

Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in der Archäologie: Ein kurzer Überblick über ihre Anwendung und Potenziale

Niklas Hausmann

Zusammenfassung – Die *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer vielversprechenden Methode zur Analyse der elementaren Zusammensetzung einer Vielzahl von archäologischen Objekten entwickelt, mit der sich, auch in Kombination mit ergänzenden Techniken, gute Ergebnisse erzielen lassen. In Deutschland ist die Methode allerdings noch nicht weit verbreitet. Die Vorteile der LIBS-Technik liegen vor allem darin, dass sie keine Probenvorbereitung benötigt, sie nur leicht invasiv ist, schnell Ergebnisse liefert und ein Tiefenprofil erstellen kann. Dies macht sie zu einer attraktiven Technik für die Charakterisierung und Erhaltung archäologischer Proben oder Kunstwerke. Der vorliegende Beitrag beschreibt die grundlegenden Prinzipien und den Aufbau von LIBS-Systemen. Ein Überblick über mehrere Fallstudien zu Metalllegierungen, Keramik, Glas, bemalten Kunstwerken, historischen Gebäuden und Biomaterialien der letzten Jahre soll die Anwendbarkeit und das Potenzial von LIBS im Bereich der Archäologie verdeutlichen.

Schlagwörter – Archäologie; Archäometrie; Laser Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS; LIPS; Spektroskopie; Konservierung; Elemente

Title – Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in Archaeology: A brief overview of its applications and potential

Abstract – Over the past decades, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has emerged as a promising method for the elemental analysis of a broad range of archaeological objects, yielding excellent results either independently or in combination with other techniques. Despite its potential, the method is still not widely used in Germany. There are several advantages of LIBS: it requires no sample preparation, is close to non-invasive, produces results rapidly, and creates depth profiles. These features render it a highly suitable technique for characterizing and preserving archaeological samples and artworks. This article outlines the fundamental principles and design of LIBS systems and presents an overview of case studies from recent years, focusing on metal alloys, ceramics, glass, painted artworks, historic buildings, and biomaterials, that demonstrate the applicability and potential of LIBS in the field of archaeology.

Key words – archaeology; archaeometry; Laser Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS; LIPS; spectroscopy; conservation; elements

Einleitung

In der Archäometrie werden archäologische Proben mithilfe von naturwissenschaftlichen Techniken analysiert, um umfangreiche Informationen über Menschen, ihr damaliges Leben, sowie deren Kulturen und Gesellschaften zu erhalten (POLLARD & HERON, 2015; PRICE & BURTON, 2010; WAGNER, 2008). Eine wichtige Gruppe von Methoden in der Archäometrie sind Methoden, die qualitative und (semi-) quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung von Artefakten liefern können (NEVIN, SPOTO & ANGLOS, 2012; KATSIFAS & ZACHARIADIS, 2019; WAGNER, 2008). Beispiele für solche Methoden sind die Röntgenfluoreszenzspektrometrie/-analyse (RFS/RFA) (HEGEWISCH & DASZKIEWICZ, 2021; KRAMER & JENISCH, 2022; LAFORCE ET AL., 2021), die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) (KUHN, GOLDMANN, RAMMLMAIR, GOLDMANN & QIU, 2022), die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) (SCHÜRCH, WETTENGL, FRÖHLE, CONARD & SCHMIDT, 2022), die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) (RIEHLE ET

AL., 2023), sowie die Raman-Spektroskopie (COSA-NO, MATEOS, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN & RUIZ, 2017).

