan-See und erstreckt sich über mehrere hundert Meter entlang des nordöstlichen Hanges des Chikiani-Vulkans.

Der Obsidian dieser Lagerstätte ist vergesellschaftet mit Bimsstein, rhyolitischen Tuffen, Perliten und Ignimbriten (KELLER et al.1996). Das K/Ar-Alter wird mit 2,6—2,8 Mio. a (BIGAZZI et al. 2001) angegeben. Die von BLACKMAN et al. (1998) und KELLER et al. (1996) untersuchten Gesteinsproben bildeten eine homogene Gruppe, welche durch ihren hohen Ba-Gehalt charakterisiert wird. Vermutlich wurde dieses Vorkommen schon im Neolithium entdeckt und als Rohstoffquelle zur Werkzeugproduktion genutzt (BLACKMAN et al.1998).

Themenbereich Denkmalpflege

ALVEOLARVERWITTERUNG DER SANDSTEINE AN DER KIRCHE VON LEUBA/SACHSEN

S. LAUE¹, H. SIEDEL²

¹*Fachhochschule Potsdam, Studiengang Restaurierung, st.laue@fh-potsdam.de / Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V., Dresden*

²*Technische Universität Dresden, Institut für Geotechnik, Heiner.Siedel@mailbox.tu-Dresden.de*

Einleitung

Alveolarverwitterung (mitunter auch als „Honigwaberverwitterung“ bezeichnet) ist aufgrund der eigentümlichen Formenbildung an Gesteinsoberflächen in der Natur und an Bauwerken ein oft beschriebenes Verwitterungsphänomen. Dabei entsteht ein Relief von dicht aneinander liegenden Aushöhlungen (Alveolen) nach einem mehr oder weniger regelmäßigen Muster. Der Verwitterungsmechanismus, der zu diesen Formen führt, ist allerdings noch nicht vollständig geklärt (u.a. Rodriquez-Navarro et al. 1999).

Im Fall der Dorfkirche in Leuba – in der Oberlausitz / Sachsen, erbaut zwischen 1854 und 1857 – gibt es an der gesamten Fassade immer wieder einzelne Werksteine mit Verwitterungsbildern, die teilweise schichtparalleles Auswittern, teilweise Alveolarverwitterung oder Übergangsformen der beiden Verwitterungsarten aufweisen. Bei den Bausteinen handelt es sich um Kreide-Sandsteine aus der Nähe von Waltersdorf ca. 20 km südlich von Leuba. Das Bauwerk selbst steht unmittelbar südlich von dem ehemaligen Braunkohlekraftwerk Hagenwerder (1990 abgeschaltet) und war somit über mehrere Jahrzehnte einer extremen Luftverschmutzung ausgesetzt.

Ziel naturwissenschaftlicher Voruntersuchungen im Rahmen eines DBU-Projektes (Az18727) war es, die ablaufenden Verwitterungsprozesse an der Dorfkirche zu Leuba zu erfassen, um Maßnahmen einzuleiten zu können, die die Schadensprozesse aufhalten sollen. Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Werksteine beprobt und untersucht.

Analytik

Es wurden jeweils sowohl der unverwitterte und der zurück gewitterte Teil (Steg und Alveole) beprobt und analysiert: Dünnschliffmikroskopie, Quecksilberporosimetrie, quali- und quantitative Salzanalysen, kapillare Wasseraufnahme, Bohrwiderstandmessungen.

Untersuchungsergebnisse

Tabelle 2 ist eine Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse des zurück gewitterten Bereiches und des unverwitterten Bereich an einem Werkstein.

Der zurück gewitterte Bereich (Alveole) zeichnet sich durch eine heterogene Korngröße und -verteilung sowie durch einen höheren Anteil an Fe-Mineralen im Porenraum aus. Das erklärt in dem zurück gewitterten Bereich die geringere Gesamtporosität und den höheren Gehalt an kleineren Poreneingangsradien, der einem höheren Anteil an Feinporen entspricht.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse Alveole – unverwitterter Bereich

	Alveole – rückgewitterter Bereich	unverwitterter Bereich (Steg)
Dünnschliff- mikroskopie	heterogene Korngrößenerteilung: 0,01 – 0,4 mm	mittlere Korngröße: 0,05 – 0,2 mm (selten größere Körner von ca. 0,3 mm)
	<ul style="list-style-type: none"> - Körner bestehen überwiegend aus Quarz (z.T. polykristallin, mit Einschlüssen oder undulös auslöschend), eckig bis selten gut gerundet - Kornbindung z.T. direkt (Flächenkontakt), z.T. durch toniges, ± ferritisches Bindemittel 	
	häufig Anreicherung von Fe-Mineralen (braun, rötlich, ± opak) als Porenfüllung	geringe Anreicherung von Fe-Mineralen als Porenfüllung
	Infolge der Porenraumverfüllung von Fe-Mineralen Ausbildung eines Mikroporengefüges	Stellenweise Anreicherung von Fe-Mineralen, kaum Ausbildung eines Mikroporengefüges
Hg- Porosimetrie	20,1 Vol-% Gesamtporosität innere Oberfläche: 1,50 m ² /g	24,2 Vol-% Gesamtporosität innere Oberfläche: 0,53 m ² /g
Kapillare Wasser- aufnahme	Prüfrohr (Karsten) W-Wert: 1,2	Prüfrohr (Karsten) W-Wert 2,0

Der zurückgewitterte Bereich (Alveole) zeichnet sich durch einen hohen Salzionengehalt insbesondere an SO₄ und Mg aus, darüber hinaus sind die Magnesiumsulfate Hexahydrat [MgSO₄ · 6H₂O] und Epsomit [MgSO₄ · 7H₂O] analysiert worden. Während Sulfat in trockener und nasser Deposition dem Bauwerk aus der Atmosphäre (Braunkohlekraftwerk) zugeführt wurde, sind Magnesium und Calcium Bestandteile des aus Dolomitmalk gebrannten Fugenmörtels.

Zusammenfassung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

Schichtparallele Rückwitterung sowie Alveolarverwitterung hat sich jeweils in bestimmten Gesteinslagen ausgebildet, die sich von den sie umgebenden Lagen in der Gefügestruktur unterscheiden.

Verwitterte Bereiche zeichnen sich durch ein heterogenes Porengefüge und durch einen erhöhten Anteil an Fe-Mineralen aus, die wiederum zu einem insgesamt höheren Feinporenanteil beitragen. In den zurückgewitterten Bereichen (Alveolen) wurden jeweils höhere Salzkonzentrationen gemessen als in dem unverwitterten Bereich.

Das Feinporennetz ist für den Wasserhaushalt eines Bausteins von entscheidender Bedeutung. Beim Austrocknen des Gesteins sind die feinporigen Bereiche diejenigen, in denen das Wasser zuletzt verdunstet. Mit der Feuchtigkeit bleiben auch die im Wasser gelösten Salzionen in diesen Bereichen in Lösung bis ihre Sättigungsgrenze erreicht ist, und es zur Kristallisation von Salzen und zur Absprengung von Sandsteinkörnern kommen kann.

Die in Leuba analysierten Magnesiumsulfatsalze haben darüber hinaus die Eigenschaft, sich bei wechselnden Luftfeuchtebedingungen in unterschiedliche Hydratstufen (Epsomit [MgSO₄ · 7 H₂O] und Hexahydrat [MgSO₄ · 6H₂O]) umzuwandeln, was immer auch mit einer Volumenveränderung einher geht (Siedel & Laue, 2003). Luftfeuchtwechsel führen also immer zum Auflösen und Rekrystallisieren

ren der Magnesiumsulfate und tragen damit zu den Verwitterungsprozessen erheblich bei. Die Ursache für das Schadensbild Alveolarverwitterung an der Dorfkirche zu Leuba ist also eine Kombination verschiedener Einflussfaktoren:

- Extrem hoher Schadstoffeintrag (SO_x) durch das in unmittelbarer Nachbarschaft befindliche Braunkohlekraftwerk.
- unterschiedlich kapillaraktives Gesteinsgefüge innerhalb der einzelnen Quader. Dies hat zur Folge, daß einige Bereiche innerhalb des Quaders die Feuchtigkeit und die in ihr gelösten Schadstoffe (Salzionen) bevorzugt anreichern.
- Aufkonzentrierung von Salzen in den zurückgewitterten Gesteinslagen
- Auflösen und Rekrystallisieren von Salzen infolge von Klimaschwankungen

Eine Verfüllung der ausgewitterten Fehlstellen mit Steinerfüllungsmörtel schafft eine einheitliche Werksteinoberfläche und sorgt damit für einen Ausgleich der Unterschiede in der Verwitterungsdynamik.

Literatur

Abschlussbericht der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, AZ 18727: Entwicklung einer Technologie zur Restaurierung umweltbedingter Schäden durch Alveolarverwitterung an Sandsteinen am Beispiel der Dorfkirche Leuba, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 34 S., Osnabrück.

Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E. & Sebastian, E. 1999. Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. Bull. Geol. Soc. Amer. 111, 1250-1255.

Siedel, H. & Laue, S. (2003): Herkunft, Kristallisation und Hydratstufenwechsel von Magnesiumsulfaten an Bauwerken.- In: Abschlußbericht zum DBU-Projekt Az 15678 „Umweltbedingte Gebäudeschäden an Denkmälern durch die Verwendung von Dolomitkalkmörteln“, Institut für Steinkonservierung e.V. (IFS), Mainz, Bericht Nr.16, 31-38.

Danksagung

Vielen Dank der Deutschen Bundesstiftung Umwelt! Für angeregende Diskussionen sei Hans Herbig, Georg Hilbert, Uwe Kalisch, Arndt Kiesewetter und Stephan Pfefferkorn gedankt.

VERGIPSUNG DER MALSCHICHT UND PIGMENTVERÄNDERUNGEN AN MITTELALTERLICHEN GEWÖLBEMALEREIEN IN DER MARIENKIRCHE IN HERZBERG/ELSTER

U. DROTT¹, S. KAUN², B. ARNOLD³, H. BURGER³, O. HAHN⁴, J. RAUE⁵

¹*Carl-vonOssietzky-Str. 5, 14471 Potsdam, Udo.Drott@t-online.de*

²*Rosa-Luxemburg-Str. 49, 10178 Berlin, kawun@web.de*

³*Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege, Wünsdorfer Platz 4, 15838 Wünsdorf, dr.baerbel.arnold@gmx.de, hansburger@worldonline.de*

⁴*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, 12203 Berlin, oliver.hahn@bam.de*

⁵*Büro für Restaurierung, Kopenhagener Str. 42, 10437 Berlin, janraue@t-online.de*

Einführung: In der Marienkirche in Herzberg/Elster ist ein mittelalterlicher Malereizyklus erhalten geblieben, der in seinem Bestand und Zustand in Deutschland seines gleichen sucht. Die Hallenkirche wurde in zwei Bauphasen errichtet: Ende des 14. Jahrhunderts die Chorbälfte und Anfang des 15. Jahrhunderts das Langhaus. Analog dazu gibt es zwei Ausmalungsphasen, von denen die ältere im Chorbereich die künstlerisch wertvollere ist. Im Mittelschiff sind im gesamten Gewölbe biblische Gestalten, in den Seitenschiffen stilisierte Pflanzen dargestellt. Die Malerei ist seit ihrer Ausführung im Wesentlichen nicht übertüncht oder restauriert worden. Im 19. Jahrhundert gab es wenige Reparaturen an Fehlstellen, bei denen die figürliche mittelalterliche Malerei jedoch unberührt blieb. Bis in die Gegenwart ist der Malerei der klimatische Stress einer Heizung erspart geblieben.

Maltechnik und verwendete Malmaterialien: Der Malschichtträger ist ein einlagiger Kalkputz, auf den ein bis zwei Lagen Kalktünche aufgetragen wurden. Nachdem dieser Grund getrocknet war, wurde er bemalt. Die Malschicht ist nicht freskal im Malschichtträger gebunden, sie wurde als secco-Malerei aufgetragen, daher wurde neben Kalk ein organisches Bindemittel zugefügt. Dieser organische Bindemittelanteil unterscheidet sich zwischen den Ausmalungsphasen. Für den Chorbereich wurde mittels Aminosäureanalyse Ei identifiziert. Im Langhaus ergaben sich bei spezifischen Bindemittelanalysen widersprüchliche Ergebnisse: Kasein (mittels ELISA-Test) beziehungsweise Tierischer Leim (mittels Aminosäureanalyse). Als verwendete Pigmente wurden neben gelben und verschiedenen roten Eisenoxidpigmenten Mennige, Kupfergrün, verschiedene Kupferblaus, unter anderem Azurit, und Rußschwarz sowie im Chor zusätzlich Blei-Zinn-Gelb und vermutlich Krapplack nachgewiesen.

Vergipsung: Die fast 600 Jahre alte Malschicht ist gut erhalten. Der Putz ist noch überwiegend stabil und leicht lösliche Salze spielen in diesem Gewölbe kaum eine Rolle. Jedoch zeigen sich Pigmentveränderungen und diverse Ablösungen der Malschicht, die bis zum Verlust der Malschicht reichen. Auf allen bisher untersuchten Proben von geschädigter und intakter Malschicht fand sich ein Gipsbelag von einer Schichtstärke von 5-50 µm. Besonders stark ist die jüngere Malerei des Langhauses betroffen. Die signifikante räumliche Verteilung der Schäden und das Vorhandensein einer nahezu geschlossenen dünnen Gipskruste lässt erwarten, dass die Malschichtschäden im Zusammenwirken der vor-

handenen Materialien mit dem Raumklima entstanden sind. Die Entstehung des Gipsbelags wird mit der Reaktion des oberflächennahen Calcits mit sauren schwefelhaltigen Komponenten aus der Atmosphäre erklärt. In der Umgebung von Herzberg gibt es keine nennenswerte Industrie, jedoch könnte verschmutzte Luft aus dem Bitterfelder Industrieviertel herangezogen worden sein. Der Vergleich mit historischen Fotografien läßt erkennen, dass die Schädigungen sehr langsam fortschreiten.

Pigmentveränderungen: Von den alterungsbedingten Pigmentveränderungen sind im Wesentlichen Mennige, sowie blaue und grüne Kupferpigmente betroffen. Mennige erscheint zum einen großflächig verblasst und verbräunt, zum anderen punktuell verschwärzt. Azurit ist zu großen Teilen vergrünt und zum Teil fleckenartig verbräunt. Außerdem sind bestimmte Malschichten gänzlich verblasst, so dass heute ganze Bildteile unsichtbar sind. Wie ein Vergleich der beiden Ausmalungsphasen zeigt, beeinflussen die Maltechnik bzw. die Auswahl und Qualität der verwendeten Malmaterialien die Umwandlungsprozesse. Darüber hinaus begünstigt Feuchtigkeit die Vergrünung des Azurits. Die Farbveränderungen nehmen auf die Wirkung der Malereien deutlich Einfluss. Die ursprünglich bunte Farbpalette der spätmittelalterlichen Malereien, die sich über verschiedene Rot- und Gelbtöne sowie Blau, Grün und Orange erstreckte, zeigt sich heute überwiegend in Gelb-, Grün- und Brauntönen.

Mittels Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass sowohl die Verblässung der Mennige als auch die Vergrünung des Azurits durch Chloride hervorgerufen wurde. Als Korrosionsprodukte wurden verschiedene weiße Bleichloride und ein basisches Kupferchlorid (Clinoatacamit) nachgewiesen. In der Fachliteratur wird üblicherweise Bleisulfat als mögliches weißes Umwandlungsprodukt von Mennige erwähnt, das zu einer Verblässung führt. Mit der Analyse von Bleichloriden in der Mennigeschicht gelingt hier der Nachweis eines bislang nicht beschriebenen Schadensmechanismus. Offensichtlich haben sich trotz der Schwefeldioxidbelastung, die möglicherweise zu einer Vergipsung der Maleroberfläche geführt hat, keine Bleisulfate gebildet, wie es zunächst angenommen wurde. Bisherige Untersuchungen zeigen sogar, dass speziell an den bleihaltigen Schichten keine Vergipsung stattgefunden hat.

In wenigen Bereichen findet sich eine Verschwärzung der Mennige. Vermutlich handelt es sich bei diesem schwarzen Umwandlungsprodukt der Mennige um Bleidioxid, die mittels Mikrosonde durchgeführten Analyse schließen schwefelhaltige Komponenten aus. Als besonders interessant stellte sich heraus, dass die in der Fachliteratur nur wenig behandelte Verblässung von Mennige auf Grund eines optischen Phänomens die Mennigemalschichten verbräunt erscheinen läßt. Eine tatsächliche Verbräunung von Pigmentpartikeln konnte an entsprechenden Stellen nicht belegt werden.

Bei der zuweilen auftretenden fleckenartigen Verbräunung des Azurits entsteht ein amorphes Umwandlungsprodukt. Auch hier schließen die mittels Mikrosonde durchgeführten Analysen schwefelhaltige Komponenten aus, so dass es sich hierbei offensichtlich um Kupferoxide handelt.

Ausblick: Da die derzeitigen Schäden vermutlich in langen Zeiträumen entstanden sind, gibt es keinen Grund zu übereilten Konservierungsmaßnahmen, die über die akute Festigung der Malschicht hinaus reichen. Basierend auf entsprechenden Vorstudien wurden geeignete Festigungsmittel ausgewählt, mit denen die lose Malschicht im Langhaus nun schrittweise gesichert wird. Langfristig soll die Malerei beobachtet werden, um rechtzeitig zu erkennen, ob erneute Schädigungen neue Konservierungsmaßnahmen erfordern. Hierzu wird ein Monitoring-Konzept erstellt.

Dennoch ist es für die Diskussion weiterer Konservierungsmaßnahmen von großer Bedeutung, die vielfältigen Schadensphänomene detaillierter nachvollziehen zu können. Die vorliegenden Analyseergebnisse lassen erahnen, dass in den Gewölbemalereien in Herzberg weitaus komplexere Schadensmechanismen zu erwarten sind, als bislang angenommen wurde. Hier ist eine ausführliche interdisziplinäre Diskussion zwischen Restauratoren und Naturwissenschaftlern erforderlich, um die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zu erweitern und zu vertiefen. Zu den weiterführenden Untersuchungen gehört auch eine detailreiche und langfristige Klimamessung des Kirchenraumes.

Die Erkenntnisse, die sich aus den Schadensphänomenen der Gewölbemalereien in Herzberg gewinnen lassen, werden in zukünftige Konzepte zur Erhaltung mittelalterlicher Wandmalerei einfließen können.

- Drott, U., 2002, *Marienkirche in Herzberg/Elster – Sicherung gipsbelasteter Gewölbemalerei*; unveröffentlichte Diplomarbeit im Studiengang Architektur und Städtebau, Studienrichtung Restaurierung von Wandmalerei und Architekturfarbigkeit an der Fachhochschule Potsdam
- Kaun, S., 2003, *Pigmentveränderungen an mittelalterlichen Gewölbemalereien in der Marienkirche in Herzberg/Elster*, unveröffentlichte Diplomarbeit im Studiengang Architektur und Städtebau, Studienrichtung Restaurierung von Wandmalerei und Architekturfarbigkeit an der Fachhochschule Potsdam

**DIE ERHALTUNG DER STAHLBETONKONSTRUKTION DES ERBBEGRÄBNISSES
WISSINGER AUF DEM SÜDWEST-KIRCHHOF IN STAHNSDORF.
UNTERSUCHUNGEN ZUR AUSWAHL EINER GEEIGNETEN INJEKTIONSMASSE ZUR
SCHLIEßUNG VON RISSEN.**

G. SIMON¹, B. ARNOLD²

¹*Am Havelblick 2, 14473 Potsdam, gudrun.simon@cope-net.de,*

²*Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege, Wünsdorfer Platz 4, 15838 Wünsdorf,
dr.baerbel.arnold@gmx.de*

Die baldachinartige, gotisierende Bogen-Pfeiler-Konstruktion aus Stahlbeton des Erbbegräbnisses Wissinger auf dem Südwest-Kirchhof in Stahnsdorf entstand 1922/23 nach den Entwürfen des Architekten Max Taut. Die Konstruktion weist für Stahlbeton typische Schäden auf. Das Hauptschadensbild ist geprägt von Rissen, die parallel zur Bewehrung verlaufen. Die Risse sind ursächlich auf die Sprengwirkung der korrodierenden Stahlbewehrung zurückzuführen. Der bauzeitliche Beton ist weitgehend durchcarbonatisiert; der chemische Korrosionsschutz des Stahls durch die Alkalität des Betons ist somit aufgehoben. Die Rissbildung wurde nach einem Sturmschaden im Jahr 2002 weiter verstärkt. Außerdem ist durch den Aufprall eines Baumes der Verlust eines Bogens zu beklagen. Angesichts dieser Sachlage und in Anbetracht des kunsthistorischen Wertes der außergewöhnlichen expressionistischen Grabmalarchitektur wird die Notwendigkeit einer Konservierung dieser Grabanlage deutlich. Ein völliger Zerfall der Erbanlage Wissinger konnte durch eine Instandsetzungsmaßnahme in den Jahren 1987/88 verhindert werden. Das Konzept dieser Instandsetzung zielte hauptsächlich auf den Schutz der Stahlbetonkonstruktion gegen Wasser, um die Stahlkorrosion einzudämmen. Die im Wesentlichen beinhalteten Maßnahmen waren die partielle Beschichtung der Bewehrung, Epoxidharzklebungen, der großflächige Auftrag einer wasserdampfdiffusionshemmenden Betonspachtelmasse sowie die Hydrophobierung der Betonoberfläche mit Siloxan.

Diese Maßnahmen sind für das heutige Konservierungskonzept richtungsweisend. Das Konzept wurde anhand verschiedener Voruntersuchungen im Rahmen einer Fach- und Diplomarbeit im Bereich Steinkonservierung an der Fachhochschule Potsdam unter Berücksichtigung der Altmaßnahmen von 1987/88 und der modellhaften Schadensursachen hergeleitet. Neben der Erkenntnis, dass die Stahlkorrosion trotz der Erhaltungsmaßnahmen von 1987/88 weiter voranschreitet, wurde vor allem deutlich, dass den Möglichkeiten zur Konservierung der Stahlbetonkonstruktion klare Grenzen gesetzt sind. Alternative Konservierungsmöglichkeiten wie kathodischer Korrosionsschutz, elektrochemische Realkalisierung, der Einsatz von Inhibitoren oder gar Acrylharzvolltränkung sind im Falle des Grabmal Wissinger aufgrund dessen Restaurierungsgeschichte nicht anwendbar.

Die wichtigsten Eckpunkte des derzeitigen Konservierungskonzeptes sind die momentane Versorgung der Risse und die regelmäßige Wartung des Grabmals zur Überwachung der Rissbildung. Jene Eckpunkte führten zu der Aufgabe und Zielstellung der Diplomarbeit, nämlich die Untersuchung zur Auswahl einer geeigneten Rissinjektionsmasse. Den Anforderungskatalog im Hintergrund, wurden zum einen handelsübliche mineralische Injektionsmassen (handelsübliche Zementsuspensionen (ZS) und

Ledan) und zum anderen ein neues Bindemittelsystem (ORMOCERe, Marke des Fraunhofer Instituts für Silicatforschung) in die Untersuchungen aufgenommen.

Feinstzementsuspensionen zeigten bereits in anderen Untersuchungen im Bereich Steinkonservierung gute Qualitäten. Auch in der Betonsanierung und beim Füllen von Felsspalten kommen sie zur Anwendung. Zementsuspensionen (ZS) basieren auf sogenannten Feinst- oder Mikrozementen. Diese sind durch eine spezielle Verfahrenstechnik feinst aufgemahlene Zemente aus den üblichen Zementrohstoffen mit einem Größtkorn zwischen $d_{95} \leq 6 \mu\text{m}$ und $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$. Die maximalen Korngrößen von Normzementen liegen bei etwa $100 \mu\text{m}$. Der große Vorteil der Feinstzementsuspensionen gegenüber anderen Injektionsmassen hinsichtlich der Konservierung der Stahlbetonkonstruktion des Grabmals Wissinger liegt in der Alkalität des Zementes. Diese wird auch über einen längeren Zeitraum bestehen bleiben und an den Kontaktzonen zum Stahl eine passivierende Funktion besitzen. Damit gehen diese Suspensionen eindeutig über das Ziel eines lediglichen Verschlusses der Risse hinaus und heben sich im positiven Sinne von beispielsweise Kunstharzen ab.

In einer Reihe von Tests wurde die Anzahl der verschiedenen Injektionsmassen eingegrenzt. Es wurde bald der Bedarf einer Modifikation zur Anpassung der handelsüblichen Zementsuspensionen an den originalen Beton erkennbar. So wurden die handelsüblichen Rezepturen der Zementsuspensionen durch die Zugabe von Luftporenbildner, Schaumbildner und Füllstoffen abgewandelt und entsprechend untersucht. Die in der Diplomarbeit getesteten Zementsuspensionen der engeren Wahl sind einfach in der Handhabung und verfügen über sehr gute Frischmörteleigenschaften. Sie bilden im Riss ein poröses Gefüge und lassen somit - je nach Grad der Modifikation unterschiedlich ausgeprägt - Gas- und Feuchteausaustausch zu. Ihre Porosität unterscheidet sich jedoch von der des originalen Baustoffes des Grabmal Wissinger. Ihre offene Porosität ist größer, und sie besitzen einen höheren Mikroporenanteil. Dadurch ist im Vergleich zum Originalbeton ihre kapillare Saugfähigkeit geringer, ihr Feuchtesorptionsverhalten dagegen ausgeprägter. Aufgrund ihres hohen, z.T. fast ausschließlichen Zementanteils ist die zementspezifische, hygrische Dehnung bereits bei nur mäßiger Anhebung der Luftfeuchte sehr ausgeprägt und im Vergleich zum Beton mit einem Faktor von ca. 5-9 zu hoch. Demgegenüber steht jedoch der mit dem Originalbeton übereinstimmende Wärmedehnungskoeffizient der Feinstzementsuspensionen. Der bei reinen Epoxidharzen gemessene Wärmedehnungskoeffizient ist 6-9mal höher als der der Zementsuspensionen. Überdies werten die zu hohe Haftzugfestigkeit und die wasserdampfsperrende Wirkung die reinen Epoxidharze im Vergleich mit den Zementsuspensionen ab. Für die Injektionsmaßnahme am Grabmal Wissinger konnte auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse der Diplomarbeit eine modifizierte Feinstzementsuspension empfohlen werden.

Ganz anders fielen die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich des neuartigen Hybridbinders ORMO aus. Die Ergebnisse der Untersuchung mit ORMOCERen als Bindemittelsystem für Rissinjektionsmassen sind als erster Schritt in eine neue Richtung und damit gesondert zu betrachten. Neue Forschungszweige werfen zu Beginn der Experimente meist mehr Fragen auf, als dass sie Antworten bieten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auf der Grundlage der Untersuchungen keine der

eigens rezeptierten ORMOCER-Mischungen zum Einsatz am Grabmal Wissinger in Frage kommt: Die Haftzugfestigkeiten sind zu gering, die thermische Dehnung ist zu hoch und bei den verarbeitungstechnischen Eigenschaften überwiegen eindeutig die Nachteile. Sehr gute Eigenschaften besitzen die ORMOCER-Mischungen im Feuchtetransportverhalten: Sie sind hydrophob und gleichzeitig hoch wasserdampfdurchlässig.

Stahlbeton ist ein Baustoffsystem, dessen Dauerhaftigkeit neben den Umwelteinflüssen stark von den Eigenschaften seiner Einzelkomponenten, und noch vielmehr als bei Naturstein, von seiner Verarbeitung und den Konstruktionsbedingungen abhängig ist.

Die Erhaltung des noch relativ jungen Baustoffes Stahlbeton stellt ein komplexes Randgebiet im Bereich der Denkmalpflege dar. Während im Bereich des Bauingenieurwesens bezüglich der Verwitterung von Stahlbeton schon seit vielen Jahren verstärkte Forschungsarbeit betrieben wird, ist das Gebiet für die Denkmalpflege noch eher „unbekanntes Terrain“. Es zeigte sich, dass die Instandsetzungskonzepte der Stahlbetonindustrie nicht 1:1 auf denkmalgeschützte Objekte übertragbar sind. So ist es demnach auch Aufgabe der Denkmalpflege sich mit dem aufgrund seiner Variabilität in Kunst und Architektur häufig eingesetzten Baustoff Stahlbeton auseinandersetzen, um diesen adäquat konservieren zu können.

**CHEMISCH-PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN RENAISSANCE-
GIPSFORMEN DES BERNARD PALISSY –
HERSTELLUNGSTECHNIKEN UND ALTERUNGSPROZESSE**

D. OEHMICHEN

Institut für Technische Chemie-, Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe

Die historischen Gipsformen des französischen Keramikers Bernard Palissy (Renaissance, 16. Jh.) dienten zur Herstellung von hochwertigem Tischgeschirr und Architekturelementen aus Keramik.

Mit verschiedenen analytischen Verfahren (REM-EDX, XRD, STA, FT-IR, GC-MS, PIXE) wurde eine repräsentative Gruppe von Gipsformen untersucht. Es sollte geklärt werden, ob der Rohgips für die Herstellung der Formen aus verschiedenen Lagerstätten stammte. Es gelang, Unterscheidungskriterien zu entwickeln, mit denen die Zuordnung der Gipsformen zu verschiedenen Rohstoffquellen möglich wurde. Ein weiteres Ziel der Untersuchung war die exakte Rekonstruktion der Gipsherstellung. Da die Herstellungsbedingungen die Eigenschaften des Gipsproduktes beeinflussen, sind durch die Quantifizierung der organischen und anorganischen Bestandteile sowie die Charakterisierung der Materialeigenschaften Rückschlüsse auf diese Manufakturschritte möglich. Einschränkend wirkte, dass eine Vielzahl an Faktoren, z.B. die Alterung der Proben während der Lagerungszeit im Boden, die vorliegende Gipsform beeinflussen. Als Grundlage für weitergehende Arbeiten wurde die bestmögliche analytische Vorgehensweise zur Untersuchung der Gipsformen ausgearbeitet.

Themenbereich Glas

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG RÖMISCHER GLÄSER AUS DAKIEN MIT DER ICP

B. PAZ¹, C. SWART², H.-G. BARTEL³, H.-J. MUCHA⁴, M. FIEDLER⁵, C. HÖPKEN⁶

¹Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin Preußischer Kulturbesitz,
Schlossstraße 1a, D-14059 Berlin, e-mail: B.Paz@smb.spk-berlin.de

²Freie Universität Berlin, Institut für Anorg. und Analyt. Chemie, Fabeckstr. 34-36, D-14195 Berlin

³Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, D-12489 Berlin

⁴Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Mohrenstraße 39, D-10117 Berlin

⁵c/o Humboldt-Universität zu Berlin, Winckelmann-Institut, Unter den Linden 6, D-10099 Berlin

⁶c/o Universität zu Köln, Archäologisches Institut, Kerpener Straße 30, D-50937 Köln

Auf dem Gebiet der heutigen Stadt Alba Iulia in Siebenbürgen bestanden in römischer Zeit ein Legionslager, das *MUNICIPIUM SEPTIMIUM APULENSE*, sowie die 1,5 Kilometer südlich davon gelegene *COLONIA AURELIA APULENSIS*. Zusammen stellten sie die größte römische Siedlungskonzentration nördlich der Donau dar. Im Rahmen einer Studie des so genannten ‚Apulum-Projektes‘, einer rumänisch-deutsch-britischen Kooperation, wurden bei einer Ausgrabung in einem Kultbezirk des Liber Pater, 377 Glasfunde aus Schichten des 2. und 3. Jahrhunderts geborgen (Höpken und Fiedler 2002). Es handelt sich fast ausnahmslos um farbloses bzw. leicht grünliches Glas. Besondere Aufmerksamkeit erregte in diesem Zusammenhang die erfolgreiche Rekonstruktion einer ovalen Glasplatte, deren zahlreiche Einzelfragmente vor dem Kultgebäude verstreut gefunden wurden. Als Herstellungsort solcher Platten ist Köln verschiedentlich vorgeschlagen worden (Carreras/Prat/Rodrigues). Daher wurde die Zusammensetzung von Grabungsfunden aus Apulum (Abb.1), Porolissum (Abb.2) und Köln mit naturwissenschaftlichen Methoden analysiert und miteinander verglichen. Die Elementanalytische Untersuchung dient der Herkunftsbestimmung von Materialien und führt den Archäologen in manchen Fällen sogar bis zur Werkstatt, in denen die gefundenen Stücke hergestellt wurden.



Abb. 1 Fundort Apulum
Transportflasche, Henkel
(DN 2131, Probe A25)



Abb. 2 Fundort Porolissum
Flasche mit Bodenstempel
(P68J passim, Probe P1)

Die naturwissenschaftliche Materialuntersuchung von Funden aus archäologischen Grabungen ist ein spezielles Aufgabengebiet der Archäometrie. Die Archäometrie bedient sich hierbei moderner physikalisch-chemischer Messmethoden, die in der Lage sind, fast das gesamte Spektrum der Elementzusammensetzung einer Materialprobe zu erfassen. In Zusammenarbeit des Rathgen-Forschungslabors

mit der Freien Universität Berlin wurden 50 Glasproben sowohl mit einem induktiv gekoppeltem Quadrupol–Massenspektrometer (ICP-MS/*Rathgen-Labor*) als auch mit einem induktiv gekoppeltem optischen Emissionsspektroskop (ICP-OES/*FU-Berlin*) untersucht.

Unter den vielfältigen atomspektroskopischen Methoden zur Untersuchung von antikem Glas, gewinnt die induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie (ICP) zunehmend an Bedeutung.

Die Besonderheit dieser Methode liegt in der Anregungsquelle, einer 6-8000 K heißen Argon-Plasma-Fackel. Die Moleküle aus der Probe werden darin desolvatisiert, verdampft, atomisiert und ionisiert. Das Plasma besteht nur noch aus geladenen Teilchen, nämlich Ionen und Elektronen.

In einem induktiv gekoppelten optischen Emissionsspektrometer (ICP-OES) werden Wellenlängen gemessen. Die Ionen aus der Probe werden in Argon-Fackel angeregt und emittieren ein für jede Atomsorte charakteristisches Spektrum. Mit einem Monochromator wird das Spektrum in seine einzelnen Wellenlängen aufgespalten und anschließend auf einem Detektor abgebildet, zumeist einem Kamera-Chip mit hoher Auflösung. Da die Salzfracht der zugeführten Probenlösung bei der ICP-OES bis zu 15% betragen darf, wurden mit ICP-OES vor allem die Hauptelemente in den Glasproben vermessen. Bei der optischen Emissionsspektroskopie können allerdings interferierende Wellenlängen und Matrixeffekte zu Störungen und verminderten Nachweisgrenzen führen, daher können nicht alle Ionen alleine mit dieser Methode vermessen werden.

Die induktiv gekoppelte Massenspektrometrie (ICP-MS) stellt eine noch nachweisstärkere Methode dar. Die positiv geladenen Ionen aus der Argon-Fackel werden in einem (Quadrupol-) Massenspektrometer nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis aufgetrennt und gelangen anschließend auf einen Massendetektor. Die Salzfracht der zugeführten Probenlösung darf aber nicht zu hoch sein (<2%), da ansonsten der empfindliche Detektor zerstört wird. Diese Methode dient besonders der präzisen Bestimmung von Elementen, deren Konzentrationen im Spuren- und Ultraspurenbereich liegen. Besonders für kleinere Massen (< 80) treten allerdings eine Vielzahl von Interferenzen durch isobare Ionen und polyatomare Molekülonen auf. Da die benötigten Probenmengen nur im Bereich einiger Milligramm liegen und bei einigen Anwendungen sogar nur wenige Mikrogramm der Probensubstanz benötigt werden, sind diese Methoden der Elementanalyse besonders geeignet zur Untersuchung wertvoller historischer und kunsthistorischer Objekte. Beide Methoden befähigen den Anwender zur schnellen und präzisen Multielementanalyse, wobei die quantitative Messung der Glasproben für folgende Elemente durchgeführt wurde: Scandium, Vanadium, Chrom, Mangan, Nickel, Zink, Germanium, Yttrium, Zirkonium, Niobium, Molybdän, Rhodium, Barium, Lanthan, Cer, Neodym, Tantal, Wolfram, Rhenium, und Blei. Der Einsatz dieser hochempfindlichen spektroskopischen Methoden in der Archäometrie, setzt von dem analytisch-arbeitenden Chemiker eine sensible Umgangsweise mit dem zu beprobenden Material voraus, da die Probe vorerst in Lösung gebracht werden muss, um sie dem Spektroskop zuführen zu können. Daher müssen besonders bei der nasschemischen Probenvorbereitung einige wichtige Verfahrensschritte eingehalten werden, damit die Messergebnisse nicht verfälscht werden. Aber auch der Archäologe, der seine Fundstücke einer naturwissenschaftlichen Mate-

rialuntersuchung unterziehen möchte, ist gefordert sich mit den Vorgängen aus der Laborpraxis vertraut zu machen, da die Probenahme zu einem großen Teil die Messergebnisse mitbestimmt.

Die Probenvorbereitung setzte sich aus den drei wesentlichen Arbeitsschritten der Probenreinigung, der Pulverisierung und Homogenisierung und dem Probenaufschluss, also der Überführung der Feststoffprobe in Lösung, zusammen. Dabei erfolgte die Reinigung der Glasproben mit Hilfe einer Mikro-Sandstrahlsonde. Hierbei wird die Probe einem feinen Sandstrahl aus kleinsten PTFE-Kunststoffkugeln ausgesetzt, während der entstehende Materialstaub gleichzeitig aktiv abgesogen wird. Die oberflächlichen Verunreinigungen werden in einer sehr dünnen Schicht abgetragen, ohne dass es zu einer Auslaugung der löslichen Bestandteile kommen kann, wie z.B. bei der Reinigung der Glasproben mit wässrigen oder organischen Lösungsmitteln (Bach und Krause 1999). Der Vorgang der Homogenisierung und Pulverisierung erfolgte jeweils in einer Kugelmühle und in einer Schwingmühle. Es wird in diesem Zusammenhang auf die erhaltenen Partikelgrößen und deren Auswirkung auf den danach folgenden Aufschluss hingewiesen. Die Proben wurden sowohl in einem offenen Aufschluss als auch mit einem Mikrowellen-Druckaufschluss in Lösung überführt. In beiden Fällen wurde ein Flusssäure-Salpetersäuregemisch zum Entfernen der silikatischen Matrix eingesetzt. Die Auswertung der großen Fülle an Messergebnissen, die bei der Durchführung von ICP-Messungen für jede einzelne Probe erhalten werden, kann sinnvoller Weise nur noch mit Hilfe von multivariaten statistischen Methoden erfolgen. So kann z.B. mit den Methoden der Clusteranalyse nach Teilmengen (Klassen, Gruppen) gesucht werden, die aus Proben gleicher oder sehr ähnlicher Zusammensetzung bestehen (siehe die Beiträge von Mucha et al und Dolata/Mucha/Bartel in diesem Tagungsband). Mit der Varianz- und Diskriminanzanalyse können die Unterschiede zwischen Klassen (Teilmengen) geprüft und Klassifikationsregeln für neue Proben abgeleitet werden. Untersucht werden kann hiermit weiterhin das Trennvermögen der Merkmale und Merkmalskombinationen (Bartel/Dolata/Mucha).

Es ergaben sich aufgrund der chemischen Analyse eine Anzahl homogener, unterscheidbarer Gruppen, die sich einzelnen lokalen Siedlungsgebieten zuordnen lassen.

Höpken, C., Fiedler, M., 2002, Die römischen Gläser von der Grabung eines Liber Pater-Heligtums in Apulum (Rumänien) – Ein Vorbericht. *Kölner Jahrbuch* 34 (2002), im Druck.

Carreras/Prat/Rodriguez (Anm. 23) 332 ; Alarcao (Anm. 19) 107.

Bach, H., Krause, D., 1999, Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glas Ceramics

Bartel, H.-G., Mucha, H.-J., Dolata, J., 2002, Automatische Klassifikation in der Archäometrie: Berliner und Mainzer Arbeiten zu oberrheinischen Ziegeleien in römischer Zeit. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 19 (2002), 31–62.

**MATHEMATISCH-STATISTISCHE UNTERSUCHUNGEN
ZUR PROVENIENZ RÖMISCHER GLÄSER AUS DAKIEN (APULUM, POROLISSUM)**

H.-J. MUCHA¹, H.-G. BARTEL², B. PAZ³, M. FIEDLER⁴, C. HÖPKEN⁵, S. PÂNCZÈL⁶

¹ Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, Mohrenstraße 39, D-10117 Berlin

² Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Straße 2, D-12489 Berlin

³ Rathgen-Forschungslabor der Staatlichen Museen zu Berlin Preußischer Kulturbesitz,
Schlossstraße 1a, D-14059 Berlin

⁴ c/o Humboldt-Universität zu Berlin, Winkelmann-Institut, Unter den Linden 6, D-10099 Berlin

⁵ c/o Universität zu Köln, Archäologisches Institut, Kerpener Straße 30, D-50937 Köln

⁶ Babeş Bolyai University, Institute of Archaeology, str. C. Daicoviciu 2, Ro-3400 Cluj-Napoca

Es kamen bei Grabungen im *Liber Pater*-Kultbezirk von Apulum in der römischen Provinz *Dacia*, auf einem Gebiet der heutigen Stadt Alba Iulia (Siebenbürgen/Rumänien) gelegen, im Rahmen eines rumänisch-deutsch-britischen Projekts (Universitatea Babeş Bolyai Cluj-Napoca, Humboldt-Universität zu Berlin, University of London) unter anderem auch Glasfunde zu Tage (Höpken und Fiedler 2002). Besonderes Interesse fanden Bruchstücke einer ovalen Platte aus farblosem Glas (Abb. 1), da sie, aus diesem Material gefertigt, zwar bisher verhältnismäßig selten, aber weit verteilt im Römischen Reich (Rheinprovinzen, Britannien, iberische Halbinsel, Italien, Kleinasien, Rumänien) gefunden wurden, wobei sich eine Fundortkonzentration im Rheingebiet ergeben hat. Da als Herstellungsort der Platten Köln vorgeschlagen worden ist und die Funde von Apulum und Köln hinsichtlich des Materials und der Gestaltung ähnlich erscheinen, ergab sich die Frage nach der Verifizierung dieser Provenienz des Stückes aus Apulum. Zugleich wurde das Problem nach der Zuordnung des Herstellungsortes für weitere 27 in Apulum und für zwölf im Porolissum gefundene Gläser sowie für einen Fund aus Sarmizegetusa, zwei weiteren Orten in Dakien, gestellt. Zur Referenz wurden neun Proben aus Köln in die Betrachtungen einbezogen. Damit ergibt sich folgende Übersicht über die untersuchten Objekte:

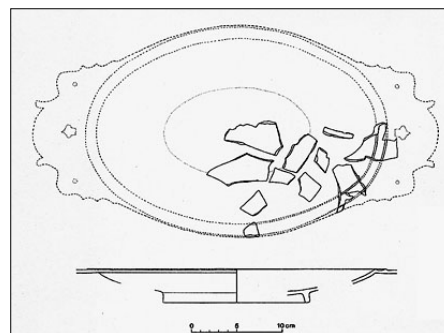


Abb. 1 Ovale Glasplatte
(DN2157, Probe A9)

Fundort	Abkürzung	Proben
Apulum	A	28
Porolissum	P	12
Sarmizegetusa	SZ	1
Köln	K	9

Die Provenienzzuordnung wurde durch Verwendung von mathematischen Methoden der Automatischen Klassifikation (Mucha 1992) im Sinne der Hypothesenbildung unterstützt, wobei die Klassenbildung nach der chemischen Zusammensetzung der Gläser erfolgte.

Die chemische Analyse der insgesamt 50 Glasproben wurde am Rathgen-Forschungslabor mit Hilfe der ICP-MS durchgeführt (zu Einzelheiten s. den Beitrag von B. PAZ et al. in diesem Tagungsband). In die Rechnungen einbezogen wurden die Massenanteile (in *ppb*) folgender 21 Isotope von Spurenelementen: ⁴⁵Sc, ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁸Ni, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ⁷²Ge, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹³Nb, ⁹⁵Mo, ¹⁰³Rh, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁶Nd, ¹⁸¹Ta, ¹⁸²W, ¹⁸⁵Re und ²⁰⁸Pb.

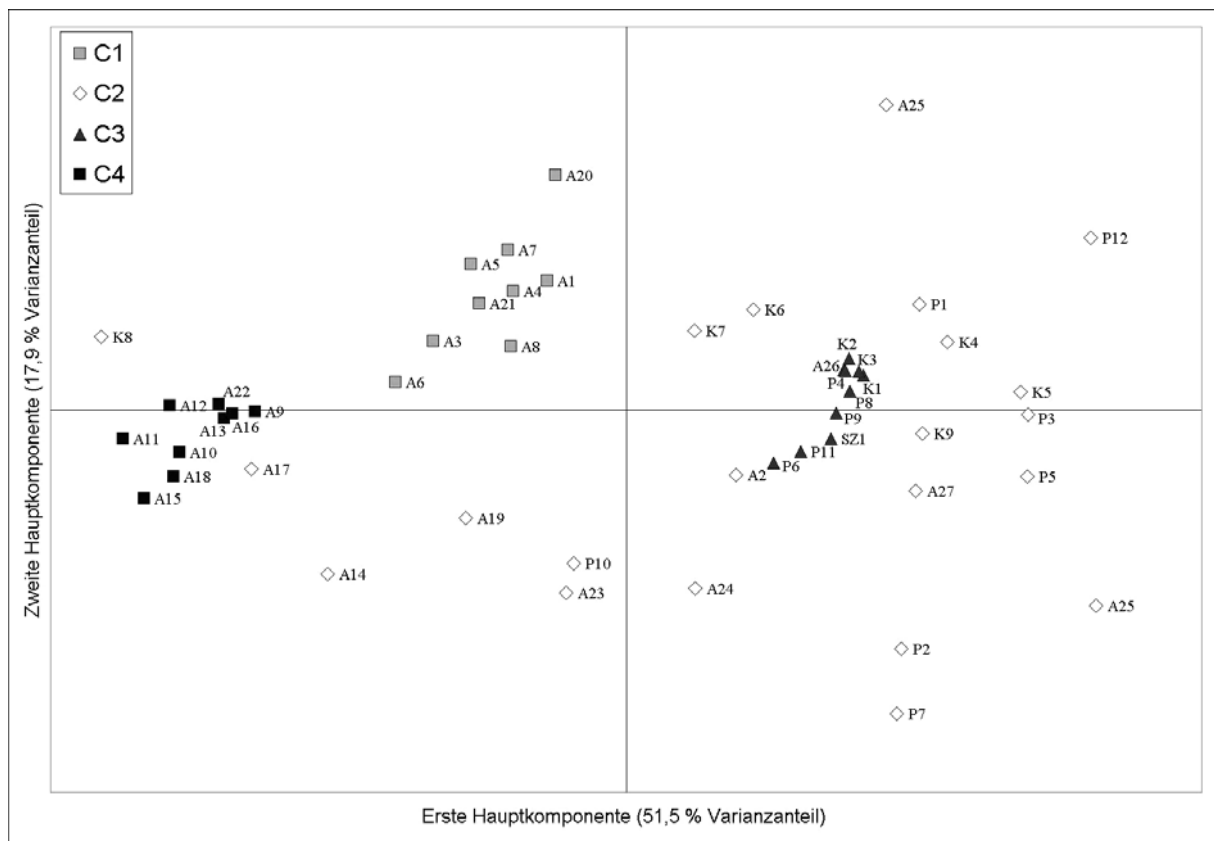


Abb. 2 Hauptkomponentendarstellung der vier Klassen aus dem modifizierten Ward-Verfahren

Als geeignetes Modell für die Clusteranalyse wurde von einer Mischung multivariater Normalverteilungen ausgegangen. Das hier benutzte modifizierte (verallgemeinerte) Ward-Verfahren der hierarchischen Clusteranalyse (Bartel, Mucha und Dolata 2002) erlaubt das Erkennen von Klassen sehr unterschiedlicher Ausdehnung, so dass sowohl kleine kompakte als auch breit streuende Cluster gefunden werden.

