

# **Archäometrie und Denkmalpflege 2023**

Sabine Klein, Christoph Berthold,  
Daniel Berger, Ernst Pernicka (Hrsg.)

Jahrestagung an den  
Reiss-Engelhorn-Museen, Mannheim

28. März bis 01. April 2023



# **Archäometrie und Denkmalpflege 2023**

## **Jahrestagung**

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

## **Veranstalter**

Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie  
Mannheim (CEZA)

## **Wissenschaftliches Komitee**

Sabine Klein, Johannes Tintner-Olifiers, Ina Reiche,  
Christoph Berthold, Sonja Behrendt  
(GNAA - Gesellschaft für Naturwissenschaftliche Archäologie  
ARCHAEOLOGIE e.V.)

Andreas Kronz, Katrin Westner  
(Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege der DMG)

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

Mit freundlicher Unterstützung von:

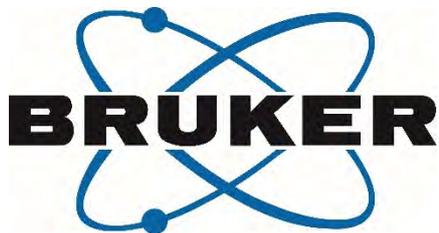


**rem**  
Reiss-Engelhorn-Museen



**GNAA**

Gesellschaft für Naturwissenschaftliche  
Archäologie ARCHAEOMETRIE e.V.



 **Metrohm**

# Inhaltsverzeichnis

Programm	3
Allgemeine Themen und Methoden	15
Biomaterialien	29
Pigmente und Malerei	49
Metallurgie	65
Keramik und Ton	89
Glas und Glasuren	93
Gestein	107
Konservierung	111
Posterbeiträge	121
Autorenschaft	137



**Jahrestagung  
Archäometrie und Denkmalpflege 2023  
28. März bis 01. April 2023**

## **Programm**

## Dienstag, 28. März 2023

17.00 – 20:00 **Vorabendtreffen/Icebreaker** im Foyer Museum Zeughaus  
**Registrierung** im Tagungsbüro

## Mittwoch, 29. März 2023

ab 08:00 **Registrierung** im Tagungsbüro  
09:00 **Eröffnung der Tagung und Begrüßung**

### Themenbereich: Allgemeine Themen und Methoden

- 09:30 Nickel, K. G.<sup>1</sup> und Schmidt, P.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>CCA-BW Universität Tübingen, <sup>2</sup>Universität Tübingen  
*Zur Bedeutung mechanischer Kennwerte für die Interpretation steinzeitlicher Arbeitsprozesse*
- 09:50 Heckert, M.<sup>1</sup>, Hoblyn, S.<sup>2</sup>, Schuleri, R. C. und Enghardt, S.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universität Dresden, <sup>2</sup>Kunstgutanalytik Leipzig  
*Zerstörungsfreie Mörtelanalytik mit Multi-Energie-Computertomographie*
- 10:20 Wagner, S.<sup>1</sup>, Köchler, R.<sup>1</sup>, Zerobin, B.<sup>1</sup>, Degenhart, G.<sup>1</sup>, Tropper, P.<sup>1</sup>, Goldenberg, G.<sup>1</sup>, Barth-Scalmani, G.<sup>1</sup>, Weißkopf, K.<sup>2</sup>, Zeindl, G.<sup>3</sup> und Ungerank, W.<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Universität Innsbruck, <sup>2</sup>Hochgebirgs-Naturpark Zillertaler Alpen, <sup>3</sup>Landesarchiv Tirol, <sup>4</sup>Mineraliensammler, Aschau im Zillertal  
*Moderne Qualitätskontrolle von Granat mittels Mikro-Röntgenfluoreszenz und Mikro-Computertomographie*
- 10:30 Rose, T.<sup>1,2</sup>, Klein, S.<sup>2,3,4</sup>, Westner, K. J.<sup>2</sup> and Hsu, Y. K.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Universität Frankfurt, <sup>2</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>3</sup>Universität Bochum, <sup>4</sup>FIERCE, Universität Frankfurt  
*Towards a community standard for lead isotope data: Current state and lessons learned*
- 10:50 **Kaffeepause**
- 11:20 Friedrich, R.<sup>1</sup>, Massy, K.<sup>2</sup> and Stockhammer, P.<sup>2,3,4</sup>  
<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>LM Universität München, <sup>3</sup>Max Planck Harvard Research Center for the Archaeoscience of the Ancient Mediterranean, <sup>4</sup>Max Planck Institute for Evolutionary Anthropology, Leipzig  
*Calibration of <sup>14</sup>C dates using biological kinship*

## Themenbereich: Biomaterialien

- 11:40 Rosendahl, W.<sup>1</sup>, Döppes, D.<sup>1</sup>, Friedrich, R.<sup>2</sup>, Knipper, C.<sup>2</sup>, Lindauer, S.<sup>2</sup> und Hofreiter, M.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Reiss-Engelhorn-Museen Mannheim, <sup>2</sup>CEZA Mannheim, <sup>3</sup>Max-Planck-Institut for Evolutionary Anthropology Leipzig  
*Eiszeitfenster Oberrheingraben – Forschungen in einem bedeutenden pleistozänen Klima- und Umweltarchiv*
- 12:00 Reiche, I.<sup>1,2</sup>, Müller, K.<sup>3</sup>, Lemasson, Q.<sup>1,5</sup>, Pichon, L.<sup>1,5</sup> und Wehrberger, K.<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>New AGLAE CNRS/C2RMF Paris, <sup>2</sup>IRCP UMR Paris, <sup>3</sup>IPANEMA USR 3461 CNRS Saint Aubin, <sup>4</sup>Museum Ulm, <sup>5</sup>C2RMF Paris  
*Nicht-invasive Ionenstrahlanalyse des Löwenmenschen aus Mammutelfenbein aus der Schwäbischen Alb*
- 12:20 Schmitt, K. E.<sup>1</sup>, Schmidt, C.<sup>2</sup>, Schöne, B. R.<sup>1</sup> und Lindauer, S.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Universität Mainz, <sup>2</sup>Universität Tübingen, <sup>3</sup>CEZA Mannheim  
*Terrestrische und aquatische Schnecken aus dem Sultanat Oman: Isotopengeochemisch untersucht!*
- 12:40 **Mittagspause**
- 14:00 Reetz, K.<sup>1</sup>, Friedrich, R.<sup>2</sup>, Birk, J. J.<sup>3</sup>, Rosendahl, W.<sup>4</sup> and Fiedler, S.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universität Mainz, <sup>2</sup>CEZA Mannheim, <sup>3</sup>Reiss-Engelhorn-Museen Mannheim  
*Compound-specific radiocarbon dating as key to the past*
- 14:20 Janzen, G.<sup>1</sup>, Spross, M.<sup>2</sup> and Fiedler, S.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universität Mainz, <sup>2</sup>CEZA Mannheim  
*Development of Laboratory Work Guidelines for Organic Residue Analysis*
- 14:40 Scherer, S.<sup>1</sup>, Höpfer, B.<sup>2</sup>, Knopf, T.<sup>3</sup>, Scholten, T.<sup>4</sup> und Kühn, P.<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>Universität Mainz, <sup>2</sup>Kantonsarchäologie Aargau, <sup>3</sup>Keltenmuseum Hochdorf, <sup>4</sup>Universität Tübingen  
*Chronostratigraphische Entschlüsselung von Kolluvien zur Rekonstruktion mittelbronzezeitlicher Landnutzung in SW-Deutschland*
- 15:00 Fuchs, R.<sup>1</sup>, Ferreira, E. S. B.<sup>1</sup> und Cammarosano, M.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>CICS Technische Hochschule Köln, <sup>2</sup>Universität Oriente in Neapel  
*Römische Wachstafeln aus Pompeji – Geschichte – Herstellung – Analysen*
- 15:20 Schmidt, P.<sup>1</sup>, Berthold, C.<sup>2</sup>, Koch, T. J.<sup>1,3</sup>, Lauxmann, F.<sup>1,2</sup> and Nickel, K. G.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Universität Tübingen, <sup>2</sup>CCA-BW Universität Tübingen, <sup>3</sup>Université Côte d'Azur, CNRS, Nice  
*Tar cooking or not? Birch tar as first glue of humans and its optimization*

15:40 **Kurzpräsentation der Poster**

16:30 **Posterschau und Kaffeepause**

19:00 **Öffentlicher Abendvortrag im Anna-Reiß-Saal**

Dr. Klaus Wirth, Reiss-Engelhorn-Museen

*Einblicke in eine reiche Kulturlandschaft: Archäologie in und um Mannheim*

## Donnerstag, 30. März 2023

### Themenbereich: Pigmente und Malerei

- 09:00      Gröschner, V.<sup>1</sup>, Heide, G.<sup>2</sup> und Mrozik, M.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Ingenieurbüro für Denkmalpflege Rudolstadt, <sup>2</sup>TU Bergakademie Freiberg  
*Ocker, ein Pigment der Erdfarben-Produktion in Ost- und Südthüringen*
- 09:20      Ranquet, O.<sup>1,2</sup>, Dietemann, P.<sup>3</sup>, Bonaduce, I.<sup>2</sup>, Duce, C.<sup>2</sup> und Willenbacher, N.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Karlsruher Institut für Technologie, <sup>2</sup>Universität Pisa, <sup>3</sup>Doerner Institut München  
*Eigenschaften von mit Eigelb modifizierten Ölfarben mit verschiedenen Mikrostrukturen*
- 09:40      Herm, C.<sup>1</sup>, Mrozik, M.<sup>2</sup>, Heide, G.<sup>2</sup> und Hennig, C.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Hochschule für Bildende Künste Dresden, <sup>2</sup>TU Bergakademie Freiberg, <sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility Grenoble  
*Pigmente der Wandgestaltung in der Wohnung von Adolf Meyer in Weimar durch Oskar Schlemmer und Werner Gilles von 1922/23*
- 10:00      Mrozik, M.<sup>1</sup>, Gröschner, V.<sup>2</sup>, Heide, G.<sup>1</sup> und Hennig, C.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>TU Bergakademie Freiberg, <sup>2</sup>Ingenieurbüro für Denkmalpflege Rudolstadt, <sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility Grenoble  
*Pigmente der expressionistischen Wandbilder von Ernst Müller-Gräfe im Lindenau-Museum Altenburg*
- 10:20      Schüch, M.<sup>1</sup>, Krekel, C.<sup>2</sup> und Eggert, G.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Städtischen Museen Freiburg, <sup>2</sup>Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart  
*Die Wirkungsweise von Glühwachs in der Feuervergoldungspraxis*
- 10:40      **Kaffeepause und Posterschau**

## Themenbereich: Metallurgie

- 11:10 Numrich, M.<sup>1,2</sup>, Schwall, C.<sup>3</sup>, Lockhoff, N.<sup>1,4</sup>, Nikolentzos, K.<sup>5</sup>, Konstantinidi-Syvridi<sup>5</sup>, Cultraro, M.<sup>6</sup>, Horejs, B.<sup>7</sup> und Pernicka, E.<sup>1,2,8</sup>  
<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Universität Heidelberg, <sup>3</sup>Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz, <sup>4</sup>Universität Göttingen, <sup>5</sup>Archäologisches Nationalmuseum Athen, <sup>6</sup>Consiglio Nazionale delle Ricerche Catania, <sup>7</sup>Österreichische Akademie der Wissenschaften Wien, <sup>8</sup>Universität Tübingen  
*Untersuchungen mittels mobiler Laserablation und ICP-MS an Goldobjekten aus Troia und Poliochni*
- 11:30 Westner, K.<sup>1</sup>, Klein, S.<sup>1,2,3</sup>, Gassmann, G.<sup>4</sup>, Schäfer, A.<sup>5</sup> and Welk, E.<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>2</sup>Universität Bochum, <sup>3</sup>FIERCE, Universität Frankfurt, <sup>4</sup>ARGUs Tübingen, <sup>5</sup>Universität Bamberg  
*Pre-Columbian gold and copper in Costa Rica: First results from a transdisciplinary research project*
- 11:50 Krause, P.<sup>1</sup>, Klein, S.<sup>1,2,3</sup>, Domergue, C.<sup>4</sup>, Berthold, C.<sup>5</sup> and Jöns, N.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>2</sup>Universität Bochum, <sup>3</sup>FIERCE, Universität Frankfurt, <sup>4</sup>TRACES, Université Toulouse-Jean Jaurès, <sup>5</sup>CCA-BW Universität Tübingen  
*Litharge from the Spanish Sierra Morena – a geochemical and mineralogical investigation*
- 12:10 Nezafati, N.<sup>1</sup>, Pernicka, E.<sup>2,3</sup>, Helwing, B.<sup>4</sup> and Hessari, M.<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>2</sup>CEZA Mannheim, <sup>3</sup>Universität Tübingen, <sup>4</sup>Universität Sydney, <sup>5</sup>Iranian Center for Archaeological Research, ICHTTO, Teheran  
*Polymetallic Ore and the simultaneous Ag-Cu Production in the Late Chalcolithic-Early Bronze Age of Central Iran*
- 12:30 Cornelis, B.<sup>1</sup>, Wittke, A.<sup>1</sup>, Neumann, D.<sup>2</sup> and Berger, D.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Landesmuseum Hannover  
*Swords of the North: First results of the geochemical characterization of Bronze Age Blades of Sögel-Wohlde*
- 12:50 **Mittagspause**
- 14:00 Höpfer, B.<sup>1</sup>, Lutz, J.<sup>2</sup>, Krutter, S.<sup>3</sup>, Scherer, S.<sup>4</sup>, Kühn, P.<sup>5</sup>, Scholten, T.<sup>5</sup> und Knopf, T.<sup>5,6</sup>  
<sup>1</sup>Kantonsarchäologie Aargau, <sup>2</sup>CEZA Mannheim, <sup>3</sup>Museum Burg Golling, <sup>4</sup>Universität Mainz, <sup>5</sup>Universität Tübingen, <sup>6</sup>Keltenmuseum Hochdorf  
*Mitterbergkupfer am Bodensee: Fernhandel in der mittleren Bronzezeit*
- 14:20 Oettel, L.<sup>1</sup>, Eß, L. M.<sup>2</sup>, Schipflinger, F.<sup>1</sup>, Degenhart, G.<sup>3</sup>, Tropper, P.<sup>1</sup> und Trebsche, P.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Petrographie; Universität Innsbruck, <sup>2</sup>Institut für Archäologien; Universität Innsbruck, <sup>3</sup>Core Facility; Medizinische Universität Innsbruck  
*Mikro-ct Untersuchungen an Schlacken aus dem prähistorischen Fundplatz in Kundl*

- 14:40 Müller, R.<sup>1</sup>, Klein, S.<sup>2,3,4</sup> and Reid, J. H.<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>SPAU GmbH, <sup>2</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>3</sup>Universität Bochum, <sup>4</sup>FIERCE, Universität Frankfurt,  
<sup>5</sup>Trimontium Trust Melrose  
*Application possibilities of lead isotope analyses in archaeology*
- 15:00 Frenken, M.<sup>1</sup>, Schwab, R.<sup>2</sup>, Amicone, S.<sup>1</sup>, Berthold, C.<sup>1</sup>, Wirth, K.<sup>3</sup>, Meghna, D.<sup>4</sup>,  
Rehren, T.<sup>4</sup> und Greiff, S.<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>CCA-BW Universität Tübingen, <sup>2</sup>Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz, <sup>3</sup>Reiss-Engelhorn-Museen  
Mannheim, <sup>4</sup>The Cyprus Institute, Science and Technology in Archaeology and Culture Research Centre  
(STARC), <sup>5</sup>Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters, Universität Tübingen  
*Alchemie in Mannheim? Technische Keramik des 18. Jahrhunderts*
- 15:20 **Kaffeepause und Posterschau**

## Themenbereich: Keramik und Ton

- 15:50 Diesch, A. K.<sup>1</sup> und Wilke, D.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Universität Bamberg, <sup>2</sup>Dr. Wilke Management & Consulting GmbH  
*Die Lehrsammlung Otto Stamm im Archäologischen Museum der Stadt Frankfurt am Main*
- 16:10 Polat, A.<sup>1</sup>, Berthold, C.<sup>1</sup>, Amicone, S.<sup>1</sup>, Werther, L.<sup>2</sup>, Dézsi, A.<sup>3</sup> and Bollacher, C.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>CCA-BW Universität Tübingen, <sup>2</sup>Universität Tübingen, <sup>3</sup>Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg  
*Lost places, lost memories? Shale oil production along the Swabian Alb during the Nazi regime*
- 16:30–17:30 **Gemeinsame Mitgliederversammlung der Arbeitskreise der GDCh**  
Florian-Waldeck-Saal
- 16:30–17:30 **Mitgliederversammlung der GNAA und der DMG**  
Anna-Reiß-Saal
- 19:00 **Gesellschaftsabend im Eichbaum Brauhaus Mannheim**

**Freitag, 31. März 2023**

**Themenbereich: Glas und Glasuren**

- 09:20      Mecking, O.<sup>1</sup>, Schüler, T.<sup>1</sup>, Spazier, I.<sup>1</sup> und Diethard, W.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Weimar  
*Die Herkunft des Glases und die Entwicklung der Glasrezepturen in Mitteleuropa vom 8. bis ins 10. Jhd.*
- 09:40      Greiff, S.<sup>1</sup>, Burkhard, L.<sup>2</sup> und Rumo, A.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Universität Tübingen, <sup>2</sup>Stadt Zürich, Amt für Städtebau, Archäologie & Denkmalpflege  
*Zeugnisse der frühmittelalterlichen Pigmentherstellung für Opakgläser aus Zürich*
- 10:00      Kronz, A.<sup>1</sup>, Gätjen, J.<sup>1</sup>, Kielmann, D.<sup>2</sup>, Jakobs, D.<sup>2</sup>, Parello, D.<sup>3</sup>, Jenisch, B.<sup>4</sup> und Kriszt, S.<sup>5</sup>  
<sup>1</sup>Universität Göttingen, <sup>2</sup>Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg Esslingen, <sup>3</sup>Corpus Vitrearum Deutschland Freiburg, <sup>4</sup>Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg Freiburg, <sup>5</sup>Universität Heidelberg  
*Karolingerzeitliches Glas der Klöster Reichenau und Corvey - Neue Analysen, neue Erkenntnisse*
- 10:20      Tenschert, R.<sup>1</sup> und Bellendorf, P.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Universität Bamberg  
*Schlieren, Streifen, Schatten - ndt-Verfahren zur Charakterisierung historischer Fensterscheiben*
- 10:40      **Kaffeepause**

## Themenbereich: Gestein

11:20 Tropper, P.<sup>1</sup> und Albertus, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universität Innsbruck

*Experimentelle Untersuchung der Pyrometamorphose von Quarzphylliten*

11:40 Zöldöldi, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

*Untersuchungen an Lapislazuli Amuletten aus der Ägyptischer Sammlung in Budapest*

12:00 Al-Bashaireh, K. S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Yarmuk-Universität Irbid, <sup>2</sup>CEZA Mannheim

*Archaeometric investigating of the chronology and cement materials production technology of churches from Umm el-Jimal, Jordan: Southwest church as case-study*

12:20 **Mittagspause**

## Themenbereich: Konservierung

- 14:00 Eggert, G.<sup>1</sup> und Schütze, A.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, <sup>2</sup>Universität des Saarlandes  
*Zwei auf einen Streich: Klimatisierung und Schadstoffabsorption in Vitrinen durch gesättigte Salzlösungen*
- 14:20 Heide, G.<sup>1</sup> und Herm, C.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>TU Bergakademie Freiberg, <sup>2</sup>Hochschule für Bildende Künste Dresden  
*Ausbildung von Ferrihydrit auf einer historischen Fahrt aus der Roten Grube in Freiberg*
- 14:40 Ferreira, E. S. B.<sup>1</sup>, Michel, R.<sup>1</sup>, Waentig, F.<sup>1</sup>, Fischer, B.<sup>2</sup>, Liesen, P.<sup>2</sup> and Hofmann, V.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>CICS Cologne Institute for Conservation Science, TH Köln, <sup>2</sup>Museum für Stadt und Industriegeschichte (MUSIT) Troisdorf, <sup>3</sup>Verein Kunststoff-Museum Troisdorf e.V.  
*Polyvinylchloride in Built Heritage. Polymer and additive composition of historical PVC windows*
- 15:20 **Posterprämierung und Schlusswort**
- 16:00 **Ende der Tagung**

## Samstag, 01. April 2023

- ab 09:00 **Exkursion**  
Fahrt nach Lorsch und fachliche Führung durch das UNESCO Welterbe Kloster Lorsch und Freilichtlabor Lauresham

## Posterpräsentationen

Knaf, A.<sup>1,2</sup>, MacDonald, G.<sup>2</sup>, Knott, E.<sup>3</sup>, Hark, R. R.<sup>2</sup> and Lassen, A. W.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Yale University West Haven, <sup>3</sup>Babylonian Collection, Yale University New Haven

*Geochemical characterization of Mesopotamian seals by pXRF, pRaman and pLIBS: A comparative study*

Materlik, J.<sup>1</sup> und Jeberien, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin

*Mächtige Hülle fragiler Kern: Untersuchungen eines Korrosionsphänomens an römischen Eisenerfakten aus dem Fundraum Kalkriese Osnabrück*

Bente, K.<sup>1,2</sup>, Berthold, C.<sup>1</sup>, Kupka, T.<sup>3</sup>, Beirau, T.<sup>4</sup>, Wrzalik, R.<sup>5</sup>, Wirth, R.<sup>6</sup>, Schreiber, A.<sup>6</sup>, Hölzig, H.<sup>7</sup>, Keilholz, S.<sup>8</sup>, Günther, A.<sup>9</sup>, Gerdes, A.<sup>10</sup> and König, A.<sup>8</sup>

<sup>1</sup>CCA-BW Universität Tübingen, <sup>2</sup>Universität Leipzig, <sup>3</sup>University Opole, Poland, <sup>4</sup>Universität Halle, <sup>5</sup>University Silesia, Poland, <sup>6</sup>GFZ Potsdam, <sup>7</sup>Universität Leipzig, <sup>8</sup>Universität Leipzig, <sup>9</sup>Universität München, <sup>10</sup>Universität Frankfurt

*Explaining white/grey Iron Age coral decorations - Experimental studies on corallium rubrum*

Zöldföldi, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materialprüfungsanstalt Universität Stuttgart

*Möglichkeiten und Grenzen der zerstörungsfreien Herkunftsbestimmung am Beispiel der römischen Steindenkmäler in den Reiss-Engelhorn-Museen Mannheim*

Fuhrmann, A.<sup>1</sup>, Herm, C.<sup>1</sup> und Franzen, J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hochschule für Bildende Künste Dresden, <sup>2</sup>Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen-Anhalt Dresden

*Analyse von Glasflittern mitteldeutscher Denkmäler und Kunstwerke*

Marchenko, T.<sup>1</sup>, Peltz, U.<sup>2</sup> und Jeberien, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, <sup>2</sup>Antikensammlung der Staatlichen Museen zu Berlin

*Historische Restaurierungen an antiken Bronzen des 19. Jahrhunderts*

Stepanov, I.<sup>1</sup>, Brauns, M.<sup>1</sup> and Eliyahu-Behar, A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Ariel University

*Integrated approaches to the provenance of ancient iron artefacts from the Southern Levant*

Lindauer, S.<sup>1</sup>, Engel, M.<sup>2</sup> and Jäger, S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Universität Heidelberg, <sup>3</sup>Landesamt für Denkmalpflege im Regierungspräsidium Stuttgart

*OSL dating river sediments from the Rhine-Neckar catchments*

Lindauer, S.<sup>1</sup> and Schwall, C.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CEZA Mannheim, <sup>2</sup>Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz

*Radiocarbon dating shells from SE Arabia for archaeology and climate*

# Allgemeine Themen und Methoden

# ZUR BEDEUTUNG MECHANISCHER KENNWERTE FÜR DIE INTERPRETATION STEINZEITLICHER ARBEITSPROZESSE

Klaus G. Nickel<sup>1,2</sup> und Patrick Schmidt<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Eberhard Karls Universität Tübingen, FB Geowissenschaften, Angewandte Mineralogie

<sup>2</sup>Competence Center Archäometrie Baden-Württemberg (CCA-BW), Tübingen

<sup>3</sup>Eberhard Karls Universität Tübingen, FB Geowissenschaften, Institut für Früh- und Urgeschichte und Quartärökologie Tübingen, Germany

## Einleitung

Um die Bedeutung mechanischer Kennwerte für die Interpretation steinzeitlicher Arbeitsprozesse zu verdeutlichen, verwenden wir hier ein Beispiel aus der mittleren Steinzeit Süd-Afrikas. Frühe Menschen transportierten dort Steine für die Bearbeitung von Werkzeugen über große Entfernungen und veränderten ihre Eigenschaften durch Wärmebehandlung. Dies dürfte zur Verringerung der Mühe zur Erzeugung des kontrollierten Bruchs und der Verbesserung von Produkten gedient haben. Für Archäologen wäre es wichtig, diese Verbesserungen des Materials oder seiner Bearbeitbarkeit quantitativ zu bestimmen, um zu untersuchen, inwieweit eine Vereinfachung der Werkzeugherstellung zu einem Anreiz wurde, Materialtypen zu unterscheiden und Brennprozesse zu kontrollieren, da dies zweifellos ein wichtiger Anhaltspunkt für die kognitive und kulturelle Evolution des anatomisch modernen Menschen wäre.

## Das Beispiel

Die Untersuchung von Materialien, die zur Herstellung von Steinwerkzeugen verwendet werden, liefert wichtige Erkenntnisse über die Organisation und das Verhalten alter Völker (z. B. Bamforth, 1990). Es darf erwartet werden, dass verschiedene Gesteine, die für die Herstellung von Steinwerkzeugen verwendet wurden, unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und für den Abschlagenden unterschiedliche Randbedingungen setzen. Um die Priorität für verschiedener Rohstoffe zu erklären, führen experimentelle Abschläger oft subjektive Parameter wie die Leichtigkeit des Abplatzens und die Vorhersagbarkeit des Bruchs an.

Isotropes, sprödes Material, das keine oder nur eine schwache kristallographische Spaltung und keine Gefügeschichtung aufweist, ist relativ leicht zu bearbeiten, da es zum muschelartigen Bruch in alle Richtungen neigt. Ein Hersteller von Steinwerkzeugen kann dann sehr schnell ein intuitives Verständnis dafür entwickeln, wie sich solche muscheligen Brüche verhalten.

Feuerstein und Silcrete verhalten sich oft in dieser Weise und wir haben ein Modell entwickelt, das aus grundlegenden mechanischen Daten (Bruchfestigkeit, Eindrucksbruchzähigkeit, Elastizitätsmodul, Weibull-Modul) die Abnahme der zum Abschlagen eines Gesteins erforderlichen Kraft durch eine Kombination aus Eindrucksrissbildung und Griffith-artigem Versagen mit absichtlich herabgesetzter Bruchzähigkeit beschreibt. Letzteres geschieht durch Wärmebehandlung der Gesteine. Mit diesem Modell können wir sowohl die Überlegenheit von Feuerstein als auch die Vereinfachung des Abschlagens von wärmebehandeltem Silcrete erklären.

Eine ausführlichere Darstellung der Theorie unseres Modells findet sich in (Nickel und Schmidt, 2022). Dort findet man auch die Daten, die im Wesentlichen auf einer anderen Arbeit beruhen (Schmidt, et al., 2019). Es beruht auf folgender Überlegung: Der Kontakt zwischen einem abzuschlagenden Stein und dem Hammerwerkzeug wird im Moment der ersten Berührung als Eindrucksvorgang analog der Vorgänge bei einer Vickers-Härteprüfung gesehen. Wie dort wird bei entsprechender Überlast ein Riss mit einer Länge  $c$  entstehen, der nach Lawn (1993) mit dem Verhältnis der benutzten Kraft  $F$  und der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und einem Proportionalitätsfaktor  $\chi$  berechnet werden kann (Eq. 1):

$$c^{\frac{3}{2}} = \frac{\chi \cdot F}{K_{Ic}}$$

Der Faktor  $\chi$  ist für die sehr SiO<sub>2</sub>-reichen Gesteine Silcrete und Feuerstein identisch, wie die experimentellen Daten (Nickel und Schmidt, 2022) belegen und kann als mathematischer fit der Daten an die Formel ermittelt werden. Dann kann die Risslänge  $c$  für eine beliebige Abschlagkraft  $F$  für jede gegebene Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  angegeben werden. Letztere wird mit der Formel von Niihara (1982) unter Zuhilfenahme von E-modul  $E$ , Härte  $H$  und Eindrucksdiagonale  $a$  aus Eindruckversuchen als Eindrucksbruchzähigkeit ermittelt (Eq. 2):

$$K_{Ic} = 0,067H\sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}}$$

Somit ergeben sich Kurven für jeden angenommenen Wert von  $F$  in Plots der Risslänge  $c$  gegen die Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  (Abbildung 1). Unser Modell nimmt nun die erzielte Risslänge  $c$  einer gegebenen Belastungssituation und sagt voraus, ob diese Risslänge zum Durchschlag der Probe (= erfolgreiches Abschlagen) führt. Hierfür nehmen wir an, dass die Krafteinwirkung beim Schlag nicht mit dem Auftreffen gestoppt wird, sondern weiterhin aufrechterhalten wird, so wie dies von Tsirk (2014) beschrieben wird. Es ergibt sich dann die Situation eines belasteten Risses in einer Platte, die gemäß Lehrbüchern wie (Wachtman, et al., 2009) mit einer Art der Griffith-Gleichung beschrieben werden kann, die die Bruchzähigkeit mit der Festigkeit  $\sigma_c$ , einem Geometriefaktor  $Y$  (der hier einfach als  $\pi^{0,5}$  angenommen wird) und der kritischen Risslänge  $a_c$  verbindet (Eq. 3):

$$K_{Ic} = \sigma_c \cdot Y \cdot \sqrt{a_c}$$

Über diese Formel kann in einem Plot aus Risslänge gegen Bruchzähigkeit (Abbildung 1) die kritische Risslänge für eine gegebene Festigkeit  $\sigma_c$  als Kurve eingetragen werden. Übersteigt eine – in unserem Modell durch den Kontakt mit dem Hammer erzeugte – Risslänge die kritische  $a_c$ , so wird das Abschlagen erreicht.

## Diskussion und Schlussfolgerungen

In Abbildung 1, die aus Nickel und Schmidt (2022) entnommen wurde, wird gezeigt, dass Kurven mit steigender Festigkeit immer kleinere kritische Risslängen benötigen, um einen erfolgreichen Abschlag zu erzielen. Die benutzten Festigkeitswerte entsprechen den experimentell für Silcrete und Feuerstein ermittelten. Jedoch sind Kurven für die Risserzeugung durch die Indentation mit dem Hammerwerkzeug unabhängig von dieser Festigkeit und verschieben sich nur durch unterschiedliche eingesetzte Kräfte (gepunktete Linien in Abbildung 1).

Es resultiert hieraus, dass ein Überschreiten der kritischen Bedingung beim Feuerstein auch für sehr kleine Kräfte gegeben ist, da die Risslängen der Indentationskurven immer bei höheren Werten liegen. Kann man also solche Risse mit dem Werkzeug hervorrufen, so ist die Bearbeitung der Feuersteine durch geringen Krafteinsatz möglich. Umgekehrt ist es für Silcrete: Geht man von Werten von ungefähr 2 für den  $K_{Ic}$  aus, so werden die mit moderaten 10 kgf (100 N) erzeugten Risse nicht genügen, um einen Abschlag zu erzielen. Dies würde dann höhere oder sehr viel höhere Kräfte benötigen. Erst wenn der  $K_{Ic}$  gesenkt wird (auf ca. 1,6 für ein  $\sigma$  von 60 MPa bzw. ein  $K_{Ic}$  von ca. 1,2 für  $\sigma = 40$  MPa) ist die realistische Kraft von 100 N in der Lage, einen Abschlag zu erzeugen. Ebendies wird bei Silcrete durch eine Wärmebehandlung erreicht (Nickel und Schmidt, 2022; Schmidt, et al., 2019).

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass es sich in Abbildung 1 nicht um eine numerisch exakte Vorhersage handelt, da einige der getroffenen Annahmen (z.B.  $K_{Ic}$  = Indentationsbruchzähigkeit, Vernachlässigung von Scherkräften, Rissformen, Eigenspannungen etc.) sicher nicht unmittelbar zutreffen. Dennoch kann man das Modell zum Verständnis nutzen, denn die Daten

stammen ja tatsächlich von experimentellen Werten der relevanten Gesteine mit und ohne Wärmebehandlung und der Bereich der Festigkeiten unter 250 MPa und  $K_{Ic}$  unter 3 ist sicher auch für viele relevante Gesteine realistisch (Namen, et al., 2022; Alehossein und Boland, 2004).

Worauf wir hier hinweisen wollen ist, dass es keineswegs genügt, ein Bauchgefühl einzusetzen, wenn man mechanische Kennwerte von Gesteinsmaterialien betrachtet und z.B. auf die Bearbeitbarkeit oder Nützlichkeit schließt. Denn ein solches führt zu Annahmen wie „hart und fest = schwer zu bearbeiten“, was, wie oben gezeigt, keineswegs zutreffend ist. Erst eine materialwissenschaftliche Analyse der vorhandenen Situation kann das Verständnis für die Handlungen unserer Vorfahren ermöglichen.

Dennoch bleibt es erstaunlich, wie bereits in der mittleren Steinzeit Süd-Afrikas Menschen herausfanden, dass die bewusste Verschlechterung der Eigenschaften von Gesteinen durch Wärmebehandlung - denn hier wird ja die Bruchzähigkeit gesenkt! - zu einer besseren Bearbeitbarkeit (geringerer Kräfteinsatz für kontrollierbare Abschlagvorgänge) und wahrscheinlich sogar besseren Produkteigenschaften (längere, schärfere Risse für bessere Schneideigenschaften) führen können. Wir halten dies für ein gutes Beispiel für die Befruchtung der Theorien der Anthropologie durch materialwissenschaftlich basierte Archäometrie.

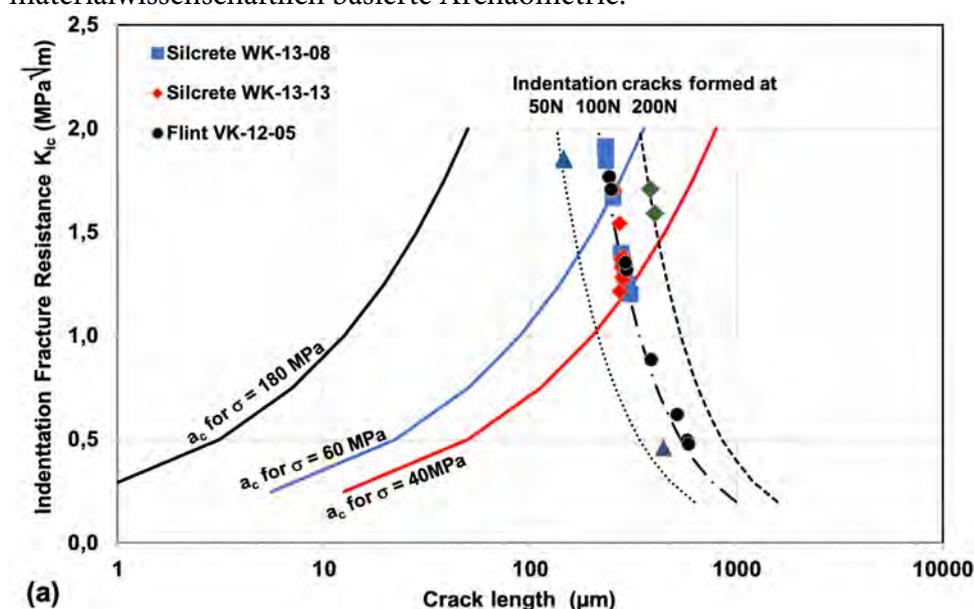


Abbildung 1: Kurvenscharen für die kritischen (Griffith-)Risslängen der in der Legende aufgeführten Gesteine und die durch die angegebenen Kräfte hervorgerufenen Risse durch Indentation mit scharfkantigen Eindringkörpern (Vickers). Abschlagserfolg ist jeweils rechts der Griffith-Kurve zu erwarten. Aus: (Nickel und Schmidt, 2022).

## Literatur

- Nickel, K.G. und Schmidt, P., 2022. Knapping force as a function of stone heat treatment. *PLoS One*, 17(12), e0278643. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0278643>.
- Bamforth, D.B., 1990. Settlement, Raw Material, and Lithic Procurement in the Central Mojave Desert. *Journal of Anthropological Archaeology*, 9, S. 70-104.
- Schmidt, P., Buck, G., Berthold, C., Lauer, C. und Nickel, K.G., 2019. The mechanical properties of heat-treated rocks: a comparison between chert and silcrete. *Archaeological and Anthropological Sciences* 11, S. 2489–2506. <https://doi.org/10.1007/s12520-018-0710-y>.
- Lawn, B., 1993. *Fracture of brittle solids*. Cambridge: Cambridge University Press, S. 378.
- Niihara, K., Morena, R. und Hasselman, D.P.H., 1982. Evaluation of  $K_{Ic}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Material Sciences Letters*, 1, S. 13-16.
- Tsirk, A., 2014. *Fractures in Knapping*. Oxford: Archaeopress.
- Wachtman, J.B., Cannon, W.R. und Matthewson, M.J., 2009. *Mechanical Properties of Ceramics*, Hoboken: JohnWiley & Sons, S. 479.
- Namen, A., Iovita, R., Nickel, K.G., Varis, A., Taimagambetov, Z. und Schmidt, P., 2022. Mechanical properties of lithic raw materials from Kazakhstan: Comparing chert, shale, and porphyry. *PLoS One*, 17, e0265640. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0265640>.
- Alehossein, H. und Boland, J.N., 2004. Strength, toughness, damage and fatigue of rock. In: Boland, J.N., Hrsg. 2004. *Proc. SIF2004 Structural Integrity and Fracture*. <http://eprint.uq.edu.au/archive/00000836>.

# ZERSTÖRUNGSFREIE MÖRTELANALYTIK MIT MULTI-ENERGIE-COMPUTERTOMOGRAPHIE

Mirko Heckert<sup>1</sup>, Sylvia Hoblyn<sup>2</sup>, Ronja C. Schuleri<sup>3</sup> und Stefan Enghardt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> TU Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft, mirko.heckert@tu-dresden.de

<sup>2</sup> HfBK Dresden, hoblyn@hfbk-dresden.de

<sup>3</sup> Restaurierung Ronja Schuleri, restaurierungschuleri@posteo.de

## Einleitung

Klassische Mörtelanalytik (Auflösen der Probe in Salzsäure, Sieben des Zuschlags) hat den Nachteil, dass dabei die Probe zerstört wird. Gleichzeitig sind Proben die z. B. Kalkgestein wie Calcit als Zuschlag enthalten problematisch, da sich dieser ebenso in Salzsäure löst und entsprechend als Bindemittel erfasst wird. Eine andere ebenfalls invasive Methode: die Herstellung und Betrachtung von Querschliff oder Dünnschliff gibt durch seine einschichtige Darstellung keine statistisch belastbaren Werte. Um zerstörungsfrei Sieblinien und Bindemittel-Zuschlag-Verhältnisse aus definierten Bereichen auch im Innern der Probe zu erhalten, bietet sich die Röntgen-Computertomographie (CT) an. Klassische CT ist für die Mörtelanalytik historischer Proben allerdings meist ungeeignet, da zwischen Zuschlag und (Kalk-)Bindemittel oft kein eindeutiger Kontrast besteht. Je nach Erstarrungsbedingung kann der Grauwert des Bindemittels in derselben Probe sowohl über als auch unter dem von z. B. Quarz liegen.

Multi-Energie-Computertomographie (ME-CT) erweitert die klassische CT, indem Röntgenstrahlung verschiedener Energien zur Aufnahme einer Probe verwendet wird. Dies kann für die Reduktion des Bildrauschens sowie zur besseren Unterscheidung verschiedener Materialien nützlich sein (vergleiche z. B. McCollough, et al., 2015).

## Methode

Um einen verbesserten Materialkontrast zu erreichen, wird ein von den Autoren entwickeltes ME-CT-Verfahren genutzt. Es erlaubt durch die Aufnahme von 5-10 CT-Scans verschiedener Energien derselben Probe in einem typischen Industrie-Computertomograph zwei neue 3D-Datensätze zu erstellen: einen mit ausgeprägtem Kontrast der effektiven Ordnungszahl<sup>1</sup> (a-Bild) und einen mit starkem Dichtekontrast (c-Bild), siehe Abbildung 1. Aus den berechneten Bildern kann ein Farbbild erstellt werden, indem a blau und c gelb dargestellt wird. So erhalten Materialien eine charakteristische Farbe abhängig von ihrer Dichte und Ordnungszahl. Dadurch ist z. B. Quarz immer vom Kalk-Bindemittel unterscheidbar. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens ist publiziert (Heckert, et al., 2020).

Zur Bestimmung von Mischungsverhältnis und Sieblinie wurde ein Bereich im Innern jeder Probe ausgewählt und mithilfe der Software ImageJ zuerst in ein Binärbild umgewandelt. Dabei können die Farbinformationen als Threshold verwendet werden, um z. B. Quarzsand und Bindemittel zu trennen, welche in konventionellen CT-Bildern oft einen ähnlichen Grauwert zeigen. Anschließend werden mithilfe der Plugin-Sammlung „Xlib“<sup>2</sup> zuerst die Partikel voneinander getrennt (Watershed-Verfahren in 3D) und anschließend die Partikelgrößenverteilung berechnet. Daraus erhält man das Volumen aller Partikel im untersuchten Bereich. Um diese Daten mit den Ergebnissen der klassischen Mörtelanalyse vergleichen zu können, wird aus dem Volumen der Partikel der Durchmesser berechnet, zunächst unter der Annahme eines sphärischen Partikels. Dieser wird dann mit einem Korrekturfaktor versehen, um die unregelmäßige Form der realen Partikel zu berücksichtigen.

<sup>1</sup> Röntgenographische Rechengröße, siehe Johns und Cunningham (1983).

<sup>2</sup> <https://imagej.net/plugins/xlib/>.

Alle in diesem Artikel gezeigten CT-Messungen wurden an einem diondo d2 CT mit X-ray Worx XWT-190-CT Microfokus-Röhre (Cu-Target) und Varex PaxScan 4343DX-I-Detektor (139  $\mu\text{m}$  Pixelabstand) durchgeführt. Der Fokus-Detektor-Abstand betrug 600 mm, der Fokus-Objekt-Abstand wurde so eingestellt, dass sich Auflösungen im Bereich von 10-25  $\mu\text{m}$  ergeben. Es wurden CTs bei 190, 160, 130, 100, 80 und teilweise 60 kV durchgeführt.

## Ergebnisse

Zur Erprobung des Verfahrens wurde eine Nachbildung einer römischen Wandmalerei (Villa Liviana, Rom) verwendet (Abbildung 1). Die Probe besteht aus 3 Schichten Putz (Bindemittel Sumpfkalk, Zuschlag Quarzsand und/oder Marmor) und einer Malschicht, welche hier nicht betrachtet wird. In der konventionellen CT-Aufnahme (CT 160 kV) können bei der ersten Schicht (Abbildung 1, links) die Sandkörner von der Matrix (Bindemittel) optisch getrennt werden. Bei den beiden folgenden Schichten sind jedoch nur einige hellere Körner (Marmor) sichtbar.

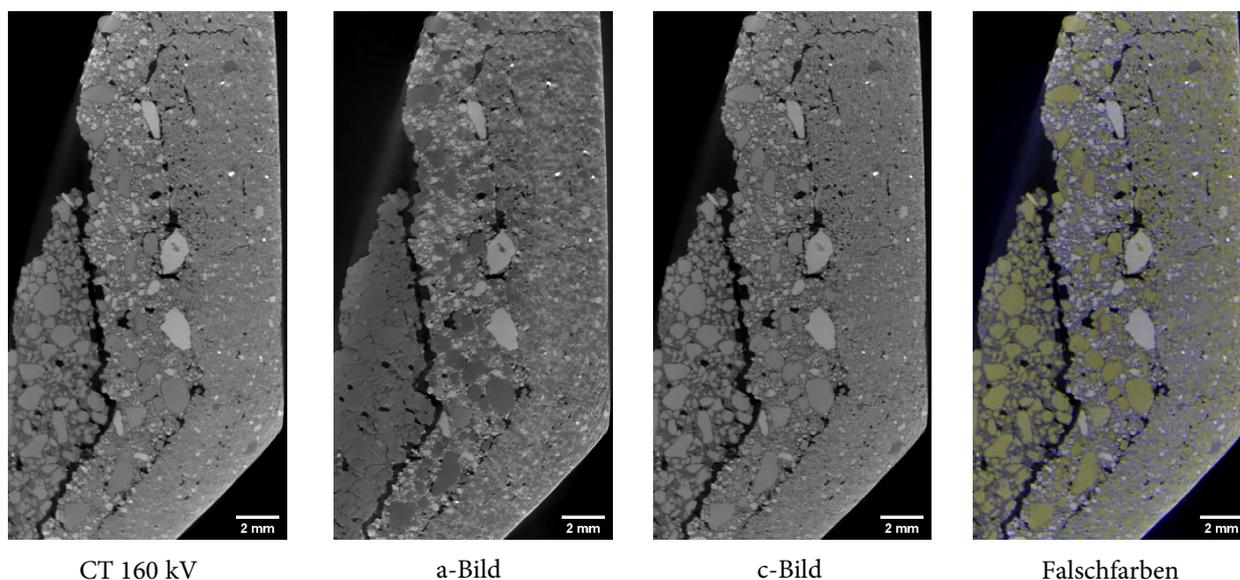


Abbildung 1: Nachbildung eines römischen Wandputzes bestehend aus 3 Schichten (im Bild von links nach rechts jeweils Sumpfkalk mit 1. Flusssand; 2. Grubensand und Marmorgrieß; 3. Marmorfehl und Feinsand), links Schnittbild aus einem konventionellen CT, in der Mitte die Parameter  $a$  und  $c$  der Multi-Energie-Rekonstruktion und rechts ein daraus erstelltes Falschfarbenbild.

Mithilfe der ME-CT können die Quarzsandkörner in diesen Schichten von der umgebenden Matrix unterschieden werden. Quarz wird aufgrund der hohen Dichte und geringen Ordnungszahl im  $a$ -Bild dunkel und im  $c$ -Bild hell dargestellt. Die Sumpfkalk-Matrix besitzt aufgrund des Calcium-Gehalts eine höhere effektive Ordnungszahl aber eine geringere Dichte und ist folglich im  $a$ -Bild eher hell und im  $c$ -Bild dunkel. Marmorzuschlag ist chemisch identisch zum karbonatisierten Sumpfkalk aber besitzt eine höhere Dichte und erscheint im  $a$ - und  $c$ -Bild hell. Die verschiedenen Komponenten sind im Falschfarbenbild gut zu unterscheiden, insbesondere Quarz ist dort aufgrund seiner charakteristischen Farbe gut erkennbar. Die Trennung von Quarz, Calcit und Bindemittelmatrix ist auch in der feinen Deckschicht möglich, welche aus Marmorfehl und Feinsand (Korngröße ca. 60  $\mu\text{m}$ ) besteht.

Im Rahmen eines Projektes der Dombauhütte Köln zur Untersuchung von archäologischen Mörtelproben „Der Alte Dom zu Köln - Putzfragmente aus den Grabungen 1947 und 1968“ wurden 15 Mörtel mit ME-CT untersucht und 4 davon zum Vergleich klassisch mit Salzsäure behandelt. Zwei Proben zeigen exemplarisch die gute Erkennbarkeit weiterer Zuschlagbestandteile wie Holzkohle oder Ziegelbruch, vergleiche Abbildung 2.

Die Sieblinien aus ME-CT und HCl-Behandlung für die beiden Proben stimmen in wichtigen Merkmalen überein (Abbildung 3).

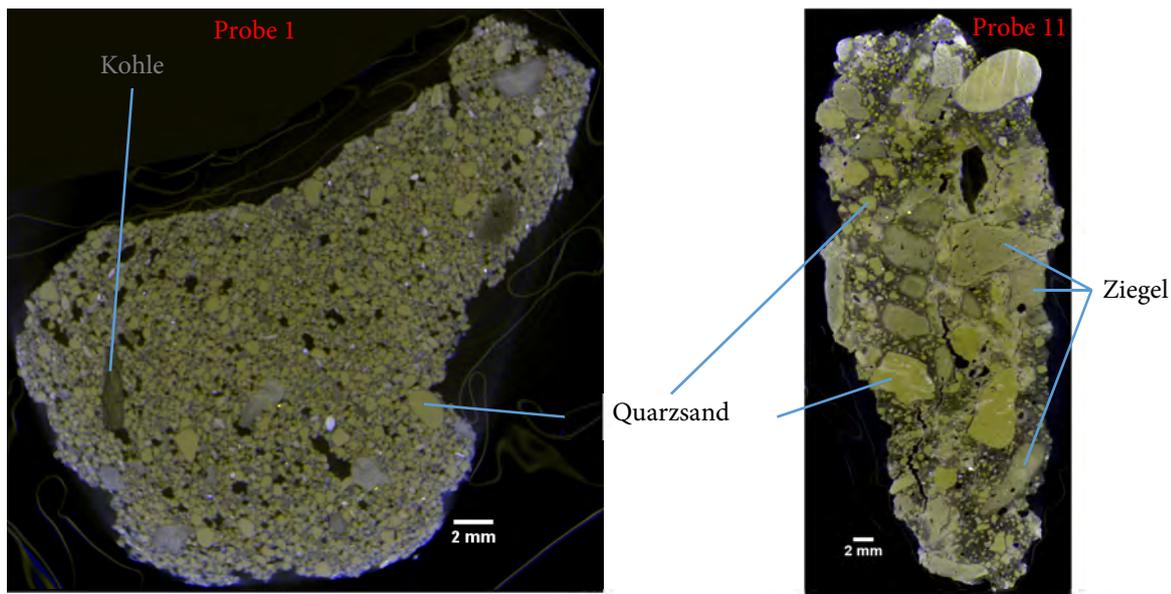


Abbildung 2: ME-CT-Schnittbilder von archäologischen Mörtelproben, Köln.

Auch das Bindemittel-Zuschlag-Verhältnis in Volumenteilen kann direkt aus den ME-CT-Daten berechnet werden und bei Bedarf mittels Umrechnung (Dichte) direkt mit den Ergebnissen aus dem Säureaufschluss verglichen werden. Schwierigkeiten für die Auswertung und somit weiterer Forschungsbedarf ergeben sich aus der schwankenden Dichte des Bindemittels (z. B. in Probe 11 an den hellen und dunklen Bereichen erkennbar), bei zusammengesetzten Sieblinien (z. B. bei Probe 11: Ziegel und Quarz) sowie der Form der Zuschlagpartikel.

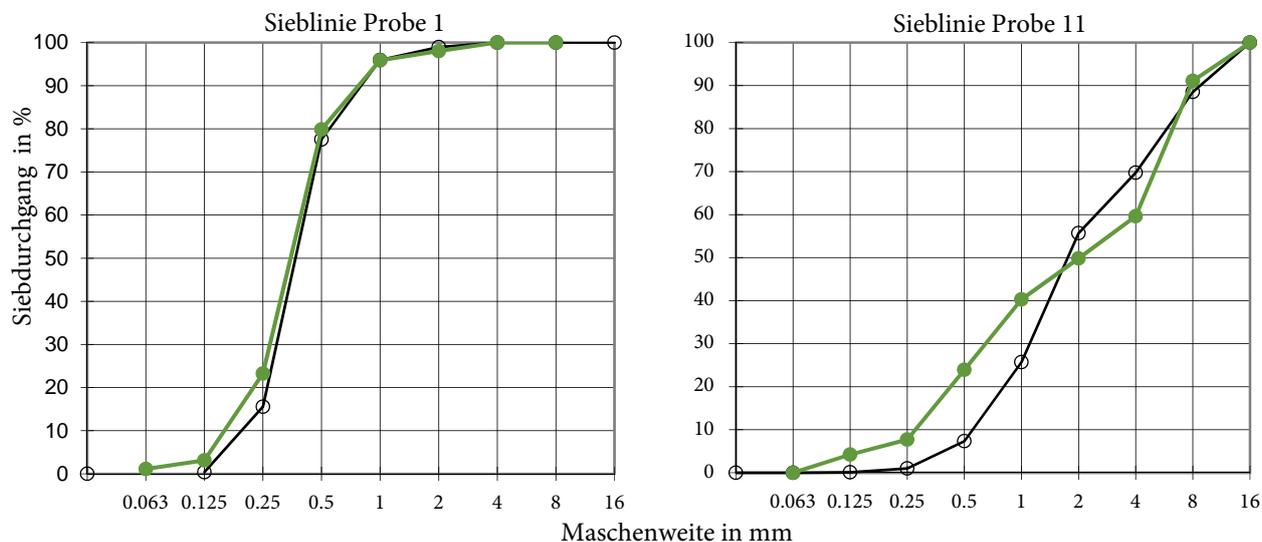


Abbildung 3: Sieblinien aus ME-CT (schwarz, in Volumen-%, Korrekturfaktor 0,9 empirisch ermittelt) und HCl-Behandlung (grün, Masse-%) der beiden Proben aus Abbildung 2.

## Literatur

McCullough, C.H., Leng, S., Yu, L. und Fletcher, J.G., 2015. Dual- and Multi-Energy CT: Principles, Technical Approaches, and Clinical Applications. *Radiology*, 276, (3), S. 637-653.

Heckert, M., Enghardt, S. und Bauch, J., 2020. Novel multi-energy X-ray imaging methods: Experimental results of new image processing techniques to improve material separation in computed tomography and direct radiography. *PLOS ONE*, [e-journal] 15(5), S. e0232403. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232403>.

Johns, H.E. und Cunningham, J.R., 1983. *The physics of radiology*. (4. Auflage) Springfield, Illinois: Charles c. Thomas.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# MODERNE QUALITÄTSKONTROLLE VON GRANAT MITTELS MIKRO-RÖNTGENFLUORESCENZ UND MIKRO-COMPUTERTOMOGRAPHIE

Simon Wagner<sup>1</sup>, Roland Köchl<sup>2</sup>, Bianca Zerobin<sup>3</sup>, Gerald Degenhart<sup>4</sup>, Peter Tropper<sup>1</sup>, Gert Goldenberg<sup>3</sup>, Gunda Barth-Scalman<sup>2</sup>, Katharina Weiskopf<sup>5</sup>, Gertraud Zeindl<sup>6</sup> und Walter Ungerank<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck

<sup>2</sup> Institut für Geschichtswissenschaften und Europäische Ethnologie, Universität Innsbruck

<sup>3</sup> Institut für Archäologien, Universität Innsbruck

<sup>4</sup> Core facility  $\mu$ -CT, Medizinische Universität Innsbruck

<sup>5</sup> Hochgebirgs-Naturpark Zillertaler Alpen

<sup>6</sup> Landesarchiv Tirol

<sup>7</sup> Citizen Scientist/Mineraliensammler, Aschau im Zillertal

## Einleitung

Das Mineral Granat gilt seit dem Frühmittelalter als ein wichtiger Schmuckrohstoff und ist daher für die archäologischen Wissenschaften von besonderem Interesse. Im Alpenraum wird Granat, insbesondere die Varietät Almandin ( $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), noch heute als Trachtenschmuck verwendet. Der Granatabbau in den Ostalpen begann dabei Mitte des 18. Jahrhunderts im Zillertal (insbesondere im Bereich des Zemmgrundes). Weiters wurden Granate aus dem Ahrntal (Südtirol), Radenthein (Kärnten) und der Tschechischen Republik als Schmuckstein verwendet. Zur Analyse und Bestimmung von Edelsteinen existieren dabei zwei unterschiedliche Bestimmungsmethoden: Die klassische Herangehensweise zeichnet sich dabei grundsätzlich durch zerstörungsfreie Prüf- und Analysemethoden aus und findet daher auch noch in heutiger Zeit noch Anwendung. Moderne Analysen sind hingegen nicht immer gänzlich zerstörungsfrei, dennoch existieren darunter auch solche, wie zum Beispiel die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz Mikro-RFA) (Häger und Wehrmeister, 2021). In den letzten Jahren hat sich außerdem die Mikro-Computertomographie (kurz Mikro-CT) zu einem wichtigen Instrument in den Erdwissenschaften etabliert. Diese ermöglicht dabei eine räumliche Modellierung unterschiedlicher Mineralphasen im Mikromaßstab (Wagner, 2021) und kann daher zur Qualitätsabschätzung anhand von Einschlussmustern in Edelsteinen verwendet werden.

## Mikro-Röntgenfluoreszenz

Die Mikro-RFA hat sich mittlerweile in den Erdwissenschaften als ein nützliches Instrument erwiesen, mit dessen Einsatz die mineralogischen und geochemischen Analysen von diversem Probenmaterial schnell und unkompliziert durchgeführt werden können. Insbesondere für Granat und Schmuckstücke werden dabei Visualisierung großflächiger chemischer Zonierungen oder die erste grobe Identifizierung von Mineraleinschlüssen möglich. Die zerstörungsfreie Analyse und einfache Probenpräparation ist hierbei von enormem Vorteil, was diese Methode besonders für die Untersuchungen an historischen Schmuckstücken qualifiziert. Bereits durch einfache qualitative Analysen, wie Elementverteilungsbilder oder Punktanalysen, können chemische und geochemische Unterschiede der Granate festgestellt werden. Zur Charakterisierung von Mineraleinschlüssen innerhalb von Roh- und Schmuckgranaten hat sich dabei besonders die Verwendung von Elementverteilungsbildern bewährt, wodurch eine erste qualitative Charakterisierung im oberflächennahen Bereich möglich wird. Das in Abbildung 1 (a) abgebildete Schmuckstück zeichnet sich dadurch aus, dass einzelne Granate punktuell erhöhte Ca- und Ti-Konzentrationen aufweisen. Überlagert man das Verteilungsbild von Ca mit dem von P, so wird schnell ersichtlich, dass es sich dabei um Apatit ( $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{Cl},\text{OH})/(\text{PO}_4)_3]$ ) handelt. Auch für die Ti-Verteilung kann

Ähnliches beobachtet werden, letztendlich lassen sich diese Einschlüsse zu diesem Zeitpunkt nur als Ti-hältige Phasen bezeichnen. Aus Dünnschliffanalysen ist jedoch bekannt, dass es sich typischerweise meist um Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) oder Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) handelt.