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie oder Zerfallsspektroskopie (engl. Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) ist eine vergleichsweise neue Technologie im Feld der Archäometrie zur Bestimmung und Quantifizierung von chemischen Elementen auf der Grundlage der Atomemissionsspektrometrie (AES). Hierbei wird eine geringe Menge der zu untersuchenden Probe durch hohe Temperaturen verdampft. Das emittierte Lichtspektrum gibt dann die Elementzusammensetzung wieder. LIBS hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem vielversprechenden Analyseinstrument für die quantitative Analyse und Klassifizierung von Materialien entwickelt, da sie bestimmte Defizite anderer Technologien ausgleichen kann (CREMERS & RADZIEMSKI, 2006; KEARTON & MATTLEY, 2008). Seit den 1980er-Jahren wurden die Vorteile von LIBS vermehrt aufgezeigt, weshalb die Methode die Aufmerksamkeit zahlreicher wissenschaftlicher Gebiete auf sich gezogen hat, darunter auch die der Archäologie (ANASTASIA GIAKOUMAKI, MELESSANAKI & ANGLOS,

2007). Der wesentliche Vorteil der Methode ist eine schnelle, mikro-destruktive (d.h. im $\mu\text{m}/\mu\text{g}$ Bereich), in-situ und multi-elementare Echtzeitanalyse ohne Probenvorbereitung (ARAFAT ET AL., 2013; BERESKO, DIETZ, KOHNS & ANKERHOLD, 2014; ZHANG ET AL., 2015). Der einfache Aufbau von LIBS erlaubt auch Analysen außerhalb des Labors in Form von tragbaren Instrumenten, die Raman- oder RFA/RFS-Handgeräten ähnlich sind. Dadurch kann die Analyse im Museum oder bei der Ausgrabung durchgeführt werden, um schnell und direkt vor Ort Informationen über die Zusammensetzung der Materialien zu erhalten (RAKOVSKÝ, ČERMÁK, MUSSET & VEIS, 2014). Durch den einfachen Aufbau handelt es sich auch um ein unkompliziertes, vielseitiges und leicht zugängliches Analyseverfahren, das von nicht spezialisierten Anwendern bedient werden kann.

LIBS wurde in den letzten Jahrzehnten immer häufiger im Bereich der Denkmalpflege zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in einer Vielzahl von Objekten wie Keramik (GENC OZTOPRAK, SINMAZ & TÜLEK, 2016), Glas (PALOMAR, OUJJA, GARCÍA-HERAS, VILLEGAS & CASTILLEJO, 2013), Metalllegierungen (AWASTHI, KUMAR, RAI & RAI, 2016), bemalten Kunstwerken (WESTLAKE ET AL., 2012), organischen Funden (HAUSMANN, SIOZOS & LEMONIS, 2017) und historischen Gebäuden (FORTES, CUÑAT, CABALÍN & LASERNA, 2007) eingesetzt.

In diesem Artikel werden die grundlegenden physikalischen Prinzipien von LIBS sowie die Instrumente und Technologie kurz beschrieben, um das Verständnis über die Methode zu erweitern und zu vertiefen. Anschließend werden einige Beispiele vorgestellt, um einen Einblick in

die möglichen archäologischen Anwendungsgebiete zu geben, in denen die LIBS sinnvoll zum Einsatz kommen könnte. Schließlich werden die Zukunftsperspektiven der Methode innerhalb der archäologischen Wissenschaften besprochen.

Methodische Grundlagen

Komponenten

Die Erzeugung und Analyse von laserinduziertem Plasma – der Grundlage von LIBS – besteht aus mehreren Schritten: Erhitzung, Ionisierung und Zerfall. Es wird ein kontrollierter Laserimpuls auf die Probe gerichtet, die fest, gasförmig oder flüssig sein kann. Dort verursacht er eine schnelle Erhitzung der Probe und entzündet ein Plasma. Das erzeugte Plasma dehnt sich aus und kühlt dabei ab. Während dieser Ausdehnung werden Plasmaemissionen mit Wellenlängen basierend auf der Zusammensetzung der Probe sichtbar (**Abb.1**), die mit Hilfe eines Lichtleiters gesammelt und an das Spektrometer geleitet werden. Das Spektrometer misst dann die Intensität der Wellenlängen. Die Intensität der verschiedenen Plasmaemissionen steht im direkten Zusammenhang mit der Konzentration der Komponenten (d.h. eine höhere Intensität bei höheren Konzentrationen). Schließlich werden die gemessenen Daten an einen Computer gesendet, der die Ergebnisse analysiert. Der ganze Vorgang dauert nur einen Bruchteil einer Sekunde.