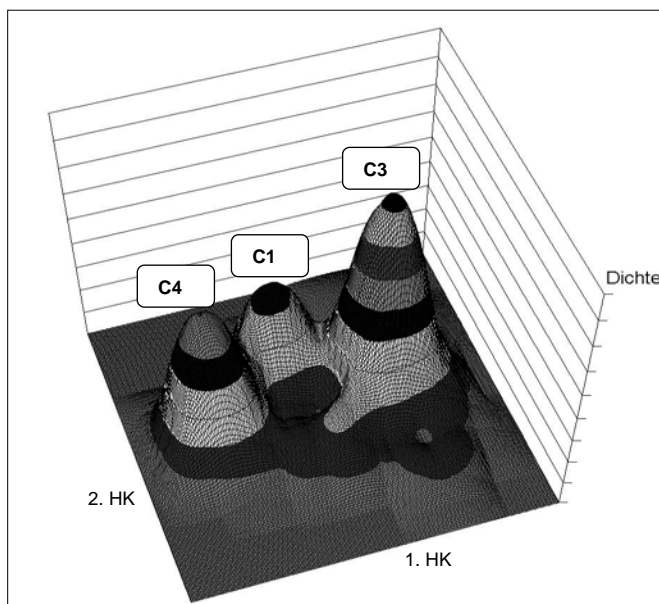


Abb. 3 Nichtparametrische bivariate Dichtedarstellung

Die Originaldaten z_{ij} wurden gemäß $x_{ij} = y_{ij} / \bar{y}_j$ mit $y_{ij} = \lg(z_{ij} + 1)$ und $\bar{y}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_{ij}$ transformiert, um die Größenskalenabhängigkeit zu beseitigen.

Das Resultat der Clusteranalyse zeigte eine hinsichtlich des logarithmierten Varianzkriteriums auffällige Zerlegung in vier Klassen, welche in Abb. 2 als Hauptkomponentenplot visualisiert dargestellt wurde.

Es ist zu erkennen, dass drei Klassen (C1, C3, C4) sehr kompakt sind, während C2 weit streut. Dieses

Ergebnis wird auch durch die Dichtedarstellung der 50 Proben verdeutlicht (Abb. 3), wobei nur die kompakten Klassen als „Gipfel“ erkennbar sind. In der folgenden Tabelle sind die stark zusammenhängenden Klassen hinsichtlich der Objektanzahl und der in ihnen enthaltenen Gläser charakterisiert.

Klasse	#	Proben	Objektart
C4	9	A9–12	(ovale) Platte
		A13, A15	Fassettenbecher bzw. -schale
		A16, A18	Schliffbecher
		A22	Becher, dünnwandig
C1	9	A1, A3–8	Rohglas
		A20, A21	Becher, dünnwandig
C3	10	A26, P11, SZ1	Transportflasche
		K1, K2, P4	Rohglas
		P6, P8, P9, K3	Glas(streifen), verschmolzen

Trotz der relativ geringen Anzahl von nur 50 Proben kann auf Grund dieses Resultates als erwiesen gelten, dass die ovale Platte A9 nicht in Köln produziert wurde. Das trifft für alle weiteren in Apulum gefundener Fragmente von ovalen oder eventuell ovalen Platten zu sowie für mehrere

dort gefundene Gegenstände höherer Qualität. Die Klasse C4 von Funden aus Apulum ist deutlich von der Klasse C1 getrennt, die neben Glas von zwei dünnwandigen Bechern sieben der acht Rohglasproben aus Apulum enthält. Sie darf daher als eine Klasse angesprochen werden, die Erzeugnisse einer Produktionsstätte in Apulum einschließt. Ob die Existenz von C4 auf eine weitere Hütte in diesem oder einem anderen, allerdings von Köln verschiedenen Ort hindeutet, kann bisher nicht entschieden werden. Das gemeinsame Auftreten von dünnwandigen Bechern in C1 und C4 könnte ein schwacher Hinweis für die erstgenannte Möglichkeit sein. Die Klasse C3 kennzeichnet wahrscheinlich eine Kölner Herstellungsprovenienz. Die Zuordnung von Transportflaschen aus den drei dakischen Fundorten zu dieser Produktionsstätte ist wenig problematisch, während die Herkunft von Rohglas und verschmolzenem Glas nicht sofort verständlich ist.

Eine weitergehende archäologische Interpretation der Zugehörigkeit zur Klasse C3 und erst recht der stark gestreuten Klasse C2 verbietet die vorläufig noch relativ geringe Probenanzahl. Die Existenz der beiden Fundortklassen C1 und C4 und der von ihnen getrennten, wohl in erster Linie Köln zuzuordnenden Klasse C3 darf auf der Grundlage der genannten Zusammensetzungsmuster der Glasproben als sehr wahrscheinlich gelten. Das trifft in Sonderheit auch für die Feststellung zu, dass die in Apulum bisher gefundenen Platten nicht in Köln fabriziert wurden. Weitere Untersuchungen auf der Basis einer erweiterten Probenmenge ist für die Zukunft geplant. Damit erhält die archäologische Interpretation mehr Sicherheit, zumal es dann möglich ist, die Anzahl der in die Berechnungen einbezogenen Variablen (Isotopengehalte) zu erhöhen und komplexere Modelle der Clusteranalyse zu verwenden.

- Bartel, H.-G., Mucha, H.-J., Dolata, J., 2002, Automatische Klassifikation in der Archäometrie: Berliner und Mainzer Arbeiten zu oberrheinischen Ziegeleien in römischer Zeit. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 19 (2002), 31–62.
- Höpken, C., Fiedler, M., 2002, Die römischen Gläser von der Grabung eines Liber Pater-Heligtums in Apulum (Rumänien) – Ein Vorbericht. *Kölner Jahrbuch* 34 (2002), im Druck.
- Mucha, H.-J., 1992, *Clusteranalyse mit Mikrocomputern*. Berlin 1992.

DIE GRUPPE DER HEDWIGSBECHER

K.H. WEDEPOHL

*Geowissenschaftliches Zentrum, Goldschmidt Str.1, 37077 Göttingen,
hans.wedepohl@geo.uni-goettingen.de*

Die heute bekannten 20 Hedwigsbecher (davon 7 in Fragmenten) sind nach Zeugnissen und Grabungen wahrscheinlich um 1200 hergestellt worden, also fast zweihundert Jahre später als die meisten qualitativollen islamischen Gläser in großen europäischen Sammlungen. Die dekorierten, konischen, dickwandigen, rauchquartzartig gefärbten, 8-15 cm hohen Becher mit Fußring sind für das Hohe Mittelalter einzigartig. Auf 19 der 20 nach dem Besitz der Heiligen Hedwig von Schlesien (1174-1243) benannten Gläser ist ein Dekor im Hochschnitt meist mit volutenreichen vegetabilen Mustern oder heraldischen Tieren (Löwe, Adler, Greif) angebracht. In ihrer Motivkombination sind sie Unikate hoher künstlerischer Qualität. Schon die frühen Bearbeiter wie von Czihak (1889/90), Schmidt (1912) und Lamm (1929/30) haben Vorbilder für die Grundmuster des Hedwigsbecher-Dekors in Gefäßen der ihnen zeitlich vorausgehenden Glas- und Steinschnittarbeiten der islamischen Gebiete erkannt. Die plastische Wirkung der Motive wurde durch die Schatten des Hochschnitts sowie der Schraffuren und selteneren Kreuzschraffuren erzielt. Allen (1987) zeigte an gruppenweise unterschiedlichen Schraffurrichtungen in 14- Löwenmähen eine offenbar existierende individuelle "Handschrift" von vier Steinschneidern. Diesen unterscheidbaren Künstlern kann man wohl auch die vier verschiedenen Schraffuren der Adler auf den Bechern aus London, Amsterdam, Krakau und Minden zuordnen. Ähnlichkeiten unter den Gläsern betreffen weniger die Dimensionen als die Geometrie der konischen Becher. Die wenig unterschiedliche Neigung der Glaswandung zur Senkrechten läßt vermuten, daß man vor dem optischen Blasen der Gefäßrohlinge nur eine, höchstens zwei Modeln für alle benutzte. Trotz der Individualität der Hedwigsbecher kann man also unter ihnen Ähnlichkeiten finden, die auf die Herkunft aus nur einer Werkstatt schließen lassen. In der chemischen Zusammensetzung von 240 islamischen Soda-Asche-Gläsern (aus Quarz und Asche von Wüsten- und Strandpflanzen) zeichnen sich zwei Gruppen von Variationsbereichen ab. Zur ersten chemisch relativ wenig variablen Gruppe gehören die Gläser des 11. bis 13. Jahrhunderts aus dem Gebiet der Levanteküste bei Caesarea und Tyrus sowie das Altglas von dem Anfang des 11. Jahrhunderts vor der anatolischen Südwestküste gesunkenen Schiff. Die zweite chemisch deutlich variabelere und vielfach Magnesium-reichere Gruppe besteht aus den Gläsern von Grabungen in Persien, Syrien und Ägypten. Nach ihrer chemischen Ähnlichkeit mit den Gläsern der Levanteküste stammt die Glasladung des Schiffswracks wahrscheinlich von hier. Die bisher analysierten Hedwigsbecher sind noch etwas Magnesium-ärmer als die meisten Gläser aus der Levante. Der Unterschied ist jedoch so gering, daß man auch für die Herkunft ihrer Rohstoffe und damit ihres Glases das Gebiet von Tyrus und Akkon annehmen kann. Die Zusammensetzung des Glases aus Hütten dieses Gebietes läßt darauf schließen, daß die Hedwigsbecher wahrscheinlich aus dem "Königreich Jerusalem" der Kreuzritter nach Europa gebracht worden sind.

Etwa je die Hälfte der Hedwigsbecher befindet oder befand sich in weit zurückverfolgbarem kirchlichen oder in hochadeligem Besitz, wobei sich die kirchlichen Kultgefäße an einer Edelmetallfassung oder an Durchbrüchen im Fußring erkennen lassen. Es ist denkbar, daß der alte Besitz bis in die Zeit des 4. Kreuzzuges zurückreicht, wie insbesondere die Geschichte der Becher aus Namur und Halberstadt vermuten läßt.

MIKRO-RÖNTGENFLUORESZENZ-UNTERSUCHUNGEN AN MITTELALTERLICHEM UND FRÜHNEUZEITLICHEM GLAS AUS ÖSTERREICH

K. MÜLLER¹, K. TARCSAY², H. STEGE³

¹*Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, kamu0530@mailbox.tu-berlin.de*

²*Göllnergasse 10/5, 1030 Wien, KingaTarcsay@gmx.net*

³*Dörner-Institut, Barerstr. 29, 80799 München, stege@doerner-institut.de*

Mit Hilfe der zerstörungsfreien Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) wurden 77 entfärbte Glasfunde aus dem österreichischen Raum untersucht. Gegenstand der Untersuchungen war die Charakterisierung der farblosen bzw. entfärbten Glasmasse in ihrer zeitlichen Entwicklung zwischen dem Beginn des internationalen Handels mit venezianischem Glas im 13. Jahrhundert bis zur Erfindung des Böhmisches Kristallglases im späten 17. Jahrhundert.

Bei der Auswahl der Proben standen zwei Fragestellungen im Vordergrund. Wichtig war zum einen die Klärung der Zusammensetzung der in den heimischen Glashütten erzeugten Gläser, weshalb eine große Zahl an Proben aus den wenigen bisher lokalisierten Hüttenplätzen stammt. Zum anderen sollte die Entwicklung der Glasrezepturen im österreichischen Raum über den betrachteten Zeitraum hinweg durch ein entsprechend breites Spektrum an Proben abgedeckt werden. Die beprobten Funde stammen von Begehungen bzw. aus archäologischen Grabungen an verschiedenen Glashüttenstandorten in Nordösterreich, im städtischen Bereich (Wien, Krems, Hall) sowie in Burgen (Tirol).

In die Auswertung der Glasanalysen aus dem österreichischen Raum wurden neben den in diesem Zusammenhang untersuchten Proben auch bereits vorhandene Analysenergebnisse miteinbezogen. Das Ergebnis bietet einen ersten Überblick zur Zusammensetzung der im Gebiet des heutigen Österreich vom Mittelalter bis zur Neuzeit hergestellten oder verwendeten Gläser im Vergleich mit Venedig und benachbarten Glasregionen.

Im österreichischen Probensatz ist ein Wechsel in der Häufigkeit des Auftretens einzelner Glastypen mit der Zeit zu beobachten.

Die jüngeren Gläser des betrachteten Zeitraumes sind fast ausschließlich Sodaaschegläser. Der italienische Einfluss ist bis zum Ende des 15. Jahrhunderts klar erkennbar. Die Mehrzahl der Fragmente zeigt eine große chemische Ähnlichkeit zum einfachen farblosen venezianischen Glas, *vitrum blanchum* genannt, und ist im Wesentlichen nicht von diesem zu unterscheiden.

In der frühen Neuzeit herrschten dann die kaliumreichen Holzaschegläser vor. Die Zusammensetzung der Holzaschgläser unterliegt großen Schwankungen. Die hohen Kaliumgehalte einiger Gläser konnten nicht mehr aus der Zusammensetzung von Holzaschen erklärt werden. Eine eindeutige Verwendung von Pottasche wurde jedoch nicht nachgewiesen.

Die frühneuzeitlichen Hütten Niederösterreichs produzierten Holzaschgläser, die in ihrer Zusammensetzung mit den zeitgleichen Stadtfunden aus Nord- und Ostösterreich vergleichbar sind. Eine Zuordnung der Stadtfunde zu bestimmten Hütten, sowie auch die Unterscheidung der einzelnen Hütten untereinander muss an dieser Stelle dahingestellt bleiben.

Ansatzmöglichkeiten zur Differenzierung der Glasmassen liegen wahrscheinlich in der Spurenelementanalyse. So könnten z. B. die Barium-, Blei- und Strontiumoxidgehalte für Holzaschgläser und die Eisen- und Manganwerte für Sodaaschgläser geeignete Unterscheidungskriterien sein.

Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchungsergebnisse aus materialanalytischer und archäologischer Sicht wird zu finden sein in:

K. MÜLLER, K. TARCSAY, H. STEGE, Materialanalytische Betrachtungen zu entfärbtem Glas aus Österreich vom Mittelalter bis zur frühen Neuzeit, Beiträge zur Mittelalterarchäologie in Österreich 20/2004, in Vorbereitung.

UNTERSUCHUNGEN AN PRESSGLAS-RELIEFS DES 17. JAHRHUNDERTS

S. RÖHRS¹, H. STEGE²

¹ *Technische Universität Berlin, Inst. f. Chemie, Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin
roeh0530@mailbox.tu-berlin.de*

² *Doerner-Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Straße 29, 80799 München
stege@doerner-institut.de*

Vier Kleinplastiken, die in der wenig bekannten Pressglastechnik hergestellt wurden und auf die Theuerkauff-Liederwald und Theuerkauff aufmerksam wurden, waren der Anlass für diese Untersuchungen [1]. Diese vier Objekte aus der Berliner Skulpturensammlung verkörpern die vier Kontinente Afrika, Amerika, Asien und Europa als Reliefbrustbilder von Frauen und gaben zunächst bezüglich ihrer Herstellung und Herkunft Rätsel auf.

Die Reliefs wurden erstmals im Inventar der Berliner Kunstammer von 1694 erwähnt, in einem Inventar von 1688 jedoch noch nicht. Sie sind aus Milchglas hergestellt und zwischen 6,9 und 7,6 cm hoch. Fixiert sind sie auf achteckigen transparenten Flachglasplatten. Das Flachglas ist von der Rückseite geschwärzt, auf dieser Schwärzung sind die Namen der Figuren in goldener Schrift hinter dem Glas zu lesen.

Auf ganz ähnliche Objekte stieß Theuerkauff an einem anderen Ort. Opak-weiße Reliefs aus Milchglas mit ähnlich goldbeschriftetem schwarzen Hintergrund kann auch das Herzog Anton Ulrich-Museum in Braunschweig in seiner Sammlung aufweisen. Die Reliefs zeigen hier zehn Profilköpfe von römischen Kaisern und sind auf 7,5 x 6,5 cm großen ovalen Glasmedaillons zu sehen.

Hergestellt wurden die Objekte vermutlich in einer Technik, die in „Kunst- und Werck-Schul“ 1705 beschrieben wird. Der Autor, der nur mit den Initialen J.K. angegeben wird, ist nach Auffassung von Theuerkauff-Liederwald und Theuerkauff Johann Kunkel, der diese Technik vermutlich von dem damals in Nürnberg tätigen Goldschmied Johann Heel erlernt hatte [1]. Ähnliche Techniken werden aber auch in früheren Quellen beschrieben [2]. Auch der in Orléans tätige Glasmacher Bernard(o) Perrot(o) (1619-1709) war bekannt für die Herstellung solcher nicht geblasenen oder vor der Lampe geformten Glasobjekte. Die beschriebene Herstellungstechnik ist geeignet, Abformungen von Objekten in Glas auszuführen. Als Vorlagen können dabei Edelsteine, Münzen oder ähnliches dienen. Wie die Vorlagen der Reliefs beschaffen waren und nach welchem graphischen Vorbild diese gearbeitet wurden, ist jedoch unklar.

Für die Abformungen werden die zu reproduzierenden Originale mit Gipsbrei oder Tripel übergossen und die so entstandene Hohlform in einen Ofen gelegt. In oder auf diese Form wird ein Stück Glas platziert, so dass es beim Erweichen mit einem flachen Instrument in die Form gedrückt werden kann.

Nach dem Abkühlen kann das Glasobjekt dann herausgenommen werden. Große Objekte können mit dieser Technik nicht reproduziert werden, da zu große Stücke beim Abkühlen leicht springen können. Aufgrund der Größe und der Höhe des Reliefs können die Erdteil-Büsten daher als außergewöhnlich gelungene Produkte dieser selten anzutreffenden Herstellungstechnik angesehen werden.

Die Frage, ob diese Objekte zu den etwas kleineren Caesaren-Büsten des Herzog Anton Ulrich-Museums in Beziehung zu setzen sind, sollte mit zerstörungsfreier μ -Röntgenfluoreszenzanalyse geklärt werden. Dazu wurden das Milchglas der Reliefs und die transparenten Flachgläser des Hintergrunds untersucht. Zur Analyse wurden die vier Reliefs der Skulpturensammlung und drei Reliefs der Caesaren aus dem Herzog Anton Ulrich-Museum herangezogen.

Es stellte sich heraus, dass alle Reliefs aus Kalium-Calcium-Glas hergestellt wurden, die neben dem hohen Calcium-Gehalt auch einen hohen Phosphor-Gehalt aufweisen. Das ist charakteristisch für mit Knochenasche oder Hirschhorn getrübt Gläser. Der hohe Kaliumgehalt bei geringem Magnesium- und Eisenanteil lässt die Verwendung von gereinigter Pottasche vermuten. Die Zusammensetzung der Reliefgläser ist in Tabelle 1 zu erkennen.

Die Ähnlichkeit der beiden Objektgruppen ist auch in Abbildung 1 verdeutlicht. Im Vergleich der Zählraten der Spektren ist zu sehen, dass die beiden Gruppen eine sehr vergleichbare Zusammensetzung besitzen.

Tabelle 1: Gehalte der Relief- und Flachgläser angegeben in Gewichtsprozent. Es wurden 6 Reliefgläser (2x Braunschweig + 4x Berlin) und 2 Flachgläser (je eines) untersucht.

	Reliefglas		Flachglas
	Kontinente	Caesaren	Mittelwert
Na₂O	< 5.9	< 5.9	11.9
MgO	< 4.2	< 4.2	~2.0*
Al₂O₃	1.7	1.2	1.2
SiO₂	69.2	69.0	66.2
P₂O₅	3.9	4.2	0.1
Cl	< 0.09	< 0.09	>>0.5
K₂O	15.7	15.8	3.3
CaO	9.1	9.3	14.0
TiO₂	0.04	0.02	0.07
MnO	0.04	0.04	0.42
Fe₂O₃	0.21	0.17	0.64
CuO	0.02	0.02	0.01
ZnO	< 0.003	0.01	0.01
Rb₂O	~ 0.1	~ 0.1	~ 0.01
SrO	0.013	0.013	0.11
BaO	< 0.02	0.16	0.04
Summe	100.0	100.0	100.0

*Die Werte für MgO beim Flachglas sind aus sehr verschiedenen Einzelwerten gemittelt.

Im Erscheinungsbild sind die Milchgläser der Reliefs leicht verschieden. Die Trübung der Milchgläser kommt erst nach nochmaligen Erwärmen der zunächst durchsichtigen Glasmasse zustande. Zu der Verarbeitung dieses Glases schreibt Kunkel [3]: „[...] wann man es aber einwärmt und verarbeitet, so wird es entweder gleich Opael, oder aber ganz Bein- oder Milchweis, alles nachdem man es oft einwärmet und verarbeitet, und viel oder wenig gebrandt Hirschhorn oder Knochen dazu gethan hat.“

Aufgrund dieses komplizierten Herstellungsprozesses mit dem „Anlaufen des Glases“ sind die verschiedenen optischen Dichten der Reliefs zu erklären.

Auch das für den Hintergrund verwendete transparente Flachglas zeigt sehr vergleichbare Zusammensetzungen der Berliner und Braunschweiger Stücke. In beiden Fällen ist

es ein natrium- und calciumreiches Glas, das vermutlich mit Braunstein entfärbt wurde. Auffällig ist auch der deutlich höhere Strontiumanteil im Vergleich zum Reliefglas. Die Zusammensetzung ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

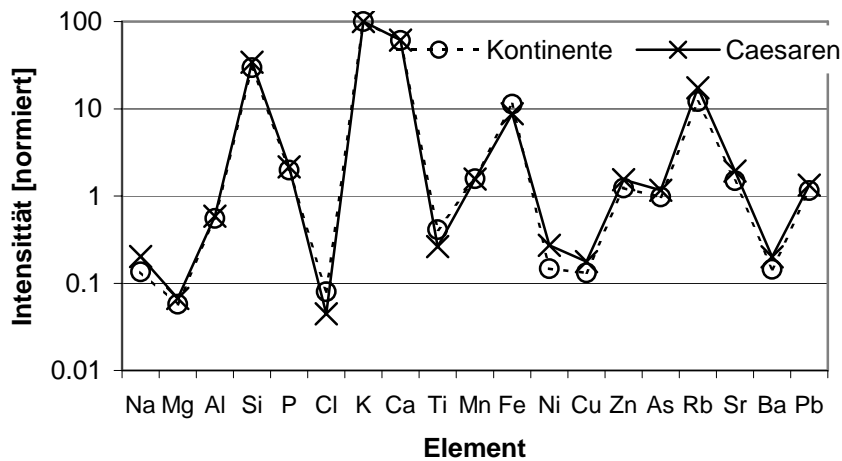


Abb. 1: Intensitäten des Reliefglases aus den Röntgenspektren, aufgetragen über die jeweiligen Elemente. Von den beiden Objektgruppen wurden Mittelwerte gebildet und diese auf die höchste Intensität normiert.

Durch diesen Befund wird deutlich, dass beide Objektgruppen sehr wahrscheinlich in derselben Werkstatt gearbeitet wurden. Theuerkauff-Liederwald und Theuerkauff [1] sehen in der Tatsache, dass die Erdteil-Reliefs 1694 im Inventar der Berliner Kunstkammer auftauchen und in der möglichen Verbindung des Werkes „Kunst- und Werck-Schul“ zu Johann Kunkel Hinweise, die Kunkel als potentiellen Schöpfer dieser Werke ins Spiel bringen.

Vom materialtechnischen Standpunkt aus ist die Kalium-Calcium-Zusammensetzung der Reliefgläser typisch für die Zeit des 17. und 18. Jahrhunderts, es ist jedoch schwer, anhand der Analysen den Herstellungsort genauer einzugrenzen. Vergleichsanalysen z.B. von Milchgläsern Bernard Perrots liegen nicht vor. Das Natron-Kalk-Glas des Hintergrundes ist für diese Zeit ein Glas, wie es z.B. in Frankreich für die Spiegelherstellung verwendet wurde. Möglicherweise wurde Restglas der Spiegelgussherstellung verwendet, was auch die sehr plane Oberfläche des Flachglases erklären würde, die sich mit dem alternativen Zylinderblasverfahren nicht erreichen ließe.

Literatur:

- [1] Theuerkauff-Liederwald, Anna-Elisabeth; Theuerkauff, Christian: *Kunkel in der Kunstkammer Berlin? Teil I.* In: *Weltkunst*, 72. Jg. (2002), H. 14, S. 2208-2211. Sowie Theuerkauff-Liederwald, Anna-Elisabeth; Theuerkauff, Christian: *Kunkel in der Kunstkammer Berlin? Teil II.* In: *Weltkunst*, 73. Jg. (2003), H. 2, S. 180-184.
- [2] Ganzenmüller, W.: *Glastechnisches aus einem „Kunstbuch“ des 16. Jahrhunderts.* In: *Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie*, Verlag Chemie Weinheim 1956. S.61-71.
- [3] Johann Kunkel: *Ars vitaria experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst* (Nachdruck von 1679: Documenta Technica, Darstellungen zur Technikgeschichte, hrsg. Von Karl-Heinz Mannegold und Wilhelm Treue) Hildesheim 1971

Precious objects require outstanding analytics



Röntgenanalytik Messtechnik GmbH
Georg-Ohm-Str.6
65232 Taunusstein
phone: 06128-95350
mail: kontakt@roentgenanalytik.de

Themenbereich Metall

PRÄHISTORISCHE KUPFERMETALLURGIE IN ZAMBUJAL (PORTUGAL): VON DER ERZLAGERSTÄTTE ZUM FERTIGPRODUKT

M. BARTELHEIM¹, G. GOLDENBERG², M. KUNST², R. MÜLLER¹,

¹*Institut für Archäometrie, TU Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 5; 09596 Freiberg; martin.bartelheim@am.tu-freiberg.de; roland_mueller_arm@gmx.de*

²*Deutsches Archäologisches Institut, Abteilung Madrid, C/ Serrano 159; E-28002 Madrid; gert.goldenberg@ufg.uni-freiburg.de; kunst@madrid.dainst.org*

Die kupferzeitliche Siedlung von Zambujal liegt in einer der besterforschten Siedlungskammern der Iberischen Halbinsel, dem Mündungsgebiet des Rio Sizandro in Portugal, ca. 50 km nördlich von Lissabon. Während der umfangreichen und sehr detaillierten Grabungen in Zambujal, wurden vergleichsweise viele Kupferobjekte, Verarbeitungsreste und Werkstattbereiche entdeckt. Sie lassen annehmen, dass die Siedlung besonders im Zusammenhang mit der frühen Kupfermetallurgie in ihrer Mikroregion eine zentrale Rolle spielte. Der Kenntnisstand zur metallurgischen Produktionskette von der Herkunft der Erze, über die Metallgewinnungs- und Verarbeitungstechniken, die Organisation der Produktion bis hin zur Distribution der Fertigwaren ist jedoch dort, wie auf der gesamten Iberischen Halbinsel, bislang lückenhaft.

Im Rahmen dieses Projektes werden potentielle Erzlagerstätten in Mittel- und Südportugal unter montanarchäologischen Gesichtspunkten prospektiert und durch mineralogische, geochemische sowie isotopegeochemische Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse werden den Analyseresultaten an prähistorischen Kupferobjekten und Produktionsresten aus dem Raum Zambujal gegenübergestellt, um darüber die Herkunft des Rohmaterials zu ermitteln.

Kupferverhüttung, -verarbeitung und -nutzung in der Siedlungskammer um Zambujal wird auf Grundlage von mineralogischen, chemischen und gegebenenfalls metallographischen Analysen an Erzen, Schlacken, Kupfergussresten, Tiegeln und fertigen Objekten der Siedlungen erforscht. Im Zuge erster Untersuchungen konnten bereits weitaus mehr Schlacken innerhalb der Siedlungen Zambujal und Vila Nova de S. Pedro identifiziert werden als bisher. Dies läßt – im Gegensatz zu den bisherigen Überlegungen – auf eine Kupferverhüttung innerhalb dieser Siedlungen schließen.

Diese Ergebnisse sind die Grundlage für weitere Überlegungen hinsichtlich der soziokulturellen Bedeutung der Innovation „Kupfer“:

- a) Welche ökonomische und rituelle Bedeutung hatte das frühe Kupfer?
- b) Welche Distributionsgebiete zeichnen sich ab?
- c) Wie verhält sich diese neue Technologie zu denen der Stein-, Knochen- und Keramikverarbeitung?

**Pb ISOTOPIC ANALYSES OF CELTIC GOLD ALLOY COINS (Au, Ag, Cu)
FROM THE 1st CENTURY B.C.**

C. BENDALL, Y. LAHAYE, D. WIGG-WOLF, G. BREY

*Institut für Mineralogie, Senckenberganlage 28, 60054, Frankfurt am Main,
bendall@em.uni-frankfurt.de*

Lead isotopic studies have been increasingly used to provenance metal artefacts from the ancient world, (Pernicka et al, 1990, 1997; Stos-Gale et al, 1997, Klein et al, 2004). One of the first attempts to study ancient Celtic gold alloy coins using Pb isotopic analyses is presented here, which has been made possible through the application of a laser ablation system to sample these inherently valuable artefacts. Multi-Collector ICP-MS isotopic analyses of common lead provides precise and accurate measurements, e.g. Longreich (1987) and recently Ponting et al (2003) applied a LA-MC-ICPMS method to drillings from Roman silver coins. This study sought to develop a method of sampling the gold, silver and copper coins directly by Laser Ablation MC-ICPMS. The analytical method is described and the results are considered within the context of a three component mixing model, providing a good indication of the regions from which the Celtic people, inhabiting the Rhine-Moselle region in the first century B.C., procured their gold, silver and copper.

Laser Ablation Method

A Tl elemental spike was introduced to the system during the measurement using a desolvating nebuliser (Cetac, AridusTM). The He carrying the sample from the laser cell and the Ar carrying the Tl from the AridusTM are mixed before entering the ICP. A Pb isotopic standard was measured before and after each measurement session to monitor the accuracy of the machine. Analyses of the copper alloys (containing up to 1% Pb) also required the use of a glass wool filter (see below). The reproducibility of the method was examined by comparing repeated laser analyses with solution analyses of the same Celtic gold, silver and copper coins. Table 1 lists the internal error (precision) of the laser analyses, and the external error (accuracy, in comparison to the solution analyses), and reveals that while the precision and accuracy of the laser method for the Au-Ag-Cu and Ag-Cu alloys is good, the accuracy of the Cu (~1% Pb) analyses is poor.

Coin Alloy	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb precision	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb precision	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb accuracy	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb accuracy
Au-Ag-Cu	+/- 0.00006	+/- 0.0002	+/- 0.00009	+/- 0.0003
Ag-Cu	+/- 0.00008	+/- 0.0001	+/- 0.0001	+/- 0.0004
Cu (~1% Pb)	+/- 0.00009	+/- 0.0005	+/- 0.0001	+/- 0.002

Table 1: lists the internal error (precision) of the laser analyses, and the external error (accuracy, in comparison to the solution analyses).

This appears to be related to the way in which Pb occurs within these alloys. The copper alloy coins contain up to 1% Pb, which was added to allow for easier casting and striking of the coins. Lead is not soluble in copper at these concentrations and so forms inclusions (blebs) along the copper crystal boundaries. The ablation of these “blebs” produces relatively large fragments of lead, which are not completely ionised by the plasma torch and could provide a source of fractionation. This effect is decreased by using a glass wool filter located between the Laser Ablation system and the Plasma Torch. Figure 1 shows the repeated measurement of two copper alloy coins, with and without filter, in comparison with the solution analyses of the same coins and demonstrates that the use of a glass wool filter allows more accurate lead isotopic ratios to be measured.

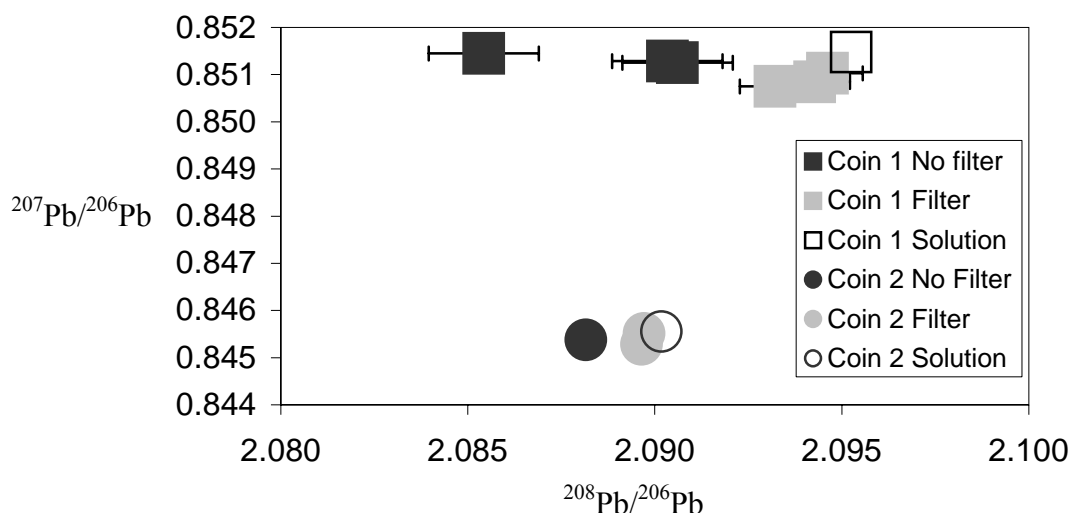


Figure 1: The Pb isotope ratios of two coins measured by laser ablation with and without a glasswool filter are compared with their respective solution analyses.

Celtic Gold coins and a Three Component Mixing Model

The study focused upon Celtic gold coins associated with the *Treveri*, a Celtic tribe who are known to have inhabited the Rhine-Mosel area in the first century B.C. The most important characteristic of the gold coins is that they are in fact Au-Ag-Cu alloys, which means that the Pb isotope signature measured is a mixture of Pb provided by separate Au, Ag and Cu sources. The majority of the coins studied are known collectively as the “Eye Staters” and represent three consecutive coinages which were produced between 90 B.C. and 20 B.C., with Au-Ag-Cu alloy mixtures from 43%-42%-25% to 35%-25%-40%. A number of more pure gold coins (60%-30%-10%) from Bavaria, known as the Rainbow Cups, were also studied along with two groups of silver coins (97% Ag-3% Cu and 85% Ag-15% Cu) and a group of copper alloy coins. The results are summarised in figure 2 and shows that the Eye Staters form a distinct mixing line, which is associated with increasing Cu compositions to higher isotope ratios (A). The influence of gold and silver on the mixing line can be investigated by considering the more pure gold and silver coinages, which allows lines to be extrapolated in the direction of possible gold and silver source signatures (B and C respectively).

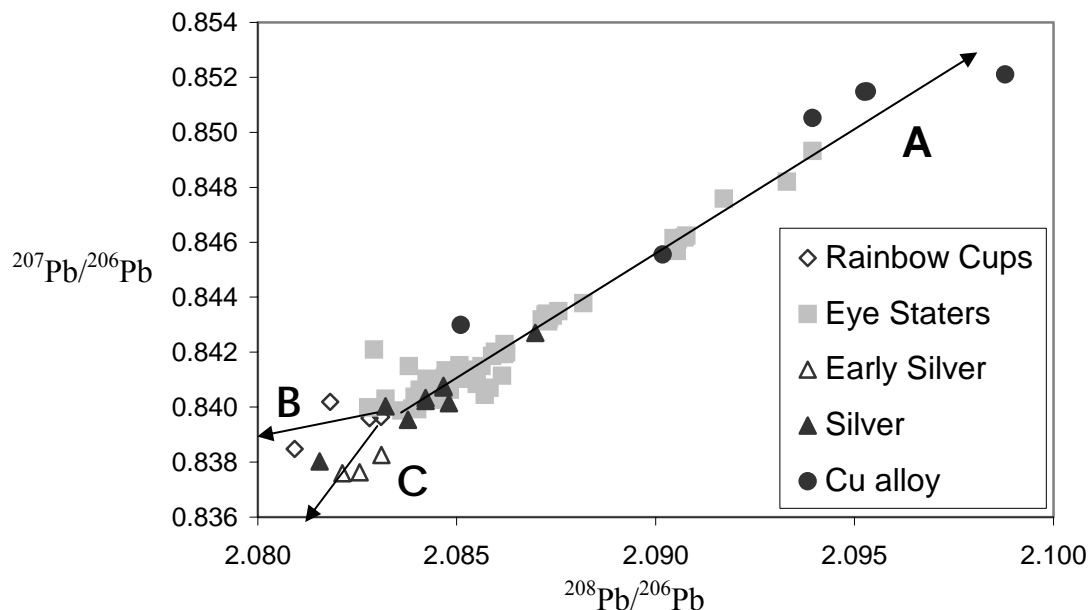


Figure 2: Pb isotope ratio plot of analyses made on gold, silver and copper coins associated temporally and spatially with the *Treveri*. The effect of the addition of copper, gold and silver to the resulting mixing lines is highlighted by the arrows A, B and C respectively.

Superimposing the above plot on the European Pb isotope dataset allows the following interpretations to be made

1. The Eye Staters and Rainbow Cups may have an Alpine source of gold.
2. The silver used in the coins appears to originate in Tuscany
3. The copper is derived from Mediterranean sources; Spain or Sardinia.

References

- Klein, S., Lahaye, Y., Brey, G., von Kaenel, H.-M., 2004, The Early Roman Imperial Aes Coinage II: Tracing the Copper Sources by Analysis of Lead and Copper Isotopes-Copper Coins of Augustus and Tiberius, *Archaeometry*, 46, 3, 469-480.
- Longreich, H.P., Fryer, B.J., Strong, D.F., 1987, Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), *Spectrochimica Acta*, 42B, 1, 39-48
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Grimanis, A.P., 1990, On the composition and provenance of metal artefacts from Poliochni on Lemnos, *Oxford Journal of Archaeology*, 9, 3, 263-98.
- Pernicka, E., Begemann, F., Schmitt-Strecker, S., Todorova, H., Kuleff, I., 1997, Prehistoric copper in Bulgaria, *Zeitschrift für Archäologie Eurasiens*, 3, 41-180.
- Ponting, M., Evany, J.A., Pashley, V., 2003, Fingerprinting of Roman mints using laser-ablation MC-ICP-MS lead isotope analysis, *Archaeometry*, 45, 4, 591-598.
- Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Maliotis, G., Annetts, N., 1997, Lead isotope characteristics of the Cyprus copper ore deposits applied to provenance studies of copper oxide ingots, *Archaeometry*, 39, 1, 83-123.

ZERSTÖRUNGSFREIE ELEMENTANALYSE AN MITTELALTERLICHEN „WIENER PFENNIGEN“

A. DENKER¹, J. OPITZ-COUTUREAU¹, M. GRIESSER², R. DENK², H. WINTER²

¹ Ionenstrahllabor, Hahn-Meitner-Institut, Glienicke Str. 100, D 14109 Berlin; denker@hmi.de

² Kunsthistorisches Museum, Burgring 5, A 1010 Wien

Gegenstand der Untersuchungen:

Der sogenannte „Wiener Pfennig“ ist eine mittelalterliche Silber-Kupfer-Münze. Sie wurde durch einseitigen Hammerschlag in ein Silberband geprägt und anschließend ausgeschnitten. Innerhalb ihrer Prägeperiode (1110/20 - ca. 1395) zeigen die Münzen einen jährlichen Wechsel des Prägebildes. Eine sorgfältige wissenschaftliche Bearbeitung erfuhr der "Wiener Pfennig" durch Bernhard Koch mit „Der Wiener Pfennig“ und „Corpus Nummorum Austriacorum“ [1,2]. Die Abfolge des Bildwechsels und dadurch deren chronologische Einordnung wurde bis jetzt anhand der Einordnung verschiedener Schatzfunde ermittelt. Der 1990 entdeckte „Schatz von Tulln“ enthielt ca. 11000 dieser Silbermünzen, die stark korrodiert und zu einem Block agglomeriert waren. Der Hauptanteil des in dieser Arbeit an repräsentativen Münzen analysierten Tullner Schatzes umfasst Prägungen, die der Periode "Friedrichs des Schönen" (1306/14-1330) zugeschrieben werden. Der Fund ist ein authentisches Zeugnis und für Reihenuntersuchungen aufgrund der Beleghäufigkeiten prädestiniert und somit ein Glücksfall. Die Untersuchung des Silber/Kupfergehaltes der Münzen dieses Schatzfundes ist von großer Bedeutung für die Beantwortung von Fragen bezüglich

- 1) der Reorganisation der Prägebildabfolge und damit einer relativen oder gar absoluten chronologischen Ordnung,
- 2) eines möglichen Zusammenhangs zwischen bestimmten Gewichtsklassen des „Wiener Pfennigs“ und deren Silbergehalt und
- 3) der Bewertung der Annahme, dass jüngere Münzen im „Schatz von Tulln“ einen geringeren Silbergehalt aufweisen.

Aufgrund der Einzigartigkeit der Münzen, deren Wertes und aus numismatischen Gesichtspunkten konnten zur Elementanalyse nur zerstörungsfreie Methoden eingesetzt werden.



Abb. 1: Wiener Pfennige (1322-1324). Die Linien haben einen Abstand von 1 mm.

Messmethode:

Da die Objekte durch die lange Bodenlagerung und den Restaurierungsprozess oberflächlich eine starke Kupferausdünnung erlitten haben, wurde Hochenergie-PIXE (Protonen-Induzierte Röntgen[x-ray]-Emission) in Kombination mit PIGE (Protonen Induzierte Gamma-ray Emission) ausgewählt. Die charakteristische Röntgenstrahlung von Kupfer wird in der Silbermatrix stark absorbiert, damit wird der Kupferanteil nahe der Oberfläche (ca. 10 µm) gemessen. Gleichzeitig wird über die Kernreaktion $^{63}\text{Cu}(p,3n)^{61}\text{Zn}$ Zink erzeugt, das über 2 β^+ Zerfälle zum angeregten ^{61}Ni zerfällt. Dieses geht unter Aussendung einer 67,4 keV Gammastrahlung in den Grundzustand über. Diese hochenergetische Strahlung ist auch noch aus großer Tiefe (300 µm) detektierbar und kann somit zum Nachweis des Kupfers im Innern der Münze genutzt werden. Für die Kalibrierungsmessungen wurden verschiedene Silber-Kupfer-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Standards vermessen, die einen von der ÖGUSSA bzw. BAM zertifizierten Kupfergehalt aufwiesen.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 2 dargestellt und wurde bereits detailliert beschrieben [3]. Die Berechnung der Konzentrationen aus den gemessenen Röntgenspektren erfolgt mit dem Programm GUPIX [4]. Es fanden zwei Messreihen zur Untersuchung der „Wiener Pfennige“ statt, in denen insgesamt 553 Münzen untersucht wurden.

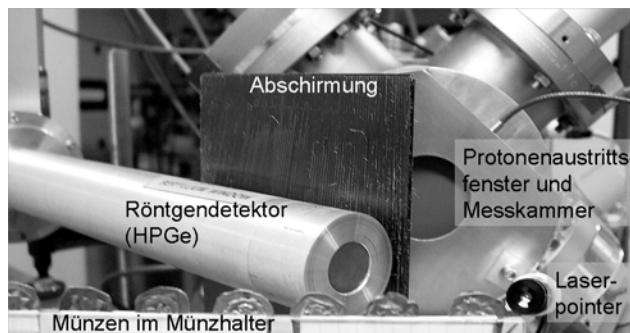


Abb. 2: Die Wiener Pfennige am Hochenergie-PIXE-Aufbau des Ionenstrahllabors ISL, Berlin.

Ergebnisse:

Abb. 3 zeigt für eine Gruppe von „Wiener Pfennigen“ beispielhaft die Ergebnisse der Analyse der Elementkonzentrationen unter ausschließlicher Verwendung der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien. Die Untersuchungen wurden wegen der durch die einseitige Hammerschlagprägung hervorgerufenen unterschiedlichen Oberflächenstruktur sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite der Münzen durchgeführt. Die entsprechenden Messungen sind für die einzelnen Münzen in der Regel in guter Übereinstimmung. Abweichungen davon werden hauptsächlich auf Bodenlagerungseffekte und konservatorische Maßnahmen zurückgeführt. Durchschnittliche Elementkonzentrationen an der Oberfläche der untersuchten „Wiener Pfennige“ sind: 95 % Silber, 5 % Kupfer und 2,5 % Blei.

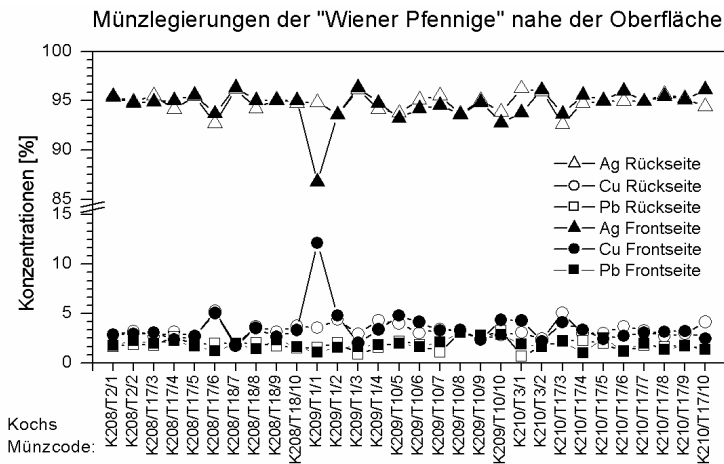


Abb. 3: Zusammensetzung ausgewählter „Wiener Pfennige“ des Schatzes von Tulln. Zur Auswertung wurden die Intensitäten der Röntgenlinien verwandt. Die Münzen zeigen eine oberflächennahe starke Kupferausdünnung.

Das Silber/Kupfer-Verhältnis an der Oberfläche stimmt nach diesen zerstörungsfreien Analysen nicht mit dem in früheren Untersuchungen durch Einschmelzen ganzer Münzgruppen gefundenen Verhältnis Ag/Cu von ca. 70/30 überein. Es ist anzunehmen, dass durch die Jahrhunderte lange Lagerung im Ackerboden insbesondere das im Vergleich zu Silber unedlere Kupfer aus der Münze herausgelöst wurde. Eine weitere Kupfer-Verdünnung im konservatorischen bzw. restauratorischen Prozess kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

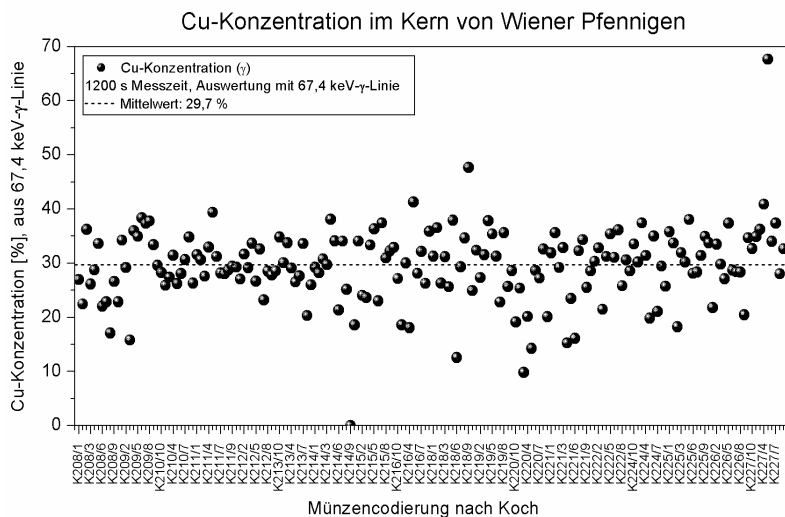


Abb. 4: Aus der Intensität der 67,4 keV-Gamma-Linie ermittelte Cu-Konzentration im Kern der „Wiener Pfennige“. Der Mittelwert von ca. 30 % stimmt gut mit früheren Analysen überein.

