

2019 | Sonderheft 9

METALLA



DBM

METALLA (Bochum)

Biannual journal (June/December)

Standing Order Price: 15 € per issue.

Single Order: 20 €.

Prices include postage and handling.

For orders contact Ingolf Löffler at the
Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Am Bergbaumuseum 31
D-44791 Bochum, Germany
metalla@bergbaumuseum.de
www.bergbaumuseum.de/en/metalla

Editorial Committee

Stephen Merkel, Managing Editor
Ingolf Löffler, Managing Editor
Thomas Stöllner, Editor
Michael Prange, Editor
Gert Goldenberg, External Co-Editor

Advisory Editors

Thilo Rehren, The Cyprus Institute
Andreas Hauptmann, Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Maria Filomena Guerra, UMR 8096 CNRS
Martin Bartelheim, Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Editorial Board

Nicole Boenke, Ruhr-Universität Bochum
Beatrice Cauuet, Laboratoire TRACES UMR 5608
Walter Dörfler, Christian-Albrechts-Universität Kiel
Gerhard Eggert, Staatliche Akademie der Bildenden Künste
Stuttgart
Tatjana Gluhak, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz
Stavroula Golfomitsou, University of Gothenburg
Gisela Grupe, Ludwig-Maximilians-Universität München
Julia Heeb, Stiftung Stadtmuseum Berlin,
Museumsdorf Düppel
Robert Ixer, Institute of Archaeology, UCL
Thomas Kirnbauer, TH Georg Agricola
Andreas Kronz, Georg-August-Universität Göttingen
Martina Renzi, UCL Qatar
Simon Timberlake, University of Cambridge
Qian Wei (潜伟) University of Science and Technology Beijing

Impressum

Publisher

Deutsches Bergbau-Museum Bochum
Museum Director: Prof. Dr. Stefan Brüggerhoff

Layout Design: Dipl. Ing. Angelika Wiebe-Friedrich

Printing: WEBO DRUCK GmbH, Bochum

ISSN 0947-6229

Archäometrie und Denkmalpflege 2019

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

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

11.-14. September 2019

Archäometrie und Denkmalpflege 2019

Jahrestagung

Wien, 11. – 14. September 2019

Kurzfassungen der Vorträge und Poster

Veranstalter

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

Wissenschaftliches Komitee

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

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

Susanne Greiff
(Arbeitskreis Archäometrie und Denkmalpflege der DMG)

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

UNTERSUCHUNGEN ZUR HERKUNFT DES MYKENISCHEN GOLDES MITTELS MOBILER LASERABLATION UND ICP-MASSENSPEKTROMETRIE

MORITZ NUMRICH^{1,2}, ERNST PERNICKA^{1,2,3}, REINHARD JUNG⁴,
CHRISTOPH SCHWALL⁴, JASMIN HUBER⁴, BARBARA HOREJS⁴

¹*Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Institut für Geowissenschaften, Im Neuenheimer Feld 234–
236, 69120 Heidelberg*

²*Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH, D6, 3, 68159 Mannheim;
E-Mail: Moritz.Numrich@ceza.de; Ernst.Pernicka@ceza.de*

³*Eberhard Karls Universität Tübingen, Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des
Mittelalters, Burgsteige 11, 72070 Tübingen*

⁴*Österreichische Akademie der Wissenschaften, Institut für Orientalische und Europäische
Archäologie, Hollandstraße 11–13, 1020 Wien;*

*E-Mail: Reinhard.Jung@oeaw.ac.at; Christoph.Schwall@oeaw.ac.at; Jasmin.Huber@oeaw.ac.at;
Barbara.Horejs@oeaw.ac.at*

Die von Heinrich Schliemann im 19. Jahrhundert entdeckten, spektakulären Goldfunde aus Mykene, wie die sogenannte „Maske des Agamemnon“ ziehen bis heute nicht nur Wissenschaftler, sondern auch die breite Öffentlichkeit in ihren Bann. Mykene selbst wurde stets mit Reichtum und Gold in Verbindung gebracht, wie Homers Beschreibung der Stadt als πολύχρυσος Μυκῆνη (Ilias 11, 46) deutlich macht. Seit Schliemanns Ausgrabungen zeigte sich, dass Mykene eine weitaus größere bronzezeitliche Kultur repräsentiert.

