

# Schaufeln, Scherben, Spektrometer

Physikalische Methoden in der archäologischen Forschung

Hans Mommsen

An welchen Stellen einer archäologischen Stätte lohnt es sich zu graben? Lassen sich Druckwerke von Gutenberg an der Druckerschwärze erkennen? Ist die berühmte Himmelscheibe von Nebra echt? Wie alt sind die Figuren von Nazca in Peru? Diese und andere Fragen lassen sich im Rahmen der Archäometrie oder „Archäologischen Naturwissenschaft“ beantworten. Natur- und Geisteswissenschaftler (meist Archäologen) erzielen mit Hilfe physikalischer Methoden neue, objektive Daten, die mit rein geisteswissenschaftlichen Methoden nicht oder nicht so einfach zu erhalten sind.

Im Herbst 2002 erregte eine Pressemeldung über einen Gebeinbehälter aus Stein weltweit großes Aufsehen. Dieses so genannte Ossuar war aus Privatbesitz im Jerusalemer Antikenhandel aufgetaucht und trug die eingeritzte aramäische Inschrift „Jakob, Sohn des Joseph, der Bruder des Jesus“ (Abb. 1). Wegen der Datierung des Ossuars in das erste nachchristliche Jahrhundert könne dies auf die historische Existenz des Apostel Jakob und damit von Jesus hinweisen. Der Steinbehälter war zweifelsfrei alt und echt. Dennoch vermuteten die meisten Experten sofort, dass die Inschrift falsch sein müsse, obwohl sie korrekt geschrieben ist und in die Zeit passt. Doch wie war dies zu beweisen? Naheliegender war es, die Ablagerungsschichten in den Ritzungen der Inschrift zu untersuchen. Im Falle einer Fälschung müssten diese Patinaschichten künstlich angebracht worden sein. Doch was nützt eine Messung ohne die Kenntnis, wie eine solche Patinaschicht aussehen sollte, falls sie sich natürlich gebildet hätte? Was ist überhaupt zu messen, die Zusammensetzung der vorhandenen chemischen Verbindungen oder die der Elemente oder die Isotopenverhältnisse? Oder wie lässt sich sonst die Patinaschicht datieren? Sind diese verschiedenen naturwissenschaftlichen Fragen beantwortet und gezielte Messungen durchgeführt, dann müssen die Messdaten auch richtig interpretiert werden. Erst mit der entsprechenden archäometrischen Erfahrung besteht – wie wir später sehen werden – Hoffnung auf eine korrekte Antwort.

Dieses Beispiel demonstriert bereits die Breite des Arbeitsfeldes Archäometrie, bei der das Wissen ganz verschiedener Fachdisziplinen zusammzutragen ist. Ausgangspunkt aller Untersuchungen ist allerdings immer eine offene Frage aus der Archäologie oder all-



Abb. 1:

Ist dieser Gebeinbehälter aus Kalkstein mit der Inschrift: „Jakob, Sohn des Joseph, der Bruder des Jesus“ ein Beweis

für die historische Existenz von Jesus? (Quelle: Y. Goren, Univ. Tel Aviv)

gemeiner, aus den Geisteswissenschaften, auch wenn sie, wie im Beispiel hier, nur darin besteht, ob eine Inschrift echt ist. Zur Beantwortung kann jede naturwissenschaftliche Methode in Frage kommen. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen, die in Diskussionen mit dem fragenden Geisteswissenschaftler zu klären sind, gilt es zunächst, das Vorgehen und die optimale Verfahrensweise festzulegen. Zum Beispiel, darf eine Probe genommen werden? Wenn ja, wie groß darf sie sein? Oder muss ganz zerstörungsfrei gearbeitet werden? Ist dies überhaupt möglich? Ist die erwartete Messpräzision ausreichend zur Beantwortung der Frage? Letztlich muss entschieden werden, ob das zu erwartende Resultat den Aufwand und die Kosten rechtfertigt.

## Vom Fund bis zur Datierung

Versucht man, die vielen der Archäometrie gestellten Fragen in ein Schema zu bringen, so ergeben sich drei ganz unterschiedliche Haupteinsatzgebiete [1]:

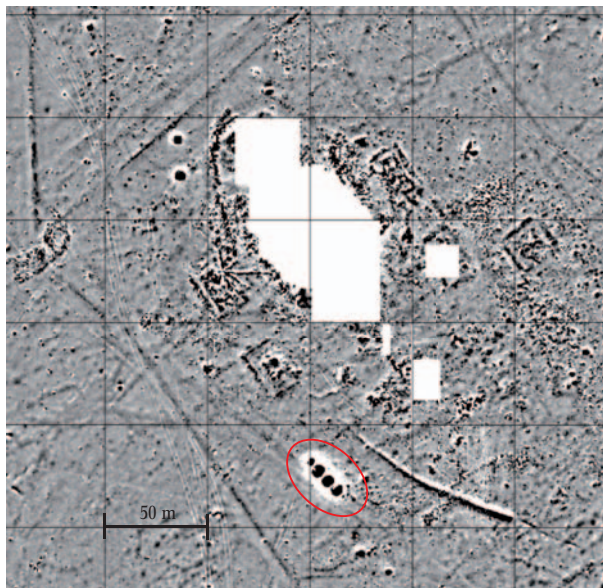
► Die **Prospektion** dient dazu, ohne teure Suchgrabungen im Boden verborgene Spuren alter Kulturen aufzufinden und zu kartieren. Die eingesetzten Methoden stammen häufig aus der angewandten Geophysik wie Geoelektrik, Geomagnetik oder Georadar, aber auch die Auswertung von Luftbildaufnahmen oder Satellitenbildern mit hoher Auflösung können Hinweise

Prof. Dr. Hans Mommsen, Helmholtz-Institut für Strahlen- und Kernphysik, Universität Bonn, Nussallee 14–16, 53115 Bonn

geben. Wichtig bei der Wahl der Methode ist es, dass die physikalische Messgröße in den zu entdeckenden Funden und in dem die Funde umgebenden und verbergenden Boden verschieden ist. Sucht man z. B. Höhlen oder Holz, ist die Dichte ein guter Parameter, die bei der Seismik (Sonar) gemessen wird. Bei erwarteten Feuchtigkeitsunterschieden sind geoelektrische Methoden geeignet, die auf Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit des Bodens ansprechen. Nach unentdeckten Kammern in den Pyramiden hat man mit Messungen der Absorption von Myonen aus der Höhenstrahlung gesucht. Der Phantasie sind hier keine Grenzen gesetzt.

