

Archäometrie und Denkmalpflege 2019

Christoph Herm, Stephen Merkel,
Manfred Schreiner, Rita Wiesinger (Hrsg.)

Jahrestagung an der
Akademie der Bildenden Künste Wien
Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst

11.-14. September 2019

Archäometrie und Denkmalpflege 2019

Jahrestagung

Wien, 11. – 14. September 2019

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Veranstalter

Arbeitskreis Archäometrie der Gesellschaft Deutscher Chemiker
an der
Akademie der Bildenden Künste Wien
Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst

Wissenschaftliches Komitee

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

Sabine Klein, Ernst Pernicka, Ina Reiche
(GNNA – Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie
ARCHÄOMETRIE eV)

Susanne Greiff
(Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege der DMG)

Manfred Schreiner, Rita Wiesinger (Arbeitsgruppe „Erforschung und Erhaltung
von Kulturgütern der GÖCh)

Mit freundlicher Unterstützung von



akademie der bildenden künste wien



Gesellschaft Österreichischer Chemiker (GÖCh)
Arbeitsgruppe „Erforschung und Erhaltung
von Kulturgütern“



Gesellschaft Deutsche Chemiker

Inhaltsverzeichnis

Tagungsprogramm.....	7
-----------------------------	----------

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Allgemeines/Methoden.....	15
Stein.....	47
Pigmente.....	65
Denkmalpflege/Restaurierung	117
Glas.....	145
Keramik.....	159
Biomaterialien.....	175
Metall.....	191
Autorenverzeichnis.....	239

**Jahrestagung
Archäometrie und Denkmalpflege 2019
Wien, 11. – 14. September 2019**

Programm

Mittwoch, 11. September 2019

9:00 Registrierung, Tagungsbüro

9:20 Begrüßung

Session Allgemeines / Methoden

9:40 Petr Bezdička, Eva Kočí, Silvie Švarcová, Janka Hradilová, David Hradil

The role of laboratory X-ray diffraction techniques in the provenance analysis of historical paintings

10:00 Christoph Berthold, Silvia Amicone, Tobias Kiemle, Klaus G. Nickel

Merging optical microscopy with X-ray microdiffraction: Surplus for thin section petrography of ancient materials

10:20 **Kaffeepause**

10:50 Valentina Pintus, Manfred Schreiner

Application of multi-functional Pyrolysis-Gas Chromatography / Mass Spectrometry (Py-GC/MS) for challenges in modern and contemporary art

11:10 Johannes Tintner, Ena Smidt

Infrarotspektroskopie in der Archäometrie

11:30 Wilfried Vetter, Valentina Pintus, Manfred Schreiner

Nicht-invasive Reflexions-FTIR Analyse von 50+ mittelalterlichen Handschriften - Informationen zu Herstellungstechniken, Kontaminationen und konservatorischen Behandlungen

Session Stein

11:50 Ruth Tenschert, Paul Bellendorf, Rainer Drewello

Portale als Orte der Transformation – Neue Erkenntnisse zu Farbfassungen mittelalterlicher Portale

12:10 **Posterankündigung Allgemeines/Methoden und Stein**

12:30 **Mittagspause und Posterschau**

Session Pigmente / Malerei

14:00 R. Krickl, K. Grömer, E. Steigberger, G. Giester, E. Libowitzky

Untersuchung römerzeitlicher Polychrombemalung in regionalen Museen Nieder- und Oberösterreichs– Fallbeispiele der Möglichkeiten und Grenzen moderner Analysemethoden

- 14:20 Ina Reiche, Cristina Lopes Aibéo, Katharina Müller, Emile de Wilde, Ellen Egel, Ljiljana Puskar, Ulrich Schade, Wilfried Vetter, Manfred Schreiner, Matthias Alfeld, Miranda Bloem, Julia Bispinck-Rossbacher, Eef Overgaauw
Kunsttechnologische und konservierungswissenschaftliche Untersuchungen an der niederländischen illuminierten Handschrift Maria von Geldern von 1415
- 14:40 M. Mäder, O. Hahn, I. Rabin, S. Bodechtel, W. Kreische, M. Giebe
Das Geheimnis der „Madonna mit der Waschschüssel“
- 15:00 Stephanie Dietz
Blau, blau, blau sind alle meine Kleider – ramanspektroskopische Farbstoffanalysen an Kleidungsstücken aus der Zeit von 1880 bis 1931
- 15:20 **Kaffeepause**
- 16:00 Yasmine Schulenburg, J. S. Gutmann, J. Schram
Ein kunterbuntes Sammelsurium: Die infrarotspektroskopische Analyse der historischen Farbstoffsammlung der Hochschule Niederrhein
- 16:20 **Posterankündigung Pigmente/Malerei**
- 16:40 **Posterschau**
- 18:30 **Empfang durch die Rektorin der Akademie der bildenden Künste Wien**
Mag. Eva Blimlinger

Donnerstag, 12. September 2019

Session Pigmente / Malerei

- 9:00 Simon Steger, Simone Bretz, Heike Stege, Oliver Hahn
Non-invasive Identifizierung von Pigmenten in modernen Hinterglasbildern (1905-1955) – Highlights aus der Hinterglasforschung
- 9:20 Patrick Dietemann, Christoph Steuer, Dorita Žvinytė, Ursula Baumer
Feste, Weiche und sich verflüssigende Ölfarben von zwei zeitgenössischen Gemälden

Session Denkmalpflege / Restaurierung

- 9:40 Sebastian Bette, Gerhard Eggert, Robert E. Dinnebier
Die Vielfalt calciumhaltiger Ausblühungsphasen - eine kristallchemische Erklärung
- 10:00 Steffen Laue, Ioannis Savvidis, Jan Raue, Silke Straub-Beutin, János Krähling, Martin Pilsitz
Material- und Schadensanalysen als Grundlage für die Rettung der evangelischen Kirche von Murga im Süden Ungarns
- 10:20 **Kaffeepause**

Session Glas

- 10:50 Andreas Kronz, Klaus Simon, Hans-Georg Stephan
Wood Ash-, Wood Ash Lime-, Mixed Alkali or Potash -Glass? On the Problematics of Provenance, Definition and Differentiation of Potassium Glass. Examples from the Wittenberger „Alchemistengrube“
- 11:10 Mohammadamin Emami
Synchrotron light in search of studying the silica phase of early LBA glass cylinder from Iran; An archaeometrical approach to glass manufacturing process
- 11:30 Ina Reiche, Anna K. Hodgkinson, Stefan Röhrs, Frans Munnik, Michael Mäder, Laurent Pichon, Quentin Lemasson
Vergleichende nicht-invasive PIXE/PIGE/RBS-Analysen des blauen Glases aus Glasmacherwerkstätten von Tell el-Amarna, 18. Dynastie, Ägypten

Session Keramik

- 11:50 Bine Kramberger, Christoph Berthold, Cynthia Spiteri
Ceramic miniature bottles at the beginning of the copper age in the Southeastern Alpine region: Prestigious containers revealing unexpected content
- 12:10 **Posterankündigung Denkmalpflege/Restaurierung und Glas**
- 12:30 **Mittagspause und Posterschau**

Session Keramik

- 14:00 Alisa Memmesheimer, Silvia Amicone, Christoph Berthold, Klaus G. Nickel
Firing behaviour of ancient and modern silicate ceramics
- 14:20 Edoardo Tartaglia, Katharina Uhlir, Liz Brown, Julie Emerson, Johanna Diehl, Martina Griesser, Paulus Rainer
A Meissen altar set: Distinguishing between originals and forgeries using handheld and μ -XRF
- 14:40 K. Bente, R. Sobott, C. Berthold
Multi-methodical approach to technological signatures of Neolithic pottery from Eythra (Saxony, Germany)
- 15:00 **Posterankündigung Keramik, Biomaterialien und Metall**
- 15:20 **Kaffeepause und Posterschau**
- 16:20 **gemeinsames Meeting aller Fachverbände**
- 17:00 **Meetings der Fachverbände**
Gesellschaftsabend

Freitag, 13. September 2019

Session Biomaterialien

- 9:00 H. Hoelzig, S. Blanke, T. Muenster, G. Kloess, R. Garmasukis
Non-invasive discrimination of historical objects made from ivory, bone and antler using XRD
- 9:20 Sebastian Thelen, Jürgen Schram, Marc Holly
Bestimmung der Gerbungsarten von historischem Leder mittels Infrarot-Spektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse

Session Metall

- 9:40 Daniel Berger, Gerhard Brüggemann, Ernst Pernicka
Zum Stand der Zinnforschung: Neue Erkenntnisse zu Zinnherkunft und -handel anhand von Isotopen- und Spurenelementanalysen spätbronzezeitlicher Zinnbarren
- 10:00 Oliver Mecking
Bestimmung der Platingruppenelemente in archäologischen Bronzen – neue Wege zur Herkunftsbestimmung von Bronzen
- 10:20 **Kaffeepause**
- 10:50 Jiří Kmošek, Martin Odler, Marek Fikrle, Yulia Kochergina, Martin Racek
Archaeometallurgical investigation of copper metallurgy remains from the Fourth Dynasty settlement at Giza
- 11:10 Katrin J. Westner, Guntram Gassmann, Sabine Klein
Primary metal extraction or secondary metal production from re-smelting? A case study on samples from two excavated sites in Kosovo
- 11:30 Oliver Mecking
Über die Farbigkeit archäologischer Kupferlegierungen
- 11:50 Eveline Salzmann, Fleur Kemmers, Sabine Klein
Die Münz-Zirkulation in Aeolien und Peloponnes zur Klassischen und Hellenistischen Zeit
- 12:10 Tim Greifelt, Sabine Klein, David Wigg-Wolf
Metallanalysen römisch-kaiserzeitlicher Denare
- 12:30 **Mittagspause und Posterschau**
- 14:00 Mahir Hrnjić, Stefan Röhrs, Andrea Denker, Bernhard Weisser, Christian Stoess, Marta Matosz, Julio M. del Hoyo-Melénde
A study of Medieval Polish denars of the Piast dynasty - alloy composition and determination of surface deposits by a multi analytical methodology
- 14:20 Thorsten Allscher
Westliche Prachteinbände in Gold- und Silberschmiedetechnik - Das Einbandportal der Bayerischen Staatsbibliothek

14:40 Andrea Fischer, Sebastian Bette, Jörg Stelzner, Robert E. Dinnebier, Gerhard Eggert

Glas-induzierte Messingkorrosion: Zinkausblühungen auf Kulturgut

15:00 M. Anghelone, E. Lenhart, T. Bayerova

FTIR imaging for the characterization of glass-induced metal corrosion and assessment of a conservation treatment

15:20 **Kaffeepause und Posterschau**

16:15 NN

Öffentlicher Vortrag: Die Römerstadt Carnuntum

Samstag, 14. September 2019

9:00 Exkursion zur Römerstadt Carnuntum

Abfahrt am Tagungsort

Rückfahrt über Flughafen Wien-Schwechat, Ankunft am Tagungsort ca. 16:00 Uhr

Beitrag EUR 40,00 zahlbar vor Ort. Um Anmeldung bei Registrierung zur Tagung wird gebeten.

Poster

Session Allgemeines / Methoden

- AM1 H. Hoelzig, L. Günzel, S. Blanke, G. Kloess
Phase composition of Mineral fillers in historical Shellac Records
- AM2 Rita Wiesinger, Julia Knollmayr, Farkas Pintér, Johannes Weber
Ein Bild sagt mehr als tausend Worte: Schadsalze unter dem Mikroskop
- AM3 Kurt Osterloh, Amélie Nusser, Stefan Röhrs
Segmented 3D visualisation of density distributions attributable to consolidants in wooden artefacts from neutron CT
- AM4 Giulia Vannucci, Stefan Röhrs
Single yarn micro-fading test procedure for tapestries

Session Stein

- ST1 V. Anevlavi, C. Cenati, V. Katsarova, W. Prochaska, S. Ladstätter
Marble Provenance Analysis: The Case Study of Kasnakovo, Bulgaria
- ST2 Elisabeth Mascha, Marija Milchin, Johannes Weber
Ein Bild sagt mehr als tausend Worte - Steinverwitterung und -konservierung
- ST3 Vilma Ruppene, Tatjana M. Gluhak, Ulrich Schüssler, Andreas Simmnacher
Mamora aus dem römischen Deutschland: Vorkommen, Abbau und Verwendung

Session Pigmente / Malerei

- PM1 Federica Cappa, Bernadette Frühmann, Wilfried Vetter, Manfred Schreiner
Material analysis of the Vienna Moamin
- PM2 Federica Cappa, Marc Händel, Ulrich Simon, Thomas Einwögerer, Vera M. F. Hammer, Manfred Schreiner
Composition of colour pigments at the Gravettian site Krems-Wachtberg, Lower Austria
- PM3 C. Colini, O. Hahn, I. Rabin
A black ink by any other name... typologies of Arabic inks and their detection limits
- PM4 Sylvia Hoblyn, Christoph Herm
Pigmentbefunde an farbig gefassten Objekten des Grünen Gewölbes Dresden

- PM5 Dubravka Jembrih-Simbürger, Emanuel Wenger, Manfred Schreiner
Colorants, binders, polymers, additives, raw materials, etc. – materials collection from the 19th and 20th centuries: A database including material information and spectral data
- PM6 Valentina Pintus, Manfred Schreiner
a multi-analytical approach for studying the stability of modern paints exposed to outdoor and indoor conditions
- PM7 Clarimma Sessa, Heike Stege, Christoph Steuer
das Deutsche Farbenbuch (1925) and the attempts of establishing a Normalfarbenskala in Germany – Synthetic Organic Pigments findings by Raman and Surface Enhanced Raman spectroscopy
- PM8 Heike Stege, Jeanine Walcher, Irene Glanzer, Oliver Kase, Astrid Becker, Hanna Kirst, Christian Ring, Silvia Castro, Heike Schreiber, Karin Schick, Oliver Hahn, Sebastian Bosch, Ivo Mohrmann, Kerstin Riße
„Ich will so gerne dass mein Werk aus dem Material hervorstechse...“
Kunsttechnologische Forschungen zum Werk Emil Noldes

Session Denkmalpflege / Restaurierung

- DR1 Torsten Arnold, Matthias Zötzl
Naturwissenschaftliche Untersuchungen an einem graurosa-farbigem Putzbefund am Portal des historischen Friedhofs in Dessau
- DR2 Anthony J. Baragona, Johannes Weber, Farkas Pintér
Ein Bild sagt mehr als tausend Worte - Historische Mörteltechnologie von der Antike bis ins 20. Jahrhundert
- DR3 Christoph Franzen, Michael Patzschke, Frank Bok, Christoph Herm
Stabilität von grünen Kupferkarbonat-Pigmenten in Wandmalerei
- DR4 Marc Holly, Christoph Herm, Jürgen Schram
Alles im grünen Bereich?! - Die Konservierung von Farbstoffsammlungen
- DR5 L. Pagnin, L. Brunnbauer, R. Wiesinger, A. Limbeck, M. Schreiner
Infrared and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy to Characterize UV-light Degradation of Modern Art Materials
- DR6 Matthias Zötzl, Johanna Kutowsky, Franziska Knoll, Heinrich Wunderlich
Charakterisierung eines spätbronzezeitlichen Kalkmörtels aus Dornburg bei Gommern

Session Glas

- GL1 Shijia Gao, Gerhard Heide
Non-destructive Study of Glass Crystal Models of the Equipment Collection for Mineral Identification

- GL2 Yamna Ramndani, Ulf Kempe, Gerhard Heide
Non-destructive analysis of 18th century glass beads by Energy Dispersive X-ray analysis (EDX) in a Scanning Electron Microscope (SEM)

Session Keramik

- KE1 K. Bente, S. Durini, S. Küsel, I. Kunert, S. Keilholz, H. Hölzig
Firing conditions of LBK and SBK pottery from Eythra (Germany) by means of high-temperature analytics
- KE2 K. Bente, W. Lottermoser, G. Tippelt
57-Fe-Moessbauer spectroscopy of iron valence states of Neolithic potsherds from Eythra (Saxony, Germany)

Session Biomaterialien

- BI1 Sascha Janowsky-Lenhardt, Christine Fuchs
Drachenblut-Analytik - ein Methodenvergleich
- BI2 Renate Nöller, Oliver Hahn, Eef Overgaauw, Angelika Danielewski, Robert Giel
Analyse von Humboldt Codices aus Mizquiahuala im Vergleich zu Fragmenten in Mexiko und Paris

Session Metall

- ME1 Moritz Numrich, Ernst Pernicka, Reinhard Jung, Christoph Schwall, Jasmin Huber, Barbara Horejs
Untersuchungen zur Herkunft des mykenischen Goldes mittels mobiler Laserablation und ICP-Massenspektrometrie
- ME2 Rita Wiesinger, Laura Pagnin, Shuya Wei, Manfred Schreiner
Nano-Coatings to Protect Metal Art Objects from Atmospheric Corrosion

ALLGEMEINES/METHODEN

THE ROLE OF LABORATORY X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUES IN THE PROVENANCE ANALYSIS OF HISTORICAL PAINTINGS

PETR BEZDIČKA, EVA KOČÍ, SILVIE ŠVARCOVÁ, JANKA HRADILOVÁ,
DAVID HRADIL

ALMA laboratory – joint workplace of the Institute of Inorganic Chemistry of the Czech Academy of Sciences and the Academy of Fine Arts in Prague, Institute of Inorganic Chemistry of the Czech Academy of Sciences č. p. 1001, 250 68 Husinec –Řež, Czech Republic, petrb@iic.cas.cz

Introduction

Application of X-ray diffraction based techniques in the analysis of artworks is beneficial for indisputable identification of crystalline phases in very tiny samples that could be only taken from precious artworks. It could, additionally, bring information about geological origin, manufacturing and/or secondary changes. This is a significant point especially for studying clay minerals that represented a substantial part of materials employed in course of time. The complexity of such samples, the impossibility to adapt them to standard procedures, the uniqueness and unrepeatability of limited sampling, necessity of being preserved for further investigations and archiving make the analysis more complicated as for standard samples typical for material sciences. For those reasons the X-ray powder micro-diffraction (μ -XRPD) seems to be the most beneficial technique for this type of analyses. In the last two decades, the development of various micro-diffraction techniques made a great progress in the materials microanalysis of various artworks. Among the very first overview of such techniques paper of Mantler et al [1] give the basic insight into the application of X-ray based techniques in the field of objects of cultural heritage. Today, a large area of development of micro-analytical X-ray based techniques in the analysis of the objects of cultural heritage is connected with the development of large synchrotron based facilities. Cotte et al published a paper giving an overview of the recent state of art of synchrotron techniques among them the micro-diffraction plays a significant role [2]. More recently, the miniaturization and the need to bring more likely the instrumentation to galleries instead, new powerful portable instruments were developed. One of the most modern achievement in this field could be the example of portable instrument developed by the Koen Janssens group in Antwerp [3] combining the μ -XRPD with chemical mapping of various

crystalline phases occurring in the studied artwork. With the advancement and development of modern laboratory instrumentation, e.g. new powerful and brilliant X-ray sources with a diameter of few tens of micrometers square, even the commercially available laboratory diffractometers of recent production demonstrate sufficient power such as the Bruker D8 Discover diffractometer [4]. It allows performing the easy, everyday available “in-house” experiments that could bring quick insights, often sufficient, into studied field. Recently, Berthold [5] demonstrated the successful use of similar instrument in studying the pigments on archaeological artifacts.

In the ALMA laboratory, we have conducted for the last 15 years a systematic research in the field of materials microanalysis of painted artworks. Among the methods have introduced, the μ -XRPD has an irreplaceable role. We possess a PANalytical XPertPRO MPD diffractometer equipped with Co radiation, mono-capillaries, lengths of 135 and 165 mm, with the exit diameter of 100 μ m in the incident beam and the linear position sensitive detector X'Celerator in the diffracted beam. This experimental setup allows studying fragments, cross sections and even the small objects such as miniature paintings. The main advantage of the use of cobalt radiation consist in elimination of fluorescence during the analyses of iron containing samples and the use of longer wavelength allowing access to slightly higher d values than with copper radiation. This experimental setup is beneficial, in comparison to that of Bruker D8 Discover, for analysis of clay minerals as the lowest angle at which we could start is close to 2.2 degrees 2theta (d value \approx 46 Å).

Beside the use of μ -XRPD for our basic research, we evaluated the use and limitation of this technique; [6]. We demonstrated that the limit of reliable quantification in simple mixtures (typically natural chalk consisting of calcite and quartz) is about 5 wt. %. Limit of reliable detection is lower around 1 – 2 wt. %. We also demonstrated that the heterogeneity of natural samples could introduce larger errors as the errors of the technique itself due the fact that the majority of our samples are very small heterogeneous solids that must be analyzed “as is” without any pretreatment. In case of Baroque red grounds consisting of clay minerals, the detection limits are similar due to the fact that clays are formed of smaller crystallites (lower units of micrometers) [7]. The accuracy of quantitative phase microanalysis of such red clay-based pigments is similar to that of conventional Bragg-Brentano geometry. We also proved that we could evaluate expandable clay structures directly from μ -XRPD using data form comparative model samples [7]. The comparison between laboratory μ -XRPD and SR-XRPD in white clay structure characterization revealed that both techniques provided comparable information even for determining the structural crystallinity indices (Hinckley, AGFI) of kaolinite, the main constituent of this white clay [8]. Such analytical characterization is essential for explanation relations between clays and material properties. It allows performing more precise provenance studies, as clays are very sensitive to conditions of their natural formation. XRPD and μ -XRPD represent an easy way to analyze clays. Herewith two successful examples of identification of clays in paint and polychromy will be shown.

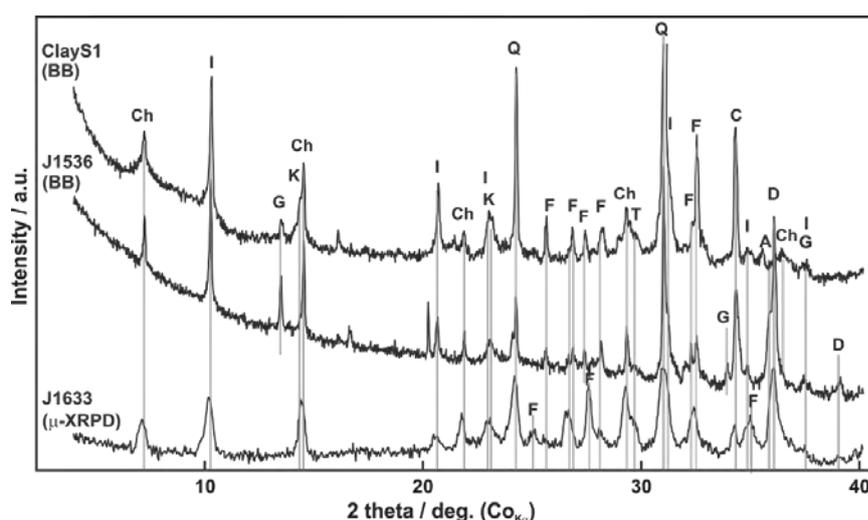
Experimental

Diffraction patterns of reference clay samples were collected with a PANalytical X'PertPRO diffractometer equipped with a conventional X-ray tube ($\text{Co}_{K\alpha}$ radiation, 40 kV, 30 mA, line focus) and an X'Celerator detector with an anti-scatter shield. X-ray patterns were measured in the range of $4\text{--}95^\circ$ 2Θ with a step of 0.0167° and 1050 s counting per step. Conventional Bragg–Brentano geometry (BB) was used with the following parameters: 0.02 rad Soller slit, 0.25° divergence slit, 0.5° anti-scatter slit, and 15 mm mask in the incident beam, 5.0 mm anti-scatter slit, 0.02 rad Soller slit and Fe beta-filter in the diffracted beam. The duration of the scan: ca. 13 hours.

Micro-diffraction patterns of painting micro-samples were collected as described elsewhere [6,7] using a PANalytical X'Pert PRO diffractometer. A $\text{Co}_{K\alpha}$ tube with point focus, an X-ray mono-capillary with diameter of $100\ \mu\text{m}$ in the primary beam path, and a multichannel detector X'Celerator with an anti-scatter shield in the diffracted beam path were used. X-ray patterns were measured in the range of 4 to 80° 2Θ with a step of 0.0334° and 2200 s counting per step. Anti-scatter slit (2.5 mm) and Fe beta-filter were used in the diffracted beam. The duration of the scan was ca. 12 hours. Qualitative analysis was performed with the HighScorePlus software package (PANalytical, The Netherlands, version 4.8.0) PDF4 database provided by the ICDD. Clay minerals were interpreted according to Moore and Reynolds [9]. Quantification of the experimental data was performed using the Rietveld method as described by Hradil et al [7].

Results

Example 1 – A technological transfer: from terracotta statue to paintings' ground layers



Diffraction patterns showing mineralogical similarity of clays used in three different technological ways as a clay body of the 17th century sculpture. **Ch** chlorite, **K** kaolinite, **G** gypsum, **I** illite, **F** plagioclase, **Q** quartz, **C** calcite, **D** dolomite, **A** ankerite, **T** anatase.

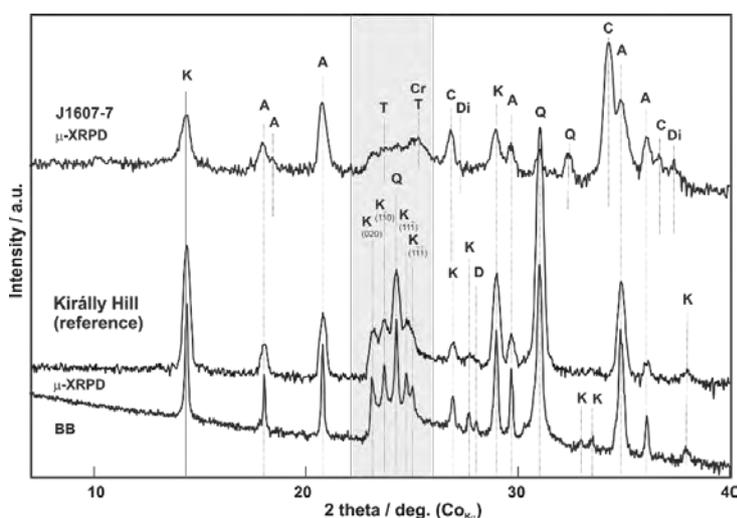
The first example comprises the secondary layer clay filling – on a renaissance painting by A. da Saliba (J1536), clay ground of the Baroque painting by an unknown painter (J1633) and clay statuette from the end of the 16th century (ClayS1) [10]. For the first time, it was proven

that the calcareous clay, from which the Italian terracotta statuette dated to the end of 16th century was made, was also a material from which the Italian workshops were preparing priming layers (grounds)

on canvas paintings at the same period of time. Here presented example clearly demonstrates the technological transfer and new input into European painting, inspired by the development of pottery and clay sculpture in Italy since the Renaissance. Before this turning point, clays had never been used as grounds for paintings. In all samples, the material of the same character (greybrown fine clastic rock with clinocllore IIb, micas, quartz, plagioclases, dolomite, calcite and framboidal pyrite) and geological age (Oligocene- Eocene) was identified. In Italy, the Northern Apennines, in particular Ranzano Fm in Sassuolo district and Macigno Fm at Tuscan Nape, appear to be the most promising possible sources of Oligocene-Eocene fine clastics of the corresponding type.

Example 2 – A technological peculiarity: alunite and hydrothermal kaolinite as white pigments

Micro-samples containing white grounds collected from works of art attributed to Master Paul from Levoča, Slovakia and his workshop are represented in the second example [11]. It included samples from polychrome statues decorating St. John's Altar in the St. James Church in Levoča (J1607). It was confirmed that Master Paul from Levoča, who is considered to be one of leading persons of the late



Diffraction patterns of one of white grounds used by Master Paul from Levoča in comparison with the reference sample from Király Hill, Tokaj Mts., Hungary, angular region important for the calculation of AGFI indices is indicated in grey. **K** kaolinite, **A** alunite, **C** calcite, **Q** quartz, **Cr** cristoballite, **T** tridymite, **D** dolomite, **Di** dickite.

Gothic art in Central Europe intentionally admixed kaolin to chalk grounds to improve their technological properties. It must be said, however, that kaolin was not found in all studied artworks. Therefore, its use remains as a local peculiarity, which might not be inspired by Master Paul himself, but someone else from his workshop, who was involved in the creation of this particular altar. Based on the presence of significant amounts of alunite

confirmed by μ -XRPD and micro-Raman techniques along with kaolinite and SiO_2 , the kaolin was classified as hydrothermal. It is the first ever evidence of natural alunite and hydrothermal kaolinite as a white pigment in historical painted artworks. Although the original mining site of hydrothermal kaolin in the early 16th century cannot be exactly determined and today available reference samples differ in SiO_2 content and crystallinity indices of kaolinite, the region of Tokaj Mts. seems to be very probable because of its significance and availability. This local peculiarity in painting technology may also be related to the historical fact that the municipality of Levoča traded with Tokaj wine and also owned vineyards in the area where the hydrothermal kaolinite is located and mined until the present days.

Literature

- [1] M. Mantler, M. Schreiner, F. Schweizer, Museum – Art and Archaeology, in: Industrial Applications of X-Ray Diffraction, F. H. Chung, D. K. Smith (Eds.) Marcel Dekker, New York, 2000, ISBN 0-8247-1992-1
- [2] M. Cotte, A. Genty-Vincent, K. Janssens, J. Sussini, C. R. Physique, 2018, 19, 575 - 588
- [3] F. Vanmeert, E. Hendriks, G Van der Snickt, L Monico, J Dik, K. Janssens, K, Angew Chem – Int Ed, 2018, 57, 7418 – 7422
- [4] <https://www.bruker.com> (accessed on July 10, 2019)
- [5] Ch. Berthold, Archäometrie und Denkmalpflege 2015 – METALLA Sonderheft 7, 24 – 26
- [6] S. Švarcová, E. Kočí, P. Bezdička, D. Hradil, J. Hradilová, Anal Bioanal Chem 2010, 398, 1061 – 1076
- [7] D. Hradil, P. Bezdička, J. Hradilová, V. Vašutová, Microchem. J. 2016, 125, 10 – 20
- [8] S. Švarcová, P. Bezdička, D. Hradil, J. Hradilová, I. Žižak, Anal Bioanal Chem 2011, 399, 331 – 336
- [9] D.M. Moore, R.C. Reynolds, R.C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, UK.
- [10] D. Hradil, J. Hradilová, K. Holcová, P. Bezdička, Appl Clay Sci, 2018, 165, 135 – 147
- [11] D. Hradil, J. Hradilová, P. Bezdička, I. Matulková, Appl Clay Sci, 2017, 144, 79 - 87

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**APPLICATION OF MULTI-FUNCTIONAL PYROLYSIS-GAS
CHROMATOGRAPHY / MASS SPECTROMETRY (PY-GC/MS) FOR
CHALLENGES IN MODERN AND CONTEMPORARY ART**

VALENTINA PINTUS, MANFRED SCHREINER

*Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna, Schillerplatz 3, A-1010
Vienna, Austria, v.pintus@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at*

Modern and contemporary art has been becoming a larger and larger part of museum collections around the world, and thus their preservation and conservation is becoming likewise more important. In order to assess and develop conservation strategies for modern and contemporary art collections, the identification and characterization of their main materials is a crucial step. The very high complexity of the chemical composition of modern and contemporary art paint colours, which includes mainly synthetic organic materials used as binders as well as additives normally present only in a very low concentration, makes their characterization by scientific investigation quite challenging. Additionally, the main chemical composition of modern art materials may undergo to photo-oxidation and/or degradation processes resulting in different chemical compounds that are difficult to identify.

A fundamental analytical method for the investigations of modern and contemporary art is represented by pyrolysis – gas chromatography / mass spectrometry (Py-GC/MS). The main reasons for the use of this method are not only because it allows the separation of interfering substances (contaminants, matrix components) when the selectivity of some characterization method is not adequate, but also because it can identify several different constituents in a complex mixed material. Moreover, the analysis of materials used in modern and contemporary art, which are polar, low-volatile, and difficult to dissolve in solvents (e.g. polymers, polymer blends, copolymers) is possible. A further and fundamental use of Py-GC/MS addresses the understanding of those materials' stability when exposed in outdoor and indoor conditions. Although Py-GC/MS belongs to the group of invasive (sampling is required) and destructive (loss of the sample during the analyses) techniques, it requires a tiny amount of sample material (in order of the μg), thus not badly compromising the optical appearance of an artwork.

Py-GC/MS is principally made of three main devices – a pyrolyzer (Py), a gas chromatographer (GC), and a mass spectrometer (MS), which are coupled together. The sample material is introduced into the first component, the Py, which thermally degrades the sample by applying high temperature conditions up to 800 or 1000 °C in a furnace and in presence of an inert atmosphere. The produced smaller fragments are sent to the second component, the GC, where are transported by an inert gas such as helium inside a column containing a stationary phase, which permits their further separation. Finally,

the separated chemical components are sent to the third component, the MS, for their detection and identification. Three main operational modes of Py-GC/MS, which are normally employed for the investigation of modern and contemporary art materials, were applied as described in the examples below.

The most used operational mode is the non-reactive single-shot (SS) method, which by definition means that only one measurement of the sample is performed. This mode is mostly applied for the identification and characterization of the binding medium in a binder-based product, commercial paints, and modern wall paintings, which allows the detection of the main co-polymers in acrylics, and the main pyrolysis products such as acetic acids and benzene in polyvinyl acetates (PVAc). For instance, **Figure 1** shows the identification by SS with temperature of 600 °C of a vinyl-acrylic copolymer as the binder detected in the lime/whitewash layer of a modern wall painting from Italy [1]. The main pyrolysis products for a vinyl acetate monomer, such as acetic acid and benzene complemented by vinyl versatate product (Veova) and plasticizer products such as phthalic acid, phthalic acid diisobutyl ester (DIBP), and phthalic acid dibutyl ester (DPB), were detected. Additionally, the other two peaks of styrene and *n*BA depicted in **Figure 1** are related to a styrene-*n*butyl acrylate.

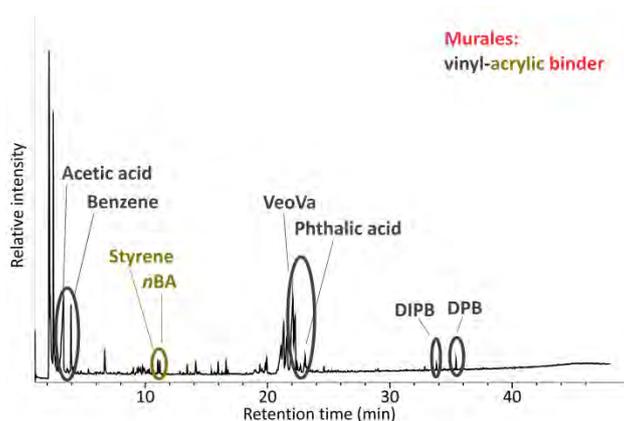


Figure 1: Pyrogram obtained by single-shot (SS) Py-GC/MS of a modern wall painting sample [1] showing the detection of a vinyl-acrylic binder. Acetic acid, benzene, vinyl versatate (VeoVa), phthalic acid, phthalic acid diisobutyl ester (DIBP), and phthalic acid dibutyl ester (DPB) products are related to the vinyl component while styrene and *n*butyl-acrylate (*n*BA) are associated to the acrylic one.

The 2nd operational mode is the non-reactive double-shot (DS), which allows the unique combination of a two-step analysis on a single sample. The first step is based on the thermal desorption of volatile compounds at low temperature conditions while the second step is the pyrolysis of the polymers at higher temperature values. An example of this DS method is shown in Figure 2, where it was used not only for gaining information about the main polymers compounds in binders and paints but also for additives analysis. **Figure 2** shows the main pyrolysis products of an unaged polyvinyl acetate (PVAc) binder, such as acetic acid and benzene, when mixed with cadmium yellow

pigment (PY37). These compounds were detected in the pyrolysis step (temperature of 600 °C), while the main plasticizer products like diethyl phthalate (DEP), the reagent type di-tert-butyl dicarbonate (DTBD), and octanone were evidenced in the thermal desorption step (temperature increased from 100 °C to 250 °C at 20 °C/min).

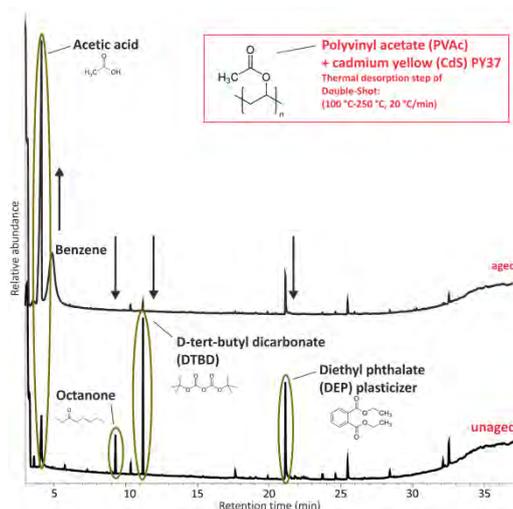


Figure 2: Comparison between the pyrograms obtained by the thermal desorption step (bottom) and pyrolysis step (top) of double-shot (DS) Py-GC/MS of an unaged (bottom) and artificially sunlight aged (top) modern paint based on polyvinyl acetate (binder) mixed with a cadmium yellow (PY37) pigment.

Additionally, DS can be employed for understanding the photo-oxidation behaviour of modern paints such as acrylic, alkyd, and PVAc [2-4], when exposed to accelerated artificial solar radiation normally found in outdoor conditions. As an example, Figure 2 shows the detection by the thermal desorption step of DS of an increase of acetic acid with a decrease of DEP type of plasticizer in an artificially sunlight aged PVAc mixed with PY37. The growth of free acetic acid shown by the increase in intensity of its peak is in agreement with the Norrish type II reaction based on the formation of an excited carbonyl group following the absorption of light [2]. On the other hand, the decrease of the peak related to the DEP type of plasticizer in the binder is in accordance with the slow evaporation of such plasticizers, resulting in embrittlement of the paint film.

The 3rd mode used is reactive Py-GC/MS: the thermally assisted hydrolysis and methylation (THM) with the tetramethylammomium hydroxide (TMAH) type of reagent, which is employed mainly for the analyses of polar and low-volatile compounds. This method, also known as THM-GC/MS, was selected for the analyses of alkyd as pure binder and commercial paints, which identified the type of drying oil, polyhydric alcohol, and polybasic carboxylic acid in the formulation (data not shown here) [3-4]. This latter working mode was demonstrated to be successful also for the identification of a modern paint medium based on Vietnamese lacquer in a complex, layered sample by identifying several characteristic *Anacardiaceae* tree sap pyrolysis compounds (pyrolysis temperature of 500 °C). Those compounds are mostly represented by acid cathecols (products of

oxidation reactions along the unsaturated side chains of substituted catechols), substituted dimethoxybenzenes, hydrocarbons and alkyl benzenes.

The identification and characterization of the major constituents in an investigated lacquer sample were mainly performed by extracting the specific m/z values of important marker compounds (as molecular ion for the acidic and substituted dimethoxybenzenes and as base peak for aliphatic hydrocarbons and alkyl benzenes) from the obtained THM-GC/MS pyrograms and by comparing those results with those obtained in the literature. As shown in Figure 3, acid catechols including the most abundant arlenic acid were successfully identified.

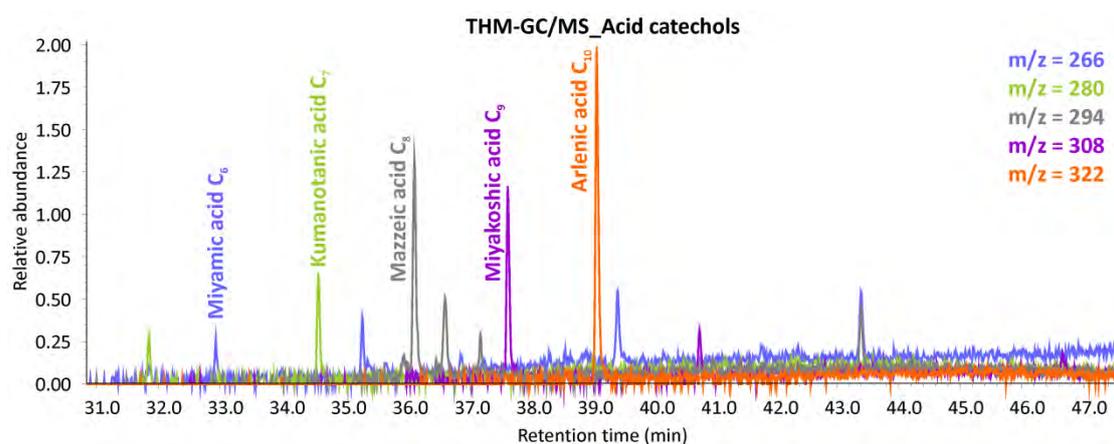


Figure 3: Extracted ion chromatogram from the THM-GC/MS pyrogram of the ions with $m/z=266$ (miyamic acid with $m/z=91, 121, 136, 151, 266$), $m/z=280$ (kumanotanic acid with $m/z=91, 121, 136, 151, 280$), $m/z=294$ (mazzeic acid with $m/z=91, 121, 136, 151, 294$), $m/z=308$ (miyakoshic acid with $m/z=91, 121, 136, 151, 308$), and $m/z=322$ (arlenic acid with $m/z=91, 136, 151, 152, 322$), characteristic for acid catechols as catechol oxidation products detected in a Vietnamese lacquer paint sample.

This work demonstrates the utility and important role of Py-GC/MS in three main functional modes – single-shot (SS), double-shot (DS), and THM-GC/MS – not only for the identification and characterization of important materials as binders used in modern and contemporary art but also for understanding their degradation processes.

- [1] Pintus V., Anghelone M., Draganits E., Schreiner M., in book: Conservation Issues of Modern and Contemporary Murals. Cambridge Scholars Publishing, Eds. Sanchez-Pons M., Smith W., 2015, pp.86-101.
- [2] Wei S., Pintus V., Schreiner M., “Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py-GC/MS”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 97:158-163.
- [3] Pintus V., Wei S., Schreiner M., “Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments”. *Microchemical Journal*, 2016, 124:949-961
- [4] Wei S., Pintus V., Schreiner M., “A comparison study of alkyd resin used in art works by Py-GC/MS and GC/MS: the influence of aging”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104:441-447.

INFRAROTSPEKTROSKOPIE IN DER ARCHÄOMETRIE

JOHANNES TINTNER, ENA SMIDT

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

Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine Methode zur Messung von Molekülen bzw. Molekülgruppen. Es entsteht ein Spektrum, das einem chemischen Fingerprint ähnelt. Jedes Spektrum ist für die chemische Zusammensetzung des Materials spezifisch. Spezifische Änderungen im Chemismus bilden sich daher auch im Spektrum ab. Im Bereich der Archäometrie sind es vor allem organische Materialien, deren Chemismus mit FTIR einfach und rasch charakterisiert werden kann. Das Alter aber auch die Entstehungs- und Lagerungsbedingungen führen im Allgemeinen zu einer spezifischen Änderung des Chemismus. Daher lag die Frage nahe, ob diese molekularen Änderungen genutzt werden können, um sie im Umkehrschluss an Funden zu bestimmen. Die aktuellen Forschungen zielen auf vier verschiedene Materialien ab: Holz, Kohle, Stroh und Haare.

Bei Holz ist die Situation am leichtesten, da reichlich Material in den Archiven der Dendrochronologie-Labors vorhanden ist. Als ersten Schritt wurden Probensets für vier verschiedene Baumarten zusammengestellt, nämlich zu Fichte (*Picea abies*), Lärche (*Larix decidua*), Eiche (*Quercus* spp.) und Tanne (*Abies alba*). Das Material entstammte dem Dendrochronologielabor des Instituts für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe der Universität für Bodenkultur (Leitung Dr. Grabner). Der unterschiedlichen Verfügbarkeit ist es geschuldet, dass die Modelle unterschiedlich lange Zeiträume abdecken, nämlich etwa 3000 Jahre für Fichte, 3500 Jahre für Lärche, 2000 Jahre für Eiche und bloß 700 Jahre für Tanne. In den Probensets befinden sich Proben von Bauholz z.B. aus Salzburger Bauwerken, dem Wiener Stephansdom oder der Burg Heidenreichstein im nördlichen Waldviertel, NÖ. Wassergelagertes Holz stammt zum einen aus archäologischen Fundstätten vom Attersee (römischer Hafen) bzw. aus Pottenbrunn (römischer Brunnen). Weiters finden sich Proben aus einer Seebetauchung am Schwarzer See im Dachsteingebiet, OÖ. Schließlich wurde auch geprüft, ob der molekulare Abbau bereits am lebenden Baum beginnt. Dazu wurden Bohrkerne der ältesten rezenten Bäume gemessen. Folgende Ergebnisse konnten bisher ermittelt werden: Der molekulare Abbau spiegelt sich in unterschiedlichen Regionen des Infrarotspektrums wider. Bei verschiedenen Baumarten sind verschiedene Molekülgruppen teils unterschiedlich stark betroffen. Es braucht daher nach aktuellem Stand für verschiedene Baumarten auch jeweils eigene Modelle. Ein Abbauprozess, der in allen Genera festzustellen ist, betrifft die Acetylgruppen der Hemizellulosen. Diese brechen mit der Zeit ab, sodass sich die Bandenhöhe in den zugehörigen Spektrenbereichen (besonders deutlich bei

einer Wellenzahl um 1730 cm^{-1}) verringert (Schwanninger et al. 2003; Tintner et al. 2016). In Abbildung 1 ist diese Abnahme mit einem Pfeil markiert. Die Änderung verläuft streng monoton, die Acetylgruppen können nicht wieder aufgebaut werden.

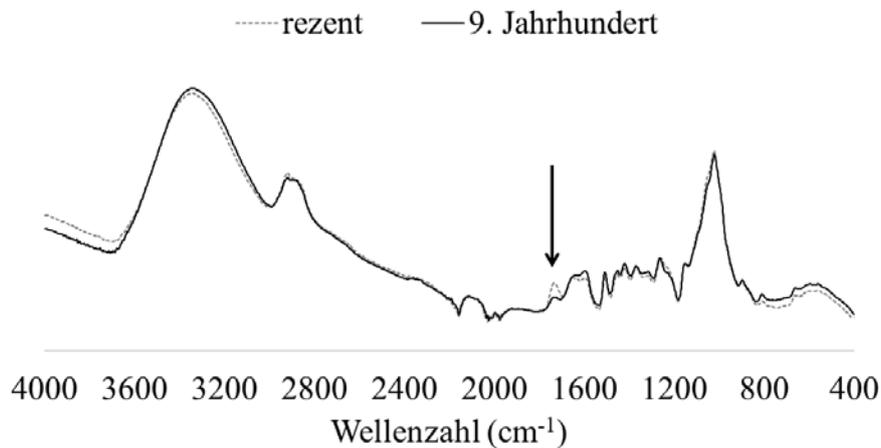


Abbildung 1: gemittelte Spektren von rezentem Fichtenholz und Material aus dem 9. Jhd. Der alterungspezifische molekulare Abbau zeigt sich in einer Abnahme der Bande bei einer Wellenzahl von 1730 cm^{-1} (Pfeil).

Die Alterung beginnt bereits am stehenden Baum. Der Prozess dort, bei Bauholz und kalt wassergelagertem Holz ist nicht unterscheidbar, sodass ein gemeinsames Modell für diese Lagerungsbedingungen entwickelt werden konnte. Die aktuellen Modelle ergeben Vorhersagefehler für eine Einzelmessung von 274 Jahren bei Fichte, 113 Jahren bei Eiche, 367 Jahren bei Lärche und 97 Jahren bei Tanne. Da an einem Holzstück im Allgemeinen mehr als nur eine Messung durchgeführt werden kann, lässt sich die Genauigkeit für das Alter des Holzstücks wohl auf etwa 50 Jahre reduzieren. Nicht möglich ist die Vorhersage bei offensichtlichem mikrobiellem Befall (z.B. an den Außenseiten von wassergelagertem Holz), sowie den äußersten 10 Millimetern bei Bauholz. Dort verläuft der molekulare Abbau in einer anderen Geschwindigkeit, die geschätzten Werte liefern daher ein zu hohes Alter. Auch andere Lagerungsbedingungen müssen nicht zwangsläufig kompatibel sein. Prähistorische Holzfunde aus dem Salzbergwerk in Hallstatt bewiesen geringfügig schneller ablaufende Abbauprozesse. Deshalb werden aktuell eigene Modelle für salzgelagertes Holz erstellt. Hier zeigt sich eine weitere Aussagemöglichkeit der FTIR-Ergebnisse. Bei bekanntem Alter können über verschiedene Lagerungsmodelle die langfristigen Lagerungsbedingungen ermittelt werden. Auch ein Modell für Weißkiefer (*Pinus sylvestris*) ist in Ausarbeitung. Arbeiten an prähistorischer Rinde aus dem Hallstätter Bergwerk zeigen, dass nicht nur Holz, sondern auch eben Rinde in vergleichbarer Form altern wie Holz (Tintner et al. 2018).

Schwieriger gestaltet sich die Sache bei Stroh. Stroh als Zuschlagstoff wird sowohl im Lehm- als auch bei Lehmputzen verwendet, sei es als Füllstoff, oder als Bewehrung. Stroh besteht im Großen und Ganzen so wie Holz aus Lignozellulose, nur die Anteile der verschiedenen Bestandteile sind anders. Die Beprobung ist allerdings aufwändig und wird selten durchgeführt. Das Stroh muss aus dem Lehm ausgewaschen und getrocknet werden. Schließlich müssen Halme von Nodien getrennt

werden, da die beiden Pflanzenteile einen systematischen Unterschied im Chemismus aufweisen. Auch Spelzen bzw. Druschreste (das Ähm) müssen separat behandelt werden (Abbildung 2).

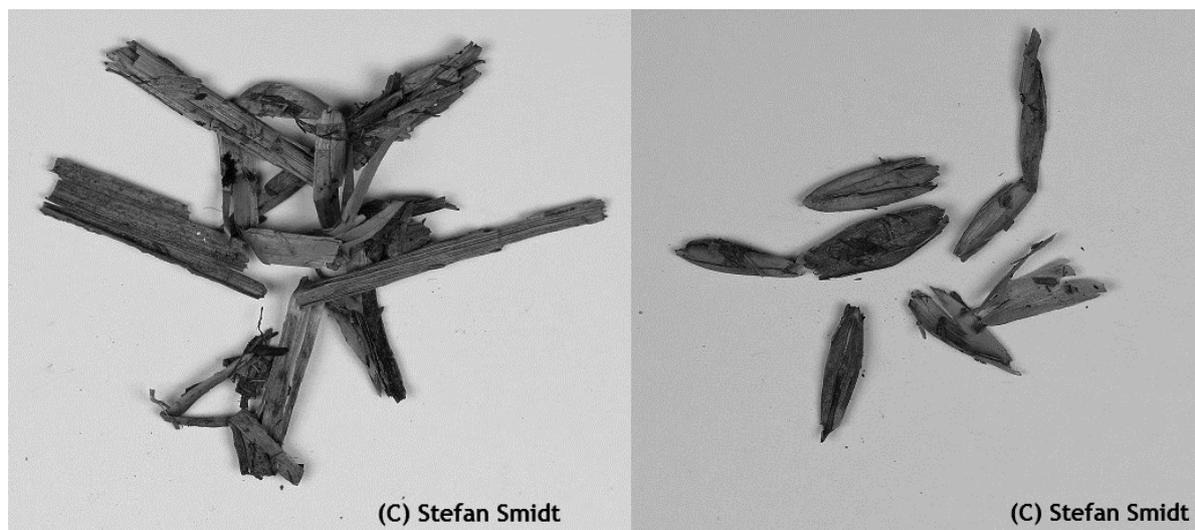


Abbildung 2: typische Strohalmreste sowie Druschabfall aus einem Lehmziegel (Bauwerkserrichtung um 1850).

Aktuelle Ergebnisse zeigen, dass die Hemizellulosen in Stroh sehr ähnlich wie bei Holz altern. Die spezifische Bande bei 1730 cm^{-1} ist auch hier ein Zeiger für die Abnahme der Acetylgruppen. Für ein fertiges Datierungsmodell müssen allerdings erst ausreichend Kalibrationsproben zusammengetragen werden. Historische Lehmbauwerke gehören in Mitteleuropa meist zur vernakulären Architektur, häufig fehlen exakte Errichtungsdaten. Dendrochronologische Datierungen sind nur möglich, wenn ausreichend Holz mitverbaut wurde, was nicht bei vielen Objekten gegeben ist. Probenlager wie bei Holz fehlen für diese Materialien weitgehend. Daher ist die Erstellung eines Datierungsmodells erst in Ausarbeitung, die naturwissenschaftliche Basis dafür aber bereits klar definiert und geprüft.

Ein weiterer Zuschlagstoff, der in Oberflächenputzen Verwendung fand, sind Haare. Auch hierbei handelt es sich um organische Materialien, das allerdings chemisch anders aufgebaut ist. Die chemische Alterung des Keratins von Haaren ist Gegenstand aktueller Forschungen. Es ergibt sich allerdings genauso das Problem, dass leicht verfügbare Probenlager mit diesen Materialien weitgehend fehlen.

Schließlich ist auch Kohle ein organisches Material, das im archäologischen Kontext große Bedeutung hat. Bei Kohle ist die molekulare Veränderung über die Zeit allerdings weniger einem klassischen Alterungsprozess in Form eines monotonen Abbaus geschuldet, sondern es handelt sich eher um ein Anreichern der sehr kohlenstoffhaltigen Kohle mit anderen Atomen. Vor allem Oxidation und die damit einhergehende relative Anreicherung mit C-O-Verbindungen stellen einen monotonen Prozess dar, der mit dem Alter voranschreitet. Zur Ermittlung des Effekts wurden Proben verschiedener Pyrolyseprozesse von archäologischen Fundstellen zusammengestellt. Es handelt sich zum einen um Fundstücke aus einem bronzezeitlichen (15. bis 13. Jhdt. v. Chr.) Kupferschmelzplatz, sowie Funde zweier mittelalterlicher (13. bis 15. Jhdt. n. Chr.) und eines neuzeitlichen (um 1800 n. Chr.) Kohlemeilers. Zusätzlich wurden Proben aus einem rezenten Kohlemeiler entnommen. Ergänzt wurde

das Probenset mit Proben einer mittelalterlichen Feuerstelle (13. bis 15. Jhdt. n. Chr.). Als Ergebnis konnte auf Basis der molekularen Änderung eine brauchbare qualitative Abgrenzung der verschiedenen Zeiträume erstellt werden (Smidt et al. 2017). Für ein fertiges Datierungsmodell fehlen aktuell noch umfangreiche Probenpools exakt datierter Kohlestücke. Auch dürften die Lagerungsbedingungen im Boden einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Alterung haben. Entsprechende Analysen der bodenkundlichen Umgebungsbedingungen sind bei archäologischen Ausgrabungen allerdings nicht immer vorhanden. Ein besonderer Vorteil der Altersbestimmung über die molekulare Veränderung liegt darin, dass der Pyrolysezeitpunkt datiert wird, während bei Dendrochronologie und Radiocarbonmethode der Entstehungszeitpunkt des Holzes datiert wird. Ob sich brauchbare Datierungsmodelle für Kohle im Boden erstellen lassen, wird sich erst in den nächsten Jahren herausstellen.

Der Vorteil einer Datierung über den molekularen Abbau liegt darin, dass das Datierungsmodell eine vollkommen andere Grundlage besitzt als beispielsweise Dendrochronologie oder die Radiocarbonmethode. Das Ergebnis stellt daher einen unabhängigen Befund dar. Neben der Geschwindigkeit der Messung stellt auch der verhältnismäßig geringe Preis einen erheblichen Vorteil dar. Dadurch können auch große Probenumfänge vollständig gemessen werden. Gerade bei Bauforschungsfragen in Bauwerken mit verschiedenen Bauphasen, aber noch mehr bei der Beprobung archäologischer Fundstellen mit mehreren Horizonten ist die Heterogenität der Materialien nur durch umfangreiche Messungen abschätzbar.

Literatur:

Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H. and Hinterstoisser, B (2004) Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* 36, pp. 23–40. DOI: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003

Smidt, E., Tintner, J., Klemm, S. and Scholz, U. (2017) FT-IR spectral and thermal characterization of ancient charcoals - A tool to support archeological and historical data interpretation. *Quaternary International* 457, pp. 43–49. DOI: 10.1016/j.quaint.2016.11.031

Tintner, J., Smidt, E., Tieben, J., Reschreiter, H., Kowarik, K. and Grabner, M. (2016) Aging of wood under long-term storage in a salt environment. *Wood Science and Technology* 50, pp. 953–961. DOI: 10.1007/s00226-016-0830-4

Tintner, J., Smidt, E., Aumüller, C., Martin, P., Ottner, F., Wriessnig, K. and Reschreiter, H. (2018) Taphonomy of prehistoric bark in a salt environment at the archaeological site in Hallstatt, Upper Austria – An analytical approach based on FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 97, pp. 39–43. DOI: 10.1016/j.vibspec.2018.05.006.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**NICHT-INVASIVE REFLEXIONS-FTIR ANALYSE VON 50+
MITTELALTERLICHEN HANDSCHRIFTEN - INFORMATIONEN ZU
HERSTELLUNGSTECHNIKEN, KONTAMINATIONEN UND
KONSERVATORISCHEN BEHANDLUNGEN**

WILFRIED VETTER¹, VALENTINA PINTUS¹, MANFRED SCHREINER¹

*¹Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien,
Schillerplatz 3, 1010 Wien*

w.vetter@akbild.ac.at, v.pintus@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at

Die nicht-invasive Analyse von Kunst- und Kulturobjekten mittels Reflexions-FTIR (rFTIR) ermöglicht die Charakterisierung vieler organischer und anorganischer Materialien. Aus diesem Grund wird die Methode in zunehmendem Ausmaß auch zur Untersuchung mittelalterlicher Handschriften eingesetzt, so auch im Rahmen der Aktivitäten des Centre of Image and Material Analysis in Cultural Heritage (CIMA), einer interdisziplinären Zusammenarbeit von Expert/inn/en aus den Bereichen Philologie, Computerwissenschaften und Naturwissenschaften [1]. Dabei wurden über 50 Manuskripte (6.-15. Jahrhundert) in Bibliotheken und Museen untersucht, darunter die Biblioteca Apostolica Vaticana, die Österreichische Nationalbibliothek (ÖNB), oder das Kunsthistorische Museum in Wien. Bei den untersuchten Objekten, welche sowohl in Form von gebundenen Codices als auch losen Fragmenten vorlagen, handelte es sich überwiegend um sakrale slawische, byzantinische und lateinische Manuskripte (z.B. Codex Vaticanus latinus 5750), aber auch z.B. ein Buch über die Beizjagd mit Falken (Wiener Moamin, 13. Jahrhundert).

Das verwendete mobile rFTIR-Spektrometer (Alpha der Fa. Bruker Optics) wiegt ca. 8 kg und kann auf einem Vierbein- oder Dreibeinstativ montiert werden. Die Manuskripte liegen zur Analyse auf einer Laborhebebühne unter dem Gerät (Abb.1). Der Messstrahl ist leicht elliptisch und hat einen Durchmesser von 4-5 mm, was die Analyse feiner Details erschwert. Es ermöglicht grundsätzlich die Erfassung eines Spektralbereiches von 7500-375 cm^{-1} , wodurch nicht nur Streck-, Valenz- und Kombinationsschwingungen, sondern auch Obertonschwingungen erfasst und ausgewertet werden können. Die Auswertung der gemessenen Reflexionsspektren erfolgt entweder durch Vergleich mit Reflexions-Referenzspektren von Materialien aus der Technologischen Sammlung des Instituts für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst (INTK), oder nach Umwandlung in Absorptionsindexspektren (Kramers-Kronig Transformation) durch Vergleich mit Absorptionsspektren aus der INTK oder der IRUG-Datenbank [2].

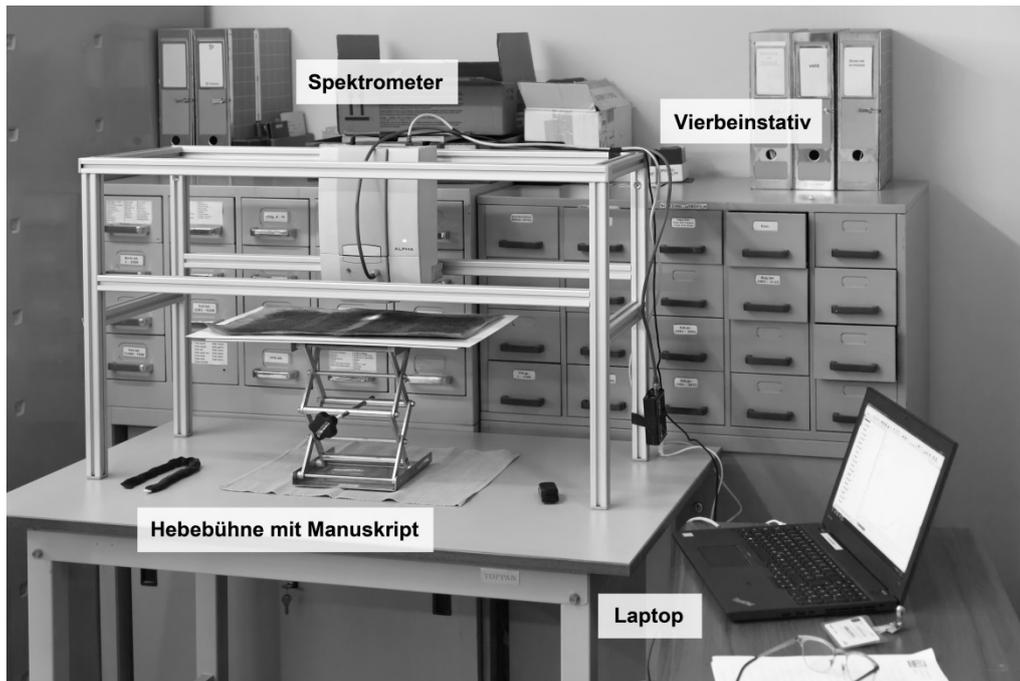


Abb.1: Untersuchung einer Doppelseite des Codex Vaticanus latinus 5750 mittels rFTIR in der Biblioteca Apostolica Vaticana in Rom.

Als komplementäre nicht-invasive Analysemethoden wurden die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und teilweise Raman- oder Reflexions-UV/Vis/NIR-Spektroskopie eingesetzt.

Die Pergamente der untersuchten Handschriften zeigten eine große Varianz bezüglich der Gehalte an Calciumcarbonat und Silicaten, selbst innerhalb einzelner gebundener Codices, was einerseits auf unterschiedliche Herstellungstechniken und andererseits auf eine Inhomogenität der verwendeten Pergamente hinweist. Weiters wurde auch relativ häufig Calciumstearat (Kalkseife) auf der Oberfläche der Pergamente nachgewiesen. Es konnte jedoch mit den verwendeten Methoden nicht festgestellt werden, auf welche Weise es gebildet wurde, wahrscheinlich handelt es sich um ein Reaktionsprodukt der zur Enthaarung der Häute verwendeten Kalkmilch mit subkutanem tierischem Fett.

Im Wiener Moamin konnten bei Fehlstellen in der Vergoldung im Bereich von historisierten Initialen die Grundierungen analysiert werden. Dabei zeigte sich, dass auf Folio 1 Calciumcarbonat dafür verwendet wurde, auf den folgenden Folios 16 und 19 jedoch Calciumsulfat-Dihydrat nachweisbar war. Dieser Befund bestätigte die erkennbaren stilistischen Unterschiede der Malereien auf naturwissenschaftlicher Basis und demonstriert das Potenzial der Methode, Beiträge zur philologischen Interpretation von Manuskripten leisten zu können. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass in allen Fällen tierischer Leim als Bindemittel der Grundierungen verwendet wurde.

Bei der Untersuchung einer Illumination auf Folio 74 in Cod. slav. 8 (1368) der ÖNB wurde an mehreren Messpunkten in unterschiedlichen Farbbereichen ein Firmis (Überzug) von Gummi Arabicum nachgewiesen [3], was in maltechnischer Hinsicht interessant ist. Dieser wurde wahrscheinlich aufgebracht, um eine erhöhte Farbsättigung zu bewirken [4] und dient wohl auch zur zusätzlichen Festigung der Malschicht.

Die Methode eignet sich weiterhin hervorragend zum Nachweis von oberflächlichen Kontaminationen. So wurden z.B. einzelne beschädigte Folios von Codex Vind. slav. 136 (ÖNB) durch ankleben auf Papier zusammengefügt, wobei der verwendete Klebstoff Stärke auch in unbeschädigten Bereichen nachweisbar war und auf eine wenig sorgfältige Arbeitsweise schließen lässt. Überdies wurde an anderen Stellen Paraffinwachs identifiziert, welches erst seit 1839 verfügbar war. Dies zeigt die Möglichkeit der zeitlichen Eingrenzung von Ereignissen in der Geschichte der Handschrift, obwohl es nicht sicher ist, dass das Paraffin gleichzeitig mit dem Stärkekleber auf die Oberfläche gelangte.

Die Untersuchung eines Anfang des 20. Jahrhunderts aufgebracht und sich nun teilweise ablösenden, stark glänzenden Konsolidierungsmaterials beim Codex Vat. lat. 5750 zeigte, dass dafür ein Proteinleim verwendet wurde. Die erhaltenen rFTIR-Spektren zeigten die beste Übereinstimmung mit der Referenz von Gelatine (Abb.2), was im Einklang mit den historischen Aufzeichnungen des damaligen Präfekten der Vatikanischen Bibliothek, Franz Ehrle (1845-1934), steht. Ebenfalls von Ehrle erwähnte mögliche Zusätze von Cellulosenitrat (Zapon) und Celluloseacetat (Cellit) konnten nicht festgestellt werden. Obwohl eine exakte Differenzierung zu anderen tierischen Leimen mittels rFTIR nicht möglich ist, konnte das Ergebnis durch eine Analyse von abgelöstem Probematerial mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie bestätigt werden, ebenso das Fehlen erwähnter Cellulosederivate. Dieses Beispiel zeigt, dass mittels rFTIR wertvolle Informationen bezüglich aktueller konservatorisch-restauratorischer Problemstellungen gewonnen werden können.

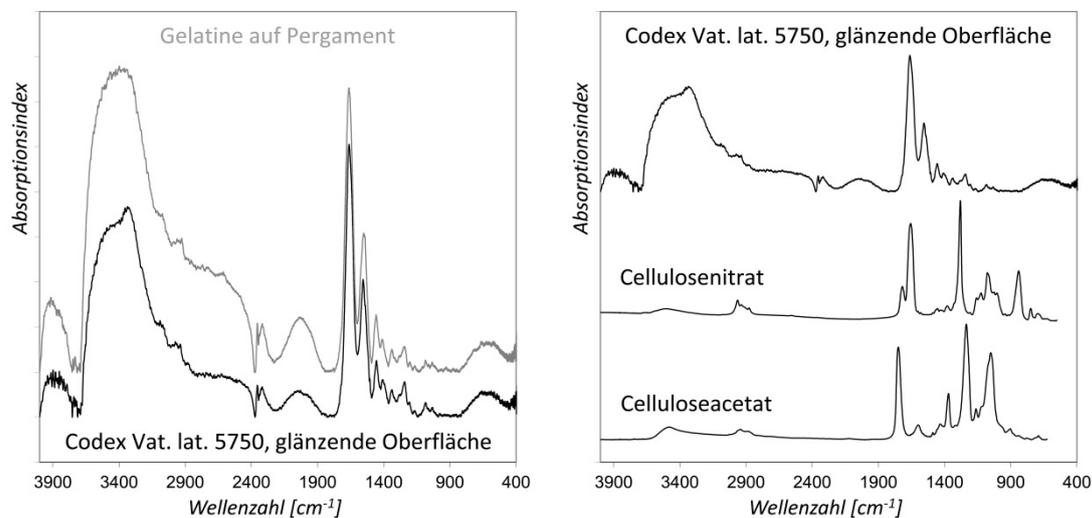


Abb.2: Links: Vergleich der rFTIR Spektren vom glänzenden Konsolidierungsmaterial in Codex Vat. lat. 5750 (schwarze Linie) und Gelatine auf Pergament (graue Linie). Rechts: Vergleich des Konsolidierungsmaterials mit den IRUG-Referenzspektren (Absorption) von Cellulosenitrat (ISR39) und Celluloseacetat (ISR64), von denen keine Banden im Spektrum des Konsolidierungsmaterials zu erkennen sind.

Aufgrund des großen Interesses von philologischer Seite am Inhalt schlecht lesbarer Texte oder Palimpseste wurden vor der Einführung des nicht-invasiven Multispectral Imaging versucht, mit verschiedenen Reagenzien die Lesbarkeit zu verbessern. Ein Ansatz ging davon aus, dass im

Pergament verbliebene, von der Tinte stammende Eisenionen mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in einen blauen Komplex zu überführen (Preußischblau) [5]. Eine solche Behandlung konnte bei den Kiewer Blättern (Sakramentarium, 10. Jh.) aus der Wernadskyj-Nationalbibliothek der Ukraine mittels rFTIR nachgewiesen werden (Abb.3), wenngleich die Behandlung offensichtlich nicht den gewünschten Erfolg erzielte. Die rFTIR-Ergebnisse wurden durch RFA-Detektion großer Mengen Kalium und Eisen bestätigt.

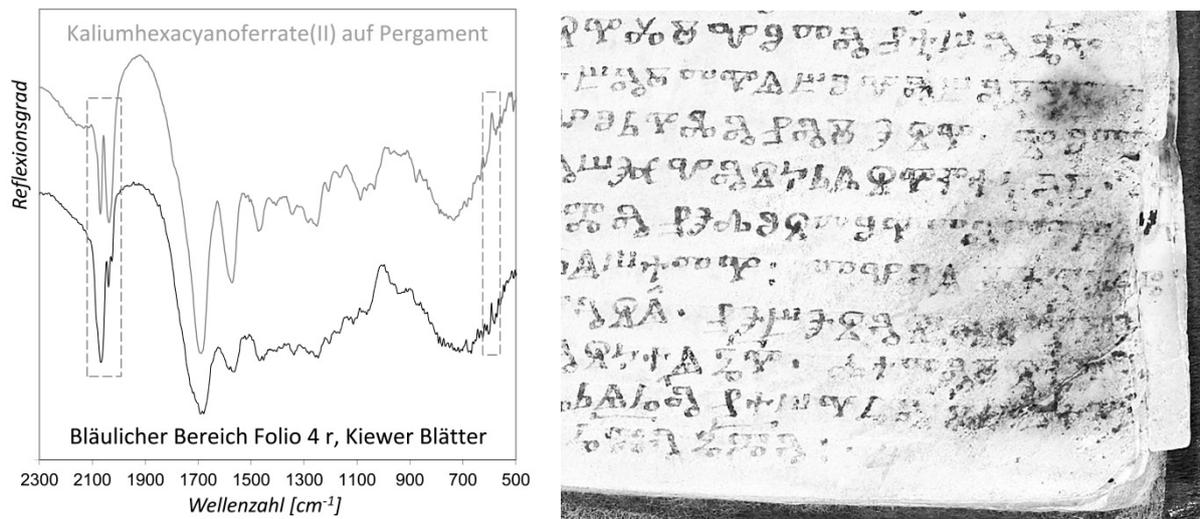


Abb.3: Ein Vergleich des rFTIR-Spektrums (schwarze Linie) aus einem bläulichen Bereich auf Folio 4r der Kiewer Blätter mit dem Referenzspektrum von Kaliumhexacyanoferrat(II) auf Pergament (graue Linie) zeigt gute Übereinstimmung der Banden. Der bläuliche Bereich mit dem unlesbaren Text erscheint auf der in schwarz-weiß konvertierten Aufnahme (unter Anwendung eines Rotfilters) als dunkler Schleier im rechten Bildbereich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels rFTIR vielerlei organische und anorganische Materialien in Manuskripten nachgewiesen werden konnten, wobei die erhaltenen Spektren im Gegensatz zur RFA hauptsächlich durch die Oberflächenmaterialien determiniert werden. Es zeigte sich auch, dass in vielen Fällen die Ergebnisse komplementärer Analysemethoden sehr hilfreich bei der Auswertung der rFTIR-Spektren sind und die Zuverlässigkeit stark erhöhen. Im Hinblick auf die interdisziplinäre Zusammenarbeit bei der Erforschung und Erhaltung von Manuskripten helfen die Resultate mit, die Herstellung und Geschichte der Manuskripte besser zu verstehen, und können dazu beitragen, geeignete Konservierungsmethoden auszuwählen.

[1] <https://cima.or.at/>

[2] Infrared & Raman Users Group, <http://www.irug.org/>

[3] Vetter W., Latini I., Schreiner M.: „Azurite in medieval illuminated manuscripts: a reflection-FTIR study concerning the characterization of binding media”. *Heritage Science*, 2019, 7:21.

[4] Thompson D.V.: „The materials and techniques of medieval paintings”. New York: Dover Publications, 1956, p. 56.

[5] Fuchs R.: „The history of chemical reinforcement of texts in manuscripts - what should we do now?”. *Proceedings of the 7th Seminar: Care and Conservation of Manuscripts*, Copenhagen, 2002, p. 165.

PHASE COMPOSITION OF MINERAL FILLERS IN HISTORICAL SHELLAC RECORDS

H. HOELZIG, L. GÜNZEL, S. BLANKE, G. KLOESS

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



Figure 1: Shellac records; (a) “Frauenliebe“/”Morgenblätter“, *Deutsche Grammophon*, pressed in 1927; (b) “Sentimental Journey“/”Temptation“, *Electrola*, pressed in 1947; (c) “Das Märchen vom Postillon“/”Leise fällt der Schnee ins Land“, *Amiga*, pressed between 1948 and 1951; (d) “Polka Mazurka“/”Lichtenrader“, *Amiga*, pressed around 1952.

After the invention of the gramophone record by Emil Berliner in 1887, the material shellac became common as a binding agent in 1896. In Germany, shellac records were produced until 1958. Shellac, a resinous substance that essentially represents the excretions of the insect *kerria lacca*, is by far not the only component of these phonograms. US patents dating from 1937 to 1949 specify a composition of 5 to 45 wt.-% by mass of shellac, 0 to 12 wt.-% of aromatic hydrocarbons, 1 to 3 wt.-% of carbon black and 50 to 80 wt.-% of mineral fillers [HUNTER 1937; DE BELL 1944; WOOD & MILLER 1949]. The composition of these mineral fillers is not yet fully determined although use of barium sulphate and slate powder is reported [NGUYEN et al. 2011]. Four historical shellac records from Germany were examined in this study. One of them was pressed in 1927 [designated by “(a)”], the others between 1947 and the mid-1950s [designated by “(b)”, “(c)” and “(d)”; see Fig. 1]. The phonograms were examined non-invasively via X-ray diffractometry (XRD) using a *BRUKER D8 Discover* (Bruker AXS, Karlsruhe) with $\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation (1.5418 Å). The results were evaluated using the software *DIFFRAC.EVA* and *DIFFRAC.TOPAS* for the Rietveld method. The aim of this study is the identification and quantification of the crystalline phases as well as the discussion of differences regarding manufacturers (concerning *Deutsche Grammophon*, *Electrola* and *Amiga*) or year of production. Such differences could be helpful to characterize records with lost or severely damaged labels. In addition, we want to prove the applicability of non-destructive XRD on shellac records regarding reliable and usable results.

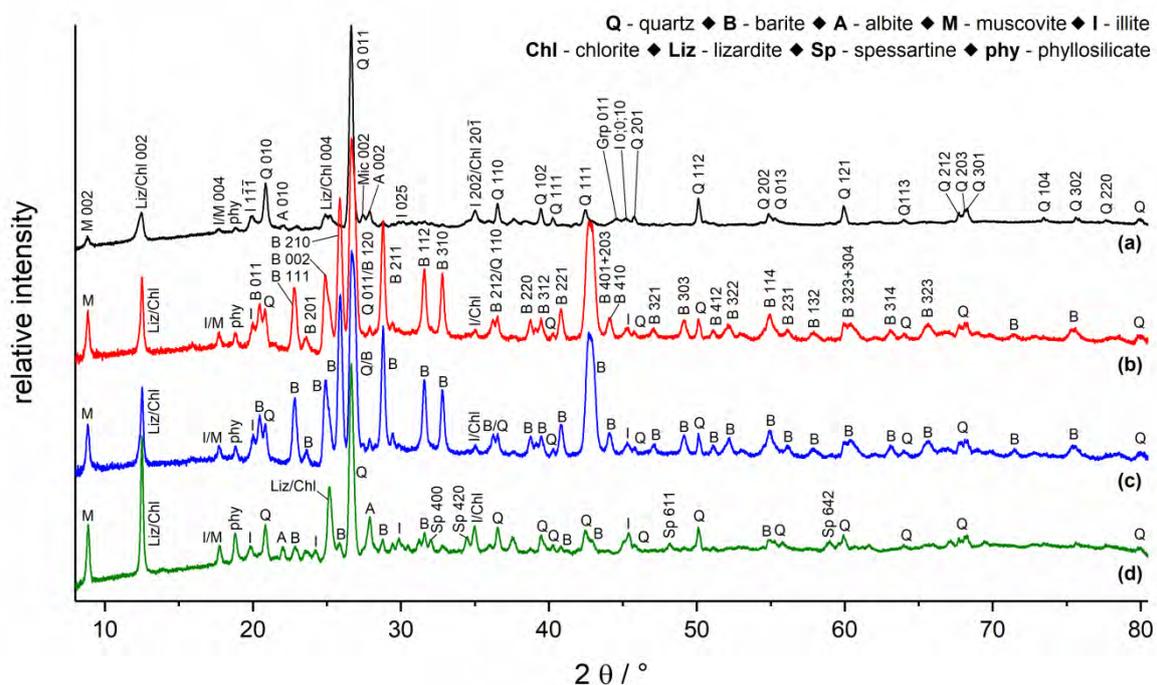


Figure 2: X-ray diffractograms of the shellac records (see Fig. 1); reflexes assigned to crystalline phases.

Fig. 2 shows four diffractograms of the shellac records with reflex assignments. Table 1 lists the results of the phase quantification via Rietveld method. Not all phase determinations (according to Fig.

2) could be included successfully into Rietveld refinements since texture effects lead to complications. Further, the clay minerals are often difficult to distinguish from each other due to similar crystal structures, reflexes and limited reliability of reflex intensities (texture effects). As a result, the listed clay minerals are representative for clay minerals in general.

Table 1: Phase compositions determined via non-invasive X-ray diffractometry and Rietveld method.

Designation according to Fig. 1	(a) 1927	(b) 1947	(c) 1948–51	(d) around 1952
Low quartz	33 wt.-%	17 wt.-%	24 wt.-%	20 wt.-%
Barite		39 wt.-%	59 wt.-%	2 wt.-%
Illite	25 wt.-%	33 wt.-%	7 wt.-%	77 wt.-%
Lizardite			4 wt.-%	1 wt.-%
Muscovite	1 wt.-%	3 wt.-%	2 wt.-%	
Clinocllore	20 wt.-%	4 wt.-%	4 wt.-%	
Microcline	4 wt.-%			
Chlorite	4 wt.-%			
Albite	9 wt.-%			
Graphite	4 wt.-%	4 wt.-%		

All shellac records contain significant amounts of quartz and clay minerals. The shellac records (b) and (c) contain high amounts of barium sulphate. BaSO₄ is still used today as a filler to increase the density of materials. Some plagioclase and graphite were also identified. Shellac record (d) shows some reflexes possibly belonging to spessartine. The diffractograms of (b) and (c) show a striking similarity. It therefore has to be assumed that the starting materials and the mixing ratio were similar during production. The rock flour could originate from the same locality. It should be noted that the shellac records (b) and (c) were pressed by different manufacturers: *Electrola* and *Amiga*, respectively. By contrast, there are significant differences between the two *Amiga* records (c) and (d) with the biggest difference that record (d) contains hardly any barite. In order to derive trends, the future task will be to measure a larger number of phonograms for better statistics.

Acknowledgement

We want to thank Oliver Baehre and Tom Muenster for their technical support.

De Bell, J. M., inventor, Hercules Powder Company, assignee. *Shellac substitute*. United States patent US 2359972. **1944 Oct 10**.

Hunter, J. H., inventor, Radio Corporation of America, assignee. *Phonograph record*. United States patent US 2130239. **1937 Sept 13**.

Nguyen, T.-P., Sené, X., Le Bourg, É., Bouvet, S., *Determining the Composition of 78-rpm Records: Challenge or Fantasy*, ARSC Journal **2011**, 42, 27–42.

Wood, L. A., Miller, W. P., inventors, Radio Corporation of America, assignee. *Phonograph record composition containing as a binder shellac and coumarone-indene resin*. United States patent US 2487746. **1949 Nov 8**.

EIN BILD SAGT MEHR ALS TAUSEND WORTE: SCHADSALZE UNTER DEM MIKROSKOP

RITA WIESINGER¹, JULIA KNOLLMAYR², FARKAS PINTÉR³, JOHANNES WEBER*⁴

¹ *Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der bildenden Künste Wien*
R.Wiesinger@akbild.ac.at

² *Institut für Konservierung und Restaurierung, Akademie der bildenden Künste Wien*
julia.knollmayr@gmail.com

³ *Naturwissenschaftliches Labor des Bundesdenkmalamtes, farkas.pinter@bda.gv.at*

*⁴ *Abteilung für Naturwissenschaften in der Konservierung, Universität für angewandte Kunst Wien*
johannes.weber@uni-ak.ac.at

Einleitung

Die zerstörende Wirkung von Schadsalzen in Werk- und Baustoffen der Restaurierung und Denkmalpflege ist allgemein bekannt, ebenso wie der Umstand, dass vor allem zyklische Phasenübergänge, zu denen Lösung-Kristallisation sowie Hydratation-Dehydratation der Salze gehören, von besonderer Bedeutung sind. An der Oberfläche von Objekten oder in oberflächennahen Poren, wo Schadsalze üblicherweise stark angereichert sind, steuern die thermo-hygrischen Bedingungen der umgebenden Atmosphäre solche Phasenübergänge. Da eine vollständige Entfernung der Schadsalze etwa durch Extraktion aus dem Substrat in den meisten Fällen unmöglich ist, bleibt für den Innenraum oft nur der Versuch einer Passivierung durch Klimasteuerung als einzig möglicher Ansatz zu einer präventiven Konservierung von salzbelasteten Wandflächen oder Objekten. Dazu muss jedoch das Verhalten des jeweils vorherrschenden Salzgemisches bei wechselnder Temperatur und Luftfeuchte bekannt sein, um den Bereich allfälliger Hydratationsvorgänge sowie des hygroskopischen Zerfließens der Salze zu kennen und das Klimakonzept darauf abstimmen zu können. Grundsätzlich gibt es drei Ansätze zur Abschätzung kritischer Klimabedingungen für ein gegebenes Salzsystem: (a) ein Monitoring unter wechselnden Klimabedingungen vor Ort [1, 2], (b) die theoretische Evaluierung von Phasenübergängen anhand thermodynamischer Modelle und auf Basis quantitativer Analysen der vorhandenen Salzionen [3, 4], oder (c) die Messung und/oder Beobachtung von Phasenübergängen an Proben unter definierten Klimabedingungen im Labor. Im Rahmen von (c) werden gelegentlich Sorptionsisothermen gemessen [2], die auf der Massezunahme des Probenmaterials unter steigender Luftfeuchte basieren. Eine überproportionale Massezunahme des Prüfgutes bei einer bestimmten rel. Luftfeuchte wird als Deliqueszenzfeuchte interpretiert, oberhalb welcher sich das Salzgemisch hygroskopisch verhält und letztlich zerfließt. Auf die Kenntnis allfälliger Phasenübergänge unterhalb dieses Punktes oder diskontinuierlichen Zerfließens im hygroskopischen Bereich muss bei Einsatz der gängigen Messanordnungen zur Bestimmung der

isothermischen Wasserdampfsorption verzichtet werden. Hier setzt die im vorliegenden Beitrag präsentierte mikroskopische Beobachtung der Salzprobe unter kontrolliertem Luftfeuchtewechsel an, die durch gleichzeitige Messung der Masseveränderung das Erkennen von mikroskopisch sichtbaren Phänomenen gewissermaßen in einen quantitativen Rahmen stellt.

Methodik

Die Versuchsanordnung besteht aus einer gasdichten Bewitterungszelle mit einem optisch transparenten Fenster, die mit einem Quarzkristall-Mikrowaagensensor (QCM) mit einer Messgenauigkeit im ng-Bereich ausgestattet ist, auf welchem die Probe aufgebracht wird [5]. Über einen eingebauten Feuchte- und Temperatursensor können die Klimabedingungen kontrolliert und aufgezeichnet werden. Die Luftfeuchteregeung wird mittels angeschlossener Gasmischanlage im Durchstrom (40 l/h) reguliert [6]. Durch das Fenster der Zelle kann die Probe mittels eines Stereomikroskops ständig beobachtet bzw. digital aufgenommen werden.

Folgende Formen von Salzproben kommen zur Untersuchung: (a) Reinsalze und definierte Reinsalzgemische aus dem Laborfachhandel, (b) kristalline Salzausblühungen von Objektoberflächen, (c) salzhaltige Substratproben (Putz, Mörtel, Stein als Kleinfragmente oder Bohrmehl), (d) Eindampfrückstände aus Reinsalzlösungen oder Probeneluat.

Ausgangspunkt zum Einsatz des geschilderten Untersuchungsprozesses ist die Beobachtung visuell erfassbarer Veränderungen einer Probe unter verschiedenen Klimabedingungen im Stereo- oder Polarisationsmikroskop (Auf- und Durchlicht bis 100-fach vergrößert). Entsprechende Phänomene beinhalten Bewegungen von Salzpartikeln durch Feuchteeinwirkung, Formveränderungen, Trübungen, Glanzbildung, Tropfenbildung und vollständige Lösung von Kristallisaten (vgl. Abb. 1).

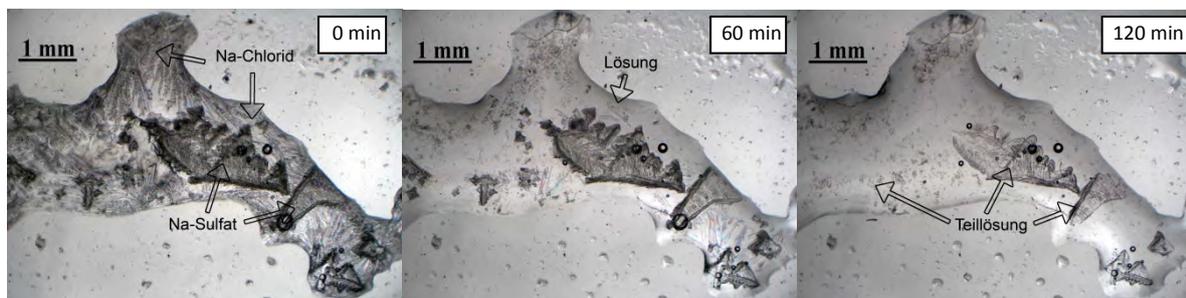


Abb. 1: Salzkristallisate von Natriumchlorid (Deliquescenz bei 75% rF) und Natriumsulfat (Deliquescenz bei 90% rF), ausgefällt aus einer Lösung beider Salze, vom trockenen Zustand ausgehend bei 79% rF / 28 °C gelagert. Diese Luftfeuchte liegt über der Deliquescenzfeuchte von Na-Chlorid, das zur Gänze zerfließt, und Na-sulfat, das sich in der Chloridlösung teilweise löst; Stereomikroskop, Durchlicht

Besonders bei der Untersuchung von Proben aus realen Objekten ist es hilf- und aufschlussreich, die Zusammensetzung des Salzsystems zu kennen, bevor man den Versuch startet. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) – bevorzugt im Niedrigvakuum - mit angeschlossenen Röntgenspektrometer kann das Streupräparat zunächst analysiert werden, bevor es in der Folge möglichst unverändert in die Bewitterungszelle überführt und dort unter dem Lichtmikroskop getestet wird. Auf diese Weise kann der Bereich der Luftfeuchte für den Test eingegrenzt werden.

Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse des Salzes Kaliumchlorid, welches in der Bewitterungszelle verschiedenen, definierten Luftfeuchtegehalten ausgesetzt wurde. Die in-situ Bewitterungszelle erlaubt eine zeitaufgelöste, gravimetrische (QCM) Messung des Salzes, welches vom kristallinen in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Zu Beginn des Bewitterungsversuchs bei 10% rF kommt es zu einer leichten, wechselnden Ab- und Zunahme der Masse, was auf Ad- und Desorption von H₂O Molekülen zurückzuführen ist. Mit Erhöhung der Luftfeuchte auf 80%, kommt es zu einer kontinuierlichen Massenzunahme, verursacht durch H₂O Molekülaufnahme des hygroskopischen Salzes Kaliumchlorid. Mikroskopisch ist eine leichte Transparenz der KCl Kristalle bei 80% rF im Vergleich zu 10% rF (Abb. 2. a, b) erkennbar. Bei einer Luftfeuchte von 84% (Abb. 2. Bewitterung 120min) ist eine plötzliche, hohe Massenzunahme mit darauffolgender Massenabnahme zu beobachten, die mit einem Anstieg der Luftfeuchte in der Bewitterungszelle einhergeht. Bei diesem Phänomen handelt es sich um den Deliqueszenzübergang von KCl-Kristallen bei 84% rF, was gut mit den in der Literatur angegebenen Werten von 85% rF bei 23°C übereinstimmt [4].

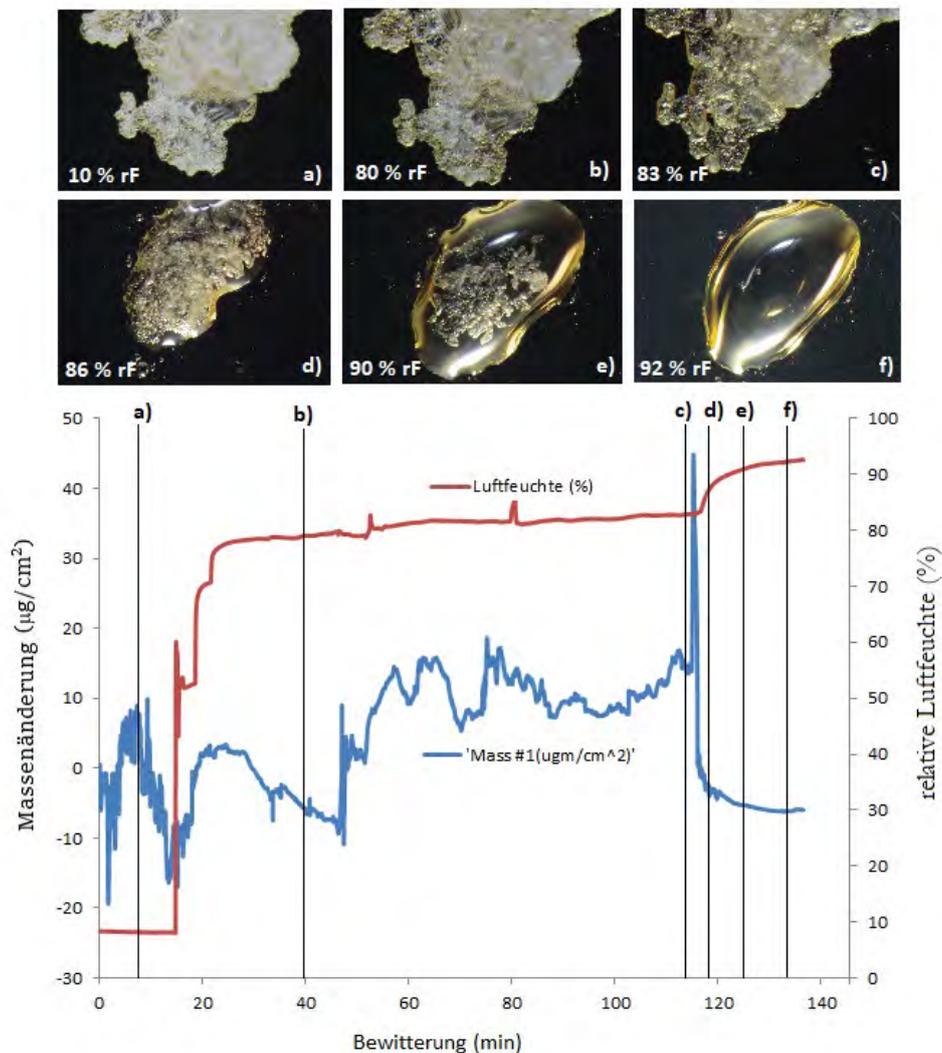


Abb. 2: gravimetrische und mikroskopische Analyse der Veränderungen eines Kaliumchlorid Kristallaggregats bei $T = 23,5 + 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ und zunehmender Luftfeuchte im Bereich von 10 bis $>90\%$ rF; bei ca. 83% rF (gemäß [4]) die Gleichgewichtsfeuchte von KCl bei $23 \text{ } ^\circ\text{C}$ kommt es zügig zur hygroskopischen Deliqueszenz (c, d).