Abb. 4 zeigt die Kupferkonzentrationen im Kern von 180 „Wiener Pfennigen“. Nur an einer Münze war die Intensität so gering, dass die Statistik als zu schlecht befunden werden musste und keine Angaben zur Cu-Konzentration gemacht werden. Bei einer Münze wurde mit 67 % ein extrem hoher

Kupferanteil gemessen. Alle anderen Münzen weisen Cu(Kern)-Konzentrationen auf, die um einen Mittelwert von 30 % streuen. Die Streuung beträgt etwa ± 10 %. Dieser mittlere Kupfergehalt des Kerns der „Wiener Pfennige“ stimmt sehr gut mit dem in früheren Studien ermittelten Wert überein.

Zusammenfassung:

Die Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass während der gesamten Regierungszeit Friedrichs des Schönen der seine Pfennige einen gleichbleibenden Kupferanteil von ca. 30 % enthalten. Auch die Annahme eines Zusammenhangs zwischen Gewichtsklasse und möglichen unterschiedlichen Kupfergehalten der Münzen kann nicht bestätigt werden. Damit liegt eine Ausgangsbasis für weitere numismatische Überlegungen vor.

Danksagung:

Herzlichen Dank an Prof. Manfred Schreiner von der Akademie der bildenden Künste Wien und Dr. Silke Merchel von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM, Berlin, die die verschiedenen Standards leihweise zur Verfügung stellten. Die Arbeit wurde durch die europäische COST Aktion G8 „non-destructive testing on museum objects“ gefördert.

- [1] B. Koch, Der Wiener Pfennig. Sonderausgabe des 97. Bandes der Numismatischen Zeitschrift. 1983, Wien: Österreichische Numismatische Gesellschaft, Wien.
- [2] B. Koch, „Corpus Nummorum Austriacorum“ (CNA), Band I Mittelalter, Wien 1994
- [3] A. Denker, K.H. Maier, Nuclear Instruments & Methods in Physical Research B 150 (1999) 118-123.
- [4] I.L. Campbell et al., Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B 170 (2000) 193-204

STAHL UND EISEN VON DER SCHNIPPENBURG BEI OSTERCAPPEN, LANDKREIS OSNABRÜCK: NEUE ANALYTISCH-METHODISCHE UNTERSUCHUNGSANSÄTZE

A. KRONZ¹, K. SIMON¹, S. MÖLLERS²

¹*Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August Universität Göttingen (GZG), Abt. Geochemie
akronz@gwdg.de*

²*Stadt- und Kreisarchäologie Osnabrück, moellers@osnabrueck.de, <http://www.schnippenburg.de/>*

Die Herstellung von Eisen vor der Einführung der sogenannten indirekten Verfahren zeichnete sich durch eine relativ moderate Temperaturführung aus, die dazu führte, dass nur wenige chemische Elemente dem Metall zulegiert wurden. Nur Elemente, die ebenso leicht wie das Fe oder leichter aus der oxidischen Bindungsform zu reduzieren sind, gelangen bei dem direkten Herstellungsverfahren des Rennfeuers in das Metall. Alle übrigen verbleiben, soweit nicht flüchtig, in der Schlacke.

Zu diesen Elementen, die sich mit ermittelten Verteilungskoeffizienten ($D^{\text{Metall/Schmelze}}$) von ca. 10 bis 200 (KRONZ 1997) im Eisenmetall ansammeln gehören Co, Ni, Cu und As. Diese Elemente sind "hochsiderophil", fraktionieren also überwiegend in das Metall. Sie entstammen wohl keiner anderen Quelle als dem Ausgangserz, falls nicht, wie unten dargestellt, spezielle Verarbeitungsprozesse Quellen von Cu, Ni, Co und/oder As darstellen.

Moderat siderophil verhalten sich P und C. Der Phosphorgehalt hängt im Gegensatz zu den oben genannten Elementen im Wesentlichen von den thermodynamischen Randbedingungen ab und nicht, wie man vermuten könnte, vom Phosphorgehalt der Erze. Vielmehr stellt die Holzkohlenasche ein derart großes Reservoir an Phosphor dar, dass aus den P-Gehalten von Eisen keine Provenienzschlüsse ableitbar sind (KRONZ 2002). Ebenso ist es inzwischen unbestritten (CREW 1994, SCHULZ 1955), dass höhere Phosphorgehalte in Eisen nicht mit qualitätsmindernden Eigenschaften einhergehen müssen, wie moderne Metallurgen gelegentlich behaupten, sondern bestimmte Eigenschaften, wie Zähigkeit oder Feuerverschweißbarkeit, deutlich verbessern. Aus thermodynamischen Überlegungen sind auch noch Sn, Sb, Pb, Ag, Au, Mo und die Platingruppenelemente zu den siderophilen Elementen zu stellen, jedoch beginnen hier die Probleme der analytischen Nachweisbarkeit.

Die "Schnippenburg" bei Ostercappeln im Landkreis Osnabrück beeindruckt durch ihren enormen Fundreichtum an Eisen- aber auch Bronzegegenständen. Die eisenzeitliche Wallanlage wird in das 3. und 2. Jahrhundert v. Chr. datiert (SCHLÜTER 2000, MÖLLERS 2002a, 2002b) Der überaus große Reichtum an Eisendeponierungen, u. A. Tüllenbeile, Lanzen, Lanzenschuhe, Sensen, Schwertfragmente, Tüllenbeitel, läßt die Frage nach der Provenienz und den Herstellungstechniken aufkommen. Als Forschungsansatz stand deshalb die Analyse der Eisengegenstände im Vordergrund. Parallel dazu ist mit der Beprobung potentieller Erzlagerstätten begonnen worden, um über die chemische Signatur - speziell der siderophilen Elemente- Aussagen zur Metallherkunft zu treffen. Schlacken wurden nur in geringer Menge gefunden, so dass die gesamten Stoffumsätze kaum zu erschließen sind, jedoch ist damit zumindest ein lokales Eisenhandwerk auf der Schnippenburg bewiesen.

Die Aussage von Metallanalysen, speziell des Eisens, wird oft durch die Art der Probennahme geschmälert: Spanabhebende Beprobungsverfahren geben nur ein pauschalanalytisches Bild, und mit der unvermeidbaren Mitbeprobung kleinster Schlackeneinschlüsse ist eine Aussage über die moderat siderophilen Elemente nicht mehr gegeben. Ortsaufgelöste analytische Verfahren verlangen ein poliertes Präparat, was bei Schnitt-Techniken meist mit einer unvermeidbaren Zerstörung der Fundstücke verbunden ist. Deshalb wurde der Weg der Kernbeprobung gewählt und für Eisengegenstände optimiert. Diese Beprobungsmethode erlaubt eine ausgesuchte Probennahme von Kernen mit 1-3 mm Durchmesser, je nach dem was noch aus restauratorischer Sicht noch vertretbar ist.

Somit ist diese Methodik nicht zerstörungsfrei. Sie stellt jedoch einen geeigneten "niedrig-invasiven Eingriff" dar, die es erlaubt ein Maximum an Informationen sowohl durch ortsaufgelöste ($< 5 \mu\text{m}$) vollquantitative Analysen des eigentlichen Metalls und der darin enthaltenen Schlackeneinschlüsse zu gewinnen, als auch durch texturelle Analysen das Gefüge und damit die Eigenschaften des Werkstoffes zu ermitteln. Alle anderen bisher wissenschaftlich genutzten echten "zerstörungsfreien" Verfahren vermögen diesen umfassenden Erkenntnisgewinn momentan nicht zu leisten.

Im Metall wurden an polierten Präparaten mit der Elektronen-Mikrosonde die Elemente Fe, P, S, Cu, Co, Ni und As analysiert und das Gefüge mit bildgebenden Verfahren dokumentiert. Mit dieser Methode lassen sich Nachweisgrenzen von 25 (P), 40-60 (Co, Ni, Cu) und 80 (Ni) $\mu\text{g/g}$ erreichen

Induktiv gekoppelte Plasmaanregungs-Massenspektroskopie mit Laserablation (LA-ICPMS) dient als ein zweites ortsauflösendes Verfahren zur Spurenelementbestimmung, dessen Anwendung auf Eisenartefakte bereits erprobt ist (DEVOS et al. 2000). Analysiert wurden mit dieser Methode Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Mo Sb, W und Pb. Der Einsatz erweitert das quantifizierbare Elementspektrum zwar erheblich, stößt aber mit der oft unvermeidbaren Analyse kleinster Schlackeneinschlüsse an seine methodischen Grenzen.

Der derzeitige Untersuchungsstand läßt folgende Schlußfolgerungen zu:

- Die Eisengegenstände besitzen sehr variable Gehalte an siderophilen Elementen: Diese reichen von den jeweiligen Nachweisgrenzen bis zu 0,72 Masse-% (Co), 2,0 % (Ni), 1,0 % (Cu), 0,95 % (As) und 0,47 % für P im Fall der mit der Elektronen-Mikrosonde untersuchten Elemente.
- Als diagnostisch wertvoll haben sich zusätzlich noch Sb (bis 150 $\mu\text{g/g}$), Zn (bis 80 $\mu\text{g/g}$), Mo (bis 120 $\mu\text{g/g}$), und W (bis 40 $\mu\text{g/g}$) erwiesen. Diese Elemente sind nur sinnvoll mit der LA-ICPMS zu analysieren.
- Die Deponierungen der Schnippenburg scheinen sowohl ein großes "Einzugsgebiet", wie auch einen zeitlichen Wechsel verschiedener Herkunftsquellen abzudecken.
- Aus den bisher untersuchten Erzen (Raseneisensteine der Niederungen) kann geschlossen werden, dass diese nicht als Ausgangsrohstoff für den überwiegenden Teil der Eisenfunde dienten. Hier besteht aber noch Forschungsbedarf. Weitere Erzvorkommen aus der Umgebung müssen ausgiebig beprobt werden, um ein umfassendes Bild der Lagerstättensituation zu erlangen.

- Die Eisengegenstände lassen sich anhand ihrer Spurenelementsignatur klassifizieren: Bestimmte Gegenstände hoher Güte bilden geschlossene Gruppen (Tüllenbeile, Sensen). Schlitztüllenbeile lassen sich beispielsweise klar gegenüber den Beilen mit geschlossener Tülle auf eine andere Rohstoffbasis zurückführen, und weisen somit indirekt auch auf einen zeitlichen Wechsel der Rohstoffquellen hin.
- Erste Gefügeanalysen zeigen Stahlgefüge, die in Wechsellagerung mit weichem ferritischem Eisen auf eine bereits entwickelte Feuerschweißtechnologie hinweisen und die Erzeugung qualitativ hochwertiger Werkzeuge belegen.
- Extreme Variationen der As- und Cu-Gehalte in einigen Gegenständen deuten auf Verbundtechniken, die als "Hartlotverfahren" beschrieben werden können.

CREW P (1994): Currency bars in Great Britain: Typology and Function. In: M. Mangin (éditeur) Colloque International Archéologie et Archéométrie en paléometallurgie. La Sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen. Besançon, 10 au 13 Novembre 1993 -Actes. Diffusion Les Belles Lettres, 345-350, Paris.

DEVOS V, SENN-LUDER M, MOOR CH AND SALTER CH (2000): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archeological iron finds. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 873-880.

KRONZ A (1997) Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen - Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken. Dissertation, 272 S. Friedland, 1998.

KRONZ A (2002) Die Bedeutung siderophiler Elemente zur Interpretation früher Eisenherstellungsverfahren. *Beih z Europ J Mineral*, Vol. 14, 2002, No 1, 94.

MÖLLERS S (2002a): Die archäologische Erforschung der Schnippenburg bei Ostercappeln. Ein erster Zwischenbericht. (In Friedrichs A., Igel K. und Zehm B. Hrsg): Vom Großsteingrab zur Domburg. *Forschungsorientierte Denkmalpflege im Osnabrücker Land*. Rahden/Westf. 75-83.

MÖLLERS S (2002a): Die Schnippenburg bei Ostercappeln. *Archäologie in Niedersachsen* 5, 15-17.

SCHLÜTER W (2000): Die Schnippenburg in Schwagstorf, Gemeinde Ostercappeln, Landkreis Osnabrück. In: (Schlüter, Hrsg.): *Burgen und Befestigungen*. Schriften zur Archäologie des Osnabrücker Landes. Band II, *Bramsche 20000*, 237-240.

SCHULZ E H (1955): Über den Werkstoff des Schweißisen-Zeitalters. *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 26, 1955, 365-371.

ARCHÄOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG EINES ZEUS-VOTIVS AUS BLEI

P. KURZMANN

*c/o Institut für Klassische Archäologie der Universität Tübingen, Schloss, D 72070 Tübingen,
kurzmann@debitel.net*

Das Museum Schloss Hohentübingen erhielt als Geschenk ein bleiernes, 74 mm hohes, halbplastisches Zeus-Votiv, über dessen Fundumstände nichts bekannt war. Auf Grund der stilistischen Merkmale konnte es dem Fundort Baalbek (Heliopolis) zugeordnet und in die römische Kaiserzeit datiert werden. Das Teil wurde in einer geschlossenen Form gegossen. Der visuelle Eindruck ließ vermuten, dass es bemalt war. Die Art der Bemalung nach Pigment und Bindemittel war zu untersuchen, natürlich durch eine zerstörungsfreie Analyse.

Es handelt sich bei der Figur um eine Darstellung der lokalen Ausprägung der höchsten Gottheit, für die griechische Bevölkerung natürlich Zeus, für die römische Iupiter mit dem Beinamen Heliopolitanus. Die Attribute sind eine (hier abgebrochene) Geißel und eine Ähre, die Begleiter sind zwei Rinder. Ein *kalathos* bildet die Kopfbedeckung. Im unteren Bereich ist die Front eines Hexastylos zu sehen, die allerdings keine Ähnlichkeit mit dem Iupiter-Tempel von Heliopolis besitzt. Die Inschrift „ZEYC“ wurde von ungeübter Hand eingeritzt, wie der zweifache Ansatz zeigt; die Nennung des Götternamens im Nominativ (statt im üblichen Dativ) deutet auf einen ungebildeten Schreiber.

Im Brustbereich des Originals lassen sich mit bloßem Auge grünliche Farbreste erkennen; außerdem zeigt die gesamte Figur mit Ausnahme der Schrifttafel einen bräunlichen Farbton. Eine fotografische Aufnahme im Auflichtmikroskop ließ die Farben Grün und Blau auf gelbem Hintergrund deutlich hervortreten, in der Schwarzweißabbildung natürlich nicht zu erkennen. Makroskopische Übersichtsanalysen mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers ergaben das Vorliegen der Elemente C, O, Cu, Na, Mg, Al, Si, P, (S), Pb, Sn, Cl, K, Ca, Fe.



Als Pigmente sind daher zu vermuten: Gelber Ocker, ein chemisch unvollkommen definiertes wasserhaltiges Eisenhydroxid, sowie ein Blaupigment. Die nachstehende Tabelle zeigt die in Frage kommenden Blaupigmente und ihre chemische Zusammensetzung.

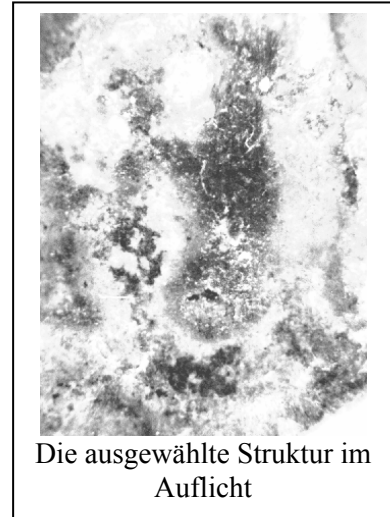
Bezeichnung	Chem. Zusammensetzung der blauen Komponente
Azurit	blaues Kupferhydroxidkarbonat $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
Ägyptisch Blau	Cuprorivait $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Lapislazuli (Lasurit)	mittlere Zusammensetzung etwa $(\text{Na}, \frac{1}{2}\text{Ca})_8[\text{S}_2(\text{AlSiO}_4)_6]$

Kohlenstoff C und Sauerstoff O gehen auf karbonatische Oberflächenverunreinigungen zurück. Natrium Na, Magnesium Mg, Aluminium Al, Silizium Si, Kalium K, Kalzium Ca, Eisen Fe, Phosphor P,

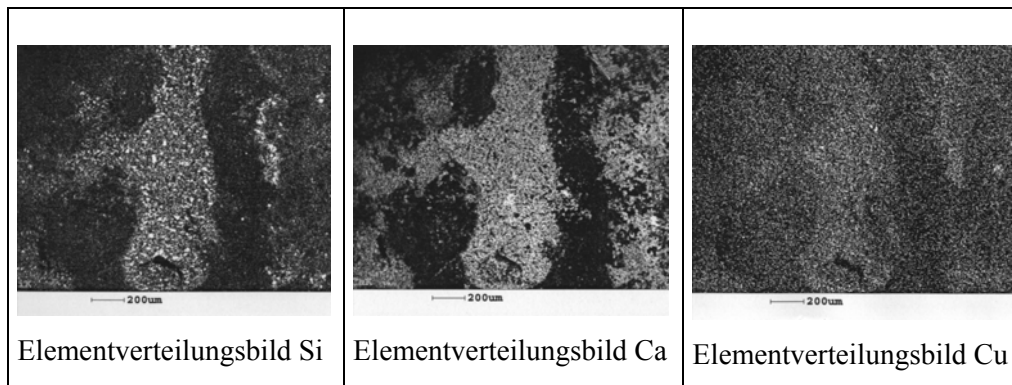
Schwefel S sind ebenfalls Bestandteile der mineralischen Oberflächenverunreinigungen. P und S können auf Fäkalien zurückgeführt werden. Blei Pb und Zinn Sn gehen auf das Trägersubstrat zurück.

Chlor kann auf Steinsalz oder Halogenpflanzenasche zurückgeführt werden, die beim Erschmelzen von Ägyptisch Blau aus Kalk, Sand und zerkleinerten Bronzeresten als Flussmittel dienen. Eisen Fe kommt als Komponente des Gelbpigments, Kupfer Cu, Silizium Si und Kalzium Ca kommen als Komponenten der Blaupigmente in Frage. Schwefel S ist nur unsicher nachgewiesen und kann aus unten zu nennenden Gründen außer Betracht bleiben.

Noch besteht aber das Problem, zwischen Si und Ca in der oberflächigen Verunreinigungsschicht und im Pigment zu unterscheiden. Dies gelingt mit Hilfe der Aufnahme von Elementverteilungsbildern. Bei dieser Analysetechnik wird eine charakteristische Struktur in der Oberfläche ausgesucht und jeweils in Bezug auf bestimmte Elemente abgerastert. Man erhält so ein Bild aus mehr oder minder hellen oder dunklen Rasterpunkten, die jeweils eine hohe bzw.



eine niedrige Konzentration angeben. Die charakteristische Struktur ist in den Verteilungsbildern deutlich zu erkennen, was ein Beweis dafür ist, dass die chemischen Elemente Si, Ca, Cu an dieser Stelle zusammen gehäuft auftreten. Zusammen mit dem Nachweis von Chlor kann dies nur bedeuten, dass hier das Pigment Ägyptisch Blau vorliegt.¹



Zu diskutieren bleibt noch, wie die Grünfärbung zu erklären ist. Sie ist nicht als Mischfärbung von Gelb und Blau anzusehen, sondern geht auf die Umwandlung des Ägyptisch Blau in grüne Verbindungen zurück. Wie in der Ägyptologie jetzt bekannt², tritt diese Farbveränderung häufig und in großem Umfang auf, wobei das Chlorid-Ion eine wesentliche Rolle spielt. Wie oben erwähnt, konnte tat-

¹ Im ebenfalls aufgenommenen Elementverteilungsbild des Chlors ist dieses wegen seiner geringen Konzentration nur sehr schwach zu erkennen. Auf eine bildliche Wiedergabe wurde daher verzichtet.

² S. Schiegl, K. L. Weiner, A. El Goresy, Discovery of Copper Chloride Cancer in Ancient Egyptian Polychromic Wall Paintings and Faience: A Developing Archaeological Disaster, *Naturwissenschaften* 76, 1989, 393-400.

Dies., The Diversity of Newly Discovered Deterioration Patterns in Ancient Egyptian Pigments: Consequences to Entirely New Restoration Strategies and to the Egyptological Colour Symbols, *Max Planck Institut für Kernphysik, Heidelberg, MPI H – V 10 – 92*.

sächlich Chlor Cl nachgewiesen werden. Nichts spricht gegen die Annahme, dass die Vergrünung des ursprünglich blauen Pigments unter dem Einfluss von Chlorid zu Stande kam. Lapislazuli als verwendetes Blaupigment scheidet aus eben diesem Grunde aus; außerdem konnte Schwefel nicht in der zu fordernden Weise nachgewiesen werden.

Allerdings könnte man noch argumentieren, dass ein Gemisch aus Azurit, Kalk und Sand als Pigment aufgetragen wurde, was chemisch-analytisch nicht von Cuprorivait zu unterscheiden wäre, nur durch röntgenographische Untersuchungen. Dagegen sprechen jedoch der Nachweis von Chlor sowie die Tatsache, dass Azurit ein in der ägyptischen Wandmalerei gar nicht verwendetes Pigment³ ist.

Als Bindemittel für die Pigmente kommen Harze, Leime, Bienenwachs, Eiweiß, Casein, „Gummi“ (Absonderungen einiger Pflanzen), trocknende Öle o. ä. Naturstoffe in Frage, ggf. unter Zusatz eines Lösemittels wie Wasser oder Öl. Der Nachweis ist wegen der geringen zu erwartenden, noch dazu mehr oder weniger zersetzten Reste schwierig, wenn die Art der Lagerung im Boden überhaupt noch Spuren übrig ließ. Die Analysenmethode der Wahl ist zunächst die Mikro-Reflexionsinfrarotspektroskopie.

An einer Stelle im Brustbereich der Figur mit starker brauner Verfärbung wurde überraschenderweise ein recht gutes IR-Spektrum erhalten. Bei der Auswertung erwies es sich als das von Estern ungesättigter Monocarbonsäuren wie Linolsäure und Linolensäure. Diese Ester finden sich in hoher Konzentration in fetten Ölen wie Leinöl, Nussöl, Mohnöl oder Hanföl. Diese Öle härten unter der Einwirkung von Sauerstoff durch Polymerisation (sie „trocknen“) und bilden dabei einen allmählich braun werdenden Film. Einige Metalloxide (z. B. Bleioxide) beschleunigen durch Katalyse diesen Vorgang; sie werden als Sikkative bezeichnet.

Die Untersuchungsergebnisse und der Kontext führen zu dem Schluss, dass es sich bei der verwendeten Farbe um ein fettes ungesättigtes Öl, vermutlich Leinöl, handelt, in dass die verwendeten Pigmente Gelber Ocker bzw. Ägyptisch Blau eingearbeitet waren. Die auf dem Bleisubstrat vorhandene Oxidschicht wirkt als Sikkativ, so dass die Bemalung innerhalb kurzer Zeit (höchstens einige Tage) trocknete. Die allgemeine Braunfärbung der Figur erklärt sich aus dem Braunwerden des Ölfirnis - wie bei einem alten Ölgemälde.

Dank

Der Autor ist Frau Prof. Dr. B. von Freytag gen. Löringhoff, Leitender Kustos des Museums Schloss Hohentübingen, zu Dank für die erteilte Publikationserlaubnis an dieser Stelle verpflichtet.

Die ausführliche Publikation erscheint in den Damaszener Mitteilungen, 2005 oder 2006.

³ Schiegl, Weiner, El Goresy a. O. S. 393.

GOLDENE FRÖSCHE UND KUPFERNE VÖGEL - GOLD- UND TUMBAGAOBJEKTE AUS DEM PRÄKOLUMBISCHEN COSTA RICA

S. SCHLOSSER¹, M. RADTKE², E. PERNICKA¹

¹*Institut für Archäometrie, TU Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str.5, 09599 Freiberg*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin*

Im Zuge der Aufarbeitung der Sammlung Walter Lehmann im Ethnologischen Museum Berlin traten Fragen zu einem Fundkomplex von 44 Schmuckstücken aus Gold und Tumbaga (eine Legierung aus Gold und Kupfer) auf, die zunächst besonders die Zusammengehörigkeit der dekontextualisierten Grabbeigaben aus „El General“ im südlichen Costa Rica betrafen. Der Name ist einer von vielen für einen großen Fluss, bezeichnet aber gleichzeitig einen bestimmten Talabschnitt desselben. Zudem kamen nur 16 der Objekte 1908 direkt durch Lehmann nach Berlin, die übrigen durch Schenkung eines weiteren Sammlers.

Es handelt sich v.a. um in verlorener Form gegossene Anhänger in Form von großen Greifvögeln (wahrscheinlich Geier), Spinnen, Mischwesen, Fledermäusen, Affen, anthropomorphen Zwillingsfiguren und Echsen, aber auch Schellen und Zierbleche. Vom Stil und den Motiven her werden sie innerhalb des isthmo-kolumbischen Kulturraumes in die Gruppe Veraguas-Gran Chiriquí (700-1520 n.Chr.) eingeordnet. Erst kürzlich wurde durch Vergleichsfunde in der New Yorker Keith Collection eine Herkunft von dem im Tal des Rio General gelegenen Gräberfeld „Panteón de la Reina“ wahrscheinlich, das durch die z.T. ergrabene zugehörige Siedlung zwischen 900 und 1300 n.Chr. datiert wird (Quilter 2001, 2004).

Die Region ist eine der weniger untersuchten Regionen Zentralamerikas, die aber gerade in der Zeit nach 700 n.Chr. eine reiche Goldverarbeitung entwickelte. Als Ursache dafür vermutet man die reichen Seifengold-Lagerstätten der angrenzenden Osa-Halbinsel, was ebenso wie die Gewinnung des Kupfers und die gesamte Metallurgie aber kaum erforscht ist.

Der El General-Fundkomplex sollte daher bezüglich der Herstellungstechniken, Zusammensetzung und der möglichen Identifizierung des unlegierten Goldes mit dem der Osa-Halbinsel untersucht werden. Anhand der Ergebnisse sollten dann auch Aussagen über die materielle Einheitlichkeit des Fundkomplexes möglich sein.

Neben optischem und Rasterelektronenmikroskop war die Synchrotron-RFA an der BAMline am BESSY in Berlin die wichtigste angewandte Methode, um die Analysen zerstörungsfrei durchzuführen. Gerade für Spurenelementanalysen in einer Goldmatrix ist die Sy-RFA durch den geringen Untergrund in den linienreichen Spektren ideal. Der Aufbau wurde bereits an anderer Stelle (Reiche in press) beschrieben.

Um die 10 El General-Goldobjekte in einen größeren Kontext einzuordnen, wurden alle 24 weiteren im Museum verfügbaren Goldobjekte aus Costa Rica in die Analysen mit einbezogen. Die Unterscheidung zwischen unlegiertem Gold, das ja bereits Kupfer enthalten kann, und Tumbaga wurde nach einer Voranalyse mit einem transportablen RFA-Aufbau direkt im Museum getroffen.

Bisher deuten sich nach den Sy-RFA-Analysen bei den meisten Objekten eine hohe Reinheit und relativ einheitliche Silbergehalte an. Deutlich erhöht sind die Silberwerte von zum Vergleich ebenfalls analysierten Objekten aus Kolumbien, die z.T. auch höhere Sn- und Sb-Gehalte zeigen. Außerdem wurden an zwei Objekten PGE-Einschlüsse entdeckt, die weitere Hinweise auf die Art der Lagerstätte liefern können.

Der Guss von Tumbaga in verlorener Form und die oberflächliche Abreicherung des Kupfers sind grundlegende Charakteristiken der isthmo-kolumbischen Metallurgieprovinz. Das Verfahren - ähnlich dem „mis en couleur“ - beinhaltete die Behandlung mit den Säften bestimmter Oxalis-Pflanzen und wahrscheinlich auch die Oxidation des oberflächlichen Kupfers durch Glühen. Die goldreiche Schicht an der Oberfläche stellt ein grundsätzliches Problem der zerstörungsfreien Analyse von Tumbaga dar, da sie je nach Dicke und angewandter Methode bzw. Eindringtiefe die eigentliche Legierungszusammensetzung verfälscht. Dieses Hindernis konnte hier durch den günstigen Zufall umgangen werden, dass fast an jedem Objekt eine Goldprobe mittels Probierstein vorgenommen worden war, was durch deutlichen Oberflächenverlust die innere Legierung zugänglich machte. Dadurch konnten auch Informationen über den Grad der Abreicherung gewonnen werden.

Der Vergleich der Zusammensetzung an Goldprobestelle und Oberfläche bei 10 der 34 Tumbagaobjekte zeigt deutliche Unterschiede im Grad der Kupferabreicherung und im Verhalten des Silbers. Letzteres könnte auf eine andere Behandlung der Oberfläche hindeuten, deren Zeitpunkt durch die wechselhafte Objektgeschichte jedoch unklar bleibt. Wie bei allen Aussagen zur Oberfläche ist die mögliche historische Beeinflussung durch Händler, Goldschmied und im Museum zu bedenken.

Dies wurde auch durch die an der Oberfläche stark erhöhten Zinnwerte deutlich, die auf eine Politur mit Zinnoxid – ein auch heute noch verwendetes Mittel in der Goldschmiedepaxis – hinweisen. Besonders im Hinblick auf die nur oberflächlich zugänglichen Bleche ohne Goldprobestelle ist also Vorsicht geboten, was die Zinnspuren betrifft, die sonst als wichtiges Unterscheidungsmerkmal von Goldlagerstätten dienen.

Die Legierungszusammensetzung dieser 10 Objekte erwies sich ebenso als heterogen, auch bei stilistisch und technologisch zusammengehörigen Stücken. Dies und die geringe Anzahl analysierter Funde lässt die Bildung von Gruppen bisher noch nicht zu.

Während des Umgangs mit den Objekten, die für im Boden gelagertes Tumbaga erstaunlich gut erhalten und bis auf eines nicht korrodiert sind, traten Fragen zur Echtheit auf. Zwar sind Erdreste beobachtbar, aber diese liegen über dem blanken Metall. Auch die Beobachtungen am REM sprechen gegen eine intensive Reinigung oder Freilegung, da die ursprüngliche dendritische Gussoberfläche außer an großen polierten Flächen noch erhalten ist. Klärung soll nun die AMS-Datierung an Resten des stark holzkohlehaltigen Gussmantels bringen, der bei einigen Objekten in Zwickeln noch vorhanden ist.

Die Antwort auf die Frage der Zusammengehörigkeit der 44 Gold- und Tumbagastücke benötigt die noch nicht abgeschlossene Betrachtung mit mehreren Methoden und verschiedenen Ansätzen. So

könnte außer einer charakteristischen Legierungszusammensetzung auch die mineralogische Analyse der Erdreste unter günstigen Voraussetzungen weitere Hinweise liefern.

Reiche, I. / Berger, A. / Görner, W. / Merchel, S. / Radtke, M. / Riederer, J. / Riesemeier, H. / Roth, M. (in press): Following the traces of Albrecht Dürer: analysis of silverpoint drawings by spatially resolved synchrotron-induced X-ray fluorescence analysis. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Corrected Proof, available online 18 May 2004

Quilter, J. (2000): The General and the Queen. Gold Objects from a Ceremonial and Mortuary Complex in Southern Costa Rica. In: *McEwan, C. (Hrsg.): Precolumbian Gold. Technology, Style and Iconography*. British Museum Press. 175-195.

Quilter, J. (2004): Cobble Circles and Standing Stones. Archaeology at the Rivas Site, Costa Rica. Univ. of Iowa Press

UNTERSUCHUNGEN ZUR TECHNOLOGIE UND HERKUNFT SPÄTKELTISCHER WERKZEUGE UND WAFFEN AUS DEM OPPIDUM VON MANCHING

R. SCHWAB, B. HÖPPNER, E. PERNICKA

Institut für Archäometrie TU Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09596 Freiberg

Aus den Grabungskampagnen von 1996–1999 im spätkeltischen Oppidum von Manching (Bayern) wurde eine Serie von insgesamt 70 eisernen Werkzeugen und Waffen untersucht. Alle Objekte werden ins 1. Jahrhundert v. Chr. datiert.

Durch metallkundliche Arbeitsverfahren können Eisenfunde hinsichtlich ihrer Technologie ausgewertet werden. So wird das Härten durch Abschrecken in Wasser als ein in der jüngeren Latènezeit allgemein bekanntes Verfahren angesehen. Die Untersuchungen an den Funden aus Manching zeigen im Vergleich mit anderen latènezeitlichen Objekten, daß Werkzeugen wie Feilen, Meißel, Äxten und Hämmern gehärtet wurden, aber Waffen dagegen fast nie. Ein bisher postuliertes Verfahren, das selektive Härten von Arbeitskanten kann nicht bestätigt werden, da die entsprechenden Phasen in Abhängigkeit eines Temperaturgradienten entstehen.

Wie auch schon bei den Grabungen 1984-1987 bemerkt, zeigten besonders die letzten Grabungskampagnen, daß in der Spätphase des Oppidums von Manching Altmaterial gesammelt worden war. Kupferlegierungen wurden von Eisen getrennt und erneut eingeschmolzen. So lag auch die Vermutung nahe, zusammengefaltete Eisenbleche von Kesseln, Radreifen und Schwertscheiden stammend könnten für die Wiederverarbeitung gesammelt worden sein. D.h. wieder verschweißt und neu ausgeschmiedet, um so neue Geräte zu erzeugen. Tatsächlich geben die Querschliffe einiger untersuchter Werkzeuge und Waffen genau diese gefalteten Strukturen wider. Deutlich sichtbar auf Grund der durch Verzunderung hervorgerufenen nichtmetallische Einschlüsse und durch die dadurch begünstigte Korrosion. Einige Ergebnisse belegen ziemlich eindeutig, daß eine ganze Reihe von Objekten, vorwiegend Geräte mit Tüllen, aber auch massive Punzen oder Meißel aus gefalteten oder gerollten Blechen gemacht worden sein müssen. Viele dieser recycelten Stücke sind sekundär aufgekohlt und manchmal abschließend abgeschreckt worden.

Zur Frage der Herkunft der Rohstoffe wurden Eisenobjekte und verschiedene Eisenerze der Region bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Bleiisotopenverhältnisse untersucht. Es ist zwar grundsätzlich nicht möglich positive Aussagen über die Provenienz von Metallartefakten zu machen, aber durch die kombinierte analytische Untersuchung von Artefakten und Erzen ist es jedoch auch bei Eisenfunden möglich bestimmte Vorkommen auszuschließen und damit die Möglichkeiten einzugrenzen. Mit dem entsprechenden archäologischen Befunden kann somit indirekt ein positiver Bezug zwischen Metall und Lagerstätte hergestellt werden.

Themenbereich Datierung

RADIOKARBONDATIERUNG VON EISENARTEFAKTEN AN DER ERLANGER AMS-ANLAGE

A. SCHARF¹, W. KRETSCHMER¹, T. UHL¹, W. LUPPOLD¹, E. PERNICKA², K.HUNGER²

*¹Physikalisches Institut, Universität Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen,
14c@uni-erlangen.de*

*²Institut für Archäometrie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg,
ernst.pernicka@am.tu-freiberg.de*

Die Radiokarbondatierung von Eisengegenständen ist möglich, wenn bei der Verhüttung Holzkohle anstelle von Stein- oder Braunkohle verwendet wurde, was in vorindustrieller Zeit die Regel war. Obwohl bereits seit den späten 60er Jahren verschieden Versuche zur ¹⁴C-Datierung von Eisenartefakten unternommen wurden, die teilweise auch zu guten Resultaten führten, sind die Datierung von Eisengegenständen und die dazu nötige Probenvorbereitung noch immer keine etablierte Methode.

Ein Hauptproblem bei der Probenvorbereitung von Eisen ist der niedrige Kohlenstoffgehalt (in archäologischen Proben oft um 0,1%), welcher die erforderliche Probenmenge (etwa 1g) bei weitem zu groß für übliche Probenvorbereitungssysteme werden lässt. Ebenso erschwert der für ¹⁴C-Proben ansonsten unübliche metallische Charakter der Proben die Vorbereitung. In den meisten Laboratorien würde dies eine komplett eigene Probenvorbereitungsapparatur allein für Eisenproben erfordern, was aufgrund der geringen Anzahl der zu datierenden Eisenartefakte in der Regel den Aufwand nicht lohnt. Nachdem es in den letzten Jahren an einigen Instituten weltweit neue Anläufe gab, diese Nachteile zu vermeiden, wird nun auch am Erlanger AMS-Labor versucht, neue Methoden für die Vorbereitung und Datierung von Eisengegenständen zu entwickeln, mit dem Ziel einer einfachen Vorbereitungstechnik, die eine routinemäßige, zuverlässige Radiokarbondatierung von Eisengegenständen für standardmäßig ausgestattete Radiokarbonlabors ermöglicht.

Am Erlanger AMS-Labor wird für die Probenoxidation ein Elementaranalysator verwendet, an den direkt eine Reduktionsanlage gekoppelt ist. Eisenproben mit dem oben beschriebenen Kohlenstoffgehalt und der daraus erforderlichen großen vorzubereitenden Probenmasse sind für die Verbrennung in einem Elementaranalysator nicht geeignet.

Aus diesem Grund werden von unserer Gruppe zwei andere Strategien verfolgt. Die eine Strategie ist die Umgehung von Oxidation und Reduktion, indem die unvorbereitete Eisenprobe direkt in der Ionenquelle unserer AMS-Anlage gesputtert wird. Dies empfiehlt sich für Proben mit einem Kohlenstoffgehalt ab 1%, also im Wesentlichen für Gusseisen.

Die andere Strategie ist die komplette chemische Extraktion des Kohlenstoffs aus dem Eisen und die Datierung des kohlenstoffhaltigen Rückstands. Gute Erfahrungen mit der Extraktion des Kohlenstoffs wurden hierbei durch Auflösen des Eisengitters mittels konzentrierter Salzsäure gemacht.

Weiterhin wurden auch verschiedene Möglichkeiten erprobt, Proben zu reinigen und sie von Kontamination durch Fremdkohlenstoff zu befreien. Viele archäologische Eisenartefakte werden chemisch konserviert, um die Korrosion zu stoppen. Die komplette Entfernung solcher Konservierungsmittel ist

wesentlich für ein korrektes Datierungsergebnis. Um Konservierungsmittel zu entfernen, wird im Erlanger AMS-Labor an der Probe eine Soxhlet Extraktion durchgeführt.

Auch die mechanische Bearbeitung von Eisengegenständen kann eine Quelle der Kontamination sein. Datierungen von Proben, die in Form von Spänen vorlagen, ergaben durchweg deutlich zu hohe Alter. Erste Resultate von archäologischen Eisenproben bekannten Alters, welche nach unterschiedlichen Methoden vorbereitet und datiert wurden, werden präsentiert und diskutiert.

THERMOLUMINESZENZDATIERUNG ARCHÄOMETALLURGISCHER SCHLACKEN- WAS IST MÖGLICH?

M. HAUSTEIN¹, K. URBAN¹, M. KRBETSCHKE², E. PERNICKA¹

¹*TU Bergakademie Freiberg, Institut für Archäometrie, Gustav-Zeuner-Str. 5, 09596 Freiberg,
e-Mail: mike.haustein@chemie.tu-freiberg.de*

²*Sächsische Akademie der Wissenschaften, Forschungsstelle Quartär-Geochronologie,
Bernhard-von-Cotta-Str. 4, 09596 Freiberg*

Schlackematerial aus der vorgeschichtlichen oder historischen Pyrometallurgie bietet hinsichtlich seiner Entstehungscharakteristik ideale Voraussetzungen für die Thermolumineszenzdatierung. Die kurzzeitige starke Erhitzung bewirkt eine sichere „Nullstellung der Lumineszenz“¹. Allerdings bereitete die TL-Messung an Schlacken in der Vergangenheit erhebliche Probleme. Die komplexe und mitunter stark inhomogene Zusammensetzung des Materials führen zu einer schlechten Reproduzierbarkeit der Lumineszenzsignale, in einigen Fällen überwiegen auch amorphe Phasen, die nicht zur Lumineszenz befähigt sind. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde ein chemisch-physikalisches Trennverfahren zur Isolation von Quarz aus der Schlackematrix entwickelt. Die eigentlichen TL-Messungen erfolgten dann an diesem Mineral. Bei der Bestimmung der natürlichen Dosisleistung durch low-level-Gammaspektrometrie, war eine mögliche Störung der natürlichen Zerfallsreihen durch den Schmelzprozess in Betracht zu ziehen. So machten sich in den meisten Fällen Korrekturen der auftretenden Ungleichgewichte erforderlich.

Die Datierung archäometallurgischer Schlacken ist seit 1999 Forschungsgegenstand in Freiberg. Die beim vorläufigen Abschluss der Arbeiten im Jahr 2002 erzielten Ergebnisse, d.h. die meist sehr gute Übereinstimmung der TL-Daten mit andersweitig gewonnenen Altern, gaben den Anstoß diesen Weg weiter zu verfolgen. So wurde eine Anzahl prähistorischer Schmelzplätze im Paltental/Steiermark beprobt. Es werden die Ergebnisse dieser Datierungskampagne vorgestellt, gleichzeitig wird eine Einschätzung des derzeitigen Standes der Anwendbarkeit der direkten Schlackendatierung vorgenommen.

LUMINESZENZDATIERUNGEN AN DEN NASCA-GEOGLYPHEN IN PALPA / PERU

S. GREILICH, G.A. WAGNER

Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Max-Planck-Institut für Kernphysik, Postfach 103980, D-69029 Heidelberg, Steffen.Greilich@mpi-hd.mpg.de

Die Datierung der letzten Belichtung von Gesteinsoberflächen ist eine neue Anwendung der optisch stimulierten Lumineszenz in der Archäometrie. Durch die natürliche Radioaktivität der Umgebung kommt es zum Aufbau eines latenten Lumineszenzsignals in Quarz- und Feldspat-Mineralen, das durch Wärme- oder Lichteinwirkung sehr kurzfristig wieder gelöscht werden kann. Dies erlaubt die Bestimmung des Zeitpunktes, zu dem eine Oberfläche dem Licht ausgesetzt und danach wieder abgedunkelt wurde. Das Ereignis kann die Errichtung oder Zerstörung einer Steinstruktur aber auch geologische Bedeckung von Oberflächen widerspiegeln.

Gegenstand unserer Untersuchungen sind die weltbekannten Geoglyphen um Palpa in Südperu. Die oft weit ausgedehnten und teilweise hoch abstrakten Erdzeichnungen können bisher mangels direkter Datierungsverfahren nur über stilistische Vergleiche der Nasca-Kultur zugeordnet werden. Die Lumineszenz-Datierung stellt eine Möglichkeit dar, nicht nur erstmals die Steinstrukturen selbst, sondern eventuell auch einen Teil der Landschaftsgeschichte mittels des granitischen Gerölls in den Fußflächen der Anden zu datieren.

Der Vortrag stellt die für die Oberflächendatierung entwickelte Methodik der hochauflösenden Lumineszenz-Messung sowie Datierungsergebnisse aus Palpa vor.

DATIERUNG VON *OPUS CAEMENTICIUM* AUS DEM BÜHNENTHEATER MAINZ MITTELS OPTISCH STIMULIERTER LUMINESZENZ

J. DOLATA¹, C. GOEDICKE²

1. Landesamt für Denkmalpflege Rheinland Pfalz, Abt. Archäologische Denkmalpflege, Amt Mainz, Große Langgasse 29, D-55116 Mainz, dolata@em.uni-frankfurt.de

2. Staatliche Museen zu Berlin, Rathgen-Forschungslabor, Schlossstr. 1a, D-14059 Berlin
c.goedicke@smb.spk-berlin.de

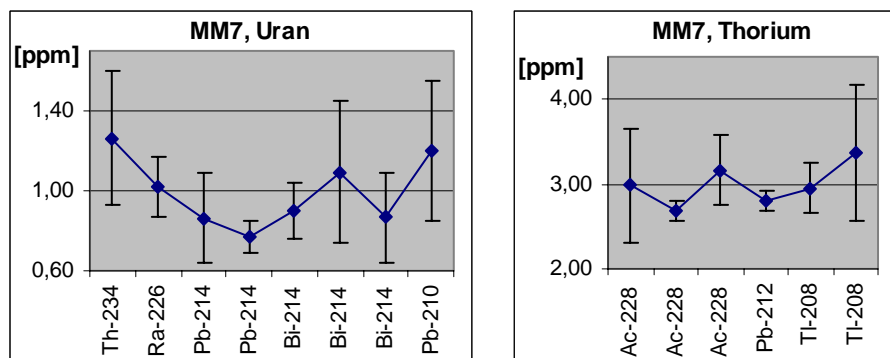
Bis vor wenigen Jahren wurden Datierungen mit Hilfe der optisch stimulierten Lumineszenz (OSL) nahezu ausschließlich an geologischen Materialien vorgenommen, deren akkumulierte Lumineszenz auf einem Transportvorgang ausgebleicht wurde. Vor einigen Jahren gelang es, auch anthropogen transportiertes Material zu datieren, nämlich den Baustoff Mörtel. Als datierfähiges Material wird der Quarz im Sand des Mörtels verwendet, dessen geologische Lumineszenz während des Abgrabens in der Sandgrube, des Transportes zur Baustelle und dem Mischen des Mörtels auf „Null“ zurückgesetzt wurde. Beim Versuch, den zeitlichen Rahmen der bisherigen Datierungen zu erweitern, wurden einige wichtige Beobachtungen gemacht, die für die praktische Anwendung von Bedeutung sind. Die Beobachtungen betreffen das Verhältnis von interner zu externer Dosis, das radioaktive Gleichgewicht sowie die statistische Methode der Auswertung der Dosisverteilung.

Als Untersuchungsmaterial diente *opus caementicium* aus dem Bühnentheater in Mainz, welches für den Studienzweck hinreichend genau datiert ist. Das Mainzer Theater gehört zu den frühesten römischen Steinbauwerken am Rhein überhaupt, steht es doch im Nutzungskontext des *monumentum Drusi* (Kenotaph für den Feldherrn *Drusus maior*), errichtet von den Legionen des obergermanischen Heeresbezirks bald nach 9 v. Chr. Die Datierungsfrage ist durch die Kombination von archäologischer Bauforschung und Auswertung stratifiziert-gebogener Funde aus den Grabungen der letzten Jahre von weit über die Stadt Mainz hinausreichender, historischer Bedeutung. Die laufenden architekturgeschichtlichen und baumaterialtechnischen Arbeiten weisen die freigelegten Baureste in spätrömische Zeit. Besondere Aufmerksamkeit kommt einer Ziegelplatte mit Stempel der 22. Legion (Flörsheimer Gruppe, Boppard Typ 1) zu, die aus Pfeiler 3, also den Substruktionen der östlichen *cavea* (Zuschauerränge) geborgen wurde. Dieser Ziegelstempel datiert die betreffende Bauphase des Theaters in konstantinische (308-310 n. Chr., t.p.q.) oder iulianische Zeit (355-360 n. Chr.). Ein derart später Zeitanatz ist von erheblicher archäologisch-historischer Brisanz, da die Errichtung oder gründliche Erneuerung eines großen zivilen Repräsentationsbauwerks in Mainz zu dieser Spätzeit nach konventioneller Meinung nicht erwartet wird. Der gestempelte Ziegel stammt aus einer sogenannten Ziegeldurchschusslage, die in die massiven *caementicium*-Kerne der von Kalksteinhandquadern bekleideten Substruktionspfeiler einbindet. Insgesamt sechs Proben von Kalkmörteln (*opus caementicium*) aus den Gusskernen des Theaters wurden hier untersucht.