► Bei der **Materialuntersuchung** der archäologischen Funde kommen alle nur möglichen Untersuchungsmethoden zum Einsatz, die fundstückspezifische Parameter zu ermitteln gestatten. Besonders vorteilhaft sind völlig zerstörungsfreie Methoden oder doch solche, die mit möglichst geringen Probenmengen auskommen, wenn man an sehr rare Funde und ihren häufig hohen Sammlerwert denkt. Ein naheliegendes Ziel ist zunächst oft eine simple Identifikation der Materialien. Welche physikalischen Parameter, Elemente, Isotope, Moleküle liegen vor? Diese Kenntnis hilft dann auch bei Restaurierungs- und Konservierungsarbeiten der Funde. Spezielle Untersuchungen können Fragen der Klassifizierung betreffen, die die archäologische typologische und stilistische Klassifizierung verfeinert. Dies kann in manchen Fällen so weit getrieben werden, dass sich die oft wichtige Frage nach dem Herstellungsort eines Fundstückes durch Merkmalsvergleich ermitteln lässt. Auch Fragen nach der Herstellungsweise, die Licht auf den technologischen Stand einer Kultur wirft, sind bearbeitbar. Die genaue Kenntnis der zu einer Zeit verwendeten Materialien und Herstellungsmethoden deckt schließlich Fälschungen auf und erschwert ihre Herstellung, wenn der Fälscher nicht auf dem neuesten archäometrischen Wissensstand ist.

► Die **Datierung**, das wohl zu recht bekannteste Feld der Archäometrie, bildet gewissermaßen das „Rückgrat der archäologischen Forschung“ (M. Wheeler).



**Abb. 2:** Der Graustufenplot (links) ist das Ergebnis der geomagnetischen Prospektion und zeigt das sog. Palastgebiet der Stadt Karakorum in der Mongolei. Das Magnetfeld ist im Bereich von  $-7,5$  bis  $+7,5$  nT in 256 Graustufen von weiß zu schwarz kodiert. Die vier runden, starken Anomalien auf dem Plot (rote Ellipse),

Absolute Datierungen geben ein Kalenderdatum an, was für die vorhistorische Zeit überhaupt nur archäometrisch möglich ist. Dafür muss man die Gesetze der zeitlichen Veränderung der Messgröße kennen. Die wichtigsten dieser absoluten Methoden sind neben der Dendrochronologie (Baumringzählung) die Radiokarbon- ( $^{14}\text{C}$ ) und die Lumineszenzdatierung, die auf den radioaktiven Zerfall zurückgehen. Über die  $^{14}\text{C}$ -Methode, besonders über die heute mögliche Messung dieses seltenen kosmogenen Isotopes ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1/10^{12}$ ) durch die Beschleunigermassenspektroskopie, ist schon häufiger berichtet worden. Deshalb soll hier nur eine neueste Errungenschaft bei den Lumineszenzdatierungen vorgestellt werden. Im Gegensatz zu diesen absoluten Methoden liefern die relativen Datierungsmethoden nur die Information „jünger/älter“ oder müssen erst kalibriert werden, um ein Kalenderdatum zu erhalten.

Die folgenden Beispiele archäometrischer Erfolge aus diesen Einsatzgebieten sind typisch und berühren besonders die Physik. Sie vermitteln recht gut die Breite und Vielfalt der archäometrischen Methoden.

### Spurensuche in Karakorum

Karakorum ist eine der bekanntesten archäologischen Stätten der Mongolei. Nach chinesischen Quellen geht die Gründung dieser Stadt auf Dschingis Khan zurück, der diesen Ort im Jahr 1220 für seine Hauptstadt ausgewählt haben soll. Nach Berichten europäischer Besucher noch im 13. Jahrhundert gab es in Karakorum den prächtigen Palast des Großkhans und in verschiedenen Stadtvierteln unterschiedlicher Volksgruppen eine ganze Reihe von Gebäuden, darunter eine christliche Kirche, zwei Moscheen und zehn „Heidentempel“. Die Lage der ehemaligen Stadt in der Nähe des heutigen Harhorins ist bekannt. Backsteinschutt an der Oberfläche weist auf die Bauweise hin. Im Vorfeld neuer Ausgrabungen sollten durch eine Prospektionsmessung im etwa  $2 \text{ km}^2$  großen, heute weitgehend eingeebneten Stadtareal diejenigen Stellen lokalisiert werden, die neue Ergebnisse erwarten lassen. Wegen der im Vergleich zum gewachsenen Boden erhöhten Konzentrationen von Eisenver-



entpuppten sich bei der Ausgrabung als Brennofenreste (rechts), im Hintergrund sieht man das buddhistische Kloster Erdene Zuu im ehemaligen Stadtgebiet von Karakorum (Quelle: H.-G. Hüttel, Bonner Kommission des Deutschen Archäologischen Institutes).



bindungen im Backstein, der deshalb hohe Suszeptibilitätswerte hat, fiel die Wahl auf die Geomagnetik. Stark magnetisierbare, im Boden verborgene Körper führen zu lokalen Störungen des erdmagnetischen Feldes, die sich in einem Graustufenplot der magnetischen Induktionswerte als Anomalien abzeichnen.