Die plötzliche Massenzunahme beim Deliqueszenzübergang ist durch eine kurzfristige, starke H₂O Molekülaufnahme gekennzeichnet. Nach der Auflösung der starken elektrostatischen Bindungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen K⁺ und Cl⁻ gehen überschüssige H₂O Moleküle wieder in die Gasphase über, was durch eine Massenabnahme bei gleichzeitiger Luftfeuchtezunahme erkennbar wird (Abb.2 c-f). Die Rekrystallisation von Kaliumchlorid aus der Deliqueszenzlösung von Abb. 2 bei kontinuierlich abnehmender Luftfeuchte ist in Abb.3 dargestellt. Nachdem ab ca. 40% rF ein scheinbar vollständig rekrystallisiertes Salzaggregat mit einer sehr feinkörnigen Randzone vorliegt, lässt sich doch auch noch im weiteren Trocknungsverlauf eine weitere Abgabe von kleinen Wassermengen mikroskopisch erkennen und gravimetrisch nachweisen.

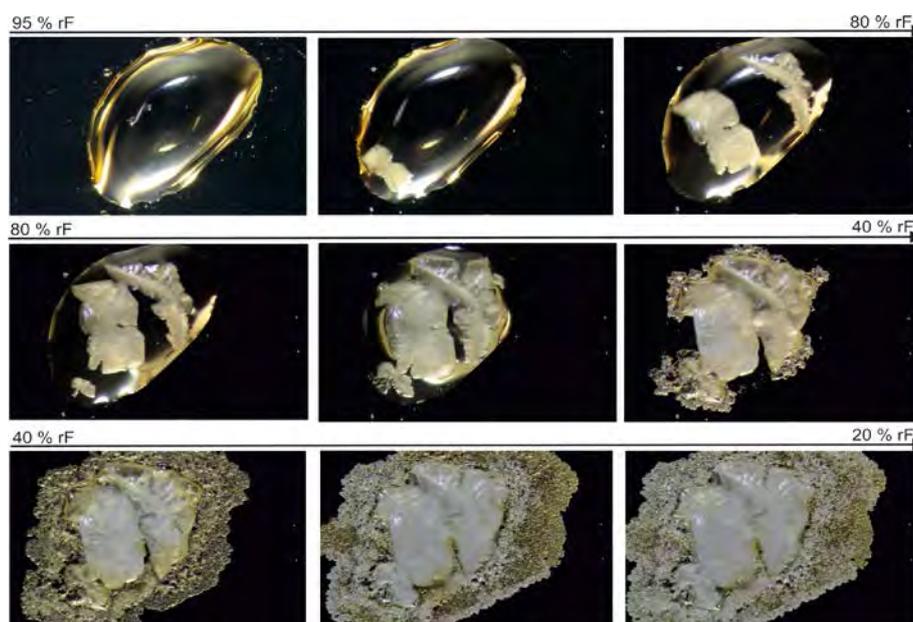


Abb. 3: Rekrystallisation von Kaliumchlorid aus der Deliqueszenzlösung von Abb. 2 bei kontinuierlich abnehmender Luftfeuchte.

Ausblick

Die Kombination von hochpräziser Gravimetrie im dynamisch regelbaren Luftfeuchtebereich mit der mikroskopischen Beobachtung von damit verbundenen Zustandsveränderungen der betreffenden Salze enthält ein hohes Untersuchungspotenzial für die Erforschung von Vorgängen, die für die Salzverwitterung von Objekten des Kulturerbes von Bedeutung sind. Die hier vorgestellten Studien bilden erst den Anfang einer Reihe gezielter Untersuchungen an Reinsalzen und Salzgemischen aus dem Labor und aus der Restaurierpraxis.

Literatur:

- [1] Zehnder, K. (2007), Environmental Geology, 52(2) 353-367.
- [2] Weber, J. et al. (2009), Restauratorenblätter, 28 109-120.
- [3] Price, C. A. (Ed) (2000) European Commission Research Report No 11, Archetype Publications, London.
- [4] Bionda, D. (2005) RUNSALT <http://science.sdf-eu.org/runsalt/>
- [5] Sauerbrey, G. (1959), Z Phys. 155, 206–222.
- [6] Wiesinger, R. et al. (2010), Applied Surface Science 256, 2735–2741.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Danksagung: Die Feuchtemessung in der gegenständlichen Versuchsanordnung wurde von Univ. Prof. Erich Mursch-Radlgruber (Universität für Bodenkultur Wien) eingebaut und zur Verfügung gestellt.

**SEGMENTED 3D VISUALISATION OF DENSITY DISTRIBUTIONS
ATTRIBUTABLE TO CONSOLIDANTS IN WOODEN ARTEFACTS FROM
NEUTRON CT**

KURT OSTERLOH¹, AMÉLIE NUSSER², STEFAN RÖHRS²

¹*retired, formerly Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), 8.3, Berlin, Germany*

²*Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin (SMB), Stiftung Preussischer
Kulturbesitz (SPK), Berlin, Germany*

Introduction

As previously reported, organic substances introduced into wood become radiologically visible with neutron computed tomography (CT) since neutrons are preferentially absorbed by hydrogen containing materials. To present the diffuse density distributions in the CT results a new approach had been developed allowing a better and more intuitive understanding of the consolidants dispersion. Such analysis can be used to assess the preservation state and the distribution of consolidants in archaeological artefacts. This had been shown by investigating of mock-ups.

The occasion for starting the investigation of CT of wooden artefacts was a wooden sculpture found within the ruins of the Eshgal sanctuary in Uruk that was erected in the Seleukidian time around 200 B.C. The charred remains of the sculpture was found during excavations in 1935 close to the postament of Ishtar [1] as shown in Fig. 1 (Vorderasiatisches Museum, Berlin, VA 11689). The assessment of the current preservation state of the fragile object raised two questions, first, how to identify the distributions of previous preservation measures non-destructively and second, which application of consolidant would result in a distribution suitable for stabilisation. Since consolidants usually consist of hydrocarbons distributed in wood, i.e. also a hydrocarbon, it might be difficult to detect them radiographically with X-ray with a decent contrast against the wooden background. Alternatively, neutrons are more suitable for this kind of studies since they are preferentially absorbed by hydrogen containing materials [2]. Therefore, neutron CT has been chosen as an adequate method to study the spatial distribution of an applied consolidant in wooden objects. An instrument for this purpose, the NECTAR for neutron CT and radiography, is available at the FRM II neutron source in Garching, Germany [3]. However, the fragile state of the sculpture did not allow any transport over the long distance such as between Berlin and Munich so the first question regrettably has to remain unanswered. In order to obtain at least an answer to the second one, wooden mock-ups (also shown in

Fig. 1) have been charred to provide models with properties similar to the sculpture which could be treated with various consolidants to study their distribution inside the objects as an indicator of their efficiency. The densities of these specimens were compared with those of untreated ones to visualise the deposition sites of the consolidants. Here, the CT results have been segmented to present the areas of increased densities attributable to the uptake during the treatment. However, since the treated specimens were not identical with the reference ones, it has to be discussed whether the sites showing an increased density really indicated deposition of the consolidants or were merely attributable to structural differences that have to be identified as such.



Fig. 1: Charred wooden sculpture from Uruk (left) and mock-ups for experimental purposes (right) (Photos: © Osterloh)

Material and Methods

The mock-ups which have been prepared from charred beech wood followed by several conservation measures often applied to archaeological artefacts were sawed into pieces for various treatments as shown in Fig. 1, one of them was left untreated as a reference. The treatment encompassed soaking with various consolidants such as bone glue, linseed oil, shellac, paraloid B75, polyvinylbutyral B30H or paraffin. To produce the spatial images of these charred specimens, neutron CT projections were produced with the NECTAR instrument of the FRM II neutron source having fission neutrons with a broad energy spectrum around 1.8 MeV [3] sufficient for the penetration of wooden objects up to some 30 cm in diameter. The spatial image data sets were reconstructed after offset and brightness corrections based on parallel beam geometry and further processed as shown in the diagram of Fig. 2. The generation of histograms were achieved with own computer programs after “binning” all grey values into 256 steps ranging from white (0) to black (255). The segmentation consisted of defining limiting grey values and assigning all grey values within those limits to a given constant representing a certain colour. All steps inside of the dashed box encompassing the segmentation were completed with ordinary spreadsheet programs [4].

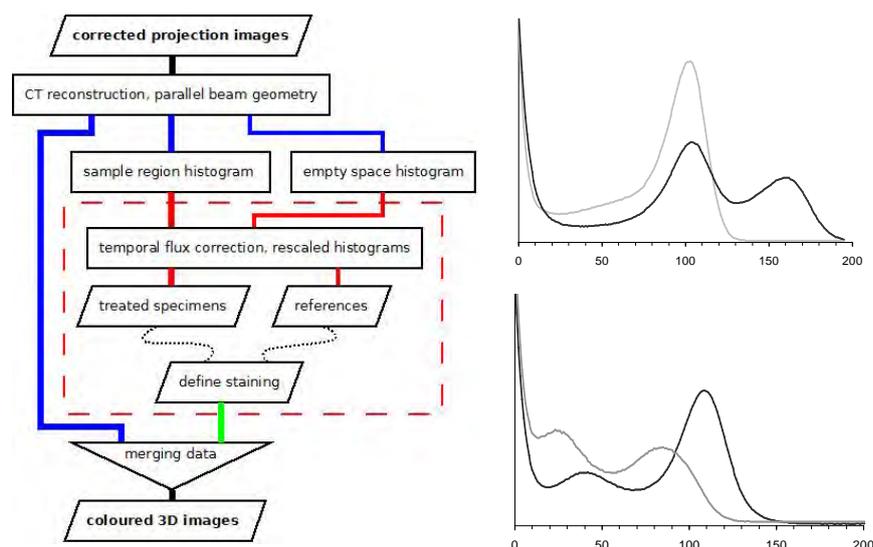


Fig. 2: Flow chart (left) and histograms typical for a high increase (linseed oil, centre) and a large overlap (PVB, right) after a treatment as compared to untreated controls, abscissa: grey values from bright to dark, ordinate: frequency.

Table 1: substances applied and increase in weight as % of initial weight before treatment

	substance	increase	distribution
single substances	bone glue	1	heterogeneously distributed
	linseed oil	28	soaked, migrating
	shellac	4	no matrix location
	Paraloid B75	3	tiny peripheral spots only
	polyvinyl butyral B 30 H (PVB)	4	specific sites?
	paraffin	34	only up to incubation level
	bee wax	1	not noticeable
combinations	bone glue + linseed oil	5	putative mutual inhibition
	linseed oil + shellac	53	diffusely soaked

Results

The effects of the various treatments in terms of increase in weight and changes in the shapes of the histograms as compared to the controls are summarised in Table 1. Remarkably, bone glue apparently shows a heterogeneous distribution in spite of any increase in weight. Two substances that show a considerable uptake are linseed oil and paraffin while the uptake of linseed oil seems to be impaired by bone glue in this experiment. Among those substances that show only a minor uptake, the polyvinyl butyral (PVB) appears to show an interesting accumulation site as shown in Fig. 3. Two features showing an increased density can be identified, one near the surface on the left and another one located centrally. While the latter certainly pertains to structural properties such as the presence of knots the former one may indicate the deposition of the consolidant. In the case of paraloid B75, only

tiny spots of significant density increases are detectable at the far right side while the higher density in the centre might be due to structural differences. If these few sites might be attributable to the applied consolidant, it rather could contribute to a general consolidation.

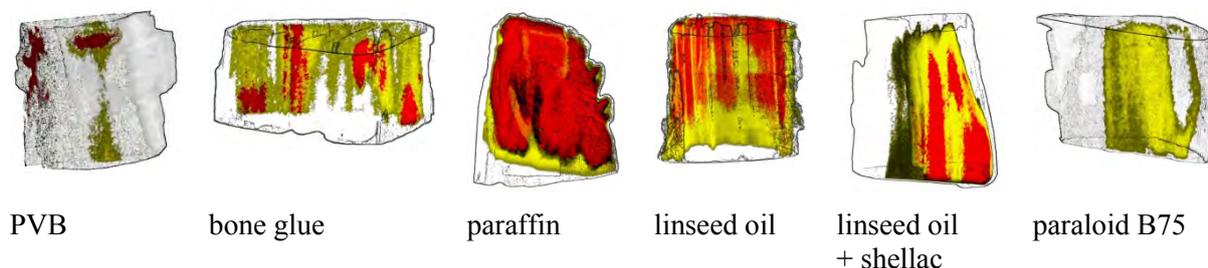


Fig. 3: Segmented spatial presentations of polyvinyl butyral (PVB) bone glue, paraffin, linseed oil, linseed oil and shellac, and paraloid B75.

Conclusion

The newly developed segmented spatial presentation is a powerful tool to demonstrate the effectiveness of consolidating treatments. However, it depends on the availability of a reference specimen, since wood is a natural material and always showed density variations ideally the same one before and after the treatment. In the practical restoration work, this is not always possible by various reasons. In such cases, a carefully selected mock-up made of a comparable material may provide a practical solution to obtain suitable parameters for a segmented presentation of the dispersion of a consolidant. Ensuring the compatibility of the results over the time also required a compensation of the temporal fluctuations of the instrumental setting. The presentations obtained by the new methodology allow an improved and more detailed evaluation of the consolidants locations appearing as density differences between treated and untreated specimens.

Acknowledgements

The specimens were produced by Harzköhlerei Stemberghaus, Hasselfelde, Germany and processed Sonja Radujkovic, Vorderasiatisches Museum, Staatliche Museen zu Berlin, SPK. This project was supported by the Berliner Antike-Kolleg (BAK-TT8-2015).

[1] A. Kose: 57. Himmelsgott, König, Tempelgemeinde - Die Nachblüte der altorientalischen Stadt Uruk in der Seleukidenzeit, in N. Crüsemann, M. Van Ess, M. Hilgert, B. Salje: Uruk, 5000 Jahre Megacity, Michael Imhof Verlag, 2013, ISBN 978-3-86568-844-6, P 321-329,

[2] A. Nusser, K. Osterloh, S Röhrs; S. Radujkovic, A. Schwab, S. Söllradl, T. Bücherl, I. Reiche: Verteilung organischer Festigungsmittel in hölzernen Objekten untersucht mit Neutronendurchstrahlung. Archäometrie und Denkmalpflege 2018 Jahrestagung. Verlag Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2018, P 173-176,

[3] T. Bücherl, S. Söllradl: Heinz Maier-Leibnitz Zentrum et al. (2015). NECTAR: Radiography and tomography station using fission neutrons. Journal of large-scale research facilities, 1, A19. <http://dx.doi.org/10.17815/jlsrf-1-45>,

[4] A. Nusser, S. Röhrs, A. Schwabe, S. Radujkovic, T. Bücherl, V. Dangendorf, U. Zscherpel, I. Reiche, K. Osterloh: Elucidating the distribution of organic consolidants in wood by Neutron Tomography, International Symposium on Digital Industrial Radiology and Computed Tomography – DIR2019, Fürth, Germany July 2019, BB172, ISBN 978-947971-06-0, <https://www.dir2019.com/portals/dir2019/bb/Tu.1.A.5.pdf> .

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

SINGLE YARN MICRO-FADING TEST PROCEDURE FOR TAPESTRIES

GIULIA VANNUCCI, STEFAN RÖHRS

*Rathgen Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preussischer Kulturbesitz,
Schlossstr. 1a, 14059 Berlin, Germany, s.roehrs@smb.spk-berlin.de*

To measure the photosensitivity of tapestries by micro-fading testing (MFT) a new methodology was developed which takes characteristic features of the objects into account. Other than most textiles, tapestries are commonly made of bulky yarns and can have piles (upright loops or strands of yarn). This causes a non-flat topography of the objects' surface and certain "fluffiness" on a micro-scale. These circumstances make a precise measurement of the colour change difficult because focussing the sub-millimetre light spot on the sample is challenging and measurements can give un-reproducible results. The newly developed methodology uses single yarns for the evaluation of the photosensitivity of tapestries.

The MFT uses a small light spot with a diameter of 0.4 mm in order to measure the light sensitivity of an object. The MFT continuously records reflected spectra for some minutes and transforms them into colour information recorded as CIELAB coordinates. The difference between the starting and actual colour values is given as colour difference ΔE_{00} . With these values it is possible to correlate colour change to the amount of light (in lux hours).

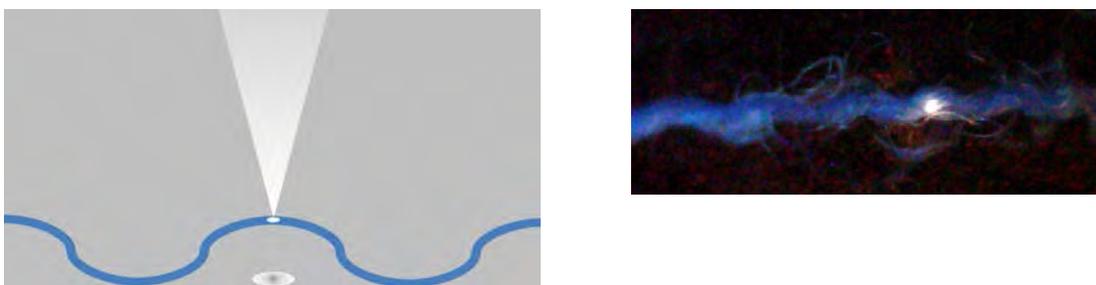


Fig. 1: schematic representation (left) and photograph of a real sample (right) of the undulated yarn under the light beam

For the tests an Oriel® Fading Test System (model 80190) with a sampling head fitted with an endoscopic camera and a xenon arc lamp (Osram 75W Xe) was used. The reflected spectra were analysed with a photodiode array detector (control development, model PDA-512). Fiberglass optics (Oriel P/N 78251 und 78367) were used for transporting the light to the lens arrangement of the

optical probes. The fading response of the tested material is categorized by comparison to reference materials. Dyed wools - the blue wool (BW) reference standards - are conforming to ISO 105.

Knotted tapestries or woven fabrics are characterized by an irregular surface which makes them difficult to be assessed by MFT because reproducible geometries are difficult to obtain. Therefore, MFT on single yarns was tested because the yarns can be mounted in a way which provides better sample geometry. First tests on single yarns of BWs standards without any further sample preparation provided rather irreproducible results with a high standard deviation. These results were in part attributed to *i*) the irregular surface of the yarn itself, with undulating features (due to wrap and weft) and *ii*) the limited width of the yarns compared to the diameter of the illuminated spot, resulting in a “loss” of part of the reflected light portion reaching the measuring probe (see Fig. 1).

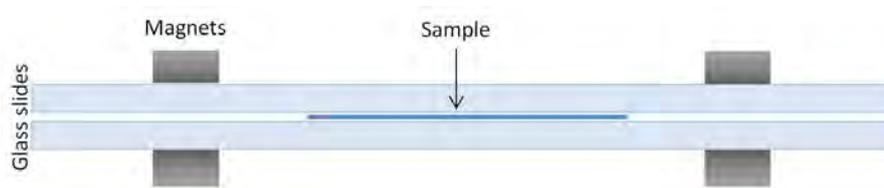


Fig. 2: schematic representation of the flattened sample between two glass slides held together by means of neodymium magnets.

To improve the reproducibility of ΔE_{00} yarns were placed between two microscopic glass slides (approximately 1 mm thick), tightly pressed and flattened by means of 4 neodymium magnets (Fig. 2). Such sample preparation fostered the additional advantage of increasing the yarn width due to the pressing. The sample preparation with glass slides required a re-alignment of the MFT probes to compensate for the deviation of the light due to refraction (Fig. 3 and Fig. 4). The light absorbance of the glass slide was measured to be around 10%.

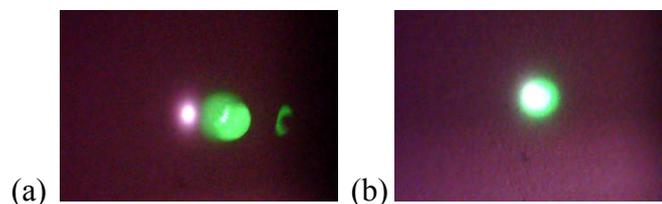


Fig. 3: Adjustment of the probes: green light projected through the ‘receiving fiber’ to the spectrometer, white light from the illuminating probe. receiving and illuminating probes in presence of the upper microscopic glass slide before (a) and after (b) modification of geometrical set-up.

The developed methodology for sample preparation and the optimized geometrical set-up were tested with BWs reference materials. BWs were analysed as single yarns and as textiles in order to evaluate the method. A comparison of average colour differences ΔE_{00} and standard deviations between measurements performed on textiles and on yarns is given in Tab. 1. For each set of samples, 10

measurements were carried out per BW and all were used for the calculation of average and standard deviation.

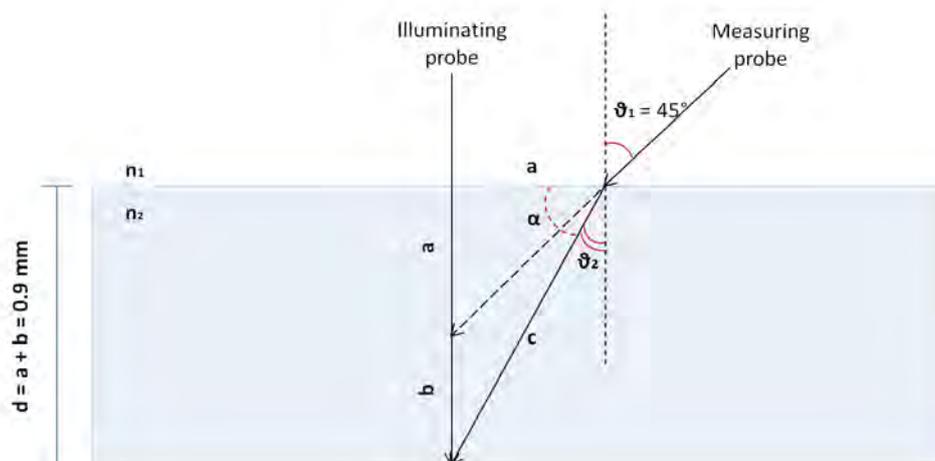


Fig. 4: schematic representation of the light path with a glass slide interposed between the sample and illuminating/measuring probes.

Tab. 1: BWs colour changes values given for textiles and yarns obtained under otherwise identical instrumental performances conditions.

	$\Delta E_{00, \text{average}}$		σ		σ_{rel}	
	textiles	yarns	textiles	yarns	textiles	yarns
BW1	4.56	4.30	0.40	0.12	9%	3%
BW2	1.93	1.91	0.28	0.15	14%	8%
BW3	0.46	0.45	0.12	0.07	26%	15%

The analysis of single yarns flattened between two microscope glass slides enables reproducible MFT measurements for the application to tapestries. Additionally, this method provides results of BWs with a reduced standard deviation in respect to the common measurement of BWs as fabrics. The improvement can be attributed to the flatter and wider yarn surface due to the yarns compression, resulting in a more reproducible geometry. From the obtained results it is possible to conclude that the developed methodology is a successful strategy able to diminish the related standard deviations of MFT measurements by a factor of ~ 2 .

Acknowledgements

This project was supported by the ERASMUS + program of the European Union. We thank Ina Reiche and Stefan Simon for their support to this study.

STEIN

PORTALE ALS ORTE DER TRANSFORMATION – NEUE ERKENNTNISSE ZU FARBFASSUNGEN MITTELALTERLICHER PORTALE

RUTH TENSCHERT¹, PAUL BELLENDORF¹, RAINER DREWELLO¹

¹*Otto-Friedrich-Universität Bamberg, Kompetenzzentrum für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien (KDWT), Am Zwinger 6, 96047 Bamberg. ruth.tenschert@uni-bamberg.de, paul.bellendorf@uni-bamberg.de, rainer.drewello@uni-bamberg.de*

Portale sind ein zentrales Element mittelalterlicher Kathedralen. Von 2015-2018 waren u. a. die Querhausportale der Notre Dame in Paris, die Fürstenportale des Wiener Stephansdoms und die Gnadenpforte des Bamberger Doms Untersuchungsobjekte des BMBF-finanzierten Forschungsprojektes „Mittelalterliche Portale als Orte der Transformation“. Als Ergebnis der naturwissenschaftlichen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass das heutige Erscheinungsbild der Portale elementar von deren mittelalterlicher Wirkung differiert. Ursächlich hierfür sind anthropogene Eingriffe sowie umweltinduzierte Verwitterungsprozesse, die den Bestand teilweise massiv verändert haben.

Einer eingehenden Untersuchung vor Ort mit minimalinvasiver Probennahme schloss sich die Charakterisierung des entnommenen Materials im restaurierungswissenschaftlichen Labor des Kompetenzzentrums für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien (KDWT) der Universität Bamberg an [1]. Die angefertigten Quer- und Dünnschliffe wurden lichtmikroskopisch (VIS/UV/DF) begutachtet und mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektralanalyse (REM-EDS) näher charakterisiert. Genutzt wurde ein REM XL40 der Fa. Philips, gekoppelt mit einer EDS-Einheit der Fa. Bruker, Typ: XFlash Detector 5010. Ziel der mikroskopischen Analysen war die Ermittlung der Stratigraphie der Einzelpartikel, aus der sich die zeitliche Abfolge und die Anzahl der Malschichtphasen ableiten lassen. Ergänzend erfolgte eine mikroskopische Analyse der Einzelschichten hinsichtlich der Bindemittel, Pigmente und Füllstoffe unter Verwendung infrarotspektroskopischer Methoden (FT-IR, Diamantzellenpräparate). Zum Einsatz kam dabei das FTIR Mikroskop Spotlight 400 der Fa. PerkinElmer. Die Phasenbestimmung der verwendeten Mörtel erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (x-ray diffraction, XRD) durch ein externes Labor.

Fallbeispiel Fassungsveränderung am Stephanusportal der Notre Dame in Paris [1]

Mit Hilfe des naturwissenschaftlichen Untersuchungsprogramms konnte der komplexe Fassungs Aufbau im Detail nachvollzogen werden (siehe Abb. 1): Als Vorbehandlung des Kalksteins wurde ein Tränkungsmedium flüssig aufgetragen, das als Tempera oder Emulsion aus Protein mit Öl beschrieben werden kann. Hinweise auf den biogen abbaubaren Charakter ergeben sich aus der oberflächennahen Umwandlung des Kalksteins in Calciumoxalat (CaC_2O_4), das sich an mehreren Orten auf dem Naturstein findet. Die Grenzfläche des Trägers ist überzogen mit einer Grundierung,

bestehend aus Kreide, Protein und Öl (2), gefolgt von einer ersten Bleiweißfassung (3), die mit brauner Erde pigmentiert ist. In den Archivolten ist auf den getränkten Stein abweichend dazu eine ca. 5 µm dünne Kalkmalschicht aufgetragen, die nicht pigmentiert ist. Bezogen auf die Fassadengestaltung, kann deshalb als Erstfassung eine weiße Kalkfassung mit organischem Zusatz angenommen werden, die mit einer Betonung des Fugenbildes einherging und die Tür, bzw. das Gewände mit der Bleiweißfassung farblich von der Umgebung absetzte.

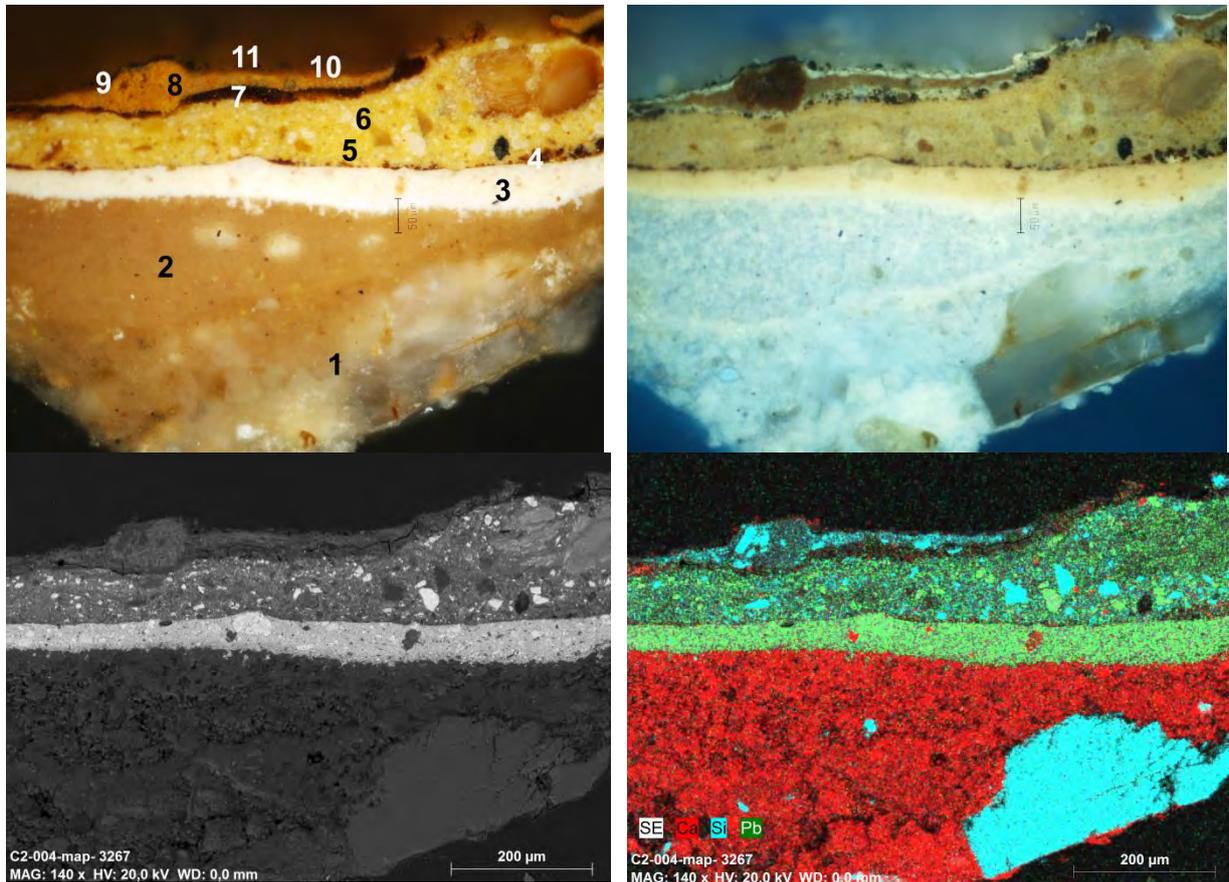


Abb. 1 Querschliff einer Probe vom Stephanusportal: oben links LM/DF oben rechts LM/UV unten links REM-EDS-Aufnahme im BSE-Modus, unten rechts: Mapping Ca, Si, Pb mittels REM-EDS.

Als Zweitfassung der Portalfassade kann ein gealterter Kalkanstrich angesprochen werden, der leicht braun und schwarz pigmentiert ist. Wie schon in der bauzeitlichen Gestaltung unterscheidet sich in dieser ersten Veränderungsphase das Türgewände in seiner Behandlung von der reinen Wandfläche: Auf die verschmutzte Oberfläche der Erstfassung (3) des Portals wurde zunächst eine Trennschicht aufgetragen (4). Diese lässt sich als proteinreiche Tempera beschreiben und ist stark von Mikroben befallen. Auf diesen Haftgrund folgte eine 70-150 µm dicke gelbockerfarbige Malschicht. IR-spektroskopisch sind im Bindemittel Öl mit Bleiseifen und Protein nachzuweisen. Pigmentiert ist der Farbauftrag mit einer Ausmischung aus gelbem und braunem Ocker und Bleiweiß. Die lichtmikroskopische Betrachtung offenbart, dass der Farbauftrag in zwei Schichten erfolgte (5 und 6). Augenfällig ist eine darüber liegende, dünner aufgetragene, rotockerfarbige Schicht (8). Diese besteht aus einem öl- und proteinhaltigen Bindemittel und gelber und rotbrauner Ockerpigmentierung.

Beigemischt waren außerdem etwas Bleiweiß und Kalk; letzterer ist in Gips und Calciumoxalat umgewandelt. Diese Malschicht ist zwischen zwei (UV-aktive) organische Trennschichten eingebettet (7 und 9). Als organische Bestandteile lassen sich Glutinleim und ein Naturharz nachweisen. Beide Aufträge ähneln sich in ihrer Zusammensetzung, die untere Schicht war etwas dicker aufgetragen, während die obere wohl als dünner Überzug fungierte und durch äußere Einwirkungen stark zersetzt ist. Beide Aufträge sind mikrobiell befallen. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Rotocker- und Gelbockermalschichten (5, 6 und 8) hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, was für einen zeitlich eng begrenzten Zeitraum spricht. Unterschiede in der Ausmischung betreffen lediglich die Bleiweißgehalte und Proteinkonzentration (Barockfassung(en)?).

Die zurückgewitterte Oberfläche der Rotockerfassung ist schließlich noch von zwei dünnen Schichten überzogen: einer weißlichen Behandlung und einem grau erscheinenden Überzug (10 und 11). Auffällig sind bei der weißlichen Schicht (10) der hohe Siliciumgehalt und das Fehlen jeglicher Pigmentierung, was auf eine frühe Behandlung mit Wasserglas schließen lässt. Die folgende Schicht kann als pigmentierte, homogenisierende Retusche interpretiert werden. Die Bestandteile der obersten Schicht am Türgewände (11) sind vor allem Gips, Kalk und Calciumoxalat sowie etwas rotes und braunes Eisenpigment. Der Bindemittelnachweis von Öl mit teilverseiften Phasen spricht für eine Lasur in Öltechnik. Beide Aufträge sind unter Oberflächenschalen des Gesteins gelaufen, wurden also auf eine bereits gealterte, geschädigte Oberfläche aufgetragen. Als Datierung liegt die Maßnahme des 19. Jahrhunderts nahe, die neben konservatorischen Aspekten damit eine Vereinheitlichung des Erscheinungsbildes mit einer Betonung der Fugen anstrebte.

Der Nachweis von Wasserglas [2,3] in Form einer unpigmentierten, siliciumreichen Schicht einer Restaurierung im 19. Jahrhundert kann als besonderes Ergebnis der Analysen gewertet werden. Die Wasserglasbehandlung wird neben der angestrebten Homogenisierung des gesamten Erscheinungsbildes auch als Steinfestigungsmaßnahme gedacht gewesen sein. Es ist bekannt, dass Viollet le Duc mit Wasserglas experimentiert hatte [4]. In seinem Dictionaire schrieb er kurz gefasst, dass eine gut ausgeführte „Silikatisierung“ geeignet sei um einen Zustand wiederherzustellen, da sie dem Stein eine haltbare Hülle verleiht. Die Behandlung sollte vor allem nach mechanischer Abarbeitung und auch nach der Restaurierung verwendet werden [5].

Fallbeispiel hochauflösende Oberflächenerfassung: Stephansdom Wien, Fürstentore [6]

Die vorgefundene Beschaffenheit der historischen Oberflächen wurde im Projekt zunächst fotografisch dokumentiert. Besonders aussagekräftige Bereiche wurden darüber hinaus mit hochauflösendem Structured-Light-Scanning (SLS) dreidimensional erfasst. Durch die Kombination dieser Methoden konnte sowohl die heutige Farbigekeit als auch die Struktur der Oberfläche bis in den Submillimeterbereich abgebildet werden. Hierdurch ließen sich insbesondere umweltbedingte Verwitterungsphänomene sowie bauliche und restauratorische Eingriffe nachvollziehen.

Ausgewählte Teilbereiche der Fürstentore wurden 2015 mittels SLS dreidimensional erfasst. Genutzt wurde hierbei ein Artec MHT-Scanner (Datenerfassungsgeschwindigkeit: 500.000 Punkte/s), der ein

handgeführter SLS-Scanner ist, der aufgrund einer 3D-Punktauflösung bis 0,5 mm und seiner flexiblen Handhabung besonders aussagekräftige Resultate liefert. Die resultierenden Polygonnetzmodelle bilden hochauflösend die Topographie der Oberfläche ohne Farbinformation ab. Neben einer verzerrungsfreien und hochauflösenden Dokumentation des figuralen und architektonischen Bestands kann die texturlose Oberflächentopographie Abarbeitungsspuren deutlicher darstellen als die Fotografie. Die massiven mechanischen Eingriffe zur Mitte des 19. Jahrhunderts werden durch verschiedene virtuelle Beleuchtungsszenarien besonders augenfällig (siehe Abb. 2).



Abb. 2. 3D Flächenmodell des Baldachinfrieses vom Tympanon des Singertors (links) und Bischofstors (rechts): Am Singertor wurde im 19. Jh. vorsichtig und bestandsschonend gereinigt, die Linien sind deutlich und klar. Am Bischofstor hingegen wurde wenig bestandsschonend gearbeitet und es kam zu großen Verlusten der Substanz und zum Verunklären der Formen.

Fazit: Durch die Kombination unterschiedlicher naturwissenschaftlicher Untersuchungs- und Dokumentationsmethoden nach einer minimalinvasiven Probenentnahme konnten für die Portalanlagen unterschiedliche Fassungen mit divergenten Farbsystemen festgestellt werden. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzungen der verwendeten Pigmente und Bindemittel am Südquerhausportal von Notre Dame in Paris über die Jahrhunderte hinweg charakteristisch verändert haben. Entscheidenden Einfluss auf das heutige Erscheinungsbild hatten diverse Restaurierungsmaßnahmen. Ihre Spuren können sowohl stofflich im Probenmaterial als auch anhand der massiven, mechanischen Reinigungsspuren im texturlosen 3D-Oberflächenmodell und den Fotografien eindrücklich nachgewiesen werden. Durch den komplementären Einsatz von Methoden wurden fundierte Erkenntnisse über die Fassungen und Restaurierungsmaßnahmen gewonnen.

Literatur:

- [1] Grundlagen: Hartmann, A. 2013, Masterarbeit - Untersuchung zur historischen Farbigkeit des südlichen Querhausportals von Notre Dame, Uni Bamberg, Betreuer: R. Drewello; sowie: Tenschert, R. Drewello, R., 2019. Die Südquerhausportalanlage der Kathedrale Notre Dame in Paris, Veränderungsgeschichte- Fassung-Restaurierung. In: Das Querhaus der Kathedrale von Paris. Architektur, Skulptur, Farbigkeit, im Druck (2019).
- [2] Weyer, A., Roig Picazo, P. u.a. (Hg.), 2015. EwaGlos - European Illustrated Glossary of Conservation Terms for Wall Paintings and Architectural Surfaces. Michael Imhof Verlag, Petersberg, S.403.
- [3] Falbe, J., Regitz, M., 1999. Römpp Lexikon Chemie, Wasserglas und Wasserglassilicatfarben, Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage, S. 4939f.
- [4] Timbert, A. 2014. Un proceed novateur: la silicatisation. In: Chartres – Construire et restaurer la cathédrale XIe-XXIe s., Septentrion, Villeneuve d’Ascq, S. 137-145.
- [5] Viollet le Duc, E., 1854-1868. Dictionnaire raisonné de l’architecture française du XIe au XVIe siècle, Edition Bance-Morel, Paris, Band 7, S. 121-130.
- [6] Grundlegend für dieses Fallbeispiel: Tenschert, R., 2017. Die Wiener Fürstentore – Neue Beobachtungen zum Bestand und der Veränderungsgeschichte. In: Tagungsband Herzogswerkstatt (2016), im Druck (2017).

**MARBLE PROVENANCE ANALYSIS:
THE CASE STUDY OF KASNAKOVO, BULGARIA**

V. ANEVLAVI¹, C. CENATI¹, V. KATSAROVA², W. PROCHASKA³, S. LADSTÄTTER¹

¹*Austrian Archaeological Institute, Austrian Academy of Sciences: Franz Klein-Gasse 1, 1190
Vienna (Austria), vasiliki.anevlavi@oeai.at*

¹*Austrian Archaeological Institute, Austrian Academy of Sciences, chiara.cenati@oeai.at*

²*Ancient Archaeology Department, Bulgarian Academy of Science: Saborna Str. 2, 1000 Sofia
(Bulgaria), vesi_kazarova@yahoo.com*

³*Department of Geosciences and Geophysics, University of Leoben: Peter-Tunner-Straße, 8700
Leoben (Austria), walter.prochaska@unileoben.ac.at*

¹*Austrian Archaeological Institute, Austrian Academy of Sciences, sabine.ladstaetter@oeai.at*

Within the Innovation-Fund-Project “Provenance Matters A multi-proxy Approach for the Determination of White Marbles in the Roman East” of the Austrian Archaeological Institute – Austrian Academy of Science, 28 white marble and limestone artefacts from the so called “Sanctuary of the Nymphs and Aphrodite” near to the Bulgarian village of Kasnakovo (Dimitrovgrad Municipality) have been analyzed.

The large complex situated on a shallow hill of the Rhodopes mountains, close to river Banska, covers an area of 15 acres and is one of the biggest in Roman Thrace. It was built around a karst spring which was monumentalized through the erection of a nymphaeum, where a dedication to Aphrodite and the Nymphs by the owner of the complex *T. Flavius Beithukenthos* (IGBulg III, 1714) is still readable. The so-called “Sanctuary” is part of an aristocratic villa including a number of buildings of different functions (religious, residential, leisure etc.). The construction activities started around the middle of the 2nd century AD. The complex was partially destroyed in the middle of the 3rd century and abandoned in the 4th century.

The analyzed objects include: 1) Limestone architectural elements from the nymphaeum: acroteria, bases, stylobate blocks and nymphaeum-basins; 2) Marble and limestone architectural elements (capitals, columns, revetment plates, frames, a plinth, a table and a fountain-basin) and marble sculpture (a statue of a Isis and a head of a satyr) from the residential part of the villa; 3) White marble fragments of three different statues (a life-sized sandaled foot, an elbow and a leg) from the building on the east terrace, where the family mausoleum of the owner of the villa has been localized.

Methods of analysis:

The analytical methods applied to these samples included petrographic investigations, chemical analysis with a large range of elements (Mn, Mg, Fe, Sr, Y, V, Cd, La, Ce, Yb, U), isotopic analysis ($\delta^{18}\text{O}$ ‰, $\delta^{13}\text{C}$ ‰) as well as fluid inclusion analysis and crush-leach analysis (Li/Na, Cl/Na, K/Na, Br/Na, I/Na). Statistical processing for each sample was applied. A large database of quarry samples was used for comparison. For the case of Kasnakovo the local quarries such as Armira 4, Dyadovitsi, Kamilski dol 1 and Krepost were taken into consideration, in combination with some of the important supra-regional ancient quarries like Penteli, Thasos, Prokonnesos etc.

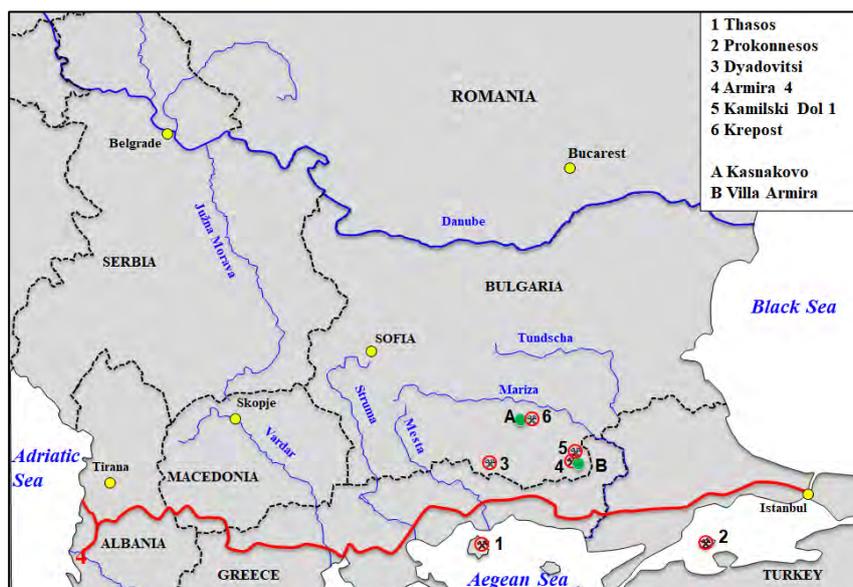


Fig. 1: Map of Bulgaria, showing the quarries used for this study and the nearby sources of Thasos and Prokonnesos.

Discussion:

As it appears from **Table 1**, the detailed treatment of the samples using the techniques mentioned before, the database as well as new combinations and methodological approach led to the accurate determination of the provenance of the artefacts. The first group of artefacts comprises the statues which were found in different locations. The material of the three statues PM-BG-018, PM-BG-025 and PM-BG-063 originate from Penteli quarry in Attica, Greece, characterized by a fine grain size marble, white color and the slight schistosity of the structure. Traces of mica and chlorite are also strong indications for Pentelic marble. The artefact PM-BG-024 points to Thasos Island in Northern Greece with its white medium to coarse grained, dolomitic marble. The macro petrographic characteristics in combination with the chemical analysis have proven the Thasian provenance. The last statue PM-BG-017 is of unknown provenance. The artefact was compared with the database of the local Bulgarian quarries and the main supra-regional ancient quarries, such as Prokonnesos, Penteli, Thasos, Paros, Aphrodisias and Luni (today Carrara). Its characteristics do not fit with these quarries and further investigations are in progress. It should be mentioned that the size of the sample was rather small and as a result not all the necessary analyses were performed.

The limestone artefacts are coming from the Krepost quarry, which is located approx. 15 km from Kasnakovo, and from the surrounding area. The white marble for further architectural elements was quarried from different local sources. The revetments originate from three different locations: Dyadovitsi, Kamilski dol 1 and Armira 4. It is worth noting that different materials as well as coloured marble, such as serpentine, grey and bluish marble appear in the villa. As three white marble revetments were extracted from three different locations, this indicates that there was not a systematic production of revetments, but they were made from the 'left over' materials of bigger marble blocks which were used for architecture purposes. In conclusion, the table (PM-BG-026) is coming from Kamilski dol 1, the ionic capital (PM-BG-023) from Dyadovitsi and the basin (PM-BG-039) from Armira 4. These quarries are approx. 100 km from Kasnakovo in directions S and SE. That these quarries were important in antiquity is demonstrated by the use of these marbles in other important sites like Villa Armira (Ivaylovgrad, Bulgaria).

PM-Nr.	Object	Find spot	Location	Inv. Nr.	Material	Provenance
Sculpture:						
PM-BG-017	Head of a satyr	Villa	History Museum Dimitrovgrad (HMD)	379	White marble	Unknown
PM-BG-018	Isis statue	Villa	HMD	380	White marble	Penteli
PM-BG-024	Fragment of a statue, sandaled foot	Mausoleum	HMD	380	White dolomitic marble	Thasos
PM-BG-025	Fragment of a lifesize statue, leg	Mausoleum	HMD	No inv.	White marble	Penteli
PM-BG-063	Fragment of a statue, left elbow	Mausoleum, <i>surface finding</i>	Regional Museum Haskovo	No inv.	White marble	Penteli
Architecture limestone:						
PM-BG-013	Acroterion	Building East of the Nymphaeum	National Archaeological Museum of Sofia (NAIM)	7112	Limestone	Krepost
PM-BG-040	Architectural element	Nymphaeum East basin	Kasnakovo – Nymphaeum	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-041	Architectural element	Nymphaeum South basin	Kasnakovo – Nymphaeum	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-042	Block, stylobate	Nymphaeum West side	Kasnakovo – Nymphaeum	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-043	Block	Nymphaeum North side	Kasnakovo – Nymphaeum	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-062	Moulded base	Building East of the Nymphaeum, together with the acroterion	Regional Museum Haskovo	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-019	Corinthian Capital	Villa	HMD	377	Limestone	Krepost

PM-BG-020	Moulded Plinth	Villa	HMD	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-021	Column	Villa	HMD	382	Limestone	Krepost
PM-BG-022	Column	Villa	HMD	381	Limestone	Krepost
PM-BG-027	Frame fragment	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-028	Frame fragment	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-044	Moulded base, stylobate	Nymphaeum	Village Kasnakovo	No inv.	Limestone	Krepost
PM-BG-045	Moulded base, stylobate	Nymphaeum	Village Kasnakovo	No inv.	Limestone	Krepost
Architecture marble:						
PM-BG-023	Ionic capital	House	HMD	375	White marble	Dyadovitsi
PM-BG-026	Table	House	Dimitrovgrad Depot	374	White marble	Kamilski dol 1
PM-BG-031	Fragment of revetment plate	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	White marble	Armira 4
PM-BG-032	Fragment of revetment plate	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	White marble	Dyadovitsi
PM-BG-034	Fragment of revetment plate	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	White marble	Unknown
PM-BG-036	Fragment of revetment plate	House	Dimitrovgrad Depot	No inv.	White marble	Kamilski dol 1
PM-BG-039	Moulded basin	House	Dimitrovgrad Depot	373	White marble	Armira 4

Table 1: Final marble provenance assignment of the samples from Kasnakovo, Bulgaria.

Conclusions:

The results of the analysis reveal a selective use of local marble and limestone for architectural elements. The specific use of marble for the fountain-basin, the table and the wall revetments in the residential building might be an indication of wealth and self-representation. This also counts for the statuary, which were made of imported marbles from Attica and Thasos.

Bibliography:

D. Aladzhev, Светилище на нимфите и Афродита край с. Каснаково, Haskovo 1962.

V. Katsarova, *New Evidence of Ancient Habitation at the Spring of the Nymphs and Aphrodite near the Village of Kasnakovo, Dimitrovgrad Municipality*, in: Сборник в памет на академик Д. П. Димитров, Sofia 2013, 485–497.

V. Katsarova, *New Building from Architectural Complex “The Sanctuary of Nymphs and Aphrodite”* in: Сборник в чест на професор Петър Делев, Sofia 2017, 568–583.

V. Katsarova, *The sanctuary of the Nymphs and Aphrodite near village Kasnakovo – 10 years of new archaeological research (2007–2017)*, in: Museum Chronicles – 90 Years Museology in Haskovo, Haskovo 2018, 35–42.

K. Petkova, *Marble head of satire from “The sanctuary of the nymphs and Aphrodite” near the village of Kasnakovo*, in: Museum Chronicles – 90 Years Museology in Haskovo, Haskovo 2018, 1–7.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

EIN BILD SAGT MEHR ALS TAUSEND WORTE: STEINVERWITTERUNG UND -KONSERVIERUNG

ELISABETH MASCHA¹, MARIJA MILCHIN², JOHANNES WEBER¹

¹*Institut für Kunst und Technologie/Naturwissenschaften in der Konservierung, Universität für angewandte Kunst Wien*

²*Institut für Konservierung und Restaurierung, Universität für angewandte Kunst Wien*

Die Verwitterung und Konservierung von Stein in Architektur und Skulptur stellt ein wesentlich diffizileres Thema dar als gemeinhin angenommen wird. Bezüglich Mineralbestand und Gefüge bilden Natursteine bereits im unverwitterten Zustand komplexe Feststoffe, die durch verwitterungsbedingte Gefügeschäden meist noch schwierigere Verhältnisse aufweisen [1]. Petrophysikalische Kennwerte, die mit verschiedenen, oft genormten Verfahren gemessen werden, erfassen lediglich die statistische Auswirkung [2] von Zuständen des Mikrogefüges auf die Makroeigenschaften eines Prüfkörpers, während sich die eigentliche Information über die Kornbindung und die Eigenschaften des Porenraumes nur durch Untersuchungsmethoden mit hohem räumlichen Auflösungsvermögen, wie sie derzeit vorwiegend mit Mitteln der Mikroskopie erzielbar sind, erschließt [3].

Die jeweils geeignetste mikroskopische Technik hängt vor allem von der Fragestellung ab. Im Hinblick auf petrographische Untersuchungen ermöglicht die klassische Anwendung der petrografischen Dünnschliffmikroskopie unter Verwendung verschiedener Beobachtungsmodi im Durch- bzw. Auflicht die Identifizierung von Mineralkörnern, die Charakterisierung wichtiger Gefügeeigenschaften sowie der Makroporosität des Materials. Anhand von schadensbezogenen Gefügeveränderungen und allfälligen Neubildungen können Art, Ausmaß und topografische Verteilung der Schadensphänomene dokumentiert und meist auch mögliche Schadensursachen abgeleitet werden. Dennoch hat die Lichtmikroskopie ihre Grenzen bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Substratkomponenten oder Verwitterungsprodukte und unterliegt zudem der begrenzten Auflösung eines Lichtmikroskops. In diesem Fall ist eine Kombination mit hochauflösenden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), einschließlich chemischer Mikroanalysen durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), von größter Bedeutung (siehe Abb. 1 und 2). Im besten Fall stehen dafür polierte petrografische Dünnschliffe zur Verfügung, die alle nötigen Analysen an ein und demselben Präparat erlauben [3, 4]. Die detaillierte Evaluierung von zumeist fallspezifischen Schadensphänomenen an Objekten der Denkmalpflege bildet eine der Grundvoraussetzungen für die Erstellung eines maßgeschneiderten Konservierungs- und Erhaltungskonzepts [5]. Dies betrifft insbesondere die Thematik 'Gefügefestigung', welche in der Restaurierpraxis eine wesentliche, dabei aber irreversible Maßnahme für die eigentliche Objekterhaltung, wie auch für viele weiterführende konservatorische Schritte

darstellt. Hierbei haben sich in den letzten Jahrzehnten vor allem anorganische Festigungsmittel für die Konservierung von Natursteinen im Außenbereich durchgesetzt, wobei sich hauptsächlich Kieselsäureester (KSE) für die Konsolidierung etabliert haben, die als festigenden Wirkstoff ein Silikatgel im Porenraum zurücklassen [6]. Die Erkenntnis, dass für komplexe Verwitterungsformen, welche üblicherweise im Tiefenprofil eines Natursteines vorliegen, die Applikation eines einzelnen marktüblichen KSE-Festigungsprodukts oft nicht ausreicht, führte zu Modifikationen von KSE für individuelle Anwendungen. Zudem erwiesen sich Produkt- bzw. Anwendungskombinationen als wichtig, wobei die jüngsten Entwicklungen am Nano-Sektor eine Reihe von Möglichkeiten für die Natursteinfestigung eröffnet haben. Diese betreffen vor allem eine erhöhte Kompatibilität für karbonatische Substrate wie etwa Kalksteine oder -mörtel [7], mögliche höhere Wirkstoffgehalte, eine bessere Anbindung bzw. Rissüberbrückung, ein geringeres Schwundmaß sowie allfällige zusätzliche Schutzfunktionen [8].

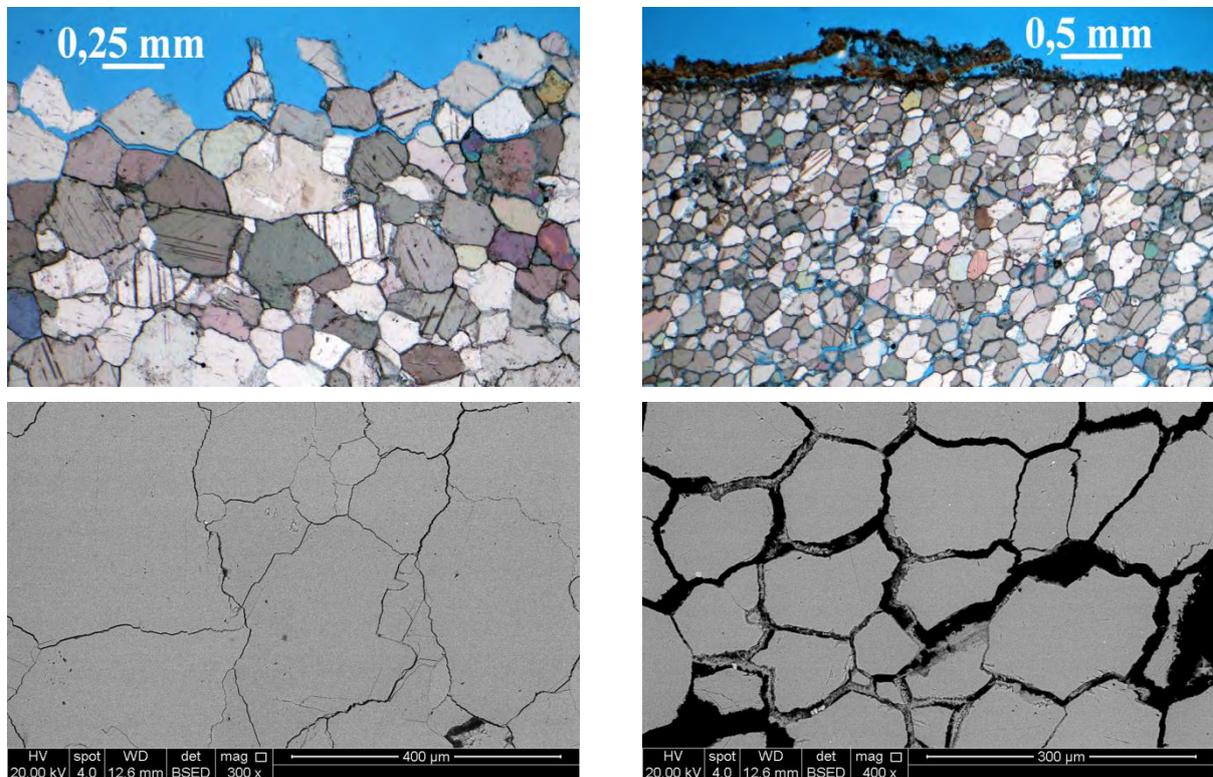


Abb. 1a/b (oben): PLM-Bilder von zwei Marmorproben vom Dom zu Pisa; (a) scheint lediglich in den obersten 2-3 Kornlagen verwittert zu sein, während (b) unter einer Kruste eine tiefgründige Kornauflösung erkennen lässt.

Abb. 2a/b (unten): REM-BSE Bilder der selben Schiffe wie in Abb. 1; (a) lässt einen beginnenden Kohäsionsverlust der Calcitkristalle auch in der Tiefe erkennen, (b) zeigt ein vollständig gelockertes Kristallgefüge, das nur mit Festigungsmaßnahmen erhalten werden kann, die allerdings auf die teilweise Füllung von Rissen mit Gips Rücksicht nehmen müssen.

Wenn es zur visuellen Bestimmung der Eignung und der topografisch präzise definierten Abscheidung eines Festigungsmittels in einem Porensystem kommt, ist der Einsatz des Rasterelektronenmikroskops unverzichtbar. Verfahren wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können zwar wertvolle Informationen über die Feinstruktur eines Festigers selbst liefern, sind aber nicht geeignet für eine Bewertung der Wirkungsweise des Festigers innerhalb des jeweiligen Materials [9]. Ebenso ist das Penetrationsverhalten eines Konsolidierungsmittels an Laborproben mittels Röntgen-Mikro-

Computertomographie (μ CT) oder Neutronenradiographie (NR) überprüfbar, aber die endgültige und korrekte Tiefenverteilung des Festigers lässt sich mit diesen Methoden nicht beurteilen. Dagegen bietet das REM die Möglichkeit, exakte Aussagen über die wesentlichen Eigenschaften eines Festigers, wie Anbindung und mögliche Brückenbildung (siehe Abb. 3), das Schrumpfverhalten sowie Quantifizierungen über die Tiefenverteilung in Bezug auf das Porensystem zu treffen.

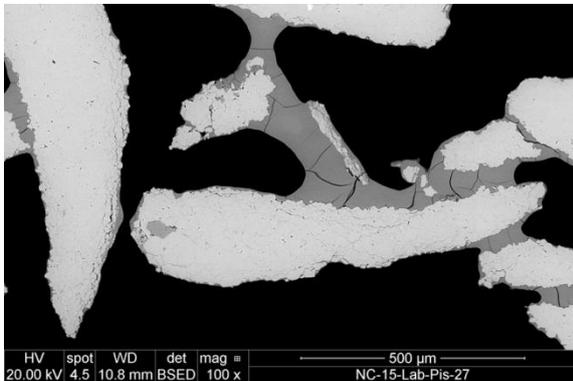


Abb. 3: REM/BSE-Bild vom Schliff einer mit Kieselzol gefestigten Marmorkornprobe: der Festiger (dunkelgrau) zeigt sehr gute Anbindung zum Substrat (hellgrau) und deutliche Brückenbildungen.

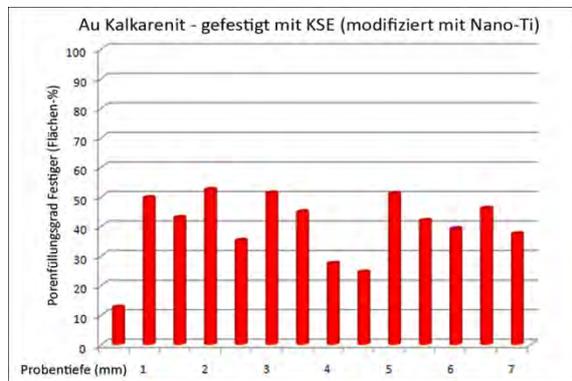


Abb. 4: Grafische Darstellung des Porenfüllungsgrades in Flächen-%, ermittelt für aneinander grenzende Tiefenabschnitte im Schliffbild von Abbildung 5.

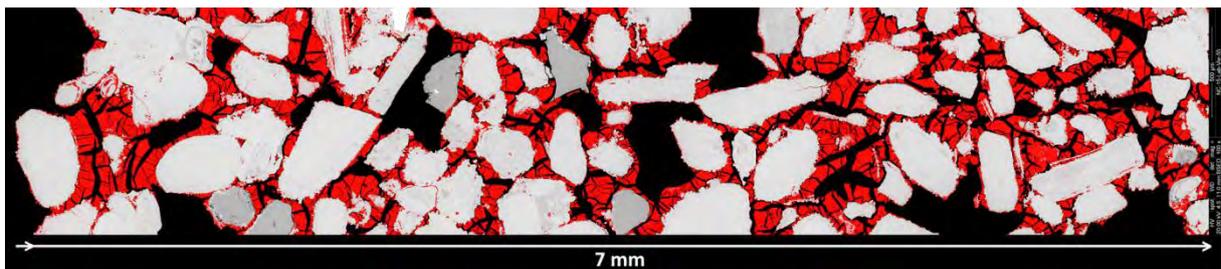


Abb. 5: Au Kalkarenit (Gesteinskörnungen) gefestigt mit KSE (modifiziert mit Nano-Ti), zusammengesetzte REM-Bilder des Tiefenprofils der Probe bis 7 mm. Der Festiger ist in Falschfarben dargestellt.

Die Erfassung eines gesamten Probenquerschnittes ist möglich, indem einzelne Fotos mit geeigneter Software zusammengefügt werden. Die hohe Auflösung und die exakte Darstellung von Grenzen zwischen Mineralien und Festiger erlauben in der Folge eine Falschfarbeneditierung solcher Bilder. Auf diese Art kann dann die quantitative Berechnung der Festigerverteilung in den verschiedenen Abschnitten des Tiefenprofils erfolgen (siehe Abb. 4 und 5). In Kombination mit den qualitativen Bildinformationen stellen solche Daten ein wesentliches Beurteilungskriterium für die Eignung eines Konsolidierungsmittels dar [10]. Ein zusätzlicher Vorteil dieser Methode ist, dass sie nicht nur für Laborproben anwendbar ist, sondern auch für die Überprüfung von erfolgten Festigungsmaßnahmen in-situ mit relativ geringem Probenaufwand angewendet werden kann.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit der Mikroskopie betrifft die gängigen Schutzbehandlungen der Steinoberfläche, die als Beschichtungen in Form mineralischer Schlämmen, oder aber als hydrophobierende Behandlung mit Silikonsystemen, bzw. in Kombination beider Ansätze vorgenommen werden. Bei der Bewertung von unterschiedlichen Schlämmensystemen spielen deren physikalische Eigenschaften in Bezug zu denjenigen des Steins eine wichtige Rolle – Kapillarwasseraufnahme, Trocknungsrate und Dampfdurchlässigkeit sind die hauptsächlichen

Messgrößen, zu denen noch Alterungsbeständigkeit und Abwitterungsrate im Außenbereich kommen. Zum Verständnis der genannten Eigenschaften ist wiederum die Kenntnis des Mikrogefüges einer Schlämme sowie ihrer Verbindung zum Stein entscheidend (siehe Abb. 6 und 7). Dazu liefern Polarisationsmikroskopie und REM an Querschliffen in Ergänzung zu anderen Verfahren wichtige Kriterien, während für imprägnierende Hydrophobierungen mit ihren geringen Schichtstärken lediglich das REM in hoher Auflösung signifikante Beobachtungen erlaubt.

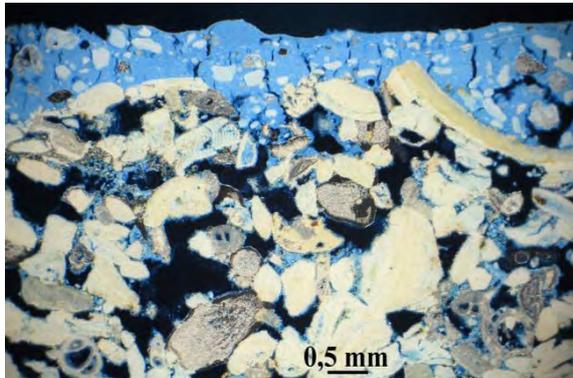


Abb. 6: Dünnschliff durch einen mit einer Kalkschlämme beschichteten porösen Kalkstein im PLM (Durchlicht-Dunkelfeld); die rel. dicke Schlämme zeigt gute Anhaftung zum Stein, einige Schwundrisse und eine hohe Feinporosität, die sich durch den blauen Farbton zu erkennen gibt. Damit wird die hohe Kapillaraktivität und Dampfdurchlässigkeit der Schlämme erklärbar.

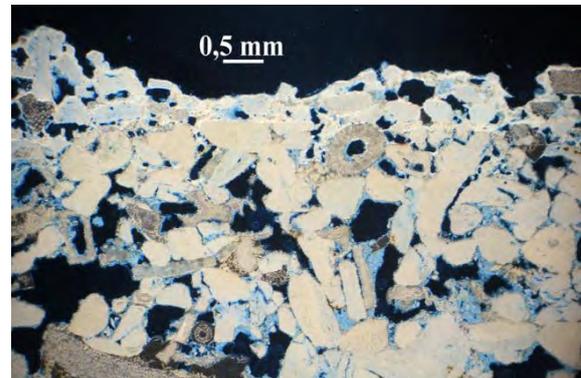


Abb. 7: Dünnschliff durch einen mit einer Silikonharzschlämme beschichteten porösen Kalkstein im PLM (Durchlicht-Dunkelfeld); die dünne Schlämme zeigt gute Anhaftung zum Stein, während das Fehlen des blauen Farbtons zu erkennen gibt, dass sie keine Feinporen enthält, wodurch sich die geringe Dampfdurchlässigkeit erklärt; die ebenfalls niedrigen Messwerte der Kapillarwasseraufnahme sind hier vor allem auf die hydrophoben Eigenschaften der Schlämme zurückzuführen.

Literaturliste:

- [1] Winkler E.M., Stone in Architecture, Second Edition, Springer Verlag, ISBN-3-211-81071-4 (1994).
- [2] Laurenzi Tabasso M., Simon S., Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials, Reviews in Conservation, vol. 7 (2006) 67–82.
- [3] Weber J., Microscopy as tool for the characterisation of Materials, Nanomaterials in Architecture and Art Conservation, Ziegenbalg G., Drdácý M., Dietze C., Schuch D., ISBN978-981-4800-26-6 (Hardback), 978-1-000-00000-0 (eBook) (2018) 79 - 91.
- [4] Raith M.M., Raase P., Reinhardt J., Leitfaden zur Dünnschliffmikroskopie, ISBN 978-3-00-036420-4 (2011).
- [5] Weber J., Deterioration of stone and historic mortars, Nanomaterials in Architecture and Art Conservation, Ziegenbalg G., Drdácý M., Dietze C., Schuch D., ISBN978-981-4800-26-6 (Hardback), 978-1-000-00000-0 (eBook) (2018) 5 - 20.
- [6] Wheeler G., Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone, Research in conservation, Getty Conservations, ISBN-13: 978-0-89236-815-0 (pbk.), ISBN-10: 0-89236-815-2 (pbk.) (2005).
- [7] Borsoi G., Nanostructured limebased materials for the conservation of calcareous substrates, Dissertation, Delft University of Technology, Faculty of Architecture and the Built Environment, Chair of Heritage & Technology, A+BE | Architecture and the Built Environment DOI: 10.7480/abe.2017.8 (2017).
- [8] Chelazzi D., Camerini R., Giorgi R., Piero Baglioni P., Nanomaterials for the consolidation of stone artifacts, Advanced materials for the conservation of stone, Editors: Hosseini M., Karapanagiotis I., Springer Verlag, ISBN 978-3-319-72260-3 (eBook), <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72260-3> (2018) 151 - 173.
- [9] Sierra-Fernandez A., Gomez-Villalba L.S., De la Rosa-García S.C., Gomez- Cornelio S., Quintana P., Rabanal M.E., Fort R., Inorganic nanomaterials for the consolidation and antifungal protection of stone heritage, Advanced materials for the conservation of stone, Editors: Hosseini M., Karapanagiotis I., Springer Verlag, ISBN 978-3-319-72260-3 (eBook), <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72260-3> (2018) 125 - 149.
- [10] Mascha E., Weber J., Ban M., Forschung zu Nano-Materialien für die Gesteinsrestaurierung - Auswirkung von Festigungsmaßnahmen in Laborversuchen im Rahmen des EU-Projektes Nano-Cathedral, Natursteinsanierung Stuttgart 2018, Fraunhofer IRB Verlag (2018) 75 - 88.

Danksagung: Die Forschungen wurden zum Teil innerhalb des europäischen Programms Horizon 2020 durchgeführt. NMP21-

MARMORA AUS DEM RÖMISCHEN DEUTSCHLAND: VORKOMMEN, ABBAU UND VERWENDUNG

VILMA RUPPIENÉ¹, TATJANA M. GLUHAK², ULRICH SCHÜSSLER¹,
ANDREAS SIMMNACHER¹

¹Universität Würzburg, Institut für Geographie und Geologie, Lehrstuhl für Geodynamik und
Geomaterialforschung, Am Hubland, 97074 Würzburg

²Römisch-Germanisches Zentralmuseum - Leibniz-Forschungsinstitut für Archäologie, Mainz
vilma.ruppiene@uni-wuerzburg.de, uli.schuessler@uni-wuerzburg.de

EINFÜHRUNG UND FRAGESTELLUNG

Zur Ausstattung der öffentlichen und privaten Bauten mit Natursteininkrustationen importierten die Römer Gesteine über weite Strecken aus allen Regionen des Römischen Imperiums. Um hohe Transportkosten zu vermeiden waren sie zudem stets bemüht, nutzbare Gesteinsvorkommen in der Region aufzuspüren und auszubeuten.

Unter den archäologischen Funden in Trier und Xanten sind ca. 50 Steinsorten überliefert. Rund 30 Sorten stammen aus diversen bekannten mediterranen Vorkommen, ca. zehn weitere Sorten aus verschiedenen Vorkommen in Frankreich und Belgien (RUPPIENÉ 2015, RUPPIENÉ/SCHÜSSLER 2018, RUPPIENÉ/PROCHASKA 2018). Rund zehn Natursteinsorten konnten keinem bekannten mediterranen Vorkommen oder Steinbrüchen in den Nachbarprovinzen zugeordnet werden. So wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Geländebegehungen in verschiedenen deutschen Vorkommen durchgeführt, um die von den Römern ausgebeuteten Natursteinvorkommen ausfindig zu machen. Referenzproben wurden in zwei Marmor- und einem Dioritvorkommen im Odenwald, in zwei Trachytvorkommen nahe Berkum am Rhein und in rund zehn Diabasvorkommen in der Gegend Trier gesammelt und anschließend zusammen mit den archäologischen Proben petrographisch (Polarisationsmikroskop), geochemisch (RFA und LA-ICP-MS) und isotopengeochemisch (Marmor, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$) untersucht.

ERGEBNISSE

Odenwälder Marmor

Untersuchungen zeigen, dass weißer Marmor nicht nur aus dem Mittelmeerraum importiert (pentelischer, carrarischer, thasischer, prokonnesischer, aphrodisischer Marmor), sondern auch in der Region abgebaut wurde. Beim heutigen Hochstädten/Bensheim steht ein weißer bis hellgrauer, mittel- bis grobkörniger Marmor an, der gelegentlich durch dunkelgraue, bräunliche oder orangefarbene Flecken oder Schlieren verunreinigt ist – der sog. Odenwälder Marmor, auch Auerbacher Marmor

genannt (Abb. 1, links). Charakteristisch für diesen Marmor ist sein heteroblastisches Gefüge mit zahlreichen, häufig alterierten Akzessorien: Quarz, Plagioklas, Apatit, Chlorit, Tremolit, Phlogopit, Titanit und opake Einschlüsse. Eine Besonderheit ist der bisher nur in diesem Marmor nachgewiesene nadelige Pyrit (Abb. 1, rechts). Die Römer stellten daraus Inkrustationen, Ziergesimse, Pilaster, Pilasterkapitelle, Deckenkassetten, Altäre und Kapitelle her (RUPPIENÈ et al. 2013; RUPPIENÈ 2015).

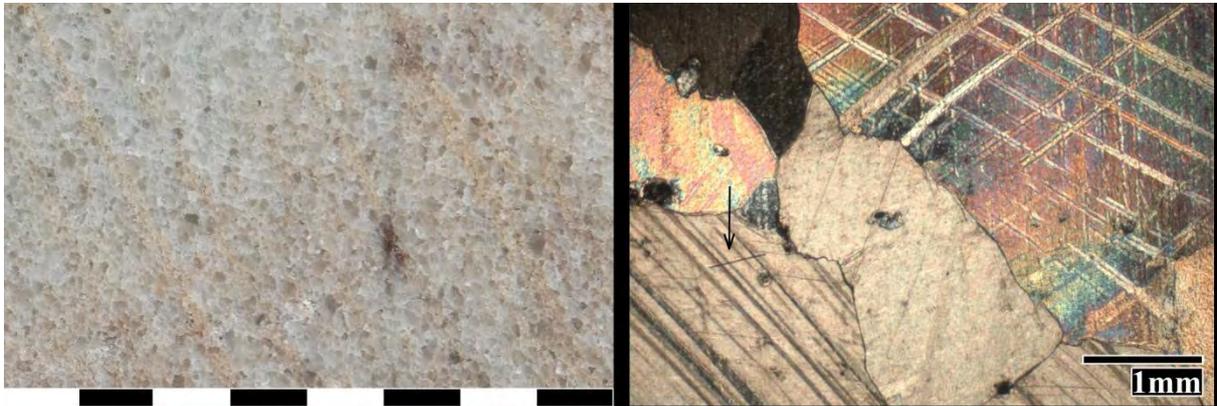


Abb. 1. Odenwälder Marmor (links), Dünnschliffaufnahme (rechts). Pfeil zeigt auf einen nadelförmigen Pyrit.

Felsberger Diorit

Nur wenige Kilometer von den Hochstädter Marmorbrüchen entfernt befindet sich das sogenannte Felsenmeer, in dem mittelkörniger, schwarz/weiß gesprenkelter Diorit ansteht (Abb. 2, links). Die römische Steinbruchtätigkeit ist hier durch Funde römischer Werkzeuge und mehr als 300 Gesteinsobjekte mit zahlreichen Bearbeitungspuren bezeugt (PLÖSSER 1993; BABIST et al. 2013). Im Mikroskop zeigt der Diorit vom Felsberg als helle Bestandteile tafeligen, teilweise serizitisierten Plagioklas und Quarz. Dunkle Bestandteile sind grüne bis olivgrüne Hornblende (randlich durch eine kräftig grüne bis blaugrüne sekundäre Hornblende verdrängt) und brauner Biotit. Akzessorien sind Apatit, Erzminerale und Titanit (Abb. 2, rechts). Den Felsberger Diorit verwendeten die Römer zur Herstellung von Inkrustationsplatten und Säulen. Das bekannteste Werk aus diesem Naturstein ist der so genannte Domstein – eine der vier Säulen (12 m hoch) aus dem frühchristlichen Dom in Trier.

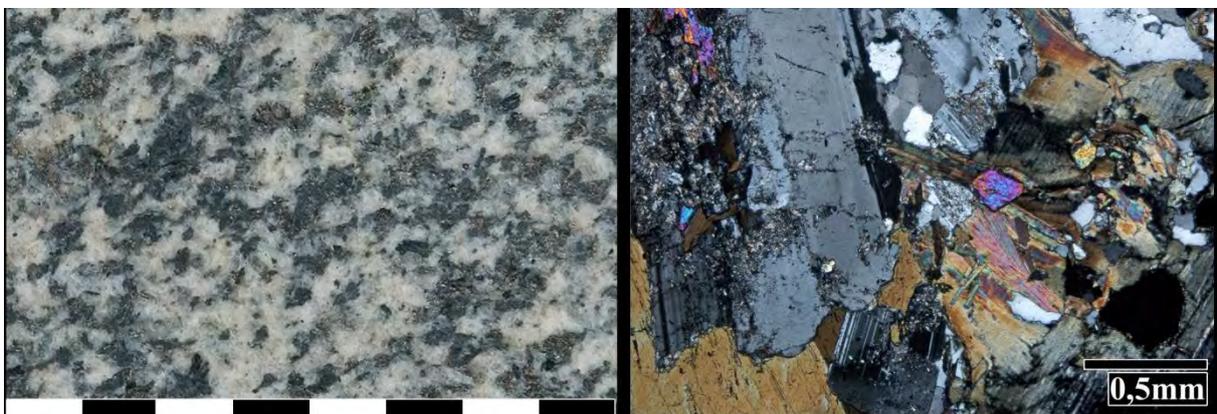


Abb. 2. Felsberger Diorit (links), Dünnschliffaufnahme (rechts).

Diabas

Wohl das bekannteste und am häufigsten verwendete regionale Gestein, das bis nach Frankreich, Italien und Spanien exportiert wurde (RUPPIENÉ/GLUHAK 2018) ist ein dunkelgrüner Diabas mit gelblichen, leistenförmigen Phänokristallen aus Plagioklas (Abb. 3, links). In der Fachliteratur wird er auch als *Granito verde a erbeta* bezeichnet (fälschlicherweise dem Vorkommen Wadi Umm Wikala in Ägypten zugeordnet). Die von den Römern vielfach verwendete Diabassorte stammt aus den Vorkommen Hinzenburg und Pluwig entlang des Flusses Ruwer, ca. 15 km von Trier entfernt. Im Mikroskop beobachtet man in der grünen Grundmasse stark alterierte Amphibole (Aktinolith), Chlorit, opake Einschlüsse und Leukoxen. In variablen Anteilen sind auch Quarz und Calcit vertreten, akzessorisch auch Apatit. Für die charakteristische grüne Farbe des Gesteins ist das Alterationsprodukt Chlorit ursächlich. Die Phänokristalle bestehen aus Plagioklas (albitischer Zusammensetzung), der meist leistenförmig ausgebildet und stark alteriert ist. Das Alterationsprodukt ist Epidot, der für die grünlich/gelbliche Farbe der Plagioklase verantwortlich ist (Abb. 3, rechts). Das Gestein wurde fast ausschließlich für die Herstellung von Wand- und Bodenplatten, seltener jedoch auch für Pilasterbasen, Mörser, Salbenreibplatten und Säulen (nur ein Mal belegt) verwendet.

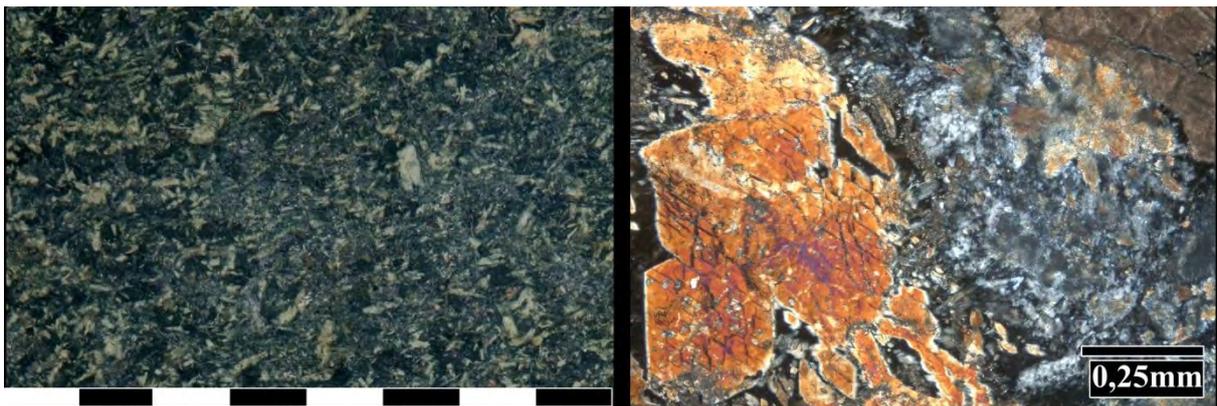


Abb. 3. Diabas = *Granito verde a erbeta* (links), Dünnschliffaufnahme (rechts).

Berkumer Trachyt

Aus den linksrheinischen Brüchen bei Berkum stammt ein grauer, dunkelgrün bis bläulich gesprenkelter Trachyt (Abb. 4, links). Die helle Grundmasse besteht zum größten Teil aus häufig idiomorphen, leistenförmigen Feldspatkristallen mit Verzwilligung nach dem Karlsbader-Gesetz. Zwischen den Feldspäten der Grundmasse (Anorthoklas und Sanidin) beobachtet man stark pleochroitische Horn

blende (Arfvedsonit) und akzessorisch Quarz, Fluorit, Biotit und opake Einschlüsse. In der Grundmasse liegen unregelmäßig verteilt maximal 8 mm große Feldspat-Einsprenglinge, die von kleineren Feldspäten der Grundmasse „umflossen“ werden (Abb. 4, rechts). Berkumer Trachyt wurde in der römischen Epoche vielfach als Baumaterial und für Statuenbasen, seltener für Inkrustationen (Bodenplatten) und für Weihesteine verwendet (RUPPIENÉ 2015).



Abb. 4. Berkumer Trachyt (links), Dünnschliffaufnahme (rechts).

Trachyt von Drachenfels

Aus den rechtsrheinischen Brüchen am Drachenfels im Siebengebirge stammt ein hellgrauer Trachyt mit bis zu einige Zentimeter großen Sanidin-Einsprenglingen (Abb. 5, links). Am Drachenfels sind noch zwei Geländeabschnitte mit römischen Abbauspuren bekannt, in denen seit etwa der Mitte des 1. Jahrhunderts n. Chr. Trachyt abgebaut wurde. Im Polarisationsmikroskop beobachtet man das deutlich ausgeprägte porphyrische Gefüge: In der feinkörnigen Matrix aus Plagioklas bzw. Quarz, akzessorisch vorkommendem Biotit, Pyroxen, Titanit und opaken Einschlüssen sind zentimetergroße tafelige Sanidinkristalle zu erkennen (Abb. 5, rechts). Das Gestein wurde überwiegend als Baumaterial verwendet, seltener für bildhauerische Zwecke und für Pflasterplatten (RUPPIENÉ 2015).

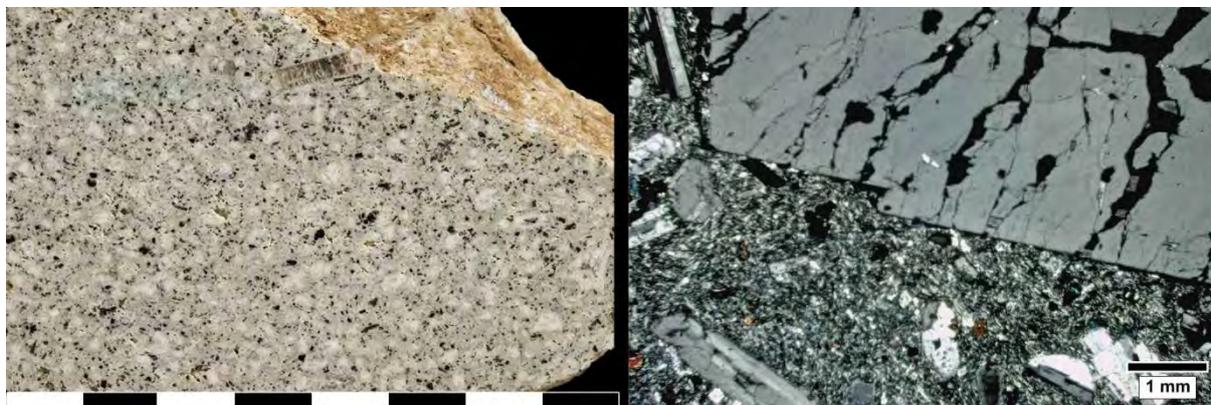


Abb. 5. Trachyt von Drachenfels (links), Dünnschliffaufnahme (rechts).

Literatur

J. BABIST/A. VÖGLER/M. GNISS, Spuren antiker Steingewinnung bei Heppenheim? Experimentelle Ansätze zum Aufbau einer Typologie der Keiltaschen. In: J. Silvertant (Hrsg.), Mining and Cultural Landscape. 8th Int. Symp. Archaeol. Mining Hist. (Reichelsheim 2013) 131–153. – H. PLÖSSER, Der Felsberg im Odenwald (Ober-Ramstadt, Modau 1993). – V. RUPPIENÉ/U. SCHÜSSLER/M. UNTERWURZACHER, Auerbach marble quarries in the Odenwald near Hochstädten – exploitation during Roman and Medieval Times. In: J. Silvertant (Hrsg.), Mining and Cultural Landscape. 8th Int. Symp. Archaeol. Mining Hist. (Reichelsheim 2013) 120–129. – V. RUPPIENÉ, Natursteinverkleidungen in den Bauten der Colonia Ulpia Traiana. Gesteinskundliche Analysen, Provenienzbestimmung und Rekonstruktion. Xantener Ber. 28 (Darmstadt/Mainz 2015). – V. RUPPIENÉ/T. M. GLUHAK, Granito verde a erbetta from the Ruwer-valley near Trier: Preliminary results from petrography and major element compositions. In: C. Coquelet/G. Creemers/R. Dreesen/E. Goemeare (Hrsg.), Études et Documents/Archéologie 38 (Namur 2018) 51–62. – V. RUPPIENÉ/W. PROCHASKA, Inkrustationen aus der Kaiseraula des spätantiken Kaiserpalastes in Trier. In: L. Glaser (Hrsg.), Tagungsheft für Archäometrie und Denkmalpflege (Hamburg 2018) 211–214. – V. RUPPIENÉ/U. SCHÜSSLER, Incrustations from Colonia Ulpia Traiana (Near Modern Xanten, Germany). In: D. Matetić/ . K. Marasović (Hrsg.), ASMOSIA XI, Interdisciplinary Studies of Ancient Stone, Proceedings of the Eleventh International Conference of ASMOSIA, Split, 18–22 May 2015 (Split 2018) 351–361.

PIGMENTE

**KUNSTTECHNOLOGISCHE UND KONSERVIERUNGSWISSENSCHAFTLICHE
UNTERSUCHUNGEN AN DER NIEDERLÄNDISCHEN ILLUMINIERTEN
HANDSCHRIFT MARIA VON GELDERN VON 1415**

INA REICHE^{1,2}, CRISTINA LOPES AIBÉO¹, KATHARINA MÜLLER¹, EMILE DE
WILDE¹, ELLEN EGEL^{1,3}, LJILJANA PUSKAR⁴, ULRICH SCHADE⁴, WILFRIED
VETTER⁵, MANFRED SCHREINER⁵, MATTHIAS ALFELD⁶, MIRANDA BLOEM⁷,
JULIA BISPINCK-ROSSBACHER⁸, EEF OVERGAAUW⁸

¹ *Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, 14059
Berlin, Deutschland*

² *PSL Université, ENSCP, Institut de recherche de Chimie Paris - UMR 8247 CNRS / Centre de
recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 75001 Paris, Frankreich*

³ *Brandenburgisches Landesamt für Denkmalpflege, Wünsdorf, Deutschland*

⁴ *IRIS Beamline, BESSY, Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin-Adlershof,
Deutschland*

⁵ *Institut für Naturwissenschaften und Technologie in der Kunst, Akademie der Bildenden Künste
Wien, Österreich*

⁶ *TU Delft, Niederlande*

⁷ *Universität Nimwegen, Niederlande*

⁸ *Handschriftenabteilung, Staatsbibliothek zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, 10102 Berlin,
Deutschland*

Die mittelalterliche Handschrift "Maria von Geldern" (1415, Niederlande, Ms. germ. qu. 42) auf Pergament mit ca. 500 Blatt und mit ca. 100 Miniaturen illuminiert gehört zu den wertvollsten Schätzen der Staatsbibliothek zu Berlin (Abb. 1 und 2) und der Österreichischen Nationalbibliothek in Wien. Die Handschrift wurde in der Tat in ihrer Geschichte in zwei Teile aufteilt. Im Rahmen eines deutsch-niederländisch-österreichischen Forschungsvorhabens sind beide Teile der Handschrift kunsttechnologisch und konservierungswissenschaftlich untersucht worden, um zum einen neue Einblicke in die Malkunst der verschiedenen Miniaturmaler, die daran beteiligt waren, zu erhalten und zum anderen ein zeitgemäßes Restaurierungskonzept entwickeln zu können, damit der Berliner Teil der Handschrift wieder zugänglich gemacht werden kann. Ihr Erhaltungszustand war so

prekär eingeschätzt worden, so dass der Zugriff auf die Handschrift bislang gesperrt war. Im Besonderen konnten Fragen zur Maltechnik der Miniaturen, zum Erhaltungszustand des Pergaments und zur Haftung der Malschichten auf dem Pigment naturwissenschaftlich untersucht werden.

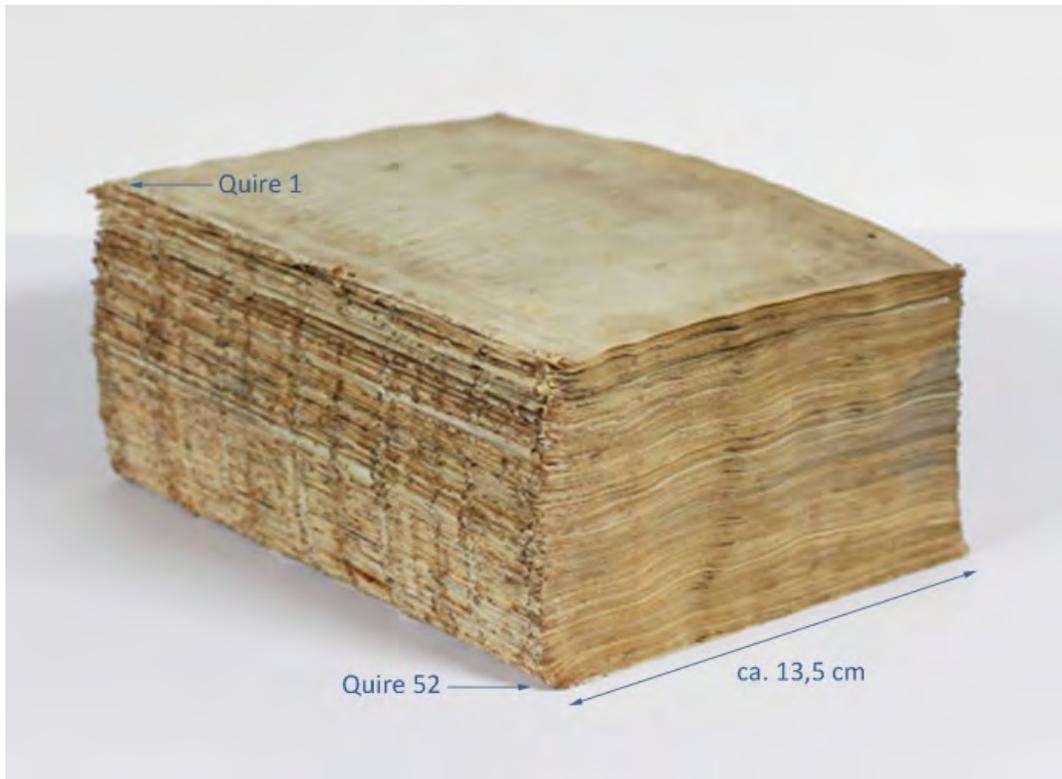


Abb. 1. Mittelalterliche Handschrift « Maria von Geldern » (Ms. germ. qu. 42) mit Angaben zur Größe und zu den Lagen, Staatsbibliothek zu Berlin.

Die angewandten Untersuchungsverfahren sollten eine große Empfindlichkeit besitzen und gleichzeitig zerstörungsfrei arbeiten. Neben einer ausführlichen und detaillierten Kartierung der Schadensbilder, wie Rissen und Fehlstellen, und einer kunsthistorischen Betrachtung sind Untersuchungen mittels der digitalen Mikroskopie, der portablen mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (mikro-RFA, Artax), der transportablen mikro-Ramanspektroskopie (Horiba XploRa Raman-Mikroskop, welches mit Lasern der Wellenlängen 532 nm, 638 nm und 785 nm ausgestattet ist), der IR Kamera (Osiris) und der Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie in Transmission und in Reflexion durchgeführt worden, um spezifische Charakteristika für verschiedene Miniaturmaler und für den Erhaltungszustand des Pergaments herauszufinden.

