

# Einleitung und Zielsetzung

## Archäologie und Archäometrie

Schon seit dem 15. Jhdt. zeigen die Menschen ein wissenschaftliches Interesse an der Erforschung ihrer Vergangenheit, von der die im Land- und Stadtbild erhalten gebliebenen Überreste zeugen<sup>1</sup>. Im 16. / 17. Jhdt. begannen Gelehrte diese Überreste zu untersuchen und zu beschreiben. Zusätzlich angeregt wurde diese Entwicklung durch die Kolonialisierung von Afrika und Amerika, was die Menschen in Europa mit neuen, ihnen fremden Kulturen konfrontierte. Erst der Vergleich europäischer Fundstücke mit Gebrauchsgegenständen jener Kulturen ließ die Archäologen ihre Funktion und Bedeutung verstehen. Ab dem 17. Jhdt. wurden die ersten gezielten Ausgrabungen durchgeführt. Problematisch war bis dahin auch die Datierung der Fundstücke, da auf Grund von Berechnungen aus biblischen Angaben allgemein angenommen wurde, dass die Erde 4004 v. Chr. erschaffen wurde. Erst als anhand der geologischen Stratigraphie gezeigt werden konnte, dass die Erde wesentlich älter war, gelang auch die zeitliche Einordnung der archäologischen Funde. Nach 1830 erfolgte durch den dänischen Prähistoriker Christian J. Thomsen die Einteilung der Zeitalter nach den drei verwendeten Materialien Stein, Bronze und Eisen. Eine weitere einschneidende Änderung in der Sicht der Menschheitsgeschichte war die von Charles Darwin 1842 publizierte Evolutionstheorie. Aus Fossilien und Beobachtungen an lebenden Tieren aller Erdteile schloss Darwin, dass sich alle Arten von Lebewesen aus einem „Urtier“ durch einen Selektions- und Anpassungsprozess entwickelt hatten. Die allgemeine Akzeptanz dieser Theorie gegen Ende des 19. Jhdt.s führte zu einem Aufschwung der Archäologie. Einige der bekanntesten Ausgrabungen fallen in diese Zeit. Ab 1840 führte Austen Henry Layard Ausgrabungen in Nimrud und Ninive durch, Orte, die er anhand der Beschreibung aus der Bibel lokalisiert hatte. 1870 begann Heinrich Schliemann auf dem Hügel von Hissarlik zu graben, unter dem er das von Homer in der Ilias beschriebene Troja vermutete. Ab 1897 legte Sir Arthur Evans auf Kreta die Reste von Knossos frei.

Einen zweiten großen Aufschwung erlebte die Archäologie nach 1945, da im Krieg viele Gebäude der Neuzeit zerstört wurden, was einen Zugang zu den darunter liegenden älteren Bauwerken ermöglichte<sup>2</sup>.

Schon früh begannen sich auch Naturwissenschaftler für die antiken Gegenstände zu interessieren. Unter ihnen sind einige sehr namhafte Chemiker zu finden. So analysierte Martin Heinrich Klaproth (1743 – 1817) die Zusammensetzung römischer und griechischer Münzen und Gläser mittels Gravimetrie. Im Zuge dieser Untersuchungen entdeckte er auch einige bis dahin unbekannte Elemente und erhielt die erste Professur für Chemie in Berlin. Humphry Davy (1778 - 1829) beschäftigte sich mit Pigmenten aus Rom und Pompeji. Michael Faraday (1791 - 1867) analysierte

alte Glasuren und Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848) alte Bronzen. Bemerkenswert sind auch Friedrich August von Kekulé (1829 - 1896) Untersuchungen von Teerrückständen an archäologischen Fundstücken. Im Rahmen der Analyse dieser Proben, die reich an Aromaten waren, konnte er die Struktur des Benzols aufklären. Im 19. Jhdt. wurde von J.E. Wood ein Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung einer Probe und ihrer Herkunft vermutet, was in den 40er Jahren des 19. Jhdt.s durch C.C.T.C. Göbel für Kupferlegierungen und Ende des 19. Jhdt.s durch Otto Helm für Bernstein bestätigt werden konnte. In den Grabungsberichten von Layard und Schliemann finden sich erstmals Publikationen von chemischen Analysen an Fundstücken.