Bei einer magnetischen Induktion von 58000 nT in der Gegend von Karakorum sind Änderungen von wenigen Nanotesla ortsabhängig zu messen. Wegen der viel stärkeren zeitlichen Schwankungen des Erdfeldes durch die Einstrahlung von der Sonne ist eine Differenzmessung mit einem bodennahen und einem zweiten Messkopf nötig. Beide Messsonden sind auf einem eisenfreien Wagen vertikal übereinander montiert, der, mit einem Wegaufnehmer versehen, entlang vorgegebener Bahnen über das Messfeld bewegt wird. Abb. 2 zeigt das Bonner Ergebnis einer solchen Vermessung eines Gebietes von etwa 10 ha als „Stadtplan“ in Graustufen. Um den zentralen, bei den Messungen ausgelassenen Teil (weiß) des bereits vor längerer Zeit ergrabenen Palastbereiches sind die Fundamente einzelner Bauten und verschiedener Umwallungen zu erkennen. Besonders hervorstechend sind vier runde, sehr starke Anomalien, die zunächst unerklärt waren und bei denen man die Ausgrabungen begann. Es kamen die Reste von vier großen Brennöfen zu Tage [2], die sich wegen ihrer starken thermoremanenten Magnetisierung verrieten.

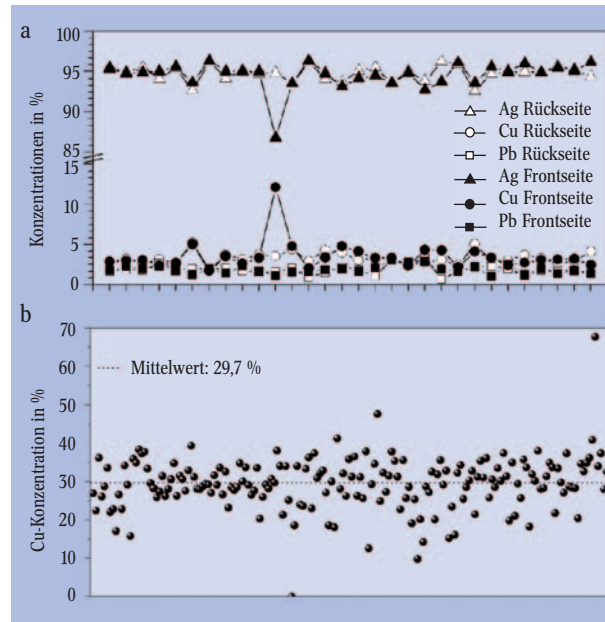
### Zerstörungsfreie Münzanalyse

Wiener Pfennige sind Silber-Kupfer-Münzen, die durch Hammerschlag in der Zeit von 1110/20 bis ca. 1395 geprägt wurden und einen jährlichen Wechsel des Prägebildes zeigen. In dem im Jahr 1990 entdeckten „Schatz von Tulln“ fand man ca. 11000 dieser Münzen, allerdings in stark korrodiertem Zustand. Durch diese große Anzahl bietet sich die Möglichkeit einer Reihenuntersuchung an, die die angenommene zeitliche Abnahme des Silbergehaltes der verwendeten Legierung und einen Zusammenhang der Legierung mit unterschiedlichen Gewichtsklassen der Pfennige bestätigen kann. Um zerstörungsfrei durch die Korrosionsschichten „hindurchzusehen“, ist besonders die Hochenergie-PIXE (Particle Induced X-ray Emission) geeignet, die am Hahn-Meitner-Institut in Berlin eingesetzt wird [3].

Bei dieser mit Teilchen induzierten Röntgenfluoreszenzanalyse fokussiert man Protonenstrahlen mit einer Energie von 68 MeV und einem Durchmesser von etwa 1 mm auf die zu untersuchende Stelle der Pfennige. Jede Messung dauert nur 200 Sekunden. Protonen dieser Energie haben in einer Cu-Ag-Legierung eine Eindringtiefe von mehreren mm. Entlang ihres Weges produzieren sie durch Anregung der inneren Elektronenschalen der Cu- und Ag-Atome charakteristische Röntgenstrahlung, deren Intensität energiedispersiv gemessen wird. Allerdings wird die Cu-Röntgenstrahlung der Energie 8,05 keV in der Cu-Ag-Legierung stark absorbiert, nur der Cu-Anteil in einer oberflächenschicht von etwa 10 µm trägt zur Cu-Linienintensität wesentlich bei. Wie alle Röntgenfluoreszenzanalysen ist auch die Hochenergie-PIXE vor allem eine Oberflächenanalyse. Wegen der starken Korrosion der Pfennige erwartet man aber eine Ausdünnung des Cu in den Oberflächen. Eine solche absichtlich herbeigeführte Verarmung an Cu und damit eine Erhöhung des Ag in der Oberfläche wird oft Weißsieden genannt und lag

z. B. bei den alten deutschen 5-DM-Silbermünzen (Silberadler) vor, die 1975 durch silberfreie 5-DM-Münzen ersetzt wurden.

Um den ursprünglichen Cu-Gehalt der Legierung bei Herstellung der Pfennige zu erhalten, kann die Hochenergie-PIXE mit der PIGE (Teilcheninduzierte Gammastrahl-Emission) kombiniert werden. Durch die Kernreaktion  $^{63}\text{Cu}(p,3n)^{61}\text{Zn}$  und die anschließenden zwei  $\beta^+$ -Zerfälle entsteht angeregtes  $^{61}\text{Ni}$ , das sich durch Emission einer 67,4-keV-Gamma-Linie verrät. Diese Strahlung erreicht auch aus dem Inneren der Pfennige einen Gammadetektor und erlaubt es so, die Cu-Konzentration im Innern zerstörungsfrei zu messen. Bei der PIGE ist eine längere Messzeit von 20 Minuten nötig. Die Untersuchung von insgesamt 553



**Abb. 3:** Metall-Konzentration in der Oberfläche (a) und Cu-Konzentration im Kern (b) ausgewählter Wiener Pfennige, gemessen mit der PIXE bzw. jeder Sextupel (a) bzw. jeder Messpunkt (b) entspricht einer anderen Münze. (Quelle: A. Denker, HMI Berlin)

Münzen mit der PIXE durch die Berliner Archäometer ergab eine durchschnittliche Elementgewichtskonzentration an der Oberfläche von 95 % Ag, 2,5 % Cu und 2,5 % Pb, wogegen die Analyse der Münzkern mit der PIGE einen Mittelwert von ca. 30 % Cu lieferte, der um etwa  $\pm 10\%$  streut (Abb. 3). In den bisher untersuchten Wiener Pfennigen, die hauptsächlich der Zeit Friedrichs des Schönen (1306/14–1330) zuzurechnen sind, konnte keine zeitliche oder andere Veränderung dieser Gewichtsanteile festgestellt werden. Frühere zerstörende Analysen ganzer Münzgruppen erbrachten ebenfalls diesen Wert des Ag/Cu-Verhältnisses von ca. 70/30.