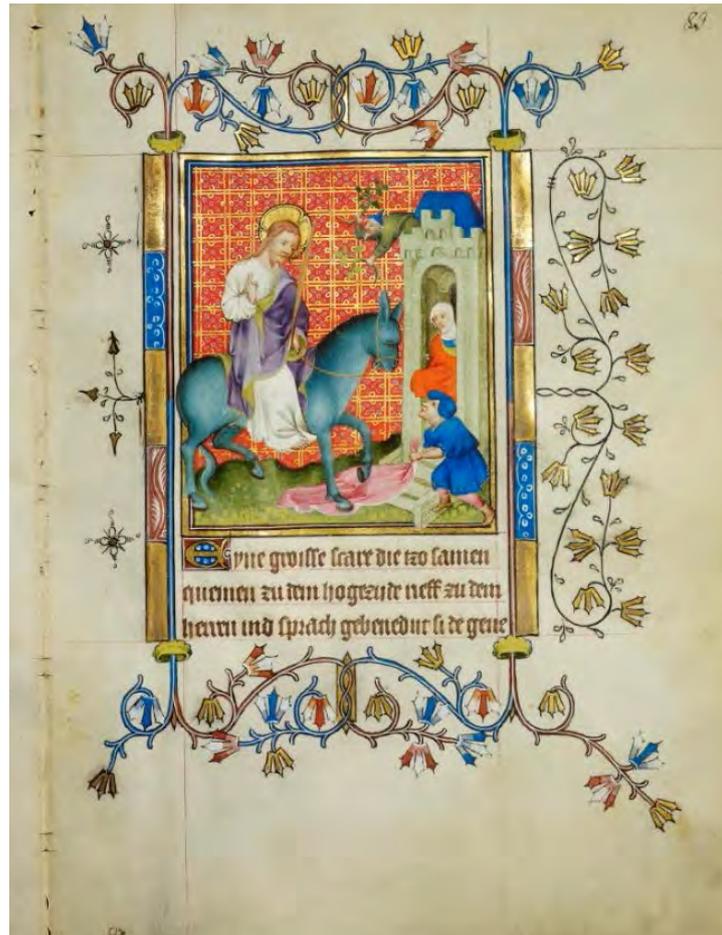


Abb. 2. Ein Beispielfolio mit einer Miniatur und Randdekorationen aus der Handschrift « Maria von Geldern ».

In diesem Beitrag werden die verschiedenen kunsttechnologischen und konservierungswissenschaftlichen Ergebnisse zusammengefasst, die als Grundlage für weitere kunsthistorische Interpretationen der Miniaturen und das Restaurierungskonzept der Handschrift dienen. Die ausführlichen Ergebnisse des Projektes sind und werden in weiterführenden Veröffentlichungen dargestellt, u.a. s. Aibéo et al. 2017 und Müller et al. in Vorb.

Referenzen:

Cristina Lopes Aibéo, Ellen Egel, Katharina Müller, Matthias Alfeld, Sabine Schwerdtfeger, Ina Reiche, Distinguishing different illuminators in the manuscript of Mary of Guelders, Berliner Beiträge zur Archäometrie, Konservierungswissenschaft und Kunsttechnologie 25 (2017) 149-157.

Katharina Müller, Ellen Egel, Cristina Lopes Aibéo, Ljiljana Puskar, Ulrich Schade and Ina Reiche, The state of preservation of the parchment of the medieval manuscript of Mary of Guelders assessed by synchrotron FT-IR measurements, in Vorb.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**BLAU, BLAU, BLAU SIND ALLE MEINE KLEIDER –
RAMANSPEKTROSKOPISCHE FARBSTOFFANALYSEN AN
KLEIDUNGSSTÜCKEN AUS DER ZEIT VON 1880 BIS 1931**

STEPHANIE DIETZ

CICS TH Köln, Ubierring 40, 50678 Köln, Stephanie.Dietz@th-koeln.de

Einleitung

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten interdisziplinären Forschungsprojekt „Weltbunt“ werden frühe synthetische Farbstoffe für die Textilindustrie und deren Verbreitung auf dem Markt untersucht. Das Projekt ist eine Kooperation der Hochschule Niederrhein in Krefeld, der TH Köln, des Städtischen Museums Schloss Rheydt in Mönchengladbach und des Textilmuseums Krefeld.

Die Identifizierung von blauen Farbstoffen an Kleidungsstücken des Deutschen Textilmuseums Krefeld aus der Zeit von 1880-1930 ist eine zentrale Forschungsfrage der Studie am Cologne Institute of Conservation Sciences (CICS) der TH Köln. So soll nachvollzogen werden, welche entwickelten Farbstoffe tatsächlich auf den Markt gelangt sind bzw. besonders verbreitet waren.

Die Analyse der Proben aus Musterbüchern, die als Referenz dienen sollen, wurde bereits an anderer Stelle vorgestellt (1). Das Messen der Faserproben von Kleidungsstücken aus der Zeit von 1880 bis in die 1930er Jahre gestaltete sich oftmals schwieriger. Daher sollte das Ausziehen des Farbstoffes von der Faser getestet werden, um ihn separat messen zu können und so die durch Kolloide oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS) zu umgehen, was die Vergleichbarkeit mit den bisher angefertigten Referenzspektren stark einschränken würde.

Methodik & Ergebnisse

An einigen Objekten ließ sich der Farbstoff wie bei den Proben aus den Musterbüchern direkt an der Faser messen, wie z.B. an einem ärmellosen Abendkleid mit Stickerei (Inv. Nr. 24752). Die Untersuchung zeigte, dass es mit dem weit verbreiteten synthetischen Indigo blau gefärbt wurde.

An anderen Objekten war dieser unkomplizierte Analyseweg nicht möglich. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Proben von getragenen und gereinigten Textilien stammen und nicht wie die Muster geschützt in den Büchern aufbewahrt wurden. Dort liegt der Farbstoff vielerorts noch konzentrierter und in einzelnen Partikeln auf der Oberfläche der Faser vor, während er auf den Textilien oft nur fest verbunden und innerhalb der Faser zu finden ist. Daher sollte versucht werden,

den Farbstoff aus den Fasern der originalen Textilien zu lösen, um ihn anzusammeln und so an der Messstelle eine höhere Konzentration erreichen zu können.

Die Methode wurde zunächst an sechs Textilmustern verschiedener Farbstoffe aus dem Musterbuch „Die Theerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning Hoechst a. M. auf dem Gebiet der Färberei von Baumwolle und anderer vegetabilischen Fasern“ (Höchst, 1906) (2) getestet. Die Fasern sind mit den synthetischen Farbstoffen Viktoriablau 4R, Thiogenblau B, Dianildunkelblau R, Alizarinblau SR, β -Naphthol-Azophorblau D und Indigo MLB gefärbt. Diese können sechs verschiedenen Farbstoffgruppen zugeordnet werden (siehe Tabelle 1). Bei der Bezeichnung der Farbstoffgruppen handelt es sich um eine technische Zuordnung, die sich an dem Verhalten des Farbstoffs zur Faser und zur anzuwendenden Färbetechnik orientiert, ohne die Konstitution des Farbstoffs zu berücksichtigen (3). Als Lösungsmittel sind bisher konzentrierte Salzsäure (HCl), Natronlauge (NaOH, 1-molar) und Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) in Natronlauge getestet worden. HCl und NaOH wurden ausgewählt, da zu vermuten ist, dass sie jeweils mit den Hydroxy-, Carboxy-, Azo- oder Sulfongruppen der Säurefarbstoffe bzw. den NH_2 - und NR_2 -Gruppen der basischen Farbstoffe in Reaktion treten. Natriumdithionit, das auch für den Nachweis von Indigo verwendet wird, wird im oben genannten Musterbuch unter der Bezeichnung „Hydrosulfit“ als „vorzügliches“ Abziehmittel für Farbstoffe von der Faser bezeichnet (siehe (2), Seite 165) und sollte daher in die Evaluierung einbezogen werden.

Für die Tests mit HCl und NaOH wurden ca. 2 mm lange Faserstücke in einen vertieften Objektträger gelegt und mit einigen Tropfen benetzt. Nach einer Stunde wurden die Objektträger auf einer Heizplatte bei 50 °C erwärmt und die Proben getrocknet. Die mit Natriumdithionit behandelten Proben wurden in kleinen Reagenzgläsern mit der Lösung bedeckt und auf der Heizplatte leicht erwärmt. Nachdem sich der Farbstoff gelöst hat, wurden einige Tropfen Ethylacetat zugegeben und geschüttelt. Dass Natriumdithionit ein sehr gutes Abziehmittel ist, zeigte sich dahingehend, dass es bei allen Fasern bis auf die mit Indigo MLB gefärbte, den Farbstoff vollständig entfärbt bzw. zerstört hat. NaOH hat in zwei Fällen, bei Dianildunkelblau und bei β -Naphthol-Azophorblau, keine Reaktion hervorgerufen. Die mit Viktoriablau und Thiogenblau gefärbten Fasern haben sich rötlich-braun bzw. gelblich-grün verfärbt. Bei Viktoriablau hat sich zusätzlich ein dunkelbrauner Farbstoffrand im Objektträger gebildet. Die mit Alizarinblau gefärbte Faser hat sich grünlich-blau verfärbt und es hat sich eine geringe Menge des Farbstoffs aus den Fasern herausgelöst. Aus der mit MLB Indigo gefärbten Probe hat sich ebenfalls eine geringe Menge des Farbstoffs gelöst und um die Faser angesammelt. Die gleiche Reaktion hat Indigo MLB bei der Behandlung der Probe mit HCl gezeigt. Von der mit β -Naphthol-Azophorblau gefärbten Probe hat die konzentrierte Salzsäure einzelne Farbstoffpartikel abgelöst. Bei Alizarinblau SR und Thiogenblau hat sich die Farbigkeit etwas in violetttere Nuancen verschoben, bei der mit Thiogenblau gefärbten Probe war der Farbumschlag allerdings reversibel. Die Dianilblau-Probe hat sich durch den Kontakt mit HCl nicht verändert. Viktoriablau ist zunächst braun geworden und der Farbstoff hat sich von der Faser gelöst. Nach dem

Trocknen ist die Farbigkeit wieder blau geworden und im Objektträger ist ein deutlicher Farbstoffrand erkennbar (siehe Tabelle 1).

Farbstoff auf Baumwolle	HCl konz.	NaOH (1-molar)	Na ₂ S ₂ O ₄ in NaOH
Viktoriablau 4R 2 % Basischer Farbstoff Färbemethode: auf Tannin-Antimonbeize oder Türkischrotöl-Alaunbeize, (aus 2) Seite 32)	- wird braun - Farbstoff löst sich - wird nach Trocknen wieder blau - deutlicher Farbstoffrand	- violett verfärbt - dunkler Farbstoffrand - nach Trocknung hell rötlich-braun	- verfärbt sich braun - mit Wärme entfärbt - Ethylacetatphase farblos
Thiogenblau B 8 % Schwefelfarbstoff Färbemethode: in schwefelalkalischem Kochsalzbad, durch Verhängen oder ½ - ¾ stündiges Dämpfen mit Luft entwickelt oder mit Chromkupfer nachbehandelt, (aus 2) Seite 90)	- verfärbt sich violett - nach dem Trocknen wieder blau	- verfärbt sich gelblich-grün	- verfärbt sich gelb - mit Wärme entfärbt - Ethylacetatphase farblos
Dianildunkelblau R 2% Substantiver Farbstoff Färbemethode: in alkalischem Kochsalzbad (aus 2) Seite 70)	- keine Reaktion	- keine Reaktion	- mit Wärme entfärbt - Ethylacetatphase farblos
Alizarinblau SR Teig 10 % Beizenfarbstoff Färbemethode: mit Öl vorgebeizt, dann mit Chrombeize G A I oder G A II gebeizt und mit Soda fixiert; Ausfärben mit Essigsäure von kalt bis kochend (aus 2), Seite 106)	- verfärbt sich violett - blaue Schlieren - Farbstoffrand mit roten Partikeln	- verfärbt sich grünlich-blau - Farbstoff löst sich in geringer Menge	- rötlich violette Färbung der Lösung - mit Wärme entfärbt - Ethylacetatphase farblos
β-Naphtol-Azophorblau D Auf der Faser erzeugte unlösliche Azofarbe Färbemethode: Kuppeln der mit Kupfersalz versetzten Lösung mit β-Naphtol (aus 2), Seite 122)	- einzelne blaue Partikel haben sich abgelöst	- keine Reaktion	- mit Wärme entfärbt - Ethylacetatphase farblos
Indigo MLB Küpenfarbstoff Färbemethode: Verschiedene Küpenarten und Nachbehandlungen möglich (aus 2), Seite 158 ff)	- verfärbt sich gelb-braun - nach dem Trocknen wieder blau - Farbstoff löst sich teilweise	- Farbstoff löst sich in sehr geringer Menge	- verfärbt sich gelb - blaue Ethylacetatphase (Indigonachweis)

Die Testreihe hat gezeigt, dass HCl blaue Farbstoffe entweder von den Fasern löst oder keine bzw. nur sehr geringe Veränderungen hervorruft. Im Gegensatz dazu haben NaOH und Na₂S₂O₄ in NaOH die meisten der untersuchten Proben entfärbt und können daher für das Herauslösen von Farbstoffen aus textilen Proben nur sehr eingeschränkt verwendet werden.

Zur Untersuchung der originalen Faserproben wurden nach dem erfolglosen Versuch den Farbstoff an den Fasern direkt zu messen einige der Fasern in einem Objektträger mit HCl benetzt. Hat sich der Farbstoff gelöst, wurde der Farbstoffrand mit dem Ramanmikroskop Senterra (50 x oder 100 x Vergrößerung) der Firma Bruker mit der Wellenlänge 532 nm bei 0,2 mW Laserpower gemessen. Bei einem geblühten Kleid von 1930 (Inv. Nr. 24277) konnte so Methylenblau identifiziert werden.

Eine besondere Schwierigkeit stellt die Identifizierung von Farbstoffmischungen dar. Die violette Farbigkeit der Verzierungen an Kragen und Ärmeln eines grünen Kindermantels (Inv. Nr. 27117) ist durch die Mischung von Rot und Blau erzeugt worden. Durch die Behandlung mit Salzsäure haben

sich die Farbstoffe separiert und konnten daher getrennt voneinander gemessen werden. Der rote Farbstoff konnte bisher noch nicht identifiziert werden, bei dem blauen ergab die Ramananalyse den Triarylmethan-Farbstoff Viktoriablau R (Abb.1).

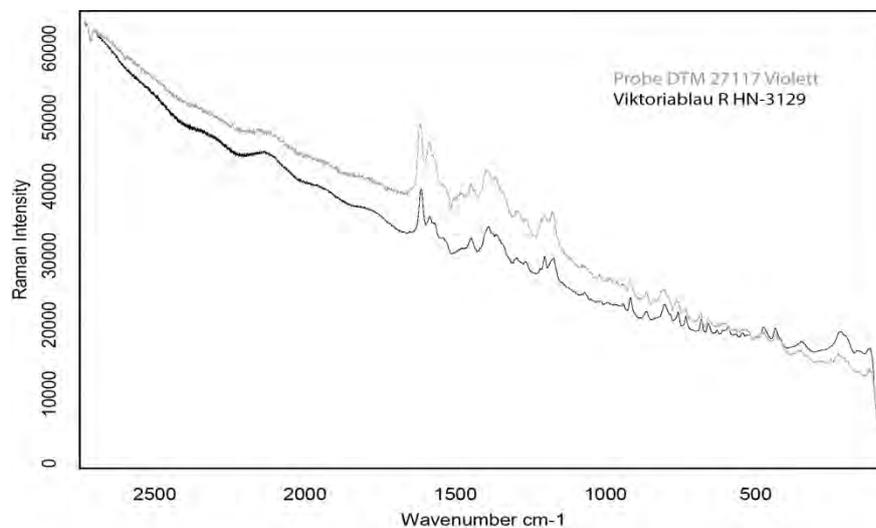


Abb. 1: Ramanspektrum der Probe DTM 27117 Violett und der Referenz Viktoriablau R.

Die Analysen an den Objekten haben außerdem gezeigt, dass für die Färbung neben Farbstoffen auch Farbmittel in Pigmentform verwendet wurden: An einem Fächer aus Straußenfedern (Inv. Nr. 24519) wurde für die Blaufärbung synthetisches Ultramarinblau, ein anorganisches Pigment, verwendet. Diese Messung konnte direkt an der Probe und ohne Vorbehandlung durchgeführt werden.

Resümee

Die hier vorgestellte Methodik, nämlich den Farbstoff mit einem Lösungsmittel von den Fasern zu lösen, um ihn anschließend ramanspektroskopisch zu untersuchen, kann eine Option sein, wenn die Messung direkt an der Faser ohne Ergebnis bleibt. Die Versuche zeigen, dass besonders die Verwendung von HCl die meisten blauen Farbstoffe nicht verändert und dabei basische Farbstoffe für eine anschließende Messung von der Faser lösen kann.

Bibliographie

- 1) Dietz, Stephanie (2018): Frühe synthetische blaue Farbstoffe in der Textilindustrie. In: Glaser, Leif (Hrsg.): Archäometrie und Denkmalpflege 2018. Hamburg: Verlag Deutsches Elektronen-Synchrotron, S. 246–249.
- 2) Die Theerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning Hoechst a. M. auf dem Gebiet der Färberei von Baumwolle und anderer vegetabilischen Fasern“ (Höchst, 1906).
- 3) Römpp-Onlinelexikon: Eintrag *Farbstoffe*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-06-00215>, abgerufen am 22.07.2019.

EIN KUNTERBUNTES SAMMELSURIMUM: DIE INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE ANALYSE DER HISTORISCHEN FARBSTOFFSAMMLUNG DER HOCHSCHULE NIEDERRHEIN

Y. F. SCHULENBURG¹, J. S. GUTMANN², J. SCHRAM³

¹*Hochschule Niederrhein: Fachbereich Chemie – Instrumentelle und Umweltschutzanalytik,
Frankenring 20, 47798 Krefeld, yasmine.schulenburg@hs-niederrhein.de*

²*Universität Duisburg-Essen: Fakultät Chemie – Physikalische Chemie,
Universitätsstr. 5, 45141 Essen, jochen.gutmann@uni-due.de*

³*Hochschule Niederrhein: Fachbereich Chemie – Instrumentelle und Umweltschutzanalytik,
Frankenring 20, 47798 Krefeld, schram@hs-niederrhein.de*

An der Hochschule Niederrhein in Krefeld entstand bereits seit den 1860er Jahren nach und nach ein kunterbuntes und vor allem beeindruckendes Sammelsurium: Die Historische Farbstoffsammlung. Die einzelnen Objekte kamen im Laufe der Zeit zusammen, weil von der farbstoffproduzierenden Industrie aus dem rheinischen Umland, aber auch von vielen weiteren, z. T. auch ausländischen Firmen Farbstoffproben eingesandt wurden. Die Vorgängereinrichtungen der heutigen Hochschule für Angewandte Wissenschaften wie die Webeschule oder die Färberei- und Appreturschule wurden mit der Entwicklung der Färberezepturen für die neu entdeckten synthetischen Farbstoffe beauftragt. Darüber hinaus sollten die Färbereigenschaften der Farbstoffe getestet werden, z. B. die Licht- oder Waschechtheit. Durch diese Anfragen und Aufträge ist über die Jahrzehnte eine beachtliche Sammlung zusammengekommen, die nun weltweit zu den größten und ältesten dieser Art zählt. Insgesamt umfasst sie über 10.600 synthetische Textilfarbstoffe und deckt damit eine große Bandbreite an Herstellern über einen sehr langen Zeitraum ab. Zusammen mit den entsprechenden Farbmusterbüchern dokumentiert sie nahezu alle Farbstoffeigenschaften vor allem der deutschen chemischen Industrie bis in die Mitte des 20. Jahrhunderts. Damit spiegelt die Sammlung auf einzigartige Weise die Entwicklungen dieser Industrie sowie die der synthetischen Farbstoffe wider.

Diese naturwissenschaftlich interessante Entwicklung nachzuvollziehen ist Teil des vom BMBF geförderten, interdisziplinären Projektes „Weltbunt“. Der Fokus liegt dabei auf der Erforschung und Darstellung der Interdependenzen zwischen chemischer Innovation, wirtschaftlicher Umsetzung in der Textilindustrie und Wandel in Mode und Alltag der Gesellschaft. Diese werden zusammen mit weiteren Forschungseinrichtungen und Museen untersucht, wobei neben den Farbstoffen auch die

bereits genannten Musterbücher sowie gefärbte Textilien als Forschungsobjekte herangezogen werden..

An der Hochschule Niederrhein wird jedoch schwerpunktmäßig auf Basis der Farbstoffsammlung die Geschichte der chemischen Industrie betrachtet. Als instrumental-analytische Methode kommt dabei die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), gekoppelt an ein entsprechendes Mikroskop, zum Einsatz. Die entsprechende Methodenentwicklung zu Beginn des Projektes ergab zwei optimalen, komplementäre Herangehensweisen: die Analyse von KBr-Presslingen in Transmission am FTIR sowie bei die Analyse der reinen Farbstoffpulver in Reflexion mit dem Infrarotmikroskop. Im Anschluss ist nun vor allem die Betrachtung und Unterscheidbarkeit von Farbstoffen gleicher bzw. ähnlicher Bezeichnung, aber unterschiedlicher Hersteller von Interesse.

Eine exemplarische Gruppe bei dieser Fragestellung bilden die frühen Grünfarbstoffe Methylgrün und Malachitgrün. Methylgrün - auch als Methylengrün bekannt - ist einer der ersten synthetischen Farbstoffe und gilt damit als ein Meilenstein dieser Entwicklung. Produziert wurde der Farbstoff von 1871 bis ca. 1900. Malachitgrün wurde als verbesserter Nachfolger des Methyl(en)grüns gehandelt und ab etwa 1877 hergestellt. Die Vielfalt der Historischen Farbstoffsammlung erlaubt die Betrachtung unterschiedlicher Proben von insgesamt sieben verschiedenen Herstellern mit teilweise identischen, teilweise leicht abweichenden Farbstoffbezeichnungen.

Beispielhaft sind in Abbildung 1 die Mikroskop-Spektren von einer Methylengrün- und einer Malachitgrünprobe aus derselben Farbenfabrik (Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer) dargestellt. Anders als erwartet sind bei den beiden Substanzen deutlich mehr Parallelen erkennbar als für zwei unterschiedliche Produkte vermutet wurde.

Abbildung 2 hingegen vergleicht zwei Malachitgrünproben verschiedener Hersteller miteinander (Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation und Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius und Brüning). Hier würde man aufgrund derselben Farbstoffbezeichnung und den damals bereits bestehenden, strengen Patentaufgaben zu den einzelnen Synthesewegen ähnliche bzw. beinahe identische Spektren erwarten, dies ist jedoch nicht der Fall. Ganz im Gegenteil weisen die Spektren signifikante Unterschiede auf.

Nach momentanem Stand kann man daher aus der Benennung der Farbstoffe keine direkten Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung ziehen. Die infrarotspektroskopische Analyse und Auswertung der erhaltenen Spektren kann aber Antworten auf die Frage geben, inwieweit gleich benannte Produkte tatsächlich chemisch identisch sind und umgekehrt. Im Rahmen des interdisziplinären Projektes schließt sich nun die Recherche in historischen Quellen an, die Aufschluss geben soll über den genauen Syntheseprozess, aber auch über die Vorgehensweise bei der Namensgebung.

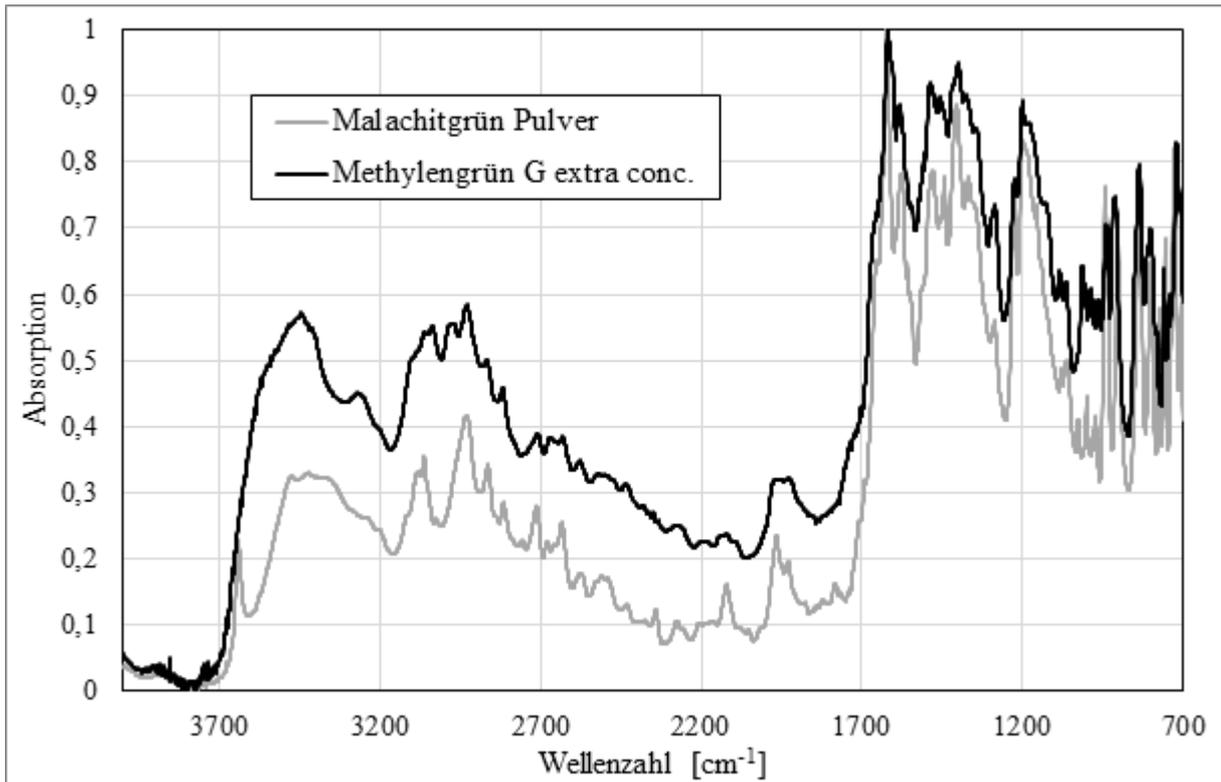


Abbildung 1: Vergleich der IR-Mikroskop Spektren von Methylengrün G extra conc. und Malachitgrün Pulver (beide: Chemischen Fabriken vorm. Weiler ter Meer), atmosphärenkorrigiert, normiert

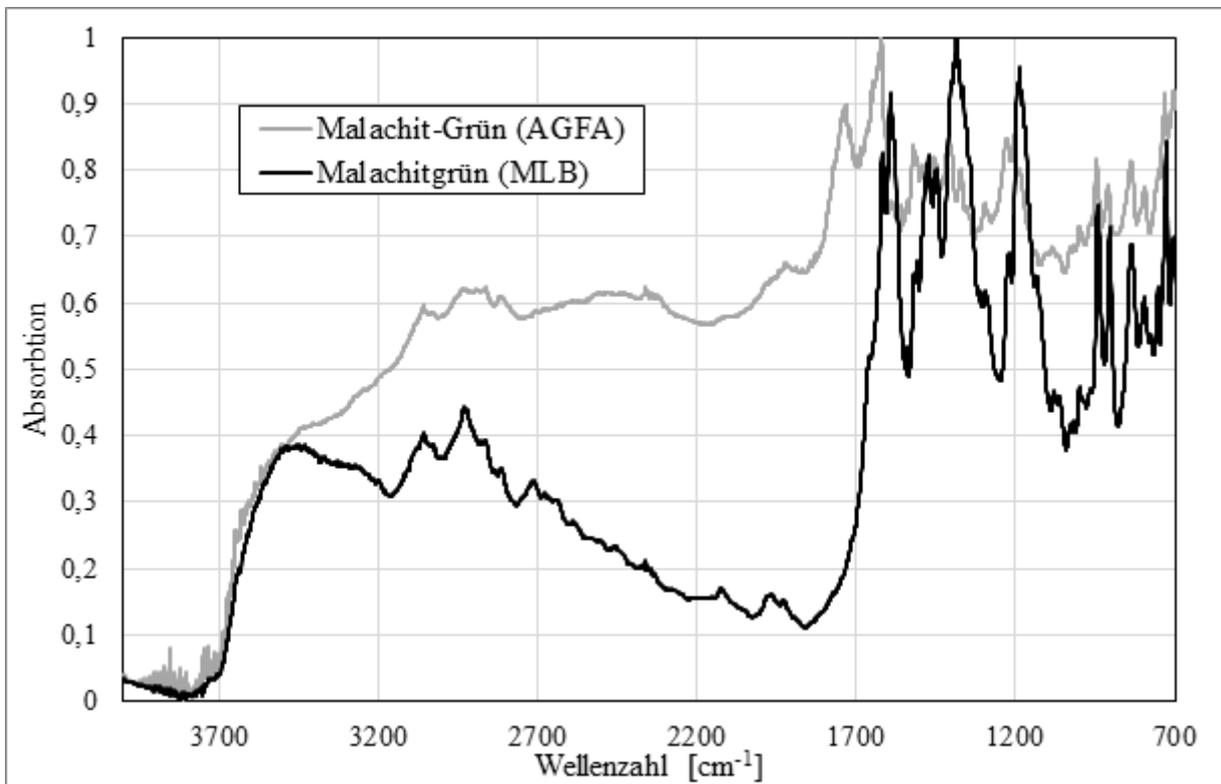


Abbildung 2: IR-Mikroskop Spektren von Malachit-Grün (AGFA = Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin) und Malachitgrün (MLB = Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius und Brüning, Frankfurt M.), atmosphärenkorrigiert, normiert

Durch den Abgleich von Farbstoffspektren und die weitere Literaturrecherche ebenfalls angestrebt werden Erkenntnisse über den möglicherweise bereits in der Zeit vor dem ersten Weltkrieg betriebenen Handel mit Patenten. Auf diese Weise soll es auch möglich werden, Farbstoffmischungen zu identifizieren. Nicht zu vernachlässigen sind bei allen Betrachtungen jedoch zudem mögliche Alterungs- sowie Zersetzungsprozesse der Sammlungsobjekte.

Im Laufe des Projektes soll mit Hilfe der aufgenommenen Daten eine Spektrendatenbank entstehen, mit der die Brücke geschlagen werden kann zwischen den reinen Farbstoffen, ihren färbenden Reaktionsprodukten, die samt Rezepturen in den Musterbüchern zu finden sind, und den gefärbten Textilien.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**NON-INVASIVE IDENTIFIZIERUNG VON PIGMENTEN IN MODERNEN
HINTERGLASBILDERN (1905-1955) – HIGHLIGHTS AUS DER
HINTERGLASFORSCHUNG**

SIMON STEGER¹, SIMONE BRETZ², HEIKE STEGE³, OLIVER HAHN^{1,4}

¹*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,
simon.steger@bam.de*

²*Restauratorin für Hinterglasmalerei: 82467 Garmisch-Partenkirchen, info@bretz-hinterglas.com*

³*Doerner Institut – Bayerische Staatsgemäldesammlungen: Barer Straße 29, 80799 München,
heike.stege@doernerinstitut.pinakothek.de*

⁴*Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC), Universität Hamburg,
Warburgstraße 26, 20354 Hamburg, oliver.hahn@bam.de*

Im Rahmen des Projektes „Hinterglasmalerei als Technik der Klassischen Moderne von 1905 – 1955“, welches vom Museum Penzberg – Sammlung Campendonk, Penzberg (Gisela Geiger und Diana Oesterle) geleitet wurde und in Zusammenarbeit mit der freischaffenden Restauratorin Simone Bretz, der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und dem Doerner Institut erfolgte, konnte im Rahmen einer Promotion erstmals ein Konvolut von mehr als 60 Hinterglasbildern mit nicht-invasiven Analysemethoden untersucht werden. Die eingesetzten Verfahren ermöglichten die Identifizierung der Pigmente und eine Klassifizierung der verwendeten Bindemittel.

Die materialwissenschaftliche Beschäftigung mit der Hinterglaskunst in ihrer Vielfalt ist ein relativ junges Forschungsfeld. Lange wurde ihr mit Unkenntnis, Missverständnis und sogar Geringschätzung begegnet. Im kunsthistorischen Kontext wurde diese Art der Kaltmalerei zumeist mit dem Begriff der Glasmalerei belegt und nicht als eigenständige Kunstform anerkannt, da in beiden Fällen Glas als Bildträger seinen Einsatz findet. In der Hinterglasmalerei wird die Tafelrückseite mit organisch gebundenen Malfarben verziert und das Werk ausschließlich bei auffallendem Licht betrachtet. Die künstlerische Herausforderung liegt immer in der technischen Notwendigkeit eines umgekehrten Malvorganges: die oberste, durch das Glas sichtbare Schicht muss zuerst auf den Bildträger Glas aufgetragen werden, der optische Hintergrund wird zuletzt aufgebracht. Im Vergleich zum Tafelbild, bei dem die Malerei erst durch den Firnisaufrag Tiefenlicht erhält, entfalten die Farben in der Hinterglasmalerei bereits beim Malen ihre Intensität und erhalten gleichzeitig Schutz durch den gläsernen Bildträger (Bretz et al. 2016).

Neben der kunstgeschichtlichen und kunsttechnologischen Bearbeitung der Hinterglasbilder spielten materialwissenschaftliche Untersuchungen an einer Auswahl von 66 Bildern im Rahmen des von der

VolkswagenStiftung finanzierten Forschungsprojektes eine zentrale Rolle. Grundsätzlich wurde ein nicht-invasiver Ansatz gewählt, um die fragilen Kunstwerke in-situ zu messen und somit einen Transport zu vermeiden. Die Methodik umfasst neben VIS-Spektrometrie in Reflexion und energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auch Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion (DRIFTS) und Raman-Spektroskopie. Mit Hilfe des gewählten methodischen Ansatzes lassen sich sowohl anorganische als auch organische Pigmente identifizieren und die Zusammensetzung von Metallfarben und Folien sowie die Glaszusammensetzung qualitativ bestimmen. Ferner ermöglicht die DRIFT-Spektroskopie eine Klassifizierung der Bindemittel.

Die im Rahmen des Forschungsprojektes analysierten Hinterglasbilder können folgendermaßen chronologisch gruppiert werden: 1910-1919 (17 Bilder), 1920-1929 (18 Bilder), 1930-1939 (6 Bilder), 1940-1949 (7 Bilder), 1950-1955 (13 Bilder) und >1955 (5 Bilder). Die Auswertung der Ergebnisse ermöglicht grundsätzliche Aussagen über die verwendeten Malmaterialien in Hinterglasbildern in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts und zeigt Änderungen der verwendeten Pigmente im zeitlichen Kontext auf.

Während der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts kamen viele neue Pigmente und Malmaterialien auf den Markt, wobei speziell die synthetischen organischen Pigmente (SOP) zu nennen sind. Eine Vielzahl an SOP konnte in Hinterglasbildern aus allen Zeitgruppen identifiziert werden, wobei hier vor allem Farblacke aus synthetischem Alizarin (PR83), Vertreter der roten und orangen β -Naphthol Pigmente [(z.B. PR3, PR4, PO5 (in *Nächtliche Fahrt*, 1921 von L. Hildebrandt nachgewiesen)], die blauen und grünen Kupferphthalocyanine [z.B. PG7, PB15 (taucht ab 1949 in Hinterglasbildern auf)] und einige gelbe Azopigmente [z.B. PY1, PY3, PY12 (in *Geneigter Mädchenkopf*, 1941 von Oskar Schlemmer gefunden)] aufzuführen sind (Steger et al. 2018; Steger et al. 2019a). Einige seltene SOP der Triarylcarboniumgruppe konnten ebenso nachgewiesen werden. Darunter fallen neben der Identifizierung von PR81 (*Ohne Titel*, 1954, M. Uhlenhuth) auch die erstmaligen Nachweise von PV2 (*Hahn*, um 1945, L.-G. Buchheim) und PG1 (*Exzellente und einmalige Dressuren*, 1945/46, L.-G. Buchheim) in Kunstwerken überhaupt (Steger et al. 2018; Steger et al. 2019a). Ferner konnten mit PB52 aus der Gruppe der Anthrachinone und PR60 aus der Gruppe der verlackten Naphthalin-Sulfonsäure-Pigmente weitere seltene SOP in den Bildern *Rudern* (um 1912) beziehungsweise *Apokalyptischer Reiter II* (1914) von Wassily Kandinsky nachgewiesen werden (Steger et al. 2019b). Neben den Entwicklungen der SOP können auch eindeutige Trends in den anorganischen Pigmenten veranschaulicht werden. Seltene anorganische Pigmente wie zum Beispiel Strontiumweiß (SrSO_4) in der *Kreuzabnahme* (1914/15) von Carlo Mense (Steger et al. 2019c) wurden identifiziert. Neu entwickelte anorganische Pigmente wie zum Beispiel Cadmiumrot ($\text{Cd}(\text{S},\text{Se})$; ab 1928 in 11 Hinterglasbildern nachgewiesen) oder Titanweiß (TiO_2 ; Anatas kommt ab 1922 vor, Rutil konnte nur in *Kissen der Träume*, 1976 von Werner Schriefers identifiziert werden) tauchen in einigen Hinterglasbildern auf. Schweinfurter Grün ($3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) oder Strontiumgelb (SrCrO_4) wurden in einigen Bildern bis etwa um 1925 gefunden; diese Pigmente konnten dagegen in späteren

Bildern nicht mehr nachgewiesen werden. Als Beispiel sind hier vier frühe Hinterglasbilder (1909–1914) von Wassily Kandinsky zu nennen, wobei Strontiumgelb in vielen Bildpartien zu finden war (Steger et al. 2019b). Publierte materialwissenschaftliche Ergebnisse von Kandinskys Leinwandgemälden aus späteren Werksperioden zeigen, dass Strontiumgelb zu dieser Zeit vollkommen aus seiner Palette verschwunden ist und vor allem durch ein anderes Gelbpigment, nämlich Cadmiumgelb, ersetzt wurde (McMillan et al. 2013).

Eine materialtechnische Besonderheit in der Hinterglaskunst ist die Verwendung von Metallfolien und Metalleffektpigmenten. Metallfolien aus Silber, Zinn, Aluminium oder Messing wurden vielfach als künstlerisches Element in die Komposition integriert, wobei sie als finale Schicht auf, die bereits gestaltete, leicht transparente Malerei geklebt wurden. Durch die Betrachtung im auffallenden Licht erzeugten die Folien bemerkenswerte Glitzereffekte. Zinn- und Aluminiumfolien wurden zum Beispiel in *Rudern* (um 1912, W. Kandinsky) nachgewiesen, während Messingfolien häufig in Bildern von L.-G. Buchheim gefunden wurden. Die Zinnfolien wurden im 19. und frühen 20. Jahrhundert für Verpackungszwecke (z.B. Zigaretten, Schokolade) verwendet. Aluminiumfolie wurde erst ab 1910 industriell in der Schweiz hergestellt und zu Beginn vor allem für Schokoladenverpackungen eingesetzt (Skrabec 2016). Die frühe Verwendung solche Folien in Hinterglasbildern (z.B. *Rudern*, um 1912) zeigen eine rasche Verbreitung dieses Materials bei den Künstlern an. Unter Metalleffektpigmenten versteht man feingemahlene Pulver aus Metall (z.B. Zinn, Nickel, Kupfer) und Legierungen (z.B. Messing, Neusilber) mit unterschiedlichen Tönungen, welche bei seitlichem Lichteinfall auf Hinterglasbildern ein merkbares Funkeln erzeugen. Solche Metalleffektpigmente wurden vielfach bei Werken von Heinrich Campendonk nachgewiesen (Geiger und Bretz 2017) und konnten in allen chronologischen Gruppen gefunden werden.

Grundsätzlich ermöglichen die Ergebnisse ein besseres Verständnis für die Technik der Hinterglasmalerei und helfen insbesondere, diese eigenständige Kunst im Hinblick auf die „klassische“ Tafel- bzw. Leinwandmalerei abzugrenzen. So zeigen Vergleiche mit Gemälden auf Leinwand von Wassily Kandinsky deutliche Unterschiede in den verwendeten Farbmitteln für beide Techniken. Die Anzahl von 66 gemessenen Hinterglasbildern von 39 Künstlern erscheint im Kontext von über 1200 Arbeiten, welche im Rahmen des Projektes lokalisiert werden konnten, gering. Allerdings können die durchgeführten Untersuchungen als Startpunkt für zukünftige Projekte in diesem Forschungsfeld, beispielsweise für einzelne Werkkomplexe verstanden werden.

Die Forschungsergebnisse werden auf die Webseite www.hinterglas-klassischemoderne.de eingestellt. Im Sommer 2020 präsentiert das Museum Penzberg – Sammlung Campendonk Hinterglasbilder von 1910 bis 1960 als Abschlussausstellung des Forschungsprojektes. Die Ausstellung wird von einem ausführlichen Katalog über die fächerübergreifende Forschung begleitet. Für Herbst 2020 ist ein Hinterglas-Symposium an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin im Rahmen eines N.i.Ke. Workshops geplant.

S. Bretz, C. Hagnau, O. Hahn, H-J. Ranz. Deutsche und niederländische Hinterglasmalerei vom Mittelalter bis zur Renaissance. Deutscher Kunstverlag, München 2016.

G. Geiger, S. Bretz. Heinrich Campendonk, Die Hinterglasbilder. Wienand Verlag, Köln 2017.

G. McMillan, F. Casadio, I. Fiedler, V. Sorano-Stedman. An investigation into Kandinsky's use of Ripolin in his paintings after 1930. *J Am Inst Conserv.* 2013;52(4):258–277.

Q.R. Skrabec. *Aluminum in America: a history.* McFarland, Jefferson 2016.

S. Steger, H. Stege, S. Bretz, O. Hahn. Capabilities and limitations of handheld diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass. *Spectrochim Acta A.* 2018;195:103–112.

S. Steger, H. Stege, S. Bretz, O. Hahn. A complementary spectroscopic approach for the non-invasive in situ identification of synthetic organic pigments in modern reverse paintings on glass (1913–1946). *J. Cult. Herit.* 2019a;38:20-28.

S. Steger, D. Oesterle, S. Bretz, L. Frenzel, H. Stege, I. Winkelmeier, O. Hahn, G. Geiger. Kandinsky's fragile art: a multidisciplinary investigation of four early reverse glass paintings (1911–1914) by Wassily Kandinsky. *Herit. Sci.* 2019b 7:27 <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0268-8>.

S. Steger, S. Bretz, H. Stege, O. Hahn. Methodological approach for in situ spectroscopic analysis of modern reverse paintings on glass: a case study of Kreuzabnahme (1914/15) - an outstanding example by Carlo Mense. *Eur. Phys. J. Plus.* 2019c. <https://doi.org/10.1140/epjp/i2019-12549-6>.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

FESTE, WEICHE UND SICH VERFLÜSSIGENDE ÖLFARBEN VON ZWEI ZEITGENÖSSISCHEN GEMÄLDEN

PATRICK DIETEMANN, CHRISTOPH STEUER, DORITA ŽVINYTĖ UND URSULA
BAUMER¹

¹ Doerner Institut, Barer Str. 29, 80799 München, patrick.dietemann@doernerinstitut.pinakothek.de

Zwei Gemälde von Nikolaus Moser (*1956, Spittal an der Drau) wurden naturwissenschaftlich untersucht: *Feuer, Erde* (1992) und *ohne Titel* (2000). Beide Gemälde weisen dicke Pastositäten auf, aus denen flüssige Farbe austritt und die Gemäldeoberfläche hinunterläuft. In einigen Bereichen wirkt es, als ob die ganze Malschicht die Leinwand hinunterrutscht; allerdings könnte es sich dabei auch um entstehungszeitliche Phänomene handeln. Aufgrund von Fotos aus dem Jahr 2010 konnte nachgewiesen werden, dass im Zeitraum bis 2016 zumindest diverse neue Farbläufer entstanden sind, in einem Gemälde lief eine gelbe Farbe ca. 70 cm weit über die Bildoberfläche.

Von drei Farben wurden die „feste“ pastose Malfarbe sowie die verflüssigten Farbläufer beprobt und mittels GC/MS untersucht. Im Folgenden werden kurz die Resultate vorgestellt und diskutiert, daraufhin wird ein Modell für Malfarben entwickelt, mit der nicht nur die Daten erklärt werden können, sondern auch ein neues Licht auf die Frage geworfen wird, was eigentlich eine feste und eine flüssige Malfarbe ist, wie das Flüssigwerden von Ölfarben nach mehreren Jahren erklärt werden kann, und wie der Zustand der Malfarbe mit dem Zustand des Bindemittels zusammenhängt oder eben nicht.

Ursache für das Erweichen und Verflüssigen von Ölfarben (konventionelles Modell)

Ölbindemittel bestehen aus Triglyceriden, d.h. Molekülen, die aus drei über ein Glycerin-Molekül verknüpfte Fettsäuren zusammengesetzt sind. Ist der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sehr hoch, handelt es sich um trocknende Öle, d.h. sie trocknen durch den chemischen Prozess der Autoxidation: unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft vernetzen die mehrfach ungesättigten Fettsäuren, und das Öl wird fest. Ist der Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren niedriger, z.B. in halb-trocknenden Ölen, vernetzen die Triglyceride trotzdem, aber das vernetzte Polymer ist weniger stabil und kann erweichen. Während der Alterung werden die Triglyceride teilweise hydrolysiert, d.h. die Vernetzung wird teilweise wieder reduziert. Dies ist ein völlig natürlicher Prozess, der schon immer stattgefunden hat und nicht zu verhindern ist. In historischen Gemälden können die bei der Hydrolyse freigesetzten Fettsäuren mit Zinkweiß oder Blei-Pigmenten reagieren, die resultierenden Zink- und Blei-Ionen können dann wiederum das hydrolysierte Netzwerk stabilisieren. Fehlen aber in

modernen Gemälden diese stabilisierenden Komponenten, führt die Alterung in der Regel zu einer Schwächung des Polymers.

Es besteht Einigkeit, dass der Grund für sich verflüssigende Ölfarben im Bindemittel zu suchen ist: enthält das Öl zu große Anteile an halb- oder nicht-trocknenden Ölen, so können diese zwar in einem ersten Schritt trocknen und fest werden, im Laufe der Alterung wird das Bindemittel aber durch die Hydrolyse wieder flüssig. Dies ist insbesondere für dick aufgetragene Malfarben kritisch, da der Zutritt von Sauerstoff, der für die Trocknung benötigt wird, in dicken Schichten gehemmt ist und deshalb zu einer von Anfang an eher unzureichenden Polymerisation führt (z.B. Boon/Hoogland 2014, Franken 2014).

In mehreren Untersuchungen wurde beobachtet, dass die ausfließende Farbe fluoresziert und eine deutlich polarere Zusammensetzung aufweist als die feste Farbe (Boon/Hoogland 2014, Bronken/Boon 2014). Ebenso konnte anhand von Querschliffen gezeigt werden, dass sich verflüssigende Farben an der Oberfläche eine geringere Pigmentdichte aufweisen, sich also Bindemittelkomponenten anreichern (Boon/Hoogland 2014, Franken *et al.* 2014). Das Ausfließen von Farbbestandteilen wurde somit im Wesentlichen erklärt als Phasentrennung zwischen polaren und unpolaren Bindemittelbestandteilen.

Die Zusammensetzung der untersuchten, sich verflüssigenden Malfarben

Alle untersuchten Malfarben enthielten Öl als alleiniges Bindemittel, es wurden weder Natur- noch Kunstharze nachgewiesen, und es gab auch keine Hinweise auf Alkyde. Lediglich die gelbe Farbe aus *ohne Titel* enthielt eine kleine Menge Paraffinwachs, eine für Tubenfarben nicht untypische Komponente. Die Identifizierung der Öle erwies sich als nicht möglich, da die Verhältnisse von Palmitin- zu Stearinsäure (P/S-Werte) stark schwankten (Tab. 1). Zudem können in modernen Öl-Tubenfarben diverse halb- oder nichttrocknende Öle enthalten sein (Franken *et al.* 2014), die eine Identifizierung über den P/S-Wert verunmöglichen. Auch die Anteile an Azelainsäure bzw. die A/P-Werte wiesen starke Schwankungen auf, teilweise war recht wenig, teilweise aber auch für trocknende Öle typische, größere Mengen nachweisbar. Ein deutlicher Hinweis auf die Präsenz von nicht-trocknenden Ölen waren teilweise sehr große Mengen an Ölsäure (vgl. O/P-Werte in Tab. 1), die in trocknenden Ölen nur als Nebenkomponten vorliegen. Da weder Ricinol- noch Erucasäure nachgewiesen wurden, können Ricinus- und Rapsöl ausgeschlossen werden, vermutlich enthalten die Malfarben Sonnenblumen- oder Safloröl.

Interessant war der Vergleich der Zusammensetzung unterschiedlicher Bereiche derselben Malfarbe mit verschiedener Konsistenz, d.h. „fester“ und „flüssiger“ Bereiche (Tab. 1). Die von Boon/Hoogland 2014 und Bronken/Boon 2014 berichtete erhöhte Menge an Azelainsäure (hohe A/P-Werte in Tab. 1) konnte nicht in allen Farben nachgewiesen werden. Auch höhere Anteile an Hydroxy- und Oxo-Fettsäuren, wie sie für polarere Ölphasen erwartet werden, wurden nicht in allen „flüssigen“ Proben nachgewiesen. In einer Mehrheit der Fälle wurde sogar die gegenteilige Entwicklung beobachtet. Es

ist bekannt, dass in stark abgebauten, gealterten Ölen die Menge an Palmitinsäure reduziert sein kann, da Palmitinsäure schneller verdampft als Stearinsäure, wodurch sich der P/S-Wert reduzieren kann. Auch diese Entwicklung wurde nur in einem Teil der Proben beobachtet. Ein in der gelben Farbe von *ohne Titel* beobachteter, sehr hoher Anteil an Ölsäure konnte ebenfalls nicht eindeutig mit der Konsistenz der Farben korreliert werden. Insgesamt ergibt sich aus Tab. 1 ganz klar, dass der Zustand der Malfarben mit keinem der erwarteten Veränderungen korreliert; die Verteilung der Werte könnte kaum wahlloser sein. Lediglich ein Muster zeigte sich: bei der stufenweisen Extraktion der Proben mit Isooctan und Methanol waren die flüssigen Läufer in allen Fällen deutlich besser in Isooctan löslich als die „festen“ Farben (Tab. 1, Spalte ganz rechts).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die erwartete Phasentrennung in polare und apolare Bindemittelbestandteile nicht bestätigt werden konnte. Es ist aber darauf hinzuweisen, dass alle untersuchten Malfarben inhomogen waren: partielle, fluoreszierende Krusten konnten mittels Infrarotspektroskopie als Zinkseifen identifiziert werden, alle Proben in Tab. 1 enthielten aber keine Metallseifen. Es fanden also mehrere Arten von Entmischung statt. Dennoch bleibt die zentrale Frage, wie man das Verflüssigen erklären muss bzw. kann.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Malfarben in festem, weichem und flüssigem Zustand. In der ersten Zeile ist eine zu erwartende Entwicklung der Messwerte angedeutet. Felder, für die die Erwartung erfüllt ist, sind grün (hell) hinterlegt, Felder, die die gegenteilige Entwicklung zeigen, rot (dunkel).

		Erwartung	Abnahme	Zunahme	Zunahme	Zunahme?	Zunahme
		Probe	P/S	A/P	OH-, Oxo-Fettsäuren	O/S	Löslichkeit Iso. > Me.
Feuer, Erde	rote Farbe	Weiche Farbe	1,0	0,9	wenig	0,2	nein
		Läufer	1,4	1,0	sehr wenig	0,1	ja
	gelbe Farbe	Weiche Farbe	1,2	0,6	wenig	0,5	nein
		Läufer	1,0	0,3	sehr wenig	0,7	ja
ohne Titel	gelbe Farbe	Feste Farbe	1,5	1,5	wenig	0,5	nein
		Weiche Farbe	2,0	0,5	viel	3,8	ja
		Läufer	1,5	0,5	viel	0,5	ja

Über flüssige, feste und trockene Ölfarben

Oft werden die Fließeigenschaften einer Malfarbe mit denen des Bindemittels gleichgesetzt: eine Farbe ist zuerst flüssig und trocknet, wenn das Bindemittel trocknet. Will man eine zähflüssige Malfarbe haben, soll man ein zähflüssiges Öl verwenden. Berücksichtigt man basale, grundsätzliche Erkenntnisse der Rheologie (Fließkunde), so wird deutlich, dass dieser Ansatz vollkommen

unzutreffend und unbrauchbar ist. In der Tat werden die Fließeigenschaften von konventionellen Malfarben im Wesentlichen durch Pigment-Pigment- sowie manchmal Pigment-Bindemittel-Wechselwirkungen bestimmt, aber selten durch das Bindemittel alleine (Hodapp *et al.* 2019).

Eine Malfarbe, die pastos stehen bleibt, hat eine sogenannte Fließgrenze, d.h. die Farbe fließt nicht, obwohl eine Kraft (die Schwerkraft) einwirkt. Die Viskosität ist somit nicht definiert (und natürlich auch nicht konstant, Hodapp *et al.* 2019). Dies kann über eine Gelbildung erklärt werden: die Pigmentpartikel vernetzen sich, die Poren des Netzwerks sind mit dem (flüssigen) Öl gefüllt. Ein Gel (und auch eine pastos stehende Malfarbe) ist per definitionem fest, obwohl es hauptsächlich aus Flüssigkeit bestehen kann. Entsprechend muss man zwischen festen und trockenen Ölfarben unterscheiden: Eine pastose Ölfarbe ist kurz nach dem Auftrag fest, aber nicht trocken, da sie eine Fließgrenze aufweist (es handelt sich um einen viskoelastischen Festkörper). Erst im Laufe der Zeit trocknet das Öl und somit auch die Farbe.

Diese Betrachtungsweise ermöglicht eine auf den ersten Blick erstaunliche Erklärung für sich verflüssigende Ölfarben: Ein (aufgrund hoher Anteile schlecht trocknender Öle) unvollständig getrocknetes Ölbindemittel kann durch Hydrolyse wieder flüssig werden. Die Farbe bliebe dabei fest, obwohl das Bindemittel in den Poren des Pigment-Gels wieder flüssig wäre. Dies würde auch die Klebrigkeit und leichte Verformbarkeit dieser Farben erklären. Wie würde eine solche Farbe mit flüssigem Bindemittel altern? Die Antwort ist von diversen Gelen bekannt: Synärese! Dies bedeutet, dass das Gel-Netzwerk sich zusammenzieht, es wird kompakter. Da die Flüssigkeit (das Öl) nicht komprimiert werden kann, wird sie aus dem Gel gedrückt und reichert sich an der Oberfläche an. Durch den niedrigeren Pigmentgehalt fehlt die durch die Partikel hervorgerufene Fließgrenze, d.h. das flüssige Bindemittel beginnt über das Gemälde zu fließen. Auch in dieser Betrachtungsweise findet eine Phasentrennung statt, aber nicht zwischen Bestandteilen des Bindemittels, sondern zwischen Pigment und Bindemittel. Damit lassen sich alle Daten von Tab. 1 erklären. Es ist bedauerlich, dass diese Erklärung zwar bereits vor vielen Jahren publiziert (Schulz 2011), seither aber ignoriert wurde.

J.J. Boon and F.G. Hoogland, *Investigating fluidizing dripping pink commercial paint on van Hemert's Seven-series works from 1990-1995*, in: *Issues in contemporary oil paint*, K.J. van den Berg *et al.* (eds.), Springer 2014, S. 227-246.

I.A.T. Bronken and J.J. Boon, *Hard dry paint, softening tacky paint, and exuding drips on Composition (1952) by Jean-Paul Riopelle*, in: *Issues in contemporary oil paint*, K.J. van den Berg *et al.* (eds.), Springer 2014, S. 247-262.

V. Franken, *Untersuchungen zu Ursachen und Möglichkeiten der Stabilisierung schwertrocknender Ölfarbensichten in der zeitgenössischen Malerei*, Masterarbeit, Fachhochschule Köln, 2014.

V. Franken, G. Heydenreich, E. Jägers, W. Müller, J. Schulz, and S. Zumbühl, *Set back the race: Treatment strategies for running oil paint*, in: *Issues in contemporary oil paint*, K.J. van den Berg *et al.* (eds.), Springer 2014, S. 333-349.

A. Hodapp, P. Dietemann, N. Willenbacher, *Flow behaviour and microstructure of complex, multiphase fluids*, in: *Tempera Painting 1800–1950*, P. Dietemann *et al.* (eds.), Archetype Publications, London 2019, S. 57-67.

J. Schulz, *Liquefying oil paint: contemporary paintings in danger?* In: preprints of the ICOM-CC 16th triennial conference, Lisbon, 2011.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**COMPOSITION OF COLOUR PIGMENTS AT THE GRAVETTIAN SITE KREMS-
WACHTBERG, LOWER AUSTRIA**

FEDERICA CAPPA¹, MARC HÄNDEL², ULRICH SIMON², THOMAS EINWÖGERER²,
VERA M. F. HAMMER³, MANFRED SCHREINER¹

¹ *Institute of Natural Sciences and Technologies in the Arts, Academy of Fine Arts Vienna:
Schillerplatz 3, 1010 Vienna, Austria. f.cappa@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at*

² *Quaternary Archaeology, Institute of Oriental and European Archaeology OREA, Austrian Academy
of Science: Hollandstrasse 11-13, 1020 Vienna, Austria. marc.haendel@oeaw.ac.at,
ulrich.simon@oeaw.ac.at, thomas.einwoegerer@oeaw.ac.at*

³ *Department of Mineralogy and Petrography, Natural History Museum Vienna: Burgring 7, 1010
Vienna, Austria. vera.hammer@nhm-wien.ac.at*

A number of internationally renowned Upper Palaeolithic sites, such as Willendorf, Krems, Kammern-Grubgraben, and Langmannersdorf, are located in the Danube region of Lower Austria. Archaeological investigations at Krems, namely at the Krems-Hundssteig and Krems-Wachtberg sites have been ongoing for more than a century. Hereby, comprehensive evidence from a considerable number of find spots adds up to a picture of multiple occupations of hunter-gatherer groups between 40,000 and 30,000 years ago [1]. Of particularly high resolution are the results of recent excavations conducted by the Austrian Academy of Sciences at the Mid Upper Palaeolithic site Krems-Wachtberg 2005-2015, which provided important insights into a range of activities connected to life and death of a Gravettian society more than 30,000 years ago [2]. This is largely due to the excellent preservation of both finds and a pronounced occupation floor with evident features. Most outstanding among these features are two graves of infants, one with two individuals (Figure 1) and a single grave, which illustrate the extensive use of red pigments in the burial practice [3]. In the Gravettian, this represents a widespread behaviour documented across most of Eurasia from Western Europe to Siberia, although the actual number of detected burials is, in fact, rather small.



Figure 1: Krems-Wachtberg: Double burial of infants. (Photograph: Department of Anthropology, National History Museum Vienna)

Colour materials at Krems-Wachtberg, however, are not constricted to the burials but also occur in great variety across the occupation floor including the sediments of the connected evident structures such as hearths and pits [4]. Together with animal bones, stone tools, charcoal, adornments, and art objects, they are part of the occupation debris contained in an ashy archaeological layer which is embedded in a more than eight metre thick sequence of loess, i.e. dust of the last glacial cycle [5]. The occupation layer is preserved in an area of ca. 45 m² only but provided tens of thousands of finds, all of which have been documented three-dimensionally and are recorded in an extensive database. On top of the occupation floor, and truncating it, is another archaeological layer with finds redeposited by slope processes.

More than 3,000 colour samples have been recovered. These include red, yellow, brown, white, and grey pigments. Red colour materials are best documented and range from raw material pieces to ground powder. Furthermore, hammerstones and stone slabs with colour traces, the latter functioning as anvils or grinding plates, as well as painted mammoth bone and ivory objects, represent – together with the ground red ochre abundantly applied in the burials – the entire chaîne opératoire from the introduction of raw materials to the site to their physical and thermal modification and finally to the application of powdered red colour material in the burials and as paint on animal bones and ivory [6].

Different analytical methods were applied for the physical-chemical investigation of both, the mineral sources and the pigments discovered in the excavation site. In a first analytical step, X-ray diffractometry (XRD) performed at the Natural History Museum using a Siemens D5000 instrument was applied for the investigation of the mineral phases for samples from the burials and a defined sampling area measuring 2 x 11 m running from south to north through the site. This area included a large hearth and extended beyond the preserved occupation surface at both ends. Stratigraphically, it includes the occupation floor and the archaeological layer with redeposited finds above. More than 300 colour specimens, representing ca. 10% of the recovered samples, were analysed and substantiated the colour materials' mineralogical range. Spatial analyses in the 2 x 11 m sample area demonstrate a clear preference of red for the occupation floor whereas yellow colour materials are rare. In contrast, the archaeological layer with redeposited finds shows a broader colour spectrum and includes a significantly higher portion of yellow colourants.

In a second step non-destructive analytical investigations were carried out by applying elemental and molecular specific analytical methods such as X-ray Fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy. These investigations were performed at the Institute of Natural Sciences and Technologies in the Arts, Academy of Fine Arts Vienna using a XRF spectrometer, Type ELIO of XGLab, Italy, and the fully integrated and portable Raman spectrometer, ProRaman-L-Dual-G of Enwave Optronics, USA. Raman spectroscopy as well as X-ray fluorescence analysis yield results about the compounds present in the material in a non-destructive and non-invasive way, meaning that there were no changes made to the objects in any way before, during or after the investigations [7, 8]. The analytical investigations performed on the red powder pigments (samples deriving from sediments as well as grinding stone plates) as well as on the raw material pieces revealed mainly the presence of hematite, in accordance with the XRD data. This mineral is partly mixed together with clay minerals and quartz (SiO_2), showing a good match with the reference Raman spectrum of the pigment 'red ochre' [9]. In some other samples Fe_2O_3 was mixed with clay minerals and silicates, matching the reference Raman spectrum of the pigment 'red earth' [9]. Generally, both pigments are based on iron oxide species, especially in the form of hematite. Nevertheless, the pigment called 'red ochre' is formed by the redox reaction of iron and oxygen in the presence of water or air moisture and consists mainly of hydrated iron(III)oxides, whereas the pigment 'red earth' derives from iron oxide (Fe_2O_3) deposits particularly rich in clay minerals [10]. This is potentially significant for the investigation of the pigments' provenance, a research question to be addressed in the future.

XRF analysis of the red materials showed high amounts of iron (Fe) and calcium (Ca), in some cases silicon (Si), and often titanium (Ti). This last element suggests that the deposit, from which the materials were collected, might contain - together with iron oxides - ilmenite (FeTiO_3) and calcite

(CaCO₃). It is likely that the silicate phases and calcite derives from the loess sediment, i.e. the sedimentary matrix of the archaeological layers.

Based on the results obtained so far, we observe that evidence for processing and application is found for red colourants only, as well as constricted to the occupation floor. Here, the occurrence of magnetite is bound exclusively to the large hearth strongly suggesting a functional connection. We assume that the red colour material was brought to the site in the form of hematite and hypothesize that the transformation to magnetite took place in the hearth at high temperature under the reducing flame.

Yellow pigments, in contrast, are more common in the upper archaeological layer with redeposited finds. This confirms our interpretation that this layer consists not only of eroded material from the occupation floor but represents a palimpsest of different hunter-gatherer occupations. In terms of colourants, this is also supported by the occurrence of graphite which is absent from the occupation floor.

- [1] Händel, M., 2014: What happened at the Wachtberg in Krems 30,000 years ago? – A reconstruction of the local Upper Paleolithic occupation history. *Dolní Věstonice Studies 20 – Mikulov Anthropology Meeting (2014)*, 85–89.
- [2] Einwögerer, T., 2017: Krems-Wachtberg, Ein Fundplatz des mittleren Jungpaläolithikum (Pavlovien) in Niederösterreich, In: F. Pieler, P. Trebsche (Hrsg.), *Beiträge zum Tag der Niederösterreichischen Landesarchäologie 2017, Festschrift für Ernst Lauerer, Katalog des Niederösterreichischen Landesmuseums N. F. 541, Asparn/Zaya 2017*, 81–93.
- [3] Einwögerer, T., Friesinger, H., Händel, M., Neugebauer-Maresch, C., Simon, U., Teschler-Nicola, M., 2006: Upper Palaeolithic infant burials. *Nature* 444, 285.
- [4] Neugebauer-Maresch, C., Hammer, V.M.F., Einwögerer, T., Händel, M., Simon, U., 2013: Die gravettienzeitlichen Rötelgräber und die Farbstoffe des Fundplatzes Krems-Wachtberg/Niederösterreich. In: 5. Mitteldeutscher Archäologentag, 4.-6. Oktober 2012 in Halle (Saale). *Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 8*, 135-141.
- [5] Simon, U., Händel, M., Einwögerer, T., Neugebauer-Maresch, C., 2014: The archaeological record of the Gravettian open air site Krems-Wachtberg. *Quaternary International* 351, 5-13.
- [6] Händel, M., Hammer, V.M.F., Simon, U., 2015: Colourful horizons – assessing the variety of colour pigments processed and applied at the Pavlovian site Krems-Wachtberg. In: *Hugo Obermaier Society for Quaternary Research and Archaeology of the Stone Age, 57th Annual Meeting in Heidenheim, 7th-11th of April, 2015*, 37-38.
- [7] Doherty, B., Daveri, A., Clementi, C., Romani, A., Bioletti, S., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Miliani, C., 2013: The Book of Kells: A non-invasive MOLAB investigation by complementary spectroscopic techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Vol. 11, 5:330-6.
- [8] Schreiner, M., Wiesinger, R., Vetter, W., 2017: Identification and Preservation of Cultural Heritage. *Chemistry Views*. DOI: 10.1002/chemv.201600066
- [9] Raman references database of the Institute of National Sciences and Technology in the Art (ISTA).
- [10] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal R., 2008: *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier B.H.

MATERIAL ANALYSIS OF THE VIENNA MOAMIN

FEDERICA CAPPA¹, BERNADETTE FRÜHMANN¹, WILFRIED VETTER¹,
MANFRED SCHREINER¹

¹ *Institute of Natural Sciences and Technologies in the Arts, Academy of Fine Arts Vienna:
Schillerplatz 3, 1010 Vienna, Austria. f.cappa@akbild.ac.at, b.fruemann@akbild.ac.at,
w.vetter@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at*

The so-called Viennese Moamin from the Hofjagd- and Rüstkammer of the Kunsthistorisches Museum in Vienna was manufactured around 1275 in Italy, and was the property of Emperor Frederick II (1194-1250), a great lover and expert of falconry. In the 1240s he ordered the translation of the original Arabic text (from the 8th/9th century) to Latin by Theodor von Antiochia. Additionally, he decided to supplement the text with his knowledge [1, 2]. The codex is written on parchment and decorated with 101 historicized initials, each in a rectangular frame and embellished with precious gold (Figure 1). Additionally, ornamental and colorful tendrils adorn the pages. The high-quality illustrations show the birds during molting or hunting, and during interaction with humans: the training of animals and the care of sick falcons. Furthermore, beautiful dogs representations were added at a later period [1].

The peculiarity of the Viennese Moamin is that on many pages it contains instructions in Italian to the miniaturist, who should illustrate the text beautifully [2], an intimate insight into the origins of the manuscript.

The manuscript was examined by applying scientific methods in order to improve not only the legibility of the historical writings by performing imaging and image enhancement [3] but also to study the materials used for its manufacturing. The investigations were carried out to characterize the type of writing and painting materials as well as the binding media. The analyses performed were non-invasive (no original sample material was taken, and no changes to the manuscript occurred). For the investigations, X-ray fluorescence analysis (XRF), as well as Raman, Fourier Transform Infrared spectroscopy in the reflection mode (rFTIR), and UV/Vis spectroscopies were chosen.

XRF investigation was performed with a spectrometer of XGLab, Type ELIO [4]. Investigations performed in air yield the elements (qualitative and semi-quantitative results) present in the materials used for manufacturing [5]. Thus, information about the class of pigments and inks applied can be deduced. The detection of, e.g. lead (Pb) in a white painted area indicates the application of lead white, as there is just one white pigment consisting of Pb. However, the detection of copper (Cu) in a green

area only indicates that a Cu containing pigment was used, as there are several green Cu-pigments known, such as malachite or verdigris. For this reason, complementary compound specific techniques (e.g. FTIR and Raman spectroscopy) are needed for a more precise identification. Additionally, special attention was given to the elemental distribution of the materials used for the miniature paintings by performing elemental mapping of selected areas using the scanning feature of our Elio-XRF instrument (Figure 1).

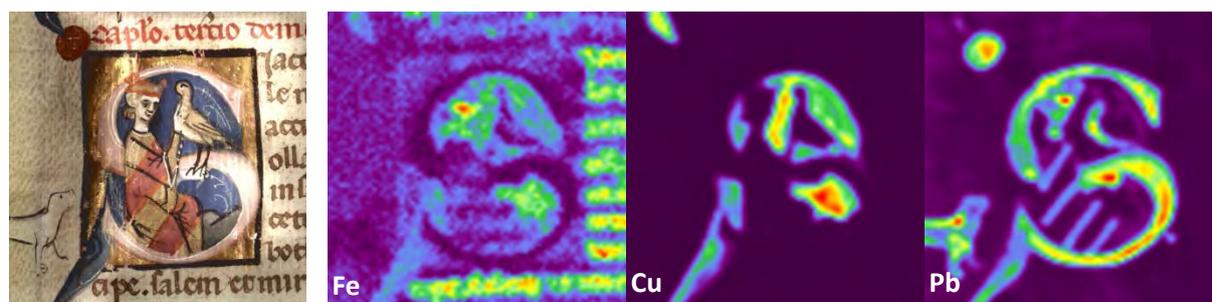


Figure 1: Elemental mapping of a selected region in the miniature painting on Folio 47v of the Viennese Moamin. In addition to the standard light image (left) the corresponding distributions of Fe (present in the black/brown ink), Cu (in the blue pigment of the sky), and Pb (used for the dog and the initial) are shown.

The rFTIR analyses were carried out with an ALPHA spectrometer of Bruker Optics [6]. For rFTIR spectroscopy no sampling is required. This technique enables to determine precisely functional groups in molecules for both, organic and inorganic compounds of natural or synthetic origin. The identification of chemical compounds in FTIR spectroscopy is generally accomplished by comparing the measured IR spectra with spectra of reference compounds. In this specific case, a mathematical transformation (Kramers-Kronig Transformation, KKT) [7] must be applied to obtain the so-called absorption index spectra for comparison with database spectra. Raman spectroscopy is a non-invasive surface technique, particularly useful for distinguishing between pigments of the same color but with a different composition by exploiting the changed structural properties of the compounds [8]. Raman measurements were performed in a dark room using the ProRaman-L-Dual-G analyzer of Enwave Optronics [9], a fully integrated and portable instrument. The UV/Vis examinations were performed directly on the manuscript using a measuring head developed at ISTA [10] with quartz optical fibers. This method was applied to characterize the hue specific for the various colorants in the range of about 360-900 nm. These materials contain chemical groups called “chromophores” (or color carriers), which absorb electromagnetic radiation in a characteristic manner depending on their chemical composition.

By applying the described methods, the in-situ analysis could be performed for the study of the inks and pigments applied for both, text and illuminations as well as for the characterization of the

parchment support. As a first result, the identification of calcium carbonate (CaCO_3 or chalk) on the surface of the parchment was obtained, which results from the manufacturing process (hair removal and soaking in lime solution). Additionally, some calcium stearate (part of lime soap) was detected in some of the folia. The elements P (phosphorus), S (sulfur), Cl (chlorine), K (potassium), Ca (calcium) and Fe (iron) were detected in small amounts (counts) by XRF. Concerning the inks applied for the text, the black/brown one was classified as copper-containing iron gall ink. The examination of the red inks instead has shown that vermilion (HgS) is the main one used. Only in two measuring points Pb (lead) was detected, suggesting the application of minium (Pb_3O_4).

The color palette used for the illuminations is very broad. In the orange and red areas Pb was mainly detected, suggesting that minium (Pb_3O_4) was applied. In some areas Raman spectroscopy revealed that minium was mixed with lead white ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) to achieve a brighter, more orange hue. Different elemental composition was found in the dark red, probably of organic origins (e.g. madder). The XRF mapping investigation revealed that these organic compounds were mixed with lead white to achieve the pink hue.

XRF performed in the blue areas of the paintings revealed a Cu-containing material, which could be identified by rFTIR and Raman spectroscopy: azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). The green hue was achieved by a mixture of the yellow orpiment (As_2S_3) and blue indigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$). Iron oxide was detected by Raman spectroscopy in the brown parts of the painting. These results in combination with the high intensity of Fe in the XRF spectra indicate that an earth pigment was applied. The light brown shades were obtained by a mixture of the latter with lead-tin yellow. According to the literature [11], this pigment was widely used in Europe between 1300 and 1750. The earliest findings of lead-tin-yellow are generally reported from silicon-containing lead-tin-yellow type II, whereas the type I yellow did not contain silicon (Si) and its application started from about 1450. Due to the limitation of X-ray analysis performed in air, where the fluorescence radiation of the elements with low atomic number such as Si is largely absorbed, it was not possible to identify with certainty the type of the yellow pigment. In the yellow areas, Ti (titanium) was detected together with a high amount of Fe and Pb, indicating the presence of yellow ochre mixed with lead white. Furthermore, by rFTIR kaolin was identified being used as an ingredient during the preparation of the pigment. For the metallic areas, it was possible to identify gold by XRF. Since there were small defects of the gilded areas on several folia, it was possible to examine the primer applied for the gold layer. Interesting was to observed that in folio 1r calcium carbonate (CaCO_3) was the constituent of the primer, while in the others folia calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, or gypsum) was used. Thus, the gilding technique used on Folio 1r differs significantly from the other folios studied. The contours of some figures and the drawing for the miniature paintings were made with an intense black line. By Raman spectroscopy it was possible to identify the pigment as carbon black.

With this work, we could demonstrate that with our analytical strategy, it is possible not only to identify pigments and inks but also gain information concerning the painting technique applied for the

illuminations. Furthermore, the summary of the complementary results allowed to state that materials and techniques fit well with the genesis of the late 13th century manuscript. The drawback of our approach was the difficulty in the identification of the binding media. In the literature [12] it can be found that mainly protein based binders and gum arabic were applied. These materials are in principle, detectable by rFTIR. However, often, the amount of binding media is too low and even under the detection limit of the analytical method, leading to no information. Also, protein and glues show very similar spectra as the carrier parchment. For this reason, the characteristic features in the measured spectra can rarely be assigned to a specific binder.

- [1] Haskins, C.H.: *The "De Arte Venandi cum Avibus" of the Emperor Frederik II*, The English Historical Review, 36, 143, 334-355, 1921.
- [2] Gleßgen, M.D., Van den Abeele, B.: *Die Frage des „zweiten Falkenbuchs“ Friedrichs II. und die lateinische Tradition des Moamin*, in J. Fried, G. Grebner: *Kulturtransfer und Hofgesellschaft im Mittelalter*, Akademie Verlag Berlin, 157-178, 2008.
- [3] Lettner, M.; Sablatnig, R.: *Multispectral Imaging for Analysing Ancient Manuscripts*, Proceedings of 17th European Signal Processing Conference, Glasgow EUSIPCO, 1200-1204, 2009.
- [4] XGLab S.R.L. – Spinoff del Politecnico di Milano, www.xglab.it
- [5] Müller, R.O.: *Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz*, R. Oldenbourg, München, 1967.
- [6] Bruker Optics, Ettlingen, Deutschland, <http://www.bruker.com/>
- [7] Derrick, M.A., Stulik, D., Landry, J.M.: *Scientific Tools for Conservation - Infrared Spectroscopy in Conservation Sciences*. J. Paul Getty Trust, Los Angeles, CA, USA, 1999.
- [8] Smith, E., Dent, G.: *Modern Raman Spectroscopy. A practical approach*, Wiley, England, 2005.
- [9] Enwave Optronics, Irvine, CA, USA. <http://www.tsi.com/Raman-spectrometers/>
- [10] Vetter, W., Schreiner, M.: *A fiber optic reflection-UV/Vis/NIR-system for non-destructive analysis of art objects*. Advances in Chemical Science 3/1, 7-14, 2014.
- [11] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall, R.: *Pigment Compendium – A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier Ltd., 2008.
- [12] Thompson, D.V.: *The material and techniques of medieval painting*. Dover Publications, (New York, 1956.

/

**A BLACK INK BY ANY OTHER NAME...
TYPOLOGIES OF ARABIC INKS AND THEIR DETECTION LIMITS**

C. COLINI,^{1,2,3} O. HAHN,^{1,2,3} I. RABIN^{1,2,3}

¹*Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin;
claudia.colini@bam.de; oliver.hahn@bam.de; ira.rabin@bam.de*

²*Cluster of Excellence „Understanding Written Artefacts“, University of Hamburg, Warburgstraße 26,
20354 Hamburg*

³*Centre for the Study of Manuscript Cultures (CSMC), Warburgstraße 26, 20354 Hamburg*

Introduction:

In this poster we will present some of the results from a research project dealing with Arabic recipes of black inks in order to improve conservation practices of Arabic manuscripts. We assessed the feasibility of the 260 recipes collected from many Arabic sources dating between the 10th and 20th c. CE, mainly on bookmaking, calligraphy and alchemy, but also orally transmitted and still in use in East, West and Sub-Saharan Africa. The translations in European languages made by several scholars [1-2-3-4-5-6-7] were preferred but, when doubts arised, we checked the translations against the manuscripts or the editions of the texts. We reproduced a total of 30 inks, selected in such a way as to represent every identified typology. Ink samples were then artificially aged and analysed using an array of analytical techniques, mostly non-invasive, in order to build a database of Arabic inks and their ingredients and also to verify the detection limits of the portable equipment employed.

We identified five main typologies: carbon, iron gall, plant, squid and mixed inks; the latter divided into two important sub-typologies: mixed carbon-iron gall, and mixed carbon-plant inks.

The distribution of the recipes in the categories already gives indications on the diffusion of the typologies: iron-gall ink was the preferred type with a 53% of recipes, followed by carbon inks (23%) and mixed inks (20%), of which 14% correspond to mixed carbon-iron gall inks and only a 6% to mixed carbon-plant; pure plant inks represent merely the 3% of recipes and just one oral recipe describes a squid ink.

Equipment:

During the project we used non-destructive techniques such as reflectography (in Vis, IR and UV), X-Ray Fluorescence, Infrared and Raman spectroscopy. The equipment employed, that will be considered in this paper, is portable or transportable and consist of:

- DINO-Lite AD4113T-I2V (UV / VIS / NIR microscope): a digital stereomicroscope featuring built-in LED illumination at 395 nm and 940 nm and an external white light source customized in a Plexiglas ring which also functions as a holder.
- ArtTAX (Bruker Nano GmbH): an μ -XRF scanner with an air-cooled 30W low-power Mo tube, operating at 50 kV and 600 μ A, and poly-capillary X-ray optics. The silicon drift detector is an electrothermally cooled Xflash detector (SDD, area: 30 mm²) with high-speed, low-noise electronics, and allows for an energy resolution of <150 eV for Mn–K α radiation at a count rate of 10 kcps. It has an active area of 5 mm² and an 8 μ m thick Dura-beryllium window.
- ExoScan 4100 (Agilent, Polytec GmbH): it can operate both in ATR (germanium crystal, with a measuring spot of 0.2 cm and 2-5 μ m depth of penetration) and DRIFTS (with a measuring spot of 1 cm). In both cases the spectral range goes from 600–4000 cm⁻¹, with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ and a spatial resolution of 10 mm.
- inVia Raman spectrometer (Renishaw GmbH): it is equipped with two fibre optic probes connected to lasers operating at 530 and 785 nm, respectively. The probes are connected to a digital camera (used to position the object) and a CCD detector for signal registration. Measurements are typically carried out with a \times 50 lens and an output power of 5-10 mW in the spectral range 100-3600 cm⁻¹ with a spectral resolution of 4 cm⁻¹.

Results:

We will discuss here the results obtained by the application of the different techniques on the ink samples reproduced by the authors of this poster during the course of the study, therefore on inks whose composition was known before the analysis took place. All the ingredients employed were also analysed and used as reference.

The application of Reflectography with the DINO-Lite help discriminating between typologies thanks to the different behavior at 940nm of carbon (opaque), tannins (completely transparent) and the complex ferro-gallate (losing opacity but still visible). When considering mixed inks, however, the identification is much more difficult. Depending on the ratio between the components the inks can lose opacity, or not at all in case the carbon is prevalent. In case of damaged or inhomogeneous inks, tannins are visible under UV light illumination due to their ability to quench fluorescence of writing supports. However, when the carbon component is prevalent and intact it completely covers tannins absorbed by the writing making their detection impossible. Squid ink slightly loses opacity in NIR. In this case optical microscopy is more revealing since the ink consists of a dark surface which cracks easily, with a brown pigmentation underneath and white round translucent particles spread in it. Those particles are even more evident and numerous under UV and NIR illuminations.

With X-Ray Fluorescence it is possible to asses semi-quantitatively the elements (in air, $Z > 13$) present in the inks. This technique is particularly important for iron gall inks since it is very sensitive

to metals. When an iron gall ink is made with vitriol, several metals can be detected beyond iron: mainly zinc and copper but also traces of manganese. Other elements detected are sulphur (from vitriol) and potassium (mainly from tannins but, in a smaller amount, also from gum arabic). The same elements will be detected in mixed inks made with vitriolic iron gall inks. There are, however, iron-all inks (and mixed inks) made with sources of iron different from vitriol, such as nails, slags, filings or even chunks of pure iron. In these cases, only iron, potassium and traces of manganese (up to 6% of iron) can be detected.

When XRF was applied to other typologies, it also gave some interesting results: for example, carbon inks made with vegetal charcoal are rich in potassium while those made with soot collected from burnt oils have none. In both cases, traces of metals were detected, possibly impurities coming from the metallic instruments used to collect and work the carbonaceous material. As mentioned, tannins are characterized by the presence of potassium, therefore in plant inks and mixed carbon-plant inks this element has been commonly detected. Finally, the squid ink is characterized by the elements chlorine (most likely from sea salt), potassium, sulphur and some metallic impurities (mainly iron and copper). Infrared spectroscopy is used to identify the organic components of the inks: in particular, tannins and binders [8]. The main issue in the application of this technique with portable equipment (especially in DRIFTS but also in ATR-FTIR) is the interference of the writing support that masks the response of the inks. Moreover, inks are inhomogeneous materials and, when applied on a writing support such as sized paper in our case, the various components behave differently. Free tannins tend to penetrate and diffuse in the writing support, while carbon and binders remain on the surface. For this reason, gum arabic (the main binder used in the mock-ups) was often detected, while tannins were extremely difficult to spot as can be seen by comparing the spectra of the same Iron gall ink on absorbent and non-absorbent supports (Fig.1).

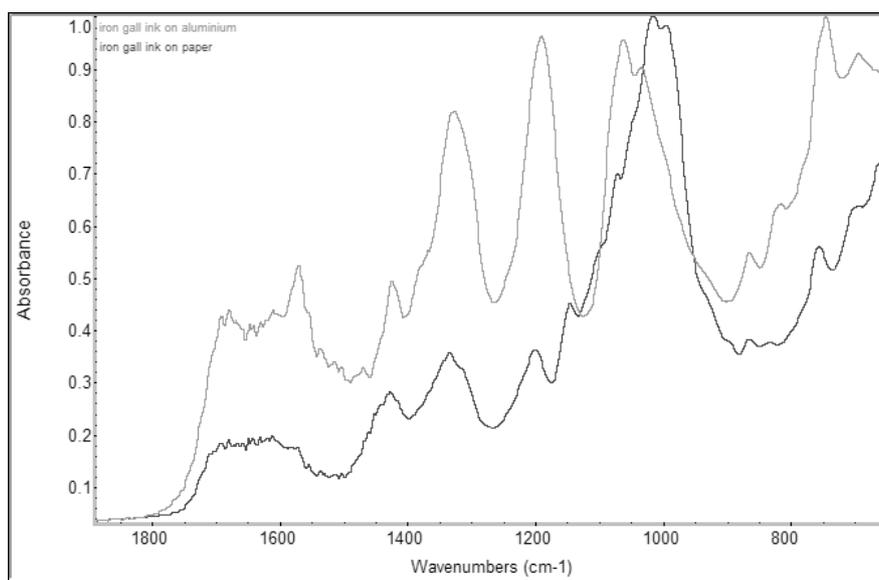


Fig. 1

Raman spectroscopy is considered to be the best method to identify mixed inks due to the possibility of detecting peaks characteristic of carbonaceous materials, of tannins and of the complex iron-gallate. The state of the art is however much more complex than this [9]. The portable instrument used in this study, independently of the laser used, was not able to observe simultaneously the two components on the 5 samples of mixed inks (3 carbon-iron gall, 2 carbon-plant) prepared on different ratios and applied on sized paper: Carbon was detected in three inks where it was the main ingredient (respectively), while the peaks of iron gall inks could be seen only in one of two cases where it was the main compound; tannins in the plant inks and in the mixed carbon-plant inks were never detected. Fluorescence, due to the amylose sizing of the writing support (the most used in Arabic papers), was also an issue experienced during the analysis.

Another set of mixed inks was prepared and applied on glass: in this case the obtained spectra were much clearer and it was possible to observe both components in the sample made of 50% of carbon and 50% of iron gall inks (many thanks go to Olivier Bonnerot who conducted the analysis). Further experiments should test the detection limits of the different components.

The peaks identified with the 785 nm laser on the squid ink's samples are comparable with those mentioned in the literature [10].

Conclusions:

We want to stress again that “one instrumental method is no method”: only the application of multiple techniques ensures a typological identification of inks, as can be seen in this study.

Despite the application of several methods, Mixed inks are still particularly difficult to identify with portable instrument and non-destructive techniques. Currently we are testing other methods, such as SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) and Mass Spectroscopy, although they require micro-sampling.

Writing supports might interfere considerably with the analyses: this is particularly true for the application of DRIFTS and ATR-FTIR but also for Raman spectroscopy, due to the phenomenon of fluorescence in the latter case.

[1] A. Schopen, *Tinten und Tuschen des arabisch-islamischen Mittelalters*, Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 2004

[2] S. Fani, *Le arti del libro secondo le fonti arabe originali. I ricettari arabi per la fabbricazione degli inchiostri (sec. IX-XIII): loro importanza per una corretta valutazione e conservazione del patrimonio manoscritto*, PhD thesis, Napoli: Università L'Orientale, 2013

[3] M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au Moyen Âge (jusq' à 1600)*, Paris: CNRS Éditions, 2003.

[4] M. Levey, *Transaction of the American Philosophical Society*, 52:4 (1962).

[5] L. Raggetti, *Journal of Islamic Manuscripts*, 7:3 (2016), 294-338.

[6] D. James, *Back to the Sources. Biblical and Near Eastern Studies in honour of Dermot Ryan* (1989), 164-191

[7] M. Biddle, *Journal of Islamic Manuscript*, 2:1 (2011), 1-35.

[8] M. Bicchieri et al., *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (2008), 1074–1078.

[9] C. Colini et al., *Manuscript cultures*, 11 (2018) 43-50.

[10] S. Centeno, J. Shamir, *Journal of Molecular Structure*, 873 (2008), 149-159.

PIGMENTBEFUNDE AN FARBIG GEFASSTEN OBJEKTEN DES GRÜNEN GEWÖLBES DRESDEN

SYLVIA HOBLYN¹, CHRISTOPH HERM²

^{1,2}Hochschule für Bildende Künste Dresden, Güntzstraße 34, 01307 Dresden,
¹hoblyn@hfbk-dresden.de, ²herm@hfbk-dresden.de

In der Sammlung des Grünen Gewölbes Dresden befinden sich an zahlreichen Goldschmiedeobjekten und Silberarbeiten der Spätrenaissance und des Barock polychrome Fassungen bzw. Teilfassungen. Die Untersuchung dieser Farbfassungen war Teil des von 2014 bis 2018 am Grünen Gewölbe Dresden laufenden Forschungsprojekts „Goldschmiedekunst des 16. bis 18. Jahrhunderts am Dresdner Hof als Mittel der höfischen Repräsentation“. Begleitend zur kunsthistorischen Bestandserfassung fanden an 40 Objekten umfassende technologische Befundaufnahmen der Farbfassungen statt. 27 dieser Werke wurden naturwissenschaftlich untersucht [1]. Neben zerstörungsfreien Methoden (portable RFA) wurden zu Identifizierung der Pigmente verschiedene mikroinvasive Methoden eingesetzt (Tabelle 1). In den blauen Partien der Objekte kamen verschiedene blaue Pigmente zur Anwendung, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Tabelle 1: Methoden zur Pigmentuntersuchung

Methode	Details
portable Röntgenfluoreszenz (p-RFA)	Thermo Niton XL3 air Ag-Anode 6-50 kV, 100 µA, D = 3/8 mm
Rasterelektronenmikroskopie/ Röntgenspektroskopie (REM/EDX)	Hitachi TM 3000 (15 kV) Bruker-EDX (Quantax 70)
Polarisationsmikroskopie (PLM)	an Streuproben Cargille Melmount ($n_D = 1,662$), Jenavert
Lichtmikroskopie am Querschliff	Einbettung: Araldit 2020 / Technovit 2000LC, Leica DM6000, UV-Fluoreszenz (HBO 100W, Filterblock Leica A)
Fourier-Transform- Infrarotspektroskopie (FTIR)	IR-Mikroskop Hyperion 2000 mit Tensor 27 (Bruker) Proben : Transmission mit Diamantzelle Querschliffe: ATR- Objektiv (Ge-Kristall) 10-100 µm

Lapislazuli

An fünf Objekten wurde Lapislazuli gefunden (Abb. 1), davon 4 in Querschliffen. Die Auswertung von Befunden unter dem Auflichtmikroskop im sichtbaren Licht und UV-Fluoreszenz in Kombination mit REM/EDX ergab, dass es sich um Lapislazuli handelt, der deutliche Anteile an Sodalith enthält.

Sodalith ist bereits am Querschliff an den deutlich orange-rosa fluoreszierenden Partikeln gut erkennbar (Abb. 2).



Abb. 1: Pokal in Gestalt eines Pfau mit Panther Porzellanschnecke (SKD, Grünes Gewölbe Inv.-Nr. III 176) © SKD, Paul Kuchel

Natürlicher Lapislazuli enthält das Mineral Lazurit, welches mit der allgemeinen Formel $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_x\text{Ca}$ beschrieben werden kann und im sichtbaren Licht unter UV-Beleuchtung blau aussieht. Das Mineral Sodalith hat die gleiche Kristallstruktur und die allgemeine Formel $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2\text{Na}_2$ und weist eine deutliche UV-Fluoreszenz auf. Die Unterschiede bezüglich Schwefel und Chorgehalt einzelner Partikel in den entsprechenden Malschichten wurden an den Elementverteilungen für Schwefel und Chlor mit

REM/EDX verifiziert: Die blauen Lazurit-Partikel enthalten deutlich Schwefel, während die rosa fluoreszierenden Sodalith-Partikel deutlich Chlor aufweisen. (Abb. 2 unten)

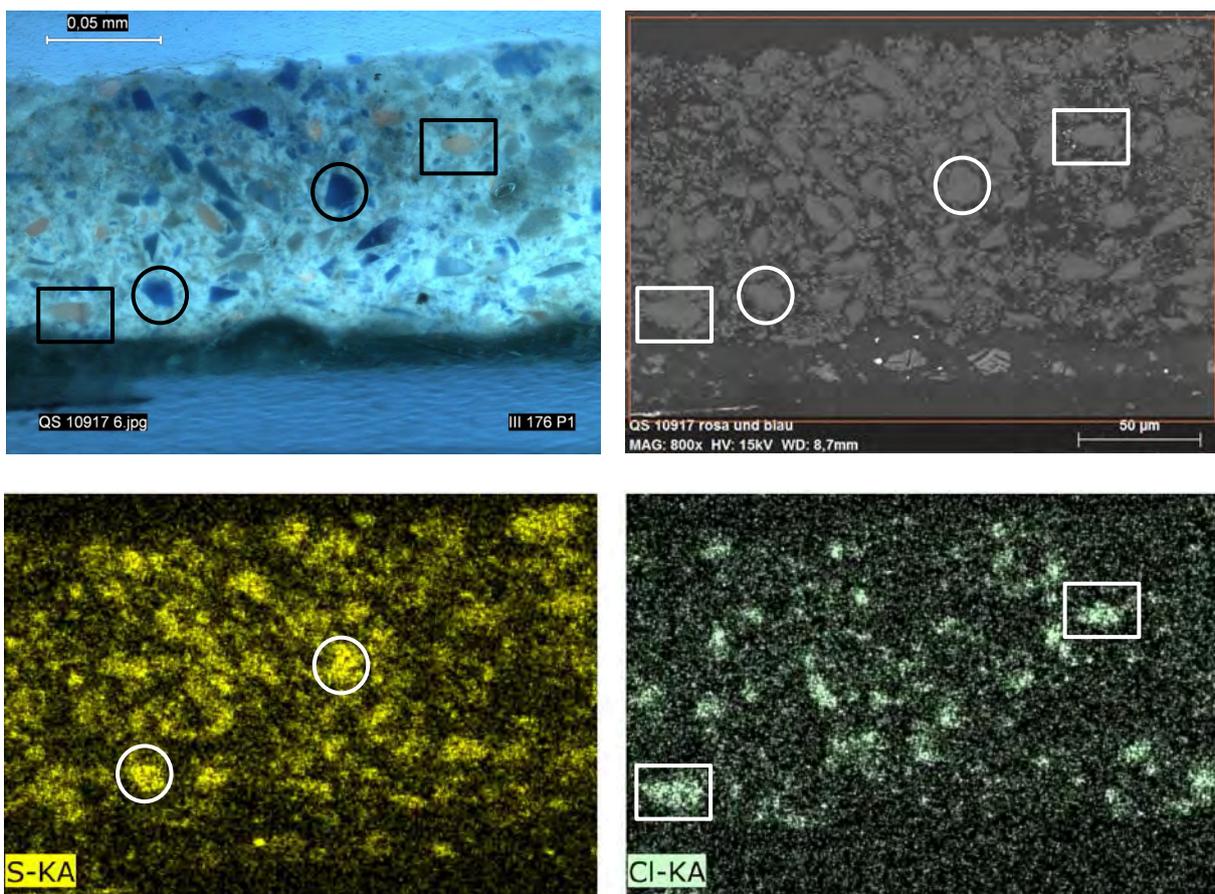


Abb. 2: Pokal in Gestalt eines Pfau mit Panther-Porzellanschnecke (III 176): Querschliffuntersuchung
links oben: mikroskopisches Bild im UV-Auflicht, zwei blaue Partikel zur Orientierung mit einem Kreis markiert und zwei orange-rosa fluoreszierende Partikel mit einem Rechteck markiert
rechts oben: REM-Rückstreuelektronenbild (Partikel in gleicher Weise markiert)
links unten Elementverteilungsbild Schwefel (Partikel in gleicher Weise markiert)
rechts unten: Elementverteilungsbild Chlor (Partikel in gleicher Weise markiert)

Blauer Verditer

An sieben Proben wurde Blauer Verditer, ein künstlich hergestelltes blaues Kupferpigment identifiziert (an einigen davon in einer Mischung mit Smalte). Es entsteht durch Eintragen von Basen (z.B. Calciumcarbonat) in Kupfersalzlösungen bei niedrigen Temperaturen.[2] Chemisch gesehen ist es mit dem natürlichen Mineral Azurit identisch und gehört mit der Formel $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ zu den basischen Kupfercarbonaten wie auch Malachit bzw. künstlich hergestellter Grüner Verditer. Aufgrund seines mäßig hohen Brechungsindex von 1,73 bis 1,84 ist Blauer Verditer noch als Lasurpigment für transluzide Farbschichten geeignet.