Das andauernde Interesse an den Goldobjekten aus dem Griechenland des zweiten Jahrtausends v. Chr. zeigte sich zuletzt auch in der Sonderausstellung „Mykene. Die sagenhafte Welt des Agamemnon“ im Badischen Landesmuseum Karlsruhe. Jedoch sind trotz den vor mehr als 150 Jahren begonnenen Ausgrabungen grundlegende Fragen zu diesen Artefakten wie die der Herkunft des verwendeten Goldes noch unbeantwortet. Unter anderem stellen der Zentralbalkan, Kleinasien und Ägypten bzw. Nubien mögliche Herkunftsregionen dar. Die Lösung dieser Fragestellung würde Rückschlüsse auf die regionalen und überregionalen Kontakte der mykenischen Kultur zulassen.

Hierzu ist eine chemische Analyse mykenischer Goldobjekte wie auch von Naturgold aus den genannten Herkunftsregionen nötig, die nicht nur die Hauptelemente (neben Gold sind dies primär Silber und Kupfer), sondern auch die Neben- und die Spurenelemente mit einschließt. Dies gilt insbesondere für die Platingruppenelemente, deren Quantifizierung sowohl für einen Vergleich der

untersuchten Objekte untereinander als auch für eine mögliche Zuordnung derselben zu Herkunftsregionen des zur Herstellung verwendeten Rohmaterials zwingend nötig ist (vgl. Ehser et al. 2011; Pernicka 2014).

Da der Transport und die Analyse von Goldobjekten in Laboratorien aus konservatorischen, versicherungstechnischen und/oder politischen Gründen in der Regel unmöglich sind, muss zu einer umfassenden Untersuchung zwingend eine mobile Methode in den entsprechenden Museen zur Beprobung zur Anwendung kommen. Aufgrund der durch die Fragestellung evozierte Notwendigkeit, auch die im Gold enthaltenen Spurenelemente zu bestimmen, können bereits etablierte mobile Untersuchungsmethoden wie die portable Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nicht angewendet werden, da sie nicht ausreichend sensitiv sind. Bedingt durch die Kostbarkeit und Einzigartigkeit der untersuchten Objekte ist es zudem unmöglich, makroskopische Probenmengen zu entnehmen. Vielmehr muss zwingend eine minimal- oder eine nichtinvasive Methode angewendet werden.

Im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Institut für Orientalische und Europäische Archäologie (OREA) der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (ÖAW) in Wien und dem Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA) in Mannheim wird seit einem Jahr eine innovative Methode als Ergänzung zur bewährten, sehr nachweisempfindlichen – jedoch laborgebundenen – LA-ICP-MS (Laserablation in Verbindung mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppelten Plasma) zur Untersuchung von Goldobjekten genutzt. Dabei ist die Probenahme mittels Laserablation von der Analyse der chemischen Zusammensetzung mit dem Massenspektrometer getrennt worden. Hierzu wird ein von ETH Zürich entwickeltes, mobil einsetzbares Laserablationssystem (pLA) verwendet (Glaus et al. 2012; Glaus et al. 2013). Der schematische Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 1 gezeigt.