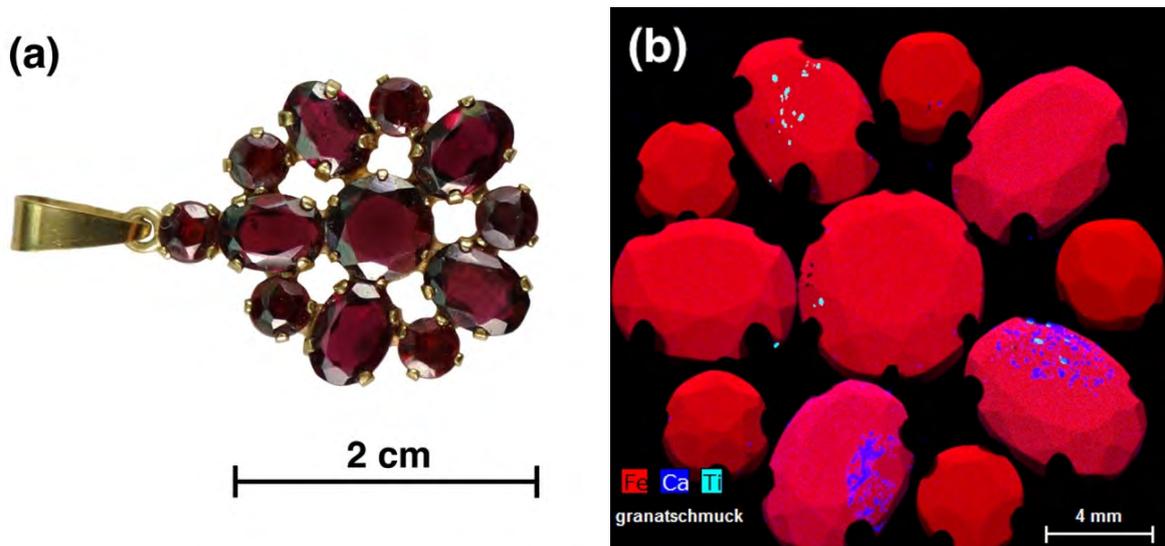


Abbildung 1: (a) Überblicksbild der analysierten Brosche (Privatbesitz S. Wagner). (b) Kombiniertes Elementverteilungsbild der Elemente Fe (rot), Ca (blau) und Ti (türkis). Einige der Granate (rot) zeigen oberflächennahe Einschlüsse von Apatiten (Ca) und Ti-Phasen.

## Mikro-Computertomographie

Zur räumlichen Erweiterung können diese Untersuchungen mithilfe der aus dem medizinischen Bereich bekannten Untersuchungsmethode der Mikro-Computertomographie (kurz Mikro-CT) ergänzt werden. Deren Einsatz ermöglicht dabei die 3D-Charakterisierung von Granatkristallen anhand deren räumlichen Einschlussmuster und bildet dabei eine neuartige Technik zur Evaluierung der Edelsteinqualität. Bisherige Einschlusscharakterisierung in den Erdwissenschaften setzt die Herstellung von Dünnschliffen voraus und geht somit mit einer Zerstörung des Probenmaterials einher. Der Vorteil der Mikro-CT besteht jedoch darin, dass die Kristalle (alternativ auch Schmuckstücke) im Ganzen zerstörungsfrei untersucht werden und dadurch eine räumliche Verteilung von Qualitätskriterien, wie z.B. chemische Zonierung und Mineraleinschlüsse, aufgrund von Dichteunterschieden ermittelt und im Anschluss durch 3D-Modelle visualisiert werden können. Erste Analysen wurden dabei an einem Granat aus dem ehemaligen Rohgranatlager der Granathändlerfamilie Hofer in Zell am Ziller durchgeführt (Abbildung 2 (a)). Die Ergebnisse der Computertomographie in Abbildung 2 (b) und (c) sprechen dabei für die Qualität des Granatkristalls, da die meisten Einschlüsse sich im Größenbereich von 1 mm bewegen und auch in überschaubarer Anzahl vorliegen. Aufgrund dieser ersten Ergebnisse wurden daher Proben aus verschiedenen Qualitätsstufen innerhalb des Lagers entnommen und befinden sich derzeit zur Analyse an der Core-Facility Micro-Computertomographie der Medizinischen Universität Innsbruck. Schneidet man die Rohgranate anschließend an definierten Positionen, lässt sich außerdem die so generierte Schnittebene mit den Schnittbildern der Mikro-CT korrelieren. Nach der Identifizierung der Einschlussphasen, können diese auf die unterschiedlichen Dichtebereiche übertragen und daraus die Verteilung der einzelnen Phasen im Raum generiert werden.

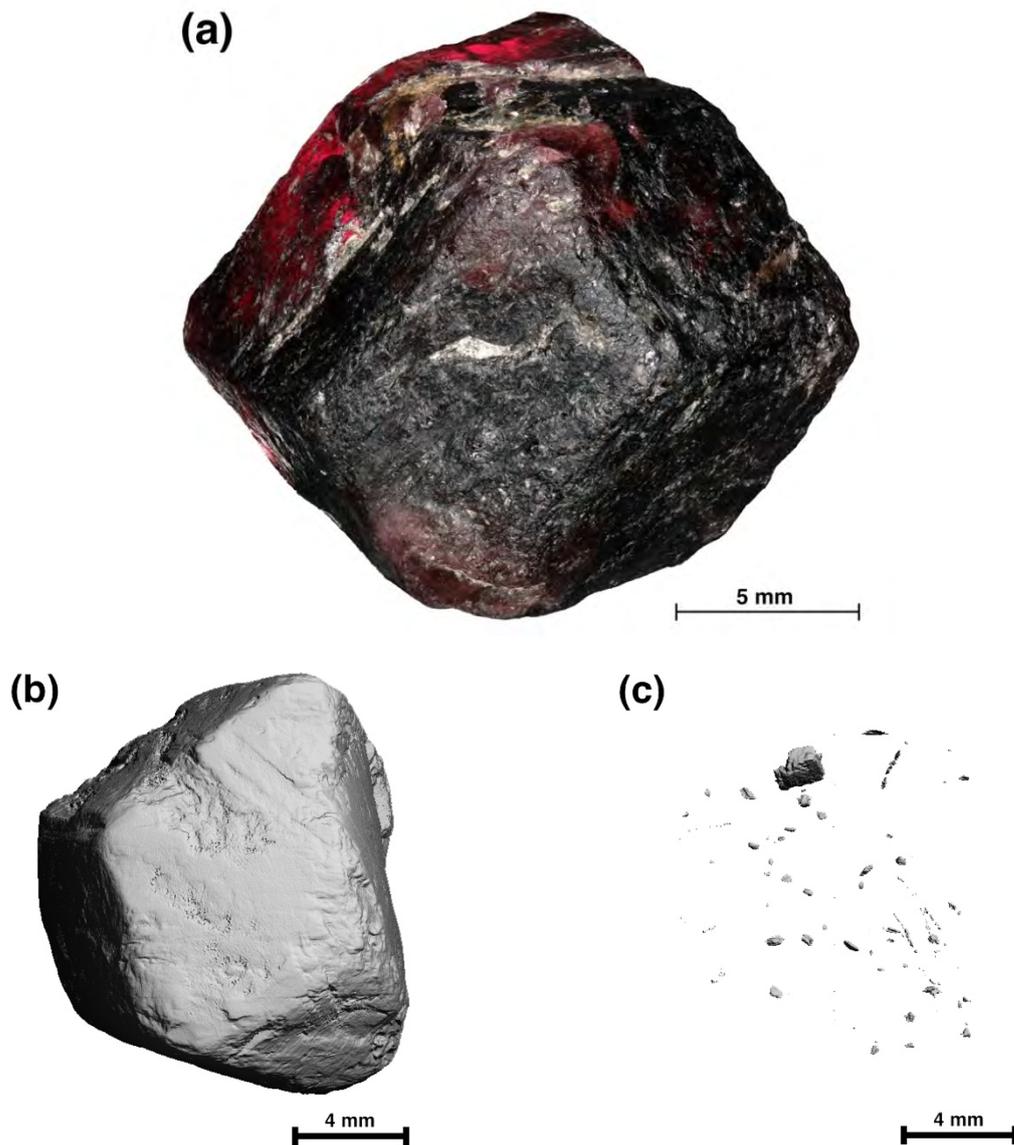


Abbildung 2: (a) Untersuchter Granatkristall aus dem Lager der ehemaligen Granathändlerfamilie Hofer. (b) 3D-Rekonstruktion der Mikro-CT des Granats. (c) Räumliche Verteilung der Einschlüsse innerhalb des Kristalles.

## Literatur

Häger, T. und Wehrmeister, U., 2021. *Edelsteine: Bestimmung, Eigenschaften und Behandlung*. 2. Auflage. Berlin [Heidelberg]: Springer Spektrum.

Wagner, S., 2021. *Mineralogische-kristallographische und mikro-computertomographische ( $\mu$ -CT) Untersuchungen an archäologischen Fundobjekten (Eisennägel und Gläser) aus Aguntum, Dölsach (Osttirol)*. Masterarbeit. Universität Innsbruck.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# CALIBRATION OF $^{14}\text{C}$ DATES USING BIOLOGICAL KINSHIP

Ronny Friedrich<sup>1</sup>, Ken Massy<sup>2</sup> and Philipp Stockhammer<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Curt-Engelhorn-Center Archaeometry, Mannheim, Germany

<sup>2</sup>Institute for Pre- and Protohistoric Archaeology and Archaeology of the Roman Provinces, Ludwig-Maximilians-University Munich, Germany

<sup>3</sup>Max Planck Harvard Research Center for the Archaeoscience of the Ancient Mediterranean, Max Planck Institute for Evolutionary Anthropology, Leipzig, Germany

## Abstract

The determination of absolute dates by  $^{14}\text{C}$  dating has become an indispensable part of archaeology. As one of the most important physical dating methods, it is constantly being improved, so that today's modern AMS devices (Accelerator Mass Spectrometer) provide significantly more precise data than in the past. The precision of a date is today mainly limited by the calibration, i.e., the translation of a  $^{14}\text{C}$  age into a calendar date. Thus, a single highly precise  $^{14}\text{C}$  age can sometimes yield several long dating spans due to the structure of the relevant calibration curve. However, in cases where relative chronological information can be linked with  $^{14}\text{C}$  ages - such as dating individuals with known family relationships - these relative chronological clues can lead to more precise calibrations and  $^{14}\text{C}$  dates. In all cases, when Bayesian modeling is performed, the calibrated  $^{14}\text{C}$  dates are significantly more constrained than the individual uncontextualized dates. A narrowing of the calibrated date ranges by 40 – 70 % can be achieved, while still being accurate.

## Introduction

Radiocarbon dating has been developed over the years to be able to analyze a wide range of samples, and is now primarily done using accelerator mass spectrometers (AMS). However, the results of radiocarbon dating, known as conventional  $^{14}\text{C}$  ages, are not precise calendar dates and must be calibrated using datasets of samples with known calendar dates and their corresponding conventional radiocarbon ages. When calibrating  $^{14}\text{C}$  ages the shape of the calibration curve, which shows past changes in atmospheric  $^{14}\text{C}$  levels, can produce multiple possible calendar dates for a single conventional  $^{14}\text{C}$  age, and the precision of the calibrated dates can be heavily affected by "plateaus" in the curve.

In the early 1760s Thomas Bayes formulated the Bayes' theorem, which can be applied to combine existing chronological information with  $^{14}\text{C}$  ages in order to better constrain the calibrated dates. As an example, archaeologists may provide stratigraphic information about two subsequent burials in superposition. This can be used to constrain the calibrated ages by Bayesian modeling. Today, geneticists use ancient DNA analysis to uncover family relationships in burial sites (Mittnik, et al., 2019). Those pedigrees offer a rich set of relative chronological information just in the same way as stratigraphic data would - just not in space, but forming a stratigraphy in time. What Bayesian modeling can offer, the effects of the shape of the calibration curve when modeling, and what information is most effective in order to constrain the calibrated  $^{14}\text{C}$  dates has been discussed in detail in Massy, et al. (2022). Here, we will give an overview about the topic and focus on the main findings of the article.

## Results and discussion

In order to test the applicability and effectiveness of combining pedigree information with radiocarbon dates, artificial pedigrees were constructed. Five generations with two individuals each, where the years-of-birth (YoB) and ages-at-death (AaD) are prescribed. Hence, the years-of-death

(YoD) are also known. This scaffold of a family tree was then assigned various sets of YoB's covering time periods in which very different shapes of the calibrations curve are present - a section where a plateau rich curve (the "Hallstatt plateau") or a steep calibration curve is dominating, and more mixed curve that neither shows large plateaus nor very steep sections. Bayesian modeling (using OxCal, Bronk Ramsey (2009)) was performed with two sets of prior information: (1) sequencing the generations given by the artificial pedigree; and (2) adding a time interval between the generations to reflect reproductive age. The conventional  $^{14}\text{C}$  ages that reflect the prescribed YoD's are taken from the IntCal13 curve (Reimer, et al., 2013). Results are expressed as 2-sigma ranges.

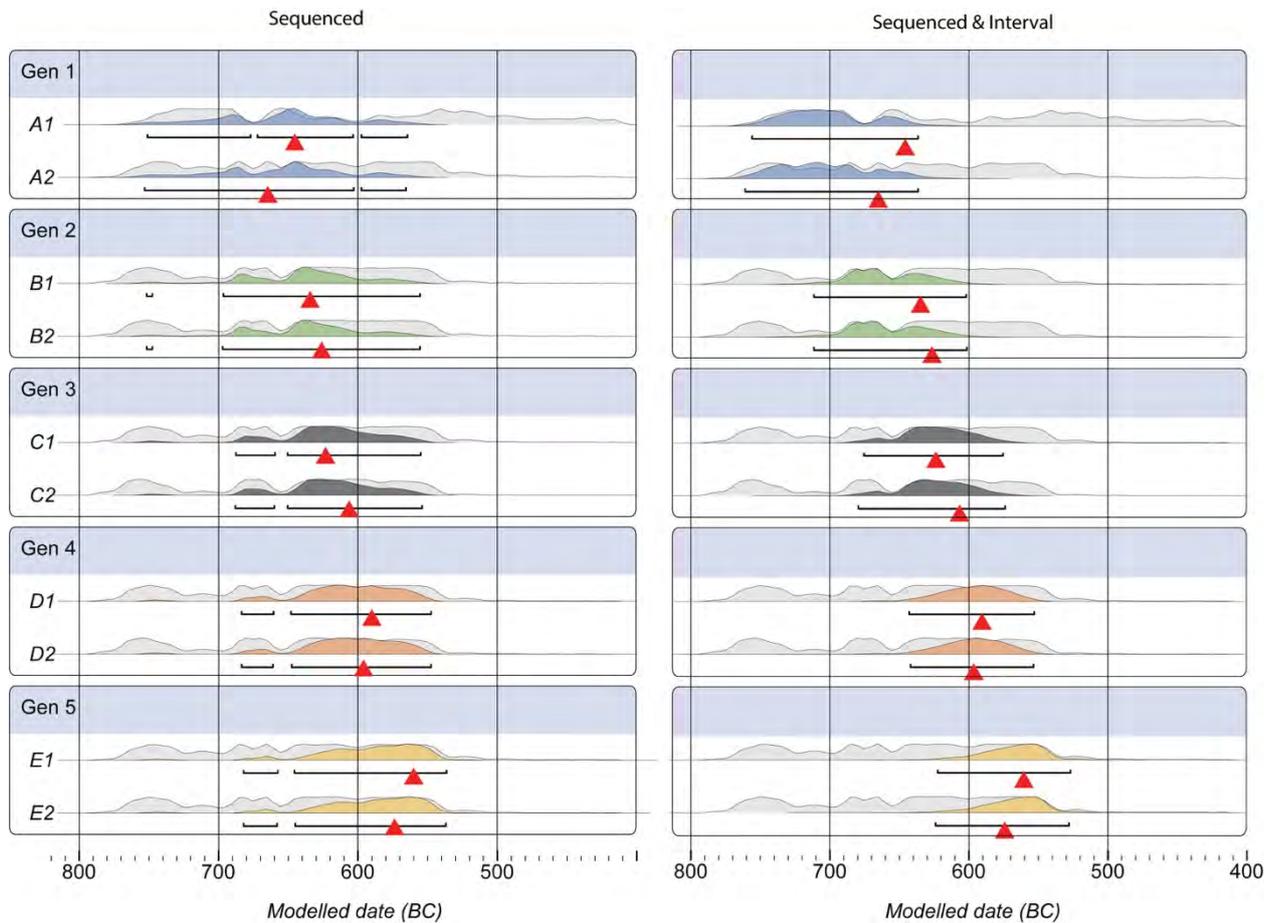


Figure 1: Unmodeled (light gray) and modeled calibrated ages (colored) for a plateau rich calibration curve. When considering the pedigree information calibrated ages are substantially narrower.

Exemplary, modeling using a plateau-rich calibration (Hallstatt plateau) curve will be shown here. This section of the calibration curve mainly consists of one large plateau spanning almost 400 years of time. One conventional  $^{14}\text{C}$  age of around 2450 yr BP (similar to individual A1) always results in calibrated dates ranging approximately 800 - 400 calBC. Resolving the dates of individuals who died in this period of time without prior information is impossible. However, using known family relationships between individuals can improve the precision of the dates substantially.

Figure 1 shows the unmodeled ages (light gray) for each individual when the pedigree information is not considered. All those calibrated dates are basically identical and could not be distinguished from each other. The modeled ages are displayed (in their respective colors) when family relationships are incorporated. In Figure 1 (left) only the sequence of the generations is considered. A substantial shortening of the calibrated ranges is the result of the model. While individual D2 (generation 4) has an unmodeled calibrated range of approximately 780 - 520 calBC (260 yr) the modeled range is reduced to 680 - 540 calBC (140 yr) - a reduction of 46 %. Adding an interval to the

Bayesian model between the generations so that the generations are separated by a certain (prescribed) amount of time (Figure 1, right), the calibrated ranges can be reduced even further. Looking at individual D2 again the modeled dates now range 625 - 525 calBC (100 years). A reduction of 61% compared to the unmodeled results. Similar improvements are seen for all the individuals in the pedigree. Besides narrowing the calibrated ranges, hence improving the precision of the dates, the results remain accurate. The prescribed YoD's of all individuals (red triangles in Figure 1) fall into the modeled date ranges.

## Conclusion

Independent of the shape of the calibration curve, combining  $^{14}\text{C}$  ages and chronological information taken from pedigrees, improve the precision of the calibrated  $^{14}\text{C}$  dates. Generally, the range of calibrated dates are always narrower when modeled. An improvement of 40 – 70 % depending on the shape of the calibration curve and the actual location of the  $^{14}\text{C}$  data on the curve can be seen. Sequencing the generations alone in many cases already provides substantial improvements. Adding an interval between the generations may not always reduce the calibrated ranges in situations when the  $^{14}\text{C}$  ages are moved into a more plateau-like section. As shown in Massy, et al (2022), even if individuals of only 2 generations can be identified, Bayesian modeling already provides more precise dates. The more generations are found, the more the  $^{14}\text{C}$  dates can be constrained. Generations that are bracketed by others benefit most from modeling since their dates can be constrained by the earlier and later generations. The shape of the calibration curve, however, is still restrictive. In plateau-like calibration curves the modeled  $^{14}\text{C}$  dates still span relatively wide periods of time. In all cases Bayesian modeling narrows the calibrated ranges and still conserves the prescribed YoD's. Thus, the precision is improved by still being accurate.

## References

- Massy, K., Friedrich, R., Mittnik, A. and Stockhammer, P.W., 2022. Pedigree-based Bayesian modelling of radiocarbon dates. *PLOS ONE*, 17(6), p. e0270374. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0270374>.
- Mittnik, A., Massy, K., Knipper, C., Wittenborn, F., Friedrich, R., Pfrengle, S., Burri, M., Carlich-Witjes, N., Deeg, H. and Furtwängler, A., 2019. Kinship-based social inequality in Bronze Age Europe. *Science*, 366(6466), pp.731–734.
- Ramsey, C.B., 2009. Bayesian Analysis of Radiocarbon Dates. *Radiocarbon*, 51(1), pp.337-360. <https://doi.org/10.1017/S0033822200033865>.
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M. and van der Plicht, J., 2013. IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4), pp. 1869-1887. [https://doi.org/10.2458/azu\\_js\\_rc.55.16947](https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947).



# Biomaterialien

# EISZEITFENSTER OBERRHEINGRABEN – FORSCHUNGEN IN EINEM BEDEUTENDEN PLEISTOZÄNEN KLIMA- UND UMWELTARCHIV

Wilfried Rosendahl<sup>1</sup>, Doris Döppes<sup>1</sup>, Ronny Friedrich<sup>2</sup>, Corina Knipper<sup>2</sup>,  
Susanne Lindauer<sup>2</sup> und Michael Hofreiter<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Reiss-Engelhorn-Museen, Museum Zeughaus, C5, 68159 Mannheim, wilfried.rosendahl@mannheim.de, doris.doeppes@mannheim.de

<sup>2</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6,3, 68159 Mannheim, corina.knipper@ceza.de, susanne.lindauer@ceza.de, ronny.friedrich@ceza.de

<sup>3</sup>Institute for Biochemistry and Biology, Faculty for Mathematics and Natural Sciences, University of Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, 14476 Potsdam OT Golm, michael.hofreiter@uni-potsdam.de

## Einleitung

Im Rahmen des von der Klaus Tschira Stiftung gGmbH Heidelberg großzügig geförderten Forschungsprojektes „Eiszeitfenster Oberrheingraben“ (2016-2022) wurden radiometrische und verschiedene bioarchäologische Untersuchungen an pleistozänen Skelettresten unterschiedlicher Säugetierarten aus den sandig-kiesigen Ablagerungen des Oberrheingrabens durchgeführt. Die Funde kamen über die Kies- und Sandbaggerei am Oberrhein zu Tage und stammen hauptsächlich aus der rund 15.000 Objekte umfassenden „Sammlung Reis“, die sich seit 2016 in den Reiss-Engelhorn-Museen befindet (Döppes und Rosendahl, 2018), sowie aus anderen Museen und Sammlungen. Bis auf genetische Analysen wurden alle Untersuchungen im Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH (CEZA) in Mannheim durchgeführt.

## Zur Geologie und Stratigraphie des Oberrheingrabens

Der Oberrheingraben (ORG), der südliche Teil des Rheingrabens (RG), ist eines der wichtigsten großen Grabensysteme in Europa. Zusammen mit dem Rhone-Graben als südliche Verbindung und dem Oslo-Viking-Graben als nördliche Verbindung bildet der RG das größte aktive europäische Grabensystem.

Per definitionem bezeichnet man als ORG das Rheintal zwischen Basel und Mainz, wobei es aufgeteilt wird in den südlichen Teil von Basel bis Karlsruhe (sORG) und den nördlichen Teil von Karlsruhe bis Mainz (nORG). Da der Rhein das einzige Entwässerungssystem war, das die Alpen mit der Nordsee verband, fungierte der ORG als eine wichtige Sedimentfalle. So konnten sich z.B. im so genannten "Heidelberger Becken" durch kontinuierliche Absenkung etwa 350 m quartäre Sedimente ansammeln.

Im nORG wechseln sich in den oberquartären Sedimenten Sand- und Kiesablagerungen mit dazwischenliegenden Tonschichten ab.

Kernbohrungen der geologischen Landesämter in Baden-Württemberg, Hessen und Rheinland-Pfalz aus dem Jahr 2002 belegen, dass die oberen Sedimentschichten bis in etwa 30-40 m Tiefe nicht nur, wie bis dahin gedacht, den letzten glazialen und interglazialen Zyklus repräsentieren (z.B. Gabriel, et al., 2013). Dieser wird stratigraphisch als "Mannheim-Formation" bezeichnet. Pollenanalysen zeigten, dass diese Sedimente auch das frühe Mittelpleistozän umfassen (Knipping, 2008).

## Projektablauf und Methoden

Erste Untersuchungen im Vorfeld des Projektes belegten, dass das Faunenmaterial aus den verschiedenen Fundstellen nicht nur bekanntermaßen eine große Artenvielfalt umfasste, sondern auch eine hervorragende Erhaltung hinsichtlich Kollagen- und aDNA-Gehalt aufwies.

Über ein morphologisches Screening wurden dann für  $^{14}\text{C}$ -Datierungen geeignete Fundstücke aus verschiedenen Sammlungskongolaten bestimmt. Die meisten ausgewählten Skeletteile wurden vor der Beprobung am Institut für Radiologie der Universitätsmedizin Mannheim mit dem CT gescannt. Dies lieferte genaue Daten zur Knochendichte, so dass an den dichtesten Stellen eine entsprechende Beprobung vorgenommen werden konnte. Von mehreren Hundert Proben wurden fast 500 für eine  $^{14}\text{C}$ -Datierung aufbereitet. Die Kollagenextraktion zeigte eine gute Erhaltung des Fossilmaterials über alle Fundstellen, Arten und Sammlungen hinweg.

Die Proben wurden vorzugsweise vom Felsenbein (Petrosum) entnommen, da es sich um den dichtesten Knochenanteil im Säugetierskelett handelt und hier Reste alter DNA am besten erhaltungsfähig sind. In der Regel wurden alle bereits  $^{14}\text{C}$ -datierten Proben auch hinsichtlich einer Ernährungsrekonstruktion auf leichte Isotope ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) analysiert. Dafür wurde das schon aufbereitete Kollagen verwendet.

Die genetischen Untersuchungen und Probenaufbereitungen fanden in den Laboren an der Universität Potsdam (Evolutionary Adaptive Genomics), am Naturhistoriska Riksmuseet in Stockholm sowie am Institut Jacques Monod an der Universität Diderot in Paris statt.

## Erste Ergebnisse

Die vorliegenden Datierungen lassen kein bestimmtes Verteilungsmuster spezifischer Arten hinsichtlich ökologischer oder klimatischer Ansprüche erkennen. Mammut (*Mammuthus primigenius*) und Wollhaarnashorn (*Coelodonta antiquitatis*) kommen stets auch neben Riesenhirsch (*Megaloceros giganteus*), Auerochse (*Bos primigenius*) und Steppenbison (*Bison priscus*) vor. Besonders überraschend war, dass auch bisher als typische Vertreter des letzten Interglazials (127.000 bis vor 116.000 Jahre) angesehene, d.h. wärmeliebende Arten wie Wasserbüffel (*Bubalus arnee*), Damhirsch (*Dama dama*) und sogar Flusspferd (*Hippopotamus amphibius*) noch im Mittelwürm in der Oberrheinebene lebten. Bisher hatte man angenommen, dass diese spätestens mit Beginn des letzten Glazials hier ausgestorben seien. Nach den ersten Hinweisen auf die Datierbarkeit solcher Faunenfunde mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode wurde ein besonderer Fokus auf die chronologische Erfassung dieser Fossilbelege gelegt. Mehr als 30 craniale und postcraniale Skelettreste vom Flusspferd aus verschiedenen Sammlungen, von verschiedenen Fundorten und aus unterschiedlichen Zeiten der Auffindung wurden entsprechend beprobt. Bei allen Funden gelang eine Kollagenextraktion und nur zu wenigen ergab die Altersdatierung  $> 50.000$  Jahre. Es wurden Ergebnis auch in einem zweiten Labor bestätigt, die eindeutig belegen, dass Flusspferde noch bis vor etwa 32.000 Jahren im Oberrheingraben heimisch waren. Mammut und Flusspferd lebten somit während des Marinen Isotopenstadiums (MIS) 3 noch gemeinsam am Rhein. Hinsichtlich genetischer Analysen konnten für das Flusspferd bisher partielle mitochondriale Genome von drei Individuen rekonstruiert werden. In einem dieser Individuen war der Gehalt alter DNA so hoch, dass zusätzlich ein erheblicher Teil des nuklearen Genoms rekonstruiert werden konnte. Die ersten aleogenetischen Daten zeigen, dass die oberpleistozänen Flusspferde aus dem Oberrheingraben sehr nahe mit heutigen afrikanischen Vertretern verwandt waren.

Die Isotopenanalysen zeigten auf, dass die Tiere genug Nahrung im grasreichen Ufergelände des Flusses sowie in angrenzenden, baumreichen Arealen fanden. Das Vorhandensein von Waldarealen mit Laubbaumbestand ist ebenfalls eine neue und überraschende Erkenntnis.

Die Bedeutung der zur Ergänzung untersuchten Holzfunde aus den Faunenfundstellen ist nicht zu unterschätzen. Sie bieten nicht nur erstklassige <sup>14</sup>C-Daten und vieljährige Jahrringabfolgen, sondern belegen eindrucksvoll, wie divers die damaligen Landschaftsformen am Oberrhein waren. Es wurden überwiegend Nadelhölzer untersucht, aber auch Eichen und Ulmen konnten für die Zeit um 40.000 nachgewiesen werden.

Neben dem Flusspferd wurden auch der Riesenhirsch, der Steppenbison und der Auerochse sowie sehr gut erhaltene Nashornfunde paläogenetisch untersucht. Die Daten zu Wollhaarnashorn, Steppennashorn (*Stephanorhinus hemitoechus*) und Waldnashorn (*Stephanorhinus kirchbergensis*) werden aktuell gemeinsam mit einer Forschergruppe in Stockholm analysiert, die zu den beiden großen Wildrindern in Paris. Gemeinsam mit dem Team in Stockholm wurden bereits Teildaten des Projekts veröffentlicht, zum einen zum europäischen Elch (Dussex, et al., 2020), zum andern zum Höhlenlöwen (Stanton, et al., 2020). Diese vorangegangene Studie konnte nachweisen, dass der Höhlenlöwe eine eigene Löwenart (*Panthera spelaea*) war.

## Literatur

- Döppes, D. und Rosendahl, W., 2018. The Reiss-Engelhorn-Museen. In: L.A. Beck und U. Joger, Hrsg. 2018. *Palaeontological collections in Germany, Austria and Switzerland*. Berlin: Springer Verlag. S. 411-418.
- Dussex, N., Alberti, F., Heino, M.T., Olsen, R.A., van der Valk, T., Ryman, N., Laikre, L., Ahlgren, H., Askeyev, I.V., Askeyev, O.V., Shaymuratova, D.N., Askeyev, A.O., Döppes, D., Friedrich, R., Lindauer, S., Rosendahl, W., Aspi, J., Hofreiter, M., Lidén, K., Dalén, L. und Diez-Del-Molino, D., 2020. Moose genomes reveal past glacial demography and the origin of modern lineages. *BMC Genomics*, 21(1), S. 854. <https://doi.org/10.1186/s12864-020-07208-3>.
- Gabriel, G., Ellwanger, D., Hoselmann, C., Weidenfeller M., Wieland-Schuster, U. und The Heidelberg Basin Project Team, 2013. The Heidelberg Basin, Upper Rhine Graben (Germany): a unique archive of Quaternary sediments in Central Europe. *Quaternary International*, 292, S. 43-58.
- Knipping, M., 2008. Early and Middle Pleistocene pollen assemblages of deep core drillings in the northern Upper Rhine Graben, Germany. *Netherlands Journal of Geosciences-Geologie en Mijnbouw*, 87(1), S. 51-65.
- Stanton, D.W.G., Alberti, F., Plotnikov, V., Androsov, S., Grigoriev, S., Fedorov, S., Kosintsev, P., Nagel, D., Vartanyan, S., Barnes, I., Barnett, R., Ersmark, E., Döppes, D., Germonpré, M., Hofreiter, M., Rosendahl, W., Skoglund, P. und Dalén, L., 2020. Early Pleistocene origin and extensive intra-species diversity of the extinct cave lion. *Scientific Reports*, 10, S. 12621. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69474-1>.

# NICHT-INVASIVE IONENSTRAHLANALYSE DES LÖWENMENSCHEN AUS MAMMUT-ELFENBEIN AUS DER SCHWÄBISCHEN ALB

Ina Reiche<sup>1,2</sup>, Katharina Müller<sup>3,4</sup>, Quentin Lemasson<sup>1,5</sup>, Laurent Pichon<sup>1,5</sup> und Kurt Wehrberger<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Fédération de recherche NewAGLAE, FR3506 CNRS/Ministère de la Culture, Palais du Louvre, 75001 Paris, France.

<sup>2</sup>PSL Université, Chimie Paristech, Institut de recherche de Chimie Paris, UMR 8247 CNRS, PCMTH, 75005 Paris, France.

<sup>3</sup>IPANEMA, CNRS, Ministère de la Culture, UVSQ, UAR 3461, Université Paris Saclay, 91192, Gif-sur-Yvette, France.

<sup>4</sup>Synchrotron SOLEIL, BP 48 Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>5</sup>Centre de recherche et de restauration des musées de France, Palais du Louvre, 75001 Paris, France.

<sup>6</sup>ehem. Museum Ulm, Germany

In der Steinzeit war Mammutelfenbein ein bedeutender Rohstoff, der für die Herstellung von Werkzeugen und Schmuck sowie die Kreation von figurativen Objekten verwendet wurde. Diese Objekte stehen in engem Zusammenhang mit dem Erscheinen der modernen Menschen in Europa. In den Höhlen im Ach- und Lonetal in der Schwäbischen Alb sind zahlreiche Objekte aus Mammutelfenbein in Aurignacien- und Gravettien-zeitlichen Schichten entdeckt worden (z. B. Conard, 2003). Zu einer dieser Höhlen gehört die Hohlenstein-Stadel-Höhle im Lonetal, die seit 2017 Bestandteil der Weltkulturerbestätte Höhlen und Eiszeitkunst der Schwäbischen Alb, UNESCO Welt-erbe, ist. Eine besondere Figur aus Mammutelfenbein aus dieser Höhle ist der Löwenmensch, der sich heute im Museum Ulm befindet. Sie ist die größte Figur der Eiszeitkunst und eine der geheimnisvollsten, weil sie eine Mischung aus Höhlenlöwen und Mensch darstellt. Die Figur ist rund 40000 Jahre alt und über 30 cm groß. Sie wurde 1939, wenige Tage vor Beginn des zweiten Weltkrieges, ausgegraben. Weitere Teile wurden in den Nachkriegsjahren gefunden. Joachim Hahn hat die Figur 1969 als Tier/Mensch-Mischwesen erkannt und die Figur aus den Fragmenten zusammengesetzt. 2009 wurden an der gleichen Grabungsstelle die Fundstelle wiederentdeckt und noch weitere Fragmente der Skulptur entdeckt. 2013 fand eine weitere professionelle Restaurierung der Figur statt, durch die sie nahezu komplett wiederhergestellt werden konnte. Aus den Röntgenaufnahmen der Figur ist ersichtlich, dass die Skulptur aus dem rechten Stoßzahn eines jungen Mammuts geschnitzt wurde. In derselben Höhle fand man ca. 20 Jahre nach der Entdeckung der Skulptur den linken Stoßzahn eines jungen Mammuts. Dieses Stück könnte das unbearbeitete Gegenstück zu dem Stoßzahn sein, aus dem die Skulptur geformt wurde, da beide Stücke am distalen Ende die Zahnmarkhöhle (Pulpahöhle) aufweisen (Ebinger-Rist, et al., 2018).

## Nicht-invasive Ionenstrahlanalyse des Löwenmenschen

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist es, anhand der chemischen Zusammensetzung des Löwenmenschen und des linken Stoßzahns (Abbildung 1 a und b) charakteristische chemische Elemente als fundplatzspezifische Marker zu identifizieren. Die Analysemethoden müssen aufgrund des außergewöhnlich wertvollen Charakters der Fundstücke nicht-invasiv und ohne Probenentnahme durchgeführt werden. Die Zusammensetzung der Skulptur und des Stoßzahns wird mit Daten zu Aurignacien-zeitlichen Artefakten anderer europäischer Regionen verglichen (Reiche, et al., 2018; Tranchant, et al., in press). Die Analyseergebnisse beider Objekte werden auch untereinander verglichen, um herauszufinden, ob die Figur und der Stoßzahn von demselben Mammut stammen könnten. Nicht-invasive Protoneninduzierte Röntgen- und Gammastrahlmission (PIXE/PIGE) wurden am 2 MV Tandem-Teilchenbeschleuniger New AGLAE, C2RMF, in Paris, durchgeführt (Reiche, et al., 2018).

Alle Untersuchungsobjekte weisen die charakteristische Zusammensetzung der mineralischen Phase von Elfenbein in Bezug auf die Haupt- und Nebenelemente auf, d.h. es handelt sich um ein magnesiumhaltiges Calciumphosphat (Apatit). Damit konnte als Ausgangsmaterial (Mammut-) Elfenbein bestätigt werden. Die Objekte weisen spezifische Spurenelementgehalte auf, die zum Vergleich benutzt werden können.

### 1. Überregionaler Vergleich von Aurignacien-zeitlichen Mammutelfenbeinobjekten

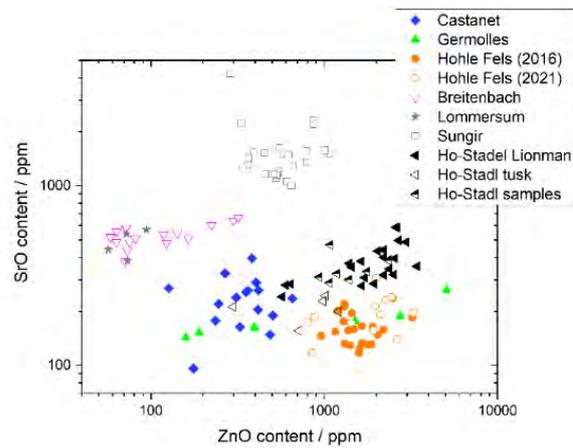
In vorangegangenen Studien wurden die Spurenelemente Sr, Zn und Br als fundortspezifische Marker für Mammutelfenbein aus dem Aurignacien definiert (Heckel, et al., 2014; Reiche, et al., 2018). Der Vergleich der entsprechenden Spurenelementmuster der Objekte aus Hohlenstein-Stadel mit anderen untersuchten Mammutelfenbeinartefakten aus verschiedenen europäischen Paläolithischen Fundstätten zeigt eine gute Abgrenzung der Elfenbeine aus der Schwäbischen Alb (Tranchant, et al., in press). Die chemischen Besonderheiten der Objekte der Schwäbischen Alb sind sehr niedrige Br- (überwiegend < 20 ppm) und relativ hohe Zn-Gehalte (überwiegend > 1000 ppm). So kann eine regionale Ähnlichkeit der Elfenbeine erfasst werden. Die Sr-Gehalte der Hohlenstein-Stadel-Objekte sind gegenüber der Hohle Fels-Proben leicht erhöht, so dass eine feinere Fundplatzdiskriminierung möglich sein sollte. Zu beachten wäre, dass hier unbearbeitete Artefakte und bearbeitete Figuren verglichen wurden, was auch einen Einfluss auf Spurenelementmuster haben könnte, da die Messungen an den Oberflächen stattfinden.



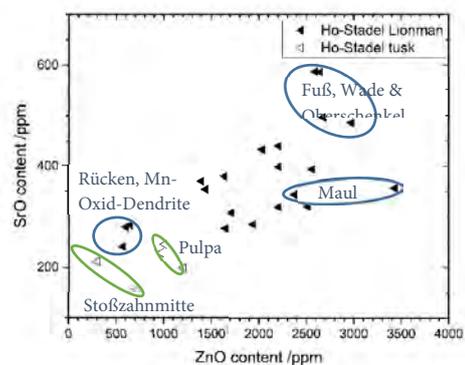
a



b



c



d

Abbildung 1: a) Foto des Löwenmenschen (31,1 cm hoch und ca. 7,3 cm breit) vor dem New-AGLAE Messplatz; b) Foto des anderen Stoßzahns aus dem Hohlenstein-Stadel, © A. Maigret, C2RMF Paris; c) Überregionaler Vergleich mit Elfenbeinobjekten aus weiteren Aurignacien-zeitlichen Fundstätten und d) Vergleich der SrO- und ZnO-Gehalte zwischen der Löwenmensch-Statue und dem Stoßzahn aus Hohlenstein-Stadel.

## 2. Einfluss diagenetischer Veränderungen auf das Mammutelfenbeinmaterial

Sowohl der Stoßzahn als auch der Löwenmensch zeigen Spuren diagenetischer Veränderungen. Auf beiden Objekten sind z.B. Manganoxid-Dendrite zu beobachten. Diese Manganoxid-Dendrite sind bekannt, sich unter gewissen diagenetischen Verhältnissen auf archäologischen Elfenbein- und Knochenartfakten abzulagern (Reiche, et al., 2018). Drei Messwerte des Rückenteils der Skulptur weichen von den anderen Spurenelementmustern ab. Sie sind relativ dicht mit Manganoxid-Dendriten bedeckt. Sie zeigen auch andere Messwerte für die Haupt- und Nebenelemente Calcium, Magnesium und Fluor. Daher ist es nicht verwunderlich, dass diese Werte stark streuen und sich mit denen der Elfenbeinproben aus Hohle Fels überlagern. Die Objekte aus dem Hohle Fels zeigen einen vergleichbaren Erhaltungszustand und stammen aus ähnlichen Lagerungsbedingungen in einer Höhle der Schwäbischen Alb.

## 3. Vergleich des Löwenmenschen mit dem linken Stoßzahn aus Hohlenstein-Stadel

Die charakteristischen Spurenelementmuster des Löwenmenschen und des Stoßzahns liegen sehr nahe. Die Stoßzahn-Werte mit den niedrigsten Sr- bzw. Zn-Werten entsprechen den zwei Messungen in der Mitte des Stoßzahnes, die anderen drei Werte sind Stoßzahnspitze und Messungen in der Nähe der Pulpa. Der Streubereich der Spurenelemente des Löwenmenschen ist aufgrund der diagenetischen Veränderungen des Elfenbeins und des Vorhandenseins von Ablagerungen auf der Oberfläche recht groß. Der Gesamtbereich von Skulptur und Stoßzahn grenzt sich trotz allem von den anderen Spurenelementmustern anderer Fundplätze, außer vom Hohle Fels, ab. Damit ist nicht auszuschließen, dass es sich um den linken Stoßzahn des gleichen Tieres wie der Stoßzahn des Löwenmenschen handeln könnte.

## **Zusammenfassung, Ausblick und Danksagung**

Basierend auf den PIXE/PIGE-Untersuchungen an der Löwenmensch-Statue und dem unweit der Statue gefundenen linken Mammut-Stoßzahn konnten fundplatzspezifische Spurenelementmuster identifiziert werden. Im europäischen Vergleich ähneln diese Elfenbeinobjekte denen anderer untersuchter regionaler Aurignacien-zeitlicher Fundplätze der Schwäbischen Alb. Um feinere Aussagen machen zu können, sind weitere Untersuchungen an den Objekten mittels Rutherford-Backscattering (RBS) bei New-AGLAE sowie an Proben am Synchrotron SOLEIL erfolgt, deren umfassende Auswertung noch aussteht.

Dem IPERION HS EU-Infrastrukturprojekt (Grant no. 654028) ist für die finanzielle Unterstützung der Messkampagne gedankt und dem gesamten New AGLAE Team, C2RMF, für die Unterstützung des Forschungsprojektes.

## **Literatur**

- Conard, N.J., 2003. Palaeolithic ivory sculptures from Southwestern Germany and the origins of figurative art. *Nature*, 2003 (426), S. 830-832.
- Ebinger-Rist, N., Wolf, S., Wehrberger, K. und Kind, C.J., 2018, L'homme-lion d'Hohlenstein-Stadel, *L'Anthropologie*, 122, S. 415-436.
- Heckel, C., Müller, K., White, R., Floss, H., Conard, N.J. und Reiche, I. 2014. Micro PIXE/PIGE analysis of Paleolithic mammoth ivory: potential chemical markers of provenance and relative dating. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 416, S. 133-141.
- Reiche, I., Heckel, C., Müller, K., Jöris, O., Matthies, T., Conard, N.J., Floss, H. und White, R., 2018. Combined non-invasive PIXE/PIGE analyses of mammoth ivory from Aurignacian archaeological sites. *Angewandte Chemie International Edition*, 57, S. 7428-7432.
- Tranchant, L., Müller, K., Lemasson, Q., Pichon, L., Schöder, S., Conard, N.J. und Reiche, I., in press. Improved discrimination of biogenic and diagenetic elements in Palaeolithic mammoth ivory and bone from Hohle Fels Cave in the Swabian Jura of Southwestern Germany. *Quaternary International*.

# TERRESTRISCHE UND AQUATISCHE SCHNECKEN AUS DEM SULTANAT OMAN: ISOTOPENGEOCHEMISCH UNTERSUCHT!

Katharina E. Schmitt<sup>1</sup>, Conrad Schmid<sup>2</sup>, Bernd R. Schöne<sup>3</sup> und Susanne Lindauer<sup>4</sup>

<sup>1</sup>katharina.schmitt@uni-mainz.de, Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, 55128 Mainz

<sup>2</sup>conrad.schmidt@uni-tuebingen.de, Institut für die Kulturen des Alten Orients (IANES), Eberhard Karls Universität Tübingen, Burgsteige 11, 72070 Tübingen

<sup>3</sup>schoeneb@uni-mainz.de, Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, 55128 Mainz

<sup>4</sup>susanne.lindauer@ceza.de, Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, C4,8, 68159 Mannheim

## Einleitung

Die archäologischen Stätten um Al-Khashbah, einem kleinen, omanischen Dorf im Osten der Arabischen Halbinsel, verfügen über gut erhaltene Gebäude und Gräber aus verschiedenen Epochen (Bronzezeit bis heute). Diese Gegend ist von großer archäologischer Bedeutung, da hier die älteste Kupferproduktionsstätte (Frühbronzezeit) in Ostarabien gefunden wurde. Mehrere kreisförmige Strukturen, sogenannte "Türme" und kanalähnliche Gräben („ditches“) wurden hier entdeckt, doch deren Funktion ist bis heute umstritten (Döpfer, 2018). Um die Umweltbedingungen zu rekonstruieren, die in der Bronzezeit in diesem Gebiet geherrscht haben und Aufschluss über Lebensbedingungen und Wasserversorgung geben können, mit der wiederum mögliche Landwirtschaft nachweisbar ist, wurde die aquatische Schneckenart *Melanoides tuberculata* und die terrestrische Schneckenart *Zootecus insularis* hochauflösend isotopengeochemisch untersucht.

## Material und Methoden

Exemplare beider Arten wurden an drei Orten gesammelt und später datiert: (i) Der erste Fundort ist eine Feuerstelle, die nahe an der Oberfläche liegt und deren Alter wegen des Fehlens von absolut datierbarem Material schwer zu bestimmen ist. Ähnliche Feuerstellen im selben Gebäude datieren in die frühe Bronzezeit. (ii) Bei der zweiten Fundstelle handelt es sich um einen vertikalen, muldenförmigen, 3 m tiefen und 4 m breiten Graben („ditch“). Die AMS-Radiokohlenstoffdatierung von Holzkohleresten ergab ein Alter von 4.200 uncal yr BP, was eine Datierung des Baus in die frühe Bronzezeit ca. 2.800 BC (Hafit-Periode) erlaubt (Schmidt und Döpfer, 2019). (iii) Die dritte Fundstelle ist ein Einschnitt in einer Palm-Oase in Al-Khashbah. Frühere archäologische Untersuchungen haben den Fundort aufgrund von typischer spätislamischer, kammverzierter Keramik auf das 18. bis 20. Jahrhundert datiert. Dieses Material wird daher als rezentes Vergleichsmaterial verwendet.

Schalen beider Arten wurden mechanisch von anhaftenden Sedimentpartikeln und anderen Verunreinigungen befreit. Nach der makroskopischen Überprüfung auf Abrieb, Brüche und anderen auffälligen Merkmalen wie z. B. Farbvariationen, die auf diagenetische Überprägungen hinweisen könnten, erfolgte eine Probenahme von der Mündung in Richtung der Spitze bis zum 3. oder 4. Windungsumgang. Die Probenahme erfolgte in Abständen von ca. 0,5-1,5 mm, wobei jeder Frähschritt parallel zu den Wachstumslinien platziert wurde.

## *Melanoides tuberculata*

Die aquatische Art *M. tuberculata* bildet ihre aragonitische Schale aus extrapallialer Flüssigkeit im Isotopengleichgewicht mit dem umgebenden Wasser (Leng, et al., 1999), sodass die Sauerstoffisotopenwerte der Schale Informationen zur Umgebung, z. B. Temperatur, Niederschlag und/oder Verdunstungsraten liefern können (Epstein, et al., 1953; Grossman, 2012). Zur Rekonstruktion der

Paläotemperaturen kann die Paläothermometrie-Gleichung von Grossman und Ku (1986) verwendet werden. Die stabilen Kohlenstoffisotopenwerte der Schale können Aufschluss über die biologische Aktivität im Wasserkörper (Gasse und Fontes, 1989), über den Stoffwechsel und die Ernährung der Tiere (Leng, et al., 1999) sowie über die Menge des zerfallenden organischen Materials (Lézine, et al., 2007) geben.

Für die vorliegende Studie wurden fünf Schalen isotopengeochemisch analysiert. Vier von ihnen wurden in die frühe Bronzezeit und die fünfte in die spätsislamische Zeit datiert. Aufgrund des unterschiedlichen biologischen Alters und der damit verbundenen Größe wurden den Schalen zwischen 4 und 31 intra-annuelle Karbonatpulverproben entnommen.

Die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenkurven der Schalen von *M. tuberculata* wiesen nur geringe Schwankungen und keine ausgeprägte Zyklizität auf. Die fossilen Schalen zeigten etwas positivere Isotopenwerte als das rezente Individuum. Die Kohlenstoffisotopenwerte aller Schalen von *M. tuberculata* stiegen zur Öffnung hin an.

Die Wasserschnecke *M. tuberculata* lebt in langsam fließenden Bächen, flachen Seen oder Gewässern (de Kock und Wolmarans, 2009; Raw, et al., 2016; Murray, 1975), vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 18 und 32 °C (Mitchell und Brandt, 2005). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte fossiler *M. tuberculata* Schalen deuten darauf hin, dass sie in Gewässern mit einer starken Umweltpufferung lebten, möglicherweise in grundwassergespeisten Bächen, die am Boden des Grabens flossen. Die berechnete Temperatur liegt im Durchschnitt bei 29.6 °C, was in den Bereich der heutigen jährlichen Durchschnittstemperatur (28 – 29 °C) fällt.

## Zootecus insularis

Im Allgemeinen scheiden Landschnecken ihre aragonitische Schale nur während einiger Stunden in der Nacht aus (Balakrishnan, et al., 2005). Die Sauerstoffisotopenwerte von Landschnecken werden verwendet, um die Niederschlagsmenge zu bestimmen, den Ursprung von Luftmassen zu ermitteln, aus denen sich Niederschlag bildet, und Informationen über das umgebende Meteorwasser zu sammeln (Balakrishnan, et al., 2005). Die Kohlenstoffisotopenwerte können Informationen über die Ernährung und die Dominanz von C3- oder C4-Pflanzen im Lebensraum liefern (Stott, 2002; Balakrishnan, et al., 2005).

Es wurden insgesamt sieben Schalen von *Z. insularis* isotopenchemisch untersucht. Vier Exemplare stammten aus den frühbronzezeitlichen Gräben, während die übrigen aus der spätsislamischen Zeit stammen. Je nach biologischem Alter und Gehäusegröße wurden den Schalen zwischen 26 und 78 Proben entnommen.

Die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenwerte von *Z. insularis* variieren stark, wobei die rezenten Schalen eine größere Streuung aufweisen als die fossilen. Einige Schalen zeigten zyklische Schwankungen der Sauerstoffisotopen-Werte. Die fossilen Schalen lieferten positivere Kohlenstoffisotopenwerte als die rezenten.

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von *Z. insularis* deuten auf sehr variable Niederschlagsregimes in der Region hin, mit spärlichen und unregelmäßigen Niederschlägen und starken Verdunstungsraten. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen, dass sich die rezenten Schnecken von C3-Pflanzen ernährten, die fossilen jedoch von C4-Pflanzen.

## Zusammenfassung

In dieser Studie wurden Schnecken sklerochronologisch beprobt und zur Rekonstruktion vergangener Umweltbedingungen in einer Region mit aridem Klima genutzt. Die Isotopendaten aquatischer Schnecken (*M. tuberculata*) wurden zur Schätzung von Temperatur verwendet, während die Daten terrestrischer Schnecken (*Z. insularis*) zur Rekonstruktion der Vegetation und des Ursprungs der Niederschläge genutzt wurden. Die Anwesenheit von *M. tuberculata* in den Gräben belegt eine konstante Zufuhr von Süßwasser, wahrscheinlich aus dem Grundwasser. Die Isotopenwerte der terrestrischen Schneckenschalen weisen auf ein sehr variables Paläoniederschlagsregime

in der Region hin, wobei einige Schalen ein monsunales/zyklonales Niederschlagsmuster aus dem Indischen Ozean und andere eine Signatur von Luftmassen aus dem Norden aufzeichneten. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Landschnecken deuten auf eine Verschiebung der Vegetation hin. Während in der frühen Bronzezeit C4-Pflanzen (eher Gräser) dominierten, war die spätislamische Zeit von C3-Pflanzen (eher Bäume) geprägt.

## Literatur

- Balakrishnan, M. und Yapp, C.J., 2004. Flux balance models for the oxygen and carbon isotope compositions of land snail shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, S. 2007-2024. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.027>.
- de Kock, K.N. und Wolmarans, C.T., 2009. Distribution and habitats of *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) and *M. victoriae* (Dohrn, 1865) (Mollusca: Prosobranchia: Thiaridae) in South Africa. *Water S.A.*, 35, S. 713-720. <https://doi.org/10.4314/wsa.v35i5.49197>.
- Döpfer, S., 2018. Towers and ditches in third millennium BC eastern Arabia: A view from Building II at Bat, Sultanate of Oman. *Paléorient*, 44, S. 119-132. <https://doi.org/10.3406/paleo.2018.5789>.
- Epstein, S.R., Buchsbaum, H.A., Lowenstam, H.C. und Urey, H.C., 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin*, 64, S. 1315-25. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1953\)64\[1315:RCITS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2).
- Gasse, F., und Fontes, J.C., 1989. Palaeoenvironments and palaeohydrology of a tropical closed lake (Lake Asal, Djibouti) since 10,000 yr BP. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 69, S. 67-102. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(89\)90156-9](https://doi.org/10.1016/0031-0182(89)90156-9).
- Grossman, E.L., und Ku, T.L., 1986. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 59, S. 59-74. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(86\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0168-9622(86)90057-6).
- Grossman, E.L., 2012. Oxygen isotope stratigraphy. In: F.M. Gradstein, J.G., Ogg, M.D., Schmitz und G.M. Ogg, Hrsg. 2012. *The Geologic Time Scale*. Amsterdam: Elsevier. S. 181-206.
- Leng, M.J., Lamb, A.L., Lamb, H.F. und Telford, R.J., 1999. Palaeoclimatic implications of isotopic data from modern and early Holocene shells of the freshwater snail *Melanoides tuberculata*, from lakes in the Ethiopian Rift Valley. *Journal of Paleolimnology*, 21, S. 97-106. <https://doi.org/10.1023/A:1008079219280>.
- Leng, M.J., Lamb, A.L., Lamb, H.F. und Telford, R.J., 1999. Palaeoclimatic implications of isotopic data from modern and early Holocene shells of the freshwater snail *Melanoides tuberculata*, from lakes in the Ethiopian Rift Valley. *Journal of Paleolimnology*, 21, S. 97-106. <https://doi.org/10.1023/A:1008079219280>.
- Lézine, A.M., Tiercelin, J.J., Robert, C., Saliège, J.F., Cleuziou, S., Inizan, M.L. und Braemer, F., 2007. Centennial to millennial-scale variability of the Indian monsoon during the early Holocene from a sediment, pollen and isotope record from the desert of Yemen. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 243, S. 235-249. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.05.019>.
- Mitchell, A.J. und Brandt, T.M., 2005. Temperature tolerance of red-rim *Melanoides tuberculatus*, an exotic aquatic snail established in the United States. *Transactions of the American Fisheries Society*, 134, S. 126-131. <https://doi.org/10.1577/FT03-178.1>
- Murray, H.D., 1975. *Melanoides tuberculata* (Müller), Las Morras Creek, Bracketville, Texas. *Bulletin of the American Malacological Union*, 43, S. 11-19.
- Raw, J.L., Perissinotto, R., Miranda, N.A.F. und Peer, N., 2016. Feeding dynamics of *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774). *Journal of Molluscan Studies*, 82, S. 328-335. <https://doi.org/10.1093/mollus/eyv070>.
- Stott, L.D., 2002. The influence of diet on the  $\delta^{13}\text{C}$  of shell carbon in the pulmonate snail *Helix aspersa*. *Earth and Planetary Science Letters*, 195, S. 249-259. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00585-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00585-4).

# DEVELOPMENT OF LABORATORY WORK GUIDELINES FOR ORGANIC RESIDUE ANALYSIS

George Janzen<sup>1</sup>, Mila Sproß<sup>1,2</sup> and Sabine Fiedler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geographisches Institut, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 55122, Germany, gjanzen@uni-mainz.de, jformber@students.uni-mainz.de, fiedlers@uni-mainz.de

<sup>2</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie, Mannheim, 68159, Germany

## Keywords

Organic residue analysis, biomarkers, contamination study, GC-FID

## Extended abstract

Archaeolipidomics – the analysis of lipids found on archaeological objects – is a field of growing importance, greatly facilitated by innovations in chromatographic separation and mass spectrometry (MS). In 2022 alone, lipid biomarker studies substantially deepened our knowledge about human evolution and prehistoric diet (Casanova, et al., 2022; Evershed, et al., 2022; Hammann, et al., 2022). Considering these advancements in archaeological science, curators of large deposits of ancient pottery are increasingly interested in insights from chemical analysis. Therefore, for laboratories entering the research field, it is important to follow proven procedures in order to ensure that their tools, chemicals, and workflows do not increase the level of contamination more than necessary.