In der Infrarot-Spektroskopie ist Blauer Verditer anhand seines charakteristischen Spektrums zu identifizieren, das aber mit dem von natürlichem Azurit identisch ist. Aufgrund der Herstellung durch Fällung unterscheidet sich Blauer Verditer aber in der Teilchenform und -größe von Azurit, sodass vor allem mikroskopische Techniken zur genauen Identifizierung dienlich sind. Schon am Querschliff unter dem Auflichtmikroskop sind die charakteristischen kugeligen Teilchen zu erkennen (Abb. 3).

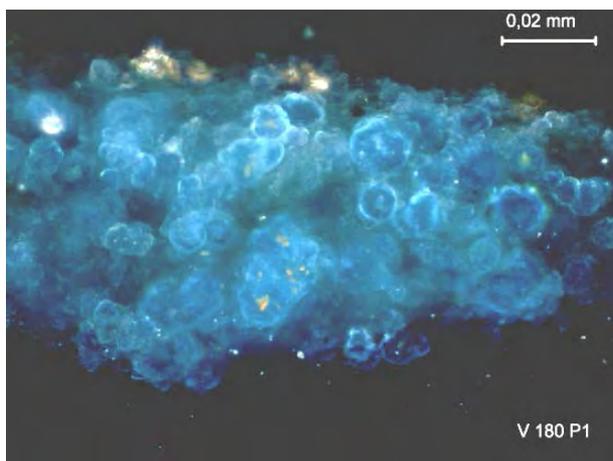


Abb. 3: Querschliff einer blauen Malschichtprobe mit gut erkennbaren kugeligen Aggregaten des Blaupigments
Mikroskopisches Bild im sichtbaren Auflicht
Farbfassung des Deckelpokals mit Bergkristall, SKD,
Grünes Gewölbe, Inv. Nr. V 180

Unter dem PLM zeigt der Blaue Verditer kugelige Aggregate von sehr kleinen Kristalliten. Auch im REM/EDX wurden kugelige Kupferpigment-Teilchen an fünf blau gefassten Objekten gefunden. Die Literaturangabe, dass zur Herstellung von

Blauem Verditer auch Kupfersulfat herangezogen werden kann, erklärt den analysierten Schwefelgehalt in einigen blauen Kupferpigment-Teilchen. Die Verwendung anderer Kupfersalzlösungen könnte grundsätzlich auch den analytisch festgestellten Chlorgehalt in solchen Teilchen erklären. Die Verwendung von Blauem Verditer ist seit dem 17. Jh. analytisch nachgewiesen. Auch die Kombination mit Smalte - wie hier in drei Proben gefunden - ist für das 17. und 18. Jh. belegt. [2] Allerdings kommt auf den gefassten Pokalen auch reiner Blauer Verditer vor, sodass man nicht von einem solchen vorbereiteten Pigmentgemisch ausgehen kann.

Preußisch Blau

Für das Anfang des 18. Jahrhunderts aufkommende Preußischblau sind verschiedene Herstellungsverfahren belegt [3]. Kennzeichen der frühen Art des Pigments, das nach dem ersten bekannten Rezept von 1724 hergestellt wurde und das die Zugabe von Alaun (Kaliumaluminiumsulfat) erforderte, ist der Gehalt an Aluminiumhydroxid, an das die farbgebende

Verbindung Eisen(III)hexacyanoferrat(II) adsorbiert ist. Diese Form des Pigments ist im Mikroskop an relativ großen, kantigen Partikeln zu erkennen. Spätestens Mitte des 18. Jahrhunderts kam eine weitere Herstellungsart auf, bei der Alaun keine Rolle mehr spielte. Folglich enthält das dabei entstehende, tiefer gefärbte Pigment kein Aluminium. Preußischblau wurde in zwei Proben gefunden. Am Nautiluspokal mit Indianer als Schafffigur (III 159) konnte die jüngere Form ohne Substrat festgestellt werden. Am Bergkristallkübel (V 259) hingegen fanden sich Hinweise auf die frühe, wahrscheinlich mit Alaun verlackte Form.

Schlussfolgerungen

Es konnten in den Farbfassungen der Gold- und Silberobjekte speziell zusammengesetzte Pigmente bzw. Mischungen gefunden werden, die an mehreren Objekten vorkommen. Diese ergaben Hinweise zur zeitlichen Einordnung der Farbfassungen, die zum Teil aus der Zeit von Hofjuwelier Johann Heinrich Köhler (Überarbeitung von 164 Objekten im Jahr 1724), aber auch aus späteren Überarbeitungen stammen können. Eine Rechnung von Köhler (1724) erwähnt „mit bunden Farben eingelaßen“. So handelt es sich bei den Malschichten, die Lapislazuli und Sodalith enthalten, um die Originalfassungen. Bei den Malschichten, die Blauen Verditer (oft in Ausmischung mit Smalte) enthalten, handelt es sich um Überarbeitungen durch Köhler in Dresden. Ob die gefundene frühe Form des Preußisch Blau ein Hinweis auf die Überarbeitungen durch Köhler ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Der Sodalith-Gehalt im Lapislazuli erscheint grundsätzlich geeignet, verschiedene Typen dieses Pigments zu unterscheiden. Dazu sollte bei zukünftigen Analysen von Farbschichten aus Kunstwerken besonderes Augenmerk auf diese Minerale gelegt werden, etwa mit den hier angewendeten Analysetechniken. Die Provenienz aus verschiedenen Lagerstätten könnte unter Umständen durch Vergleich mit entsprechenden Mineralen aufgeklärt werden.

Literatur

- [1] Ulrike Weinhold, Theresa Witting (Hg.): Natürlich bemalt, Farbfassungen auf Goldschmiedearbeiten des 16. bis 18. Jahrhunderts am Dresdner Hof, Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Dresden (2018)
- [2] Rutherford J. Gettens, Elisabeth West Fitzhugh: Azurite and Blue Verditer, in: Ashok Roy (Hg.); Artists' Pigments, Bd. 2, Washington / Oxford (1993), S.31
- [3] Frank S. Walsh: Particle Characteristica of Prussian Blue in an Historical Oil Paint; Journal of the American Institute for Conservation, Bd. 27 (1988), S. 55-63

"© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>"

**COLORANTS, BINDERS, POLYMERS, ADDITIVES, RAW MATERIALS, ETC. –
MATERIALS COLLECTION FROM THE 19TH AND 20TH CENTURIES:
A DATABASE INCLUDING MATERIAL INFORMATION AND SPECTRAL DATA**

DUBRAVKA JEMBRIH-SIMBÜRGER¹, EMANUEL WENGER², MANFRED
SCHREINER¹

¹*Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna, Schillerplatz 3, 1010
Vienna, Austria, d.jembrih@akbild.ac.at; m.schreiner@akbild.ac.at*

²*Institute for Medieval Research, Austrian Academy of Sciences, Hollandstraße 11+13, 1020 Vienna,
Austria, emanuel.wenger@oeaw.ac.at*

The materials collection at the Institute of Science and Technology in Art at the Academy (ISTA) of Fine Arts Vienna is dated between the 19th and 20th century. The main part of the materials comes from the collection of the Institute of Materials Technology and Product Management of the Wirtschaftsuniversität Wien (Vienna University of Economics and Business). Material samples are combined in a very heterogeneous way regarding origin and age. Different types of containers and vessels, as well as different label systems and altered numbering, suggest that the samples of the collection are from various sources. Around 400 inorganic pigments, about 800 synthetic organic pigments and dyes as well as about 490 organic binders (natural and synthetic resins), polymers, additives, metal soaps, different raw materials, etc. are included in our collection. However, parts of the color and binder samples may have been used for art works. Also, there are materials produced only for the industrial sector or other purposes, e.g., many of the dyes were used in textile industry or as staining reagents for biomedical applications. Paint tube colors or ready-to-use pigment-binder mixtures are not in the collection.

As such collections are very valuable sources as reference materials, scientific studies have been carried out so far on the pigment part of the collection for using the results in the field of heritage science. The knowledge about materials applied in art opens possibilities not only for dating but also for identifying the potential degradation mechanisms, thus developing preventive and appropriate conservation concepts, to preserve art objects for the future generations.

Within a broad project [1-4], a Microsoft Access® database has been compiled first with the extensive material information (e.g. inventory number, name, origin, material type, type of container, etc.), as shown in Fig. 1a. In a second step, the multi-analytical approach was undertaken on the colorant part of the collection (Fig. 1b and 1c). Therefore, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), μ -

Raman spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) analyses were employed for the identification and characterization of pigments and dyes and to get reference spectra which can support the analyses of artworks or unknown samples. All spectral information gained on the colorants (e.g. crystallographic structure, main components, trace elements, spectra in jpg-Format, etc.) is updated in the Microsoft Access® database. Furthermore, FTIR and Raman reference spectra were implemented into the internal software databases and can be searched during/after the measurements on these instruments.

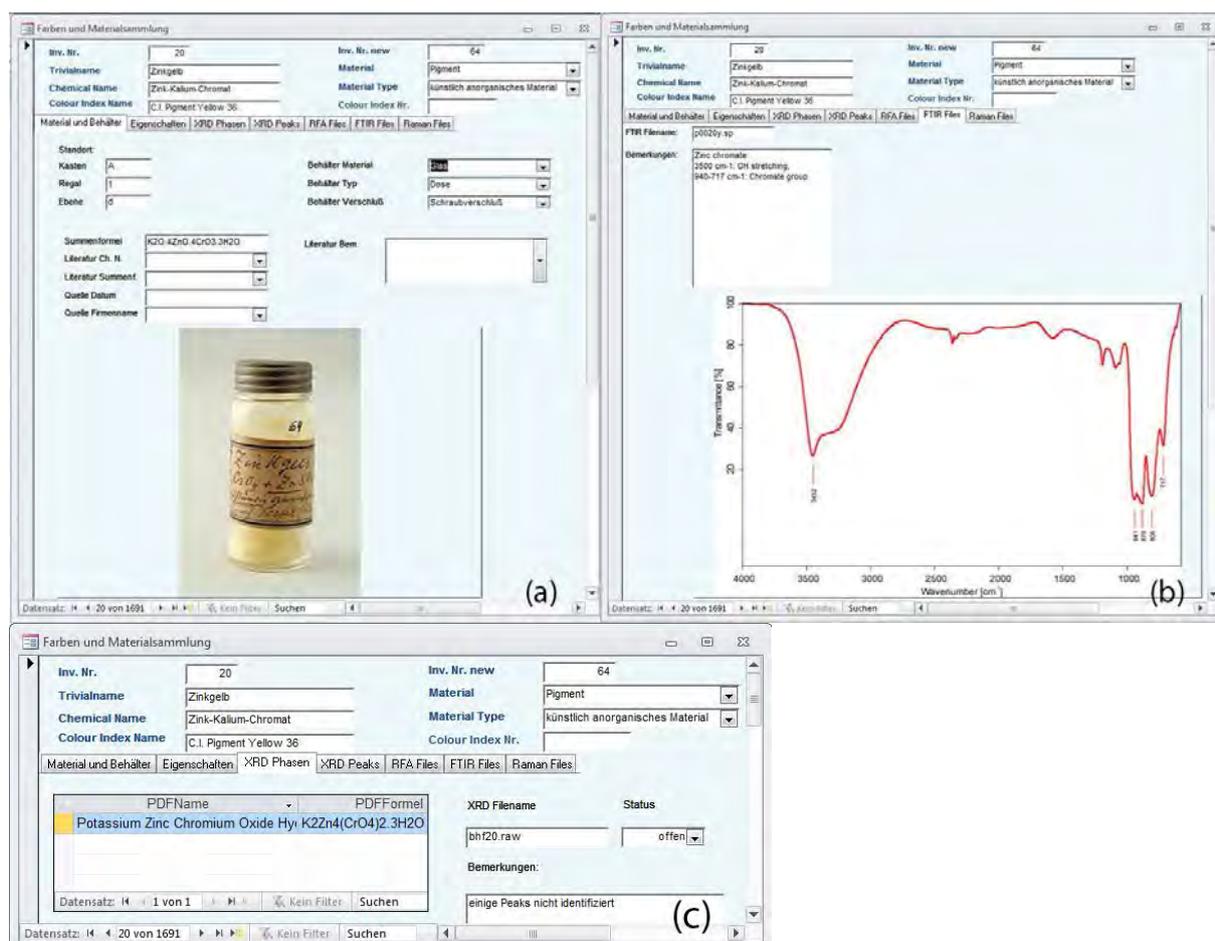


Fig.1: Example of a search query for zinc yellow in the ISTA Microsoft Access® database containing e.g., the general information about the colorant (a), the corresponding FTIR spectrum with the characteristic absorption bands (b), and the results of XRD analysis.

Currently, the Access® database is transferred into a web-enabled database which will provide the collected information to the interested audience and will give the possibility to get access to all the data easily. The web-enabled database is implemented in MySQL, which is a widely used open source relational database management system. The open source scripting language PHP, which works hand in hand with the MySQL database, is used for the generation of the dynamic webpages and the database queries. In addition to the general information about samples, also analytical results (spectra & interpretation of the analytical data), including measuring parameters will be available. In the web-

enabled database, the materials can be searched by the following tasks: trivial name, chemical name, pigment, dye, binder, color, inorganic/organic, company/supplier (Fig. 2). The option “detailed search” will also be included to give the possibility for the specific or selective search, e.g. concerning Color Index No., XRF, FTIR, and Raman spectra as well as XRD data. The website has been designed in a way that it can be easily extended to a portal to similar external pigment databases which are online.

Fig.2: Query mask of the web-enabled database.

Literatur

- [1] B. Hochleitner, M. Schreiner, M. Mantler: *Historische Pigmente: Identifizierung und Charakterisierung einer Pigmentsammlung zur Erstellung einer Datenbank*. Zeitschrift für Kunsttechnologie 17/2 (2003) 294-304.
- [2] B. Hochleitner, V. Desnica, M. Mantler, M. Schreiner: *Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database*. Spectrochimica Acta, Part B 58 (2003) 641-649.
- [3] A. Schäning, K. Varmuza, M. Schreiner: *Synthetische organische Farbstoffe aus einer technologischen Materialsammlung des 19./20. Jahrhunderts: Identifizierung, Klassifizierung und ihre Verwendung in Künstlerfarben*. In: G. Bast, F. Bettel, B. Hollendonner (Hrsg.): *Uni*vers – Junge Forschung in Wissenschaft und Kunst*, Springer-Verlag Edition Angewandte (2010) 237-253.
- [4] A. Schäning, M. Schreiner: *Synthetische organische Farbstoffe aus der Materialsammlung des INTK an der Akademie der bildenden Künste Wien: Identifizierung, Klassifizierung und ihre Verwendung in Künstlerfarben*. Österreichischer Restauratorenverband, Journal no.3 (2010) 36-42.
- [5] CAMEO Materials database, http://cameo.mfa.org/wiki/Category:Materials_database (last access July 22, 2019).

A MULTI-ANALYTICAL APPROACH FOR STUDYING THE STABILITY OF MODERN PAINTS EXPOSED TO OUTDOOR AND INDOOR CONDITIONS

VALENTINA PINTUS, MANFRED SCHREINER

Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna, Schillerplatz 3, A-1010 Vienna, Austria, v.pintus@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at

Modern paints are partially composed of binding media based on synthetic organic materials such as acrylics, alkyds and polyvinyl acetate. Generally, when exposed to light and higher temperature, these materials are prone to deterioration by interacting with oxygen, which rips off electrons from the polymer chain, causing the break-down of their chemical bonds leading to smaller molecules, and the formation of degradation products. This process is usually displayed as brittleness, cracking, dripping, etc., of the material thus compromising the integrity of the art object. In order to preserve modern and contemporary art, it is important to understand the chemical behaviour of these synthetic organic materials when exposed to different light sources, such as sunlight found in outdoor conditions, as well as Light Emitting Diode (LED) now widely used in museums. For such studies a multi-analytical approach based on reactive (THM-GC/MS) and non-reactive pyrolysis – gas chromatography / mass spectrometry (Py-GC/MS in the single and double-shot mode), Fourier transform infrared spectroscopy in attenuated total reflection mode (FTIR-ATR), and colour measurements, was employed. These scientific techniques were used to investigate the stability of two types of acrylic binding media as well as alkyd and polyvinyl acetate (PVAc) to accelerated artificial sunlight ageing for reproducing outdoor conditions. On the other hand, for simulating indoor conditions such as those found in museums and galleries three different types of illumination were chosen: two newly developed LED-lighting systems – one based on a short wavelength blue LED (420 nm – LED-A) and the other one on a long wavelength blue LED (460 nm – LED-B) – and a halogen lamp. Paints using an acrylic, alkyd binder type as well as one using a linseed oil binding medium were exposed to these 3 types of illumination. Particular attention was also paid to the influence of inorganic pigments on the photo-oxidative stability of the binding media. For this purpose, the binders in their pure form as well as mixed with different inorganic pigments such as cadmium yellow (PY37), cadmium red (PR108), hydrated chromium oxide green (PG18), ultramarine blue (PB29) were investigated for indoor ageing studies (Figure 1). Additionally, those and titanium white (anatase and rutile – both PW6), raw umber Cyprus (PBr8), and ivory black (PBk9) were analyzed before and after exposure to ageing for different periods of time for outdoor ageing studies.

The obtained results showed that the effects of ageing were more pronounced for the samples exposed to accelerated artificial sunlight conditions. Preliminary macroscopic observations of the paint samples revealed that the samples outdoor aged changed slightly in color and in opacity. Additionally, by

scraping samples from the aged films for analysis, it was observed that they had become more fragile and brittle compared to unaged samples. These changes in their macroscopic properties can be considered characteristic for outdoor ageing and can be related to their chemical changes as found by the multi-analytical approach.



Figure 1: Self-made samples as this paint film used for the indoor ageing studies.

Double-shot Py-GC/MS photo-oxidation of the acrylics revealed the formation of oligomers even during the thermal desorption first step and in a decrease of the EA and *n*BA main monomers in the pyrolysis second step (Figure 2), while FTIR-ATR analysis allowed the detection of lactones and acidic oxidation formed species [1-2].

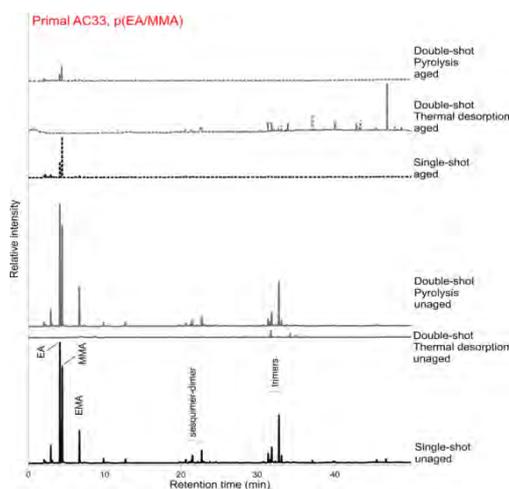


Figure 2: Overall pyrograms of Primal AC33 p(EA/MMA) acrylic binder showing the comparison between the unaged sample analysed in single-shot and double-shot modes and the outdoor aged sample analysed in single-shot and in double-shot modes.

Concerning the aged alkyd samples, a decrease of unsaturated fatty acids (e.g. oleic (C18:1) and linoleic acid (C18:2)) and an increase of saturated dicarboxylic acids (e.g. azelaic acid (2C9:0) and suberic acid (2C8:0)) were detected by double-shot Py-GC/MS, THM-GC/MS [1,3] (Figure 3a). This

change in the alkyd chemical stability could be also determined by FTIR-ATR as a slight decrease in absorption in the asymmetric and symmetric (C-H)CH₂ stretching at 2,926 and 2,855 cm⁻¹, broadening of C=O carbonyl band between 1,600 and 1,710 cm⁻¹, and absorption variation of the CH₃ at 1,451 cm⁻¹ to CH₂ at 1,465 cm⁻¹ [1] (Figure 3b).

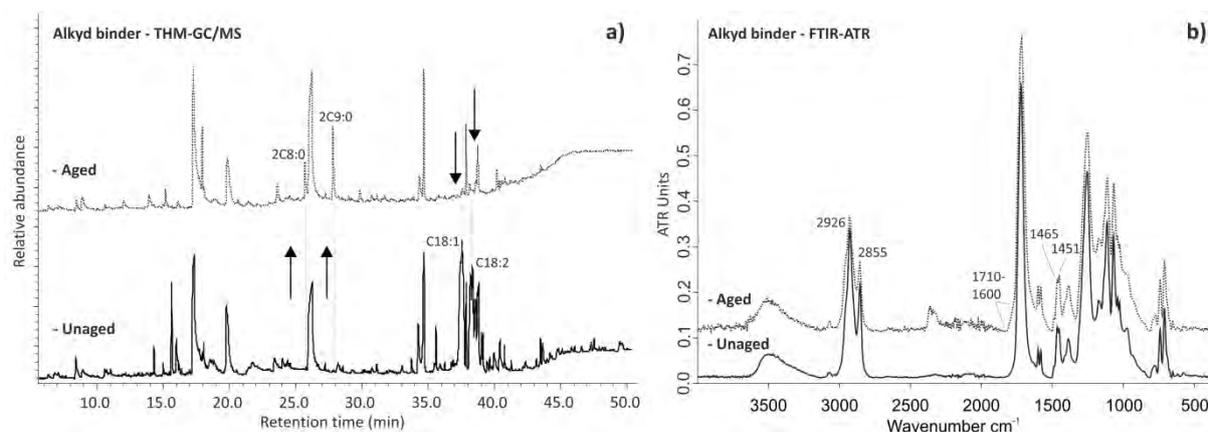


Figure 3: a) THM-GC/MS pyrograms and b) FTIR-ATR spectra of unaged and outdoor aged alkyd binder.

On the other hand, the aged PVAc displayed an increase of free acetic acid by double-shot Py-GC/MS and broadening of its carbonyl peak by FTIR-ATR (data not shown) [1,4]. All of those detected differences together with the greatest shift of the color coordinates were more prominent for the ultramarine blue-based samples [1], demonstrating its photo-catalytic effect.

Similarly, but to a lesser extent, the indoor lighting ageing studies showed that the most sensitive samples were those mixed with the ultramarine blue pigment particularly when exposed under the halogen lamp. The color measurements revealed that the calculated averaged total color change (ΔE^* of CIELAB color system) corresponded after 5000 hours of exposure for example to 1.38 with a standard deviation (SD) of 0.36 for the alkyd binder mixed with ultramarine blue, whereas the unit 1 is considered as the general limit of perceptibility in the CIELAB space. On the other hand a ΔE^* of 0.61 with a SD of 0.05 and a ΔE^* of 0.90 with a SD of 0.24 were determined on the LED-A and LED-B aged samples, respectively. The two different used LED systems influenced the stability of the paints only slightly and no severe changes were recorded. More precisely, the LED system with the short blue wavelength with a maximum peak at 420 nm (LED-A) caused faster photo-oxidation reactions on the organic binders of the specimens, while the LED system with the longer blue wavelength at 460 nm (LED-B) was generally harmless towards the investigated samples. For instance, a ΔE^* of 0.90 with a SD of 0.24 and a ΔE^* of 0.61 with a SD of 0.05 were determined on the LED-A and LED-B aged alkyd-ultramarine blue samples, respectively. Generally no strong and severe degradation reactions were detected in the exposed indoor paint samples by all considered scientific techniques, thus highlighting the limited effect of the LED lighting systems on paint colours. For instance, Figure 4 shows a comparison between the FTIR-ATR spectra recorded on the unaged alkyd binder and the

LEDs (A = 420 nm, B = 460 nm) and halogen lights aged sample, in which no relevant differences are highlighted.

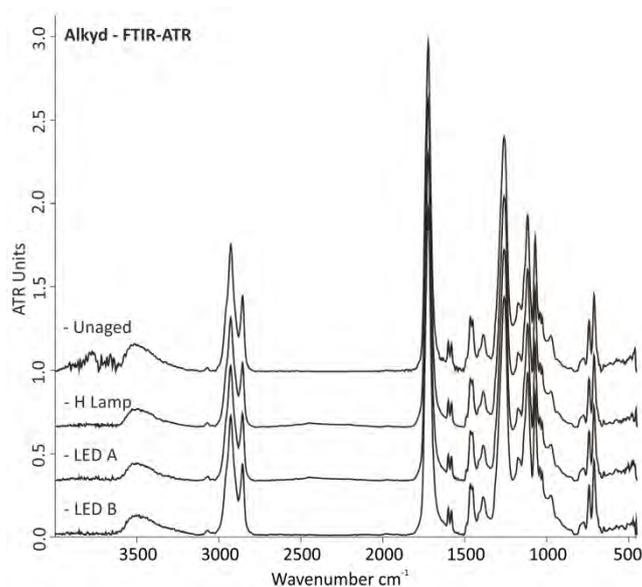


Figure 4: FTIR-ATR spectra of the unaged and aged alkyd binder exposed for 5000 hours to the halogen lamp (H Lamp), LED system with the shorter (LED-A = 420 nm) and longer (LED-B = 460 nm) blue wavelength.

This work demonstrated the sensitivity of certain modern paints to light found in outdoor conditions such as sunlight in contrast to the harmless effect of LED lighting systems nowadays found in an increasing number of applications in museums and galleries. The results obtained by a multi-analytical approach were able to explain that sensitivity through chemical changes caused by photo-oxidation reactions, which were mainly detected in the binding media used for the paint samples. Particularly, the Py-GC/MS technique, especially the double-shot mode, proved to be suitable for the photo-oxidative ageing studies of synthetic organic binders, whereas the FTIR-ATR method and colour measurements provided useful information about the influence of inorganic pigments on the light stability of the analysed binding media.

- [1] Pintus V., Wei S., Schreiner M., “Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments”. *Microchemical Journal*, 2016, 124:949-961.
 [2] Pintus V., Schreiner M., “Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process”. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(9):2961-2976.
 [3] Wei S., Pintus V., Schreiner M., “A comparison study of alkyd resin used in art works by Py-GC/MS and GC/MS: the influence of aging”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104:441-447.
 [4] Wei S., Pintus V., Schreiner M., “Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py-GC/MS”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 97:158-163.

**DAS DEUTSCHE FARBENBUCH (1925) AND THE ATTEMPTS OF
ESTABLISHING A NORMALFARBENSKALA IN GERMANY –
SYNTHETIC ORGANIC PIGMENTS FINDINGS BY RAMAN AND SURFACE
ENHANCED RAMAN SPECTROSCOPY**

CLARIMMA SESSA¹, HEIKE STEGE², CHRISTOPH STEUER²

¹*Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft, Technische Universität München, Oettingenstr. 15, clarimma.sessa@tum.de*

²*Doerner Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen, Barer Str. 29, 80799 München, heike.stege@doernerinstitut.pinakothek.de*

Introduction

The identification of Synthetic Organic Pigments (SOPs) on artworks is a useful piece of information to accomplish our understanding on the significant „pigment turn“ in modern times, to address preventive conservation, restoration as well as authentication issues. Especially, the early period of introduction of many newly developed coal-tar dyes in artists' paints during the late 19th and first half of the 20th century is extremely complex, dynamic, with variable terminologies and therefore impossible to comprehend from written sources alone. Here, the analytical identification of synthetic dyes and SOPs on historical reference materials, first of all well-dated commercial colour charts of various artists' paints brands as they are part of books or other realia, significantly helps to gradually fill this gap. A worthwhile subject of study was here *Das Deutsche Farbenbuch* by Heinrich Trillich (1923-26) containing various colour charts of German artists' paint manufacturers.

Aim and background of „Das Deutsche Farbenbuch“

The book is a result of the long-term activities of the “*Deutsche Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren*” (DGzBrM), which aimed establish quality assurance and correct denotation standards for commercial paints of all kinds as well as to fight against “*Farbenschwindel*” (paint deception) as presumption for solid painting technique and permanence. It was published by the chemist and paint producer Heinrich Trillich in 3 parts between 1923 and 1926, the second part (1925) was dedicated to artists' paints (TRILLICH 1925). Since 1884/85 already, the DGzBrM attempted to establish a “*Normalfarbenskala*”, e.g. a fixed choice of approved pigments for artists' paints that became a quality brand of the society and was also included in the *Deutsches Farbenbuch*. The purpose and scope of the book was strongly debated over a long period, in 1921 Max Doerner declared

the concept of the DFB – aiming to cover all kinds of commercial paints - as too broad and the *Normalfarbenskala* a dead-end. From today's point of view, indeed the DGzBrM did not manage to catch up appropriately with the actual developments of the pigment industry, especially with respect to the introduction of numerous and ever improving coal-tar colourants. Due to lacking long-term experiences, the DFB still advised generally - with the exception of synthetic alizarin lakes - against coal-tar colours and their suitability as *Normalfarben* because of their lack of fastness to light and/or stability in mixtures with other materials (e.g. zinc white).

The DFB contains 16 colour charts of several German paint companies, the majority of them being commercial brands of artists' water, tempera and oil colours (Redeker & Hennis A.-G., Dr. Schoenfeld & Co., Pelikan Günther Wagner, Vereinigte Farben- und Lackfabriken vorm. Finster & Meister, Herrmann Neisch & Co., G. Siegle & Co., H. Schmincke & Co.) (Fig.1). They reflect the “true” commercial situation on the paint market at the year 1925 and therefore add to a more realistic view on artists's materials in this significant period of “pigment turn”.



Fig. 1: Cover of *Das Deutsche Farbenbuch*, part II (1925) and ten selected colour charts.

Analytical approach and extent

More than 80 different hues of 11 artists' colour charts, which were chosen to be likely candidates for the presence of SOPs were analysed non- or minimally invasive by μ XRF (Bruker M6 Jetstream, 100 μ m spot size, 100sec, with helium purging), in-situ Raman spectrometry (Horiba XPlora microscope with reflecting arm and 10x objective, 3 excitation wavelengths 532, 638 and 785 nm) and Surface Enhanced Raman spectroscopy, SERS with HF sample treatment (for details of the method see SESSA et al. 2018).

Summary of findings

Surprisingly, not less than 18 different synthetic (and also some natural) organic pigments, lakes and dyes were identified by Raman and SERS belonging to seven different chemical classes, often present in mixtures (Table 1).

Table 1. List of the chemical classes, the identified pigments and dyes and the type of artists' colours in which they were found.

Chemical class	Pigments/Dyes	Water colours	Tempera colours	Oil colours
Anthraquinone	Alizarine-based lakes, Carminic acid-based lakes, PV5	✓	-	-
Azo – β -naphthols	PR1, PR3, PR4, PR40, PR49	-	✓	✓
Azo – Mono azo	PR54, PR57	✓	-	✓
Nitroso	AG1/PG12	✓	-	-
Triarylcarbonium	BV1/PV3, BV2	✓	✓	✓
Xanthene	BV10/PV1 or PV2, AR87/PR90, AR51/PR172	✓	✓	.-
Azine	BR5	-	-	✓
Others	indigo	✓	-	-

We recently published two comprehensive studies regarding the history and the chemistry of β -naphthols pigments and lakes (NEUGEBAUER/SESSA *et al.* 2018) as well about the almost forgotten nitroso colourants, namely Acid Green 1 and the corresponding lake Pigment Green 12 (NEUGEBAUER/SESSA *et al.* 2019).

The denotations/labels of the commercial colours usually did not give reliable clue on the pigment composition. Some of the identified dyes and SOPs are up to now scarcely or not reported in artists' paints (compare e.g. FUX 2014) showing the necessity of further undertaking similar analytical studies. The identified organic colourants have mainly poor to fair, only sometimes good fastness to light and also solvents according to modern standards, making evident that works of art from this period shall be treated (active or preventive) with special conservational care.

The study also demonstrated the complementarity of both Normal Raman and SERS approaches for the comprehensive characterization of complex SOP mixtures, but also the necessity of building more comprehensive SERS databases.

Outlook

Complementary minimal-invasive μ ATR-FTIR and UPLC analyses are currently under way in cooperation with the University of Bologna and the RCE Amsterdam focussing on selected colours which remained unidentified so far. A full publication of the results is in preparation and it will be submitted to the open access journal *Heritage Science*.

Acknowledgements

This research work was generously supported by the EU H2020 Integrated Platform for the European Research Infrastructure On Cultural Heritage IPERION CH within Task 7.2 Diagnostic of material changes in organic materials in Cultural Heritage.

FUX 2014

A. Fux, Zur Verwendung synthetisch organischer Pigmente in der Kunst des 20. Jahrhunderts, Masterarbeit, FH Bern, 2014.

NEUGEBAUER/SESSA et al. 2018

W. Neugebauer/ C. Sessa, H. Stege and C. Steuer. A comprehensive study into the early history of β -Naphthol pigments – from synthesis to paint application. Part I/Part II, Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung, Heft 1 and 2 (2018), pp.11-128/pp. 233-258

NEUGEBAUER/SESSA et al. 2019

W. Neugebauer, C. Sessa, C. Steuer, T. Allscher and H. Stege, Naphthol Green – forgotten artists' pigment of the early 20th century. History, chemistry and analytical identification. Journal of Cultural Her. 36 (2019), pp. 153-165.

TRILLICH 1925

H. Trillich, Das Deutsche Farbenbuch, II. Teil Die Künstler-Farb- und Malmittel, Verlag B. Heller, München, 1925.

SESSA et al. 2018

Sessa et.al, Towards Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) spectra database for synthetic organic colourants in cultural heritage. The effect of using different metal substrates on the spectra. Microchem. J. 138 (2018), pp. 209–225.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**„ICH WILL SO GERNE DASS MEIN WERK AUS DEM
MATERIAL HERVORWACHSE...“**

KUNSTTECHNOLOGISCHE FORSCHUNGEN ZUM WERK EMIL NOLDES

HEIKE STEGE¹, JEANINE WALCHER¹, IRENE GLANZER¹, OLIVER KASE¹,
ASTRID BECKER², HANNA KIRST², CHRISTIAN RING²,
SILVIA CASTRO³, HEIKE SCHREIBER³, KARIN SCHICK³,
OLIVER HAHN⁴, SEBASTIAN BOSCH⁴, IVO MOHRMANN⁵, KERSTIN RIBE⁵

¹*Doerner Institut, Barer Str. 29, 80799 München, heike.stege@doernerinstitut.pinakothek.de*

²*Stiftung Seebüll Ada und Emil Nolde, Seebüll 31, 25927 Neukirchen*

³*Hamburger Kunsthalle, Glockengießerwall 5, 20095 Hamburg*

⁴*Universität Hamburg, Warburgstr. 26, 20354 Hamburg*

⁵*Hochschule für Bildende Künste Dresden, Güntzstr. 34, 01307 Dresden*

Zwischen 2018 und 2021 widmet sich ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderlinie „Die Sprache der Objekte“ gefördertes Verbundprojekt der Maltechnik und den Künstlermaterialien des Expressionisten Emil Nolde. Partner des multidisziplinären Forschungsvorhabens sind das *Doerner Institut der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen* (Verbundkoordination: H. Stege), die *Stiftung Seebüll Ada und Emil Nolde* und die *Hamburger Kunsthalle* in Kooperation mit der *Universität Hamburg* und der *Hochschule der Bildenden Künste Dresden*.

Emil Nolde (eigentlich Hans Emil Hansen, 1867–1956) zählt zu den bekanntesten und wichtigsten Vertretern des deutschen Expressionismus (Abb. 1, 2). Er gilt als Meister der Farbe, der mit ihren vielfältigen Ausdrucksmöglichkeiten zu spielen wusste. Unter den farbstarken Expressionisten sticht der Künstler mit der Radikalität und Leuchtkraft seines Kolorits strahlend hervor. Berühmt für seine farbgewaltigen Blumenbilder und Landschaften, sah er sich selbst als Figurenmaler und schuf religiöse Bilder sowie Grotesken. Sein Werk umfasst 1356 Gemälde (URBAN 1987/1990) und etwa 10.000 Papierarbeiten. Die Nolde Stiftung Seebüll beherbergt als Nachlassverwalterin am ehemaligen Wohn- und Arbeitsort des Künstlers die umfangreichste Sammlung von Werken Noldes, zugleich ein etwa 25.000 Dokumente und Realia umfassendes Archiv. Durch eine maltechnische Auswertung des Künstlerarchivs und des Ateliernachlasses sowie umfangreiche technologische, bildgebende und

materialanalytische Untersuchungen an gut 40 Gemälden aller Werkphasen aus den Sammlungen aller beteiligter Häuser werden erstmals Arbeitsweise und Künstlermaterialien Emil Noldes erforscht.

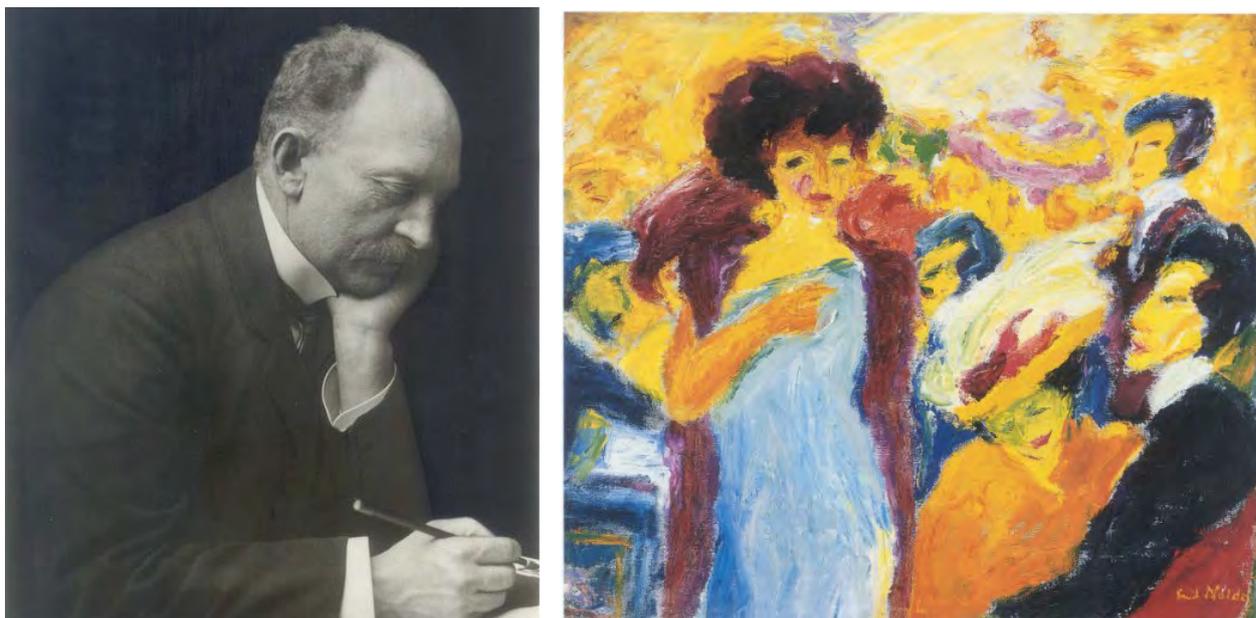


Abb. 1, links: Emil Nolde, 1909, Foto: Minya Diez-Dührkoop, © Nolde Stiftung Seebüll.

Abb. 2, rechts: Emil Nolde, *Gesellschaft*, 1911, auf Leinwand, 91,5 x 106 cm, Nolde Stiftung Seebüll, © Nolde Stiftung Seebüll.

Ziel des Projektes ist es, die umfangreiche kunsthistorische Forschung um die bisher noch unbekannteste kunsttechnologische Perspektive zu Werkprozessen, der Farbwahl oder zeitlicher Entwicklungen im Laufe von Noldes langem Künstlerleben zu erweitern. Neben Makro- und Stereomikroskopie sowie digitaler Radiographie und Infrarotreflektographie wird dabei das Makro-RFA-Imaging, UV/VIS-Spektrometrie, Raman-Sonde und DRIFTS für zerstörungsfreie in-situ Analysen eingesetzt. In Ergänzung dazu werden auch Farbproben für detaillierte Pigment- und auch Bindemittelanalysen entnommen und mit diversen Labormethoden (REM/EDX, GC/MS, FTIR-Imaging, Raman-Mikroskopie, ASA u.a.) untersucht.

Bislang wurden bereits 11 Gemälde in München und Hamburg ganz oder teilweise kunsttechnologisch, bildgebend und pigmentanalytisch untersucht. Weit über 100 Bilder wurden außerdem in Seebüll einer technologischen Kurzbefundung unterzogen. Als interessantes Schwerpunktthema der maltechnologischen Perspektive kristallisierte sich dabei Noldes häufiges Arbeiten auf farbigen Grundierungen heraus. Die wohl i.d.R. kreidebasierten Grundierungen in Weiß, Blau, Grün, Grau und sogar Schwarz trugen Nolde, seine Frau Ada oder andere Gehilfen über die gesamte Schaffenszeit des Künstlers dünn auf dem zumeist textilen Bildträger auf. Diese Vielfarbigkeit des Grundes ist bei anderen deutschen Expressionisten wie Ernst-Ludwig Kirchner oder Max Pechstein nicht zu finden.

Ein weiterer Forschungsansatz ist die Tatsache, dass Nolde zahlreiche Werke in seinem Besitz Jahre später nochmals überarbeitete. Der Umfang und die Art dieser erneuten, zweiten „Werkgenese“ sind

bisher nur in Ansätzen bekannt und bedürfen einer genauen systematischen Klärung. Für das 1927 entstandene und 1943 überarbeitete *Moor* scheint es beispielsweise, dass Nolde mit dünnen Farbaufträgen lediglich die Farbigkeit, nicht jedoch die Komposition änderte.

Im maltechnischen Fokus steht auch die noch ungeklärte Frage, mit welchen Verfahren Nolde Bildkompositionen von Vorstudien oder Aquarellvorlagen auf die Leinwand übertrug. Für das Spätwerk *Freundinnen* konnte beispielsweise im Infrarot ein Konstruktionsnetz und mittels RFA-Imaging eine Titanweiß enthaltende Unterzeichnung (wohl Stift) sichtbar gemacht werden (Abb. 3).

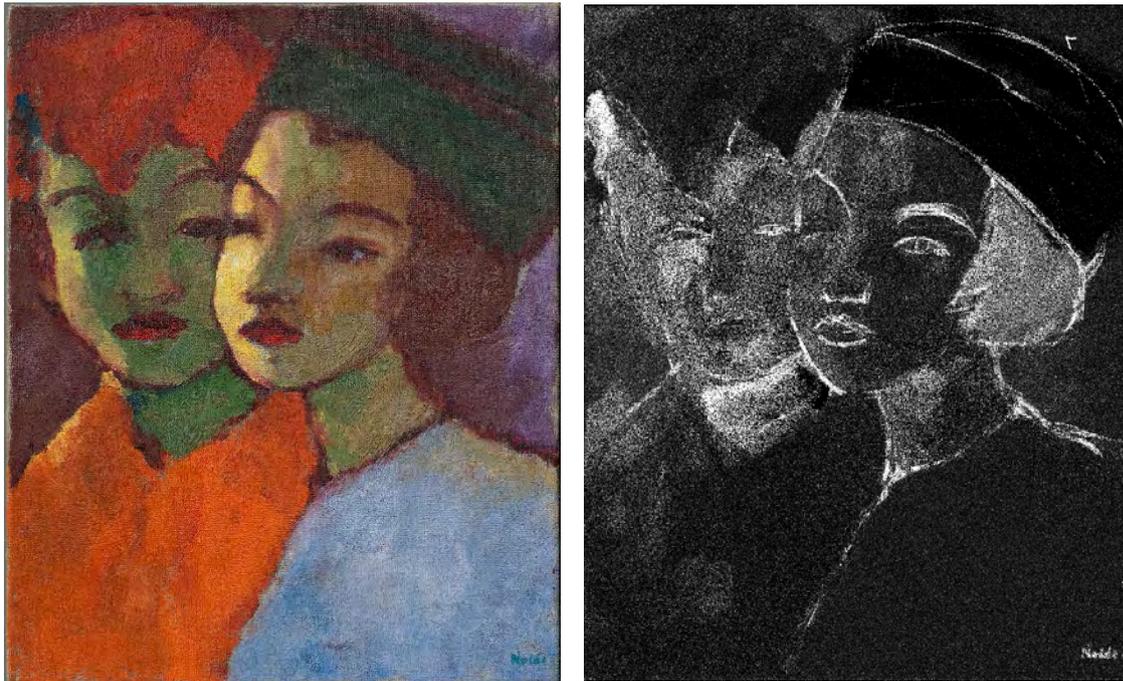


Abb. 3: Emil Nolde, *Freundinnen*, 1946, auf Leinwand, 70,5 x 65,6 cm, Nolde Stiftung Seebüll, © Nolde Stiftung Seebüll. Rechts: RFA-Imaging, Titanverteilungsbild, © Doerner Institut.

Das Archiv der Nolde Stiftung Seebüll, das über 25.000 Dokumente umfasst, darunter private und berufliche Korrespondenz des Künstlers, persönliche Aufzeichnungen, Rechnungen und Fotografien, wird im Rahmen des Forschungsprojektes erstmals in Bezug auf maltechnische Fragestellungen ausgewertet. Im Fokus steht dabei die Suche nach konkreten Bemerkungen über Noldes Maltechnik und Malmaterialien, Hinweisen zu Überarbeitungen von Gemälden und auch die Frage, woher Nolde, besonders während seines Berufsverbots (1941–1945), seine Malmaterialien bezog. Nolde scheint sich in seiner Korrespondenz eher selten zu konkreten Aspekten seiner Technik geäußert zu haben. Dennoch finden sich interessante Bemerkungen u. a. über das „Nicht-Mischen“ von Farbtönen, seine Ablehnung jeglichen Firnisses sowie sein stetes Bemühen um hochwertiges und langlebiges Malmaterial.

Nolde arbeitete nach Selbstzeugnissen bis zum Beginn des Zweiten Weltkrieges bevorzugt mit Farben der Firma Fritz Behrendt in Grafrath nahe München. Im Rahmen einer Masterarbeit an der TU

München (Manuela Hörmann) werden derzeit Behrendt-Tubenfarben (Öl- und Temperafarben) aus dem Künstlernachlass (Abb. 4) sowie Behrendt-Pigmente aus einer Sammlung des Deutschen Museums analysiert und Recherchen zur Firmengeschichte und dem Produktsortiment dieses bis in die späten 1930er Jahren wichtigen deutschen Künstlerfarbenherstellers angestellt.



Abb. 4: Behrendt-Farbtuben aus dem Künstlernachlass, Nolde Stiftung Seebüll, © Nolde Stiftung Seebüll.

Ausblick:

Die Forschungen werden erstmals einen vertieften Einblick in die materielle Beschaffenheit und die maltechnischen Besonderheiten wichtiger Gemälde Emil Noldes aus allen Werkphasen geben. Diese werden in die vergleichende Betrachtung zu anderen wichtigen deutschen Expressionisten zu setzen sein. Es zeichnet sich ab, dass Noldes Arbeitsweise variantenreich war und er zum Teil wohl auch ungewöhnliche maltechnische Wege beschritt. Das Vorhaben wird im Sommer 2021 mit einem Abschluss-symposium enden. Neben Fachpublikationen ist eine Vermittlung der Projektergebnisse im Rahmen von Dauer- und/oder Sonderausstellungen der beteiligten Museen geplant.

URBAN 1987/1990

Martin Urban: Emil Nolde. Werkverzeichnis der Gemälde. 2 Bd., München, 1987 und 1990.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

DENKMALPFLEGE/RESTAURIERUNG

DIE VIELFALT CALCIUMHALTIGER AUSBLÜHUNGSPHASEN - EINE KRISTALLCHEMISCHE ERKLÄRUNG

SEBASTIAN BETTE^{1,2}, GERHARD EGGERT², ROBERT E. DINNEBIER¹

¹MPI Festkörperforschung, Stuttgart, E-mail: S.Bette@fkf.mpg.de

²Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart

Spätestens seit Ende des 19. Jahrhunderts wird über das Auftreten von weißen, haarähnlichen Ausblühungen auf kalkhaltigen Museumsobjekten berichtet. Die Annahme, es handele sich hierbei um einen biologischen Vorgang, brachte diesem Phänomen die Bezeichnung „Byne’sche Krankheit“ ein.¹ Im 20. Jahrhundert wurde jedoch schnell klar, dass es sich bei den Ausblühungen um kristalline Calciumsalze handelt.² Da deren Kristallisation bevorzugt in Poren und Rissen der Objekte erfolgt, entstehen hohe Kristallisations- und Hydratationsdrücke, welche die Objekte zum Teil erheblich schädigen.

Bei den Ausblühungsphasen handelt es sich zum überwiegenden Teil um Calciumacetat-Salze, die zusätzliche Wassermoleküle oder Ionen, z. B. Formiat, Nitrat oder Chlorid, in ihre atomare Struktur aufnehmen können. Als Quelle für Acetat oder Formiat konnte Holz, wie es beispielsweise für Vitrinen verwendet wird, identifiziert werden.³ Seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts existieren Berichte zur Zusammensetzung dieser Salze. Neben einfachem $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴ und $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁴ treten auch komplexere Verbindungen, wie $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁵, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Calclacit)⁶ oder $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cl}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Thecotrichit)⁷ auf. Die genaue Analyse der chemischen Zusammensetzung ist mitunter herausfordernd, da zumeist nur eine sehr begrenzte Menge an Probematerial zur Verfügung steht und die Probe oft zusätzliche Begleitphasen enthält. Eine zweifelsfreie Ermittlung oder Bestätigung der Konstitution dieser Salze kann durch eine Kristallstrukturbestimmung erfolgen. Hierdurch können zuverlässige Referenzdaten zur Phasenidentifikation mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gewonnen werden. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Ausblühungsphasen ist außerdem für die Konservierung kalkhaltiger Objekte bedeutend, da dies einerseits einen Zugang zum Verständnis der Korrosionsprozesse bietet und andererseits die Abschätzung der Schadwirkung durch die reversible De- und Rehydratation der Ausblühungsphasen ermöglicht.

Bis Ende des 20. Jahrhunderts konnten lediglich die Kristallstrukturen von $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁸, $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹ und Calclacit⁶ anhand von Einkristallen bestimmt werden. Ausblühungsphasen werden jedoch nur sehr selten in einkristalliner Form aufgefunden und die künstliche Züchtung von

Einkristallen derart komplexer Substanzen ist ebenfalls nicht trivial. Durch die fortschreitende Entwicklung der Röntgenpulverdiffraktometrie und der computergestützten Auswertemethoden gelang es im 21. Jahrhundert die Kristallstruktur von Thecotrichit⁷ zu bestimmen und die bisher angenommene chemische Zusammensetzung hinsichtlich des Wassergehaltes zu korrigieren.



Abbildung 1:

- (a) vollständig mit Ausblühungsphase bedecktes Ei (weiß) und durch Beschichten geschütztes Ei (braun), Naturkundemuseum Stuttgart. © Svenja Kampe
- (b) Anatolische Schüssel aus einer Kupferlegierung mit weißen Ausblühungs-kristallen (violett umrandet), Rautenstrauch-Joest-Museum, Köln. © Anke Freud
- (c) Attischer Weinkrug, ca. 500 v. Chr. mit Aggregaten aus weißen, nadligen Ausblühungskristallen, Nationalmuseum Leiden. © Renske Dooijes

Im Zuge des DFG-geförderten Projekts „Auf der Suche nach der Struktur“ wurden u. a. Ausblühungsphasen auf kalkhaltigen Objekten (Abbildung 1) untersucht sowie Versuche unternommen, diese künstlich zu kristallisieren. Es wurden sowohl Ausblühungsphasen, wie β - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches in der Literatur fälschlicherweise als hemihydrat bezeichnet wird, und $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, erstmals vollständig charakterisiert als auch bisher noch vollkommen unbekannte Verbindungen an Objekten entdeckt oder künstlich hergestellt: $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,¹⁰ $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, α -, β - und γ - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Diese zahlreichen aufgefundenen bzw. potentiellen Ausblühungsphasen mögen auf eine Vielzahl verschiedener Korrosionsprozesse hindeuten. Im atomaren Aufbau zeigen alle diese festen Phasen jedoch eine Gemeinsamkeit: das Vorhandensein einer Calciumcarboxylat-Zig-Zag-Kette als charakteristisches Strukturmotiv (Abbildung 2).

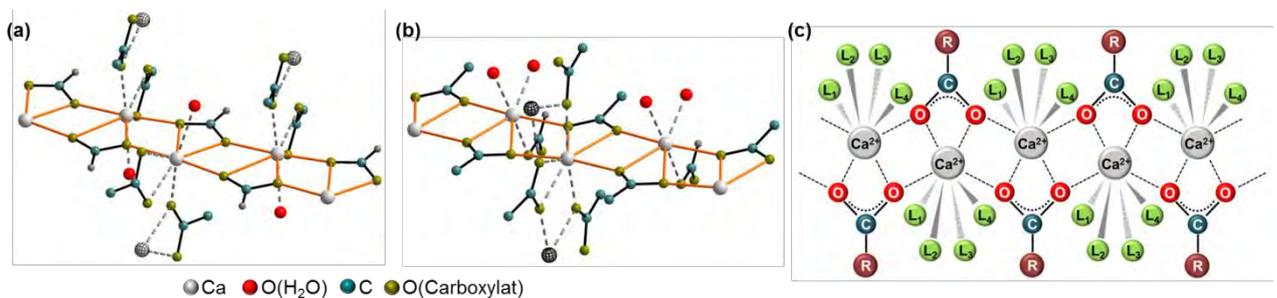


Abbildung 2: Calciumcarboxylat-Ketten als charakteristisches Strukturmotiv in (a) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und (b) in $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (c) systematische Darstellung einer Calciumcarboxylat-Kette, *L* bezeichnet freie Plätze in der Koordinationssphäre des Kations.

Aufgrund seiner Größe ist die Koordinationssphäre des Calciumions flexibel. In natürlichen Calciumsalzen sind daher Koordinationszahlen zwischen 6, wie z. B. in der Calcit-Modifikation von CaCO_3 , und 9, beispielsweise in Aragonit, einer weiteren Modifikation von CaCO_3 , vorzufinden. In den Ausblühungsphasen befinden sich meistens acht, in manchen Fällen sieben, Sauerstoff-Atome in der Koordinationssphäre des Calciums. Vier Plätze entfallen dabei immer auf mono- und bidentat koordinierende Carboxylationen, wodurch sich die charakteristischen $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_{3/3}^+]_n$ -Ketten ausbilden. Die restlichen Plätze in der Koordinationssphäre werden durch Wassermoleküle, weitere Carboxylationen oder zusätzliche Nitrationen aufgefüllt. Die beiden letztgenannten Anionen führen in vielen Fällen zu einer Verknüpfung benachbarter Calciumcarboxylat-Ketten (Abbildung 2, a, b), wodurch sich zwei- oder dreidimensionale Netzwerke bilden. Zwischen diesen Ketten können zusätzliche Wassermoleküle oder, wie im Falle von Calcilacit oder Thecotrichit, Chloridionen eingelagert werden, die sich außerhalb der Koordinationssphäre des Calciums befinden.

Aus der Kenntnis der grundlegenden Struktur motive der calciumhaltigen Ausblühungsphasen ergeben sich für die Konservierung kalkhaltiger Objekte folgende Schlussfolgerungen:

- 1) Da lediglich Carboxylationen fundamentaler Bestandteil aller Kristallstrukturen sind, kann die Bildung von Ausblühungsphasen selbst durch gründliches Entfernen von anhaftender oder in Poren eingelagerter Nitrat- und Chloridsalze nicht verhindert werden.
- 2) Wasser, das sich zwischen den Ketten und außerhalb der Koordinationssphäre des Calciums befindet, wie beispielsweise in Calcilacit oder in $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist nur lose gebunden und kann leicht in trockener Atmosphäre bei milden Bedingungen entfernt werden. Da dieser Prozess reversibel ist, besteht durch wiederholte De- und Rehydratation ein hohes Schädigungspotential.
- 3) Bei Ausblühungen auf Muschelschalen oder Schneckenhäusern wird $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oft vergesellschaftet mit $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgefunden. Systematische Kristallisationsexperimente im ternären System $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ - H_2O zeigten, dass $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ kongruent aus wässriger, äquimolarer Calciumacetat/Calciumformiat-Lösung kristallisiert werden kann. Bei einem Acetatüberschuss bildet sich $\text{Ca}_3(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wohingegen $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nie neben $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ auftritt. Demnach bilden sich die Ausblühungssalze nicht aus einer eventuell vorhandenen Porenlösung, sondern vielmehr durch den direkten Angriff der Carbonsäure auf das Schalenmaterial. Dies wird weiterhin durch die Tatsache untermauert, dass in Ausblühungsphasen, die sowohl Acetat als auch Formiat enthalten, beide Ionen zu gleichen Teilen auftreten, z. B. in $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ca}_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obwohl die meisten Holzsorten das etwa 5- bis 10-fache an Essigsäure emittieren.³

Literatur:

1. L. F. G. Byne, *Journal of Conchology*, 1899, 9, 172-178.
2. R. van Tassel, *Acta Crystallographica*, 1958, 11, 745-746.
3. L. T. Gibson and C. M. Watt, *Corrosion Science*, 2010, 52, 172-178.
4. A. Boccia Paterakis and M. Steiger, *Studies in Conservation*, 2015, 60, 172-184.
5. N. H. Tennent and T. Baird, *Studies in Conservation*, 1985, 30, 73-85.
6. G. Giuseppetti, C. Tadini and L. Ungaretti, *Periodico di Mineralogia*, 1972, 41, 9-21.
7. N. Wahlberg, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, A. Fischer, G. Eggert and B. B. Iversen, *Crystal Growth & Design*, 2015, 15, 2795-2800.
8. P. van der Sluis, A. Schouten and A. L. Spek, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1987, 43, 1922-1924.
9. B. G. Cooksey, L. T. Gibson, A. R. Kennedy, D. Littlejohn, L. Stewart and N. H. Tennent, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1999, 55, 324-326.
10. S. Bette, G. Eggert, A. Fischer, J. Stelzner and R. E. Dinnebier, *Corrosion Science*, 2018, 132, 68-78.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

MATERIAL- UND SCHADENSANALYSEN ALS GRUNDLAGE FÜR DIE RETTUNG DER EVANGELISCHEN KIRCHE VON MURGA IM SÜDEN UNGARNS

STEFFEN LAUE¹, IOANNIS SAVVIDIS¹, JAN RAUE¹, SILKE STRAUB-BEUTIN²,
JÁNOS KRÄHLING³, MARTIN PILSITZ³

¹*Fachhochschule Potsdam, FB2, Konservierung und Restaurierung, st.laue@fh-potsdam.de*

²*Fachhochschule Potsdam, FB 3, Bauingenieurwesen, straub-beutin@fh-potsdam.de*

³*Technische und Wirtschaftswissenschaftliche Universität Budapest, Lehrstuhl für Baugeschichte und
Denkmalpflege, krahling@eptort.bme.hu*

Einführung

Nach der Ankunft deutscher Siedler (auch "Donauschwaben" genannt) im Süden Ungarns ab 1716 entstanden in der 2. Hälfte des 18. Jh. viele evangelisch-lutherischen Kirchen., die heute nach Bevölkerungsverlusten an ideeller Bedeutung verlieren, die aber für die Architekturgeschichte der Kleinstädte und Dörfer prägend und für die Denkmalpflege von besonderer Bedeutung sind.

Im Rahmen einer Kooperation der Fachhochschule Potsdam mit ihren verschiedenen Studiengängen, der Universität Budapest und den – heute ausgedünnten – Kirchengemeinden sollen in den kommenden Jahren in interdisziplinärer Zusammenarbeit Erhaltungskonzepte für einzelne Kirchen entwickelt werden.

Zum Beispiel für die Kirche in Murga, die zwischen 1784-89 errichtet worden ist, heute viele Schäden zeigt, aber ihren ursprünglichen Charakter mit z.B. der teilweise bemalten hölzernen Empore und seinem gefassten Kanzelaltar beibehalten hat.

Die Kirche in Murga zeigt starke Schäden am Putz im Innen- und Außenbereich, die offensichtlich mit Feuchtigkeit und Salzkristallisationen in Zusammenhang stehen.

Daher war das Ziel der ersten Untersuchungskampagne, die wesentlichen Schadensprozesse am Bauwerk zu ermitteln, aus denen sich dann geeignete Erhaltungsmaßnahmen ableiten lassen. Neben der Untersuchung des Untergrundes und des Dachstuhls sollten insbesondere Putz- sowie qualitative und quantitative Salzanalysen in Kombination mit Modellrechnungen (ECOS/RUNSALT), die wesentlichen Schadensprozesse am Bauwerk aufzeigen.

Analytik

Zur Ermittlung quantitativer Anteile der historischen und modernen Putze wurden quantitative Putzanalysen in Anlehnung an Mehlmann (1993) durchgeführt (CO₃-Bestimmung mit Scheibler,

Salzsäure-Aufschluss, Ca- und Mg-Titration, Bestimmung löslicher CSH-Phasen mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und Siebung der Zuschlagfraktion).

Qualitativ wurden Salze mit einem Röntgendiffraktometer (Empyrean der Fa. PANalytical) unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ermittelt.

Zur Bestimmung der quantitativen Salzbelastung wurden Bohrmehlproben in Höhen- und Tiefenprofile sowohl im Außen- als auch an gleicher Wand im Innenbereich entnommen. Nach Extraktion mit destilliertem Wasser konnten die Ionen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} mittels Ionenchromatographie (IC90 der Fa. Thermo) quantifiziert werden.

Das Verhalten bzw. Kristallisieren von Salzen an einem Bauwerk aus mehr oder weniger komplexen Salzgemischen kann mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen prognostiziert werden (Steiger 2009). Daneben erlauben solche Programme Prognosen darüber, wie sich ein vorhandenes Salzgemisch bei einer Veränderung der raumklimatischen Bedingungen verhält, z.B. bei einer geplanten Nutzungsänderung. Ein dafür geeignetes Computerprogramm (ECOS/Runsalt) steht für nichtkommerzielle Anwendungen kostenfrei zur Verfügung. Das Programm verwendet als Eingabedaten die Ergebnisse von Salzanalysen und berechnet für vom Benutzer gewählte Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsbereiche das Kristallisationsverhalten des entsprechenden Salzgemisches. Somit kann also für ein am Objekt vorgefundenes Salzgemisch rechnerisch ermittelt werden, bei welcher Luftfeuchtigkeit schädliche Kristallisationsprozesse einsetzen.

Ergebnisse

Alle historischen Putze bestehen aus Kalkputzen. Putzausbesserungen im Jahr 2000 wurden mit Zementbindemitteln ausgeführt, in diesen Bereichen sind heute starke Schäden zu verzeichnen (Savvidis 2018).

Salzkristallisationen an den Oberflächen setzen sich überwiegend aus Thenardit (Na_2SO_4) und weniger aus Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) zusammen. Die Na^+ -Ionen stammen aus dem alkalischen Baumaterial Zement, während die SO_4^{2-} -Ionen ebenfalls aus Zement (Abbindeverzögerer) aber auch aus anderen Quellen (u.a. Untergrund) heute an der Wandoberfläche angereichert sein könnten.

Abb. 1 zeigt die quantitative Salzionenverteilung in Äquivalentkonzentrationen im Höhenprofil der ersten 1-3cm Tiefe an der SW-Wand im Innenraum der Kirche. Die Salzionenverteilung belegt einerseits die komplexe Ionenzusammensetzung in der Wand, andererseits zeigt sie aber auch die typische Zusammensetzung einer durch aufsteigende Feuchte beeinträchtigten Wand mit entsprechender Salzionenfraktionierung: Schwerer lösliche Salze wie Sulfat-Salze finden sich bis in ca. 1,4m, oberhalb sind eher leichtlöslichere Salze wie Nitrate und Chloride angereichert.

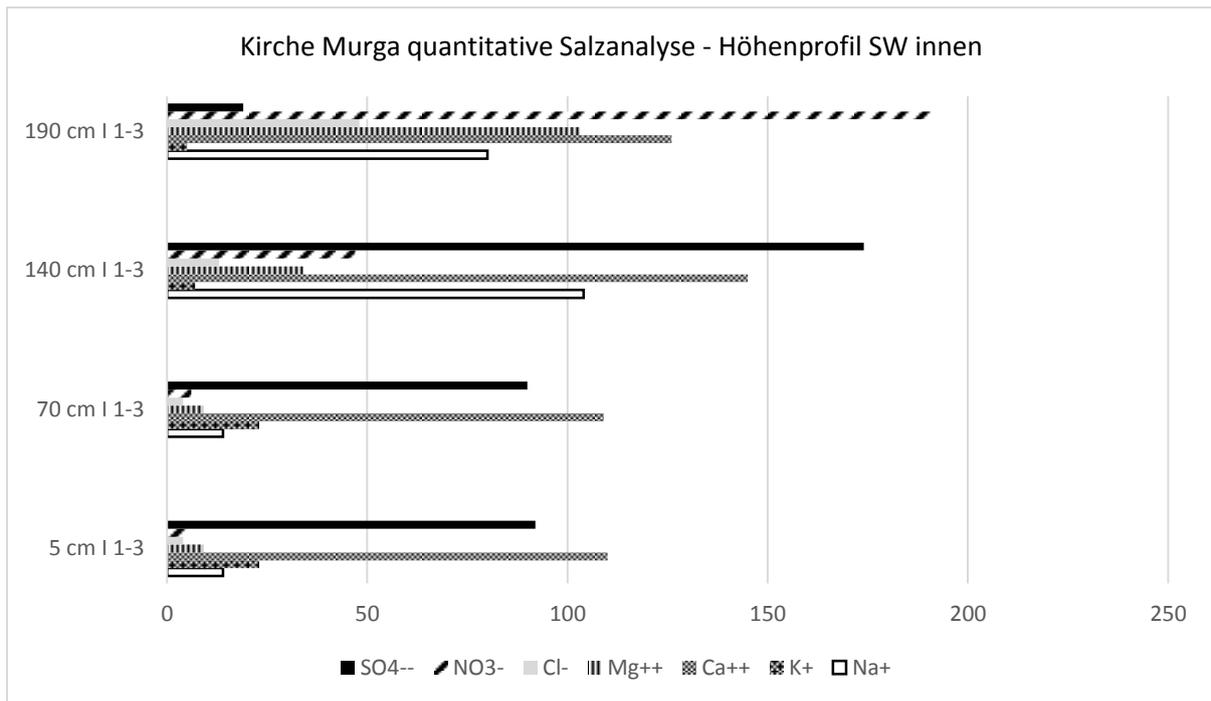


Abb. 1: Quantitative Salzionenverteilung in Äquivalentkonzentrationen im Höhenprofil der ersten 3cm Tiefe an der SW-Wand im Innenraum der Kirche

Die analysierten Ausblühungssalze Thenardit und Gips wurden in ca. 1,3m Höhe entnommen und korrelieren gut mit den quantitativen Analysen.

Der hohe Nitratgehalt bei 1,9m wirft allerdings die Frage auf, unter welchen klimatischen Bedingungen Nitratsalze in der Kirche in Murga kristallisieren würden. Hierzu kann nun das Programm ECOS/RUNSALT eingesetzt werden. Nach Vereinfachung des Datensatzes und Ausgleich der Ionenbilanz (Steiger 2009) ist es möglich zu simulieren, unter welchen klimatischen Bedingungen Nitratsalze in Murga kristallisieren würden. Das Rechenergebnis für die Salzionenkonzentration in 1,9 m Höhe der ersten 3cm ist in Abb. 2 dargestellt.

Entsprechend der Berechnungen würde bei 15°C unterhalb von ca. 65 % relativer Luftfeuchte mit Nitratsalzen zu rechnen sein. Zuerst würde Nitronatrit kristallisieren und unterhalb von ca. 39% relative Luftfeuchte würde auch noch Nitromagnesit hinzukommen.

Für andere Bereiche in der Kirche können mit entsprechenden Datensätzen die kritischen Klimabereiche für Salzkristallisationen bzw. für das Sichwiederlösen ermittelt werden und in die Gesamtkonzeption zum Umgang mit der Kirche einfließen.

Schlussfolgerungen

Die Material- und Salzuntersuchungen in Kombination mit den Berechnungen mittels ECOS/RUNSALT führen zum Verstehen der vorsichgehenden Schadensprozesse in der Kirche in Murga, auf die nun angemessen für die zukünftige Nutzung reagiert werden kann.

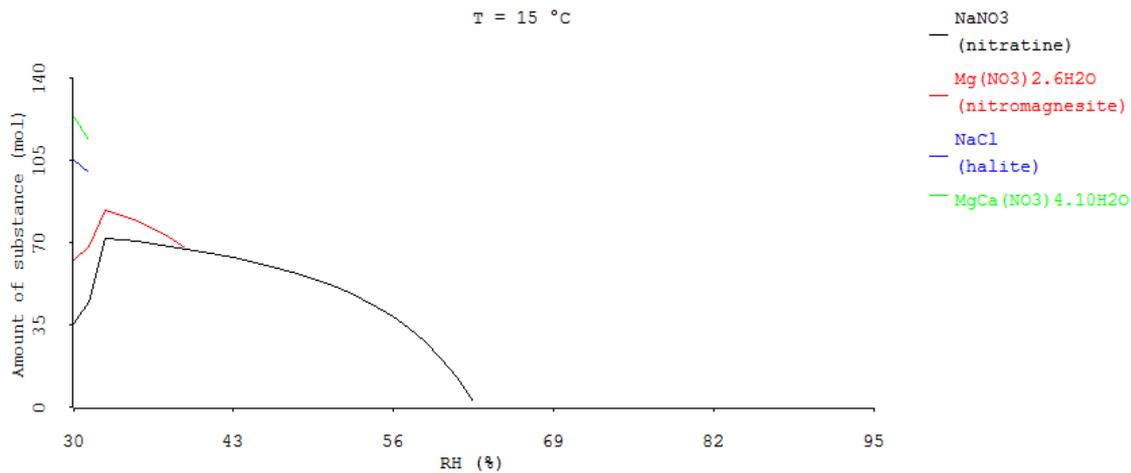


Abb.2: Simulation mit ECOS/RUNSALT, bei welchen relativen Luftfeuchten bei 15°C Nitratsalze beginnen zu kristallisieren (Erläuterung siehe Text)

Insbesondere die Verwendung von Zementmaterialien führte zu einer hohen Konzentration an Alkalien (Na^+) und Sulfaten in den Wänden, was heute in Kombination mit Klimaschwankungen einen maßgeblichen Anteil an der Zerstörung der Gebäudehülle hat.

Das analysierte Ausblühungssalz Thenardit (Na_2SO_4) kann sich bei Klimaschwankungen (bei 5-20°C etwa zwischen 65-80% rH) zum Hydratsalz Mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$) und vice versa umwandeln (www.salzwiki.de), was zu zusätzlichen Sprengwirkungen in der Maueroberfläche führen kann.

Erste Empfehlungen für den langfristigen Erhalt – neben der Optimierung der Wasserableitung am Gebäude – sind die Entfernung der schadhafte Zementputze, der Austausch der durch Natriumsulfat- und Nitratsalze kontaminierten Putze, evtl. eine Salzreduzierung mäßig salzbelasteter Wände insbesondere dort, wo Wandmalereien vorhanden sind, und ein Lüftungskonzept, das mikrobiologische Aktivitäten und Neukristallisationen von Salzen in Zukunft minimiert.

Literatur

Mehlmann, M. (1993): Untersuchung von Mörteln. Bestimmung von chemisch-mineralogischen Kennwerten sowie Untersuchungsmethoden.- in: Knöfel, D. & Schu-bert, P.: Mörtel und Steingängungsstoffe in der Denkmalpflege, Handbuch, Sonderheft aus der Publikationsreihe der BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, Berlin.

Savvidis, Ioannis (2019): Bestand- und Schadensanalyse der Putze an der evangelischen Kirche in Murga, Ungarn.- unveröffentlichte B.A.-Arbeit an der FH Potsdam, Studiengang Konservierung und Restaurierung.

Steiger, Michael (2009): Modellierung von Phasengleichgewichten. In: Schwarz, Hans-Jürgen; Steiger, Michael (Hrsg.): Salzsäden an Kulturgütern: Stand des Wissens und Forschungsdefizite, Ergebnisse des DBU Workshops im Februar 2008 in Osnabrück, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Hannover, 80-99.

www.salzwiki.de, Stand 26.07.2019.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**NATURWISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNGEN AN EINEM
GRAUROSA-FARBIGEN PUTZBEFUND AM PORTAL DES HISTORISCHEN
FRIEDHOFS IN DESSAU**

TORSTEN ARNOLD¹, MATTHIAS ZÖTZL²

¹*Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte -
Richard-Wagner-Straße 9, 06114 Halle*

²*Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt e.V.:
Domplatz 3, 06108 Halle, zoetzl@idk-denkmal.de*

Das Portal des heutigen historischen Friedhofs in Dessau wurde im Zusammenhang mit der Anlage des Friedhofs im Jahr 1787 durch den Architekten Friedrich Wilhelm von Erdmannsdorff geschaffen. In Fugenbereichen des Ziegelmauerwerks konnten im Rahmen restauratorischer Voruntersuchungen bauzeitliche, rudimentär erhaltene Putzbefunde ohne Erhaltung der historischen Oberfläche gesichert werden, die sich durch eine besondere grau-rosa Farbigkeit auszeichnen (Abb. 1). Die beschriebene Putzfarbigkeit wurde vermutlich als Mittel der Architekturgliederung eingesetzt und durch den Einsatz roter und schwarzer Zuschläge bewusst erzielt. Dafür spricht die Tatsache, dass der durchgefärbte Putz exakt bis an die Gliederung der Gewände und Gesimse, die durch das Ziegelmauerwerk vorgegeben sind, heranreicht. Für die gliedernden Elemente wurde ein völlig anderer, beigefarbener Putz verwendet, der einem Kalkmörtel mit Grubensandzuschlag entspricht. Auf der Oberfläche sind 2-3 weiße Kalktünchen nachweisbar.

Im Rahmen restaurierungsvorbereitender und baugeschichtlicher Untersuchungen wurden der Putzbefund beprobt und naturwissenschaftliche Untersuchungen an der Putzmörtelprobe durchgeführt (ZÖTZL, 2019). Für die Charakterisierung des Mörtels wurden mikroskopische und nasschemische Methoden sowie die XRD eingesetzt. Zuschlagskomponenten (Abb. 2) und Mörtelbindemittel wurden gezielt beprobt und mittels XRD analysiert. Das Bindemittel basiert auf einem Kalkmörtel mit einem Gipszusatz und einem Zuschlag 0/2 mit Überkorn bis 4 mm. Grundlage des Zuschlags bildet ein feiner Quarzsand. Als färbende Komponenten werden schwarze Steinkohle (Abb. 7 und Abb. 8), rosa bis roter Quarzitsplitt (Abb. 2), roter Ziegelsplitt (Abb. 2 und Abb. 3) und rotbraune Eisenerzbestandteile wie Hämatit sowie schwarzer Magnetit in Kombination mit Eisenschlacke (Abb. 4) nachgewiesen. Des Weiteren konnten bei Anschliffuntersuchungen Kalksteinzuschläge bestimmt werden (Abb. 5 und Abb. 6). Die chemische Mörtelanalyse wurde hier nur zum Abrennen der HCl-unlöslichen

Zuschlagsfraktion genutzt, da ein Teil der eisenreichen und carbonatischen Zusätze im HCl-Aufschluss reagieren und die Ergebnisse verfälschen würden.

Möglicherweise hatte Erdmannsdorffs Studienreise nach Italien Einfluss auf die Auswahl und den Einsatz der beschriebenen Putzzusätze als Mittel der Pigmentierung zur Gliederung der Architekturoberfläche. Unklar ist, ob die nachgewiesenen Zuschläge nur eine gezielte Pigmentierung bewirken sollten, oder eine Verbesserung der Putzeigenschaften im Vordergrund stand, oder möglicherweise als Grundlage für einen Stipp- oder Stupfputz beides erzielt werden sollte.

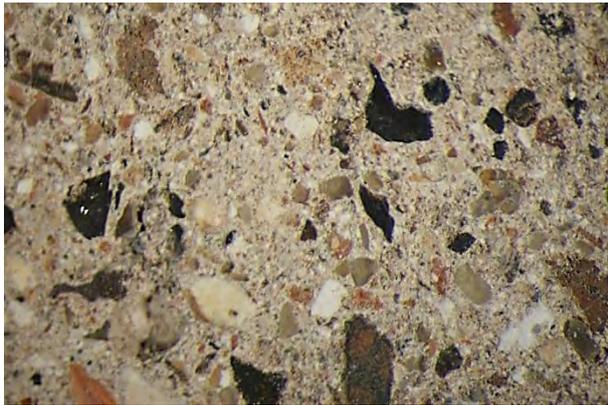


Abb. 1 Bauzeitlicher Putzmörtel, Anschliff, Bildunterkante 17 mm

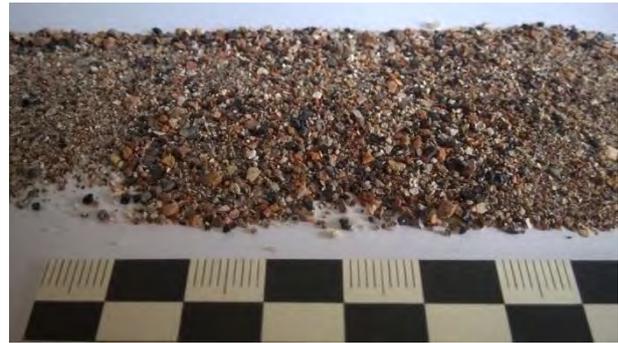


Abb. 2 HCl-unlöslicher Zuschlag

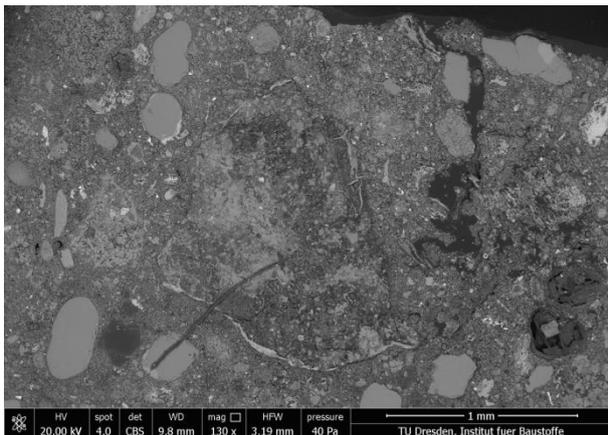


Abb. 3 Putzmörtelgefüge mit Ziegelkomponente im Zentrum

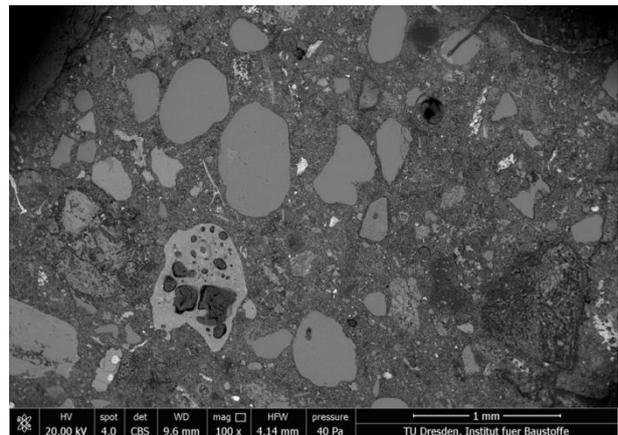


Abb. 4 Putzmörtelgefüge mit Schlacke und eisenreichen Phasen

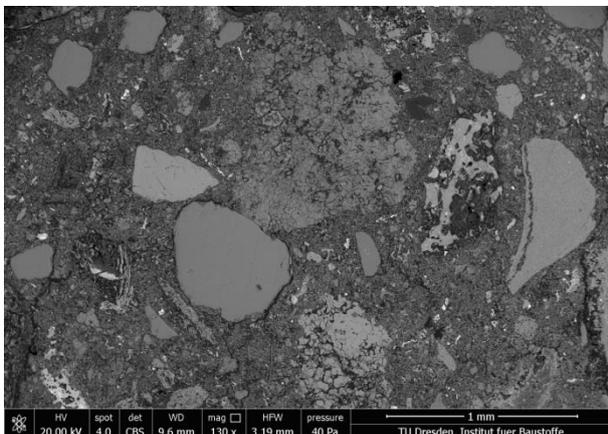


Abb. 5 Kalksteinzuschlag und Eisenschlacke im Putzmörtelgefüge, REM-Aufnahme

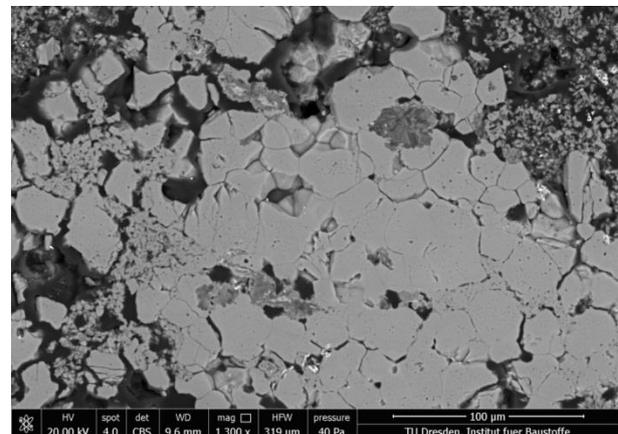


Abb. 6 Mürber Kalksteinzuschlag, Detail aus Abb.5, REM-Aufnahme

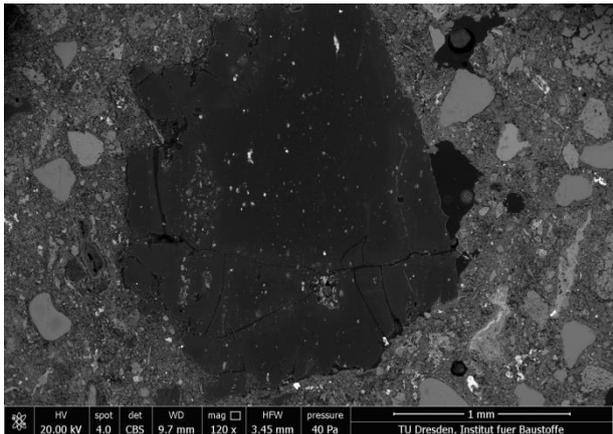


Abb. 7 Schwarz färbende Steinkohlekomponente mit Ton- und Pyriteinschlüssen im Putzmörtelgefüge, REM-Aufnahme

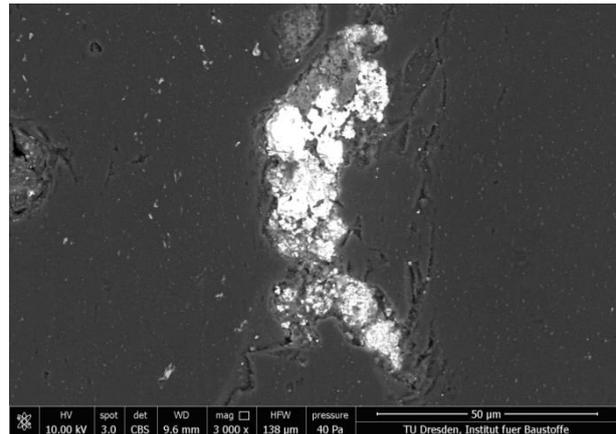


Abb. 8 Steinkohlekomponente mit Ton- und Pyriteinschluss, Detail aus Abb. 7, REM-Aufnahme

Ähnliche Zuschläge beschreibt PURSCHE (2003) nach Mörteluntersuchungen eines dunkelgrauen Kalkputzbefundes der Fassadenflächen des Innenhofs der Landshuter Residenz (1536 bis 1543) mit den Zuschlägen Sand, Holzkohle, Schiefer, Ziegelmehl, Magnetit in Form von schwarzem Hammerschlag und Eisenschlacke. Dieser Putz hat nach PURSCHE eine bemerkenswerte Festigkeit. Eine optimale hydraulische Abbindung durch Zugabe der Kombination aus den beschriebenen Zuschlägen bei hoher Mahlfeinheit wird angenommen. Des Weiteren zitiert PURSCHE die im Jahr 1796 in Leipzig herausgegebene Encyklopädie der bürgerlichen Baukunst (STIEGLITZ, 1796), in der unter anderem die Verwendung von zerstoßenem gut und hart gebranntem Ziegel, Eisenfeilspänen, Schmiedehammerschlag, klein gestoßenen Eisenschlacken und Steinkohlen für die Herstellung eines guten Mörtels empfohlen werden.

Die beschriebenen Mineralbeimischungen als putzfärbende Komponenten treten in modifizierter Form auch an weiteren Leitbauten des Wörlitzer Gartenreichs auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen haben daher eine hohe denkmalpraktische Relevanz.

Literatur

- ARNOLD, T. (2019) Dessau, Historischer Friedhof „Neuer Begräbnisplatz“, Eingangsportal, Befunderhebung nach Putzabnahme 10.01.2019, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt. 12 S.
- STIEGLITZ, Ch., L. (1796) Encyklopädie der bürgerlichen Baukunst, Leipzig, III. Teil, S. 14
- MEHLMANN, M. (1993): Bestimmung von chemisch-mineralogischen Kennwerten sowie Untersuchungsmethoden.- in KNÖFEL, D. & SCHUBERT, P. (Hrsg.): Mörtel und Steingerüststoffe in der Denkmalpflege, Sonderheft aus der Publikationsreihe der BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 225 S.
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation. *Mat. Struc.* 38, 761-769
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation. *Mat. Struc.* 38, 771-780
- PURSCHE, J. (2003) Architekturoberfläche. Betrachtungen zu historischen Putzbefunden. In PURSCHE, J. (Hrsg.): Historische Architekturoberflächen. Kalk-Putz-Farbe. ICOMOS-Hefte des Deutschen Nationalkomitees. Bd. 39, S. 7-28
- SCHLÜTTER, F.; JULING, H.; HILBERT, G. (2001) Mikroskopische Untersuchungsmethoden in der Analytik historischer Putze und Mörtel. in "Historische Fassadenputze - Erhaltung und Rekonstruktion", Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart (Hrsg. Andreas Boué), 2001, S. 45-68
- ZÖTZL, M. (2019) Dessau, Historischer Friedhof, Portal, Putzuntersuchungen am Bestand. IDK-Bericht HAL 15/2019, unveröffentlicht, 7 S.

**EIN BILD SAGT MEHR ALS TAUSEND WORTE:
HISTORISCHE MÖRTELTECHNOLOGIE
VON DER ANTIKE BIS INS 20. JAHRHUNDERT**

ANTHONY J. BARAGONA*¹, JOHANNES WEBER¹, FARKAS PINTÉR²

¹ *Institut für Kunst und Technologie/Naturwissenschaften in der Konservierung, Universität für angewandte Kunst Wien. anthony.baragona@uni-ak.ac.at, johannes.weber@uni-ak.ac.at*

² *Naturwissenschaftliches Labor des Österreichischen Bundesdenkmalamtes, farkas.pinter@bda.gv.at*

In allen Kulturen stellt die Entwicklung der Mörteltechnologie einen wesentlichen Faktor für den Stand des Bauwesens dar. Dies gilt gleichermaßen für Putze und Bewürfe, wie für jede Art von Mauer- oder Gussmörteln. Putze bilden für gewöhnlich mehrlagige Systeme, deren Aufgabe es ist, sowohl den Kontakt zum Mauerwerk herzustellen als auch Träger der Wanddekoration zu bilden, während Mauermörtel in Abhängigkeit von ihrer spezifischen Funktion ein größeres Eigenschaftsspektrum abdecken können. Da die jeweilige Technologie einem zeitlichen Wandel unterworfen ist, kann das Studium von Mörteln für die relative Datierung innerhalb eines Gebäudekomplexes oder einer Anlage hilfreich sein.

Unter einer Anzahl möglicher Analysengänge zur Untersuchung historischer Mörtel sind solche Verfahren von unschätzbarem Vorteil, bei denen die Gefügebeziehungen zwischen verschiedenen Schichten, das Riss- und Porensystem, die Charakteristika von Bindemittel und Zuschlag sowie allfällige Reaktionsprodukte zwischen ihnen, somit also die topografischen Beziehungen zwischen den Komponenten sowie deren Mikro-Gefügeeigenschaften erhalten bleiben und studiert werden können. Dadurch sind bildgebende Methoden sehr häufig denjenigen überlegen, die einen mechanischen, chemischen oder thermischen Probenaufschluß erfordern und damit das Mörtelgefüge zerstören [1]. Andererseits liegt oft die wichtige Information tief unter der Sichtfläche eines Bauelements und ist daher für zerstörungsfreie Untersuchungen nur bedingt oder überhaupt nicht zugänglich. In diesem Sinn widmet sich dieser Beitrag der bildgebenden Analyse an Querschliffen von Mörteln, wobei polierte petrografische Dünnschliffe die besten Voraussetzungen für den kombinierten Einsatz verschiedener Untersuchungsmethoden bieten. Anhand von Mörteln aus verschiedenen Zeitepochen wird beispielhaft eine Reihe bildgebender Verfahren auf der Basis von Licht- und Rasterelektronenmikroskopie (PLM, REM) – letztere kombiniert mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und bildgebender Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) – vorgestellt, die gemeinsam den besten Ansatz bieten, um die Mörteltechnologie an allen Schichten

einer Probe in ihrem stratigrafischen Kontext zu studieren [2, 3]. Es ist insbesondere die kombinierte Anwendung aller Verfahren an ein und demselben Schliffpräparat, die eine Korrelation verschiedener Messergebnisse erlaubt, welche die Möglichkeiten der Interpretation von Beobachtungen und Resultaten deutlich erweitert.

Von besonderem Interesse ist das Bindemittel als Schlüssel zum Verständnis der Natur des gebrannten Rohstoffs, der Brenn- und Löschbedingungen, der Verarbeitung und nicht zuletzt der petrophysikalischen Mörtel Eigenschaften [4–7]. Dabei sind es stets die nichtreaktiven, reliktschen Bindemittelbestandteile, die Aussagen über die generelle Produktionstechnologie liefern und oft erst eine korrekte Klassifizierung des Mörteltyps erlauben, während das Mikrogefüge des reaktiven Anteils Reaktionsmechanismen und physikalisch-mechanische Eigenschaften erschließt. Besonders bei Mörteln der Neuzeit ermöglicht das Studium reliktscher Zementkörner vielfältige Einblicke in den jeweiligen Stand der Zementtechnologie in Hinblick auf Brenn- und Mahlprozesse.

Abb. 1 und 2 zeigen verschiedene Mörteltypen im PLM, wo sich für gewöhnlich die Bindemitteltypen zu erkennen geben, einerseits an ihren optischen Kennwerten und andererseits an der Ausbildung des Poren- und Rissgefüges im Mörtel. Weiters kann der Zuschlag petrografisch charakterisiert und quantitativ ermittelt werden. Für weitergehende Analysen liefert das REM-EDX wichtige Informationen [4, 5, 6].