### Gutenbergs Druckwerke auf dem Prüfstand

Die Druckkunst mit beweglichen Metallettern wurde um 1455 von Gutenberg erfunden und breitete sich danach sehr schnell aus. Schon 20 Jahre später, um 1475, soll es wenigstens 30000 verschiedene Druckwerke in ganz Europa gegeben haben. Viele dieser sog. Inkunabeln (Wiegendrucke, vor 1500 aufgelegt) können nicht einzelnen Druckern zugeordnet werden. Wenn nun unterschiedliche Drucker verschiedene Rezepturen zur Herstellung ihrer Druckerschwärze verwendeten, so stand zu hoffen, dass sich die Produkte ihrer Werkstätten durch eine Elementanalyse der Schwärzen unterscheiden lassen. Dafür sprach die bekannte Tatsache, dass diese Rezepturen „Industriegeheimnis“ waren, nur der Meister selbst kannte die genaue Herstellung.

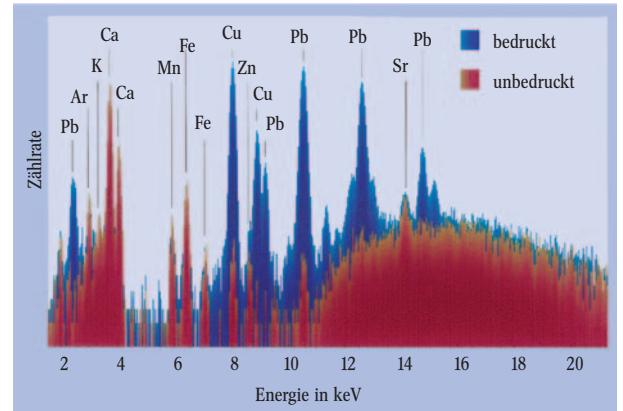


**Abb. 4:** Diese Apparatur erlaubt es, die durch Synchrotronstrahlung induzierte Röntgenfluoreszenz von Druckerschwärze zerstörungsfrei zu messen. Der Elektronenstrahl trifft von links auf die Inkunabel, unter einem Winkel von 90° steht der Röntgen-detektor. Die vermessene Position lässt sich mit einer Videokamera aufzeichnen.

Bei der Analyse des Spurenelementgehaltes von Druckerschwärze in den überaus wertvollen Inkunabeln ist eine zerstörungsfreie, besonders schonende Analyse wie die Sy-RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse induziert durch Synchrotronstrahlung) Voraussetzung. Wegen der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung ist ein Mikrostrahl mit hoher Ortsauflösung (einige 10  $\mu\text{m}$ ) durch einfaches Ausblenden leicht herzustellen – es soll ja nur der dünne Ast eines Druckbuchstabens durch den Strahl getroffen werden. Wie alle RFA-Methoden ist auch die Sy-RFA noch für Spurenelemente im  $\mu\text{g/g}$ -Bereich bei nur kurzen Messzeiten von wenigen Minuten sensitiv. Die Polarisierung der Synchrotronstrahlung ermöglicht eine apparative Optimierung auf einen geringen Strahlungsuntergrund. Weiterhin lassen sich die zu untersuchenden Druckwerke durch einen Strahl an Luft außerhalb des Beschleunigervakuums untersuchen.

Am Speicherring ELSA des Bonner Synchrotrons steht eine solche Sy-RFA-Apparatur zur Verfügung, die als Punktanalyse einsetzbar ist (Abb. 4). Die im Speicherring kreisenden Elektronen emittieren tangential in Flugrichtung Synchrotronstrahlung, die durch ein Blendensystem auf die zu untersuchende Probe trifft. Durch wählbare Absorberdicken im „weißen“ Strahl – im Allgemeinen reicht ein Al-Blech von 0,5 mm Dicke aus – lässt sich der intensive niederenergetische Teil der Strahlung, der zu hoher Erwärmung der Proben führen würde, ohne sie zur Röntgenemission anzuregen, ausfiltern. Wir haben bei unserem Aufbau an ELSA eine Belastung der Proben an der bestrahlten Stelle von etwa 15  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$  abgeschätzt, was etwa 66-mal geringer als volles Sonnenlicht ist. Abb. 5 zeigt das induzierte Röntgenspektrum von der Druckerschwärze Gutenbergs in seiner bekannten 42-zeiligen Bibel sowie das Spektrum von einer unbedruckten Stelle des Papiers daneben. Eine quantitative Auswertung ergibt eine Flächenbelegung von etwa gleichen Anteilen an Cu und Pb in der Schwärze. Auch in anderen Inkunabeln von unbekanntem Druckern

**Abb. 6:** Die Neutronenaktivierungsanalyse zeigt, dass diese mykenische Bügelkanne mit Linear-B Schriftzeichen, ausgegraben in Theben, Böotien, 13. Jh. v. Chr., in Chania, Westkreta, hergestellt wurde. (Quelle: V. Aravantinos, Museum Theben, Griechenland)



**Abb. 5:** Röntgenfluoreszenzspektrum der Druckerschwärze und des unterliegenden Papiers (blau) in einem Blatt der Gutenberg-Bibel verglichen mit demjenigen des unbedruckten Papiers (rot). In der Schwärze sind (berechnet nach [4]) an Cu:  $(7,2 \pm 2,3) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , an Pb:  $(7,0 \pm 1,3) \mu\text{g}/\text{cm}^2$  messbar. Im Papier finden sich zusätzlich K, Ca, Mn, Fe, Zn und Sr. Das Ar stammt aus der Luft.

finden sich in der Schwärze, falls überhaupt und falls nicht nur Kohlenstoff vorhanden ist, nur die beiden Elemente Cu und Pb in variierenden Verhältnissen [4, 5]. Da wegen unterschiedlich dickem Farbauftrag der Schwärze bei verschiedenen Buchstaben nur Elementverhältnisse heranziehbar sind, erhält man also nur einen einzigen Zahlenwert für die Charakterisierung der Schwärze – sicher nicht ausreichend zur Identifikation zahlreicher verschiedener Drucker. Damit erloschen die anfänglichen Hoffnungen, Inkunabeln mit unbekanntem Drucker so zuordnen zu können, was aber erst zu beweisen war.