Therefore, we carried out an experiment during which we extracted and methylated blanks as well as reference standards of fatty acids (FA). In literature, FA – detected as FA methyl esters (FAME) using gas chromatographic (GC) separation – have been used extensively as biomarkers for the original use of ancient pottery, often coupled to compound-specific stable isotope analysis (Evershed, et al., 1990; Roffet-Salque, et al., 2017). Beginning with the previously employed method involving basic saponification with subsequent BF<sub>3</sub> derivatization (von der Lühe, 2016), we tested our procedure for a series of variables, including bakeout temperature of glass tools, purity of solvents, choice of septa, and the derivatization method itself.

Glassware and tools were cleaned before and after use according to our laboratory protocol (Janzen, et al., in preparation, SI). Extracts were analyzed using a GC coupled to a flame ionization detector (GC-FID; instrumentation: 7890B, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and equipped with a HP-5 column (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness). The oven temperature was set to 80 °C for 2 min, whereafter it was increased to 300 °C at a rate of 15 °C min<sup>-1</sup>, followed by a 10 min isothermal plateau. For quantitation, serial dilutions of a FAME mix were performed in quadruplicates, resulting in ten concentration points from 4.01 µg mL<sup>-1</sup> (FAME 16:0) and 2.67 µg mL<sup>-1</sup> (FAME 18:0) downward. A 3rd degree polynomial fit with fixed intercept was applied to calculate regression equations. Data points with standardized residuals < -2 or > 2 were identified as outliers and discarded (Miller, 1993), whereafter the fit was recalculated.

As a result of workflow optimization, most contaminant peaks could be removed from chromatograms (Figure 1A and B). The combined concentrations of FAME 16:0 and 18:0 in blanks were lowered from 3.06 ± 1.80 µg mL<sup>-1</sup> to 0.207 ± 0.062 µg mL<sup>-1</sup> (Figure 1C). Simultaneous extraction and derivatization using acidified methanol (Correa-Ascencio and Evershed, 2014) yielded an initial improvement by a factor of four, caused by a decrease of required time, reagents, and workup steps. On the other hand, depending on the research question, methylation might not be desired since it deconvolves the lipidome, whereas solvent extraction and high temperature GC make it possible to observe complex lipids (Hammann, et al., 2022). Additionally, raising the bakeout temperature of non-volumetric glassware from 300 °C to 450 °C had a minor positive effect.

Solvents stored in plastic squirt bottles, as well as plastic laboratory tools like transfer pipettes and micropipette tips, however, contributed to contaminant FAME. Here, relatively polar solvents like acetone, 2-propanol, or dichloromethane leached more substances from plastics than hexane or toluene. Although the use of glass tips can be problematic due to a lack of accuracy in associated micropipettes, glass microliter syringes are a viable alternative. Crucially, septa for GC vials and screw caps have the most intensive contact with the sample, partially under elevated temperatures. We extracted three commercially available kinds of septa (one designed for 5 mL v-vials and two for 10 mL test tubes). Alarmingly, butyl rubber-lined septa for test tube screw caps yielded exceptionally dirty blanks containing  $\gg 6.68 \mu\text{g mL}^{-1}$  (c.  $10\times$  the peak area of the highest data point of the calibrant dilution series, exceeding the linear range of the fit). This shows the importance of investigating laboratory equipment and procedures for applicability to trace analysis before setting out to conduct sensitive research.

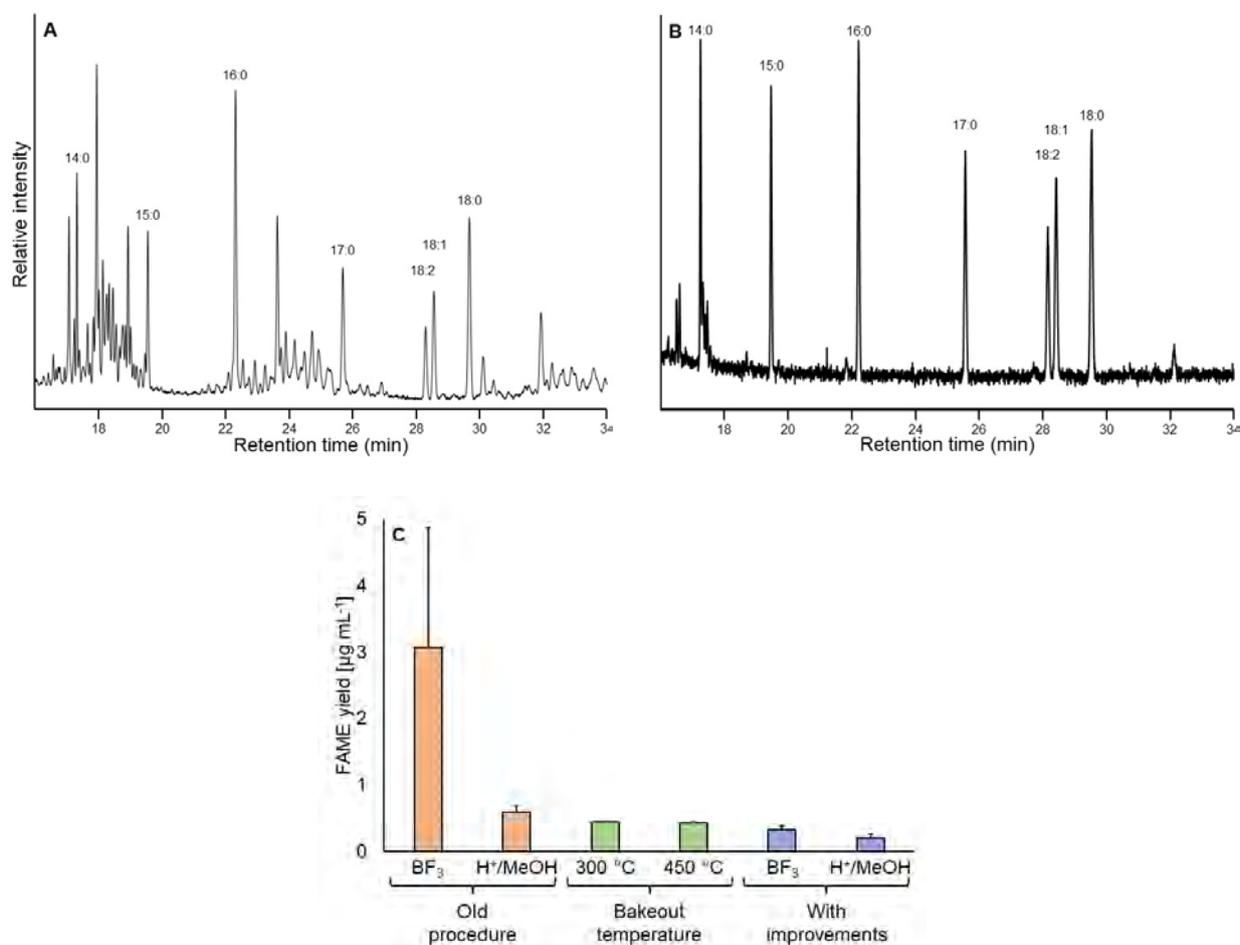


Figure 1: Partial gas chromatograms of a FA mix ( $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  per FA) methylated and extracted according to the previously employed (panel A) and improved (panel B) procedures; numbers above peaks denote the carbon chain length and degrees of unsaturation of the detected FAME; panel C: impact of the measures taken to reduce contamination.

In conclusion, the developed strategies resulted in cleaner extraction blanks and helped identify sources of contamination. Where applicable, acidified methanol extraction should be conducted over  $\text{BF}_3$  methylation. Glass tools, preferably baked out at  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , are essential. Wherever plastics are unavoidable, the products should be checked for cleanliness. In addition, we advise each laboratory to perform regular checks of their tools, solvents, and reagents and include a minimum of one blank with each extraction run.

## References

- Casanova, E., Knowles, T.D.J., Bayliss, A., Roffet-Salque, M., Heyd, V., Pyzel, J., Claßen, E., Domboróczki, L., Ilett, M., Lefranc, P., Jeunesse, C., Marciniak, A., van Wijk, I. and Evershed, R.P., 2022. Dating the emergence of dairying by the first farmers of Central Europe using <sup>14</sup>C analysis of fatty acids preserved in pottery vessels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, [e-journal] 119(43), e2109325118. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.2109325118>.
- Correa-Ascencio, M. and Evershed, R.P., 2014. High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods*, [e-journal] 6(5), pp. 1330-1340. <http://dx.doi.org/10.1039/C3AY41678J>.
- Evershed, R.P., Davey Smith, G., Roffet-Salque, M., Timpson, A., Diekmann, Y., Lyon, M.S., Cramp, L.J.E., Casanova, E., Smyth, J., Whelton, H.L., Dunne, J., Brychova, V., Šoberl, L., Gerbault, P., Gillis, R.E., Heyd, V., Johnson, E., Kendall, I., Manning, K., Marciniak, A., Outram, A.K., Vigne, J.D., Shennan, S., Bevan, A., Colledge, S., Allason-Jones, L., Amkreutz, L., Anders, A., Arbogast, R.M., Bălăşescu, A., Bánffy, E., Barclay, A., Behrens, A., Bogucki, P.I., Carrancho Alonso, Á., Carretero, J. M., Cavanagh, N., Claßen, E., Collado Giraldo, H., Conrad, M., Csengeri, P., Czerniak, L., Dębiec, M., Denaire, A., Domboróczki, L., Donald, C., Ebert, J., Evans, C., Francés-Negro, M., Gronenborn, D., Haack, F., Halle, M., Hamon, C., Hülshoff, R., Ilett, M., Iriarte, E., Jakucs, J., Jeunesse, C., Johnson, M., Jones, A.M., Karul, N., Kiosak, D., Kotova, N., Krause, R., Kretschmer, S., Krüger, M., Lefranc, P., Lelong, O., Lenneis, E., Logvin, A., Lüth, F., Marton, T., Marley, J., Mortimer, R., Oosterbeek, L., Oross, K., Pavúk, J., Pechtl, J., Pétrequin, P., Pollard, C.J., Pollard, R., Powlesland, D., Pyzel, J., Raczky, P., Richardson, A., Rowe, P., Rowland, S., Rowlandson, I., Saile, T., Sebók, K., Schier, W., Schmalfuß, G., Sharapova, S., Sharp, H., Sheridan, A., Shevnina, I., Sobkowiak-Tabaka, I., Stadler, P., Stäuble, H., Stobbe, A., Stojanovski, D., Tasić, N., van Wijk, I., Vostrovská, I., Vuković, J.B., Wolfram, S., Zeeb-Lanz, A. and Thomas, M.G., 2022. Dairying, diseases and the evolution of lactase persistence in Europe. *Nature*, 608, pp. 1-10. <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-022-05010-7>.
- Evershed, R.P., Heron, C.P. and Goad, L.J., 1990. Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst*, [e-journal] 115(10), p. 1339-1339. <http://dx.doi.org/10.1039/an9901501339>.
- Hammann, S., Bishop, R.R., Copper, M., Garrow, D., Greenwood, C., Hewson, L., Sheridan, A., Sturt, F., Whelton, H.L. and Cramp, L.J.E., 2022. Neolithic culinary traditions revealed by cereal, milk and meat lipids in pottery from Scottish crannogs. *Nature communications*, [e-journal] 13(1), p. 5045-5045. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-022-32286-0>.
- Janzen, G., Formberg, J., Spross, M., Hornung, S. and Fiedler, S., in preparation. *Comparative study of adjacent pottery segments reveals high degree of heterogeneity in fatty acid content*.
- Miller, J.N., 1993. Tutorial review - Outliers in experimental data and their treatment. *Analyst*, [e-journal] 118(5), pp. 455-461. <http://dx.doi.org/10.1039/AN9931800455>.
- Roffet-Salque, M., Dunne, J., Altoft, D.T., Casanova, E., Cramp, L.J.E., Smyth, J., Whelton, H.L. and Evershed, R.P., 2017. From the inside out: Upscaling organic residue analyses of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science: Reports*, [e-journal] 16, pp. 627-640. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.04.005>.
- von der Lühe, B., 2016. *The fate of human decomposition products in soils*. Dissertation. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

## OrCID number

George Janzen: 0000-0002-5654-4029; Sabine Fiedler: 0000-0001-9696-9630

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# CHRONOSTRATIGRAPHIE VON KOLLUVIEN ZUR REKONSTRUKTION VON MBZ LANDNUTZUNGSDYNAMIKEN IN SW-DEUTSCHLAND

Sascha Scherer<sup>1,2</sup>, Benjamin Höpfer<sup>2,3</sup>, Markus Fuchs<sup>4</sup>, Johanna Lomax<sup>4</sup>, Thomas Scholten<sup>2,5</sup>, Thomas Knopf<sup>2,6</sup> und Peter Kühn<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup>Universität Mainz, Geographisches Institut, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, 55099 Mainz

<sup>2</sup>Universität Tübingen, SFB 1070 RessourcenKulturen, Gartenstraße 29, 72074 Tübingen

<sup>3</sup>Kantonsarchäologie Aargau, Industriestraße 3, 5200 Brugg

<sup>4</sup>Universität Gießen, Institut für Geographie, Schlossgasse 7, 35390 Gießen

<sup>5</sup>Universität Tübingen, Lehrstuhl für Bodenkunde und Geomorphologie, Rümelinstraße 19-23, 72070 Tübingen

<sup>6</sup>Keltenmuseum Hochdorf/Enz, Keltenstraße 2, 71735 Eberdingen-Hochdorf

Die Mittlere Bronzezeit (MBZ, 3.6-2.8 ka) in Südwestdeutschland ist geprägt von kulturellen Veränderungen, die sich sowohl in den archäologischen Befunden als auch in den Phasen der Sedimentation widerspiegeln. Geographisch steht die Aufgabe der zahlreichen Seeufersiedlungen zu Beginn der MBZ ('the missing period' nach Menotti, 2001) einer hohen Siedlungsaktivität im Landesinnern entgegen (Höpfer, et al., 2016). Diese Bevölkerungsbewegungen führten verstärkt zur Bildung von Kolluvien im Umkreis von Mineralbodensiedlungen (Scherer, et al., 2021). Als Ursache für diese gesellschaftlichen Umbrüche werden Klimaverschlechterungen als Folge der Lössschwankung angenommen, die Seespiegelschwankungen zur Folge hatten und die Besiedlung ufernaher Bereiche erschwerten (Menotti, 2001). Aktuelle Klimamodelle stellen hingegen die Klimaverschlechterung während der MBZ in Frage (Maise, et al., 2022), und werfen ein neues Licht auf die Landnutzungsdynamiken im nördlichen Alpenvorland.

Im Rahmen eines Projekts des Sonderforschungsbereichs 1070 der Universität Tübingen wurden mehrschichtige Kolluvien im Umkreis von Mineralbodensiedlungen in zwei Untersuchungsgebieten in SW-Deutschland (Hegau, Westallgäu) untersucht. Kolluvien wurden als die korrelierten Sedimente anthropogen-induzierter Erosion verstanden, die sowohl Hinweise zu Landnutzungsdynamiken für ein definiertes Einzugsgebiet geben als auch zahlreiche Proxies zur Rekonstruktion von Landnutzungspraktiken und Vegetationsmustern archivieren. Zur Rekonstruktion der Intensität von MBZ Landnutzungsdynamiken wurden zehn Kolluvien chronostratigraphisch analysiert. Die Datierung erfolgte mit optisch stimulierter Lumineszenz (OSL, 50 Proben) an Sedimenten und der <sup>14</sup>C-Analyse an Holzkohlefragmenten (109 Proben). Die Alter wurden in summierten Wahrscheinlichkeitskurven (Summed Probability Densities, SPDs) zusammengefasst und statistisch ausgewertet (rcarbon package, R).

Die Kolluvialhorizonte (M-Horizonte) datieren mit der Tiefe älter und Altersinversionen treten selten und nur bei den <sup>14</sup>C Altern auf. Die OSL Proben zeigen überwiegend eine ausreichende und homogene Bleichung, und damit leuchtstarke Lumineszenzsignale mit quarztypischen Ausleucht- und Wachstumskurven. Allein drei OSL Proben des Standorts Westallgäu tragen Indizien einer unvollständigen Bleichung. Die beiden Datierungsmethoden ergeben komplementäre Alter, die mit den Phasen der Besiedlung korrelieren. Für die beiden Untersuchungsgebiete ist eine Landnahme ab dem Neolithikum archäologisch nachgewiesen (Hald und Kramer, 2011; Mainberger, et al., 2020), die durch die summierten Wahrscheinlichkeitskurven der <sup>14</sup>C Alter bestätigt wird. Eine höhere Abundanz an Holzkohlefragmenten in Sedimenten kann als Indiz vergangener Landnutzungsaktivitäten begriffen werden (Downey, et al., 2014). Damit kann für den Hegau eine kontinuierliche Besiedlung ab dem Frühneolithikum nachgewiesen werden, die durch Phasen geringerer Landnutzungsaktivität unterbrochen wurde. Die Ursache fehlender neolithischer Holzkohlen im Westallgäu könnte mit einer geringeren Bevölkerungsdichte und damit weniger intensiven Landnutzungsaktivität erklärt werden. Die geringere Anzahl datierter Holzkohlen gilt es jedoch zu berücksichtigen. Anhand der SPDs der OSL Alter sind vier Hauptphasen der Sedimentation zu

erkennen, die mit den archäologischen Epochen der Bronzezeit, der Eisenzeit, der Römischen Kaiserzeit und dem Mittelalter korrelieren. Die initiale Phase der Sedimentation datiert für beide Untersuchungsgebiete weitestgehend in die MBZ und verdeutlicht den intensiveren anthropogenen Einfluss auf die Landschaft im Gegensatz zu vorhergehenden Besiedlungsphasen. Die Landnutzung der MBZ jenseits der Seeufer muss sich damit in einer Weise verändert haben, die eine erhöhte Erosion und Sedimentation zur Folge hatte. Auf Basis ausgewerteter Pollenprofile im Bodenseeumland (Rösch, et al., 2014), kann jedoch keine signifikante Änderung der Subsistenzpraktiken für den Beginn der MBZ nachvollzogen werden, womit eine Intensivierung landwirtschaftlicher Aktivität bei gleichzeitigem Bevölkerungswachstum als die wahrscheinlichste Ursache einer erhöhten Kolluvienbildung gelten kann. Ob die MBZ Siedler aufgrund oder vielmehr trotz einer Klimaverschlechterung von den seeufernahen Bereichen ins Landesinnere migrierten oder ob eine klimatische Gunst Migrationsströme sowohl von den Seeufern als auch vom danubischen Mittelland begünstigte, ist Gegenstand aktueller Diskussionen (Höpfer, 2020; Maise, et al., 2022). Anhand der untersuchten Kolluvien, die als das Resultat von Landnutzungsaktivitäten im Umkreis der dazugehörigen Siedlungen verstanden werden, kann jedoch für die Mittlere Bronzezeit eine überregionale Phase der Sedimentation und Landnahme jenseits der Seeufersiedlungen belegt werden, die vor dem Hintergrund aktueller Klimamodelle zu bewerten sind.

## Literatur

- Downey, S.S., Bocaage, E., Kerig, T., Edinborough, K. und Shennan, S.J., 2014 The neolithic demographic transition in Europe: correlation with juvenility index supports interpretation of the summed calibrated radiocarbon date probability distribution (SCDPD) as a valid demographic proxy. *PLoS ONE*, 9, e105730. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0105730>.
- Hald, J. und Kramer, W., 2011. *Archäologische Schätze im Kreis Konstanz*, Hegau Bibliothek 147. Hilzingen: Greuter.
- Höpfer, B., Rottler, S., Vogt, R. und Knopf, T., 2016. Bronzezeit im Hinterland des Bodensees: Siedlungsreste und Kolluvien aus Bodman. *Fundberichte aus Baden-Württemberg*, 36, S. 53-76.
- Höpfer, B., 2020: Bronzezeitliche Landnutzungsdynamiken und das Siedlungsgefüge der mittleren Bronzezeit im nordwestlichen Alpenvorland. Regionale Entwicklungslinien im Hegau (Lkr. Konstanz) und Westallgäu (Lkr. Ravensburg) mit Fallbeispielen aus Engen-Anselmingen und Leutkirch im Allgäu. Dissertation. Eberhard Karls Universität Tübingen.
- Mainberger, M., Baum, T., Ebersbach, R., Gleich, P., Hesse, R., Kleinmann, A., Maier, U., Merkt, J., Million, S., Nelle, O., Stephan, E., Schlichterle, H., Vogt, R. und Wick, L., 2020. New perspectives on archaeological landscapes in the south-western German alpine foreland—first results of the BeLaVi Westallgäu project. Settling waterscapes in Europe: the archaeology of Neolithic and Bronze Age pile-dwellings. *Open Series in Prehistoric Archaeology*, 1, S. 205-232.
- Maise, C., 2022. Löbben, Göschenen und die bronzezeitliche Besiedlung im Mittelland. *Jahrbuch Archäologie Schweiz*, 105, S. 185-191.
- Menotti, F., 2003. Cultural response to environmental change in the alpine lacustrine regions: The displacement model. *Oxford Journal of Archaeology*, 375-396, 22, 4. <https://doi.org/10.1046/j.1468-0092.2003.00194.x>.
- Rösch, M., Fischer, E., Kleinmann, A., Lechterbeck, J., Tserendorj, G., und Wick, L., 2014. Bronzezeitliche Landnutzung im diachronen Vergleich—Fallbeispiele aus Südwestdeutschland. Ressourcen und Rohstoffe in der Bronzezeit. *Arbeitsberichte zur Bodendenkmalpflege in Brandenburg*, 26, S. 13-27.
- Scherer, S., Höpfer, B., Deckers, K., Fischer, E., Fuchs, M., Kandeler, E., Lechterbeck, J., Lehndorff, E., Lomax, J., Marhan, S., Marinova, E., Meister, J., Poll, C., Rahimova, H., Rösch, M., Wroth, K., Zastrow, J., Knopf, T., Scholten, T. und Kühn, P., 2021. Middle Bronze Age land use practices in the northwestern Alpine foreland – a multi-proxy study of colluvial deposits, archaeological features and peat bogs. *SOIL*, 7, S. 269-304. <https://doi.org/10.5194/soil-7-269-2021>.

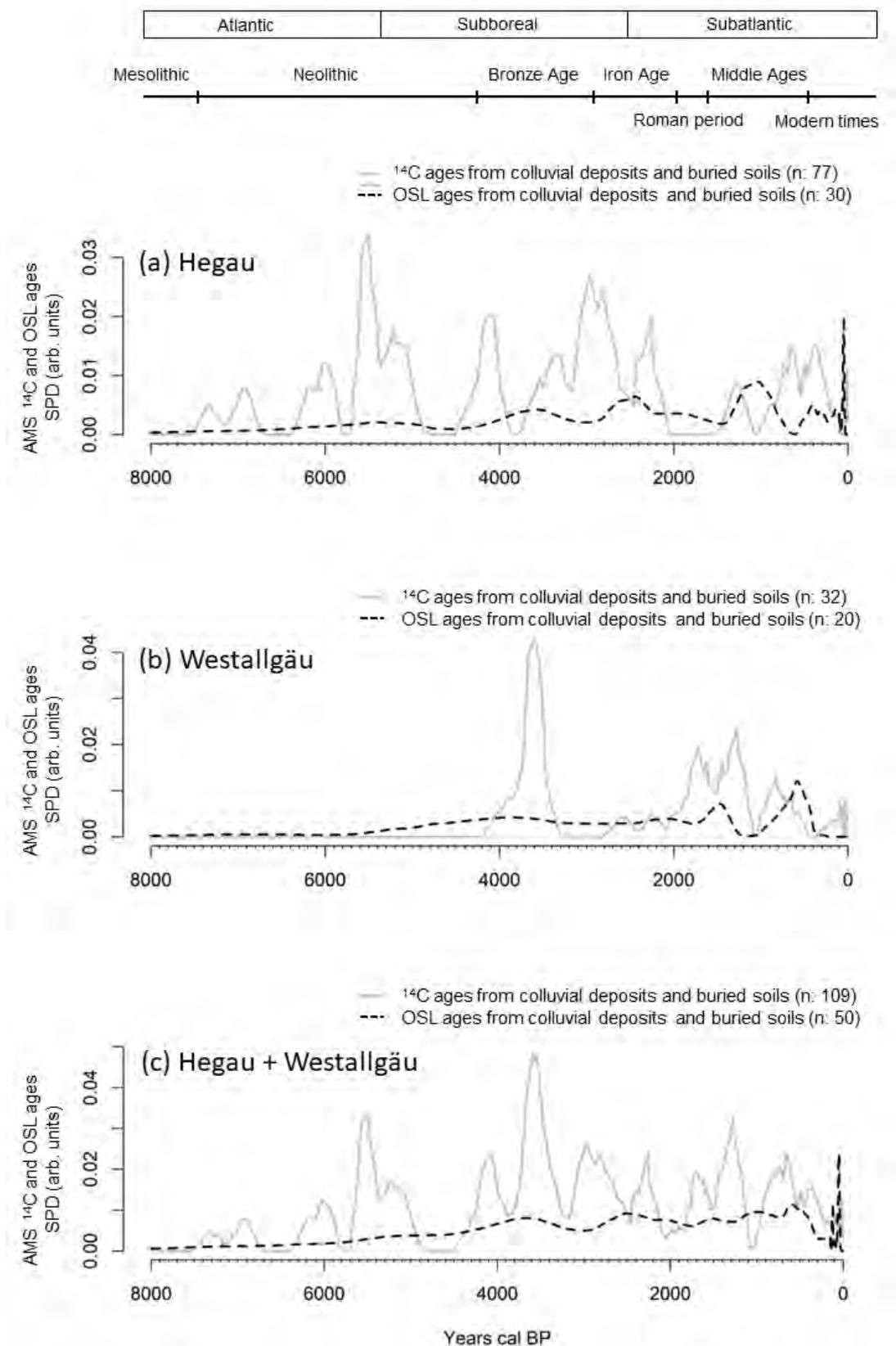


Abbildung 1: Summierte Wahrscheinlichkeitskurven (Summed Probability Densities, SPD) von Alter der Optisch stimulierten Lumineszenz (OSL) und <sup>14</sup>C.

# RÖMISCHE WACHSTAFELN AUS POMPEJI – GESCHICHTE – HERSTELLUNG – ANALYSEN

Robert Fuchs<sup>1</sup>, Ester S. B. Ferreira<sup>1</sup> und Michele Cammarosano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CICS Technische Hochschule Köln

<sup>2</sup>Università di Napoli L'Orientale

## Einleitung

Das Projekt „Schreiben auf Wachs im Alten Rom“ beabsichtigte die Untersuchung der für Wachstafeln verwendeten Schreibtechniken anhand der chemisch-technischen Analyse einer Auswahl römischer Wachstafeln und Schreibgriffel aus Pompeji und Herculaneum in dem *Parco Archeologico di Pompei* (Pompeji) sowie in dem *Museo Archeologico Nazionale di Napoli* (MANN) Neapel. Die Arbeit vor Ort erfolgte vom 11. bis 25. Oktober 2022<sup>1</sup>.

## Untersuchungsobjekte

Die erste Phase der Arbeiten diente der Untersuchung des Corpus der als *Tabulae Sulpiciorum* bekannten Wachstafeln sowie einer Auswahl von Schreibgriffeln aus Knochen, die im *Parco Archeologico di Pompei* (PAP) aufbewahrt werden. Die Arbeit in Pompeji wurde von Dr. Valeria Amoretti, Leiterin des *Laboratorio Ricerche Applicate*, und Dr. Paola Sabbatucci betreut. Es wurde ein Raum in dem *Laboratorio Ricerche Applicate* innerhalb der Ausgrabungsstätte für die Gesamtzeit der Arbeiten zur Verfügung gestellt.

Die als *Tabulae Sulpiciorum* bekannten Wachstafeln wurden auf dem Landgut Cascone in Murecine 600 m vor dem Stabianer Stadttor von Pompeji 1959 gefunden. Beim Bau einer Autobahn zwischen Neapel und Salerno wurde eine römische Villa entdeckt. Dort waren Wachstafeln in einem Weidenkorb gestapelt. Das Corpus besteht aktuell aus 185 *Tabulae* (insgesamt 242 Tafeln), welche ursprünglich zu Diptychen und Triptychen zusammengefügt waren<sup>2</sup>. Sie sind querrrechteckig und wurden horizontal beschrieben. Die besonderen Fundumstände – die Wachstafeln lagen bis zum Zeitpunkt ihrer Bergung im Schlamm des Sarnus Flusses - bedingten ihren hervorragenden Erhaltungszustand, welcher sowohl durch die damaligen Ausgrabungsberichte als auch durch Fotografien, die relativ bald nach Entdeckung angefertigt wurden und deren Negative im Archiv noch erhalten sind, dokumentiert ist. Während unserer Arbeit im Oktober 2022 musste festgestellt werden, dass sie nach der Entdeckung unsachgemäß behandelt worden waren. Man trocknete sie offensichtlich zur Konservierung zu schnell (wahrscheinlich im Vakuum). Dabei schrumpften sie so stark, dass die Wachsschicht

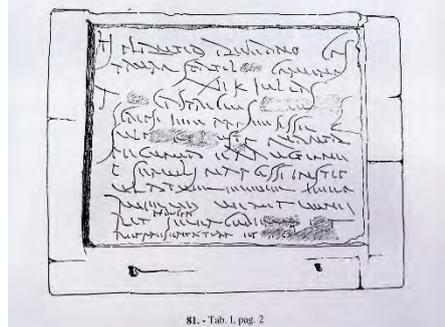


Abbildung 1: Tafel 14439; Oben: heutiger Zustand; Mitte: Foto nach der Bergung; Unten: Transkription Camodeca (1999).

<sup>1</sup> Wir danken der Gerda Henkel Stiftung Düsseldorf für die Unterstützung des Projektes. Es wurde von R. Fuchs und M. Cammarosano unter diesem Titel 2019 beantragt und genehmigt, konnte aber wegen der Covid-Pandemie erst im Oktober 2022 begonnen werden.

<sup>2</sup> Camodeca 1999 Bd.1, S. 11-16.

weitestgehend abgeplatzt und verloren gegangen ist (Abbildung 1). Sie sind heute verwellt und verzogen; ihre ursprünglichen Dimensionen können nicht mehr mit Sicherheit angegeben werden. Bei den Versuchen, die weitere Verschlechterung des Zustandes der Tafeln zu verhindern, wurden bei manchen Tafeln offensichtlich Harze und selten wohl auch Epoxydharz zur Festigung angewendet. Auch wurde offensichtlich in manchen Fällen zuvor ein weißes Pulver in die noch erhaltenen Schriftspuren verstreut, um ihre Lesbarkeit zu erhöhen (Abbildung 2). Die damaligen Restaurierungsmaßnahmen konnten bisher nur durch genaue Beobachtungen rekonstruiert werden. Einige wenige Tafeln zeigen noch Reste einer dünnen wachsähnlichen Schicht, manche sogar mit Schrift. Alle werden heute in Hängeregistern senkrecht stehend aufbewahrt, so dass trotz der Aufbewahrung in einem klimatisierten Raum auch noch letzte Reste von Wachs abzublättern drohen. Eine Umlagerung in geeignete horizontal gelagerte Behälter ist mittlerweile geplant.

In der uns zur Verfügung stehenden Zeit haben wir nach Sichtung des gesamten Corpus insgesamt 20 Wachstafeln ausgesucht und näher untersucht. Vorgesehen war die Rekonstruktion der Herstellung und des Gebrauchs der Tafeln<sup>3</sup>.

Bei den in Murecine gefundenen Tafeln ist zuerst auffällig, dass alle Tafeln annähernd die gleiche Größe und wahrscheinlich ehemals auch die gleichen Ausmaße wie Dicke des Holztäfelchens und Tiefe der ausgehobenen Senke für das Wachs hatten. Die Herstellung erfolgte offensichtlich nach einem standardisierten Verfahren. Fast an allen Tafeln kann man erkennen, dass die Wachsmasse wohl mit einem Spatel horizontal in die querliegenden Täfelchen eingefüllt wurde; am oberen und unteren Rand nicht. Die Faserrichtung des Fichtenholzes (*Picea abies*) verläuft horizontal. Die Jahresringe haben sich durch die Trocknung stark aufgerichtet und die Senke für die Wachsmasse wurde durch tief eingeschnittene senkrechte Schnitte links und rechts vor dem Aushub vorbereitet. Oben und unten sind diese Schnitte nicht zu sehen. Neben den Schnitten links und rechts sind nur in wenigen Fällen runde Auslaufspuren der eingefüllten Wachsmasse über den Rand hinweg zu erkennen; am oberen und unteren Rand nicht (Abbildung 3). Das führt uns zu der Vermutung, dass vorgefertigte Wachsfolien eingelegt, links und rechts abgeschnitten und dann mit einem Spatel fest eingedrückt wurden. Beim Einfüllen einer warmen flüssigen Masse wären auch oben und unten runde Flüssigkeitsränder zu sehen. Gaitzsch (1984) erklärt dies mit der Verwendung eines heißen breiten Spatels zum gleichmäßigen Verteilen des Wachses.

Mit dem Videomikroskop wurden die Tiefe der Einschnitte, der Senke, der Holzdicke und der Dicke der Wachsmasse gemessen. Die Holztäfelchen sind heute nicht mehr als 1- 2 mm dick, die Senke schwankt zwischen 0,02-0,1 mm, die Wachsmasseschicht hat eine Dicke von maximal 0,01 mm. Das hatte man nicht erwartet. Es ist bisher nicht klar, ob die außerordentlich geringe Dicke der Wachsschicht durch die unsachgemäße Behandlung entstanden ist oder ob sie schon immer so dünn war. Die verbogenen Tafeln sind jedoch stark verformt und oft gerissen (Abbil-



Abbildung 2: Tafel 14356. Die Schrift wurde mit einer weißen Substanz hervorgehoben. Rechts neben der Schnittkante der Senke schwarze Wachsmasse bis auf die Kante verschmiert.



Abbildung 3: Tafel 14443. Rechts neben der Schnittkante der Senke Reste von aufliegender Wachs.

<sup>3</sup>Zu den Untersuchungen wurden folgende Geräte nach Neapel transportiert: Videomikroskop Keyence VHX 970F mit spezieller Beleuchtung und Stativ, Kamera Canon EOS R, FORS VIS-Spektrometer J&M TIDAS E.

dung 1) Leider sind in Fundberichten die originalen Abmessungen oft nicht vollständig dokumentiert. Im Vergleich zu den Bloomberg Tafeln, die in London gefunden wurden, sind die Tafeln von Pompeji – berücksichtigt man die Schrumpfung - in den Maßen jedoch sehr ähnlich.<sup>4</sup>

Der Vergleich mit den im Museo Archeologico Nazionale di Napoli (MANN) in Neapel brachte kaum mehr Erkenntnisse. Dort sind auch nur die völlig verkohlten Tafeln aus Pompeji erhalten. Die besterhaltenen sind in der Ausstellung zu sehen. Die in der Literatur aufgeführten wenig beschädigten Tafeln aus Herculaneum standen leider wegen eines Umbaus im Museum nicht für



Abbildung 4: Stilus aus Knochen (Inv. 6430).

die Untersuchung zur Verfügung. Kurz vor Ende unseres Aufenthaltes wurden jedoch noch 2 Boxen gefunden mit verkohlten Fragmenten, von denen 26 ebenfalls mit dem Mikroskop vermessen wurden. Sie sind teilweise dicker: bis zu 6 mm, doch auch hier wurde festgestellt, dass die Vertiefungen für die Wachsmasse erstaunlich wenig tief waren: maximal 1,5 mm.

Die Beschriftung der dünnen Wachsschicht erfolgte mittels Stili aus Bronze und Knochen. Vor Ort wurden 43 als Stili bezeichnete Objekte aus Knochen untersucht. Durch Rekonstruktion der Handhaltung der Objekte konnten neue Erkenntnisse über die Form und Nutzung der Stili erforscht werden.

## Analysen

Die Analyse der Wachsschicht von den Tafeln wurde erstmals durch Augusti (1962) durch eine Lösemittelreihe als Schellack bestimmt. Büll untersuchte die Wachsbeschichtung von Tafeln aus Ägypten, dem europäischen Mittelalter und spätrömische Tafeln in Basel und Hildesheim. (Büll, 1972, S. 810-811). Er fand bei der Tafel aus römischer Zeit (Nr. 8) nur Natriumsalze und Proteine, ohne Wachs, bei spätrömischen Tafeln Bienenwachs und Koniferenharz (Nr. 9, 10).

Von zwei Tafeln in Pompeji (14375, 14443-A3) wurden abgefallene Proben gesammelt und ein Splitter entnommen und im Labor des CICS an der TH Köln mittels Py-GC-MS analysiert. Es fand sich ein Gemisch von Pinaceaharz, eine Reihe von Alkanen mit ungerader und gerader Kohlenstoffatomzahl (C20-C34) und Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Olein-, Myristin-, Pentadecan- und Margarinsäure), was die Identifizierung von Bienenwachs nicht unterstützt. Um diese Ergebnisse richtig interpretieren und verstehen zu können, müssen weitere Forschungen erfolgen mit gezielten Proben aus wenig beschädigten Tafeln.

## Literatur

Augusti, S., 1962. Sulla natura e composizione delle „tavolette cerste“, *Rendiconti della Accademia di Archeologia. Lettere e Belle Arti Napoli*, 37, S. 127-128.

Büll, R., 1972. *Das große Buch vom Wachs 2 Vol.* München: Calvey.

Camodeca, G., 1999. *Tabulae Pompeianae Sulpiciorum*. Edizione critica dell'archivio puteolano dei Sulpicii. 2 Bde. Rom: Quasar.

Gaitzsch, W., 1984. Der Wachsaufrag antiker Schreibtafeln. *Bonner Jahrbücher des Landesmuseums in Bonn*, 184, S. 189-207.

Tomlin, R., 2010. *Roman London's first voices. Writing tablets from the Bloomberg excavations, 2010 – 14*. Museum of London Archaeology Monograph, 72. London: Museum of London.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

<sup>4</sup> Londoner Bloomberg Tafeln haben die Maße von ca. 14 x 11cm und eine Dicke von 4,6 – 12 mm (Tomlin, 2017, S. 10). Die Ausmaße der Murecine Tafeln schwanken trotz der starken Schrumpfung ebenfalls in diesen Dimensionen.



# Pigmente und Malerei

# OCKER, EIN PIGMENT DER ERDFARBEN-PRODUKTION IN OST- UND SÜDTHÜRINGEN

Veit Gröschner<sup>1</sup>, Gerhard Heide<sup>2</sup> und Maximilian Mrozik<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ingenieurbüro für Denkmalpflege Rudolstadt, 07407 Rudolstadt, Kleine Alle 9

<sup>2</sup>Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, Brennhausgasse 14

## Einleitung

Als Restaurator wird man häufig mit der Verwendung von Ockerpigmenten in Wandmalerei und Architekturfassungen konfrontiert, die immer wieder durch typische Schadbildphänomene gekennzeichnet sind. Sie zeigen sich als Verfärbungen, Blasenbildungen, kreadende Oberflächen bis hin zu Fehlstellen. Da sich diese Schäden fast ausschließlich auf Malbereiche mit Ocker beziehen, ist die Ursache in den hier verwendeten Pigmenten zu suchen. Unser Anliegen ist es, den individuellen Pigmenteigenschaften, die offensichtlich zu diesen typischen Schadbildphänomenen führen, nachzugehen.



Abbildung 1: Weimar, Residenzschloss, Westflügel, 1. Obergeschoss, Goethegalerie, Bernhard Neher mit Mitarbeitern und Schülern, Fresko secco, 1837-1847.



Abbildung 2: Saalfeld, Franziskanerkloster, 1. Obergeschoss, Festsaal, Johann Heinrich Ritter, Fresko secco, 1722-1725.

## Thüringer Ocker

„Wegen des ziemlich seltenen Vorkommens schön gefärbter Varietäten von Ocker bezeichnet man auch denselben häufig nach den Fundstätten von schön gefärbten Sorten dieses Minerals als thüringischen, italienischen (Siena), englischen Ocker usw.“ (Bersch, 1878, S. 3)

In Thüringen bestand bereits ab dem Mittelalter eine lange Tradition der Gewinnung und Aufarbeitung von Erdfarben. Eines der ersten gedruckten Werke, Encelius 1551, beschreibt bereits den Abbau von Ocker, wie auch Schwarz und Röthel im Saalfelder und Jenaer Raum. Diese Kontinuität verlor im Zuge der Industrialisierung und der damit verbundenen Massenproduktion künstlicher Pigmente an Bedeutung, bis hin zum vollständigen Erliegen der Produktion in den 1930er Jahren. Gleichzeitig verliert sich damit auch das Bewusstsein von regionaler Farbigekeit im Stadtbild sowie im Handwerk. Empirisches Wissen um Pigmentlagerstätten und der hier gewonnenen individuellen Pigmenteigenschaften gingen verloren. Heute zeugen vereinzelt Ortsnamen oder lokale Landschaftsbezeichnungen noch von historischen Lagerstätten.

## Geologie Ost- und Südthüringens

Die geologischen Verhältnisse im und um den Thüringer Wald ermöglichten die Gewinnung einer Vielzahl unterschiedlicher Rohstoffe für die Farbenproduktion. Als Erdfarben standen Eisenoxide, -hydroxide und Sulfate für die Ocker-, Rötel- und Umbra-Produktion, Graphit und Schiefer für die Schwarzpigmente, manganhaltige Oxide und Hydroxide für Schwarz, in geringen Mengen Malachit und Azurit für Berggrün bzw. Bergblau sowie Vivianit für Eisenblau zur Verfügung. Neben den Erdfarben konnten auch Rohstoffe für künstliche Pigmente wie Kobalt für die Blaufarbenproduktion gewonnen werden.

## Abbau und Aufbereitung von Ocker

Ockrige Farberden fand man in Ost- und Südthüringen in sehr unterschiedlichen Lagerstätten und in unterschiedlicher Form. Sowohl über Tage als auch unter Tage wurden die Rohstoffe für Farberden gewonnen. Im Gelände sind kleinere Vorkommen über sogenannte „Bauerngruben“ und ebenso größere Lagerstätten als Tagebau erschlossen worden. Weiter wurden Stollen bis zu 15 m Tiefe in den Berg getrieben. Beide Abbauförmungen lassen sich meist im gleichen Revier finden. Beispielhaft hierfür steht die Region um Saalfeld und Gräfenenthal. Die in den oberen Schichten der Tallagen frei liegende Ockererde zieht sich hier von Mengersgereuth über die Großneundorfer Flur bis nach Saalfeld. Hier sind Ockerkalke abgebaut worden, bei denen erst über einen langen Aufarbeitungsprozess der Kalk von Eisenocker getrennt werden musste. Das Vorkommen von Ocker in mittel- und obersilurischem Knotenkalk war seit Jahrhunderten bekannt und wurde durch die überwiegend als Bauern tätigen Bewohner der Region genutzt. Hierüber liegt eine umfangreiche Quellenlage vor, die die beantragten „Mutungen“ aufführt und es zeichnen sich heute noch zahlreiche „Bauerngruben“ im Gelände ab.

Der Abbau und die Aufbereitung der Farberden erfolgten in einfachen hölzernen Gebäuden und Scheunen. Die vorhandenen Bachläufe lieferten das Wasser für das notwendige Aufschlänmen der Erden.



Abbildung 3: Ockergewinnung im Heinbachsgrund bei Gebersdorf um 1908, Liebmann, W., Privatarchiv.



Abbildung 4: Bergwerk Feengrotten Saalfeld, abgesetzter Ockerschläm, Foto 2010.



Abbildung 5: Ockerfass zur Aufbewahrung und zum Transport, Ende 19. Jh., Foto 2010.

Eine Technologie zur Aufbereitung ist das Handschlänmen. In einem ersten Bottich (Rührbottich) wurde das sortierte Rohmaterial mit einem Holzstamm auf geeignete Größe zerstoßen. Das Material wurde im Bottich ausgewaschen, aufgerührt und der entstandene Farbschlamm floss durch eine obenliegende Öffnung in einen nächsten, tiefer liegenden Behälter (Tripelgefäß). Dieser Prozess wurde mehrfach wiederholt, wobei sich die groben Teile auf den Böden der Bottiche absetzten und ein feindisperser Farbschlamm entstand. Im letzten Bottich (Schlammkasten) konnte ein feinkörniges Ockersediment nach Abschöpfen des Wassers entnommen werden. Im 19. Jh. kamen vermehrt auch einzelne Siebe zum Trennen des groben Ockermaterials zum Einsatz.

Der Ockerschlämml wurde anschließend auf kleinen Brettern, den so genannten Auftragsbrettern, in Regalen im Freien getrocknet. Nach einem Aussieben des getrockneten Ockers oder dem nochmaligen Mahlen wurde die Qualität bestimmt und das Pigment in Holzfässer zu 25 bis 30 kg gefüllt.

Neben diesem primär auf die Ockerausbeutung gerichteten Bergbau gab es auch sekundär gewonnenen Eisenocker, der meist als Sediment der aufoxidierten Grubenwässer oder Bergwässer im Zusammenhang mit dem Eisen- und dem Alaunschieferabbau in untertägigen Becken aufgefangen wurde.

## Handel und Verwendung von Ockerpigmenten

Die zahlreichen im 18. und 19. Jh. angelegten wissenschaftlich-mineralogischen Sammlungen von Farbocker, Eisenocker oder Farberde Ocker zeugen auch von den Farberden als ein wichtiges Wirtschaftsgut. Beispielhaft hierfür stehen die geologischen Sammlungen der Universitäten Jena und Freiberg sowie auf der Heidecksburg in Rudolstadt oder im Barockhaus in Görlitz. Der wirtschaftliche Aspekt für die einzelnen Landesherrschaften ist dabei als nicht unwesentlich zu bewerten. Hiervon zeugen nicht nur die Vergabe von exklusiven Handelsrechten und die Festlegung landeseinheitlicher Preise in den Apothekentaxen, sondern auch die auf den Transport erhobenen Ausfuhrzölle an den jeweiligen Landesgrenzen.

Die Verwendung der einheimischen Farberden an regionalen Gebäuden im Thüringer Raum ist naheliegend. Leider geben nur wenige schriftliche Quellen heute Aufschluss über diesen Gebrauch. Kirchenbücher der zweiten Hälfte des 19. Jh. aus Gräfenenthal belegen den Einsatz von Ocker aus dem Nachbarort Gebersdorf für die Fassadenfassung der Kirche. Auch nach mündlichen Überlieferungen setzte der Tischlermeister W. Liebmann aus Gebersdorf im 19. Jh. die vor Ort ergrabenen und aufbereiteten Ockerpigmente für die Beschichtung von Fenstern und Fachwerkbauteilen ein. Auf Grund der unterschiedlichen geologischen Verhältnisse der Lagerstätten ist auch mit Unterschieden in der mineralogischen Zusammensetzung der Pigmente zu rechnen. Nicht zuletzt hat gerade diese einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Verarbeitung des Pigments zur Farbe und insbesondere auf sein Einsatzgebiet. So verweist Josef Bersch (1878, 143) darauf, dass gerade „die mineralogischen Eigenschaften eines Ockers [...] die Anwendbarkeit desselben zu Malerzwecken“ bestimmen. So verwundert es auch nicht, dass im 19. Jh. die Vielfalt an Ockerpigmenten bereits im Handel für unterschiedliche Einsatzgebiete in unterschiedlichen Formen angeboten wurden. So kamen Farberden mit einem hohen Tonanteil in Öl angeteigt in Schweineblasen und dagegen kalkhaltige Erdfarben trocken, in einer wässrigen Lösung oder Paste auf den Markt.

Röntgendiffraktometrisch konnten die typischen farbgebenden Minerale und auch verschiedene Tonminerale nachgewiesen werden. Damit ist eine individuelle Zuordnung zwischen Lagerstätte und Befund im Sinne „Regionalität der Farbe“ möglich. Dem Restaurator gibt dies die Möglichkeit auf Pigmente mit gleicher mineralogischer Zusammensetzung und damit gleichen Eigenschaften, wie z.B. Alterungsprozesse, zurückzugreifen.

## Literatur

Bersch J., 1878. *Die Fabrikation der Erdfarben*. Wien/Pest/Leipzig: Hartleben. S. 3 und 143.

Encelius, C., 1551. *De Re Metallica. Hoc Est, De Origine, Varietate, & Natura Corporum Metallicorum, Lapidum, Gemmarum, atque aliarum, quae ex fodinis eruuntur, rerum, ad Medicinae usum deservientum*. Libri III. – 1–272, S. 47 ff.

Gröschner, V., 2003. Regionale Identität der Farbe-die Anwendung eines historischen Pigments. In: H. Paulus, Hrsg. 2003. *Jahrbuch der Stiftung Thüringer Schlösser und Gärten*, 7. Rudolstadt. S. 172-179.

# EIGENSCHAFTEN VON MIT EIGELB MODIFIZIERTEN ÖLFARBEN MIT VERSCHIEDENEN MIKROSTRUKTUREN

Ophélie Ranquet<sup>1,2</sup>, Patrick Dietemann<sup>3</sup>, Ilaria Bonaduce<sup>2</sup>, Celia Duce<sup>2</sup> und Norbert Willenbacher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für Technologie, Gotthard-Franz-Straße 3, 76131 Karlsruhe

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Industrial Chemistry, Universität Pisa, Via Moruzzi 13, 56124 Pisa

<sup>3</sup>Doerner Institut, Barer Str. 29, 80799 München

## Einleitung

In der deutschsprachigen Literatur wird seit ca. 100 Jahren angenommen, dass Mischungen von Eigelb mit Öl Emulsionen bilden, wobei weiterhin angenommen wird, dass sich je nach Mischungsverhältnis Öl-in-Wasser (O/W) oder Wasser-in-Öl (W/O) Emulsionen bilden können (Kühn, 1984; Reinkowski-Häfner, 2019). Dieses Modell für Bindemittel in Malfarben gilt heute als widerlegt, weil es fundamentalen Prinzipien der Kolloidchemie widerspricht: erstens ist es vor allem der Emulgator, der die Art der Emulsion bestimmt (und nicht die Mengenanteile der Bindemittel), und zweitens müssen die Pigmente bei der Bildung von Mikrostrukturen berücksichtigt werden, da ihre Wechselwirkung mit unterschiedlichen Bindemittelanteilen entscheidend sind (Dietemann, et al., 2014; Hodapp, et al., 2019).

## Mikrostrukturen mit Pigment, Öl und Eigelb

Grundsätzlich können mit Pigment, Eigelb und Öl durch unterschiedliche Formulierungen verschiedene Mikrostrukturen erzeugt werden, relativ unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Werden die drei Komponenten mit etwas Wasser miteinander angerieben, entsteht eine O/W-Emulsion, die auch fette Tempera oder Tempera grassa (TG) genannt wird, hier ist die wässrige Phase die kontinuierliche Phase. Bei den anderen Systemen handelt es sich um Ölfarben, da die Ölphase die kontinuierliche Phase ist. Wird das Pigment mit Öl angerieben und danach wenig Ei zugegeben und untergemischt, entsteht eine sogenannte Kapillarsuspension (CapS, capillary suspension; siehe Koos und Willenbacher, 2011; Koos, et al., 2012): Um unvorteilhafte Wasser-Öl-Grenzflächen zu reduzieren, bildet die wässrige Phase bevorzugt Pigment-Wasser-Grenzflächen aus, es zieht sich zwischen die Pigmentpartikel zusammen und bildet mit diesen ein Gel-Netzwerk, welches aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Wassers ziemlich stabil ist, d.h. die Farbe wird steif. Als dritte Möglichkeit können Pigmente mit etwas Ei angerieben und stehen gelassen werden, das eingetrocknete Ei umhüllt dann die Pigmentkörner. Diese können danach mit Öl erneut angerieben werden, es entsteht eine Ölfarbe mit protein-umhüllten Pigmenten (PCP, protein-coated pigment).

## Untersuchungen

Im Rahmen einer Kooperation des Karlsruher Instituts für Technologie, der Universität Pisa und des Doerner Instituts der Bayerischen Staatsgemäldesammlungen in München wurden Malfarben aus Pigmenten (Bleiweiß und künstliches Ultramarinblau), Leinöl und Eigelb mit unterschiedlichen Mikrostrukturen auf ihre rheologischen und chemischen Eigenschaften untersucht: Reine Ölfarben ohne Ei, PCP, CapS, Ei-Tempera und TG wurden auf ihr Fließ- und Trocknungsverhalten untersucht und Aspekte der Öltrocknung und Alterung verglichen (Ranquet, et al., angenommen; Ranquet, et al., in Vorbereitung).

Es konnte gezeigt werden, dass Ölfarben mit Zusätzen von Ei gezielt modifiziert werden können, um Anforderungen der Künstler zu genügen und bessere, stabilere Malfarben zu erzeugen. Je nach Formulierung können einerseits steife Malfarben für eine pastose Malerei generiert, oder andererseits eine Versteifung durch unerwünschte Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft vermieden werden. Die Verstreichbarkeit von stärker pigmentierten Malfarben kann durch eine Reduktion der Viskosität bei hohen Scherraten verbessert und Runzelbildung durch Einstellen einer hohen Fließgrenze unterdrückt werden.

Ei wirkt als Antioxidans, verlangsamt den Beginn der Öltrocknung, fördert aber die Bildung eines stärker vernetzten Ölpolymeren, das im Vergleich zu Öl allein weniger anfällig für oxidativen Abbau ist.

## Fazit

Durch unterschiedliche Zugaben von Eigelb können Ölfarben gezielt modifiziert und ihre Eigenschaften den Erfordernissen angepasst werden. Verschiedene Formulierungen führen – relativ unabhängig von der chemischen Zusammensetzung – zu verschiedenen kolloidalen Mikrostrukturen und Verteilungen von Protein und Öl in den Malfarben. Dadurch verändern sich ihre Fließ- und Trocknungseigenschaften teils drastisch, und auch langfristig wirksame Veränderungen der Öltrocknung und -polymerisation konnten festgestellt werden.

## Literatur

- Dietemann, P., Neugebauer, W., Lutz, L., Beil, C., Fiedler, I. und Baumer, U., 2014. A colloidal description of tempera and oil paints, based on a case study of Arnold Böcklin's painting *Villa am Meer II* (1865). *e-Preservation Science*, 11, S. 29-46. [http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2014/ePS\\_2014\\_a5\\_Dietemann.pdf](http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2014/ePS_2014_a5_Dietemann.pdf).
- Hodapp, A., Dietemann, P. und Willenbacher, N., 2019. Flow behaviour and microstructure of complex, multiphase fluids. In: P. Dietemann, P., W. Neugebauer, E. Ortner, R. Poggendorf, E. Reinkowski-Häfner und H. Stege, Hrsg. 2019. *Tempera Painting 1800–1950*. London: Archetype publications Ltd. S. 57-67.
- Koos, E. und Willenbacher, N., 2011. Capillary forces in suspension rheology. *Science*, 331, S. 897-900.
- Koos, E., Johannsmeier, J., Schwebler, L. und Willenbacher, N., 2012. Tuning suspension rheology using capillary forces. *Soft Matter*, 8, S. 6620-6628.
- Kühn, H., 1984. Farbmaterialien. Pigmente und Bindemittel. In: *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken, Band 1*. Stuttgart: Reclam. S. 7-54.
- Ranquet, O., Duce, C., Bramanti, E., Dietemann, P., Bonaduce, I. und Willenbacher, N., angenommen. A holistic view on the role of egg yolk in Old Masters' oil paints. *Angenommen in Nature Communications*.
- Ranquet, O., Duce, C., Caroti, G., Dietemann, P., Bonaduce, I. und Willenbacher, N., in Vorbereitung. *Tempera and Tempera Grassa – from wet paints to solid films*.
- Reinkowski-Häfner, E., 2019. Tempera: narratives on a technical term in art and conservation. In: P. Dietemann, P., W. Neugebauer, E. Ortner, R. Poggendorf, E. Reinkowski-Häfner und H. Stege, Hrsg. 2019. *Tempera Painting 1800–1950*. London: Archetype publications Ltd. S. 21-32.

# PIGMENTE DER WANDGESTALTUNG VON O. SCHLEMMER UND W. GILLES IN DER WOHNUNG VON A. MEYER IN WEIMAR

Christoph Herm<sup>1</sup>, Maximilian Mrozik<sup>2</sup>, Gerhard Heide<sup>2</sup> und Christoph Hennig<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Hochschule für Bildende Künste Dresden, herm@hfbk-dresden.de

<sup>2</sup> TU Bergakademie Freiberg

<sup>3</sup> European Synchrotron Radiation Facility Grenoble

## Einleitung

Die Mietwohnung des Architekten Adolf Meyer (Büroleiter von Walter Gropius) in der Rudolf-Breitscheid-Str. 4 (3.OG) in Weimar ist ein Kulturdenkmal aus der frühen Phase des Bauhauses. Sie wurde in den Jahren 1922-24 von den Bauhaus-Meistern Oskar Schlemmer (1888–1943) und Werner Gilles (1894–1961) individuell künstlerisch durch Wandmalereien gestaltet (Abbildung 1). Schlemmer schuf 1924 die Bilder „Köpfe-Fries“ und „Figur im Quadrat zwischen A und O“. Aus Briefen Schlemmers sind einige Farbangaben überliefert. Gilles schuf die Bilder „Landschaft mit Akten und Pferden“ und „Rückenakt mit Hirsch und Vogel“. Insgesamt entstand im Kontext der Bauhaus-Ausstellung 1923 ein Gesamtraumkonzept (Siebenbrodt, 2009). Aufgrund der vielfältigen Nachnutzung sind von den Wandmalereien mit einer Ausnahme nur noch geringe Reste erhalten, wie die Freilegung um 2018 zeigte. Den historischen Zustand zeigen eine Reihe überkommener schwarz-weiß-Fotografien (Abbildung 1). Aufgrund der hohen kulturgeschichtlichen Bedeutung wird zurzeit die Restaurierung der Räume vorbereitet. Zur Ermittlung der Maltechnik der beiden Künstler wurden die Malereien ausführlich restauratorisch untersucht und dokumentiert und eine umfangreiche naturwissenschaftliche Untersuchung angestoßen.