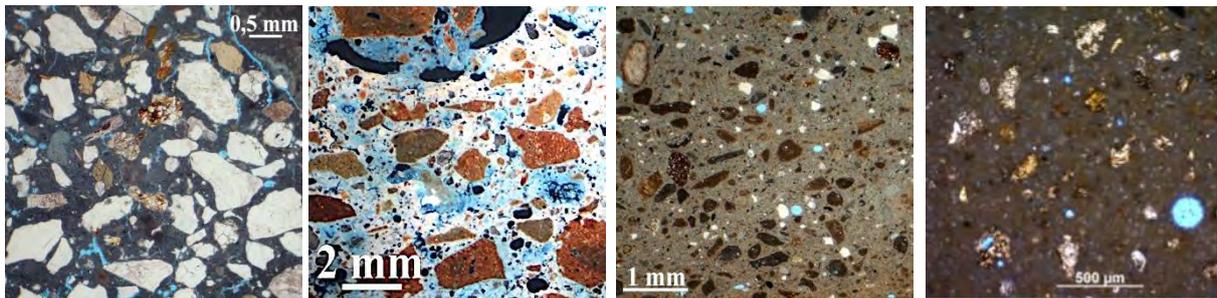


Abb. 1: Gefügebilder verschiedener Mörteltypen, PLM; von links nach rechts: Mittelalterlicher Kalkmörtel – römischer Ziegelsplittmörtel – Romazementmörtel des 19. Jhts. - Portlandzementmörtel (Steinputz), um 1920.

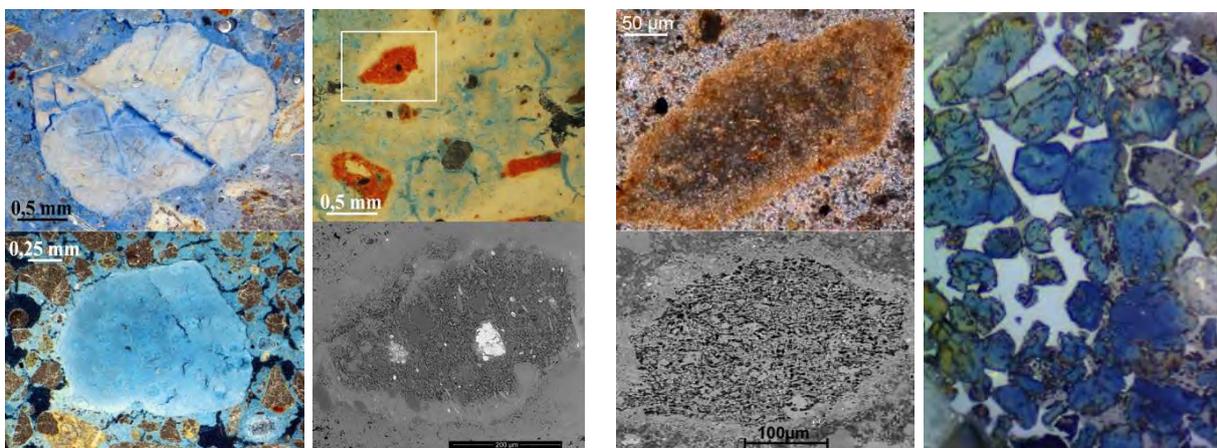


Abb. 2: Charakteristische Relikte verschiedener Bindemitteltypen; von links nach rechts: Brandrelict eines Marmorcalcits (oben) und Kalkknollen aus „trockenem“ Löschprozess (unten), beide aus mittelalterlichen Kalkmörteln – römischer Ziegelsplittmörtel (oben) und REM-Aufnahme eines Reaktionsrandes auf einem keramischen Aggregat (unten) – Naturzementknollen im PLM (oben) und REM (unten), beide aus Romazementmörteln – Portlandzementklinker mit Alit (blau) und Belit (braun) sowie ferritischer Zwickelphase (weiß) aus einem Mörtel des späten 19. Jhdts Ätzung mit Nital).

Bildgebende FTIR ist eine leistungsfähige Analysenmethode, die seit einiger Zeit in der Zementchemie Eingang gefunden hat, wobei der Fokus bei spezifischen Banden liegt, die mit der Hydratation von Portlandzementklinker in Zusammenhang stehen [8-10]. Erst vor kurzem hat sich gezeigt, dass diese Technik an auf polierten petrografischen Dünnschliffen anwendbar ist, wo präzise qualitative Informationen zur Natur chemischer Bindungen in hydraulischen Mörteln historischer Provenienz gewonnen werden können [2,3,11]. Als Beispiel kann Abb. 3 dienen, wo eine Gipskruste eines antiken Mörtels illustriert wird. Die Anwesenheit von Sulfat ($-\text{SO}_4$) an der Oberfläche weist darauf hin, dass Gips hier ein späte Bildung darstellt, da in tieferen Abschnitten des Bindemittels, wo gebundenes Wasser ($-\text{OH}$) aus Calcium-Aluminat-Silikat-Hydraten (C-A-S-H) nachgewiesen wurde, kaum Gips oder Ettringit auftritt.

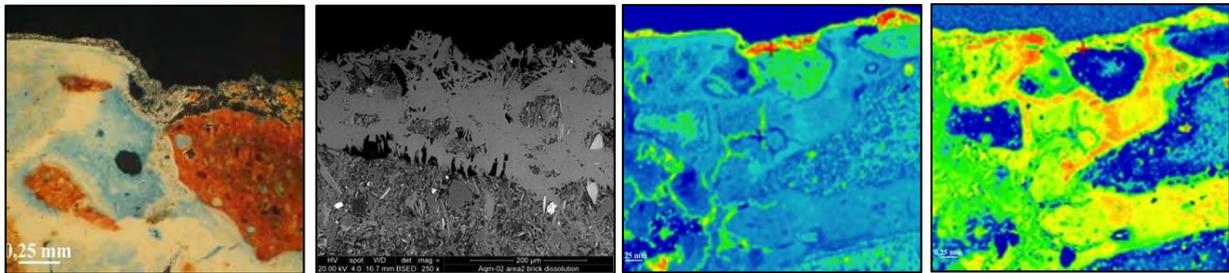


Abb. 3: Qualitative Anwendung von FTIR: Analyse der Bindemittelveränderung mittels PLM-REM-FTIR; von links nach rechts: Kalkmörtel mit Ziegelsplitt, Aquincum, 1. Jh. n. Chr. (PLM-Dunkelfeld) - REM der Gipskruste auf der Oberfläche (BSE-Modus) – FTIR-Bild der Peakintensität der SO_4 -Bande (1120 cm^{-1}) der Gipskruste - FTIR-Bild der Peakintensität der OH-Bande (3436 cm^{-1}) der Gipskruste und C-S-H

Mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms kann man die PLM-, REM-EDX- und FTIR-Bilder kombinieren und erhält damit umfassende und *quantitative* Informationen über das Bindemittel des Mörtels, ohne dafür Analysenmethoden in Anspruch nehmen zu müssen, die einen Probenaufschluss erfordern [2,3]. Dies erfolgt durch Überlappung des Falschfarbenbildes der FTIR-Peakintensität der gewählten Bande – im Fall der Abb. 4 handelt es sich um die Bande des in Calciumsilikathydraten (C-S-H) gebundenen Wassers in Kombination mit einem PLM- oder REM-Bild des selben Ausschnitts. Durch einen einfachen Pixel-Berechnungsalgorithmus wird der auf die Bildfläche bezogene Prozentanteil der betreffenden Phase ermittelt, der einem Volumenanteil entspricht; in analoger Weise werden auch – nach erfolgter Falschfarbeneditierung – Mörtelkennwerte wie das Bindemittel Zuschlagsverhältnis oder der Betrag der Makroporosität berechnet. Damit kann durch eine umfassende bildgebende Analysenkombination aus einem einzelnen Schliffpräparat eine große Menge an Information bezogen werden.

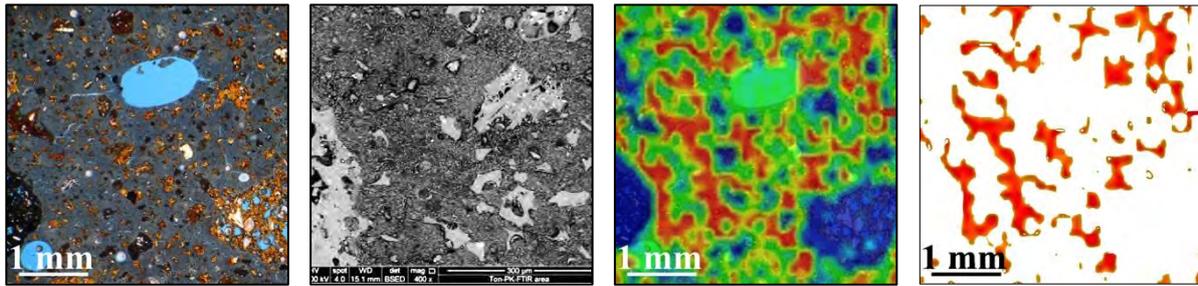


Abb. 4: Quantitative Anwendung von FTIR: Analyse der Bindemittelveränderung mittels PLM-REM-FTIR mit Bildverarbeitung; von links nach rechts: Pozzolana-Kalk Mörtel im Labor hergestellt - PLM. REM-Detail der linken unteren Ecke desselben. Zusammengesetztes Bild aus skalierten Schlibfbild und FTIR-Bild. Höchste Dichte des 1600 cm^{-1} Bandes (-OH) - 12,5% Mörtel, 45% der Bindemitteloberfläche.

Danke an: Marta Anghelone, Institut für Konservierung, Universität für angewandte Kunst Wien für ihre Hilfe bei der FTIR-Analyse

Zitierungen:

1. Elsen, J. (2006). *Microscopy of historic mortars — a review*. Cement and Concrete Research, **36-8** pp. 1416-1424
2. Baragona et al. (2019) *A map is worth a thousand pictures: Using FTIR-imaging to analyze petrographic thin sections of historical and experimental mortar*. Proceedings of the 5th Historic Mortars Conference, 19-22 June 2019 Pamplona, Spain
3. Weber J. & Baragona, A. (2019) *Microscopy brings it to light: Roman mortar technology studied by polarizing microscopy and SEM* in Cavalieri M. & Tomassini P. (eds.), *La peinture murale antique : méthodes et apports d'une approche technique*, Bordeaux (Pictor collection)
4. Weber, J. et al (2015) *Hydraulicity in Ancient Mortars: Its Origin and Alteration Phenomena Under the Microscope* 15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials 16-19 June 2014, Delft, The Netherlands
5. Weber, J. et al (2013) *Methods of microscopy to identify and characterise hydraulic binders in historic mortars – a methodological approach*. Proceedings of the 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland
6. Elsen, J. et al (2010) *Hydraulicity in Historic Lime Mortars: a Review*. Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference, 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic
7. Hughes, J.J. et al (2001) *The Petrography of lime inclusions in lime base mortars*. Annales Geologiques des pays Helleniques, Ed. Spec. **39** pp. 359-364
8. Hughes T L et al (1995) *Determining cement composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Adv Cem Based Mater **2**:91-104
9. Farcas F and Touzé P (2001) *La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments*. Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées - **230**:77-88
10. Yu P et al (1999) *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near, mid and far-infrared spectroscopy*. J Am Ceram Soc **82**:742-748
11. Diekamp A (2014) *Bindemitteluntersuchungen an historischen Putzen und Mörteln aus Tirol und Südtirol*. Dissertation University of Innsbruck

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

ALLES IM GRÜNEN BEREICH?! – DIE KONSERVIERUNG VON FARBSTOFFSAMMLUNGEN

MARC HOLLY^{1,2}, CHRISTOPH HERM², JÜRGEN SCHRAM¹

¹ Hochschule Niederrhein. Frankenring 20, 47798 Krefeld

marc.holly@hs-niederrhein.de

² Hochschule für Bildende Künste Dresden. Gützstraße 34, 01307 Dresden.

Die Sammlungen historischer Werkstoffe und Materialien bergen für Restaurierungswissenschaft und Archäometrie wertvolle Referenzen für viele analytische Fragestellungen. Synthetische Farbstoffe sind dabei von besonderer Bedeutung, da diese heutzutage nur selten oder nur unter extremen Aufwand reproduziert werden können. Darüber hinaus stellen historische Farbstoffsammlungen selbst ein wichtiges Zeugnis der Kultur- und Wissenschaftsgeschichte dar.

Ausgangspunkt stellt dabei die Farbstoffsammlung der Hochschule Niederrhein in Krefeld dar. Diese geht auf die Vorgängereinrichtungen der Hochschule, die „Königliche Web-, Färberei- und Appreturschule Krefeld“, zurück. Eröffnet in der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde hier auf höchstem naturwissenschaftlichen Niveau der Umgang mit den neuen „Teerfarben“ unterrichtet. Die Einrichtung nimmt somit eine besondere Schlüsselrolle für den Wissenstransfer zwischen akademischer Forschung und der Textilindustrie ein.



Abb. 01: unterschiedliche Farbstoffe aus der Sammlung der Hochschule Niederrhein. (© Hochschule Niederrhein / M. Holly)

Für die Ausbildung, aber auch als Archiv, wurden von allen deutschsprachigen Farbenfabriken Farbstoffe gesammelt. Da die Sammlung bis zum Ende des 20. Jahrhunderts aktiv in der Lehre verwendet und erweitert wurde umfasst diese heute über 10.000 unterschiedliche synthetische Farbstoffe mit einer Spanne von 150 Jahren. Heute finden sich Farbstoffe von Herstellern aus Deutschland, England, Frankreich, Italien und der Schweiz in der Sammlung. Diese liegen in Glas-, Metall- und Kunststoffgebinden vor, welche teilweise nur wenige Gramm bis mehrere Kilogramm umfassen. Durch diesem Umstand sind in der Sammlung circa 90 unterschiedliche Gebindetypen vorhanden. Diese Besonderheiten machen eine konservatorische Auseinandersetzung mit der Sammlung dringend notwendig. Die Konservierung von chemischen Materialsammlungen, insbesondere von synthetischen Farbstoffen stellt bisher eine deutliche Forschungslücke dar. Der geschichtliche Hintergrund der Sammlung wird zurzeit im Rahmen des BMBF- geförderten Forschungsprojekt „Weltbunt“ erforscht.

Betrachtet werden sollen dabei nicht nur die Farbstoffe, sondern die Objekte als Ganzes. So stehen neben den Pulvern, Pasten und Kristallen auch die Gebinde im Fokus. Diese können beispielsweise wichtige kulturhistorisch Einsichten über Handelsformen und Produktdesign geben und sind nicht weniger Erhaltungswert als ihr Inhalt. An den Gebinden werden unterschiedliche Schäden beobachtet. Die teils aufwendig gestalteten Etiketten drohen unleserlich zu werden oder abzufallen und insbesondere die Metallgebände zeigen eine starke Korrosion. Die Kunststoffgebände sind bereits wenige Jahrzehnte nach ihrer Befüllung stark porös, deformiert oder verfärbt. Außerdem kann die Alterung des Gebindes selbst wiederum Auswirkungen auf den Zustand des darin befindlichen Farbstoffs haben. Darüber hinaus finden sich auch zahlreiche Gebinde, die sich aufgrund ihrer Alterungseigenschaften nicht mehr oder nur schwer öffnen lassen oder sogar noch original versiegelt sind. Diese Gebinde stehen für eine Probenentnahme nicht zur Verfügung. Hier müssen neue Möglichkeiten der Analyse gesucht werden.

Untersucht wird, wie die exogenen Schadfaktoren Licht, Klima usw. auf die Sammlung wirken, aber auch, welche besonderen endogenen Faktoren wie z.B. die Zersetzungsprodukte der Farbstoffe oder der Gebinde sich negativ auf die Stabilität der Präparate und damit auf einen möglichen Sammlungserhalt auswirken. So zeigen sich insbesondere an den gesammelten Zwischenprodukten, beispielsweise *Malachitgrün-Leukobase*, besonders auffällige Veränderungen. An der Innenseite der Glasflaschen zeigen sich intensive, dunkelbraune bis schwärzliche Niederschläge und auf dem Farbstoff eine schlierenartige Verfärbung. (Abb. 02) Diese Beobachtungen müssen noch weiter untersucht werden. Insbesondere bei Proben mit dem Zusatz „-Base“ wird eine hohe Anzahl an Hydroxidionen (OH^-) vermutet, welche im Laufe der Alterung zu einer beschleunigten Zersetzung geführt haben.

Des Weiteren gibt es eine kleinere Gruppe Farbstoffe die in flüssiger Form vorliegen. Teilweise ist die Flüssigkeit bereits verdampft und aus dem Gebinde entwichen. Inwieweit die Proben eine abweichende chemische Struktur aufweisen und ob diese somit überhaupt noch als Referenz für die Analytik zur Verfügung stehen kann aktuell nicht beantwortet werden.

Da die Sammlung aus Produkten der frühen synthetischen Farbstoffindustrie besteht, darf auch das Thema Gefahrstoffe nicht unbeachtet bleiben. Unterschiedliche Diskussionen zeigen die Brisanz des Themas zwischen Erhaltung und Entsorgung.^{1,2} Hier sollen aus die Erfahrungen mit anderen Objektgruppen³ herangezogen werden und an der Krefelder Sammlung Lösungsvorschläge formuliert, welche den sicheren Umgang mit dieser und ihren Erhalt für die Zukunft garantieren.



Abb. 02: Neugrün-Leukobase (ca.1882 – 1900) der Firma Küchler & Buff, Krefeld. Deutlich sieht man den dunklen Niederschlag am Glas und die weißliche Verfärbung der Farbstoffbrocken. (Hochschule Niederrhein - Inv. Nr.: 3058 . © Hochschule Niederrhein / M. Holly)

Darüber hinaus sollen aktuelle und mögliche Präsentation- sowie Aufbewahrungstechniken evaluiert werden. Teile der Sammlung werden aktuell im Textiltechnikum Mönchengladbach in gläsernen Vitrinen ausgestellt. Ein anderer Teil der Sammlung wird in Krefeld in einem Kellerraum der Hochschule Niederrhein gelagert. Inwieweit die Klimaschwankungen und insbesondere der Lichteinfall den Farbstoffen in den Vitrinen schaden kann wird aktuell in Langzeitmessungen erfasst. Daraufhin sollen die Ausstellungsmöglichkeiten neu definiert werden.

Im nächsten Schritt sollen die charakteristischen Schadensbilder und Problemstellungen an der Krefelder Sammlung im Kontext anderer Sammlungen untersucht werden. Direkte Vergleiche sind hier mit der Farbstoffsammlung der TU Dresden geplant, welche einen ähnlichen Umfang wie die

Krefelder Sammlung besitzt. Darüber hinaus werden aktuell „Best Practice“ Beispiele unterschiedlicher Sammlungen erfasst, darunter u.a. die Referenzsammlung des Rijksdienst voor det Cultureel Erfgoed der Niederlande, die Chemie Ausstellung des Deutschen Museums München⁴ sowie des Technischen Museums Wien. Die Erfahrungen der unterschiedlichen Sammlungen im Umgang mit Chemikalien als Referenz- und Museumsobjekt werden ausgewertet und anschließend auf die Krefelder Sammlung übertragen.

Literatur:

¹ Gefahrstoffe in Museumsobjekten- Erhaltung oder Entsorgung? Beiträge zum Symposium des Technischen Museums Wien im März 2014. Hrsg.: M. Wetzkenkircher, V. Ljubic´ Tobisch. Wien 2016.

² „Achtung! Gefahrgut im Museum – vom Umgang mit schadstoffbelastetem Kulturgut“ Tagung am 10.11.2016 am Grassi Museum Leipzig.

³ Beispielsweise: M. Gudo, A. Allspach, M. Thomas, T. Syed: Abschlussbericht zur Restaurierung der vergleichenden anatomischen und histologischen Sammlungen am Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum Frankfurt. Hrsg.: Senckenberg Gesellschaft für Naturforschung. Frankfurt 2012.

⁴ A. Funk: Die Chemieausstellung im Deutschen Museum München. Saarbrücken 2008

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

INFRARED AND LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY TO CHARACTERIZE UV-LIGHT DEGRADATION OF MODERN ART MATERIALS

L. PAGNIN¹, L. BRUNNBAUER², R. WIESINGER¹, A. LIMBECK², M. SCHREINER^{1,2}

¹*Institute of Science and Technology in Art, Academy of Fine Arts Vienna,
Schillerplatz 3, 1010, Vienna, Austria;*

l.pagnin@akbild.ac.at; r.wiesinger@akbild.ac.at; m.schreiner@akbild.ac.at

²*Institute of Chemical Technologies and Analytics TU Wien,*

Getreidemarkt 9/164, 1060, Vienna, Austria;

lukas.brunnbauer@tuwien.ac.at; andreas.limbeck@tuwien.ac.at

Introduction

Since the last century, research concerning modern and contemporary artworks is steadily growing, above all the knowledge of materials, such as synthetic polymeric binders and inorganic pigments.

The characterization of their degradation processes is of considerable scientific interest and great importance for the preservation of such cultural artworks [1].

In fact, the increasing environmental pollution led to further studies of the stability and chemical reactions taking place on these paint mixtures exposed to the outdoor condition. The main cause is the photodegradation provoked by the interaction between UV-light and the surface paint layer. Generally, the main degradation effects on the superficial paint layer are of mechanical (chalking and cracking), physical (fading), and chemical (breaking of the bonds constituting the organic material) origin and therefore, the stability and durability of artistic objects are compromised over time. In previous studies [2, 3], the applicability of different analytical techniques for the study of degradation processes and the chemical stability of acrylic and alkyd binders was described.

In the present paper, the focus was on the chemical surface changes on modern paints exposed to short-time UV-light artificial aging and the influence of various pigments. In fact, different inorganic pigments, such as artificial ultramarine blue (PB29), hydrated chromium oxide green (PG18), and cadmium yellow (PY37) mixed with synthetic binders (acrylic emulsion or alkyd resin) were exposed for 1, 2, 3, 4, 5, and 6 weeks (0-1008 h) to artificial UV-light, using spectral and intensity parameters comparable to outdoor solar radiation. Three different pigment/binder (P/BM) ratios were chosen: 1:2, 1:3, and 1:6. Subsequently, the unaged and aged paint samples were analyzed using Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) and colorimetric measurements. The main aim was to understand which functional groups are more subject to deterioration UV exposure by band

integration, expand the knowledge on the different influence of inorganic pigments in these oxidative reactions, and evaluate the role of selected inorganic pigments at different concentrations (P/BM ratio) in the photodegradation of binders by kinetic study.

Moreover, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was applied for analytical characterization of the aged samples. This technique offers the possibility to obtain elemental information and enables the measurement of depth profiles. Besides, analysis of broadband LIBS spectra could be used for the classification of different polymer types. Thus, specific regions in the LIBS spectrum were used to characterize changes in the paint mixtures. Depth analysis of degradation changes in the polymer network was analyzed and evaluated by multivariate statistics.

Experimental methods

- *Artificial aging.* A UVACUBE SOL 2/400F UV chamber (GmbH UV-Technology, Germany) was used for the UV aging. The UV source provided radiation in a wavelength range between 295 and approx. 3000 nm with an approximate intensity value of 170 W/m^2 , similar to outdoor conditions. The temperature was around $38 \text{ }^\circ\text{C}$, and the relative humidity varied between 10 and 20 % (RH). The artificial UV exposure of acrylic and alkyd paints was carried out for a maximum of 1008 h.
- *ATR-FTIR Spectroscopy.* A LUMOS FTIR Microscope (Bruker Optics, Germany) in ATR mode with a germanium crystal was employed. The spectral range acquired was between 4000 and 480 cm^{-1} , performing 64 scans at 4 cm^{-1} resolution. Five measurement spots were chosen on each sample, acquired on unaged and aged paint samples. The spectra were averaged and baseline corrected. The chemical depth information obtained by the ATR-FTIR measurements was around $0.65 \text{ }\mu\text{m}$.
- *Colorimetric analysis.* An SPM50 Gretag-Macbeth (XRite, Switzerland) was available and reflection spectra in the visible range (380-730 nm) were observed. By using a D65 illuminant with the 10° Standard Observer, $45^\circ/0^\circ$ geometry. Five spots were measured with a measuring spot size of around 1 mm. The color changes between unaged and aged samples were evaluated according to the CIELAB coordinates values (L^* , a^* , b^* , and ΔE^*).
- *Laser-Inducted Breakdown Spectroscopy.* A J200 Tandem LA/LIBS instrumentation (Applied Spectra Inc., Fremont, CA), equipped with a 266 nm frequency quadrupled Nd:YAG laser was used for LIBS experiments. For each laser shot, full spectra over the wavelength range from 190 to 1040 nm were recorded. The parameters used are laser output energy of 12.5 mJ, with a gate delay of 0.2 μsec , and a spot size of $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Results and Discussion

In Figure 1, the comparison between the ATR-FTIR spectra of alkyd paint (P/BM 1:2) mixed with pigment PB29 and aged after 0, 504, and 1008 h is shown. Significant chemical changes on the surface are observed. Over time, all the functional groups of the binder decrease such as the $(\text{C-H})\text{CH}_2$

asymmetric and symmetric stretching at 2926 and 2854 cm^{-1} and the C=O band at 1724 cm^{-1} , due to the photochemical degradation of the oil component in the binder, forming oxidation products.

On the other hand, the spectral signal of PB29 in the mixture (at 1068 and 977 cm^{-1}), related to the Al₂Si-O₄ asymmetric stretching, increases over aging time and its amount in the paint (P/BM).

This chemical-physical phenomenon is more prominent in the alkyd paints than in the acrylic ones due to the oil component. The photodegradation kinetics using the intensity of the C=O band of acrylic and alkyd paints could be studied by ATR-FTIR [4]. The degradation of acrylic paints with P/BM 1:2 was observed already after 336 h of aging, whereas for P/BM 1:6 it was registered after 672 h. For alkyd binder, this effect was determined already after 168 h for every P/BM ratio. These results confirm the chemical instability of alkyd resin exposed to UV aging. However, this phenomenon not only depends on the different binder used but also on the pigment and the P/BM ratio [5]. The binder degradation increases in the samples with a high amount of pigment (P/BM 1:2), above all with pigment PB29 in both mixtures.

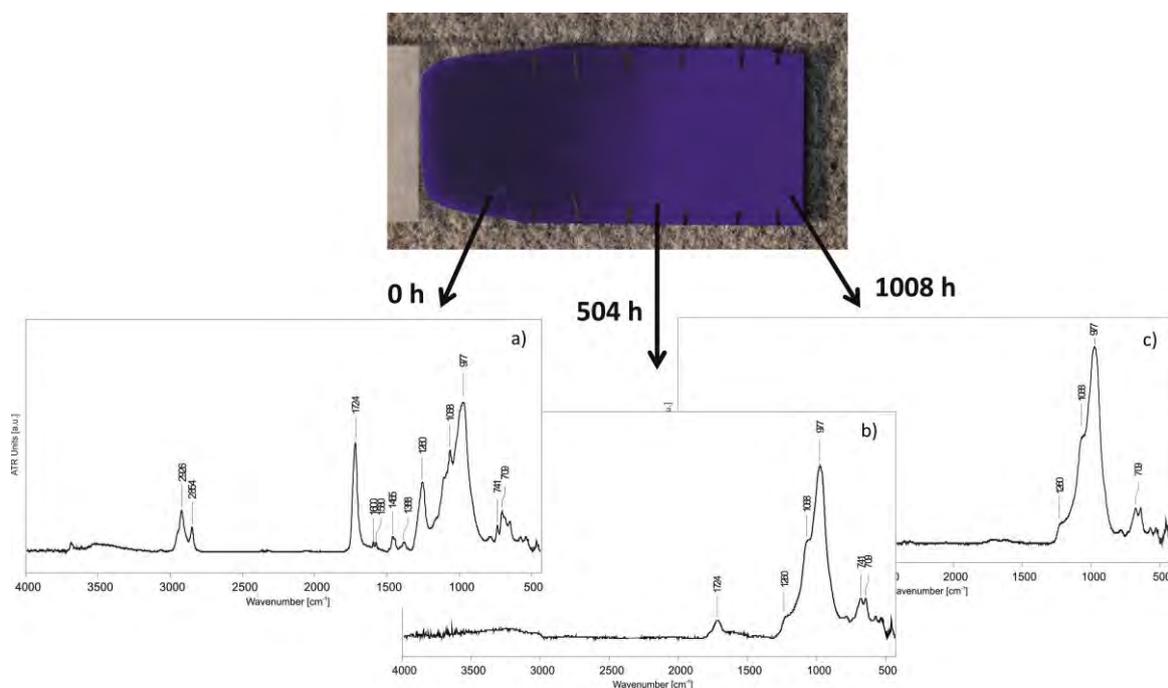


Figure 1 Image of alkyd + PB29 paint (P/BM 1:2) UV aged for a total of 1008 h with the respective ATR-FTIR spectra at a) 0 h, b) 504 h, and c) 1008 h of UV exposure.

In addition to ATR-FTIR, colorimetric measurements were performed. During the UV exposure, the L^* values for alkyd paints mixed with PB29 and PY37 increase, whereas for PG18, they decrease. Generally, the color change increases with the content of the pigment in the mixture. For acrylic paints, the L^* values show no significant change.

LIBS measurements were initially performed to determine the elemental composition of the inorganic and organic materials in the samples. Measuring the unaged PB29 + alkyd binder sample, the distinction between pigment and binder by their different atomic emission lines was carried out.

In order to investigate the chemical variations occurred on UV aged paint surfaces, statistical analysis was performed applying Principal Component Analysis (PCA), taking into account the different LIBS emission lines previously selected. This analysis was performed by comparing the results obtained at the superficial surfaces, before and after UV-aging, and the results obtained from depth analysis.

The depth profile was recorded by measuring 15 consecutive layers, each covering an area of 1.9 x 1.0 mm. Every single layer was ablated with 190 laser shots, resulting in a mean ablation rate of 1 μm per layer. Observing and comparing the score plots obtained from the 1008 h aged and unaged samples and from the superficial layer (#1) and the deepest one (#15), a significant difference is noticed (Fig. 2).

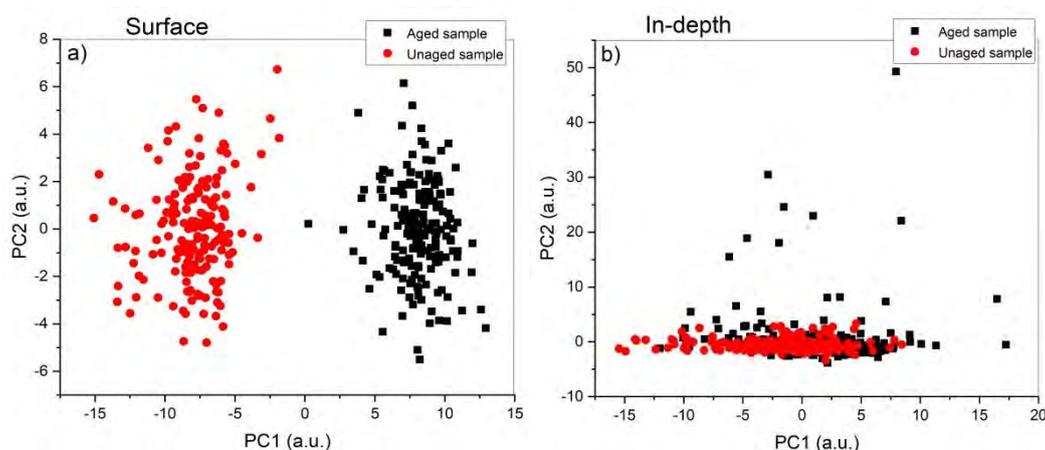


Figure 2: Comparison between different score plots of selected layers: a) surface level (layer #1) evaluation of unaged sample (black) and UV aged sample (red); b) depth level (layer #15) evaluation of unaged sample (black) and UV aged sample (red).

The distribution of data in the analysis of the principal components (PC) shows that at the surface level, by comparing the unaged and aged sample, the chemical composition of the two paint samples is completely different. Probably, it is due to the degradation of the main functional groups of the binder. The chemical composition of the bulk (depth profile analysis 15) does not present significant changes (Fig. 2b). In conclusion, by photodegradation kinetics evaluation observed by ATR-FTIR and colorimetric analysis, alkyd binder presents the most significant degradation effect. It increases if the pigment amount is higher than the binder (P/BM 1:2), and predominantly for PB29. LIBS is a useful technique to investigate modern art materials and, by PCA, it is possible to discriminate inorganic and organic materials in the mixture and the different levels of superficial degradation.

REFERENCES

- [1] O. Chiantore, A. Rava, *Conserving Contemporary art: issues, methods, materials, and research*, Getty Publications, 2007.
- [2] V. Pintus, S. Wei, M. Schreiner, *Micr. Jour.*, 124 (2015) 949-961.
- [3] M. Anghelone, D. Jembrih-Simbürger, M. Schreiner, *Polym. Degrad. Stabil.*, 134 (2016) 157-168.
- [4] R. Wiesinger and L. Pagnin, M. Anghelone, L. M. Moretto, E. F. Orsega, M. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), 7401–7407.
- [5] K. Janssens, F. Vanmeert, S. Legrand, G. Nuyts, M. Alfeld, L. Monico, W. Anaf, W. De Nolf, M. Vermeulen, J. Verbeeck, K. De Wael, *Top Curr. Chem. (Z)*, (2016) 374:81.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

CHARAKTERISIERUNG EINES SPÄTBRONZEZEITLICHEN KALKMÖRTELS AUS DORNBURG BEI GOMMERN

MATTHIAS ZÖTZL¹, JOHANNA KUTOWSKY², FRANZISKA KNOLL³, HEINRICH
WUNDERLICH²

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

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

²*Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte -*

Richard-Wagner-Straße 9, 06114 Halle

³*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Kunstgeschichte und Archäologien Europas,*

Prähistorische Archäologie, Emil-Abderhalden-Str. 26-27, 06108 Halle

Bei der Ausgrabung in Vorbereitung der Deichsanierung in Dornburg (Ortsteil von Gommern, Lkr. Jerichower Land) konnten über 1.200 Befunde einer mehrphasigen Siedlung dokumentiert werden (KUTOWSKY & PADDENBERG, 2018). Die ältesten datieren in die späte Bronzezeit (ca. 1.300–750 v. Chr.). Dazu zählt auch eine verhältnismäßig große Terrine (Abb. 1) der sogen. „jüngeren Saalemündungsgruppe“, die rund 4 kg einer weißlichen Substanz enthielt, die in dem Gefäß ausgehärtet war. Leider wurde das Gefäß aufgrund seiner Lage in einer Schwemmrinne, die das Gelände zur Elbe hin entwässerte, stark in Mitleidenschaft gezogen. Deshalb wurde der „Topf“ als Block geborgen und in die Werkstatt des LDA verbracht. Ein Salzsäure-Schnelltest ergab den Hinweis auf Kalk als Hauptbestandteil des Gefäßinhalts, woraufhin Proben zur weiterführenden Untersuchung durch das IDK entnommen wurden.



Abb. 1 Spätbronzezeitlicher Kalkmörteltopf in situ, bei der Freilegung. Das Keramikgefäß zeigt an Rand, Boden und Wandung Beschädigungen, die auf die Lage in einer Schwemmrinne zurückzuführen sind (© LDA Sachsen-Anhalt).



Abb. 2 Kalkmörteloberfläche mit Kalksinterschicht

Nach Abschluss der Analysen steht fest: Der Inhalt des spätbronzezeitlichen Keramikgefäßes kann als Kalkmörtel angesprochen werden.

Die Oberfläche des Mörtelkuchens zeigt eine sehr gut erhaltene Kalksinterschicht (Abb. 2), der untere Teil wurde in Folge der Bodenlagerung in dem nach unten offenen Gefäß, im Kontakt mit dem Erdreich, durch Einwirkung von Huminsäuren stark angegriffen. Dies führte zu einer Bindemittelabreicherung und damit zu Stabilitätsverlusten im cm-Bereich. Für die chemische Mörtelanalyse und XRD-Phasenanalyse der Probe wurden verhältnismäßig gut erhaltene, bindemittelreiche Probenanteile genutzt, die Charakterisierung mittels mikroskopischer Methoden erfolgte an bindemittelreichen und bindemittelabgereicherten Probenbereichen.

Danach handelt es sich um einen beige bis grauen Kalkmörtel mit einem hohen hydraulischen Anteil und einem geringen MgO-Gehalt sowie einem sehr geringen Sulfatanteil. Es wurde ein Bindemittel-Zuschlag-Verhältnis von 1:2 (in Volumenteilen) ermittelt, das auch häufig in jüngeren Befunden nachgewiesen wird. Der Zuschlag, ein sehr feinteilreicher, ungewaschener Grubensand 0/1 (Überkorn bis 16 mm) mit einem Hauptmineralbestand an kantengerundeten bis gut gerundeten Quarzkomponenten zeigt keine Einflussnahme auf die Kornfraktionen durch Sieben oder Absammeln der groben Komponenten. Die Ergebnisse der Siebanalyse werden in den Abb. 3 und Abb. 4 grafisch dargestellt.

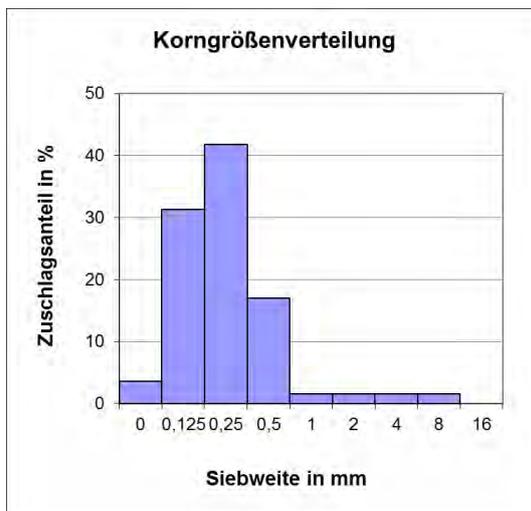


Abb. 3 Korngrößenverteilung des Zuschlags der Kalkmörtelprobe

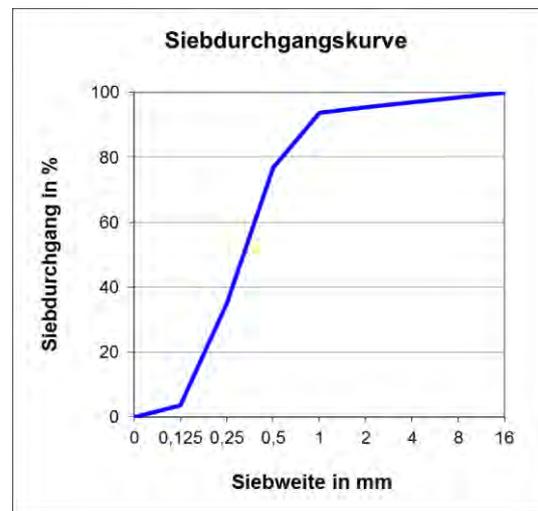


Abb. 4 Siebdurchgangskurve des Zuschlags der Kalkmörtelprobe

Die feinen, tonig-schluffigen Bestandteile des Zuschlags werden im HCl-Aufschluss der chemischen Mörtelanalyse teilweise mit erfasst und dem hydraulischen Anteil zugerechnet. Bestimmte Feinteilfraktionen können allerdings im basischen Milieu des Kalks hydraulisch reagieren und damit als latent hydraulischer Zuschlag zu einer Erhöhung der Festigkeit des Mörtels beitragen. Der Nachweis eines tonreichen oder -freien Kalkrohstoffs konnte nicht geführt werden, da auch mittels REM keine Kalkspatzen im Anschliff beobachtet wurden. Das Gefüge des Mörtelkuchens kann als inhomogen beschrieben werden, da bindemittelreiche (Abb. 5) und bindemittelärmere Bereiche

unterschieden werden können. Die Abb. 7 und Abb. 8 zeigen die EDX-Elementverteilung der Elemente Calcium (Calciumcarbonat-Bindemittelmatrix) und Silizium (Quarz-Hauptzuschlagsphasenbestand). Die Abb. 6 zeigt ein viel dichteres, ursprünglich bindemittelärmeres Gefüge aus einem durch Huminsäurenangriff bindemittelabgereicherten Bereich. Das Bindemittel ist fast vollständig weggelöst und findet sich nur noch an den Randbereichen der Zuschlagskomponenten, des hier teilweise korngestützten Gefüges.

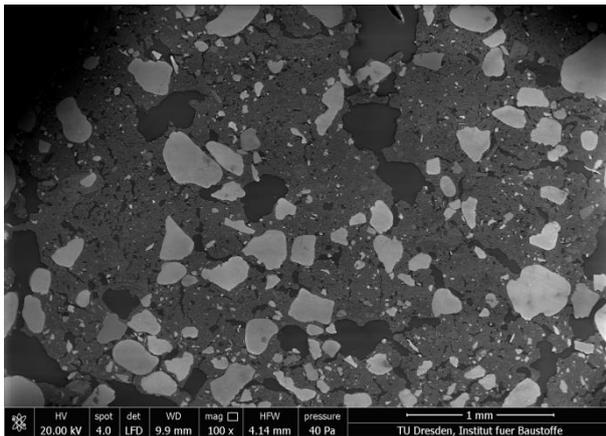


Abb. 5 Kalkmörtel, bindemittelreicher Bereich, REM-Aufnahme

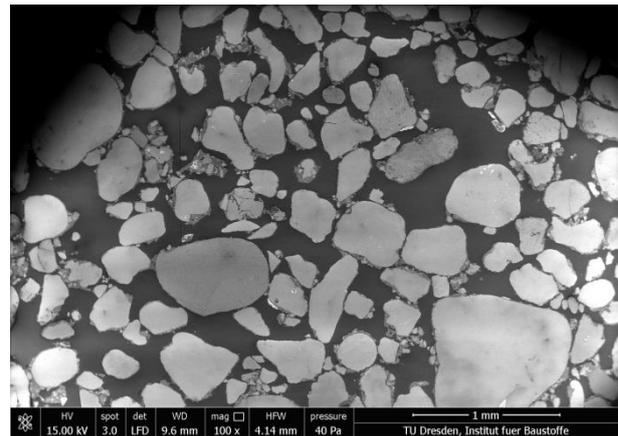


Abb. 6 Kalkmörtel, bindemittelabgereicherter Bereich, REM-Aufnahme

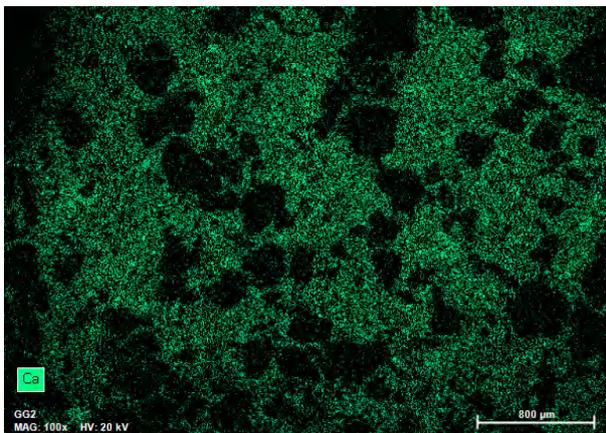


Abb. 7 Kalkmörtel, bindemittelreicher Bereich, Calcium-EDX-Elementverteilung (siehe Abb. 3)

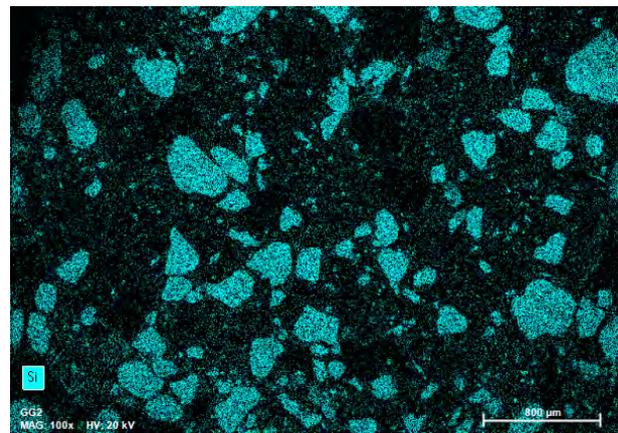


Abb. 8 Kalkmörtel, bindemittelreicher Bereich, Silizium-EDX-Elementverteilung (siehe Abb. 3)

Der Branntkalk zur Herstellung des Mörtels wurde vermutlich in einer Ofengrube gebrannt. Spezifische Kalkbrennöfen sind erst für die fortgeschrittene Eisenzeit bzw. die römische Kaiserzeit archäologisch überliefert (USCHMANN, 2006). Solche Kalkbrennöfen wurden in der nur etwa 13 km nördlich gelegenen kaiserzeitlichen Siedlung von Ziepel ergraben. Vermutlich wurden sie zum Brennen von lokal anstehendem Wiesenkalk genutzt (DEFFNER & BRAUER, 2006).

Damit handelt es sich bei dem Kalkmörtelfund aus Dornburg nach heutiger Kenntnis um den bisher ältesten Nachweis eines Kalkmörtels in Deutschland. Zwar wurde mit der Kalktünche auf den Schmuckelementen einer Lehmwand der neolithischen Schalkenburg bei Quenstedt, Lkr. Mansfeld-Südharz, die Verwendung von gebranntem Kalk in Mitteldeutschland spätestens seit dem Ende des 4.

Jt.s v. Chr. nachgewiesen (WIERMANN & WUNDERLICH, 2009), doch wird die Verwendung von Kalkmörtel archäologisch in Mitteleuropa erst mit den Jahrhunderten vor Christi Geburt (Latènezeit) in Verbindung gebracht. Hier mehren sich besonders in keltischen Siedlungen Süddeutschlands die Nachweise, so beispielsweise im Manchinger Oppidum, Lkr. Pfaffenhofen (ELBERT, 2018, S. 254-256). Allerdings handelt es sich bei dem Kalkmörtelfund aus Dornburg nicht um einen Baubefund, sondern vielmehr um eine Art Depot. Für diesen Zeitabschnitt sind in Mitteldeutschland vergleichbare „Baustofflager“ bekannt, so zum Beispiel ein Topf aus Egel, Salzlandkreis, der eine Gips-Kalktünche (73 % Gips, 16 % Kalk) enthielt (KNOLL, 2018, S. 239). Bisher unbeantwortet blieb die Frage nach der Verwendung des Dornburger Kalkmörtels. Architekturreste mit diesem Material wurden nicht freigelegt. Die Gebäude der späten Bronzezeit dominieren hier, wie auch andernorts, Konstruktionen aus Lehm und Holz. Bei einer Verwendung im Lehm- oder Holzbau könnte der Kalkmörtel als Verputzschicht gedient haben, die aber zum Versiegeln der Lehmoberfläche nicht zwingend notwendig ist. Erwarten würde man die Nutzung von Kalkmörtel in Verbindung mit Steinarchitektur, doch diese kann für die mitteleuropäische Bronzezeit archäologisch nicht postuliert werden.

Literatur

- ELBERT, W. (2018): Die Architektur der Kelten - Siedlungsmuster, Bauformen und Konstruktionsprinzipien der Eisenzeit. Diss. Univ. Stuttgart. <<http://dx.doi.org/10.18419/opus-10289>>
- DEFFNER, A., BRAUER, J. (2006): Ein Seehund im Jerichower Land? Fund des Monats April, 2006. <http://www.lda-lsa.de/de/landesmuseum_fuer_vorgeschichte/fund_des_monats/2009/april/>
- KNOLL, F. (2018): Rot, Weiß, Schwarz. Die Wandmalerei Mitteldeutschlands während der späten Bronze-/frühen Eisenzeit (1300–450 v. Chr.) in ihrem europäischen Kontext. Veröffentlichungen Landesmuseum für Vorgeschichte Halle 78.
- KUTOWSKY, J., PADDENBERG, D. (2018): Dornburg, Stadt Gommern, Lkr. Jerichower Land In: H. Meller/S. Friederich (Hrsg.) Archäologie in der Flussaue. 20 Jahre Hochwasserschutz und Ortsumgehung Eutzsch. Archäologie in Sachsen-Anhalt, Sonderband 27, Halle, 2018, 224-230
- MEHLMANN, M. (1993): Bestimmung von chemisch-mineralogischen Kennwerten sowie Untersuchungsmethoden.- in KNÖFEL, D. & SCHUBERT, P. (Hrsg.): Mörtel und Steinerfüllstoffe in der Denkmalpflege, Sonderheft aus der Publikationsreihe der BMFT-Verbundforschung zur Denkmalpflege, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 225 S.
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation. Mat. Struc. 38, 761-769
- MIDDENDORF, B., HUGHES, J. J., CALLEBAUT, K., BARINO, G., PAPAYIANNI, I. (2005): Investigative methods for the characterization of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation. Mat. Struc. 38, 771-780
- SCHLÜTTER, F.; JULING, H.; HILBERT, G. (2001) Mikroskopische Untersuchungsmethoden in der Analytik historischer Putze und Mörtel. in "Historische Fassadenputze - Erhaltung und Rekonstruktion", Fraunhofer IRB-Verlag, Stuttgart (Hrsg. Andreas Boué), 2001, S. 45-68
- USCHMANN, K.-U. (2006): Kalkbrennöfen der Eisen- und Römischen Kaiserzeit zwischen Weser und Weichsel. Befunde – Analysen – Experimente. Berliner Archäologische Forschungen 3 (Rahden/Westf.)
- WIERMANN, R.; WUNDERLICH, C.-H. (2009): Wandstück aus einer Grube der Bernburger Kultur auf der Schalkenburg bei Quenstedt. Jahresschrift für Mitteldeutsche Vorgeschichte 91, S. 11-30

GLAS

**WOOD ASH-, WOOD ASH LIME-, MIXED ALKALI OR POTASH-GLASS?
ON THE PROBLEMATICS OF PROVENANCE, DEFINITION AND
DIFFERENTIATION OF POTASSIUM GLASS. EXAMPLES FROM THE
WITTENBERGER „ALCHEMISTENGRUBE“**

ANDREAS KRONZ¹, KLAUS SIMON¹, HANS-GEORG STEPHAN²

¹Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum

*²Martin-Luther-Universität Halle, Prähistorische Archäologie und Archäologie des Mittelalters und
der Neuzeit*

The discovery of several thousand fragments of glass and ceramics from the “Arsenalplatz” in Wittenberg/Germany proves an Early Modern alchemist laboratory. According to the type of hollow-glassware, and other archaeological criteria it can be dated to the end of the 16th or even the 17th century. The chemical analysis of 31 mainly hollow but also some flat glass samples should help to clarify the group affiliation and the potential provenance. The sampling was designed to cover as many functional types as possible. This includes real laboratory glassware as well as household hollow glassware and some window glass. In addition to the dominant green forest glass, some extremely high-quality colourless objects and a blue coloured glass were selected for analysis. Thus, the sampling is certainly not representative with regard to the respective frequency of the objects in the finds, but gives as good an overview as possible of the total chemical variability to be expected.

20 major and minor elements have been analyzed by electron probe microanalysis (JEOL JXA8900 RL in the Department of Geochemistry of the Geosciences Center of the University of Göttingen, GZG). The quantitative analysis by laser ablation inductive coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS; Thermo Element 2 SF-ICP-MS, laser excitation: 193 nm ArF excimer laser, Dept. Geochemistry, GZG) was performed on a total of 67 major and trace elements. According to the current state of glass research, both multi-element methods provide the best combination for producing fully quantitative analyses on very small samples of less than 5 to 10 milligrams, to ensure high standards of accuracy and precision.

For the chemical comparison, a database collected by the Göttingen glass-workgroup was used. For the glass type in question here alone, this contains over 1000 analysis entries from literature references and in-house unpublished data. Of importance here are comparisons with Early Modern glasses, as they are known in large numbers from the glass works locations of the low mountain ranges (Taunus,

Eichsfeld, Kaufunger Wald, Solling, Bohemia), as well as somewhat older glasses from Martin Luther's residences in Mansfeld and Wittenberg (Wedepohl and Kronz 2008).

As a result, most glasses have turned out to be wood ash glasses *sensu lato*, the majority can be regarded as a product of Central European forest glass workshops. Two high-quality colourless glasses, a Bull's eye pane (WIT17-01) and a hollow glass (WIT17-05) stand out and can be assigned to the soda ash glass type. This glass type based on the ashes of halophytes is certainly an import, possibly from Venice, and finds its parallels in somewhat older glasses from Luther's house in Wittenberg (Wedepohl and Kronz 2008).

Chemically outstanding are also two colourless hollow glasses (WIT17-02, WIT17-03) with very high SiO_2 contents and high potassium and calcium contents, which are extremely poor in other accompanying elements. Thus, these glasses must a) have been melted from a very pure quartz raw material (e.g. mountain quartz: low in Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 contents etc.) and b) a purified ash (low MgO , P_2O_5 contents), thus a high-quality potash, or pure saltpetre was used. A more detailed subdivision of the glasses can be made in the variation diagram of Fig. 1.

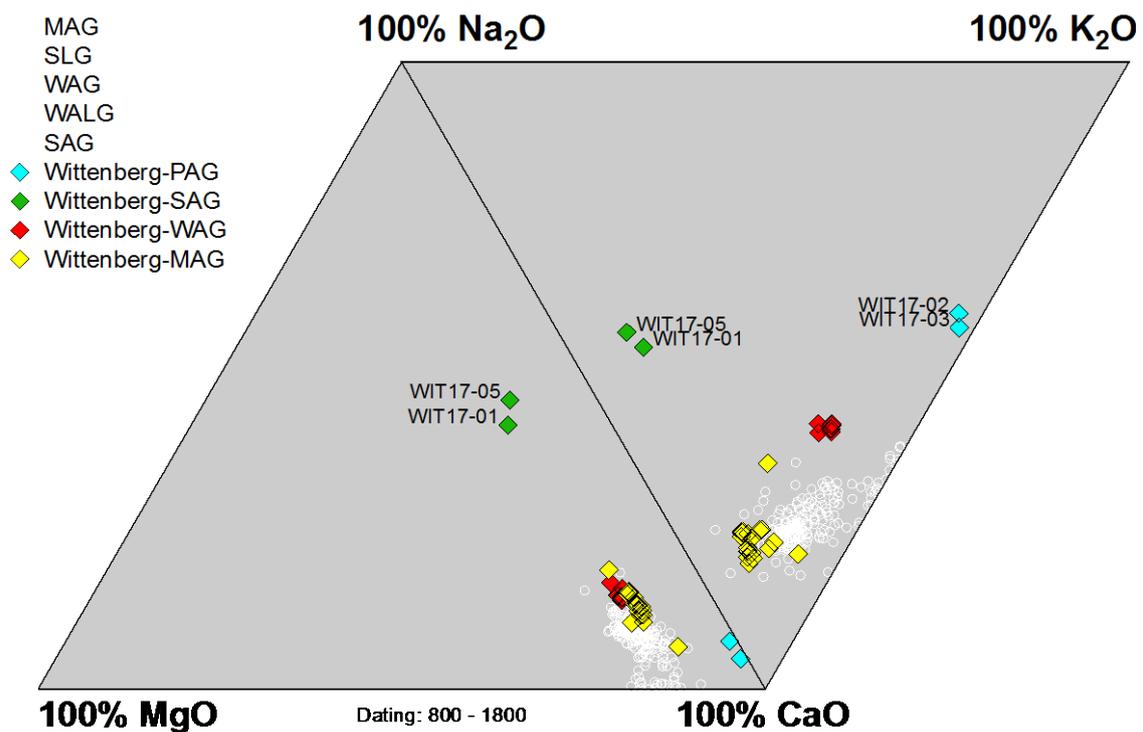


Fig. 1: Projection of the Wittenberg glass finds into the three-component diagrams Na_2O - CaO - MgO and Na_2O - K_2O - CaO with reference to the Göttingen glass database. For a better overview, only Medieval to Modern glasses were selected. (MAG= mixed-alkali-glass, SLG= soda-lime glass, WAG= wood ash glass, WALG= wood ash-lime glass, SAG= soda-ash glass, PAG= potash glass)

Nine of a total of 31 examined glasses can be assigned to a wood ash glass, which stands between the wood ash glasses *sensu stricto* and the typical lime-rich wood ash glasses of the late Middle Ages and early Modern times (Fig. 1: "Wittenberg-WAG"). Six glasses of this group are chemically identical in

all elements within the analytical error limits in such a way that they must originate from a single melt batch. The melts of this glass group were significantly enriched with Na₂O by the addition of a large amount of salt (NaCl and/or Na₂SO₄).

18 examined wood ash glasses are very rich in lime and relatively low in potassium. The term mixed-alkali glass (MAG in Fig. 1) was introduced for these glasses, but its differentiation from the actual wood ash lime glasses (Fig. 1: "WALG") causes some difficulties (see also: Wedepohl & Kronz 2009). This glass type also achieved higher relative Na₂O contents through the addition of salt tailings from salines, but there are technical limitations to this admixture (Gerth et al. 1998). Altogether the wood ash glasses follow a rough trend, which led in the course of time to compositions richer in lime and lower in alkali. Wedepohl (2003) and Wedepohl and Simon (2010) attribute this observation to the constraints caused by forest degradation at the end of the Middle Ages, which forced them to use the ashes of more calcium-rich tree constituents (branches). Since, however, also at the beginning of the temporal development of the wood ash glasses, very lime-rich variants are known, this thesis requires a renewed critical examination. Within the investigated MAG group of the Wittenberg finds, too, almost identical or at least workshop-identical groupings can be found.

In order to narrow down the potential areas of origin of the glasses, comparative analyses from those low mountain regions are used which are considered possible suppliers of Wittenberg glasses primarily for historical reasons: Taunus (Wedepohl and Kronz 2009), Kaufunger Wald (Wegstein 1996, Salzmann 2010, Kronz et al. 2012), Eichsfeld near Göttingen (Hartmann 1994, Kronz unpubl.), Weinglashütte near Wieda in the Harz Mountains (Kronz unpubl.), Solling (Kronz, Stephan in prep.) Czech Republic-Bohemia (Cílová et al. 2015).

Figure 2 compares glass batches from different low mountain regions in a section of the three-component variation diagrams Na₂O-CaO-MgO and Na₂O-K₂O-CaO. The highest similarities are to be found for the glasses from the Eichsfeld examined by Hartmann (1994), although the scattering of the glasses from the Kaufunger Wald certainly allows certain overlaps. Variations of the critical elements Ba, Sr, Mg, P (ashes) and other trace elements support this finding. For Bohemian glasses as well as for those from farther western provenance (France, Benelux) hardly any similarities could be found. Of course, this does not completely exclude such a provenance, since the data basis, especially concerning minor and trace element contents, is not yet very large.

Conclusion:

- The chemical composition of the Wittenberg glasses most probably indicates a dating to the 17th century.
- The extreme similarities of a large number of samples (same batch or "workshop-identical") make it probable that larger quantities of glass were requested as individual orders in only a few producing forest glass workshops.

- Glass samples from the northern Hesse, Thuringian and southern Lower Saxony low mountain region, especially those from Eichsfeld east of Göttingen, show the highest similarities with the Wittenberg finds with regard to the composition of the mixed alkali glasses.

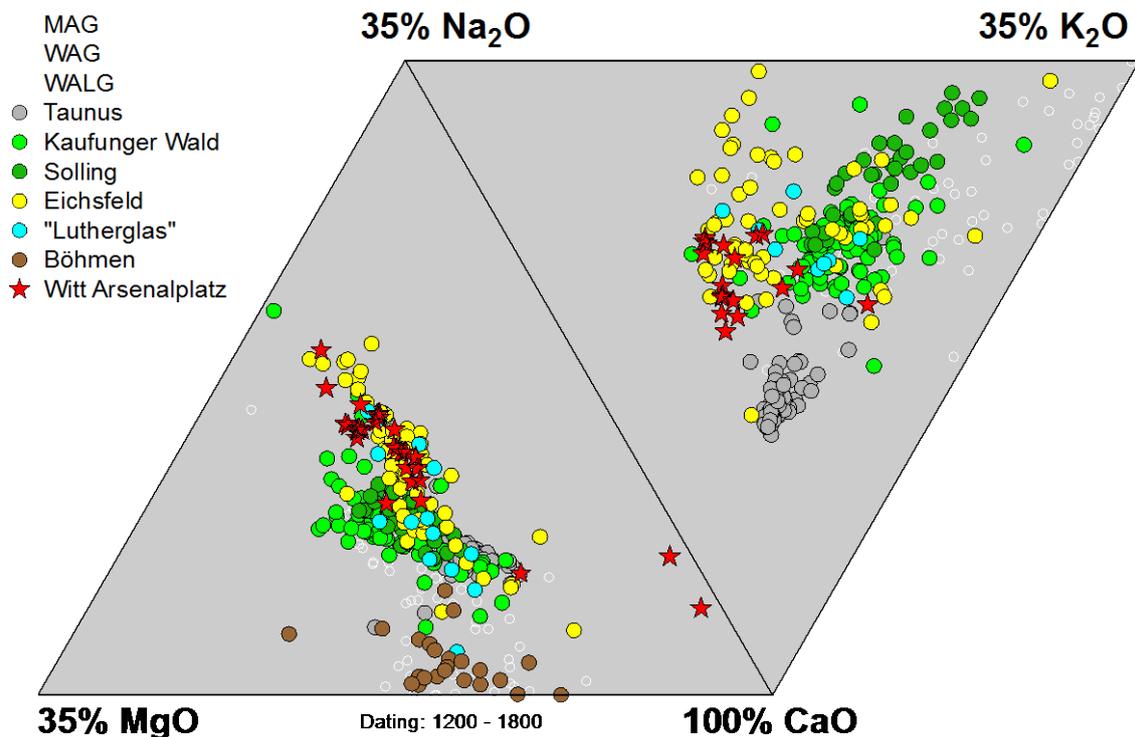


Fig. 2: Ternary diagrams as in Fig. 1 (detail): Wood ash lime and mixed alkali glasses of selected sites compared to the Wittenberg mixed alkali glasses

Literature:

Cilová ZZ, Kučerová I, Knížová M, Trojek T (2015) Corrosion damage and chemical composition of Czech stained glass from 13th to 15th century. *Glas. Technol. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part A* 56, 153–162.

Gerth K, Wedepohl KH, Heide K (1998) Experimental Melts to Explore the Technique of Medieval Wood ash Glass Production and the chlorine content of Medieval glass types. *Chemie der Erde* 58, 219-232.

Hartmann G (1994) Late-Medieval glass manufacture in the Eichsfeld Region (Thuringia, Germany). *Chemie der Erde* 54, 1994, 103-128.

Kronz A, Räuschel, H, Salzmann E, Simon K (2012) Geochemische Charakterisierung von Waldglas aus dem Kaufunger Wald und seiner Ausgangsstoffe. In: Schlütter F, Greiff S, Prange M (Hrsg): *Archäometrie und Denkmalpflege 2012, Metalla Sonderheft 5*: 185-188.

Salzmann E (2010) Geochemische Charakterisierung spätmittelalterlicher und frühneuzeitlicher Gläser des Kaufunger Waldes unter besonderer Berücksichtigung der Elementvariabilität und Herkunft der Spurenelemente. Unveröffentlichte Bachelorarbeit. Geowiss. Zentrum der Universität Göttingen. 105 S.

Wedepohl KH (2003) *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffes*, Stuttgart.

Wedepohl KH, Kronz A (2008) Eine stoffliche Untersuchung von Gläsern aus Luthers Elternhaus in Mansfeld und Luthers Wohnhaus in Wittenberg. In: Meller H, Rhein S, Stephan HG (Hrsg.), *Luthers Lebenswelten. Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle, Bd. 1 (Halle [Saale] 2008)*, 323–328.

Wedepohl KH, Kronz A (2009) Die Glas-Zusammensetzung dreier spätmittelalterlicher Hütten auf dem Taunus-Kamm unweit Glashütten. *Berichte der Kommission für Archäologische Landesforschung in Hessen. Band 9. 2006/2007 (2009)*, S. 131-147.

SYNCHROTRON LIGHT IN SEARCH OF STUDING THE SILICA PHASE OF EARLY LBA GLASS CYLINDER FROM IRAN; AN ARCHAEOMETRICAL APPROACH TO GLASS MANUFACTURING PROCESS

MOHAMMADAMIN EMAMI^{1,2}

¹*Institute of Conservation & Restoration, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran, m.emami@au.ac.ir*

²*Institute of Building Material Chemistry, University Siegen, Siegen, Germany*

Introduction

The glass cylinders from the world heritage site of Chogha-Zanbil are classified as the early glasses which have been manufactured in Iran during Elamite epoch (2th Millennium BC). The objects have been firstly unearthed in 1951 by Roman Ghirshman. These cylinders are the first manmade glass objects with ornamental application. Surprisingly, after ca. 4000 years from now on, the cylinders still show their lustre effect. The cylinders display a longitudinal hole in the middle of them which indicate an application of metallic wire (Bronze) for implanting the cylinder in better planar arrangement (Fig. 1). For many years after excavation, archaeologists have been supposed that the cylinders were probably made of high temperature ceramic. Accordingly, in the current study, amorphous phase structure, and firing temperature of the cylinder will be argued.

Over the years, ancient glassware from around the world has been extensively studied¹⁻⁷. However, the glass objects obtained from Syria⁸, Egypt and the Levant region⁹, are leading to the belief, that these areas are the focal points where glass making in the ancient world might be originated⁶. Glass can be considered as a perfect material, combining clarity and fragility with functionality¹⁰. It has a mystical past as a tradable commodity, which was dated back to approximately 3500 years ago¹¹. Mineralogically, glass is an amorphous mixture of a high viscosity solid material, which does not show long-range crystallographic order. This classification is based on high temperature reaction which was prevented to reach perfectly regular crystal arrangements structures. Hence it suggests a fractal structure, may form within glass which benefits from its crystallographic irregularity and outsider inclusions. Consequently, when it might have been considered as an archaeological material, glasses are classified as high temperature siliceous (or clay) based materials². The ornamental use of such materials in frame of experimental workshops in 2th Millennium BC might be revolutionary at that time in Iranian plateau.

Material and Methods

Unique glass cylinder collected from the Abadan Museum, south of Iran. In regard to the prestigious collection of these objects, sampling had certain limitation. The cylinder has been prepared in slices

with 10 μ m and 30 μ m thickness for characterizing via synchrotron and optical microscopy. The thickness of 10 μ m affords better absorption of X-ray on samples, achieved by high energy synchrotron beamline. The crystalline phase constituents of the glasses were characterized at the CELLS - ALBA Synchrotron International Centre in Barcelona, Spain. The samples have studied microscopically, in order to characterize the structure of glassy matrix under cross light polarization. The cylinder has been also studied via environmental scanning electron microscope to characterise the microstructures and the distribution of elements within the objects. DSC was used for undertaking interpretations in regard to the estimation of manufacturing temperature. Analysis carried out at the University of Siegen.

Discussion and Results

The amorphous part of glass cylinder shows layered and fluidal character within its core. The glass cylinders approve typical variation of structures from outer rims (corrosion product) to the inner part. The fabrication of glasses under the microscope proved obviously viscose structure based on the existence of fluid structure within the matrix (Fig. 1A). Fluid structure was expected by observation of metallurgical slags. The cylinder might have been stabilized by a bronze wire and this can be seen by optical microscopy (Fig. 1B), as enrichments of cuprite in the inner part. Due to the appearance of bubbles within the glassy part the manufacturing temperature must be too high (Fig. 1C)¹².

Micro X-ray diffraction beamline by Synchrotron approved the existence of four major phases within the texture. Three modification of Si-O occurred as phase constituents within the glasses (Fig. 1D). The structure of spheroidal quartz might be affected after the usage of pure sand for glass making. Quartz as prominent non-plastic inclusions have significantly influences on the increasing the toughness, and thermal-shock resistance of clayey based materials¹³. Crystallization of cristobalite and tridymite can be forced through the decomposition of illitic clay under high firing temperature. Due to the DSC curve, firing temperature estimates around 1010°C, which was usual in this region at that time¹⁴. The appearances of calcite have secondary origin, and are obviously interpreted as an encrustation product from the burial soil on the outer layer of the cylinder. Dissolved calcite might be absorbed by the soil solution from a basic environment.

Coexisting of quartz, tridymite and cristobalite are followed by rapid cooling process, since they might be totally decomposed to quartz-low phase due to the thermal inversion of SiO₂. Their occurrences are probably relevant to their domestic raw material application. In this case, the cylinder of Chogha-Zanbil react as fused glass which warmed up to a temperature of 1010°C (Fig. 1E), then suddenly cooled down. Fused quartz is a solid material at ambient temperature, however at high temperature it behaves just like a plastic material with layered structure. Rapid cooling through this state of transformation takes a wide range of variation of temperature versus certain short time, and it is characterized by changing of viscosity and formation of three modification of quartz. Impurities might have essential points in regard to the stability field of different modification of quartz. The run of DSC curve of thermal diagram suggests the use of illitic raw materials¹⁵.

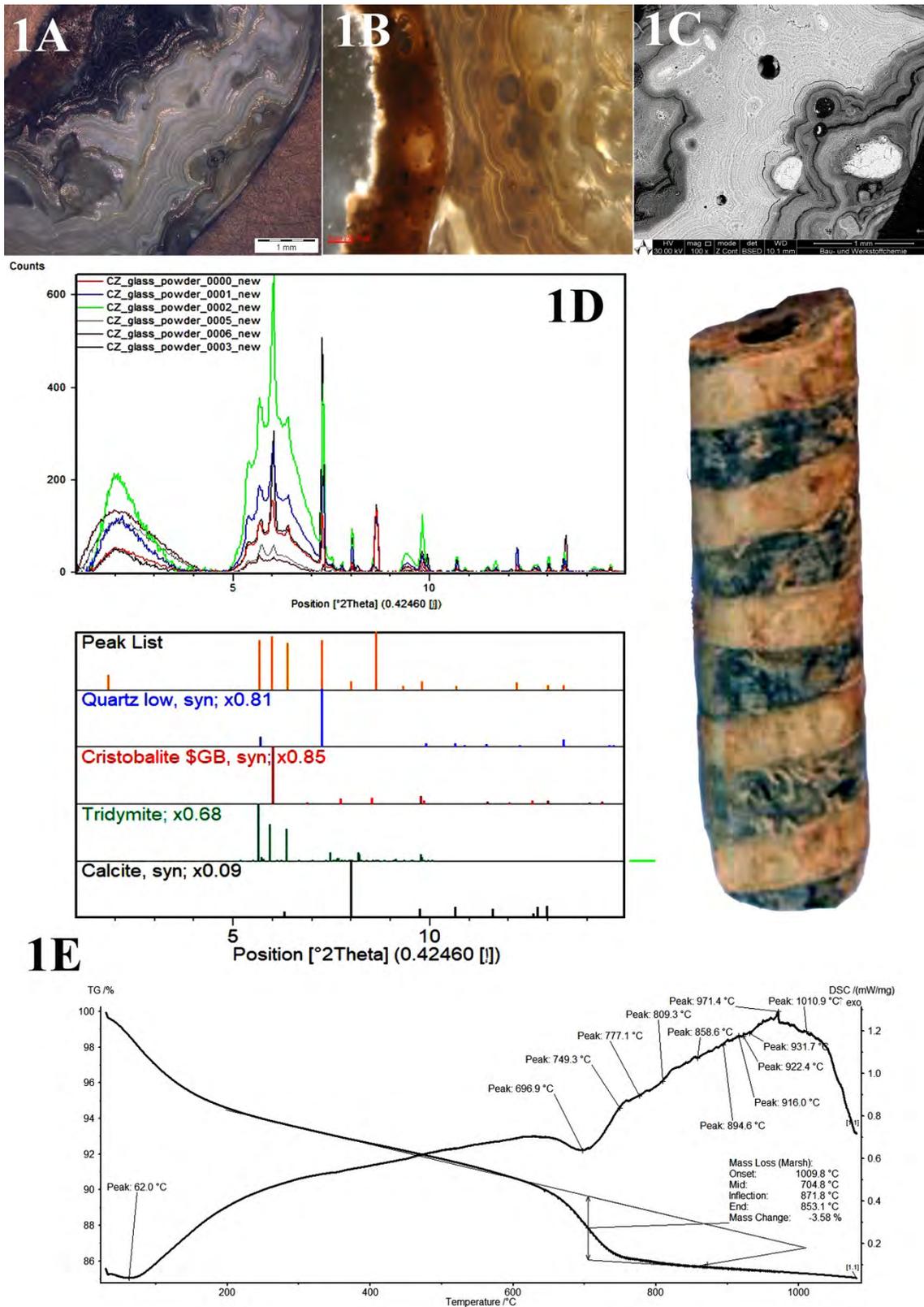


Figure 1. A: Light microscopy image of the whole cross surface of the cylinder. B: copper rich phases within the inner rim of the cylinder. C: Electron microscopy image of the cross surface, and the existence of the bubbles as production of high temperature. D: Phase composition of glassy part. E: Differential scanning curve and the estimated firing temperature.

Synopsis

The early Iranian glass cylinders from Chogha-Zanbil (2th Millennium BC) were the target of this investigation. Synchrotron light via high energy micro X-ray Diffraction beamline has been emphasized for characterizing the glass phases within the texture of cylinders. The major results assumed the coexistence of quartz, cristobalite, tridymite and also calcite which are characterized in regard of their 2 θ and scale factor. Thermo-analytical analysis (TG-DSC) contributes information on the manufacturing process as high temperature relicts. The firing temperature will be estimated around 1010°C. The raw material is eventually illitic raw materials, in regard to the absence of high alumina phase constituents and coexisting of different modification of quartz in association with carbonate.

References

- 1 Brems, D. & Degryse, P. Trace Element Analysis in Provenancing Roman Glass-Making. *Archaeometry* 56, 116-136, doi:10.1111/arc.12063 (2014).
- 2 Emami, M., Nekouei, S., Ahmadi, H., Pritzel, C. & Trettin, R. Iridescence in Ancient Glass: A Morphological and Chemical Investigation. *International Journal of Applied Glass Science* 7, 59-68 (2016).
- 3 Henderson, J. *Ancient Glass: An Interdisciplinary Exploration*. (Cambridge University Press, 2013).
- 4 Henderson, J., An, J. & Ma, H. The Archaeometry and Archaeology of Ancient Chinese Glass: a Review. *Archaeometry* 60, 88-104, doi:10.1111/arc.12368 (2018).
- 5 Mastelaro, V. R. & Zanotto, E. D. X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Studies of Oxide Glasses-A 45-Year Overview. *Materials (Basel)* 11, 1-40, doi:10.3390/ma11020204 (2018).
- 6 Rasmussen, S. C. Origins of Glass: Myth and Known History. 3, 11-19, doi:10.1007/978-3-642-28183-9_2 (2012).
- 7 Smirniou, M., Rehren, T. & Gratuze, B. Lisht as a New Kingdom Glass-Making Site with Its Own Chemical Signature. *Archaeometry*, doi:10.1111/arc.12324 (2017).
- 8 Henderson, J. *The Raw Materials of Early Glass Production*. *Oxford Journal of Archaeology* 4, 267-291, doi:10.1111/j.1468-0092.1985.tb00248.x (1985).
- 9 Rehren, T. The Alchemy of Glass – Counterfeit, Imitation and Transmutation in Ancient Glassmaking. *Journal of Archaeological Science* 38, 3694-3695, doi:10.1016/j.jas.2011.08.019 (2011).
- 10 Gliozzo, E., Turchiano, M., Giannetti, F. & Memmi, I. Late Antique and Early Medieval Glass Vessels from Faragola (Italy). *Archaeometry*, doi:10.1111/arc.12242 (2016).
- 11 Dussubieux, L. et al. The Trading of Ancient Glass Beads: New Analytical Data from South Asian and East African Soda-Alumina Glass Beads*. *Archaeometry* 50, 797-821, doi:10.1111/j.1475-4754.2007.00350.x (2008).
- 12 Pradell, T. et al. Materials, techniques, and conservation of historic stained glass “grisailles”. *International Journal of Applied Glass Science* 7, 41-58 (2016).
- 13 Martinon-Torres, M., Rehren, T. & Freestone, I. C. Mullite and the mystery of Hessian wares. *Nature* 444, 437-438 (2006).
- 14 Emami, M. & Trettin, R. Mineralogical and chemical investigations on the ceramic technology in Čogā Zanbil, (Iran, 1250 BC). *Periodico di Mineralogia* Vol. 81, 3, 359-377 (2012).
- 15 Jasmund, K. & Lagaly, G. *Tonminerale und Tone; Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. (Steinkopff Verlag, 1993).

**VERGLEICHENDE NICHT-INVASIVE PIXE/PIGE/RBS-ANALYSEN DES BLAUEN
GLASES AUS GLASMACHERWERKSTÄTTEN VON TELL EL-AMARNA,
18. DYNASTIE, ÄGYPTEN**

INA REICHE^{1,2}, ANNA K. HODGKINSON³, STEFAN RÖHRS¹, FRANS MUNNIK⁴,
MICHAEL MÄDER⁵, LAURENT PICHON⁶, QUENTIN LEMASSON⁶

¹ Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz,
14059 Berlin, Deutschland

² PSL Université, ENSCP, Institut de recherche de Chimie Paris - UMR 8247 CNRS / Centre de
recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 75001 Paris, Frankreich

³ Freie Universität Berlin, Fachbereich Geschichts- und Kulturwissenschaften, Ägyptologisches
Seminar, 14195 Berlin, Deutschland

⁴ Ion Beam Center (BC), Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Deutschland

⁵ Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Deutschland

⁶ Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF), 75001 Paris, Frankreich

Einführung

Die im spätbronzezeitlichen Tell el-Amarna (Mittelägypten) ansässige Glasindustrie ist eine der ältesten der Welt. Dieses interdisziplinäre Projekt befasst sich mit der Verwendung von Kobalterz als Rohstoff und Farbstoff im ägyptischen Neuen Reich (1550–1070 v. Chr.) am archäologischen Fundplatz Amarna. Kobalt wurde speziell zur Herstellung von Glas als Farbstoff und auch als Pigment bei der Dekoration von blau gestrichenen Töpferwaren verwendet. Die Hauptquelle für Kobalterz, die während des Neuen Reiches verwendet wurde, befand sich in der ägyptischen Westwüste, insbesondere im Bereich der Oasen Kharga und Dakhla, und eine Reihe von Übergangsmetallen und Spurenelementen kann diese Quelle identifizieren. Es erscheint auch möglich, Unterquellen von Kobalterz nach ihren in den Produkten nachweisbaren Übergangsmetallen und Spurenelementmustern zu unterscheiden. Das Projekt beabsichtigt, Spurenelementmuster in blauen Amarna-Gläsern zu etablieren, um Kriterien für den Zugang, die Kontrolle und die Verwendung von Rohstoffen in den einzelnen Glaswerkstätten von Amarna festzulegen. Am Tell el-Amarna gefundene und bestimmten Werkstätten zugeordnete Objekte wurden bereits mittels Röntgenfluoreszenz mit dem tragbaren ELIO-Gerät (pXRF) untersucht (Hodgkinson et al. akzeptiert). Das Ägyptische

Museum Berlin besitzt ebenfalls Objekte aus blauem Glas aus Amarna, jedoch ohne genaue Zuordnung zu einer Werkstatt. Dieses unschätzbare archäologische Material steht zur nicht-invasiven Analyse an Beschleunigeranlagen zur Verfügung. Spezifische Elementmuster können somit zerstörungsfrei an verschiedenen Glasobjekten von Amarna analysiert werden.

Forschungsfragen und Analyseansatz

Die folgenden spezifischen Forschungsfragen wurden formuliert, um weitere Informationen über die Verwendung von Kobalterz in den Glaswerkstätten von Amarna zu erlangen:

- Ist es möglich, mittels Protonen-induzierter Röntgen- und Gammastrahlenemissions (PIXE / PIGE)- Analyse und Imaging weitere Einblicke in die Zusammensetzung der Kobaltgläser zu erhalten und Unterquellen von Kobalterz zu identifizieren?
- Können Museumsobjekte aus Amarna ohne einen archäologischen Werkstattkontext ihren ursprünglichen Fundorten neu zugeordnet werden, wenn solche Unterquellen und werkstattsspezifischen chemischen Muster definiert werden können?

Daher wurden (1) insbesondere die leichteren Elemente in blauem Amarna-Glas (Na, Mg und Al) aus der Berliner Museumssammlung mit zerstörungsfreien PIXE / PIGE-Analysen untersucht, um festzustellen, ob diese als Diskriminanten von Kobaltquellen angesehen werden können,

(2) wurden PIXE / PIGE Imaging-Messungen durchgeführt, um die Heterogenität einiger Rohglasobjekte zu untersuchen, die auf das Einmischen von Farbstoffen in Klarglas zurückzuführen ist und

(3) es wurde überprüft, ob die Ermittlung der Konzentrationen der schwereren Elemente und Übergangsmetalle, wie z. B. Mn, Ni, Zn und Fe, Co und Cu unter Verwendung von pXRF ausreichend ist, um die Quelle des Kobalterzes zu bestimmen.

(4) PIXE / PIGE-Analysen wurden an einigen ausgewählten Proben zur Kontrolle und Validierung der bestimmten quantitativen pXRF-Daten durchgeführt.

(5) Einige blaue Glasproben wurden auch in zwei Ionenstrahl-Analyseeinrichtungen untersucht: zum einen im Ionenstrahlzentrum (IBC) des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf (HZDR) und zum anderen an der New AGLAE-Einrichtung des *Centre de recherche und Restauration des Musées de France* (C2RMF). Diese Analysen kombinierten PIXE / PIGE-Analyse und -Mapping mit Rutherford Backscattering (RBS), um die Auswirkungen von Oberflächenveränderungen auf die ermittelte Probenzusammensetzung zu untersuchen. Außerdem ermöglicht diese Studie auch einen Methodenvergleich zwischen den beiden Ionenstrahl-Zentren.

Messaufbauten

Bei New AGLAE wurde ein 3-MeV-Protonenstrahl verwendet, während beim IBC 4-MeV-Protonen verwendet wurden. Der New AGLAE-Versuchsaufbau ist in Pichon *et al.* 2013 im Detail beschrieben. Im IBC wird der Ionenstrahl durch eine Havar-Folie von 2 Mikron aus dem Vakuum in die Luft extrahiert. Der Abstand zwischen Austrittsfolie und Probe beträgt 3 cm. Dort wird He-Gas eingeblasen, um die Röntgenabsorption in diesem Bereich zu verringern. Die Protonenenergie auf der Probe beträgt 3,85 MeV und die Strahlgröße 1 mm. Ein niedriger Strahlstrom (<0,5 nA) stellt die Zerstörungsfreiheit der Messungen sicher. Zwei Si(Li) - Detektoren werden zur Detektion von leichten (PIXE1: 12 mm² aktive Fläche) und schweren Elementen (PIXE2: 80 mm² aktive Fläche, Dicke 5 mm) verwendet. Der PIXE2-Detektor ist mit einem Acrylabsorber von 1 mm ausgestattet, um niederenergetische Röntgenstrahlen zu absorbieren. Für PIGE wird ein HPGe-Detektor und für RBS ein 100 mm² PIPS-Detektor mit einem Streuwinkel von 135° zum Ionenstrahl verwendet.

Vorläufige Ergebnisse und Diskussion

Etwa dreißig Proben wurden bei New AGLAE mit PIXE und PIGE erfolgreich auf chemische Elemente von Na bis Ba untersucht (Abb.1). Na wurde durch PIGE-Analysen bestimmt, während die anderen Elemente aus PIXE-Analysen abgeleitet wurden. Im IBC wurden weitere dreißig Proben mit PIXE / PIGE / RBS untersucht. RBS erlaubte die Untersuchung der oberflächlichen Glaskorrosion. Da die Nachweisgrenzen von 3MeV PIXE / PIGE im Hinblick auf pXRF und die Messungen an der HZDR-Anlage, insbesondere für Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr und Nb, niedriger sind, konnten weitere Spurenelemente identifiziert werden. Die detaillierte Dateninterpretation der leichten Elemente und der Spurenelementmuster ist in Bearbeitung.

Zwei blaue Amarnagläser wurden in Paris bei New AGLAE und in Dresden am IBC mit PIXE / PIGE untersucht: AEM_40060 und AEM_36902 / 001. Mit beiden Einrichtungen konnte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse für die Übergangselemente in den blauen Gläsern erhalten werden. Es wurden jedoch signifikante Unterschiede in der ermittelten Zusammensetzung der leichten Elemente beobachtet. Weitere Auswertungen sind im Gange, um den Ursprung dieser Unterschiede zu verstehen.



Abb. 1. Auswahl an analysierten blauen Gläsern aus der Sammlung des Ägyptischen Museums und der Papyrussammlung, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preussischer Kulturbesitz.

Die erwarteten Korrelationen von Kobalt mit den spezifischen Spurenelementen Mn, Zn und Ni, die mit der Verwendung von Kobalterz in den westlichen Oasen Ägyptens zusammenhängen, konnten an den blauen Gläsern in beiden Anlagen identifiziert werden. Darüber hinaus konnte eine positive Korrelation zwischen Kobalt sowie Aluminium und Eisen festgestellt werden. Eine detailliertere Interpretation der Daten ist ebenfalls in Arbeit.

Vorläufiges Fazit

Wir können den Schluss ziehen, dass die Messbedingungen sowohl am *New AGLAE* Aufbau als auch am IBC gut geeignet sind, die für die Herstellung von blauen Gläsern aus Amarna verwendeten Kobalterzquellen auf nicht-invasive Weise zu bestimmen, indem die charakteristischen leichten Elemente und die Spurenelementmuster bestimmt werden. Die Messungen bestätigen die Ergebnisse, die mit der pXRF vor Ort und im Museum erzielt wurden. Es müssten weitere Amarna-Proben analysiert werden, um einen zuverlässigeren und statistisch relevanteren Datensatz für eine gründliche archäologische Interpretation der Daten zu erhalten. Eine weitere Auswertung der Daten ist ebenfalls erforderlich, um weiterreichende Informationen aus den Messdaten zu erhalten. Diese Ergebnisse werden in einer weiterführenden Veröffentlichung vorgestellt.

Referenzen:

- L. Pichon, B. Moignard, Q. Lemasson, C. Pacheco, P. Walter (2013) Development of a multi-detector and a systematic imaging system on the AGLAE external beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318, 27-31.
- A. K. Hodgkinson, S. Röhrs, K. Müller, I. Reiche, accepted. The use of Cobalt in 18th Dynasty Blue Glass from Amarna: the results from an on-site analysis using portable XRF technology. *Science, Technology and Arts Research*

KERAMIK

A MEISSEN ALTAR SET: DISTINGUISHING BETWEEN ORIGINALS AND FORGERIES USING HANDHELD AND μ -XRF

EDOARDO TARTAGLIA^{1,2}, KATHARINA UHLIR², LIZ BROWN³, JULIE EMERSON⁴, JOHANNA DIEHL⁵, MARTINA GRIESSER², PAULUS RAINER⁵

¹*Dip. di Chimica, Universita' degli studi di Firenze, Via della Lastruccia 3, Sesto Fiorentino, Italy;*

Edoardo.tartaglia@stud.unifi.it

²*Conservation Science Department, Kunsthistorisches Museum, Burgring 5, Vienna, Austria;*

Katharina.uhlir@khm.at; Martina.griesser@khm.at

³*Senior Objects Conservator, Seattle Art Museum, 1300 1st Ave, Seattle, USA;*

LizB@SeattleArtMuseum.org,

⁴*Curator of Decorative Arts, retired, Seattle Art Museum 1300 1st Ave., Seattle, USA;*

JulieEmerson@gmail.com

⁵*Kunstkammer Vienna, Kunsthistorisches Museum, Burgring 5, Vienna, Austria;*

Paulus.rainer@khm.com

Introduction

The determination of authenticity of works of art is often a big challenge for curators. Nevertheless, since archaeometry gained in importance over the last decades, nowadays more often scientific support is used to endorse and confirm the stylistic observations. This is also the case in the discussed project led by Seattle Art Museum (SAM) in collaboration with the Kunsthistorisches Museum (KHM) in Vienna, in which x-ray fluorescence analysis (XRF) was used in order to determine possible differences in the elemental composition of original and forged Meissen porcelain.



Fig.1: Part of the original Meissen altar set held by the KHM.

The KHM holds part of an original Meissen porcelain altar set commissioned in 1737 by Augustus III, Elector of Saxony and King of Poland, for his mother in law, the Dowager Empress Wilhelmine Amalia of Austria (1673-1742)¹. This original altar set consists of twelve apostle figures; eight of them are held by the KHM (Fig.1), and some utensils for the use in a church, where a bell, a footed chalice, three frames for the canon and a crucifix (where the authenticity of the base was in question), are also part of the inventory of the KHM.

However, during the 19th and 20th century forgeries of the Meissen apostles were produced that found their way into the collections of museums. These forgeries show additional Meissen crossed-swords marks (with the exception of two objects at the KHM, which are marked with AR) but have no stamped numerals such as the originals¹. Six of these apostles are also part of the inventory of the KHM, and some others are property of the SAM. The identification of these apostles as forgeries was done by formal differences (for example height and porcelain color) and from the different Meissen marks. In this paper the first XRF results on the Meissen altar set of the KHM are presented, in order to distinguish between the originals and the forgeries also by their composition.

Methods

A portable μ -XRF instrument (PART II)^{2, 3} of the KHM and a handheld XRF spectrometer (Bruker Tracer SD-III) of the SAM were used for the analysis. The advantage of the PART II instrument is the use of a vacuum chamber on the detection head to enhance the detection of low *Z*-elements. In addition, the beam is focused using a polycapillary optic to a spot size of app. 145 μm (for Cr K_{α}) to be able to analyze small details. The operating conditions were set to 40 kV, 0.4 mA and a measuring time of 500 s, using the Mo tube. For the qualitative evaluation of the spectra the programs WinQXAS of the IAEA and ADMCA of Amptek were used, whereas for quantitative evaluation WinAxil of Canberra, applying the Compare Mode, was used. For this evaluation certified standards showing similar compositions to the samples were chosen. In order to generate the evaluation model seven alkali-glass standards (five from NIST, National Bureau of Standards, and two from SSV, The Glass Research Center) were measured. The elaborated evaluation method was used for the calculation of the composition of the porcelain body and the glaze as well as the evaluation of the discussed standards.

The Bruker Tracer SD-III handheld XRF spectrometer of the SAM was operated with a Rh tube at 40 kV, 8.8 μA , and 180 s measurement time. Unfortunately, as no standard was measured with this instrument, in this case no quantitative evaluation of the measurements was possible.

Results and Discussion

Eight Meissen porcelain objects of the KHM were analyzed (the crucifix, the bell, three original apostles and three apostle forgeries – Matthew, Andrew and John, respectively) using μ -XRF in order to get information about the porcelain of the body (one measurement per object was done on the non-glazed base), the glaze (one to three measurements per object) and the gilding (one measurement per object). All these objects were also analyzed using the handheld XRF of the SAM.

The quantitative evaluation of the glaze measurements obtained with the μ -XRF instrument shows mainly a good reproducibility of the composition within single objects. The general composition of the glazes of the originals can be described with app. 70 wt% SiO_2 , 13 wt% Al_2O_3 , more than 2 wt% K_2O and 5-8 wt% CaO . In contrast, the glazes of the forgeries show less CaO (app. 3 wt%) and K_2O (< 1 wt%), but a higher percentage of SiO_2 (app. 77 wt%); the portion of Al_2O_3 (app. 13 wt%) is comparable to the originals.

In comparison, the composition of the porcelain body of the originals shows app. 60 wt% SiO₂, 29 wt% Al₂O₃ and 3 wt% K₂O, whereas the one of the fakes can be described with app. 70 wt% SiO₂, 14 wt% Al₂O₃ and less than 1 wt% K₂O. The main difference between the glaze and the porcelain can on the one hand be found in the amount of CaO – the proportion of CaO is much higher in the glaze due to the use of carbonate in this part – and on the other hand be recognized in the proportion of Al₂O₃, which is again much higher in the glaze. These results are in good accordance to SEM-EDS studies presented in literature⁴. The discussed results of the glaze are shown in a plot of CaO versus K₂O, (Fig. 2): Two clusters are observable clearly separating the original items with a higher amount of K₂O from the forgeries. Indeed, this corresponds well with written documentation of Meissen porcelain recipes. The chief modeler (Modelmeister) Johann Joachim Kändler (1706-1775) changed the recipe after 1720 from using lime to using a potassium-rich feldspar, which offers also the benefit of decreasing the firing temperature.⁴

Concerning the trace elements Rb, Sr, Zr, and Y the first differences were observable interpreting the data generated by the handheld XRF instrument, i.e. defining ratios of the net peak areas Rb/Sr and Zr/Y. Consequently, a plot was created showing the ratio of Rb/Sr versus Rb/Zr for the quantitative results of the μ -XRF measurements (Fig.4). The plot shows two clusters, again separating the original glazes from the ones of the forgeries. This difference can be linked to varying geological provenances of the raw materials.

As Sr is a natural impurity often connected with Ca containing components, a plot of CaO versus SrO should again identify different sources of raw materials in the glaze. This can be seen in Fig.3, where once more two clusters can be observed.

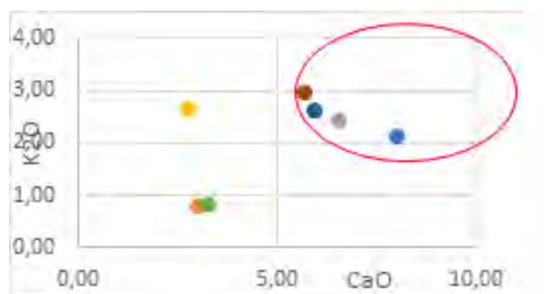


Fig.2: Plot of K₂O versus CaO (in wt%) content for the glaze. The red cluster shows the original Meissen objects.