### Amphoren unter Neutronenbeschuss

Das wegen großer Nachfrage besonders häufig in Bonn benutzte archäometrische Verfahren zur Herkunftsbestimmung von Keramik ist die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA). Das Spuren- und Nebenelementmuster in Keramik ist charakteristisch für die produzierende Töpferei, wenn man genügend viele Elemente mit hoher Präzision misst. Durch Mustervergleich erhält man zunächst leicht als erstes für die Archäologie wichtiges Ergebnis alle diejenigen Stücke, die aus ein und derselben Werkstatt stammen. Eine Bestimmung der geographischen Lage dieser Werkstatt ist dann möglich, wenn eine Übereinstimmung mit Material bekannter Herkunft festzustellen ist. Als Analyse-methode setzten wir die NAA ein, da sie besonders gut für Messungen an Keramik geeignet ist [6].

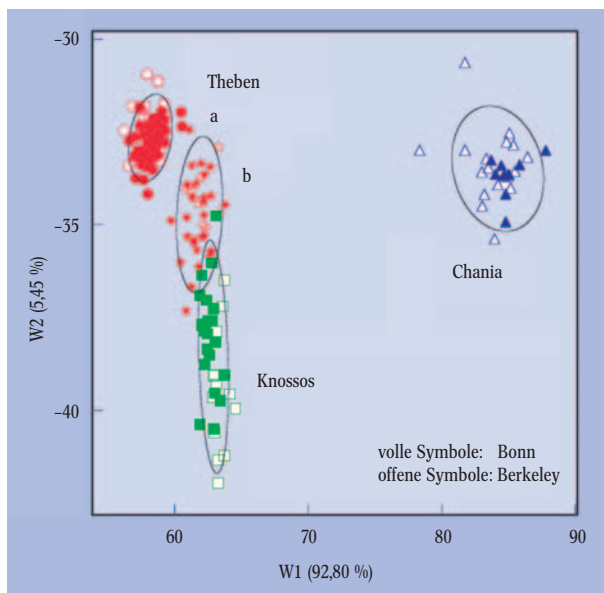
Dabei bestrahlt man einen Satz von Keramikproben (je etwa 80 mg bei Untersuchungen in Bonn) zusammen mit einem Keramikstandard bekannter Elementzusammensetzung an einem Forschungsreaktor mit thermischen Neutronen und erzeugt so durch Neutronen-Einfang neue, radioaktive Isotope, die sich durch ihre  $\gamma$ -Emissionsenergien und ihre Halbwertszeiten verraten. Durch Vergleich mit dem Standard erhält man die absoluten Konzentrationswerte. Beginnt man mit den Messungen erst fünf Tage nach der Bestrahlung, um



Zeit für den Transport der Proben vom Reaktor in das Messlabor zu haben, lassen sich immerhin noch etwa 30 Elementkonzentrationen bestimmen, die das charakteristische Muster der Keramik darstellen.

Als Beispiel betrachten wir die 30 großen Bügelkannen, die bereits 1921 in einem mykenischen Palastgebäude mit dem Namen Kadmeion in der Bötischen Stadt Theben ausgegraben wurden. Diese großen Kannen sind ganz offensichtlich Transportbehälter mit der Besonderheit, dass sie mit sog. Linear-B-Beschriftung versehen sind (Abb. 6). Sie stammen aus dem 13. vorchristlichen Jahrhundert. Frühe archäometrische Studien nahmen als Ursprungsort zunächst Ostkreta an. Nachdem solche Kannen in Chania in Westkreta ausgegraben worden waren und epigraphische Studien der Beschriftung ebenfalls nach Westkreta wiesen, erschien eine Herkunft von dort wahrscheinlicher. Aus den NAA-Daten von 10 der über 30 Kannen ergab sich, dass alle untersuchten Stücke von ein und demselben Ort stammen [7]. Da jedoch keines unserer griechischen Referenzmuster zu dem Muster der beschrifteten Krüge passte, blieb die Lage dieses Ortes zunächst unbekannt. In der Literatur gibt es allerdings Messdaten von dem NAA-Laboratorium in Berkeley, die ein gleiches Muster aufweisen. Da wir bei der NAA einen Keramikstandard benutzen, der mit dem Berkeley-Standard kalibriert ist, sind unsere Daten direkt miteinander vergleichbar.

Abbildung 7 zeigt diese Ähnlichkeit der Muster als Ergebnis einer Diskriminanzanalyse. Stellt man sich das Muster der 30 Elementkonzentrationswerte als Vektor vor, dann entspricht jede Probe einem Punkt im 30-dimensionalen Konzentrationsraum. Proben ähnlicher Zusammensetzung bilden dann Punktgruppen in diesem Raum. Mit der Diskriminanzanalyse kann man diejenige Ebene W1 – W2 in diesem Raum berechnen, in der die in diese Ebene projizierten, vorgegebenen Punktgruppen den größten (W1) und den zweitgrößten (W2) Abstand in Einheiten der Ausdehnung der Punktgruppen



**Abb. 7:** Mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA, vgl. Text) lassen sich Keramikproben ihren Entstehungsorten zuordnen. Gezeigt sind die beiden lokalen Bötischen Gruppen Theben a und b, eine Gruppe von Knossos und die der Proben aus der Werkstatt in Chania, Westkreta, wo die Bügelkannen mit Linear-B-Beschriftung (Abb. 6) hergestellt wurden. Die NAA-Daten aus Berkeley bestätigen die vier Bonner Muster.