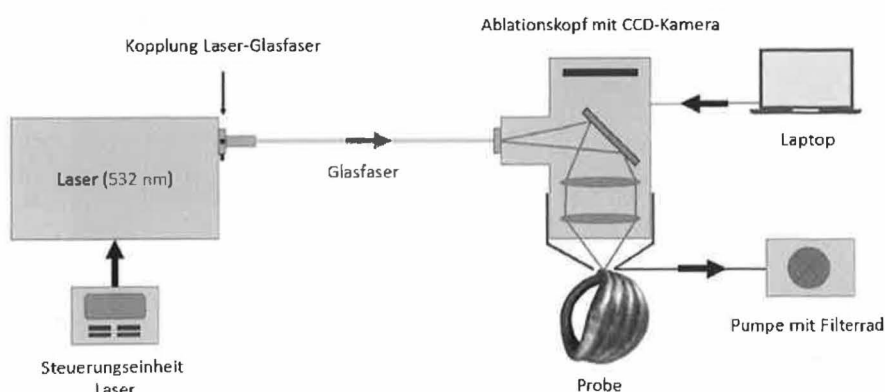


Abbildung 1 – Schematischer Aufbau des mobilen Laserablationssystems. Grafik: M. Numrich; Goldobjekt: W. P. Tolstikow, M. J. Trejster, Der Schatz aus Troja (Stuttgart, Zürich 1996/1997) 182, Kat.-Nr.239 [Troia].

Mit dem mobilen Laserablationssystem werden pro Beprobung kleinste Probenmengen (ca. 13 µg) ablatiert und anschließend auf Membranfiltern deponiert. Diese werden vor Ort separat in versiegelte Container platziert. Durch die kurze Ablationsdauer (typischerweise 60 Sekunden je Objekt) können problemlos eine hohe Zahl an Objekten vor Ort beprobt werden. Die Durchmesser der beprobten Stellen betragen je nach Wahl der verwendeten Glasfaser zwischen 55 und 120 µm, die Tiefe der Ablationskrater liegt bei ca. 180 µm. Damit sind die beprobten Stellen auf der Oberfläche des Objekts mit dem Auge nicht sichtbar und die Methode kann somit als minimalinvasiv charakterisiert werden.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung werden diese Filter in die Laboratorien des Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie in Mannheim transportiert. Zur rückstandsfreien Ablösung des auf den Filtern gesammelten Materials und zu dem anschließenden chemischen Aufschluss desselben konnte erfolgreich eine mehrstufige Methodik entwickelt werden. Im Anschluss erfolgt die chemische Analyse dieser Proben mit ICP-MS. Zur analytischen Kontrolle der Ergebnisse werden vor Ort sowohl Standardmaterialien ablatiert als auch Proben der Umgebungsluft genommen. Während der Messungen mit ICP-MS werden zusätzlich weitere Referenzmaterialien eingesetzt; die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgt mittels des 100 % Normierungsansatzes.

Neben der Möglichkeit des mobilen Einsatzes liegt ein weiterer Vorteil dieser Methode darin, dass die Ausmaße des zu untersuchenden Objekts keinerlei Beschränkungen unterworfen sind (vgl. Abbildung 2). Hingegen können im Falle der laborgebundenen Laserablationmethode nur kleinere Objekte untersucht werden.