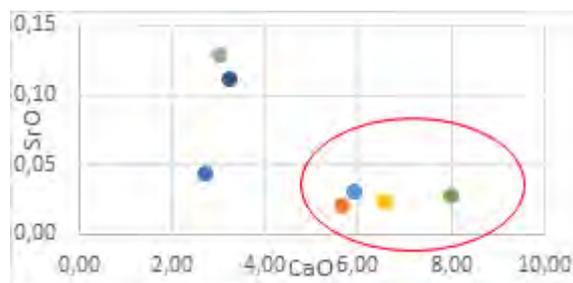


Fig.3: Plot of CaO versus SrO (in wt%) content for the glaze. The red cluster shows the original Meissen objects.

The results obtained from the measurements in the gilding show again differences in the composition of the alloys used for originals and forgeries, respectively: In addition to Au, Cu and some Pb can be found in all gildings but only the later copies show considerable amounts of Bi.

Concerning the base of the crucifix (KK_7078), which was in doubt to be original, it could be confirmed with the present analysis that it really belongs to the original altar set, as shown in the plot in Fig. 5. The triangle, representing this item, is consistent with the results in the cluster of the originals. Also the K₂O/CaO plot (not shown here) leads to the same conclusion.

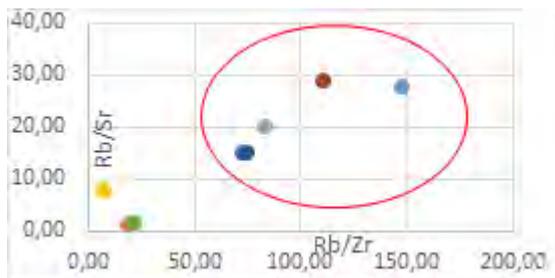


Fig.4: Plot of the ratios Rb/Sr versus Rb/Zr for the glaze. The red cluster shows the original Meissen objects.

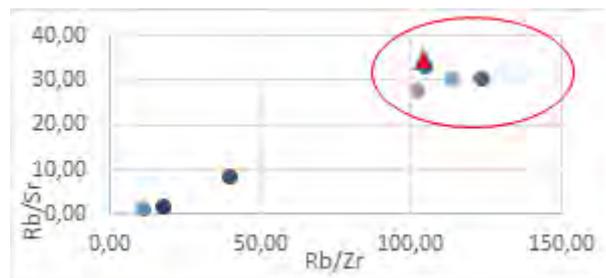


Fig.5: Plot of the ratios Rb/Sr versus Rb/Zr for the porcelain. The red cluster shows the original Meissen objects. The triangle represents the result from the Crucifix base (7078).

Conclusion

With the use of XRF it was possible to support the stylistic classification of original and imitated objects of a Meissen porcelain altar set in a non-invasive way. Characteristic differences could be found in the compositions of the porcelain as well as of the glaze. Additionally, also the gildings show differences in the alloys used. The investigated elemental composition of the originals is in good accordance with data presented in the literature.^{4,7} In fact, it was possible to correlate the results with the date of the commission of the altar set in 1737: The evaluated composition is consistent with the change in recipe after 1730 using a K-feldspar (rich in potassium) in the paste. The samples KK_7078, KK_7086, KK_7088, KK_7090 and KK_7101 are recognized as genuine and coeval.

Investigations like this can help in the case of uncertain attributions. As could be shown, even qualitative XRF measurements can outline characteristic differences when elemental net peak ratios are considered. In particular, the evaluation of the trace elements Rb, Sr, and Zr and the proportion of Ca and K can give prompt information for the classification of Meissen porcelain objects.

Literature:

- I. The aforementioned information was kindly provided by Emerson J. *The Empress Amalia Altar Garniture*, soon to be published in *Keramos*
1. Uhlir K., Frühmann B., Buzanich G., Griesser M., Strelci C., Wobrauschek P., Grossmayer B., Smolek S., *A newly developed, portable, vacuum-chamber equipped XRF-instrument, designed for the sophisticated needs of the Kunsthistorisches Museum, Vienna*, Materials Science and Engineering 37, 2012
2. Buzanich G., Wobrauschek P., Strelci C., Markowicz A., Wegrzynek D., Chinea-Cano E., Griesser M., Uhlir K., *PART II (Portable ART analyzer) – development of a XRF spectrometer adapted for the study of artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna*, X-ray spectrometry 39/2, 2010, 98-102;
3. Domoney K., Shortland J., Kuhn S., *Characterization of 18th century Meissen porcelain using SEM-EDS*, Archaeometry 54/3, 2012, 454-474
4. Neelmeijer, C., *Eighteenth-century Meissen Porcelain Reference Data obtained by proton-beam analysis (PIXE-PIGE)*, Archaeometry 56, 2014, 527-540
5. Casadio F., Bezur A., Domoney K., Eremin K., Lee L., Mass J.L., Shortland A., Zumbulyadis N., *X-ray fluorescence applied to overglaze enamel decoration on eighteenth and nineteenth-century porcelain from central Europe*, Contribution to the Vienna Congress 2012, pp.S61-S71
6. Neelmeijer C., Roscher R., *PIXE-RBS survey of a Meissen porcelain snuff box: first version or not?*, X-ray spectrometry 41, 2012, 93-97

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

MULTI-METHODICAL APPROACH TO TECHNOLOGICAL SIGNATURES OF NEOLITHIC POTTERY FROM EYTHRA (SAXONY, GERMANY)

K. BENTE^{1,2}, R. SOBOTT³, C. BERTHOLD¹

¹ Universität Tübingen, CCA-BW - Angewandte Mineralogie, Wilhelmstr. 56, 72074 Tübingen, bente46@gmx.de, christoph.berthold@uni-tübingen.de

² Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Scharnhorststr. 20, 04125 Leipzig, bente@rz.uni-leipzig.de

³ Labor für Baudenkmalpflege, 06628 Naumburg, Rudelsburgpromenade 20c, lfbd-sobott@t-online.de

With the aim to use well-founded mineralogical and chemical data for the interpretation of technological signatures, multi-methodical characterizations were carried out on LBK and SBK pottery from Eythra (Saxony, Germany). Exemplary potsherds dated to about 5400 BCE to 4500 BCE were provided by Dr. H. Stäuble (Landesamt für Archäologie, Sachsen, Germany) selected according to their stratigraphic attribution, sherd types, ornamentation, grain size, fabric and color [1, 2]. Chemical, physical and mineralogical material analyses of the potsherds and of two boulder clays sampled at the shore of the today flooded excavation site were performed by CT, optical microscopy, high resolution and high temperature *in-situ* and *ex-situ* XRD, DTA-DSC/TG-MS, XRF, Moessbauer and Raman spectroscopy. Identified by optical microscopy and XRD, potsherds matrices are mainly composed of quartz, feldspars, mica, amorphous Fe-oxides and rarely chlorite.

As temper or inclusions, organic matter either in the form of charred organics or now as negative imprints derived from plants and inorganics mostly consisting of quartz, K-feldspar, acid rock fragments and rarely grog are found. Hematite which was discussed by [3] as possible temper compound could not be observed.

The chemical compositions of the potsherds and the boulder clays are plotting within only one bivariate analysis area [3]. The boulder clay samples contain quartz, feldspars, mica and chlorite as well as kaolinite, illite, smectite and regular/random mixed layer clay minerals and are assumed as possible raw materials. The exemplarity of the selected potsherds is plausible because the gained data match with bivariate analyses of XRF data of original SiO₂ vs overall Fe₂O₃ from literature [3]. Because it is difficult to differentiate temper minerals from the matrices, as shown by original XRF data for SiO₂ and Fe₂O₃, bivariate analyses of the matrices were carried out using Al₂O₃ and Fe₂O₃ calculated from Fe²⁺ and Fe³⁺ differentiations both dominating the chemical composition of the matrices. These results are in agreement with the hierarchical clustering using calculated mineral

compositions derived from the chemical data. The resulting correlations reveal two chemical groups which are not selectively attributable to the LBK or SBK period. The boulder clays are only matching the chemical group including most of the potsherds.

For all potsherds, the lower limit of the firing temperature of ~500 °C is defined by the transformation from kaolinite found in the boulder clays suggested as ceramic raw materials to amorphous metakaolinite. The studies reveal firing temperature ranges under oxidizing conditions [4] which can be attributed to two firing groups:

Group 1: porous earliest rough LBK ceramics with carbon: A further indication of a minimum firing temperature of 500°C is given by carbon residues in the form of charred organics. The charring of the organics creates at least locally reducing conditions which stabilize the carbon residues to significant higher temperatures [5].

Group 2: dense LBK and SBK pottery with or without organic imprints: The primary organics are combusted at temperatures of at least 650°C. This minimum firing temperature is also applicable to inorganic temper-containing and temper-free potsherds. If chlorite is present firing temperatures have not exceeded 700 °C.

Refiring experiments with all potsherds showed a formation of hematite from former amorphous Fe-containing phases at 800°C to 840 °C. All results define a maximum firing temperature range between 650°C - 700°C and 800 - 840°C for both groups. These data are consistent with petrologically determined temperature considerations of app. max. 850°C [6].

Besides the non-differentiated group 1, the firing group 2 is differentiated by CT-analyses leading to three fabric subgroups [2]. These groups are not identical with the chemically differentiated groups [4]. Therefore, these different classifications have to be critically discussed with the intention of a combined technological concept.

The change from carbon containing lower fired potsherds to higher fired potsherds within the earliest LBK period is regarded as a technological change. The contemporaneous coexistence of these two ceramic types shows that the transition was a gradual and not a sudden one. The ornamental transition from LBK to SBK potsherds is not connected with a change of pottery production technique.

Acknowledgement

The authors thank Prof. Dr. U. Veit (University Leipzig, Germany) and Dr. H Stäuble (Landesamt für Archäologie, Dresden, Saxony, Germany) for archaeological discussions. Prof. Dr. K. Bente and Dr. Ch. Berthold express their gratitude to the Excellence initiative of the Eberhard Karls Universität Tübingen and the Ministry for Science, Research and Art of Baden-Württemberg for their support.

Literature

- [1] K. Bente, R. Sobott, H. Stäuble (2009): Materialwissenschaftliche Analysen an jungsteinzeitl. Keramikscherben von Eythra, Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie, Band 172, Professur für UFG der Universität Leipzig Festband Prof. Rieckhoff (2009)
- [2] K. Bente, S. Durini, S. Küsel, I. Kunert, S. Keilholz, H. Hölzig (2019): Firing conditions of LBK and SBK pottery from Eythra (Germany) by means of high-temperature analytics – METALLA Sonderheft 9 (2019)
- [3] O. Mecking, S. Behrend, I. Hohle, S. Wolfram (2010): Geochemische und technologische Analysen an Keramik zum Übergang von Ältester zu älterer Linienbandkeramik in Eythra und Zwenkau (Nord) – Hsg. Landesamt für Archäologie Arbeitsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege Beiheft 25 261 -273 (2010)
- [4] K. Bente, W. Lottermoser, G. Tippelt (2019): 57-Fe-Mössbauer spectroscopy of iron valence states of Neolithic potsherds from Eythra (Saxony, Germany) - METALLA Sonderheft 9 (2019)
- [5] Z. Goffer (2007) Archaeological chemistry – Wiley interscience (2007)
- [6] M. Maggetti (2008): Naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Keramik.- in Archäometrie. Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie. Hrsg. v. A. Hauptmann und V. Pingel, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 91 – 107 (2008)

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

FIRING CONDITIONS OF LBK AND SBK POTTERY FROM EYTHRA (GERMANY) BY MEANS OF HIGH-TEMPERATURE ANALYTICS

K. BENTE¹, S. DURINI², S. KÜSEL², I. KUNERT³, S. KEILHOLZ², H. HÖLZIG¹

¹Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Scharnhorststr. 20, D-04125 Leipzig, bente@rz.uni-leipzig.de, hieronymus.h@gmx.de, Universität Tübingen, CCA-BW - Angewandte Mineralogie, Wilhelmstr. 56, 72074 Tübingen, bente46@gmx.de

²Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig Sara.Durini@gmail.com, Sebastian.Kuesel@uni-leipzig.de, simon.keilholz@uni-leipzig.de,

³Anorganische Chemie, TU Dresden, Ilka.Kunert@chemie.tu-dresden.de

Firing conditions of prehistoric type ceramics were studied using exemplary linear band ware (LBK) and stroke ornamented ware (SBK) [1, 2] from the former village Eythra near Leipzig (Saxony, Germany). Exemplary potsherds were provided by Dr. H. Stäuble (Landesamt für Archäologie, Saxony, Germany) after selection with regard to stylistic and macroscopic criteria. The potsherds originating from this multi-period site with a habitation history of 800 – 1000 years and two boulder clay samples from the shore of the today flooded excavation area (Fig. 1) were subjected to *in situ* and *ex situ* high temperature and locally high resolved X-ray diffraction (XRD) as well as Differential Scanning Calorimetry (DSC-DTA/TG) and TG-MS (Mass Spectroscopy) [3].



Fig. 1: Potsherds LBK 1-#, SBK 2-#, 3-# earliest LBK 3-# and boulder clays 4-#

Calculated normative minerals using chemical data gained by X-ray fluorescence (XRF) were checked against the findings of optical microscopy and X-ray diffraction. Total iron contents were split into di- and trivalent iron oxide by means of Moessbauer spectroscopy [4] in order to differentiate the

oxidation state during ceramic production. Additionally, X-ray computed tomography (CT) was applied to differentiate the fabric of the potsherds. Original and differentiated data as well as calculated mineral compositions were applied to outline chemical groups through hierarchical clustering of the main element oxides and using bivariate analyses of Al_2O_3 vs real Fe_2O_3 [4]. Resulting raw material groups derived from potsherd and boulder clays can, however, not be selectively attributed to stylistically defined LBK or SBK potsherds [4]. Bivariate analyses of the original XRF data using SiO_2 and overall Fe_2O_3 of the studied potsherds and boulder clays using original SiO_2 vs overall Fe_2O_3 contents are matching reference data from Eythra and Zwenkau [1, 2] proving the exemplarity of the studied material.

The firing temperatures of the potsherds compared with boulder clays were determined by DSC-DTA/TG-MS (Fig. 2, Fig. 3) and correlated with *ex situ* and *in situ* HT XRD data (Fig. 4, Fig. 5).

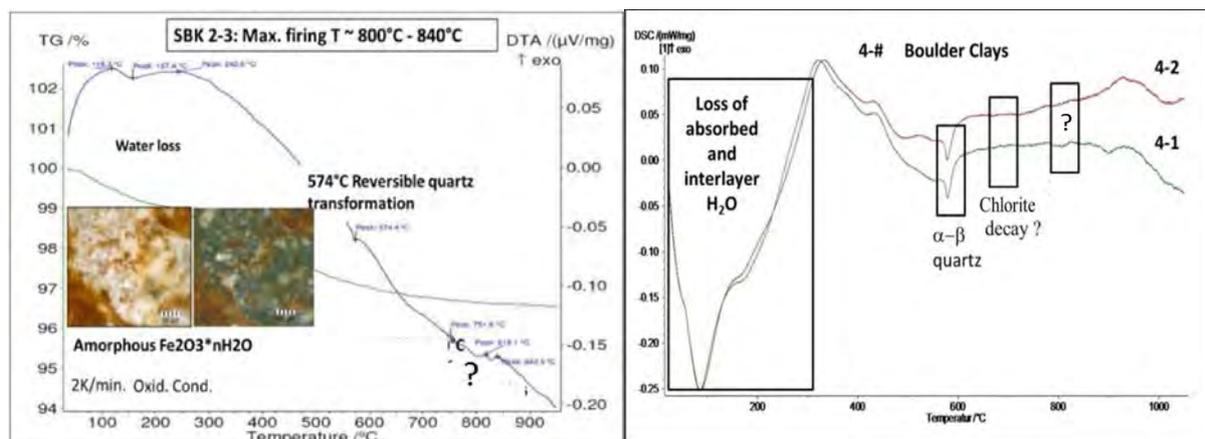


Fig. 2: DTA/TG (2K/min oxidizing conditions) of the exemplary SBK 2-3 potsherds with typical transition reactions with an insert of a microscopic image of an amorphous $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ part

Fig. 3: DSC (10K/min oxidizing conditions) of the boulder clay samples. The transitions at ~ 800°C in Fig. 2 and Fig 3 have to be checked.

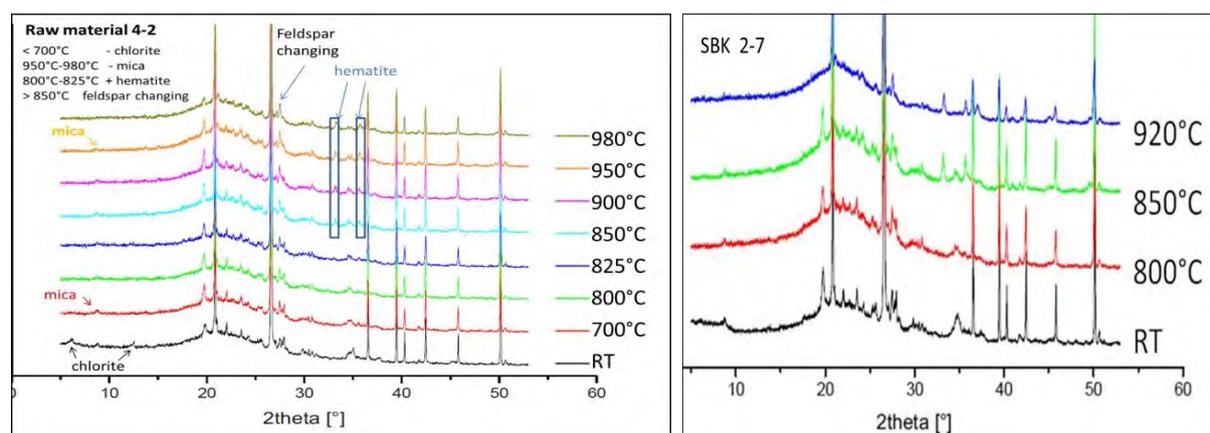


Fig. 4: High temperature XRD ($CuK\alpha$) of the boulder clay 4-2 (identical with 4-1) showing the loss of chlorite at ~ 700°C and the formation of hematite at ~ 825°C during re-firing. The decay of mica and the change of feldspar species at $\geq 950^\circ C$ are limiting temperatures above the maximum firing temperature. Humps (18-28°2 θ) are caused by the silica capillary where the samples are enclosed.

Fig. 5: Re-firing high temperature XRD ($CuK\alpha$) run of SBK 2-7 showing the typical hematite formation for all potsherds at 800 - 840°C. Humps (18-28°2 θ) are caused by the silica capillary in which the samples were enclosed.

Lab No.	No presence* or loss of clay minerals	No presence # or loss of Chlorite	Hematite during refining	Charred organics	Organic imprints	Firing temperature range
1-3	*	700 - 800°C	800 - 840°C	-	-	700 - ~840°C
1-4 ⁺	*	#	800 - 840°C	-	-	700 - ~ 840°C
1-7	*	700°C	800 - 840°C	-	-	650 - ~ 700°C
1-8	*	#	800 - 840°C	-	-	700 - ~ 840°C
2-3	*	#	800 - 840°C	-	≥ 650°C	650 - ~ 840°C
2-5	*	700°C		-	≥ 650°C	650 - ~ 700°C
2-6	*	#	800 - 840°C	-	≥ 650°C	650 - ~ 840°C
2-7	*	700°C	800 - 840°C	-	-	650 - ~700°C
2-8	*	#	800 - 840°C	-	≥ 650°C	650 - ~ 840°C
3-2	≥ 500°C	#	800 - 840°C	≥ 510°C	-	500 - ~ 840°C
3-3	≥ 500°C	#	800 - 840°C	≥ 510°C	-	500 - ~ 840°C
3-4	*	#	-		-	650 - ~850°C
4-1	450 - 550°C	~ 700°C	800-840°C	-	-	boulder clay
4-2	450 - 550°C	~ 700°C	800-840°C	-	-	boulder clay

Tab. 1: Firing temperatures of the potsherds and re-firing data under overall oxidizing conditions of the boulder clays (4-1, 4-2) suggested as possible raw materials; 1-4⁺ short term overheated.

All potsherds produced under oxidizing conditions, the lower limit of the firing temperature of ~500 °C is defined by the transition of clay minerals such as smectite, kaolinite and regular/random mixed layer clay minerals found in the boulder clays [3] possibly used as raw materials. Group1: Concerning the porous earliest rough LBK ceramics, carbon contents as charred organics are found at minimum firing temperatures of ~ 510 °C. Under reducing conditions this carbon is existent up to significantly higher temperatures [5]. Group 2: In dense pottery with organic imprints, the organic material is combusted at temperatures of at least 650°C. Firing of temper-free and inorganically tempered potsherds is also suggested to be fired at minimum temperatures of 650°C. If chlorite is present firing temperatures have not exceeded 700 °C. Temperatures of 800°C to 840 °C were deduced from hematite formation from amorphous Fe-containing phases by HT XRD, but the corresponding DSC/DTA data have to be checked. But the data are consistent with petrological considerations [6]. The multi-methodical approach to firing temperatures of the potsherds compared with experimental firing studies of the two boulder clay samples are leading to minimum and

maximum temperatures summarized in Tab. 1. Besides the non-differentiated potsherd group 1, the potsherds group 2 is differentiated by CT animations leading to three fabric subgroups (Fig. 6).

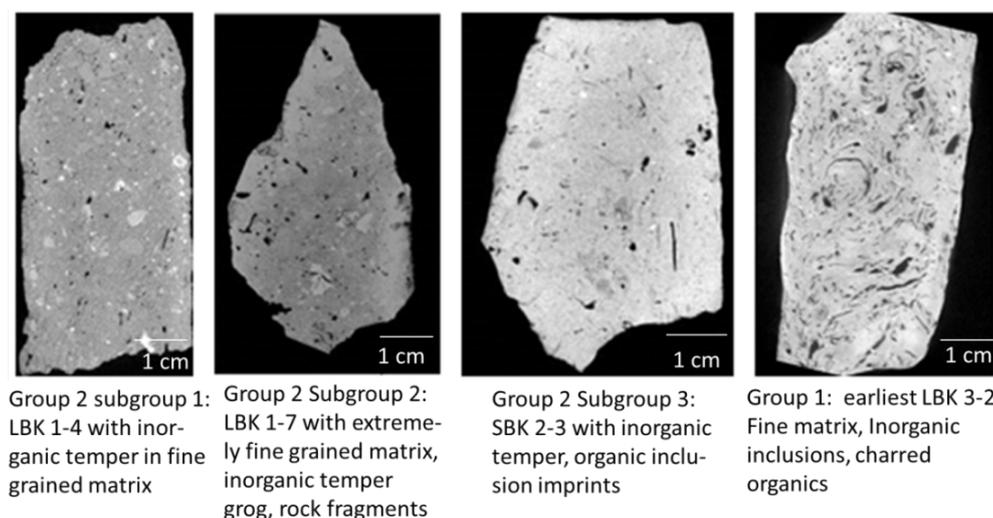


Fig. 6: Fabric groups and subgroups shown by exemplary potsherds using 2D sections of 3D CT.

Within the earliest LBK period, a technological transition is observed from carbon containing ceramics to contemporaneously coexisting high dense and temper free ceramics fired at higher temperatures. The LBK to SBK ornamentation change is not associated with technological changes. The presented multi-methodical approach allows the differentiation of chemical, fabric and firing groups intending a commonly valid strategy for potsherd classification.

Acknowledgements

XRD determinations of clay minerals including critical discussions on XRD methods were provided by Dr. Ch. Berthold (CCA-BW). Prof. Dr. K. Bente expresses his gratitude to the Excellence initiative of the Eberhard Karls Universität Tübingen and the Ministry for Science, Research and Art of Baden-Württemberg for their support. The manuscript was reviewed by Prof. Dr. R. Sobott.

- [1] C. Frirdich, M. Cladders, H. Stäuble, D. Girardelli, T. Tischendorf (2015): Aspects of Change in the Bandkeramik settlement area of Eythra, Distr. Leipzig Saxony – *Anthropology* III/3 447 – 456 (2015)
- [2] I. Hohle (2012): Wandel in der Keramiktechnologie zwischen Linienbandkeramik und Stichbandkeramik am Beispiel von Eythra, Kr. Leipzig <https://doi.org/10.11588/ai.2012.0.10251> (2012)
- [3] K. Bente, R. Sobott, C. Berthold (2019): Multi-methodical approach to technological signatures of Neolithic pottery from Eythra (Saxony, Germany) *METALLA Sonderheft 9* (2019)
- [4] K. Bente, W. Lottermoser, G. Tippelt (2019): 57-Fe-Mössbauer spectroscopy of iron valence states of Neolithic potsherds from Eythra (Saxony, Germany) - *METALLA Sonderheft 9* (2019)
- [5] Z. Goffer (2007): *Archaeological chemistry – Wiley interscience* (2007)
- [6] M. Maggetti (2008): Naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Keramik.- in *Archäometrie. Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie*. Hrsg. v. A. Hauptmann und V. Pingel, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 91 – 107 (2008)

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

57-Fe-MOESSBAUER SPECTROSCOPY OF IRON VALENCE STATES OF NEOLITHIC POTSDHERDS FROM EYTHRA (SAXONY, GERMANY)

KLAUS BENTE^{1,2}, W. LOTTERMOSER³, G. TIPPELT³

¹ Universität Tübingen, CCA-BW - Angewandte Mineralogie, Wilhelmstr. 56, 72074 Tübingen, bente46@gmx.de

² Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Scharnhorststr. 20, 04125 Leipzig, bente@rz.uni-Leipzig.de

³ Fachbereich Chemie und Physik der Materialien, University Salzburg, werner.lottermoser@sbg.ac.at, gerold.tippelt@sbg.ac.at

For the determination of material and firing characteristics of potsherds excavated at the open-cast lignite mine in the area of the abandoned village of Eythra (near Leipzig, Saxony, Germany) exemplary potsherds and two boulder clays (4-#) were studied by X-ray fluorescence analysis (XRF) and ⁵⁷Fe Moessbauer spectroscopy. The potsherds, stratigraphically dated to the LBK (1-#, 3-#) and SBK (2-#) about 5500-4500 BCE, were selected and provided by H. Stäuble (Landesamt für Archäologie, Dresden Saxony, Germany). They were classified with regard to their typology and external features like ornamentation, shape, color, grain size distribution [1, 2].

Sample No.	Na ₂ O [mass%]	K ₂ O [mass%]	MgO [mass%]	CaO [mass%]	Al ₂ O ₃ [mass%]	Fe ₂ O ₃ [mass%]	SiO ₂ [mass%]	TiO ₂ [mass%]	P ₂ O ₅ [mass%]	LOI [mass%]	Sum ^{+) [mass%]}
1-3	0,70	2,35	1,08	0,91	13,35	7,25	63,32	0,86	2,13	7,83	99,78
1-4	0,72	2,62	1,06	1,27	14,42	8,14	56,76	0,92	3,86	10,16	99,93
1-7	0,67	2,4	1,34	1,00	13,20	5,08	64,61	0,91	1,87	9,4	100,48
1-8	0,45	2,32	1,20	1,36	13,92	5,72	58,72	0,76	4,91	11,22	100,58
2-3	0,67	2,47	1,32	0,97	16,13	6,27	62,74	0,90	1,63	6,90	100,00
2-5	0,75	2,61	1,39	1,02	14,84	5,54	61,59	0,94	1,94	9,33	99,95
2-6	0,66	3,27	1,99	0,89	20,22	8,15	49,60	0,90	3,57	12,64	101,89
2-7	0,83	2,47	1,13	0,91	13,13	6,47	63,95	0,87	2,38	8,7	100,84
2-8	0,59	3,01	1,30	0,82	20,19	5,65	53,25	1,15	4,68	9,83	100,47
3-2	0,28	1,67	0,56	0,46	15,34	7,54	61,45	1,04	2,79	8,35	99,48
3-3	0,59	2,61	0,89	0,64	14,74	5,39	67,33	0,94	1,81	4,30	99,24
3-4	0,49	2,84	1,08	0,62	19,68	7,90	57,10	1,17	2,60	5,19	98,67
4-1-1 red	0,66	2,45	0,87	0,46	10,50	4,50	75,20	0,73	0,09	3,14	98,60
4-1-2 average	0,66	2,63	0,99	0,55	11,91	4,26	73,18	0,80	0,09	4,44	99,51
4-2	0,79	2,64	0,98	0,49	11,00	4,42	73,30	0,86	0,11	4,12	98,71

Tab. 1: XRF main element oxide data (errors +/- 0.05); ^{+) (Rh source, Terrachem GmbH) including trace elements; Sample code: LBK: 1-#, SBK: 2-#, earliest LBK: 3-# and boulder clays: 4-#}

The exemplarity of the potsherds is supported by the agreement of bivariate statistics using original SiO₂ and original Fe₂O₃ (Tab. 1, Fig. 2) compared with literature data [3, 4, 5, 6]

The original main element oxide data represent the bulk of matrix and temper contents and do not differentiate the Fe species. In order to get oxidation conditions during firing, the valence states of iron in the potsherds and sampled boulder clays in the vicinity of the excavation site were determined by Moessbauer spectroscopy. These results allow the calculation of real FeO and real Fe₂O₃ contents (Tab. 2). Additionally, the overall SiO₂ and the optically (OM) estimated (however not too precisely) SiO₂ contents as well as the original Al₂O₃ contents are listed below.

		XRF wt %	Moess. wt %	Calculated percentage	Original wt %	OM/CT wt %	XRF wt %
Sample Number /	MBSpect.No	Overall „Fe ₂ O ₃ “	Fe ₂ O ₃ real	Real Fe ₂ O ₃ /orig. Fe ₂ O ₃ %	overall SiO ₂	Estimated matrix SiO ₂	overall Al ₂ O ₃
1-3 red	21896	7,25	7,25	100	63,317	47,92	13,35
1-3 black	21870	7,25	6,08	84	63,317	47,92	13,35
1-4	30392	8,14	7,37	91	56,76	45,74	14,42
1-7	21794	5,08	3,8	75	64,614	49,85	13,20
1-8	21793	5,72	4,51	79	58,718	43,92	13,92
2-3	21867	6,27	6,27	100	62,737	48,54	16,13
2-5	21795	5,54	4,52	72	61,585	50,69	14,84
2-6 black	21788	8,15	6,47	79	49,601	43,2	20,22
2-6 red	21790	8,15	7,24	89	49,601	43,2	20,22
2-7	30390	6,47	5,57	86	63,952	48,75	13,13
2-8 red	30393	5,65	3,5	62	53,252	40,05	20,19
2-8 black	30391	5,65	3,0	53	53,252	40,05	20,19
3-2	40130	7,54	3,25	43	61,45	61,45**	15,34
3-3 Grey/brown	21884	5,39	4,04	75	67,33	67,33**	14,74
3-3 black	21885	5,39	3,9	72	67,33	67,33**	14,74
3-4	11345	7,90	4,58	58	57,10	57,10**	19,68
4-1-1 boulder clay (red)	21892	4,50	3,32	74	75,20	75,20*	10,50
4-1(2) boulder clay (average)		4,26	-	-	73,18	73,18 *	11,91
4-2 boulder clay	21893	4,42	3,15	71	73,30	73,30*	11,00

Tab. 2: Original SiO₂ & Fe₂O₃ data by XRF, matrix SiO₂ and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic data (⁵⁷Co/Rh single line source) of LBK potsherds 1-#, SBK 2-# and boulder clays 4-# including earliest LBK 3-# as 3-2 & 3-3 with carbon and 3-4 without any temper; colored sample parts (r=red, b=black); *high quartz contents; **no inorganic temper)

The results were correlated with firing temperature estimations using high temperature analytics [7] which are in agreement with petrologically defined conditions [8]. The two boulder clay samples 4-1 and 4-2 and the majority of the potsherds (Tab. 1) share a similar chemical composition. The boulder clays contain typical clay minerals such as illite, smectite, kaolinite and and regular/random mixed

layer clay minerals [9] and are suggested to be possible ceramic raw materials. Statistical calculations using original and real Fe_2O_3 combined with original and differentiated SiO_2 as well as with original Al_2O_3 contents of the potsherds and the boulder clays are shown in Fig. 1. and Fig. 2.

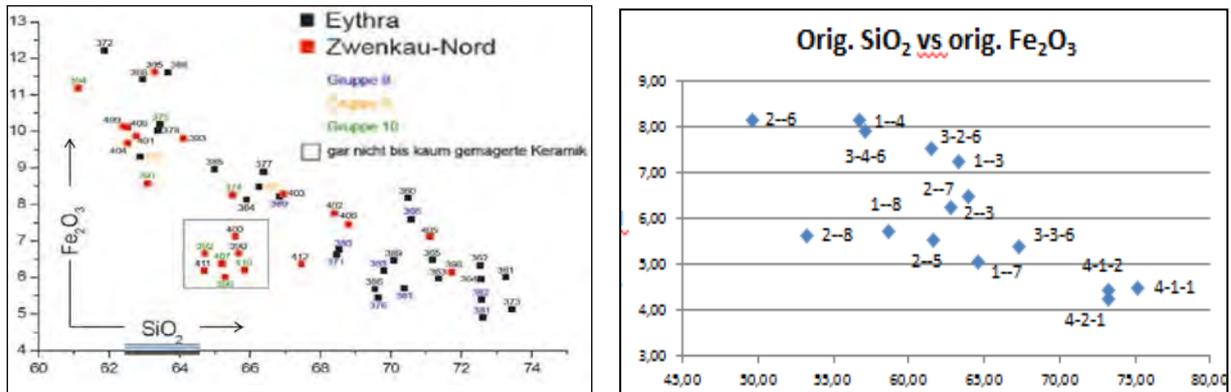


Fig. 1 (left): Bivariate analysis of original SiO₂ vs overall Fe₂O₃ without selectivity [9, 10]

Fig. 2 (right): Bivariate analysis of original SiO₂ vs overall Fe₂O₃ from Zwenkau and Eythra matching the data range in Fig. 1 [5, 6] confirming the exemplarity of the studied samples

Because SiO₂ contents are difficult to be selectively attributed to matrix and temper, Al₂O₃ contents are correlated with original and real Fe₂O₃/original Fe₂O₃ wt% after Moessbauer differentiation. These results are in agreement with the hierarchical clustering using calculated mineral compositions derived from the chemical data. The resulting correlations reveal two material groups but are not selectively attributable to the LBK or SBK period. The boulder clays are only matching the chemical group of most of the potsherds (Fig. 4).

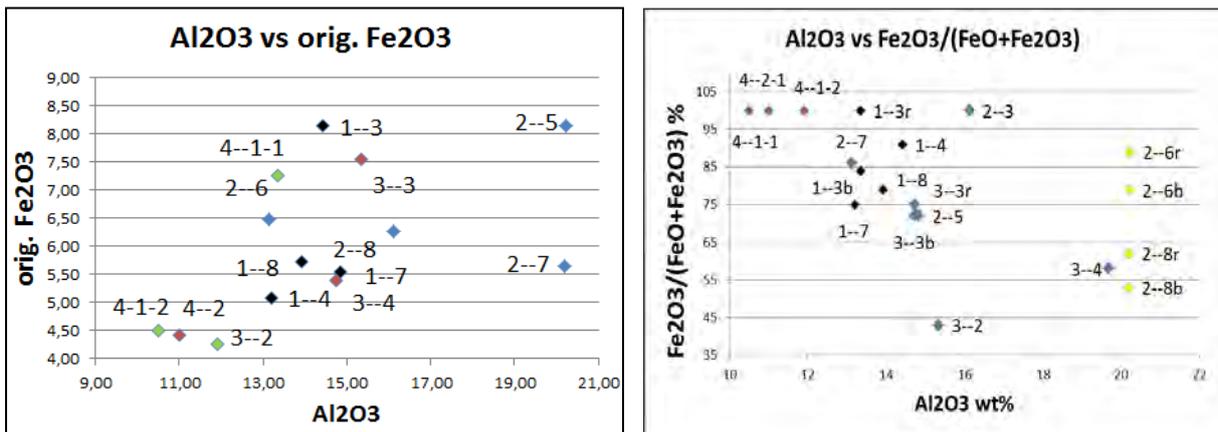


Fig.3 (left): Bivariate analysis of original Al₂O₃ vs overall Fe₂O₃ with no differentiations. Therefore original Fe₂O₃ data cannot be used for statistical differentiations with regard to chemical groups may be representing provenances as also shown in Fig. 1 & Fig. 2.

Fig. 4 (right): Two unambiguous potsherd and boulder clay groups using Al₂O₃ vs Fe₂O₃/(FeO+Fe₂O₃) data. 1. group: fine ceramics SBK 2-6, SBK 2-8 & earliest LBK 3-4; 2. group: all other samples e.g. LBK 3-2 & 3-3r/b both containing carbon and boulder clays (r = red, b = black parts).

The presented chemical data allow a classification of the exemplary potsherds which can be refined if macroscopic features and microscopic fabric properties are also taken into account.

Acknowledgement

XRD determinations of clay minerals were kindly provided out by Dr. Ch. Berthold (CCA-BW), the XRF measurements were financially supported by CCA-BW. Prof. Dr. K. Bente expresses his gratitude to the Excellence initiative of the Eberhard Karls Universität Tübingen and the Ministry for Science, Research and Art of Baden-Württemberg for their support. The paper was reviewed by Prof. Dr. R. Sobott.

- [1] K. Bente, R. Sobott, H. Stäuble (2009): Materialwissenschaftliche Analysen an jungsteinzeitlichen Keramikscherben von Eythra, *Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie*, Band 172, Professur für UFG der Universität Leipzig Festband Prof. Rieckhoff (2009)
- [2] K. Bente, Ch. Berthold, H.-J. Höbler, R. Sobott, A. König, W. Lottermoser (2016): Technological signatures of the transition from linear to stroked ornamented pottery from Eythra (Central Germany), 41th ISA, DOI: 10.13140/RG.2.1.5042.9683 (2016)
- [3] M. Cladders, H. Stäuble, T. Tischendorf, S. Wolfram (2012): Zur linien- und stichbandkeramischen Besiedlung von Eythra, Lkr. Leipzig Siedlungsstruktur und Kulturwandel in der Bandkeramik- Beiträge der internat. Tagung „Neue Fragen zur Bandkeramik oder alles beim Alten?!“ Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege Bh. 25 Leipzig 23.–24. September 2010. Arbeits- u. Forschber. sächs. Bodendenkmalpflege Beih. 24 (2012)
- [4] I. Hohle (2012): Wandel in der Keramiktechnologie zwischen Linienbandkeramik und Stichbandkeramik am Beispiel von Eythra, Kr. Leipzig <https://doi.org/10.11588/ai.2012.0.10251> (2012)
- [5] O. Mecking, S. Behrendt, I. Hohle, S. Wolfram (2010): Geochemische und technologische Keramikanalysen zum Übergang von ältester zu älterer Linienbandkeramik in Eythra & Zwenkau-Nord, Lkr. Leipzig-Siedlungsstruktur und Kulturwandel in der Bandkeramik 261 (2010)
- [6] O. Mecking, S. Wolfram, I. Hohle (2012): Geochemische und technologische Analysen an Keramik – in H. Stäuble, U. Veit (HSGB.) *Der bandkeramische Siedlungsplatz Eythra in Sachsen Leipziger Forschungen zur Ur- und Frühgeschichtlichen Archäologie Universität Leipzig* 113-116 (2016)
- [7] K. Bente, S. Durini, S. Küsel, I. Kunert, S. Keilholz, H. Hölzig (2019): Firing conditions of LBK and SBK pottery from Eythra (Germany) by means of high-temperature analytics - METALLA Sonderheft 9 (2019)
- [8] M. Maggetti (2008): Naturwissenschaftliche Untersuchung antiker Keramik.- in *Archäometrie. Methoden und Anwendungsbeispiele naturwissenschaftlicher Verfahren in der Archäologie*. Hrsg. v. A. Hauptmann und V. Pingel, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, 91 – 107 (2008)
- [9] K. Bente, R. Sobott, Ch. Berthold (2019): Multi-methodical approach to technological signatures of Neolithic pottery from Eythra (Saxony, Germany) METALLA Sonderheft 9 (2019)

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

BIOMATERIALIEN

NON-INVASIVE DISCRIMINATION OF HISTORICAL OBJECTS MADE FROM IVORY, BONE AND ANTLER USING XRD

H. HOELZIG¹, S. BLANKE¹, T. MUENSTER¹, G. KLOESS¹, R. GARMASUKIS¹

¹Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM), Scharnhorststr. 20, D-04275 Leipzig, hieronymus.hoelzig@uni-leipzig.de, kloess@uni-leipzig.de,

The materials bone, antler and ivory are grouped under the term “bioapatite”, alternatively known as “skeletal material”, “calcified tissue” or “vertebrate hard tissue” (MACGREGOR 1985). A variety of bioapatite characterisation and discrimination methods already exists (e.g. MITIĆ et al. 2017, REICHE et al. 2011). We present a new discrimination procedure for (historical) carvings made from these materials using non-invasive X-ray diffractometry (XRD). This method has the advantage of being comparatively inexpensive and readily available. Furthermore, the method can overcome some analytical challenges, i.e. large sample sizes, difficult specimen geometries and object colourings (see Fig. 1). For instance, finely carved or stained objects sometimes do not allow the Schreger lines to be recognized. Schreger lines are an optically visible cross pattern and the best-known identifying feature of elephant ivory (OWEN 1840–1845).

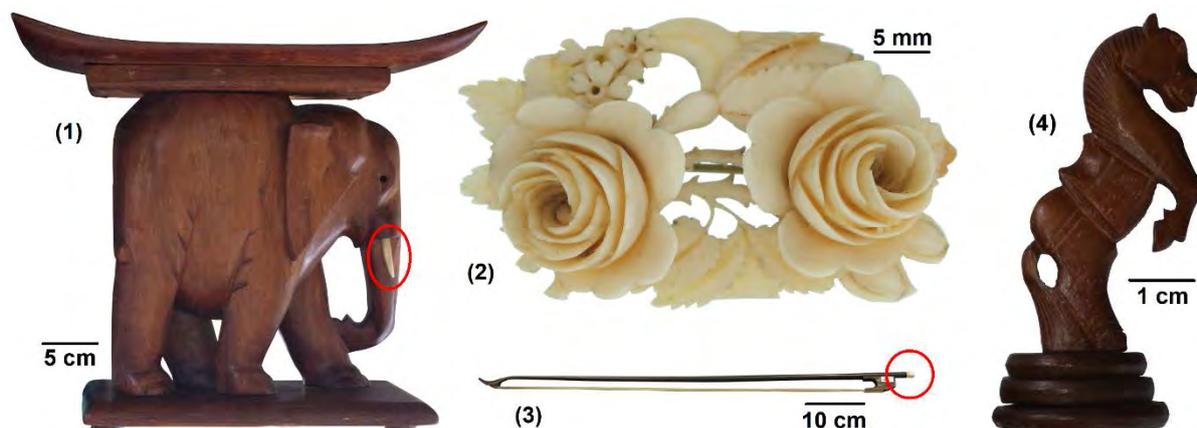


Figure 1: bioapatite samples; (1) wood sculpture with small bioapatite application; (2) Rose brooch with complicated sample geometry; (3) Violin bow with frog screw made of bioapatite; (4) stained chess piece.

A BRUKER D8 Discover (Bruker AXS Advanced X-ray Solutions GmbH, Karlsruhe) device was used for diffractometric measurements. $\text{Cu}_{K\alpha}$ radiation (1.5418 Å) was generated with an anode running at a current of 40 mA and a voltage of 40 kV. The X-ray beam was adjusted using a pinhole, 1.0 mm in diameter, and a microcollimator, 0.5 mm in diameter. Measurements took 900 to 1800 s. Small

samples were rotated horizontally at a speed of $72^\circ \text{ min}^{-1}$. No rotation was implemented in the case of certain large or irregularly shaped samples. 88 objects made of compact bone, antler or elephant ivory were measured, most of them several times under different sample orientations. In order to enable a variety of sample orientations, some uncarved specimens were cut with a saw. Thus, axial, tangential, radial (see Fig. 2) and further inclined profiles were unveiled for measurement. The two-dimensional diffractograms were integrated using DIFFRAC.EVA (version 3.1).

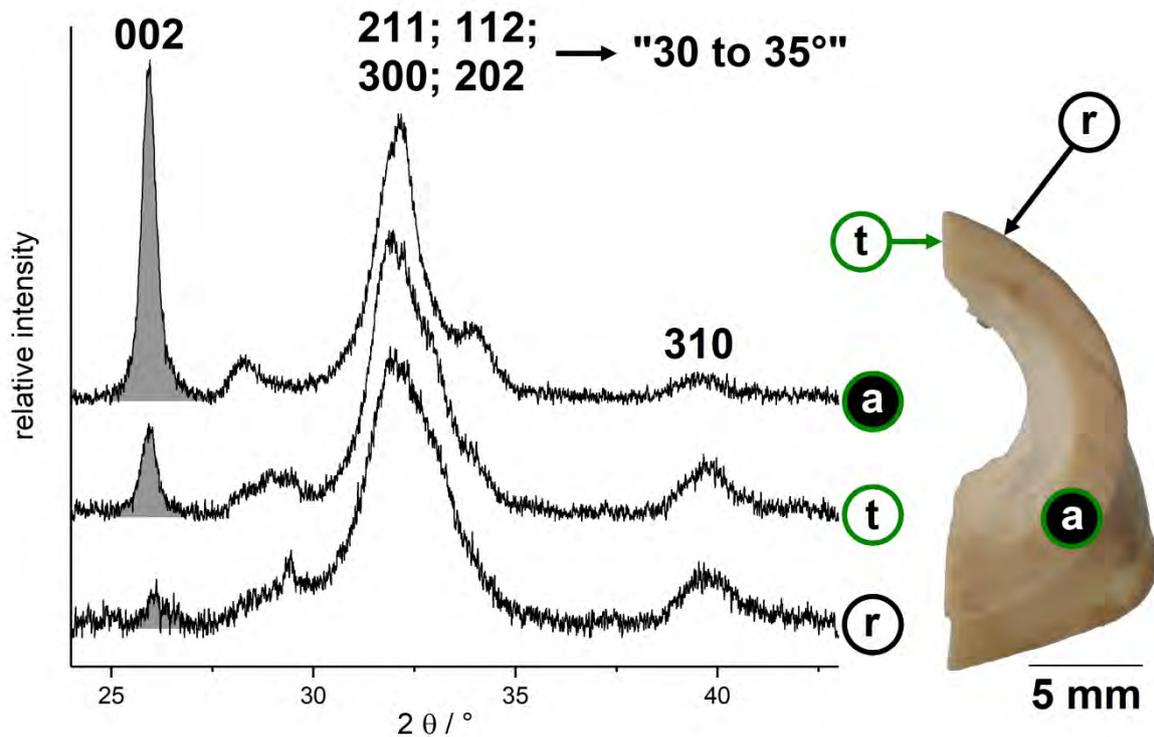


Figure 2: X-ray diffractograms of a lamb's femur measured from different perspectives; (a) axial measurement; (t) tangential measurement; (r) radial measurement; orientation-dependent differences of reflex intensities.

Bioapatites consist of apatite-like nanocrystals, collagen fibres and water (HODGE & PETRUSKA 1963). The crystals are preferentially aligned with these fibres (JANTOU-MORRIS 2010). The arrangement of the fibres varies depending on the material (ALBÉRIC et al. 2018, SCHWARCZ 2015, SU & CUI 1999). Therefore, crystallographic texture effects can be useful for the material discrimination. As a result, we focus on the intensities of apatite reflexes or, more precisely, on reflex intensity ratios. Previous publications already referred to the intensity ratio I_{002}/I_{310} in order to discuss the degree of preferred crystal orientation of bioapatites (ISHIMOTO et al. 2018, RAVAGLIOLI et al. 1996). Besides I_{002}/I_{310} , we deal with the intensity ratio of 002 and the area of overlapping peaks 211, 112, 300 and 202 between an angle 2θ of 30° and 35° (see. Fig. 2). These ratios vary depending on the sample orientation. The decisive factor for the material identification is the value dispersion of intensity ratios resulting from the total of all measurements on one object. This pattern of data points is characteristic for ivory, bone

and antler, respectively, and enables the discrimination of these materials (see Fig. 3). In order to determine whether certain data points lie inside or outside one of these data point clouds, the scatter plots were transformed into probability density clouds using kernel density estimates (KDE). As can be seen in Fig. 3, the probability density clouds of bone, antler and ivory are overlapping. Thus, individual data points only allow a material identification in few cases. In this respect, several data points are required for one object, measured at different sample orientations (see Fig. 4). The extent of the data point dispersion is characteristic for the material. The scatter range of bone measurements is the widest, that of ivory is the narrowest. The scatter range of antler measurements is somewhat narrower than that of bone.

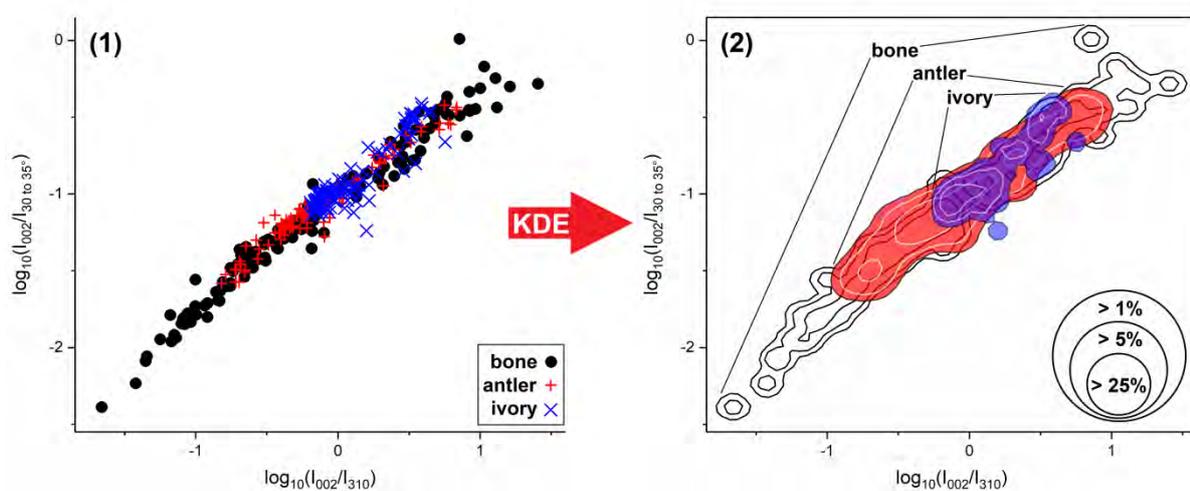


Figure 3: (1) Reflex intensity ratios from 257 measurements on 88 objects of known material; (2) transformation of scatter plots into probability density clouds using kernel density estimates (KDE); kernel density outlines indicate 1%, 5% and 25% (from outside to inside) of maximum kernel density.

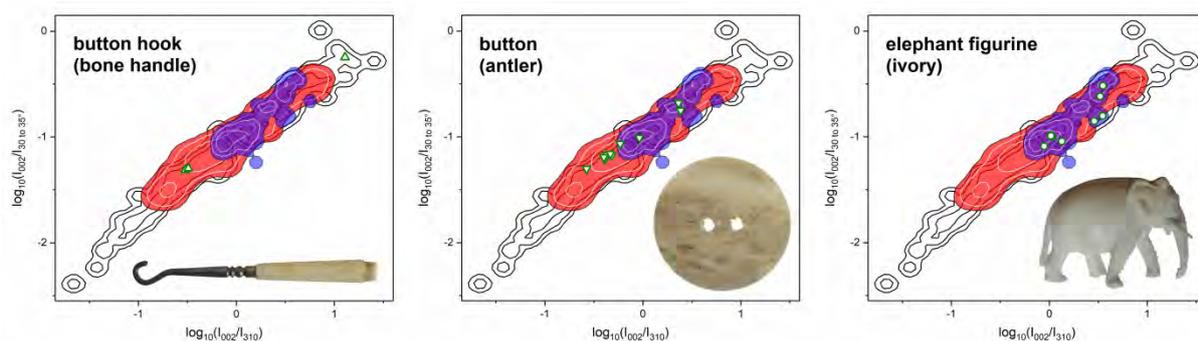


Figure 4: Reflex intensity ratios (green data points) of selected objects in comparison with KDE plots (see Fig. 3).

Fig. 4 shows three examples in order to illustrate material identifications using this method. A historical button hook handle, an antler button and an elephant figurine made of ivory were measured under different sample orientations. As can be seen, all data points of the ivory figurine scatter in the narrow density cloud of ivory. The data points of the antler button are partially outside the density

cloud of ivory but completely inside that of antler. One data point of the button hook handle is outside the density cloud of antler (and ivory) and only matches to the density cloud of bone.

Since not all types of bioapatite were considered, the approach should be extended to other materials. This includes tusks and teeth from walrus, narwhal, sperm whale, orca, boar pigs, bush pigs und baleen from whales as well as mammoth ivory.

Acknowledgements

We want to thank Oliver Baehre, Prof. Dr. Josef Focht, Dr. Karla Schneider, Prof. Dr. Wolfgang W. Schmahl, Dr. Christoph Berthold, Dr.-Ing. Helmut Klein, Prof. Dr. Klaus Bente, Christine Hölzig-Kober, Rainer & Guntrun Behrends, Inge Hölzig, Philipp Wiedemann, Johannes Scheffler, Fangshun Yang, Lennart Günzel, Otto Laufer and Maximilian Franz.

Albéric, M., Gourrier, A., Wagermaier, W., Fratzl, P., Reiche, I., *The three-dimensional arrangement of the mineralized collagen fibers in elephant ivory and its relation to mechanical and optical properties*, Acta Biomater. **2018**, 72, 342–351.

Hodge, A. J., Petruska, J. A., *Recent studies with the electron microscope on ordered aggregates of the tropocollagen macromolecule*, in: Ramachandran, G. N. (Ed.), *Aspects of Protein Structure*, Academic Press, New York, US, **1963**, pp. 289–300.

Ishimoto, T., Yamada, K., Takahashi, H., Takahata, M., Ito, M., Hanawa, T., Nakano, T., *Trabecular health of vertebrae based on anisotropy in trabecular architecture and collagen/apatite micro-arrangement after implantation of intervertebral fusion cages in the sheep spine*, Bone **2018**, 108, 25–33.

Jantou-Morris, V., Horton, M. A., McComb, D. W., *The nano-morphological relationships between apatite crystals and collagen fibrils in ivory dentine*, Biomaterials **2010**, 31, 5275–5286.

MacGregor, A., *Bone, Antler, Ivory and Horn: the Technology of Skeletal Materials since the Roman Period*, Groom Helm, London, UK, **1985**.

Mitić, Z., Stolić, A., Stojanović, S., Najman, S., Ignjatović, N., Nikolić, G., Trajanović, M., *Instrumental methods and techniques for structural and physicochemical characterization of biomaterials and bone tissue: A review*, Mater. Sci. Eng. C **2017**, 79, 930–949.

Owen, R., *Odontography; or, A treatise on the comparative anatomy of the teeth; their physiological relations, mode of development, and microscopic structure, in the vertebrate animals*, Hippolyte Baillière, London, UK, **1840–1845**.

Ravaglioli, A., Krajewski, A., Celotti, G. C., Piancastelli, A., Bacchini, B., Montanari, L., Zama, G., Piombi, L., *Mineral evolution in bone*, Biomaterials **1996**, 17, 617–622.

Reiche, I., Müller, K., Staude, A., Goebbels, J., Riesemeyer, H., *Synchrotron radiation and laboratory micro X-ray computed tomography — useful tools for the material identification of prehistoric objects made of ivory, bone or antler*, J. Anal. Atom. Spectrom. **2011**, 26, 1802–1812.

Schwarcz, H. P., *The ultrastructure of bone as revealed in electron microscopy of ion-milled sections*, Semin. Cell Dev. Biol. **2015**, 46, 44–50.

Su, X. W., Cui, F. Z., *Hierarchical structure of ivory: from nanometer to centimetre*, Mater. Sci. Eng. C **1999**, 7, 19–29.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

**DIE BESTIMMUNG DER GERBUNGSART VON HISTORISCHEM LEDER
MITTELS INFRAROT-SPEKTROSKOPIE UND
RÖNTGENFLOURESZENZANALYSE**

SEBASTIAN THELEN¹, MARC HOLLY¹, JÜRGEN SCHRAM¹

¹*Hochschule Niederrhein – Fachbereich Analytische Chemie*

Adlerstraße 28-32, 47798 Krefeld

sebastian.thelen@stud.hn.de

marc.holly@hs-niederrhein.de

schram@hs-niederrhein.de

Leder gehört mit zu den ältesten Werkstoffen der Menschheit. Seine Herstellung und die Verarbeitung unterliegen dabei häufig lokalen Gegebenheiten und dem Einfluss von Handelsbeziehungen. So werden verschiedene Erzeugnisse aus Leder hergestellt, deren Hautwahl und Gerbungsart dem Produkt angepasst sind, allerdings wurden auch für das Einletern von Büchern diverse Hautarten nach unterschiedlichen Gerbungsarten verwendet. So soll die Zusammensetzung von Bucheinbandletern untersucht werden, welche im Vergleich zu archäologischen Bodenfunden weniger verfremdete Erhaltungszustände aufweisen und relativ gut datierbar sind.

An solchen Bucheinbandletern wurden die Gerbungsarten mit nicht destruktiven analytischen Methoden bestimmt werden. Die Analyse von historischen Lederobjekten wird heutzutage meist mittels Extraktion aus Lederproben durchgeführt. Unterschiedlichste Spotttest an Lederfasern sind ebenfalls üblich [1]. Mittels FTIR lassen sich kondensierte Tannine (Quebracho und Schwarzholz Akazie) und hydrolysierbare Tannine (Gallotannine, z.B. Kastanie und Myrobalane) gut unterscheiden [2].

Es wurden sowohl moderne Leder als auch historische Leder untersucht. Die Leder werden nach heutiger Gerbtechnik in die 3 großen Gerbungsgruppen: Alaungerbung, Chromgerbung und vegetabile Gerbung mit den Untergruppen der Pyrogallone und den Pyrochatechine eingeordnet. Diese Gruppen wurden mit ausreichender Probenzahl statistisch betrachtet und mittels Infrarotspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse auf eindeutige Marker hin untersucht. Dabei wird die Varianz zwischen den einzelnen Hauttypen und auch der Gerbungsprozess in verschiedenen Gerbereien gemittelt. Mit den so ermittelten Markern kann man auf die Gerbungsart an historischem Leder mittels vergleichen zurück schließen.

Bei den metallischen Gerbungen wurde über die charakteristische Röntgenstrahlung mittels Röntgenfluoreszenz Analyse bestimmt ob das Leder mit Chromoxid oder Alaun gegerbt wurde. Alaun besteht im Allgemeinen als ein Doppelsalz mit der Summenformel $M^1SO_4 \cdot M^2SO_4 + 24 H_2O$. M^1 können hierbei Kalium Natrium Ammonium Caesium oder Rubidium sein, M^2 können Aluminium, Eisen oder Chrom enthalten. Bei der Alaungerbung wird klassischerweise $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 24 H_2O$ verwendet [3]. Mittels Röntgenfluoreszenz Analyse lässt sich durch die charakteristische Röntgenstrahlung ermitteln welches Alaun-Doppelsalz verwendet wurde. Bei der vegetabilen Gerbung wurden Leder, klassifiziert nach den einzelnen Gerbungsarten, als HT (hydrolysierbare Tannine) und KT (kondensierte Tannine) mittels ATR-FTIR vermessen. Dabei wurde eine Vielzahl an Valenz- und Deformationsschwingungen ermittelt die charakteristisch für die Herkunft der einzelnen Tannine ist.

Im nächsten Schritt wurden historische Bucheinbandleder des 17. bis 19. Jahrhunderts, sowie Sattlermaterial des frühen 20. Jahrhunderts analysiert. Hierbei wurde die zerstörungsfreie Methode an kleinsten Proben angewandt.

Methoden: FTIR, Raman, p-RFA, TXRF

[1] L. Falcão, M.E.M. Araújo / *Journal of Cultural Heritage* 12 (2011) 149–156

[2] F.S. Grasel et al. / *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153 (2016) 94–101

[3] <http://www.zeno.org/Lueger-1904/A/Alaune> 21.07.2019

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

DRACHENBLUTANALYTIK - EIN METHODENVERGLEICH

SASCHA JANOWSKY-LENHART¹, CHRISTINE FUCHS², PETER POPP³,
JENS BARTOLL⁴

¹Fachhochschule Potsdam: Kiepenheuerallee 5, 14469 Potsdam, sascha.janowsky@fh-potsdam.de

²Fachhochschule Potsdam: Kiepenheuerallee 5, 14469 Potsdam, c.fuchs@fh-potsdam.de

³Fachhochschule Potsdam: Kiepenheuerallee 5, 14469 Potsdam, ppopp@fh-potsdam.de

⁴Stiftung Preußischer Schlösser und Gärten Berlin-Brandenburg: Zimmerstr. 10-11, 14414 Potsdam,
j.bartoll@spsg.de

Problemstellung

Drachenblutfarbstoffe sind laut Rezepturen des 19. Jahrhunderts die häufigsten Rotfarbstoffe für transparente Holzpolituren, Lackfirnisse und Goldlacke. Die komplexen Stoffgemische bestehen aus mehreren Rotfarbstoffen und Harzkomponenten. Ihre Identifizierung in lichtexponierten Beschichtungen ist eine aktuell nicht befriedigend gelöste Problematik. Die geringe Anzahl der positiven Nachweise steht somit in einem starken Missverhältnis zu den historischen Rezepturangaben.

Zielstellung und Methodik

Ziel der Untersuchung ist es, Markersignale verschiedener Drachenblut *spp.* in exponierten Beschichtungen herauszuarbeiten. Zudem sollen die Veränderungen bei der Alterung der Drachenblut-Arten dokumentiert werden. Hierzu wurden in einem Expositionsversuch drachenbluthaltige Beschichtungen (4 Drachenblut-Arten) in verschiedenen Bindemitteln auf Probplatten über fünf Monate sonnenlichtexponiert. Zum Vergleich wurden 16 Bindemittel ohne Drachenblut sowie 13 andere Naturfarbstoffe in Schellack Hell exponiert. Der Alterungsprozess wurde fotografisch, mittels optischer Spektroskopie und Chromatographie dokumentiert. In der Auswertung wurden neben klassischen Verfahren auch die Eignung erster mathematischer Datentransformationen getestet.

Experimenteller Teil (exemplarisch)

Fotodokumentation

Die Probplatten, die Drachenblut der *Dracaena gen.* enthielten, entfärbten sich langsam unter Lichteinfluss. Ihre farbgebenden Komponenten erscheinen im Rahmen des Versuchs stabiler als die der *Calamus gen.*, die bis zum Ende des Versuchszeitraumes komplett Ausgeblichen waren.

Chromatographie (TLC / HPLC / GC-MS)

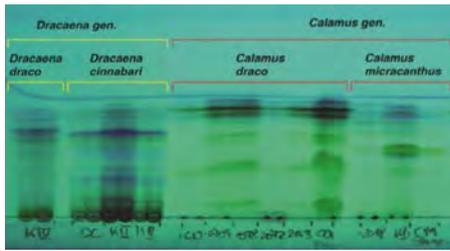


Abb.2: TLC-Chromatogramm verschiedener Drachenblutprobe

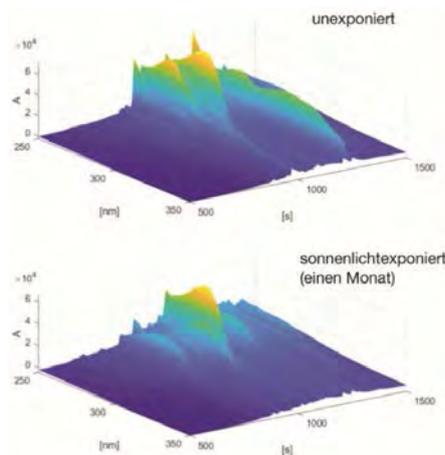


Abb.3: Vergleich des HPLC-Chromatogramms (Ausschnitt UV-Bereich) von *Calamus draco* (unexponiert) mit einer sonnenlichtexponierten Probe

UV-vis

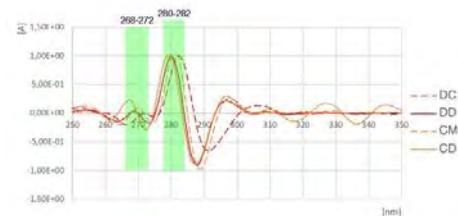


Abb.5: 4. Ableitung der Absorbanzspektren der vier untersuchten Drachenblut spp.

Die botanische Zugehörigkeit der untersuchten Drachenblutproben ließ sich mit allen chromatographischen Methoden ermitteln. Die Spezies der *Calamus* und *Dracaena gen.* zeigen starke Ähnlichkeiten untereinander.

Über den Vergleich der HPLC-Chromatogramme von Drachenblut (unexponiert vs. sonnenlichtexponiert) ließen sich keine stabilen Farbkomponenten ausmachen. Sowohl die Hauptkomponenten als auch die veröffentlichten Markersubstanzen waren im exponierten Material bereits nach einem Monat nicht mehr nachweisbar. Im UV-Bereich zeigten sich eine Vielzahl von Komponenten mit Banden bei 270 und 280nm, die sich zum Teil auch nach der initialen Alterung klar im Chromatogramm abbildeten.

Erste Untersuchungen mittels GC-MS (Doerner-Institut München, U. Baumer) zeigten, dass nach fünfmonatiger Exposition keine der bislang veröffentlichten Markersubstanzen mehr nachweisbar waren.

Die Ableitung von UV-vis-Spektren ermöglicht die Lokalisierung sich überlagernder Banden und Hilft bei der Bemaßung. Im Absorbanzspektrum eines Substanzgemisches enthaltene Banden zeigen sich als Minimum in der 2. Ableitung und als Maximum in der 4. Ableitung.

Bei allen drachenbluthaltigen Harzmischungen, zeigte der Peak bei 270nm im Ausgangsspektrum als Doppelbande in der 4. Ableitung.

FTIR

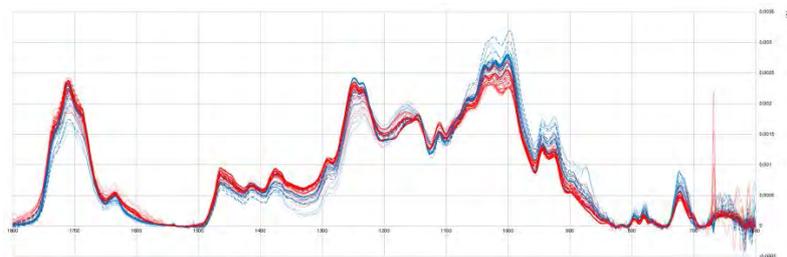


Abb.6: Normalisierte FTIR-Spektren von *Calamus draco* gebunden in Schellack Rubin (rot) und Schellack Rubin (blau)

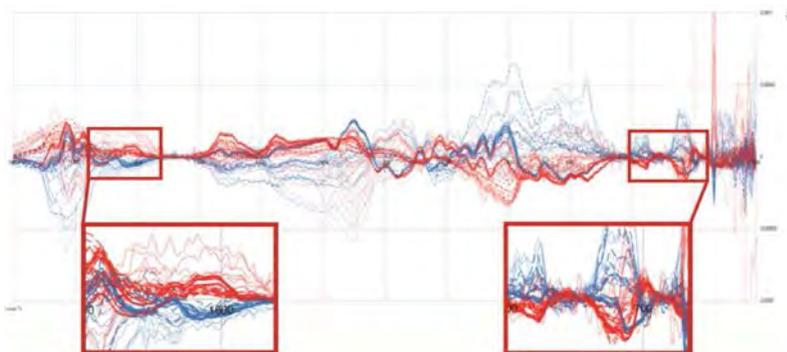


Abb.7: Mittelwertzentrierte FTIR-Spektren von *Calamus draco* gebunden in Schellack Rubin (rot) und Schellack Rubin (blau)

Normalisierung

setzt Integral des Spektrums auf 1.
Ermöglicht Spektrenvergleiche ohne Normierung auf eine definierte Bande/ ein chemisch stabiles Signal.

Mittelwertzentrierung

setzt den Mittelwert der betrachteten Spektren 0. Veranschaulicht auch winzige Unterschiede zwischen den verglichenen Datenreihen.

Ergebnisse

HPLC/ GC-MS

Schon nach wenigen Monaten der Sonnenlichtexposition ließ sich keine der untersuchten Drachenblut *spp.* mehr nachweisen.

UV-vis

Unterschiede zwischen den Spektren der Drachenblut *spp.* konnten herausgearbeitet werden, sodass eine Unterscheidung möglich erscheint. Hierzu war es notwendig, die UV-vis-Spektren abzuleiten. In der Ableitung 2. und 4. Grades zeigten sich überlagerte Banden der Komponenten, die die Unterscheidung der Arten ermöglichten. Als Merkmal zur Identifizierung von Drachenblut in Lackproben mittels UV-vis-Spektroskopie ging die gemeinsame Bande aller Drachenblut *spp.* bei 280nm hervor. In der Ableitung 4. Grades zeigt sich bei dieser Wellenlänge eine Doppelbande bei 270nm/ 280nm. Eine Unterscheidung der Arten ist mit den definierten Kriterien nicht möglich. Die Harze Benzoe und Guajak weisen ebenso wie einige Farbstoffe vergleichbare Bandenlagen auf und müssen durch andere Merkmale im

UV-vis-Spektrum oder andere Methoden von Drachenblut abgegrenzt werden.

FTIR

Die Möglichkeit der Unterscheidung der unexponierten Drachenblut *spp.* konnte mit dieser Methode eindeutig belegt werden. In den FTIR-Spektren zeigte sich ein Teil der Banden von *Calamus micracanthus* Griff. und die der beiden *Dracaena spp.* in den Spektren in fast allen Mischungen (1 Drachenblut-Art + 1 Bindemittel) bis zum Ende des Expositionsexperiments. In der Mischung mit Benzoe sind die Banden aller Drachenblut *spp.* in großen Teilen überlagert. Die Datenaufbereitung durch Normalisierung und Mittelwertzentrierung erwies sich als sehr nützliches Mittel um minimale Unterschiede in einer Gruppe sehr ähnlicher Komponenten zu veranschaulichen. So konnte im Rahmen des Versuchs in den Daten von Schellack Hell/ Rubin kleine Unterschiede ausgemacht werden, die auf die Möglichkeit einer Differenzierung von entfärbten und farbstoffhaltigen Schellackarten hindeuten.

Ausblick

Der Expositionsversuch samt analytischer Begleitung wird fortgesetzt. Die Auswertung der GC-MS Messungen ist noch abgeschlossen. Es wird der Frage nachgegangen, welche Abbauprodukte sich den verschiedenen Drachenblut *spp.* zuordnen lassen und ob diese als Markersubstanzen zweckdienlich sind. Die Ergebnisse der bisherigen Datentransformation der FTIR-Spektren lassen weiteres Potential bei den mathematischen Auswertungsmethoden erwarten, so dass FTIR-spektroskopische Drachenblutidentifizierung vermutlich noch verbessert werden können. Hierbei bietet sich der Datensatz auf Grund seiner Größe an, multivariante Datenanalysemethoden zu erproben. Es konnte gezeigt werden, dass sich eine Vielzahl der Drachenblut-Signale noch in den Mischungsspektren verbirgt, obgleich das Probematerial schon komplett ausgebleicht war. Dabei wird die vorrangige Frage sein, mit welcher Datentransformation sich die Daten von Drachenblut aus dem Matrixmaterial am besten extrahieren lassen. Dieses methodische Vorgehen sollte auf ähnliche Trennungsprobleme wie die Unterscheidung der di- und triterpenoiden Harze untereinander übertragbar sein.

ANALYSE VON HUMBOLDT CODICES AUS MIZQUIAHUALA IM VERGLEICH ZU FRAGMENTEN IN MEXIKO UND PARIS

RENATE NÖLLER¹, OLIVER HAHN^{1,2}, EEF OVERGAAUW³, ANGELIKA
DANIELEWSKI³, ROBERT GIEL³

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Fachbereich 4.5 "Kunst- und
Kulturgutanalyse", Unter den Eichen 44-46, 12203 Berlin,

²Universität Hamburg, Centre for the Studies of Manuscript Cultures (CSMC), Warburgstraße 26,
20354 Hamburg,

³Staatsbibliothek zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, Handschriftenabteilung, Potsdamer Straße 33,
10785 Berlin

Unter den von Alexander von Humboldt in Amerika erworbenen Schriftstücken der Kolonialzeit findet sich in der Berliner Sammlung 'Manuscripta Americana 1' als Fragment XIII eine Tributliste aus dem Jahr 1569, die der in Mizquahuala im Staat Hidalgo/ Mexiko lebenden Otomí Bevölkerung zugeordnet wird (Abb.1). Dargestellt ist ein Kalender mit Wochentagen in Form von verschieden farbigen Kreisen sowie Frauen, von denen als Dienstleistung das Backen von Tortillas abgefordert wurde.



Abb.1 Fragm XIII
© SBB-PK



verso



Abb.2 Fragm VII
© SBB-PK



verso



Abb. 3 Fragm XIV
© SBB-PK

Eduard Seler beschreibt dieses Manuskript zusammen mit einer weiteren Tributliste (Fragment VII Abb.2). Auf dieser sind Körbe mit Waren abgebildet. Beide Dokumente stammen aus derselben Region. Auf ihrer Rückseite findet sich jeweils eine Empfangsbestätigung der Abgabeprodukte auf

Spanisch in lateinischer Schrift mit identischer Namensbezeichnung 'Manuel de Olvera' und dem Datum 29.5.1569 auf Fragment XIII sowie 4.2.1571 auf Fragment VII.

Um herauszufinden, ob sich die Schriftstücke vom Material her unterscheiden, werden Papier und Farbmittel mit den für die Analyse von Manuskripten bewährten Untersuchungsmethoden identifiziert. Hierzu zählen die Mikroskopie im VIS-, UV- und IR- Bereich (DinoLite), die VIS- Spektroskopie (Gretag), die FTIR- Spektroskopie (ExoScan) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (ARTAX).

Charakteristisch für die Herstellung von schriftlichen Dokumenten in der Kolonialzeit von Amerika ist die Verwendung von indigenem Material wie Papier aus Baumrinde und Pflanzenfarben zusammen mit den aus Europa bekannten Schreibmaterialien. Die Klärung der Auswahl bestimmter Farbstoffe auf den Dokumenten könnte diese als spezifisch für eine Schreibwerkstatt in Mizquiahuala klassifizieren.

Die charakteristischen Farbspektren beider Fragmente zeigen Cochenille, den von der weiblichen Laus *Dactylopius Coccus* gewonnenen roten Farbstoff und Zacatlaxcalli als gelben Pflanzenfarbstoff (Abb. 4). Das auf Fragment XIII verwendete Grün wurde als Mayagrün identifiziert, einer Mischung aus Mayablau mit Gelb. Die Analyse erfolgte mit der FTIR-Spektroskopie, über die in Palygorskit gebundenes Indigo nachgewiesen wurde. Referenzproben einer Mischung von Mayablau mit Zacatlaxcalli, die zur Identifizierung von Farbstoffen auf altmexikanischen Schriften nach alten Rezepten hergestellt wurden, weisen eine identische Farbkurve auf (Abb.5).

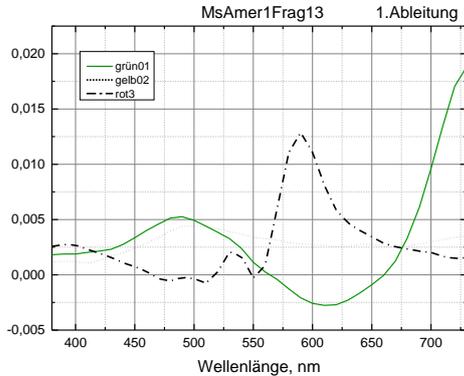


Abb. 4 Cochenille, Mayagrün, Zacatlaxcalli
1. Ableitung der VIS- Spektren

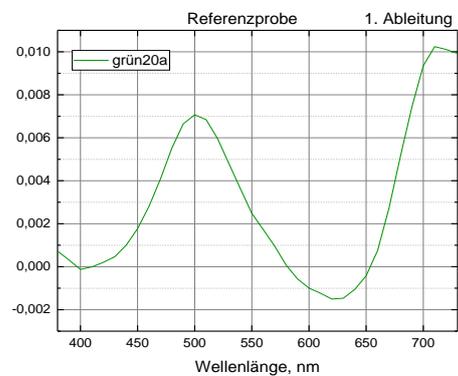


Abb. 5 Mayablau mit Zacatlaxcalli
1. Ableitung des VIS- Spektrums

Die Schreibtinten der sich auf den Rückseiten der beiden Manuskripte befindenden Texte wurden mikroskopisch im sichtbaren-, UV- und IR- Licht untersucht. Die Aufnahme im IR-Licht zeigt, dass die schwarzen Tinten keinen elementaren Kohlenstoff enthalten, da sie deutlich verblassen (Abb. 6). Der Nachweis, dass es sich um Eisengallustinten handelt, wird schließlich durch die Elementanalyse mittels RFA erbracht. Neben Eisen wurden deutliche Mengen von Zink nachgewiesen. Die beiden Eisengallustinten weisen jedoch eine unterschiedliche Zusammensetzung hinsichtlich der Komponenten auf, wie die Fingerprintwerte (d.h. die auf die Hauptkomponente Eisen normierten

Konzentrationen der Nebenkompenten) zeigen (Abb. 7). Dieses andere Mischungsverhältnis ist verständlich, da zwischen den Schriftzügen eine Zeitspanne von fast zwei Jahren liegt.

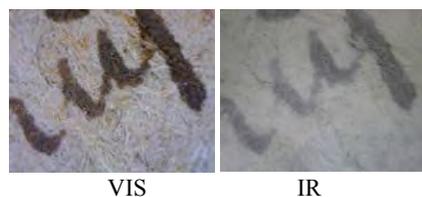


Abb. 6 Eisengalltinte

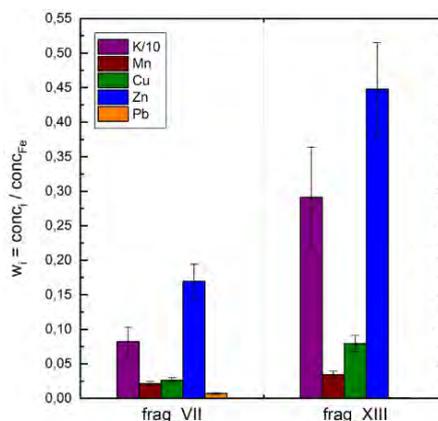


Abb. 7 Zusammensetzung der Schreibtinten. Auf Eisen normierte Konzentration der Nebenkompenten K, Mn, Cu, Zn, Pb

Die den beiden Manuskripten aus Mizquiahuala zugeordneten Farbmaterialien sowie formale und inhaltliche Aspekte lassen vermuten, dass weitere Tributlisten unbekannter Herkunft mit ihnen in Bezug gebracht werden können. So bestätigt die Materialanalyse von Fragment XIV (Abb. 3) dieselben Farbstoffe – Cochenille und Zacatlaxcalli; auch finden sich lateinische Schriftzeichen in einer Eisengalltinte, die deutliche Mengen an Zink enthält. Der bisherige Forschungsstand erlaubt jedoch noch keine Provenienzanalyse der Vitriole, die für die Herstellung der Tinten Verwendung fanden.

In Mexiko sind in der Nationalen Bibliothek des Museums für Anthropologie und Geschichte (BNAH) vergleichbare Manuskripte zu der kalendarischen Abgabenliste Fragment XIII (Poinsett 2) und zu Fragment VII archiviert. Die Analyse zeigt für beide Fragmente Farbspektren, die mit denen aus Berlin identisch sind, so dass über die Farbstoffe von einer Werkstatt ausgegangen werden kann.

Zu Fragment XIV der Berliner Sammlung findet sich in der Nationalbibliothek in Paris (BNF) ein entsprechendes sehr langes Schriftstück (Ms. mex. 390), das mehrere zusammengeklebte Segmente aufweist. Das Rot wurde über die VIS-Spektroskopie als Cochenille bestimmt. Das Gelb hingegen zeigt in der Farbkurve keine eindeutig ausgeprägten Peaks, deren Position zudem auf den einzelnen Segmenten variiert. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt ein organisches Farbmittel, da keine charakteristischen Metallsalze aufgefunden werden konnten.

Alle erwähnten Tributlisten sind aus indigenem Amate- Papier hergestellt, sie zeigen die typisch groben zum Teil gewellten Fasern der Baumrinde. Die mit organischen Farbstoffen gezeichneten farbigen Symbole wurden nachträglich mit einer schwarzen Konturlinie versehen. Die Mikroskopie zeigt, dass es sich um eine allgemein in ganz Mexiko zum Zeichnen verwendete Rußtusche handelt, welche elementaren Kohlenstoff enthält. Die Einheitlichkeit der Materialien und Technik zur Herstellung der Manuskripte sowie die Farbpalette könnte für einen Herstellungsort aller Fragmente sprechen.

Da jedoch nur wenig Farben verwendet wurden und die Identifizierung von Gelb mit zerstörungsfreien Methoden nicht immer eindeutig möglich ist, ist eine über die Auswahl der Farbstoffe abgeleitete gemeinsame lokale Herkunft im Vergleich zu den in anderen Gebieten verwendeten Schreibmaterialien zu überprüfen; zumal es sich um die zur Zeit der Azteken typischen Farbstoffe handelt, die über Tributzahlungen und Handelsaustausch sehr weit verbreitet waren und zum größten Teil von den Mixteken aus der Gegend von Oaxaca ins Hochland von Mexiko gelangten.

Eine Abgrenzung ist von daher eher zu anderen Kulturen aus Gebieten, die nicht von den Azteken unterworfen und zu Tributzahlungen verpflichtet waren, zu finden. So wurde in den Mayastätten eine etwas andere Farbpalette verwendet, sie nutzten als Rot Eisenoxide und kaum Gelb. Zu den Schriftstücken der Kolonialzeit aus dem 18. Jahrhundert passen die hier vorgestellten Manuskriptfragmente ebenso wenig. Diese sind meist mit anorganischen Pigmenten wie Ocker, Zinnoberrot, Azurit und Malachit gestaltet. Einen Hinweis auf den in ganz Mexiko vorhandenen kolonialen Einfluss zeigt sich jedoch eindeutig an den von den spanischen Verwaltern zum Schreiben verwendeten Eisengallustinten.

Wenn auch nicht der genaue Herstellungsort in Mexiko über die Materialanalyse verifiziert werden kann, so ist auf jeden Fall davon auszugehen, dass die Fragmente kulturgeschichtlich sehr eng miteinander in Bezug stehen, ihre Anfertigung auf die gleiche Art unter aztekischer Herrschaft in der frühen Kolonialzeit, vermutlich um 1570 stattfand. Die Verteilung auf die verschiedenen Sammlungen erfolgte wesentlich später im 19. Jahrhundert.

Literatur

- Bronk, H., S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, H.-E. Gorny, A. Herold and, U. Waldschläger, 2001, "ArtTAX-a new Mobile Spectrometer for Energy-dispersive Micro X-ray Fluorescence Spectrometry on Art and Archaeological Objects," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 371.3, 307–316.
- Hahn, O., 2010, "Analyses of iron gall and carbon inks by means of X-ray fluorescence analysis. A non-destructive approach in the field of archaeometry and conservation science," *Restaurator* 31, 41-64.
- Oltrogge, D., 2008, "The use of VIS spectroscopy in non-destructive paint analysis. "Research Project Painting Techniques of Impressionism and Postimpressionism, Köln 2008, 28 S., Online-Publikation www.museenkoeln.de/impressionismus.
- Sahagún, Fray Bernardino de. 1576-1577, "The general history of the things of New Spain," Florentine Codex, 12 books, conserved at the Biblioteca Medicea Laurenziana in Florence, Book 11.
- Seler, E., 1960B, "Die mexikanischen Bilderhandschriften Alexander von Humboldts in der Königlichen Bibliothek zu Berlin [1893]," in: *Gesammelte Abhandlungen zur amerikanischen Sprach- und Altertumskunde*, 5 Bände, Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz. 1: 162-300.
- Zetina, S.; J. L. Ruvalcaba, T. Falcon, J. Arenas Alatorre, S. Yanagisawa, M. Alvarez Icaza Longoria, E. Hernandez, 2014, "Material study of Codex Colombino", in: *Science and Art, The painted surface*, ed. A. Sgamellotti, B. G. Brunetti and C. Miliani, Royal Society of Chemistry Publishing, London, Chapter 6, 120-146.

METALL

ZUM STAND DER ZINNFORSCHUNG: NEUE ERKENNTNISSE ZU ZINNHERKUNFT UND -HANDEL ANHAND VON ISOTOPEN- UND SPURENELEMENT-ANALYSEN SPÄTBRONZEZEITLICHER ZINNBARREN

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

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

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

Die Herkunft des Zinns der Bronzezeit ist seit langem eines der größten Rätsel der archäologischen Forschung. Obwohl das Metall in Form von Bronze bereits im späten 4. und dem 3. Jt. in Anatolien, der Ägäis und dem Nahen Osten in Erscheinung tritt, liegen die Bezugsquellen dafür praktisch noch immer im Dunkeln. Das liegt vor allem daran, dass im Gebiet der ersten Zinnbronzen keine ergiebigen Zinnvorkommen existieren. Außerdem gab es bis vor kurzem keine analytischen Mittel, der Herkunft des Zinns gezielt nachzuspüren. Archäologische Evidenzen für die Ausbeutung von Zinnressourcen sowie Textdokumente aus dem 2. Jt. waren daher die einzigen greifbaren Anhaltspunkte, auf Basis derer die Forschung davon ausgeht, dass das bronzezeitliche Zinn des östlichen Mittelmeerraums und des Vorderen Orients zuvorderst aus Afghanistan stammt. Aber auch die Bergwerke nahe der türkischen Ortschaften Kestel und Hisarcık sowie des iranischen Deh Hosein werden immer wieder als mögliche Quellen genannt. Teilweise werden sogar die fernen Zinnressourcen in Usbekistan, Tadschikistan oder Kasachstan angeführt (zusammenfassender Forschungsstand von Pigott in Druck).

Untersuchungen im Rahmen des vom ERC finanzierten Projektes „BronzeAgeTin“ liefern nun erste analytische Hinweise darauf, dass das Zinn der Spätbronzezeit (ca. 1300–1200 v. Chr.) im östlichen Mittelmeerraum – zumindest teilweise – nicht aus Asien, sondern aus europäischen Lagerstätten stammt (Berger et al. 2019). Dazu wurden insgesamt 38 Zinnbarren von unterschiedlichen Fundstellen in Israel (Hishuley Carmel, Kfar Samir, Haifa), Griechenland (Mochlos, Kreta; 16. Jh. v. Chr.), der Türkei (Schiffswrack von Uluburun) und zum Vergleich in Großbritannien (Salcombe) auf ihre Zinn- und Bleisotopenverhältnisse (MC-ICP-MS) sowie Spurenelementmuster ((LA-)Q-ICP-MS) hin untersucht. Einschränkungen diesbezüglich ergaben sich vor allem bei den Barren von Uluburun und Mochlos, bei denen das Zinn fast vollständig korrodiert war. Hier war von vornherein mit einer geringeren Aussagekraft der Analyseergebnisse zu rechnen. Die übrigen Artefakte waren jedoch durchweg metallisch, und so ist davon auszugehen, dass die in Abbildung 1a erkennbare lineare Korrelation in den ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb- und ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb-Verhältnissen nicht von einer Kontamination durch die Lagerung der Barren im Meer herrührt.

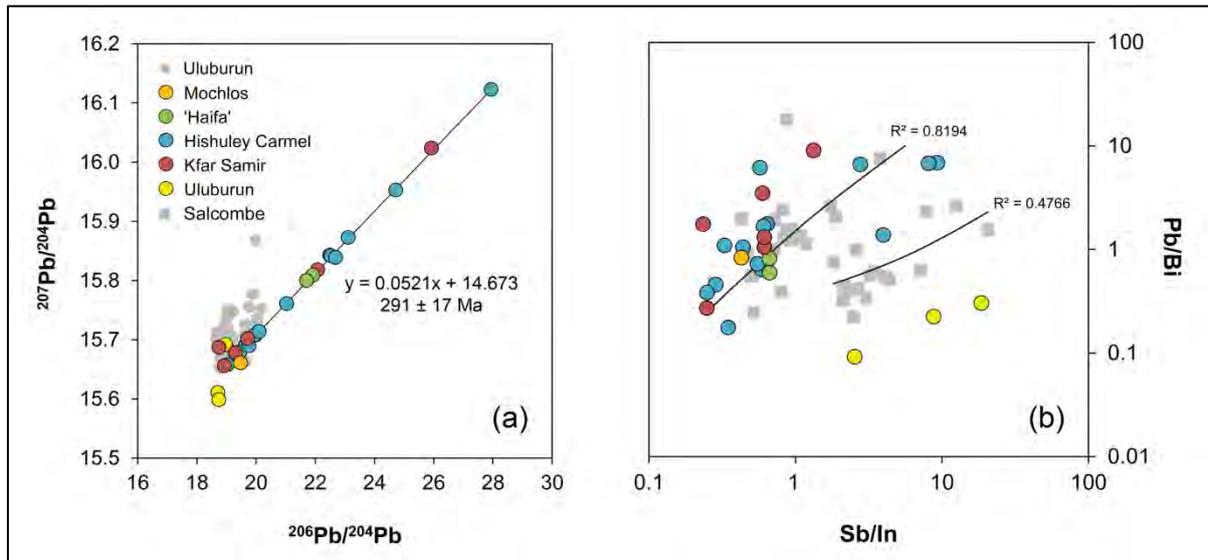


Abb. 1 Bleisotopenzusammensetzung (a) und Spurenelementmuster (b) der Zinnbarren aus Israel, Mochlos, dem Schiffswrack von Uluburun (graue Kreise = Literaturdaten aus Stos-Gale et al. 1998) und einem mutmaßlichen Wrack vor der Küste von Salcombe. Bleisotopenverhältnisse von letzteren sind nicht gezeigt, fallen aber auf die von den israelischen Barren definierte Isochrone. Daten in (b) für Salcombe (graue Quadrate) stammen aus Wang et al. 2016.

Vielmehr spiegelt die in der Isotopengeochemie als Isochrone bezeichnete Trendlinie die Bleisotopensignatur des ursprünglich für die Zinnherstellung verwendeten Zinnsteins (Kassiterits) wider. Mithilfe dieser Bleisotopenverhältnisse kann so auf die Entstehungszeit der Kassiterite zurückgeschlossen werden, da der Isochrone die physikalischen Gesetzmäßigkeiten der ^{235}U - ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) und ^{238}U -Zerfallsreihen ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) zugrunde liegen (Grundlage der U-Pb-Datierungsmethode). Durch Zuhilfenahme der Steigung der Isochronen kann ein Modellalter berechnet werden, das der Bildungszeit der Zinnvorkommen entspricht (Molofsky et al. 2014). Im Fall der israelischen Zinnbarren ergibt sich so ein Modellalter von $291 \pm 17 \text{ Ma}$. Dieses entspricht einer Entstehungszeit im Paläozoikum, wobei es sich der Variszischen Gebirgsbildung (ca. 400–250 Ma) zuweisen lässt, während der alle europäischen Zinnlagerstätten entstanden sind. Da die für die Zinnbarren in Frage kommenden Lagerstätten in Asien und Afrika entweder früher (z. B. Ägypten, Indien) oder weitaus später gebildet worden sind (Kestel, Hisarcık, Zentralasien, Deh Hosein), können diese als Liefergebiete ausgeschlossen werden. Das rückt die europäischen Zinnlagerstätten in den Fokus der Herkunftsfrage. Die Daten der Barren von Uluburun und Mochlos fallen allesamt nicht auf die Isochrone, sodass für sie entweder andere Lagerstätten oder aber Kontaminationen durch Korrosion oder Herstellung in Betracht kommen. Dagegen finden sich die britischen Barren aus Salcombe auf der Trendlinie wieder (Daten sind nicht in Abb. 1a gezeigt), sodass eine Herkunft aus einer gemeinsamen europäischen Lagerstätten möglich scheint.

Zu derselben Schlussfolgerung führen auch die Spurenelementmuster der israelischen und britischen Zinnbarren. Abbildung 1b verdeutlicht die chemische Ähnlichkeit beider Fundorte, besonders bezüglich der herkunftsrelevanten Elemente Indium, Antimon, Blei und Bismut. Die Barren aus Israel folgen dem Trend einer von zwei chemischen Gruppen, die bei der Untersuchung der Barren

aus Salcombe festgestellt worden sind (vgl. hierzu Wang et al. 2016). Die Ähnlichkeit der Daten unterstreicht somit die potentielle Herkunft des Zinns aus demselben Herkunftsgebiet, auch wenn eine genaue Eingrenzung aufgrund fehlender chemischer Daten von Zinnerzen sowie dem unklaren Verhalten der Spurenelemente beim Verhütten momentan noch nicht möglich ist. Allerdings ist gerade der Unterschied zwischen den Zinnbarren aus Uluburun und den israelischen und britischen Funden auffällig. Erstere enthalten praktisch kein Indium, während die Gehalte der anderen Zinnobjekte zwischen 20 und 70 $\mu\text{g g}^{-1}$ liegen (Berger et al. 2019). Auch die Bismutkonzentrationen sind unterschiedlich (Abb. 1b), jedoch könnte gerade Indium für eine Eingrenzung hilfreich sein. Erhöhte Indiumgehalte in Zinnerzen finden sich vor allem in Südwest-England (Cornwall, Devon), während sie in anderen Zinnlagerstätten meist deutlich niedriger sind. Für die Barren aus Salcombe und Israel könnten demnach die Britischen Inseln das Zinn geliefert haben, während für die Zinnbarren aus Uluburun eine andere Lagerstätte wahrscheinlich ist. Da bislang aber nur wenige Studien dazu existieren, ist die hier gemachte Beobachtung vorerst ebenfalls nur als Indiz für die Herkunft zu werten.