Für die gezielte Analyse ausgewählter Komponenten (d.h. bestimmter Atome, Ionen oder Moleküle) der Probe wird eine geeignete Integra-

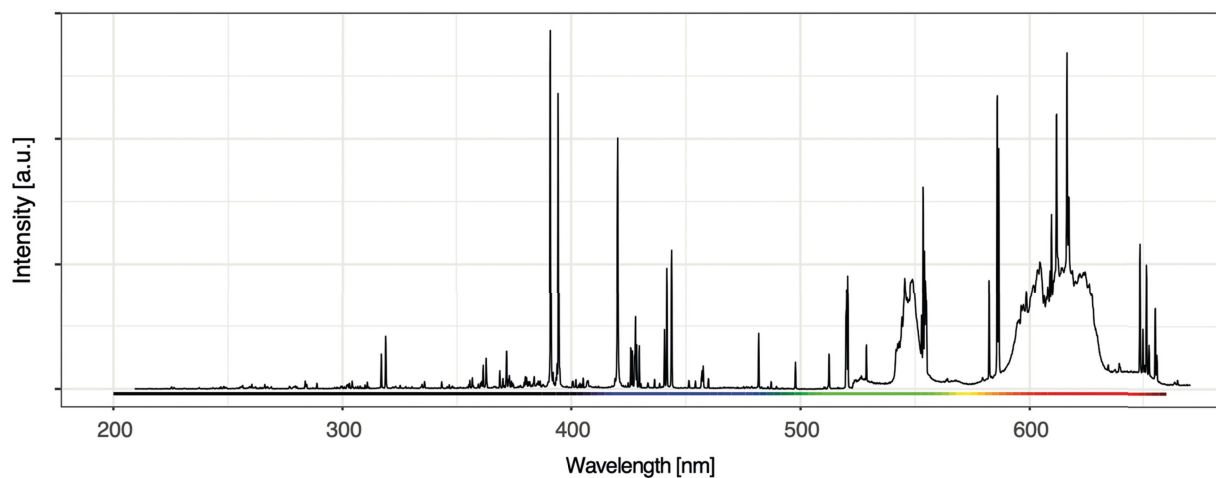


Abb. 1 Typisches LIBS-Spektrum eines Knochens mit Emissionslinien der enthaltenen Elemente in unterschiedlicher Intensität.

tionszeit und Verzögerungszeit gewählt, die das gewünschte Stadium der Plasmagenese bzw. Plasmaerfalls aufzeichnen. Die Integrationszeit ist vergleichbar mit der Belichtungszeit in der Fotografie, sie beschreibt, wie lange Licht für die Analyse gesammelt wird, während die Verzögerungszeit die Wartezeit vor dieser Sammlung, ähnlich dem Moment zwischen Auslöserdruck und tatsächlicher Belichtung in einer Kamera, darstellt. Welche Komponenten von Interesse sind, hängt von der Probe ab; die jeweiligen Integrations- und Verzögerungszeiten sollten im Vorfeld getestet werden, sofern keine publizierten Resultate vergleichbarer Experimente vorhanden sind.