Der Gehalt an radioaktiven Spuren in den beiden Komponenten des Mörtels Kalk und Sand ist erwartungsgemäß gering. Die Urangehalte liegen unterhalb von 1,5 ppm, die Thoriumgehalte unterhalb von 4 ppm, und der Gehalt an natürlichem Kalium ist kleiner als 1%. Die interne Dosisleistung ist aus

diesem Grunde nur höchstens halb so groß wie die eines normalen Tonscherbens und beträgt nur etwa 30-40% der gesamten Dosisleistung. Damit wird das OSL-Alter stark abhängig von dem Anteil der Dosisleistung, der aus der Umgebung auf die Probe fällt, der so genannten Ortsdosisleistung; sie muss mit großer Genauigkeit gemessen werden. Angesichts der dramatischen Inhomogenität des Mainzer *opus caementicium* erscheint es zwingend erforderlich, die Ortsdosismessung exakt am Ort der Probenahme vorzunehmen. Hilfreich erweist sich dabei das Dosimetermaterial $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, welches nicht nur äußerst empfindlich ist, sondern auch sehr kleine Abmessungen hat und somit eine genaue Positionierung gestattet.

Alle Formen der Lumineszenzdatierung gehen von der Prämisse aus, dass die Dosisleistung während der archäologischen Lagerzeit konstant war. Das setzt voraus, dass sich die Zerfallsreihen der Nuklide U-238 und Th-232 (U-235 ist in der Regel zu vernachlässigen) im Gleichgewicht befinden, d.h. dass die Aktivitäten der Mutter- und Tochternuklide gleichgroß sind. In carbonatischen Matrices ist allerdings mit einer Störung des Zerfallsgleichgewichts zu rechnen, welches durch eine sehr spezifische Bindung von Uranylionen im Calcitgitter verursacht wird. Der Prozess vollzieht sich während der Bildung des Kristallgitters, d.h. während des Aushärtens des Mörtels. Eine Bindung für die entsprechenden Thoriumionen findet nicht statt. Dies hat zur Folge, dass die Aktivität des Mutternuklids U-238 im Calcit wesentlich größer ist als die der Tochternuklide, die sich erst langsam exponentiell auf Grund der hohen Halbwertszeiten ($2,45 \cdot 10^5 \text{a}$ für U-234 und $7,54 \cdot 10^5 \text{a}$ für Th-230) am Anfang der



Uran-Zerfallsreihe heranzubilden. Von einer Konstanz der Dosisleistung während der Lagerzeit kann also nicht ausgegangen werden, die in der Lumineszenzdatierung üblichen Fak-

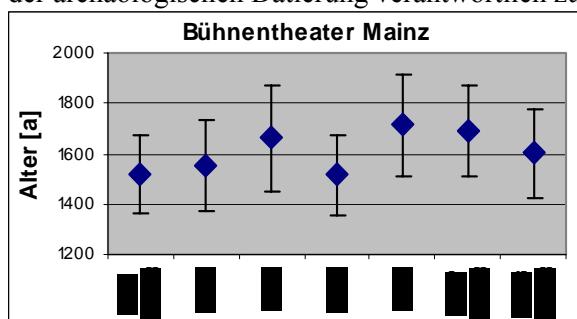
Fig. 1: Verlauf des Uran- und Thoriumzerfalls in einer Mörtelprobe aus dem Bühnentheater Mainz

toren zur Umrechnung von Nuklidkonzentrationen in Dosisleistung sind nicht anwendbar.

Es ist unmittelbar einleuchtend, dass während des Transports des Sandes von der Kiesgrube zur Baustelle nicht alle Quarzkörner vollständig oder gleichmäßig ausgebleicht werden. Die analytische Aufgabe besteht darin, aus der Mörtelprobe diejenigen Körner herauszufiltern, deren geologische Lumineszenz vollständig gelöscht worden ist, die also die geringste Dosis zeigen. Experimentell wird dabei so vorgegangen, dass die akkumulierte Dosis an einer Vielzahl von Proben bestimmt wird, die statistisch ausgewertet werden. Das einfachste Verfahren ist dabei die Häufigkeitsverteilung. Gut ausgebleichte Proben erzeugen eine stark unsymmetrische Verteilung, aus der ohne Schwierigkeiten die gesuchte Dosis entnommen werden kann. Weniger gut ausgebleichte Proben, zu denen die *caementi-*

cium-Proben wohl durchweg zu gehören scheinen, erzeugen eine weniger stark unsymmetrische Verteilung, die Zweifel daran aufkommen lässt, ob der häufigste (höchste) Wert tatsächlich der gesuchten geringsten Dosis entspricht oder ob nicht noch ungebleichte geologische Anteile darin enthalten sind. Die Entscheidung kann mit Hilfe eines Radialplots getroffen werden. Dabei handelt es sich *per se* nicht um ein statistisches Verfahren, sondern um eine Auftragung zur Isolierung von Daten aus einer Datengruppe, die sich innerhalb eines Bereichs von 2σ um einen frei wählbaren Zentralwert befinden. Wählt man als Zentralwert einen Wert am Anfang der Häufigkeitsverteilung in der Weise, dass der 2σ -Bereich alle Werte am Anfang der Häufigkeitsverteilung einschließt, so gewinnt man als Mittelwert den geringsten Wert der Häufigkeitsverteilung mit einem Fehler von 2σ . Die Ergebnisse der Datierung von *opus caementicium* deuten darauf hin, dass das Radialplot-Verfahren immer dann zu realistischen Ergebnissen führt, wenn die Breite der Häufigkeitsverteilung einen bestimmten Wert übersteigt.

Angesichts der möglichen systematischen Fehler ist es nicht überraschend, dass die erhaltenen Ergebnisse nicht den archäologischen Erwartungen entsprechen. Behandelt man die gemessenen Daten zunächst so wie es der Routine einer Lumineszenzdatierung entspricht, so erhält man nach Bildung eines gewichteten Mittelwertes aus 7 Datierungsversuchen: A.D. 424 ± 85 . Dieses Datum entspricht nicht dem archäologisch nachgewiesenen Zeitbereich, überdeckt diesen jedoch noch mit seinem Fehler und liefert damit eine Unterstützung für die oben erwähnte späte Datierung des Theaters in die iulianische bzw. konstantinische Zeit. Zwei Gründe sind mit großer Wahrscheinlichkeit für die Abweichung von der archäologischen Datierung verantwortlich zu machen:



1. Die Ortsdosis konnte nicht exakt am Ort der Probenahme gemessen werden; die Mörtelprobe wurde von einem Versturzbrocken entnommen, der anschließend in ein Depot verbracht wurde. Die Standardabweichung von sechs Ortsdosen in sechs unterschiedlichen Positionen beträgt 16%, das sind

12% mehr als der reine Messfehler für diese Größe, was sich im Alter mit ± 70 Jahren niederschlägt.

2. Rechnungen, die auf der Basis der Zerfallsenergien der Nuklide und deren Halbwertszeiten beruhen, zeigen, dass der Dosisanteil, den Nuklide am Anfang der Zerfallsreihe erzeugen, größer ist als der Dosisanteil der Nuklide am Ende der Reihe. Für den hier vorliegenden Fall eines Ungleichgewichts von Anfang an (s. Fig. 1) bedeutet das praktisch, dass die im Experiment auf der Basis von Nuklidkonzentrationen ermittelte Dosisleistung zu hoch ist, was zu einer Altersunterbestimmung führt. Da die Konzentrations/Aktivitätsverhältnisse zu Beginn der Calcitbildung nicht rekonstruiert werden können, werden auch aufwendige Mess- und Rechenmethoden kaum zu einem zuverlässigen Wert für die Dosisleistung führen. Proben mit einem hohen Grad von Ungleichgewicht werden mit hoher Wahrscheinlichkeit zu junge Alterswerte liefern, insbesondere wenn das Gesamtalter mehr als 1600 Jahre beträgt.

**ZUR CHRONOSTRATIGRAPHIE DER MITTELPALÄOLITHISCHEN SCHICHTEN-
FOLGE AUS DER HÖHLENRUINE HUNAS/LDKR. NÜRNBERGER LAND -
ALTE UND NEUE SPELÄOTHEMDATEN**

W. ROSENDAHL¹, B. WIEGAND², P. NORDHOFF², B. KAULICH³

¹*Reiss-Engelhorn-Museen Mannheim, Abteilung Archäologische Denkmalpflege und Sammlungen,
68159 Mannheim. Email: wilfried.rosendahl@mannheim.de*

²*Zentrum für Geowissenschaften, Goldschmidstr. 1-3, 37077 Göttingen*

³*Institut für Ur- und Frühgeschichte, Kochstr. 4/18, 91054 Erlangen*

Die Höhlenruine liegt in einem Steinbruch am Osthang des Steinberges oberhalb des zu Hartmannshof, Gemeinde Pommelsbrunn/Landkreis Nürnbergerland gehörenden Weilers Hunas, etwa 30 km östlich von Nürnberg. Sie wurde im Mai 1956 durch den Paläontologen Florian Heller von der Universität Erlangen entdeckt. Eine erste Grabungsphase unter der Leitung von F. Heller fand von Herbst 1956 bis Sommer 1964 statt (Heller 1983). Nach einer längeren Unterbrechung wurden die Grabungen im Jahr 1983 südwestlich zur Profilabfolge von Florian Heller wieder aufgenommen und bis heute in jährlichen Kampagnen mit Unterstützung des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege unter Leitung des Instituts für Ur- und Frühgeschichte der Universität Erlangen-Nürnberg fortgeführt.

Unter dem Basisbereich des letzten Profilschnittes der Grabung Heller wurde am Ende der Grabungskampagne eine Sinterlage angetroffen, von welcher in den 1970er Jahren G. J. Hennig aus Köln (Institut für Kernchemie) im Rahmen einer Dissertation ein Stück mit der konv. U/Th-Methode auf 230 ka (HUNAS Nr. 477) datierte (Hennig 1979). Die gleiche Analyse wurde in Hennig et al. (1983) mit dem Datum 221 +52/-34 ka und in Brunnacker (1983) mit dem Datum 260 +60/-40 ka genannt.

Ungeachtet verschiedener Unsicherheiten hinsichtlich Beziehung und Originalität der Sinterprobe zu den Hellersch'en Grabungsprofilen sowie der unterschiedlichen Datennennungen, wurde die Datierung von Hennig (1979) in den Folgejahren als wichtiger Hinweis für eine mittelpleistozäne Alterstellung der Schichtenfolge von Hunas gewertet (z.B. Carls et al. 1988, Groiss et al. 1998, Kaulich et al. 2002). Vor allem die Bearbeiter der paläontologischen Funde sahen keine Veranlassung das mittelpleistozäne Alter kritisch zu betrachten.

Da eine Probendokumentation sowie eine Probenrückstellung der ersten datierten Sinterprobe aus Hunas nicht erfolgt sind, ist eine Überprüfung der Position der Sinterlage zu den Profilschichten sowie neue Analysen an der Probe nicht mehr möglich.

In der Grabungssaison 2002 konnte an der Basis des neuen Grabungsprofils eine Tropfsteinlage mit sicherem Anschluss an die Sedimentabfolge freigelegt werden. Hiermit bot sich nun erstmals wieder die Gelegenheit, die Basis der Schichtenfolge mit neuen Methoden zu datieren. Im Herbst 2002 wurde dazu ein Stalagmit (HUSi2) zur Datierung mit der TIMS-U/Th-Methode entnommen.

Entgegen aller Erwartungen, wurde für die Wachstumszeit des Stalagmiten HUSi2 im Sommer 2003 ein oberpleistozänes Alter (OIS 5) ermittelt (Basis: 79 373 +/- 8237 a BP, Spitze: 76 872 +/- 9686 a

BP). Die Daten sind stimmig und an der Probe begleitend durchgeführte geochemische Analysen bestätigen, dass die Daten aus methodischer Sicht keine Einschränkung erfahren. Zur weiteren Absicherung des neuen Basisalters für die Schichtenfolge von Hunas wurde Ende 2003 ein zweiter Stalagmit (HUSi3) aus der gleichen Schicht wie Probe HUSi2 datiert. Das in 2004 ermittelte Datum bestätigte das oberpleistozäne Alter für die Basis der mittelpaläolithischen Schichtenfolge von Hunas. Das Minimalalter (~ 40 ka) der Ablagerungen wird durch die Anwesenheit mittelpaläolithischer Artefakte in den oberen Schichten der Höhlenfüllung vorgegeben (Freund 1983).

Auf Basis der neuen Altersdaten kann geschlossen werden, dass die Schichtenfolge von Hunas als nicht umgelagerte, gewachsene, d.h. nicht Umgelagerte Einheit in einem Zeitraum von maximal 50 000 Jahren, d.h. von der OIS 5a bis zur OIS 3, abgelagert worden sein kann (Rosendahl et al. 2004).

Die neuen Altersdatierungen machen es notwendig, bestehende Interpretationen zu überprüfen bzw. ganz neue Überlegungen, vor allem hinsichtlich bisheriger quartärpaläontologisch-stratigraphischer Sichtweisen, anzustellen. Einhergehend damit ist auch ein Vorstellungswandel zu Paläoklima und Palökologie für die Region im betreffenden Zeitraum notwendig.

Literatur:

Brunnacker, K. (1983): Die Sedimente der Höhlenruine von Hunas. - Quartär-Bibliothek, 4, S. 53-89; Bonn.

Carls, N. Groiss, J.T., Kaulich, B. & Reisch, L. (1988): Neue Beobachtungen in der mittelpleistozänen Fundstelle von Hunas, Ldkr. Nürnberger Land, Vorbereicht zu den Grabungskampagnen 1983-1986.- Arch. Korr., 18, S. 109-119; Mainz.

Groiss, J.Th., Kaulich, B. & Reisch, L. (1998): Zum Stand der Ausgrabungen in der mittelpleistozänen Höhlenruine von Hunas.- Das archäologische Jahr in Bayern, 1997, S. 25-28; Stuttgart.

Hennig, G.J. (1979): Beiträge zur Th-239/U-234-Alterbestimmung von Höhlensintern sowie ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit den anderer Absolutdatierungsmethoden. - 171 S., Diss. Inst. für Kernchemie Univ. Köln; Köln.

Heller, F. (Hrsg.) (1983): Die Höhlenruine Hunas bei Hartmannshof (Landkreis Nürnberger Land) – Eine paläontologische und urgeschichtliche Fundstelle aus dem Spät-Riß.- Quartär-Bibliothek, Bd. 4, 407. S.; Bonn.

Hennig, G.J., Grün, R. & Brunnacker, K. (1983): Speleothems, Travertines, and Paleoclimates. – Quaternary Research, 20, S. 1-29; Washington.

Rosendahl, W., Wiegand, B. Nordhoff, P., Christ, D. & Kaulich, B. (2004): Datierungen an Speläothemen aus der Höhlenruine Hunas/Ldkr. Nürnberger Land - Daten und Interpretationen.- "Mensch, Klima, Umwelt - 20 Jahre Grabung Hunas", Terra Nostra, 12 S.; Berlin (im Druck).

Themenbereich Farben und Pigmente

QUELLEN UND (NICHT?-) BEFUNDE – ÜBER NOCH NICHT NACHGEWIESENE KUPFERHALTIGE FARBPIGMENTE

H. KUTZKE, D. OLTROGGE

*Fachhochschule Köln, Institut für Kulturwissenschaft, Ubierring 40, 50678 Köln
oltrogge@re.fh-koeln.de; kutzke@re.fh-koeln.de*

Unsere Kenntnis historischer Farbmittel stammt im Wesentlichen aus zwei Quellen: den chemischen Analysen der auf Kunstwerken verwendeten Farbmittel und der Auswertung historischer Rezepturen zur Farbmittelherstellung. Im Idealfall lassen sich beide zur Deckung bringen, d.h. man findet zu den auf einem Kunstobjekt vorgefundenen Pigmenten in historischen Quellenschriften die zugehörigen Rezepturen und umgekehrt (etwa Salvadó *et al.*, 2002). Häufig ist die Beziehung zwischen Quellenschriften und vorgefundenen Pigmenten aber nicht so klar. Ein besonders ergiebiges Studienobjekt sind hier Farbpigmente, die Kupfer enthalten.

Kupferhaltige Verbindungen waren von der Antike bis ins 19. Jahrhundert als Grün- und Blaupigmente weit verbreitet. Verwendet wurden sowohl in der Natur vorkommende Minerale als auch künstlich hergestellte Verbindungen. Zu ihrer Herstellung und Aufbereitung sind eine Vielzahl von Rezepturen überliefert.

Bei Rekonstruktionsversuchen solcher historischer Rezepturen erhält man aber nicht nur Produkte, die als Pigmente bekannt sind. Bei einer Reihe von Rezepturen entstehen auch Verbindungen, die noch nicht auf Kunstobjekten nachgewiesen wurden, deren Verwendung als Pigment aber durchaus vorstellbar ist. Beispiele, über die in neuerer Zeit berichtet wurde, sind etwa das Calciumkupferacetat-hexahydrat (Wunderlich, 1998) oder das Kalkblau (Krekel & Polborn, 2002). Auch in einer Übersicht von D. Scott über Kupfer und Kupferverbindungen in Kunst und Archäologie werden solche Verbindungen immer wieder angesprochen (Scott, 2002).

Eigene Versuche und Literaturrecherchen zeigen, dass es sich bei solchen Pigmenten, die bei der Rekonstruktion historischer Rezepturen entstehen, aber (noch) nicht auf Kunstwerken nachgewiesen wurden, nicht um ein Randphänomen handelt, sondern um eine weit verbreitete Erscheinung. Die Tatsache, dass der Gebrauch dieser Pigmente bisher nicht nachgewiesen wurde, kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

- Die Rezeptur wird in den Quellentexten aufgeführt, weil sie zu einer blau oder grün gefärbten Verbindung führt. Diese erweist sich aber während der weiteren Verarbeitung als ungeeignet, da sie beim Verreiben ihre Farbe verliert, mit dem Bindemittel reagiert, sich zersetzt oder aus anderen Gründen nicht als Farbmittel zu gebrauchen ist.
- Während der Aufarbeitung findet eine Umwandlung statt, so dass das ursprüngliche Pigment nicht mehr nachzuweisen ist.

- Das Pigment wandelt sich im Laufe der Zeit durch Umwelteinflüsse, Reaktion mit Bindemittel oder Firnis o.ä. um.

- Die Ursache für das Nichtauffinden kann aber auch an der Durchführung der chemischen Analysen liegen. Wenn etwa die fragliche Verbindung nicht in den entsprechenden Datenbanken enthalten ist, wird sie häufig als „nicht identifizierbar“, als „unbekannte Verunreinigung“ o.ä. eingestuft und nicht weiter bearbeitet. Möglicherweise ist die Analyse aber auch nicht vollständig: Wird etwa in der Elementanalyse Kupfer nachgewiesen, wird in der Regel auf das Pigment Grünspan geschlossen. Andere Verbindungen, wie etwa Citrate, Tartrate, Amminkomplexe oder ammoniumhaltige Mischsalze, werden so nicht erkannt.

In ihrem Vortrag wollen die Autoren zum einen einen Überblick über aus der Literatur bekannte Fälle solcher noch nicht nachgewiesenen Pigmente geben, zum anderen über Ergebnisse und Zwischenergebnisse eines von der Stadt Köln (GEW Stiftung) geförderten Projektes berichten, in welchem die Rekonstruktion historischer Rezepturen zur Herstellung kupferhaltiger Grün- und Blaupigmente ein wesentlicher Teil ist.

Einige Literaturhinweise

C. Wunderlich: „Zur Diskussion gestellt: Kupfercalciumacetat – Wichtiges Blaupigment in der Wandmalerei des Mittelalters?“ *Restauro* 104 (1998) 22-25.

D. Scott: "Copper and Bronze in Art – Corrosions, Colorants, Conservation." Getty Publications, Los Angeles, 2002.

Salvadó, N.; Pradell, T.; Pantos, E.; Papiz, M.Z.; Molera, J.; Seco, M. & Vendrell-Saz, M.: "Identification of copper-based green pigments in Jaume Huguet's Gothic altarpieces by Fourier transform infrared microspectroscopy and synchrotron radiation X-ray diffraction." *J. Synchrotron Rad.* 9 (2002) 215-222.

C. Krekel & K. Polburn: "Lime Blue – a mediaeval pigment for wall paintings?" *Studies in Conservation* 48 (2003) 171-182.

ZUR FRÜHEN VERWENDUNG VON SMALTE ALS BLAUPIGMENT IN DER EUROPÄISCHEN TAFELMALEREI

H. STEGE

Doerner-Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Str. 29, 80799 München
stege@doerner-institut.de

Während cobaltgefärbte Gläser, Glasuren und Emails lückenlos bis in die Antike zurückzuverfolgen sind, blickt das chemisch und technologisch eng verwandte Blaupigment Smalte auf eine ertsanlich kurze Geschichte zurück. Der Höhepunkt seiner Verwendung in Künstlerfarben liegt bekanntlich in der zweiten Hälfte des 16. und im 17. Jahrhundert. Dieser Beitrag geht der Frage nach, wie weit sich nach heutigem Kenntnisstand die Anfänge der Smalte in der Malerei zurückverfolgen lassen und wie dies mit maltechnischen, Handels- und montanhistorischen Quellen korreliert.⁴

Das früheste Beispiel aus dem Sammlungsbestand der Alten Pinakothek, durch neuere μ RFA-Messungen belegt werden konnte, datiert um das Jahr 1400 und stammt von einem unbekanntem schwäbischen Meister. Die Nachforschungen ergaben, daß sich bereits für das gesamte 15. Jahrhundert eine zwar in kleinem Umfang auftretende, aber offenbar regelmäßige Verwendung von Smalte in der deutschen, niederländischen und italienischen Tafelmalerei analytisch nachweisen läßt. Im Vergleich zu Azurit und Ultramarin ist Smalte aber in diesem Zeitraum hinsichtlich seiner Häufigkeit noch als Randerscheinung zu werten. Zum Teil noch wesentlich frühere Beispiele (bis in das 11. Jahrhundert zurückgehend) deuten sich vereinzelt für polychrome Skulpturen⁵, auf illuminierten Handschriften und in der Wandmalerei an.

In den maltechnischen Quellen finden sich eindeutige Erwähnungen des Pigmentes Smalte erst für das 16. Jahrhundert. Frühere Traktate, meist mit glastechnologischem Hintergrund, differenzieren sprachlich noch nicht zwischen niedrigschmelzenden Glasflüssen und dem Malpigment. Es ist anzunehmen, daß vor der Einrichtung spezialisierter Blaufarbenwerke zwischen 1520 und 1550 Glashütten die ausschließlichen Lieferanten von „Smalten“ waren und dieselben cobaltblauen Glasmassen sowohl zum Emaillieren als auch als Pigment in der Malerei gedient haben dürften.

Der Handel mit „Zaffer“, dem gerösteten Erz, von Deutschland nach Italien läßt sich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen. Anhand montanhistorischer Schriften ist nachvollziehbar, daß in Freiberg (Erzgebirge) seit mindestens dem 12. Jahrhundert sogenannter „Haldenkobalt“ als Abfallprodukt des Silberbergbaus prinzipiell verfügbar war, aber auch die frühe Nutzung kleinerer Vorkommen in anderen Regionen Deutschlands ist denkbar. Die im 2. Viertel des 16. Jahrhunderts einsetzende Intensivierung der Cobaltgewinnung und -verarbeitung in der Region um Schneeberg im Erzgebirge geht zeitlich einher mit einer tiefgreifenden Krise des dortigen Silberbergbaus, der offenbar die Vermarktung des weniger wertvollen Erzes lukrativ machte.

⁴ Eine ausführliche Darstellung wird publiziert in: Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung 1/2004, im Druck.

⁵ Hier oft mit der Einschränkung, daß es sich nicht immer zweifelsfrei um die Erstfassung handelt.

NEUE EINBLICKE IN DEN FARBURSPRUNG VON ÄGYPTISCH BLAU UND GRÜN DURCH RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (XAFS) AN DER CU K-KANTE

S. PAGÈS-CAMAGNA¹, I. REICHE¹, CH. BROUDER^{2,5}, D. CABARET², S. ROSSANO³,
B. KANNGIEßER⁴, A. ERKO⁵

¹ C2RMF UMR 171 CNRS, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris, France,
e-mail: {sandrine.pages/ina.reiche}@culture.gouv.fr

² LMCP, UMR CNRS 7590, campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France,
e-mail: {christian.brouder/delphine.cabaret}@lmcp.jussieu.fr

³ Laboratoire des Géomatériaux, FRE CNRS 2455, Université de Marne-la-Vallée,
e-mail: rossano@univ-mlv.fr

⁴ Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, TU Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin, Germany, e-mail: bk@atom.physik.tu-berlin.de

⁵ BESSY, A.-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Germany, e-mail: erko@bessy.de

Archäologische und archäometrische Hintergründe der Untersuchungen

Ein blaues Pigment, welches Ca, Cu, Si enthält und nicht natürlich vorkommt, wurde im 19. Jh. auf römischen Wandmalereien entdeckt und identifiziert. Auf ägyptischen Monumenten wurde das gleiche Pigment als Dekoration gefunden. Daher wird es auch „Ägyptisch Blau“ genannt. Viele Untersuchungen sind schon der Identifizierung Ägyptisch Blaus und seiner Herstellung gewidmet worden. Es wurde im Alten Reich Ägyptens etwa 2600 vor Chr. als Imitation von Lapis lazuli kreiert und bis ins 7. Jh. nach Chr. im Mittelmeergebiet und sogar im nördlichen Europa als Pigment verwendet. Leider gibt es keine eindeutig überlieferte Darstellung oder Beschreibung der Herstellungstechnologie von Ägyptisch Blau.

Parallel zu Ägyptisch Blau erschien etwas später ein türkis-grünes Pigment mit einer sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzung, Ägyptisch Grün. Ägyptisch Grün wurde nur auf dem damaligen ägyptischen Territorium (Nubien und Ägypten) verwendet. Es wurde auf Objekten des Mittleren und Neuen Reiches (2100-1069 vor Chr.) gefunden. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Pigmente wurde es nicht sofort als zweites synthetisches ägyptisches Pigment erkannt, sondern oft als Alterungsprodukt von Ägyptisch Blau betrachtet. Kürzlich ermöglichte eine Studie von Pagès-Camagna und Colinart (2003) diesem Trugschluss Einhalt zu geben. Mit Hilfe verschiedener komplementärer Analysen (REM-EDX, TEM, Röntgendiffraktometrie, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie) konnten beide Pigmente eindeutig differenziert werden. Außerdem war es möglich durch Syntheserien, die Bedingungen des Herstellungsprozesses von Ägyptisch Blau und Grün genau nachzuvollziehen (Pagès-Camagna *et al.* 1999, Pagès-Camagna und Colinart, 2003). Obwohl schon viele Untersuchungen der Pigmente durchgeführt worden sind, ist wenig über den Farburprung beider Pigmente bekannt. Was sicher ist, ist, dass Cu²⁺-Beimengungen für die blaue bzw. türkise Farbe beider Pigmente verantwortlich sind. In Ägyptisch Blau kommt die Cuprorivaitphase (CuCaSi₄O₁₀) als Farburprung in Frage, wogegen in Ägyptisch Grün eher die amorphe Phase Kupfer enthält und mit der Farbe in Zusammenhang zu stehen scheint. Der genaue Unterschied zwischen der Farbgebung beider Pigmente scheint also in der unterschiedlichen chemischen Umgebung der Kupferionen zu liegen. Eine gut geeignete Methode zur Untersu-

chung der chemischen Speziation von Übergangsmetallen ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS). Daher wurden XANES- und EXAFS-Messungen an der Kupfer K-Kante an archäologischem und modernem Ägyptisch Blau und Grün durchgeführt.

Untersuchungsmaterial

Die archäologischen Pigmente stammen aus dem Ägyptischen Department des Louvre-Museums. Es handelt sich um Rohmaterialien des Handwerkerdorfs Deir el Medineh (XVIII Dynastie), die in das Neue Reich datiert werden können und für die Dekoration des Tal der Könige bestimmt waren. Materialuntersuchungen zeigten, dass Ägyptisch Blau ein sehr heterogenes Material ist, das hauptsächlich aus kristallinen Bestandteilen wie Quarz, Tridymit, Cuprorivaït und einer amorphen Phase besteht. Ägyptisch Grün ist ebenfalls sehr heterogen und enthält kristalline sowie amorphe Bestandteile u. a. Quarz, Cristobalit, Parawollastonit und auch eine kupferhaltige amorphe Phase. Jeweils zwei alte blaue (P5, P7) und grüne Pigmente (P2, P3) sind mit XAFS gemessen worden. Zusätzlich ist noch eine Serie an modernem Ägyptisch Grün untersucht worden. Bei deren Synthese wurde einerseits die Brenntemperatur verändert (V12, V14, V16, V20) oder andererseits der Anteil an beigefügtem Fließmittel (A2, B2, B4, B8) variiert. Die V Serie wurde aus einer Mischung von 53% Sand, 35% Calciumcarbonat, 5% Kupferoxid (Tenorit) und 7% Natriumcarbonat bei 1000, 1050, 1100, und 1200 °C mit langsamer Abkühlungsphase gewonnen. Die Proben A2 und B2, B4 sowie B8 wurden aus einer Mischung mit ansteigendem Gehalt an Natriumcarbonat (8, 9, 10 and 12 %) und abfallendem Calciumcarbonatgehalt (34, 33, 32, 30 %) bei 1000°C mit langsamer Abkühlung synthetisiert (Pagès-Camagna, 1999).

Untersuchungsmethode

Die Experimente wurden am Ablenkstrahlrohr KMC2 bei BESSY (Berlin, Germany) durchgeführt. Der genaue experimentelle Aufbau ist in Erko *et al.* (2000) beschrieben. Die XAFS-Spektren wurden an der Cu K-Kante im Fluoreszenzmodus mit einer Photodiode im 45°-Winkel und mit progressiver Energieauflösung (8800-8960 eV: 5 eV, 8930-8980 eV: 0.25 eV, 8980-9050 eV: 0.5 eV) aufgenommen. Acht Scans pro Probe wurden gemessen und gemittelt, bevor die Spektren mit dem XAFS Programm ausgewertet und normiert wurden (Winterer *et al.* 1995).

Zur Interpretation der EXAFS-Daten von Ägyptisch Blau wurden Berechnungen auf der Basis der Cuprorivaïtstruktur mit Feff8.1 (Ankudinov *et al.* 1998) durchgeführt. Für Ägyptisch Grün konnte das experimentelle Spektrum nur simuliert werden, weil keine Modellkristallstruktur verfügbar ist.

Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionskantenstruktur in den alten und den modernen Ägyptisch Grünpigmenten ist sehr ähnlich. Das synthetische Pigment V12 zeigt das Spektrum, welches am besten mit dem der archäologischen Pigmente übereinstimmt (Abb. 1). Die Kantenposition bei 8986.7 eV entspricht der von Cu²⁺-Ionen. Die Kantenposition des XANES-Spektrums von Ägyptisch Blau stimmt ebenfalls gut mit de-

nen der Grünpigmente überein, außer, dass es mehr Strukturen aufweist (Abb. 2), die wahrscheinlich auf Kupferionen in einer kristallineren Phase, wie der Cuprorivaithphase, zurückzuführen sind. Genauere Einblicke in die chemische Umgebung der Cu^{2+} -Ionen können durch die EXAFS-Datenanalyse erhalten werden. In Abb. 3 sind jeweils das experimentelle und das simulierte EXAFS Spektrum von Ägyptisch Blau (P5) gezeigt. Die beste Übereinstimmung beider Spektren wurde mit folgender Koordination der Kupferionen erhalten: 4 Sauerstoffatome in einem Abstand von 1.91 Å in einer quadratisch-planaren Umgebung, 4 Siliziumnachbarn bei 3.2 Å, und 4 Sauerstoffatome bei 3.65 Å. Für Ägyptisch Grün konnte eine gute Spektrenanpassung mit zwei verschiedenen Arten an Sauerstoffsphären: 4 bei 1.82 Å und 2 weitere bei 2.29 Å erzielt werden (Abb. 4). Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Cu^{2+} -Ionen in Ägyptisch Grün in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung befinden, was mit dem Jahn-Teller Effekt erklärt werden kann. Zusammenfassend kann also aufgrund der EXAFS-Daten gesagt werden, dass der Unterschied in der chemischen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen im Ägyptisch Blau und Grün für die unterschiedliche Farbe beider Pigmente zuständig ist (Pagès-Camagna *et al.* submitted). Diese Schlussfolgerung bestätigt auch den Unterschied in den optischen Absorptionsspektren beider Pigmente. Ägyptisch Grün zeigt eine breite optische Absorptionsbande bei 835 nm, wogegen Ägyptisch Blau drei Absorptionsbanden bei 540.5, 625 und 780 nm zeigt.

Referenzen:

- Ankudinov, A.L. *et al.* Phys. Rev. B 58 (1998) 7565.
- Erko, A. *et al.* SRI99, AIP Conference Proc. 521 (2000) 415-418.
- Pagès-Camagna, S, unpublished PhD thesis, University of Marne-la-Vallée (1999).
- Pagès-Camagna, S. *et al.* Journal of Raman Spectroscopy 30 (1999) 313-317.
- Pagès-Camagna, S. and Colinart, S., Archaeometry, 45, 4 (2003) 637-658.
- Pagès-Camagna *et al.* X-ray Spectrometry, submitted.
- Winterer, M. (1996) <http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/theory/xafs/programs/xafs2.5.sit>

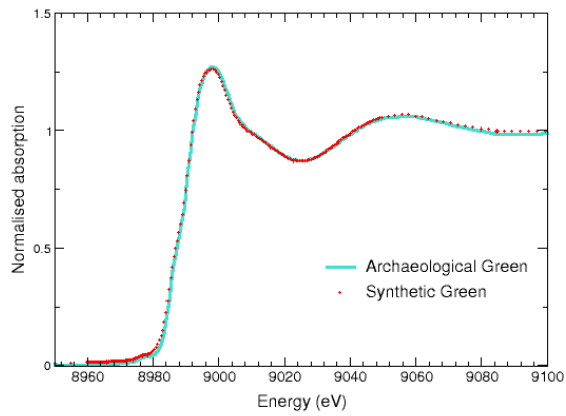


Abb. 1. Vergleich der XANES-Spektren von P3 und V12.

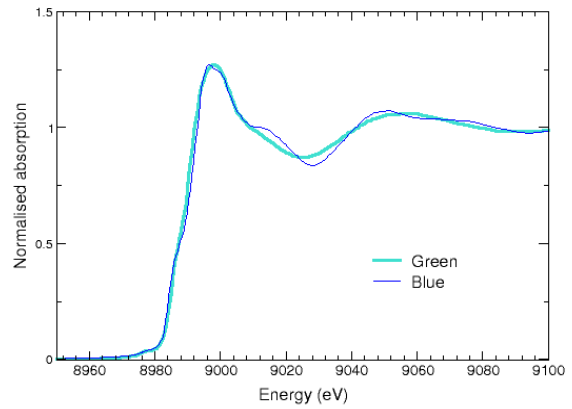


Abb 2. Vergleich der XANES-Spektren von P3 und P5.

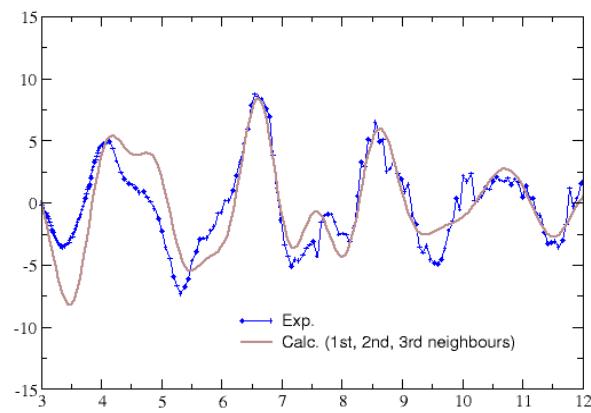


Abb. 3. Experimentelle (exp.) und berechnete (calc.) EXAFS-Daten von Ägyptisch Blau (Probe P5).

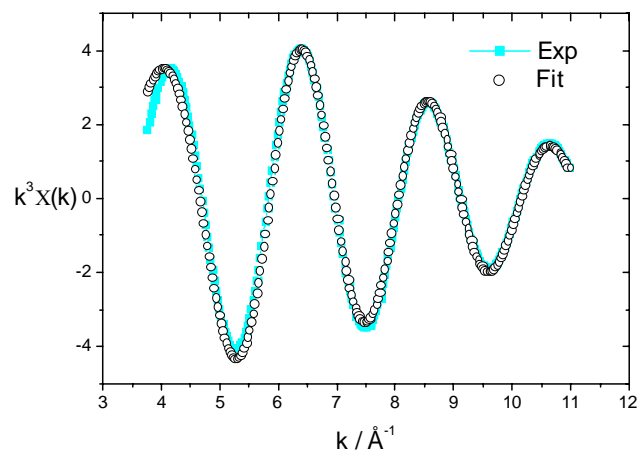


Abb. 4. Experimentelle (exp.) und angepasste (sim.) EXAFS-Daten von Ägyptisch Grün (Probe P3). Der Fit berücksichtigt nur die Beiträge der ersten Nachbarn der Kupferionen.

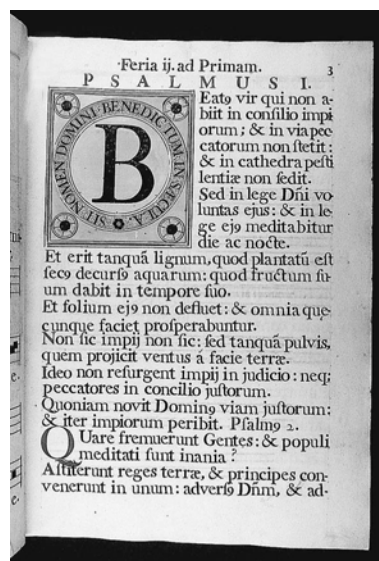
BAROCKE SINNESLUST - DAS TRIERER SCHABLONENBUCH

R. FUCHS

Fachhochschule Köln, Institut für Restaurierungs- und Konservierungswissenschaft, Ubierring 40, D-50678 Köln, email: robert.fuchs@fh-koeln.de

Das Psalterium St. Patris Benedicti

Der Rekluse Jakob Marli und der Priestermonch Cyrill Doetsch schrieben 1751 verschiedene Psalterien für die Abtei St. Matthias in Trier. Eines davon, das Psalterium St. Patris Benedicti hat sich in der Stadtbibliothek Trier erhalten und war zur restauratorischen Erfassung und Analyse in unserem Labor.

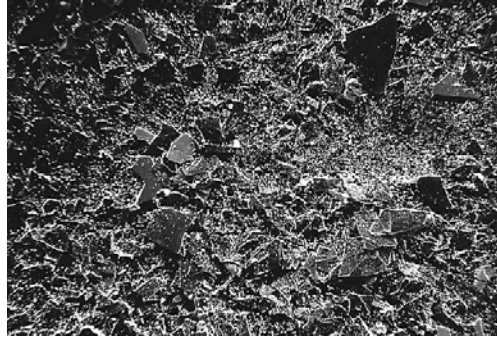
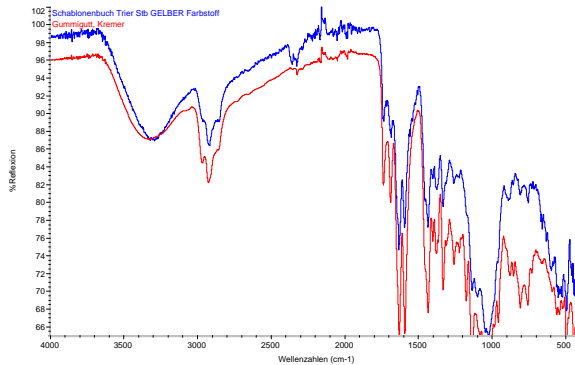


Psalterium von 1751, Trier Stadtbibliothek, Hs. 21/1678 gr 2°, p.0 und p.3. Das Ziertitelblatt und der Initialhintergrund der Initiale B wurden mit grellem Gelb, Zinnober und schwarzer Tusche mit Zirkel und Schablonen gestaltet. Die schwarze Schrift wurde mit einzelnen Buchstabenschablonen geschrieben. Das Psalterium wurde zwischen zwei 545x365mm große nach innen abgeschrägte Holzdeckel auf 7 Bünde gebunden. Der Einband wurde mit weißgegerbtem Schweinsleder eingeschlagen und mit verschiedenen Rankenrollen blind mit vegetabilen Ornamenten geprägt. Die vier Eckbeschläge und der Mittelbeschlag sind aus Messing getrieben und mit Buckeln versehen. Der Buchblock besteht aus 252 paginierten Blättern der Größe 520x355mm. Der Textspiegel mit 27 Zeilen wurde mit dem Zirkel vorgestochen.

Mit Schablonen geschrieben

Der Text des Psalteriums wurde mit Buchstabenschablonen geschrieben. Dazu richtete man die Buchstabenschablonen an den Einstichen des Textspiegels aus und malte die Form der Buchstaben mit Schwarztusche durch. So gelang es, den Text in relativ schneller Zeit zu „schreiben“. Die Gesangbücher, die „ad gradus“, d.h. auf den Stufen des Altars oder im Chorraum zum Vorsingen benutzt wer-

den, müssen von einer Gruppe von darumstehenden Sängern eingesehen werden können und benötigen daher eine große Schrift. Diese war offensichtlich mit den einzelnen Schablonen schneller als frei mit Hand zu schreiben, so daß auf diese Weise eine ganze Reihe von Psalterien für die Abtei St. Matthias hergestellt wurden.



Das gelbe Farbmittel stellte sich als Gummi gutti Farbharz heraus. Zum Glitzereffekt wurden die Splitter von farblosem und rot gefärbtem Glas in ein Bett von Mehlkleister gestreut.

Grelle Farben

Das Titelblatt und die Blätter zu den hohen Kirchentagen sind mit grellbunten Farbaufträgen in Gelb, Rot, Blau und Grün geschmückt und beweisen die überschwengliche barocke Sinneslust beim Gestalten der großen Singbücher. Als Farbpigmente konnten Azurit, Kupfergrünpigment, Zinnober, Schwarztusche und der Pflanzenfarbstoff Gummigutti (*Garcinia hanburyii* HOOK) nachgewiesen werden. Die Farbmittel wurden grell vermalt und nur teilweise mit den bisher wenig gebräuchlichen weißen Füllmitteln wie Gips und Bariumhydroxichlorid (BaOHCl) gestreckt. Das seit Ende des 18. Jhds. gebräuchliche Bariumsulfat konnte nicht nachgewiesen werden. Es wurde von uns erstmals auf den Demonstrationsschirmen gefunden, die Johann Wolfgang von Goethe für die Vorführung seiner Farbenlehre benutzt wurden. Sie stammen aus dem letzten Viertel des 18. Jhds. um 1789. Warum in dem Schablonenbuch Bariumhydroxichlorid verwendet wurde, konnte bisher nicht geklärt werden.

Glitzernde Schriften

Die Zierinitialen wurden aufwendig mit farbigen Glassplittern bestreut und glitzern wie moderne Glückwunschkarten. Der Glitzereffekt wurde auf einfache Weise erreicht durch das Aufstreuen von meist rot gefärbten Glassplittern die in ein Bett aus dickem Mehlkleister gestreut wurden. Im FTIR-Spektrum konnte neben Stärke kein weiteres Bindemittel nachgewiesen werden. An manchen Stellen klebten auch kleine Splitter von Weizenspreu fest, die wohl vom Mehlkleister stammen, aber auch durch die staubige Umgebung des Skriptoriums erklärt werden könnte.

Restaurierungskonzept

Die Flitter haften im Mehlkleister darin erstaunlich gut, doch einzelne Partikel konnten beim Blättern abplatzen und liegen heute im Falz. Noch lose Partikel müssen daher sorgfältig mit Hausenblaseklebstoff, der sich bei solchen Festigungen bewährt hat, befestigt werden.

Literatur:

H. Rosenfeld, Der Gebrauch der Schablonen für Schrift und Kunst seit der Antike und das schablonierte Buch des 18. Jhds., in: Gutenberg-Jahrbuch 1973, S. 71 – 84.

Themenbereich Organische Materialien

DIE ANBETUNG DER KÖNIGE - DAS WANN UND WO EINER FORMATVERÄNDERUNG

J. BARTOLL, D. FITZENREITER

*Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg, Abteilung Restaurierung, Postfach
601462, 14414 Potsdam, j.bartoll@spsg.de, d.fitzenreiter@spsg.de*



"Die Anbetung der Könige", Rubenswerkstatt

Foto: W. Pfau

Die Anbetung des Jesuskindes durch die heiligen drei Könige war am Anfang des 17. Jh. ein beliebtes Motiv in der Malerei. So wurden in der Werkstatt von Peter Paul Rubens (1577-1640) mindestens zwölf Bilder mit dieser Thematik geschaffen. Eines dieser Gemälde gehört heute zum Sammlungsbestand der Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg. Es wurde um 1620 vermutlich zu einem Großteil vom Rubensschüler Anthony van Dyck gemalt. Es wird schriftlich erstmals für das Jahr 1658 als Kaminstück im Hause der Familie Balthasar Moretus in Antwerpen erwähnt und blieb bis in die erste Hälfte des 18. Jh. im Besitz der Familie Moretus. Dann erwarb es ein Pariser Bankier. 1756 kaufte es ein Kunsthändler für Friedrich II von Preußen. Seit dem hängt es mit einigen Unterbrechungen im Neuen Palais in Potsdam.

Das Kernbild wurde nachträglich mit vier Leinwandstreifen erweitert. Zwei dieser Anstückungen befinden sich oben eine weitere je rechts und unten im Bild. Es ist bekannt, daß in der Werkstatt von

Rubens häufig Bilder beschnitten, erweitert oder anderweitig verändert wurden. Aus kunst- und restaurierungsgeschichtlicher Sicht stellt sich die Frage, wann, wo und von wem die Veränderungen an diesem Bild vorgenommen worden sind. Ist dies noch in der Rubenswerkstatt geschehen, in der Werkstatt seines Nachfolgers Jordaens oder andernorts zu einem noch späteren Zeitpunkt? Sicher ist nur, daß sich das Format des Bildes seit 1790 nicht mehr verändert hat, wie es ein Inventareintrag belegt. Moderne naturwissenschaftliche Methoden sollten helfen, der Beantwortung dieser Fragen näher zu kommen. Zunächst wurde im Bereich der ersten Anstückung von der Rückseite des Bildes ein kleiner Faden aus der zugehörigen Doublierleinwand für eine Radiokarbondatierung entnommen. Die Ergebnisse der Datierung lassen die Durchführung der Formatveränderung noch in der Rubenswerkstatt mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen. Die Veränderungen müssen zu einem späteren Zeitpunkt stattgefunden haben. Bei relativ jungen Proben (nach ca. 1650) ist die Radiokarbondatierung oft nicht mehr eindeutig, d.h. sie liefert mehrere mögliche "Alter". So war es auch in diesem Fall. Dennoch ließ sich durch eine Kombination der Datierungsergebnisse mit denen weiterer Analysen zum Bildaufbau und zu den verwendeten Pigmenten der Zeitpunkt der Formatveränderungen weiter eingrenzen. Dabei kamen mikroskopische und mikrochemische Methoden sowie die optische Spektroskopie zum Einsatz.