Die zunehmend systematisch durchgeführten Ausgrabungen förderten eine große Zahl an Artefakten zu Tage, die eine Restaurierung notwendig machten. Ein Pionier auf diesem Gebiet war Friedrich Rathgen, der 1888 in Berlin das erste Forschungslabor auf diesem Gebiet gründete.

Von der Entwicklung neuer Methoden in den Naturwissenschaften im 20. Jhdt. profitierte auch die Archäologie. Die Herausforderung der Archäologie besteht darin, aus wenigen Überresten das Leben und Verhalten der Menschen vergangener Zeiten zu rekonstruieren. Mit ihren speziellen Methoden unterstützt die Naturwissenschaft die Archäologie bei dieser Spurensuche. So helfen z.B. Photographie und Messungen des Geomagnetismus Fundstätten aufzuspüren. Thermolumineszenz, Radiokarbonmethode und Dendrochronologie ermöglichen eine Datierung der Funde. Mikroskopische Verfahren und chemische Analyse können helfen, die Fragen nach Herkunft, Herstellungstechnik und Gebrauch von Gegenständen wie Gefäßen, Waffen, Schmuck etc. zu klären. Dafür stehen OES, AAS, RFA und NAA, sowie für organische Analysen HPLC, GC, IR und andere Methoden zur Verfügung. Um die dabei erhaltene Datenflut zu bewältigen, werden zunehmend mathematische und statistische Methoden zur Auswertung eingesetzt. In den 60iger Jahren des 20. Jhdt.s wurden anhand von Elementanalysen in groß angelegten Untersuchungen die Handelsverbindungen früherer Gemeinschaften aufgeklärt. Probleme ergeben sich bei der Auffindung der Lagerstätten, die für die Herstellung von Gegenständen aus Metall, Glas und Keramik verwendet wurden, denn diese Materialien werden im Herstellungsprozess verändert. Auch in der Konservierung und Restaurierung ist die Chemie gefragt. Die Aufdeckung von Fälschungen ist ein weiteres wichtiges Gebiet, auf dem Historiker und Naturwissenschaftler eng zusammenarbeiten<sup>3</sup>. Zunehmendes Interesse gilt der Bestimmung von organischen Rückständen wie Wachsen, Essensresten und Knochen, die aufgrund der enthaltenen Proteine, Lipide und DNA charakterisiert werden können<sup>2</sup>.

Viele Fragestellungen sind in der Archäologie einzigartig und können von den Naturwissenschaften nur beantwortet werden, wenn unterschiedliche Disziplinen kooperieren. Auf Grund dieser Notwendigkeit entwickelte sich ein neues Forschungsgebiet, die Archäometrie. Erstmals geprägt wurde dieser Begriff 1950 von Christopher Hawkes in Oxford für die Datierung, Quantifizierung und Analyse archäologischer Materialien.

## Tone und Tonerzeugnisse<sup>4,5</sup>

Gebrannter Ton kann als ein erstes synthetisches Material, als „künstlicher Stein“, betrachtet werden. Dieses Material bestimmt die ganze Menschheitsgeschichte von dem ersten Gebrauch in der Altsteinzeit bis hin zur Verwendung in der Raumfahrt. Der Begriff Keramik stammt vom griechischen *keramos*: gebranntes Zeug oder Töpferware. Für die Griechen vereinigte dieses Material in sich die „vier Elemente Erde, Feuer, Wasser und Luft“.



Die erste gebrannte Keramik findet man in Form von Statuetten aus der Zeit um 30.000 v. Chr. in Dolní Věstonice. Erste Töpfe tauchen um 10.000 v. Chr. in Japan auf. Zum Bauen wurde Ton in Form getrockneter Ziegel bereits zwischen 7500 – 6300 v. Chr. im Zagros verwendet. Um 1500 v. Chr. werden bei den Sumerern gebrannte Ziegel verbaut. Mit dem Auftauchen der Töpferscheibe etwa 3500 v. Chr. wird dann auch die „industrielle“ Herstellung von Keramik möglich. Im 4. Jhdt. v. Chr. findet man in Ägypten die erste glasierte Keramik. In Weiterentwicklung dieser Technik verzierten die Assyrer ihre Paläste mit glasierten Ziegeln. Dabei wurde eine opalisierende Zinnglasur verwendet, die gut bemalt werden konnte.

