

Ramanspektroskopische Untersuchungen an vermutlichen Glättsteinen und Keramik aus der Grabung Sipplingen

Dr. Eberhard Schlipf, LKA-BW, KTI

Einleitung

Vom Landesdenkmalamt wurden dem Kriminaltechnischen Institut (KTI) des LKA BW im Februar 2000 drei Keramikscherben und zwei geröllartige Steine übergeben. Sowohl an der Keramik als auch an beiden Steinen waren z.T. bereits ohne optische Hilfsmittel goldmetallisch glänzende Anhaftungen zu erkennen.

Durch geeignete Untersuchungen sollte die Zusammensetzung dieser Spuren abgeklärt werden, wobei insbesondere bei den beiden Steinen die Frage im Raum stand, ob es sich um Rückstände einer vorgeschichtlichen mechanischen Metallbearbeitung ("Glättsteine") handeln könnte.

Untersuchungsmethode

Die Tendenz bei naturwissenschaftlich-kriminaltechnischen Untersuchungen geht zunehmend in Richtung möglichst zerstörungsfreier Verfahren. Dass dies mit den Anliegen der archäologischen Forschung kongruent geht, ist naheliegend.

Im vorliegenden Fall kam ein Analysengerät zum Einsatz, das zwar noch nicht zum allgemeinen Standard kriminaltechnischer Laboratorien zählt, das sich aber mit Sicherheit einen großen Anwenderkreis erobern dürfte, nämlich ein sog. Ramanmikroskop.

Die Ramanspektroskopie beruht auf der Tatsache, dass das Streulicht einer mit monochromatischem Licht bestrahlten Probe neben der Linie der Anregungsstrahlung (Primärstrahlung) noch weitere schwache Linien (sog. Raman-Linien) enthält, die durch Schwingungen und Rotationen der streuenden Moleküle hervorgerufen werden, d.h. aus Lage und Intensität dieser Linien lassen sich Rückschlüsse hinsichtlich des molekularen Aufbaus des untersuchten Materials ziehen. Die Ramanspektroskopie ist damit eng verwandt mit der Infrarotspektroskopie, bietet jedoch trotz der relativ geringen Energieausbeute insofern einen Vorteil, als zur Untersuchung sehr kleiner Proben herkömmliche Durchlichtmikroskope mit optimal korrigierter Optik anstelle der in der IR-Spektroskopie eingesetzten Spiegeloptiken verwendet werden können. Da es sich um einen Streulichteffect handelt, ist meist keine aufwendige Probenvorbereitung notwendig. Gegenstände mit geringer Größe können direkt auf dem Tisch des Mikroskops plziert werden, grössere Objekte (Gemälde, Fresken an Wänden etc.) lassen sich unter Anwendung von Lichtleiteroptiken und transportablen Geräten vor Ort untersuchen. Der minimale Messfleck beträgt bei modernen Geräten ca. 3-5 μ , so dass sich auch kleinste Einzelpartikel ohne Störung durch benachbarte Spuren oder Matrixeffekte vermessen lassen.

Untersuchungstechnik

Zur Anwendung kam ein Triple-Laser-Ramanmikroskopsystem der Firma Renishaw/Wotton-under-Edge/England.

Die vorgelegten Objekte wurden mittels inerter Knetmasse auf dem Proben­tisch fixiert und geeignete Messpositionen per Videosystem ausgewählt. Nach einer Reihe von Vorversuchen zeigte sich, dass bei Anregung mit einem Argon-Ionenlaser bei 514 nm das Signal/Rauschverhältnis auch bei gedrosselter Laserleistung (5-10 mW) ausreichend und Störungen durch Fluoreszenz innerhalb des interessierenden Wellenzahlenbereichs gering waren.

Ergebnisse

a) Keramik

Zunächst wurden die vorgelegten drei Keramikscherben untersucht.

Die erhaltenen Spektren ergaben, dass es sich bei den goldgelben Anhaftungen auf den konkaven Flächen der Scherben durchweg um Eisensulfid (Pyrit) handelt.