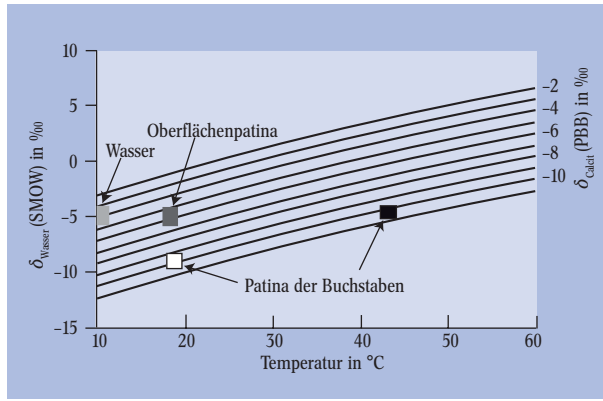
(Anteile der Achsen an der Zwischengruppenvarianz) haben. In Abb. 7 sind die Diskriminanzfunktionen W1 und W2 dargestellt, die 92,8 % bzw. 5,5 % der Zwischengruppenvarianz beschreiben. Die Ellipsen sind die  $2\sigma$ -Grenzen der Gruppen. Die Diskriminanzanalyse dient hier nur der Veranschaulichung der Lage der Punktgruppen im Konzentrationsraum. Das an die Transportkannen anpassende Muster von Berkeley ist in 19 Scherben aus Chania zu finden, die als lokal hergestellt eingestuft werden. Wenn dies richtig ist – und daran ist nicht zu zweifeln – stammen die beschrifteten Kannen mit hoher Wahrscheinlichkeit aus derselben Werkstatt in Chania. Was in diesen Kannen von Kreta nach Theben transportiert wurde, bleibt allerdings offen.

#### Patina – echt oder falsch?

Bei der berühmten Himmelscheibe von Nebra, die im Sommer 1999 durch Raubgräber entdeckt wurde, spielen die Untersuchungen der Patina eine wichtige Rolle (Abb. 8). Wie bei allen im Kunstmarkt auftauchenden Objekten stellt sich auch hier die Frage nach der Echtheit. Erste Ermittlungen durch archäologische Untersuchungen der Beifunde ergaben, dass die runde, mit Himmelskörpern in Goldauflage verzierte Bronzescheibe mit einem Durchmesser von etwa 32 cm und einem Gewicht von 2,3 kg spätestens um 1600 v. Chr. vergraben wurde. Aber stammen die Beifunde wirklich aus der gleichen Raubgrabung? Eine Methode, Metallartefakte und damit die Scheibe direkt zu datieren, existiert bisher nicht. Nur frisch verhüttetes Blei ist über einen geringen Anteil des radioaktiven  $^{210}\text{Pb}$  (Halbwertszeit: 22 Jahre) aus der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe nachweisbar. Messungen dieser Aktivität der Archäometriegruppe in Freiberg in Sachsen ergaben, dass die Scheibe immerhin aus Metall, das vor über etwa 100 Jahren verhüttet worden sein musste, gefertigt ist. Aber altes Blei ist als strahlungsarmes Abschirmmaterial bei physikalischen Experimenten seit langem gut



**Abb. 8:** Die Himmelscheibe von Nebra gehört sicher zu den spektakulärsten archäologischen Funden der letzten Jahre. Vereinzelt wurde allerdings der Verdacht geäußert, dass es sich dabei um eine Fälschung handelt. Eine mikroskopische Untersuchung der smaragdgrünen Korrosionsschichten zeigte jedoch, dass die Himmelscheibe von Nebra echt ist. (Quelle: H. Wunderlich, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie 2004)



**Abb. 9:** Berechnete Temperaturabhängigkeit des Sauerstoff-Isotopenverhältnisses in Wasser und Calcit und gemessene Werte für die Patinaschicht auf der Oberfläche und in den eingeritzten Buchstaben des Ossuars (s. Abb. 1). Die  $\delta$ -Werte geben die Abweichungen in Promille des Isotopenverhältnisses  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  von einem Standard an, und zwar SMOW (Standard Mean Ocean Water) für Wasser bzw. PDB, ein natürlich vorkommender Calcit, für  $\text{CaCO}_3$ . Die Kurven verknüpfen die  $\delta$ -Werte in Calcit und Wasser mit der Temperatur. Der tiefe Wert für die Patina der Buchstaben ( $\delta_{\text{Calcit}} \approx -10 \text{ ‰}$ ) spricht für eine Bildung entweder aus Jerusalemer Wasser ( $\delta_{\text{Wasser}} \approx -5 \text{ ‰}$ ) bei einer Temperatur größer als  $40 \text{ °C}$  (schwarzes Quadrat) oder aus anderem Wasser mit tieferem  $\delta$ -Wert bei üblichen Temperaturen von ca.  $20 \text{ °C}$  (weißes Quadrat). Da solches Wasser vor Ort aber nicht vorkommt, ist die Patina in heißem Wasser künstlich erzeugt worden und die Inschrift demnach falsch (nach [9]).

bekannt. Eine viel geeignetere und heute sehr sichere Methode der Echtheitsprüfung von Bronzeobjekten ist die mikroskopische Untersuchung der smaragdgrünen Korrosionsschichten. Denn man kennt heute die charakteristische Struktur der sich unter natürlichen Bedingungen in langen Zeiten bildenden, großen Malachitkristalle, die in einem Fälscherlabor nicht zu kopieren ist [8]. Allein die Tatsache, dass die Scheibe eine Patinaschicht trägt, die nicht angeblich entfernt wurde, spricht schon für ihre Echtheit. Die die Patina untersuchenden Archäometer am Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie Sachsen-Anhalt sind sich der Echtheit der Scheibe sicher.