Ton entsteht durch die Verwitterung von Gestein. Bei Gesteinen unterscheidet man zwischen magmatischem, metamorphem und sedimentärem Gestein. Magmatische Gesteine werden weiter in vulkanische wie Obsidian, Basalt oder Bimsstein und plutonische wie Granit oder Diorit unterteilt. Metamorphite entstehen durch die Umwandlung anderer Gesteine in der Erdkruste unter hohem Druck und hoher Temperatur, dazu gehören u.a. die Schiefer. Sedimentgesteine kommen mit 66% am häufigsten in der Erdkruste vor. Sie entstehen durch Ablagerung von Gesteinsresten auf dem Festland oder im Meer. Zu letzteren gehören auch die Tonminerale. Man unterscheidet primäre Sedimente, die am Ort ihrer Entstehung verbleiben, und sekundäre Sedimente in Ablagerungen von Flüssen, Meeren etc.. Da Gesteine mit hohem Aluminium-Gehalt am schnellsten in Tonminerale umgewandelt werden, findet man die Verwitterungsprodukte dieser Gesteine am häufigsten in Tonablagerungen. Da die Verwitterung nicht immer vollständig abläuft, findet man im Ton auch gröbere Bestandteile, wie z.B. Quarz oder Feldspat. Als Ton gilt ein Sediment, in dem mindestens 35% der Teilchen kleiner als 0,002 mm sind. Je kleiner die Partikel sind und je größer die Fraktion kleinster Teilchen im Ton ist, desto größer ist die Plastizität. In Tonmineralen wechseln sich  $\text{SiO}_2$ -Tetraeder- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oktaeder-Schichten ab. Dabei ist eine Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  durch Fremdionen wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  möglich. Je höher der Eisengehalt des Tons desto röter erscheint er. Daneben findet man im Ton zum Teil auch organische Bestandteile aus abgestorbenen Pflanzen oder Tieren. Ton kann bis zu 35% Wasser enthalten. Deshalb schrumpft er beim Brennen. Um zu verhindern, dass Produkte aus Ton beim Brennen reißen, wird bei der Verarbeitung Sand, Stroh, gemahlene Keramik etc. als Magerung zugegeben.

Bei den archäologischen Gegenständen handelt es sich ausschließlich um Tonkeramik. Aus anderen Grundstoffen hergestellte Keramiken wie z.B. oxidische Feuerfesterzeugnisse, piezoelektrische Werkstoffe oder auch auf Kohlenstoff basierende Keramiken kamen erst im letzten Jahrhundert zur Anwendung<sup>6,7</sup>. Tonkeramik enthält mehr als 20% Ton oder Kaolin im Versatz. Man unterteilt die Keramik in Grobkeramik und Feinkeramik mit Gefügebestandteilen  $< 0,1$  mm. Zur Grobkeramik gehören die Baukeramik und feuerfeste Erzeugnisse. Bei einer Wasseraufnahme von  $>6\%$  spricht man von poröser, bei  $<6\%$  von dichter Keramik. Bei Feinkeramik liegt die Grenze bei 2%. Scherben mit einer größeren Wasseraufnahme bezeichnet man als poröses Tongut. Hierzu gehören das farbige Irdengut und das helle oder weiße Steingut. Bei einer geringeren Wasseraufnahme spricht man von dichtem Tonzeug. Hier sind das farbige Steinzeug und das weiße oder transparente Porzellan zu nennen.

In dieser Arbeit wird die Baukeramik von Gebäuden aus der römischen Kaiserzeit in Mainz und Umgebung untersucht. Da die Herstellung von Baukeramik wie Wand- und Dachziegeln den römischen Legionen in den Provinzen selbst oblag, lässt sich anhand der Verbreitung der von den Legionen gestempelten Ziegel die Verwaltungsstruktur und die Okkupationsgeschichte der Provin-

zen ablesen. Dennoch wurde Baukeramik bisher nur selten archäometrisch untersucht. Vor allem ungestempelte Ziegel, wie sie im Drusus-Theater in Mainz, in Gräbern und Tempelbezirken gefunden wurden, konnten bis jetzt noch keinem Herstellungsort zugeordnet werden.