Die für die LIBS genutzten Laser arbeiten mit verschiedenen Wellenlängen: Infrarot (IR, 1064 nm), grün (532 nm), ultraviolett (UV, 355 und 266 nm). Die Wahl der Wellenlänge beeinflusst die Bildung des laserinduzierten Plasmas stark; die Entscheidung darüber, welche Wellenlänge die besten Ergebnisse liefert, hängt vom Material und von der Anwendung ab. Der Laserstrahl wird in der Regel durch Linsen und Objektive auf das Artefakt fokussiert (Abb. 2). In Situationen, in denen dies aus Platzgründen nicht möglich ist (z. B. bei der Innenseite von Gefäßen), werden vereinzelt Glasfasern benutzt, die die notwendige Flexibilität bieten, um den Laserstrahl an die richtige Position zu leiten. Ebenso kann der Laserstrahl auf Distanzen von über 50 m auf weit entfernte Oberflächen fokussiert werden, was die Analyse von großflächigen Proben ermöglicht, wie z. B. Gebäudefassaden oder die darin befindlichen Statuen und Pigmente.

Das Spektrometer ist ein weiterer wichtiger Teil des Systems und ist ebenfalls in verschiedenen Bauweisen verfügbar. In der Archäologie werden oft Spektrometer mit CCD-Detektoren verwendet (CCD=charge-coupled device, deutsch: ladungsgekoppeltes Bauteil), die aufgrund ihrer einfachen Bauweise sehr günstig und robust sind. CCD-Spektrometer benutzen ein optisches Gitter, das Licht in verschiedene Wellenlängen aufteilt und streut. Das gestreute Licht wird auf einen breiten Detektor projiziert, dessen Photodioden von den Lichtteilchen getroffen werden, die wiederum Signale in Pixelform weitergeben und so das Lichtspektrum digitalisieren. Wie sehr das Licht gestreut wird, hängt von der Bauart des optischen Gitters ab, wobei eine weite Streuung eine bessere Auflösung des Spektrums und daher eine bessere Differenzierung verschiedener Wellenlängen bietet. Eine geringe Streuung führt hingegen zu einer besseren Übersicht über das Gesamtspektrum, da eine vergleichsweise größere Strahlungsmenge auf eine kleinere Fläche des Detektors trifft. Allerdings besteht der Detektor nur aus einer begrenzten Anzahl von Pixeln, die bei zu geringer Streuung und Auflösung nicht zwischen Plasmaemissionen verschiedener Elemente unterscheiden können. Gleichzeitig sollen oft mehrere Elemente gleichzeitig gemessen werden, sodass nur ein bestimmter Bereich des Spektrums abgedeckt sein muss. Daher sind viele Spektrometer mit austauschbaren Gittern bestückt, die verschiedene Analysen ermöglichen.