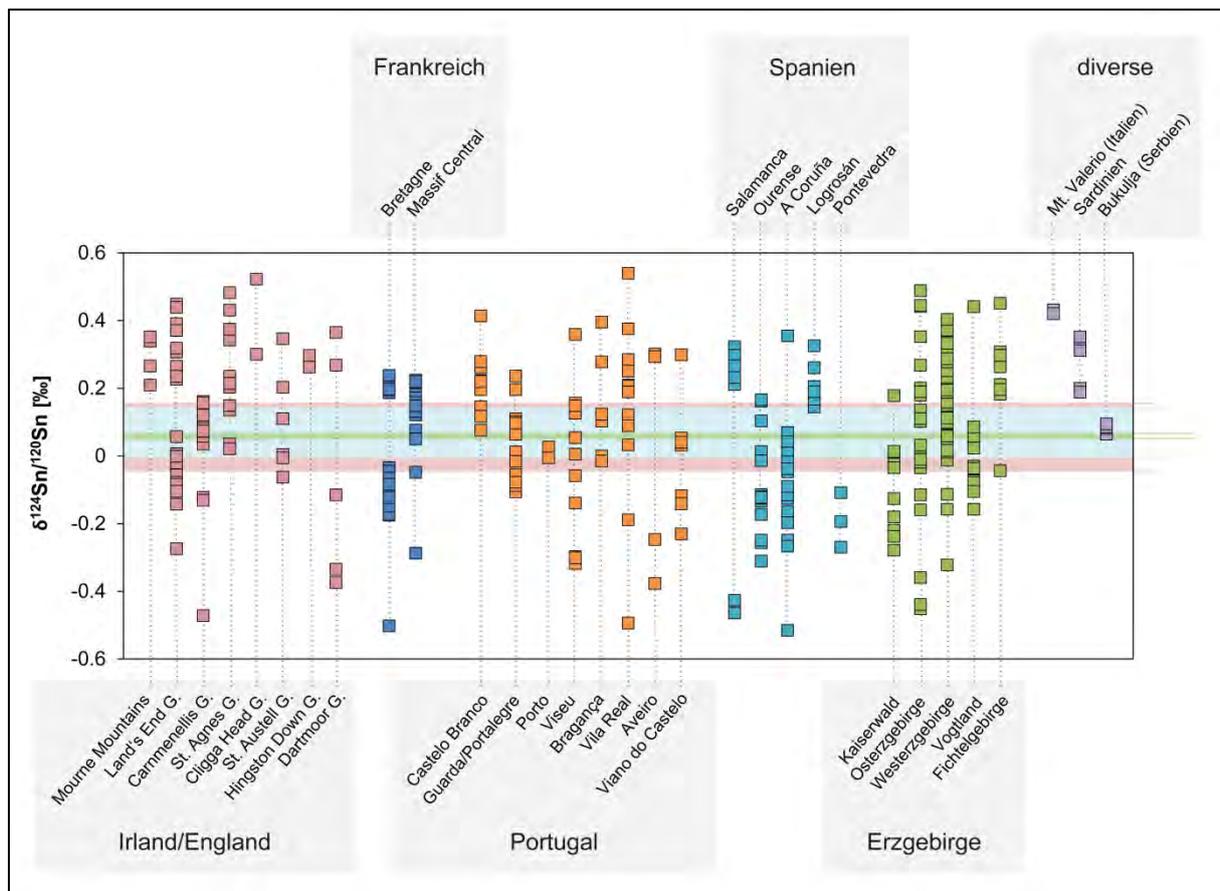


Abb. 2 Vergleich der Zinnisotopenverhältnisse ($\delta^{124}\text{Sn}/^{120}\text{Sn}$) der israelischen Zinnbarren mit den Isotopenverhältnissen verschiedener europäischer Zinnlagerstätten zur weiteren Herkunftseingrenzung. Die Spanne der Isotopenvariation der Barren ist als farbige Balken markiert (blau = Hishuley Carmel, rot = Kfar Shamir, grün = Haifa) und um 0,1 ‰ erniedrigt. Dies entspricht in etwa der Veränderung der Isotopenverhältnisse bei der Verhüttung von Zinn (vgl. Berger et al. 2018). Die Daten der Barren von Salcombe sind wiederum nicht gezeigt, liegen aber in einem Bereich

Um die Herkunft weiter zu präzisieren, kann jedoch zusätzlich die Zinnisotopenzusammensetzung der Zinnobjekte verwendet werden. Wie bei der Bleisotopie auch können entsprechende Lagerstätten bei nichtpassenden Zinnisotopenverhältnissen deutlich weniger wahrscheinlich gemacht oder sogar ganz ausgeschlossen werden. So lässt sich aus den Daten in Abbildung 2 erkennen, dass gerade kleinere Zinnvorkommen in Serbien (Bukulja; zu geringe Streuung der Daten), Italien (Sardinien, Monte Valerio) und Nordirland (Mourne Mountains) nicht als Liefergebiete in Frage kommen. Das gilt ferner für die Zinnvorkommen in der Bretagne, die keine Übereinstimmung mit den Zinnisotopenverhältnissen der Barren zeigen. Innerhalb der großen Lagerstättenprovinzen von England, des Erzgebirges und der Iberischen Halbinsel lassen sich ebenfalls bestimmte Regionen oder einzelne Zinnminen ausschließen, dennoch machen die zum Teil starken Datenüberlappungen eine zweifelsfreie Bestimmung der Herkunft aus einer bestimmten Zinnquelle unmöglich. Nichtsdestoweniger ist es durch die Kombination von Spurenelementen, Blei- und Zinnisotopen erstmals möglich, die Herkunft des bronzezeitlichen Zinns näher zu fassen. Die deutlichen Gemeinsamkeiten der israelischen und britischen Barren und deren mögliche Herkunft aus britischen Zinnlagerstätten gestatten weitreichende archäologische Interpretationen zu Handelskontakten und Austauschnetzwerken in der späten Bronzezeit (etwa 1300–1200 v. Chr.). So kam es möglicherweise vor dem Hintergrund des Zusammenbrechens der Stadtstaaten in der Levante auch zu einer Kappung der alten „Zinnrouten“ nach Osten (eventuell Zentralasien) wie sie in Schriftquellen beschrieben werden. Die Suche nach neuen Zinnressourcen stellte die Menschen vor gewaltige Herausforderungen, für die sie offensichtlich auch große Distanzen nicht scheuten. Wie diese neu entstandenen Netzwerke organisiert wurden und welchen Routen man dafür nutzte, bleibt zu erforschen.

Literatur

- Berger, D., Figueiredo, E., Brüggmann, G., Pernicka, E., 2018, Tin isotope fractionation during experimental cassiterite smelting and its implication for tracing the tin sources of prehistoric metal artefacts, *Journal of Archaeological Science* 92, 73–86.
- Berger, D., Soles, J. S., Giunlia-Mair, A., Brüggmann, G., Lockhoff, N., Galili, E., Pernicka, E., 2019, Isotope systematics and chemical composition of tin ingots from Mochlos (Crete) and other Late Bronze Age sites in the eastern Mediterranean Sea: An ultimate key to tin provenance?, *PLoS ONE* 14(6), e0218326. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0218326>
- Molofsky, L. J., Killick, D., Ducea, M. N., Macovei, M., Chesley, J. T., Ruiz J., Thibodeau A., Popescu, G. C., 2014, A novel approach to lead isotope provenance studies of tin and bronze: Applications to South African, Botswanan and Romanian artifacts, *Journal of Archaeological Science* 50, 440–450.
- Pigott, V. C. in Druck, Tin-bronze in Bronze Age southwest Asia and the possible transmission of its technology into the Altai region of Inner Asia, in: Pernicka, E., Berger, D., Brüggmann, G., Frank, C., Marahrens, J., Nessel, B. (Hrsg.), *BRONZE AGE TIN: Geological sources, production, and distribution of tin in Bronze Age Eurasia*, *Forschungen zur Archäometrie und Altertumswissenschaft* 7, Rahden/Westfalen.
- Stos-Gale, Z. A., Gale, N. H., Bass, G., Pulak, C., Galili, E., Sharvit, J., 1998, The copper and tin ingots of the Late Bronze Age Mediterranean: New scientific evidence, in: *The fourth international conference on the beginning of the use on metals and alloys (BUMA IV)*, May 25–27, 1998 Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan, 115–126.
- Wang, Q., Strekopytov, S., Roberts, B. W., Wilkin, N., 2016, Tin ingots from a probable Bronze Age shipwreck off the coast of Salcombe, Devon: Composition and microstructure, *Journal of Archaeological Science* 67, 80–92.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

BESTIMMUNG DER PLATINGRUPPENELEMENTE IN ARCHÄOLOGISCHEN BRONZEN – NEUE WEGE ZUR HERKUNFTSBESTIMMUNG VON BRONZEN

OLIVER MECKING

¹ *Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Archäometrielabor, Humboldtstraße 11, 99423 Weimar, Email: oliver.mecking@tlda.thueringen.de*

Für die Herkunftsbestimmung von archäologischen Kupferlegierungen können prinzipiell zwei Wege gegangen werden. Zum einem können Isotope gemessen werden (z. B. Blei), die Informationen über die Lagerstätte liefern oder zum andern können Spurenelemente gemessen werden, die beim Verhütten dem Kupfer folgen. Prinzipiell folgen die Elemente dem Kupfer die edler als das Kupfer sind. Bisher wurden hauptsächlich die Elemente Ag, Ni, Au, Bi, Co, As, Sb und Co u.a. als Spurenelemente verwendet. Pernicka 1999 hat die Elemente für die Möglichkeiten der Herkunftsbestimmung bzw. technologische Fragestellungen eingeteilt (Tab. 1). Dabei können die Platingruppenelemente (Palladium, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Osmium und Platin) für die Herkunftsbestimmung von archäologischen Bronzen bestimmt werden.

technology	provenance and/or technology	provenance
Al, B, Ba, Be, Ca, Cr, Cs, Fe, Ga, Ge, Hf, K, Li, Mg, Mo, Na, Nb, P, Rb, S, Sc, REE, Si, Sr, Ta, Ti, Th, U, V, W, Y, Zr	As, Cd, Co, In, Hg, Re, Sb, Se, Te, Tl	Au, Ag, Bi, Ir, Ni, Os Pd, Pt, Rh, Ru
Sn > ca. 1%	Sn < ca. 1%	
Zn > ca. 5 %	Zn < ca. 5%	
Pb > ca. 5 %	Pb < ca. 5%	

Tab. 1 Einteilung der Spurenelemente zur Herkunftsbestimmung nach Pernicka 1999.

Bei der Bestimmung der PGEs treten zwei Probleme auf. Zum einem sind die Gehalte der PGE niedrig und zum anderem können Probleme beim Messen auftreten. Wenn die PGEs mit der ICP-MS bestimmt werden, treten Probleme mit Interferenzen auf. Wenn z.B. Rhodium auf der Masse 103 bestimmt werden soll, dann treten unterschiedliche Interferenzen auf. Die wichtigste Interferenz ist die CuAr-Interferenz. Da Kupfer um den Faktor 10^9 häufiger als das Rhodium vorkommen kann, muss diese Interferenz sicher beseitigt werden, damit nicht erhöhte Werte bestimmt werden. Um diese Interferenzen zu beseitigen gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einem können die PGEs von der Matrix separiert werden und zum anderem kann versucht werden durch Reaktionszellen die Interferenzen zu beseitigen. Bei einer Matrixabtrennung muss häufig auf die Isotopenverdünnungsanalyse zurückgegriffen werden, da es beim Abtrennen der Proben zu Verlusten

kommen kann. Dies hat zur Folge, dass die Probenvorbereitungszeit deutlich zunimmt. Deswegen wurde versucht eine Methode zu entwickeln, die die PGEs direkt aus der Lösung bestimmen kann. Reaktionszellen können prinzipiell auf zwei unterschiedliche Arten und Weisen arbeiten. Zum einem kann das Gas mit dem Analyt reagieren und den Analyt auf eine höhere Masse heben oder zum anderem kann das Gas mit der Interferenz reagieren und durch die Reaktion kommt es dazu, dass die Interferenz auf der Analytmasse reduziert wird.

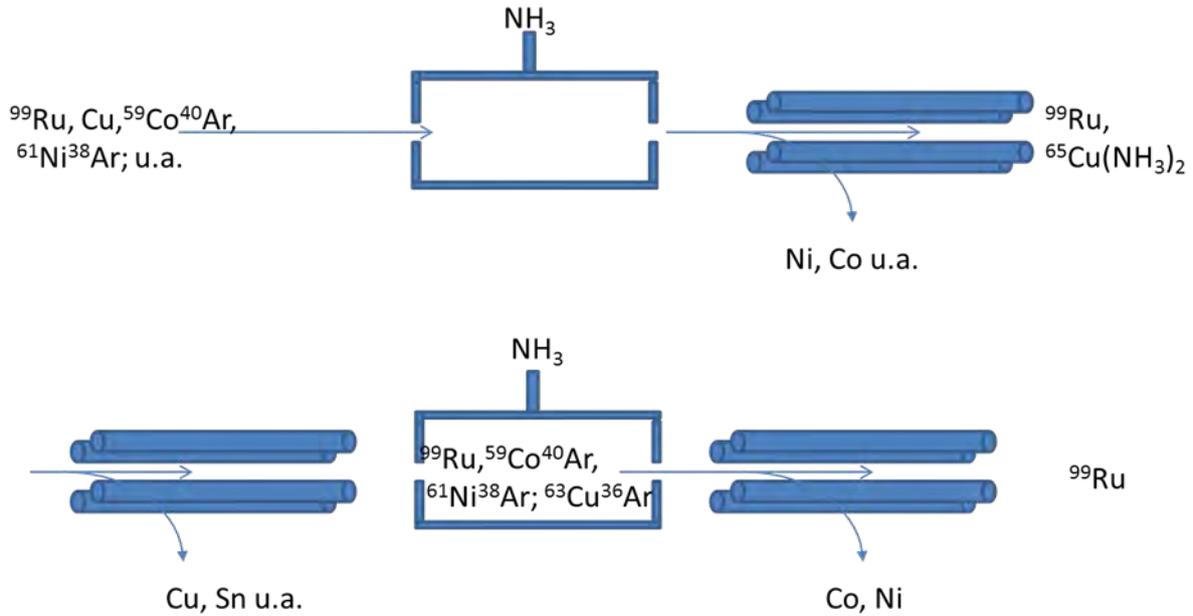


Abb. 1 Funktionsschema einer Reaktionszelle (oben) und einer Reaktionszelle mit vorgeschaltetem Quadrupol.

Ruthenium kann auf der Masse 99 gemessen werden. Als Interferenzen treten auf der gleichen Masse das $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$ und das $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$ auf. Durch Zugabe von Ammoniak in der Reaktionszelle können diese Interferenzen beseitigt werden. In die Reaktionszelle gelangt aber auch Kupfer. Das Kupfer reagiert mit Ammoniak u.a. zu dem Komplex $^{65}\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$, der auf der Masse 99 gemessen wird. So entsteht in der Reaktionszelle eine neue Interferenz, die zu Überbefunden beim Ruthenium führt. Eine andere Möglichkeit ist, dass der Analyt mit dem Gas reagiert und auf eine höhere Masse angehoben wird. Jetzt darf aber auf der Zielmasse kein weiterer Analyt liegen, der dann zu Überbefunden führt. Wenn zum Beispiel Ruthenium, Palladium und Rhodium mit Ammoniak gemessen werden sollen, wird die Masse um ein vielfaches von 17 erhöht. Da das Zinn Massen zwischen 114 und 124 hat, kann es zu Störungen durch das Zinn oder durch Verbindungen des Zinns mit dem Ammoniak kommen. Deswegen kann auf diese Art und Weise nicht mit einem Massensicht gemessen werden. Um diese Probleme zu lösen, wurde die ICP-MS/MS eingeführt. Bei diesem Gerät ist vor der Reaktionszelle ein zweiter Quadrupol eingebaut worden (Abb. 1). Dieser Quadrupol führt dazu, dass nur eine Masse in die Reaktionszelle kommt. Für das ^{99}Ru heißt dies, dass das Kupfer vor der Reaktionszelle entfernt

wird und sich in der Reaktionszelle kein $^{65}\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ bilden kann. Auch wenn jetzt zum Beispiel Rhodium mit Ammoniak reagiert, wird vor der Reaktionszelle das Zinn entfernt und so kann das Rhodium mit seiner Masse angehoben werden, ohne das auf der Zielmasse ein Signal vorliegt.

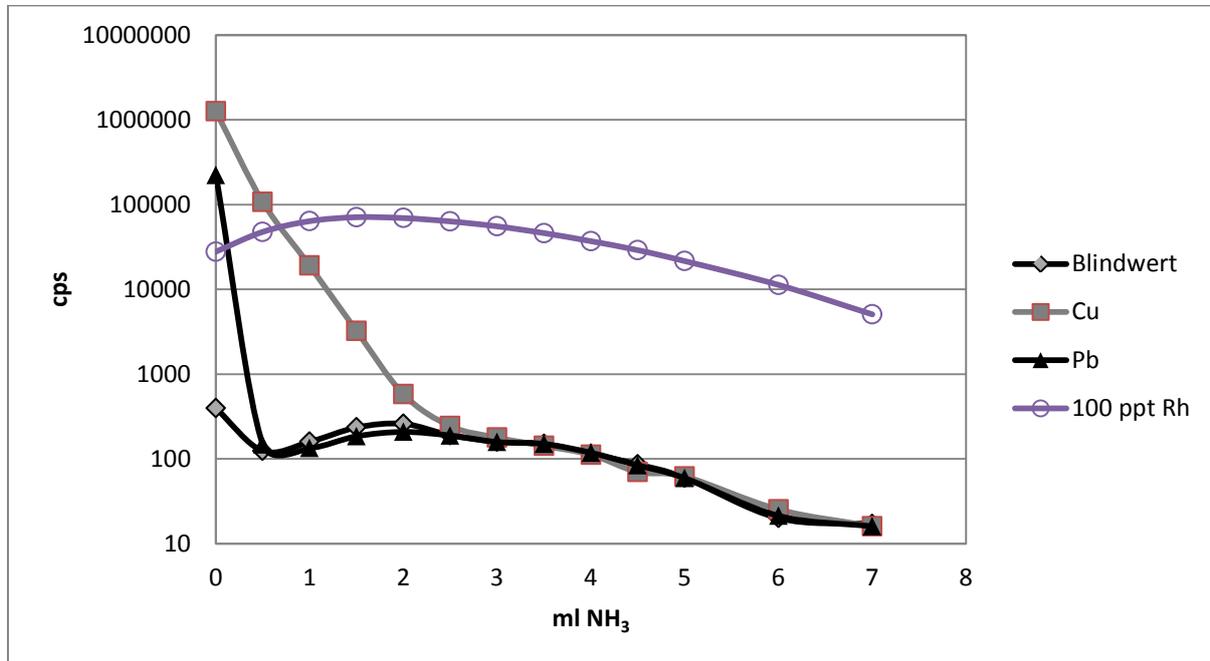


Abb. 2 Veränderung der Zählraten für eine Kupfer, Blei und 100 ppt Lösung Rh auf der Masse 103 bei verändertem Zellgasfluss.

An einem Beispiel soll die Möglichkeit der Interferenzbeseitigung aufgezeigt werden. Das Rhodium muss auf der Masse 103 gemessen werden. Die Hauptinterferenzen sind das $^{206}\text{Pb}^{2+}$ und das $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$. Durch kleinste Zugaben an Ammoniak wird die Störung durch das Blei effektiv beseitigt (Abb.2). Für Kupfer müssen die Gasströme etwas höher sein, um die $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ Interferenz zu beseitigen. Dieses Prinzip wurde für alle möglichen Störungen angewendet, um diese sicher zu beseitigen. Am effektivsten haben sich dabei Gasmischungen von Ammoniak und Wasserstoff erwiesen. Die Nachweisgrenze der Methode wurde durch eine 10 fache Bestimmung eines Blindwertes bestimmt. Wenn man diese Gehalte auf Einwaagen von 20 mg Kupferlegierungen umrechnet, kommt man für die meisten Elemente auf Nachweisgrenzen von unter einem ng/g PGE. Teilweise liegen die Nachweisgrenzen sogar deutlich unter einem ng/g. Nur für Palladium liegen die Nachweisgrenzen bei ca. 1 ng/g.

Die PGEs gehen mit dem Kupfer bei der Verhüttung mit und spiegeln so die Zusammensetzung der Lagerstätte wieder. Um die Möglichkeiten der Methode zu testen wurden unterschiedliche Proben unterschiedlicher Zeitstellungen untersucht. Als erstes wurde der Hortfund von Dermsdorf untersucht. Dieser Hortfund wurde im Eingangsbereich eines großen Hauses von 44 * 11 m niedergelegt und ist von der Blickachse auf den Leubinger Grabhügel ausgerichtet. In diesem Hort lassen sich durch die

Silber-Nickelgehalte zwei unterschiedliche Metallsorten fassen. Die eine Form kann aufgrund der Beilformen (Neyruz-Beile) der Schweiz zugeordnet werden. Ein Teil der Beile wurde auf die PGE-Gehalte untersucht. Dabei zeigen sich zwischen den beiden Metallsorten nur geringe Unterschiede auftreten. Generell ist zu sagen, dass die PGE-Gehalte in den Beilen sehr niedrig sind. So liegen Platingehalte meist unter 5 ng/g. Ähnlich verhält es sich mit den Palladiumgehalten. Ruthenium, Rhodium, Iridium, Rhenium und Osmiumgehalte liegen für die meisten Proben unter 1 ng/g.

Auch in der Bronzezeit sind die Gehalte bei den gemessenen Proben niedrig. Ab der Hallstattzeit steigen bei einigen Proben die Gehalte für Platin und Palladium an und liegen für Platin und Palladium bei ca. 10 ng/g. Dies bedeutet, dass andere Lagerstätten für diese Objekte genutzt wurden. Im Eisennacher Raum wurde im Mittelalter der Kupferschiefer für die Kupfergewinnung genutzt. Einige Proben aus diesem Raum zeigen niedrige Gehalte an PGEs. Andere Proben zeigen Pd-Gehalte um die 30 ng/g und gleichzeitige Pt-Gehalte von 15 ng/g. Auch die Iridiumgehalte liegen höher bei ca. 7 ng/g und auch die Os-Gehalte sind höher und liegen bei ca. 4 ng/g. Die Re, Rh und Ru Gehalte sind niedriger. Diese Messwerte legen nahe, dass der Kupferschiefer als Rohstoffquelle genutzt wurde.

Die PGEs treten mit dieser Messmethode nicht zur Trennung signifikant in allen archäologischen Kupferlegierungen auf. Deswegen ist die Bestimmung der PGEs nicht für alle Fragestellungen sinnvoll. Einige Kupferlagerstätten sind durch höhere PGE-Gehalte gekennzeichnet. Für diese Lagerstätten sind die PGEs wichtige Marker. Als Lagerstätten mit PGE-Gehalten kommen die Kupferschiefervorkommen in Frage, wobei die PGEs in den einzelnen Lagerstätten in unterschiedlichen Gehalten vorkommen (Borg et al. 2012). Dies muss mit Analysen an den Erzen verifiziert werden. Weiter kommen Porphyrlagerstätten wie z.B. die Lagerstätte Majdanpek oder Bor in Frage (Economou-Eliopoulos 2005) in Frage. Auch andere magmatisch gebildete Lagerstätten kommen in Frage (Economou-Eliopoulos 2010). Da es aber für viele Lagerstätten keine Daten für die PGE-Gehalte gibt, muss hier weiter Forschung erfolgen, um mögliche Lagerstätten zu identifizieren.

Literatur:

- Borg, G., Pietrzynsik, A., Bachmann, H.G., Püttmann, W., Walther, S., Fiedler, M., 2012. An Overview of the European Kupferschiefer Deposits, in: Hedenquist, J.W., Harris, M., Camus, F., Sillitoe, R.H. (Eds.), *Geology and genesis of major copper deposits and districts of the world. A tribute to Richard H. Sillitoe*. Special publication (Society of Economic Geologists (U.S.)) 16, pp. 455–486.
- Economou-Eliopoulos, M., 2005. Platinum-group element potential of porphyry deposits. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series* (35), 203–245.
- Economou-Eliopoulos, M., 2010. Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings: Opportunities and risks. *Hellenic Journal of Geosciences* (45), 65–82.
- Pernicka, E., 1999. Trace Element Fingerprinting of ancient copper: A guide to technology or provenance? *BAR international series Metall in antique* 792, 163–171.

PRIMARY METAL EXTRACTION OR SECONDARY METAL PRODUCTION FROM RE-SMELTING? A CASE STUDY ON SAMPLES FROM TWO EXCAVATED SITES IN KOSOVO

KATRIN J. WESTNER¹, GUNTRAM GASSMANN², SABINE KLEIN¹

¹*Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsbereich Archäometallurgie, Am Bergbaumuseum 28, D-44787 Bochum. Katrin.Westner@bergbaumuseum.de, Sabine.Klein@bergbaumuseum.de*

²*ARGUs, Kastellweg 10, D-72072 Tübingen. argus.gassmann@t-online.de*

In the framework of a DFG-funded project which is dedicated to the reconstruction of Roman to early modern mining and metal production near the antique city of Ulpiana in Kosovo, two smelting sites at Voguçincë/Vogaćica and Mramor/Mramur have been excavated by a joint German-Kosovarian team. The sites are located in a distance of c. 15 km within the Kopaonik Pb-Zn-Ag district (e.g. Janković 1982; Monthel et al. 2001; Trepca Kosovo under UNMIK Administration 2005), which was mined since at least the Roman period (e.g. Ćirković 1981; Rexha 2012, pp.251–2; Körlin and Gassmann 2016).

Description of the sites and results of the excavations

The smelting sites of Voguçincë and Mramor have been identified by the Kosovarian archaeological colleagues (P. Alaj, M. Berisha, K. Lucij, E. Rexha) and have been jointly surveyed during the field campaigns. The sites are located in the vicinity of small streams within relatively wide valleys, which in both cases comprise several further smelting sites with unknown dating. At Voguçincë, an antoninianus coin of the emperor Probus (276-282 CE), a tegula fragment as well as late antique/medieval and Ottoman ceramic have been discovered. Close to Mramor, a presumably Roman ceramic sherd has been found. The slag heaps at Voguçincë have been partially removed and re-smelted for their Zn contents in modern time; the site at Mramor in contrast has not been disturbed by such activities.

Geophysical measurements have been performed by B. Sikorski (Ruhr-Universität Bochum) at both sites prior to the excavations to locate high-temperature areas. At Mramor, a canal which leads from the waste heap up a small hill has been uncovered. It presumably was connected with the not excavated furnace, which probably was located on top of the mound, and used to discharge tapped slags. Within the canal, beneficiated galena ore and a ‘spill’ of crude lead have been found (Fig. 1). Slags and pieces of iron sows have been sampled from the waste heap. ¹⁴C analyses of charcoal from a layer within the heap have been performed at the CEZA Mannheim and have yielded a dating (calibrated 2σ values) between the end of the 15th and first half of the 17th century CE, i.e. within the

Ottoman period. At Voguçincë, a working area which was laterally secured by a stone wall and comprises furnace debris and an aggregation of slag pieces (probably corresponding to the lastly tapped charge) has been unearthed (Fig. 1). The profile of a second section contained several layers of charcoal which each correspond to a smelting operation after which the furnace was emptied. ^{14}C analyses of charcoal samples (CEZA Mannheim, calibrated 2σ values) record a medieval, pre-Ottoman dating. The working area has been dated to the first half of the 15th century CE while the layers from the second section date between the first half of the 11th to the early 12th and the first half of the 14th to the beginning of the 15th century CE. Slags, matte (Cu-Fe-Pb-Zn sulphide phases) and beneficiated galena-rich ore have been sampled.



Figure 1. Left: Mramor, planum showing the canal which presumably connected the not excavated furnace with the slag heap. Photo: G. Gassmann, DBM. Right: Voguçincë, planum showing the working area with slag aggregation and a stone wall which laterally secured it. Photo: H. Arndt, DBM.

Outer characteristics of slag samples

The vast majority of slags from both sites possesses finger-like flow structures which clearly show that they were released from the furnace by tapping. Samples with such flow structures mostly possess more than one layer. The bottom side of the slags is coarse and frequently comprises pieces of gravel or sand and glassy, knotty zones due to reaction of the hot liquid slag melt with the substrate. The slags usually are relatively dense with low porosity. In cross-section, the slag matrix itself appears to be homogeneous with rare inclusions of unmolten charge. The slags from Voguçincë partially comprise segregated veinlets or layers of matte, which also has been found at the site in the form of small lumps (see above).

Phase assemblage and chemical composition

The samples have been analysed by optical and scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction and inductively coupled plasma mass spectrometry for their phase assemblage and (bulk) composition (also see Westner 2017). The slag samples from Mramor all consist of Fe-rich olivine (i.e. fayalite), a second generation of Ca-richer olivine, wüstite, leucite and glass with subordinate

pyrrhotite [Fe_{1-x}S] and metallic Fe. Spinel rarely has been observed as markedly zoned, Al-bearing euhedral rhombs. The only Pb-bearing phase is accessory Pb metal. Olivine and leucite as well as leucite and wüstite occur in symplectitic intergrowths with each other, whose formation ends the solidification sequence of the slags and testifies to silicate liquid immiscibility. Pyrrhotite occurs together with wüstite and partially metallic Fe in interstitial cluster. The typically relatively large grain sizes of olivines in the range of a few 100 µm and their usually sub- to euhedral shapes indicate low cooling rates.

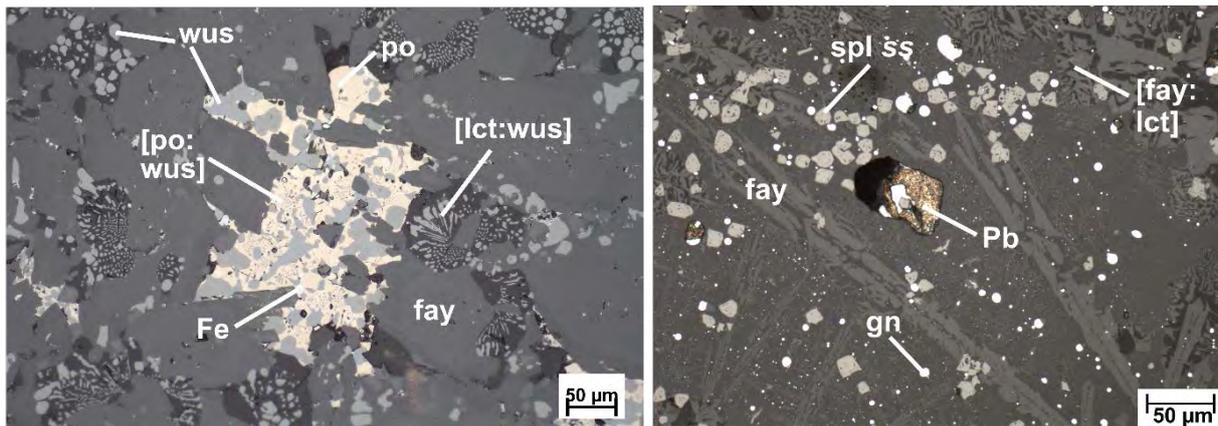


Figure 2: Typical phase assemblages of the investigated slag samples. Left: Tap slag from Mramor containing eu- to subhedral fayalite (fay), granular wüstite (wus) and eutectoid intergrowths of wüstite and leucite (lct). Pyrrhotite (po) occurs together with wüstite (granular, symplectitic with pyrrhotite) and accessory metallic Fe in interstitial cluster. Right: Tap slag from Voguçincë comprising skeletal laths of fayalite, (lightly) skeletal rhombs of spinell *ss* (spl *ss*) and eutectoid intergrowths of fayalite and leucite. Droplets of Pb sulphide (gn) and metallic Pb are ubiquitous. Both photographs have been taken under plain polarised reflected light. Abbreviations for mineral phases have been taken from Whitney and Evans (2010).

The slags from Voguçincë consist of fayalitic olivine, magnetite-rich spinel *solid solution* (*ss*), leucite, glass and partially lately precipitated hedenbergite instead of a second generation of Ca-richer olivine. Leucite and fayalite occur in symplectitic intergrowths. Grain sizes and shapes of olivines are highly variable and record differing cooling rates; overall, however, skeletal shapes attesting to rapid cooling

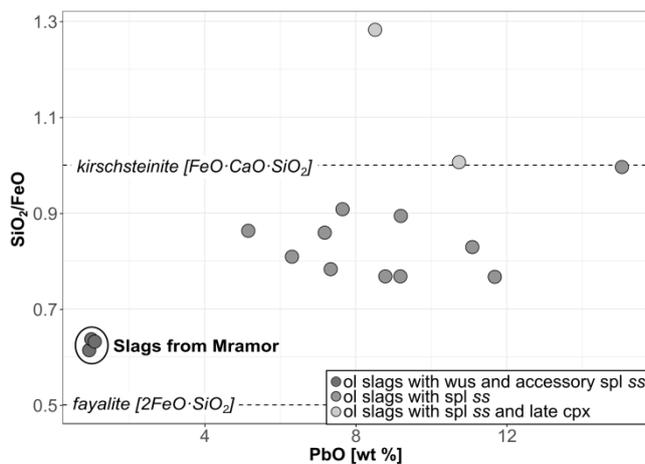


Figure 3: SiO₂/FeO ratios versus PbO contents (in wt %) of the investigated slags. Fill colours of the symbols represent different phase assemblages of slags.

typically predominate. Sulphide phases are present as three different types, as monophasic Pb sulphide droplets, as spherical matte inclusions and as interstitial sulphide cluster which consist of Pb and Zn-Fe sulphides. The bulk composition of the three analysed samples from Mramor is virtually identical and marked by comparably low SiO₂/FeO ratios (c. 0.6) and very low Pb contents (≤ 1 wt %). The slags from Voguçincë in contrast contain variable amounts of Pb (4.8 to 14.0 wt %) and possess significantly higher SiO₂/FeO ratios between

0.8 and 1.3 (Fig. 3). There is an overall positive correlation between the SiO₂/FeO ratios and the amount of lead slagged as PbO, which is the result of different fO_2 recorded by the Fe oxide phases in the slags. The presence of wüstite [Fe²⁺_{1-x}O] in the samples from Mramor records a more reducing furnace atmosphere than magnetite-rich spinel ss [Fe²⁺Fe³⁺₂O₄] present in the slags from Vogučinčë. Late clinopyroxene precipitated in some samples from Vogučinčë instead of a second generation of olivine due to comparably elevated SiO₂ contents in the restitic melt, which also manifest in the slightly different bulk composition of these samples (Fig. 3).

Primary smelting or secondary metal production?

The samples from Vogučinčë unambiguously are the result of primary Pb and presumably Ag production. The extremely low Pb contents determined in the slags from Mramor and the absence or scarcity of newly-formed Pb sulphide and metallic Pb in contrast might suggest a different metallurgical process. Based on the presence of S and ZnO in these slags (2.3-2.4 wt % and 2.0-2.6 wt %), treatment of a sulphide- and base metal-bearing material is assumed and Fe production is ruled out. A possible explanation for these samples could be that they might have been generated from re-smelting of primary Pb smelting slags for Pb (and Ag) extraction. The low fO_2 conditions recorded by the occurrence of wüstite and metallic Fe in the slags and the frequent findings of iron sows at the waste heaps of Mramor therefore could have served to reduce Pb and subsequently extract the metal. The possible relation of the beneficiated galena ore and the crude lead metal recovered from the canal with the Pb-poor slags from the waste heaps is unclear, since the stratigraphy of the site has not been fully established and the furnace area could not be excavated, i.e. no slags could be sampled in-situ. It might also be possible that at Mramor both primary smelting and secondary re-smelting were carried out. At the waste heaps and the excavated parts of the site, only slags whose outer characteristics are comparable to the Pb-poor slags investigated have been observed. However, in the valley around the site of Mramor, several slag heaps are present which often appear disturbed and partially removed. More studies on slags with a comparable composition are required to gain more insight into the metallurgical process(es) which generated these slag types.

References

- Ćirković, S., 1981, The production of gold, silver, and copper in the central parts of the Balkans from the 13th to the 16th century, In *Precious metals in the age of expansion: Papers of the XIVth International Congress of the Historical Sciences* (eds. H. Kellenbenz, and N. H. Schneeloch), 41–69, Beiträge zur Wirtschaftsgeschichte, Band 2, Klett-Cotta, Stuttgart.
- Janković, S., 1982, Yugoslavia, In *Mineral deposits of Europe. Volume 2: Southeast Europe*. (eds. F. W. Dunning, W. Mykura, and D. Slater), 143–202, The Institution of Mining and Metallurgy and The Mineralogical Society, London.
- Körlin, G., and Gassmann, G., 2016, Der römische Bergbau und die Metallverarbeitung im Hinterland der antiken Stadt Ulpiana (Kosovo). Ein Zwischenbericht, In *From bright ores to shiny metals: Festschrift for Andreas Hauptmann on the occasion of 40 years research in archaeometallurgy and archaeometry* (eds. G. Körlin, M. Prange, T. Stöllner, and Ü. Yalçın), 187–204, Der Anschnitt, Beiheft 29, Deutsches Bergbau-Museum, Bochum.
- Monthel, J., Vadala, P., Leistel, J. M., and Cottard, F., 2001, Mineral deposits and mining districts of Serbia. Compilation map and GIS databases, BRGM.
- Rexha, E. (ed.), 2012, *Harta Arkeologjike e Kosovës, Vëllimi II*, Instituti Arkeologjik i Kosovës, Prishtinë.
- Trepca Kosovo under UNMIK Administration (ed.), 2005, *Summary description of the lead zinc silver resources and the Trepca Mines in Kosovo*.
- Westner, K. J., 2017, *Roman mining and metal production near the antique city of ULPIANA (Kosovo)*, PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt.
- Whitney, D. L., and Evans, B. W., 2010, Abbreviations for names of rock-forming minerals, *American Mineralogist*, 95(1), 185–7.

ÜBER DIE FARBIGKEIT ARCHÄOLOGISCHER KUPFERLEGIERUNGEN

OLIVER MECKING

*Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Archäometrielabor, Humboldtstraße
11, 99423 Weimar, Email: oliver.mecking@tlda.thueringen.de*

Archäologische Objekte aus Kupferlegierungen werden in ihrem heutigen Farbeindruck durch die grünliche Farbe der Korrosion bestimmt. Die ursprüngliche Farbe unterscheidet sich deutlich vom diesem Erscheinungsbild. Die ursprüngliche Farbe des Objektes wird durch die Farbe der Legierung und durch möglicherweise Oberflächenveränderungen (Versilbern, Verzinnen u.a.) bestimmt. Es ist allgemein bekannt, dass Messinge zu goldfarbenden Tönen neigen, während Zinnbronzen andere Farbtöne zeigen (Fang und McDonnell 2011). Auch wird von archäologischer Seite immer wieder die Bedeutung der Farben der Bronzen herausgestellt (z.B. Kuijpers 2017). In Mitteleuropa sind die wichtigsten Legierungselemente das Zinn, Zink und Blei. Diese kommen in ganz unterschiedlichen Mischungsverhältnissen vor. Um aus der Zusammensetzung der Objekte auf die Farbe zurück zu schließen, lagen bis zu dieser Arbeit nicht ausreichende Farbmessungen vor.

Für diese Arbeit wurden 474 unterschiedliche Bronzen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt, die sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als auch in farblichem Erscheinungsbild untersucht wurden. Die Farbe wird von Auge unterschiedlich wahrgenommen. Um diesen subjektiven Eindruck zu ersetzen, wurden die Farben der Kupferlegierungen im Lab-CIE-System vermessen. Die Proben werden durch die drei Werte a^* , b^* und L beschrieben. Dabei beschreibt ein positiver Wert von a^* den roten Farbanteil, während ein negativer einen grünen Anteil beschreibt. Ein positiver b^* -Wert gibt den gelben Anteil an, während der negative Anteil den blauen Anteil angibt. Um die Helligkeit der Farben zu beschreiben, wird der L-Wert genutzt, wobei ein negativer Anteil den Schwarzanteil beschreibt, während ein positiver den Weißanteil beschreibt.

Die größten Unterschiede bei den Kupferlegierungen treten zwischen den Messingen und den Zinnbronzen auf (Abb.1). Beide starten beim reinen Kupfer. Bei beiden nimmt der a^* -Wert mit steigendem Zinn bzw. Zink-Gehalt ab. Dies hat zur Folge, dass die rote Farbe des Kupfers weiter zurücktritt. Bei den Zinnbronzen nimmt der b^* -Wert ab, während er bei den Messingen zu nimmt. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Farbe. Der Gelbanteil nimmt beim Messing zu und so entwickeln sich die Messinge in Richtung goldener Farbtöne, während bei den Zinnbronzen der Gelbanteil abnimmt und sich so die Legierungen in Bereich der silberfarbenden Farbtöne verschieben. Die Abnahme des b^* -Wertes findet erst ab Zinngehalten von über 14 Prozent statt. Wenn man sich die Gehalte der archäologischen Zinnbronzen ansieht, liegen die viele Proben unterhalb von 14 Prozent Zinn und

damit ist nicht die Farbe das entscheidende Auswahlkriterium, sondern es werden wahrscheinlich eher Materialeigenschaften eine Rolle gespielt haben. Beim Messing liegen viele Proben in dem Bereich des Goldes und deswegen ist die Farbe für die Messinge ein wichtiges Auswahlkriterium für die Legierung.

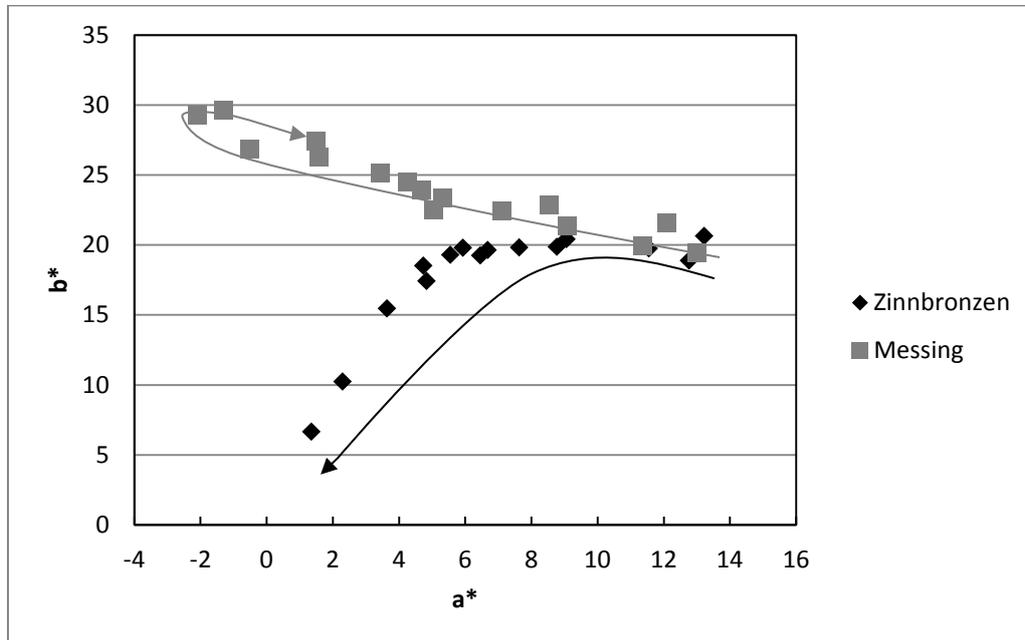


Abb. 1 Zinnbronzen und Messinge im Farbraum a^*, b^* . Die Pfeile geben die steigenden Zinn und Zinkgehalte wieder.

Als weiteres Element wird das Blei zu den Legierungen gegeben. Ein wichtiger Grund für die Zugabe von Blei ist die Verbesserung der Guseigenschaften. So kommen an einigen Thüringer Stücken sowohl Teile mit höheren und niedrigeren Bleianteilen zusammen vor. Haben diese Unterschiede einen Einfluss auf die Farbe und können diese durch das Auge voneinander unterschieden werden? In Abbildung 2 kann der Einfluss des Bleis auf das Messing und die Zinnbronze nachvollzogen werden. Insgesamt ist der Einfluss des Bleis auf die a^* und b^* -Werte als nicht sehr hoch zu betrachten. Auch die Bleibronzen zeigen nur kleinere Veränderungen im Vergleich mit dem reinen Kupfer. Durch die Zugabe des Bleis verändert sich aber der L-Wert der Proben, indem er bei höheren Bleigehalten sinkt. Auch nehmen die Schwankungen innerhalb einer Probe zu. Allgemein führt das Blei deswegen nur zu einer geringen Farbveränderung aber gleichzeitig wird die Probe durch das Blei stumpfer.

Eine sehr große Varianz zeigen die Zinn-Messinge. Diese umfassen den Bereich von den Messingen bis hin zu den Zinn-Bronzen. Im ersten Jahrtausend nach Christus haben viele Legierungen eine Zusammensetzung, wie die Zinn-Messinge (Pollard et al. 2015). Wenn man zu reinem Messing Zinn dazu gibt, führt es dazu, dass bei Zinkgehalten kleiner als 16 bis 20 Prozent sich der a^* -Wert deutlich ändert. Je geringer die Zinkgehalte sind desto größer ist der Einfluss eines zunehmenden Zinngehaltes. Nimmt z.B. ein 10 prozentiges Messing und gibt zu dieser Legierung 10 Prozent Zinn, verändert sich der a^* -Wert um ca. 4,5. Wenn man von einem 6 prozentigem Messing ausgeht verändert sich der a^* -

Wert bei Zugabe von 10 Prozent Zink, um ca. 6 Einheiten. Ähnlich verhält es sich, wenn man von reinen Zinnbronzen ausgeht. Der Effekt auf den b^* -Wert ist deutlich geringer. Geht man von einem Messing mit ca. 4-22% Zink aus, verändert sich der b^* -Wert nur moderat bis zu einem Gehalt von ca. 8 bis 12 Prozent Zinn. Der b^* -Wert ist für die goldene Farbe des Messings entscheidend. Deswegen kann einem Messing etwas Zinn zugegeben werden, ohne dass der goldfarbende Ton des Messings zu weit zurück tritt.

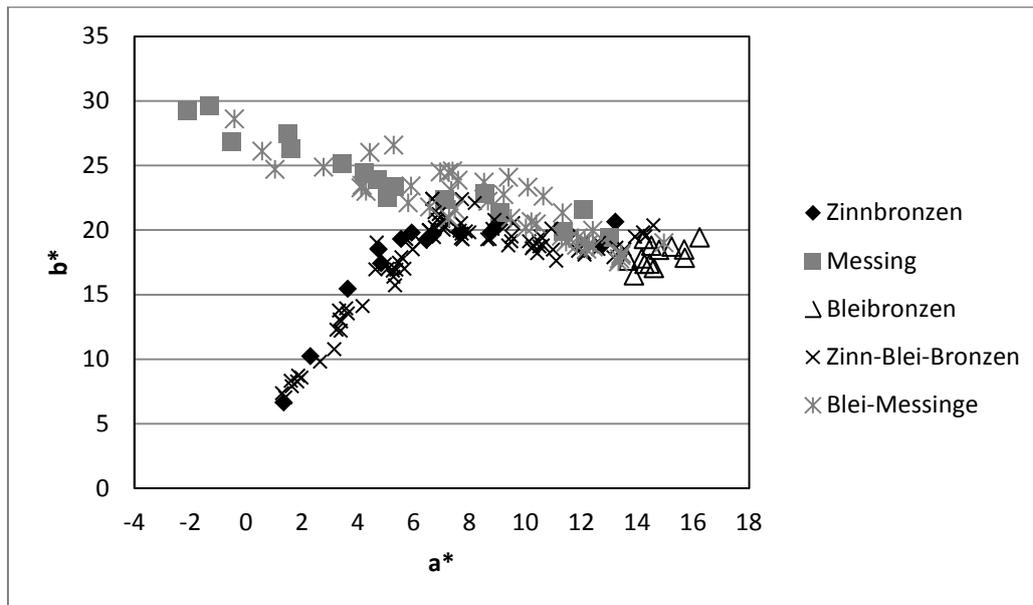


Abb. 2 Einfluss des Bleis auf Messinge und Zinnbronzen.

Um den Einfluss des Bleis auf Zinn-Messinge ab zu schätzen wurden die Bleigehalte in drei Bereiche unterteilt. Die erste Stufe enthält kein Blei. In der zweiten Stufe liegen die Bleigehalte zwischen 2 und 4 Prozent, während sie in der dritten Stufe zwischen 5 und 8 Prozent liegen. Insgesamt ist der Einfluss des Bleis auf die Zinn-Messinge nur begrenzt. Es kommt zu kleinen Verschiebungen in den a^* und b^* -Werten, die aber im Vergleich zu den Änderungen im Zinn und Zinkgehalt deutlich zurück treten.

Da Farben an den Bronzen an frisch polierten Proben gemessen wurden, wurde zum Vergleich die reinen Messinge und reinen Zinn-Bronzen die Farbveränderungen über ca. einen Monat verfolgt. Dabei kommt es zu deutlichen Veränderungen in der Farbe. Bei kleinen Zinngehalten kann der b^* -Werte sich im Laufe der Zeit um bis zu 10 Einheiten erhöhen, während er bei höheren Zinngehalten die Veränderung deutlich kleiner ist. Bei dem Messing ist der Verlauf ein anderer. Dort steigen die b^* -Werte über die Zeit mit steigendem Zinkgehalt an. Auch hier können deutliche Veränderungen auftreten. Dies zeigt, dass die Interpretation der Farben mit Vorsicht angegangen werden muss, da einsetzende Korrosion zu einer Veränderung der Farben führen kann.

Trotz dieser Einschränkungen gibt es Beispiele, wo man erkennen kann, dass bestimmte Farben bevorzugt waren. In der römischen Kaiserzeit werden in Mitteldeutschland Messinge verwendet.

Durch das Recycling der Objekte und den Einstrom von Messingen mit Zinn aus dem römischen Reich, kommt es dazu, dass Zinn in den Objekten auftritt. Neben dem Zinn tritt als weiteres Element das Blei in den Legierungen auf. Wenn die Analysenwerte der Objekte der römischen Kaiserzeit in das Farbdigramm übertragen werden, kann man erkennen, dass nur bestimmte Mischungen realisiert wurden. Die meisten Objekte liegen in dem Bereich, der durch die goldfarbenden Töne umschrieben wird, was sich hauptsächlich am b^* -Wert zeigt. Deswegen kann bei diesen Proben davon ausgegangen werden, dass die Farbe für die Auswahl des Materials eine wichtige Rolle gespielt hat. Bei einem anderen Beispiel kann der Einsatz der Farbe an einem Objekt gezeigt werden. Im Grab von Boilstädt wurde eine Lampe gefunden, die wahrscheinlich aus einer byzantinischen Werkstatt stammt und aufgrund der Symbolik einen Bezug zum Christentum hat. Diese Lampe wurde mit einer Kette aufgehängt. Die unterschiedlichen Kettenglieder sind entweder als Messing oder als Zinnbronze mit Bleianteilen hergestellt worden. Damit spielt die Kette mit zwei unterschiedlichen Farben.

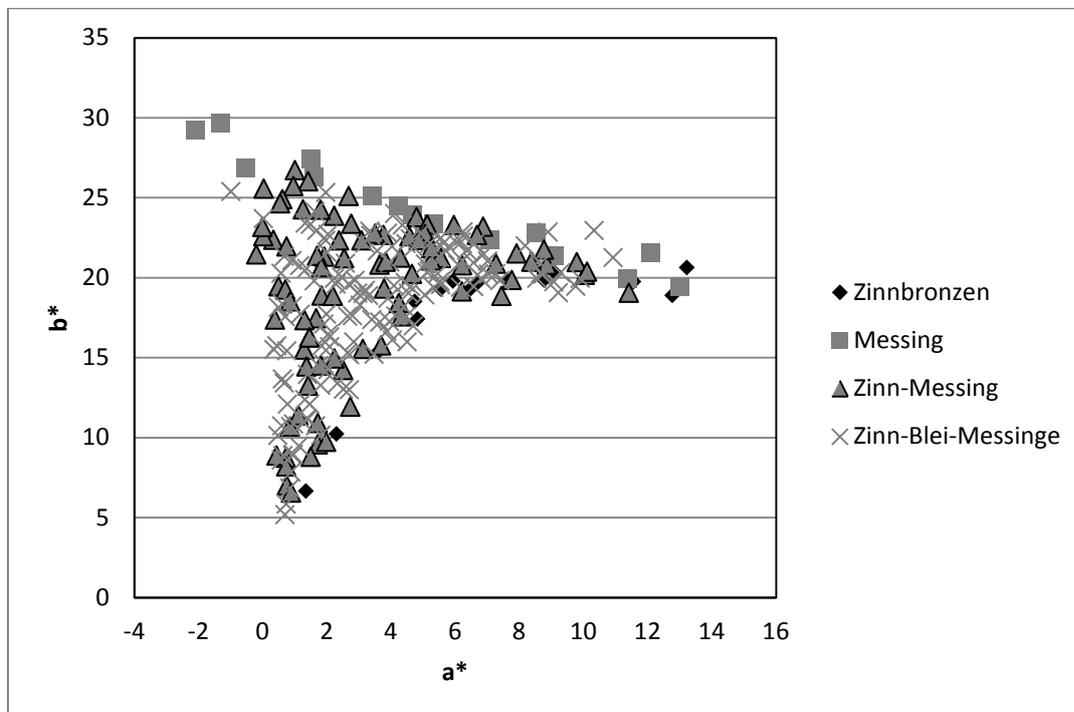


Abb. 3 Farbwerte der Zinnmessing und der Einfluss von Blei auf das System.

Literatur:

- Fang, J., McDonnell, G., 2011. The colour of copper alloys. *Historical Metallurgy* 2011 (45,1), 52–61.
 Kuijpers 2017: A Sensory Update to the Chaîne Opératoire in Order to Study Skill: Perceptive Categories for Copper-Compositions in Archaeometallurgy. In: *Journal of Archaeological Method and Theory* 15, 863–891.
 Pollard, A.M., Bray, P., Gosden, C., Wilson, A., Hamerow, H., 2015. Characterising copper-based metals in Britain in the first millennium AD: a preliminary quantification of metal flow and recycling. *Antiquity* 89 (345), 697–713.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

THE COIN CIRCULATION IN AETOLIA AND PELOPONNESE TO THE CLASSICAL AND HELLENISTIC PERIOD

EVELINE SALZMANN¹, FLEUR KEMMERS², SABINE KLEIN¹

¹Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Bereich Archäometallurgie, Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum

²Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Archäologische Wissenschaften, Campus Westend, Norbert-Wollheim-Platz 1, 60629 Frankfurt

The concept of Federalism is not a modern one. Its origin dates back to Ancient Greece. There, several city-states united in leagues, the so-called Koina, minted a common currency, similar to the Euro today. The connections between the identity creation of these Koina and the common currency are investigated in a Franco-German cooperation. For this purpose, the Aetolian, Achaean, and Arcadian leagues were selected, which existed in the Classical and Hellenistic period. The examination of coins before, during and after the foundation of the Koina enables the determination whether the alliances have had an impact on the sources of raw materials and thus on economic relations, hence enabling a better understanding of the origins and effects of ancient federalism.

The research question is to determine the development of the exploited silver resources of the three Leagues over time using scientific analytics. Several relevant collections have kindly granted permission to sample a total number of over 50 coins: The Danish National Museum in Copenhagen, the LWL Museum für Kunst und Kultur Münster, the University Coin Collections of the University of Gießen, Düsseldorf, Heidelberg, and the Coin Collection of the Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Mainz. The samples are extracted by minimal invasive drilling method. In order to

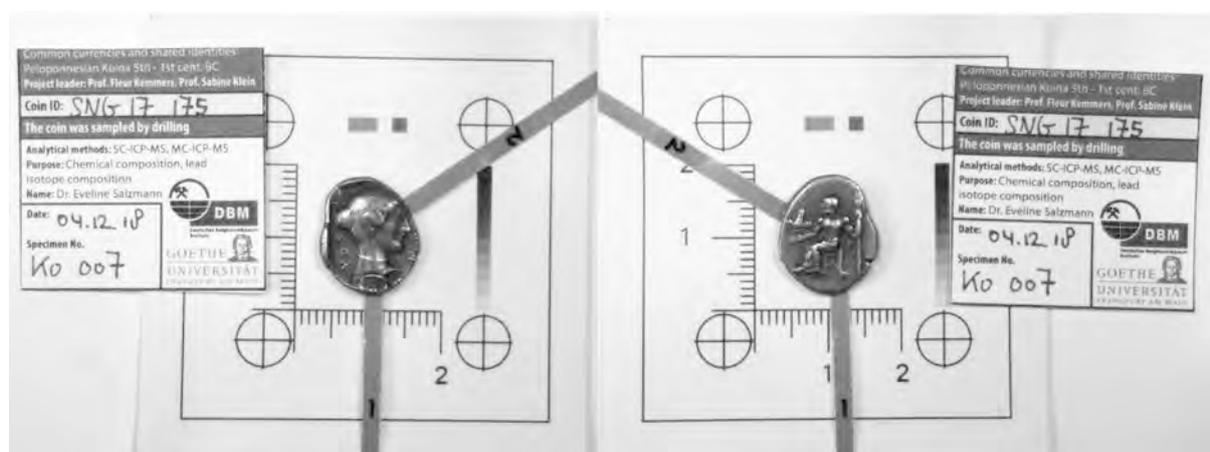


Fig. 1: A sampled coin of the Danish National Museum Copenhagen (SNG 17 175). The stripes with the numbers 1 and 2 represent the lateral sample locations. Both obverse (left) and reverse (right) remain intact.

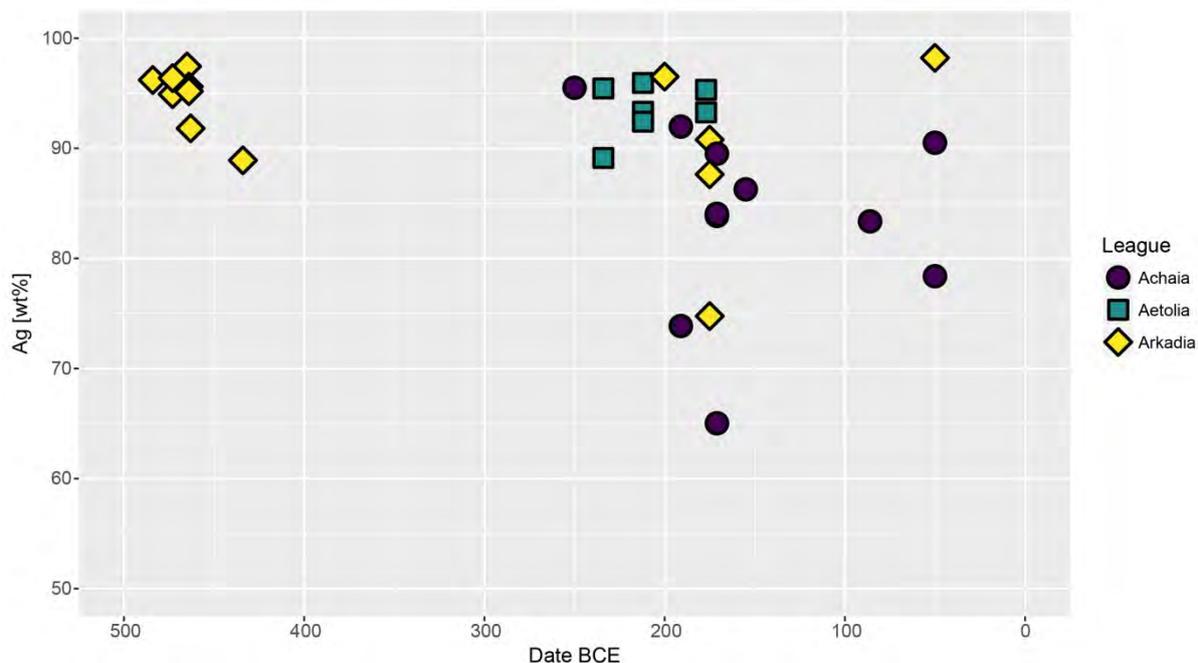


Fig. 2: The silver fineness of 33 silver coins of Achaian, Aetolian, and Arkadian League Coinage. Drilled fresh silver metal sample material was analysed with pXRF.

achieve sufficient sample material the coins are drilled laterally (cf. fig. 1) using borers 0.5 – 0.6 mm in diameter, therefore the obverse and reverse of the coins remain untouched.

The extracted fresh silver metal sample powder is further processed in the ultra-clean laboratories of the Deutsches Bergbau-Museum Bochum. First the samples are pre-analysed using portable x-ray fluorescence (Niton X13t GOLDD) (pXRF) to determine the internal standard for trace element analysis and the lead contents for lead isotope analysis.

The samples are weighed and dissolved in HNO_3 , then further diluted or separated via column chemical chromatography for trace element and lead isotope analysis, respectively. Trace element analysis is performed with the Thermo Scientific ELEMENT XR operated by Michael Bode at the Deutsches Bergbau-Museum Bochum. The lead isotope composition of the coins is measured with the Thermo Scientific Neptune Plus at the Institute of Earth Sciences of the Goethe University Frankfurt. At the time of writing 33 of 53 sampled coins were analysed and evaluated regarding lead isotope analysis and pXRF.

The main elemental composition of the drilled fresh silver metal was analysed using pXRF enabling the investigation of the silver fineness over time (cf. fig. 2). The fineness gives information about the economic *status quo* of the Leagues. It can be theorised, that a decrease in silver fineness was caused by diminished silver sources or even a cut off induced by economic difficulties. When examining the fineness of the first 33 analysed coins it meets the eye, that the Aetolian League coinage remains the most constant. The Arkadian League coins exhibit relatively constant levels of silver, as well, except for three coins dating between 182-168 BCE (Dengate) with differing silver contents. The analysed coins of the Achaian League appear not to keep a standard fineness over time, since several coins dating concurrently exhibit high differences in silver levels e.g. between 89.5 and 65 wt%.

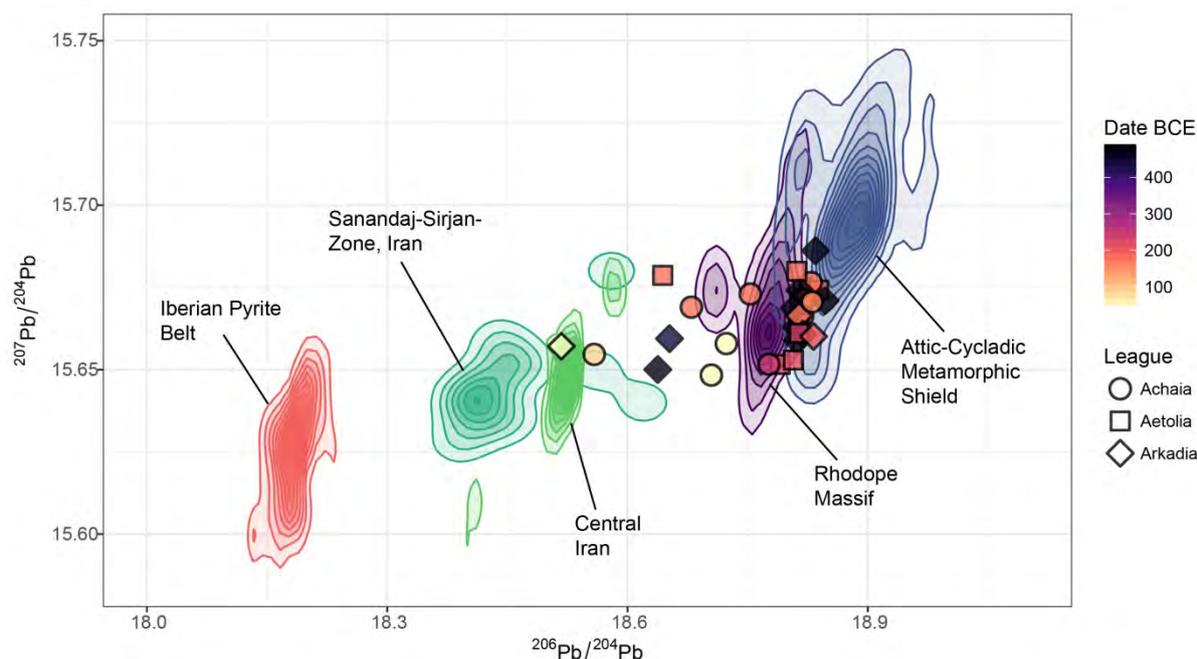


Fig. 3: The ratios of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ of 33 silver coins of Achaian, Aetolian, and Arkadian League Coinage in comparison with data from Pb-Ag-deposits of the Attic-Cycladic Metamorphic-Shield (containing mainly data from Lavrion), Rhodope Massif, Central Iran zone, Sanandaj-Sirjan zone, Iran, Iberian Pyrite Belt, Spain (data source: Gale & Stos-Gale, 1981; Wagner et al., 1986; Pernicka 1987; Kalogeropoulos et al., 1989; Arribas and Tosdal, 1994; Stos-Gale et al. 1995; Arias et al., 1996; Velasco et al., 1996; Canals & Cardellach, 1997; Marcoux, 1997; Lescuyer et al., 1998; Pomiès et al., 1998; Stos-Gale et al., 1998; Ruiz and Arribas, 2002; Hunt-Ortiz, 2003; Tornos & Chiaradia, 2004; Nezafati et al. 2009; Ehya et al., 2010; Mirnejad et al., 2011; Pernicka et al., 2011; Bartelheim et al., 2012; Mirnejad et al., 2015; The OXALID Database).

The lead isotope ratios of the 33 measured coins are hinting towards geological ages in between Tertiary and Late Cretaceous. The majority of the coins plot in between the Ore fields of the Attic-Cycladic Metamorphic Shield (ACMS) (cf. fig. 3). The ACMS hosts several Pb-Ag deposits including Lavrion which was mined by the Greek in Ancient times, whereas the Rhodope Massif represents mostly the Ancient Macedonian territory. The coins cannot be clearly assigned to either of the deposits. A possible explanation would be the recycling of silver from both of these source regions. A smaller part of the coins trends towards the left side of the diagram in fig. 3, but scatters across the areas outside the ore fields of the ACMS, Rhodope Massif, Central Iran zone, and Sanandaj-Sirjan zone (Iran). Here a mixing is likely, but no clear trend in between two or three source regions can be observed. The analysis of further 25 coins will complement the picture and likely give further insights into the assignment of the coins to their geological provenance, as will the evaluation of the trace element data of these coins.

Literature

- Arias, D., Corretge, L.G., Suarez, O., Villa, L., Cuesta, A. and Gallastegui, G., 1996. Lead and sulfur isotope compositions of the Ibias gold vein system (NW Spain); genetic implications. *Economic Geology*, [e-journal] 91(7), pp.1292–1297. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.7.1292>
- Arribas, A. and Tosdal, R.M., 1994. Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: Origin and Relationship to other European deposits. *Economic Geology*, [e-journal] 89, pp.1074–1093. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.89.5.1074>
- Bartelheim, M., Contreras Cortés, F., Moreno Onorato, A., Murillo-Barroso, M. and Pernicka, E., 2012. The silver of the South Iberian El Argar Culture: A first look at production and distribution. *Trabajos de Prehistoria*, 69(2), pp.293–309. <https://doi.org/10.3989/tp.2012.12093>

- Canals, A. and Cardellach, E., 1997. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain). *Mineralium Deposita*, [e-journal] 32(3), pp.243–249. <https://doi.org/10.1007/s001260050089>
- Ehya, F., Lotfi, M. and Rasa, I., 2010. Emarat carbonate-hosted Zn–Pb deposit, Markazi Province, Iran: A geological, mineralogical and isotopic (S, Pb) study. *Journal of Asian Earth Sciences*, [e-journal] 37(2), pp. 186–194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseas.2009.08.007>.
- Gale, N. H. and Stos-Gale, Z., 1981. Cycladic lead and silver metallurgy. *Annual of the British School at Athens* [e-journal] 76, pp. 169–224. <https://doi.org/10.1017/S0068245400019523>
- Hunt-Ortiz, M. A.. 2003. Prehistoric mining and metallurgy in south west Iberian Peninsula. Vol. 1. Archaeopress.
- Kalogeropoulos, S. I., Kiliass, S. P., Bitzios, D. C., Nicolaou, M. and Both, R. A., 1989. Genesis of the Olympias carbonate-hosted Pb–Zn (Au, Ag) sulfide ore deposit, eastern Chalkidiki Peninsula, northern Greece. *Economic Geology* [e-journal] 84.5, pp. 1210–1234. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.84.5.1210>
- Lescuyer, J.L., Leistel, J.M., Marcoux, E., Milési, J.P. and Thiéblemont, D., n.d. Late Devonian–Early Carboniferous sulphide mineralization in the Western Hercynides. *Mineralium Deposita*, [e-journal] 33(1/2), pp.208–220. <https://doi.org/10.1007/s001260050141>
- Marcoux, E., 1997. Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, [e-journal] 33(1–2), pp.45–58. <https://doi.org/10.1007/s001260050132>
- Mirnejad, H., Simonetti, A. and Molasalehi, F., 2011. Pb isotopic compositions of some Zn–Pb deposits and occurrences from Urumieh–Dokhtar and Sanandaj–Sirjan zones in Iran. *Ore Geology Reviews*, [e-journal] 39(4), pp. 181–187. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.02.002>.
- Mirnejad, H., Simonetti, A. and Molasalehi, F., 2015. Origin and formational history of some Pb–Zn deposits from Alborz and Central Iran: Pb isotope constraints. *International Geology Review*, [e-journal] 57(4), pp. 463–471. <http://dx.doi.org/10.1080/00206814.2015.1013510>.
- Nezafati, N., Pernicka, E. and Momenzadeh, M., 2009. Introduction of the Deh Hosein ancient tin-copper mine, western Iran: Evidence from geology, archaeology, geochemistry and lead isotope data. *TÜBA-AR* 12, pp. 223–236.
- Pernicka, E., 1987. Erzlagerstätten in der Ägäis und ihre Ausbeutung im Altertum: Geochemische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung archäologischer Metallobjekte. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz*, (34), pp. 607–721.
- Pernicka, E., Adam, K., Böhme, M., Hezarkhani, Z., Nezafati, N., Schreiner, M., Winterholler, B., Momenzadeh, M. and Vatandoust, A., 2011. Archaeometallurgical research on the western Central Iranian Plateau. In: A. Vatandoust, H. Parzinger, and B. Helwing, eds. 2011. *Early mining and Metallurgy on the Western Central Iranian Plateau. The first five years of work*. Mainz, pp. 633–687.
- Pomiès, C., Cocherie, A., Guerrot, C., Marcoux, E. and Lancelot, J., 1998. Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulphide deposits (Rio Tinto, Spain). *Chemical Geology*, [e-journal] 144(1), pp.137–149. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00127-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00127-7)
- Ruiz, C. and Arribas, A., 2002. Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). *Ore Geology Reviews*, [e-journal] 19(1), pp.1–22. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(01\)00037-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(01)00037-3)
- Stos-Gale, Z., Gale, N.H., Houghton, J. and Speakman, R., 1995. Lead isotope data from the Isotrache Laboratory, Oxford: Archaeometry data base 1, Ores from the Western Mediterranean. *Archaeometry*, [e-journal] 37(2), pp.407–415. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1995.tb00753.x>
- Stos-Gale, Z.A., Gale, N.H., Annetts, N., Todorov, T., Lilov, P., Raduncheva, A. and Panayotov, I., 1998. Lead Isotope Data from the Isotrache Laboratory, Oxford: Archaeometry database 5, ores from Bulgaria. *Archaeometry*, [e-journal] 40(1), pp.217–226. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00834.x>
- Tornos, F. and Chiaradia, M., 2004. Plumbotectonic Evolution of the Ossa Morena Zone, Iberian Peninsula: Tracing the Influence of Mantle–Crust Interaction in Ore-Forming Processes. *Economic Geology*, [e-journal] 99(5), pp.965–985. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.5.965>
- Velasco, F., Pesquera, A. and Herrero, J.M., 1996. Lead isotope study of Zn–Pb ore deposits associated with the Basque–Cantabrian basin and Paleozoic basement, Northern Spain. *Mineralium Deposita*, [e-journal] 31(1–2), pp.84–92. <https://doi.org/10.1007/BF00225398>
- Wagner, G. A., Seeliger, T. C., Lorenz, I. B., Begemann, F., Schmitt–Strecker, S., Eibner, C. and Öztunalı, Ö., 1986. Geochemische und isotopische Charakteristika früher Rohstoffquellen für Kupfer, Blei, Silber und Gold in der Türkei. *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz*, (33), pp. 723–752.

METALLANALYSEN RÖMISCH-KAISERZEITLICHER DENARE

TIM GREIFELT¹, SABINE KLEIN¹, DAVID WIGG-WOLF²

¹*Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsbereich Archäometallurgie, Am Bergbaumuseum
28, D-44787 Bochum. Tim.Greifelt@bergbaumuseum, Sabine.Klein@bergbaumuseum.de*

²*Römisch-Germanische Kommission Palmengartenstrasse 10-12, D-60325 Frankfurt/Main.
david.wigg-wolf@dainst.de*

Die Zusammensetzung des Silbers im Münzmetall der römisch-kaiserzeitlichen Denare ist in den letzten Jahren von Kevin Butcher und Matthew Ponting (Butcher & Ponting 2005, 2012, 2014) metallurgisch und chemisch untersucht worden. Das Bild einer fortschreitenden stufenartigen Abnahme des Silbergehaltes der Denarprägung ab Mitte des 1. Jhs. n. Chr. konnte im Großen und Ganzen bestätigt werden. In die Analysen des Feingehaltes sind nur eine geringe Anzahl an Bleiisotopenanalysen mit eingeflossen (Butcher & Ponting 2014), mit Hilfe derer über das chemische Fingerprinting hinaus weitere fundierte Aussagen über die Herkunft des Metallrohstoffes getroffen werden können.

Aufbauend auf den Untersuchungen von Butcher und Ponting wurden bereits über 200 weitere Münzen der Zeitspanne 30 v. Chr. bis 240 n. Chr., aus Sammlungen verschiedener Museen, darunter das LWL-Museum für Kunst und Kultur und das Museum Kalkriese beprobt. Diese werden auf ihre chemische Zusammensetzung und Bleiisotopen-Verhältnisse in den Laboren des Deutschen Bergbau-Museums Bochum und des Instituts für Geowissenschaften der Goethe-Universität Frankfurt untersucht.

Die Frage der Herkunft des Münzmetalls für die Denarprägung beleuchtet nicht allein die Art und Weise, mit welcher die metallischen Rohstoffe in den Provinzen durch die Römer erschlossen wurden, sondern steht ebenfalls in engem Zusammenhang mit der Frage nach den Gründen für die allmähliche Abnahme des Feingehaltes der römischen Denarprägung im Laufe der ersten drei nachchristlichen Jahrhunderte nach zwei Jahrhunderten der Stabilität. Es stellt sich die Frage, in wie fern die Reduzierung des Silbergehaltes auf mögliche Rohstoffkrisen oder wirtschaftspolitischer Entscheidungen zurückzuführen ist. Die Beantwortung dieser

Frage ist von zentraler Bedeutung für unser Verständnis der römischen Wirtschaftspolitik und der wirtschaftspolitischen Möglichkeiten antiker Staaten.

Literatur

- K. Butcher, M. Ponting: The Roman denarius under the Julio-Claudian emperors: mints, metallurgy and Technology. *Oxford Journal of Archaeology* 24, 2005, 163-97.
- K. Butcher, M. Ponting: The beginning of the end? The denarius in the second century. *Numismatic Chronicle* 172, 2012, 64-83.
- K. Butcher, M. Ponting: The metallurgy of Roman silver coinage: From the Reform of Nero to the Reform of Trajan. Cambridge, 2014.

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

A STUDY OF MEDIEVAL POLISH DENARS OF THE PIAST DYNASTY - ALLOY COMPOSITION AND DETERMINATION OF SURFACE DEPOSITS BY A MULTI ANALYTICAL METHODOLOGY

MAHIR HRNJIC^{1,2}, STEFAN RÖHRS¹, ANDREA DENKER^{3,4}, BERNHARD WEISSER⁵, CHRISTIAN STOESS⁵, MARTA MATOSZ⁶, JULIO M. DEL HOYO-MELÉNDEZ⁶

¹ *Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Schlossstr. 1a, 14059 Berlin, Germany, s.roehrs@smb.spk-berlin.de*

² *present address: Centre for Urban Network Evolutions, School of Culture and Society, Aarhus University, 8000 Aarhus, Denmark, mahir.hrnjic@cas.au.dk*

³ *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, denker@helmholtz-berlin.de*

⁴ *Beuth University of Applied Sciences Berlin, Department of Mathematics-Physics-Chemistry, Luxemburger Strasse 10, 13353 Berlin*

⁵ *Münzkabinett Staatliche Museen zu Berlin, Staatliche Museen zu Berlin, Stiftung Preußischer Kulturbesitz, Geschwister-Scholl-Str. 6, 10117 Berlin, Germany, b.weisser@smb.spk-berlin.de*

⁶ *Laboratory of Analysis and Non-Destructive Investigation of Heritage Objects, National Museum in Kraków, ul. Pilsudskiego 14, 31-109 Kraków, jdelhoyo@muzeum.krakow.pl*

Introduction

Several analytical techniques, such as X-ray fluorescence (XRF), high energy particle induced X-ray emission (HE-PIXE) and particle induced gamma-ray emission (HE-PIGE) as well as Raman spectroscopy have been used to study thirty nine medieval denars of the Piast dynasty. These denars were minted in the 10th to 11th centuries by two of the first Polish kings from the early Piast dynasty, namely Bolesław the Brave (Bolesław Chrobry) and Mieszko II Lambert. It is widely accepted that King Bolesław the Brave (992-1025) created and established the first Polish monetary system. The PRINCES POLONIE denar, minted by Bolesław the Brave, is probably the most important coin in Polish history. They coins can be divided into two groups: namely Bolesław the Brave (27 items) and Mieszko II Lambert (12 items). These two groups can be further subdivided into 18 categories based on the iconographic classification system proposed by Suchodolski [1]. The analytical analysis aimed at characterizing these coin groups in order to better understand the alloys utilized for the early polish coinage system.

Methods

HE-PIXE/PIGE measurements were performed at the experimental area of the HZB cyclotron. The measurements were non-invasive and there was no direct contact with the denars. Protons with an energy of 68 MeV are extracted from the vacuum of the beam-line via a 80 µm thin Kapton foil. The x-rays and γ-rays were detected with a high purity Germanium detector (HPGe) from Eurysis. The detected γ-rays were from the interaction of the protons with the Cu. Due to the low counting rate for the γ-ray the limit of determination for the γ-ray was estimated to be 10 wt.%. For µ-XRF analysis an ARTAX PRO spectrometer (BRUKER) was used. A Horiba XploRa Raman microscope with three lasers of the excitation wavelengths 532 nm, 638 nm and 785 nm was used for identification of corrosion products.

Results

Visual examinations of the coins from the Münzkabinett do not show signs of severe deterioration. Most coins have thin homogenous Ag₂S tarnish at their surfaces. As further corrosion products malachite [Cu₂CO₃(OH)₂] and AgCl have been identified by Raman-Spectroscopy. These indicated that for at least some of the coins a surface alteration by corrosion process must be taken into consideration.

While XRF and HE-PIXE are limited to the analysis of the material close to the objects surface, HE-PIGE was used to obtain information from Cu at a relatively larger depth allowed a comprehensive characterisation of the coins. A comparison of the results obtained with the different techniques shows that the content of Cu near the surface and in bulk varies in some of the coins. In Figure 1a Cu results from HE-PIXE and HE-PIGE are compared. HE-PIGE results do show the higher Cu results. The same observation can be made when the HE-PIGE results are compared to XFR results (Figure 1b). Comparison of the two x-ray techniques, PIXE and µ-XRF show very similar results with a good correlation (Figure 1c). For the final results the Cu content estimated by HE-PIGE were used for values above 10 wt.% (limit of quantification). The overall elemental composition obtained by X-ray spectroscopy and HE-PIGE indicate a Ag/Cu alloy with smaller amounts of Pb, Fe, Au, Bi, and Zn. Differences in the obtained elemental pattern confirmed chronological changes in the production of early medieval Polish denars observed in earlier studies [2].

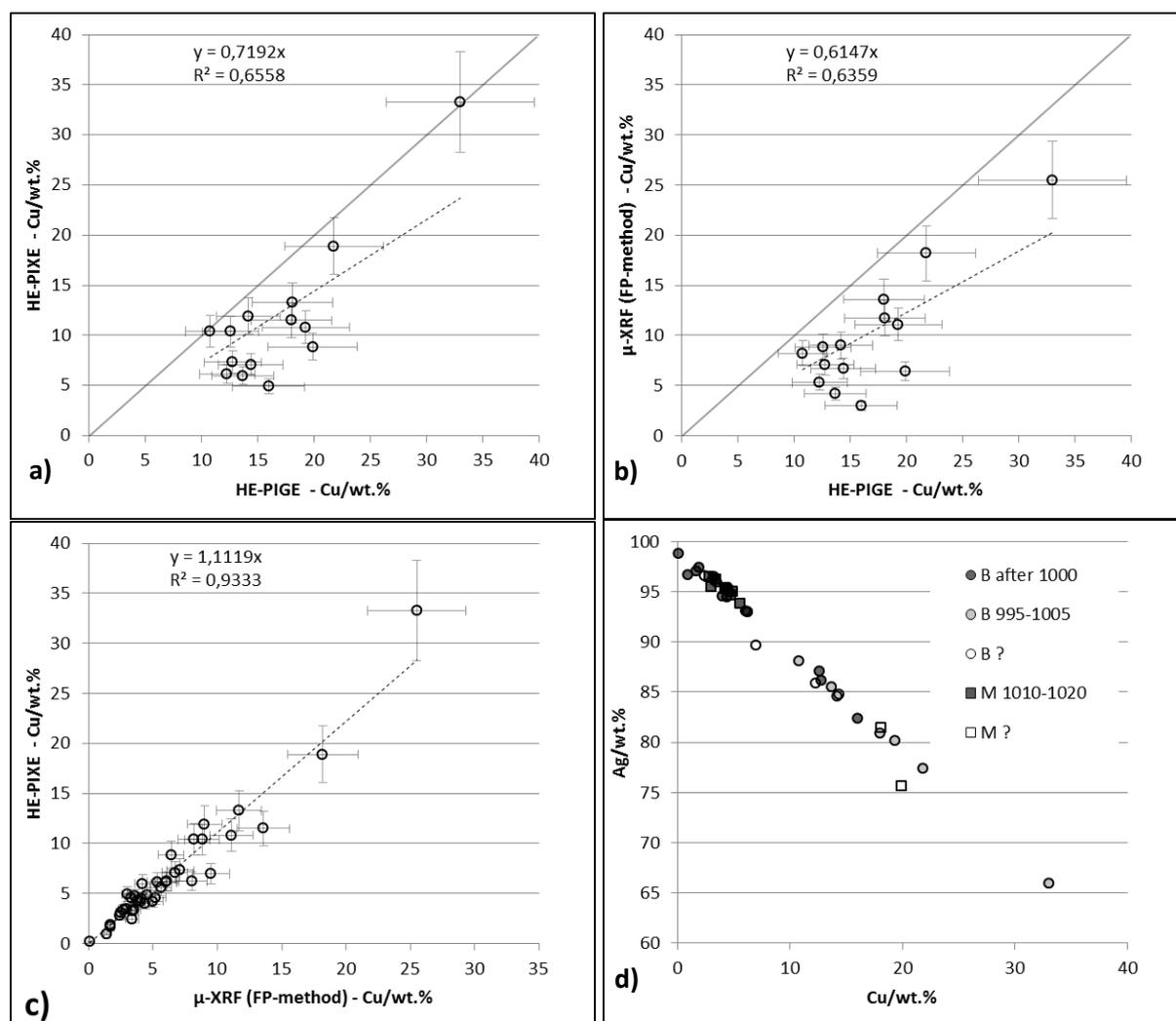


Figure 1: a) comparison of Cu results from HE-PIXE and HE-PIGE (only Cu values > 10 wt.% are shown); b) comparison between the Cu results of μ -XRF and HE-PIGE (only Cu values > 10 wt.% are shown); c) comparison of Cu results of HE-PIXE and μ -XRF.; d) plot of Ag and Cu results labeled by rulers and minting date.

Conclusion

Comparing the concentrations of Ag and Cu, it can be observed that Mieszko II denars have a more uniform composition than coins from Bolesław — with the exception of two objects (white squares in Figure 1d). These two denars, are the only ones of the Mieszko II type III.4 (unknown minting date). The Mieszko II type I and II denars (probably minted around 1010 to 1020) contain in average about 95 % Ag and 4 % Cu. The coins associated with Bolesław I have a more diverse composition. Denars with comparably low Ag and high Cu content belong are common for to the older types of Bolesław I denars, namely types which are dated to between 995 and 1005 AD. The denars of Bolesław I minted after 1000 AD do in most cases show similarities to the group of Mieszko II minted around 1010 to 1020. Beside the Cu also the trace contents of Pb, Bi and Au show differences which seem to confirm the above mentioned grouping. Higher contents of Pb, Bi and Au are found in the older types of Bolesław I denars dated to 995 and 1005 AD. The composition of the denars is not dissimilar to the Otto-Adelheid pfennige dated to the last quarter of the 10th century and first half of the 11th century.

The analyses by Zwicker et al. [3], Młodecka [4] and Merkel [5] show that there are two distinct compositional groups, one with very low Au and Bi, and the other with Au and Bi ranging from 0.2 to 0.4 %. The composition reflects the different silver Ag deposits at the Harz Mountains, Rammelsberg (higher Au and Bi) and Upper Harz (low Au and Bi) and these Ag deposits might have been used as well for the denars.

These trace elements levels alone are certainly not sufficient for the unambiguous determination of Ag provenance; they can indicate potential candidates. In order to determine the provenance with more certainty it would be required to perform further studies, including Pb isotope analysis.

Acknowledgements

This work was partly financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education under the framework of the National Program for the Development of the Humanities in 2014-2017. The internship of Mr. Hrnjić at the Rathgen-Forschungslabor was supported by the Förderkreis des Rathgen-Forschungslabors e. V. We thank Ina Reiche, Director of the Rathgen-Forschungslabor (April 2014 to March 2019) for her support to this study.

Literature

- [1] S. Suchodolski, *Moneta Polska w X/XI wieku*, XI (1967) 67–193.
- [2] J.M. del Hoyo-Meléndez, P. Świt, M. Matosz, M. Woźniak, A. Klisińska-Kopacz, Ł. Bratasz, *Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 349 (2015) 6–16. doi:10.1016/j.nimb.2015.02.018.
- [3] U. Zwicker, N. Gale, Z. Gale, *Metallographische, Analytische und Technologische Untersuchungen sowie Messungen der Bleiisotope an Otto-Adelheid-Pfennigen und Vergleichsmünzen meist aus dem 9.-11. Jahrhundert*, in: G. Hatz, V. Harz, U. Zwicker, N. Gale, Z. Gale (Eds.), *Otto-Adelheid-Pfennige Untersuchungen Zu Münzen 10-11 Jhd.*, Stockholm, 1991: pp. 59–78.
- [4] H. Młodecka, P. Chabrzyk, *Analiza XRF denarów Bolesława Chrobrego i jego syna Mieszka Bolesławowica w świetle wybranych monet z przełomu X i XI wieku (Część II)*, *Biul. Numiz.* 2010:3 (2010) 161–178.
- [5] S. Merkel, *Silver and the silver economy at Hedeby*, VML Verlag Marie Leidorf, Bochum, 2016.

WESTLICHE PRACHTEINBÄNDE IN GOLD- UND SILBERSCHMIEDETECHNIK - DAS EINBANDPORTAL DER BAYERISCHEN STAATSBIBLIOTHEK

THORSTEN ALLSCHER¹

¹ *Bayerische Staatsbibliothek, Institut für Bestandserhaltung und Restaurierung, Ludwigstraße 16, 80539 München (Germany), Email: thorsten.allscher@bsb-muenchen.de*

Weltberühmte mittelalterliche Evangelienbücher mit Gold- und Silberschmiedeeinbänden finden sich in den Sammlungen der Bayerischen Staatsbibliothek. Diese Prachteinbände sind nicht nur für die herausragenden Goldschmiedeeinbände bekannt, sondern auch für den reichen Edelsteinbesatz. Für die Forschung sind diese höchstrangigen Handschriften aber nur schwer zugänglich, da nicht nur die Einbände, sondern auch die Handschriften selbst sehr empfindlich sind und daher nur in wenigen Fällen für Untersuchungen zur Verfügung stehen.

In einem vierjährigen DFG-Projekt „Erschließung und Digitalisierung von Prachteinbänden als eigenständige Kunstobjekte“ an der Bayerischen Staatsbibliothek, war es daher nicht nur eine zentrale Aufgabe, ein Standardformat für die Tiefenerschließung und Beschreibung der Objekte zu finden, der mit verschiedenen Sammlungskontexten kompatibel ist. Auch die hochauflösende Digitalisierung der Einbände mit Detailaufnahmen und Videomikroskopie sowie eine systematische Untersuchung mit Ramanspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse waren Teil des Projektes, um aktuelle Daten für die Forschung zur Verfügung zu stellen.

Das neu entwickelte Beschreibungsformat wurde auf Grundlage der Categories for the Description of Works of Art, kurz CDWA, des Getty Research Institute, formuliert. Die Grundidee ist eine modulare Beschreibung, die Teil-Ganzes Beziehungen abbildbar macht, was insbesondere die individuelle Beschreibung von enthaltenen Spolien ermöglicht. Der Standard bietet Möglichkeiten zur Dokumentation von Überarbeitungen und Restaurierungen, es handelt sich insgesamt um ein analytisch angelegtes Beschreibungsformat, in dem alle relevanten, auch materialwissenschaftlichen und kunsttechnologischen Aspekte berücksichtigt werden können.

Der Codex Aureus (Clm 14000), der Buchkasten des Uta-Codex (Clm 13601), das Perikopenbuch von Heinrich II. (Clm 4452), das Evangeliar Otto III. (Clm 4453), das Reichenauer Evangeliar (Clm 4454), das Evangeliar aus Wessobrunn (Clm 22021) und andere berühmte Bücher mit Goldschmiede-

einbänden wurden neu und detailliert beschrieben, umfassend digitalisiert und materialwissenschaftlich und kunsttechnologisch analysiert. Die Metalle wurden mittels RFA bestimmt, die Edel- und Glassteine durch Raman-Spektroskopie identifiziert.

Prachteinband zum Reichenauer Evangeliar - BSB Clm 4454#Einband

Beschreibung: Karl-Georg Pfändner, Bayerische Staatsbibliothek, 2016.

Von einem unbekanntem Goldschmied in Reichenau oder Regensburg im Auftrag Heinrichs II. Anfang des 11. Jahrhunderts gefertigter Einband mit zentralem Gemmenkreuz und auffälligem Amulettstein im Achat mit arabischen Buchstaben. Der von Heinrich II. dem Bamberger Dom geschenkte Einband weist teilweise auf die Hofschule Karls des Kahlen zurückgehende künstlerische Merkmale auf. Außergewöhnlich sind blütenförmige Gebilde, die in dieser Art bisher an anderen Goldschmiedeobjekten unbekannt sind.

Inhaltsverzeichnis [Verbergen]

- 1 Informationen zum Trägerband
- 2 Entstehung
- 3 Komponenten
- 4 Maße
- 5 Material und Technik
- 6 Beschreibung des Äußeren
- 7 Überarbeitungsstadien
- 8 Zustandsberichte
- 9 Ikonographie
- 10 Stil und Einordnung
- 11 Provenienz
- 12 Literaturhinweise
- 13 Empfohlene Zitierweise

Informationen zum Trägerband

Überliefert mit: Handschrift München, Bayerische Staatsbibliothek, Clm 4454Z: Reichenauer Evangeliar, Anfang 11. Jh.

Übersicht

Signatur	Clm 4454#Einband
Maße	305 mm x 245 mm x 70-85 mm
Datierung	Frühes 11. Jh.
Ort	Reichenau oder Regensburg
Objekttyp	Prachteinband
Katalogisierungsebene	Gesamtaufnahme (Item)
Klassifizierung	Goldschmiedekunst
Kategorie	Westliche Prachteinbände

Abb. 1. Beschreibung zum Prachteinband des Reichenauer Evangeliers (Bayerische Staatsbibliothek, Clm 4454)

Neben den kunsthistorischen Beschreibungen steht im Einbandportal^[1] umfangreiches Bildmaterial in der IIF-Infrastruktur der Bayerischen Staatsbibliothek in optimaler Auflösung zur Verfügung. Im IIF-fähigen Viewer Mirador können auch kleinste Details, z.B. im Bereich der Granulation, betrachtet und auf dem gleichen Bildschirm neben Vergleichsstücken angezeigt werden.