Kupferminerale wie z.B. der ebenfalls goldfarbige Chalkopyrit konnten in den metallisch glänzenden Bereichen nicht nachgewiesen werden.

b) Glättsteine

Bei der stereomikroskopischen Vorprüfung der beiden als Glättsteine angesprochenen Kiesel konnte beim größeren Stein beobachtet werden, dass die sowohl auf der Halbkugel­fläche als auch auf der nahezu ebenen Basis erkennbaren dunklen Anhaftungen mikrokristalline goldgelb reflektierende Bereiche enthalten.

Diese konnten ramanspektroskopisch ebenfalls als Pyrit identifiziert werden, wobei in diesem Fall allerdings an die oberen Grenzen der Laserleistung (20mW) gegangen werden musste, um ein befriedigendes Signal/Rauschverhältnis zu erreichen.

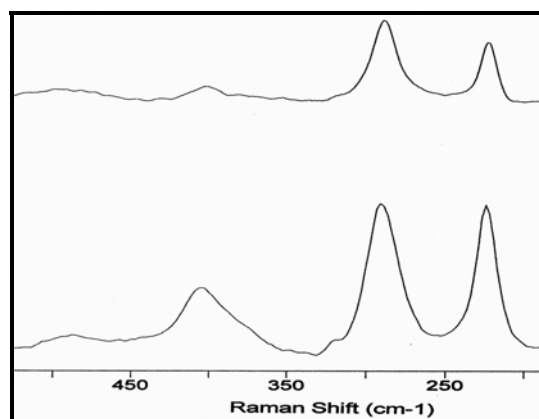


Abb. 1: Das obere Spektrum ist das am Stein gemessene, beim unteren handelt es sich um das Vergleichsspektrum von Pyrit aus einer Ramanspektrenbibliothek

In dem dunklen, krustigen Belag auf dem halbmondförmigen, kleineren Glättstein konnten keine eindeutigen kristallinen Bereiche festgestellt werden. Hier wurde die in erster Linie interessierende, wie poliert erscheinende metallisch glänzende Stelle im Bereich der vermuteten Glättfläche untersucht. In diesem Zusammenhang ist zu vermerken, dass bei Kunstlicht die Reflektion golden erscheint, sich bei Tageslicht jedoch grausilbern darstellt.

Das Ramanspektrum zeigt im Bereich der Metallsulfide kein Signal. Eine in der Region von etwa 1700 bis 1200 Wellenzahlen auftretende Doppelbande ist charakteristisch für diverse Rußarten und kohlenstoffhaltige bituminöse Zersetzungsprodukte organischen Materials. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Glanzrußanhaftungen.

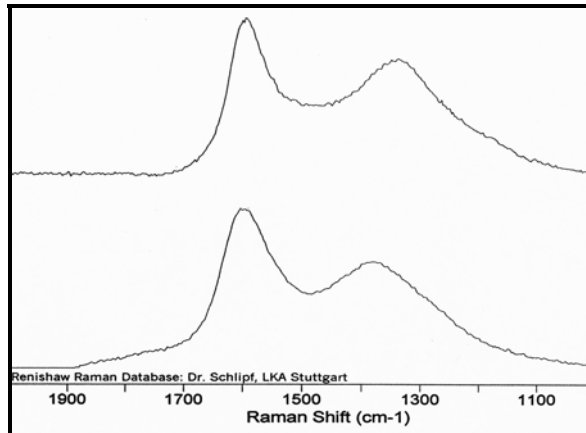


Abb. 2: Oben das am halbmondförmigen Stein im Bereich der glänzenden Stelle gemessene Ramanspektrum, unten ein Glanzrußspektrum aus einer Ramanspektrenbibliothek

Die Vermutung, dass es sich bei den metallisch glänzenden Anhaftungen bzw. Inkrustierungen an den Keramikscherben und Glättsteinen um Spuren einer vorgeschichtlichen mechanischen Metallbearbeitung (z.B. Polieren von Kupferoberflächen) handelt, konnte analytisch nicht bestätigt werden.