Abbildung 1: Die Wandbilder „Köpfe-Fries“ von Oskar Schlemmer (links) und „Rückenakt mit Hirsch und Vogel“ von Werner Gilles (rechts), historische Aufnahme aus Siebenbrodt (2009).

## Untersuchungsmethoden

Synchrotron-Pulverdiffraktometrie (Sy-XRD) und Röntgenfluoreszenzanalyse (Sy-XRF) wurden an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) auf der Rossendorf Beamline (BM20) mit  $\lambda = 0,61996 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die hochaufgelösten Pulver-XRD-Messungen erfolgten in Transmissionsstellung am XRD1 mit einem „Eiger CdTe 500k“-Detektor. Zusätzlich wurden kombinierte Messungen am XRD2 mit einem „Pilatus3 X 2M“-Detektor (XRD) und einem „Hitachi Vortex Si“-Detektor (XRF) durchgeführt. Die Proben (ca. 20-50  $\mu\text{m}$ ) wurden in Epoxidharz gegossen und mit Hilfe einer „MiTeGen“ Kaptonschlinge im Strahlengang fixiert.

FTIR-Spektroskopie in Transmissionstechnik mit Diamantzelle (HPDO, Inc.); Bruker Tensor 27 mit Mikroskop Bruker Hyperion 2000. In einigen Fällen wurde störendes Carbonat vor der Messung durch Behandlung mit Flußsäure (HF) in der Gasphase entfernt.

Unter einem Horiba Jobin-Yvon „XPloRA“ Raman-Mikroskop wurden geeignete Messpunkte auf der Oberfläche der Farbproben ausgewählt. Objektiv 100x; Anregung mit  $\lambda = 785 \text{ nm}$ ; Detektion

über einen Gittermonochromator (spektrale Auflösung  $13 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie peltiergekühlten CCD-Detektor. Messzeit und Akkumulation wurden für jede Messung individuell angepasst. Polarisationsmikroskopie: Einbettung der gereinigten Pigmentproben in Cargille Melmount ( $n = 1,662 / 25 \text{ °C}$ ); Jenavert (Carl Zeiss Jena), Objektive 20x/50x/100xHI.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: Identifizierte anorganische Pigmente.

Mineral (Pigment)	Methode
Anhydrit	Sy-XRD; FTIR; PLM
Bassanit	Sy-XRD; FTIR
Gips	Sy-XRD; FTIR; PLM; RS
Quarz	Sy-XRD; FTIR
Calcit	Sy-XRD; FTIR; PLM; RS
Dolomit	Sy-XRD
Spinell (Kobaltblau)	Sy-XRD; PLM
Lasurit (Ultramarin)	Sy-XRD; PLM; RS
Zinkit (Zinkweiß)	Sy-XRD; PLM
Rutil	Sy-XRD
Baryt	Sy-XRD; RS
Aluminium (Metall)	Sy-XRD; REM-EDX
Kaolinit	Sy-XRD; FTIR
Hydrocerussit (Bleiweiß)	Sy-XRD; FTIR; RS
Wurtzit/Sphalerit (Lithopone)	Sy-XRD
Hämatit	PLM; RS
Goethit	PLM; RS
Preußisch Blau	RS; FTIR
Chromgelb	PLM
Cadmiumgelb	PLM
Kohle	PLM; RS

Tabelle 2: Identifizierte synthetische organische Pigmente (SOP).

Pigment	CI-Nr.	Jahr (Lutzenberger, 2009)
mono-Azo / 2-Naphthol		
PR1	12070	1885 / 1889
PR3	12120	1904
PR4	12085	1906
mono-Azo / Naphthol-AS		
PR8 / PR22 + Eisenoxid-Gelb	12335 / 12315	1911 / 1956
mono-Azo / 2-Naphthol-Sulfonsäure		
PR54	14830:1	1910
Anthrachinon		
PR83	58000	1826 / 1869
Thioindigo		
PR181	73360	1907
Triarylmethan		
PG1 / PB1 / PB62	42040:1 / 42595:2 / 42595:4	1879 / 1893

In den analysierten Pigmentproben der Wandgemälde von Oskar Schlemmer und Werner Gilles konnten durch Synchrotron-Röntgenbeugung verschiedene Füllstoffe bzw. Bestandteile des Untergrundes identifiziert werden (Tabelle 1). Unter diesen dominieren die drei unterschiedlich hydratisierten Calciumsulfatphasen (Gips, Bassanit und Anhydrit), welche sich durch diffraktometrische Untersuchungen und auch in der FTIR-Spektroskopie zweifelsfrei unterscheiden lassen. Mittels PLM wurden grobe Anhydrit- und Gips-Teilchen identifiziert. Da ein Grundanstrich aus Stuckgips maltechnisch unmöglich erscheint, ist wohl eher von den genannten Calciumsulfat-Phasen als Füllstoff einer Grundierung (im Sinne des klassischen italienischen „Gesso“) oder als Füllstoff in den entsprechenden Pigmentierungen auszugehen. Daneben konnten untergeordnet auch Carbonate, vorwiegend Calcit und in Spuren Dolomit, sowie Quarz nachgewiesen werden. In einer Probe waren zusätzlich verschiedene Zement-(CSH) und Zementklinkerphasen ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ) des Untergrundes enthalten.

Die Bestimmung von Pigmenten ist mittels der XRD nahezu ausschließlich auf anorganische und kristalline Pigmente beschränkt (Tabelle 1). Dem Bereich der blauen Ausmalungen an den Wänden konnte eine Mischung aus Ultramarin (Lasurit) und Kobaltblau (Spinell) zugeordnet werden. Die erhöhten Gehalte an Cobalt sind dabei auch in der Sy-XRF festzustellen. Die nachgewiesenen

Spinelle weisen im Diffraktogramm eine ungewöhnliche große Linienbreite auf, wie sie auch in der Literatur beschrieben ist (Brühlmann, 2003). In den Spinell-haltigen Proben wurden durch XRF größere Mengen an Cobalt und Blei immer im gleichen Mengenverhältnis nachgewiesen. Dabei konnte diffraktometrisch meist keine kristalline, bleihaltige Phase identifiziert werden.

Auffällig ist der Nachweis metallischen Aluminiums in höherer Konzentration in Teilen der flächigen Deckenausmalung sowie in einzelnen silber-grauen Farbbereichen der Wandgemälde, auf letzteren meist als einziges Pigment

Die identifizierten Weißpigmente umfassen ein breiteres Spektrum. Es wurden vorwiegend Bleiweiß (Hydrocerussit), Zinkweiß (Zinkit) und Kaolinit verwendet. Zusätzlich kommen in einzelnen Proben Lithopone (Baryt, Wurtzit und Sphalerit) sowie reiner Baryt vor. In einer einzigen, sehr hellen Probe konnte Titan in der Sy-XRF bzw. Rutil in der XRD nachgewiesen werden. Das Auftreten von Titanweiß in der Rutilstruktur ist für die Entstehungszeit der Wandgemälde deutlich zu früh (Kühn, 1983). Da eine spätere Übermalung nahezu ausgeschlossen ist, scheint der identifizierte Rutil aus einem natürlichen Ocker zu stammen. Aufgrund der fehlenden Nachweise von Eisen(hydr-)oxid-Phasen in der Sy-XRD kann davon ausgegangen werden, dass die Eisenverbindungen in den verwendeten Ockern entweder amorph sind oder zumindest eine sehr schlechte Kristallinität aufweisen.

In den Wandmalereien von Schlemmer und Gilles wurden Raman-spektroskopisch insgesamt acht verschiedene synthetische organische Pigmente (SOP) gefunden (Tabelle 2). Die meisten Rotpigmente gehören der bekannten Klasse der Azopigmente an. Ein Monoazo-Naphthol-AS-Pigment konnte aufgrund sehr ähnlicher Raman-Spektren nicht eindeutig bestimmt werden (PR8 oder PR22). Zusammen mit diesem Pigment wurde in allen Proben Goethit gefunden, sodass man einen mit SOP „geschönten“ Ocker (bzw. Eisenoxid-Gelb) annehmen kann. Ein Rotpigment ist der bekannte Anthrachinon-Farbstoff Alizarin; ein weiteres ist PR181, das der weniger verbreiteten Thioindigo-Klasse angehört. Aufgrund ähnlicher Molekülstrukturen konnte auch der einzige Farbstoff der Triarylmethan-Pigmente nicht genau bestimmt werden; es kann sich um PG1 oder PB1 bzw. PB62 handeln. Alle Pigmente wurden von Oskar Schlemmer verwendet; Werner Gilles verwendete nur PR4 und PR83. Ein Vergleich mit Pigmentsystemen der Zeit ergab, dass sich unter den originalen Farbmustern im Deutschen Farbenbuch (Trillich, 1925; Sessa et al., 2022) fünf der in Weimar analysierten Rotpigmente finden (PR1, PR3, PR4, PR54, PR83). Unter den SOPs der „Eilido“-Farben (Skowranek, Stege, Krekel und Steuer, 2013) finden sich zwei der in Weimar analysierten Rotpigmente (PR3, PR4) sowie der Triarylmethan-Farbstoff PG1.

## Literatur

Brühlmann, S., 2003. *Cobaltbau*. Schriftenreihe Konservierung und Restaurierung der HKB. Bern: HKB. S. 119.

Kühn, H., 1983. Naturwissenschaftliche Methoden zur Beurteilung von Gemälden und Graphik. *Naturwissenschaften*, 70, S. 421-429. <https://doi.org/10.1007/BF01079607>.

Lutzenberger, K., 2009. *Künstlerfarben im Wandel*. München: Utz Verlag. S. 173-187.

Sessa, C., Steuer, C., Quintero Balbas, D., Sciutto, G., Prati, S. und Stege, H., 2022. Analytical studies on commercial artists colour charts from Das Deutsche Farbenbuch (1925) - identification of synthetic and natural organic colourants by Raman microscopy, surface-enhanced Raman spectroscopy and metal underlayer ATR-FTIR spectroscopy. *Heritage Science*, 10, 109. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00740-3>.

Siebenbrodt, M., 2009. Der Wohnraum Adolf Meyers in Weimar. Ein Gesamtkunstwerk mit Wandbildern von Oskar Schlemmer und Werner Gilles im Kontext der Bauhaus-Ausstellung 1923. In: H.T. Seemann und T. Valk, Hrsg. 2009. *Klassik und Avantgarde. Das Bauhaus in Weimar 1919-1925*. Göttingen: Wallstein Verlag. S. 203-223.

Skowranek, H., Stege, H., Krekel, C. und Steuer, C., 2016. Eilido colours. Sources relating to the introduction of coal-tar colours and their controversial reception in the early 20<sup>th</sup> century. In: S. Eyb-Green, J.H. Townsend, K. Pilz, S. Kroustallis und I. van Leeuwen, Hrsg. 2016. *Sources on Art Technology: Back to Basics*. London: Archetype Publications. S. 34-42.

Trillich, H., 1925. *Das Deutsche Farbenbuch II. Teil*. München: B. Heller.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# PIGMENTE DER EXPRESSIONISTISCHEN WANDBILDER VON ERNST MÜLLER-GRÄFE IM LINDENAU-MUSEUM ALTENBURG

Maximilian Mrozik<sup>1</sup>, Veit Gröschner<sup>2</sup>, Christoph Hennig<sup>3</sup> und Gerhard Heide<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, Brennhausgasse 14

<sup>2</sup>Ingenieurbüro für Denkmalpflege Rudolstadt, 07407 Rudolstadt, Kleine Allee 9

<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble Cedex 9, France, 71, avenue des Martyrs, CS 40220

## Einleitung

Das Lindenau-Museum Altenburg wurde unter den Plänen des Altenburger Baurats Julius Robert Enger (1820-1890) zwischen 1874 und 1876 als Neorenaissancebau errichtet. Als Herzogliches Landesmuseum für die Kunstsammlung von Bernhard August von Lindenau (1779-1854) eröffnet, enthält es noch heute eine der bedeutendsten Sammlungen italienischer Tafelbilder des 13. bis 16. Jahrhunderts. Im Jahr 1909 erhielt der Altenburger Künstler Ernst Müller-Gräfe (1879-1959) den Auftrag, die drei Innenwände des Treppenhauses im 2.-OG mit Wandgemälden individuell zu gestalten. Müller-Gräfe plante ab 1909 die Wandbilder im impressionistischen Stil. Aufgrund seiner Unerfahrenheit mit großflächiger Wandmalerei wendet er sich an Prof. Ernst Berger (1857-1919) in München. Dieser beschreibt 1913 in seinem Gutachten nicht nur die kunsttechnische Umsetzung, sondern auch für das Projekt geeignete Pigmente und Bindemittel. Die Arbeit wurde nach der Fertigstellung der ersten beiden Bilder durch die Einberufung des Künstlers zum Ersten Weltkrieg unterbrochen. Nach der Rückkehr 1919 erfuhren die ursprünglichen Motive durch den Künstler eine radikale expressionistische Überarbeitung, bei welcher die bereits fertiggestellten Bilder vollständig von den Wänden entfernt wurden. Bei dieser Neukonzeption setzte Müller-Gräfe nicht nur einen neuen modernen Stil um, sondern, aufgrund seiner Kriegserfahrungen, auch neue inhaltliche Schwerpunkte. Drei Jahre später erfolgte die Einweihung der Bilder. Im Zuge der nationalsozialistischen Kampagne „Entartete Kunst“ überklebte man 1937 die Wandbilder mit Tapete. Diese wurden erst 2019, im Zusammenhang mit der konservatorisch-restauratorischen Fachplanung des Gebäudes, wieder vollständig freigelegt.

Die Fassung von 1922 zeigt an den drei Innenwänden des Treppenhauses unterschiedliche Szenen, die sich mit den Themen: „Leid des Menschen – Flucht und Vertreibung“, „Mensch und Arbeit – Ernte“ (Abbildung 1) und „Mensch im Glück – Badende“ beschäftigen. Heute sind beträchtliche Schäden an den Wandmalereien festzustellen. Diese lassen sich auf die Überdeckung mit Tapete, auf spätere bauliche Eingriffe und auf aktive Durchfeuchtung aufgrund von Schäden am Dach zurückführen. Mit der Neukonzeption der Ausstellung im Museum sollen die Wandbilder zukünftig wieder der Öffentlichkeit zugänglich gemacht werden.



Abbildung 3: Links: Aufnahme während der Arbeit des Künstlers im Treppenhaus des Museums, Aufnahme aus der Entstehungszeit nach 1919 (Lindenau-Museum Altenburg); Rechts: Aktuelle Aufnahme der freigelegten, expressionistischen Fassung „Flucht und Vertreibung“ an der Nordwand.

## Methodik

In Vorbereitung der notwendigen Konservierung und Restaurierung der Wandmalereien ist eine umfangreiche wissenschaftliche Analyse des Bestandes notwendig. Diese schließt unter anderem die Maltechnik und die damit verbundene Pigmentwahl ein. Hierfür wurden einzelne Pigmentproben von der Wand entnommen und mittels Synchrotron-Röntgendiffraktometrie und REM-EDX untersucht.

Die Synchrotron-Pulverdiffraktometrie (Sy-XRD) wurde an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) auf der Rossendorf Beamline (BM20) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,61996 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Messungen erfolgten am XRD2 mit einem „Pilatus3 X 2M“-Detektor an ca. 20-50  $\mu\text{m}$  großen Proben die in Epoxidharz gegossen und mit Hilfe einer „MiTeGen“ Kaptonschlinge im Strahlengang fixiert wurden.

Die EDX-Untersuchungen wurden am Institut für Mineralogie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg durchgeführt. Dafür diente ein Rasterelektronenmikroskop (REM) „CarryScope JCM-5700“ der Firma JEOL, ausgestattet mit einer „XFlash-6I10 EDX“ von Bruker. Die Analysen erfolgten mit 15,0 kV und 0,15 nA mittels EDX-, BSE- und SE-Detektor.

## Ergebnisse

Durch die röntgendiffraktometrischen Analysen konnten neben den Pigmenten auch verschiedene Bestandteile des Untergrundes, beziehungsweise der Grundierung sowie einige Füllstoffe identifiziert werden. Diese bestehen vor allem aus Calcit und Quarz sowie Gips, welche sich, in unterschiedlichen Verhältnissen, in nahezu allen Proben finden lassen.

Als Weißpigment lässt sich *Zinkweiß* in Form von Zinkit diffraktometrisch in allen Analysen nachweisen. Daneben kommt in wenigen Proben ebenfalls das Zinkhydroxylkarbonat Hydrozinkit vor. Zusätzlich findet sich in einigen Proben Baryt.

Insgesamt konnten sieben weitere Minerale identifiziert werden, die sich den farbigen Pigmenten in den Proben zuordnen lassen. Darunter zählen Lasurit, Hydroxylapatit, Greenockit, Hawleyit, Goethit, Hämatit und Spinell (s. Tabelle 1).

Tabelle 3: Ergebnisse der analysierten Proben; die Interpretation der Pigmente bezieht sich zusätzlich auf die EDX-Analysen, die hervorgehobenen Elemente sind den färbenden Pigmenten zugeordnet; Cal-Calcit, Gp-Gips, Qz-Quarz, Zct-Zinkit, HZct-Hydrozinkit, Lzr-Lasurit, Spl-Spinell, Brt-Baryt, Ap(OH)-Hydroxylapatit, Gre-Greenockit, Haw-Hawleyit.

Probe	Identifizierte Minerale (Sy-XRD)	Elemente (EDX)	Pigmente
MG1_blau	Cal, Gp, Qz, Zct, Lzr	Al, Si, Zn, K, Cl, S, Mg, Na	Ultramarin
MG2_grün	Cal, Gp, Qz, Zct, Brt, Spl	Cr, Cd, Ca, Mg, Al, Si, Zn, S, P	Chromoxid(hydrat)grün
MG3_rot	Cal, Gp, Zct, HZct, Brt	Zn, Ba, Fe, Cd, K, Ca, P, Al, Mg, S	Alizarin-Krapplack (Al)
MG4_ocker	Gp, Qz, Zct, HZct, Brt	Zn, Ba, Fe, Mn, Mg, Ca, Si, S, Al	Natürlicher Ocker (Fe)
MG5_schwarz	Cal, Qz, Zct, Lzr,	Zn, Ca, Cd, C, S, Mg, Al, Si, P, Cl	Elfenbeinschwarz (C)
MG6_braun	Ap(OH)	Fe, Mn, Zn, P, S, Cd, K, Ca, Si, O	Natürliches Mn-Fe-Pigment
MG7_orange/ gelb	Cal, Gp, Qz, Zct, Brt Cal Qz, Zct, Gre, Haw	Si, Cd, Al, Mg, Fe, S, Cl, P, Zn	Cadmiumgelb

## Diskussion

Die Minerale Quarz, Calcit und Gips stammen aufgrund ihrer allgemeinen Verteilung vermutlich ausschließlich aus dem unterliegenden Putz der Wandgemälde. Die schwarze Pigmentprobe charakterisiert sich durch das Vorkommen von Hydroxylapatit sowie wenig Lasurit. In den EDX-Analysen konnte zusätzlich eine große Menge Kohlenstoff nachgewiesen werden. Dies lässt darauf schließen, dass es sich hier um ein *Elfenbeinschwarz* handelt.

Die hohen Chromgehalte in den grünen Bereichen der Wandausmalungen lassen, in Verbindung mit dem analysierten Spinell, auf die Verwendung eines Chromspinells in Form eines *Chromoxidgrüns* oder eines *Chromoxidhydratgrüns* schließen. In den gelben Farben liegt das Pigment *Cadmiumgelb* (Cadmiumsulfid) in zwei unterschiedlichen Modifikationen vor, dem  $\alpha$ -CdS (Greenockit) und dem  $\beta$ -CdS (Hawleyit). In den bisherigen Analysen konnte trotz der etwas dunkleren Farbe und dem zusätzlichen Vorschlag Bergers auch *Cadmiumorange* zu verwenden kein Hinweis auf die Verwendung des selenhaltigen, orange-roten Pigments gefunden werden. Aufgrund der großen Linienbreite der Minerale ist von sehr kleinen Kristallitgrößen auszugehen, was die etwas dunklere Farbwirkung erklärt. Das Auftreten des Minerals Lasurit kennzeichnet das blaue Pigment *Ultramarin*. Aufgrund der fehlenden Nebengemengteile und der großflächigen Verwendung kann von einem synthetisch hergestellten *Ultramarin* ausgegangen werden (Plesters, 1966). Der Nachweis von Lasurit und Cd in anderen Farben ist dem übermalenden Farbauftrag der Pigmente in der Nähe von Farbgrenzen geschuldet. Dies kann gut im mikroskopischen Bild festgestellt werden. Baryt kann als Füllstoff oder Träger der jeweiligen Pigmentfarben interpretiert werden. Dafür spricht sowohl das lediglich sporadische Auftreten in einigen Proben als auch die Verteilung der Partikel im Anstrich, welche, nach den EDX-Analysen, fast ausschließlich mit der Verteilung der jeweiligen Farbpigmente auf dem Putz korreliert.

Beim Einsatz farbstarker organischer Pigmente, wie dem *Krapplack*, ist es üblich, Verkollerungen mit Baryt als Trägersubstanz herzustellen. Daneben benutzt man ihn auch als Zuschlagstoff, der auf die Farbwirkung nur einen geringen Einfluss hat (Briggs, 2002).

Aufgrund des flächigen Nachweises von Zinkit in allen Proben kann davon ausgegangen werden, dass *Zinkweiß* bei den Wandmalereien als Grundierung verwendet wurde. Der sporadisch auftretende Hydrozinkit ist demnach durch eine nachträgliche Umwandlung des ehemaligen Zinkits entstanden, welche eventuell durch die unsachgemäße Überdeckung mit Tapete und Leim sowie einer Reaktion der unterliegenden Putzschicht geschuldet ist. Dies bestätigt auch die von Müller-Gräfe eingeholte Empfehlung des Münchner Prof. Ernst Bergers zur Umsetzung der Wandbilder, welche mit den analysierten Pigmenten übereinstimmt (Berger, 1913). Offen bleibt, ob tatsächlich alle von Berger vorgeschlagenen Farben genutzt wurden, oder ob sich der Künstler nur einiger der empfohlenen oder eventuell auch anderer Farben bedient hat. Dies müssen weitere systematische Untersuchungen der aktuellen Farbfassung zeigen.

## Kunsttechnologische Interpretation

Die Analysen deuten insgesamt auf eine klare Verwendung einfacher und reiner Pigmente bei der Farbgestaltung durch Müller-Gräfe hin. Die Ergebnisse zeigen, dass der Künstler ausschließlich reine Farben und Pigmente verwendet hat und keine Mischung vor dem Farbauftrag stattfand. Die Wirkung und Überlagerung der einzelnen Farben wurden erst durch den anschließenden Farbauftrag auf der Wand erreicht, wo besonders bei der Konturierung durch Schwarz eine Überdeckung der einzelnen Farben stattgefunden hat. Diese Verwendung der ungemischten Pigmente steht im zeitlichen Kontext eines Überangebots an günstigen, industriell hergestellten Farben sowie der künstlerisch-stilistischen Umsetzung des Expressionismus.

## Literatur

Berger E. und Müller-Gräfe, E., 1913. *orig. Briefwechsel zur geplanten Wandmalerei, Lindenau Museum Altenburg.*

Briggs, T.R., 2002. The tinting strength of pigments. *The Journal of Physical Chemistry*, 22(3), S. 216-230.

Plesters, J., 1966. 2. Ultramarine Blue, Natural and Artificial. *Studies in conservation*, 11(2), S. 62-75.

# DIE WIRKUNGSWEISE VON GLÜHWACHS IN DER FEUERVERGOLDUNGSPRAXIS

Marian Schüch<sup>1</sup>, Christoph Kreke<sup>2</sup> und Gerhard Eggert<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Städtische Museen Freiburg i. Br., Marian.Schuech@web.de

<sup>2</sup>Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Christoph.Kreke@abk-stuttgart.de

<sup>3</sup>Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, Gerhard.Eggert@abk-stuttgart.de

## Einleitung

Da Feuervergoldungen nach dem Abrauchen<sup>1</sup> tendenziell über einen kalten Farbton verfügen, entwickelten sich im Laufe der Zeit verschiedene Verfahren, um die Farbwirkung von Feuervergoldungen zu beeinflussen. Zu diesen gehörte seit spätestens dem 15. Jh. auch der Gebrauch von Glühwachsen im Zuge einer thermischen Nachbehandlung. Neben Bienenwachs zählten meist Röteln und verschiedene Kupferverbindungen sowie weitere Zuschläge zu den Bestandteilen der Glühwachs. Gesichtet und ausgewertet wurden 77 historische Quellen mit Glühwachsbezug und insgesamt annähernd 300 Rezepten, die vom 15. Jh. bis in die jüngere Vergangenheit datieren (Schüch, 2021). Im Zuge von Versuchsreihen konnte der Effekt diverser historisch informiert rekonstruierter Glühwachsrezepturen sowie Mischungen aus Bienenwachs mit Einzelinhaltsstoffen auf feuervergoldeten Feinsilberblechen beurteilt werden. Die weiterführende Interpretation der Versuchsergebnisse wurde durch Anwendung verschiedenener Untersuchungsmethoden wie RFA-Messungen an den Probekörperoberflächen sowie Auflichtmikroskopie und REM-EDS an ausgewählten Querschnitten ermöglicht. Dabei konnten Erkenntnisse zur Wirkungsweise der Glühwachs gewonnen werden. Die Resultate werfen aber auch weitere Fragen, etwa zur Nachweisbarkeit des Glühwachsgebrauchs an historischen Objekten und zum konservatorischen Umgang mit diesen auf.

## Versuchsreihen

Auf Grundlage der durch die Quellenanalyse gewonnenen Daten wurden mehrere Versuchsreihen konzipiert. Als Probekörper dienten mit einem Amalgam aus Feingold und Quecksilber feuervergoldete Blechstreifen aus Feinsilber. Zur weiteren Vorbehandlung wurden die Probekörper nach dem Abrauchen in der unteren Hälfte mit der Messingbürste gekratzt, während die obere Hälfte unbehandelt blieb. Zunächst wurden Versuchsreihen zur Methodik des Glühwachsgebrauchs durchgeführt. Anhand der hierbei gewonnenen Erkenntnisse konnte der Ablauf für die folgenden Versuche festgelegt werden. Prinzipiell beinhaltete dieser den gleichmäßigen Auftrag der jeweiligen Wachsmischung durch Aufschmelzen auf den Probekörper, das Abbrennen dieser Mischung bis zum Erlöschen der Flamme, das Abschrecken des Probekörpers in kaltem Wasser direkt im Anschluss, das Kratzen der vergoldeten Oberfläche mit der Messingbürste (ein schmaler Streifen am oberen Rand des Probekörpers wurde davon ausgenommen) sowie die Behandlung eines schmalen Streifens am rechten Rand des Probekörpers mit dem Polierstahl.

In Versuchsreihe 1 kamen Mischungen von Bienenwachs und je einem weiteren Zugabestoff zur Anwendung (s. Abbildung 1). Letzterer repräsentierte jeweils eine Inhaltsstoffgruppe, die anhand der historischen Glühwachsrezepte identifiziert werden konnten. Während in Versuch 1.1 nur Bienenwachs allein einzusetzen war, wurde diesem in den folgenden Versuchen Röteln (1.2), eine Mischung von 80 M.-% Kupferacetat-Monohydrat und 20 M.-% basischem Kupfercarbonat (1.3), Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat (1.4), Eisen(II)-Sulfat-Heptahydrat (1.5) und Zink(II)-Sulfat-Heptahydrat (1.6) zugegeben.

---

<sup>1</sup> Verdampfen des überwiegenden Teils des Quecksilbers aus dem aufgetragenen Goldamalgam durch Erwärmen des Objekts.



Abbildung 1: (v.l.n.r.) Probekörper 1.1 bis 1.6 nach dem Kratzen.



Abbildung 2: (v.l.n.r.) Probekörper 2.1 bis 2.3 nach dem Kratzen.

An den Probekörpern aus den Versuchen 1.3 und 1.4, die mit kupferhaltigen Wachsmischungen behandelt wurden, konnte nach der Versuchsdurchführung festgestellt werden, dass es im Vergleich zum Vorzustand zu einer deutlichen Veränderung der Farberscheinung ins Rote gekommen war (s. Abbildung 1). Des Weiteren konnte sich an deren Oberfläche aber auch mehr oder weniger ausgeprägte, dunkle Anhaftungen bilden. Auch die anderen Probekörper der Versuchsreihe wiesen – unabhängig von der jeweiligen Wachsmischung – nach der Versuchsdurchführung einen etwas wärmeren Farbton auf.

In Versuchsreihe 2 wurden drei historisch informiert rekonstruierte Glühwaxse verwendet. Die Rezepte dieser Auswahl wiesen Unterschiede sowohl bezüglich ihres zeitlichen und räumlichen Ursprungs, als auch der zuzugebenden Inhaltsstoffe und deren Mengenverhältnisse zueinander auf. Trotz dieses Umstandes ist die sich im Zuge der Versuchsdurchführung einstellende Farbverschiebung ins Rote an allen drei Probekörpern bemerkenswert ähnlich (s. Abbildung 2). Im Gegensatz zu den Probekörpern aus den Versuchen 1.3 und 1.4 (s. Abbildung 1) stellten sich allerdings nur geringfügige dunkle Anhaftungen ein und die Vergoldungen wirkten insgesamt weniger fleckig.

## Untersuchungen

Vergleichende Röntgenfluoreszenzanalysen wurden an jeweils sechs definierten Messflächen je Probekörper in Vor- und Nachzustand durchgeführt. Anhand der Messergebnisse zeigte sich eine deutliche Verringerung des Quecksilbergehalts an allen Probekörpern infolge der Versuchsdurchführung. Dagegen stieg der relative Goldgehalt tendenziell leicht an, etwas stärker war aber noch der Anstieg des Silbergehalts. Insbesondere die Probekörper der Versuche 1.3 und 1.4 wiesen im Nachzustand einen signifikant erhöhten Kupfergehalt auf. Dies war in etwas geringerem Maß auch an den Probekörpern der Versuche 2.1 bis 2.3 festzustellen. Lediglich an Probekörper 2.2 war nach den Versuchen ein, wenn auch minimaler Eisengehalt nachzuweisen.

Unter dem Auflichtmikroskop stellte sich der Querschnitt der nach dem Abrauchen nicht weiter behandelten Feuervergoldung als poröse blassgoldene Schicht dar, die über eine Diffusionszone mit dem Feinsilberblech verbunden war (s. Abbildung 3). Demgegenüber wies die Vergoldung des mit Glühwachs behandelten Probekörpers 2.1 im Querschnitt einen rötlichen Farbton auf, der von außen nach innen in den blassen Goldton überging (s. Abbildung 4). Direkt unterhalb der Diffusionszone waren leichte Porositäten zu erkennen.

Durch energiedispersive Röntgenspektrometrie im Rasterelektronenmikroskop war außerdem eine lokale Elementanalyse an den Probekörperquerschnitten möglich. U. a. wurden Einzelmessungen, die direkt an der Vergoldungsoberfläche sowie in 2 bis 3  $\mu\text{m}$  Tiefe durchgeführt wurden, verglichen. An den mit Glühwachs behandelten Probekörpern aus den Versuchen 2.1 und 2.2 war

so ein oberflächennaher Kupfergehalt nachweisbar, während bereits in geringfügig tieferer Lage kein Kupfer detektiert wurde.

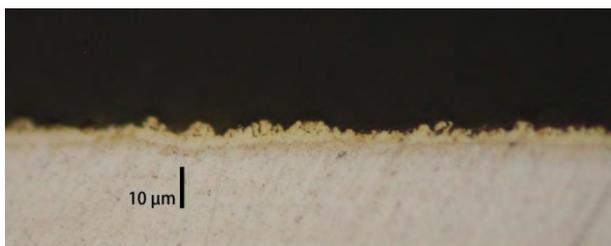


Abbildung 3: Querschnitt Probekörper 0 – unbehandelte Feuervergoldung nach dem Abbrauchen.

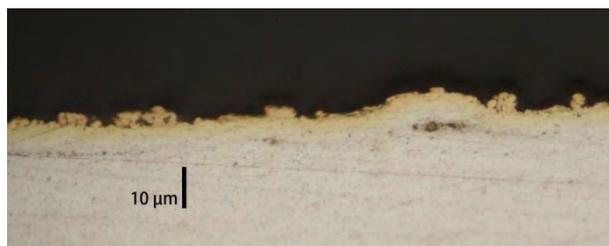


Abbildung 4: Querschnitt Probekörper 2.1 – nicht gekratzten Bereich nach Versuchsdurchführung.

## Ergebnisse und Ausblick

Insbesondere die Anwendung von Mischungen, in denen Kupferverbindungen enthalten waren, führte zu einer deutlich erkennbaren Veränderung der Farbempfindung hin zu einem roten Goldton. Durch die Analysen konnte gezeigt werden, dass die mit Glühwachs behandelten Vergoldungen nach der Anwendung einen Kupferanteil aufweisen, allerdings nur unmittelbar an deren Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa 1 µm. Die festgestellte Abnahme des Quecksilbergehalts sowie die Zunahmen des Gold-, noch deutlicher aber des Silbergehalts, ist mit den während der Versuchsdurchführung einwirkenden Temperaturen von ca. 420 bis 570 °C zu erklären. Diese führten zum teilweisen Verdampfen bzw. Sublimieren noch enthaltenen Quecksilbers und förderten Diffusionsprozesse zwischen Gold und Silber. In diesem Zusammenhang steht auch die Bildung der beschriebenen Porositäten unterhalb der Diffusionszone durch den sog. Kirkendall-Effekt (s. Abbildung 4). Van Bork, Creange und Joosten (2011, S. 287 ff) zeigten in Versuchen, dass durch Politur verdichtete Feuervergoldungen auf Silber, die Temperaturen zwischen 450 und 820 °C ausgesetzt werden, entsprechende Porositäten entwickeln, die von der Bildung von Bläschen bis zur vollständigen Delamination einer Vergoldung führen können. Im Fall der mit Glühwachs behandelten Probekörper ist es aber nicht zur mit bloßem Auge sichtbaren Beeinträchtigung der Vergoldungsoberflächen gekommen. Grund hierfür ist möglicherweise, dass die unpolierte Vergoldungsschicht selbst ausreichend porös war, um gasförmiges Quecksilber aus ihrer Struktur zu entlassen und es dadurch nicht zu einer signifikanten Druckentwicklung in der Kirkendall-Ebene kommen konnte (van Bork, Creange und Joosten, 2011, S. 289).

Die historische Quellenlage suggeriert eine weite Verbreitung der Glühwachsbehandlung über längere Zeiträume hinweg. Weiterführende Untersuchungen sollten daher auch Methoden zur Identifikation von mit Glühwachs behandelten historischen feuervergoldeten Objekten einschließen. Sollten Kupferanreicherungen direkt an der Vergoldungsoberfläche – wie sie innerhalb der hier vorgestellten Versuchsreihen an entsprechenden Probekörpern entstehen konnten – auch an historischen Objekten nachzuweisen sein, könnte dies direkten Einfluss auf konservatorische Aspekte haben. Dies gilt insbesondere für aktuelle Reinigungsstrategien und -methoden.

## Literatur

Schüch M., 2021. „... so verbt eß daß golde schönen ...“ – Über Anwendung und Wirkungsweise von Glühwachs bei der Feuervergoldung. Masterarbeit. Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart.

van Bork E., Creange S. und Joosten I., 2011. Blisters in Fire Gildings on Silver: An Investigation into Blister Formation and the Effect of Conservation Treatments. In: P. Mardikian, Hrsg. 2011. *Metal 2010 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metal Working Group, Clemson University*. Morrisville: Lulu. S. 286-293.



# Metallurgie

# UNTERSUCHUNGEN MITTELS MOBILER LASERABLATION UND ICP-MS AN GOLD-OBJEKTEN AUS TROIA UND POLIOCHNI

Moritz Numrich<sup>1,2,3</sup>, Christoph Schwall<sup>4</sup>, Nicole Lockhoff<sup>1</sup>, Kostas Nikolentzos<sup>5</sup>, Eleni Konstantinidi-Syvridi<sup>5</sup>, Massimo Cultraro<sup>6</sup>, Barbara Horejs<sup>7</sup> und Ernst Pernicka<sup>1,2,8</sup>

<sup>1</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA), D6, 3, 68159 Mannheim, Deutschland

<sup>2</sup>Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, Institut für Geowissenschaften, Im Neuenheimer Feld 234–236, 69120 Heidelberg, Deutschland

<sup>3</sup>Universität Wien, Historisch-Kulturwissenschaftliche Fakultät, Institut für Alte Geschichte und Altertumskunde, Papyrologie und Epigraphik, Universitätsring 1, 1010 Wien, Österreich

<sup>4</sup>Leibniz-Zentrum für Archäologie (LEIZA), Ludwig-Lindenschmit-Forum 1, 55116 Mainz, Deutschland

<sup>5</sup>Archäologisches Nationalmuseum Athen, Tositsa 1, 106 82 Athen, Griechenland

<sup>6</sup>Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto di Scienze del Patrimonio Culturale (ISPC), Via Biblioteca 4, 95124 Catania, Italien

<sup>7</sup>Österreichische Akademie der Wissenschaften (ÖAW), Österreichisches Archäologisches Institut (ÖAI), Hollandstraße 11–13, 1020 Wien, Österreich

<sup>8</sup>Eberhard Karls Universität Tübingen, Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters, Philosophische Fakultät, Burgsteige 11, 72070 Tübingen, Deutschland

E-Mail: moritz.numrich@ceza.de; ernst.pernicka@ceza.de

## Einleitung

Innerhalb von geförderten Projekten der Gerda Henkel Stiftung und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (ÖAW) konnten im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Österreichischen Archäologischen Institut (ÖAI, ÖAW) und dem Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA) auch die frühbronzezeitlichen Goldfunde aus Troia und Poliochni, die sich im Archäologischen Nationalmuseum von Athen befinden, mittels der Kombination von minimalinvasiver Beprobung durch portable Laserablation (pLA) und anschließender Analyse mit Massenspektrometrie (ICP-MS) in den Laboren des CEZA untersucht werden. Diese innovative Methode erlaubt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Goldes inklusive der Spurenelemente, wozu auch die zur Herkunftsbestimmung von Gold besonders wichtigen Platingruppenelemente gehören, an ansonsten unzugänglichen Objekten: Da die Methode mobil ist, konnten die Beprobungen in Athen vorgenommen werden, so dass ein Transport der zu untersuchenden Objekte nicht nötig war. Die erzielten Ergebnisse wurden ergänzt durch Analysen mit konventioneller LA-ICP-MS an Restproben (aus Poliochni) des Projekts „Studien zu den Anfängen der Metallurgie“ (SAM; Hartmann, 1982) sowie an den im Museum für Vor- und Frühgeschichte in Berlin verbliebenen Goldobjekten aus Troia (Numrich, et al., 2023).

## Analysen am Gold von Troia und Poliochni

Bereits seit Heinrich Schliemanns Grabungen in Troia stellte sich die Frage nach der Herkunft des troianischen Goldes. Aufgrund der typologischen Ähnlichkeiten von Goldobjekten, die in Poliochni auf Lemnos und damit nur etwa 50 km von Troia entfernt gefunden wurden, war zudem zu klären, ob sich dies auch in einer vergleichbaren chemischen Zusammensetzung des Goldes widerspiegelt. Dies wäre wichtig für die Frage nach einer möglicherweise gemeinsamen Werkstatt, welche die Objekte herstellte. Die Analysen ergaben, dass sich die Konzentrationen von Haupt- und Spurenelementen in den frühbronzezeitlichen Goldobjekten der beiden Fundorte in der Regel nicht voneinander unterscheiden lassen (Abbildung 1). Die Präsenz der Spurenelemente Zinn, Palladium sowie Platin belegen eine alluviale Herkunft des Goldes aller untersuchten Objekte.

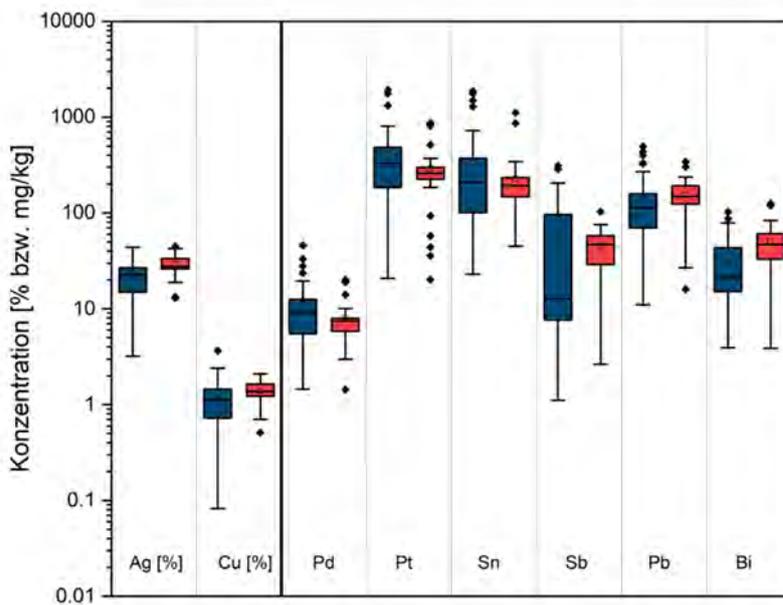


Abbildung 1: Boxplots der Konzentrationen der Haupt- und Spurenelemente in den untersuchten Objekten aus Troia (blau, n = 52) und Poliochni (rot, n = 32) in % (Silber und Kupfer) bzw. mg/kg (restliche Elemente). Die Boxen beinhalten die Daten zwischen dem 25. und dem 75. Perzentil; die Whiskers enthalten die Daten zwischen dem 5. und dem 95. Perzentil. Der Median wird durch einen Strich, der Mittelwert durch ein offenes Quadrat in den Boxen gezeigt (nach Numrich, et al., 2023).

Die ermittelten Konzentrationen der Platingruppen-elemente zeigen, dass sich der weitaus größte Teil des Goldes beider Fundorte durch außergewöhnlich hohe Platingehalte (>100 bis ca. 2.000 mg/kg) auszeichnet (Abbildung 2 links). Zudem ist in den Fällen erhöhter Platingehalte auch das Verhältnis zwischen diesen und den Palladiumgehalten, das einen Rückschluss auf die (alluvialen) Goldquelle(n) geben kann, konstant hoch (30–40). Dies könnte darauf hindeuten, dass eine einzige Quelle zur Herstellung dieser Objektgruppe genutzt wurde.

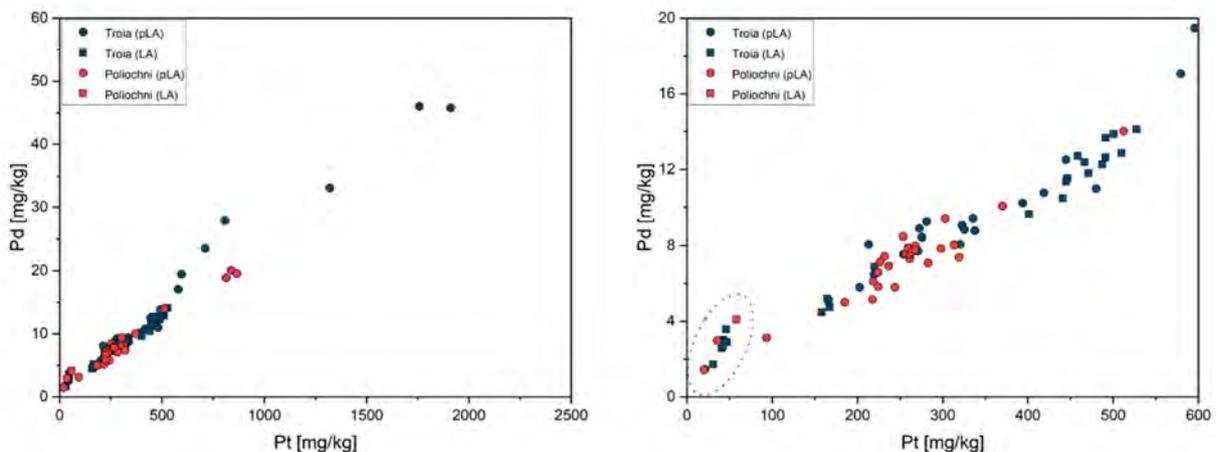


Abbildung 2: (links) Platin- und Palladiumgehalten in den analysierten Objekten aus Troia (blau, n = 52) und Poliochni (rot, n = 32). Die Symbole geben die jeweilige verwendete Methode (pLA- oder LA-ICP-MS) an. (rechts) Objekte mit geringeren Gehalten dieser Spurenelemente. Die Ellipse zeigt Objekte mit einem niedrigeren Pt/Pd-Verhältnis an, die offenbar aus Gold einer anderen Quelle hergestellt wurden (nach Numrich, et al. 2023).

Eine zweite, kleinere Gruppe von Objekten aus Troia und Poliochni weist hingegen geringere Konzentrationen der beiden Spurenelemente auf (Platingehalte <100 mg/kg) (Abbildung 2 rechts). Diese gehen auch mit einem deutlich geringen Verhältnis von Platin und Palladium (10–20) einher. Damit ist klar, dass diese Objekte aus Gold einer zweiten Quelle hergestellt wurden. Möglicherweise ist diese im Balkanraum zu suchen: Hierauf deuten archäologische sowie archäometrische

Vergleichsstudien an einem Teil dieser Objekte sowie ein Vergleich mit Analysen am Gold von Varna hin. Diese Zweiteilung war im Falle Poliochnis bereits in den Analysen Axel Hartmanns (1982) klargeworden, der die seinerzeit analysierten Goldobjekte größtenteils der platinreichen Materialgruppe „P/PC“, einen anderen Teil aber der zinn- und platinfreien Materialgruppe „B“ zugeordnet hatte. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die von Hartmann eingesetzte Atomemissionsspektrometrie höhere Nachweisgrenzen aufweist und sich deshalb der Begriff "zinn- und platinfrei" nur auf diese bezieht.

Hinweise auf eine Serienherstellung konnten insbesondere an geflügelten Perlen sowie Tutuli gewonnen werden: Analysen an mehreren dieser Objekte aus den beiden Fundorten zeigen, dass sie offenbar aus kleineren Materialchargen hergestellt wurden. Nahezu identische Spurenelementmuster von Perlen und Tutuli aus Poliochni und Troia legen zudem nahe, dass ein Teil dieser Goldobjekte in derselben Werkstatt hergestellt wurde.

## Vergleich mit dem Gold aus Mesopotamien und Georgien

Die Analysen wurden im Rahmen dieser Studie auch mit Analyseresultaten verglichen, die unlängst durch Moritz Jansen an bronzezeitlichen Goldobjekten aus Ur in Mesopotamien sowie aus dem heutigen Georgien vorgelegt wurden (Jansen, 2019). Sie weisen in Bezug auf Platin und Palladium große Ähnlichkeiten zu der platinreichen Materialgruppe aus Troia und Poliochni auf: sowohl die Konzentrationen als auch die Verhältnisse der beiden Elemente sind vergleichbar. Dies bestätigt die in der archäologischen Forschung vertretene These einer typologischen Vergleichbarkeit der Goldobjekte von Troia und Ur (Bass, 1966).

Da Mesopotamien über keine Goldvorkommen verfügt und gleichzeitig Analysen an westanatolischem Gold keine Übereinstimmung mit den Goldobjekten von Troia und Poliochni ergaben, ist wohl eine andere Region als Bezugsquelle anzunehmen. Verfügbare Daten aus Georgien (Jansen, 2019) und Armenien (Kunze, et al., in Vorbereitung) weisen vergleichbare Konzentrationen und Verhältnisse von Platin und Palladium auf. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Goldobjekte der frühbronzezeitlichen Siedlungen Troia und Poliochni aus Seifengold des südlichen Kaukasus hergestellt worden sind – so wie es in der Sage vom goldenen Vlies von den klassischen griechischen Schriftstellern tradiert wurde.

## Literatur

Bass, G.F., 1966. A hoard of Trojan and Sumerian jewelry. *American Journal of Archaeology*, 74(4), S. 335-341.

Hartmann, A., 1982. *Prähistorische Goldfunde aus Europa II. Spektralanalytische Untersuchungen und deren Auswertung*. Studien zu den Anfängen der Metallurgie 5. Berlin: Gebr. Mann Verlag.

Jansen, M., 2019. *Geochemie und Archäometallurgie des Goldes der Bronzezeit in Vorderasien*. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum.

Kunze, R., Bobokhyan, A., Hovhanisyan, A. und Meliksetian, K., in Vorbereitung. Gold from Lake Sevan for Prehistory? New research on Armenian gold occurrences and – objects.

Numrich, M., Schwall, C., Lockhoff, N., Nikolentzos, K., Konstantinidi-Syvridi, E., Cultraro, M., Horejs, B. und Pernicka, E., 2023. Portable Laser Ablation sheds light on Early Bronze Age gold treasures in the Old World: New insights from Troy, Poliochni, and related finds. *Journal of Archaeological Science*, [e-journal] 149, 105694. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2022.105694>.

# PRE-COLUMBIAN GOLD AND COPPER IN COSTA RICA: FIRST RESULTS FROM A TRANSDISCIPLINARY RESEARCH PROJECT

Katrin J. Westner<sup>1</sup>, Sabine Klein<sup>1,2,3</sup>, Guntram Gassmann<sup>4</sup>, Andreas Schäfer<sup>5</sup> and Elias Welk<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Deutsches Bergbau-Museum Bochum, <sup>2</sup>Universität Bochum, <sup>3</sup>FIERCE, Universität Frankfurt, <sup>4</sup>ARGUs Tübingen, <sup>5</sup>Universität Bamberg

Costa Rica possesses a wealth of pre-Columbian gold, copper and *guanín* (gold and copper alloy; also tumbaga) artefacts which strongly indicate mining activities before the Spanish conquest. Due to its central location at the heart of the region, Costa Rica was exposed to influences from both Mesoamerica and the Isthmo-Columbian area. Metal extraction and metal working technology are generally assumed to have advanced from the south. The country's abundant ore deposits, e.g. (paleo-) placers and epithermal gold-quartz veins, and copper ores of hydrothermal origin (Figure 1), however not only provide an ample source of metals but also open up the possibility of autonomously developed mining and metallurgical practices.

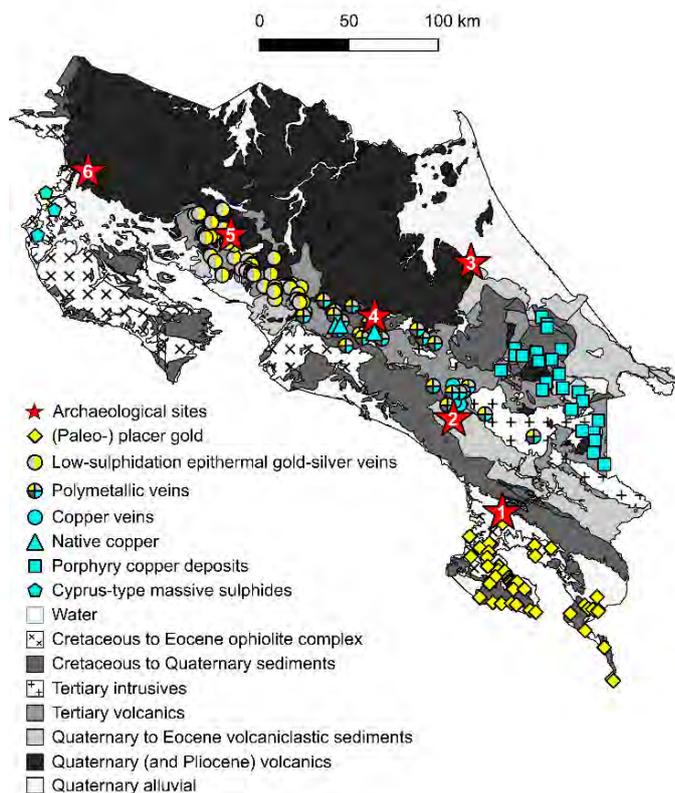


Figure 1: Simplified geological map of Costa Rica showing different types of gold- and copper-bearing mineralisations (data from United States Geological Survey, 1987) and important archaeological sites:

1 – Finca 4, 2 – El Général, 3 – Las Mercedes, 4 – Palo Campano, 5 – St. Elena, 6 – Ruiz.

The transdisciplinary research project is carried out in cooperation with Costa Rican scientists and combines mining archaeological prospections of the gold and copper mining districts with geochemical analysis of ores and artefacts, and feature analysis of metal objects. The main aims are to (1) localise potential remains of pre-Columbian metal production, i.e. mining, beneficiation and

processing sites, (2) establish the mineralogical and geochemical signatures of the different ore types and mining districts, (3) reconstruct potential artefact raw material sources and technological choices, and (4) identify stylistic groups for a chronological and/or regional evaluation and to investigate a potential correlation with their composition and raw material provenance.

Fieldwork in early 2023 is dedicated to surveys and systematic sampling of gold and copper ores from a first set of target areas, and to catalogue and perform in-situ studies on artefacts from museum's collections for a first-order characterisation. In our presentation, we will show first results of the project combined with existing legacy data and discuss future implications in the background of Mesoamerican metallurgy.

## References

United States Geological Survey, 1987. *Mineral resource assessment of the Republic of Costa Rica*. Reston: USGS Publications Warehouse.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# POLYMETALLIC ORE AND THE SIMULTANEOUS AG-CU PRODUCTION IN THE LATE CHALCOLITHIC-EARLY BRONZE AGE OF CENTRAL IRAN

Nima Nezafati<sup>1</sup>, Ernst Pernicka<sup>2</sup>, Barbara Helwing<sup>3</sup> and Morteza Hessari<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Deutsches Bergbau Museum, Bochum, Germany

<sup>2</sup>Universität Heidelberg, Institut für Geowissenschaften, Heidelberg; Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie GmbH, Mannheim, Germany

<sup>3</sup>The University of Sydney, School of Philosophical and Historical Inquiry, Department of Archaeology, Australia

<sup>4</sup>Iranian Center for Archaeological Research, ICHTTO, Tehran, Iran

The recent archaeological and archaeometallurgical investigations have revealed simultaneous silver and copper production in a number of central Iranian prehistoric sites including Arisman, Sialk, and Tappeh Sofalin during the Late Fourth- Early Third Millennium BCE.

Some archaeometallurgical remains including ore (Figure 1a), slag, litharge fragments (Figure 1b and c), and metal artifacts from the sites, together with ore from some ancient mines in central Iran were studied using trace elemental, mineralogical, microstructural and lead isotope investigations.

Based on our studies, it seems that there has been a strong technical and manufacturing link between the copper production and the cupellation processes: the two processes were not separately carried out, but thoroughly interrelated. In this regard, an argentiferous polymetallic ore (possibly along with and argentiferous lead ore) has been used for the production of copper and silver. In other words, the whole metallurgical activity was designed to produce arsenical copper at the same time as silver from one polymetallic ore through two processes namely; (1) smelting for producing arsenical copper, argentiferous lead, and slag (Figure 1c); as well as (2) cupellation, which yielded silver and litharge.

## References

- Keessmann, I., 1991. Rio Tinto. Die Technik der Silbergewinnung zu Beginn des Mittelalters. In: P. Benoit, ed. 1991. *Argent, plomb et cuivre dans l'histoire*. Lyon/Villeurbanne: CNRS, 1991. pp. 1-13.
- Keessmann, I., 1993. Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur antiken Kupfer- und Silberverhüttung in Südwestspanien. In H. Steuer and U. Zimmermann, eds. 1993. *Montanarchäologie in Europa. Berichte zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa" (4. bis 7. October 1990)*. Archäologie und Geschichte, 4. Sigmaringen: Jan Thorbecke. pp. 105-122.
- Nezafati, N., Pernicka, E., Helwing, B. and Kirchner, D., 2021. Reassessment of the prehistoric ancient metallurgy at Arisman, central Iran. In: C. Marro and Th. Stöllner, eds. 2021. *On salt, copper and gold: the origins of early mining and metallurgy in the Caucasus*. *Archéologie(s)*, 5. Lyon: MOM Éditions. pp 231-260. <https://doi.org/10.4000/books.momeditions.12577>.
- Pring, A., McBriar, E.M., and Birch, W.D., 1989. Mawbyite, a new arsenate of lead and iron related to tsumcorite and carminite, from Broken Hill, New South Wales. *The American Mineralogist*, 74(12), pp. 1377-1381.