## Zielsetzung der Arbeit

Zur Analyse von Keramikproben werden in den einzelnen Arbeitsgruppen verschiedene Methoden wie NAA, RFA, AAS, ICP-OES und ICP-MS verwendet. Da der Zugang zu Reaktoren für NAA Analysen immer schwieriger sein wird, müssen alternative Methoden entwickelt werden. Inwieweit die Ergebnisse der unterschiedlichen Analysenmethoden vergleichbar sind, wurde bis jetzt kaum überprüft. In unserer Arbeitsgruppe kommt für Keramikanalysen seit langem WD-RFA zum Einsatz. Allerdings lassen sich mit dieser Methode nur eine beschränkte Anzahl an Spurenelementen bestimmen. Durch Messungen mit ICP-MS und den dadurch zusätzlich bestimmbar Konzentrationen an Spurenelementen erhofft man sich eine feiner strukturierte Unterteilung der statistischen Gruppen, die den Herstellungsort der Ziegel angeben. Um dabei auch weiterhin auf die RFA Datenbank unserer Arbeitsgruppe (Analysen von G. Schneider) mit über 600 Einträgen zurückgreifen zu können, sollte überprüft werden, ob man unter Verwendung der Konzentrationen der Elemente, die sowohl mit RFA als auch mit ICP bestimmt werden können, die gleiche Gruppierung erhält.

Da Ziegel eine schwer aufzuschließende Silikatmatrix haben, sollen als erstes die optimalen Bedingungen für einen vollständigen Aufschluss gesucht werden. Die Aufschlusslösung soll direkt und ohne weiteren Aufarbeitungsschritt mit ICP analysiert werden können. Anschließend wird eine Messmethode mit ICP-OES und ICP-MS zur Bestimmung der Elementgehalte der Ziegel entwickelt, die einen Vergleich mit zuvor gemessenen RFA Daten ermöglicht. Dazu ist es nötig, die optimalen Messbedingungen für eine simultane Analyse von bis zu 30 Elementen in dieser Aufschlussmatrix zu finden.

ICP-OES toleriert eine höhere Salzfracht als ICP-MS. Da die Probenlösungen mit beiden Geräten vermessen werden sollen, ist ein Verdünnungsschritt erforderlich. Eine manuelle Verdünnung birgt immer auch das Risiko einer Kontamination. Deshalb soll eine online Verdünnungsmethode mit Hilfe einer Zelle, die einen Block aus porösem PTFE enthält, entwickelt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse für 120 Ziegelanalysen sollen mit den Konzentrationen aus der WD-RFA Datenbank unserer Arbeitsgruppe verglichen werden. Auf diese Weise soll sichergestellt werden, dass die Proben, die mit ICP analysiert wurden, den gleichen statistischen Gruppen zugeordnet werden, wie nach einer Analyse mit RFA.

Des Weiteren soll überprüft werden, ob sich die Zusammensetzung der Ziegel signifikant verändert, wenn sie, wie in der Archäologie üblich, mit 24% technischer Salzsäure gereinigt werden. Neben den 120 Proben für den Vergleich mit RFA Messungen sollen auch 100 neue Proben analysiert und statistisch Herstellungsorten zugeordnet werden. Unter diesen Proben befinden sich 59 Ziegel aus dem römischen Theater in Mainz, die bis jetzt noch nicht archäometrisch untersucht wurden. Über die Zuordnung zu einem Ziegeleiort soll versucht werden, die Bauzeit des Theaters zu bestimmen.

Im Zuge der statistischen Auswertung werden auch die verschiedenen statistischen Methoden verglichen und ihre Vor- und Nachteile diskutiert.

## Literatur

- [1] Barry, Iris; Archäologie aus der Reihe Lebendiges Wissen; Christian Verlag; München, **1981**.
- [2] Pollard, Mark A. et al.; Archaeological chemistry; Royal Society of chemistry; Cambridge; **1996**.
- [3] Riederer, Josef; Echt und falsch; Springer Verlag; Berlin, **1994**.
- [4] Rice, Prudence M.; Pottery analysis, a sourcebook; The university of Chigaco Press; Chicago, **1987**.
- [5] Schumann, W.; Steine + Mineralien; BLV Bestimmungsbuch; München, **1974**.
- [6] Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.); Tonminerale und Tone; Steinkopff Verlag; Darmstadt, **1993**.
- [7] Krause, Eberhard et al.; Technologie der Keramik, Band 1; Verlag für Bauwesen; Berlin, **1991**.