ORGANISCHE ARCHÄOLOGISCHE FUNDE: UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND ANALYSENERGEBNISSE

J. KOLLER, U. BAUMER

Doerner-Institut München, Barer Straße 29, 80799 München koller@doernerinstitut.de

Gealterte organischer Materialien: Merkmale und Besonderheiten

Bei archäologischen Funden handelt es sich um gealterte Materialien, die sich - teilweise oder sogar gänzlich - verändert haben. Zwischen anorganischen und organischen Substanzen besteht dabei ein grundlegender Unterschied: Während bei der Analyse an anorganischen Materialien prinzipiell sowohl die Zusammensetzung des unveränderten als auch die des gealterten, d. h. korrodierten Anteils – soweit er vor Ort erhalten geblieben ist – bestimmt werden kann, trifft dies auf organische Funde meist nicht zu. Hier können, verursacht durch Oxidationen, zwei gegensätzliche Prozesse stattfinden. Durch oxidative Abbauprozesse werden organische Moleküle in kleine flüchtige oder polare wasserlösliche und somit auswaschbare Produkte umgewandelt, die im Laufe der Zeit verloren gehen. Andererseits können auf die Oxidation auch Vernetzungs- und Kondensationsreaktionen folgen, die zu höhermolekularen und in vielen Fällen sogar unlöslichen Produkten führen.

Bio-, Human- und Degradationsmarker

Bei der Analyse eines gealterten organischen Materials müssen drei Gruppen von Verbindungen unterschieden werden:

- Unveränderte Komponenten, die Hinweise auf die biologische (pflanzliche, tierische) Herkunft des Produkts geben können (z. B. Betulin aus der Birkenrinde) und deshalb **Biomarker** genannt werden.
- Komponenten, die erst bei der Herstellung oder Gewinnung des Produkts durch den Menschen entstehen (z. B. das Verschwelungsprodukt Reten beim Holzteer) und deshalb als **Humanmarker** bezeichnet werden.
- Und schließlich Komponenten, die sich im Lauf der Zeit durch Alterungsprozesse bilden und als **Degradationsmarker** bezeichnet werden. Die Umwandlung von Bio- in Degradationsmarker erfolgt allerdings nur selten auf bekanntem und definiertem Wege. Umgekehrt kann deshalb von den Degradationsmarkern, die häufig 90% und mehr des archäologischen Funds (gealterten Materials) ausmachen, nicht mehr auf die Biomarker zurück geschlossen werden. Nur in Ausnahmefällen können z. B. anhand skelettierter polycyclischer Degradationsmarker (z. B. Allobetulen in Braunkohle) die ebenfalls polycyclischen nicht skelettieren Ausgangsprodukte (Biomarker, z. B. Betulin in Birkenrinde) wieder erkannt werden.

Bei der Analyse kommt es uns nur auf die Bio- und Humanmarker an, da wir nur über sie eine Identifizierung und Charakterisierung des gealterten Produkts erhalten können. In der Praxis bedeutet dies

aber, dass der weitaus überwiegende Anteil in gealterten organischen Materialien ununtersucht bleibt. Diese Tendenz – die Alterungsprodukte nicht zu untersuchen – wird noch dadurch verstärkt, dass diese meist unlöslich geworden sind und sich somit ohnehin nur schwer untersuchen lassen.

Methodische Einschränkungen

Eine besondere Schwierigkeit bei der Analyse dieser komplexen organischen Gemische besteht darin, dass hierfür keine Universal- oder Generalmethoden zur Verfügung stehen.

Methodische Einschränkungen bei spektroskopischen Analysen

Mit vielen Analysenmethoden lassen sich nur die löslichen Teile der gealterten organischen Funde untersuchen. Mit spektroskopischen Methoden kann hingegen die gesamte gealterte Matrix erfasst werden. In dem hier beschriebenen Zusammenhang wird meist die Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet, die jedoch – wie alle anderen spektroskopischen Methoden auch – keine differenzierten Ergebnisse zulässt. In der Praxis werden aber immer wieder gealterte Substanzen aufgrund einer teilweisen oder überwiegenden Übereinstimmung ihrer IR-Banden mit denen von Referenzsubstanzen „identifiziert“. Dabei werden gravierende Mängel (bewusst) ignoriert:

- Zu allererst muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass mit allen spektroskopischen Methoden Substanzen als solche nicht identifiziert werden können. Mittels FTIR lassen sich nur schwingungsfähige Bindungen innerhalb von Substanzen nachweisen. Aus diesem Grunde können auch chemisch sehr verschiedene Substanzen, sofern sie nur gleiche funktionelle Gruppen oder Bindungsarten haben (z. B. O-H, C=O, C-H aliphatisch oder C-H aromatisch) eine ganze Reihe von übereinstimmenden Banden im Spektrum zeigen, welche von Nichtfachleuten als Gesamtähnlichkeit missdeutet werden können.
- Zum zweiten wird dabei Nicht-vergleichbares durch Vergleich identifiziert. D. h. es werden gealterte Proben die sich überwiegend aus Degradationsmarkern zusammensetzen und nur noch geringe Mengen an Biomarkern enthalten mit frischen Referenzsubstanzen verglichen, die fast nur aus Biomarkern bestehen.

Die FTIR-Analyse und andere spektroskopische Methoden liefern klare, nicht verwischte Spektren nur bei Reinsubstanzen. Gemische, wie sie in gealterten Proben immer vorliegen, führen hingegen zu Verbreiterungen, Überlagerungen und Verschiebungen der Banden, so dass gealterte organische Funde in der Regel nicht korrekt identifiziert werden können.

Methodische Einschränkungen bei chromatographischen Analysen

Im Vergleich dazu liefern die chromatographischen Methoden präzisere Ergebnisse. Allerdings müssen die zu analysierenden Substanzen löslich und bei der Gaschromatographie (GC) sogar verdampfbar sein. Mit der sehr effektiven GC besonders in Kombination mit der Massenspektrometrie (MS), können somit lösliche Einzelkomponenten sehr präzise identifiziert werden, nicht aber die unlöslichen Anteile dieser organischen Proben. Bei den gaschromatographischen Analysen kommt hier

erschwerend hinzu, dass in den gealterten Proben zahlreiche Einzelbestandteile mit stark unterschiedlicher Polarität vorliegen. Korrekt durchgeführt, würden diese unterschiedlichen polaren Komponenten bei GC-Analysen sowohl spezielle Lösemittel und Derivatisierungsmethoden als auch mehrere Trennsäulen erfordern, die jeweils ihrer Polarität angepasst sind. Diese elementaren Grundforderungen der Gaschromatographie werden praktisch nirgendwo so häufig missachtet wie bei archäometrischen Untersuchungen. Meist wird hier der gesamte Probenextrakt ohne Differenzierung silyliert oder methyliert mit einem internen Standard versetzt und in dieser Form auf einer GC-Säule getrennt. Von den dabei erhaltenen Chromatogrammen wird dann behauptet, dass sie die ganze Probe repräsentieren. Diese an frischen unveränderten Proben entwickelten - so genannten Standardmethoden - weisen bei der Untersuchung archäologischer Proben erhebliche Nachteile auf. So werden z. B. die beim Auflösen oder Extrahieren gealterter Materialien immer auftretenden Lösemittelreaktionen, durch die bei der anschließenden Derivatisierung verwendeten Säuren, Alkalien und Katalysatoren so verstärkt, dass noch verbliebene Biomarker zu Analytikmarkern abreagieren.

Ein routinemäßiges, standardisiertes Vorgehen, wie es das Ziel aller etablierter Analysenmethoden ist, lässt sich an alten Proben somit nicht praktizieren. Hier sind immer neue Ansätze gefragt, die auf die besonderen, im konkreten Fall vorliegenden Probleme eingehen.

GENETIC VARIATION IN SOUTHERN GERMAN CAVE LIONS

U. ARNDT^{1,4}, H. HEMMER², W. ROSENDAHL⁵, T. ERIKSSON³, K.W. ALT¹, J. BURGER¹

¹*Molecular Archaeology Mainz, Institute of Anthropology, Johannes Gutenberg-University, Saarstrasse 21, D-55099 Mainz, Germany*

²*Institute of Zoology, Johannes Gutenberg-University, Saarstrasse 21, D-55099 Mainz, Germany*

³*Bergius Foundation, Royal Swedish Academy of Sciences, Box 50017, SE-10405 Stockholm, Sweden*

⁴*current adress: Forschungsverbund Berlin, Institut für Zoo-und Wildtierforschung FG2, Alfred Kowalke Str.22 10315 Berlin, arndtu@web.de*

⁵*Reiss-Engelhorn-Museen, Abt. Archäologische Denkmalpflege und Sammlungen, C5, Zeughaus, 68159 Mannheim*

During the Cromer interglacial III or IV ($\delta^{18}\text{O}$ stage 17 or 19) *Panthera leo* dispersed from Africa into Europe. In middle Pleistocene Europe, the fossil record shows a morphological transition from lower Pleistocene *Panthera leo fossilis* to upper Pleistocene *Panthera leo spelaea* (Hemmer 1966, 2002).

Phylogenetic affiliation between the pleistocene cave lion (*Panthera leo spelaea*) and modern *Pantherinae* has been widely discussed. Whereas some authors consider the cave lion as a subspecies of *Panthera leo*, *Panthera leo spelaea* accordingly, others regard him as an own species, *Panthera spelaea*. In some cases he has even been assigned to the tiger clade and identified as *Panthera tigris spelaea*.

Aim of this study was to clarify the position of *Panthera leo spelaea* in the phylogenetic tree of *Pantherinae* and to gain insight into the molecular diversity of upper Pleistocene cave lions.

We therefore extracted DNA from four cave lion bones (three from southern Germany and one from Austria). 1140bp of the cytochrom b gene (mt-DNA) were amplified and sequenced. This length was accomplished by using a system of 14 overlapping Primerpairs. To avoid contamination, all pre- and post-PCR work was conducted in separated Laboratories which are located in different buildings. The complete cave lion sequences were alligned with recent *Pantherinae* sequences and *Felis catus* as an outgroup. This dataset was taken to create a Maximum Likelihood (ML) Cladogram. The ML Cladogram (Fig.1) shows, that *Panthera leo spelaea* is closer to the modern lion clade than to any other *Pantherinae*. Differences between the *spelaea* group and the *leo* group ranges between 45bp and 50bp, more than 85bp to *Panthera pardus* and more than 100bp between *Panthera leo spelaea* and *Panthera tigris*. Besides the definite differentiation between *Panthera leo spelaea* and *Panthera leo*, the strong affiliation between the two groups becomes apparent when comparing this data.

Though admittedly a rather small sample, comparing the four cave lion sequences to modern Asian and African lion populations, the pleistocene sample seems to have a higher diversity on the mitochondrial cytochrome b gene as modern asian and african lions. Further samples might underline this result or maybe expose *Panthera leo spelaea* (Syb) as a member of a second population. Another notable result of the molecular analysis is that *Panthera leo spelaea* was isolated from populations of its African and Asian relatives for 600 KY until its extinction, probably during Bronze-Age (Burger et al 2004).

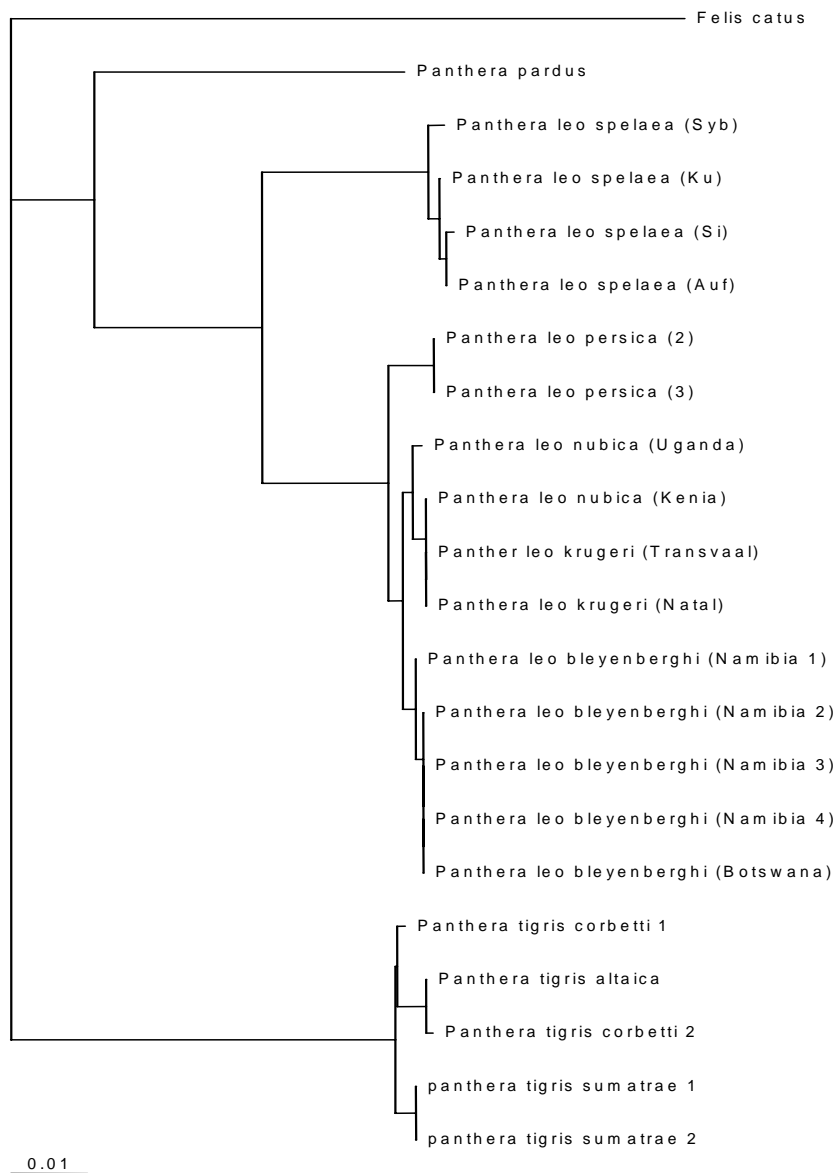


Fig.1: Maximum-Likelyhood Cladogram

References:

Burger J et al, "Molecular phylogeny of the extinct cave lion *Panthera leo spelaea*," , Mol Phyl Evol (30) 2004.

Hemmer H, "Untersuchung zur Stammesgeschichte der Pantherkatzen (Pantherinae) Teil 1," *Veröff.Zool.Staatsamml.München*, 1966, 1-121.

Hemmer H Pleistozäne Katzen- Ein Überblick. *Cranium*. 2002

DIE HERKUNFT EUROPÄISCHER HAUSRINDER: EIN BEISPIEL ZUR ERFORSCHUNG DER NEOLITHISCHEN TRANSITION MIT HILFE ALTER DNA

R. BOLLONGINO, J. BURGER, K.W. ALT

Molecular Archaeology Group, Institut für Anthropologie, Johannes Gutenberg-Universität, Colonel-Kleinmann-Weg 2, 55128 Mainz, bollongi@mail.uni-mainz.de

Der Ursprung der bäuerlichen Lebensweise steht schon lange im Interesse umfassender archäologischer Forschungen. Der Beginn des Neolithikums liegt demnach im Bereich des Fruchtbaren Halbmondes und Anatolien, von dort ausgehend verbreiteten sich Viehzucht und Ackerbau entlang der Mittelmeerküsten und über den Balkan nach Europa.

Archäozoologische Untersuchungen haben ein detailliertes Bild zur Domestikation der ersten Haustiere entworfen. Der heute ausgestorbene Auerochse oder Ur (*Bos primigenius*) ist demnach der wilde Vorfahr der Hausrinder (*Bos taurus*). Die Verbreitung des Auerochsen ging aber über den Nahen Osten hinaus, Skelettfunde belegen ein Vorkommen in Europa, Asien und Nordafrika. Für die Herkunft der europäischen Hausrinder ergeben sich daher verschiedene Möglichkeiten. Anders als bei Schaf und Ziege, deren wilde Vorfahren nicht in Europa vorkamen und daher eingeführt worden sein müssen, kann das Hausrind auch sekundär aus europäischen Wildrindern domestiziert worden sein. Selbst im Falle eines Hausrindimports besteht die Möglichkeit, dass europäische Auerochsen in den Hausrindbestand eingekreuzt wurden. Archäozoologische Methoden können zwar in vielen Fällen die Überreste von Hausrind und Auerochse unterscheiden, sie können jedoch keine Auskunft über Verwandtschaft oder Beziehungen zwischen den Populationen geben. Diese Informationen können ausschließlich von molekulargenetischer Seite gewonnen werden.

In den vergangenen drei Jahren haben wir Knochenmaterial aus dem Meso- und Neolithikum sowie der Bronzezeit analysiert. Geographisch gesehen stammen die Proben aus ganz Europa bis hin nach Thrakien. Von 44 Auerochsen- und Rinderknochen aus allen Regionen konnten mitochondriale Sequenzen analysiert werden, sodass erstmals eine populationsgenetische Studie der neolithischen Rinder möglich wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hausrinder deutlich von den europäischen Auerochsen unterschieden werden können. Dieser Umstand spricht gegen eine unabhängige Domestikation des europäischen Auerochsen, da in diesem Fall die genetische Distanz zwischen Wild- und Haustier nicht so groß sein kann.

Die neolithischen Hausrinder zeigen einen sehr einheitlichen Genotyp, der sich bis nach Thrakien zurückverfolgen lässt. Auch die aus Frankreich bis in den Balkan stammenden Auerochsen gehören einer einheitlichen Gruppe an, nur zeigen sie eine wesentlich höhere Variabilität als die Hausrinder. Die mangelnde Variabilität der domestizierten Tiere kann auf einen so genannten *Bottleneck* zurückgeführt werden, d.h. die Population entstammt nur wenigen Tieren. Diese geringe Variabilität der Hausrinder und ihre große genetische Distanz zu den europäischen Auerochsen bestätigen die Theorie eines Imports aus dem Vorderen Orient. Die von Bökönyi ausgehende Diskussion einer unabhängigen Domestikation in Ungarn kann jedoch nicht unterstützt werden.

Die Einkreuzung von europäischen Auerochsen in den Hausrindbestand ist ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da die Genotypen der Auerochsen in rezenten Rinderpopulationen nicht mehr zu finden sind. Sollte es zu Einkreuzungen gekommen sein, so wurden sie nur im geringen Umfang durchgeführt und waren nicht erfolgreich, so dass diese Linien wieder verloren gingen. Da diese Daten jedoch auf mitochondrialen Loci beruhen, welche ausschließlich mütterlicherseits vererbt werden, beschränkt sich diese Aussage auf die weiblichen Tiere. Eine Einkreuzung von Auerochsenbullen kann mit den vorliegenden Daten nicht erkannt werden.

Ein Vergleich der genetischen und archäozoologischen Klassifikation von Wild- und Hausrindern zeigte, dass beide Methoden in über 90% der Proben übereinstimmten.

Die vorliegende Untersuchung zeigt deutlich das hohe Potential, welches Analysen alter DNA zur historischen und prähistorischen Forschung beitragen können. Die Ergebnisse dieser Studie helfen dabei nicht nur der Archäozoologie, sondern lassen ebenfalls Rückschlüsse über Ideentransfer und weit reichende Beziehungen steinzeitlicher Bevölkerungen zu.

ERNÄHRUNGSREKONSTRUKTION ANHAND STABILER ISOTOPE

K.W. ALT¹, C. DÜRRWÄCHTER, O.E. CRAIG, J. BURGER, M.J. COLLINS

¹ *Molecular Archaeology Mainz, Institut für Anthropologie, Johannes Gutenberg-Universität, Colonel-Kleinmann-Weg 2, 55128 Mainz, altkw@mail.uni-mainz.de*

Unser Beitrag fokussiert auf die Untersuchung von Kohlenstoff- und Stickstoff Isotopen zum Zweck der Ernährungsrekonstruktion an menschlichen und tierischen Skelettresten. Die Überreste stammen von zwei archäologischen Fundplätzen in Südwestdeutschland: zum einen aus der spätlinearbandkeramischen Siedlung von Herxheim, Landau, zum anderen aus dem Gräberfeld von Trebur. Bei Trebur handelt es sich um eine birituell belegte mittelnolithische Nekropole, die Bestattungen der Hinkelstein Kultur und der Großgartacher Kultur enthielt. Die Gewinnung der Daten zielte auf die Unterschiede und Ähnlichkeiten in der Ernährung bei den drei untersuchten Kulturen. Insbesondere stand die Frage im Vordergrund, ob die beobachteten Unterschiede in der Ernährung zwischen den beiden mittelnolithischen Kulturen Differenzen in der Wirtschaftsweise oder differente Bestattungspraktiken reflektieren. Weitere Fragestellungen galten Geschlechtsunterschieden, Differenzen zwischen Statusgruppen sowie diachronen Veränderungen in der Ernährung.

**PROTEINANALYSEN AN ARCHÄOLOGISCHEN FUNDEN:
KOLLAGEN IN 450 000 JAHRE ALTEN KNOCHEN**

I. FIEDLER, U. BAUMER, J. KOLLER

Doerner-Institut München, Barer Straße 29, 80799 München e-mail: fiedler@doerner-institut.de

Gewebe von lebenden Organismen werden nach dem Absterben im Boden rasch abgebaut (Child 1995, Grupe 1995). Sie beginnen zu fossilieren, d. h. organische Substanzen in den Resten eines Organismus werden durch Minerale ausgetauscht. In fossilen Bodenfunden, z. B. in Knochen, sind deshalb bisher relativ selten Biopolymere identifiziert worden. Nur unter besonders günstigen Bedingungen – Kälte (Permafrost), Trockenheit, Mumifizierung – bleiben Biopolymere wie Nukleinsäuren und Proteine (z. B. Knochenkollagen) über große Zeiträume hinweg erhalten. Die ältesten Biopolymere wurden deshalb auch in Permafrost-Fossilien entdeckt und sind bis zu 100.000 Jahre alt (Hofreiter 2001, Nielsen-March 2002).

Der Nachweis von Kollagen in gleich alten oder gar noch älteren Proben, die unter Normalbedingungen im Boden gelagert waren, blieb bisher erfolglos. Insbesondere ließen sich keine Proteine aus diesen Knochen herauslösen, woraus irrtümlich geschlossen wurde, dass keine mehr vorhanden waren. Dabei wurde übersehen, dass das Knochenkollagen mit der Zeit unlöslich wird und sich mit den üblichen Extraktionsmethoden nicht mehr herauslösen lässt.

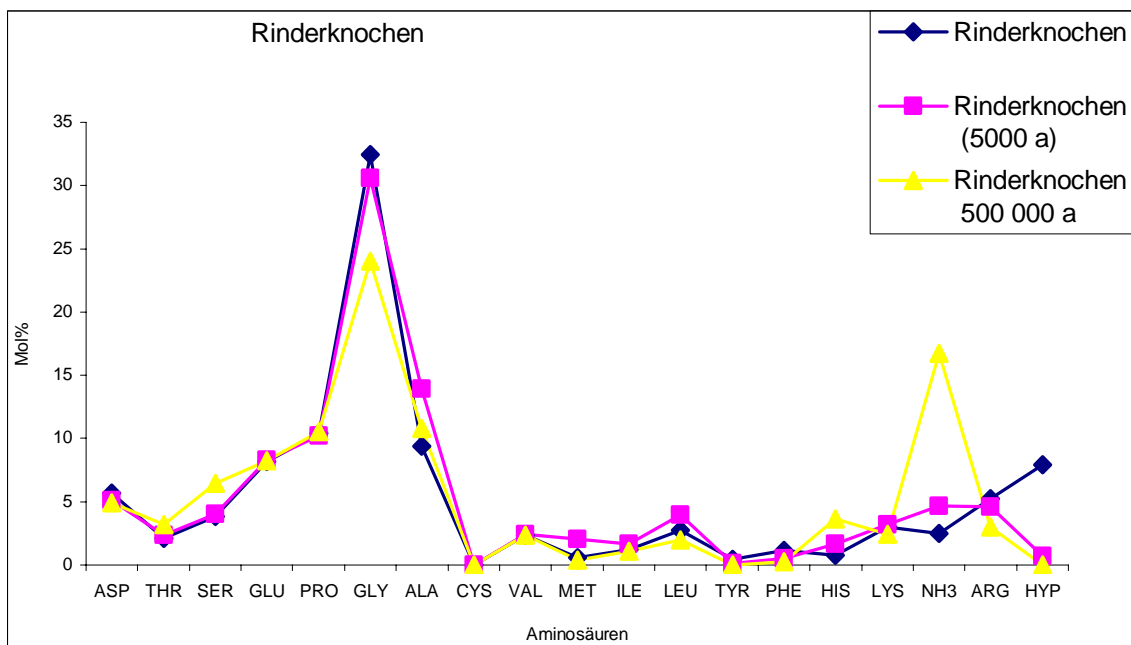
Wir wussten hingegen aus Versuchen mit verschiedenen pigmentierten und gealterten tierischen kollagenhaltigen Leimen, dass ursprünglich wasserlösliche Anteile ihre Löslichkeit sogar vollständig verlieren können (Fiedler 2001). Daher wurde bei unseren Versuchen ein anderer Weg gewählt und die Identifizierung der Proteinanteile in den fossilen Knochenproben anhand der Aminosäureprofile durchgeführt. Das heißt, dass die Aminosäuren zunächst aus den Proteinen durch Hydrolyse freigesetzt werden müssen. Dazu wird die gesamte proteinhaltige Matrix mit 6 N Salzsäure bei 110°C 24 h lang unter Sauerstoffausschluss gekocht. Die Entfernung der mineralischen Bestandteile erfolgt dann mit 8-Hydroxychinolin, einem starken Komplexbildner. Die eigentliche Auftrennung der Aminosäuren erfolgt mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie und anschließender Detektion der mit Ninhydrin derivatisierten Aminosäuren. Mit dieser klassischen Analysenmethode können sowohl Amino- als auch Iminosäuren (also auch die Kollagen-Marker Prolin und Hydroxyprolin) in einem Analysenschritt erfasst werden.

Von den zu untersuchenden Knochenproben wurden zuerst die wässrigen Extrakte entnommen, um eventuelle leichtlösliche Proteinanteile abzutrennen. Die Wasserextrakte und die wasserunlöslichen Rückstände wurden dann mit der oben beschriebenen Methode untersucht. Auf diese Weise war sichergestellt, dass keine Proteinanteile verloren gehen. Anhand der molekularen Anteile der einzelnen Aminosäuren wurde geprüft, ob sie das für das Kollagen charakteristische Profil zeigen (siehe Abbildung).

Analysiert wurden fossile Knochen aus dem Paläolithikum (500 000 Jahre) und Neolithikum (5000 Jahre), die uns von Frau Dr. Eva-Maria Geigl (Paris) überlassen wurden, die daran DNA-Analysen durchführte (Geigl 2002). Es handelte sich vorwiegend um fossile Rinder- und Auerochsenknochen, die im Boden gelagert waren (Monnier et al. 1994). Entsprechende Boden- und Blindproben wurden in gleicher Weise untersucht. Frische Knochenproben von Schwein und Rind wurden zum Vergleich herangezogen.

Bei den **neolithischen Proben** wurden Aminosäureprofile mit **eindeutigen Merkmalen für Kollagen** gefunden. Die Proteinanteile sind außerordentlich gut erhalten, was sich auch an den geringen Ammoniumgehalten (siehe Abbildung) ablesen lässt.

Auch in Knochenproben aus der **paläolithischen Zeit** konnten die für **Kollagen typischen Merkmale**, hohe Glycingehalte und die charakteristischen Aminosäuren Prolin und Hydroxylysin, entdeckt werden (siehe Abbildung). Nur die Konzentration von Hydroxyprolin ist deutlich geringer als in frischen Proben. Dass diese Proben teilweise zersetzt sind, ergibt sich auch aus den sehr hohen Ammoniumkonzentrationen und den erkennbaren Abbauprodukten (mit Retentionszeiten um 5 Minuten), hier nicht abgebildet. Die Proben waren in der Regel nach der Hydrolyse dunkelbraun gefärbt und enthielten schwarze Niederschläge, vermutlich Huminstoffe, die durch die Reaktion von Carbohydraten mit Aminosäuren während der Hydrolyse entstanden waren (Maillard-Reaktion).



In den wässrigen Extrakten waren kaum Proteinanteile vorhanden, die zudem keine besonderen Merkmale aufwiesen. Dies zeigt deutlich, dass in den stark gealterten, fossilisierten Knochen keine löslichen Proteine mehr vorliegen.

Anhand der unlöslich gewordenen Proteine konnten aber mit der von uns entwickelten Methode kollagenhaltige Proteinanteile auch in 500000 Jahre alten Knochenproben identifiziert werden. Inwieweit kollagenhaltige Proteinanteile in sehr alten Knochenfunden generell erhalten sind, hängt allerdings entscheidend von den Lagerungsbedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit und Bodenart ab.

Literatur

- Child, A. M., 1995, Towards an understanding of the microbial decomposition of archaeological bone in the burial environment, *J Arch Sci* 22:165-174.
- Fiedler I., 2001, Anorganische Biochemie und Kunst – Zur Stabilität proteinhaltiger Matrices in Gegenwart anorganischer Pigmente, Dissertation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- Geigl E. M., 2002, On the circumstances surrounding the preservation and analysis of very old DNA, *Archaeometry* 44:337-342.
- Grupe G., 1995, Preservation of collagen in bone from dry sandy soil, *Journal of Archaeological Science*, 22:193-99.
- Hofreiter M., Serre D., Poinar H. N., Kuch M., Pääbo S., 2001, Ancient DNA, *Nature Rev Genet* 2:353-359.
- Monnier J. L., Hallegouet B., Hinguant S., Laurent M., Auguste P., Bahain J. J., Falguères C., Gebhardt A., Marguérie D., Molines N., Morzadec H., Yokoyama Y., 1994, A new regional group of the Lower Palaeolithic in Brittany (France), recently dated by electron spin resonance, *C R Acad Sci Paris* 319:155-160.
- Nielsen-Marsh C. M., Ostrom P. H., Gandhi H., Shapiro B., Cooper A., Hauschka P. V., Collins M. J., 2002, Exceptional preservation of bison bones >55 ka as demonstrated by protein and DNA sequences, *Geology* 30:1099-102

DER UMGANG DES RESTAURATORS MIT BIOZID BELASTETEN OBJEKTEN

K. PÜSCHNER

*Freiberuflicher Diplomrestaurator, Hauptstraße 25, 01762 Hartmannsdorf,
karsten.pueschner@t-online.de*

Zahlreiche kunsthistorisch wertvolle Einzelobjekte befinden sich durch die Anwendung von chlororganischen Bioziden auf der Basis von Dichlordiphenyltrichlorethan [DDT], Lindan [γ -HCH] und Pentachlorphenol [PCP] in einem Zustand, der ihre Präsentation in Ausstellungen nicht mehr erlaubt. Gleiches trifft für ortsfeste Kunst- und Kulturgüter in Kirchen und anderen historischen Gebäuden zu. Auch im privaten Bereich ist die zurückliegende Anwendung von giftigen Bioziden eine Gefahr für den Menschen und das Objekt. Daher müssen sich Restauratoren, auch aus eigenem Gesundheitsschutz, nicht selten zuerst mit dem Problem der Entfernung oder Minimierung der genannten Biozide befassen. Möglichkeiten und Grenzen von restauratorisch anwendbaren Verfahren auch mit Blick auf unterschiedliche Materialien werden benannt. Forschungsergebnisse, die hier vorgestellt werden, entstanden in enger Zusammenarbeit zwischen Naturwissenschaftlern und Restauratoren. Sie sollen bei der Auswahl und der restauratorischen Anwendung von Dekontaminationsverfahren eine wichtige Grundlage darstellen. Nach jahrelanger Forschung ist der Durchbruch zur Anwendbarkeit erreicht.

Nach dem bisherigen Stand der Technik sind die mit DDT, PCP oder Lindan belasteten Objekte als Sondermüll einzustufen und nach den gesetzlich dafür vorgeschriebenen Verfahren ordnungsgemäß zu lagern und zu entsorgen. Da eine Entsorgung bei historisch und bautechnisch wertvollen Objekten oder bei Kunst- und Kulturgut nicht in Betracht gezogen wird, muss eine Dekontamination zur Verringerung der Biozidbelastung angestrebt werden. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Beschaffenheit von Objekten (stationär oder beweglich, Materialart, mit oder ohne Farbfassung, Materialmix wie beispielsweise bei Büchern, u.v.m.) erfolgte in den letzten 10 Jahren intensive Forschungsarbeit zur Sondierung von unterschiedlichen Möglichkeiten der Dekontamination und deren Grenzen. Einige Verfahren haben sich als restauratorisch anwendbar und effektiv erwiesen und stehen jetzt vor dem Beginn einer serienreifen Anwendbarkeit.

Bei transportablen Objekten aus Holz (ohne Farbfassung) oder textilen Geweben können Auslaugverfahren mit flüssigen organischen Lösemitteln angewandt werden, welche aber aufgrund der benötigten großen Lösemittelmengen sehr aufwändig sind und die Umwelt erneut belasten. Es ist auch keine vollständige Dekontamination zu erreichen, die zurückbleibenden Biozide verteilen sich neu im Objekt und mit den Lösemittelrückständen können diese wieder an die Oberfläche wandern und neue Biozidausblühungen verursachen. Deshalb ist das in den letzten Jahren für Kunst- und Kulturgut entwickelte Verfahren unter Anwendung von superkritischem Kohlenstoffdioxid eine Alternative. Das unter Druck verflüssigte CO₂ übernimmt die Funktion des Lösemittels, aber nach der Extraktion verbleiben keine Lösemittelrückstände im Objekt. Weiterhin ist eine Dekontamination zwischen 90% bis 100 %

erreichbar. Leider fehlt für dieses Verfahren derzeit noch eine Anlage, welche für eine serienmäßige Behandlung von Kunstgut zur Verfügung steht.

Weiterhin gibt es viele Objekte, die stationär sind, jedoch ihrer Größe nicht in eine entsprechende Anlage passen oder aufgrund ihrer Materialbeschaffenheit für dieses Verfahren ungeeignet sind. Für diese kann man ein Verfahren anwenden, welches mit einem auslaugaktiven System arbeitet. Dieses Entgiftungsmittel enthält mindestens einen Fettlöser, ein Tensid und ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel. Bei der Anwendung nimmt der Fettlöser des Systems die Biozide auf, da sie lipid sind. Diese Bindung bleibt auch dann bestehen, wenn das Entgiftungsmittel mit Wasser unter Bildung einer Emulsion entfernt wird. Vorteil des Verfahrens ist, dass die Emulsionsbildung nicht nur an der Oberfläche abläuft, sondern auch im oberflächennahen Bereich bis zu 3 bis 5 mm tief. Schafft man ein entsprechendes Konzentrationsgefälle zur Oberfläche, beispielsweise mit Vakuum, so kann man bis zu der genannten Tiefe auch eine Abreicherung der Biozide erzielen. Sehr effektiv ist dabei das Vakuumwaschverfahren. Das besondere an diesem Verfahren ist, dass nach der Emulsionsbildung es nicht, wie bei reinen Lösemittelverfahren zum unkontrollierten Kriechverhalten von Lösemitteln kommt. Somit werden die noch in der Tiefe des Materials befindlichen Biozide nicht nachträglich aktiviert und können nicht wandern. Die Dekontaminierung ist an der Oberfläche am stärksten, also in dem Bereich, wo auch die höchste Biozidkonzentration vor der Abreicherung zu finden ist.

UNTERSUCHUNG VON MIGRATIONS- UND OXIDATIONSPROZESSEN IN TINTEN- FRABGESCHÄDIGTEN MANUSKRIP TEN

B. NEKAT¹, O. HAHN², M. WILKE¹, T. WOLFF^{2,3}, B. KANNGIEßER³, W. MALZER³, A. ERKO⁴

¹*Institut für Geowissenschaften, Universität Potsdam, Postfach 601553, 14415 Potsdam,
BettinaNekat@aol.com, max@geo.uni-potsdam.de*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,
oliver.hahn@bam.de, timo.wolff@bam.de*

³*Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin Hardenbergstr. 36,
Sekt. PN 3-2, 10623 Berlin Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik
bk@atom.physik.tu-berlin.de, wolf@atom.physik.tu-berlin.de*

⁴*Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH,
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, alexei.erko@bessy.de*

Zu den bedeutendsten Kulturgütern der Menschheit zählt das Schriftgut. Die Bewahrung und konservatorische Betreuung gehört zu den wichtigsten kulturhistorischen Aufgaben.

Eisengallustinten werden durch Mischen von natürlichem Eisenvitriol mit Gallapfelextrakten in einem wässrigen Medium wie Wasser, Wein, Essig oder Bier hergestellt. Durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff entsteht daraus der schwarze, schwerlösliche Eisen(III)gallat-Komplex. „Ideale“ Eisengallustinten werden nur dann gebildet, wenn Gallussäure und Eisen(II)sulfat im stöchiometrischen Verhältnis von (Fe/Ga = 1:1) gemischt werden. Aufgrund von natürlichen Ausgangsmaterialien und variierenden Rezepturen enthalten historische Tinten jedoch zusätzlich noch organische und anorganische Nebenbestandteile und Verunreinigungen. Hierzu gehören insbesondere weitere Gerbstoffe sowie Kupfer-, Mangan-, Aluminium- und Zinksulfat.

Die variable Zusammensetzung der Tinten (verbunden mit weiteren Faktoren, zu denen insbesondere wechselnde Luftfeuchtigkeit gehört) bewirkt eine Anzahl unterschiedlicher Alterungsmechanismen. Diese können von der Verbräunung oder Verfärbung der ehemals schwarzen Schrift über das Abpulvern der abgebauten Tinte bis hin zu dem stark schädigenden Tintenfraß reichen. Die destruktive Wirkung von Eisengallustinten auf den Schrifträger, Papier und Pergament, beruht auf einer Überlagerung verschiedener chemischer Prozesse. Zwei Abbaureaktionen führen wesentlich zum Zerfall des Schrifträgers; einerseits die Oxidation der Cellulose, katalysiert durch lösliche Übergangsmetallverbindungen, andererseits die saure Hydrolyse der Cellulose durch die bei der Herstellung eingebrachten Säure, bzw. der durch Korrosion freigesetzten Schwefelsäure. Für den Ablauf beider Degradationsmechanismen ist die Anwesenheit von Wasser erforderlich. Beim Tintenfraß überlagern sich diese in individueller Weise und führen so zur hydrolytischen und oxidativen Spaltung der Cellulose. Es wird deutlich, dass die Degradation der Cellulose nicht allein durch Entsäuerungsmaßnahmen alleine nicht gestoppt werden kann, da die katalytische Wirksamkeit der Übergangsmetallionen nicht unterbunden wird. Zudem ist davon auszugehen, dass die schädigenden Ionen durch Migrationsprozesse weiter in die Papiermatrix eindringen und zur Ausbreitung des Tintenfraßes führen.

Zur Erstellung zur Erstellung zukünftiger Restaurierungskonzepte ist die exakte Charakterisierung der verschiedenen chemischen Einflüsse und die daraus resultierende variable Anzahl von Alterungsmechanismen unbedingt erforderlich (Kolar et al 2003).

Mittels kombinierter Mikro-RFA- und Mikro-XANES-Messungen (micro-X-ray absorption near edge spectroscopy) wurden an verschiedenen historischen Manuskripten zerstörungsfreie Untersuchungen zum $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis durchgeführt. Erste XANES-Messungen (Bulska und Wagner 2003) ließen vermuten, dass in tintenfraßgeschädigten Manuskripten in bevorzugten Regionen innerhalb der Tinte Fe^{2+} -Ionen vorliegen, da Fe(II)verbindungen den oxidativen Zerfall katalysieren. Aufgrund der komplexen Struktur des Systems Eisengallustinte / Papier ist davon auszugehen, dass nicht nur die organische Matrix sondern auch weitere anorganische Komponenten das Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beeinflussen. Daher wurden an den gleichen Proben „Mikro-RFA-Mappings“ weiterer Bestandteile (K, Ca, Cu, Mn, Zn) durchgeführt und die Verteilung dieser Elemente mit der des Eisens korreliert. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Fundamentalparameter-Ansatzes (Malzer et al. 2004), der die wichtigsten Parameter (Inhomogenität, Schichtdicke, Eindringtiefe der Tinte, Absorptions- und Selbstabsorptionsphänomene) der Tinte berücksichtigt und dafür den Fingerprintwert W als relative Konzentration eines bestimmten Elements in Relation zu Eisen angibt.

Es zeigt sich, dass die Verteilung der Nebenkompenten (z.B. Zn oder Cu) nicht immer mit der Verteilung von Eisen korreliert ist. So wurde an einem Manuskript festgestellt, dass diese Nebenbestandteile häufiger in den Außenbereichen der Tintenflecke vorkommen, sodass hier anzunehmen ist, dass die Mobilität von Nicht-Fe-Ionen in das Papier größer ist als die der Fe-Ionen. In anderen untersuchten Originalproben konnten heterogene Verteilungen von Mn, Cu und Zn innerhalb der Tinte ermittelt werden, so dass keine bevorzugte Migrationsrichtung zu erkennen ist (Kanngießer et al). Aus diesen sehr unterschiedlichen Erkenntnissen lässt sich der Schluss ziehen, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern insbesondere die Lagerungsbedingungen der Objekte wesentlichen Einfluss auf die Ionenbeweglichkeit haben.

Mit micro-XANES-Messungen an tintenfraßgeschädigten Manuskripten mit unterschiedlichem Erhaltungszustand wurde das Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in vergleichbaren Bereichen der jeweiligen Tinte ermittelt. Näherungsweise wurde diesem Wert die Lage des Wendepunktes der Absorptionskante zugeordnet. Es zeigte sich, dass in gering geschädigten Manuskripten das Verhältnis der Oxidationsstufen im Rahmen der Messgenauigkeit überall identisch ist, während es sich in stark tintenfraßgeschädigten Originalen in einzelnen Bereichen signifikant unterschied. Die Ergebnisse bestätigten in Übereinstimmung mit früheren Messungen, dass der Fe^{2+} -Gehalt der Tinte ein chemischer Indikator für die Entwicklung des Tintenfraß ist, d.h. je höher das Verhältnis, desto größer ist dementsprechend das Gefahrenpotential der Tinte, die sie umgebende organische Matrix oxidativ zu schädigen. Die Messungen deuten ferner darauf hin, dass Kupfer einen wesentlichen Anteil bei der oxidativen Spaltung der Papiermatrix besitzt.

Basierend auf diesen Erkenntnissen, die durch Messungen an rekonstruierten Mustern bestätigt werden konnten, wurde der Einfluss eines Restaurierungsprozesses auf die Elementverteilung und den Oxidationszustand der Fe-Ionen untersucht. Es handelte sich um ein nichtwässriges Entsäuerungsverfahren, das hier zur Anwendung kam. Bemerkenswert ist die Änderung lokaler Elementkonzentrationen durch die Behandlung. Weiterhin ergab der Vergleich der micro-XANES-Spektren (innerhalb der Messgenauigkeit), dass die nichtwässrige Entsäuerung keinen signifikanten Effekt auf die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Relation hat.

Die hier dargestellten Ergebnisse geben weitere Einblicke in die komplexen Reaktionsabläufe der Schädigung von Handschriften durch Tintenfraß. Sie verdeutlichen jedoch auch die Wichtigkeit der naturwissenschaftlichen Begleitung restauratorischer Prozesse, um nachhaltige Konzepte zur Erhaltung von Kunst- und Kulturgut zu entwickeln

Kanngießer, B., Hahn, O., Wilke, M., Nekat, B., Malzer, W., Erko, A : *Investigation of Oxidation and Migration Processes of inorganic Compounds in Ink Corroded Manuscripts* , accepted for publication in : *Spectrochimica Acta B*

Malzer, W., Hahn, O., Kanngießer, B.: *A fingerprint model for inhomogeneous ink paper layer systems measured with micro X-ray fluorescence analysis*, *X-Ray Spectrometry* (2004) in press.

Kolar, J., Strlic, M., Budnar, M., Malesic, J., Selih, V.S., Simcic J.: *Stabilisation of corrosive iron gall inks*, *Acta Chim. Slov.* (2003)

RUBIDIUM-KRONENETHER IN ÄGYPTISCHER ARCHÄOLOGIE, KUNST UND KONSERVIERUNG: EIN NEUER WEG ZUR SCHONENDEN ABNAHME VON GEALTERTEN SCHUTZÜBERZÜGEN

U. HILFRICH, U. WESER

*Anorganische Biochemie, Physiologisch-Chemisches Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Hoppe-Seyler Straße 4, D-72076 Tübingen,
e-mail: uwe.hilfrich@uni-tuebingen.de; ulrichweser@uni-tuebingen.de*

Um wertvolles Kulturgut vor Schaden zu bewahren hat die Entwicklung neuer, schonender Konservierungsmethoden zur Reinigung (Hilfrich und Weser 2003) und/oder Abnahme von Oberflächenschutzfilmen oder –Dünnung hohe Priorität. Der Firnis bildet die letzte abschließende Schicht auf Skulpturen, Gemälden darunter auch Mumienportraits und schützt es vor mechanischen und atmosphärischen Einwirkungen. Eine Firnisabnahme wird durch Vergilbung, Vernetzung, Craquelé oder Krepierung des Oberflächenschutzes von Zeit zu Zeit erforderlich. Gealterte Ölfirnisse sind in den gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Besitzt das Malbindemittel ähnliche Eigenschaften wie der Firnis oder ist es sogar noch leichter löslich, so wird die Firnisabnahme zu einer kaum zu bewältigenden Aufgabe. Neben einigen Harzfirnissen enthält ein getrockneter Ölfirnis zahlreiche Esterbindungen, die sich durch alkalische Verseifung in kleinmolekulare, wasserlösliche Bruchstücke spalten lassen.

Ein neues Konzept zur alkalischen Firnisabnahme, basierend auf den Grundsätzen: Großmolekulares Lösungsmittel; starke Base; großes Gegenkation, wurde entwickelt (Wunderlich *et.al.* 2003).

Als Reagenz zur schonenden und kontrollierten Firnisabnahme wird Rubidiumhydroxid an einen makromolekularen Träger gebunden. Hochmolekulares Polyethylenglycol-400 wurde dazu als geeigneter Komplexbildner verwendet. Der großmolekulare Polyalkohol vermag dieses Alkaliion kronenetherartig zu komplexieren (Abb. 1). Diese hochmolekulare Base reagiert an der Firnisoberfläche und wird daran gehindert, in tieferliegende Firnis- oder Malschichten zu diffundieren. Die alkalischen Kronenether-Polyethylenglycol-Lösungen ermöglichen im Gegensatz zu gleichkonzentrierten wässrigen oder alkoholischen Lösungen, einen langsamen Firnisabbau von der Oberfläche her (Hilfrich und Weser 2004).

Die hohe Viskosität der Lösung sowie das große Polyethylenglycol verlangsamen die Diffusion und Konvektion der Firnisabbauprodukte. Auf diese Weise hat der Restaurator die Möglichkeit, den Firnisabbau durch langsames oder schnelles Bewegen der Reaktionslösung (Abrollen mit Wattestäbchen oder einem Spatel aus Polypropylen), zu steuern. Die braun-orange gefärbten Spaltprodukte der jeweiligen Polyesterfirnisse werden in überschüssigem Polyethylenglycol gelöst.