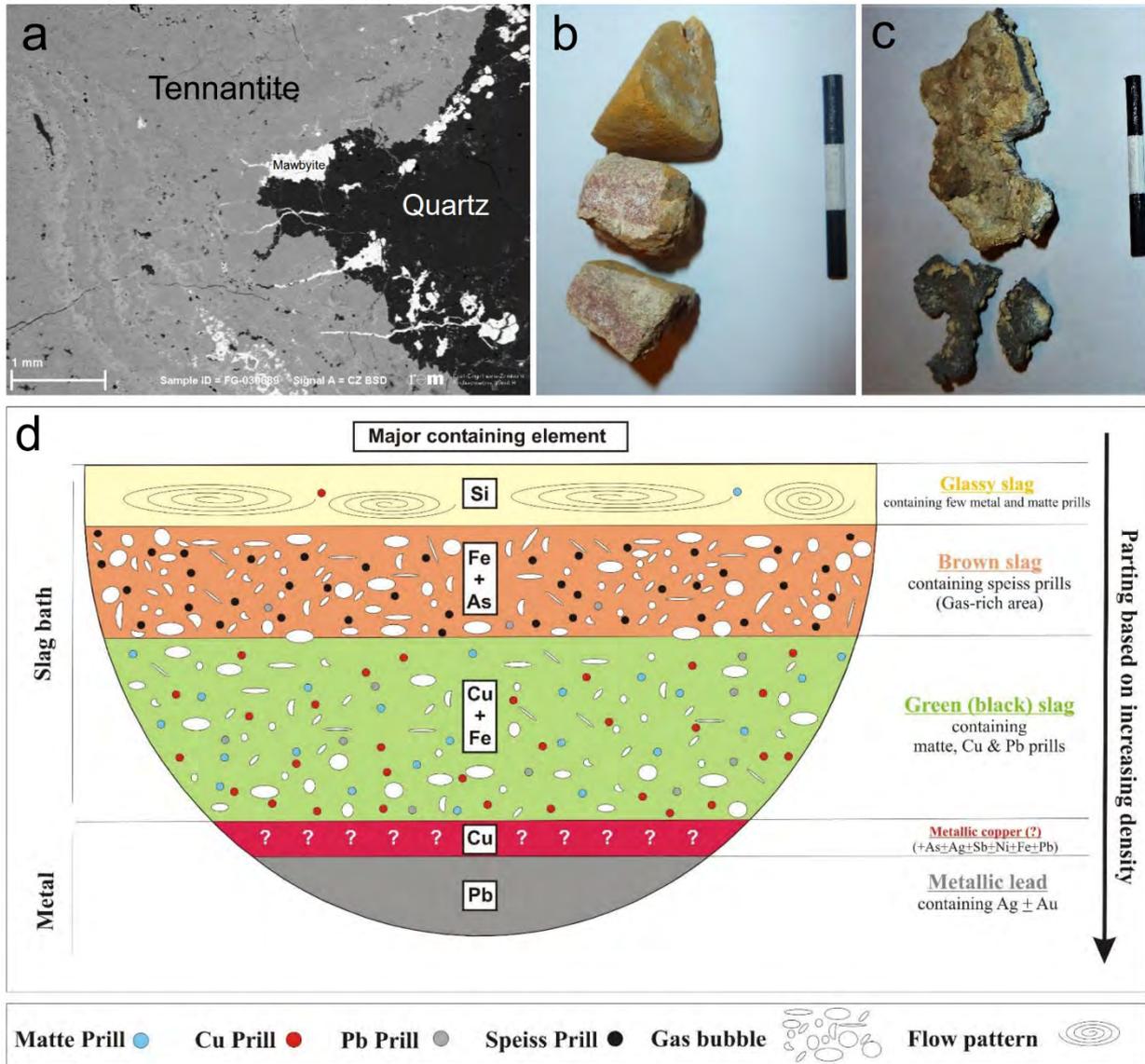


Figure 1: a) The backscattered microphotograph of part of a piece of polymetallic ore found in Arisman I, containing tennantite ( $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), mindat.org), mawbyite ( $\text{PbFe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ , Pring, et al., 1989), and quartz. According to the ICP-MS analysis, this type of ore, which can be considered as typical fahllore contains 54.57 % copper, 5.6 % arsenic, 7.73 % lead, 1.13 % Zn, 178 ppm silver, 3,668 ppm nickel, 693 ppm antimony, and little iron, cobalt, and molybdenum (Nezafati, et al., 2021).

b) Litharge fragments from Tappeh Sofalin (scale 3 cm).

c) Fragments of a silver-bearing sheet of lead from Tappeh Sofalin (scale 3 cm)

d) Schematic model for the furnace load of Arisman I involving complex argentiferous sulpharsenide ore where a good segregation between five major phases, according to their respective specific gravities is achieved; 1: glassy slag; 2: speiss-rich brown slag; 3: black (green) matte Cu-rich slag, 4: copper metal; 5: argentiferous lead metal (based on the macroscopic, microscopic, and analytical investigations by Nezafati, et al. (2021), as well as the models presented by Keesmann (1991; 1993), after Nezafati, et al. (2021)).

# SWORDS OF THE NORTH: FIRST RESULTS OF THE GEOCHEMICAL CHARACTERISATION OF BRONZE AGE BLADES OF SÖGEL-WOHLDE

Bart J. T. Cornelis<sup>1</sup>, Andreas Wittke<sup>1</sup>, Daniel Neumann<sup>2</sup> and Daniel Berger<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie Mannheim

<sup>2</sup>Niedersächsisches Landesmuseum Hannover

## Introduction

The Nordic Bronze Age (NBA) in southern Scandinavia and northern Germany had a strong metallurgical tradition that was dependent on the influx of copper and tin from metal-rich regions elsewhere in Europe. There was already an awareness of copper metallurgy as early as the Neolithic period. However, the knowledge and production of metal objects remained sporadic and became widespread around 2000 BC. Several centuries later, the use of bronze boomed during the Early NBA Period IB (1600–1500 BC), which is demonstrated by an increase in metal consumption and the appearance of a refined repertoire of bronze artefacts (Nørgaard, et al., 2019). One example of these bronzes are the sword and dagger blades of the Sögel and Wohlde types. Both types had hilt-plates, at which the objects were connected to an organic grip with four or five rivets. In case of the Sögel blades the plate is rounded (Figure 1a), while it is trapezoidal in case of the Wohlde blades (Figure 1b). Typology was successively refined and saw the addition of similarly looking blades of the types Baven and Harburg with shorter length and peg rivets. Despite minor differences, all these Early NBA blades are highly similar in appearance and production technology, making them a well-defined group of artefacts.

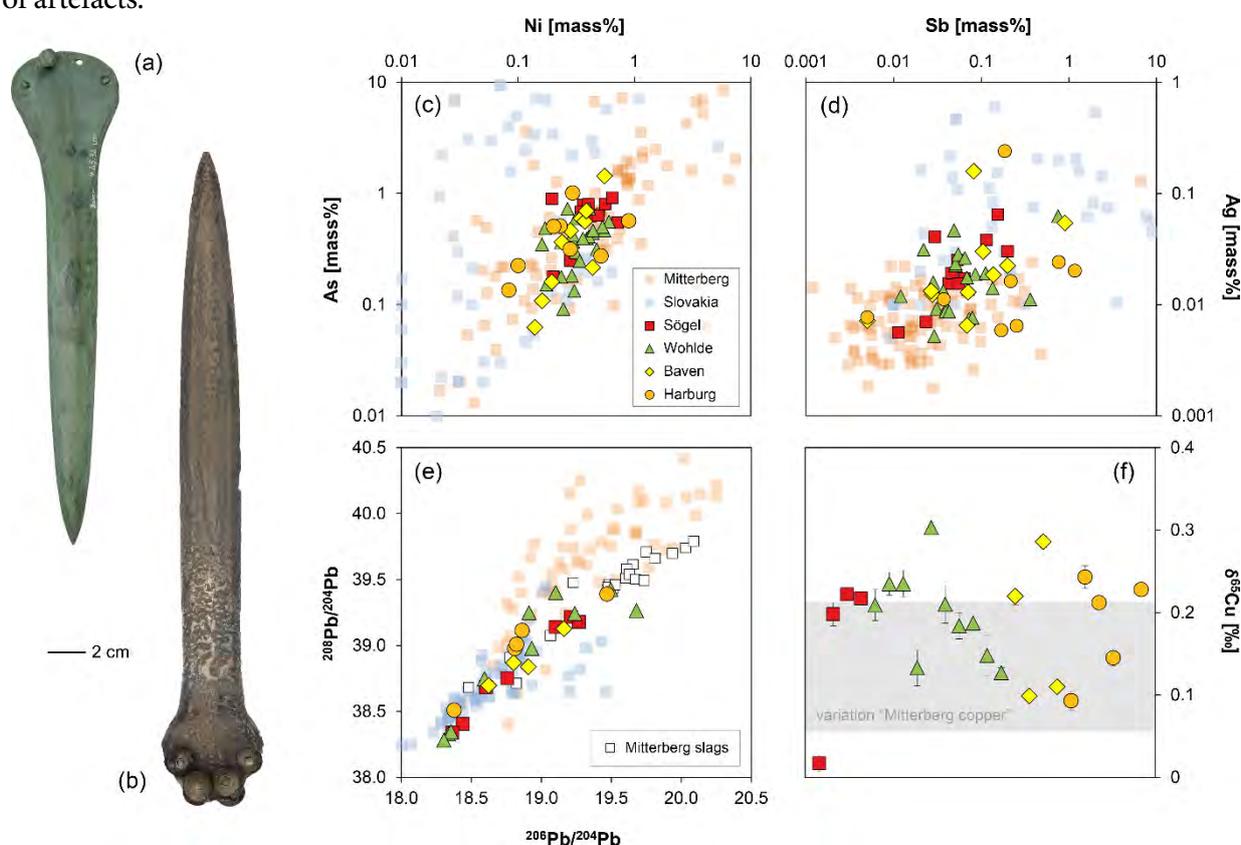


Figure 1: Sögel blade from Baven, Germany (a) and Wohlde blade from Grethem, Germany (b). Trace element concentrations of Ni-As and Sb-Ag (c–d) and Pb and Cu isotope data (e–d) of the studied blades compared with Cu-normalised data of ores and slags from the Mitterberg district (Pernicka, et al., 2016) and the Hron Valley in Slovakia (Schreiner, 2007). Grey bar in (e) based on data in Lockhoff, et al. (2019).

Approximately 300 of such objects are known to date. Even though they are archaeologically well-studied, an in-depth archaeometric analysis is lacking. The recent research project “*Origin, development and technology of the Bronze Age blades of the Sögel-Wohlde district*” by the Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie Mannheim (CEZA) (PI: D. Berger) attempts to close this research gap by analysing as many blades of the different types as possible, chemically and isotopically (Cu, Sn, Pb). In addition, typologically related artefacts from Central and South Eastern Europe are included. The aim is to determine whether the chemical and isotopic composition can distinguish between a typology of form and a typology of materials. Furthermore, the data is used to find possible correlations in parameters to make statements about mixtures of copper types or batches of bronze. This in turn could provide information about technology transfer and trade networks and answer whether the Nordic blades are imports or indigenous products (with proto-types elsewhere). This paper summarises first results of the interdisciplinary research project.

## Materials and methods

Drilled samples of blades (n=49) from the Early NBA are included here, partly taken in former research projects (SAM project; FMZM project; project by Bunnefeld and Schwenger 2011). The samples are in the custody of CEZA and were re-analysed by X-ray fluorescence spectroscopy (XEPOS HE). The same was done with 20 new samples, which were also characterised by lead and copper isotope analysis (Neptune Plus MC-ICP-MS) along with the older samples.

## Results and discussion

The blades of the Sögel-Wohlde district consist of bronzes with Sn concentrations ranging between 4.5 and 14 % (all chemical values in this paper given in mass-%). There are no other alloying components beyond Sn, and no addition of Pb that could have influenced the lead isotope ratios. Pb concentrations are consistently low at  $0.10 \pm 0.23$  % on average. The Harburg blades tend to have higher Pb concentrations of up to 0.76 % (average to  $0.14 \pm 0.25$  %).

The most frequent trace elements of the blades are Ni, As, Ag and Sb supplemented by minor traces of Co and Bi below 0.03 and 0.02 %, respectively. Ag and Ni are usually most indicative of the ores used as they behave similarly during the smelting process, and are therefore often plotted together. However, in this paper, the relationship between Ni and As is more relevant. In Figure 1c, these elements are considered separately for each blade type and are compared with the Cu-normalised data of ores from the Alpine Mitterberg and the Slovakian Ore Mountains as potential copper suppliers. Ni concentrations are present in the bronzes from 0.10 to 0.90 %, with an average of 0.35 %, and vary in a similar range for all blade types without significant outliers. The As concentrations display a comparable pattern as Ni and generally do not exceed 1.0 % with an average of  $0.46 \pm 0.54$  % (only one exception of a Baven blade). However, there is a tendency in the Sögel blades towards higher concentrations of As (average  $0.63 \pm 0.52$  %).

As can be seen in Figure 1d, the Sb concentrations in the bronzes are low with the majority of the blades not exceeding 0.8 % (average:  $0.13 \pm 0.43$  %). Several blades of each type show higher concentrations of Sb, which also applies to the Ag of some objects with higher values than the bulk of the sample suite. The concentrations of Ag show a variation between 0.005 and 0.24 % and average to 0.027 %.

The above results characterise a copper type that predominantly contains Ni and As as major impurities and trace concentrations of Sb and Ag. This type of metal is often referred to as low-impurity copper of chalcopyrite quality (Ni=As>Sb; Nørgaard, et al., 2019, p.9). The presence of Ni and As with a positive ca. 1:1 correlation, which is especially pronounced in the Baven blades (Figure 1c), is commonly associated with the Mitterberg region in Austria, where both elements occur together in primary sulphidic copper ores as the accompanying mineral gersdorffite (NiAsS; Pernicka, et al., 2016, p. 29). Moreover, a major overlap of the bronzes with the Mitterberg ores in the As and Ni contents support this conclusion. However, there is some interference with the sulphidic and oxidic ores from Slovakia, and the Mitterberg

ores are poorer in Ag than half of the artefacts, so that Slovakian and maybe further mineralisation cannot be excluded as copper sources by means of chemistry alone.

These interpretations are underlined by the isotopic results. Of 25 blades, the lead isotope composition range between 38.283 and 39.409 (average 2SD = 0.011) in  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and between 18.304 and 19.679 (average 2SD = 0.005) in  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vary from 15.613 to 15.729 (average 2SD = 0.06) (not shown graphically). Comparing the variation of the blades with the ores from Slovakia and ores and smelting slags from Mitterberg (Figure 1e), an almost complete overlap with these two deposits can be observed. However, there are artefacts that are more consistent with the Mitterberg ores, which tend to be more radiogenic (Pernicka, et al., 2016), and some that have a better fit to Slovakia. In addition, no isotopic core areas for the different blade types can be observed. Of note, a small cluster of three Wohlde and two Sögel blades is even less radiogenic than the considered deposits. This probably indicates further copper sources such as the Italian Alps, which will be considered in the future based on a larger data base. The copper isotope data of 23 objects can add information on the raw materials used.  $\delta^{65}\text{Cu}$  ranges between 0.02 ‰ and 0.30 ‰ (average 2SD = 0.011 ‰) with an average of 0.18 ‰ (Figure 1f). These values are indicative of primary copper sulphides like chalcopyrite and are largely identical with the variation of  $\delta^{65}\text{Cu}$  values ( $0.14 \pm 0.07$  ‰) of copper-based objects allegedly produced from Mitterberg ores (Figure 1f; Lockhoff, et al., 2019). Thus, there could be additional clues for the use of chalcopyrite from the Mitterberg. However, since copper isotopes are not diagnostic for the origin of ores, and there is a tendency towards higher  $\delta^{65}\text{Cu}$  in several objects, other primary and secondary copper mineralisation must be considered.

## Conclusions and outlook

The preliminary results of this study testify the importance of the Mitterberg and Slovakian ore districts as potential suppliers for the Sögel-Wohlde district and thus the need for establishing trade networks to meet the demand for metal (copper and tin). In future research, more objects, also from other regions, as well as tin isotope analysis will be included in order to understand the organisation of raw material procurement. The application of multivariate statistics and mixing models to the data (Cu, Pb, Sn isotope and chemistry) should help to disclose practices in mixing copper or bronzes and possible relationships between artefacts and their provenance.

## Acknowledgements

We thank the DFG for funding this project (Project no. 460711574) and the museums that allowed us to sample their artefacts.

## References

- Bunnefeld, J. and Schwenzer, S., 2011. Traditionen, Innovationen und Technologietransfer – zur Herstellungstechnik und Funktion älterbronzezeitlicher Schwerter in Niedersachsen. *Prähistorische Zeitschrift*, 86(2), pp. 207-253.
- Lockhoff, N., Lutz, J. and Pernicka, E., 2019. Neue isotopegeochemische Methoden zur Untersuchung archäologischer Metallobjekte. In: H. Meller and F. Bertemes, eds. 2019. *Aufbruch zu neuen Horizonten. Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle*, 19. Halle: Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt - Landesmuseum für Vorgeschichte. pp. 133-143.
- Nørgaard, H.W., Pernicka, E. and Vandkilde, H., 2019. On the trail of Scandinavia's early metallurgy: Provenance, transfer and mixing. *PLoS ONE*, 14(7), pp.1-32. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219574>.
- Pernicka, E., Lutz, J. and Stöllner, T., 2016. Bronze Age copper produced at Mitterberg, Austria, and its distribution. *Archaeologia Austriaca*, 100, pp.19-55.
- Schreiner, M., 2007. *Erzlagerstätten im Hronal, Slowakei: Genese und prähistorische Nutzung*. Rahden: Marie Leidorf.

# MITTERBERGKUPFER AM BODENSEE: FERNHANDEL IN DER MITTLEREN BRONZEZEIT

Benjamin Höpfer<sup>1,5</sup>, Joachim Lutz<sup>2</sup>, Sebastian Krutter<sup>3</sup>, Sascha Scherer<sup>4,5</sup>, Peter Kühn<sup>5,6</sup>, Thomas Scholten<sup>5,6</sup> und Thomas Knopf<sup>5,7</sup>

<sup>1</sup>Kantonsarchäologie Aargau, Industriestr. 3, CH-5200 Brugg, benjamin.hoepfer@ag.ch

<sup>2</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6,3, D-68159 Mannheim

<sup>3</sup>Museum Burg Golling, Markt 1, A-5440 Golling an der Salzach

<sup>4</sup>Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Geographisches Institut, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, 55099 Mainz

<sup>5</sup>Sonderforschungsbereich 1070 RessourcenKulturen, Eberhard Karls Universität Tübingen, Gartenstraße 29, 72074 Tübingen

<sup>6</sup>Eberhard Karls Universität Tübingen, Lehrstuhl für Bodenkunde und Geomorphologie, Rümelinstraße 19-23, 72070 Tübingen

<sup>7</sup>Keltenmuseum Hochdorf/Enz, Keltenstraße 2, 71735 Eberdingen-Hochdorf

## Einleitung

Bei Rettungsgrabungen in einem mittelbronzezeitlichen Siedlungsareal bei Engen-Anselfingen (Lkr. Konstanz, Deutschland) wurde 2016 ein knapp 2 kg schweres Fragment eines plankonvexen Kupfergusskuchens entdeckt. Seine Haupt-, Neben- und Spurenelementzusammensetzung sowie die Bleiisotopie lassen mit größter Wahrscheinlichkeit auf eine Herkunft aus dem Hauptgang des Mitterbergreviers im Salzburger Land – einem der bedeutendsten prähistorischen Kupferabbaugebiete Mitteleuropas – schließen (Höpfer, et al., 2021). Da das kostbare Material in der Regel wohl rasch verarbeitet worden ist, liegen aus der Mittelbronzezeit im südwestdeutsch-schweizerischen Raum hauptsächlich Fertigbronzen vor. Deren chemische Zusammensetzung kann sich durch Legierung und Wiedereinschmelzen jedoch beträchtlich von jener der ursprünglichen Kupfer-Ausgangserze unterscheiden. Ein Import ostalpinen Rohmaterials in das nordwestliche Alpenvorland ist für die Mittelbronzezeit bisher also mehr aufgrund der enormen Abbautätigkeit im Salzburger Land zu vermuten, als durch konkrete Rohmaterialfunde und -analysen belegt. Nachdem der Gusskuchenfund aus Anselfingen diese Vermutung unterstützt, werden in diesem Beitrag weiterführende Überlegungen zur Organisation von Fernhandelsbeziehungen während der mittleren Bronzezeit im nordwestlichen Alpenvorland thematisiert.

## Der Gusskuchen und sein Fundkontext

Die Fundstelle Anselfingen »Breite« befindet sich rund 20 km westlich des Bodensees auf einer ausgedehnten Schotterterrasse. Beim Sand- und Kiesabbau kommen hier seit Beginn des 20. Jahrhunderts wiederholt Funde aus unterschiedlichen Epochen zutage. Seit 2008 finden planmäßige Rettungsgrabungen durch das Landesamt für Denkmalpflege und die Kreisarchäologie Konstanz statt (Ehrle, et al., 2018). Etwa im Zentrum der rund 10 ha großen Grabungsfläche konnten die Überreste eines mittelbronzezeitlichen Dorfes zusammenhängend dokumentiert werden. Diese standen seit 2017 im Fokus des archäologisch-bodenkundlichen Forschungsprojekts »Gunst – Ungunst? Ressourcenerschließung in Marginalräumen«, einem Teilprojekt des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten und an der Universität Tübingen angesiedelten Sonderforschungsbereichs 1070 „RESSOURCENKULTUREN“. Das Gusskuchenfragment fand sich auf der Sohle einer ca. 1,0 x 0,4 m großen und ursprünglich um die 0,3 m tiefen, wohl mehrfach geöffneten und verfüllten Grube. Das 1989 g schwere Fragment stellt ziemlich genau ein Drittel eines ursprünglich wohl rundlichen Barrens von ca. 220-260 mm Durchmesser dar. Die Bruchkanten lassen auf eine gezielte Portionierung schließen. Typologisch aussagekräftige Begleitfunde liegen nicht vor, doch lässt das Befundumfeld kein anderes als mittelbronzezeitliches Alter vermuten. Im Saalach-Salzach-Gebiet sind Gusskuchen von vergleichbarer Form und Dicke ab der Mittelbronzezeit typisch (Lutz, et al., 2019).

## Herkunftsbestimmung

Zur Bestimmung der Metallzusammensetzung wurde am Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie in Mannheim eine Bohrprobe von der konvexen Unterseite des Gusskuchens entnommen. Die Späne wurden erst mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) (Thermo Scientific, ARL Quant'X), dann mit einem hochauflösenden Multi-Kollektor-Massenspektrometer der Firma Thermo Scientific (Neptune Plus) mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (MC-ICP-MS) analysiert. Demnach handelt es sich um Rohkupfer, das als auffälligstes Merkmal einen ungewöhnlich hohen Nickelgehalt von knapp über 8 % aufweist. Neben Nickel sind vor allem Eisen, Kobalt und Arsen enthalten, während die Anteile an Silber und Antimon für bronzezeitliches Metall eher gering sind. Damit lässt sich das Material gut mit den bekannten Erzen und Rohmaterialfunden vom Mitterberger Revier vergleichen, die häufig ebenfalls hohe Anteile an Nickel, Kobalt und Arsen aufweisen und nur wenig Silber, Antimon, Blei und Bismuth enthalten. Auch hinsichtlich der Bleiisotopenverhältnisse des Gusskuchens besteht eine sehr gute Übereinstimmung zu den Erzen und Schmelzprodukten des Mitterberger Reviers, genaugenommen dessen Hauptgang (Abbildung 1). Andere bekannte Lagerstätten in Mitteldeutschland und Tschechien, in der Schweiz, in der Slowakei oder in Italien können aufgrund ihrer jeweiligen Elementsignaturen und Isotopenfelder hingegen nahezu ausgeschlossen werden (Höpfer, et al., 2021, S. 508-510 mit weiterer Literatur).

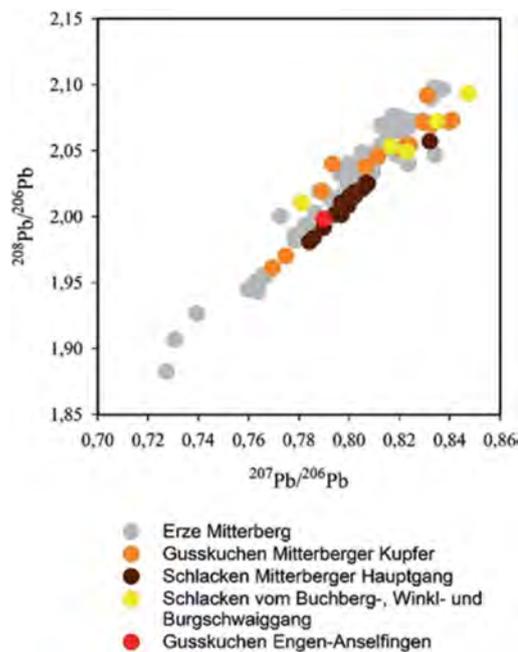


Abbildung 1: Bleiisotopenverhältnisse des Gusskuchens von Anselingen im Vergleich zu Erzen, Schlacken und Rohkupfer aus der Mitterbergregion. Nach Höpfer, et al. (2021) (Grafik J. Lutz).

## Überlegungen zum mittelbronzezeitlichen Fernhandel

Europaweit wird für den Verlauf der frühen und mittleren Bronzezeit eine zunehmende Verbreitung unterschiedlichster Rohstoffe und Produkte beobachtet, die nicht überall in gleichem Maße verfügbar waren (Kristiansen und Suchowska-Ducke, 2015). Die Bronzemetallurgie spielt dabei eine besondere Rolle, da ab der Mittelbronzezeit neben Schmuck und Waffen vermehrt auch Geräte wie Sicheln und Beile aus Metall gefertigt wurden. Immer größere Bevölkerungsteile waren in ihrem bäuerlichen und häuslichen Alltag immer stärker von einer zuverlässigen Versorgung abhängig.

Für das nordwestliche Alpenvorland werden mehrere alpine Kupferlagerstätten als mögliche Bezugsquellen diskutiert. Neben dem Mitterbergrevier im Salzburger Land sind dies vor allem der Oberhalbstein in Graubünden und das Val d'Anniviers im Wallis. Obwohl im Umkreis bekannter frühbronzezeitlicher Höhensiedlungen lange vermutet und intensiv gesucht, konnte in den Graubündner Alpen bis heute jedoch kein Kupferabbau vor der Urnenfelderzeit nachgewiesen werden (Oberhänsli, et al., 2019). Inwieweit die Walliser Kupferproduktion in der Mittelbronzezeit eine Rolle für die Versorgung nicht nur der Westschweiz und Ostfrankreichs (Senn, et al., 2021), sondern auch Südwestdeutschlands und der Nordostschweiz spielten, ist bislang unbekannt. In jedem Fall steht außer Frage, dass das Kupfer aus hunderten Kilometern Entfernung importiert werden

musste – vom Zinn als Hauptlegierungszuschlag für die Bronze ganz zu schweigen. Mit einer mehr oder weniger zufälligen Diffusion von Rohmaterialien durch gelegentliche Expeditionen und Tauschhandel mit benachbarten Dörfern ist die Entwicklung in der Mittelbronzezeit nicht zu erklären. Stattdessen muss der Komplex "Bronzemetallurgie" zwischen der Produktion und Verarbeitung vor allem auch eine zunehmend professionelle Logistik sowie gefestigte Handelsbeziehungen umfasst haben. Dies zeigt sich schon an der Form des Rohkupfers: wurde die Qualität des (Fahlerz-) Kupfers in der Frühbronzezeit noch durch elaborierte Ring- und spangenbarrenformen demonstriert, gelangte das (Kupferkies-) Kupfer in der Mittelbronzezeit direkt als Rohgusskuchen ins Absatzgebiet. Wahrscheinlich kannte man das Material ebenso wie die Produzenten und Händler. Je mehr die Geschäftsbeziehungen auf Regelmässigkeit und Wechselseitigkeit beruhten, desto eher konnten sich die einen auf stete Belieferung und die anderen auf eine Unterstützung während langer Reisen verlassen. Das aus der griechischen Antike überlieferte Konzept der *xenia*, einer Tradition der Gastfreundschaft gegenüber Reisenden (Flemming, 2018), liefert hierfür einen interessanten Denkanreiz.

## Lietratur

- Ehrle, J., Hald, J. und Höpfer, B., 2018. *Zehn Jahre Rettungsgrabung im Kieswerk Kohler bei Anselfingen: ein Resümee*. Archäologische Ausgrabungen Baden-Württemberg 2017. S. 44-49.
- Flemming, K., 2018. Middle Bronze Age Long Distance Exchange. Early Glass, Amber and Guest-Friendship, Xenia. In: B. Nessel, D. Neumann und M. Bartelheim, Hrsg. 2018. *Bronzezeitlicher Transport. Akteure, Mittel und Wege*. RessourcenKulturen 8. Tübingen: s.n. S. 189-211.
- Lutz, J., Krutter, S. und Pernicka, E., 2019. Zusammensetzung prähistorischer Rohkupfer-Gusskuchen aus Salzburg, Tirol und Südbayern. In: S. Hye, U. Töchterle und G. Tomedi, Hrsg. 2019. *UPIKU:TAUKE. Festschrift für Gerhard Tomedi zum 65. Geburtstag Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie*, 339. Bonn: Habelt. S. 319-328
- Oberhänsli, M., Seifert, M., Bleicher, N. und Schoch, W., 2019. Dendrochronological dating of charcoal from high-altitude prehistoric copper mining and smelting sites in the Oberhalbstein Valley (Grisons, Switzerland). In: R. Turck, T. Stöllner und G. Goldenberg, Hrsg. 2019. *Alpine Copper II - Alpenkupfer II - Rame delle alpi II - Cuivre des Alpes II. New Results and Perspectives ob Prehistoric Copper Production*. Rahden-Westfalen: s.n., pp. 245-260.
- Senn, M., Beck, B. und Cattin, F., 2021. Archäometallurgische Untersuchungen der Metallfunde von Prêles, Les Combettes. In: A. Schaer S. Brechbühl, M. Senn und B. Beck, Hrsg. 2021. *Das bronzezeitliche Grab und die Bronzehand von Prêles. Hefte zur Archäologie im Kanton Bern*, 8. Bern: Archäologischer Dienst des Kantons Bern. S. 39-58.

# MIKRO-CT UNTERSUCHUNGEN AN SCHLACKEN AUS DEM PRÄHISTORISCHEN FUNDPLATZ IN KUNDL

*Lena Oettel<sup>1</sup>, Lisa M. Eiß<sup>2</sup>, Florian Schipflinger<sup>1</sup>, Gerald Degenhart<sup>3</sup>, Peter Tropper<sup>1</sup> und Peter Trebsche<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Petrographie; Universität Innsbruck

<sup>2</sup>Institut für Archäologien; Universität Innsbruck

<sup>3</sup>Core Facility; Medizinische Universität Innsbruck

## Einleitung

Zwischen 2018 und 2019 fand in Kundl (Bezirk Kufstein) unter der Leitung der Firma Talpa GmB, nach modernen Standards, die bisher größte urgeschichtliche Grabung Nordtirols statt. In der Schottergrube Wimpissinger wurden auf einer rund 11.600 m<sup>2</sup> großen Fläche Nutzungshorizonte aus dem 1. Jahrtausend v. Chr. freigelegt. Nach bisherigen Untersuchungen reicht die Nutzungsphase dieses Werkareals mindestens von der späten Bronzezeit bis in die späte Eisenzeit.

Im Zuge eines DOC-teams der ÖAW werden die prähistorischen metallurgischen Tätigkeiten an diesem Werksareal untersucht. Eine der wichtigsten Informationsquellen für die Rekonstruktion eines bronzezeitlichen Verhüttungsprozesses sind Schlackenfunde. Sowohl durch Analysen der mineralchemischen und mineralogischen Zusammensetzung, als auch des räumlichen Aufbaus der Schlacken, sind Rückschlüsse auf das verwendete Material und das Verfahren möglich.

## Untersuchungen mittels Mikrocomputertomographie

Untersuchungen mittels Mikrocomputertomographie (kurz Mikro-CT) sind eine innovative Methode, um die räumliche Verteilung und Häufigkeit von Kupfertropfen innerhalb der Schlacke auflösen zu können. Weiterhin ermöglicht diese Methode eine visuelle Darstellung ausgewählter Phasen im untersuchten Objekt aufgrund der Dichteunterschiede. Dies betrifft vor allem Metalltropfen in der silikatischen Matrix der Schlacken. Deren Gehalt kann so quantifiziert werden, um festzustellen wieviel Metall noch in der Schlacke vorhanden ist. Dies gibt wichtige Auskünfte über den Extraktionsgrad und somit die Effizienz des Verhüttungsprozesses.

## Der prähistorische Fundplatz Kundl

Die Grabungsfläche im Areal der Schottergrube Wimpissinger befindet sich direkt neben dem in den 1970er Jahren entdeckten eisenzeitlichen Gräberfeld der Fritzens-Sanzeno-Kultur (Lang, 1999). Bei den neueren Grabungen wurden spätbronze- sowie eisenzeitliche Nutzungshorizonte entdeckt, die durch meterdicke Murschotterpakete voneinander getrennt wurden, was eine hervorragende Erhaltung der Funde und Befunde zu Folge hatte (Staudt, et al., 2021). In der älteren bronzezeitlichen Phase wurden zwei Batterien von Verhüttungsöfen angelegt, die noch nicht präzise datiert sind. Die gefundenen Schlackenreste und Tondüsenfragmente weisen auf die Refinement von Rohkupfer hin (Staudt, et al., 2021).

## Proben und Untersuchungen

Für erste Untersuchungen wurden drei Schlackenproben (zwei Blasenschlacken und eine Plattenschlacke) unterschiedlichen Alters ausgewählt, dokumentiert und mittels Mikro-CT, Mikro-Röntgenfluoreszenz und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Probe A ist eine Plattenschlacke aus einer jüngeren spätbronzezeitlichen Kulturschicht, Probe B eine Blasenschlacke aus der Frühbronzezeit (siehe Abbildung 1) und Probe C ebenfalls eine Blasenschlacke aus der Frühbronzezeit. Probe C wurde in situ mit den Verhüttungsöfen gefunden. Die Untersuchungen wurden an der Core Facility der Medizinischen Universität Innsbruck mit der Maschine vivaCT 40 der Firma Scanco Medical AG durchgeführt.



Abbildung 1: Panorama-Dünnschliffaufnahme der Probe B; Aufnahme bei parallelen Nicols.

## Ergebnisse

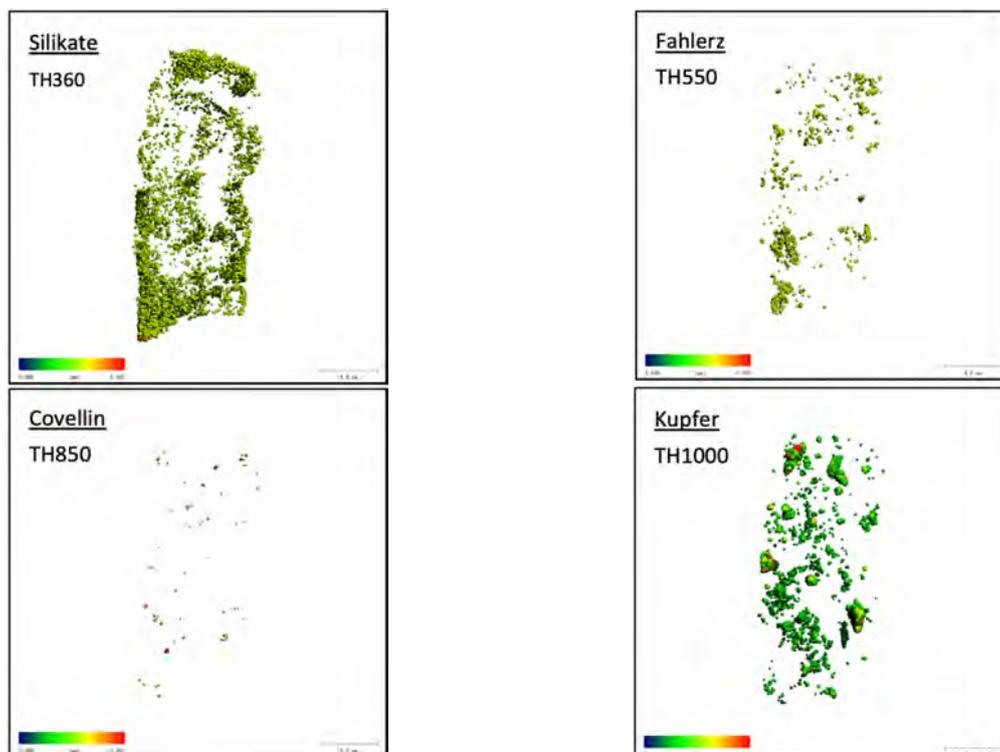


Abbildung 2: Micro-CT Aufnahmen der Probe B (Blasenschlacke). Die graphische Darstellung zeigt die Partikelgrößen der jeweiligen Phasen; rot die jeweils größten Partikel und blau die kleinsten Partikel. „TH“ beschreibt die relative Dichte der Phasen. Grafik: G. Degenhart (2022).

Probe A, B und C wurden unter gleichen Messbedingungen untersucht und ausgewertet. Die Analysen der Proben A und B wurden mittels einer mathematischen Rekonstruktion weiter berechnet und ausgewertet. Probe C enthielt zu viel Kupfer, wofür das Auflösungsvermögen der vivaCT nicht ausreichte. Es erfolgte die graphische Darstellung einer Front- und Seitenansicht für die jeweilige Probe. Die unterschiedlichen CT-Werte/Schwellenwerte (Thresholds) wurden im nächsten Schritt den vorher mittels EDX analysierten Phasen zugeordnet. Es können außerdem weitere Parameter, wie die Volumenprozent der einzelnen Phasen, die Partikelgröße und der Partikelabstand errechnet werden. Ebenso möglich ist die Erstellung einer animierten 3D Grafik für die Bestimmung eventueller Verteilungsmuster oder Cluster innerhalb der Probe.

## Auswertung

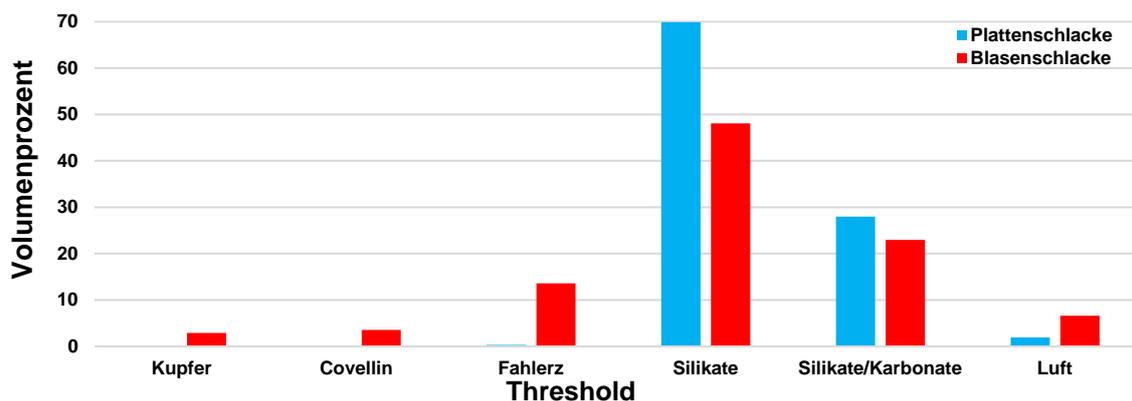


Abbildung 3: Vergleich der verschiedenen Volumenprozent der unterschiedlichen Phasen der untersuchten Schlacken.

Erste Auswertungen zeigen bereits deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Schlackentypen, als auch eine Differenzierung des Kupfergehaltes entlang der zeitlichen Achse. Während die Plattenschlacke aus der jüngeren Spätbronzezeit keine messbaren Volumenprozent Kupfer enthält, zeigt die Blasenschlacke aus der Frühbronzezeit mit 2.9 Volumenprozent Kupfer eine deutliche Anreicherung und somit einen signifikant schlechteren Extraktionsprozess.

## Ausblick

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Untersuchungsmethode der  $\mu$ -CT geeignet ist, um dreidimensionale Modelle der Dichteunterschiede in Schlacke-Proben darzustellen. Die unterschiedlichen Phasen lassen sich durch die unterschiedlichen Schwellenwerte sehr gut voneinander trennen. Um die Phasen endgültig zu bestimmen, sind jedoch weitere semi-quantitative oder quantitative Analysemethoden notwendig.

## Literatur

- Lang, A., 1999. *Das Gräberfeld von Kundl im Tiroler Inntal: Studien zur vorrömischen Eisenzeit in den zentralen Alpen. I. Textband, II. Tafelband.* Frühgeschichtliche und Provinzialrömische Archäologie, Rahden: VML Vlg Marie Leidorf.
- Staudt, M., Bader, M., Eß, L.M., Lueger, D., Oettel, L.S., Tropper, P. und Trebsche, P., 2021. Eine Werksiedlung aus der Bronze- und Eisenzeit bei Kundl (Nordtirol). Vorbericht über die Ausgrabungen 2018–2019 in der Schottergrube Wimpissinger. *Archaeologia Austriaca*, [online] 105/2021, S. 249-282. <https://doi.org/10.1553/archaeologia105s249>.

# APPLICATION POSSIBILITIES OF LEAD ISOTOPE ANALYSES IN ARCHAEOLOGY

Regine Müller<sup>1</sup>, Sabine Klein<sup>2,3</sup> and John Reid<sup>4</sup>

<sup>1</sup> SPAU GmbH, Münzenberg

<sup>2</sup> Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Forschungsbereich Archäometallurgie, Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum

<sup>3</sup> Ruhr-Universität Bochum, Institut für Archäologische Wissenschaften, Am Bergbaumuseum 31, 44791 Bochum

<sup>4</sup> Trimontium Trust, Melrose

## Objective

The objective of this paper is to discuss the prospect of using lead isotope analysis (LIA) in archaeology concerning questions beyond the mere provenance studies of metals. The research represented examines if and to what extent the results of LIA can be used for dating artefacts, attributing, verifying or falsifying their origins respectively, their assigned find sites and to support or rebut archaeological-historical hypotheses. Due to the circumstances of their use and their properties – lead being the only material component, occasionally showing typological-chronological relevant characteristics and/or bearing inscriptions – lead sling bullets happen to be a most promising artefact group for this endeavour<sup>1</sup>.

For the study presented, lead sling bullets, 99 objects from 31 different sites, dating from the 4<sup>th</sup> century BC up to the 2<sup>nd</sup> century AD, within a distribution area from the western coast of the Black Sea up to southern Scotland, including published datasets as well as yet unpublished analyses results, were examined. Since lead projectiles are mostly found in sites connected with conflict events, i. e. besieged cities or hillforts, Roman military forts or battlefields, they may help tracing the routes of armies during military campaigns, provide information of the armies' metal supply or be linked to historical events and persons. The results of an earlier comparative study of LIA data and archaeological-typological observations on sling bullets implied, that information beyond mere identification (or exclusion) of metal provenances can be gained. The chronological relevance between sling bullets of different periods and their metals provenance was considered as helpful for dating bullets from unknown context or dubious background but also to proof either forgeries or sort out deliberately wrong labelled objects, a problem common in archaeology. Questions whether and how projectiles fit within the archaeological and historical context of a find site also benefit from these considerations. The projectiles presented were classified in five groups and plotted against each other as well as developed ore fields of mining districts with archaeological evidence for lead mining activities during the periods in question.

## Results

Group 1 – 4<sup>th</sup>-3<sup>rd</sup> cent. BC (Greek and Macedonian Bullets)

Six sling bullets from the Dobrudja region and four from the emporion Pistiros belong to this group, dating into the 2<sup>nd</sup> half of the 4<sup>th</sup> century BC. Their isotope ratios generally plot within the field of the Aegean ore deposits, either coinciding with the Laurion or Cycladic deposits or bordering the northern Aegean deposits of Thasos and Chalcidice.

Group 2 – Republican

This group encompasses 29 projectiles from five sites in Spain and Italy, dating from 208 BC to the around 70 BC. The majority of the objects coincides with the south-eastern Spanish ore deposits of Murcia and Almeria, one with the Central Iberian Zone (CIZ) AAC and Linares field of the

---

<sup>1</sup> Lead ingots and to a certain extent coins might also be taken into account for such an endeavor.

Sierra Morena. Several objects plot in-between both fields, possibly indicating a mixture of different raw metals.

### Group 3 – Late Republican

49 sling bullets from Portugal, Spain and Belgium built this group, dating between 60 BC and 46/45 BC, linked with Caesars campaigns in Spain and Gaul. The projectiles from the Spanish and Belgian sites plot mainly either within the fields of south-eastern Spain or the Sierra Morena, few examples again indicating a mixed metal provenance. The bullets from the Portuguese site Alto dos Cascos widely spread within the area between both ore fields.

### Group 4 a and b – Augustan and Haltern Horizon

This group encompasses 35 bullets from Switzerland and Germany, dating between approx. 40 BC to 10 AD. The bullets from the Septimer and Döttenbichl, linked with the Drusus campaigns plot well within the range of the overlapping south-eastern Spanish and Tuscan ore deposits respectively the isotope fields of the CIZ AAC and Linares, whereas the younger bullets of the Haltern-Horizon have isotope signatures coinciding with the German ore fields of Eifel and Sauerland. The isotope ratios of the Dünsberg projectiles plot within the German and French ore deposits, respectively along their overlapping border.

### Group 5 – Imperial

77 lead sling projectiles from eleven sites in Scotland and England, linked with Roman army movement there during the 2<sup>nd</sup> half of the 1<sup>st</sup> century AD until the middle of the 2<sup>nd</sup> century AD belong to this group. They build three (more or less distinct) groups within the mostly overlapping isotope fields the British and German deposits, which mostly makes it impossible to determine the raw metals provenance.

The five groups can individually be identified as such within the binary diagrams (Figure 1). Especially of Group 1 and 5, each of which plot within a limited range. Groups 2-3 overlap each other yet being mostly limited to the same area (the dispersing cluster of the Alto dos Cascos projectiles contaminates the result). Group 4, building two units, one overlaps with Groups 2 and 3 and one with Group 5, for within this group a turnaround moment can be observed, between metal being imported/taken along with the army (Drusus campaign of 16/15 BC) and exploiting local lead deposits in newly conquered areas (Haltern Horizon).

These data superimposed upon the isotope fields of eligible mining shows, that, due to the constantly increasing number of data and overlapping isotope fields a provenance determination as desired becomes increasingly difficult and is only possible in respect of the archaeological historical context. It is impossible to differentiate between Early and Late Republican projectiles of Groups 2 and 3 merely by their isotope data. This also

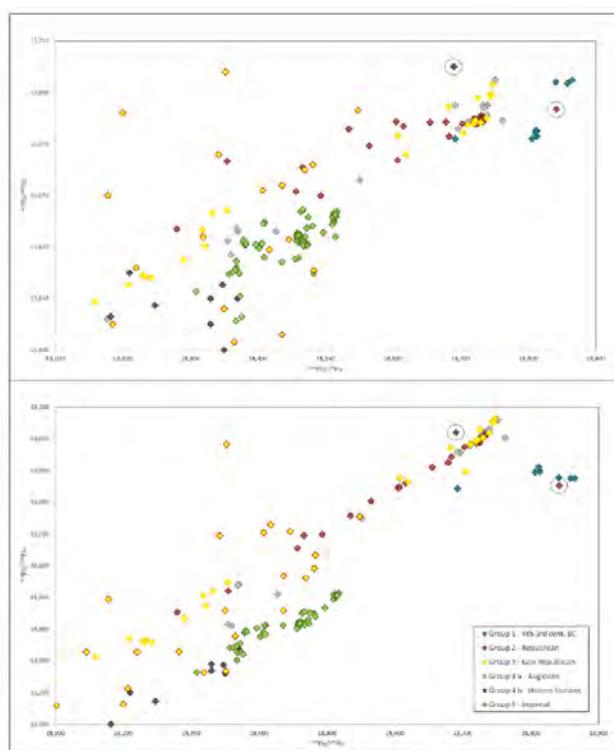


Figure 1: Lead isotope diagrams of the projectiles of Groups 1 – 5 (Alto dos Cascos projectiles of Group 3 framed in red). Analytical error smaller than symbols.

applies to Group 4 a. Also it is not possible to determine the raw metals provenance of the Group 5 projectiles, due to the overlapping isotope fields of the German and British ore deposits.

Two data points within the diagrams are contrary to the proposed group definitions. These points represent – if the general rule is accepted – the case examples aimed for in this study.

The first outlier, a projectile from the Roman military fort of Sanisera within Group 2, plots within the Aegean ore fields and thus coincides with Group 1. Regarding the objects typological properties and the sites historical context this can be explained. The projectile being considerably smaller and lighter than the other objects from this site in combination with the LIA data imply a Greek origin, dating likely into the 4<sup>th</sup>/3<sup>rd</sup> century BC. Early contacts between Greece and Menorca are documented archaeological.

The second outlier lies within Group 4 b, the projectiles from the Haltern Horizon, which are limited to German ore deposits. However one data point plots with Group 4 a within the Sierra Morena deposits and belongs to a projectile allocated to Kalkriese. Enquiries based upon this observation led to the result that the projectile in question derived from a private metal detectorist's collection<sup>2</sup> and was attributed wrongly to the site. The following analyses of the three bullets found in Kalkriese showed their metals provenance originates within the German ore deposits thus being in agreement with the other projectiles of the Haltern Horizon.

In regard of the aforementioned questions, objectives and problems in archaeology and the use of LIA the authors hope to provide a database useful for other researchers. New data can either support and expand the system but also disprove it and invite its revision. The correlation with the data of contemporary coins and lead ingots could also provide a useful approach to expand and improve this database.

## References

- Avram, A., Chiriac, C. and Matei, I., 2013. Balles de fronde grecques en pays Gète et ailleurs. Sur les traces de Zopyrion dans le bas Danube. *Revue archéologique*, 56.2, pp. 227-303. <https://doi.org/10.3917/arch.132.0227>.
- Bode, M., 2008. *Archäometallurgische Untersuchungen zur Blei-/Silbergewinnung im Germanien der frühen Römischen Kaiserzeit*. Dissertation. Westfälische Wilhelms-Universität Münster.
- Durali-Müller, S., 2005. *Roman lead and copper mining in Germany: their origin and development through time, deduced from lead and copper isotope provenance studies*. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt am Main.
- Gomes, Araújo, M.F., Soares, A.M.M. and Correia, V.H., 2017. Provenance evidence for Roman lead artefacts of distinct chronology from Portuguese archaeological sites. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 16, pp. 149-156.
- Kuleff, I., Iliev, I., Pernicka, E. and Gergova, D., 2006. Chemical and lead isotope compositions of lead artefacts from ancient Thracia (Bulgaria). *Journal of Cultural Heritage*, 7, pp. 244-256.
- Müller, R., Brey, G.P., Seitz, H.M. and Klein, S., 2015. Lead isotope analyses on Late Republican sling bullets. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 7.4, pp. 473-486. <https://doi.org/10.1007/s12520-014-0209-0>.
- Müller, R. and Klein, S., in preparation. Ergebnisse von Bleiisotopenanalysen an Schleuderbleien und anderen Bleifunden vom Septimerpass in Graubünden (Schweiz). In: W. Zanier, ed. *Das römische Militärlager auf dem Septimerpass in Graubünden*. Münchner Beiträge zur Vor- und Frühgeschichte.
- Paridaens, N., Salesse, K., Müller, R., Klein, S., Snoeck, C. and Mattelli, N., 2020. Les balles de fronde en plomb découvertes sur Poppidum de Thuin: caractérisation, origine et interpretation. *Signa*, 20.9, pp. 111-123.
- Reid, J., Müller, R. and Klein, S., 2022. The Windridge Farm Glandes Revisited: Clues to Conquest? *Britannia*, 52, pp. 323-346. <https://doi.org/10.1017/S0068113X22000319>.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

<sup>2</sup> Information kindly provided by Dr. S. Wilbers-Rost, Museum Kalkriese, in 2016.

# ALCHEMIE IN MANNHEIM? TECHNISCHE KERAMIK DES 18. JAHRHUNDERTS

Marcel Frenken<sup>1</sup>, Roland Schwab<sup>2</sup>, Silvia Amicone<sup>1</sup>, Christoph Berthold<sup>1</sup>, Klaus Wirth<sup>3</sup>, Meghna Desai<sup>4</sup>, Thilo Rehren<sup>4</sup> und Susanne Greiff<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Competence Center Archaeometry - Baden-Wuerttemberg (CCA-BW), Eberhard Karls University Tübingen, Wilhelmstraße 56, 72074 Tübingen, Germany

<sup>2</sup>Leibniz-Zentrum für Archäologie (LEIZA) Ludwig-Lindenschmit-Forum 1, 55116 Mainz

<sup>3</sup>Reiss-Engelhorn-Museum, D5 Museum Weltkulturen, 68159 Mannheim, Germany

<sup>4</sup>The Cyprus Institute, Science and Technology in Archaeology and Culture Research Centre (STARC), 20 Konstantinou Kavafi Street, 2121 Nicosia, Cyprus

<sup>5</sup>Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters, Burgsteige 11, 72070 Tübingen, Germany

Die Stadt Mannheim war historischen Quellen zufolge Mitte des 18. Jahrhunderts für kurze Zeit ein Zentrum für Transmutationsexperimente zahlreicher Alchemisten. Funde von technischer Keramik aus dieser Zeit bergen daher besonderes Interesse, welches über die reine Stadtgeschichte hinausgeht und Einblicke in die entstehenden Wissenschaften der Metallurgie und Chemie erlaubt. Die Geschichte der Alchemie ist eng mit der Entwicklung empirischer Wissenschaften verbunden. Die experimentelle Tradition der Alchemie beruht auf den gleichen empirischen Prinzipien wie spätere Wissenschaften, obgleich das zugrundeliegende theoretische Weltbild von metaphysischen Ideen durchzogen ist (Martín-Torres und Rehren, 2005).

Mannheim erfuhr in seinen frühen Tagen als Stadt drei große Zerstörungen. Durch die Verwüstungen während des Dreißigjährigen Krieges 1622, durch den pfälzischen Erbfolgekrieg 1689 und durch einen verheerenden Stadtbrand 1697. Es verwundert daher nicht, dass die Sorgen des Stadtrates, Tag und Nacht beheizte Experimentieröfen der Alchemisten könnten einen erneuten Stadtbrand zur Folge haben, sehr ernst genommen wurden. Kurfürst Karl Theodor veranlasste daher 1753 ein Verbot solcher Öfen für Laien und jene, die solche Ausrüstung nicht beruflich benötigten. Es folgten polizeiliche Durchsuchungen, Beschlagnahmung zahlreicher Öfen und anderer Laborausrüstung (Schmidt, 2007). Als 2007 bei Grabungen im Keller eines Barockhauses ein Teller mit schlackeartigen Verkrustungen auftauchte, wurde dieser archäometrischen Untersuchungen unterzogen. Dabei zeigte sich, dass es sich um einen Ansiedescherben handelte, der zum Probieren polymetallischer Erze auf Silber genutzt wurde (Schwab, 2011). Bei weiteren Grabungen in einer benachbarten Parzelle, B4,11, wurden Fragmente eines Graphittiegels und eines irdenen Topfes mit rotem Pulver gefunden. Zusammen mit bereits 1983 gefundenen Fragmenten von Dreieckstiegeln in B4,14; sowie weiteren Funden in angrenzenden Quadraten C4,8 im Jahr 2008 und in den Jahren 1979 und 2004 auch in C5 (Wirth, 2013) ergab sich ein Muster, dass eine breit angelegte, interdisziplinäre Untersuchung aller Objekte anstieß.

Die Fragen, die dabei beantwortet werden sollten, schlossen die Funktion der technischen Keramik ein. Anhand der Reaktionsphasen im Inneren der Tiegelfragmente sollten die zugrundeliegenden Bestandteile entschlüsselt werden und unter Berücksichtigung verschiedener Produktionsszenarien und der zeitgenössischen metallurgischen Literatur bekannten Prozessen interpretiert werden. Zusätzlich sollte die Qualität der Tiegel ermittelt werden, um dadurch auf den Grad der Professionalität der durchgeführten Experimente zu schließen. Zu diesem Zweck wurden auch ausgewählte Stücke glasierter Irdeware, die den Großteil der geborgenen Haushaltskeramik ausmacht, auf eventuelle thermisch oder chemisch bedingte Veränderungen der Oberflächenstruktur und Zusammensetzung untersucht. Da alle Funde aus Abfallgruben stammen, stellen sich besondere Probleme bei der Interpretation. Ein gewisser Interpretationsspielraum bei fehlendem Produktionskontext muss dementsprechend berücksichtigt werden. Verschiedene pyrotechnologische Prozesse können schließlich equifinale Überreste erzeugen, ebenso kann die Grundvariation der chemischen Ausgangszusammensetzung nicht erfasst und die Mehrfachverwendung von Gefäßen nicht ausgeschlossen werden (Dungworth, 2000).

Das komplexe Material und die materialwissenschaftliche Fragestellung erforderten einen multi-instrumentalen Ansatz, der nicht nur die chemische Zusammensetzung, sondern auch den Phasenbestand und das Gefüge der Keramik charakterisiert. Dazu wurden von den insgesamt elf technischen Keramiken, einer Schlacke und sechs Scherben glasierter Irdenware Anschliffe angefertigt, deren chemische Zusammensetzung mittels Zeiss EVO 15 Raster Elektronen Mikroskop und verbundenem Oxford Instruments Energie Dispersiven Spektrometrie Detektor (REM-EDS) analysiert wurde. Ergänzend wurden von der technischen Keramik Dünnschliffe angefertigt, um diese mittels Polarisationsmikroskopie petrographisch zu charakterisieren. Zusätzliche 13 Objekte, darunter Haushaltskeramik und diverse anorganische Anhaftungen, wurden mit einem BRUKER D8 Discover  $\Theta/\Theta$  GADDS Mikrodiffraktometer mit einem VÅNTEC-500 2D-Detektor ( $\mu$ -XRD<sup>2</sup>) hinsichtlich ihres Phasenbestandes untersucht.

Diese Untersuchungen der Haushaltskeramik und Anhaftungen zeigten überwiegend Korrosionsprodukte und Ablagerungen, die auf die Bodenlagerung der Scherben zurückzuführen sind. Das rote Pulver, welches offenbar in größerer Menge in dem Topf gelagert wurde, konnte dagegen als Zinnober identifiziert werden. Ein Randfragment aus C4,8, welches ursprünglich für glasierte Irdenware gehalten wurde, fiel durch metallisches Silber in der Glasur auf.

Die chemische Untersuchung der technischen Keramik ergab, dass es sich der Zusammensetzung nach um qualitativ hochwertige Keramik handelt. Diese zeichnet sich durch hohe Aluminium- und Siliziumoxidgehalte aus, bei gleichzeitig niedrigen Gehalten von Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen, und weist somit eine hohe Feuerfestigkeit auf. Petrographisch besteht diese Keramik aus einem ursprünglich feinen, mit Quarzsand gemagerten Ton. Auffällig ist die optisch aktive Matrix der Keramik, die auf lichtoptisch nicht mehr identifizierbare feinstkristalline Bestandteile zurückzuführen ist. Diese Annahme wurde durch die  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> bestätigt, denn es konnten in der Matrix die Hochtemperaturphasen Mullit und Cristobalit nachgewiesen werden. Der Graphittiegel wurde aus einem mit Graphit gemagerten Ton gefertigt, der seine Feuerfestigkeit durch den hohen Anteil an Graphit erhält.