Patinauntersuchungen waren auch entscheidend bei der Echtheitsüberprüfung der Aufsehen erregenden Inschrift des eingangs erwähnten Jerusalemer Ossuars. Durch sie gelang der Nachweis der Fälschung. Der Kalkstein des Ossuars war mit einer dünnen braunen Firnissschicht aus Ton und anderen Mineralen überzogen, die sich nicht in die Ritzungen der Inschrift fortsetzte. In den Buchstaben der Inschrift fand sich dagegen ein Belag eines kalkigen Materials mit Mikrofossilien, die als Fremdpartikel in Kalkgestein vorkommen, die jedoch nicht wasserlöslich sind und deshalb nicht auskristallisieren können. Dies spricht für ein nachträgliches Aufbringen einer Imitationspatina in die frisch eingegrabenen Buchstaben. Eine Analyse der Sauerstoff-Isotopenverhältnisse  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  brachte schließlich endgültige Gewissheit [9]. Der Sauerstoff in einer auskristallisierten Kalkpatina ( $\text{CaCO}_3$ ) hat das gleiche Isotopenverhältnis wie das Wasser, das den Kalk transportierte. Dieses Verhältnis ist zudem noch temperaturabhängig.

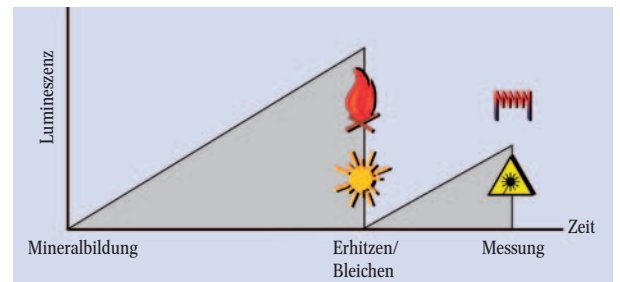
Die Analyse des Calcits der Patinaschicht in der Inschrift ergab viel zu tiefe  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse im Vergleich zu den Werten der Patinaschicht an Stellen der unbeschriebenen Oberfläche des Ossuars, die für das lokale Wasser bei einer mittleren Bodentemperatur der

Gegend von Jerusalem ( $17\text{--}20 \text{ °C}$ ) normal sind. Diese tieferen Werte deuten entweder auf eine andere Wasserart hin oder aber auf heißes Jerusalemer Wasser über  $40 \text{ °C}$  (Abb. 9). Da die erste Möglichkeit auszuschließen ist, bleibt nur der Schluss: Diese Patina wurde in heißem Wasser im Labor erzeugt, sie passt nicht zu derjenigen, die natürlich in einer örtlichen Höhlenumgebung entstehen kann. Erst diese Vermessung der O-Isotopenverhältnisse zeigte die gesuchte und eindeutige Auffälligkeit.

**Wie alt sind die Figuren von Nazca in Peru?**

Die Optisch Stimulierte Lumineszenz (OSL) ist eine der wenigen ganz neuen methodischen Entwicklungen der Archäometrie. Ähnlich wie die Thermolumineszenz (TL) erlaubt sie es, Keramik- und jetzt auch Sedimentmaterial zu datieren. Sie wird fast ausschließlich bei den Mineralen Quarz und Feldspat eingesetzt. Die Methode misst die zeitliche Aufsummation von Strahlenschäden, d. h. die gespeicherte Energiedosis einer Probe, die sich durch die ionisierende Strahlung bei dem Zerfall der natürlich vorkommenden radioaktiven Isotope, vor allem Uran, Thorium und Kalium, aber auch durch die Höhenstrahlung, in diesen Mineralen aufbaut. Dabei wirken Fehlstellen im Gitteraufbau der Kristalle als Haftstellen, an denen diffundierende Ladungsträger (negative Elektronen – positive Löcher) gespeichert werden können. Diese Anregung kann je nach Lebensdauer der Haftterme lange Zeiten überdauern. Je älter eine Probe ist, um so höher ist deshalb ihre gespeicherte Energiedosis bei gegebenem Strahlungsfeld. Durch Energiezufuhr im Labor, d. h. durch Lichteinstrahlung mit einem Laser bei der OSL, entsprechend der Erwärmung bei der TL, lässt sich diese Energiedosis als Lumineszenzlicht (kaltes Leuchten) freisetzen und so bestimmen. Da sie durch Lichteinfall oder Wärme gelöscht wird, ist der Zeitpunkt datierbar, bei dem eine Probe zum letztenmal Tageslicht oder Hitze ausgesetzt war (Abb. 10).

Nicht nur der Zeitpunkt des Brennens von Keramikgefäßen lässt sich datieren, sondern auch die Bildung von windverblasenen Sedimentablagerungen, die ja unter Tageslicht geschieht. Selbst für durch Wasser verlagerte Sedimente, die weniger gut durch Sonnenlicht gebleicht sind, ist die OSL empfindlich genug und einsetzbar. Der Datierungsfehler liegt bei etwa 5 – 10 % und der datierbare Zeitbereich erstreckt sich im Normalfall bis zu etwa 100 000 Jahren und ist begrenzt durch Sättigungseffekte bei der Energiespeicherung. Da Gesteinsmaterial wie Granit sehr inhomogen ist und einzelne Mineralkörner nicht leicht abseparierbar



**Abb. 10:** Die Optisch Stimulierte Lumineszenzdatierung (OSL) beruht darauf, dass die kumulierte Energiedosis in einem Mineral durch Erhitzen oder Bleichen auf null zurückgesetzt wird und sich dadurch feststellen lässt, wann eine Probe zuletzt Hitze oder Sonnenlicht ausgesetzt war. (Quelle: G. A. Wagner, Heidelberger Akademie der Wissenschaften)



sind wie bei losen Sedimenten, hat die Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Max-Planck-Institut für Kernphysik die OSL-Methode derart weiterentwickelt, dass nun Messungen der Energiedosis mit einer räumlichen Auflösung von etwa 25  $\mu\text{m}$  im Gesteinsverband selbst möglich sind [10].

Durch eine lichtstarke, abbildende Optik lenkt man das Lumineszenzleuchten auf einen hochempfindlichen CCD-Chip. Solche mit flüssigem Stickstoff gekühlte Chips haben heute eine bessere Quantenausbeute als Photomultiplier. Zur Vermessung des örtlich wirkenden Strahlungsfeldes kann der lokale U- und Th-Gehalt durch Neutronenbestrahlung und örtliche Vermessung der Spaltspuren, der K-Gehalt durch die Elektronen-Mikrosonde bestimmt werden.