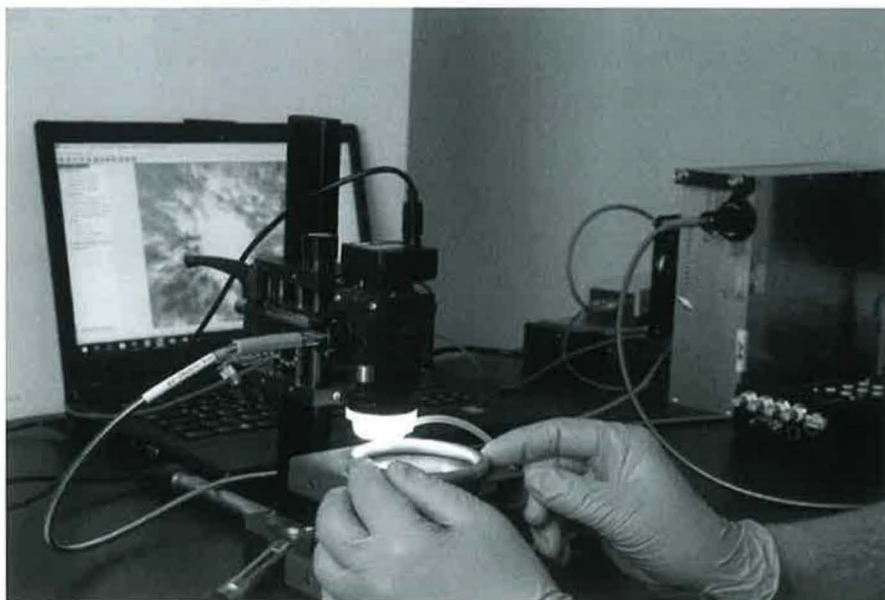


Abbildung 2 – Einsatz des mobilen Laserablationssystems an einem goldenen Armreif. Photo: E. Duberow (CEZA)

Unsere bisherigen Studien an zahlreichen zertifizierten Referenzmaterialien zeigen, dass es durch die Verwendung dieser sehr nachweisempfindlichen und genauen Methode möglich ist, neben den Haupt-

und Nebenelementen auch die zur Herkunftsbestimmung von Gold essentiellen Platingruppenelemente mit hoher Genauigkeit und Präzision zu quantifizieren.

Gleiches Bild ergibt sich durch die erneute Analyse derjenigen Proben bronzezeitlichen Goldes, die von Axel Hartmann mit der Methode der Atomemissionsspektroskopie (AES) untersucht worden sind (Hartmann 1982), mit pLA-ICP-MS. Unter den von Hartmann beprobten und analysierten Goldobjekten befindet sich auch eine größere Zahl aus dem mykenischen Kulturraum. Anhand seiner Ergebnisse konnte Hartmann unterschiedliche Verteilungsmuster von Goldobjekten verschiedener chemischer Zusammensetzung feststellen, die er in Goldgruppen einteilte. Diese sollen durch unsere Forschungen überprüft und kritisch hinterfragt werden. Für diese Untersuchungen wird zum Vergleich unserer Analysen neben der mobilen Laserablationsmethode auch die bereits etablierte, laborgebundene Laserablationsanlage verwendet. In einem zweiten Schritt sollen in enger Kooperation mit unseren griechischen Kooperationspartnern vom Archäologischen Nationalmuseum in Athen und dem Archäologischen Museum in Nemea mykenische Goldobjekte vor Ort mit dem mobilen Laserablationssystem untersucht werden.

Bezüglich der Frage der Provenienz des mykenischen Goldes wurden bereits Analysen von Fluss- und Berggold aus der Region um den Ada Tepe in Bulgarien durchgeführt. Zudem ist geplant, nach Möglichkeit auch Naturgold aus den anderen erwähnten, potentiellen Regionen, die als Goldquellen der Mykener gedient haben könnten, zu untersuchen. Parallel dazu wird an verschiedenen Erweiterungen und Optimierungen der mobilen Laserablationsmethode in der Anwendung in der Goldanalytik gearbeitet. Dabei steht besonders eine Optimierung des optischen Aufbaus im Vordergrund, so dass auch Untersuchungen von Oberflächen und den dort oftmals auftretenden Effekten – beispielsweise die An- bzw. Abreicherung verschiedener Elemente – ermöglicht werden.

Relevante Literatur:

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

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

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

Hartmann 1982: A. Hartmann, *Prähistorische Goldfunde aus Europa II, Studien zu den Anfängen der Metallurgie* Bd. 5 (Berlin 1982).

Pernicka 2014: E. Pernicka, Possibilities and limitations of provenance studies of ancient silver and gold, in: H. Meller, R. Risch, E. Pernicka (edd.), *Metalle der Macht – Frühes Gold und Silber. 6. Mitteldeutscher Archäologentag vom 17. bis 19. Oktober 2013 in Halle (Saale) / Metals of Power – Early Gold and Silver. 6th Archaeological Conference of Central Germany, October 17–19, 2013 in Halle (Saale), Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle 11/II* (Halle (Saale) 2014) 153–164.

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