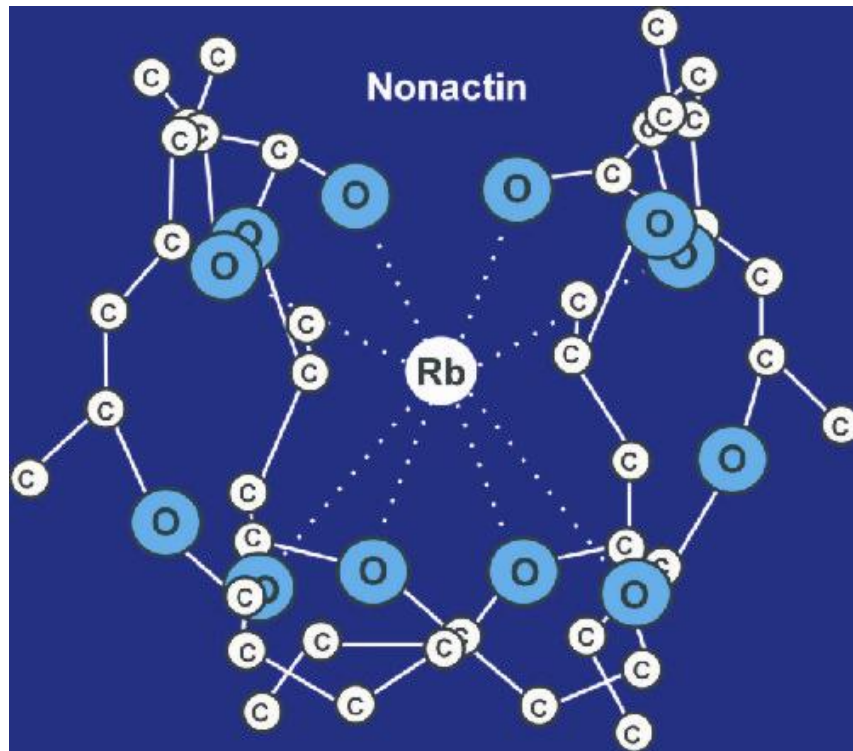


Abb. 1: Struktur einer Rubidium Antibiotikum (Nonactin) Koordinationsverbindung als Beispiel eines biologischen Alkaliion kronenether artigen Komplexes.

Der Vorteil dieser Methode besteht im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren mit organischen Lösungsmitteln darin, dass die Firnisspaltung nur an der Firnisoberfläche erfolgt. Soll der Prozess kurzzeitig abgebrochen werden, so kann der Alkaliionen-Kronenether durch rasche Zugabe von in Polyethylenglycol gelöster hochmolekularer Polyacrylsäure neutralisiert und deaktiviert werden. Nach Beendigung der Reinigung wird die Lösung abgenommen. Verbleibende Reste der alkalischen Reaktionslösung werden durch einen anschließenden Reinigungsprozess entfernt (Abb. 2). Tieferliegende Mal- oder Firnissschichten werden nicht angegriffen, auch wenn sie sich chemisch nicht von dem abzubauenen Firnis oder der Übermalung unterscheiden. Der Verbleib von Rubidium-Kronenether bei der alkalischen Firnisabnahme lässt sich durch die Markierung der Lösungen mit radioaktivem Rubidium-86 verfolgen.



Abb. 2: Firnisabnahme von einem 17. Jahrhundert Ölgemälde (Courtauld Institute of the History of Art London, UK.) mit der kronenetherartigen Verbindung Rubidium-Hydroxid / Polyethylenglycol. Die mikroskopische Kontrolle des gereinigten Bereichs ergab keine erkennbaren Änderungen auf der Maloberfläche.

Nach mechanischem Abwischen verbleiben 2.5 %, nach einer Nachreinigung sind nur noch 0.8 % der ursprünglichen Rubidium-Konzentration auf der Maloberfläche. Die mikroskopische Kontrolle des gereinigten Bereichs ergab keine erkennbaren Änderungen auf der Maloberfläche

Diese Untersuchungen wurden dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen von der Stiftung Landesbank Baden-Württemberg, Kunst und Kultur (LB≡BW 200 1040129), und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (We 401/45) gefördert.

Wunderlich, C.-H., Hilfrich, U. and Weser, U., 2003, Schonende Abnahme von gealterten Leinölfirnissen. *Restauro* **1**, 46-54.

Hilfrich, U., Taylor, H. and Weser, U., 2004, Alkali ion crown ether in art and conservation: The applied bioinorganic approach. *Bioinorganic Chemistry and Application*, (in press).

Hilfrich, U. and Weser, U., 2004, Rubidium hydroxide polyethylene glycol crown ether in the conservation of Old Master paintings. *Archaeometry*, (in press).

Hilfrich, U. and Weser, U., 2003, The cleaning of varnish coated paint surfaces by ammonium citrate. *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung* **7**, 85-94.

ÖFFENTLICHER ABENDVORTRAG

DER GESCHMIEDETE HIMMEL: ARCHÄOMETALLURGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DER HIMMELSSCHEIBE VON NEBRA

E. PERNICKA

Institut für Archäometrie, TU Bergakademie Freiberg

Seit dem 11. März 2002 ist das Landesmuseum für Vorgeschichte Halle (Saale) im Besitz eines der bedeutsamsten Schlüsselfunde zur alteuropäischen Kultur- und Geistesgeschichte. Es handelt sich um eine ca. 31 cm große und 2,1 kg schwere Bronzescheibe mit einem Bild aus Goldblechen. Dargestellt sind Himmelskörper und Gestirne bzw. Sternbilder sowie vielleicht ein Boot, das über das Firmament zieht. Zweifelsohne verknüpft das Bild mythische Vorstellungen (Himmelsboot) und komplexe Himmelsphänomene. Die konkreten Sternkonstellationen basieren auf exakten astronomischen Beobachtungen. Es ist die erste bekannte Darstellung exakt beobachteter Gestirne überhaupt. Zusammen mit dieser Scheibe wurden zwei Schwerter, zwei Äxte, zwei Armspiralen und ein Meißel gefunden, die ebenfalls für die Zeitstellung ungewöhnliche Bearbeitungsmerkmale aufweisen. Sie datieren den Hortfund auf ca. 1600 v. Chr.

Die naturwissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigten sich zunächst mit der Echtheit des Fundmaterials. Es wurden die herstellungstechnischen Merkmale, die chemische Zusammensetzung, die Phasenzusammensetzung der Korrosionsschicht und die Radioaktivität des Metalls für die Beurteilung herangezogen. In Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Archäologie, dem Landeskriminalamt von Sachsen-Anhalt, der Bundesanstalt für Materialprüfung sowie dem Forschungszentrum Rossendorf wurden eine Reihe von Analysemethoden angewandt, um die Herstellungstechnik und mögliche Herkunft der Metalle zu ermitteln.

Posterpräsentationen

MIKROBEREICHSANALYSE SOGENANNTER "CLINKER" AN LEICHENBRÄNDEN AUS BRANDGRÄBERN

A. KRONZ¹, N. SCHÄFER¹, B. GROßKOPF²

¹*Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August Universität Göttingen (GZG), Abt. Geochemie,
akronz@gwdg.de, nadine.schaefer7@web.de*

²*Institut für Zoologie und Anthropologie der Universität Göttingen, Abt. Historische Anthropologie
und Humanökologie, birgit.grosskopf@biologie.uni-goettingen.de*

Für einen Zeitraum von ca. 1500 Jahren stellten Brandbestattungen die vorherrschende Funeralpraktik dar. Grabbeigaben sind neben den verbrannten Resten des Toten ein wichtiges archäologisches Archiv dieser Zeitabschnitte. Branddeformierte Gegenstände stellen die Geschichtswissenschaften jedoch vor die Schwierigkeit, aus der Menge und Art der doch stark veränderten Reste z. B. auf den sozialen Status des Verstorbenen zu schließen. Aussagen zu den Parametern einer Verbrennung, wie erreichte Temperaturen oder der Einwirkdauer des Feuers, sind bisher über Ansätze nicht hinausgekommen (Leineweber 2003).

Bei der anthropologischen Bearbeitung von Knochenresten aus Leichenbrand fallen gelegentlich millimeter- bis fast zentimetergroße Schmelzbereiche auf, die erstmals von Wells (1960) als "Clinker" bezeichnet, verschiedene Deutungen in der Literatur erfahren haben (Schutkowski et al. 1987, Herrmann 1976, Henderson 1987). Henderson (1987) führte für diese aus einer Schmelze entstandenen Produkte die zweckmäßige Bezeichnung Kremationsschlacke ein. Die Untersuchung dieser Schmelzprodukte erfolgte jedoch bisher entweder nur pauschal (Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgendiffraktometrie) oder beschränkte sich auf halbquantitative Mikrobereichsanalytik (REM).

Potentielle anorganische Stoffgruppen, die überhaupt zur Bildung von Schmelzen führen, können wie folgt unterteilt werden:

1. intentionelle (rituelle) Beigaben oder Trachtbestandteile der Stoffgruppen Metall, Keramik, Glas und Glasur, deren Vorhandensein weitgehend durch das Verbrennungsritual bestimmt wird.
- 2.a) unbeabsichtigte immer vorhandene -unvermeidbare- anorganische Stoffe wie Holzaschen aus dem Brennmaterial und das Knochenmaterial selbst.
- 2.b) unbeabsichtigter Eintrag von Materialien, welcher eine gewisse Zufälligkeit aufweist, oder aber durch bestimmte Verfahrensweisen im Kremationsprozess bestimmt wird. Dazu sind Verunreinigungen zu rechnen, wie sie durch Kontamination des Brennmaterials eingetragen werden können oder z.B. durch Bodenkontakt im Glutbett entstehen können.

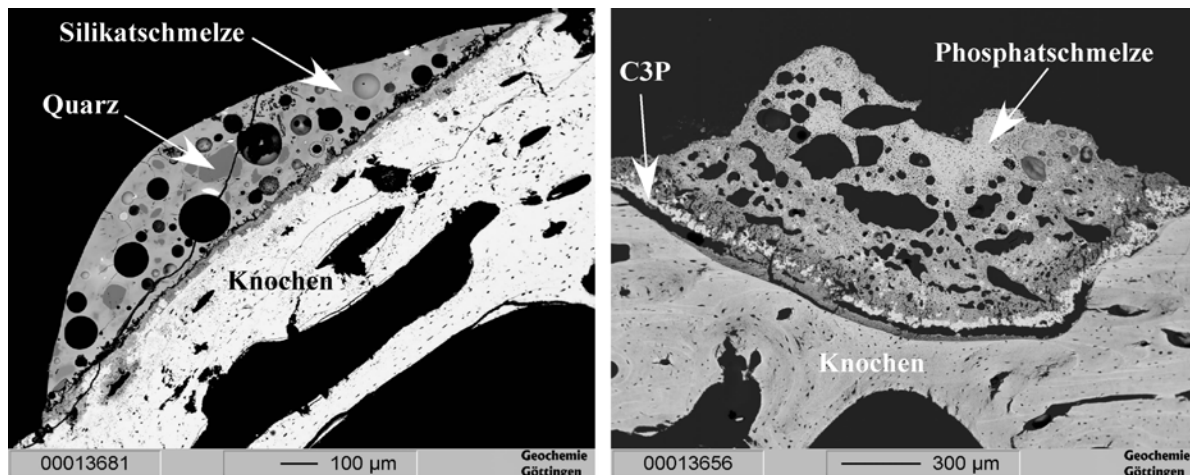
Das Untersuchungsmaterial stammt aus einem Gräberfeld der Lausitz-Kultur aus dem Stadtbereich Cottbus, etwa 2,5 km westlich der Spree. Zeitlich können die Befunde der Spätbronze- bis frühen Eisenzeit (späte Urnenfelderzeit, Hallstatt B, ca. 900-800 v. Chr.) zugeordnet werden⁶. Zur Analyse gelangten acht Proben aus fünf Befunden. Analysiert wurden verschiedene Schmelzperlen von grüner

⁶ Die anthropologische Bearbeitung erfolgte durch B. Großkopf. Herrn A. Gramsch ist für die Bereitstellung des Materials und der Bodenproben an dieser Stelle sehr zu danken.

und braun-schwarzer Farbe. Sie treten an Knochensubstanz anhaftend, in diese tief eingebrannt oder isoliert auf.

Geeignete, rechtwinklig zur Probenoberfläche geschnittene, polierte Knochen-Schmelze-Fragmente wurden mit lichtoptischen Methoden dokumentiert. Die chemische wellenlängendispersive Mikrobereichsanalyse erfolgte mit der Elektronen-Mikrosonde (Gerätetyp JEOL JXA 8900RL, Abt. Geochemie des GZG). Diese Methode erlaubt es, neben den rasterelektronenmikroskopischen Bildverfahren vollquantitative Analysen in lateralen Auflösungen von unter fünf Mikrometern durchzuführen. Analysiert wurden Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Ba, um die Phasen und den Stoffbestand hinreichend genau zu quantifizieren. Bodenmaterial aus den Fundbereichen wurde mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WD-RFA) pauschalchemisch untersucht.

Die Kremationsschlacken aus diesem einen Fundkomplex stellen Produkte aus unterschiedlichen physiko-chemischen Prozessen dar. Grundsätzlich lassen sich zwei Typen von Aufschmelzungen nachweisen: silikatische Schmelzen und Phosphatschmelzen.



Links: Silikatschmelze mit residualen Phasen Quarz, Feldspat (grau) und Erz (weiß). Am Kontakt zum Knochen bildet sich eine Reaktionszone, ohne dass dieser schmilzt. Rechts: In die Knochensubstanz eindringende "Reaktionsschmelze" mit Ausscheidungen von C3P nahe am Kontakt.

Die heterogen zusammengesetzten silikatischen Schmelzen beinhalten residuale Minerale wie Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas, aber auch häufige akzessorische Phasen, wie sie typischerweise im sedimentären Milieu vorkommen: Zirkon, Monazit und Rutil (Abbildung, links). Damit ist unzweifelhaft belegt, dass es sich um partielle Schmelzen von Bodenmaterial handelt. Der hohe Alkaligehalt und weitere schmelzpunktsenkende Elemente lassen Temperaturen unter 900°C abschätzen. Die Calcium- und Phosphatgehalte, sowie das Ca/P-Verhältnis sprechen gegen eine maßgebliche Beteiligung von Knochensubstanz bei der Bildung der Schmelzen. Es entsteht keine "Knochenschmelze" im eigentlichen Sinn. Eine silikatische Schmelze der gefundenen Zusammensetzung wirkt somit nicht unmittelbar "knochenauflösend". Der Kontakt silikatischer Gläser auf dem Knochen bewirkt jedoch eine Elementmobilisation, die sich in einer Anreicherung von Fe, Al und Si im Bereich von 100-200 µm in der unterlagernden Knochensubstanz äußert, und damit auch deren Erhitzung beweist.

Phosphatschmelzen dringen hingegen in die thermisch beeinflusste Knochensubstanz ein und lösen diese auf. Die schmelzpunktsenkende Wirkung ist den deutlich erhöhten Gehalten an Na_2O , K_2O , Al_2O_3 und SO_3 zuzuschreiben, während SiO_2 nur in geringer relativer Menge in diesen Schmelzen gelöst wird. Obwohl zu vermuten wäre, dass der überwiegende Teil der reaktiven Elemente aus der Brennstoffasche stammt (Na_2O , K_2O , MgO), zeigt eine Berechnung der Elementbilanz eine deutliche Beteiligung der silikatischen Teilschmelzen an. Der Mechanismus kann als "Reaktionsschmelzen" beschrieben werden. Maßgeblich erfolgt die Reaktion durch die Bildung einer Reaktionsfront, die α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - NaCaPO_4 - $(\text{Mg,Fe})_2(\text{PO}_4)_3$ -Mischkristalle ("C3P") ausscheidet (Abbildung, rechts). Während die vorhandene C3P-Phase den Hochtemperaturprozeß beweist, ist die restliche Phosphatschmelze, die vermutlich ursprünglich als Glas erstarrte, durch die lange Bodenlagerung sehr stark alteriert. Die Wasseraufnahme ging vermutlich mit einer Elementmobilisation einher, das Ca/P-Verhältnis entspricht dennoch exakt der des Knochenapatits.

Im Fall der silikatischen Schmelzen ist die Herkunft der schmelzebildenden Ausgangsmaterialien klar aus dem begleitenden feldspathaltigen Bodenmaterial abzuleiten. Der Boden schmilzt dabei nur teilweise unter Hinterlassung residuärer Minerale, wie Quarz, Feldspäte und einiger inerte Phasen (Zirkon, Monazit, Rutil, Spinell). Der Chemismus der Schmelzen läßt sich sinnvoll aus den analysierten Böden ableiten. Es ergeben sich keinerlei Hinweise auf stoffliche Beiträge aus Glas- oder Metallbeigaben (Schmuck, Waffen), die charakteristische Zusammensetzungen der Schmelzen hinterlassen würden.

Die Frage wie das Knochenmaterial in Kontakt mit dem Boden kam, muß hier offenbleiben. Die Temperaturverteilung in einem Scheiterhaufenfeuer macht es jedoch wahrscheinlich, dass das Bodenmaterial von oben in das Feuer gelangte, entweder aus "verunreinigtem" Brennstoff (z.B. Wurzelstöcke) oder durch ein beabsichtigtes "Ablöschen" des Brandes mit Bodenmaterial.

Literatur:

LEINEWEBER, R. (2003): Brandneu; Verbrennung auf dem Scheiterhaufen – oder – Studie über branddeformierte Beigaben aus Brandgräbern der römischen Kaiserzeit Innergermaniens. Experimentelle Archäologie in Europa, 1.

HENDERSON, J., JANAWAY, R., RICHARDS, J. (1987): A curious clinker. Journal of Archaeological Science 1987, 14, 353-365.

HERRMANN, B. (1976): Experimentelle und theoretische Beiträge zur Leichenbranduntersuchung. Homo 27, 114-118.

SCHUTKOWSKI, H., HUMMEL, S., NITSCH, K.-H., HERRMANN, B. (1987): Struktur und Elementanalysen sogenannter Clinker aus Brandgräbern. Archäologisches Korrespondenzblatt 17, 1987.

WELLS, C. (1960): A study of cremation. Antiquity 24, 29-37.

ARCHAEOLOGICAL AND SCIENTIFIC ANALYSES OF EARLY MEDIEVAL CERAMICS IN AUSTRIA: A CASE STUDY – ZILLINGTAL (BURGENLAND, EAST-AUSTRIA)

H. HEROLD

*Institut für Ur- und Frühgeschichte and Vienna Institute of Archaeological Science, Universität Wien
Franz Klein Gasse 1, A-1190 Wien, e-mail: hajnalka.herold@univie.ac.at*

The site

The cemetery of Zillingtal consisting of 797 graves is the largest Avar cemetery in Austria. The burials took place from about 630/650 AD until about 800/820 AD. Ceramic vessels were found in about 90% of the graves, usually one vessel per grave. The structure of the cemetery and the metal finds ensured the possibility of an independent cross-referencing of the dating of the examined ceramic vessels.

The Avar settlement of Zillingtal was discovered about 500 m southeast of the cemetery with the help of field surveys. The excavated section of the settlement includes a Roman Villa with destruction layers and postholes from the Avar period. It also contains remains of a building with post-construction, some pits and iron smelting furnaces from the same age (in the vicinity of the Villa).

Goals and methods of the ceramics analysis in Zillingtal

The lack of adequate resolution in dating Avar ceramics seriously restricts the development of research on this period, thus the main goal of the investigations on the ceramics of Zillingtal was to establish a detailed chronological framework for the interpretation of these finds. On the basis of examinations of both the settlement- and cemetery ceramics two main types of ceramics could be separated: hand modelled pottery and pottery turned on a slow wheel. These two main groups can be very well distinguished macroscopically as well as in thin section, consequently the investigations concentrated on working out the means of dating within these groups. It was furthermore intended to identify the clay sources used, to characterise the technologically significant features of the investigated ceramic-fabrics and to develop ideas about the function of the investigated vessels.

The scientific analyses of the ceramics of Zillingtal included thin section analysis and X-ray diffraction analysis. These examinations are among the first scientific investigations carried out on Avar ceramics. In order to achieve a better understanding of the structure and methods of Avar pottery, the scientific methods were supplemented with clay sampling, as well as with laboratory- and field experiments. The combination of more scientific methods and the integration of experimental archaeology into the investigations represent a novel approach in the research of the early medieval ceramics from the region. From among the results of the investigations on the ceramics of Zillingtal the aspect of chronology is summarised below.

The chronological groups of the Zillingtal ceramics

Ceramics turned on a slow wheel

The ceramic vessels turned on a slow wheel were divided into three groups on the basis of macroscopic features and thin section analysis. All three groups could be characterised by a unique set of macroscopic and microscopic features, which made it possible to include all slow wheel turned vessels in the analysis and also to obtain a basis for dating the features excavated at the Avar settlement of Zillingtal. The mapping of the three groups of the slow wheel turned ceramics in the cemetery has proven their chronological relevance.

- The first group consists of vessels with a smooth, glimmering surface in reddish brown colours (Munsell HUE 7,5R 3/2-3/3, dark reddish brown). The shape of vessels can be manifold, from oblong to spherical; this is the most variable group of the slow wheel turned ceramics in Zillingtal concerning the vessel shape. The profiles of the vessels are rather smooth; the edge of the rims is rounded or cut off in an angle of about 45°. An incised vertical bunch of lines as a decoration is only characteristic of this group. An impression from the axis of the potter's wheel on the bottom of the vessels is very rare.

In thin section these vessels show an unoriented structure, the non-plastic components make up about 25-30 Vol% of the ceramics and they can be divided into two size classes. Voids are mostly rounded and have no special orientation.

- The vessels of the second group have a rough, coarse grained surface; the profile of the vessels has a stronger relief, the rims have a cut off edge. The colour of the vessels varies from reddish brown (Munsell HUE 7,5R 3/2-3/3, dark reddish brown) to orange brown (Munsell HUE 2,5YR 4/4-4/6 dull reddish brown, reddish brown). The shape of the vessels' body is usually elongated. A decorative ornament characteristic only for this group is a bunch of wavy lines made up of individual semicircular arcs. On the bottom of the vessels the impression of the axis of the potter's wheel can be seen in some cases.

In thin section the non-plastic components make up 25-30 Vol% of the ceramics, the particles show a well oriented structure. The non-plastic components consist mainly of larger particles; the voids are elongated and are aligned parallel to the wall of the vessels.

- The third group consists of vessels with a vertically cut of rim, a spherical body and a rough surface. The colour of the vessels is orange brown (Munsell HUE 2,5YR 4/4-4/6 dull reddish brown, reddish brown). The so called "fishbone" decorative element is first of all characteristic of this group. The impression of the axis of the potter's wheel on the can be seen relatively often.

In thin section this groups shows a moderate orientation of the non-plastic components. The non-plastic components are smaller than in the second group and are relatively well sorted. The void-structure is less compact than in the second group, the voids show a "mean value" between the round voids of the first group and the elongated voids of the second group.

On the basis of the mapping of the above three ceramic groups in the cemetery of Zillingtal the first group can be dated to the second half of the Middle Avar Period and the first third of the Late Avar Period (ca. 660-720 AD), the second group can be dated to the second third of the Late Avar Period (ca. 720-760 AD), the third group to the final phase of the Late Avar Period (ca. 760-800/820 AD).

Hand modelled ceramics

The hand modelled ceramic vessels of Zillingtal can be divided into four groups on the basis of macroscopic criteria and thin section analysis. From among the macroscopic features are first of all the composition of the ceramic paste and the colour (as a marker of firing conditions) are chronologically significant; it was very important to recognise that morphological criteria (on contrary to the slow wheel turned ceramics) play only a secondary role. The hand modelled ceramics of Zillingtal show a stronger variance and greater differences between single vessels than the slow wheel turned ceramics. The mapping of the four groups of hand modelled ceramics in the cemetery of Zillingtal has shown that these groups are (similarly to the groups of the slow wheel turned ceramics) chronologically relevant. The mapping has also lead to the conclusion that in the first phase of the cemetery, at the end of the Early Avar Period and at the beginning of the Middle Avar Period (ca. 630-660 AD) there were only hand modelled vessels used, these are represented by the first group of the hand modelled ceramics. The groups 2-4 of the hand modelled ceramics are approximately parallel in time to the groups 1-3 of the slow wheel turned ceramics respectively.

Summary

As ceramics are the only datable finds excavated at both sites, their analysis enabled establishing a connection between the Avar cemetery and settlement in Zillingtal. Based on the investigations of the ceramic vessels of Zillingtal it was for the first time possible to define detailed dating criteria for both slow wheel turned and hand modelled Avar ceramics and to include the whole bulk of ceramic finds in the analysis. The chronological analysis made it possible to establish a dating not only for the overwhelming majority of the graves (without ceramics analysis only the graves rich in metal finds can be dated), but also for the features excavated at the settlement.

As a next step it should be attempted to provide similar in-depth analyses of Avar ceramics excavated at different sites in order to be able to consider regional differences in the structure of Avar ceramic-production. On the long term these investigations can and should contribute to a more differentiated perception of the archaeological remains of the Avars and will help to draw a more sophisticated picture of the Avar Empire, first of all in terms of its hitherto not very well known organisational/regional units and economic structures.

UNTERSUCHUNGEN AN HISTORISCHEN ZISTERNEN AUF DER INSEL PANTELLERIA

M. SCHWOTZER¹, J. GLOWACKY¹, A. GERDES^{2,1}, R. NÜESCH¹

¹*Institut für Technische Chemie – Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe*

²*Professur für Bauchemie, Fachhochschule Karlsruhe – Hochschule für Technik, Karlsruhe*

Die Insel Pantelleria ist aufgrund ihrer strategischen Bedeutung bereits seit dem Neolithikum besiedelt. Im weiteren Verlauf der Geschichte wurden durch die Phönizier, Karthager und Römer weitere Siedlungen gebaut. Ausgrabungen haben gezeigt, dass bei diesen Bautätigkeiten auch eine Vielzahl von Zisternen auf der Insel erstellt wurden, die teilweise bis heute im Gebrauch sind. Die Innenflächen dieser in den porösen Vulkanboden gegrabenen Zisternen sind mit abdichtend wirkenden Mörteln ausgekleidet. Im Rahmen von werkstoffwissenschaftlichen und geochemischen Untersuchungen soll die Herkunft der Rohstoffe geklärt werden und welche Zusammensetzung diese Mörtel haben. Weiterhin sollen Werkstoffeigenschaften, welche die Funktionsfähigkeit und die Dauerhaftigkeit dieser Beschichtungen bestimmen, charakterisiert werden. In diesem Beitrag werden die ersten Ergebnisse zur Zusammensetzung und zum Gefüge vorgestellt. Durch diese Untersuchungen sollen auf der einen Seite die Ergebnisse der archäologischen Grabungen ergänzt, auf der anderen Seite durch Vergleich mit modernen Trinkwasserbeschichtungen die Basis für die Entwicklung moderner, optimierter Beschichtungen gelegt werden.

**EARLY MEDIEVAL WINDOW GLASS FROM SION,
SOUS-LE-SCEX (VALAIS) AND MÜSTAIR (GRAUBÜNDEN):
COMPOSITION, MANUFACTURE AND DESIGN**

C.M. KESSLER, S. WOLF

*Centre Suisse de Recherche et d'Information sur le Vitrail, Romont, Suisse
Département de Géosciences, Minéralogie, Université de Fribourg, Suisse
cmkessler@tiscalinet.ch, sophie.wolf@unifr.ch*

Approximately four hundred fragments of coloured window glass, dating to between the late fifth and early sixth century AD, have been unearthed in the early Christian funeral chapel of Sion, Sous-le-Scex. More than two thousand fragments of coloured window glass and a considerable amount of glass production residues have been unearthed in the monastery of St. Johann at Müstair. The monastery was probably founded by Charles the Great in the 8th century AD. The original Carolingian church and the remains of the early monastery are part of the UNESCO world cultural heritage. The window glass probably belongs to the earliest construction phase of the monastery and therefore date to between 754 and 858/59 AD.

The discovery of coloured window glass of this early date and of such large volume is exceptional. Moreover, the period concerned is at the convergence between Roman and early medieval glass making traditions. The Swiss findings, therefore, represent a significant link in the history of glass making in Europe. A detailed study of shapes, colours and chemical composition of the glass fragments provided information on the raw materials used in the production, its trade routes, the production processes and the overall appearance of these early glass windows. The preliminary results of the chemical and the technological investigations showed that while most of the window glass was produced using recycled glass, particularly as a colouring agent, some of the panes were made of essentially unmodified material from production centres in the Near East. The results taken together seem to confirm that raw glass from this region was widely traded and used until early medieval times. The artisans at Sion and Müstair were apparently still making use of the highly developed techniques of Roman glass production. The colour spectrum, manufacture and design of the windows, however, suggest that they represent early examples of ornamental stained-glass windows.

LEAD ISOTOPE RATIOS AS INDICATORS FOR LOCAL PRODUCTION OF ROMAN LEAD PRODUCTS FROM MAINZ (GERMANY)

S. DURALI¹, Y. LAHAYE¹, G. BREY¹, H.-M. v. KAENEL², A. HEISING²,
G. RUPPRECHT³, J. DOLATA³

¹*Institut für Mineralogie, Senckenberganlage 28, 60054 Frankfurt am Main
durali@em.uni-frankfurt.de*

²*Seminar für Griechische und Römische Geschichte, Grüneburgplatz 1, 60323 Frankfurt*

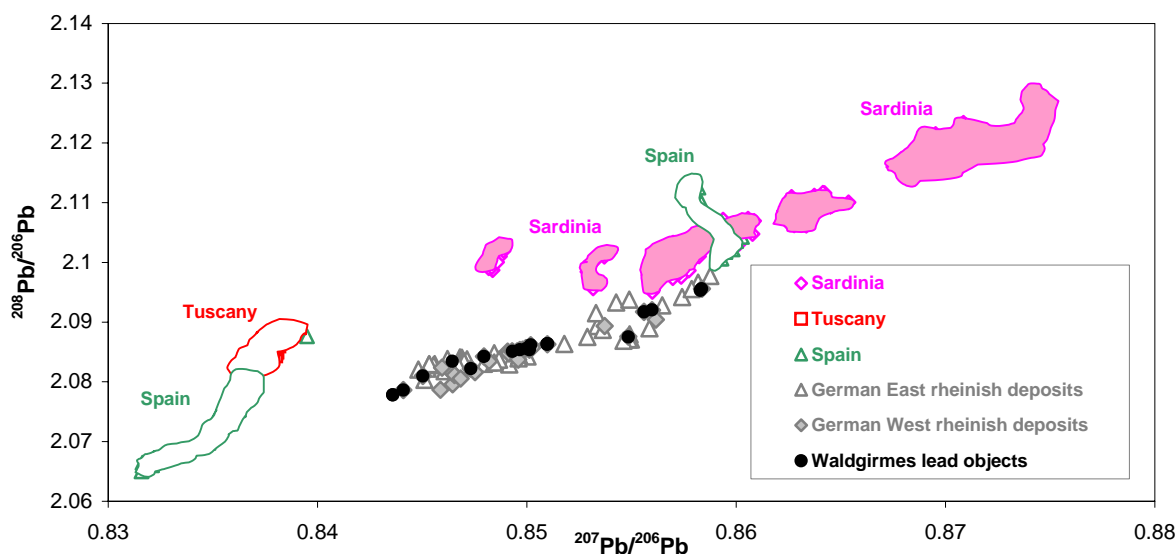
³*Landesamt für Denkmalpflege, Große Langgasse 29, 55116 Mainz*

High precision lead isotope analysis by multi-collector-inductively coupled plasma mass spectrometry have been applied to the investigation of Roman objects from Mainz and its surrounding to obtain information on the pattern of Roman mining activity and ore processing in Germany. Measurements from the Siegerland, Eifel and Lahn-Dill area in Germany were made and supplemented with data from the literature to create a data bank of lead isotope ratios of European deposits. The lead isotope signatures for central European and British ore deposits fall between the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios of Sardinia and southwest Spain and those from southeast Spain and Cyprus (Fig.1). We determined the isotope ratios of lead products from:

- 1) Waldgirmes, an early and short lived Roman settlement (until 9 A.D.) east of the river Rhine;
- 2) A Roman workshop in Mainz active from early in the first century until around 90 A.D.;
- 3) Lead water pipes and lead filling for clamps from Mainz and its surrounding

Waldgirmes is located in Germany, 50 km north of Frankfurt. This Roman military was established camp at the beginning of the first decade A.D. east side of the Rhine, and the later Limes. The Romans hoped to create a new province, which would form a base for their activities in an area dominated by the Germanic tribes. Numismatic evidence suggests that the settlement was destroyed around 9 A.D.

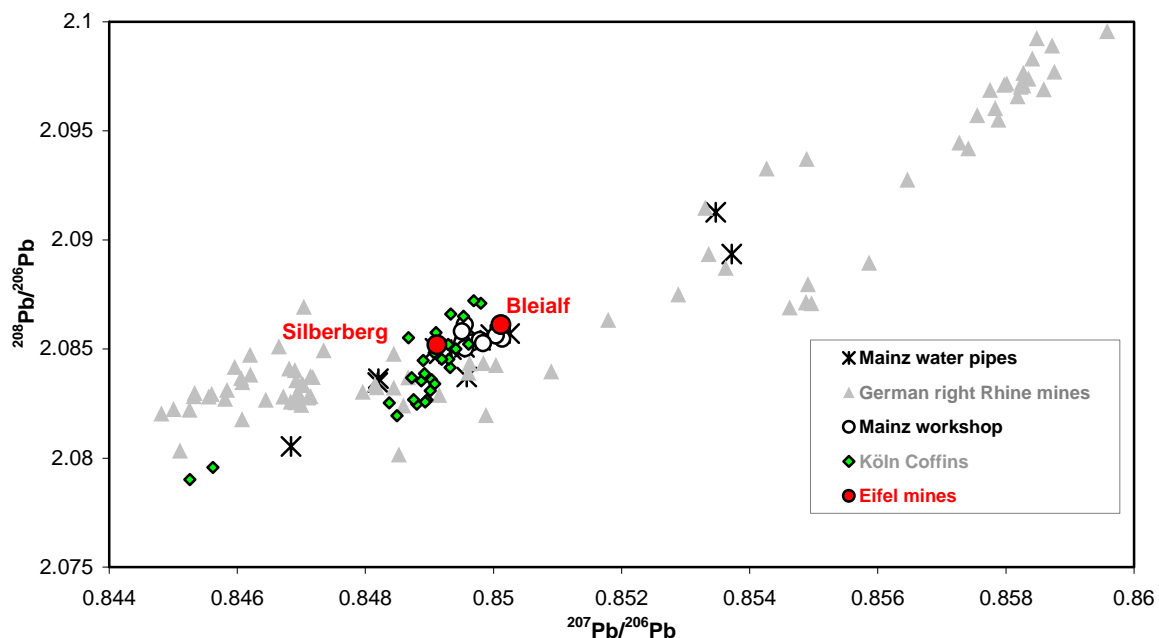
Figure 1: Lead isotope ratios of lead ores from the Rheinische Schiefergebirge, Roman lead objects from Waldgirmes compared with those of Mediterranean ores



Both laser ablation and ICP solution mass spectrometry was used to analyze more than 20 lead objects from Waldgirmes. The Pb isotope ratios of Waldgirmes lead objects vary widely over the whole range of German ore deposits with no systematic pattern recognizable (Fig 1).

Mogontiacum or Mainz was an early and important military settlement in the northern Roman Empire. Unlike Waldgirmes, it had a large workshop and was an active centre for producing metal tools, pipes and objects. The most important part of the Roman water-distribution system were the lead pipes through which the water was carried. The pipes were probably the first large-scale industrial products that were produced in Mainz. They fall in a very narrow range of lead isotope ratios of deposits from the Eifel area (Fig.2). In fact they appear as a mix of two ore deposits, Silberberg and Bleialf (1), which were known to have been mined by the Romans. Most of the water pipes ranging in age from the first to the 4th century coincide with the objects of Mainz workshop. It thus appears that the main metal supply for Mainz was from two places in the Eifel. However, other less important suppliers may exist. Interestingly, lead coffins from the 4th century Roman cemetery in Cologne, form a Pb isotope pattern oblique to the Mainz field, whose one end point at Silberberg points to the mid point of the coffin array (Fig.2) (2). The lead isotopes show that, after a short initial stage, lead ore mining and processing followed a well-established pattern without much change over three centuries.

Figure 2: Lead isotope ratios of Roman lead artifacts from the Mainz workshop and water pipes from Mainz and surrounding areas compared to those of mines from Eifel, Cologne coffins and the mines from the East side of the Rhine measured in this study



- 1) Krahn, L., Baumann, A. (1996). *Mineral Deposita*. 31, 225-237.
- 2) Gottschalk, R. and Baumann, A. (2001) *European Journal of Mineralogy*, 13, 197-205.

OBERFLÄCHENPRÜFUNG AN KORRODIERTEN BRONZEOBJEKTEN

W. FAUBEL, ST. HEIßLER, E. WILLIN

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
e-mail: werner.faubel@ifia.fzk.de

Bronzedenkmäler sind heute zunehmenden Angriffen durch atmosphärische Korrosion ausgesetzt. Im Fall der Patina auf Bronzemonumenten wird nicht nur das Aussehen, sondern zunehmend auch das metallische Substrat in Mitleidenschaft gezogen, was langfristig zur Zerstörung der wertvollen, meist im Freien stehenden Denkmäler führt. Zu ihrer Konservierung muss der Zustand der Oberflächen des betreffenden Objektes bekannt sein. Hierzu müssen derzeit immer noch relativ große Proben entnommen werden, was zu einer zusätzlichen Schädigung und dem Verlust historischer Substanz führt. So haben umfangreiche Patina-Untersuchungen für das Bronzemonument von Kaiser Josef II. in Wien gezeigt, dass die vorwiegenden kristallinen Kupfer-Korrosionsprodukte Brochantit und Antlerit sind. Vergleicht man allerdings pulverförmige Patinaproben von unterschiedlichen Stellen des Monuments, so findet man merkliche Mengen an Chalkanthit in bestimmten Oberflächenbereichen. Das Auftreten dieser Verbindung kann als Anzeichen für eine drohende oder bereits vorliegende Schädigung der schützenden Patina betrachtet werden, während reine Brochantit-Bereiche als Schutz für das System Metall/Patina angesehen werden.

Um eventuelle Schädigungen an Bronzemonumenten oder anderen metallischen Objekten bereits im Anfangsstadium zu entdecken, wäre es von großem Vorteil, Hinweise darauf ohne direkten Eingriff in das Objekt in Form einer regelmäßigen Überwachung bzw. Kontrolle zu erhalten und daraufhin ggf. genauere Untersuchungen an Einzelproben mit spezifischen Labor-Analysemethoden durchzuführen. Hierzu ist die Entwicklung von Methoden zur zerstörungsfreien in-situ Kontrolle von Veränderungen des Zustands irregulärer Oberflächen und Deckschichten (Metall-Oberfläche, Patina und evtl. Schutzschichten) erforderlich.

Die photoakustische Spektroskopie (PAS) und die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS engl: photothermal deflection spectroscopy) bieten Möglichkeiten zur kontaktlosen zerstörungsfreien Bestimmung globaler Parameter (Änderungen optischer bzw. thermischer Eigenschaften, Fingerprintspektren aufgrund z.B. unterschiedlicher Dichten, chemischer Zusammensetzung oder Schichtung) von oberflächennahen Schichten eines Festkörpers. Diese Methoden lassen sich so modifizieren, dass sie in-situ vor Ort für atmosphärisch korrodierte Festkörperoberflächen einsetzbar werden.

Aufgrund der Abbildungseigenschaften der PDS lassen sich Strukturen unterschiedlicher thermischer Eigenschaften auf und unterhalb der Oberfläche nachweisen. So weisen z.B. der Atmosphäre ausgesetzte Kupfer- oder Bronzeobjekte in der Patinaschicht oftmals schwarze Einlagerungen aus der Atmosphäre (Staub, Ruß etc.) auf, deren Strukturen und Einflüsse auf die Patina noch wenig untersucht sind. Die FTIR-PAS ermöglicht eine Tiefenprofilierung patinierter Proben, die zum Schutz gegen Korrosion mit einem Inceralac Polymer überzogen wurden.

LEAD- AND COPPER ISOTOPE ANALYSES OF EARLY ROMAN IMPERIAL COPPER COINAGE FROM THE OFFICIAL MINT IN LYON

S. KLEIN¹, Y. LAHAYE¹, H.-M. v. KAENEL², G.P. BREY¹

¹*Institut für Mineralogie, J.W. Goethe Universität, Senckenberganlage 28, D-60054 Frankfurt a. M.;
sabine.klein@kristall.uni-frankfurt.de*

²*Seminar für Griechische und Römische Geschichte, Abt. II, J. W. Goethe Universität, Grüneburgplatz
1, D-60629 Frankfurt a. M.*

As a small but important part of a major project on Roman Imperial copper coinage and the provenance of copper ore sources used for official minting from the first to the third century A.D., we present here the results of lead- and copper isotope analyses on copper coins minted at the Imperial mint of Lyon during the reign of the Emperor Augustus. Based on the typology, one can distinguish two series: An earlier (LAS I) to be dated between 10/7-3 B.C. and a later (LAS II) to be dated between 10 to 14 A.D. Common to both series is on the reverse of the coins the Altar for the goddess Roma and the Emperor Augustus from the central sanctuary of the three gaules at Lyon – Lugdunum.

The lead isotope analyses were carried out with a Multicollector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (MC-ICP-MS; NeptuneTM Finnigan MAT). Details of sample preparation and measurement procedures are given in Klein et al. (2004). The stable isotopes ⁶³Cu and ⁶⁵Cu were also combined to lead isotopes as an additional tool for provenance studies.

The lead isotope data show two groupings in a diagram ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb versus ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb (Fig. 1), one at high ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and high ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios within the field of south western Spanish ore deposits and a second at lower ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios intermediate between the Sardinian/Southwest Spain fields and a field for south eastern Spain. The high lead isotope ratio group comprises only late Lyon *asses* of series LAS II. The other group with the majority of the coins may be divided into two further groups: The LAS I series has higher ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios at comparable ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb than LAS II *asses* (Fig. 1). They fall close to mixing lines between the South eastern Spanish and one major Sardinian field as established by Klein et al. (2004) for copper coins of the Roman mint at Augustan times. The majority of the LAS II copper coins (*asses*) plot at lower ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ratios close to mixing lines between South western and South eastern Spanish ore deposits as inferred by Klein et al. (2004) for coins minted at Rome at Tiberius' time. Lead isotope data of French ore deposits from the Massif Central (Brevart et al. 1982) overlap with the data presented here for these LAS I and II copper coins so that an origin from French ore deposits cannot be excluded.

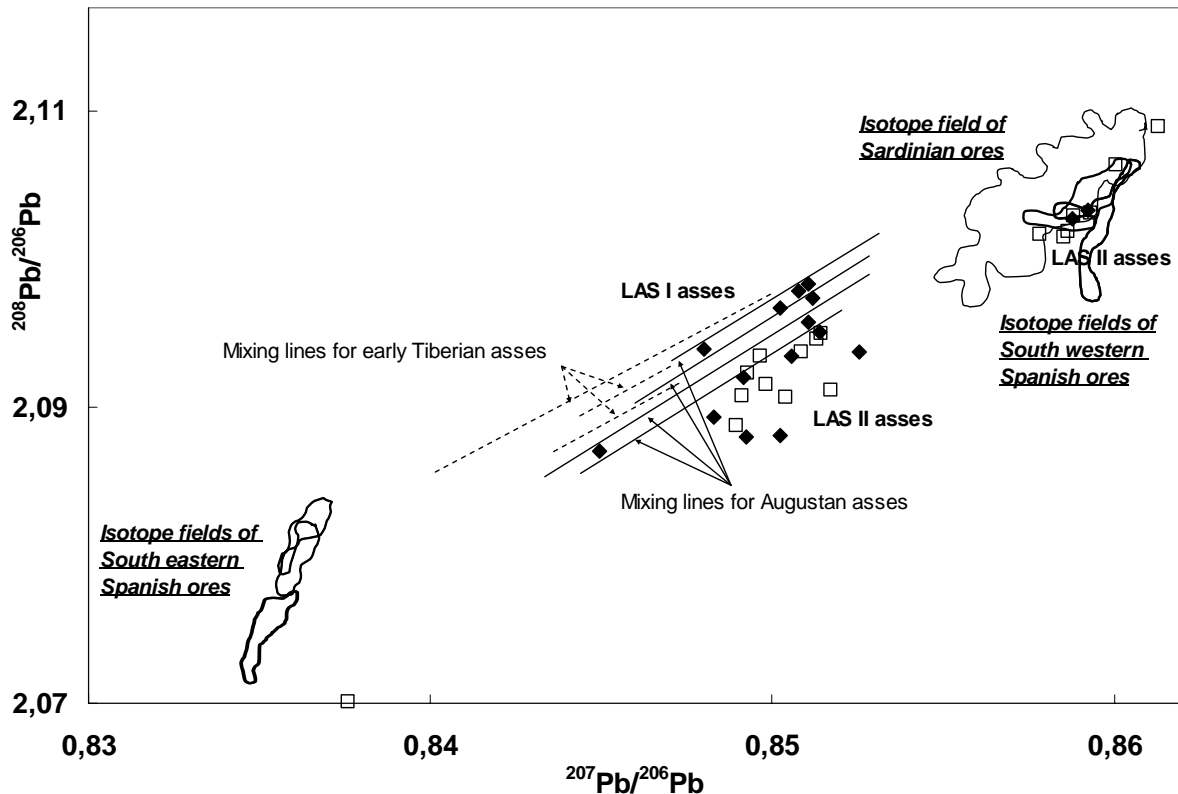


Figure 1: Lyon copper coins LAS I and LAS II are plotted in the diagram $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. For comparison, mixing lines derived from isotope ratios of Augustan and early Tiberian copper coins minted at the official mint of Rome, which have similar dating as the Lyon coins, are included. A high and a low group of isotope ratios of Lyon coins (*asses*) can be distinguished, which represent differing origin of ore.

Since one group of Lyon asses coincide completely with the south western Spanish ore field and the others coincide with mixing lines between Sardinian and Spanish ore fields it seems most likely that the official mint of Lyon followed the practice in Rome in relying on copper from large scale mining operations as they existed in Spain and Sardinia.

References:

- KLEIN, S.¹, LAHAYE¹, Y., BREY¹, G. P. & VON KAENEL, H.-M.², 2004, THE EARLY ROMAN IMPERIAL AES COINAGE II: TRACING THE COPPER SOURCES BY LEAD- AND COPPER-ISOTOPE ANALYSIS - COPPER COINS OF AUGUSTUS AND TIBERIUS. *ARCHAEOMETRY* 46/3, 469-480.
- BREVART, O., DUPRÉ, B. & ALLÈGRE, C.J., 1982, METALLOGENIC PROVINCES AND THE REMOBILIZATION PROCESS STUDIED BY LEAD ISOTOPES: LEAD-ZINC ORE DEPOSITS FROM THE SOUTHERN MASSIF CENTRAL, FRANCE. *ECONOMIC GEOLOGY* 77, 564-575.

KUPFERSCHIEFER VON DEN RANDLAGEN DES THÜRINGER BECKENS UND DIE VERBINDUNG ZUR HIMMELSSCHEIBE VON NEBRA

E. PERNICKA, L. KUNSTMANN

*TU Bergakademie Freiberg, Institut für Archäometrie, Gustav-Zeuner-Straße 5
lkunstman@t-online.de*

Nach bisher anerkannter Meinung stammt das Kupfer für die Bronze, aus der die Himmelscheibe von Nebra gefertigt ist, aus dem Mitterberger Revier in Österreich. Die naheliegenden Kupferschiefervorkommen im Mansfelder und Sangerhäuser Revier und die Kupferschiefervorkommen südlich und östlich des Thüringer Beckens sind bisher nicht in die Betrachtung einbezogen worden. Der Kupferschiefer ist sowohl im südöstlichen Harzvorland als auch am Nordrand des Thüringer Waldes, des Thüringer Schiefergebirges und westlich des Richeldorfer Gebirges an der Fulda mit Sulfidkupfer vererzt. In den oben genannten Gebieten streicht der Schiefer an die Oberfläche aus und ist somit leicht zugänglich.

In der noch abzuschließenden Arbeit soll ermittelt werden, ob der Kupferschiefer als Erzquelle für das Kupfer der Himmelscheibe ausgeschlossen werden kann.