Diese ortsaufgelöste Lumineszenz erlaubt es nun z. B., den Zeitpunkt der Bearbeitung von Gesteinsoberflächen oder des Umstürzens von Mauerblöcken oder Säulen, die seitdem nicht mehr angehoben wurden, zu bestimmen. Als eine erste Anwendung sind die bekannten Geoglyphen von Nazca in Südperu erstmalig datiert worden. Diese oft aus kilometerlangen Linien gezeichneten und nur aus großem Abstand erkennbaren Figuren sind durch das Entfernen von dunklen Steinen vom hellen Boden entstanden (Abb. 11). Die Vermessung der Unterseite von zwei dieser Steine mit der hochaufgelösten OSL ergab, dass die Steine zuletzt vor etwa 2000 bzw. 1300 Jahren bewegt wurden. Das erste Alter gehört zur frühen Zeit der Nazca-Periode, das zweite lässt sich möglicherweise durch die spätere erneute Bewegung dieses Steins erklären [10].

### Ausblick

Wie durch diese wenigen, hier vorgestellten Beispiele bereits gezeigt, ist das Arbeitsfeld Archäometrie sehr groß, schließt es doch alle Kollaborationen zwischen Geisteswissenschaftlern, speziell Archäologen, mit Naturwissenschaftlern ein. Zahlreiche Studien widmen sich neuerdings auch den sehr viel komplexeren Untersuchungen von Lipiden, Proteinen bis hin zur „alten“ DNA, die bei organischem Material wie z. B. bei Knochenfunden möglich sind und über die hier nichts berichtet wurde. Eine interdisziplinäre Zusammenarbeit ist in allen archäometrischen Bereichen besonders wichtig, da nur so einerseits die Fragen und andererseits auch die Grenzen bei beiden Disziplinen klar übermittelt und gegenseitig verstanden werden können. Das Bemühen um möglichst objektive Fakten als Ausgangsbasis weitergehender Interpretationen ist heute für beide Gebiete eine Selbstverständlichkeit.

Allerdings gibt es in Deutschland von naturwissenschaftlicher Seite eher Zurückhaltung, vielleicht, weil die Archäometrie häufig zu sehr als bloße Dienstleistung für die Archäologie angesehen wird, was sie nicht sein sollte und nicht ist. Nur relativ wenige, meist überalterte Forschergruppen arbeiten hierzulande im Feld Archäometrie, die naturwissenschaftlichen Fakultäten selbst unterstützen die Archäometrie bisher nur wenig. So gibt es, ganz im Gegensatz zum Ausland, hier noch kein einziges „Institut für Archäologische Naturwissenschaften“ und der einzige durch eine Anschubförderung der Volkswagenstiftung initiierte Lehrstuhl „Archäometallurgie“ als Dauerstelle an der TU Freiberg ist bereits nach nun nur fünf Jahren wieder aufgehoben. Dabei ist zu beobachten, dass von archäologischer Seite archäometrische Arbeiten in wachsendem Maße nachgefragt werden.



**Abb. 11:** Die Geoglyphen von Nazca in Peru ließen sich durch die optisch stimulierte Lumineszenz erstmals datieren. Diese Nachtaufnahme zeigt die Figur „Tempel der Fruchtbarkeit“ aus der Gegend von

Palpa und wurde nur mit Mondlicht bei Vollmond 30 min lang belichtet, sodass die Geoglyphen weiß-strahlend hervortreten. (Quelle: I. Unkel, Heidelberger Akademie der Wissenschaften)

Schließlich scheint eine Auseinandersetzung mit alten Artefakten und alten Kunstwerken nur mit unserer optischen Wahrnehmung allein bei den heutigen naturwissenschaftlichen Möglichkeiten nicht mehr ausreichend und vielleicht auch nicht mehr akzeptabel zu sein.

\*

Ich danke den freundlichen Archäologen, die mir bei zahlreichen Kollaborationen in vielen Gesprächen die archäologische Forschung nahe gebracht haben.

### Literatur

- [1] H. Mommsen, Archäometrie, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1986)
- [2] H.-G. Hüttel, Beiträge zur Angewandten und Vergleichenden Archäologie **21**, 332 (2001)
- [3] A. Denker, J. Opitz-Coutureau, M. Griesser, R. Denk und H. Winter, in: Archäometrie und Denkmalpflege – Kurzberichte 2004, U. Schüssler und E. Pernicka (Hrsg.), S. 87, Mannheim (2004)
- [4] H. Mommsen, Th. Beier, H. Dittmann, D. Heimermann, A. Hein, A. Rosenberg, M. Boghardt, E.-M. Hanebutt-Benz und H. Halbey, Archaeometry **38**, 347 (1996)
- [5] A. Rosenberg, M. Boghardt, H. Dittmann, D. Heimermann, A. Hein und H. Mommsen, Gutenberg Jahrbuch **1998**, 231
- [6] H. Mommsen, Archaeometry **46**, 267 (2004)
- [7] H. Mommsen, E. Andrikou, V. Aravantinos und J. Maran, British Arch. Reports, Int. Series **1043**, 607 (2002)
- [8] Ch.-H. Wunderlich, in: Der geschmiedete Himmel, H. Meller (Hrsg.), Stuttgart 2004, 38
- [9] A. Ayalon, M. Bar-Matthews und Y. Goren, J. Arch. Sci. **31**, 1185 (2004)
- [10] S. Greulich, U. A. Glasmacher und G. A. Wagner, Archaeometry **47**, 645 (2005)

### Der Autor

**Hans Mommsen** hat in Bonn Physik studiert und 1971 über Kernreaktionen promoviert. Über die Beschäftigung mit Ionisationsquerschnitten kam er zur zerstörungsfreien Elementanalysemethode PIXE. Der Kontakt mit dem Rheinischen Landesmuseum führte zur ersten Analyse von Münzen und weckte sein Interesse an der Archäometrie, auf die er sich anschließend – mit den unterschiedlichsten Analysemethoden – mehr und mehr spezialisierte.