Die Tiegelfragmente können anhand ihrer chemischen Zusammensetzung und der Ausprägung der Reaktionszonen in drei Gruppen unterteilt werden. Die größte Gruppe besteht aus sechs Tiegeln, die durch polymetallische Schlacken mit u.a. Antimon, Kupfer, Eisen und Silber, häufig von K<sub>2</sub>O reichen Schmelzen umgeben, auffallen. Gelegentliche Einschlüsse von Gangmineralen z.B. Baryt und das Vorkommen von Schwefel lassen auf Erze als Ausgangsprodukt schließen, denen Flussmittel hinzugefügt wurden. Die Flussmittel hatten neben der Herabsetzung des Schmelzpunktes den Effekt, eine schützende Schicht auf der Schmelze zu bilden, um die Oxidation der Metalle zu vermeiden. Es scheint es sich hier um die ersten Schritte im Prozess des Probierens von polymetallischen oder Chalcopyrithaltigen Erzen auf den Silbergehalt zu handeln. Diese Tiegelfragmente schließen somit an den bereits ausführlich analysierten Ansiedescherben an (Schwab, 2011). Erze dieser Art kommen in der Umgebung Mannheims vor, vor allem im nahen Odenwald. Es kommen aber auch die Erzregionen Schwarzwald und Hunsrück als Quelle in Frage.

Eine zweite Gruppe unterscheidet sich durch eine geringere Variation von Übergangsmetallen und Halbmetallen, sowie durch das Fehlen von Schwefel. Es können auch in diesen Fragmenten Reste einer alkalimetallreichen Schmelze nachgewiesen werden, vermutlich ebenso Relikte der Schutzschicht, um die eigentliche Schmelze vor der Oxidation zu bewahren. Außerdem finden sich bei zwei der drei Tiegelfragmente dieser Gruppe Granalien einer Blei-Silber-Kupfer Legierung. Eines dieser Fragmente ist die ursprünglich als Haushaltskeramik eingestufte Irdenware, die schon während der  $\mu$ -XRD<sup>2</sup> Untersuchung durch metallisches Silber aufgefallen war. Es ist wahrscheinlich, dass diese Gefäße zum Schmelzen von Metallen oder Legierungen genutzt wurden, entweder um sie wiederzuverwerten oder um sie dem Probierprozess zuzuführen. Bei dem dritten Tiegelfragment wurde Blei mit einem Anteil von Zinn gefunden, dass möglicherweise auf Wiederverwertung von mit Zinn verlöteten Bleiobjekten, oder aber auf die Herstellung von Hartzinn hindeuten. Letzteres scheint aufgrund des recht geringen Anteils von Zinn aber unwahrscheinlich. Diese zweite Gruppe umfasst also Tiegel, die dem Schmelzen verschiedener Metalllegierungen dienen.

Die dritte Gruppe umfasst lediglich den Graphittiegel, welcher sich durch eine an Zink und Kupferoxiden reiche Reaktionszone auszeichnet. Die poröse Matrix des Tiegels ist durchgängig von einem kleinen Gewichtsanteil Zinkoxid durchzogen. Die tiefe Permeation von Zinkoxid in die Matrix weist darauf hin, dass sich dieses in der Gasphase befand. Auf der Außenseite zeigt das Tiegelfragment eine poröse, glasartige Schicht mit eingebetteten Quarzkörnern auf, die als Überrest von *lutum sapiensis* (einer zur Abdichtung verwendeten Lehmischung) interpretiert werden kann. Metallische Kupfergranalien in einer außen am Tiegelfragment haftenden Schlacke sind weitere Indizien für eine Messing-Zementation, die in diesem Tiegel stattgefunden haben dürfte.

Weitere drei Tiegelfragmente konnten keinem pyrotechnologischen Prozess zugeordnet werden, da Reaktionszonen in den angefertigten Anschliffen fehlten.

Bei der Schlacke handelt es um fayalitische Eisenschlacke. Solche Schlacken fallen bei der Produktion von Roheisen in Rennöfen oder auch bei anderen Eisengewinnungsverfahren an, wurden aber häufig auch als Schotter oder sogar Pflastersteine verwertet. Eine Eisengewinnung innerhalb der Stadtmauer scheint jedenfalls unwahrscheinlich. Es könnte sich auch um eine Schmiedeschlacke handeln, dafür spräche der geringe Manganoxidanteil.

Die Konzentration an technologisch-relevanten Funden bei den Fundstücken aus B4, die Qualität der technischen Keramik und das Spektrum der angewandten Methoden deuten auf ein metallurgisches Labor im Bereich B4,11-14 hin. Dokumente einer Volkszählung belegen, dass ein Münzknecht mindestens im Jahr 1739 in B4,13 gewohnt hat. Ob nun dieser etwas mit den Funden zu tun hat, bleibt aufgrund der Kontextsituation offen. Funde in C4,8 und C5 lassen aber darauf schließen, dass auch in der näheren Umgebung von B4 metallurgische Aktivität stattgefunden hat. Die Schilderungen der Situation um 1753 konnte damit erstmals auch durch archäologische Funde unterstützt werden.

## Literatur

Dungworth, D., 2000. A note on the analysis of crucibles and moulds. *Historical metallurgy*, 34(2), S. 83-86.

Martinón-Torres, M. und Rehren, T., 2005. Alchemy, chemistry and metallurgy in Renaissance Europe: a wider context for fire-assay remains. *Historical metallurgy*, 39(1), S. 14-28.

Schmidt, H., 2007. *Goldfieber in Mannheim: Mannheimer Alchimisten und Mannheimer Gold unter Kurfürst Carl Theodor*. Mannheim: Quadrate-Buchhandlung.

Schwab, R., 2011. Ein Alchemistenlabor in B4,13?. *Mannheimer Geschichtsblätter*, 22, S. 138-142.

Wirth, K., 2013. Archäologischer Kontext und seine Interpretation unter sozialen Aspekten. Mannheim B 4, 13, C 4, 8 und E 6, 1: Drei Parzellen mit ihren Befunden und Funden im Vergleich. *Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Archäologie des Mittelalters und der Neuzeit*, 25, S. 89-96

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0



# Keramik und Ton

# DIE LEHRSAMMLUNG OTTO STAMM IM ARCHÄOLOGISCHEN MUSEUM DER STADT FRANKFURT AM MAIN

Aika K. Diesch<sup>1</sup> und Detlef Wilke<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Archäologische Wissenschaften, Denkmalwissenschaften und Kunstgeschichte der Universität Bamberg, aikadie@web.de

<sup>2</sup>Dr. Wilke Management & Consulting GmbH, Wennigsen, wilke@xrfarchaeometrics.com

## Keramische Clusteranalysen im Rahmen der mittelalterlichen Siedlungsforschung in Südhessen

Der Frankfurter Stadtarchäologe Otto Stamm hat 1962 eine Übersicht zum spätrömischen und mittelalterlichen Fundmaterial aus der Altstadt Frankfurt a.M. publiziert und dazu auch eine keramische Lehrsammlung angelegt. Eine Besonderheit der Frankfurter Altstadtfundstücke sind zwei Arten von stark glimmerhaltiger Irdenware (Hellglimmer, Muskovit), die aufgrund der Fundhäufigkeit auch als grobe (graue) bzw. feine südhessische Glimmerwaren bezeichnet werden. Die grobe südhessische Glimmerware diente wohl im Wesentlichen als Koch- und Vorratsgeschirr, die feine, häufig eisenbemalte Glimmerware eher als Tafelgeschirr, aber auch für Baukeramik wie Becherkacheln, Dachziegel und Bodenfliesen. Von beiden Warenarten sind die Töpfereistandorte unbekannt, wobei jedoch der Offenbacher Kreisdenkmalpfleger Karl Nahrgang 1957 einen Töpferofenkomplex mit feiner bemalter Glimmerware in Seligenstadt am Main vorgelegt hat, die ihm hinsichtlich Scherben und Bemalung für die Region repräsentativ erschien. Seitdem galt Seligenstadt allgemein als Produktionsort der feinen bemalten südhessischen Glimmerware.

Die Provenienzbestimmung des keramischen Fundmaterials erlaubt Aussagen zu Wirtschaftsbeziehungen, hat aber auch große Bedeutung für die Relativdatierung der Fundkomplexe und Straten, was jedoch eine korrekte Ansprache und die Kenntnis der Laufzeit der verschiedenen Waren voraussetzt. Insbesondere stark fragmentiertes Fundmaterial weist dabei häufig ein hohes Verwechslungspotential mit einer Vielzahl von langlaufenden Warenarten auf, die allein nach haptisch-visuellen Kriterien nicht sicher zugeordnet werden können. Eine großräumige geochemische Siedlungsanalyse unter Einbeziehung bekannter Töpfereistandorte und von Fundplätzen mit archivalisch dokumentierten Besiedlungszeiten wie Ortswüstungen, Burgen, Pfalzen, Klöster und Kirchen läßt eine wechselseitige Verprobung des zeitlichen Auftretens einzelner Waren zu.

Otto Stamm fand in der Frankfurter Altstadt neben den beiden südhessischen Glimmerwaren auch eisenbemalte hellcherbige Keramik, die er haptisch-visuell dem Köln-Bonner Vorgebirge zuwies: Gruppe 18 – Pingsdorfer Keramik (Pingsdorfer Ton), und die er für die Relativdatierung der beiden Glimmerwaren in ungestörten Schichten und Gruben hinzuzog. Der Ausweis von Pingsdorfer Ton resultiert aus den petrographischen Untersuchungen von Josef Frechen am Mineralogischen Institut der Universität Bonn. Für die Pingsdorfer Keramik setzte er eine Laufzeit vom Ende des 9. bis in die zweite Hälfte des 12. Jahrhunderts an. Aus der Fundverteilung der drei Waren schloß er auf eine Laufzeit der groben Glimmerware, seine Gruppe 17 - Graue glimmerhaltige Ware I (Vorspessartton) vom 9. bis ins 13. Jahrhundert. Sie trat bereits vor der bemalten Ware des Typs Pingsdorf auf. Die feine bemalte Glimmerware hat er als Gruppe 20 – Ware Pingsdorfer Art (Vorspessartton) gefasst und vom Ende des 9. bis ins 13. Jahrhundert datiert.

Mit der zerstörungsfreien Röntgenfluoreszenzanalytik wurden feine und grobe Glimmerwarefragmente von 10 Siedlungsplätzen in der Hanau-Seligenstädter Senke und ihren Randgebieten unter-

sucht (Wilke und Diesch, in Vorbereitung; Spessart-Burgen: Wilke und Rosmanitz, unveröffentlicht). Da die Töpfereistandorte nicht bekannt sind, wurden Cluster durch Rotation im achtdimensionalen Raum der diskriminativen Elemente Ti, Fe, Ga, Rb, Sr, Y, Zr und Nb mit dem Graphikprogramm GGobi (Cook, et al., 2007) identifiziert. Da mangels Referenzmaterial die tatsächliche Varianz pro Cluster nicht bestimmt werden kann, wurden alle Datensätze, die die kreisförmige bis ellipsoide Punktwolke in der achtdimensionalen Rotation deutlich verließen, als nicht zum betreffenden Cluster zugehörig ausgesondert. Die resultierenden Cluster sind daher Kerncluster mit Standardabweichungen vom Mittelwert der acht Elemente von bis zu 20 %, wie sie auch für Töpfereiabfall in Produktionsstandorten mit nur einem größeren, über mehrere Jahrhunderte abgebauten Tonvorkommen typisch sind.

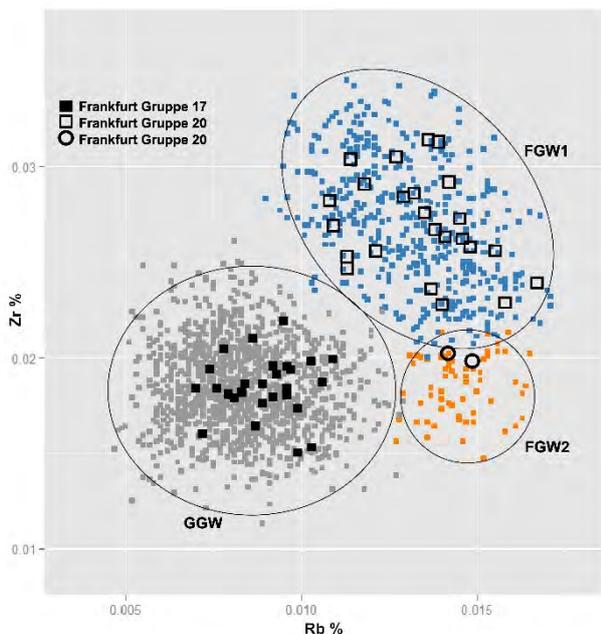


Abbildung 1 (links): Cluster der südhessischen Glimmerwaren - grobe (GGW) und feine Glimmerware (FGW 1 und 2) im Zr/Rb-Diagramm.

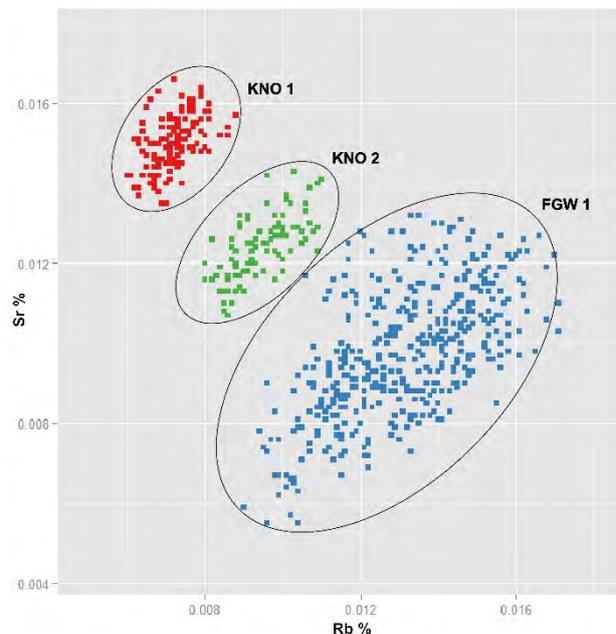


Abbildung 2 (rechts): Trennung des Fundmaterials in Karl Nahrgangs Ofenverfüllung in Seligenstadt (KNO 1, KNO 2) vom Hauptcluster der feinen Glimmerware 1 (FGW 1) im Sr/Rb-Diagramm.

Die Rotation im achtdimensionalen Raum ergab einen Cluster der groben Glimmerware, GGW, und zwei Cluster der feinen, teils bemalten Glimmerware, FGW 1 und FGW 2 (Abbildung 1). Das Elementmuster FGW 1 überwiegt deutlich gegenüber FGW 2. So fallen auch von 31 Fragmenten der Frankfurter Gruppe 20a (Gefäßkeramik) und 20b (Becherkacheln) 24 in den Cluster der feinen Glimmerware FGW 1 und nur 2 in den Cluster FGW 2. Ob das Muster FGW 2 eine Tonvariante des mutmaßlichen Hauptstandorts der feinen Glimmerware-Produktion oder eine separat gelegene Töpferei repräsentiert, liesse sich nur mit Töpfereiabfall klären. Die grobe Glimmerware mit Elementmuster GGW, in das auch die Frankfurter Gruppe 17 fällt, dürfte allein schon aufgrund des beachtlichen Produktionsvolumens an einem eigenen Standort hergestellt worden sein. Karl Nahrgangs Seligenstädter Ofenverfüllung und die Streufunde auf den umliegenden Grundstücken weisen dagegen keine Übereinstimmung mit dem Spurenelementmuster der großräumig verbreiteten feinen Glimmerware auf. Es lassen sich zwei neue Cluster abgrenzen (Abbildung 2), in die selbst aus anderen innerörtlichen Seligenstädter Fundstellen nur sehr wenige Fragmente fallen. Die Produktionsphase der möglicherweise gezielt angesiedelten Töpferei war wahrscheinlich sehr kurz und bezogen auf den Großraum Südhessen völlig unbedeutend.

Otto Stamm hat für die Frankfurter Altstadt noch eine weitere eisenbemalte helle Irdenware beschrieben, seine Gruppe 21, Ware Pingsdorfer Art (Ton Raum Dieburg I). Dieses Material war von besonderem Interesse, da für Dieburg zwar römische und spätmittelalterlich-frühneuzeitliche Töpferei belegt ist, zwischen ca. 260 n. Chr. und dem frühen 14. Jahrhundert jedoch ein Fundhiatus besteht. Die geochemische Analyse der Gruppe 21 ergab das Spurenelementmuster des Clusters Badorf/Eckdorf/Pingsdorf: Von 30 Fragmenten der Gruppe 21-1 bis 21-3, die auch stilistisch der Vorgebirgsware entsprechen, lagen bei Rotation im achtdimensionalen Raum 24 innerhalb des Clusters Pingsdorf, drei innerhalb des Clusters Badorf/Eckdorf und drei außerhalb. Warum Josef Frechen dieses Material petrographisch Dieburg zuwies und den Import vom Köln-Bonner Vorgebirge offenbar übersah, ist nicht bekannt, weist jedoch auf die methodischen Grenzen der petrographischen Scherbenuntersuchung für die keramische Provenienzbestimmung hin.

## Potenzielle Tonvorkommen

Unter ca. 170 in der Region gezogenen Sedimentproben fanden sich einige wenige Tone, die in die Spurenelementcluster der beiden südhessischen Glimmerwaren fallen und im Idealfall die Suche nach Töpfereiabfall geographisch weiter einzugrenzen vermögen (Wilke, et al., in Vorbereitung). Eine zur groben Glimmerware GGW nach rechnerischer Verdünnung der Elemente mit mutmaßlich 10 – 20 % intentionell zugesetztem groben Quarzkorn passende oberflächennahe Tonprobe wurde im Eppertshäuser Wald entnommen, eine zur feinen Glimmerware FGW 1 passende Probe in der Tongrube der Fa. Wenzel auf dem Katzenbuckel westlich von Hainburg. Der ca. 2 km südlich aufgefundene glimmerhaltige römische Töpfereiabfall (Weber und Becker, 2016) fällt dagegen nicht in die Elementcluster der mittelalterlichen Glimmerwaren. Ob sich die Töpfereistandorte der beiden südhessischen Glimmerwaren zukünftig auffinden lassen, setzt zudem voraus, dass Ofenreste und Werkstattabfall überhaupt erhalten geblieben sind. Die Oberfläche der Untermainebene ist nicht nur durch Überbauung, Sand-, Kies-, Lehm-, Torf- und Braunkohlenabbau stark verändert worden, sondern auch durch Flugsandverwehungen und gelegentliche schwere Hochwasserereignisse, denen die Handwerkersiedlungen zum Opfer gefallen sein könnten.

## Literatur

- Becker, S. und Weber, G., 2016. *Nachgrabungen an zwei römischen Töpferöfen im Wald von Hainburg-Hainstadt*. Hessen-Archäologie 2015, 2016. S. 79-83.
- Cook, D., Swayne, D.F. und Buja, A., 2007. *Interactive and dynamic graphics for data analysis: with examples using R and GGobi*. [e-book] New York: Springer.
- Nahrgang, K., 1957. *Ein Töpferofen mit Pingsdorfer Keramik in Seligenstadt*. Stadt- u. Landkreis Offenbach a. M. Studien und Forschungen, 3. S. 73-77.
- Stamm, O., 1962/2002. *Spätromische und frühmittelalterliche Keramik der Altstadt Frankfurt am Main*. Schriften des Frankfurter Museums für Vor- und Frühgeschichte 1. Frankfurt a.M./Regensburg: Schnell und Steiner.
- Wilke, D. und Diesch, A.K., in Vorbereitung. Vergleichende keramische Analyse von mittelalterlichen Siedlungsfunden aus der Hanau-Seligenstädter Senke. Anhang 1. In: A.K. Diesch, Hrsg. *Kirche und Kirchhügel von Rödermark - Ober-Roden, Lkr. Offenbach, im frühen und hohen Mittelalter*. Archäologisch-historische Analyse der Befunde und Funde aus den Grabungen 1985-1991 an St. Nazarius. Dissertationsvorhaben. Otto-Friedrich-Universität Bamberg.
- Wilke, D., Lorenz, J. und Diesch, A.K., in Vorbereitung. Vergleichende Topographie der Töpfertone am östlichen Untermain (Hanau-Seligenstädter Senke und ihre Randgebirge). Anhang 2 In: A.K. Diesch, Hrsg. *Kirche und Kirchhügel von Rödermark - Ober-Roden, Lkr. Offenbach, im frühen und hohen Mittelalter*. Archäologisch-historische Analyse der Befunde und Funde aus den Grabungen 1985-1991 an St. Nazarius. Dissertationsvorhaben. Otto-Friedrich-Universität Bamberg.

# Glas und Glasuren

# DIE HERKUNFT DES GLASES UND DIE ENTWICKLUNG DER GLASREZEPTUREN IN MITTELDEUTSCHLAND VOM 8. BIS INS 10. JHD.

Oliver Mecking<sup>1</sup>, Tim Schüler<sup>2</sup>, Ines Spazier<sup>3</sup> und Diethard Walter<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Weimar, [oliver.mecking@tlda.thueringen.de](mailto:oliver.mecking@tlda.thueringen.de)

<sup>2</sup>Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Weimar, [tim.schueler@tlda.thueringen.de](mailto:tim.schueler@tlda.thueringen.de)

<sup>3</sup>Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Weimar, [ines.spazier@tlda.thueringen.de](mailto:ines.spazier@tlda.thueringen.de)

<sup>4</sup>Thüringisches Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Weimar, [diethard.walter@tlda.thueringen.de](mailto:diethard.walter@tlda.thueringen.de)

## Einleitung

Ab dem 8. Jahrhundert fangen die Glasrezepte in Europa an sich zu verändern Wedepohl (2003). Davor wurden für über 1000 Jahren hauptsächlich Soda-Kalk-Gläser verwendet. Ab dem 8. Jahrhundert wird das Soda-Kalk-Glas langsam durch das Soda-Asche-Glas verdrängt. Dieses geht auf Vorbilder aus dem Sassanischen Reich zurück. In Mitteleuropa wird zusätzlich im 8. Jahrhundert das Holz-Asche-Glas entdeckt. Dieses wird ab dem 13. und 14. Jahrhundert zum wichtigsten Glas in Mitteldeutschland. Vor dem 8. Jahrhundert wurde das Rohglas in Glaswerkstätten hauptsächlich in Ägypten und in der Levante produziert und wurde dann in sekundären Glaswerkstätten z.B. in Mitteleuropa weiterverarbeitet, um dort Gläser, Schmuck oder Flachglas herzustellen. Durch die Produktion von Holz-Asche-Glas in Mitteleuropa wird die Trennung zwischen primären und sekundären Glaswerkstätten hinfällig und häufig wird das Glas auch dort verarbeitet, wo es hergestellt wurde. Das Holz-Asche-Glas gibt es in unterschiedlichen Rezepturen, die sich mit der Zeit verändern. Daneben treten in kleineren Anteilen noch unterschiedliche Bleigläser auf, die sich regional unterscheiden (Mecking, 2013). Für Mitteldeutschland liegen nur wenige Daten für diese Zeit der Veränderung vor, deswegen sollen die ersten umfangreicheren Ergebnisse dafür vorgelegt werden.

Dazu wurden Gläser von den Fundplätzen Sondershausen, Bebra, Sundremda und Dornburg untersucht. Sondershausen, Bebra und Sundremda sind Gräberfelder, von denen Perlen erforscht wurden. Dazu wurden 171 Perlen mit 239 Farben analysiert. Bei einer Siedlungsgrabung in Dornburg wurden Tesserae gefunden, die auch in die Untersuchung mit einbezogen wurden. Die Funde aus Sondershausen und Bebra datieren an das Ende des 7. bzw. an den Anfang des 8. Jahrhunderts. Die untersuchten Gräber aus Sundremda umfassen den Zeitraum vom 7./8. bis ins 10. Jahrhundert. Die Tesseraefunde aus Dornburg datieren in das 10. Jahrhundert.

Um die Zusammensetzung der Proben zu bestimmen, wurden die Proben mit der LA-ICP-MS im Archäometrielabor des Thüringischen Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie untersucht. Dabei wurden 60 Elemente bestimmt und in die Auswertung einbezogen.

## Ergebnisse

Die untersuchten Gläsern bestehen hauptsächlich aus Soda-Kalk-Gläsern, Soda-Asche-Gläsern und Bleigläsern. Von diesen Gläsertypen weichen einige orange Perlen deutlich ab. Es gibt aber weitere orange Glasperlen, die aus Soda-Kalk-Glas bestehen. Die abweichenden Gläser sind gekennzeichnet durch niedrigere Gehalte an Natrium und gleichzeitig höhere Gehalte an Aluminium (Abbildung 1). Auch bei anderen Elementen gibt es Unterschiede zu den typischen Gläsern in Mitteldeutschland. So haben diese Proben ein anderes Zirkon zu Hafnium-Verhältnis, wie es sonst in Europa nicht zu beobachten ist (Abbildung 2). Auch die Gehalte an den Seltenen Erden sind, wie auch die Gehalte an Thorium, Uran und Niob deutlich erhöht und dagegen sind die Gehalte an Strontium niedriger.

Sode, et al. (2017) haben rote und orange Glasperlen des 7. und 8. Jahrhunderts aus Skandinavien untersucht. Dabei lassen sich die orangenen Glasperlen aus Thüringen am besten mit den orangenen Perlen der Gruppe 4 von Sode, et al. (2017) vergleichen. Diese werden von ihm nach Süd- und Südost-Asien zugeordnet. Damit könnten diese Gläser von dort stammen und sind möglicherweise über Skandinavien nach Mitteldeutschland gelangt. Da Bebra und Sondershausen in das Ende des 7. bis Anfang des 8. Jahrhunderts datieren, passen sie gut zu den gleichzeitigen Funden aus Skandinavien. Von diesen Perlen konnten in Bebra fünf Perlen, in Sondershausen eine und eine weitere konnte in Sundremda nachgewiesen werden, die in einem Grab gefunden wurde, was durch Radiocarbonaten von 670 bis 775 datiert wird.

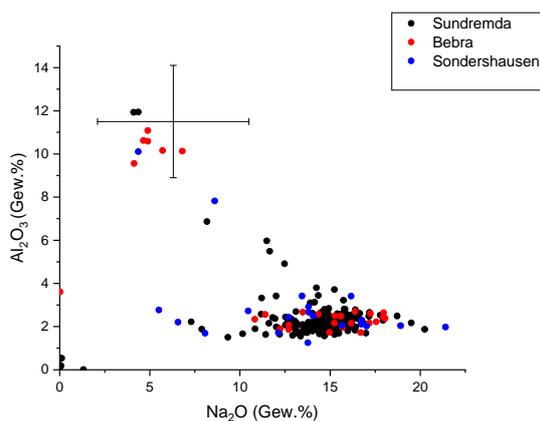


Abbildung 1: Aluminium- und Natriumgehalte der untersuchten Glasproben und die Vergleichsdaten von Sode, et al. (2017), die mit Fehlerbalken eingezeichnet sind.

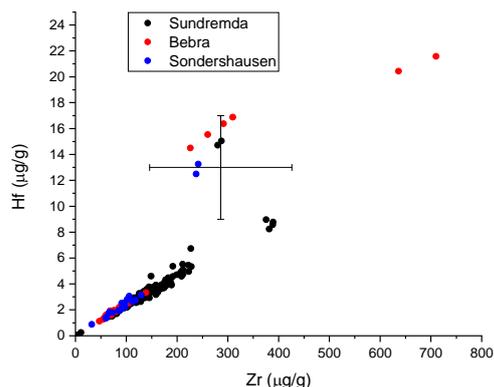


Abbildung 2: Zirkon- gegen Hafniumgehalte der untersuchten Glasproben und die Vergleichsdaten von Sode, et al. (2017), die mit Fehlerbalken eingezeichnet sind.

Die anderen Glastypeen unterschieden sich in den Anteilen auf den einzelnen Fundplätzen deutlich. So sind in Sondershausen und Bebra die häufigsten Glastypeen die Soda-Kalk-Gläser (Abbildung 3). Aber auch bei diesen treten schon die ersten Soda-Asche-Gläser auf. Zusätzlich stammen sechs Perlen aus Süd- bzw. Südost-Asien. Auch ein Bleiglas konnte nachgewiesen werden. Dornburg besteht nur aus Soda-Kalk-Gläsern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass hier 10 Tesserae vorliegen. Diese lassen sich den unterschiedlichen Glastypeen des 4. bis 8. Jahrhundert zuordnen. Sie stellen damit eine Besonderheit dar, weil hier Altglas genutzt wurde, was durch die Form der Objekte bedingt ist.

Ungewöhnlich ist das frühe Auftreten von Soda-Asche-Gläsern in Sondershausen und Bebra und die massive Nutzung der Soda-Asche-Gläser in Sundremda. Gleichzeitig treten auch weniger Bleigläser auf, als zu erwarten war. Wenn man in benachbarte Regionen schaut, wie z.B. Tschechien, sind dort 41 % der Gläser Soda-Kalk-Gläser und danach kommt als zweitwichtigste Gruppe die Soda-Asche-Gläser mit 33 %. Die Bleigläser treten deutlich häufiger auf mit 23 %. Ringe stellen einen großen Anteil der Bleigläser. Da in Sundremda keine Ringe gemessen wurden, kann dies die Unterschiede teilweise erklären, aber trotzdem sind die Bleigläser in Sundremda unterrepräsentiert. Auch der Blick nach Norden nach Haithabu zeigt deutliche Unterschiede (Kronz, et al., 2015). Dort treten deutlich mehr Holz-Asche-Gläser auf, während die Soda-Asche-Gläser einen deutlich kleineren Anteil haben. Diese Daten deuten darauf hin, dass vom 8. bis 10. Jahrhundert die Glasversorgung sich regional unterschiedlich ausgerichtet war.

Die Soda-Asche-Gläser wurden im ganzen ersten Jahrtausend im Bereich des heutigen Irans produziert. Dieses Glasrezept hat sich dann bei der Expansion des islamischen Bereiches zuerst nach Mesopotamien und dann weiter in die Levante und nach Ägypten verbreitet und hat somit die Soda-Kalk-Gläser verdrängt.

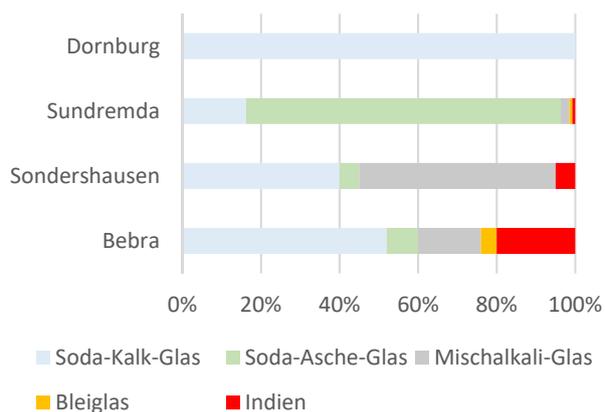


Abbildung 3: Verteilung der einzelnen Glastypen auf den Fundplätzen.

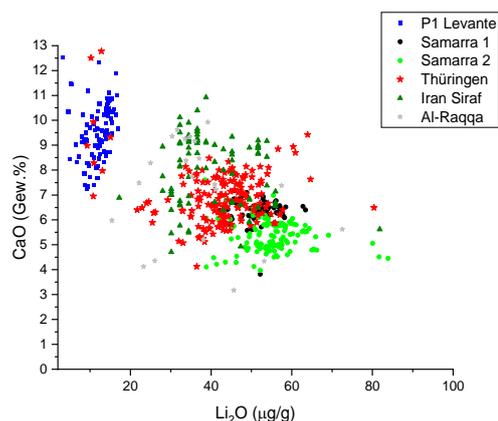


Abbildung 4: Lithium gegen Calciumgehalt für alle Soda-Asche-Gläser mit Vergleichsanalysen nach Swan, et al. (2017), Henderson, et al. (2016), Phelps (2016), Schibille, et al. (2018).

Die Gläser aus der Levante und dem Iran bzw. Mesopotamien können über die Lithiumgehalte voneinander getrennt werden (Schibille, 2022). Wenn dies auf die Proben von den drei Fundorten angewandt wird, zeigt sich, dass die meisten Soda-Asche-Gläser nicht aus der Levante stammen, sondern Mesopotamien bzw. dem Iran zugeordnet werden können (Abbildung 4). Außerdem sind in Sundremda die Anteile an Soda-Asche-Gläsern aufgrund ihrer erhöhten Werte an Lithium mit denen aus Mesopotamien bzw. dem Iran vergleichbar, so dass die Rohglasversorgung größtenteils aus diesem Raum erfolgte.

## Literatur

- Henderson, J., Chenery, S., Faber, E. und Kröger, J., 2016. The use of electron probe microanalysis and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry for the investigation of 8th–14th century plant ash glasses from the Middle East. *Microchemical Journal*, 128, S. 134–152.
- Kronz, A., Hilberg, V., Simon, K. und Wedepohl, K.H., 2015. Glas aus Haithabu. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 43, S. 39–58.
- Mecking, O., 2013. Medieval lead glass in central Europe. *Archaeometry*, 55(4), S. 640–662.
- Phelps, M.O., 2016. *An investigation into technological change and organisational developments in glass production between the Byzantine and Early Islamic Periods (7th–12th centuries) focussing on evidence from Israel*. Dissertation. University College London.
- Schibille, N., 2022. *Islamic Glass in the Making*. Leuven: Leuven University Press.
- Schibille, N., Meek, A., Wypyski, M.T., Kröger, J., Rosser-Owen, M., Wade Haddon, R. und Hoon Shin, D., 2018. The glass walls of Samarra (Iraq): Ninth-century Abbasid glass production and imports. *PLoS ONE*, 13(8), S. e0201749.
- Sode, T., Gratuze, B. und Lankton, J., 2017. Red and orange high-Alumina glass beads in the 7th and 8th century Scandinavia: Evidence for long distance trade and local fabrication. In: S. Wolf und A. Pury-Gysel, Hrsg. 2017. *Annales: Du 20e congrès de l'association internationale pour l'histoire du verre./Fribourg/Romont, 7-11 septembre 2015, 1*. Rahden: Marie Leidorf. S. 326–333.
- Swan, C.M., Rehren, T., Lankton, J., Gratuze, B. und Brill, R.H., 2017. Compositional observations for Islamic Glass from Siraf, Iran, in the Corning Museum of Glass collection. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 16, S. 102–116.
- Wedepohl, K.H., 2003. *Glas in Antike und Mittelalter: Geschichte eines Werkstoffs mit 29 Tabellen*. Stuttgart: Schweizerbart.

# ZEUGNISSE DER FRÜHMITTELALTERLICHEN PIGMENTHERSTELLUNG FÜR OPAKGLÄSER AUS ZÜRCH

Susanne Greiff<sup>1</sup>, Lorena Burkhardt<sup>2</sup> und Andrea Rumo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters, Burgsteige 11, 72070 Tübingen

<sup>2</sup>Stadt Zürich, Amt für Städtebau, Archäologie & Denkmalpflege, Lindenhofstrasse 19, CH-8021 Zürich

## Eine Glaswerkstatt im Zürcher Fraumünsterquartier?

Perlen aus opakem Glas gehören zur wichtigsten Fundgruppe frühmittelalterlicher Grabkontexte. Typologische und stilistische Analysen einzelner Perlen und Perlenensembles liefern wertvolle Erkenntnisse zu Fragen der Datierung, zur Einordnung in Kulturkomplexe und in soziale Straten oder auch Handelsbeziehungen (s. z.B. Sasse und Theune, 1997). Der immensen Zahl an Perlenfunden stehen aber nur vergleichsweise wenige Befunde gegenüber, die Einblicke in die handwerkliche Herstellung der Perlen bzw. der opaken Perlengläser ermöglichen.

Im Zuge von Baumaßnahmen auf dem Zürcher Münsterhof im Jahr 2015 wurden am Rand von merowingerzeitlichen Siedungsresten kleinere Grabungsareale und punktuelle Sondagen untersucht (Auf der Maur, et al., 2023). Dabei trat ein Areal mit Resten handwerklicher Tätigkeiten in den Vordergrund. Dessen Fundinventar stammt aus Grubenverfüllungen ebenso wie aus durch spätere Überflutungsereignisse verlagerten Schichten und gibt Hinweise auf ein glasverarbeitendes Gewerbe, das sich ins frühe 7. Jh. datieren lässt. Neben typischen frühmittelalterlichen Perlen wurden Halbfertigprodukte und Fehlprodukte identifiziert, kurze tordierte Glasstäbe, Fragmente von Flach- und Hohlglas, mögliche Rohglasbrocken, Puntelglasbruchstücke und Keramikfragmente mit komplex geschichteten farbigen Anhaftungen (Abbildung 1). Ziegelbruchstücke mit gläsernen Anhaftungen weisen auf ehemalige Ofenstrukturen hin. Als erste Arbeitshypothese wurde das Material als Zeugnis einer Produktion von opaken Glasperlen interpretiert. Dabei blieben entscheidende Fragen offen:

- Wurde hier opakes Glas nur wiederaufgeschmolzen oder wurde das Glas hier produziert?
- Gibt es Hinweise auf eine Produktion der Pigmente bzw. Trübungsmittel und ihrer Vorstufen?
- Welche Farben konnten erzeugt werden?
- Lassen sich direkte Verbindungen zwischen einzelnen Fundobjekten nachweisen?

Für die Rekonstruktion der Herstellungsverfahren von opaken Farben sind die Färbemechanismen von besonderem Interesse. Im Fokus der Betrachtungen stehen die Partikel, die dem transparenten Glas zugesetzt werden, um es zu opazifizieren (Trübungsmittel). Diese können auch durch spezielle Temperverfahren aus der angereicherten Glasmatrix ausgeschieden werden (sogen. Anlassfarben). Die Partikel tragen häufig eine Eigenfarbe und verleihen im Zusammenspiel mit der Färbung der transparenten Glasmatrix dem jeweiligen Fertigprodukt die gewünschte Farbe.

## Material und Methoden

Zur Überprüfung der Hypothesen wurde eine Auswahl von 25 Proben der Glaswerkstatt dem Archäometrielabor des Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz (RGZM), Leibniz-Forschungsinstitut für Archäologie übergeben<sup>1</sup>. Hier stand vor allem das Material der Produktionskette in Form von Zwischen- und Endprodukten der Opakglasproduktion im Vordergrund. Potenzielle Reste der pyrotechnologischen Infrastruktur wie Ofenziegel wurden in dieser ersten Studie nicht berücksichtigt.

Beim vorgelegten Untersuchungsmaterial handelte es sich um a) Keramikfragmente mit glasähnlichen weißen, gelben bzw. schwärzlichen und roten Anhaftungen, b) rundlich-wulstige Bruchstücke aus tordiertem, opakem und transluzidem Glas (als „Glasstäbe“ bezeichnet), c) Perlen bzw. Perlenfragmente in unterschiedlichen Farben und Transparenzgraden sowie d) Fragmente von transparentem Flach- und Hohlglas. Die Perlen sind typologisch dem späten 6. bzw. frühen 7. Jahrhundert zuzuordnen und decken gängige Formen und Farben frühmittelalterlicher Perlentypen ab. Die folgenden Ausführungen nehmen vor allem die Anhaftungen auf den Kermikscherben in den Blick, da sie eine Schlüsselrolle in der Interpretation des Befunds einnehmen.

Eine Kombination aus chemischer Analyse und Phasenanalyse wurde angewandt, um die Materialien näher zu charakterisieren und insbesondere die Anhaftungen auf den Keramikfragmenten zu identifizieren. Zur Anwendung kam für die chemischen Untersuchungen ein Mikro-Röntgenfluoreszenzinstrument (Eagle III XXL, Roentgenanalytik Systeme GmbH & Co. KG, Taunusstein, mit Rhodium-Röhre). Je nach Erhaltungszustand des Materials wurden qualitative, semi-quantitative oder quantitative Analysen durchgeführt. Für die Phasenanalyse an den Perlenpigmenten bzw. Trübungsmitteln und den Anhaftungen wurde ein Raman-Mikroskop verwendet (Labram-Raman-Mikroskop von Jobin Yvon, Laserwellenlänge: 532,21 nm, Messfleck: 1-2 µm, stationiert am Inst. f. Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität).

## Ergebnisse und Interpretation

Für die Interpretation bezüglich einer möglichen Opakglasherstellung erwiesen sich die Anhaftungen auf den keramischen Scherben als besonders aussagekräftig. Bis auf eine Scherbe mit Resten eines transparenten Mineralsodaglasses entpuppten sich die Scherben als Reaktionsgefäße für Zwischenstufen der Produktion weißer, gelber, gelb-oranger und roter Pigmente, mit deren Hilfe sich Opakgläser erzeugen lassen. Zum Teil bestanden die Massen auch aus „fertigen“ Opakgläsern (Greiff und Hartmann, eingereicht).

Im Einzelnen ergaben sich folgende Beobachtungen: In einer kompakten glasig erscheinenden weißopaken Schicht mit hohem Blei-Zinngehalt wurde kristallines SnO<sub>2</sub> (Cassiterit) identifiziert. Dieses ist zur Färbung weißopaker Gläser geeignet, aber auch als Vorstufe zur Herstellung gelbopaker Pigmente bzw. Gläser. Scherben mit Anhaftungen gelber Pigmente bzw. silikatglasgebundener Pigmentkonzentrate sind ebenfalls unter dem untersuchten Fundinventar vorhanden. Die Färbung beruht hier auf Blei-Zinn-Gelb des Typs II (Pb<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>, das häufig Si-Anteile enthält), welches in einer Matrix aus Bleisilikatglas fixiert ist und zum Teil als Reaktionsprodukt zwischen einer bleireichen Schmelze mit dem Tiegelmateriale entstanden ist (Abbildung 1). Eine Scherbe mit einer grau-schwärzlichen Schicht zeigte hohe Konzentrationen des Kupferoxid Tenorit in einer Bleisilikatglasmatrix. Dieses Vorprodukt könnte in direktem Zusammenhang mit einer Scherbe mit ziegelroten Anhaftungen stehen, die im Inneren orangefarbene glasartig glänzende Partien aufwies und mit Cuprit gefärbt sind. Diese Masse kann als fertiges orangefarbenes Opakglas eingestuft werden.

Ähnliche Befunde von Scherben mit Anhaftungen sind aus den Niederlanden, den Britischen Inseln und aus Dänemark bekannt (zusammenfassend in Greiff und Hartmann, eingereicht), jedoch wird in keinem dieser Fundkomplexe ein ähnlich breites Spektrum an Farbtönen erzeugt oder so

<sup>1</sup> Seit 2023 firmiert das RGZM nunmehr als Leibniz-Zentrum für Archäologie LEIZA.

viele unterschiedliche Zwischenstufen beobachtet wie bei den Funden des Zürcher Fraumünsterquartiers. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang eine Keramikscherbe, die aus einem anderen schweizerischen Fundort stammt, Schleithem-Brüel im Kanton Schaffhausen. Dort wurden Anhaftungen aus einer ähnlichen gelb-opaken Masse gefunden (Heck, Rehren und Hoffmann 2003), die aufgrund der Untersuchungsergebnisse ebenfalls als silikatglasgebundenes Pigmentkonzentrat gefärbt mit Blei-Zinn-Gelb eingestuft wurde. Die unmittelbare Nachbarschaft zweier Fundplätze mit solchermaßen seltenen Befunden ist auffällig.

Vorerst wurde nur ein kleiner Ausschnitt des Fundmaterials untersucht, um eine erste Bewertung der vorhandenen Produktionsschritte vorzunehmen. Es ist geplant, den gesamten Fundkomplex einer umfassenden technologisch-naturwissenschaftlichen Analyse zu unterziehen, um sämtliche Arbeitsabläufe und das für eine komplexe Opakglasproduktion notwendige Fachwissen im Detail zu rekonstruieren.

Abbildung 1: Keramikfragment 2886.205 vom Zürcher Münsterhof mit gelben Anhaftungen, die als Pigmentkonzentrat gedeutet werden, beruhend auf Blei-Zinn-Gelb Typ II in einer Bleisilikatglasmatrix (Foto. S. Hartmann).



## Literatur

- Auf der Maur, C., Ohnsorg, P. und Rumo, A., Hrsg., 2023. *Das Zürcher Fraumünsterquartier. Entwicklung eines Stadtteils von der Urgeschichte bis ins Spätmittelalter.* (in Vorbereitung).
- Greiff, S. und Hartmann, S. (eingereicht). *Opakes Glas und Perlenherstellung auf dem Fundplatz Zürich-Münsterhof – Technologisch-Naturwissenschaftliche Analysen des Fundmaterials.*
- Heck, M., Rehren, T. und Hoffmann, P., 2003. The production of lead-tin yellow at Merovingian Schleithem (Switzerland). *Archaeometry*, 45, S. 33-44.
- Sasse, B., und Theune, C., 1997. Perlen der Merowingerzeit. Eine Forschungsgeschichte. In: U. von Freeden, A. Wieczorek, Hrsg. 1997. *Perlen - Archäologie, Techniken, Analysen. Kolloquien zur Vor- und Frühgeschichte*, 1. Bonn: Dr. Rudolf Habelt GmbH. S. 117-124.

© 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# KAROLINGERZEITLICHES GLAS DER KLÖSTER REICHENAU UND CORVEY - NEUE ANALYSEN, NEUE ERKENNTNISSE

Andreas Kronz<sup>1</sup>, Jochen Gätjen<sup>1</sup>, Dunja Kielmann<sup>2</sup>, Dörthe Jakobs<sup>2</sup>, Daniel Parello<sup>3</sup>, Bertram Jenisch<sup>4</sup> und Sandra Kriszt<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen, akronz@gwdg.de, jochen.gaetjen@uni-goettingen.de,

Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Esslingen, Dunja.Kielmann@rps.bwl.de, doerthe.jakobs@rps.bwl.de,

<sup>3</sup>Corpus Vitrearum Deutschland, Arbeitsstelle Freiburg, parello@cvma-freiburg.de,

<sup>4</sup>Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Freiburg, bertram.jenisch@rps.bwl.de,

<sup>5</sup>Institut für Europäische Kunstgeschichte, Universität Heidelberg, s.kriszt@zegk.uni-heidelberg.de

In der ersten Hälfte des 9. Jahrhunderts (vor dem Jahr 844, wahrscheinlich 839) richtete vermutlich der Abt Warin von Corvey (826-856) ein Schreiben an den Reichenauer Abt Walafrid Strabo, dessen für die Glasforschung wichtige Passage hier wiedergegeben wird:

»*Dum flagitamus largam benevolentiam vestram ut si ullo modo fieri valet cum gerulo presentis pittacioli matheum vitrearium nobis transmittatis quatenus ad basilicam sancti Viti martyris summe fenestre exemplar ostendet infantulis nostris; statimque post ebdomade unius cursum remeare poterit*« (Zeumer, 1886).

»Derweil erbitten wir euer großzügiges Wohlwollen, dass ihr uns, wenn es irgendwie möglich ist, zusammen mit dem Überbringer dieses Schreibens den Glasmacher Matheus schickt, damit er unseren Zöglingen für das Hauptfenster in der Basilika des Märtyrers St. Vitus eine Probe geben möge; nach einer Woche schon kann er wieder zurückkehren«<sup>1</sup>.

Damit fassen wir eine Textquelle, die zumindest belegt, dass in der Karolingerzeit kundige Glas-handwerker auf der Bodenseeeinsel tätig waren und möglicherweise ein Technologietransfer zum Kloster Corvey bestand. Zu den frühen Reichenauer kirchlichen Gründungen gehören das Benediktinerkloster Reichenau in Mittelzell (724), die Kirche St. Peter und Paul in Niederzell (795/800), sowie die Georgskirche in Oberzell (um 896).

Auch die materielle Überlieferung belegt am Ort den Werkstoff Glas umfassend. Berühmt ist der sogenannte "Smaragd Karls des Großen", der mitnichten einen Edelstein darstellt, sondern als großer flacher Glasfladen (63,5 x 34 x 2,5 bis 5 cm) mit 13 bis 14 kg Gewicht in der Schatzkammer des Münsters St. Marien & Markus in Mittelzell aufbewahrt wird und ursprünglich als Spiegel im Altarraum der Kirche aufgestellt war (Krüger, 2007). Eine Probe dieses Glases ist mit der Elektronen-Mikrosonde (EMS) durch Kurt Mengel (Clausthal) analysiert worden. Das Ergebnis wurde von Karl Hans Wedepohl an Ingeborg Krüger mitgeteilt und von ihr publiziert, ist aber bezüglich des Produktionstyps nicht näher interpretiert worden (Krüger, 2011). Erst 2015 erfolgte von Kessler und Koautoren die genauere Identifikation als "Egypt-2", einem Produktionstyp von Soda-Kalk-Glas ("SLG"), (Kessler, et al., 2015). Dieses späte CaO-reiche Glas kann einem recht engen Zeitrahmen zugewiesen werden: ca. 780 bis 960 (Gratuze und Barrandon, 1990; Nenna, et al., 2000; Schibille, et al., 2019). Das Glas ist mit vielen Funden im ägyptisch-levantinisch/islamischen Raum nachgewiesen, findet sich mit hohem Anteil als importiertes Glas in Haithabu (Kronz, et al., 2016), ist jedoch in den Rheinischen Glaszentren seltener anzutreffen.

Im Rahmen eines transdisziplinären Projektes wurden aus den Ausgrabungen von Wolfgang Erdmann (Erdmann, 1975) in St. Peter und Paul zahlreiche Glasfunde erneut untersucht (Kriszt, 2021) und 70 Proben, überwiegend Flachgläser, am Geowissenschaftlichen Zentrum Göttingen mittels EMS analysiert, einschließlich einer Neuanalyse des "Smaragds".

<sup>1</sup> Die Autoren danken Uwe Gast, Corpus Vitrearum Deutschland für die Übersetzung. Eine weitere Übersetzung liefert Martin Zimmermann, die in einigen Punkten anders interpretiert werden könnte (Zimmermann, 2014, S. 250-253).

Die Zusammensetzung der Gläser spiegelt eine große Variationsbreite der Typen wider und lässt auf eine hohe zeitliche Tiefe, die vom frühen Mittelalter bis in die Frühe Neuzeit hineinreicht, schließen. Ohne auf die vielen Glastypen an diese Stelle näher einzugehen, werden hier nur die Ergebnisse bezüglich des Egypt-2 erläutert (Abbildung 1, Tabelle 1):

1. Die Altanalyse Mengel/Wedepohl des Smaragds (Tabelle 1: REI07-1) stimmt weitgehend mit der neuen Analyse überein (REI20-1 und -2). Geringere Na<sub>2</sub>O- und höhere SiO<sub>2</sub>-Gehalte der Altanalyse könnten auf eine mögliche zu geringe Defokussierung des Elektronenstrahls hinweisen, ein bekanntes Problem der EMS-Glasanalyse.
2. Eine Probe eines gekröselten dünnen Fensterglases (Probe RNZ21-27) kann eindeutig dem Egypt-2 Typ zugeordnet werden. Damit liegt für Reichenau neben dem "Smaragd" ein verarbeitetes Glas dieser Produktionsgruppe vor.
3. Der "Smaragd" ist wahrscheinlich ein als Barren verhandelter Rohglasklumpen ägyptischer Provenienz, und war ursprünglich intendiert, daraus in den Glaswerkstätten Fertigprodukte herzustellen. Seine Funktion als "Spiegel" erlangte er womöglich als übrig gebliebenes Reststück.
4. Die chemische Zusammensetzung zwischen dem Rohglasstück und der Fertigprobe der Glascheibe ist zwar ähnlich, unterscheidet sich in einigen Elementen jedoch signifikant: So sind besonders die "Holzaschekomponenten" (MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) im Fensterglas angereichert, ebenso TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und MnO, während die Na<sub>2</sub>O-Gehalte erheblich geringer ausfallen. Alle diese Veränderungen lassen sich zwanglos durch Eintrag von Flug-(Holz-)asche in der Weiterverarbeitung, Kontamination durch Tiegelwandung und dem volatilen Verhalten des Natriums erklären. Die Effekte erschweren somit einen Beweis der Abstammung des Fensterglases aus dem Rohglas, widerlegen diese These jedoch auch nicht.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung (Masse- %) des Reichenauer "Smaragds" (REI07-1: Analyse Mengel, (Krüger, 2011); REI20-1,-2: EMS Göttingen), Flachglas St. Peter & Paul; EMS Göttingen (RNZ21-27) und Vergleichsproben: Kloster Lorsch (Lor-17) (Sanke, et al., 2002; 2003), Kloster Corvey (Corv 32) (Stephan, et al., 1997); Werte für CoO, SrO, BaO, SnO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegen unter den jeweiligen Nachweisgrenzen (0.02 bis 0.07 Masse- %). Stddev RNZ21-27 gibt die dreifache Standardabweichung aus 5 Messungen der Probe an.

Probe	Objekt	Farbe	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	CuO	PbO	Total
REI07-1	Rohglas	grün	70.1	0.21	1.82	0.90	0.02	0.63	9.84	15.10	0.23	0.04		0.64	<0.02	0.05	99.58
REI20-1	Rohglas	grün	68.5	0.21	1.81	0.75	<0.024	0.59	9.61	16.50	0.22	0.07	0.09	1.13	<0.041	<0.050	99.52
REI20-2	Rohglas	grün	68.7	0.20	1.79	0.77	<0.024	0.57	9.67	16.24	0.23	0.05	0.13	1.14	<0.040	<0.048	99.48
RNZ21-27	Flachglas	hellgrün	68.6	0.27	2.42	1.08	0.17	0.75	9.55	14.06	0.74	0.14	0.08	1.02	0.06	0.09	99.17
Stddev RNZ21-27			0.57	0.06	0.16	0.17	0.18	0.11	0.19	0.30	0.11	0.05	0.08	0.11	0.12	0.07	
Corv 32	Flachglas		68.4	0.23	2.42	1.14	0.22	0.67	9.23	14.60	0.66	0.17		0.90	0.06		98.70
Lor-17	Hohlglas	blaugrün	68.4	0.25	2.30	0.98	0.22	0.64	9.24	15.25	0.97	0.11	0.17	0.92	<0.06	0.16	99.57
Differenz Corv 32 - RNZ21-27			0.25	0.04	0.00	0.06	0.05	0.08	0.32	0.54	0.08	0.03		0.12			

Eine Recherche in der inzwischen über 14500 Analysen umfassenden Göttinger Glasdatensammlung ergibt ein erstaunliches Ergebnis: Zahlreiche Gläser aus Haithabu (Kronz, et al., 2016) ähneln durchaus dem Reichenauer Egypt-2 Glas. Eine noch bessere Übereinstimmung ist für vier Egypt-2 Typ Gläser aus dem Kloster Lorsch zu beobachten, besonders eine blaugrüne Hohlglasprobe (Lor-17) stimmt in vielen Elementen mit dem Reichenauer Glas innerhalb der Fehlergrenzen überein (Sanke, et al., 2002; 2003). Am deutlichsten unter vielen Proben sticht aber ein Flachglas aus dem Kloster Corvey heraus (Tabelle 1: Corv 32; Stephan, et al., 1997). Diese Probe aus dem Werkstattbereich des Klosters, von Hans-Georg Stephan und Koautoren in das 9. Jahrhundert datiert, ist innerhalb eines Intervalls der dreifachen Standardabweichung der meisten analysierten Elemente identisch mit dem Reichenauer Glas. Die Ausnahmen, CaO, Na<sub>2</sub>O, Cl, stimmen innerhalb der sechsfachen Standardabweichung ebenfalls in beiden Gläsern überein. Nehmen wir an, dass die analytische Unsicherheit im Corveyer Glas -sie wird von den Autoren nicht mitgeteilt- ähnlich zu unserer Analyse ist, so können beide Gläser durchaus aus einer Schmelzcharge stammen.

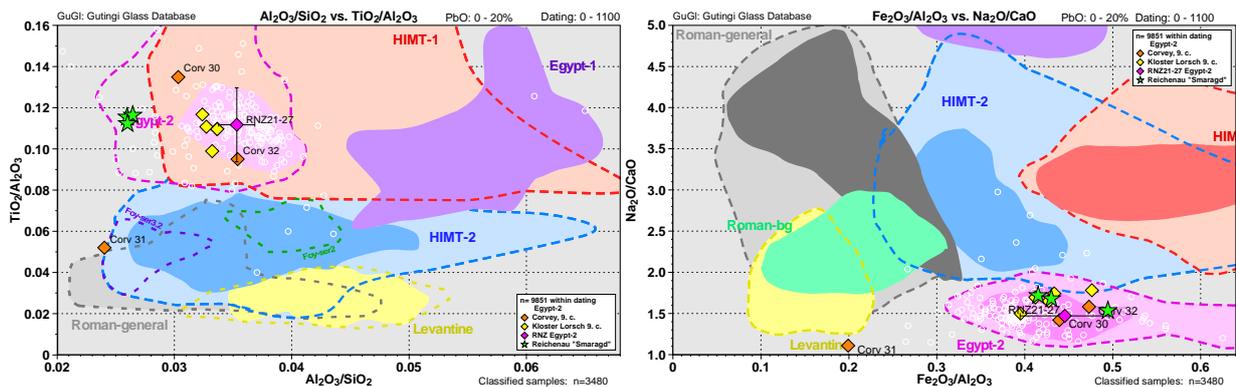


Abbildung 1: Zusammensetzung (Masse %/Masse % - %) der in Tabelle 1 gelisteten Proben, sowie weiterer Egypt-2 Typ Gläser aus dem Kloster Lorsch (Sanke, et al., 2002; 2003) in zwei Variationsdiagrammen, die SLG Produktionstypen differenzieren. Fehlerbalken RNZ21-27: 2-fache Standardabweichung von 5 Messpunkten.

Die auffallende Übereinstimmung des Corveyer Glases mit der Reichenauer Probe belegt den Material- wie auch Wissenstransfer in karolingischer Zeit. Die unsichere Urheberschaft der oben genannten Textquelle erfährt mit dieser Untersuchung einen materialwissenschaftlichen Rückhalt.