KRISTALLISATIONSEXPERIMENTE AN HISTORISCHEN SCHLACKENSCHMELZEN

M. SCHILLER, A. KRONZ

*Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August Universität Göttingen (GZG), Abt. Geochemie,
martin@schillerweb.de; akronz@gwdg.de*

Fragestellung: Die pyrometallurgische Erzeugung von Metallen ist unvermeidbar mit dem Auftreten von Schlacken verknüpft. Egal, ob es sich bei diesen meist silikatischen Schmelzsystemen um Reste der Reaktionsgefäße (Tiegel, Ofenwand), oder fast ausschließlich um Stoffkomponenten aus den Ausgangsprodukten (z.B. Erz) handelt, spiegeln Schlacken die physiko-chemischen Bedingungen des jeweiligen erzeugenden Verfahrensschrittes wider. Um so erstaunlicher ist es, dass die bisherigen chemisch mineralogischen Untersuchungen von historischen Schlacken kaum exakte Aussagen zu den Prozeßparametern machen, und meist nicht über vage Abschätzungen hinausgehen. Eine oft von archäologischer Seite gestellte Frage betrifft die Reaktionstemperaturen, bei denen die jeweiligen Öfen historischer metallherzeugender Prozesse gearbeitet haben. Die Herleitung der Schmelztemperaturen aus der chemischen Pauschalanalyse von Schlacken war deshalb bisher kaum erfolgreich, weil dem Materialwissenschaftler aus der Literatur meist nur Dreistoffsysteme der relevanten Zusammensetzungen zur Verfügung stehen.

In dieser Arbeit wurde im Wesentlichen das System der fayalitischen (Fayalit: Fe_2SiO_4) Schmelzen untersucht, wie es für verschiedene metallherzeugende und –modifizierende Prozesse vom Beginn der Metallurgie bis weit in die Neuzeit hauptsächlich für die Eisenerzeugung genutzt wurde. Weiterhin wird ein bariumreiches System der frühen Silbertechnologie vorgestellt.

Obwohl viele fayalitische Schlacken in den Komponentensystemen $\text{Fe}_x\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Fe}_x\text{O-SiO}_2\text{-CaO}$ zu über 90 % ihres Massebestandes beschrieben werden können, kommt den untergeordnet vorkommenden, meist schmelzpunktsenkenden, Komponenten eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu. Als Beispiel sei hier nur das K_2O genannt, das in den meisten fayalitischen Schlacken im Mittel mit 1,5 bis 2,5 Masseprozent vertreten ist, somit eigentlich eine untergeordnete Komponente darstellt, die aber theoretisch dennoch einen Leucitanteil (KAlSi_2O_6) von bis zu 10 % im System hervorbringt. Dies sollte erhebliche Konsequenzen auf die Schmelztemperaturen haben. Gleiches gilt für P_2O_5 , CaO und Na_2O als vermutlich ebenfalls schmelzpunktsenkende Komponenten. Aus geeigneten Aufschmelz- Kristallisationsexperimenten sollen deshalb folgende Fragen beantwortet werden:

1. Bei welchen Temperaturen beginnen die historischen Schlackensysteme zu kristallisieren, und wie groß ist die zu erwartende Temperaturdifferenz dieses Kristallisationsbeginns zu den aus den vereinfachten Dreistoffsystemen abgeleiteten Temperaturen?
2. Welche Kristallisationsreihenfolge stellt sich bei verschiedenen Temperaturen ein, und ist diese Reihenfolge mit den in den historischen Proben gefundenen Gefügen vergleichbar?
3. Welche Komponenten wirken in diesen Systemen schmelzpunktsenkend oder –erhöhend?
4. Wie weit lassen sich die Schmelzen unterkühlen?

Material: Um eine Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens der Schmelzen festzustellen, sind fünf bereits ausführlich untersuchte Verhüttungsschlacken untersucht worden. Dabei handelt es sich um vier mittelalterliche fayalitische Fließ- und Ofenschlacken aus der Eisenverhüttung im Lahn-Dill Gebiet, Hessen (KRONZ 1997) und eine (sehr wahrscheinlich mittelalterliche) Celsian-Andremeyerit-Fließschlacke aus der Silberverhüttung aus dem Harz (EGGERS, und KRONZ, 2000) (Tabelle).

Tab.: Chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials: 4 fayalitische Schlacken mittelalterlicher Eisentechnologie aus dem Lahn-Dill Gebiet, Hessen, und eine bariumreiche Schlacke der Silbertechnologie aus dem Harz (ma= mittelalterlich).

Probe	Herkunft, Zeitstellung	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	CuO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
S-98	Lahn-Dill, Hessen, 14. Jh.	42,54	0,59	6,97	40,31	0,31	1,46	4,69	0,00	0,09	0,15	2,20	0,69
S-113	Lahn-Dill, Hessen, ma	30,45	0,44	4,90	53,88	0,37	1,21	3,85	0,02	0,08	0,19	3,40	1,21
S-142	Lahn-Dill, Hessen, 13. Jh.	30,54	0,44	4,86	59,40	0,53	0,61	1,60	0,00	0,07	0,09	1,38	0,48
S-153	Lahn-Dill, Hessen, ma	31,78	0,21	3,50	47,00	13,10	0,62	1,22	0,05	0,05	0,18	2,03	0,25
Gru-1	Wildemann, Harz, ma	29,96	0,35	6,35	25,48	0,46	1,24	3,04	0,18	28,78	0,42	1,34	0,56

Methodik: Um Kristallisationsverläufe in diesen Schmelzsystemen sicher einzugrenzen ist ein experimenteller Aufbau erforderlich, der es erlaubt, Schmelzen oder Teilkristallite derart schnell abzukühlen, dass keine weiteren kristallinen Phasen mehr entstehen können. Die Herstellung der Schmelzpräparate erfolgte durch vollständiges Schmelzen eines Probenpulvers bei ca. 1430°C und Abkühlung auf eine gewünschte Haltetemperatur, um sie nach einigen Minuten Kristallisationszeit in einem Wasserbad abzuschrecken. Als Ofen wurde ein umgebauter kalibrierter Graphitrohrföfen verwendet, wie er üblicherweise in der flammenlosen Atom-Absorptions-Spektroskopie Verwendung findet. Die Experimente wurden im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1200°C durchgeführt. Temperatureinstellung, Heizzeiten und Abwurf der Probe in das Wasserbad erfolgen Mikroprozessor-gesteuert. Aus den so gewonnenen Schmelzprodukten wurden nach den üblichen Präparationsverfahren polierte Schliffpräparate hergestellt. Phasenbestand und -gefüge wurden mit der Elektronen-Mikrosonde (Typ JEOL JXA 8900 RL, Abt. Geochemie, GZG) mittels Rückstreuelektronen und wellenlängen-dispersiver Quantifizierung untersucht.

Die Abbildung faßt die Ergebnisse zusammen. Die Punkte bezeichnen die Liquidustemperaturen, wie sie aus den jeweiligen, in der Abbildung genannten ternären Systemen hergeleitet werden können. Für die manganhaltige Probe S-153 wurde eine Approximation aus den Schmelzsystemen SiO₂-Fe_xO-Al₂O₃ und SiO₂-MnO-Al₂O₃ deduziert, die Schmelztemperaturen von ca. 1210 °C im relevanten quarternären System erwarten läßt.

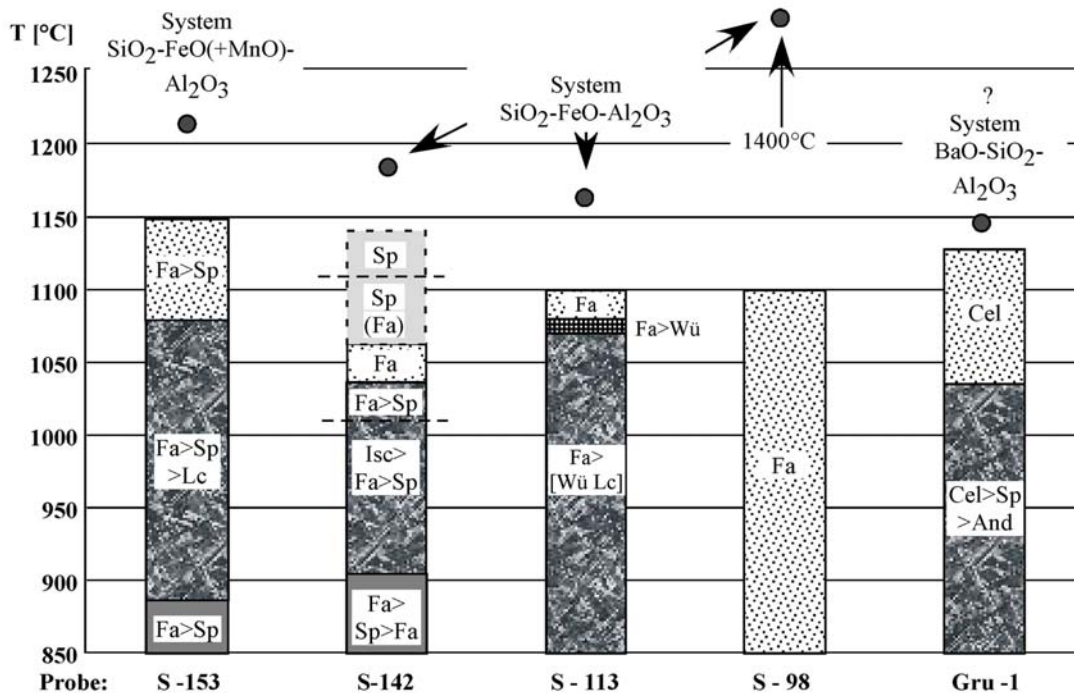


Abb.: Ergebnisse der Schmelzexperimente: Punkte bezeichnen die aus den relevanten ternären Systemen abzuleitenden Schmelztemperaturen. Fa= Fayalit, Sp=Spinell, Wü=Wüstit, Isc=Ischorit, Lc=Leucit, Cel=Celsian, And=Andremeyerit

Alle Proben zeigen, wie zu erwarten, niedrigere Kristallisationstemperaturen als die relevanten ternären Systeme vorgeben. Diese Temperaturunterschiede sind jedoch je nach Probe deutlich verschieden. Alle Proben existieren über 1150°C vollkommen als Schmelze. Die Phasenassoziationen decken sich weitgehend mit den historischen Befunden. Die SiO₂-reichste Probe S-98, kristallisiert 300°C niedriger als das ternäre System SiO₂-Fe_xO-Al₂O₃ erwarten läßt. Dies kann nicht allein auf die hohen Gehalte schmelzpunktsenkender Elemente zurückgeführt werden, sondern ist auch ein Ausdruck der starken Unterkühlbarkeit SiO₂-reicher (vernetzter) Schmelzen. Das Auftreten kotektischer Phasenverwachungen, die die erreichten Temperaturminima der jeweiligen Schmelzen kennzeichnen, bewegt sich in den untersuchten Systemen weitgehend im Bereich zwischen 1020°C und 1080°C. Bis zu diesen Temperaturen können die Schmelzen also trotz Teilkristallisation noch "handhabbar" sein. Zumindest für die eisenherstellenden Prozesse scheint sich aus den Schmelzexperimenten abzuzeichnen, dass Arbeitstemperaturen über 1200°C auszuschließen sind, da dies andere Schlackenchemismen hervorgebracht hätte. Ein Abstechen flüssiger Schlacke war wohl bis hinab zu Temperaturen um 1050°C möglich.

EGGERS T und KRONZ A (2000) Untersuchungen zur frühen Silbermetallurgie im Harz. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zur Zeitschrift für Mineralogie, Vol. 12, 2000, No 1, 40.

KRONZ A (1997) Phasenbeziehungen und Kristallisationsmechanismen in fayalitischen Schmelzsystemen - Untersuchungen an Eisen- und Buntmetallschlacken. Dissertation, 272 S..

Klaus Bielefeld Verlag, Friedland, 1998.

HERKUNFTSUNTERSUCHUNGEN AN KUPFERARTEFAKTEN DER MONDSEE – GRUPPE

N. WITTE

Institut für Archäometrie, TU – Bergakademie Freiberg, Zeunerstr. 5, 09599 Freiberg

Seit Ende des 19. Jh. wurden die Seen des Oberösterreichs wiederholt nach Pfahlbauten abgesucht. Im Laufe dieser Forschungstätigkeit konnten im Mondsee und Attersee mehrere Pfahlbausiedlungen lokalisiert werden, die die Grundlage der prähistorischen Mondsee – Gruppe bilden. Nach heutigem Forschungsstand, beruhend auf kalibrierten ^{14}C – Daten sowie typologischen Überlegungen, wurden die Ufergebiete bereits während der Kupferzeit (ca. 3700 bis 3400 BC) besiedelt.

Neben einer Vielzahl von Keramiken, Steinartefakten und organischen Materialien konnte aus den Seen eine große Anzahl von Metallartefakten geborgen werden, genaue Fundzahlen können nicht genannt werden, da einige Funde in private Hände gelangten und heute nicht mehr auffindbar sind. Zu dem Typenspektrum der Kupferartefakte gehören neben Flachbeilen auch Dolche, Spiralen, Messer, Pfrieme und Angelhaken. Im Rahmen der Untersuchungen soll der Frage nach der Herkunft des Kupfers, insbesondere der Hypothese einer nichtlokalen Herkunft, nach der das Kupfer aus SO – Europa kam, mittels naturwissenschaftlicher Methoden (NAA, RFA, MS) nachgegangen werden.

HERKUNFT UND VERWENDUNG VON EISENERZEN IM RÖMISCH BIS BYZANTINISCHEN SAGALASSOS: BLEI-, STRONTIUM- UND OSMIUM-ISOTOPENUNTERSUCHUNGEN AN EISENERZ UND EISENARTEFAKTEN

P. DEGRYSE^{1,2}, J. SCHNEIDER², M. BRAUNS^{2*}, PH. MUCHEZ¹, U. HAACK², M. WAELKENS³

¹*Fysico-chemische Geologie, Celestijnenlaan 200C, B-3001 Leuven, Belgium,
patrick.degryse@geo.kuleuven.ac.be*

²*Institut für Geowissenschaften und Lithosphaerenforschung, Senckenbergstrasse 3, D-35390 Giessen, Germany, * corresponding author*

³*Sagalassos Archaeological Research Project, M. Theresiastraat 21, B-3000 Leuven, Belgium,*

Das ausgedehnte Gebiet der ehemaligen Stadt Sagalassos im Südwesten der Türkei beherbergt eine reiche Vielfalt von Erzlagerstätten. In Norden der Stadt, gebunden an Kalksteindecken (Lycean Decke), finden sich Magnetit-, Hämatit- und Hausmannitvorkommen (d.h. Fe-Mn-Erze). Im südlichen Stadtgebiet treten im Bey Daglari Massiv sog. „schwarze Sande“ auf, Seifenlagerstätten in denen Schwerminerale wie Magnetit und Titanit angereichert sind.

Das häufige Auftreten von Eisenschlacken (Ofen- sowie Schmiedeschlacken) in sehr vielen Ausgrabungshorizonten der Zeit zwischen dem ersten und siebten Jahrhundert AD belegt eine kontinuierliche Metallverarbeitung in Sagalassos. Die Herkunft der verarbeiteten Erze erscheint recht klar: Hämatit, sehr wahrscheinlich aus den Vorkommen nördlich von Sagalassos (Lycean Decke), wurde im Stadtgebiet zusammen mit Abfällen der Metallverarbeitung gefunden. Weitere Hinweise auf Metallverhüttung (Schlacke- und Ofenreste) finden sich südlich von Sagalassos, im Bey Daglari Massiv, auf dem Gebiet der Seifen-Lagerstätte mit Magnetit/Titanit. Anhand von Keramikfunden wird die dortige Metallverarbeitung auf früh byzantinisch (6 – 7 Jh. AD) datiert. Bemerkenswert ist, dass sich diese Schlacken sowohl mineralogisch als auch chemisch von denen, die im Stadtgebiet von Sagalassos gefunden wurden, unterscheiden. Demzufolge liegen im Gebiet Sagalassos zwei deutlich voneinander zu trennende Eisenverarbeitungszentren vor, zumindest in der Zeit zwischen dem 6 und 7 Jh. AD.

In der vorliegenden Arbeit wurden an repräsentativen Erzproben der einzelnen Vorkommen, sowie an Überresten der Metallverarbeitung Isotopenuntersuchungen durchgeführt. So wurde z.B. deutlich, dass im Bey Daglari Massiv eine andere Sorte Eisen hergestellt wurde als in Sagalassos. Pb- und Sr-Isotopenanalysen zeigen an, dass der „schwarze Sand“ aus den Seifen speziell für die Erzeugung eines härteren Eisens benutzt wurde. Das Eisen aus dem Stadtgebiet von Sagalassos hingegen zeichnet sich durch eine sehr ungewöhnliche Os-Isotopensignatur aus und weist so auf einen bisher noch nicht bekannten Zuschlagstoff bei der Eisenherstellung hin.

UNTERSUCHUNG VON HISTORISCHEN SCHREIBMATERIALIEN MITTELS MIKRO-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

T. WOLFF^{1,2}, O. HAHN¹, W. MALZER², B. KANNGIESSER²

¹Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,
timo.wolff@bam.de, oliver.hahn@bam.de

²TU Berlin, Institut für atomare Physik und Fachdidaktik, Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin
wolf@atom.physik.tu-berlin.de, bk@atom.physik.tu-berlin.de

Einführung: Seit Jahrtausenden geben Menschen ihr Wissen in Form von Schriftgut an die Nachwelt weiter. Historische Manuskripte bilden somit einen bedeutenden Anteil am kulturhistorischen Erbe der unterschiedlichsten Kulturkreise der Menschheit. Die Fragen nach dem Autor, dem Alter und der Herkunft des Textes sowie eventuell vorhandener Korrekturen und Nachträge sind von großem Interesse. Diese Fragen sind oft nicht alleine durch geschichts- bzw. literaturwissenschaftliche Methoden zu beantworten, so dass zusätzliche naturwissenschaftliche Untersuchungen notwendig sein können.

Durch die Analyse der Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile des Schreibmaterials, können sogenannte *fingerprints* zur Charakterisierung ermittelt werden. Mit der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (Mikro-RFA) steht eine zerstörungsfreie Methode hierfür zur Verfügung.

Schreibmaterialien: Graphit ist als Naturprodukt von alters her bekannt, der Name leitet sich vom griechischen *graphein* (schreiben, zeichnen) ab. Der sogenannte Bleistift verdankt seine Erfindung Jacques Louis Conté, der eine Mischung von pulverisiertem und gereinigtem Graphit mit geschlämmtem Ton als Schreibmaterial verwendete. Das quantitative Verhältnis von Graphit zu Ton ergibt den Härtegrad und bestimmt die Eigenschaften des Schreibgerätes. Die mit bloßem Auge mitunter nur schwer zu differenzierenden Stifte können anhand ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung unterschieden werden. Die Minen von Farbstiften bestehen hauptsächlich aus Kaolin und unterschiedlichen anorganischen Pigmenten, z.B. Preußisch Blau, Chromgelb, Chromgrün, Ultramarin oder Zinnober. Eine Unterscheidung der verschiedenen Stifte nach ihrem Hauptbestandteil ist oftmals nicht möglich, wohl aber durch die Untersuchung verschiedener anorganischer Zumischungen.

Eisengallustinten werden durch Mischen von natürlichem Eisenvitriol [mineralisches Eisen(II)sulfat] mit Gallapfelextrakten hergestellt. Durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff entsteht daraus der schwarze schwerlösliche Eisen(III)gallat-Komplex. Da es sich bei den Ausgangsmaterialien um natürlich vorkommende Rohstoffe handelt, weisen auch die Tinten materialtechnologisch eine sehr heterogene Zusammensetzung auf. Der wechselnde Gehalt unterschiedlicher Vitriole ist eine charakteristische Eigenschaft der verschiedenen historischen Eisengallustinten. Die Analyse dieser Bestandteile führt somit zu einer exakten Charakterisierung der Tinte (Hahn et al. 2004).

Mobile mikro-RFA: Die Analyse der Objekte erfolgte mit dem ArtTAX[®], einem mobilen mikro-RFA-Spektrometer (RÖNTEC GmbH, Berlin). Als Anregungsquelle dient eine 30-W-Röhre mit Mo-Target. Die Primärstrahlung wird durch eine Polykapillarlinse auf einen Messfleck von ca. 70 µm

Durchmesser fokussiert. Die Detektion erfolgt mit dem Xflash®-Detektor, einem energiedispersiven Silizium-Drift-Detektor mit thermoelektrischer Kühlung und einer Impulsbelastung von 1000 kcps. Bei einer Zählrate von 50 kcps erreicht er eine Energieauflösung von 170 eV (MnK α).

Die Messungen erfolgten an Luft und bestanden jeweils aus Linescans mit ca. 10 Einzelmessungen bei einer Messzeit von 15 s (livetime). Auf diese Weise wurde über Inhomogenitäten der Probe gemittelt und mögliche Strahlenschäden an den Objekten wurden ausgeschlossen (Mantler und Schreiner 2000). Die Positionierung der Probe erfolgte mittels einer CCD-Kamera und einer ins System integrierten xyz-Schrittmotoren-Einheit.

Fingerprint-Modell: Die unterschiedlichen anorganischen Bestandteile bilden die Basis für die Charakterisierung der Schreibmaterialien. Bei den Graphit- und Farbstiften treten verschiedene Elemente auf, so dass eine Unterscheidung schon aufgrund einer rein qualitativen Analyse möglich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken ist eine absolute Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung des Schreibmaterials nicht immer möglich. Bei der gegebenen Fragestellung ist dies allerdings auch nicht notwendig. Stattdessen reicht die Angabe einer relativen Konzentration. Für die Nebenkomponente kann so ein sogenannter *fingerprint*-Wert angegeben werden. Sind zwei oder drei solcher Komponenten relativ zu quantifizieren, ist eine Differenzierung von Schreibmaterialien gut möglich, so dass Nachträge, Streichungen und Korrekturen von der Grundschrift unterschieden werden können. Der fingerprint-Wert W_i , wird auf Grundlage der Fundamentalparameter Ansatzes ermittelt und beinhaltet drei Größen: Der Transmissivität des Gesamtsystems (Tinte/Schreibmaterial und Papier), die Eindringtiefe des Schreibmaterials ins Papier und einen Absorptionskoeffizient unter Berücksichtigung der Matrixzusammensetzung (Malzer et al.2004).

Ergebnisse und Zusammenfassung: Mit Hilfe der quantitativen Analyse und dem daraus resultierendem fingerprint von Schreibmaterialien ist es möglich, chronologische Abläufe innerhalb der Entstehungsgeschichte eines Autographen deutlich zu machen. Zwei Beispiele aus der Feder Johann Wolfgang von Goethes aus dem Goethe- und Schillerarchiv (GSA Weimar) veranschaulichen, dass Korrekturen an einem Entwurf zeitlich vom Originaltext entweder separiert oder eben zugeordnet werden können.

Untersucht wurde zum einen ein Brief Goethes an seinen Verleger Kestner aus dem Jahr 1773. Die Originaltinte und die großflächigen Streichungen lassen sich optisch nicht unterscheiden. Die Analyse ergab jedoch deutliche Mengen Chrom in der Streichungstinte, so dass davon ausgegangen werden muss, dass diese Streichung erst im 19. Jahrhundert durchgeführt wurde. Die Annahme, dass Goethe selbst seinen Brief vor dem Absenden überarbeitet hat, konnte somit widerlegt werden.

Ebenfalls wurden diverse Korrekturen in frühen Briefen Goethes an seine Schwester Cornelia differenziert. Diese Briefe wurden durch Goethes Vater nicht nur archiviert sondern auch verbessert. Mittels quantitativer Analyse konnte eine Unterscheidung zwischen Goethes eigenhändigen Korrekturen und denen seines Vaters erfolgen.

Als Beispiel für Messungen an Farbstiften seien die Notizbücher von Friedrich Nietzsche mit roten und blauen Farbstift-Anstreichungen genannt. Es wird davon ausgegangen, dass diese Farbstifteinträge nur zum Teil von Nietzsche selbst stammen. Da es sich um Unterstreichungen, Kreuze, Textstreichungen, etc. handelt, kann eine Zuordnung nicht über eine Handschriftenanalyse erfolgen. Optische Unterschiede sind auch mittels VIS-Spektroskopie nicht zu belegen. Mikro-RFA-Untersuchungen ermöglichen hier die Differenzierung von wenigstens vier unterschiedlichen Farbstiftsorten, die sich durch das Auftreten von Quecksilber, Blei und Kupfer in verschiedenen Kombinationen unterscheiden. Eine Zuordnung von Farbstifteinträgen, die Nietzsche selbst angefertigt hat und solchen, die durch seine Nachfolger getätigt worden sind, ist so möglich.

Überdies wurden Graphitstifte von Goethe untersucht. Die Hauptkomponente Kohlenstoff ist mit RFA nicht detektierbar. Die weiteren wichtigen Bestandteile Eisen, Aluminium, Silizium und Natrium zeigten auch keine signifikanten Konzentrationsunterschiede in den beiden untersuchten Stiften. Als signifikanter Unterschied konnte jedoch das Auftreten von Chrom festgestellt werden. Wieder ermöglicht der Befund von Chrom eine grobe Datierung von Graphitstiftstreichungen vor oder nach 1800.

Ein letztes Beispiel widmet sich dem Manuskript *Woyzeck* Georg Büchners. Im ersten Teil der Handschrift, die nachweislich in Straßburg entstand, finden sich neben anderen Korrekturen ganzseitige Vertikalstreichungen. Die Untersuchungen ergaben, dass der Fließtext und verschiedene horizontale, kleinere Streichungen mit Straßburger Tinten übereinstimmen, während die vertikalen Streichungen einer späteren Arbeitsphase angehören. Diese spätere Arbeitsphase ist offensichtlich zu Büchners Schweizer Zeit zuzurechnen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der hier dargestellten Messungen eindeutig zeigen, dass eine materialtechnologische Charakterisierung von historischen Schreibmaterialien essentielle Beiträge für die kulturhistorische Forschung liefert. Die mikro-RFA ist unter Verwendung des *fingerprint*-Modells eine ausgezeichnete Methode für diese Untersuchungen.

Dank: Die Autoren danken Dr. Jochen Golz, Nicole Stiebel und Karin Ellermann (Goethe- und Schillerarchiv, Weimar) sowie Prof. Dr. Burghard Dedner (Universität Marburg) für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Untersuchung der hier vorgestellten Autographe.

- Malzer, W; Hahn, O; Kanngiesser, B, Beckhoff, B.: *Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry*, X-Ray Spectrom. 33 (2004), in press.
- Mantler, M.; Schreiner, M.: *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, X-Ray Spectrom. 29 (2000), 3-17
- Malzer, W; Hahn, O; Kanngiesser, B.: *A Fingerprint Model for Inhomogeneous Ink Paper Layer Systems investigated with Micro X-Ray Fluorescence Analysis*, X-Ray Spectrom. 33 (2004), in press.

ZUR KRISTALLINITÄT HISTORISCHER SEIDENFASERN – EINE STUDIE AN T'ANGZEITLICHER SEIDE AUS DEM SCHATZ DES FAMEN-TEMPELS, CHINA

H. KUTZKE¹, C. RIEKEL², S. LAHLIL³, P. WYETH³, S GREIFF⁴

¹ *Fachhochschule Köln, Ubierring 40 50678 Köln; kutzke@re.fh-koeln.de*

² *European Synchrotron Radiation Facility ESRF, 6 rue Jules Horowitz, F-38043 Grenoble Cedex, France*

³ *Textile Conservation Centre, University of Southampton, Winchester Campus, Winchester SO23 8DL, UK*

⁴ *Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Ernst-Ludwig-Platz 2, 55116 Mainz; greiff@rgzm.de*

1987 stießen chinesische Archäologen bei der Öffnung eines Gewölbes unter der zusammengebrochenen Pagode des Famen-Tempels nahe der früheren Hauptstadt Xi'an (Provinz Shaanxi, China) auf einen umfangreichen Tempelschatz. Dieser bestand aus Gaben und Geschenken chinesischer Kaiser, vor allem denen der T'ang-Dynastie, an den Tempel. Neben vielen anderen Gegenständen wurde auch eine große Menge an Seidentextilien geborgen. Im Rahmen eines chinesisch-deutschen Gemeinschaftsprojektes, in dessen Verlauf von Mitarbeitern des Mainzer Römisch-Germanischen Museums auch ein Textilkonservierungslabor in Xi'an aufgebaut wurde, wurden diese Textilien konservatorisch bearbeitet.

Die Seiden befanden sich in unterschiedlichen Stadien der Zersetzung, z.T. sogar innerhalb ein und desselben Stücks. Einige Bereiche waren zu formlosen Klumpen zusammengeballt, andere waren zwar äußerlich noch gut erhalten, zerfielen aber schon bei leichter Berührung zu Staub. So bot der Fund die seltene Möglichkeit, eine größere Anzahl von Proben über tausend Jahre alter Seide in unterschiedlichen Stadien des Zerfalls zu untersuchen.

Auf dem Poster wird ein Teil der wissenschaftlichen Untersuchungen, die die Konservierung der Seiden begleiteten, vorgestellt. Im Hinblick auf die Auswahl eines passenden Stabilisierungsmittels interessierte hier die Frage, wie hoch der Grad der Kristallinität einer solchen alten Seide im Vergleich zu moderner Seide ist und in welchem Zusammenhang der Grad der Kristallinität mit dem Zerfallsprozess der Seide steht.

Von Untersuchungen an heutiger Seide ist bekannt, dass sich im Seidenfibroin, d.i. das die Seide aufbauende Protein, größere kristalline und kleinere amorphe Bereiche abwechseln. Der kristalline Teil ist im Wesentlichen aus einem Hexamer dreier verschiedener Aminosäuren, nämlich (-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-)_n, aufgebaut, die sich in einer β -Faltblattstruktur zusammenlagern. Daneben gibt es in der Faser Regionen, in denen auch Aminosäuren mit voluminösen Resten auftreten. Diese sperrigen Reste verzerren die Faltblattstruktur und führen zur Ausbildung amorpher Bereiche.

Bisher gibt es nur wenige Untersuchungen, die sich mit der Kristallinität historischer Seiden beschäftigen. Der außergewöhnliche Umfang des Seidenfundes von Famen-si bot die seltene Möglichkeit, dieser Frage an einer größeren Zahl von Proben nachzugehen. Als Methoden zur Bestimmung der Kristallinität wurden Röntgenbeugungsmethoden und IR-Spektroskopie mit polarisierter Strahlung

gewählt. Da die Fasern sehr fein und dünn sind, blieben erste Versuche, ein Beugungsbild an gängigen Pulverdiffraktometern zu erhalten, erfolglos. Deshalb wurden die Röntgenbeugungsmessungen an der Microfocus Beamline (ID 13) der ESRF in Grenoble durchgeführt. Hier stand ein Synchrotronstrahl mit einem Durchmesser von 5µm zur Verfügung.

Es ist generell schwierig, den Grad der Kristallinität eines Materials mit Röntgenbeugungsmethoden oder IR-Spektroskopie quantitativ genau und sicher zu bestimmen. Trotz dieser Einschränkung lässt sich aber festhalten, dass sich im vorliegenden Fall die Menge der kristallinen Teile im Vergleich zu moderner Seide wenig oder gar nicht ändert; nur Proben, in denen die Zersetzung bis zur Bildung amorpher Klumpen fortgeschritten ist, zeigen nicht mehr das charakteristische Beugungsbild der *Bombyx mori*-Seide.

Die IR-Spektroskopie mit polarisierter Strahlung erlaubt nicht nur Aussagen über den Grad der Kristallinität, sondern gibt zusätzlich auch Informationen über die Orientierung der Kristallite. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsexperimente ergab die Auswertung der IR-Spektren einen im Vergleich zu moderner Seide gleichen oder fast gleichen Anteil an kristallinem Material; allerdings sind die Kristallite deutlich ungeordneter als die in moderner Seide (hier sind die Ketten des Fibroins parallel der Faserachse ausgerichtet). Allerdings konnten mit dieser Methode nur Proben in besserem Erhaltungszustand untersucht werden.

Die vorliegende Studie bestätigt die Vermutung, dass der Zersetzungsprozess in den amorphen Teilen der Fasern beginnt und erst in den letzten Stadien auch die kristallinen Bereiche befällt (vergl. Becker *et al.*, 1996). Dies erklärt, warum einige Bereiche der Textilien äußerlich mehr oder weniger gut erhalten sind, aber bei leichter Berührung zerfallen. Hier haben sich die amorphen Teile zersetzt, und die kristallinen Bereiche sind noch intakt (wie die Röntgenaufnahmen zeigen), werden aber nicht mehr fest zusammengehalten. So können die Fasern leicht zerfallen. Da der Zusammenhalt fehlt, verschieben sich die Kristallite und liegen mehr und mehr ungeordnet vor. Werden zum Schluss auch die kristallinen Bereiche zersetzt, geht die äußere Form völlig verloren, und es entstehen amorphe Klumpen, die keine scharfen Röntgenreflexe mehr zeigen.

Das Poster zeigt die ersten Schritte und Ergebnisse unserer Untersuchung der Kristallinität historischer Seiden und ihres Zusammenhanges mit dem Zersetzungsprozess; an diese Vorstudien wird sich ein größeres Projekt unter Beteiligung chinesischer und europäischer Wissenschaftler anschließen, in dem u. a. diese Fragen genauer untersucht werden.

Literatur

Becker, M.A.; Magoshi, Y.; Sakai, T. & Tuross, N.C.: "Chemical and physical properties of old silk fabrics." *Studies in Conservation* **42** (1997) 27-37.

BINDEMITTELANALYSE AN QUERSCHLIFFEN MIT SYNCHROTRON INFRAROTSPEKTROSKOPIE

J. BARTOLL¹, O. HAHN²

¹*Stiftung Preußische Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg, Naturwissenschaftliches Labor,
Postfach 601462, 14414 Potsdam, j.bartoll@spsg.de*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,
oliver.hahn@bam.de*

Motivation

Die exakte Charakterisierung der organischen Bestandteile von Malschichtsystemen ist für die kunsthistorische und restauratorische Forschung von großer Bedeutung. Die materialwissenschaftliche Analyse ermöglicht die zeitliche Einordnung des Kunstwerks (Unterscheidung zwischen Original und Fälschung, Sichtbarmachung späterer Korrekturen wie Retuschen und Übermalungen). Darüber hinaus kann die „Handschrift“ des Künstlers und seiner Werkstatt studiert werden, um unterschiedliche Schaffensperioden und regionale Bezüge aufzuzeigen (Oltrogge *et al.* 2001). Ohne genaue Kenntnis der verwendeten Materialien ist die Aufstellung eines geeigneten Konservierungs- oder Restaurierungskonzeptes nicht möglich.

Üblicherweise werden für die Untersuchung von Kunstwerken möglichst repräsentative Proben im Mikrogrammbereich entnommen, in ein Trägermedium eingebettet und daraus Anschliffe hergestellt. So erhält man maximale Information aus einer minimalen Probe. Diese Anschliffe werden routinemäßig mikroskopisch untersucht (Auflicht, sichtbarer und UV-Bereich, Polarisationsmikroskopie, Wulfert 1999). Darüber hinaus werden diese Anschliffe verwendet, um mittels Elektronenmikroskopie / Energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX) die anorganischen Bestandteile, d.h. Pigmente und Füllstoffe in hoher Auflösung zu charakterisieren. Dies ist im Falle organischer Bindemittel und Farbstoffe nicht möglich. Um dennoch eine grobe Klassifizierung zu ermöglichen, bedient man sich sogenannter histochemischer Anfärbetechniken. (z.B. Ponceau-S-Rot, zur Anfärbung von Proteinen, Schramm und Hering 1995).

Die Identifizierung von Bindemitteln kann mit Infrarot-Spektroskopie erfolgen. Diese wird zumeist in Transmission durchgeführt, wobei es fast immer erforderlich ist, die einzelnen Schichten eines Malschichtsystems mechanisch voneinander zu isolieren. Dieses ist aufgrund der Probenkomplexität zumeist nicht vollständig möglich. Ziel des hier vorgestellten Forschungsprojektes ist es, mittels Infrarotspektroskopie in Reflexion die Schichtenabfolge in Querschliffen mit hoher Ortsauflösung ohne Eingriff in die Probenstruktur zu untersuchen.

Mikroskopische Untersuchungen in Reflexion erfordern eine sehr strahlungsintensive Infrarotquelle, um für aussagekräftige Spektren eine ausreichende Signalintensität zu erreichen. Die Infrarot-Synchrotron-Strahlenquelle "IRIS" der BESSY GmbH Berlin konnte für die hier beschriebenen Experimente freundlicherweise genutzt werden.

Experimentelle Durchführung an der IRIS-Beamline

Die Untersuchungen wurden an der Dipol-Beamline IRIS für Infrarot-Mikroskopie durchgeführt. Für die Messungen standen ein Fourier Transform Infrarot Spektrometer (Bruker 66/v) und ein Infrarot Mikroskop (Thermo Nicolet Continuum and Nexus) zur Verfügung.

An einigen ausgewählten Systemen wurde die Schichtenabfolge verschiedener Bindemittelsysteme untersucht und diese mit entsprechenden Referenzdaten verglichen. Diese Referenzdaten wurden aus Messungen geeigneter, bekannter Bindemittelsysteme gewonnen. Zur Bestimmung des Untergrund-Spektrums wurden mehrere goldbedampfte Materialien mit unterschiedlicher Oberflächentextur vermessen.

Ergebnisse und Diskussion

Erste Ergebnisse zeigen, daß eine Unterscheidung verschiedener Bindemittelklassen aufgrund ihrer charakteristischen IR-Schwingungen mittels Reflexionsmessungen möglich ist. Durch die hohe Intensität der verwendeten Synchrotronstrahlung werden aussagekräftige Reflexionsspektren in einem vertretbaren Zeitrahmen gewonnen. Die Reflexionsspektren unterscheiden sich von den herkömmlichen Transmissionsspektren durch eine differierende (quantitative) Ausbildung der Banden, sind aber aufgrund ihrer Charakteristika einzelnen Bindemittelklassen eindeutig zuzuordnen. Die Beschaffenheit der Oberfläche, die bei archäometrischen Proben nicht immer homogen ist, spielt eine entscheidende Rolle für die Qualität der Spektren.

Basierend auf diesen ersten Erkenntnissen erscheint eine hochauflösende zerstörungsfreie Charakterisierung von Anschliffen mittels FTIR-Spektroskopie, die über eine übliche histochemische Untersuchung hinausgeht, möglich. Es ist geplant, weitere Untersuchungen durchzuführen, um den Effekt des Einbettungsmittels genauer abschätzen zu können. Weiterhin ist beabsichtigt, eine umfangreichere Referenzdatenbank mit Bindemittelmischungen für zukünftige Untersuchungen anzulegen.

- Derrick, M.R., Stulik, D. und Landry, J.M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute Los Angeles (ed.) 1999.
- Kühn, H., *Erhaltung und Pflege von Kunstwerken, Material und Technik, Konservierung und Restaurierung*, Klinkhardt & Biermann Verlag, 3. Aufl. München 2001.
- Oltrogge, D., Hahn, O. und Fuchs, R., 2001, *Konzeption und Ausführung - Maltechnische Untersuchungen des Stundenbuches*. In: *Das Stundenbuch der Sophia von Bylant*. Ausstellungskatalog Wallraff Richartz Museum Köln, Locher Verlag, Köln (2001) S.97.
- Schramm, H.P. und Hering, B., 1995, *Historische Malmaterialien und ihre Identifizierung*, Bücherei des Restaurators Bd. 1, U. Schießl (Hrsg.) Ferdinand Encke Verlag (1995).
- Wülfert, S., *Der Blick ins Bild, Lichtmikroskopische Methoden zur Untersuchung von Bildaufbau, Fasern und Pigmenten*, Bücherei des Restaurators Bd. 4, U. Schießl (Hrsg.) Ravensburger Buchverlag 1999.

GHOSTLY TRANSFERRED IMAGES OF MODERN PAINTINGS – DISTRACTING ACCRETIONS OR SEVERE DAMAGE?

U. BAUMER, J. KOLLER

*Doerner-Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barerstraße 29, 80799 München
baumer.u@doerner-institut.de*

Paintings inevitably alter and age as a result of the inherent instability of the materials used in artists' colours. Incompatible components in the colours and subsequent adverse environmental effects, however, may enhance these processes and cause degradation of the paint layers. On modern unvarnished paintings, the phenomena that occur in the course of these degradation processes are visible to the naked eye. For example, ghostly transferred images in the form of hazy films that reflect the specific designs of paintings were observed on the inside of the protective glass covering the pictures (Fig. 1a and 1b).

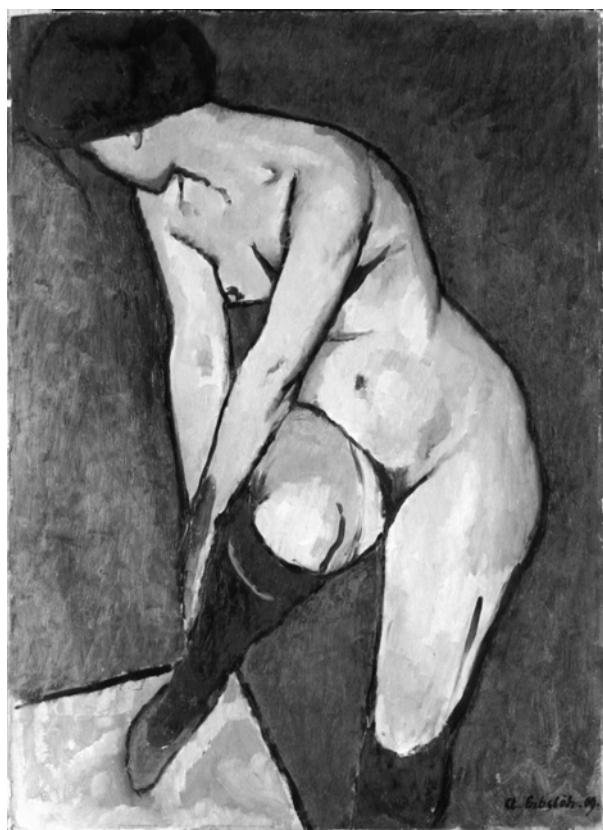


Fig. 1a: Adolf Erbslöh ‚Akt mit Strumpfband‘, dated 1909, Bayerische Staatsgemäldesammlungen Inv.-No. 12843, b/w photo



Fig. 1b: Adolf Erbslöh ‚Akt mit Strumpfband‘, b/w photo of the protective glazing: ghostly transferred image

Paintings of important modern artists were affected by these distracting accretions, in most cases in conjunction with ‘bloom’ on the paint layer beneath. Samples of the transferred images as well as of the corresponding bloom and paint layers were investigated by gas chromatography in combination with mass spectrometry. The components of these samples were identified in order to find the origin of the deposits on the protective glazing.

The phenomena observed, as well as their causes, are apparently not uniform. Nevertheless, our investigations revealed that the 'bloom' on the paint layers and the deposits on the glass are always derived from the binding media of the respective paint layer. In most cases these were drying oils.

The most likely cause of these degradation processes is related to pigment-vehicle interactions within the oil paint layers. Oil media are based on fatty acids in different forms: free fatty acids, fixed fatty acids in the form of glycerides or metal soaps, and fatty acids included in the solid matrix - an oxygen cross-linked high-molecular product or 'polymer'. Free fatty acids and the glycerides are more soluble and mobile, whereas the solid matrix and most of the metal soaps are insoluble and immobile. Investigations show that some of the mobile components – that is, the non-polar free fatty acids - have a great tendency to migrate.

In paint layers the proportions of these different forms depend on the type of pigment. Reactive pigments, such as lead white, easily form insoluble metal soaps with the free fatty acids which subsequently act as driers and therefore accelerate the formation of the stable high-molecular matrix. Only small amounts of the mobile components remain in these paint layers and no migration process, with consequent bloom, is possible. Unreactive pigments such as carbon black (soot) do not form metal soaps. They retard or prevent the development of a stable matrix. The amount of mobile components may even be increased by oxidative degradation and hydrolysis processes that occur in the black paint layers. As a result of these processes, part of the non-polar oil medium changes polarity and a strongly polar character evolves. Repulsive forces between the polar matrix and the non-polar free fatty acids become active and the mobile fatty acids are forced to migrate to the surface.

A second potential mechanism has to do with the so-called 'seeding' effect of certain pigments. Zinc white, for example, may react with the saturated fatty acids in certain types of drying oils to form zinc soaps. These zinc salts are present as agglomerates in the paint once the pigment and oil have been ground together, and later form small globular grains ('seeds') in the paint layer. These grains, which are embedded in the paint layer, may protrude from the surface once the oil paint layer has become thinner due to the loss of volatile compounds in the course of autoxidation processes. Exposed to air and humidity, they decompose by hydrolysis to form zinc oxide and free fatty acids. Many crater-like holes develop on the surface, surrounded by intensive 'bloom'.

A similar mechanism is operative in many synthetic pigments used in modern paintings. Synthetic pigments either crystallize into a very fine form during production or may be converted to a fine crystalline state by 'salt milling'. The properties of these fine pigments depend essentially on their particle size distribution and surface nature. Their surface characteristics have a substantial influence on the interactive forces between the individual pigment crystals as well as between pigment and binder. Fine

pigment particles have very large surface area which represents an energy-rich but unstable system. They therefore tend to form less energy-rich units by aggregating to form large pigment particles and by adsorbing components (free fatty acids) from the oil medium. If these agglomerates protrude from the surface of the paint layer, processes similar to those in zinc soaps occur. While these effects may be mitigated by treating the surface of the pigments, they cannot be prevented altogether.

The migration mechanisms described above may occur alone as well as in combined form. Investigations reveal that the 'bloom' produced by these processes almost exclusively consists of fatty acids. No inorganic components, waxy organic ketones, metal soaps or mould, were detected. The fatty acid profiles of this 'bloom' – that is, the palmitic/stearic acid ratios (P/S values) – are only similar to the P/S-value of the corresponding paint layers if the bloom is merely produced by a mechanism based on different polarities within the paint layer. Adsorptions and/or agglomeration processes produce fatty acid profiles in the bloom different to those in the bulk of the paint layer.

The accretions on the protective glazing proved to consist almost exclusively of two fatty acids (carboxylic acids), namely palmitic and stearic acid. Moreover, considerable amounts of dicarboxylic acids (mainly azelaic acid) may also occur on glass which has been mounted in the frame from the beginning and has never been cleaned. If the glass is positioned less than approximately 4 mm from the surface of the painting, similarities between the fatty acid profiles of the corresponding accretions and 'bloom' may occur. However, in pictures where the glass is just slightly farther away from the surface, it is the more volatile fatty acid (palmitic acid) that clearly predominates in the accretions.

MATERIALWISSENSCHAFTLICHE ANALYSEN AN HINTERGLASBILDERN

S. BRETZ¹, H.-J. RANZ¹, O. HAHN²

¹Projektgemeinschaft Hinterglasmalerei, Mühlbaurstrasse 5, 81677 München,
info@bretz-hinterglas.com

²Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,
oliver.hahn@bam.de

Einführung: Die Kunst der Hinterglasmalerei wurde in weit größerem Ausmaß ausgeübt, als gemeinhin bekannt ist. Geläufig sind eher die naiv-bunten, in Masse produzierten Hinterglasbilder der Volkskunst, seltener die künstlerisch hochstehenden Einzelanfertigungen.

Technik: Die Hinterglasmalerei existiert nicht nur als gerahmtes Wandbild, sondern auch als bauliche Verzierung, eingearbeitet in Kabinettschränken und Prunkspiegeln, als Tischplatte, Deckelkästchen, Prunkhumpen, Doppelwandschale, Altar, Amulett, Spielbrett, Ring oder sogar in Fingerhüten.