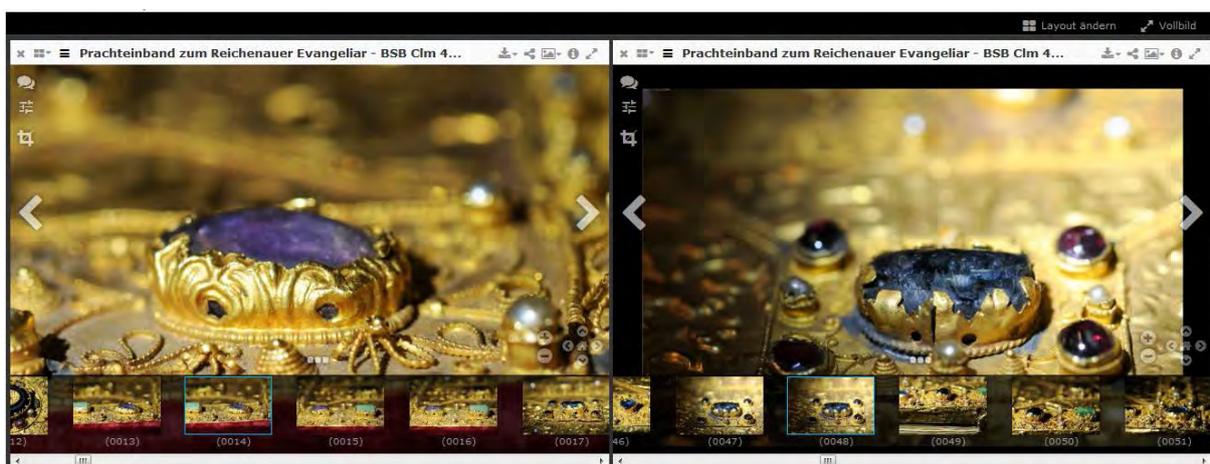


Abb. 2. Vergleich von Fassungsdetails im IIF-fähigen Viewer Mirador.

Eine Vielzahl von Detailaufnahmen, Videos und Bemaßungen können ebenfalls für zukünftige Forschungsprojekte zum Vergleich herangezogen werden. Das Einbandportal hält überdies nicht nur

die Raman-Spektren der Edelsteinuntersuchung im JCAMP-DX-Format zum Download bereit, auch RFA-Spektren und die Kartierung der Überarbeitungen können heruntergeladen werden.

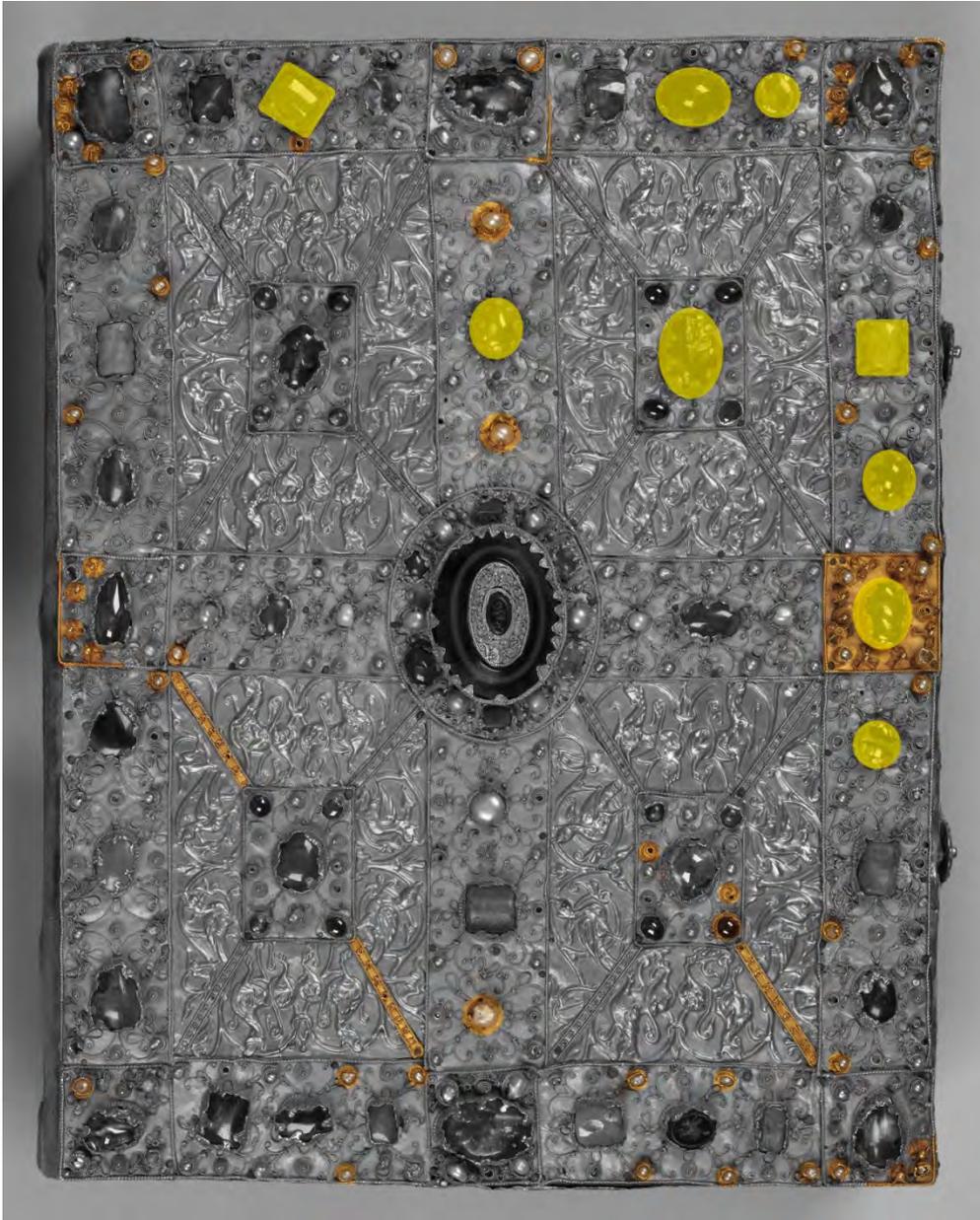


Abb. 3: Kartierung der Überarbeitungen des Reichenauer Evangeliers (Bayerische Staatsbibliothek, Clm 4454)

Am Goldschmiedeeinband des Reichenauer Evangeliers kann beispielsweise mit den aktuellen Detailaufnahmen, RFA- und Raman-spektroskopischen Analysen eine größere Restaurierungsmaßnahme eindeutig dokumentiert werden, die sich nur in kleinen Details zeigt. Wie in Abb. 3 kartiert, wurden eine quadratische Platte mit dem vollständigen Besatz, zahlreiche Fassungen und Drähte sowie an verschiedenen Stellen das Filigran in einer konzertierten Aktion erneuert. Erkennbar wird die Maßnahme in den mikroskopischen Detailaufnahmen anhand des verwendeten

Drahts. Die ursprünglichen Arbeiten wurden mit Perldraht mit Äquatorscheit ausgeführt, die späteren Ergänzungen aber allesamt mit Kordeldraht, bei dem zwei Drähte miteinander verdreht werden.

Auf dem Einband finden sich verschiedene Edelsteine, Smaragd, Saphir, Amethyst, Granat, dazu Perlen und ein Schichtachat in der Mitte, daneben aber auch verschiedene Glassteine und ein antikes Intaglio mit Pegasus, die jetzt eindeutig bestimmt worden sind.

Für den Wissenschaftler bieten sich so komfortabel gebündelt zahlreiche neue Einblicke in die Materialität der Objekte und insbesondere detaillierte Suchmöglichkeiten in der Datenbank selbst, z.B. nach Entstehungszeit und -ort des Einbands, nach verwendeten Materialien, Techniken und Ikonografie. Unterstützt wird dies durch eigens erarbeitete Thesauri mit normierten Begrifflichkeiten, die als Linked Open Data mit einschlägigen internationalen Normdatenbanken verknüpft und nachnutzbar sind. Die Ergebnisse der materialwissenschaftlichen und kunsttechnologischen Untersuchungen werden für die ausgewählten Stücke auf separaten Überblicksseiten angeboten und stehen wie auch alle Beschreibungen und Bilder zum Download zur Verfügung.

^[1] <https://einbaende.digitale-sammlungen.de>

GLAS-INDUZIERTE MESSINGKORROSION: ZINKAUSBLÜHUNGEN AUF KULTURGUT

ANDREA FISCHER¹, SEBASTIAN BETTE², JÖRG STELZNER³,
ROBERT E. DINNEBIER⁴, GERHARD EGGERT⁵

^{1,3,5} Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Am Weißenhof 1, D-70191 Stuttgart,
¹andrea.fischer@abk-stuttgart.de, ³joerg.stelzner@abk-stuttgart.de, ⁵gerhard.eggert@abk-stuttgart.de
^{2,4} Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart
²s.bette@fkf.mpg.de, ⁴r.dinnebier@fkf.mpg.de

Sowohl aktive als auch passive Konservierungsmaßnahmen setzen das Verständnis auftretender Korrosionsvorgänge voraus. Anhand zahlreicher Fallbeispiele konnten wir in den vergangenen Jahren aufzeigen, dass alkalische Flüssigkeitsfilme aus der Hydrolyse historischen Glases an der Luft als Elektrolytlösungen die Korrosion von benachbarten Metallen befördern. Diese Flüssigkeitsfilme enthalten Ionen wie OH⁻, Na⁺ und / oder K⁺ durch den Ionenaustausch auf der Glasoberfläche und CO₃²⁻ aus der Absorption von atmosphärischem Kohlenstoffdioxid. Die basischen Carbonatverbindungen NaOH·2PbCO₃ (Archäometrietagung Weimar 2013) und KOH·2PbCO₃ (Bette et al. 2017) wurden auf Bleilegierungen in Kontakt mit Glas identifiziert, Chalconatronit Na₂[Cu(CO₃)₂·3H₂O (Archäometrietagung Mainz 2015) und Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat (Fischer 2016) auf Kupfer-legierungen. In den überwiegenden Fällen wird die Korrosion durch Carbonylschadstoffe beeinflusst, die in Innenräumen durch Holzverbundstoffe und andere Materialien emittiert werden. In alkalischem Milieu kann Formaldehyd (H₂CO) über die Cannizzaro-Reaktion ohne weitere Adsorptions- und Oxidationsschritte direkt zu Formiat (HCOO⁻) reagieren: 2H₂CO + NaOH → CH₃OH + Na⁺ HCOO⁻. Dementsprechend werden eher Formiate als Carbonate gebildet, sowohl als Ausblühungen auf historischen Gläsern als auch als Korrosionsprodukte auf Kupferverbindungen in Kontakt zu Glas. Als häufigste Verbindungen der Glas-induzierten Metallkorrosion an Museumsexponaten (GIMME) wurden die Kupferformiate Na₄Cu₄O(HCOO)₈(OH)₂·4H₂O (Fischer et al. 2018) und Cu(OH)₃HCOO (Eggert et al. 2011) identifiziert.

Bei den Analysen von inzwischen mehr als 400 Exponaten zeigte sich, dass nicht nur Kupfer und Blei, sondern auch das in Messing enthaltene Zink in Kontakt zu instabilem Glas spezifische Korrosionsprodukte bildet (Fischer et al. 2019). Sie wurden an 62 Objekten aus 12 Sammlungen

nachgewiesen. Neben Zinkformiat-Dihydrat konnten verschiedene bislang unbekannte Zinkverbindungen detektiert werden. Die Kristallstruktur und Formel eines dieser Produkte, das basische Zink-Kupferformiat $Zn_{(10-6x)} Cu_{(3+6x)} (HCOO)_8 (OH)_{18} \cdot 6H_2O$ ('Zink C') konnte aus Pulverbeugungsdaten abgeleitet werden.

Analysemethoden und Laborversuche

Die Korrosionsproben wurden zunächst mithilfe der μ -Ramananalyse analysiert, so konnten auch bei kleinsten Probenmengen bis zu drei Korrosionsphasen in einer Probe identifiziert werden. Bei unbekanntem Verbindungen wurden zunächst Elementanalysen mit der energiedispersiven Röntgenanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) durchgeführt, bei ausreichender Menge zudem Röntgenpulverbeugungsmessungen (XRPD). Die moderne Datenanalyse hochauflösender XRPD-Messungen ermöglichte die Kristallstrukturbestimmung der unbekanntem Verbindung Zink C.

Im Labor wurden Messingcoupons mit Zinkgehalten von 10 % (CuZn10) und 37 % (CuZn37) in Alkalicarbonatlösungen (1 mol / l) getaucht, um alkalische Filme auf Soda- und Kaliglas zu simulieren. Die Coupons wurden dann in Exsikkatoren einer formaldehydhaltigen Atmosphäre ausgesetzt (ca. 100 oder 995 ppmv, 75 oder 85 % relative Feuchte). Nach sechs Monaten erfolgte die Identifizierung der Korrosionsprodukte mittels Ramanspektroskopie.

Zinkformiat-Dihydrat

An der Lünette einer Taschenuhr (Abbildung 1) fielen neben blau-grünen Kupferkorrosionsprodukten weiße, ausgeprägt kristalline Partikel auf. Sie konnten durch Raman- und XRPD-Messungen als $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ identifiziert werden. Bislang wurde die Verbindung in der konservierungswissenschaftlichen Literatur nur vereinzelt beschrieben, so in verschiedenen Publikationen des British Museum, meist auf zinkreichen Legierungen, die in Vitrinen, Schränken oder Schubkästen aufbewahrt wurden. Ihr häufiges Auftreten in Kontakt mit instabilem Glas belegt die Relevanz des alkalischen Milieus für die Cannizzaro-Reaktion. Die Zinkverbindung konnte von uns an weiteren 14 Objekten (Schmuck, Christbaumkugeln, wissenschaftliche Instrumente) aus fünf unterschiedlichen Sammlungen sowie in Laborversuchen nachgewiesen werden. In den überwiegenden Fällen war, wie auch bei der Taschenuhr, Zinkformiat neben Natrium-Kupferformiat anzutreffen.

Das Ramanspektrum der Verbindung ist



Abb. 1: Taschenuhr, Tröpfchen auf der Innenseite des Deckglases, weiße und grüne Korrosionsprodukte an der Lünette. Museum für Hamburgische Geschichte, Inv. Nr. 1899.101b.

gekennzeichnet durch intensive Banden bei 1355 und 1372 cm^{-1} (O-C-O-symmetrische Streckschwingung der Formiatgruppe), einer Schulter bei 1386 cm^{-1} (CH-Deformationsschwingungen) sowie einer schwachen Bande bei 1397 cm^{-1} (O-C-O-symmetrische Streckschwingung der Formiatgruppe).

Zink C – ein basisches Zink-Kupferformiat

Ein unbekanntes Korrosionsprodukt, das wir im Rahmen der Untersuchungen als „Zink C“ betitelten, wurde nach aktuellem Stand (Juli 2019) an 14 Objekten aus sechs Sammlungen identifiziert. Es konnte an Ohrringen, Hutnadeln, verglasten Miniaturmalereien, einer Brille, wissenschaftlichen Instrumenten und Messingklammern als Halterung für Probegläser biologischer Präparate nachgewiesen werden. Die Farbe variiert von Fall zu Fall, es erscheint weißlich, grünlich oder bläulich. Die Farbe der Kupferformiate ist im Gegensatz dazu intensiver, sodass sich bei Ramanmessungen die Korrosionsphasen visuell gut trennen ließen.

Das Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 1340, 1386, 1628 und 2846 cm^{-1} sowie die schwache Bande einer Hydroxylgruppe um 3500 cm^{-1} , was auf ein basisches Formiat hinweist. Als wichtigste Kationen wurden Kupfer und Zink nachgewiesen (REM-EDX). Im Labor bildete sich Zink C regelmäßig bei der niedrigeren Formaldehydkonzentration, unabhängig, ob die Coupons mit Natrium- oder Kaliumcarbonat imprägniert waren. Auf Coupons mit höherem Zinkanteil (CuZn37) entsteht begleitend häufig Zinkformiat-Dihydrat. Bei höherer Formaldehydkonzentration wurde ausschließlich Zinkformiat-Dihydrat als Zinkkorrosionsprodukt detektiert. Unterschiede in der relativen Luftfeuchtigkeit spielen nur eine untergeordnete Rolle, bei 75 % relativer Feuchte wurden jedoch größere Mengen an Zink C gefunden. Für die Kristallstrukturbestimmung mithilfe der hochauflösenden XRPD wurde eine reine Probe verwendet, die sich auf einem mit Kaliumhydrogencarbonat imprägnierten CuZn10 Coupon gebildet hatte.

Das Programm TOPAS 6.0 wurde verwendet, um die Reflexe zu indizieren, die Position der Atome in der Elementarzelle zu lokalisieren und sie den Metallkationen und den Formiat- und Hydroxidationen zuzuordnen. Unterstützt durch die Raman- und REM-EDX-Daten konnte die variable ($0 \leq x \leq 1$) Zusammensetzung $\text{Zn}_{(10-6x)} \text{Cu}_{(3+6x)} (\text{HCOO})_8 (\text{OH})_{18} 6\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet werden, Details siehe Bette et al. (2019).

Weitere Zinkverbindungen

Neben Zinkformiat-Dihydrat und dem basischen Zink-Kupferformiat konnten weitere Zinkverbindungen mithilfe der Raman- und REM-EDX-Messungen differenziert werden. So zeichnet sich eine von uns als Zink A benannte Verbindung durch weiße nadelförmige Kristalle aus. Sie konnte an neun Objekten identifiziert werden, wobei die Ramanspektren intensive Banden um 933, 1374, 2865 und 2936 cm^{-1} aufweisen. Die Bande bei 933 cm^{-1} weist auf Acetatanionen hin, als begleitende Korrosionsphase konnte zudem in mehreren Fällen Natrium-Kupfer-Acetat-Carbonat identifiziert werden. Semi-quantitative SEM-EDX Messungen ergaben Verhältnisse von Zn : Na : Cu von 1 : 1 : 0,01 und 2 : 1 : 0,4. Ob Kupfer tatsächlich im Gitter vorhanden ist, kann nur durch eine Kristallstrukturbestimmung beantwortet werden.

Die als Zink B betitelte Verbindung erscheint ebenfalls weiß und wurde bislang an sechs Exponaten gefunden. Eine XRPD-Messung zeigte, dass die Verbindung zwar kristallin, aber unbekannt ist (wie bei Zink A keine Referenz in der ICDD-Datenbank). Die Verbindung enthält neben Zink auch Kalium, in zwei von drei untersuchten Proben auch Natrium (REM-EDX). Die Spektren sind gekennzeichnet durch intensive Banden bei 285, 380, 779, 1333, 1618 und 2867 cm^{-1} . Zink B tritt häufig zusammen mit den bekannten GIMME-Kupferformaten auf.

Andere bislang unbekannte Zinkverbindungen mit signifikantem Kupferanteil (SEM-EDX) variieren in ihrer Farbigkeit von weiß bis grünlich. Die Ramanspektren dieser Verbindungen zeigen schwache bis mittlere Banden um 933, 1353 und 2935 cm^{-1} und weisen entsprechend der untersuchten Kupferverbindungen auf Formiat- und Acetat-anionen hin. Eine intensive Bande dieser Spektren um 1073 cm^{-1} könnte als symmetrische Streckschwingung der Carbonatgruppe interpretiert werden.

Ausblick

Als eine Art Dosimeter geben diese Korrosionsprodukte Hinweise zu Langzeit-Aufbewahrungsbedingungen der betroffenen Objekte und sollen daher weiter erforscht werden. Zum Abschluss des DBU-Forschungsprojektes zur Glas-induzierten Metallkorrosion sollen Orientierungen für Restauratoren und Kuratoren zu Auftreten, Aussehen, Prävention und restauratorischem Umgang mit diesem Phänomen erstellt werden. Dass es trotz seiner Augenfälligkeit so lange übersehen wurde, verdeutlicht den Bedarf dafür.

Danksagung

Das Forschungsprojekt „Korrosion von national wertvollen Kulturgütern aus Glas und Metall durch anthropogene Carbonyl-Schadgase im Innenraum: Modellhafte Schadensdiagnose und Maßnahmen zur Prävention“ wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert (Az. 33255/01). Die Kristallstrukturbestimmung der Verbindung „Zink C“ ist Teil des Forschungsprojektes „Auf der Suche nach Struktur“, gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (EG 137/9-1).

Literatur

- Bette, S., G. Eggert, A. Fischer & R.E. Dinnebier. 2017. Glass-induced lead corrosion of heritage objects: Structural characterization of $\text{K}(\text{OH}) \cdot 2\text{PbCO}_3$. *Inorganic Chemistry* 56: 5762–70.
- Bette, S., A. Fischer, J. Stelzner, G. Eggert & R.E. Dinnebier. 2019. Brass and glass: Crystal structure solution and phase characterisation of the corrosion product $\text{Zn}_4\text{Cu}_3(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)_6(\text{HCOO})_8(\text{OH})_{18} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2019(7): 920–27.
- Eggert, G., S. Haseloff, H. Euler & B. Barbier. 2011. When glass and metal corrode together, III: The formation of dicoppertrihydroxyformate. In *ICOM-CC 16th Triennial Conference Preprints, Lisbon, 19–23 September 2011*, Hrsg. J. Bridgland, art. 901, 9 pp. Almada: Critério Produção Gráfica, Lda.
- Fischer, A. 2016. Glasinduzierte Metallkorrosion an Museums-Exponaten. Dissertation, Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Stuttgart. URL: <http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/artdok/volltexte/2017/5210>
- Fischer, A., G. Eggert, R.E. Dinnebier & T. Runčevski. 2018. When glass and metal corrode together, V: Sodium copper formate. *Studies in Conservation* 63(6): 342–55.
- Fischer, A., G. Eggert, J. Stelzner, S. Bette & R.E. Dinnebier. 2019. When Glass and Metal Corrode Together, VII: Zinc Formates and Further Unknown Zinc Compounds. In *ICOM-CC Metals WG, Metal 2019, 2-6 September 2019, Neuchâtel (Switzerland)*, im Druck.

FTIR IMAGING FOR THE CHARACTERIZATION OF GLASS-INDUCED METAL CORROSION AND ASSESSMENT OF A CONSERVATION TREATMENT

M. ANGHELONE¹, E. LENHART¹, T. BAYEROVA¹

¹*Institut für Konservierung und Restaurierung, Universität für angewandte Kunst Wien, Salzgies 14, 1010 Wien, Österreich. E-Mail: marta.anghelone@uni-ak.ac.at*

During the moving of the Art Collection of the University of Applied Arts Vienna to a new storage facility, one particular object stood out because of its quality and elaborated design, as well as its need of conservation. The object is a winged altar, produced at the University of Applied Arts Vienna by Erich Hamann between 1954 and 1956. The object represents the long and renowned tradition of the masterclass of enamelwork at the Viennese university. It is composed of 32 gilt copper plates richly enamelled mainly in blue, red, and purple with the *champlevé* technique. The plates are mounted on a painted wooden structure [1]. A greenish-blue efflorescence, characteristic for copper corrosion, was observed at the interface of the dark blue enamel and the metal. Moreover, a whitish haze was observed on the gold surfaces.

In order to characterize these peculiar corrosion products, to clarify the degradation process, and finally, to develop a tailored conservation treatment, a series of analytical methods was selected and analyses were undertaken.

Due to the small dimensions of the single enamelled metal plates and their smooth and plane surface, it was possible to dismount them from the wooden structure and analyse them in a non-invasive way by environmental Scanning Electron Microscopy - Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in reflection mode.

The first method allowed characterising the composition of the enamel, which showed to be based on silicon dioxide and lead oxide with the addition of potassium and sodium oxides as fluxing agents. Additionally, different colouring agents were detected and identified in accordance with the literature [2]: cobalt and chrome oxides in the blue and green enamels, manganese oxide in the purple and copper and iron and cadmium red in the red ones. The FTIR measurements in reflection mode performed on the enamels showed that there is an influence of the different colourant on the shape and position of the main Si-O-Si band of the glaze [3]. Furthermore, FTIR measurements performed on the metal areas allowed the identification of several degradation products (Figure 1). In the contact zones between the dark blue enamel and the metal, the presence of dicopper trihydroxy formate [4, 5] caused by corrosion processes was identified. The bands obtained from the hazy metal surfaces are assignable

to carboxylate species (e.g. acetates/formates), which can correspond to a different phase of the corrosion process, or can be due to the reaction of previous conservation treatments.

Finally, the characteristic bluish-greenish corrosion product was sampled and further analysed by X-ray diffraction (XRD) showing the presence of copper oxide, copper carbonate hydroxide hydrate and sodium copper formate. The subsequent Attenuated Total Reflection FTIR (ATR-FTIR) analyses of the samples confirmed the presence of dicopper trihydroxy formate. All the compounds found indicate the occurrence of a degradation phenomenon recently characterized as “glass-induced metal corrosion”, a process strongly influenced by the improper storage conditions like those reported for the studied object.

Trihydroxy compounds are formed in alkaline environment, indicating the presence of a glass corrosion process [6]. The presence of high humidity and pollutants, i. e. mainly formic acid and formaldehyde emitted by the wooden framing structure, together with corroding glass, creates a reactive environment where contact corrosion of glass and metals lead to the formation of characteristic degradation products, as the ones detected on the object [7-8].

Therefore, goals of the conservation treatment were: 1) cleaning the surface of the object and removing the corrosion products in order to improve its stability and durability; 2) improvement of the storage conditions of the object, in order to avoid the reoccurrence of the undesired corrosion products [9].

For the cleaning, several solvents of different polarity were tested with no successful result, whereas mechanical cleaning was excluded because of the delicate and soft gilded support. Thus, decision was made to opt for chemical cleaning using a disodium edetate (Na_2EDTA) solution.

After some preliminary tests, two different concentrations and application methods were selected and tested: 3.5% aqueous solution applied with cotton swabs, and 1% aqueous solution applied in an agar rigid gel [10, 11]. Chemical cleaning was then followed by wiping the surface with polyurethane sponges wetted in deionized water.

After the cleaning, the plates were mounted back to their original wooden altar, which was then placed in an environment with controlled relative humidity (35-40%) [5], stored in open position on an acid-free cardboard, covered with an acid-free tissue paper.

In order to evaluate the effectiveness of the two different cleaning treatments, as well as the state of the enamel surfaces after the cleaning, the Imaging Reflection FTIR was used. Images were collected on enamelled metal plates before the treatments to characterise and localise the degradation products, and after, to show the rate of cleaning and possible residues of the conservation treatments.

Topographic investigations of the surfaces were carried out by SEM before and after the treatments to support the FTIR results and to control the state of the enamel after the treatments. Colour and gloss measurements, as well as conductivity tests were also carried out before and after, to complement the results. These analyses were repeated six months and one year after the treatments to monitor the state of the object, and proved the efficacy of the improved storage conditions. The results showed that both

cleaning methods were successful in removing the corrosion without affecting the surface of the object. In Figure 2, FTIR images acquired on a detail (eye of a human figure) of an enamelled metal plate show the distribution of two different corrosion products reported in Figure 1, such as dicopper trihydroxy formate (2a), and formate/acetate from the hazy surface (2b), whose presence is indicated in red. The blue colour in the images represents the areas with the enamel. Figure 2c depicts the same detail after being cleaned with the EDTA agar gel, and proves that no residue of the treatment or of corrosion product was detected. Similar results were also obtained on the plates cleaned with aqueous EDTA solution applied with swabs.

Back Scattered Electron (BSE) images of the glass-metal interface of treated plates confirmed the complete removal of the corrosion products.

In order to further compare the two application methods, colour measurements were performed before and after the treatment on the blue enamel: none of the cleaning procedures was causing a colour change detectable with naked eye ($\Delta E^* < 1$). The results of the gloss and conductivity measurements show that both cleaning methods lead to an increase of gloss and reduction of the surface conductivity, which is associated with removal of dirt and corrosion products from the surface of the plates. Higher increase in gloss and higher reduction of conductivity was calculated for the plates treated with EDTA aqueous solution.

The work confirms imaging reflection FTIR as a powerful tool for the non-invasive characterization of degradation processes and a helpful support in assessing and monitoring conservation treatments.

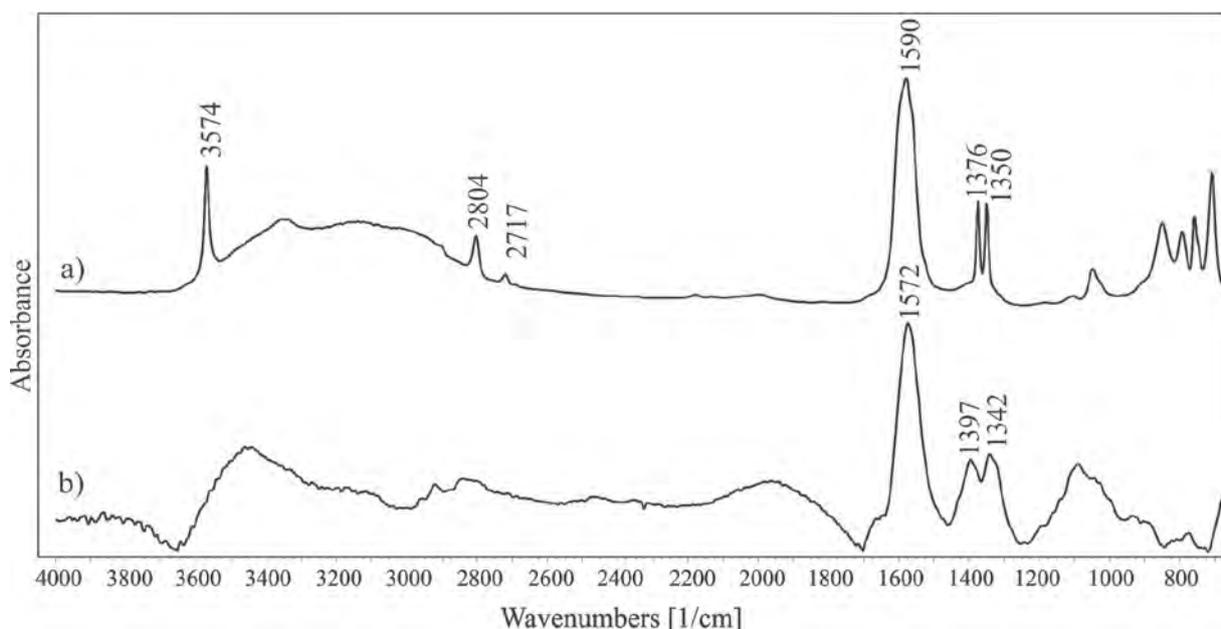


Figure 1: baseline corrected FTIR spectra acquired in reflection mode on the glass-metal interface (a), and on the hazy metal surface (b).

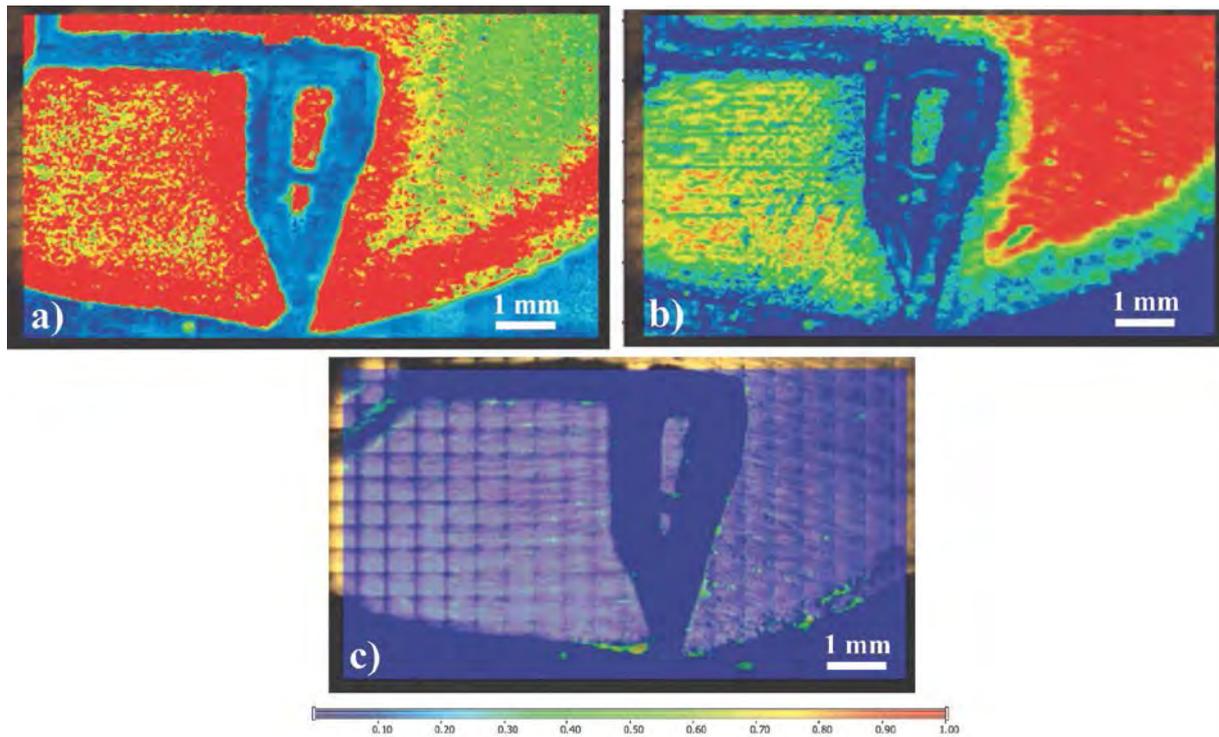


Figure 2: FTIR images of the distribution of the corrosion products shown in Figure 1 - dicopper trihydroxy formate (a) and carboxylate species (b) - and of the same detail after cleaning treatment (c).

References

- [1] M. Holzleitner et al. *ÖRV-Journal* 12 (2019) 36-41
- [2] P. Colomban, *Arts* 2 (2013) 77-110
- [3] J. Romero-Pastor et al., *Journal of the American Ceramic Society* 96/7 (2013) 1-9
- [4] A. Veiga et al., *Microscopy and Microanalysis* 22 (2016) 1007-1017
- [5] G. Eggert et al., *ICOM-CC 16th Triennial Conference, September 19-23, 2011, Lisbon (Portugal)*
- [6] G. Eggert, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 45 (2010) 414-418
- [7] R.E. Dinnebier et al. *Inorganic Chemistry* 54 (2015) 2638-2642
- [8] A. Fischer et al., *Studies in Conservation* 6/6 (2017) 342-355
- [9] G. Eggert et al., *Glass and Ceramics Conservation* (2010) 174-180
- [10] P. Cremonesi, *Smithsonian Contributions to Museum Conservation* 3 (2012) 179-183
- [11] C. L. Scott, *AIC Objects Specialty Group Postprints* 19 (2012) 71-83

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

UNTERSUCHUNGEN ZUR HERKUNFT DES MYKENISCHEN GOLDES MITTELS MOBILER LASERABLATION UND ICP-MASSENSPEKTROMETRIE

MORITZ NUMRICH^{1,2}, ERNST PERNICKA^{1,2,3}, REINHARD JUNG⁴,
CHRISTOPH SCHWALL⁴, JASMIN HUBER⁴, BARBARA HOREJS⁴

¹*Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Institut für Geowissenschaften, Im Neuenheimer Feld 234–
236, 69120 Heidelberg*

²*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, 68159 Mannheim;
E-Mail: Moritz.Numrich@ceza.de; Ernst.Pernicka@ceza.de*

³*Eberhard Karls Universität Tübingen, Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des
Mittelalters, Burgsteige 11, 72070 Tübingen*

⁴*Österreichische Akademie der Wissenschaften, Institut für Orientalische und Europäische
Archäologie, Hollandstraße 11–13, 1020 Wien;*

*E-Mail: Reinhard.Jung@oeaw.ac.at; Christoph.Schwall@oeaw.ac.at; Jasmin.Huber@oeaw.ac.at;
Barbara.Horejs@oeaw.ac.at*

Die von Heinrich Schliemann im 19. Jahrhundert entdeckten, spektakulären Goldfunde aus Mykene, wie die sogenannte „Maske des Agamemnon“ ziehen bis heute nicht nur Wissenschaftler, sondern auch die breite Öffentlichkeit in ihren Bann. Mykene selbst wurde stets mit Reichtum und Gold in Verbindung gebracht, wie Homers Beschreibung der Stadt als πολύχρυσος Μυκίνη (Ilias 11, 46) deutlich macht. Seit Schliemanns Ausgrabungen zeigte sich, dass Mykene eine weitaus größere bronzezeitliche Kultur repräsentiert.

Das andauernde Interesse an den Goldobjekten aus dem Griechenland des zweiten Jahrtausends v. Chr. zeigte sich zuletzt auch in der Sonderausstellung „Mykene. Die sagenhafte Welt des Agamemnon“ im Badischen Landesmuseum Karlsruhe. Jedoch sind trotz den vor mehr als 150 Jahren begonnenen Ausgrabungen grundlegende Fragen zu diesen Artefakten wie die der Herkunft des verwendeten Goldes noch unbeantwortet. Unter anderem stellen der Zentralbalkan, Kleinasien und Ägypten bzw. Nubien mögliche Herkunftsregionen dar. Die Lösung dieser Fragestellung würde Rückschlüsse auf die regionalen und überregionalen Kontakte der mykenischen Kultur zulassen.

Hierzu ist eine chemische Analyse mykenischer Goldobjekte wie auch von Naturgold aus den genannten Herkunftsregionen nötig, die nicht nur die Hauptelemente (neben Gold sind dies primär Silber und Kupfer), sondern auch die Neben- und die Spurenelemente mit einschließt. Dies gilt insbesondere für die Platingruppenelemente, deren Quantifizierung sowohl für einen Vergleich der

untersuchten Objekte untereinander als auch für eine mögliche Zuordnung derselben zu Herkunftsregionen des zur Herstellung verwendeten Rohmaterials zwingend nötig ist (vgl. Ehser et al. 2011; Pernicka 2014).

Da der Transport und die Analyse von Goldobjekten in Laboratorien aus konservatorischen, versicherungstechnischen und/oder politischen Gründen in der Regel unmöglich sind, muss zu einer umfassenden Untersuchung zwingend eine mobile Methode in den entsprechenden Museen zur Beprobung zur Anwendung kommen. Aufgrund der durch die Fragestellung evozierte Notwendigkeit, auch die im Gold enthaltenen Spurenelemente zu bestimmen, können bereits etablierte mobile Untersuchungsmethoden wie die portable Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nicht angewendet werden, da sie nicht ausreichend sensitiv sind. Bedingt durch die Kostbarkeit und Einzigartigkeit der untersuchten Objekte ist es zudem unmöglich, makroskopische Probenmengen zu entnehmen. Vielmehr muss zwingend eine minimal- oder eine nichtinvasive Methode angewendet werden.

Im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Institut für Orientalische und Europäische Archäologie (OREA) der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (ÖAW) in Wien und dem Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA) in Mannheim wird seit einem Jahr eine innovative Methode als Ergänzung zur bewährten, sehr nachweisempfindlichen – jedoch laborgebundenen – LA-ICP-MS (Laserablation in Verbindung mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppelten Plasma) zur Untersuchung von Goldobjekten genutzt. Dabei ist die Probenahme mittels Laserablation von der Analyse der chemischen Zusammensetzung mit dem Massenspektrometer getrennt worden. Hierzu wird ein von ETH Zürich entwickeltes, mobil einsetzbares Laserablationssystem (pLA) verwendet (Glaus et al. 2012; Glaus et al. 2013). Der schematische Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 1 gezeigt.

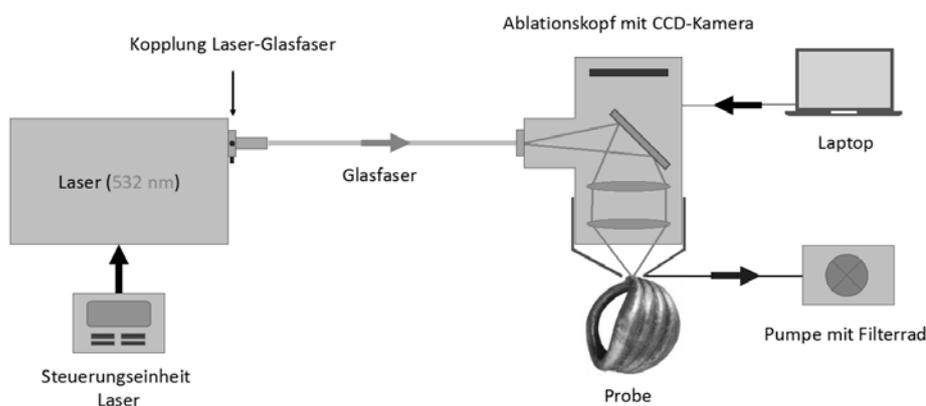


Abbildung 1 – Schematischer Aufbau des mobilen Laserablationssystems. Grafik: M. Numrich; Goldobjekt: W. P. Tolstikow, M. J. Trejster, Der Schatz aus Troja (Stuttgart, Zürich 1996/1997) 182, Kat.-Nr.239 [Troia].

Mit dem mobilen Laserablationssystem werden pro Beprobung kleinste Probenmengen (ca. 13 µg) ablatiert und anschließend auf Membranfiltern deponiert. Diese werden vor Ort separat in versiegelte Container platziert. Durch die kurze Ablationsdauer (typischerweise 60 Sekunden je Objekt) können problemlos eine hohe Zahl an Objekten vor Ort beprobt werden. Die Durchmesser der beprobten Stellen betragen je nach Wahl der verwendeten Glasfaser zwischen 55 und 120 µm, die Tiefe der Ablationskrater liegt bei ca. 180 µm. Damit sind die beprobten Stellen auf der Oberfläche des Objekts mit dem Auge nicht sichtbar und die Methode kann somit als minimalinvasiv charakterisiert werden.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung werden diese Filter in die Laboratorien des Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie in Mannheim transportiert. Zur rückstandsfreien Ablösung des auf den Filtern gesammelten Materials und zu dem anschließenden chemischen Aufschluss desselben konnte erfolgreich eine mehrstufige Methodik entwickelt werden. Im Anschluss erfolgt die chemische Analyse dieser Proben mit ICP-MS. Zur analytischen Kontrolle der Ergebnisse werden vor Ort sowohl Standardmaterialien ablatiert als auch Proben der Umgebungsluft genommen. Während der Messungen mit ICP-MS werden zusätzlich weitere Referenzmaterialien eingesetzt; die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgt mittels des 100 % Normierungsansatzes.

Neben der Möglichkeit des mobilen Einsatzes liegt ein weiterer Vorteil dieser Methode darin, dass die Ausmaße des zu untersuchenden Objekts keinerlei Beschränkungen unterworfen sind (vgl. Abbildung 2). Hingegen können im Falle der laborgebundenen Laserablationemethode nur kleinere Objekte untersucht werden.



Abbildung 2 – Einsatz des mobilen Laserablationssystems an einem goldenen Armreif. Photo: E. Duberow (CEZA)

Unsere bisherigen Studien an zahlreichen zertifizierten Referenzmaterialien zeigen, dass es durch die Verwendung dieser sehr nachweisempfindlichen und genauen Methode möglich ist, neben den Haupt-

und Nebenelementen auch die zur Herkunftsbestimmung von Gold essentiellen Platingruppen-elemente mit hoher Genauigkeit und Präzision zu quantifizieren.

Gleiches Bild ergibt sich durch die erneute Analyse derjenigen Proben bronzezeitlichen Goldes, die von Axel Hartmann mit der Methode der Atomemissionsspektroskopie (AES) untersucht worden sind (Hartmann 1982), mit pLA-ICP-MS. Unter den von Hartmann beprobten und analysierten Goldobjekten befindet sich auch eine größere Zahl aus dem mykenischen Kulturraum. Anhand seiner Ergebnisse konnte Hartmann unterschiedliche Verteilungsmuster von Goldobjekten verschiedener chemischer Zusammensetzung feststellen, die er in Goldgruppen einteilte. Diese sollen durch unsere Forschungen überprüft und kritisch hinterfragt werden. Für diese Untersuchungen wird zum Vergleich unserer Analysen neben der mobilen Laserablationsmethode auch die bereits etablierte, laborgebundene Laserablationsanlage verwendet. In einem zweiten Schritt sollen in enger Kooperation mit unseren griechischen Kooperationspartnern vom Archäologischen Nationalmuseum in Athen und dem Archäologischen Museum in Nemea mykenische Goldobjekte vor Ort mit dem mobilen Laserablationssystem untersucht werden.

Bezüglich der Frage der Provenienz des mykenischen Goldes wurden bereits Analysen von Fluss- und Berggold aus der Region um den Ada Tepe in Bulgarien durchgeführt. Zudem ist geplant, nach Möglichkeit auch Naturgold aus den anderen erwähnten, potentiellen Regionen, die als Goldquellen der Mykener gedient haben könnten, zu untersuchen. Parallel dazu wird an verschiedenen Erweiterungen und Optimierungen der mobilen Laserablationsmethode in der Anwendung in der Goldanalytik gearbeitet. Dabei steht besonders eine Optimierung des optischen Aufbaus im Vordergrund, so dass auch Untersuchungen von Oberflächen und den dort oftmals auftretenden Effekten – beispielsweise die An- bzw. Abreicherung verschiedener Elemente – ermöglicht werden.

Relevante Literatur:

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

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

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

Hartmann 1982: A. Hartmann, *Prähistorische Goldfunde aus Europa II, Studien zu den Anfängen der Metallurgie* Bd. 5 (Berlin 1982).

Pernicka 2014: E. Pernicka, Possibilities and limitations of provenance studies of ancient silver and gold, in: H. Meller, R. Risch, E. Pernicka (edd.), *Metalle der Macht – Frühes Gold und Silber. 6. Mitteldeutscher Archäologentag vom 17. bis 19. Oktober 2013 in Halle (Saale) / Metals of Power – Early Gold and Silver. 6th Archaeological Conference of Central Germany, October 17–19, 2013 in Halle (Saale), Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 11/II (Halle (Saale) 2014) 153–164.*

© 2019 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND4.0
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

NANO-COATINGS TO PROTECT METAL ART OBJECTS FROM ATMOSPHERIC CORROSION

RITA WIESINGER¹, LAURA PAGNIN¹, SHUYA WEI², MANFRED SCHREINER¹

¹ *Institute of Science and Technology in Art,*

Academy of Fine Arts Vienna, Schillerplatz 3, Vienna, Austria

r.wiesinger@akbild.ac.at, l.pagnin@akbild.ac.at, m.schreiner@akbild.ac.at

² *Institute of Cultural Heritage and History of Science and Technology,*

University of Science and Technology Beijing, Beijing, China

sywei66@hotmail.com

Metals have played an essential role in history and are still central to many modern technologies. Especially silver, copper, and its alloys have been prized as precious materials for jewellery, fine utensils, coins, and photographs. Objects of art and cultural heritage are constantly under attack, exposed to in- and outdoor environments, affected by environmental degradation, climate change, and accelerated pace of urbanisation. As our atmosphere contains increasing concentrations of pollutants, those valuable heritage objects are highly in danger to be destroyed and lost forever. Conventional atmospheric parameters that affect material degradation comprise weathering factors (temperature, moisture, radiation, wind velocity), air pollutants (H₂S, SO₂, CO₂, NO_x), and aerosols. The interaction of these atmospheres with artworks is challenging scientists and conservators dealing with objects in museums, of private collections, exposed outdoors or archaeological findings. Therefore, it is of particular interest in developing methods and strategies to prevent these atmospheric attacks [1-4].

The processing procedures for the protection of cultural relics are generally: analytical testing, surface treatment (including cleaning and descaling), corrosion inhibition, and coating. Some protective materials are used in both corrosion inhibition and coating. The current protective materials are mainly organics.

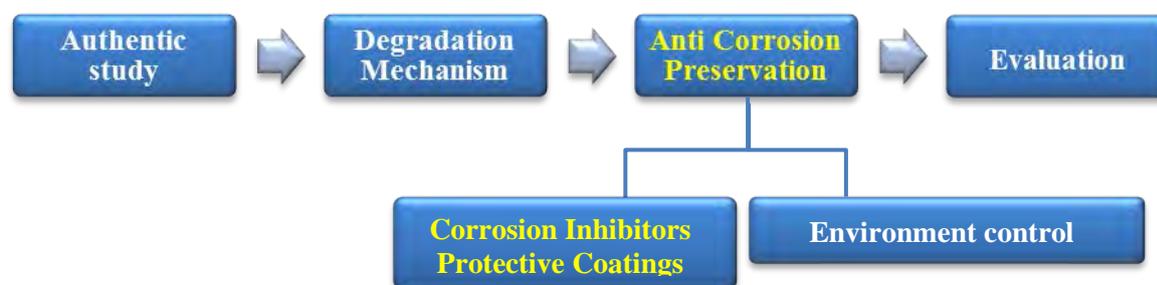


Figure 1: Process of research

There are two main types of materials for the protection of cultural heritage metal objects, namely corrosion inhibitors, and protective coatings. Corrosion inhibitors, such as 2-mercaptobenzothiazole (MBO), alkyl mercaptan imidazoline, 2-mercaptobenzimidazole (MBI), benzotriazole (BTA), and 1-phenyl-5-mercapto tetrazole (PMTA), are chemical substances that should prevent or slow down the corrosion. Except for BTA, imidazoline and its derivatives, most of the corrosion inhibitors contain sulfur, which is a disadvantage as many metals are sensitive to it. When the sulfur-containing corrosion inhibitors, coated on silver or copper surfaces, age and decompose, they likely provide sulfur as a source for further accelerated corrosion. These corrosion inhibitors have advantages and disadvantages for the protection of silver cultural relics in different environments. In order to obtain better protection effects, they are mainly used in combination with protective coatings, such as acrylic-, fluorocarbon-, trimethyl-, epoxy-, silicone-resins, and polyurethane. Also, these materials have drawbacks, besides their partially oily appearance which spoils the aesthetic of the artwork, they have a reduced permeability or are prone to ageing themselves.

In the framework of scientific cognition of metal cultural heritage, such as the explanation and identification of corrosion mechanism, the corrosion protection, and evaluation of protective effect, the **corrosion protection** of cultural relics is the core content (Figure 1). The protection of silver cultural heritage objects by inorganic protective materials can avoid the use of organic protective coating related questions. Based on this knowledge, an advanced nano surface treatment technology, namely Atomic Layer Deposition (ALD), with Al_2O_3 was tested on silver and copper samples to evaluate its protective properties towards environmental corrosion. The ALD coating procedure (Figure 2) starts with the initial reaction of surface hydroxylation on the metal, followed by a metal-organic precursor (trimethyl aluminum) which reacts with the hydroxylated surface to form atomic layers of Al_2O_3 [5].

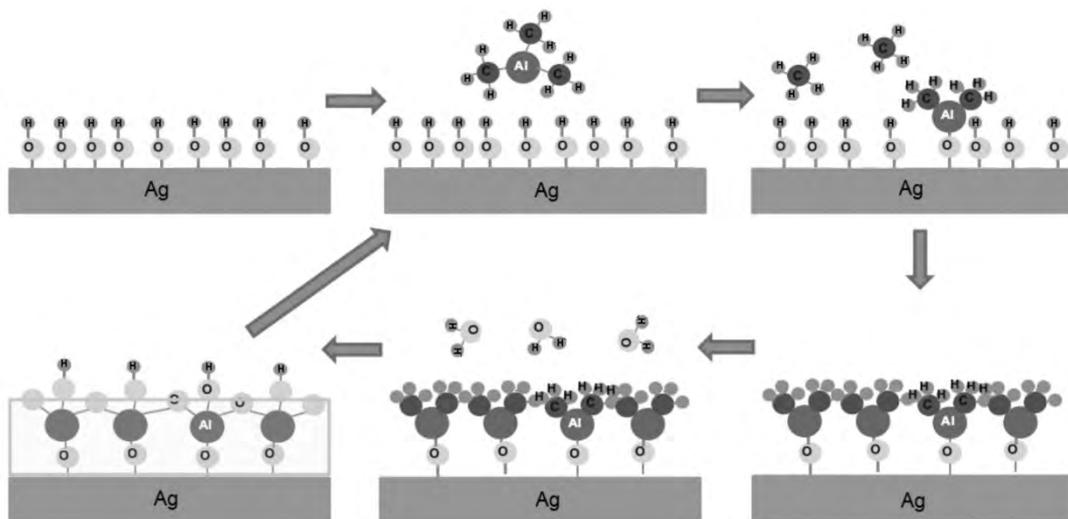


Figure 2: Process ALD Al_2O_3 coating (N_2 as purging and carrier gas, H_2O as co-reactant)

In the course of this study pure silver (Ag999) and silver/copper alloy (Ag925, sterling silver) samples were ALD coated with a coating layer thickness of less than 20 nm. Figure 3 shows visual and microscopic pictures of the Ag999 and Ag925 samples before and after coating. Not only with the naked eye but also under the microscope (100x magnification), no difference between the uncoated and coated samples is visible. These samples were then exposed to synthetic air, containing 50% relative humidity and 1 ppm H₂S gas for 1 week (168 h). While the uncoated Ag999 and Ag925 samples show severe tarnishing after 1 week, the ALD coated samples show hardly to be affected by the corrosive environment.

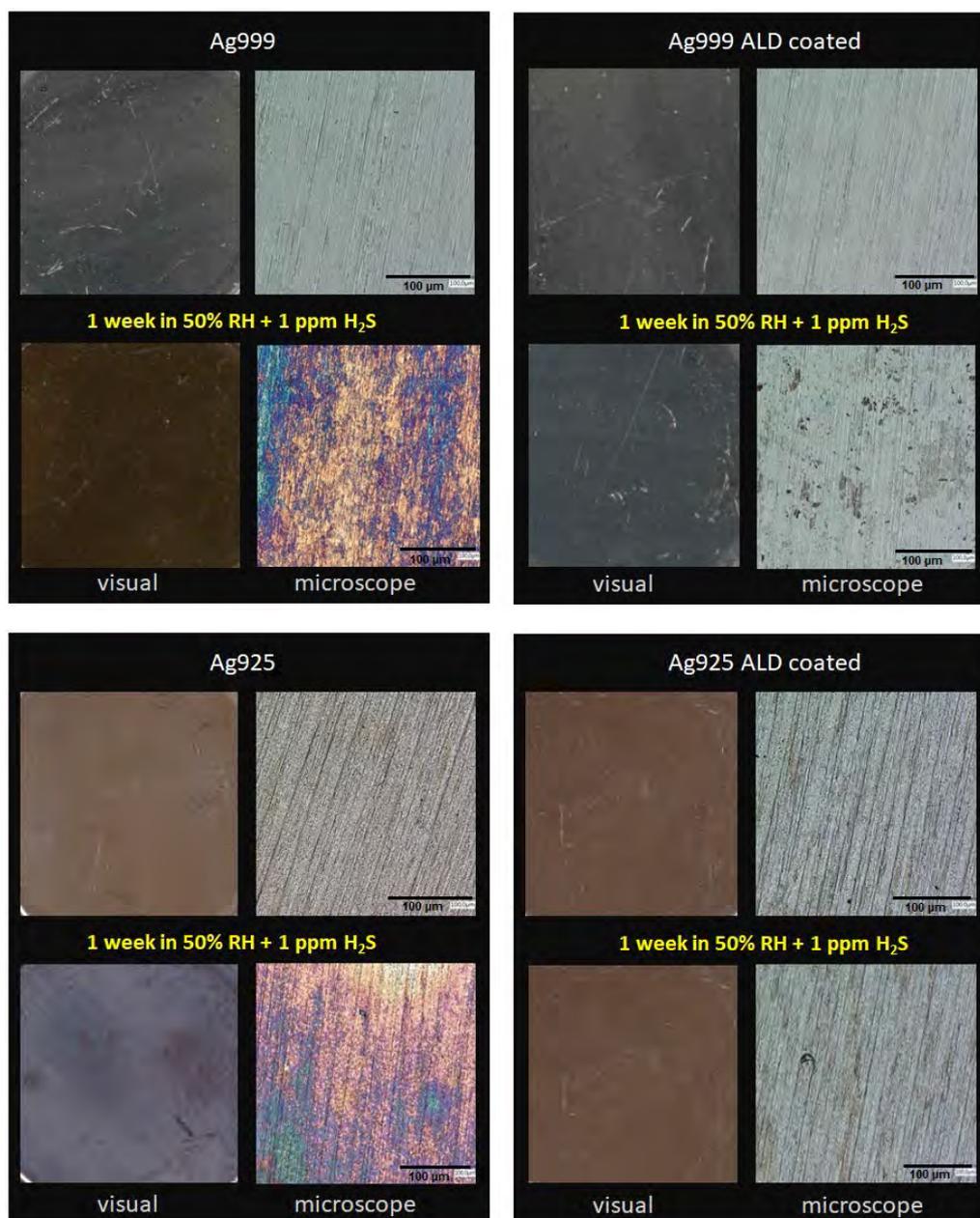


Figure 3: Pure silver (Ag999) and silver/copper alloy (Ag925, sterling silver) coated with Al₂O₃. The uncoated and coated Ag999 and Ag925 samples were exposed to synthetic air, 50% relative humidity, and 1 ppm H₂S gas for 1 week (168 h).

Additionally, silver samples with and without ALD Al_2O_3 coating were dipped into 20 mg/L Na_2S solution, which is a standardized procedure in the field of metal corrosion [6]. The potentiodynamic curves of the uncoated and ALD coated samples after being dipped into Na_2S solution are shown in Figure 4. When the corrosion potential is the same, the corrosion current density of the ALD coated silver sample is smaller than that of the uncoated sample, indicating that the ALD of Al_2O_3 reduces the ease of electrochemical reaction. The self-corrosion potential -0.14V of the ALD coated sample was negatively shifted to -0.20V , indicating that the Al_2O_3 coating mainly inhibits the oxygen reduction reaction of the cathode, thereby inhibiting the corrosion of the silver sample.

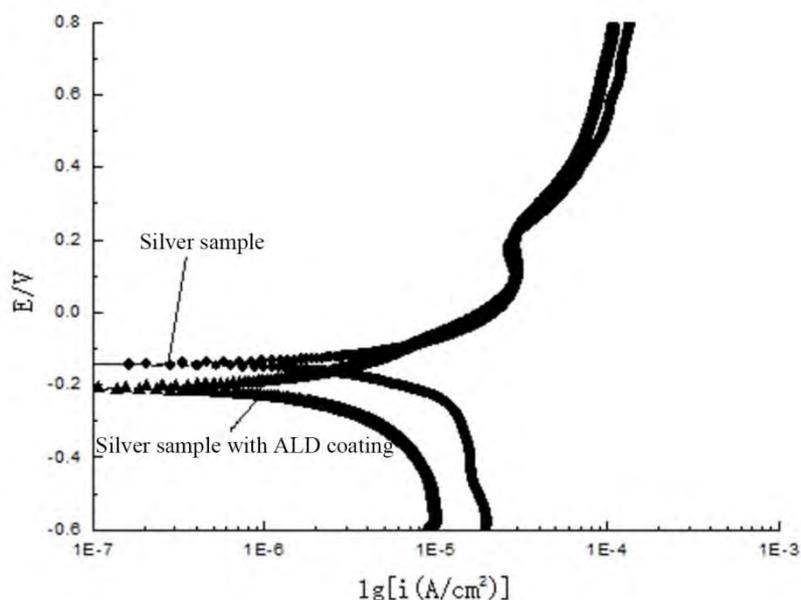


Figure 4: Potentiodynamic curves of silver samples with and without ALD Al_2O_3 coating after Na_2S dipping.

The obtained results suggest a promising development of the ALD Al_2O_3 coating as an effective material to protect metal artifacts from inorganic corrosive gases and tremendously reduce corrosion rates.

References:

- [1] P. Dillmann, D. Watkinson, E. Angelini, A. Adriaens, Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, Woodhead Publishing, 2013.
- [2] C. Leygraf, T.E. Graedel, Atmospheric Corrosion, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [3] T.E. Graedel, D.T. Hawkins, L.D. Claxton, Atmospheric chemical compounds: sources, occurrence and bioassay, Academic Press, Orlando, 1986.
- [4] P.B.P. Phipps, D.W. Rice, The Chemistry of Corrosion, ACS Publication, Washington D.C., 1979.
- [5] A. E. Marquardt, E. M. Breitung, T. Drayman-Weisser, G. Gates and R. J. Phaneuf, Heritage Science 3:37 (2015).
- [6] O. Schalm, A. Crabbe, P. Storme, R. Wiesinger, A. Gambirasi, E. Grieten, P. Tack, S. Bauters, C. Kleber, M. Favaro, D. Schryvers, L. Vincze, H. Terryn, A. Patelli, Applied physics A 122:10 (2016) 1-16.

AUTORENVERZEICHNIS

- Alfeld, M. 66
Allscher, T. 218
Anevlavi, V. 52
Anghelone, M. 226
Arnold, T. 126
Bahadori, R. 244
Bahrololumi, F. 244, 248
Baragona, A. J. 129
Baumer, U. 108
Bayerova T. 226
Becker, A. 112
Bellendorf, P. 48
Bente, K. 164, 167, 171
Berger, D. 192
Berthold, C. 164
Bette, S. 118, 222
Bezdička, P. 16
Bispinck-Rossbacher, J. 66
Blanke, S. 33, 176
Bloem, M. 66
Bosch, S. 112
Bretz, S. 77
Brown, L. 160
Brügmann, G. 192
Brunnbauer, L. 137
Cappa, F. 85, 89
Castro, S. 112
Cenati, C. 52
Colini, C. 93
Danielewski, A. 186
de Wilde, E. 66
del Hoyo-Meléndez, J. M. 217
Denker, A. 217
Diehl, J. 160
Dietemann, P. 81
Dietz, S. 69
Dinnebier, R. E. 118, 222
Drewello, R. 48
Durini, S. 167
Egel, E. 66
Eggert, G. 118, 222
Einwögerer, T. 89
Emami, M. 150
Emerson, J. 160
Fischer, A. 222
Frühmann, B. 85
Fuchs, C. 182
Garmasukis R. 176
Gassmann, G. 200
Giel, R. 186
Glanzer, I. 112
Gluhak, T. M. 60
Greifelt, T. 212
Griesser, M. 160
Günzel, L. 33
Gutmann, S. 73
Hahn, O. 77, 93, 112, 186
Hammer, V. M. F. 89
Händel, M. 89
Herm C. 97, 133
Hoblyn, S. 97
Hodgkinson, A. K. 154
Hoelzig, H. 33, 176
Holly, M. 133, 180
Horejs, B. 230
Hradil, D. 16

- Hradilová, J. 16
Hrnjić, M. 217
Huber, J. 230
Iraj Behesti, S. 248
Janowsky-Lenhardt, S. 182
Jembrih-Simbürger, D. 101
Jung, R. 230
Kase, O. 112
Katsarova, V. 52
Keilholz, S. 167
Kemmers, F. 208
Khamoushi, L. 248
Kirst, H. 112
Klein, S. 200, 208, 212
Kloess, G. 33, 176
Knoll, F. 141
Knollmayr, J. 36
Kočí, E. 16
Krähling, J. 122
Kronz, A. 146
Kunert, I. 167
Küsel, S. 167
Kutowsky, J. 141
Ladstätter, S. 52
Laue, S. 122
Lemasson, Q. 154
Lenhardt, E. 226
Limbeck, A. 137
Aibéo, C. Lopes 66
Lottermoser, W. 171
Mäder, M. 154
Mascha, E. 56
Matosz, M. 217
Mecking, O. 196, 204
Milchin, M. 56
Mohrmann, I. 112
Muenster, T. 176
Müller, K. 66
Munnik, F. 154
Nöller, R. 186
Numrich, M. 230
Nusser, A. 40
Osterloh, K. 40
Overgaauw, E. 66, 186
Pagnin, L. 137, 234
Pedram, N. 244
Pernicka, E. 192, 230
Pichon, L. 154
Pilsitz M. 122
Pintér, F. 36, 129
Pintus, V. 21, 29, 104
Prochaska, W. 52
Puskar, L. 66
Rabin, I. 93
Rainer, P. 160
Raue, J. 122
Reiche, I. 66, 154
Ring, C. 112
Riße, K. 112
Röhrs, S. 40, 44, 154, 217
Ruppiene, V. 60
Salzmann, E. 208
Savvidis, I. 122
Schade, U. 66
Schick, K. 112
Schram, J. 73, 133, 180,

- Schreiber, H. 112
Schreiner, M. 21, 29, 66, 85, 89, 101, 104, 137, 234
Schulenburg, Y. F. 73
Schüssler, U. 60
Schwall, C. 230
Sessa, C. 108
Simmnacher, A. 60
Simon, K. 146
Simon, U. 89
Smidt, E. 25
Sobott, R. 164
Stege, H. 77, 108, 112
Steger, S. 77
Stelzner, J. 222
Stephan, H.–G. 146
Steuer, C. 81, 108
Stoess, C. 217
Straub-Beutin, S. 122
Švarcová, S. 16
Tartaglia, E. 160
Tenschert, R. 48
Thelen, S. 180
Tintner, J. 25
Tippelt, G. 171
Uhlir, K. 160
Vannucci, G. 44
Vetter, W. 29, 66, 85
Walcher, J. 112
Weber, J. 36, 56, 129
Wei, S. 234
Weisser, B. 217
Wenger, E. 101
Westner, K. J. 200
Wiesinger, R. 36, 137, 234
Wigg-Wolf, D. 212
Wunderlich, H. 141
Zötzl, M. 126, 141
Žvinytė, D. 108

ADDENDA

**IDENTIFICATION OF PRUSSIAN BLUE IN SOME OF PAINTED WOODS,
ILLUMINATED QURAN MANUSCRIPT AND MARBLED PAPERS IN QAJAR
PERIOD (18-19 TH CENTURY) IN IRAN**

ROYA BAHADORI¹, NARGES PEDRAM², FARANAK BAHROLOLUMI¹

¹*Research Center for Conservation of Cultural Relics, Research Institute for Cultural Heritage & Tourism, Tehran, Iran, : R.bahadori@richt.ir, bfaranak@yahoo.com*

²*Codicological Laboratory, Tehran, Iran, nargespedram3@gmail.com*

Abstract- Prussian blue, as a modern pigment, was widely used in recent centuries. This work deals with studying of several Iranian historical paintings from 19th century for identification of used pigments in blue colors. Instrumental analyses and optical microscopy were used for this purpose and the results confirmed the presence of Prussian blue in all selected painted woods, illuminated Quran manuscript and marbled papers.

Keywords: Prussian blue, Painted wood, Quran manuscript, marbled paper, Instrumental analysis.

Introduction

Prussian blue, introduced in early 1700s, has been called the first of modern pigments. It was widely used in the past; after 1970, it has often been replaced as an artists' pigment by phthalocyanine blue. Prussian blue is a hydrated iron (III) hexacyanoferrate(II) complex ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$). It has also been found mixed with Naples yellow, yellow ochre, chrome yellow, and cadmium yellow to give green paint. Prussian blue mixed with bone black was used to produce intensely black shades. FTIR is the best method for identification of Prussian blue. The cyanide absorption band in the infrared spectrum at about 2080-2090 cm^{-1} is diagnostic that a color contains admixed Prussian blue (Berrie,1997:191).

Due to Iran's extensive relations with Europe during the Qajar period (18-19th century), this pigment has also been widely used as colorant in paintings, textiles, manuscripts and papers (Abbasi,2017:63; Ahmadi, 2005:345; Barkeshli, 2009:8). This pigment is known as European blue in Iran and it is very popular due to its high quality and coloring. Before that, blue pigments such as artificial ultramarine, indigo, smalt, azurite were used in Iran. The purpose of this study is to investigate of the widespread use of this pigment in Qajar period in Iran. The samples were collected of painted on wood, Quran manuscript and marbled papers. Samples of Quran manuscript and marbled papers selected from the library of the parliament and public and private libraries.

Methods

Identification of blue colors of painted on wood, illuminated Quran manuscript and marbled papers were done by means of non-invasive and/or non-destructive analytical techniques. Fourier- transform infrared spectroscopy equipped attenuated total reflectance (FTIR-ATR), polarized light microscopy

(PLM) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) were used in this study. The infrared spectra were recorded on Bruker Tensor 27 FTIR spectrometer (Ettlingen, Germany) equipped with ATR cell (ZnSe) and/or using KBr pellets technique. SEM-EDX was used for elemental microanalysis of the samples. A Tescan (Brno, Czech) scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray microanalysis system (Röntec) was used in this work.

Prussian Blue in Painted Woods

Prussian blue was identified on blue color of three painted woods which belong to Qajar period (1789-1925 A.D.). First painting belongs to Saghanfar Bizaki in Joybar, Mazandaran Province (north of Iran) (Fig. 1a). Second and third paintings were selected from the Shafiei Ardakani historic house in Shiraz, Fars Province (south of Iran) (Fig. 1b) and Birjandi historic house in Boroujerd, Lorestan Province (center of Iran) (Fig. 1c), respectively. Optical microscopic image of the sample of Saghanfar Bizaki showed isotropic particles which did not exhibit pleochroism, birefringence or extinction. (Fig. 2a). Prussian blue was identified by the characteristic band at 2093 cm^{-1} for green-blue color of Bizaki painting. Bands at $1102, 1082, 981, 634, 611\text{ cm}^{-1}$ were attributed to barite (BaSO_4) which was used as the ground layer (Fig. 2b). Also, EDX showed Fe and Ba were macro components (Fig. 2c).

Infrared spectra of blue samples of Shafiei Ardakani and Birjandi historic house, were also shown characteristic bands of cyanide in $2080\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$.



Fig. 1: Image of painting on wooden ceiling, (a) Saghanefar Bizaki in Joybar (north of Iran), (b) Shafiee Ardakani house in Shiraz (south of Iran), (c) Birjandi house in Brojerd (center of Iran), (19th century), sampling area is shown.

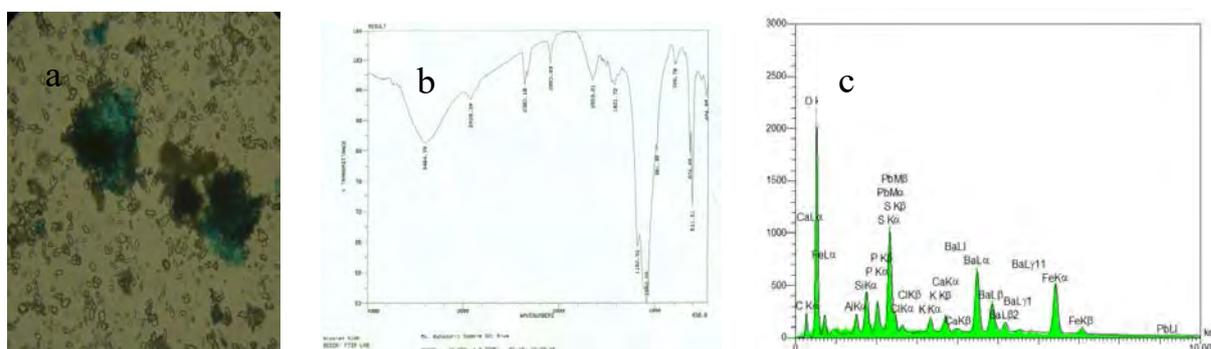


Fig. 2: (a) Optical microscopic image, 200x. (b) FTIR spectrum, (c) EDX spectrum of green-blue color used in Saghanefar Bizaki.

Prussian Blue in Illuminated Quran Manuscript

Prussian blue was identified on blue color of one illuminated Quran manuscript belonged to Qajar period (Fig. 3a). FTIR-ATR was used for identification of Prussian blue. ATR-FTIR is non-destructive and non-invasive method and was used for identification of artworks without sampling. Prussian blue was identified by the characteristic band at 2089 cm^{-1} (Fig. 3b).

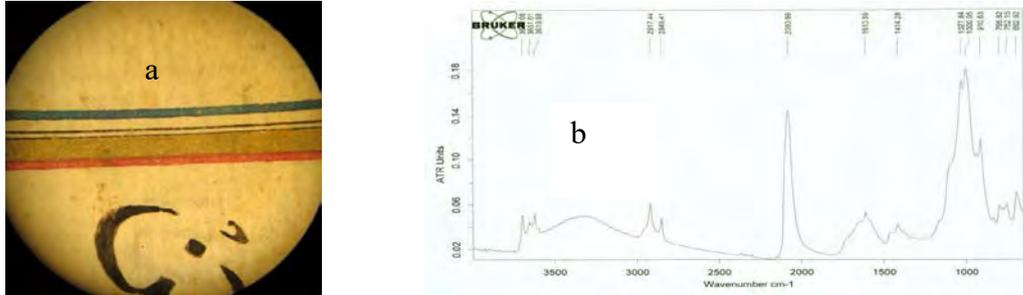


Fig. 3: (a) Illuminated Quran Manuscript with three colors, red, golden and blue in border line, (b) FTIR-ATR spectrum of blue color.

Prussian Blue in Marbled papers

Marbling is a paper decorating technique in which floating colors are transferred from the surface of a liquid to a sheet of paper. Though the origin of the craft is somewhat uncertain, earliest examples of the work can be traced to the East. The craft was popular in Iran and Turkey, as well, appearing on 16th century miniatures. This process was also known as “Ebru” or “Cloud Art”. Marbled paper was used as a border in textbook lining and border, the border of covers, for calligraphy and painting, as scrapbook paper, lacquer and lacquered boxes, and even in decorating the edges. This paper was also used in preparation of manuscripts (Wolfe, 1989). Heravy believes that this type of paper was created by the prevalence of cloud in Iranian painting in the late 9th or early 10th century AH (Heravy, 1990). Various paints and inks can be used, both water based and oil.

Four marbled papers were selected for identification of pigments used in blue and green colors (Fig. 4). All of marbled papers belonged to Qajar period (18-19th century). Prussian blue was identified in green and blue colors of four marbled papers. FTIR-ATR was used for identification of these blue colors and analyses were done without invasive sampling. Absorption band about 2090 cm^{-1} in FTIR-ATR spectra showed presence of Prussian blue in samples (Fig. 5).

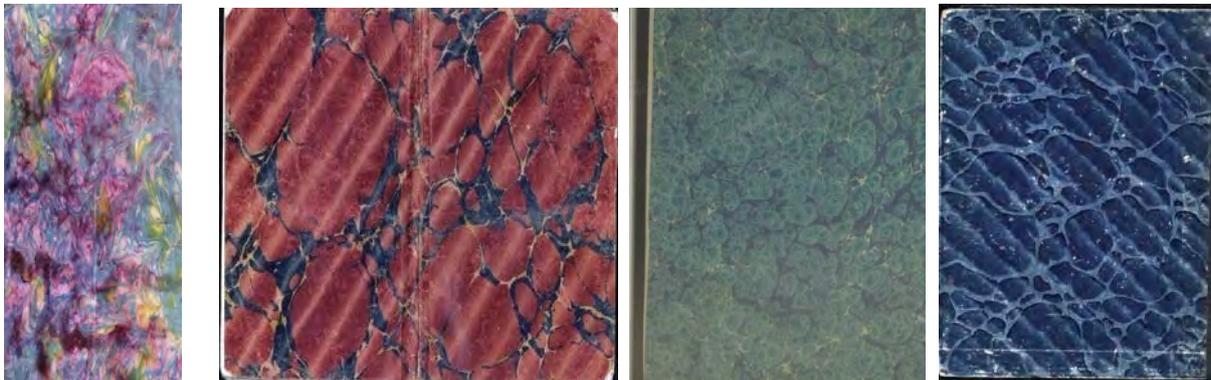


Fig. 4: Image of four marbled paper belonging to 19th century AD that blue and green colors were identified with non-destructive method.

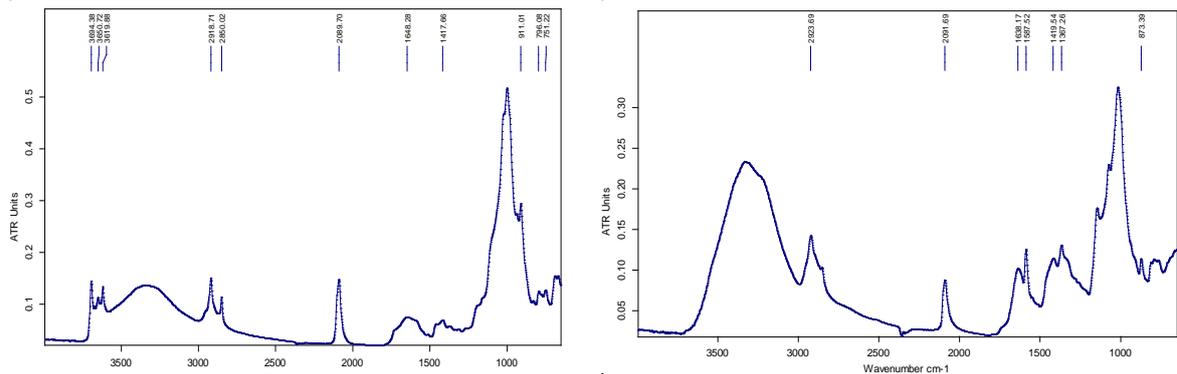


Fig.5: FTIR-ATR spectrum of two marbled papers that showed bands at 2089 and 2091 cm^{-1} for the presence of Prussian blue, other bands were belonged to cellulose in paper.

Conclusion

A number of Qajar paintings were selected for this project and the blue color of these painting was analyzed and identified by various methods like. FTIR-ATR, SEM-EDX and PLM. Prussian blue was identified on three blue samples of painted woods, an illuminated Quran manuscript, and four marbled papers used for the border in textbook lining. Due to the Prussian blue chemical structure, the best method for detecting this material is the FTIR method, which is the fastest and most convenient and easiest way to identify this material. FTIR-ATR as a non-destructive and non-invasive method, was used for identification of artworks without sampling. The results showed that there was no restriction on the use of this material and it was used as a pigment in different types of paintings. This indicates that there were a great deal of interactions with the West and in addition to its ease of use and high color strength, this pigment was one of the important points in its widespread use in Qajar period.

References

- Abbasi, J., Bahadori, R., Bozorgmehr M.A., Beheshti, S.I., Bahrololoumi, F., (2017) Identification of Materials and Pigments Used in Mural Painting of Rahim Abad Historic Garden & Mansion in Birjand, Journal of Research on Archeometry, Vol.2, No.2, Semi-Annual, 63-76.
- Ahmadi, S., Shokouhi, F., Oliayi, P., Lamehi-Rachti, M., & Rahighi, J. (2005). Characterisation of the Wall Painting Pigments of Baghcheh Joogh Castle by PIXE. International Journal of PIXE, 15(03n04), 345-350.
- Barkeshli, M. (2009). Historical and scientific analysis of Iranian illuminated manuscripts and miniature paintings". Golestan-e Honar, Vol: 5, Issue: 2 (16), pp8-22 (in Persian).
- Berrie, B.H. (1997) Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics - National Gallery of Art and Oxford University Press: Washington, DC, Oxford, vol3, pp 191-200.
- Heravy, N. (1993). Book Making in Islamic Civilization. "Vocabulary system of vocabulary" Mashhad: Astan Quds Razavi, Islamic Research Foundation, pp206, (in Persian).
- Wolfe, R.J. (1990) Marbled paper, University of Pennsylvania press, pp56.

DIE WISSENSCHAFTLICHE UNTERSUCHUNG VON IRANISCHEN SPHÄRO-KONISCHEN GEFÄSSEN BEKANNT ALS FUQQA

FARANAK BAHROLOLOUMI¹, LEILA KHAMMOUSHI², SEYED IRAJ BEHESHTI³

1) *Forschungszentrum für Konservierung und Restaurierung (ICHTO), bfaranak@yahoo.com*

2) *Nationalmuseum von Iran*

Einleitung

Gefäße, die in manchen islamischen Ländern auch als Fuqqa bekannt sind, bilden eine weit verbreitete Klasse von keramischen (und selten aus Glass geformten) archäologischen Fundobjekten in östlichen und westlichen Ländern. Diese Objekte haben alle folgende Besonderheiten: Der oben halbkugelförmigen, unten in eine kanonische Spitze endende Körper ohne Standfläche mit sehr enger Öffnung von einigen Millimetern Durchmesser und eine Wandstärke von einige Zentimeter. Sie sind in zahlreichen Orten im Iran, Irak, Zentral Asien bis nach Afrika, Syrien, Palästina und sogar in einigen westlichen Fundorten gefunden worden (Ghouchani 1992, Savage-Smith 1997, Francois 1999, Galiyeva 2001). Auch in Europa sind diese Gefäße in verschiedenen archäologischen Fundorten zutage gekommen und in Museen ausgestellt (Stănică, 2016; Ettinghausen, 1965).

Über die Verwendung dieser Gefäße wurden zahlreiche Publikationen und Theorien verfasst, unter anderem die medizinische und pharmazeutische Anwendung, Transport von Pulvern oder Flüssigkeiten einschließlich Rosenwasser und Quecksilber, Handgranaten und griechische Feuerwaffen, Turbinen, Behälter für alkoholische und alkoholfreie Getränke (Pradines, 2016; Ettinghausen, 1965).

Es wurden auch Laboruntersuchungen zum Inhalt dieser Behälter durchgeführt. Beispielsweise wurde in einer aus Bulgar in der Republik Tatarstan erhaltenen Probe durch Röntgenfluoreszenz und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass der Inhalt des Behälters aus Adiponsäure und Retinderivaten, eine Art polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff, besteht. Dies bedeutet, dass die Sedimente ein Harz sind, das von einem Nadelbaum stammt und medizinisch genutzt werden kann (Pozhidaev, et al. 2017).

In einer umfangreichen Untersuchung wird von M. Mercier die These vertreten, es handle sich um Granaten, in einer früheren Phase um Brandgranaten mit flüssigem Naft (Erdöl) und in einer späteren um Sprenggranaten mit Schießpulver. Mercier stützt sich dabei hauptsächlich auf chemische Analysen der Inhaltsstoffe. So wurde bereits bei einem bei der französischen Besetzung Ägyptens 1798 in Alexandrien gefundenen Exemplar der Inhalt als gealtertes Pulver angesehen. Mercier ließ weitere Proben untersuchen und fand heraus, dass nitrathaltige Stoffe in Proben vorhanden waren, was auf Salpeter hindeutete (Thomann, 2002).

Im Iran wurden in fast allen islamischen Funden (1000 - 1600 AD) Gefäße dieser Art belegt, unter anderem in Rey im Zentral-Iran und in Nishabour und Gorgan in Nordost-Iran. Es wurde aber bisher keine Untersuchung zu deren Inhalten durchgeführt. Aufgrund der auf den Gefäßen geschriebenen Gedichte wird dieser Verdacht verstärkt, dass solche Gefäße für Getränke (mit Kohlensäure versetzt?) verwendet wurden. Es handelte sich dabei um Trinkbehälter für Fuqqa, ein bierähnliches Getränk (alkoholisch oder alkoholfrei), die mit sehr engen Öffnungen versehen sind (Ghochani, adle, 2000). Die Frage ist nun, ob in diesen Behältern irgendwelche Getränke oder andere Substanzen (z.B. Quecksilber oder pharmazeutische Materialien) aufbewahrt wurden.

Analytische Methoden und Ergebnisse

In Nationalmuseum von Iran werden viele dieser Fuqqas aufbewahrt (Abb. 1), in einigen von ihnen hat man Restmaterialien festgestellt.

Abb. 1: Die sphäro konischen Gefäße (Fuqqa) im Nationalmuseum von Iran



Dabei wurden Proben aus 6 Gefäßen mit verschiedenen Methoden untersucht. Die verwendeten Analysemethoden sind: PLM (BK-POL1), PLM (James Swift), FTIR (Tensor 27, Brucker), handheld XRF (Spectro).

Durch die PLM Untersuchung der zwei Gefäße sind Überreste von Insekten in den mikroskopischen Aufnahmen zu erkennen (Abb 2). Es handelt sich dabei um die verschiedenen Insektenarten, unter anderem Weizen- und Gerstenkäfer (*Carabidae, Coleopte*), Zabrustenebrioides und Reiskäfer (Rice Weevil, *Sitophilus oryzae*). Infolgedessen handelt es sich bei den Inhalten wahrscheinlich um die Nahrungsprodukte aus Getreide und Reis. Das Vorhandensein von Reiskäfern unter diesen Insekten erhöht auch die Vermutung, dass manche dieser Getränke aus Reis hergestellt wurde.

Abb. 2: Insektenreste in einem Gefäß



X40



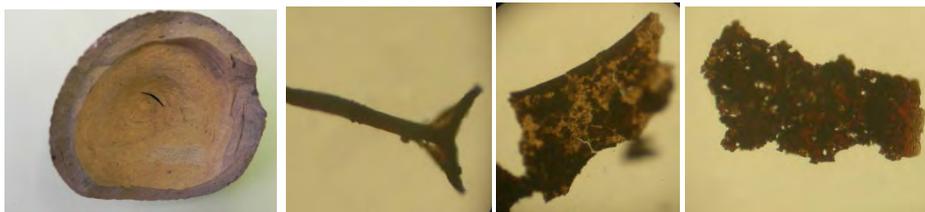
X10



RICE WEEVIL
(SITOPHILUS ORYZAE)

In einem anderen Fuqqa wurden Substanzen wie orangefarbene Sedimente festgestellt. Die PLM-Bilder zeigen Getreideschalengewebe und Pflanzenreste (Abb. 3).

Abb. 3: Fragment eines Fuqqa und die PLM Bilder von Sediment in einem Fuqqa (x40)



Obwohl es nicht möglich ist, die Pflanzenarten zu bestimmen, können die anderen Substanzen aber zweifellos nicht für militärische Zwecke (z. B. Blei, Arsen, Nitrat), Kosmetika oder Arzneimittel (z. B. Öle oder Quecksilber) im Gefäße vorhanden sein.

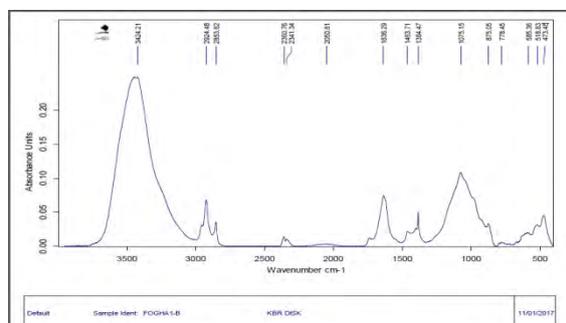
In 2 anderen Fuqqas wurden organische Substanzen festgestellt. Aus den PLM Bildern können jedoch die Substanzen nicht identifiziert werden. Die Ergebnisse der RFA zeigen, dass keine Elemente in Fuqqas zu detektieren sind, welche einer bestimmten anorganischen Verbindung zugeordnet werden können (Tab. 1, 2).

Element	Cl	S	P	K	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	Si
ppm	21938	4328	6007	62726	2775	3	4369	17299	1004	86043

Element	Cl	Na	S	P	K	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	Si
ppm	7696	231	342	6127	65433	3987	27	5432	19876	1025	7602

Die Ergebnisse der FTIR Analyse zeigen, dass die Sedimente organische Substanzen beinhalten (Abb. 4).

Abb. 4: FTIR Spektrum mit Banden bei 3242, 2924, 2835 1636 und 1463 cm^{-1} : organische Substanzen und Hydrocarbon

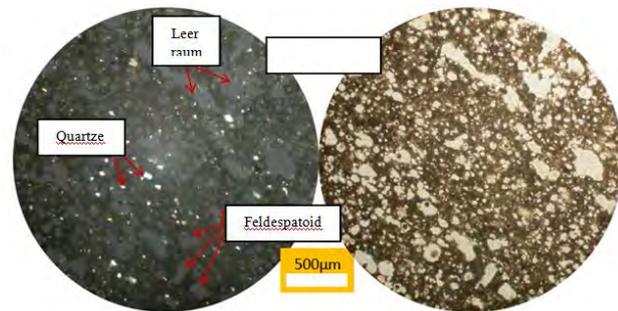


Eines der wichtigsten Merkmale der sphäro-konischen Gefäße ist die ungewöhnliche Wanddicke und die geringe Porosität von Fuqqas. Normalerweise kühlen Tongefäße mit einem Prozentsatz an Porosität und Permeabilität die darin enthaltenen Flüssigkeiten. Studien an Fuqqa-Gefäßen haben jedoch gezeigt, dass diese keramische Ware eine niedrige Porosität aufweist (weniger als 1%) (Garavand et al. 2017). Eine niedrige Porosität mit der hohen Wanddicken ist jedoch eine Barriere für die Flüssigkeitspermeabilität. Diese physikalischen Eigenschaften könnten Ursache für die Gasproduktion in Flüssigkeiten gewesen sein.

Um die o.g. Vermutungen zu beweisen, sind insgesamt 6 Dünnschliffe der Scherben petrographisch-mineralogisch untersucht worden. Die Ergebnissen der petrographischen Studien zeigen folgende

Bestandteile: Feldspat, Quarz, Eisenoxid, Feldspatoide (als Flux) und Glimmer und Textur (Fabrick): feinkörniger und homogener Schlick (Abb. 5).

Abb. 5: Dünnschliffaufnahme von einer Fuqqascherbe mit gekreuztem Polarisator aufgenommen (links). In den Fotos sind Quarz Mineralien und Feldspatoide zu sehen. (Vergrößerung:4x)



Zusammenfassung

Aufgrund der Ergebnisse kann der Schluss gezogen werden, dass zumindest die hier untersuchten Exemplare des iranischen Nationalmuseums Getränke oder Getreideextrakte enthalten. Um dieses Ergebnis auf eine Region oder einen Zeitraum zu verallgemeinern, sollten natürlich mehr Proben untersucht werden, die in zukünftigen Studien mitberücksichtigt werden. Darüber hinaus sollten andere Methoden wie Chromatographie oder GC-MS verwendet werden, um die genaue Art des Inhalts zu bestimmen.

Die mikroskopischen Untersuchungen sowie die Analyse der 6 Gefäße im Nationalmuseum zeigen, dass die Überreste wahrscheinlich organische Substanzen zur Getränkegewinnung aus Getreide sind. In diesen Proben sind keine Hinweise, dass solche Behälter für die Aufbewahrung von kosmetischen, medizinischen oder militärischen Substanzen vorgesehen waren. Wie im Untersuchungsbericht zu entnehmen ist, sind die Hauptbestandteile der Gefäße selbst aus Quarz und Feldspatoid (15 bis 30%). Die Feldspatoid-Mineralien wirken als Flussmittel (Flux).

Literatur:

- Ettinghausen R. 1965. The Uses of Sphero-Conical Vessels in the Muslim East. *Journal of Near Eastern Studies* 24 (3), 218-229.
- François V. 1999. Céramiques médiévales à Alexandrie: contribution à l'histoire économique de la ville. *Études alexandrines* 2. Cairo: Institut Français d' Archéologie Orientale.
- Galiyeva Z. S. 2001. Sferokonicheskiye sosudy Sredney Azii: k voprosu o tipologii i khronologii. In T. Alpatkina, S. Boelov, O. nevatkina and T. Mkrtichev (eds.), *Srednyaya Aziya. Istoriya. Arkheologiya. Kul'tura: mat-ly konferentsii, posvyashchennoy 50-letiyu nauchnoy deyatel'nosti*.
- Garavand, M. et al., 2017, The Medallion (Spherical) Shape Vessels of Islamic Period Known as Fogha Jars from the Morphological Point of View, *Ir Cons Sci J.* 1(1): 39-47.
- Ghouchani A. and Adle C. 1992. A Sphero-Conical Vessel as Fuqqâ'a or a Gourd for "Beer". *Muqarnas: An Annual on the Visual Cultures of the Islamic World* 9, 72-92.
- Pozhidaev, V. et al, 2017, Identification of the Residue in the Bolgar Medieval Sphericonical Vessel by Gas Chromatography- Mass Spectrometry, *Archaeometry*, 59, 6, 1095-1104.
- Pradines, S., 2016, The sphaero conical vessel, *JIA* 3,2, 153-162.
- Savage-Smith E. 1997. Sphero-Conical Vessels: A Typology of Forms and Functions. In E. Savage-Smith and F. Maddison (eds). *Science, Tools and Magic, Part II: Mundane Worlds (The Nasser D. Khalili Collection of Islamic Art 12)*, Oxford: Oxford University Press, 324-337.
- Stănică, Aurel-Daniel and Bartłomiej Szymon Szmoniewski, 2016, The sphero-conical vessels from the Lower Danube in the light of new discoveries from Isaccea, Tulcea county, Romania, *Sprawozdania Archeologiczne* 68.
- Thomann, J, 2002, Feuerwaffen im islamischen Mittelalter, *ASMZ*, 168, 14-16.

Titelbild

Prachteinband zum Reichenauer Evangeliar (BSB Clm 4454#Einband), der Anfang des 11. Jh. in Reichenau oder Regensburg von einem unbekanntem Goldschmied geschaffen wurde. Der Auftraggeber ist unbekannt. Der von Kaiser Heinrich dem II. dem Bamberger Dom geschenkte Einband weist außergewöhnliche, blütenförmige Gebilde auf, die in dieser Art bisher an anderen Goldschmiedeobjekten unbekannt sind. © Bayerische Staatsbibliothek/T. Allscher.