## Literatur

- Erdmann, W., 1975. Die ehemalige Stiftskirche St. Peter und Paul in Reichenau-Niederzell. Zum Stand der Untersuchung Ende 1974. In: A. Leuteritz, B. Lipps-Kant, I. Nedo und K. Schwager, Hrsg. 1975. *Festschrift für Georg Scheja*. Sigmaringen: Thorbecke, S. 78-97.
- Gratuze, B. und Barrandon, J.-N., 1990. Islamic glass weights and stamps: analysis using nuclear techniques. *Archaeometry*, 32, S. 155-162.
- Kessler, C.M., Wolf, S. und Goll, J., 2015. The emerald of Charlemagne: new observations on the production techniques and provenance of an enigmatic glass artefact. In: S. Wolf und A. de Pury-Gysel, Hrsg. 2015. *Annales du 20e Congrès de l'AIHV, Fribourg*. Rahden: Marie Leidorf. S. 341-345.
- Kriszt, S., 2021. *St. Peter- und Paul in Reichenau-Niederzell. Neubewertung einer archäologischen Altgrabung*. Denkmalpflege in Baden-Württemberg, 4. S. 296-301.
- Kronz, A., Hilberg, V., Simon, K. und Wedepohl, K.H., 2016. Glas in Haithabu. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters (ZAM)*, 43, S. 39-58.
- Krüger, I., 2007. An emerald of glass: the emerald of Charlemagne at Mittelzell, Reichenau. In: A. Hagedorn und A. Shalem, Hrsg. 2007. *Acts and artefacts, Art in the Islamic world: Festschrift für Jens Kröger on his 65th birthday. Islamic History and Civilization*, 68. Leiden: Brill. S. 21-38.
- Krüger, I., 2011. Zu einigen großen Smaragden aus Glas. *Journal of Glass Studies*, 53, S. 103-127
- Nenna, M.D., Picon M. und Vichy, M., 2000. Ateliers primaires et secondaires en Egypte à l'époque Gréco-Romaine. In: M. Nenna, Hrsg. 2000. *La route du verre: ateliers primaires et secondaires du second millénaire av. J.-C. au Moyen Âge. Travaux de la Maison de l'Orient méditerranéen*, 33. Lyon: Maison de l'Orient méditerranéen. S. 97-112.
- Sanke, M., Wedepohl K.H. und Kronz, A., 2002. Karolingerzeitliches Glas aus dem Kloster Lorsch. *Zeitschrift für Archäologie des Mittelalters*, 30, S. 37-75, mit Korrektur-Nachtrag ZAM 31, 2003, S. 169-174.
- Schibille, N., Gratuze, B., Ollivier, E. und Blondeau É., 2019. Chronology of early Islamic glass compositions from Egypt. *Journal of Archaeological Science*, 104, S. 10-18.
- Stephan, H.G., Wedepohl, K.H. und Hartmann, G., 1997. Mittelalterliches Glas aus dem Reichskloster und der Stadtwüstung Corvey. *Germania*, 75, S. 673-715.
- Zeumer, K., 1886. *Formulae Augienses, Coll. C 13*, MGH Formulae Merowingici et Karolini aevi 1. Hannover: Zeumer. S. 370f.
- Zimmermann, M., 2014. *Glashandwerker im Frühmittelalter. Archäologische Informationen*. Dissertation. Universität Hamburg.
- © 2023 Die Autoren. Publiziert vom Deutschen Bergbau-Museum Bochum. CC BY-NC-ND 4.0

# SCHLIERN, STREIFEN, SCHATTEN - NDT-VERFAHREN ZUR CHARAKTERISIERUNG HISTORISCHER FENSTERSCHEIBEN

Ruth Tenschert<sup>1</sup> und Paul Bellendorf<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kompetenzzentrum für Denkmalwissenschaften und Denkmaltechnologien (KDWT) Otto-Friedrich-Universität Bamberg; Kontakt: ruth.tenschert@uni-bamberg.de, paul.bellendorf@uni-bamberg.de

## Fragestellung

Historische Fensterkonstruktionen und ihre Verglasungen prägen das Erscheinungsbild von Bau- und Denkmälern. Während bei Sanierungen die Rahmen häufig erhalten bleiben, werden vielfach die nach prä-Floatglasfertigungstechniken hergestellten, charakteristisch gewellten, unperfekten Fensterscheiben gegen modernes, absolut ebenes und damit geradezu langweiliges Floatglas ausgetauscht. Diese Praxis verändert die Authentizität und die Materialität der Fassade unwiederbringlich. Im Rahmen des DFG-Projektes „MatGlas: Materialität und Authentizität von Glas und Glaskonstruktion im Bauwesen der Hochmoderne. Eine baukonstruktive und restaurierungswissenschaftliche Bestandsaufnahme und Analyse von Material und Konstruktion“<sup>1</sup> untersucht die Professur für Restaurierungswissenschaft der Universität Bamberg u. a. Methoden zur zerstörungsfreien Identifikation von originalen Fenstergläsern an Profanbauten der Hochmoderne (1880-1970). Diese fallen in die Zeit vor der industriellen Floatglasproduktion und sind entweder nach dem manuellen Zylinderblasverfahren oder später nach maschinellen Ziehverfahren (zum Beispiel nach Foucault oder Libbey-Owens) hergestellt (vgl. Spoerer, 1986).

Chemisch-analytische Methoden zur Identifikation von diesen klaren Fenstergläsern sind für die denkmalpflegerische vor-Ort-Analytik, z. B. mit einer mobilen RFA, weitgehend ungeeignet, da sich die Gläser in ihren Zusammensetzungen nur marginal unterscheiden und die Nachweisgrenzen sowie Verlässlichkeit von mobilen Analysesystemen nicht ausreichen (Dungworth, 2012). Während die Zusammensetzungen von farbigen Gläsern und frühen klaren Flachgläsern durchaus divergent ist, wurden die Rezepturen für die Ziehverfahren zwar im Vergleich zu den mundgeblasenen Zylindergläsern angepasst, unterscheiden sich aber zu wenig, um eine zuverlässige, mobil-analytische Zuordnung zu einem Herstellungsverfahren zu gewährleisten. Auch eine Differenzierung zwischen Zieh- und Floatglas ist damit kaum möglich (vgl. Dungworth, 2012).

Zur zerstörungsfreien Charakterisierung können optisch-physikalische Methoden genutzt werden, wie zum Beispiel die Schattenprojektion, die der Qualitätsprüfung von Flachgläsern in der Produktion entlehnt ist (Caimann, 2010), und schon zur Mitte des 20. Jahrhunderts Standard war (Springer, 1950; Deutsche Glastechnische Gesellschaft, 1958). Mit Hilfe einer intensiven Punktlichtquelle können über die Linsenwirkung der systembedingten Produktionsfehler charakteristische Eigenschaften der Gläser als Schattenbilder auf eine weiße, strukturfreie Ebene projiziert werden (Caimann, 2010).

## Versuchsaufbau und Untersuchungsobjekte

Für die Adaption des Aufbaus auf die denkmalpflegerische Fragestellung der einfachen in situ-Charakterisierung von Fenstergläsern wurden zunächst im Labor unterschiedliche Szenarien mit Musterscheiben nach historischen Herstellungsverfahren getestet. Zum Einsatz kamen Produktmuster von Restaurierungsgläsern von der Schott AG (gezogene Flachgläser nach dem Fourcaultverfahren) sowie der Glashütte Lamberts (mundgeblasenes Zylinderglas). Die Scheiben hatten jeweils ungefähr die Größe einer DIN A4 Seite, die herstellungsbedingten Charakteristika waren also

<sup>1</sup> Projekt im Rahmen des DFG Schwerpunktprogrammes SPP 2255 „Kulturerbe Konstruktion“.

gut zu erkennen. Als Punktlichtquelle fungierte ein modifizierter Theaterstrahler (Expolite Tour-LED MC 60 RGBW Zoom) sowie eine handgehaltene Lampe (Docter aspherililux midi LED). Zur Dokumentation der Schattenbilder wurde eine Kompaktkamera mit einem lichtstarken Objektiv (Panasonic DC-LX100M2) verwendet. Damit wurde sowohl dem Anspruch nach einem verhältnismäßig kostengünstigen, als auch der Anforderung nach einem handlichen, vor-Ort-tauglichen Equipment Rechnung getragen. Die Scheiben wurden sowohl in der orthogonalen Stellung zur Projektionsfläche, als auch in Schrägstellungen betrachtet (Abbildung 1).

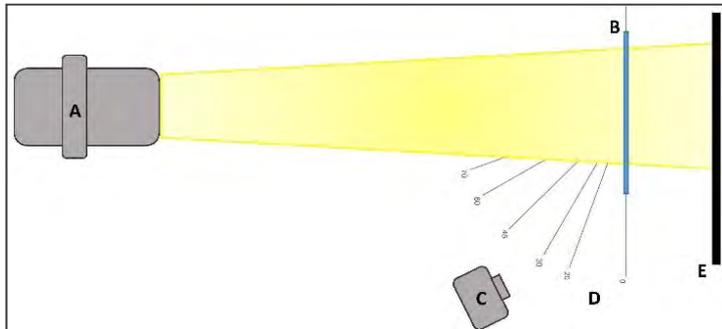


Abbildung 1: Schematische Darstellung des adaptierten Versuchsaufbaus: A-Punktlichtquelle, B-Glasplatte, C-Kamera zur Dokumentation des Schattenbildes auf E, D-Winkelvorgabe für Schrägstellung von B in Strahlenkegel von A, E-Projektionsfläche (Tenschert, 2023).

Die Praxistauglichkeit der entwickelten Methodik wurde weiterführend im Bauarchiv des Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege in Thierhaupten getestet (Abbildung 2). Ca. 60 Inventarnummern von Fenstern lassen sich auf die Zeit ab Mitte der 1920er Jahre datieren und kamen somit für die Untersuchung der Herstellungsverfahren in Frage. Davon waren elf Objektgruppen mit 52 Einzelscheiben sowohl noch mit originalem Glas als auch zugänglich und wurden somit untersucht.



Abbildung 2: Untersuchungsaufbau im Bauarchiv Thierhaupten (Tenschert, 2022).

## Ergebnisse und Fazit

Die mittels der Punktlichtquelle erzeugten Schattenbilder zeigen in der Transmissionsprojektion unverwechselbare Charakteristika der jeweiligen Herstellungsverfahren. Zu beobachten sind beispielsweise unregelmäßig geschwungene Schlieren und Lufteinschlüsse bei mundgeblasenen Scheiben (Abbildung 3). Diese stammen aus dem Herstellungsprozess und unterscheiden sich miteinander in Intensität und Schwung. Bei gezogenen Scheiben nach dem Fourcaultverfahren hingegen sind im Schattenbild unterschiedlich ausgeprägte, aber immer parallel verlaufende Streifen zu erkennen, die je nach Einbaurichtung der Scheibe horizontal oder vertikal verlaufen können (Abbildung 4). Die herstellungsspezifischen, mechanischen und industriellen Techniken der Fensterglasherstellung lassen sich also voneinander differenzieren. Die Scheiben können mitunter sogar zeitlich eingeordnet werden: Die Ziehverfahren werden zwar bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts patentiert, die so hergestellten Scheiben sind aber erst ab Mitte der 1920er Jahre auf dem Markt erhältlich (Spörer, 1988).



Abbildung 3: Schattenbild einer mundgeblasenen Scheibe; Lamberts restauro stark (Tenschert, 2022).



Abbildung 4: Schattenbild eines Fourcaultglases; Schott Goetheglas 4,5mm (Tenschert, 2022).

Ausgehend von den Laborversuchen als Referenzcharakterisierungen konnten über 50 untersuchte Einzelscheiben aus dem Bauarchiv Thierhaupten dem jeweiligen Herstellungsverfahren zugeordnet werden. Partiiell waren gezogene und mundgeblasene Gläser nebeneinander in einem Fenster verbaut, was die zeitgleiche Verfügbarkeit beider Produkte belegt.

Der in der Norm definierte Aufbau zur industriellen Qualitätskontrolle wurde auf die denkmalpflegerische Fragestellung hin adaptiert. Der modifizierte Test für die Untersuchung historischer Gläser ist hinsichtlich des Abstandes zwischen Glas und Lichtquelle bzw. Glas und Projektionsfläche flexibler als die Industrievorgabe, was die Methode auch für den Spezialfall Denkmalpflege praktikabel einsetzbar macht. Bestehende Beschädigungen der zu untersuchenden Glasoberflächen, z. B. hervorgerufen durch Korrosion, Klebemittel oder Abrieb, sowie mechanische Defekte, wie Kratzer oder Sprünge, können die charakteristischen Merkmale verschleiern und dadurch eine Zuordnung erschweren. Verschmutzungen hingegen sind relativ unerheblich für die Charakterisierung. Für Einfachverglasungen, wie sie im profanen Denkmalbestand meistens anzutreffen sind, ist die Schattenprojektion eine zuverlässige, zerstörungsfreie Methodik, um Gläser einer Herstellungstechnik zuweisen zu können.

## Literatur

- Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Hrsg., 1958. *Schlieren*. Fachausschussbericht Nr. 56. Frankfurt am Main: Eigenverlag DGG. S. 519-531.
- Dungworth, D., 2012. Historic windows: investigation of composition groups with nondestructive pXRF. *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology*, 53, S. 192-197.
- Caimann, V., 2011. Verfahren zur Erfassung von Formfehlern. In: H. Jebsen-Marwedel und R. Brückner, Hrsg. 2011. *Glastechnische Fabrikationsfehler-“Pathologische” Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung; Eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis*. Berlin/Heidelberg: Springer. S. 76-89.
- Spoerer, M., 1988. *500 Jahre Flachglas. 1487-1987 Von der Waldhütte zum Konzern*. Schorndorf: Karl Hofmann.
- Springer, L., 1950. *Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie*. Halle (Saale): Verlag Wilhelm Knapp.



# Gestein

# EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER PYROMETAMORPHOSE VON QUARZ-PHYLLITEN

Peter Tropper<sup>1</sup> und Max Albertus<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Innrain 52f, A-6020 Innsbruck, Österreich

## Einleitung:

Um zur Bewältigung der gegenwärtigen archäologischen, sowie mineralogisch-petrologischen Fragestellungen zu den heute mehr als 200 bekannten Fundorten prähistorischer Schlacken im Alpenraum einen Beitrag leisten zu können, wurde die vorliegende Untersuchung durchgeführt. In den Experimenten sollen die Bedingungen der Pyrometamorphose, (hohe Temperaturen bei geringem Druck, Grapes, 2006), experimentell nachempfunden werden. Ziel der Experimente war es in Abhängigkeit der Brenntemperatur Änderungen der Mineralparagenese der Gesteine zu untersuchen. Die Daten stellen die Grundlage eines Vergleiches mit thermodynamischen Berechnungen sowie mit Schlacken eines Brandopferplatzes am Goldbichl bei Igls (Tirol, Tomedi, et al., 2000) und mit Schlacken des vermeintlichen Brandopferplatzes Vogeltenne bei Elvas (Brixen, Südtirol, Zöll, et al., 2012) sein.

## Arbeitsmethoden

**Brennen:** Es wurden sieben Proben des Innsbrucker-sowie Brixner Quarzphyllits mit einer jeweiligen Größe von etwa 1 cm<sup>3</sup> bei 600-1100 °C in 100 °C Schritten für 24 h gebrannt.

**Elektronenstrahl Mikrosonde:** Für die Bildgebung und chemische Analyse des Probenmaterials wurde die Elektronenstrahl Mikrosonde JEOL8100 SUPERPROBE genutzt. Pseudosektionen wurden im System KNCFM TiASH mittels der Software THERIAK-DOMINO (De Capitani und Petrakakis, 2010) berechnet.

## Petrographie der Experimente

**Das Startmaterial:** Die mineralogische Zusammensetzung des Innsbrucker Quarzphyllits ist Muskovit (Ms) + Chlorit (Chl) + Plagioklas (Ab) + Quarz (Qz). In der Probe des Brixner Quarzphyllits tritt die Paragenese Muskovit + Chlorit + Plagioklas + Quarz + Granat ± Biotit ± auf (Abbildung 1).

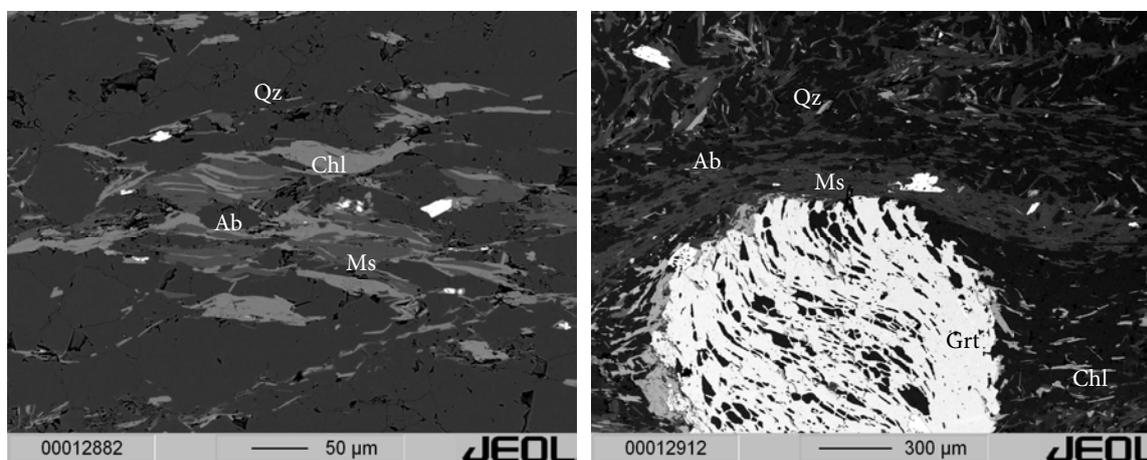


Abbildung 1: Mineralparagenese des Innsbrucker- (links) und Brixner (rechts) Quarzphyllits.

*Handstücke*: Bereits bei der Brenntemperatur von 600 °C zeigen die Phyllite eine Verdeutlichung der Korngrenzen bzw. Kornvergrößerung. Ab etwa 1000 °C weisen alle Domänen des Probenmaterial zunehmend ein auffallend schaumartiges Gefüge auf. *Chlorit-Domäne*: Zu den neu kristallisierten Mineralphasen zählen Spinell, Olivin, Orthopyroxen und eine SiO<sub>2</sub>-Modifikation (Abbildung 2). Es können zwei Spinellendglieder (Hercynit, Magnetit) identifiziert werden. *Muskovit-Domäne*: Bei 900 °C treten K-Feldspat und Korund auf. Bei 1200 °C tritt Sillimanit auf. *Granat-Domäne*: Bei 900 °C treten Hercynit, Sillimanit und Cordierit auf und bei 1000 °C kommt es zur Bildung von Anorthit sowie Olivin (Abbildung 2). *Schmelz-Domäne*: Ab einer Brenntemperatur von 800 °C konnte in beiden Versuchsreihen, Innsbrucker Quarzphyllit sowie Brixner Quarzphyllit, die Existenz von Schmelzphasen nachgewiesen werden.

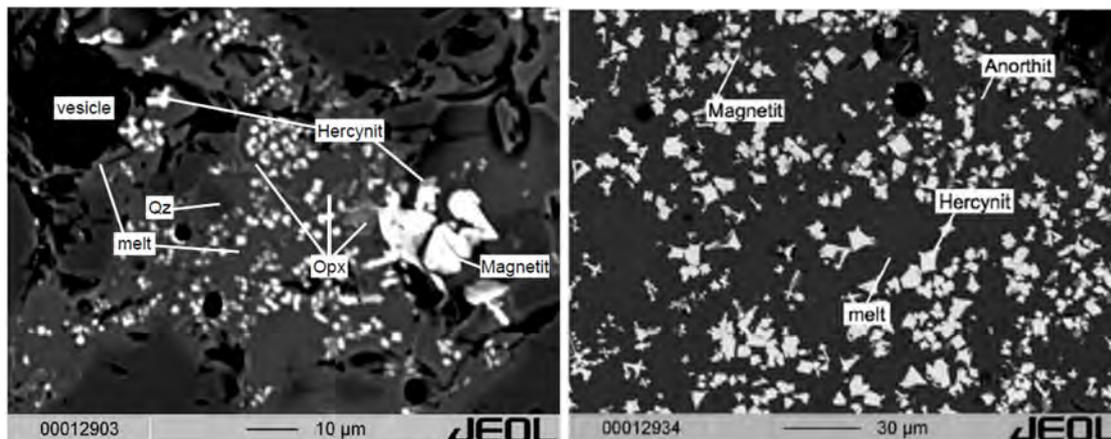


Abbildung 2: Links: Rückgestreutes Elektronenbild der Probe des Innsbrucker Quarzphyllits bei 1100 °C. Es treten Orthopyroxen, Quarz, Olivin (Fayalit) sowie Spinelle (Hercynit, Magnetit) auf. Rechts: Rückgestreutes Elektronenbild der Probe des Brixner Quarzphyllits bei 1100 °C. Hier konnten die Phasen Anorthit, Magnetit und Schmelze beobachtet werden.

## Interpretation der Ergebnisse

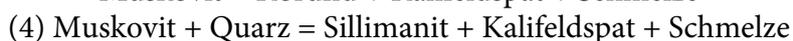
*Chlorit-Domäne*: Die im Probenmaterial beobachtete Paragenese Olivin + Spinell + Quarz (Abbildung 2) lässt sich anhand folgender Reaktion im reinen Eisensystem erklären:



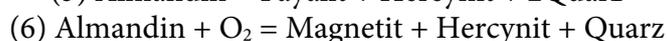
Erst bei 1100 °C treten die Phasen des Orthopyroxen und des Spinell Magnetit auf. Da Umwandlungsprozesse innerhalb der Chlorit-Domäne bereits bei 1010 °C ein Ende finden sollten, kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallisation der beiden Phasen aus keiner Reaktion mit Chlorit hervorgegangen sein kann. Im fortgeschrittenen Stadium der Pyrometamorphose auch Orthopyroxen aus Olivin und Quarz hervorgehen.



*Muskovit-Domäne*: Bei einer Brenntemperatur von 1100 °C konnte neben dem immer noch relik-tisch erhaltenen Muskovit Schmelze und Korund beobachtet werden. Bei 1200 °C tritt erstmals Sillimanit auf.



*Granat-Domäne*: Die hohe Sauerstoff fugazität sowie die Anwesenheit von Magnetit lässt darauf schließen, dass der Zerfall von Granat zu Fayalit, Hercynit und Quarz nach Reaktion 5. begonnen hat und von Reaktion 6 gefolgt wurde.



## Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen

Der Vergleich zwischen den im Versuch beobachteten Mineralphasen und den thermodynamischen Berechnungen von THERIAK-DOMINO ergab große Abweichungen vor allem was die Stabilität von Feldspäten, Sillimanit, Olivin, Orthopyroxen und Schmelze betrifft. Die berechneten Stabilitätsfelder der einzelnen Minerale korrelieren nur sehr eingeschränkt mit den Beobachtungen, was wahrscheinlich auf das Fehlen von chemischem Gleichgewicht und kinetische Gründe zurückzuführen ist.

## Vergleich mit prähistorischen Brandopferschlacken

Die Arbeiten von Schneider (2009), Tropper (2016) sowie Zöll, et al. (2012) belegen, dass die experimentell erhaltene Paragenese auch in den prähistorischen Schlacken beobachtet werden konnte. Schneider (2009) beschreibt Proben vom Goldbichl, die durch die Pyrometamorphose in vereinzelt Domänen stark ändernde Mineralparagenesen zeigen. Zöll (2012) konnte selbige Phänomene für die Schlacken der Vogeltenne beobachten und beschreibt deutliche Schmelztropfen auf der Probenoberfläche, die aus dem Zusammenbruch der Gr nate hervorgehen. Eine rötliche Oberflächenfarbe wird als Ergebnis oxidierender Bedingungen, also einer hohen Sauerstoff fugazität während des Brennens gedeutet. Zöll (2012) erklärt für die Proben der Vogeltenne eine Dehydration der Schichtsilikate, besonders von Chlorit und Muskovit, was zur Bildung von Mikrorissen sowie Poren führt. Schneider (2009) macht selbige Beobachtung auch für die Schlacken des Goldbichl geltend und fügt hinzu, dass genannte Minerale in den Schlacken im Wesentlichen nur noch reliktilsch vorzufinden sind.

## Fazit

Im Rahmen der Brennversuche ist es gelungen eine für pyrometamorphe Metapelite typische Mineralparagenese nachzubilden, die auch in den prähistorischen Schlacken vom Goldbichl und Vogeltenne auftritt. Wesentliche Erkenntnisse lassen sich dabei aus dem Auftreten der charakteristischen Hochtemperaturparagenese Plagioklas (an-reich) + Olivin + Spinell + Schmelze + Orthopyroxen bei etwa 1000-1100 °C Brenntemperatur ableiten. Weiters konnte festgestellt werden, dass die Berechnungen mittels THERIAK-DOMINO, aufgrund der Annahme der Gleichgewichtsthermodynamik nur extrem eingeschränkt auf komplexe Systeme wie den untersuchten Quarzphyllit anzuwenden sind.

## Literatur

- De Capitani, C. und Petrakakis, K., 2010. The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist*, 95 (7), S. 1006-1016.
- Grapes, R.H., 2006. *Pyrometamorphism*. Berlin, New York: Springer.
- Schneider, P., 2009. *Mineralogisch-petrologische Untersuchungen der Pyrometamorphose in Brandopferplätzen*. Diplomarbeit. Leopold Franzens Universität Innsbruck.
- Tomedi, G. und Nicolussi Castellan, S., 2000. *Ein bronze- und eisenzeitlicher Brandopferplatz am Goldbichl bei Igls (Bez. Innsbruck-Stadt)*. Wattens: ArchaeoTirol Kleine Schriften, 2.
- Tropper, P., 2016. Bones, Rocks, and Flames: Mineralogy and Petrology of Slags and Cremated Bones from Ritual Immolation Sites in Tyrol. In: G. Gruppe und G.C. McGlynn, Hrsg. 2016. *Isotopic Landscapes in Bioarchaeology*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. S. 43-67. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-48339-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-48339-8_3).
- Zöll, K., 2012. *Mineralogisch-petrologische Untersuchungen der Pyrometamorphose in Gesteinen der Vogeltenne bei Elvas*. 2012. Bachelorarbeit. Leopold Franzens Universität Innsbruck.

# Konservierung

# ZWEI AUF EINEN STREICH: KLIMATISIERUNG UND SCHADSTOFFABSORPTION IN VITRINEN DURCH GESÄTTIGTE SALZLÖSUNGEN

Gerhard Eggert<sup>1</sup> und Andreas Schütze<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Konservierungswissenschaften, Staatl. ABK Stuttgart, [gerhard.eggert@abk-stuttgart.de](mailto:gerhard.eggert@abk-stuttgart.de)

<sup>2</sup>Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, [schuetze@LMT.uni-saarland.de](mailto:schuetze@LMT.uni-saarland.de)

Exponate in dichten Vitrinen sind durch Schadgase aus Konstruktions- und Restaurierungsmaterialien sowie anderen Objekten gefährdet. Aktuelle Beispiele sind das Anlaufen von Silber und die Bildung „schwarzer Flecken“ auf Kupferwerkstoffen durch schwefelhaltige Gase (Kuhn-Wawrzinek, et al., 2022), die Entstehung diverser Calciumacetate auf kalkhaltigen Materialien durch Essig-Emissionen aus Eichenholz (Eggert, et al., 2021) und die Bildung von Kupferformiaten bei Kontakt von Legierungen zu instabilem Glas (Abbildung 1) durch Formaldehyd (Eggert und Fischer, 2022).

Silikagele sind als Schadstoffabsorber schlecht geeignet. Sie haben die früher gelegentlich verwendete passive Klimatisierung von Vitrinen durch gesättigte Salzlösungen abgelöst, obwohl die Gele geringere Kapazität haben und regeneriert werden müssen. Das Potential von gesättigten Salzlösungen, nach dem Henry-Gesetz Schadstoffe aus der Luft aufzunehmen, wurde bisher übersehen.



Abbildung 1:

Glas-induzierte Metallkorrosion:

Durch Glashydrolyse (Ionenaustausch) bilden sich auf dem Deckglas innen alkalische Tröpfchen und Filme. In Kontakt zum Messinggehäuse bewirken sie als Elektrolyte Korrosion. Durch Formaldehyd aus der Luft entstehen Formiate des Kupfers (grün) und des Zinks (weiß).

© Andrea Fischer, ABK.

## Salzlösungen in Vitrinen

Intuitiv scheut man von der Einbringung von Flüssigkeiten wegen der Verschüttungsgefahr zurück. Durch Einbringung unter den Exponaten und geschultes Personal ist die Gefahr beim eh nur selten nötigen Hantieren kontrollierbar. Durch hydrophobe Behältermaterialien (PE oder PP statt Glas oder Stahl) lässt sich das „Kriechen“ von Salzen über den Rand vermeiden.

Durch Wahl geeigneter Salze lassen sich fast temperaturunabhängige konstante Luftfeuchtigkeiten erzielen. Geeignet sind Lösungen von Magnesiumnitrat (Deliqueszenzfeuchte bei 25 °C: 53 %) und das in Museen bisher nicht eingesetzte Kaliumcarbonat (43 %). Nach thermodynamischen Berechnungen und Oddy-Tests ist bei  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  die Emission von  $\text{HNO}_3$  vernachlässigbar gegenüber der Hintergrundbelastung.

Kaliumcarbonat nimmt sogar  $\text{CO}_2$  aus der Luft auf. Lösungen von  $\text{MgCl}_2$  (DRH: 33 %) hingegen, wie sie zur Klimatisierung „kranker“ Gläser seit drei Jahrzehnten auf der Veste Coburg verwendet werden (Abbildung 2), setzen Spuren von  $\text{HCl}$  frei, die sich im Oddy-Test als Kupfer-korrosiv erwiesen. Für metallische Exponate kommen sie daher sicher nicht in Frage.



Abbildung 2:

Vitrinenklimatisierung für „kranker“ Gläser auf der Veste Coburg mit Magnesiumchlorid-Lösungen, Fächer für Lösungen zur Wartung geöffnet.

© Heiner Grieb, Veste.

## Schadstoffabsorption

Modellversuche zur Glas-induzierten Metallkorrosion durch Formaldehyd wiesen auf das Potential von Kaliumcarbonat als Absorptionsmittel hin. Testversuche am Fraunhofer WKI mit Formaldehyd zeigten die schnelle Absorption einer Spurenbelastung an Formaldehyd (ca.  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in unbewegter Luft in den Lösungen. Die Ausgangskonzentration in der geschlossenen Expositiionskammer hat sich bereits nach 50 min bei Magnesiumnitrat halbiert, bei der alkalischen Kaliumcarbonatlösung ( $\text{pH} > 13$ ) dauerte es nur 20 min. Hier werden Schadstoffe nicht nur physikalisch gelöst: Saure Gase ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) und Säuren (z.B. Essig- und Ameisensäure, auch  $\text{H}_2\text{S}$ ) werden zu nichtflüchtigen Anionen neutralisiert, Aldehyde reagieren nach Cannizzaro zum entsprechenden Carbonsäure-Anion und flüchtigem, nicht-korrosivem Alkohol. Das Potential zur Absorption anderer relevanter korrosiver Luftschadstoffe soll jetzt im neuen, DBU-geförderten Projekt „Salz in der Vitrine“ (Az. 38338/01) erfasst werden (Eggert, et al., 2022).

Der Lehrstuhl für Messtechnik ist spezialisiert auf Gasmesstechnik mit mikrostrukturierten Halbleiter-Gassensoren (engl. „metal oxide semiconductor“, daher MOS-Sensoren) und dynamischer Betriebsweise, wie bspw. dem Temperatur-zyklischen Betrieb (engl. „temperature cycled operation“, TCO) (Schütze, et al., 2017) sowie der Datenauswertung mit Methoden des maschinellen Lernens (Robin, et al., 2021). Zur Charakterisierung der Gassensoren wurden Gasmischanlagen (GMA) entwickelt, mit denen bis zu 16 Gase sowie Feuchte und Sauerstoffgehalt unabhängig und präzise eingestellt werden können (Leidinger, et al., 2017). Die Reinheit und Genauigkeit der Anlagen wurde mehrfach über analytische Verfahren wie Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC/MS) verifiziert (Mull, et al., 2017). Die Laborkalibrierung der Sensoren wurde im Feld validiert und gegen die etablierte Referenzanalytik (Probennahme mit Anreicherungsröhrchen und GC/MS-Auswertung sowie GC-PID (Photoionisationsdetektoren)) getestet. Die Analytik mit GC/MS wurde dabei sowohl selbst zusammen mit wissenschaftlichen Partnern (u.a. BAM) als auch von akkreditierten Laboren durchgeführt. Die Ergebnisse von Sensorkalibrierungen wurden mehrfach mit metrologischen Referenzinstituten verglichen (Mull, et al., 2017). Durch eine Kalibrierung von MOS-Sensoren im TCO mit randomisierten Gasangeboten (Baur, et al., 2020) ist es möglich, selbst komplexe Anwendungen mit vertretbarem Aufwand im Labor nachzustellen. Dadurch können Sensorsysteme und robuste Regressionsmodelle realisiert werden, die bspw. flüchtige organische Verbindungen im niedrigen ppb-Bereich auch in einer komplexen Matrix

zuverlässig quantifizieren, insb. für Anwendungen wie der Innenraumluftqualität (Baur, et al., 2021). Die Auflösung und Empfindlichkeit der MOS-Sensoren ist damit in einen Konzentrationsbereich vorgedrungen, der bis dato ausschließlich der Analytik vorbehalten war.

Im Projekt sollen Vitrinen im Labor und auf der Veste Coburg mit verschiedenen Salzlösungen gezielt mit typischen Schadstoffen im relevanten Konzentrationsbereich beaufschlagt und die Abnahme der Konzentration mit Sensorsystemen zeitaufgelöst verfolgt und mit Standardanalytik validiert werden.

## Implementierung im Museum

Parallel dazu soll unter Beteiligung zahlreicher Museen des In- und Auslands (Federführung: Kunstsammlungen der Veste Coburg) der praktische Einsatz von Salzlösungen in Vitrinen erprobt (weitere Interessenten willkommen) und ein Anwendungsleitfaden entwickelt werden.

## Literatur

- Baur, T., Bastuck, M., Schultealbert, C., Sauerwald, T. und Schütze, A., 2020. Random gas mixtures for efficient gas sensor calibration. *Journal of Sensors and Sensor Systems*, [e-journal] 9(2), S. 411-424. <https://doi.org/10.5194/JSS-9-411-2020>.
- Baur, T., Amann, J., Schultealbert, C. und Schütze, A., 2021. Field Study of Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Temperature Cycled Operation for Selective VOC Monitoring in Indoor Air. *Atmosphere*, [e-journal] 12(5), S. 647. <https://doi.org/10.3390/ATMOS12050647>.
- Eggert, G. 2022. Saturated salt solutions in showcases: humidity control and pollutant absorption. *Heritage Science*, [e-journal] 10, art. 54. <https://doi.org/10.1186/s40494-022-00689-3>.
- Eggert, G., Bette, S. und Dinnebier, R.E., 2021. Curious compounds – Investigating the variety and structure of calcium acetate efflorescence on calcareous objects by XRPD. In: J. Bridgland, Hrsg. 2021. *Transcending Boundaries: Integrated Approaches to Conservation. ICOM-CC 19th Triennial Conference Preprints, Beijing, 17–21 May 2021*. Paris: ICOM.
- Eggert, G. und Fischer A., 2022. Curious Corrosion Compounds Caused by Contact: A Review of Glass-Induced Metal Corrosion on Museum Exhibits (GIMME). *Corrosion and Materials Degradation*, [e-journal] 3(3), S. 553-565. <https://doi.org/10.3390/cmd3030030>.
- Eggert, G., Grieb, H. und Brather, S., 2022. „Salz in der Vitrine“: Neues Forschungsprojekt startet. *RESTAURO*, 7, S. 36-39.
- Kuhn-Wawrzinek, C.F., Eggert, G. und Schleid, T., 2022. Sulfur, the ‘Enemy of Copper’: Replication of Sulfurous Efflorescence on Copper-based Heritage Materials with Elemental Sulfur. In: P. Mardikian, L. Näsänen, and A. Arponen, Hrsg. 2022. *Metal 2022 – Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, September 5-9, 2022, Helsinki, Finland*. Morrisville: Lulu. S. 194-202.
- Leidinger, M., Schultealbert, C., Neu, J., Schütze, A. und Sauerwald, T., 2017. Characterization and calibration of gas sensor systems at ppb level—a versatile test gas generation system. *Measurement Science and Technology*, 29(1), S. 015901.
- Mull, B., Sauerwald, T., Schultealbert, C., Horn, W., Brödner, D. und Richter, M., 2017. Reproducibly emitting reference materials for volatile and semi-volatile organic compounds —using finite element modeling for emission predictions. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 10(10), S. 1237-1246.
- Robin, Y., Amann, J., Baur, T., Goodarzi, P., Schultealbert, C., Schneider, T. und Schütze, A., 2021. High-Performance VOC Quantification for IAQ Monitoring Using Advanced Sensor Systems and Deep Learning. *Atmosphere*, 12(11), S. 1487. <https://doi.org/10.3390/ATMOS12111487>.
- Schütze, A., Baur, T., Leidinger, M., Reimringer, W., Jung, R., Contrad, T. und Sauerwald, T., 2017. Highly Sensitive and Selective VOC Sensor Systems Based on Semiconductor Gas Sensors: How to? *environments*, [e-journal] 4(1), S. 20. <https://doi.org/10.3390/environments4010020>.

# AUSBILDUNG VON FERRIHYDRIT AUF EINER HISTORISCHEN FAHRT AUS DER ROTEN GRUBE IN FREIBERG

Gerhard Heide<sup>1</sup>, Christoph Herm<sup>2</sup> und Reinhard Kleeberg<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, 09596 Freiberg, Brennhausgasse 14, gerhard.heide@tu-freiberg.de

<sup>2</sup>Labor für Archäometrie, Hochschule für Bildende Künste Dresden, 01307 Dresden, Güntzstraße 34, herm@hfbk-dresden.de

Im Jahr 1954 wurde in der „Roten Grube“<sup>1</sup> in Freiberg eine historische Fahrt<sup>2</sup> geborgen und in das Freiburger Stadt- und Bergbaumuseum (SBM) überführt. Sie besteht aus einer hölzernen Leiter (155 x 53 x 22 cm<sup>3</sup>), die zentimeterdick mit einer rotbraunen mineralischen Schicht überzogen ist (Abbildung 1). Sowohl aus mineralogischer als auch bergbauhistorischer Sicht ist dieses Objekt von Bedeutung. Der Überzug baut sich im Querschnitt konzentrisch aus helleren und dunkleren ockerfarbigen Schichten auf und ist stark pulvernd. Bis 1995 wurde die Fahrt liegend gelagert und dann in einer abgeschlossenen Nische mit integrierter Beleuchtung stehend ausgestellt. Seitdem entwickelten sich tiefe Risse und Abplatzungen. Im Zuge der Neukonzipierung der Ausstellung des SBM wurde die Fahrt Ende 2021 entnommen. Untersuchungen zur Mineralogie und zum Materialverhalten sollten dazu beitragen ein konservatorisches und ausstellungsgestalterisches Konzept zu entwickeln.



Abbildung 1: Die versinterte Fahrt (ca. 1,5x0,5 m) aus der Roten Grube, Stadt- und Bergbaumuseum Freiberg, 2021, mit Details von Schadensbildern (Risse und geschrumpfter Holzkern) sowie der Zonierung des Überzugs. ©SBM/photographisches.com/Thomas Kruse.

Die röntgenpulverdiffraktometrische Analyse (Abbildung 2) ergab, dass es sich bei der helleren als auch bei der dunkleren Ausbildung um einen typischen 2-Linien-Ferrihydrit (Drits, et al., 1993; Dzieniszewska, et al., 2020; Funnell, et al., 2020) handelt, mit der für nanoskalige Kristallite typischen charakteristischer Kleinwinkelstreuung, s. Abbildung 3. In der Literatur finden sich eine Reihe verschiedener Stöchiometrien (Cornell, et al., 2003), die (IMA, 2023) führt Ferrihydrit als  $\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ , ein Eisenhydroxid ohne Wasser. Die dunklere Schicht weist neben Quarz eine weitere kristalline Phase auf, die sich Woodruffit ( $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) zuordnen lässt. Der in den drei stärksten Peaklagen ähnliche Asbolan ( $(\text{Co},\text{Ni})\text{Mn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ist aus Sicht erster röntgenfluoreszenzspektroskopischer Messungen nicht in Betracht zu ziehen. Die dunkle Schicht enthält zwar deutlich mehr Mangan und Zink als die helle, Cobalt ist aber nur in Spuren und Nickel nicht nachweisbar gewesen. Auf Grund des heterogenen Aufbaus der Kruste ist eine quantitative Analyse nicht sinnvoll.

<sup>1</sup> Roter Weg 11, 09599 Freiberg, N 50.913596, E 13.344582, sowie (Unbekannter Bergbau, 2023).

<sup>2</sup> Fahrt: bergmännischer Begriff für eine Leiter.

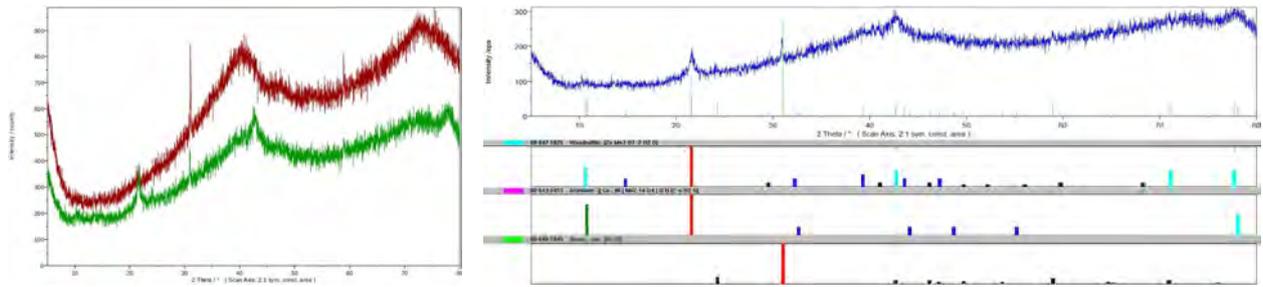


Abbildung 2: Röntgenpulverdiffraktogramme ( $\text{Co } K_{\alpha}$ ) der helleren (oben) und dunkleren (unten) Schicht mit dem typischen Linien bei 2.5 und 1.5 Å des Ferrihydrits (links), sowie den identifizierten Nebenphasen Woodruffit und Quarz (rechts).

Zur Bestimmung der Wasserdampf-Sorptionsisotherme wurde ein Fragment des Überzugs zunächst bei nur 60 °C getrocknet, um chemisch adsorbiertes Wasser nicht zu verlieren. Der Wasserdampfpartialdruck entsprach 7 %rF bei 23 °C. Die somit erzielte Masse (461 g) wurde als Nullpunkt der Adsorptionsisotherme definiert. Die Feuchtegehalte  $u$  wurden gravimetrisch bei Auslagerung im Klimaschrank bei 23 °C und relativer Luftfeuchten  $\phi = 30/45/60/75/90$  %rF bestimmt (Abbildung 3a). Die Sorptionsisotherme des Überzugs entspricht nicht der von synthetischem Ferrihydrit mit einer inneren Oberfläche (BET) von 155  $\text{g}/\text{mm}^2$  (Yeşilbaş, et al., 2016) mit deutlich höheren Feuchtegehalten bei höheren relativen Luftfeuchten. Im Vergleich zum mineralische Überzug weist Fichtenholz (Weichert, 1963) im mittleren Bereich der Luftfeuchte ähnliches Sorptionsverhalten auf, adsorbiert bei höheren Luftfeuchten mit  $\phi > 60$  %rF allerdings deutlich mehr. Daraus folgt die stärkere Schrumpfung der Holzleiter bei Trocknung aus höheren Luftfeuchtegehalten.

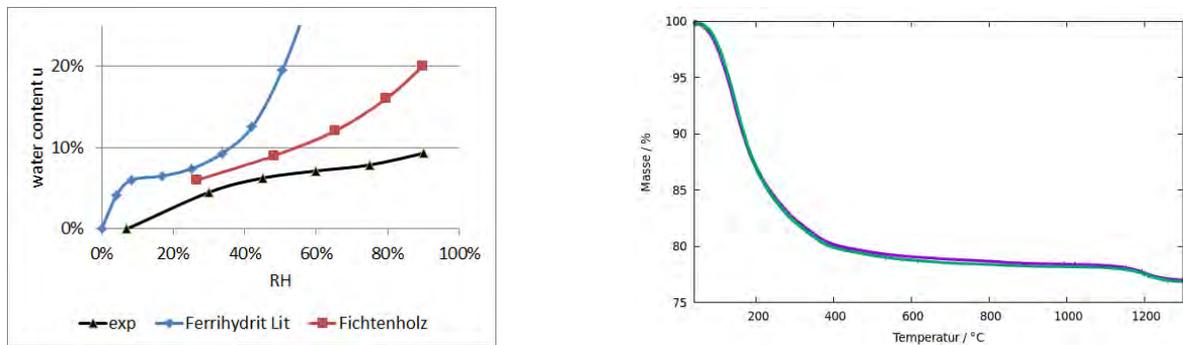


Abbildung 3: a) Wasserdampf-Sorptionsisothermen des mineralischen Überzugs bei 23 °C (experimentell, unten), Ferrihydrit (Literaturwerte berechnet nach (Yeşilbaş, et al., 2016), oben) und Fichtenholz (Werte aus (Weichert, 1963), mitte); b) Thermogravimetrie (Argon-Atmosphäre, 7.5 K/min, 60.1 bzw. 80.2 mg) der hellen und dunklen Bereiche.

Die Thermogravimetrie bis 1300 °C (Abbildung 3b) verzeichnet für beide Farbvarietäten einen über mehrere Stufen verlaufenden Masseverlust von insgesamt 23 %, wobei die letzte Stufe auf die Zersetzung von Sulfat zurück zu führen ist. Die massenspektrometrisch gekoppelte Thermoanalyse belegt neben der Wasserabgabe ( $m/z=18$ ) auch Spuren von  $\text{SO}_2$  ( $m/z=64$ ) in beiden Varietäten.  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ) ist ebenfalls nachweisbar, Arsenate hingegen nicht. Die auch für den Freiburger Bergbau typischen Sekundärminerale (Verwitterung von Pyrit  $\text{FeS}_2$  und Arsenoprit  $\text{FeAsS}$ ) bzw. Präzipitate Jarosit ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) und Schwertmannit ( $\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2$ ) sind bei niedrigen pH-Werten bis zu 4 und im wässrigen Milieu stabil, Ferrihydrit erst ab schwach sauer bis in den basischen Bereich (Bigham, et al., 2020) und auch unter atmosphärischen Bedingungen.

Die mineralische Kruste der Fahrt zeigt starke Rissbildung, Ablösung und teilweisen Verlust (Abbildung 1). Dafür wird die Schrumpfung des Holzkerns durch Austrocknung verantwortlich gemacht, die offensichtlich größer ist als die des Überzugs. Wenn man annimmt, dass der mineralische Überzug selbst nicht tragfähig ist, lässt sich damit die Rissbildung im oberen und unteren Bereich der Fahrt durch den Einfluss der Schwerkraft und mangelnden Kontakt und Unterstützung durch das Holz erklären. Im mittleren Bereich der Fahrt erscheint der Überzug kaum geschrumpft oder gerissen. Der Zustand des Holzes ist größtenteils nicht ersichtlich. Die unteren Enden der Holzleiter sind geschädigt. Aufgrund der beobachteten Schäden besteht akuter Konservierungsbedarf. Anlässlich eines Expertentreffens<sup>3</sup> wurden folgende Vorschläge zur Konservierung erarbeitet. (a) Präventive Konservierung: Lagerung in Schräglage auf einer angepassten Bettung zur Gewichtsentlastung, konstante Luftfeuchte von 50–60 %rF zur Vermeidung von Quellung und Schrumpfung; (b) Interventive Konservierung: Festigung der Oberfläche der mineralischen Kruste mit Methylcellulose, Festigung des Holzes (unteren Enden der Leiter) mit wässrigem Kieselsol. Für weitergehende Maßnahmen wie substanzielle Festigung der Kruste durch Tränkung oder Ergänzung der Risse durch Kittung müssen Vorversuche angestellt werden. Als Tränkungs-mittel kommen elastifizierter Kieselsäureester, PMMA-Lösung wie für Raseneisenstein (Wendler, 2005), sowie modifiziertes Kieselsol in Betracht.

Die Autoren danken Frau Riedel und Frau Stern vom SBM, sowie den Ausstellungsgestalterinnen „Helmstedt|Kluge|Rom“, Niederwiesa, für diese Fragestellung und die kollegiale Zusammenarbeit.

## Literatur

- Bigham, J.M. und Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1), S. 351-403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>.
- Brindley, G.W. und Brown, G., 1980. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification. *Mineralogical Society, Monograph*, 5, S. 369. <https://doi.org/10.1180/mono-5>.
- Cornell, R.M. und Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH.
- Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L. und Manceau, A., 1993. Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals*, 28(2), S. 185-207.
- Dzieniażewska, N.P., Kyzioł-Komosinska, J. und Pająk, M., 2020. Adsorption and bonding strength of chromium species by ferrihydrite from acidic aqueous solutions. *PeerJ*, 8(e9324), S. 1-29. <http://doi.org/10.7717/peerj.9324>.
- Funnell, N.P., Fulford, M.F., Inoué, S., Kletetschka, K., Michel, F.M. und Goodwin, A.L., 2020. Nanocomposite structure of two-line ferrihydrite powder from total scattering. *Communications Chemistry*, 3(22), S. 1-9. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0269-2>.
- IMA-CNMNC. IMA-Nr.: 1971-015. <http://cnmnc.units.it/> (25.01.2023).
- Unbekannter Bergbau, [http://www.unbekannter-bergbau.de/inhalte/spot\\_13\\_001\\_RoteGrube.html](http://www.unbekannter-bergbau.de/inhalte/spot_13_001_RoteGrube.html).
- Weichert, L., 1963. Untersuchungen über das Sorptions- und Quellungsverhalten von Fichte, Buchen und Buchen-Preßvollholz bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C. *Holz Roh-Werkstoff*, 21, S. 290-300.
- Wendler, E., 2005. Festigung von Problemgesteinen. In: S. Siegesmund, M. Auras und R. Sneathlage, R., Hrsg. 2005. *Stein – Zerfall und Konservierung*. Leipzig: Edition Leipzig. S. 112-114.
- Yeşilbaş, M. und Boily, J.F., 2016. Particle Size Controls on Water Adsorption and Condensation Regimes at Mineral Surfaces. *Sci Rep*, 6, S. 32136. <https://doi.org/10.1038/srep32136>.

<sup>3</sup> 14.02.2022; Teilnehmende: Prof. Dr. Gerhard Heide (Freiberg), Prof. Dr. Christoph Herm (Dresden), Dr. Arndt Kiesewetter (Dresden), Prof. Dr. Andreas Schulze (Dresden), Ilka Stern (Freiberg).

# POLYVINYLCHLORIDE IN BUILT HERITAGE. POLYMER AND ADDITIVE COMPOSITION OF HISTORICAL PVC WINDOWS

Ester.S.B. Ferreira<sup>1</sup>, Rolf Michel<sup>1</sup>, Friederike Waentig<sup>1</sup>, Bernadett Fischer<sup>2</sup>,  
Pauline Liesen<sup>2</sup> and Volker Hofmann<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CICS Cologne Institute for Conservation Science, TH Köln, Cologne University for Applied Sciences, Ubierring 40, 50678 Cologne, Germany

<sup>2</sup>Das Museum für Stadt und Industriegeschichte (MUSIT), Burgallee 3, 53840 Troisdorf

<sup>3</sup>Verein Kunststoff-Museum Troisdorf e.V., Mülheimer Straße 26, 53840 Troisdorf

## Introduction

The characterisation, understanding and preservation of synthetic polymers in general and historical PVC in particular, in built heritage context has received limited research attention. The knowledge acquired in the research into degradation and stabilization of plasticized PVC in museum environment (Shashoua, 2003; Royaux, et.al. 2020) do not directly transfer into adequate or feasible measures to preserve polymers found in buildings facades where these materials experience very distinct environmental conditions. In order to design optimal conservation strategies, it is important to characterise chemically and mechanically these historical materials, understand the required mechanical properties for the maintenance of their function and their sensitivity to the environmental conditions. Currently in its pilot phase, an interdisciplinary project on the development of polyvinylchloride (PVC) in the decade of the 1950s - 1970s, in particular in the context of metal framed (PVC) coated windows and of historical PVC floors manufactured locally in Troisdorf under the commercial name MIPOLAM, aims to start addressing this knowledge gap. This project is a collaboration between CICS, the Verein Kunststoff Museum Troisdorf e.V. and the Museum für Stadt und Industriegeschichte Troisdorf (MUSIT).

PVC based materials are present in architecturally significant buildings and it is of a highest importance to understand how they degrade and how we can best protect and preserve them.

PVC based materials are complex compounds of polymer, copolymers or polymer blends with a large number of additives such as pigments, colourants, antioxidants, stabilizers and plasticizers, introduced to provide the desired material properties. The nature and distribution of these components have an important impact on the physical (optical and mechanical) properties of the polymers as well as their stability outdoors. With time and under exposure to environmental factors (light, temperature and humidity gradients, pollutants, mechanical action) alterations in the component chemistry and distribution occur with severe impact in material performance and appearance (Real, et al., 2003).

At the beginning of the 20<sup>th</sup> century the Rheinisch-Westfälische-Sprengstoff AG (RWS) then Dynamit AG (DAG) company in Troisdorf is an early example of the plastics industry and numerous new developments took place there<sup>1</sup>. In 1925 Troisdorf was the development center of IG Farben (a German chemical and pharmaceutical agglomerate), where all plastics were optimized in terms of recipe and process technology.

With MIPOLAM as a trademark, the development of a new product family based on polyvinyl chloride began in 1936. In 1954, the world's first MIPOLAM plastic window profile was industrially produced - the Mipolam Elastic windows. From 1968 the multi-chamber hard PVC plastic window profile TROCAL was produced, which is still manufactured today in Troisdorf. (Michel, 2021).

---

<sup>1</sup> <http://www.kunststoff-museum-troisdorf.de/sammlung/geschichte-der-kunststoffe/> (consulted 30.12.2022) and Matthias Dederichs, 100 Jahre Kunststoffe aus Troisdorf (Schriftenreihe des Archivs der Stadt Troisdorf, Nr. 23, Dezember 2008).

Processing of PVC is challenging as the decomposition temperature of the polymer, at approximately 180 °C, is close to its melting point at 160 °C. In order to avoid the degradation of the polymer during processing, it is required to lower the softening point either by altering the main polymer (e.g copolymerisation) or by the addition of plasticizers. The plasticizer group of phthalates was first used in the 1920s, and organophosphates such as triphenyl phosphate (TPP) and tricresyl phosphate (TKP) were introduced in 1929. The polymer modification was either chlorination of polyethylene (CM), chlorination of polyvinyl chloride (CPVC) or by copolymerization with other monomers such as e.g. vinyl acetate or acrylic esters.



Figure 1: The first Mipolan® Elastic PVC window 1954 (Photo credit MUSIT, Photo: Rainer Hardtke Reproduced with permission). Excerpt from the title page of the company publication "Mipolan® Elastic®-Profile Konstruktionen" from 1959.

## Results and discussion

Micro samples collected from dated PVC windows part of the MUSIT archive and collection were characterised with FTIR<sup>2</sup> and PyGCMS<sup>3</sup>. The results are summarised in Table 1.

Table 1: Results.

#	Product	Date	Description	Polymer/ Copolymer/	Plasticizer	Other
627/1	Mipolan Elastic	1954	Window bead /Grey	PVC/CM(?)	Bis-n-octylphthalate Bis-ethylbutylphthalate Hexyl, 2-ethylbutyl phthalate Bis-hexylphthalate Bis-ethylhexylphthalate (minor)	Kaolin SiO <sub>2</sub> , phenol
627/2	Mipolan Elastic	1954	Wing/ Brown	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate Bis-ethylbutylphthalate Bis-hexylphthalate Hexyl, 2-ethylbutyl phthalate	Kaolin SiO <sub>2</sub> , phenol
627/3	Mipolan Elastic	1954	Frame/ Grey	PVC/CM(?)	Bis-n-octylphthalate, Bis-ethylhexylphthalate Bis-ethylbutylphthalate Hexyl, 2-ethylbutyl phthalate Bis-hexylphthalate 2-Ethylhexyl, isohexyl phthalate	Kaolin SiO <sub>2</sub> , phenol

<sup>2</sup> Thermo Nicolet 4700FT-IR Spectrometer equipped with a Goldengate ATR unit. Spectral range of 4000-500 cm<sup>-1</sup> spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup> a total of 64 scans was collected. The data was processed using Software OMNIC 8 (Thermo Fisher Scientific).

<sup>3</sup> The instrumentation consists of a micro-furnace Multishot EGA/Py 3030D (Frontier Lab) coupled to a gas chromatograph Trace TM GC Ultra equipped with an Ultra ALLOY® Capillary Column (stationary phase xxx film thickness of 0.25 µm, 0.25 mm i.d. x 30 m length Frontier Lab). The GC was coupled to a ISQ 7000 mass spectrometer (Thermo Scientific).

655/1	Mipolan Elastic	1954	Window bead/Red	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate Bis-n-octylphthalate	CaCO <sub>3</sub> phenol
655/2	Mipolan Elastic	1954	Frame/Grey	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate Bis-n-octylphthalate	Kaolin SiO <sub>2</sub> , phenol
626/1	Mipolan Elastic	1956	Wing/Anthracite	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate	CaCO <sub>3</sub>
651/1	Mipolan Elastic	1969	Wing Anthracite	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate	CaCO <sub>3</sub>
656/1	Mipolan Elastic	1969	Window profile/White	PVC/CM(?)	Bis-ethylhexylphthalate	CaCO <sub>3</sub>
621/1	Trocacal 100	1968	Wing/White	PVC/PVAc	Triphenylphosphate (minor)	ester waxes
621/2	Trocacal 100	1968	Window beads/White	PVC/PVAc	Triphenylphosphate (minor)	ester waxes

It could be observed that PyGCMS, combined with  $\mu$ FTIR, allows not only the identification of the main polymer and copolymers, as well as additives such as plasticizers, stabilizers, pigments and fillers in a single microsample. These first results show changes in the formulation of the polymer, plasticizers and fillers throughout the samples analysed suggesting different strategies for polymer softening point lowering through the history of the PVC windows production in Troisdorf and encourage further research into the impact on long term stability. By comparing the analytical results with that of pure references or published data, it was confirmed that Trocacal 100 contained a vinyl acetate vinyl chloride copolymer P(VA-VC). All Mipolan Elastic samples had a C10-C17 alkene signal which is suggestive of a chlorinated polyethylene, however this needs to be supported by comparative analysis of well characterised reference samples. No evidence of CPVC or acrylic copolymers was detected in any of the samples analysed. Further work on well characterised and aged references and archival sources is required to support the findings and is in planning phase.