Hinterglasmalerei wird auch ‚kalte Malerei‘ genannt, da die Farben im Gegensatz zur Glasmalerei nicht eingebrannt, sondern auf das Glas aufgemalt werden. 1776 äußerte sich Paul von Stetten über die Hinterglasmalerei: „... *Es ist nicht diejenige, welche vor Zeiten beliebt war und zur Zierde der Kirchenfenster gebraucht wurde... Sie bedient sich der gewöhnlichen Oelfarbe, doch erfordert die verkehrte Art, sie aufzutragen, einen eigenen Mechanismus.*“ (Ritz 1964/65) Die Wirkung einer gelungenen Hinterglasmalerei täuscht oft über die Kompliziertheit ihrer Herstellung hinweg. Der Malvorgang verläuft in umgekehrter Reihenfolge zur Tafelmalerei, da der Malgrund zugleich die Schauseite des Bildes darstellt. Eine Vorlage, ein sog. Riss wird unter eine Glastafel gelegt, die dem Maler zugewandte Seite des Glases verziert und nach Abschluss der Arbeiten umgedreht. Die Betrachterseite ist nun die spiegelnde Seite und nicht die bemalte. Korrekturen sind so gut wie ausgeschlossen, will man nicht das bereits Gemalte wieder ruinieren.

Variante reich sind die Verzierungstechniken in der Hinterglasmalerei, ausgeführt mit Pinseln oder mechanischem Werkzeug, wie Radiernadel und Federkiel. Die Ölfarbenmalerei weist eine über Jahrhunderte alte Tradition in der Hinterglaskunst auf. Quellenschriften und Maltraktaten ist zu entnehmen, dass die Malfarbe zur Bemalung von Glas bevorzugt trocknende Öle, wie Leinöl, Nuss- oder Mohnöl enthielt, verdünnt mit Terpentinöl oder auch nur Terpentinöl allein. Darüber hinaus dienten auch Essenzöllacke, Öl-Harz-Lacke, Ei, Kasein, Pflanzengummen, tierische Leime, Acrylharz, wie auch Wasserglas als Bindemittel. Als Farbmittel kamen solche Pigmente und Farbstoffe zur Verwendung, die sich auch in der Tafelmalerei finden lassen. Eingesetzt wurden zur Verzierung von Glas auch aufzuklebende Materialien wie Blattmetall (Blattgold, -silber, Schlagmetall), Metallpulver (Muschelgold, -silber, Bronze), Spiegelbelag, Perlmutter, Wachs, bemaltes Papier oder Pergament, kolorierter Kupferstich oder Abziehbilder. Die ausgearbeitete Terminologie an Hinterglastechniken, die beispielsweise mit Begriffen wie Hinterglasbemalung, Farb- und Metallradierung, Amelierung, Eglomisé, Mehr-

schichtenbild und Trägerische Hinterglasmalerei arbeitet, erlaubt eine differenzierte Zuordnung von bemaltem Glas.

Schädigungen: Das Glas kommt der technischen Doppelfunktion eines Firnisses gleich, schützend und farbintensivierend. Damit musste jedoch in Kauf genommen werden, dass zwischen dem Glas und den Malschichten ein nur wenig belastbarer Verbund vorliegt. Bei dieser materialspezifischen Kombination besteht die Haftungsbrücke ausschließlich über das Bindemittel, das auf dem glatten, nicht saugenden Bildträger klebt. Farbablösungsprozesse zeigen sich als diffuse Lichtstreuung an der Grenzschicht der Malfarbe zur Oberfläche des Bildträgers und äußern sich im Verlust der Leuchtkraft und Detailgenauigkeit der Darstellung. Im Frühstadium einer geschlossenen Malschichtabhebung vom Trägerglas wird von Schichtentrennung oder Blasenbildung gesprochen. Gealterte, unelastisch gewordene Beschichtungen erfahren aufgrund chemischer und physikalischer Einflüsse (Wasser, Wasserdampf, schädliche Gase, Licht und Wärme) Degradationserscheinungen wie Schwundrissnetze und Schüsselbildung. Zuweilen liegen unterbundene, dünn-schichtige Farbauflagen nur noch als pudernde, blass wirkende Bemalung vor. Pastöse Farblagen weisen zwar stärkere Adhäsionskräfte auf, neigen aber aufgrund der hohen Schichtstärke zu ausgeprägten Abblätterungen, die zum Totalverlust der Bemalung führen können. Bereits in mittelalterlichen Manuskripten wurde Leim als Grundierung empfohlen, um die Haftfähigkeit der Farbe auf dem Glas zu erhöhen. Die Vorbehandlung des Glases mit einem versprödenden Grundierungsmaterial kann jedoch zu einer inhomogenen, spannungsreichen Struktur mit den nachfolgend aufgetragenen Malschichten führen. Als sichtbares Zeichen liegen Newtonsche Ringe als schillernde Interferenzringe vor.

Auch das Trägermaterial Glas war über die Jahrhunderte gesehen nicht von gleichbleibender Güte und zeigte bereits Ende des 17. Jahrhunderts, insbesondere im 18. Jahrhundert aufgrund ungeeigneter Zusammensetzung der Glassubstanzen Korrosionserscheinungen. Der „glaskranke“ Bildträger ist oberflächlich von einem engmaschigen Rissnetz splittiger Glasbruchstücke durchzogen, welche die bildliche Darstellung in ihrer Gesamtwirkung stark eintrüben.

Materialwissenschaftliche Untersuchungen: Neben kunstwissenschaftlichen Betrachtungen und der Charakterisierung von Maltechniken bilden die materialwissenschaftlichen Analysen einen neuen Beitrag zum Verständnis dieser besonderen Kunstgattung. Hintermalte Bilder ermöglichen einerseits das präzise Studium von der Schauseite, andererseits aber auch von der gemalten Rückseite des Bildes – eine Einmaligkeit bei der Forschung an Kunstwerken. Die Tatsache, dass die meisten Hinterglasmaler ihre Werke nicht signierten und datierten, erschwert die kunsthistorische Forschung, weshalb die Bestimmungen von Farbmitteln Fehlzuschreibungen verhindern helfen (*post quem* und *ante quem*). Von großer Bedeutung zur Erklärung von Schadensphänomenen sind die Qualität und Konzentration des Bindemittels, die beigefügten Additive sowie die Bestimmung von Farbschichtabfolge bzw. -stärke.

Da die Empfindlichkeit der Malschicht und die Fragilität des Glases nicht immer einen Transport der Objekte erlaubt, können dank der Entwicklung mobiler Analysemethoden grundlegende zerstörungsfreie materialtechnische Untersuchungen vor Ort durchgeführt werden. Im Rahmen der naturwissenschaftlichen Analysen wurden einige Hinterglasbilder des 18. und 19. Jahrhunderts aus dem Bestand des Schlossmuseums in Murnau mit Hilfe der VIS-Farbspektrometrie (VIS) und der externen Ionenstrahlanalyse (PIXE, RBS - Neelmeijer u. Mäder 2003) zerstörungsfrei untersucht. In den Objekten wurden typische Farbmittel dieser Zeitepoche nachgewiesen, einige Befunde verweisen wie zu erwarten in das frühe 19. Jahrhundert, während andere charakterisierte Pigmente eher in früheren Zeiten verwendet wurden.

Bindemittelanalysen wurden an vier Hinterglasbildern des 18. Jahrhunderts durchgeführt. Die Bindemittel der untersuchten Hinterglasbilder bestehen im Wesentlichen aus Leinölfirnis (Koller u. Baumer 2003). Probenmaterial für gaschromatographische Untersuchungen ist leicht über eine durchgeführte Restaurierung zugänglich.

In der Frühzeit der Hinterglasmalerei war der wasserklare, schlieren- und blasenfreie Bildträger sehr wahrscheinlich das teuerste Material, welches der Künstler für die Herstellung seines Werkes benötigte. Glasanalysen wurden an den Bildträgern bisher nur in Ausnahmefällen durchgeführt (Müller 2003). Das Wissen über die Glaszusammensetzung ermöglicht zum einen die Erklärung der spezifischen Schadensmechanismen bei der Glaskorrosion, zum anderen kann über den Weg der Reihenuntersuchung am hintermalten Glas Vergleichsmaterial für Herkunftsbestimmungen gesammelt werden.

Schlussbetrachtung: Die hier vorgestellten Untersuchungen beleuchten zunächst nur einen kleinen Teilaspekt unterstützender materialwissenschaftlicher Analysen an Hinterglasbildern zur Beantwortung kunst- und kulturhistorischer, aber auch restauratorischer Fragestellungen. Für eine umfassende Charakterisierung möglicher Verflechtungen verschiedener Werkstätten und Malerschulen, für die spezifische Materialerfassung zur Bestimmung der Maltechnik sowie für die Klärung von Schadensphänomenen sind jedoch noch weitere Analysen erforderlich.

Koller, J, Baumer, U., 2003, Bindemittelanalysen von Hinterglasbildern des 18. Jahrhunderts, in: „... welche zuweilen Kunstwerth haben.“ Hinterglasmalerei in Südbayern im 18. und 19. Jahrhundert. Ausst. Kat. Schloßmuseum Murnau 2003, S. 112-114

Müller, W., 2003, Glasuntersuchung an Hinterglasbildern des 19. Jahrhunderts, vgl. Koller, Baumer, S. 114-115
Neelmeijer, Ch., Mäder, M., 2003, Zerstörungsfreie Untersuchung an Hinterglasbildern des 19. Jahrhunderts durch Ionenstrahlanalyse, vgl. Koller, Baumer, S. 110-112

Ritz, Gisliind M.: Die bürgerliche-handwerkliche Hinterglasmalerei des 18. Jh. in Augsburg, in: Bayerisches Jahrbuch für Volkskunde, München 1964/ 65, S. 65

2-DIMENSIONALE FLUORESCENZSPEKTROSKOPIE ZUR STOFFGRUPPENSPEZIFISCHEN BINDEMITTELANALYSE

S. KRUG¹, B. KUHN², O. HAHN³

¹Wielandstr. 26, 10707 Berlin, sonja_krug@gmx.de

²Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Jahnstr. 29, 69120 Heidelberg, bkuhn@mpimf-heidelberg.mpg.de

³Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin, oliver.hahn@bam.de

Einführung

Mit der Analyse von Bindemitteln gehen sowohl bei chromatographischen, spektroskopischen, als auch mikroanalytischen Verfahren relativ hohe Substanzverluste des Kunstwerkes einher. Unterschiedliche Fragestellungen an verschiedenen Schichten oder auch neue Methoden erfordern immer wieder die Entnahme von Proben. Handelt es sich um Schabeproben einzelner Schichten, besteht grundsätzlich die Gefahr der Schichtvermischung. Um die Anzahl der Proben und Fehler bei deren Entnahme zu reduzieren, soll ein Verfahren entwickelt werden, das reproduzierbare Messungen an Schichtquerschliffen ohne deren Verbrauch oder Veränderung ermöglicht.

Ausgehend von dem stoffgruppenspezifischen Fluoreszenzverhalten von Naturstoffen, sind an der TU-München [Krug 2002, Krug et al. 2004] erste Versuche mit einem Mikroskop-gekoppelten 2-dimensionalen Fluoreszenzspektrometer durchgeführt worden.

Methode

Die Ankopplung von Spektrometer und Monochromator an ein Fluoreszenzmikroskop ermöglichte die Analyse einzelner Schichten ($\geq 5\mu\text{m}$) im Querschliff. Die Einstellung des zu untersuchenden Bereichs erfolgte über eine Sichtfeldblende. Mittels Schrittmotor-Monochromator wurde durchgehend mit Wellenlängen von 360 bis 500 nm in 5 nm Schritten angeregt. Die Fluoreszenz wurde mit Hilfe verschiedener Farbteiler und Langpassfilter vom gestreuten Anregungslicht getrennt, sodass sie im Anschluss mittels Diodenarray detektiert werden konnte. Als Ergebnis entstand ein zweidimensionales Fluoreszenzspektrum.

Der analytische Vorteil von 2-dimensionalen zu 1-dimensionalen Spektren ist der signifikant höhere Informationsgehalt. Dies kommt vor allem bei Naturstoffen zum Tragen, da dort anders als in synthetischen Materialien mehrere chromophore Gruppen mit unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften enthalten sind. Enthält die Probe mehr als eine fluoreszierende Molekülart, werden mittels des 2-dimensionalen spektroskopischen Verfahrens alle Chromophore und damit jeweils charakteristische Muster detektiert.

Ergebnisse

Im Rahmen dieser Vorarbeiten konnte erstmals gezeigt werden, dass eine zerstörungsfreie und reproduzierbare Analyse von historisch und restauratorisch genutzten Bindemitteln prinzipiell mit diesem

Versuchsaufbau möglich ist. Sowohl Referenzmaterialien als auch Originalproben konnten identifiziert werden. Für natürliche Harze sind spezifische Charakterisierungen möglich und damit auch eine Abgrenzung zu anderen Bindemittelgruppen. Die Gruppe der natürlichen Leime auf Glutinbasis zeigen ein gemeinsames charakteristisches Spektrum, womit sich diese Stoffgruppe von anderen Gruppen unterscheiden lässt. Die Analyse von Ölen und Wachsen haben gezeigt, dass eine Optimierung des Versuchsaufbaus, z.B. Ausweitung des Spektrums in den kürzerwelligen Bereich notwendig ist, um diese in historischen Malmaterialien häufig verwendeten Bindemittel umfassend zu charakterisieren.

Ausblick

Für die Vorbereitung eines routinemässigen Einsatzes sind grundlegende Optimierungen und Erweiterungen notwendig. Dabei ist es sinnvoll, eine Datenbank für häufig verwendete Materialien aufzustellen, um eine entsprechende Basis für einen solchen Einsatz zu schaffen.

Literatur

1 Krug, S., 2002, Analyse von Bindemittelgruppen mittels 2-dimensionaler Fluoreszenzspektroskopie, Diplomarbeit an der Technischen Universität München .

2 Krug, S., Piening, H., Kuhn, B., 2004, 'Binding media analysis on cross-sections by two-dimensional fluorescence spectroscopy', eingereicht bei Studies in conservation.

**PRODUCING A RELIQUARY: OBSERVATIONS ON THE SMITHING TECHNIQUES
OF THE „HOLY LANCE“ IN VIENNA“**

M. MEHOFER, B. BÜHLER, V. LEUSCH

Vienna Institute for Archaeological Science, University Vienna

Within the framework of a research project on the well known “Holy Lance” kept in Vienna (Kunsthistorisches Museum), which once formed part of the Insignia of the holy roman Empire, it was possible to do a technical investigation of the holy lance.

In the foreground of the examinations conducted over the past months is the analysis of the forging techniques ascertainable from the lance and the resulting constructional structure. The investigations at the lance conducted to date, took place between 40 years and 80 years ago, so that it appeared appropriate to critically examine and verify these results. Above all, different scientific methods (X-ray Photography, toolmark- analysis, XRF- Analysis) were used, in order to further the knowledge of the construction of the object, as well as its history. Of note is the exceptionally good state of preservation of this original Carolingian winged lance. To date, no comparative piece of this form has been found in Europe. All other pieces from this time, either were excavated or were river finds that were accordingly corroded, and thus provide very little information as to their construction. Therefore, there were a number of good reasons to submit this piece of extraordinary archaeological and historical value to another analysis using modern archaeometallurgical methods.

**DER SCHATZFUND VON PALAIOKASTRON IM LICHTE GOLDSCHMIEDE-
TECHNISCHER BETRACHTUNGEN SOWIE MIKROSONDENANALYTISCHER UND
RAMANSPEKTROSKOPISCHER UNTERSUCHUNGEN**

E. GARTZKE¹, U. SCHÜSSLER², M. SCHMITT³, A. HOFFMANN⁴

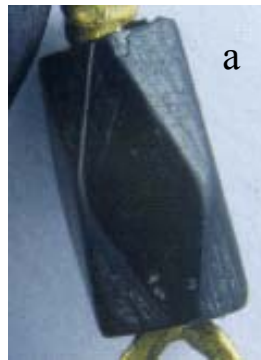
¹*Lehrstuhl für Klassische Archäologie der Universität Würzburg, Residenzplatz 2, 97070 Würzburg*

²*Institut für Mineralogie der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg,
uli.schuessler@mail.uni-wuerzburg.de*

³*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg*

⁴*Museum für Kunst und Gewerbe, Steintorplatz, 20099 Hamburg*

Die im Rahmen einer interdisziplinären Masterarbeit durchgeführten Untersuchungen befassen sich mit einem Fundkomplex hellenistischen Schmucks, der 1909 nahe Palaiokastron in Thessalien entdeckt wurde. Ein Teil des Schatzes befindet sich heute im Hamburger Museum für Kunst und Gewerbe und wurde für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um verschiedene Goldappliken mit und ohne gefasste Edelsteine sowie um drei aufwändig gearbeitete Ohranhänger und ein Kettenfragment mit mehreren kunstvoll gestalteten Schmuckperlen. Neben einer ausführlichen Beschreibung der Schmuckstücke standen die zu ihrer Anfertigung verwendeten Goldschmiedetechniken sowie Raman-spektroskopische und Elektronenstrahl-mikroanalytische Messungen zur Bestimmung der verwendeten Edelsteine im Vordergrund.



a

Ganz links: Ohranhänger

Oben: Applik mit Granat (Vorder- und Rückseite)

Links: Schmuckperle des Kettenfragments

Goldschmiedetechnisch wurden die Appliken ohne gefasste Edelsteine mit einer Technik des Prägens zwischen einem Positiv und einem Negativ hergestellt. Zur Anbringung der Ösen an den Appliken wurde eine bis zu 320° umfassende Öse aus Runddraht gebogen; die Enden des Drahtes wurden dann flachgeschmiedet, um eine größere Auflagefläche und damit höhere Stabilität der Lötung zu erreichen. Der Runddraht wurde aus einem schmalen, langen, um sich selbst gewickelten Blechstück von geringer Stärke gefertigt, wie man es bereits aus der ägyptischen Goldschmiedekunst kennt. Unverständlich bleibt der Einsatz eines kleinen Kugelpunzens in der Gesichtsgestaltung vieler Appliken, meist an den Mundwinkeln und den Augenwinkeln. Die durch ihn hervorgerufenen, halbkugeligen Vertiefungen stehen teilweise im krassen Gegensatz zum sorgfältig erarbeiteten Relief mit feinen Details. Man könnte vermuten, dass es sich bei den grob zugefügten Kugelpunzenschlägen um eine Nachbearbeitung gemäß örtlicher Tradition handelt. Einzelne Edelsteine der Appliken und die der Ohranhänger wurden in ganz charakteristischer Weise durch doppelte Kastenfassungen gefasst. Zu den an den Ohranhängern hängenden Eroten konnte festgestellt werden, dass sie aufgrund ihres Gewichts vollgegos- sen, also massiv vorliegen.

Zur Identifizierung der gefassten Edelsteine wurden diese Raman-spektroskopisch untersucht. Da diese Untersuchungen auf einem Vergleich der gemessenen Spektren mit denen bekannter Edelsteine basieren, wurde zunächst eine umfangreiche Vergleichsdatenbank mit Referenzspektren aller in Frage kommender Minerale aufgestellt. Nach anschließender Messung der antiken Steine konnten deren Spektren mit den Referenzspektren abgeglichen und so eindeutig zugeordnet werden. Die chemische Zusammensetzung der Steine wurde ausserdem mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelt. Nach den Messergebnissen handelt es sich bei allen roten Steinen des Schatzfundes um Almandin-betonten, in einem Fall um Pyrop-betonten Granat. Die einzeln als Appliken gefassten grünen Steine konnten als Smaragd und als Olivin identifiziert werden. Olivin wurde in antiken Schmuckstücken nur selten verarbeitet. Der ebenfalls grüne Stein eines Ohranhängers wurde aus einem monokristallinen, feinkörnigen Aggregat von Fuchsit hergestellt, einem grünen Chrom-Glimmer, der dem Smaragd ähnlich sehen kann. Die Verwendung von Fuchsit als Schmuckstein war und ist ausgesprochen unüblich, da Fuchsit sehr weich und damit sehr anfällig für Schädigungen ist. Das Ergebnis wurde aber noch mit Hilfe der zerstörungsfreien Röntgenpulverdiffraktometrie untermauert. Weitere Steine der Appliken und der Ohranhänger bestehen aus Glas. Das Material der Schmuckperlen des Kettenfragments, das von früheren Bearbeitern auf optischem Wege als Obsidian angesprochen wurde, konnten als Hartholz erkannt werden.

Neben den Edelsteinen wurde auch das Gold ausgewählter Schmuckstücke mit der Mikrosonde untersucht. Die bisherige Bezeichnung Feingold konnte widerlegt werden. Es handelt sich vielmehr um eine hochwertige Goldlegierung mit einem Goldanteil von 90 bis 97 %.

Eva Gartzke (2004): Methoden zur materialkundlichen Untersuchung antiker Schmuckstücke. Magisterarbeit, Universität Würzburg, Lehrstuhl für Klassische Archäologie, 222 S.

<http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/schuessler/html/archaeometry.html#palaiokastron>

FARBREKONSTRUKTION EINES ALTÄGYPTISCHEN TEMPELRELIEFS

C. FROMMOLD¹, W. BREMSER², I. REICHE⁴, U. REINHOLZ²,
S. SEIDLMEYER^{1,3}, H.-P. WEISE²

¹*Freie Universität Berlin, Ägyptologisches Seminar, Altensteinstr. 33, D-14195 Berlin, Germany*

²*Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), D-12205 Berlin, Germany*

³*Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, Altägyptisches Wörterbuch, Unter den Linden 8, D-10117 Berlin, Germany*

⁴*Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF-UMR 171 CNRS), Palais du Louvre - Porte des Lions, F-75001 Paris cedex 1, France*

Ein durchaus gängiges Verfahren zur zügigen Dokumentation von Denkmälern war v.a. im 19. und am Anfang des 20. Jh. das Anfertigen von Abklatschen. Dabei handelt es sich um eine Methode, bei der ein feuchtes Spezialpapier auf das Relief aufgebracht und erst vom Untergrund gelöst wird, sobald das Papier getrocknet ist. Diese Reliefkopien aus Papier sind von besonderem Wert, da sie bisweilen die einzigen Zeugen für verschwundene oder als zerstört geltende Denkmäler darstellen. Neben den epigraphischen Informationen, die diese Abklatsche beinhalten, sind die auf der Papieroberfläche erhaltenden Pigmentreste der antiken Bemalung der Denkmäler von großem Interesse.

In Zusammenarbeit mit der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften, die eine der umfangreichsten Sammlungen von Abklatschen altägyptischer Denkmäler beherbergt, wurden sechs ausgewählte, im Jahr 1909 angefertigte Abklatsche eines Tempelreliefs mittels Teilchen-induzierter Röntgenemission (PIXE) im freiem Protonenstrahl [1] am 2 MV Tandem-Ionenbeschleuniger der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) Berlin zerstörungsfrei untersucht.

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts sollten durch die Analyse der Pigmentspuren die in der Antike benutzten Pigmente identifiziert und daran anschließend eine weitestgehend vollständige Rekonstruktion der farblichen Fassung des Reliefs vorgenommen werden. Im Umgang mit diesen Objekten von kulturgeschichtlichem Wert war es von außerordentlicher Wichtigkeit, an dem empfindlichen und fragilen Material lediglich solche Untersuchungsmethoden einzusetzen, die zerstörungsfrei und hauptsächlich ohne Probenentnahme verliefen. Da keineswegs gesichert war, ob das zu untersuchende Material in jedem Fall Informationen trug und wenn ja, in welchem Maße, mußte eine höchst sensitive Methode gewählt werden. Darüber hinaus erforderte die Empfindlichkeit und Größe der Abklatsche eine Untersuchung außerhalb des Vakuums.

Aus diesem Grund wurde mit PIXE im freien Protonenstrahl gearbeitet, um über die Analyse der Spurenelemente auf den scheinbar „leeren“ Flächen zu Hinweisen über die farbliche Gestaltung des Reliefs zu gelangen. Als Referenzmaterial dienten einige Pigmentproben, die in Einzelfällen von ausgewählten Abklatschen entnommen und am Rasterelektronenmikroskop (REM) bzw. am Raman-Spektrometer im Louvre untersucht wurden, so daß die Pigmente eindeutig bestimmt werden konnten. In verschiedenen Meßreihen wurden mehr als 500 Messungen am Papier und zu den Pigmenten durchgeführt, um eine repräsentative Datenbasis zu erhalten. Dabei bildeten die Messungen an den

Pigmentproben und an den noch sichtbaren Farbbrechen auf dem Papier den Lerndatensatz, der mittels Diskriminanzanalyse statistisch ausgewertet wurde, um eine Zuordnung der scheinbar leeren Meßpunkte zu bestimmten Farben zu ermöglichen: 82% der Meßpunkte können derzeit den Farbkategorien Gelb, Rot, Grün, Blau und Leer zugeordnet werden.

Die altägyptische Pigmentpalette ist gut bekannt und konnte durch die Untersuchungen bestätigt werden [2]. Eindeutig ließen sich die Pigmente Ägyptisch Blau, Hämatit, Gelber Ocker, Gips und Kreide identifizieren. Die noch vorhandenen grünen Farbspuren weisen auf Atacamit, wobei es sich nicht unbedingt um das ursprünglich verwendete Pigment handeln muß. Denkbar ist auch, daß dieses Pigment durch bekannte Zerfalls- und Umwandlungsprozesse sekundär entstanden ist [3].

Ein Vergleich der einzelnen Abklatschfragmente zeigt, daß die Beschaffenheit des zum Abklatschen benutzten Hadernpapiers nicht einheitlich ist, so daß eine einfache Untergrund-Korrektur schwierig erscheint und wenn überhaupt nur fragmentspezifisch möglich ist. Die verschiedenen Papiergruppen lassen sich entweder auf den Gebrauch mehrerer Papiersorten zurückführen oder belegen den unterschiedlichen Erhaltungszustand der Fragmente.

Die Untersuchungen an den Abklatschen sind noch nicht abgeschlossen und alle Ergebnisse sind vorläufig. Eine Verfeinerung der Farbzusammenordnung (unter Hinzufügung einer Kategorie für die weißen Flächen) wird angestrebt, bevor die endgültige Farbrekonstruktion vorgenommen werden kann.

[1] Frommold, C. et al., An Archaeometric Application of External Beam PIXE: Colour Reconstruction of an Ancient Egyptian Temple Relief, X-Ray Spectrometry, eingereicht

[2] Blom-Böer, I., Zusammensetzung altägyptischer Farbpigmente und ihre Herkunftslagerstätten in Zeit und Raum, OMRO 74, 1994, 55ff

[3] Schiegl, S., Altägyptische Pigmente und Glasuren: Phasenbestand, chronologische Evolution, Zersetzungsmuster und deren Ursachen, Dissertation, Heidelberg 1991

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung zur Herstellung dieses Tagungsbandes danken wir:

Firma

Röntgenanalytik Messtechnik GmbH

Georg-Ohm.Straße 6

65232 Taunusstein

AUTORENVERZEICHNIS

ALT, K.W.	132, 134, 136	HEROLD, H.	156
ARNDT, U.	132	HEYD, V.	19
ARNOLD, B.	56, 59	HILFRICH, U.	145
BARTEL, H.-G.	25, 28, 40, 65, 68	HÖPKEN, C.	65, 68
BARTELHEIM, M.	83	HÖPPNER, B.	100
BARTOLL, J.	127, 177	HOFFMANN, A.	188
BAUMER, U.	129, 137, 179	HUNGER, K.	103
BECKE, A.	34	V.KAENEL, H.-M.	161, 164
BENDALL, C.	84	KANNGIEBER, B.	118, 142, 172
BOLLONGINO, R.	134	KASPER, K.	48
BRAUNS, M.	171	KAULICH, B.	110
BREMSE, W.	190	KAUN, S.	56
BRETZ, S.	182	KESSLER, C.M.	160
BREY, G.	84, 161, 164	KLEIN, G.	31
BROUDER, C.	118	KLEIN, S.	164
BÜHLER, B.	187	KOHL, P.L.	48
BURGER, H.	56	KOLLER, J.	129, 137, 179
BURGER, J.	132, 134, 136	KOTTMANN, A.	37
CABARET, D.	118	KRÄMER, P.	18
CAPPI, B.	31	KRBETSCHKE, M.	105
CHRISTENSEN, A.-M.	45	KRETSCHMER, W.	103
COLLINS, M.J.	136	KRONZ, A.	91, 153, 167
CRAIG, O.E.	136	KRUG, S.	185
DEGRYSE, P.	171	KUHN, B.	185
DENK, R.	87	KUNST, M.	83
DENKER, A.	87	KUNSTMANN, L.	166
DOLATA, J.	25, 28, 31, 107, 161	KURZMANN, P.	94
DROTT, U.	56	KUTZKE, H.	115, 175
DÜRRWÄCHTER, C.	136	LAHAYE, Y.	84, 161, 164
DURALI, S.	161	LAHLIL, S.	175
ERIKSSON, T.	132	LAUE, S.	53
ERKO, A.	118, 142	LEUSCH, V.	187
FAUBEL, W.	163	LUPPOLD, W.	103
FIEDLER, I.	137	MALZER, W.	142, 172
FIEDLER, M.	65, 68	MEHOFER, M.	187
FITZENREITER, D.	127	MÖLLERS, S.	91
FROMMOLD, C.	190	MOMMSEN, H.	34, 37
FUCHS, R.	122	MUCHA, H.-J.	25, 28, 65, 68
GARTZKE, E.	188	MUCHEZ, P.	171
GERDES, A.	159	MÜLLER, K.	73
GLOWACKY, J.	159	MÜLLER, R.	83
GOEDICKE, C.	107	NEKAT, B.	142
GOLDENBERG, G.	83	NORDHOFF, P.	110
GREIFF, S.	175	NÜESCH, R.	159
GREILICH, S.	106	OEHMICHEN, D.	62
GRIESSER, M.	87	OLTROGGE, D.	115
GROSSKOPF, B.	153	OPITZ-COUTUREAU, J.	87
HAACK, U.	171	PAGÈS-CAMAGNA, S.	118
HÄHNEL, E.	34	PÀNCÈL, S.	68
HAHN, O.	56, 142, 172, 177, 182, 185	PAZ, B.	25, 65, 68
HAUSTEIN, M.	105	PERNICKA, E.	19, 48, 97, 100, 103, 105, 149, 166
HECHT, S.	16	PÜSCHNER, K.	140
HEISING, A.	161	RADTKE, M.	97
HEISSLER, S.	163	RAMMINGER, B.	45
HEMMER, H.	132	RANZ, H.-J.	182

RAUE, J.....	56	SIMON, G.....	59
REICHE, I.....	118, 190	SIMON, J.....	25
REINHOLZ, U.....	190	SIMON, K.....	91
RICHTER, E.-L.....	21	STEGE, H.....	73, 75, 117
RIEKEL, C.....	175	SWART, C.....	25, 65
RÖHRS, S.....	75	TARCSAY, K.....	73
ROSENDAHL, W.....	16, 110, 132	THIEME, H.....	18
ROSSANO, S.....	118	UHL, T.....	103
ROSSLÄNDER, R.C.A.....	13	URBAN, K.....	105
RUPPRECHT, G.....	161	WÄELKENS, M.....	171
SCHÄFER, N.....	153	WAGNER, G.A.....	106
SCHARF, A.....	103	WEDEPOHL, K. H.....	71
SCHIFER, T.....	32	WEISE, H.-P.....	190
SCHILLER, M.....	167	WESER, U.....	145
SCHLOSSER, S.....	97	WIEGAND, B.....	110
SCHMITT, M.....	188	WIGG-WOLF, D.....	84
SCHNEIDER, G.....	25	WILKE, M.....	142
SCHNEIDER, J.....	171	WILLIN, E.....	163
SCHRAM, J.....	18	WINTER, H.....	87
SCHÜSSLER, U.....	188	WINTERHOLLER, B.....	19
SCHWAB, R.....	100	WIRTH, K.....	16
SCHWEDT, A.....	34, 37	WITTE, N.....	170
SCHWOTZER, M.....	159	WOLF, S.....	160
SEIDLMAYER, S.....	190	WOLFF, T.....	142, 172
SIEDEL, H.....	53	WYETH, P.....	175

TEILNEHMERVERZEICHNIS

Alt, K.W., Prof. Dr.
Johannes Gutenberg-Universität
Institut für Anthropologie
Colonel-Kleinmann-Weg 2 (SB ii)
55099 Mainz
altkw@mail.uni-mainz.de

Bendall, Chris, Dr.
Institut für Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 28
60054 Frankfurt am Main
bendall@em.uni-frankfurt.de

Arndt, Ursula
Johannes Gutenberg-Universität
Institut für Anthropologie
Colonel-Kleinmann-Weg 2 (SB ii)
55099 Mainz
arndtu@web.de

Böhme, Maik
Dresdner Landstraße 42
01705 Freital
maik-boehme@web.de

Bartel, Hans-Georg, Priv.Do. Dr.
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Brook-Taylor-Straße 2
12489 Berlin
hans-georg_bartel@web.de

Bollongino, Ruth, Dipl.Biol.
Johannes Gutenberg-Universität
Institut für Anthropologie
Molekulare Archäologie
Colonel-Kleinmann-Weg 2
55128 Mainz
rbollongino@web.de

Bartelheim, Martin, Dr.
Institut für Archäometrie
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
martin.bartelheim@am.tu-freiberg.de

Brauns, Michael
Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung,
Senckenbergstrasse 3,
35390 Giessen
michael.brauns@geolo.uni-giessen.de

Bartoll, Jens, Dr.
Stiftung Preußische Schlösser und Gärten
Berlin - Brandenburg
Postfach 601462
14414 Potsdam
jens_bartoll@gmx.de

Cappi, Benjamin
Fachhochschule Koblenz
FB Werkstofftechnik Glas und Keramik
Rheinstraße 56
56203 Höhr-Grenzhausen
bcappi@web.de

Baumer, Ursula
Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Doerner-Institut
Barerstr. 29
80799 München
baumer.u@doerner-institut.de

Christensen, Anne-Mette, Dr. Mag.
Mineralogisches Institut
der Universität Würzburg
Am Hubland
97074 Würzburg
anne-mette.christensen@mail.uni-wuerzburg.de

Dahmann, Dirk, Dr
Institut für Gefahrstoff-Forschung
Waldring 97
44789 Bochum
dahmann@igf-bbg.de

Fuchs, Robert, Prof. Dr.
Fachhochschule Köln
Institut für Restaurierungs- und
Konservierungswissenschaften
Ubierring 40
50678 Köln
fuchs@re.fh-koeln.de

Denker, Andrea, Dr.
Ionenstrahllabor
Hahn-Meitner-Institut
Glienicke Straße 100
14109 Berlin
denker@hmi.de

Glowacky, Jens, Dipl. Min.
Institut für Technische Chemie-, Wasser- und
Geotechnologie,
Forschungszentrum Karlsruhe

Dolata, Jens, Dr.
Landesamt für Denkmalpflege
Abt. Archäologische Denkmalpflege
Große Langgasse 29
55116 Mainz
dolata@em.uni-frankfurt.de

Goedicke, Christian, Dr. Ing.
Rathgen-Forschungslabor SMB
Schloßstr. 1a
14059 Berlin
rf@smb.spk-berlin.de

Durali, Soodabeh
Institut für Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 28
60054 Frankfurt am Main
durali@em.uni-frankfurt.de

Greilich, Steffen, Dipl. Phys.
Heidelberger Akademie der Wissenschaften
Forschungsstelle Archäometrie
Postfach 103980
69029 Heidelberg
steffen.greilich@mpi-hd.mpg.de

Faubel, Werner, Dr.
Institut für Instrumentelle Analytik
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640
76021 Karlsruhe
werner.faubel@ifia.fzk.de

Grewe, Christa-Vera, Dr.
Saarstraße 42
30966 Hemmingen

Fiedler, Irene, Dr.
Doerner-Institut
Barerstr. 29
80799 München
fiedler@doerner-institut.de
fiedler@gsf.de

Hahn, Oliver, Dr.
Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung (BAM)
Unter den Eichen 44-46
12203 Berlin
oliver.hahn@bam.de

Frommold, Corinna
Siemensstraße 42
12247 Berlin
baracadabite@hotmail.com

Haustein, Mike, Dr.
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
mike.haustein@chemie.tu-freiberg.de

Heißler, Stefan
Institut für Instrumentelle Analytik
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640
76021 Karlsruhe
stefan.heissler@ifia.fzk.de

Kaun, Susanne
Rosa-Luxemburg-Straße 49
10178 Berlin
kawun@web.de

Henes-Klaiber, Ulrike, Dr.
Landesdenkmalamt Baden-Württemberg
Berliner Straße 12
73728 Esslingen
ulrike.henes-klaiber@lda.bwl.de

Klein, Gernot, Prof. Dr.
Fachhochschule Koblenz
FB Werkstofftechnik Glas und Keramik
Rheinstraße 56
56203 Höhr-Grenzhausen
klein@fh-koblenz.de

Herold, Hajnalka, Dr.
Universität Wien
Institut für Ur- und Frühgeschichte
Franz Klein Gasse 1
A-1190 Wien
hajnalka.herold@univie.ac.at

Klein, Sabine, Dr.
Institut für Mineralogie der Universität
Senckenberganlage 28
60054 Frankfurt am Main
sabine.klein@kristall.uni-frankfurt.de

Hilfrich, Uwe
Universität Tübingen
Physiologisch-Chemisches Institut
Anorganische Biochemie
Hoppe-Seyler-Straße 4
72076 Tübingen
uwe.hilfrich@uni-tuebingen.de

Klemm, Rosemarie, M.A.
Buzallee 32
86911 Diessen
rosemarieklemm@t-online.de

Höppner, Bernd
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
bernd.hoeppner@am.tu-freiberg.de

Klemm, Dietrich, Prof. Dr.
Buzallee 32
86911 Diessen
dietrichklemm@t-online.de

Huhn, Carolin
Alter Kirchhainer Weg 45
35039 Marburg
carolin.huhn@staff.uni-marburg.de

Klöck, Wolfgang, Dr.
Röntgenanalytik Messtechnik GmbH
Georg-Ohm-Str. 6
65232 Taunusstein
w.kloeck@roentgenanalytik.de

Kasper, Kirstin
Institut für Archäometrie
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
corvus-albus@ww.tu-freiberg.de

Koch, Susanne, Dipl. Restaur.
Schwabenstraße 47
90459 Nürnberg
s.koch@gnm.de

Köster, Tina
Weingartenstraße 15 b
65795 Hattersheim
tinaanit@t-online.de

Krug, Sonja
Rathgen-Forschungslabor SMB
Schloßstr. 1a
14059 Berlin
rf@smb.spk-berlin.de

Koller, Johann, Dr.
Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Doerner-Institut
Barerstr. 29
80799 München
koller@doerner-institut.de

Kunstmann, Lutz, Dipl. Arch.
Friedmar-Brendel Weg 4
09599 Freiberg
lkunstmann@t-online.de

Koppatsch Susan
Spreehammer 47
02929 Rothenburg

Kunze, René
Birkensteig 7 b
09131 Chemnitz
rekunze@freenet.de

Kraus, Steffen
Frauensteiner Straße 26
09599 Freiberg
steffen.kr@gmx.de

Kurzmann, Peter, Dr. Dr.
c/o Institut für Klassische Archäologie
Universität Tübingen
Schloß
72070 Tübingen
kurzmann@debitel.net

Krause, Rüdiger, Priv. Doz. Dr.
Landesdenkmalamt Baden-Württemberg
Archäologische Denkmalpflege
Berliner Straße 12
73728 Esslingen
ruediger.krause@lda.bwl.de

Kutzke, Hartmut
Fachhochschule Köln
Institut für Restaurierungs- und
Konservierungswissenschaften
Ubierring 40
50678 Köln
kutzke@re.fh-koeln.de

Kreuzner, Christina
Weiherstraße 14
53111 Bonn

Laue, Steffen, Prof. Dr.
Fachhochschule Potsdam
FB Architektur und Städtebau
Studiengang Restaurierung
Pappelallee 8-9
14469 Potsdam
st.laue@fh-potsdam.de

Kronz, Andreas, Dr.
Geowissenschaftliches Zentrum der
Georg-August-Universität Göttingen (GZG)
Goldschmidtstraße 1-3
37077 Göttingen
akronz@gwdg.de

Mecking, Oliver, Dr.
Thüringisches Landesamt für Archäologische
Denkmalpflege, Abt. Archäometrie
Humboldtstr. 11
99423 Weimar
omecking@tlad.thueringen.de

Mehofer, Mathias, Mag. Ing.
VIAS – Vienna Institute for Archaeological
Science
Archäometallurgie
Franz Klein Gasse 1
A-1190 Wien
mathias.mehofer@univie.ac.at

Oehmichen, Daniela, Dipl. Archäom.
Institut für Technische Chemie-, Wasser- und
Geotechnologie,
Forschungszentrum Karlsruhe

Mommsen, Hans, Prof. Dr.
Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik
Universität Bonn
Nussallee 14-16
53115 Bonn
mommsen@iskp.uni-bonn.de

Oltrogge, Doris, Dr.
Fachhochschule Köln
Institut für Restaurierungs- und
Konservierungswissenschaften
Ubierring 40
50678 Köln
oltrogge@re.fh-koeln.de

Mucha, Hans-Joachim, Dipl. Math.
Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und
Stochastik
Mohrenstraße 39
10117 Berlin

Pagac, Sandra
Wettinstraße 10
09618 Brand-Erbisdorf
pagac@mailstud.tu-freiberg.de

Müller, Katharina
Technische Universität Berlin
Institut für Chemie, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin
kamu0530@mailszrz.zrz.tu-berlin.de

Paz, Boaz
Rathgen-Forschungslabor SMB
Schloßstr. 1a
14059 Berlin
rf@smb.spk-berlin.de

Müller-Sigmund, Hiltrud, Dr.
Institut für Mineralogie, Petrologie und Geoche-
mie der Universität
Albertstraße 23 b
79104 Freiburg
hiltrud@uni-freiburg.de

Pernicka, Ernst, Prof. Dr.
Institut für Archäometrie
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
ernst.pernicka@am.tu-freiberg.de

Nekat, Bettina
Luckenbergerstraße 8
14770 Brandenburg
bettinanekat@aol.com

Pohlmann, Markus, Dr
Forschungszentrum Karlsruhe
ITC-WGT
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
markus.pohlmann@itc-wgt.fzk.de

Nüesch, Rolf, Dr.
Institut für Technische Chemie-, Wasser- und
Geotechnologie,
Forschungszentrum Karlsruhe
Rolf.nueesch@itc-wgt.fzk.de

Püschner, Karsten, Dipl. Restaur.
Hauptstraße 25
01762 Hartmannsdorf
karsten.pueschner@t-online.de

Rahn-Koltermann, Gudrun, Dr.
Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Doerner-Institut
Barerstr. 29
80799 München

Rottländer, R.C.A., Prov. Doz. Dr. Dr.
Wacholderweg 2
72108 Rottenburg
elke.rottlaender@t-online.de

Ramminger, Britta, M.A.
Seminar für Vor- und Frühgeschichte
Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt
Grüneburgplatz 1
60327 Frankfurt
ramminger@em.uni-frankfurt.de

Scharf, Andreas
Physikalisches Institut Abt. IV
Radiokarbon-Labor AMS
Erwin-Rommelstraße 1
91058 Erlangen
andreas.scharf@physik.uni-erlangen.de

Ranz, Hans-Jörg
Münchener Werkstätten für Restaurierung
Truderingerstraße 302 a
81825 München
h-j.ranz@t-online.de

Schifer, Thorsten, Dipl. Min.
Gellertstraße 1
09599 Freiberg
thorsten.schifer@am.tu-freiberg.de

Reiche, Ina, Dr.
C2RMF-UMR 171 CNRS
Palais du Louvre
14, quai Francois Mitterrand
F-75001 Paris
ina.reiche@culture.gouv.fr

Schiller, Martin
Kreuzberggring 21
37075 Göttingen
martin@schillerweb.de

Richter, Ernst-Ludwig, Prof. Dr.
Staatliche Akademie der bildenden Künste
Am Weißenhof 1
70191 Stuttgart
el.richter@t-online.de

Schindlmayr, Rudolf, Dr.
Universität Wuppertal
Fachbereich Physik
Gaußstr. 20
42097 Wuppertal
schindlm@uni-wuppertal.de

Röhrs, Stefan, Dr.
Technische Universität Berlin
Institut für Chemie, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin
stefan.roehrs@web.de

Schloßer, Margarete,
Kaiserblickstraße 3
83071 Stephanskirchen

Rosendahl, Wilfried, Dr.
Reiss-Engelhorn-Museen
Abt. Archäologische Denkmalpflege und Sammlungen
C5 Zeughaus
68159 Mannheim
wilfried.rosendahl@mannheim.de

Schlosser, Sandra
Institut für Archäometrie
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
tortuga-arqueo@t-online.de

Schram, Jürgen, Prof. Dr.
Instrumentelle und Umweltschutzanalytik
Hochschule Niederrhein
Frankenring 20
47798 Krefeld
schram@hs-niederrhein.de

Simon, Gudrun
Am Havelblick 2
14473 Potsdam
gudrun.simon@cope-net.de

Schramm, Maria, Dipl. Ing.
Hauptstraße 25
01097 Dresden

Stege, Heike, Dr.
Bayerische Staatsgemäldesammlungen
Doerner-Institut
Barerstr. 29
80799 München
stege@doerner-institut.de

Schramm, Hans-Peter, Prof. Dr.
Hauptstraße 25
01097 Dresden
prof.schramm@t-online.de

Swart, Claudia
Institut für Anorganische- und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstr. 34/36
14195 Berlin
claudia.swart@freenet.de

Schubert, Cornelia
Friedmar-Brendel-Weg 4
09559 Freiberg
wichtel79@gmx.de

Urban, Katja
Johanna-Römerstraße 20
09599 Freiberg
urban-k@web.de

Schübler, Ulrich, Prov. Doz. Dr.
Institut für Mineralogie der Universität
Am Hubland
97074 Würzburg
uli.schuessler@mail.uni-wuerzburg.de

Wedepohl, Karl Hans, Prof. Dr.
Geowissenschaftliches Zentrum der
Georg-August-Universität Göttingen (GZG)
Goldschmidtstr. 1-3
37077 Göttingen
hans.wedepohl@geo.uni-goettingen.de

Schwab, Roland, Dr.
Institut für Archäometrie
TU Bergakademie Freiberg
Gustav-Zeuner-Straße 5
09596 Freiberg
roland.schwab@am.tu-freiberg.de

Weichart, Günter, Prof. Dr.
Erlenweg 32
25469 Halstenbeck

Schwedt, Alexander
Equip de Recerca Arqueomètrica
de la Universitat de Barcelona,
Departament de Prehistòria,
Història Antiga i Arqueologia
C/ de Baldrini Reixac, s/n,
E-08028 Barcelona
schwedt@iskp.uni-bonn.de

Weser, Ulrich, Prof.
Anorganische Biochemie
Physiologisch-Chemisches Institut der
Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Hoppe-Seyler-Straße 4
72076 Tübingen
ulrich.weser@uni-tuebingen.de

Wiechowski, Annemarie, Dr.
Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der
RWTH-Aachen
Wüllnerstr. 2
52062 Aachen
wiechowski@rwth-aachen.de

Witte, Nicole
Wernerstraße 9
09599 Freiberg

Willin, Ekkehard, Dr.
Institut für Instrumentelle Analytik
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640
76021 Karlsruhe
ekkehard.willin@ifia.fzk.de

Wolf, Sophie, Dr.
Department of Geosciences, Mineralogy and
Petrography
University of Fribourg, Pérolles
CH-1700 Fribourg, Switzerland
sophie.wolf@unifr.ch

Winterholler, Bärbel, dipl. Archäol.
Bahnhofstraße 23
64367 Mühlthal
winterho@mpch-mainz.mpg.de

Wolff, Timo, Dipl. Phys.
Bundesanstalt für Materialforschung und
-prüfung (BAM)
Unter den Eichen 44-46
12203 Berlin
tw@atom.physik.tu-berlin.de

Wirth, Klaus, Dr.
Reiss-Engelhorn-Museen
Abt. Archäologische Denkmalpflege und Samm-
lungen
C5 Zeughaus
68159 Mannheim
klaus.wirth@mannheim.de