## Conclusions

These first steps into the chemical profiling of the historical PVC in built heritage characterising a selected number of samples of the windows or window fragments now part of the MUSIT collection shows that in the early years of manufacture formulation changed, in particular in what the plasticizers and fillers in concerned. Future work includes the research of the archival documentation into TROCACAL and MIPOLAM and continued chemical characterisation of well documented and dated samples. The planned multidisciplinary project which includes the fields of conservation, analytical and archival source research, aims to better understand and preserve a crucial part our built heritage and industrial history by identifying more vulnerable formulations and devise targeted conservation strategies.

## References

- Waentig, F., 2008. *Plastics in Art. A study from a Conservation point of view*. Petersberg: Michael Imhof Verlag.
- Museum für Stadt und Industrie Troisdorf (MUSIT), 2020. *Geschichten einer Stadt*. Troisdorf: MUSIT.
- Royaux, A., Apchain, E., Fabre-Francke, I., Balcar, N., Barabant, G., Bollard, C., Lavedrine, B., Fichet O. and Cantin, S., 2020. Conservation of plasticized PVC artifacts in museums: Influence of wrapping materials. *Journal of Cultural Heritage*, 46, pp. 131-139.
- Shashoua, Y., 2003. Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanisms of plasticized poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 81, pp. 29-36.
- Real, L.P., Rocha A.P. and Gardette J.L., 2003. Artificial accelerates weathering of poly (vinyl chloride) for outdoor applications: the evolution of the mechanical and molecular properties. *Polymer Degradation and Stability*, 82, pp. 235-243.
- Michel, R., 2021. *Frühe PVC-Fenster als integraler Teil von «jungen» Kulturdenkmalen am Beispiel der Modelle Mipolam®Elastic und der ersten TROCACAL®100. Versuch einer Typisierung und Vorschläge zu deren Konservierung beziehungsweise Restaurierung*. Master. Cologne Institute for Conservation Sciences, Cologne University for Applied Sciences TH Köln.

# Posterbeiträge

# GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF MESOPOTAMIAN SEALS BY P-XRF, P-RAMAN AND P-LIBS: A COMPARATIVE STUDY

Alice C.S. Knaf<sup>1,2</sup>, Grace MacDonald<sup>2</sup>, Elizabeth Knott<sup>3</sup>, Richard R. Hark<sup>2</sup> and Agnete W. Lassen<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Curt-Engelhorn-Center for Archaeometry, Mannheim, Germany, [alice.knaf@ceza.de](mailto:alice.knaf@ceza.de)

<sup>2</sup>Institute for the Preservation of Cultural Heritage, Yale University, West Haven, USA

<sup>3</sup>Yale Babylonian Collection, Yale University, New Haven, USA

The name Mesopotamia derives from the Greek words *méso potamói*, which means "between the rivers", and points towards the land that lies between the Euphrates and Tigris rivers in what is today Iraq, and parts of Syria and Turkey. Evidence for stamp seals predate the development of the first written scripts (ca. 3500 BC); cylinder seals appear to have been invented around the time of writing. As small, typically personal objects, both stamp and cylinder seals were used by men and women of different societal strata throughout Mesopotamian history, including the Sasanian period (224–651 AD), and echoes of such practices can be found in the modern world. By pressing the seal into damp clay, an impression of its imagery (and text) could be created. Because engravings on seals can often be distinguished from one another, impressions of seals are thought to function much like a modern signature: they could be used to denote property, secure transactions, and authentic legal proceedings. The materials used to make seals are diverse, ranging from various monomineralic and polymineralic rock types to semi-precious rocks, as well as shell, metal, glass, and faience. What is very interesting from a geologist's point of view is the exotic nature of many of these materials: the level of the land that spans from the Iraqi border with Turkey in the north all the way to the Persian Gulf in the south changes only about 30 feet and is awesomely flat. No large quantities of rocks, minerals, or metals come from this region. As a consequence, many materials had to be imported from afar. The Yale Babylonian Collection (YBC) hosts around 4000 stamp and cylinder seals of which 248 examples, representative of the YBC assemblage, were selected for a technical comparative study at Yale's Institute for the Preservation of Cultural Heritage (IPCH). The aim of the study was threefold: i) to explore the best approaches for material characterization and identification by applying relatively low-cost, portable, widely accessible, and easy to operate, non- or micro-invasive analytical techniques, ii) to create an open-access database that serves as a reference for seal material identification including data from the YBC and the Yale Peabody Museum of Natural History Mineralogical and Petrological Collections (PMNH), and iii) to compile a manual to help other institutions study their collections of seals. This paper compares the advantages and limitations of the analytical approaches related to material properties (corresponding to objective i).

X-ray fluorescence (XRF) analysis was carried out using a TRACER™ 5g handheld XRF elemental analyzer. For quantitative analysis the comprehensive GeoExploration Oxide3 calibration method was used which detects elements ranging from Mg – U, including trace and major concentrations. Elements with lighter atomic masses than Al/Mg which are important building blocks of minerals are only detectable in high vacuum. The gained quantitative data is reliable for any oxides, but is only capable of semi-quantitative analyses of carbonates and silicate rocks. On top of that, most of the trace elements (TE) fall below the LOD. In principle, XRF is ideal for determining material by exclusion, especially if used to test hypotheses based on visual inspection. Still, the (semi-)quantitative data is useful for discriminating between various lithic/mineral groups, such as oxides vs. carbonates vs. silicates. It is recommended to create bivariate or ternary scatter diagrams plotting oxides, elements, or elemental ratios against each other. Vibrational analysis was performed with a handheld Bruker Bravo Raman equipped with duo laser excitation (480 nm and 852 nm) which allows for the analysis of a wide range of materials. However, very dark materials absorb IR laser

light, and often do not give good spectra due to a bad signal-to-noise ratio. High reflectance surfaces reflect the laser beam back to the detector which also leads to a bad noise to signal ratio. Increased integration time will reduce the noise and the resulting spectrum is much smoother. If possible, increasing the power of the laser will increase the intensity of peaks but choosing a too high power (e.g., > 10mW) might damage the seal. The Bravo uses diode lasers that cannot be modified and always run at 100%. Most importantly, the Bruker Bravo spectra only show the Raman shift from 300 to 3200  $\text{cm}^{-1}$  Raman shift, but many minerals and rocks have significant peaks below 300  $\text{cm}^{-1}$ . Ideally, the Raman spectrum starts around 150  $\text{cm}^{-1}$ . Our experience shows that it is very difficult to match unknown spectra from cultural heritage objects to a reference database and might only be successful in 25% of the cases. It might be beneficial to restrict the range over the search to the most significant peaks. Therefore, the creation of a personal database with identified spectra of analyzed objects, along with the investigation of relevant literature may be required. If the phases in spectra are successfully identified they should be shared with the community, i.e., by adding the spectra to the IRUG database, which is constantly updated. Before analysis, seals were visually inspected using hand lenses, a Dino Lite digital microscope, and a magnet. A description of physical material properties, such as luster, color (using a Munsell Color Chart to objectively describe color), degree of transparency, relative Mohs' hardness, and pattern of fracture/cleavage, and magnetism, already allowed for some cases the unambiguous identification of the material. It is never a single physical property that leads to the identification of a mineral, but the combination of two or more. While some minerals have particularly distinctive colors that have good diagnostic properties, many do not, and for many the color is simply unreliable. Color deviations are primarily due to different proportions of TE within the mineral. For example, the differing colors of quartz (qtz) varieties are caused by TE, i.e., citrine (yellow) and amethyst (purple) contain ferric iron ( $\text{Fe}^{3+}$ ), rose qtz (pink) contains manganese (Mn); and common milky qtz, contains fluid inclusion. XRF and Raman are equally good in detecting qtz, as both give a clear spectrum. Although TE can be detected, spectra are not discriminant, pointing towards specific qtz specimens. Macro- and microcrystalline qtz varieties are recognizable from other minerals by the way they fracture. Conchoidal fractures in qtz depict a shell imprint, and are typical for how glass breaks, opposed to irregular or rhombic fractures which are indicative of calcite (cal). Agate is easily identified by its banded layers in various colors. However, vein cal or travertine can be banded as well and can have a similar appearance. Translucent, transparent and colorless rock crystal and cal are easily confused. Fractures can aid in distinguishing between the two minerals. Carnelian, with its orange-reddish color, can be easily mistaken for minerals that might feature an orange-reddish color, such as jasper. However, the orange color in combination with conchoidal fractures and/or a vitreous/resinous luster, as well as a translucency (jasper is always opaque) makes it distinguishable from other minerals. Carbonates (cb) have various appearances and colors. Fossils or remnants of fossils are a good indication for cb. Fossils are irregular structures, as organisms tend to create wrinkles, curves, and other non-uniform structures. Frequently fossils are not easily recognizable, due to the matrix of the rock, and as they often range in sizes < 1 mm. Therefore, it is recommended to use a hand lens and carefully tap some water on the seal, as < mm sized fossils are better visible on a wet rock surface. There are many limestones (ls) consisting of microfossils, barely containing fossils, or where fossils are completely absent. In this case, pXRF and pRaman are very helpful. If a ls does not contain any fossils and is very fine-grained (mudstone), fractures are smooth, radially diverging from a single point impact location. If fine-grained ls contain < 10% micro-fossils (wackestone), the fracture will start to be less smooth and more irregular. If a seal is made from Mollusca, such as a bivalve or gastropod (cal or aragonite, arg), often growth structures are visible, such as lamellae and spiral pattern around columella. Marble is a rock generated by metamorphism of sedimentary cb rocks, most commonly ls or dolomite. Metamorphism causes variable recrystallization of the original cb mineral grains generating an interlocking mosaic of cb crystals. This process increases the average grain size, which gives marble its sugary texture. Marble can be whitish if it is a pure cb rock that underwent metamorphism.

Impure cb protoliths that contain variable amounts of qtz sand grains and/or shaly material may have, in addition to cal and dolomite, other minerals present (e.g., qtz, diopside, tremolite, talc, phlogopite, wollastonite, calcic plagioclase, vesuvianite, forsterite and grossular-andradite) which add color ranging from brownish to pinkish. Gray coloration, often uneven and streaked, in otherwise pure marbles is produced by minute specks of graphite or other minerals. Portable XRF and pRaman are equally good at detecting cb. However, XRF does not detect carbon or oxygen, therefore it is crucial to already have a suspicion that the seal is made of some type of cb; or to rule out another mineral over cal/dolomite/siderite. Here pXRF serves as a confirmation. XRF is not able to distinguish between cal and arg, as both are  $\text{CaCO}_3$ . Raman is capable of distinguishing between various types of cb, even cal vs. arg. One need to be aware that  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  will create a similar peak pattern in Raman spectra. Iron oxides and -hydroxides, such as hematite (hem,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite (mag,  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ), limonite (lim,  $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) and goethite (gt,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) are recognizable by their relative heavy weight compared to their size, often (sub-) metallic luster, and the fact that they can be magnetic. Distinguishing between them is however difficult. Mag is a naturally strong magnet. Hem is in general not magnetic but can contain small amounts of mag or magnetism can occur upon heating. Lim attains magnetic properties when heated, and gt can be weakly magnetic. Hem is a component of rust, but mag is not. Mag is black in color, as can be gt and lm, and hem, which range from a reddish to an iridescent-metallic surface color. Qualitative XRF analysis cannot distinguish between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . However quantitative pXRF analyses can be helpful, as the iron ores contain various amounts of Fe, e.g., mt (~ 72 wt.%) contains comparatively more Fe than hem (~ 70 wt.%), gt (~ 63 wt.%), and lm (~ 52 wt.%). Portable Raman spectroscopy is capable of distinguishing between the four minerals, as they feature different molecular structures. Ultra-mafic and mafic igneous rocks are, in principle, dark in color, as they are mainly composed of mafic minerals, such as pyroxenes, amphiboles, and biotite (also light-colored anorthite). The main elements present are Si, (Al), Fe, Mg, Ca. This is in contrast to intermediate or acidic rocks which are generally lighter in color. Portable Raman is less helpful in identifying the make-up of mafic/ultra-mafic rocks. Resulting spectra will reflect multiple mineral phases and assigning individual peaks to individual mineral phases is challenging. Additionally, dark materials are emitting a poor Raman signal and often analysis fails.

Overall, pXRF and pRaman generated data can be interpreted in a straightforward way if the seal is made of a single mineral phase. However, if a seal is made of a polymineralic rock, the evaluation of the spectra and quant data is complex. If the rock is fine grained, i.e., mineral grains are smaller than the beam size, the resulting spectra will display multiple phases. In a coarse-grained rock, it is possible to target individual minerals to gain distinct spectra. In comparison to the non-destructive pXRF and pRaman techniques, minimally invasive pLIBS (SciAps Z-300) offers lower LODs which allow for (increased precision) analyses of TE. For provenance studies, TE but especially the REE are imperative. Another advantage of pLIBS is the generated spatial geochemical information along a depth profile, as each pulse will result in a single spectrum. XRF and Raman generally characterize the (sub-) surface which might be altered by anthropogenic processes, chemical weathering, or features precipitated secondary phases (e.g., salts or carbonate coating). Our study has demonstrated that none of these techniques stands above the other when identifying the seal material, as the successful application strongly depends on the chemical and physical properties of the material.

# IDENTIFICATION OF CORROSION PHENOMENA ON ROMAN IRON FINDS FROM THE BATTLEFIELD OF KALKRIESE OSNABRÜCK

Jule Materlik<sup>1</sup> and Alexandra Jeberien<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Masterstudent Conservation and Restoration of archaeological and historical heritage, University of Applied Sciences Berlin (HTW), Jule.Materlik@Student.HTW-Berlin.de

<sup>2</sup>Professor, Conservation and Restoration programme, University of Applied Sciences Berlin (HTW), alexandra.jeberien@htw-berlin.de



Figure 1: Roman Pilum found in Kalkriese before treatment showing bulky concretions and after restoration.

©J.Materlik.

Corrosion of iron artefacts in buried conditions is influenced by various parameters. Changes of burial conditions results in the formation of different corrosion products and effect physical appearance. Although iron corrosion products differ in composition there are similarities like pitting, chloride induced Akaganeit crystals, as well as warping and loss of original substance. The most voluminous concretions consist of iron ions chemically combined with surrounding sediment. Similar corrosion has been noticed among the archaeological roman iron finds from the battlefield of Kalkriese Lower Saxony, Germany. These objects show a corrosion phenomenon with concretions of up to 5cm in thickness covering the entire surface of the object (see Figure 1). In general concretions on iron artefacts from other sites form in an uneven, bulky way with different densities. However the concretions found on the Kalkriese objects show altering layers: first the easily removable sand-like textured layers alternating with the second type of almost fossilized-like sedimented layers that are difficult to be removed. These two kind of layers can alternate multiple times and therefore form a relatively even surface with a shell-like function. Underneath the concretions there is a mostly well preserved magnetite layer, while the metallic core is almost entirely oxidized (see Figure 1).

The project presented here aims to record similar cases of corrosion from other locations in Germany. The project also includes analyses of the ground and soil of Kalkriese with perspective to corrosion aggressiveness and elemental composition. Mainly analyses of objects corrosion layers will be carried out to correlate corrosion to the soil components. Finally the results of soil and corrosion product analyses will be compared to natural geological conditions in selected grounds in order to identify corrosion formation parameters. In addition a corrosion simulation experiment will be carried out under controlled lab. conditions. By introducing all identified parameters the simulation aims to visualize the early stages of the development of concretion layers on the Kalkriese objects (see Figure 2).



Figure 2: View inside the layers. ©R.Kuiter.

The topic's significance is based on its interdisciplinary character and increased importance of conservation and restoration in scientific approaches. The project aims to facilitate interdisciplinary approaches among conservation/restoration, material sciences, archaeology and soil science, which are represented by the University of Applied Sciences (HTW Berlin), the Museum and Parc Kalkriese Varusschlacht im Osnabrücker Land gGmbH, the Fraunhofer Institute for Integrated Circuits IIS, the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung and the Deutsches Bergbau-Museum Bochum.

## References

- Scott, D.A. and Eggert, G., 2009. *Iron and Steel in Art. Corrosion, Colorants, Conservation*. London: Archetype Publications.
- Selwyn, L., 2004. *Metals and Corrosion*. A handbook for the Conservation Professional. Ottawa: Canadian Conservation Institute.
- Gerwin, W., 1999. *Untersuchungen zum Einfluß von Bodenmilieu und anthropogenen Bodenveränderungen auf die Gefährdung unterirdischer archäologischer Eisenfundstücke durch Korrosionserscheinungen*. Trierer Geographische Studien, 21. Trier: Geographische Gesellschaft Trier.

# EXPLAINING WHITE/GREY IRON AGE CORAL DECORATIONS – EXPERIMENTAL STUDIES ON CORALLIUM RUBRUM

Klaus Bente<sup>1,2</sup>, Christoph Berthold<sup>1</sup>, Teobald Kupka<sup>3</sup>, Tobias Beirau<sup>4</sup>, Roman Wrzalik<sup>5</sup>, Richard Wirth<sup>6</sup>, Anja Schreiber<sup>6</sup>, Hieronymus Hölzig<sup>7</sup>, Simon Keilholz<sup>8</sup>, Amanda Günther<sup>9</sup>, Axel Gerdes<sup>10</sup> and Andreas König<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Competence Center Archaeometry-Baden-Wuerttemberg (CCA-BW), University Tübingen, [christoph.berthold@uni-tuebingen.de](mailto:christoph.berthold@uni-tuebingen.de)

<sup>2</sup>Institute for Mineralogy, Crystallography and Material Science, University Leipzig, [bente46@gmx.de](mailto:bente46@gmx.de)

<sup>3</sup>University Opole, [teobaldk@gmail.com](mailto:teobaldk@gmail.com)

<sup>4</sup>University Halle, [tobias.beirau@uni-halle.de](mailto:tobias.beirau@uni-halle.de)

<sup>5</sup>University Silesia, Poland, [roman.wrzaik@us.edu.pl](mailto:roman.wrzaik@us.edu.pl)

<sup>6</sup>GFZ, Potsdam, [wirth@gfz-potsdam.de](mailto:wirth@gfz-potsdam.de)

<sup>7</sup>University Leipzig, [Hieronymus.H@gmx.de](mailto:Hieronymus.H@gmx.de),

<sup>8</sup>[andreas.koenig@medizin-unileipzig.de](mailto:andreas.koenig@medizin-unileipzig.de), [simon.keilholz@uni-leipzig.de](mailto:simon.keilholz@uni-leipzig.de),

<sup>9</sup>LMU München, [guenther@min.uni-muenchen.de](mailto:guenther@min.uni-muenchen.de),

<sup>10</sup>University Frankfurt, [gerdes@em.uni-frankfurt.de](mailto:gerdes@em.uni-frankfurt.de)

## Introduction

The attribution of healing and protective function of *corallium rubrum* is related to Greek mythology and used in different cultures. For its ornamental use in the Iron Age in Central Europe, red coral availability was realized by trade routes from the Mediterranean Sea. In order to achieve correct material identification, experimental studies of the color, biomineral stability and microstructures of corals are carried out. Starting from original red corals and red late medieval coral beads, white and grey coral beads of Przeworsk, Hallstatt and Latène culture are studied by  $\mu$ XCT, TEM, XRD, Raman spectroscopy, optical microscopy and isotope analyses.

## Coral artifacts

The studied coral artifacts (Figure 1) of Latène Age of Central Germany (Gräfenhainichen, Hänichen, Kleinkorbetha), Przeworsk Culture (Leimbach) are grey. Those of Latène Age of Southern Germany (Langenau) and Hallstatt Period of Austria (Dürrenberg) are white/grey but coral decoration of the late medieval (Hanseatic period) (Greifswald, Lübeck) are red identical with original *corallium rubrum*.

Original corals and red coral beads from Greifswald and Lübeck as well as white coral beads from Langenau and Dürrenberg, contain high Mg-calcite ( $\text{HMC} = \text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  with  $0.08 < x < 0.11$ ) shown by XRD, mesocrystals by TEM and polyenes by Raman spectra (Figure 2 left) (Bente, et al., 2022).

The coral beads from Central Germany are polyene free and show approximately Mg free calcite, carbon coating (Figure 2 right) and goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) from the corrosion of the iron corpus.

## Provenance of the corals

The *corallium rubrum* and the artifacts analyzed are geologically recent determined by Sr isotope data ( $3000 < \text{Sr ppm} < 6000$  and  $^{87}/^{86}\text{Sr} = 0.70920$ ) and show modern marine water conditions with  $16.21 < ^{11}\text{B} \text{‰} < 19.78$  and  $20.00 < \text{B ppm} < 35.00$ . Recent, red and white coral beads with polyenes show  $\delta^{13}\text{C} \leq 0$ ,  $\delta^{11}\text{B} > 0 \text{‰}$ , while white artifacts without HMC and no polyenes show  $\delta^{13}\text{C} < 0 \text{‰}$ ,  $\delta^{11}\text{B} > 0 \text{‰}$ . The thermal decay of polyenes in air lead to a shift of the C-isotopy to lower values. Fossil corals are excluded as raw materials for all of the analyzed beads because of their  $^{18}\text{O} < 0 \text{‰}$  and  $\delta^{11}\text{B} < 0 \text{‰}$  und  $\delta^{13}\text{C} > 0.0 \text{‰}$ .



Figure 1: Above: Artifacts from Leimbach (Przeworsk), Kleinkorbetha, Hänichen, Gräfenhainichen (Latène Age) (iron corpus, grey/white beads) Central Germany (Funds: LA Weimar, LA Halle, NKM Leipzig, KM Bitterfeld); Below: Artifacts from Langenau (Latène Age) (bronze, gold, coral), Southern Germany; Dürrenberg<sup>1</sup> (bronze corpus, coral) (Latène Age), Dürrenberg<sup>2</sup> (coral, amber) (Hallstatt Age), Austria, Greifswald, Lübeck (corallium rubrum), (Hanse Age), Northern Germany (Funds: Staatl. Museum Stuttgart, Keltenmuseum Hallein, LA Schwerin, Archäologie & Denkmalpflege Lübeck).

## Material properties

*Corallium rubrum* is a biomineral composite containing HMC-mesocrystals, proteins and polyenes (Figure 2, left). Assuming firing events in air, it must be pointed out that polyenes are transformed to carotenoids at  $\sim 195^\circ\text{C}$  (Figure 2 center) and decompose at  $T > 220^\circ\text{C}$  producing amorphous carbon at higher temperatures (Figure 3 left).

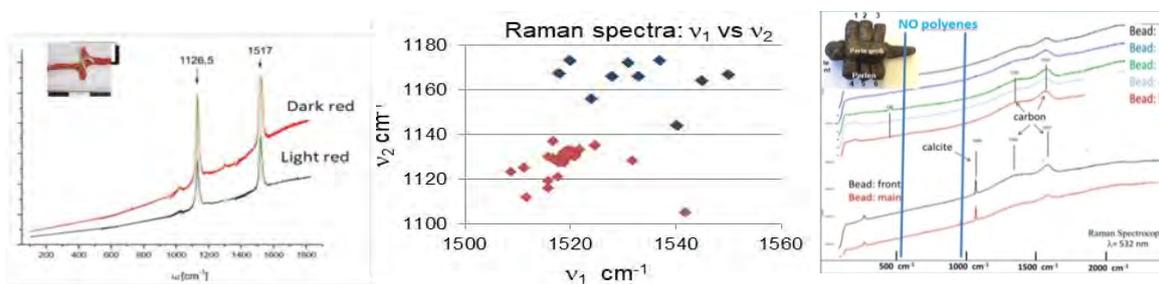


Figure 2 left: Raman spectra spectra of red corallium rubrum, with typical Raman bands at  $\sim 1130\text{ cm}^{-1}$  ( $v_2$ ) and  $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$  ( $v_1$ ); Figure 2 center: Raman spectra  $v_2$  vs.  $v_1$  red dots: corallium rubrum, red part in corallium elatius, white beads from South Germany and Austria, corallium rubrum treated by humic acid; black dots: carotenoids in annealed corallium rubrum at  $190 < T < 220^\circ\text{C}$  and white parts of corallium elatius with  $v_2 \sim 1150 - 1580\text{ cm}^{-1}$ ; Figure 2 right: Raman spectra from beads of Central Germany Leimbach fibula: no polyenes & no carotenoids, but carbon bands probably from soot on the surface or from transformed organics of corallium rubrum at  $T \gg 220^\circ\text{C}$ .

## Experimental studies

The grey and white artifact beads are compared with *corallium rubrum* and experimentally treated *corallium rubrum* in acid solutions and at high temperatures in air. High temperature treatments under air lead to color change from red to rose at  $190 < T < 220^\circ\text{C}$  with a change from polyene to carotenoid. At  $T > 220^\circ\text{C}$  (Figure 3, left) a change to grey due to a loss of chromophores is observed as in the artifact beads from Central Germany. From  $600^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$  the typical Raman intensities of amorphous black carbon are present (Figure 2, right). The well known temperature dependent linear increase in the  $d_{104}$ -value up to  $\sim 300^\circ\text{C}$  of HMC is shown in Figure 3 right. From  $\sim 400^\circ\text{C}$  to  $625^\circ\text{C}$  the HMC shows an increased slope of this lattice expansion caused by the loss of the

small Mg-cation in the lattice (Figure 3, right) verified by ex-situ analysis. At  $\sim 625\text{ }^{\circ}\text{C}$  the HMC decomposes as shown by *in situ* XRD (Figure 3 center). Beside MgO the HMC decay at  $T > 625\text{ }^{\circ}\text{C}$  produces CaO reacting with humidity to  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and then with  $\text{CO}_2$  from air to secondary white  $\text{CaCO}_3$  (Figure 3 left), well known as lime cycle and confirmed by *ex situ* XRD data.

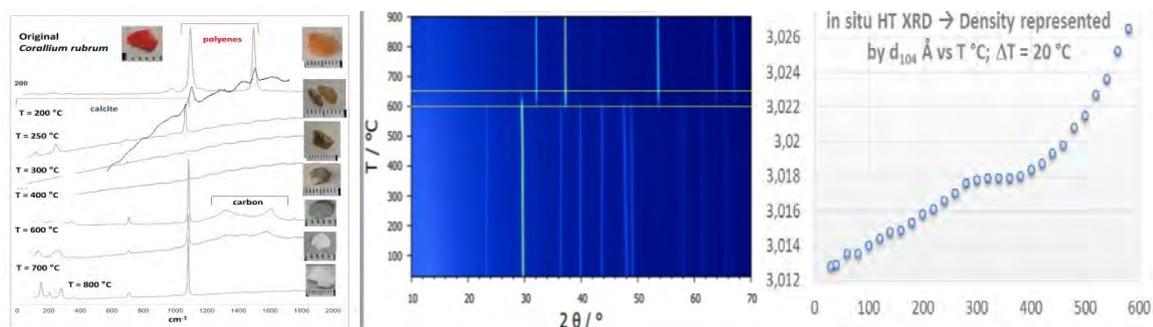


Figure 3 left: Raman spectra of temperature dependent color change of corallium rubrum from red (polyenes) to rose (carotenoids) to grey compact material and to white secondary calcite without pigments; center: *in situ* XRD analysis with HMC decay at  $\sim 625\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; right:  $d_{104}$  (from Figure 3 middle) vs  $T$  representing linear HMC dilatation  $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and from  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  but with increased slope due to additional Mg loss in this temperature range, verified also by *ex situ* analyses.

In humic acid experiments, the color of *corallium rubrum* changes from red (core) to white (rim) without a loss of the polyenes. Implying textural (Figure 4.c) and mesocrystal (Figure 4. a left & right) transition to single crystals (Figure 4 b left), a density decrease probably implying a Mg loss is visible in the rim (yellow) while the core (magenta) remains unaffected (Figure 4b, right).

## Summary

All artifact corals analyzed are geologically recent showing modern day sea water conditions in agreement with *corallium rubrum* of the Mediterranean Sea. Fresh water molluscs, angle skin coral and coral fossils are excluded as raw materials because of isotopic, microstructural and chemical properties. All of the analyzed grey beads from central Germany are polyene free and show low Mg or Mg free calcite. They are suggested to derive from the HMC mesocrystal transition at  $400 < T < \sim 600$  to single crystals together with an increased porosity found in the beads from Leimbach and Gräfenhainichen. In contrast, the beads from (Hänichen, Central Germany) don't show this recrystallization, but show an increase of porosity. Alteration experiments with *corallium rubrum* using humic acid simulating ground deposition show recrystallization phenomena and decreases in Mg content. These experimental results deserve two probable alteration processes for grey coral beads. In contrast to these results, white coral beads from South Germany (Langenau) and Dürrnberg (Austria) showing HMC mesocrystals and polyenes are not yet understood, but they were surely not exposed to  $T > \sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

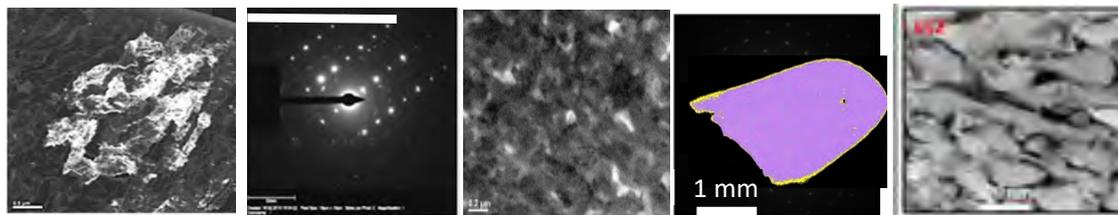


Figure 4.a: left BF TEM: mesocrystal diffracted contrast; right: e-diffraction: elongated peaks.

Figure 4.b: left BF TEM: recrystallized HMC; right: false color imaging (CT) of an altered coral after humic acid reaction.

Figure 4.c: HAADF: re-crystallized rim by humic acid.

# ANALYSE VON GLASFLITTERN AN MITTELDEUTSCHEN DENKMÄLERN UND KUNSTWERKEN

*Annegret Fuhrmann<sup>1</sup>, Christoph Herm<sup>1</sup> und Christoph Franzer<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Hochschule für Bildende Künste Dresden, fuhrmann@hfbk-dresden.de

<sup>2</sup>Institut für Diagnostik und Konservierung an Denkmälern in Sachsen und Sachsen Anhalt eV., Dresden

## Einleitung

Farbige und ungefärbte Glasflitter wurden besonders zur Oberflächengestaltung barocker Raumausstattungen, aber auch als Verzierungstechnik in der Volkskunst verwendet. Die nur wenige Millimeter großen und meist unter 100µm dicken Glasplättchen sind durch ihre stark reflektierenden Oberflächen geeignet, ein Glitzern hervorzurufen, womit zum Beispiel Edelsteine oder auch Feuchtigkeit imitiert werden können. Sie sind in Grottengestaltungen des 18. Jhd. zu finden, so zum Beispiel im ehemaligen Grottensaal des Dresdener Zwingers, im Sibyllenkabinett des Altenburger Schlosses oder auch im Grottensaal des Neuen Palais in Potsdam. Es ist davon auszugehen, dass sie meistens in Streutechnik appliziert wurden.

Im hier vorgestellten Projekt wurden Glasflitterproben von folgenden Objekten aus dem mitteldeutschen Raum untersucht:

- Zwinger Dresden, ehemaliger Grottensaal (Anfang 18. Jh.) (Olbrich, 2015)
- Residenzschloss Dresden, ehemaliges Secret (17. Jh.) (Berger, 2002)
- Schloss Altenburg, Sibyllenkabinett, Grottennische (vor 1735) (Launer, 1995)
- Staatliche Kunstsammlungen Dresden, Volkskunstmuseum (VKM), verschiedene Objekte um 1900

Außerdem standen Glasflitterproben der Materialsammlung des Naturalienkabinetts Waldenburg aus dem 18. Jahrhundert (wahrscheinlich vor 1786) zur Verfügung (Rannefeld, 2021).

Ziel der Untersuchungen war, einen Überblick über die Zusammensetzung der Glasflitter, auch im Hinblick auf ihre Farbigkeit, zu gewinnen. Davon ausgehend sollen Erkenntnisse zur Herstellungstechnik möglich sein.

Als ein erstes Ergebnis zeigte sich, dass trotz einer unter einem Bauwerk liegenden aber dennoch im Bodenkontakt stehenden langjährigen Exposition die Glasflitter der archäologischen Grabungsfunde von Teilen des Grottensaales im Dresdner Zwinger sehr stark korrodiert sind. Somit ist die originale Glasmatrix kaum bestimmbar und daher konnten diese Proben bei der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt werden.

## Methoden

Die am Objekt entnommenen Glasflitter wurden mikroskopisch untersucht und fotografisch dokumentiert. An Querschliffpräparaten der Flitter konnte deren Struktur beobachtet und unter dem Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Sonde (REM-EDX) Messungen zur elementaren Zusammensetzung vorgenommen werden.

Lichtmikroskopie: Leica DM-RME (Auflicht-Dunkelfeld und zusätzlich Seitenlicht) bei Objektivvergrößerungen 2,5...20x. Beleuchtung mit 100 W Halogenlampe, Kamera: Leica DFC 420.

Herstellung der Querschliffe: Einbettung der Proben in Acrylatharz Technovit® 2000LC (Blaulichthärtung); Anschliff und Politur mit „Micromesh“

REM-EDX: REM TESCAN VEGA mit Bruker EDX Detektor Xflash6I30, Auswertungssoftware „Bruker esprit 2.3“, Proben mit Kohlenstoff beschichtet, Messung mit 15kV Anregungsspannung  
Zwei Glasflitterproben wurden handwerklich nachgestellt (Glasmacher Torsten Röttsch, Coswig).

## Ergebnisse

### Lichtmikroskopie

Unter mikroskopischer Betrachtung der Flitter sowie deren Querschliffen konnte die Dicke, Struktur und die Färbung festgestellt werden. Auffällig an vielen Proben sind Einschlüsse (Abbildung 1), Blasen (Abbildung 2) und/oder eine streifige Farbigeit (Abbildung 3).



Abbildung 1: Glasflitter blau mit dunklen Einschlüssen (Waldenburg 5135).



Abbildung 2: Glasflitter grün mit länglichen Luftblasen (Waldenburg 5137).

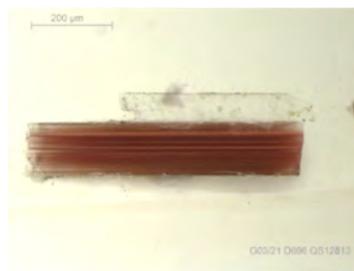


Abbildung 3: Glasflitter rot mit Zonierung (VKM D696), Querschliff.

Die Dicke der Plättchen bewegt sich in einer Spanne von ca 20 bis 150 µm, meistens jedoch unter 100 µm. Um die Annahme zu bestätigen, dass die Flitter durch Ausblasen des Glases hergestellt wurden, wurden zwei Ausblasversuche mit modernen Glasmassen durchgeführt (T. Röttsch). Die erzeugten Flitter haben eine Dicke von circa 50-70 µm und sind somit vergleichbar mit denen der untersuchten Objekte. Die Streifigkeit war besonders bei Rot, Gelb- und Brauntönen zu beobachten. Es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um sogenannte Anlauffarben handelt, die in einem bestimmten Temperaturbereich und Redoxpotential während der Abkühlung der Schmelze entstehen.

### Chemische Zusammensetzung

Unter den Proben aller Objektgruppen sind Gläser mit Bleigehalt zu finden. Besonders hohe Gewichtsanteile an Blei haben mehr als die Hälfte der untersuchten Gläser aus dem Naturalienkabinett in Waldenburg. Auch vier der sechs untersuchten Glasflitterproben aus dem Grottenaal des Dresdner Zwingers enthalten einen hohen Anteil Blei. Blei wirkt schmelzpunktniedrigend und es ist vorstellbar, dass sich bleihaltiges Glasmaterial besser dünnwandig ausblasen lässt. Es konnte allerdings nicht festgestellt werden, dass Glasflitter mit hohem Bleigehalt eine geringere Dicke haben. Außerdem besitzt Bleiglas einen höheren Brechungsindex, der ein verstärktes „Glitzern“ hervorrufen kann.

Die größte Gruppe der untersuchten Gläser sind Kalk-Soda-Gläser. Eine Ausnahme stellen die blauen Glasflitter aus dem Secretraum dar, bei denen es sich um ein Holzaschegglas handelt, und ein blaues Glas aus dem Sibyllenkabinett mit einem hohen Bariumgehalt. Die Proben aus dem Volkskundemuseum unterscheiden sich, bis auf zwei Ausnahmen, durch einen geringeren Magnesiumgehalt von den früheren Gläsern. Das spricht für Alkalizuschläge mineralischen Ursprungs.

Die folgenden Biplots stellen die ermittelte Zusammensetzung der untersuchten Gläser bezüglich des Alkali-, Erdalkali- und des Bleigehaltes dar.

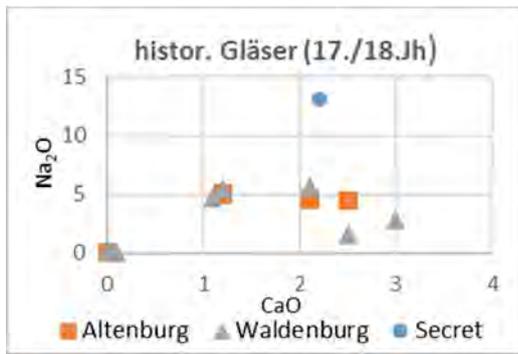


Abbildung 4: Analysedaten historischer Glasflitter.

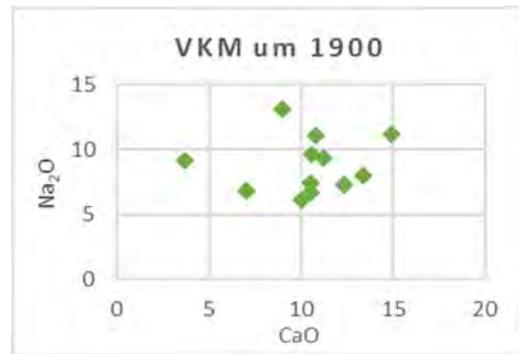


Abbildung 5: Analysedaten Volkskundemuseum.

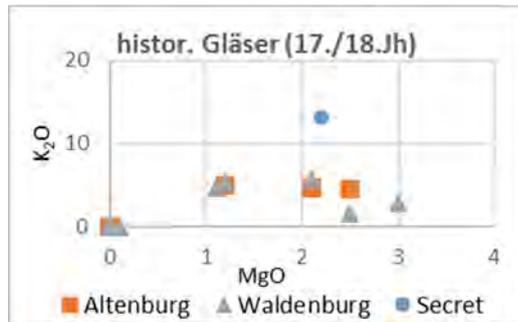


Abbildung 6: Analysedaten historischer Glasflitter.

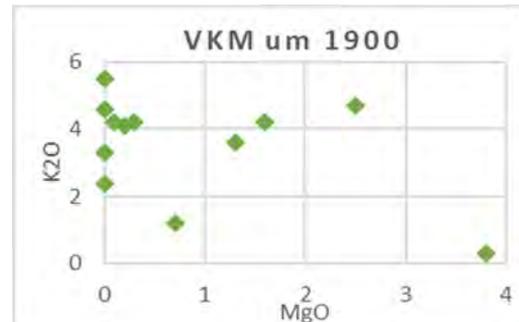


Abbildung 7: Analysedaten Volkskundemuseum.

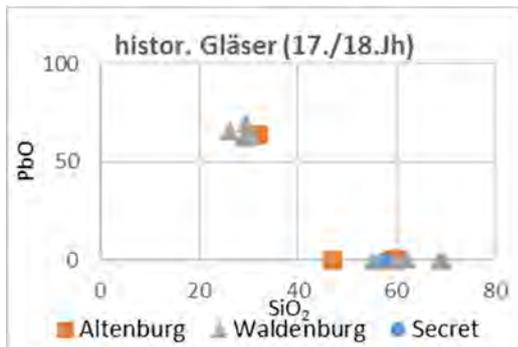


Abbildung 8: Analysedaten historischer Glasflitter.

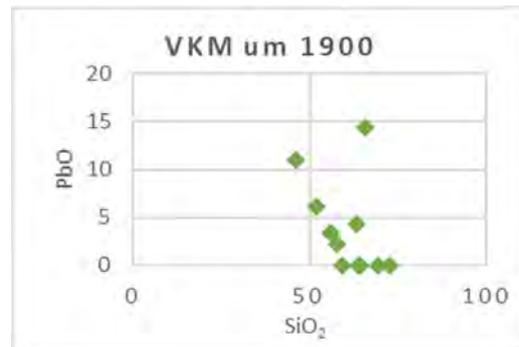


Abbildung 9: Analysedaten Volkskundemuseum.

## Literatur

- Rannefeld, A., 2021. *Mineralogische Analysen farbiger Glasflitter des 18. Jahrhunderts aus der Linckschen Sammlung des Museums Naturienkabinett Waldenburg*. Bachelorarbeit. Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Launer, S., 1995. *Untersuchung der immobilien Raumausstattung des sogenannten Sibyllenkabinettes im Altenburger Schloss*. Diplomarbeit. Hochschule für Bildende Künste Dresden.
- Berger, C., 2002. *Residenzschloss Dresden - Westflügel, 1. OG Stucknische (ehem. Secret): Untersuchung, Dokumentation und Sicherung des Putz-, Stuck-, und Fassungsbestandes aus dem 17. Jahrhundert*. Diplomarbeit. Hochschule für Bildende Künste Dresden.
- Olbrich, H., 2015. Die Grotte im Dresdner Zwinger - Wissenschaftliche Begleitung, Bauforschung. In: Koldewey-Gesellschaft, Hrsg. 2015. *Tagungsband der Koldewey-Gesellschaft, Bericht über die 48. Tagung für Ausgrabungswissenschaft und Bauforschung 2014 in Erfurt*. Dresden: Thelem. S. 262-270.

## Dank

Die Autoren danken den weiteren Projektbeteiligten Ch. Nehr Korn-Stege, G. Heide, U. Stroemsdoerfer, M. Mäder sowie T. Röttsch und A. Kronz für die Bereitstellung von Proben und fachliche Kooperation.

# INTEGRATED APPROACHES TO THE PROVENANCE OF ANCIENT IRON ARTEFACTS FROM THE SOUTHERN LEVANT

Ivan S. Stepanov<sup>1</sup>, Michael Brauns<sup>1</sup>, Uzi Avner<sup>3</sup>, Nicole Lockhoff<sup>1</sup>  
and Adi Eliyahu-Behar<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, 68159, Mannheim, Germany

<sup>2</sup>Dead Sea & Arava Science Center, Eilat, Israel

<sup>3</sup>Institute of Archaeology, Ariel University, Ariel, Israel

<sup>4</sup>The Department of Chemical Sciences, Ariel University, Ariel, Israel

Over the past years, Os isotopy proved to be the most rigorous isotopic approach for determining the sources of archaeological iron. As Os has strongly siderophile behaviour, its isotopic composition ( $^{188}\text{Os}/^{187}\text{Os}$ , abbreviated as Os-IC) is often homogenous within a single deposit, while varying between different deposits and/or different ore-bearing regions. Based on the ore sources from the Southern Levant, we showed that the Os signature is maintained during smelting, remaining stable from the ore to their respective smelting products (furnace slags, blooms and objects) (Brauns, et al., 2020). As the Os-IC is immobile in the corrosion process, the method is also highly suitable for determining the sources of ancient iron artefacts, which pose difficulties to other provenance methods.

As will be shown in the present study, the Os analyses can be considered alongside other provenance methods, such as analyses of slag inclusions in order to contribute to the rigour of the provenance objective. The objects under investigation are four iron/steel mining tools (picks) used for the extraction of copper ores at the Naḥal 'Amram mines. The C14 dating of short-lived organics from an associated context indicates the dating within 3<sup>rd</sup>-4<sup>th</sup> c. AD. The four picks are relatively well preserved and are represented by two types of alloys: quenched steel and P-rich iron, as confirmed by the metallographic investigation.

The provenance of the picks is compared against some local ore sources from the Southern Levant. Several of rich iron deposits are known in the Negev region: e.g., Zavar, Nekarot/Nekarot-Evos and provided the raw materials for the smelting experiments that we carried out in clay bloomery furnaces in 2019-2020. (Brauns, et al., 2020). Although the evidence of ancient exploitation for these deposits is lacking, they still can be regarded as geologically and compositionally similar to the Fe ore deposits from the same region/area that were exploited in the past, but not identified so far. Beyond that, the present study considers: 1) a major regional iron deposit, Warda, bearing traces of intensive past exploitation, is located in the Aljoun Governorate (northwestern Jordan); 2) the Fe ore mineralization associated with Mn and Cu ores in the DLS unit of Feinan, as well as the archaeological wastes originated from the smelting of these ores.

The analyses of major elemental contents of slag inclusions from the picks, followed by conventional statistical processing, indicate separation along the X axis (characterised by the highest variation of 55.5 %) of two clusters (Figure 1). One cluster consists of P-rich picks grouped together with iron slags from Tell Hammeh, located near Warda deposit in the Ajloun (analyses taken from Veldhuijzen, 2005), the other cluster consists of quenched high carbon picks and slags experimentally smelted from Negev ores. This alone suggests at least two different provenances: one located in Western Jordan and the other located in the Negev (Israel) or the southern part of the Southern Levant.

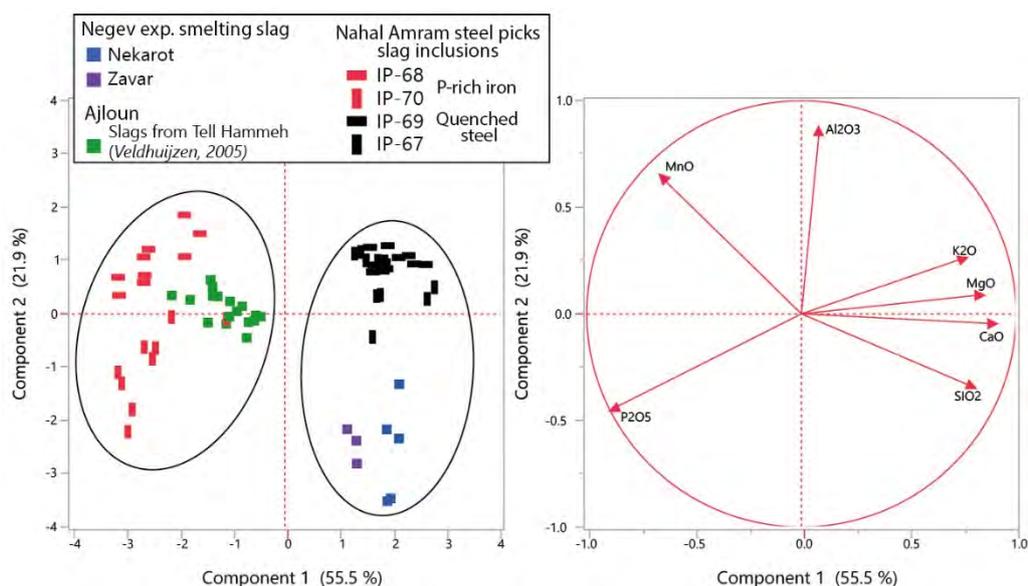


Figure 1: PC graph built on central log normalized contents of major element oxides (Si, Mn, P, Al, K, Ca, Mg) in slag inclusions from four Naḥal ‘Amram picks, experimentally smelted slag (deposits Nekarot and Zavar) and archaeological slag from Ajloun (data from Veldhuijzen, 2005; only iron oxide rich slags were considered). Two ellipses outline two main clusters.

Figure 2 presents the conventional diagram, on which, the Os isotopic ratio  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  is considered against the absolute Os concentration (expressed as ppt). The latter variable is particularly useful for distinguishing between materials characterized by similar Os isotopic signatures.

The two steel picks plot within the field of Negev ores ( $\text{Os-IC} = 1.0\text{-}1.1$ ), with both their Os ratios and concentrations being close to iron experimentally smelted from Zavar deposit (Paran fault). The similar Os-IC is also characteristic of the hematite-rich sandstone from Naḥal ‘Amram ( $\text{Os-IC}=1.2$ ), which can be possibly related to the similar age of Fe mineralization in the central Negev and Naḥal ‘Amram. Although the Naḥal ‘Amram hematite can be ruled out as an ore source smelted for the production of picks due to the significantly higher Os concentration (c. 1300 ppt) of these ores, the overall similarity in the Os-IC composition of Naḥal ‘Amram and Negev ores indirectly indicates that a number of different iron deposits from the south of the Southern Levant share geological and geochronological characteristics. Furthermore, as Os analyses are roughly consistent with the patterns deduced from the comparison of major elemental contents in slag inclusions, it seems likely that deposits located in the Negev, or elsewhere in the southern outskirts of the Southern Levant, were exploited for the production of bloomery iron used in the steel picks. In contrast to quenched picks, the two P-rich mining tools are characterized by two different Os isotopic signatures. The pick IP-70 plots in or near the field of Ajloun ores. However, as only five samples from this major ore source were analysed until now, which revealed a significant variation of Os-IC, it is possible that some ore sample(s) need to be regarded as outliers upon the more extensive programs of analyses.

Either way, the fact that Os-IC of the pick IP-70 is roughly consistent with the signature of Ajloun ores and some corroded iron objects from Feinan (data from Liss, et al., 2020) supports the results of slag inclusion analyses and identifies western Jordan as a likely region for the ores exploited to make iron in the pick IP67.

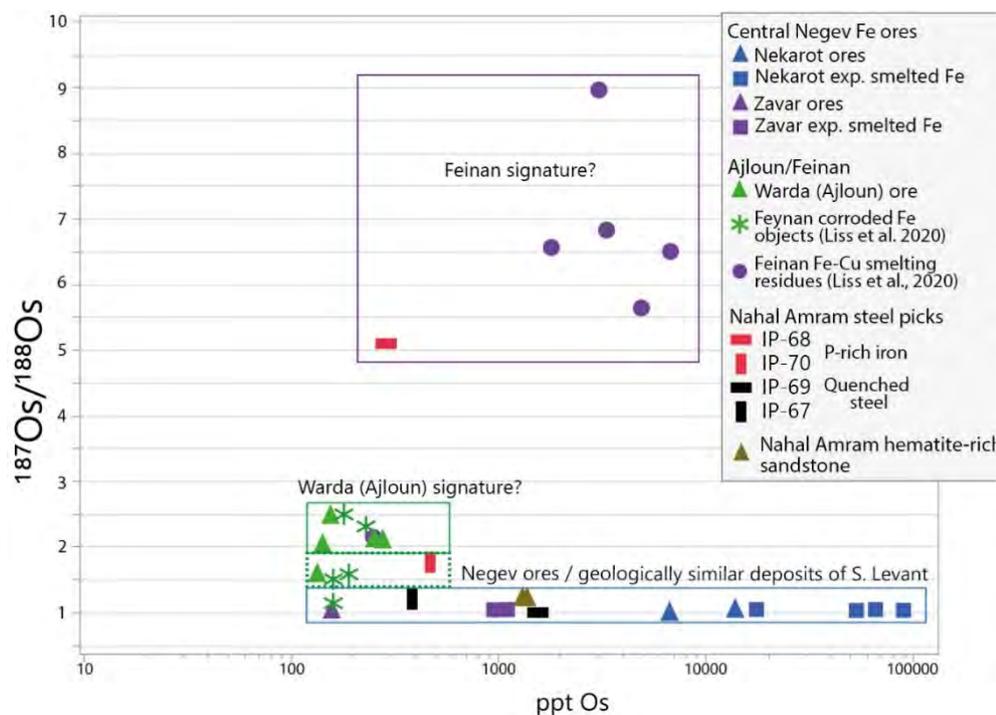


Figure 2: Comparison of the Os-IC ( $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ) and Os concentration (expressed as ppt) between four analysed picks, hematite nodules from the Naḥal ‘Amram, Negev ore deposits and iron experimentally smelted from these ores, Ajloun ores (Brauns, et al., 2020), corroded iron artefacts and Cu-Fe smelting wastes from Feinan (Liss, et al., 2020).

Finally, the pick IP68 reveals a highly radiogenic Os signature of 5.1, which is consistent with Os-IC of Cu-Fe production wastes from Feinan ( $\text{Os-IC} = 6\text{--}9$ ) and is further supported by the elevated P contents of both the iron picks and the Feinan Fe-Cu wastes (Liss, et al., 2020). Yet another indication of the Feinan as a source region is the traces of gold detected in Cu-Fe wastes (4–12 ppm) and the pick (0.1 ppm measured by LA-ICP-MS).

The use of integrated approaches incorporating Os isotopy and other methods such as slag inclusion and metal analyses therefore strongly suggest the local origin of the Naḥal ‘Amram picks to the region of Southern Levant. However, a larger database of Os isotopic and geochemical analyses for various regional ore sources is needed to securely verify the expressed hypotheses and more accurately characterize the provenance of the picks.

## Acknowledgments

This study was funded by the Israel Science Foundation, ISF grant no. 1047/17 to A.E.B (<https://www.isf.org.il/#/>). Postdoc fellowship to I.S was also supported by the ISF funding and Ariel University.

## References

- Brauns, M., Yahalom-Mack, N., Stepanov, I., Sauder, L., Keen, J. and Eliyahu-Behar, A., 2020. Osmium Isotope Analysis as an Innovative Tool for Provenancing Ancient Iron: A Systematic Approach, *Plos One*. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229623>.
- Liss, B., Levy, T.E. and Day, J.M., 2020. Origin of iron production in the Eastern Mediterranean: Osmium isotope and highly siderophile element evidence from Iron Age Jordan. *Journal of Archaeological Science*. 122, S. 105227.
- Veldhuijzen, H. A., 2006. *Early iron production in the Levant: Smelting and smithing at early 1st millennium BC Tell Hammeh, Jordan, and Tel Beth-Shemesh, Israel*. Ph. D. University College London.



# Autorenschaft

Albertus, M.	108	Eß, L. M.	79
Amicone, S.	85	Ferreira, E. S. B.	45, 118
Avner, U.	133	Fiedler, S.	39
Barth-Scalmani, G.	22	Fischer, B.	118
Beirau, T.	127	Franzen, C.	130
Bellendorf, P.	103	Frenken, M.	85
Bente, K.	127	Friedrich, R.	25, 30
Berger, D.	73	Fuchs, M.	42
Berthold, C.	85, 127	Fuchs, R.	45
Bonaduce, I.	53	Fuhrmann, A.	130
Brauns, M.	133	Gassmann, G.	69
Burkhardt, L.	97	Gätjen, J.	100
Cammarosano, M.	45	Gerdes, A.	127
Cornelis, B.	73	Goldenberg, G.	22
Cultraro, M.	66	Greiff, S.	85, 97
Degenhart, G.	22, 79	Gröschner, V.	50, 58
Desai, M.	85	Günther, A.	127
Diesch, A.	90	Hark, R. R.	122
Dietemann, P.	53	Heckert, M.	19
Diethard, W.	94	Heide, G.	50, 55, 58, 115
Döppes, D.	30	Helwing, B.	71
Duce, C.	53	Hennig, C.	55, 58
Eggert, G.	61, 112	Herm, C.	55, 115, 130
Eliyahu-Behar, A.	133	Hessari, M.	71
Enghardt, S.	19	Hoblyn, S.	19

Hofmann, V.	118	Kupka, T.	127
Hofreiter, M.	30	Lassen, A. W.	122
Hölzig, H.	127	Lemasson, Q.	33
Höpfer, B.	42, 76	Liesen, P.	118
Horejs, B.	66	Lindauer, S.	30, 36
Jakobs, D.	100	Lockhoff, N.	66, 133
Janzen, G.	39	Lomax, J.	42
Jeberien, A.	125	Lutz, J.	76
Jenisch, B.	100	MacDonald, G.	122
Keilholz, S.	127	Massy, K.	25
Kielmann, D.	100	Materlik, J.	125
Kleeberg, R.	115	Mecking, O.	94
Klein, S.	69, 82	Michel, R.	118
Knaf, A. C. S.	122	Mrozik, M.	50, 55, 58
Knipper, C.	30	Müller, K.	33
Knopf, T.	42, 76	Müller, R.	82
Knott, E.	122	Neumann, D.	73
Köchl, R.	22	Nezafati, N.	71
König, A.	127	Nickel, K. G.	16
Konstantinidi-Syvridi, E.	66	Nikolentzos, K.	66
Krekel, C.	61	Numrich, M.	66
Kriszt, S.	100	Oettel, L.	79
Kronz, A.	100	Parello, D.	100
Krutter, S.	76	Pernicka, E.	66, 71
Kühn, P.	42, 76	Pichon, L.	33

Ranquet, O.	53	Sproß, M.	39
Rehren, T.	85	Stepanov, I. S.	133
Reiche, I.	33	Stockhammer, P.	25
Reid, J.	82	Tenschert, R.	103
Rosendahl, W.	30	Trebsche, P.	79
Rumo, A.	97	Tropper, P.	22, 79, 108
Schäfer, A.	69	Ungerank, W.	22
Scherer, S.	42, 76	Waentig, F.	118
Schipflinger, F.	79	Wagner, S.	22
Schmidt, C.	36	Walter, D.	94
Schmidt, P.	16	Wehrberger, K.	33
Schmitt, K. E.	36	Weiskopf, K.	22
Scholten, T.	42, 76	Welk, E.	69
Schöne, B. R.	36	Westner, K. J.	69
Schreiber, A.	127	Wilke, D.	90
Schüch, M.	61	Willenbacher, N.	53
Schüler, T.	94	Wirth, K.	85
Schuleri, R.	19	Wirth, R.	127
Schütze, A.	112	Wittke, A.	73
Schwab, R.	85	Wrzalik, R.	127
Schwall, C.	66	Zeindl, G.	22
Spazier, I.	94	Zerobin, B.	22

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