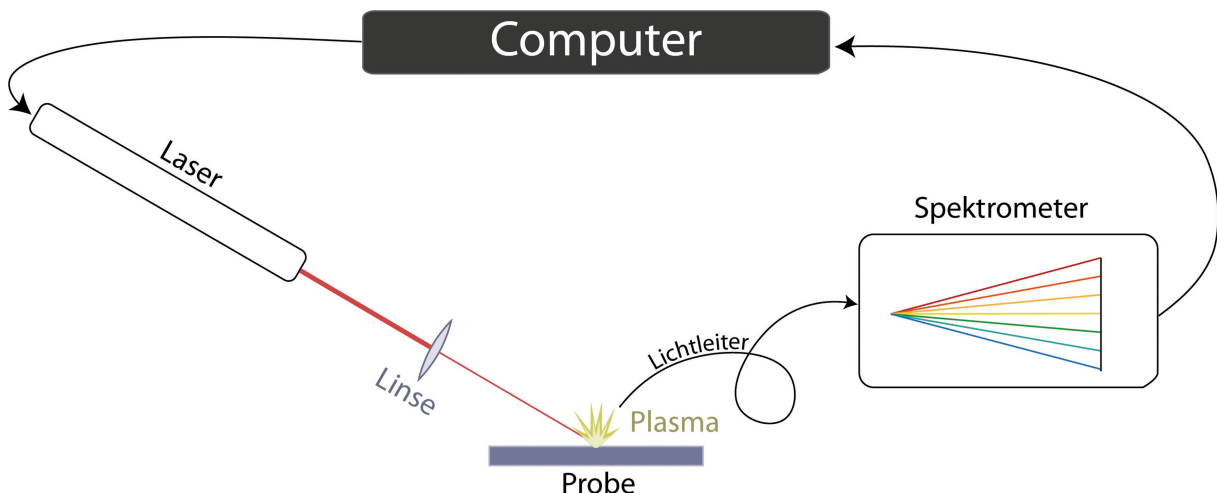


Abb. 2 LIBS-Aufbau skizziert als minimaler Aufbau. Der Computer steuert einen gepulsten Laser mit hoher Energie. Der fokussierte Puls des Lasers bestrahlt die Probe und erzeugt Plasma. Ein Lichtleiter sammelt die Plasmaemissionen und leitet sie an das Spektrometer weiter, wo die Intensität bestimmter Wellenlängen innerhalb von Millisekunden gemessen wird.

Ebenso ist die Art und Weise, wie der Laserstrahl fokussiert wird, von Bedeutung. Oft werden Objektive von Mikroskopen verwendet, um mit wenig Energie Temperaturen zu erreichen, die zur Erzeugung von Plasma führen (CÁCERES ET AL., 2017). Daher ist der Abstand zur Probe in vielen Fällen denen eines Mikroskops gleich und liegt im Bereich von 1 cm bis 10 cm. Einige Systeme erlauben ein Stand-Off-Verfahren, dass die Erstellung von Plasma und damit von Lichtemissionen über einige Meter hinweg erlaubt, indem teleskopartige optische Instrumente benutzt werden (VITKOVÁ ET AL., 2014). Darüber hinaus sind Parabolspiegel als Mittel zum Fokussieren weit verbreitet. Letztlich gibt es auch tragbare LIBS-Geräte, die in der Hand geführt werden können und bei denen das Licht im Mittelpunkt der Öffnung fokussiert wird (WALLACE, SMITH & NERANTZIS, 2021).

Zusätzliche Einflüsse und Kontrollen

Die Erzeugung von laserinduziertem Plasma und die Analyse des Signals folgen zwar einem relativ einfachen Versuchsaufbau, aber dennoch ist ein genaues Verständnis der eigentlichen Vorgänge erforderlich, welches nur durch praktische und theoretische Studien gewonnen werden kann. Daher werden die experimentellen Anwendungen von LIBS in der Archäologie und Denkmalpflege von einer ebenso grundlegenden Untersuchung der Qualität (im Sinne von Konstanz und Verlässlichkeit) des betreffenden Plasmas begleitet. Dies liegt unter anderem daran, dass die Menge des induzierten Plasmas sowie seine Stabilität, Zusammensetzung, Elektronendichte, Temperatur und zeitliche Entwicklung von vielen Parametern abhängt, die sowohl mit den Lasereigenschaften als auch mit dem betreffenden Material zusammenhängen. Von diesen unbekanntem Parametern abgesehen, gibt es drei wesentliche Nachteile, die mit der LIBS einhergehen:

1. Selbstabsorption,
2. spektrale Überlappung der Emissionslinien und
3. Matrixeffekte.

Selbstabsorption beschreibt ein Phänomen, bei dem das emittierte Licht von einem Atom oder Ion, teilweise von demselben wieder absorbiert wird. Dadurch wird die Intensität des emittierten Lichts gemindert, was zu Fehlern bei der quantitativen Analyse führen kann, da die Intensität nicht mehr proportional zur Konzentration des jeweiligen Elements ist. Dieser Effekt kann allerdings durch die strategische Auswahl von gut voneinander getrennten Emissionslinien und durch angepasste experimentelle Parameter verhindert werden (MARPAUNG ET AL., 2022). Letzteres

findet oft durch Trial-and-Error statt, indem z. B. Impulsenergien oder Dauer und Zeitpunkt der Messung angepasst werden.

Die Überlappung von Emissionslinien kann in archäologischen Proben aufgrund ihrer vielfältigen elementaren Zusammensetzung auftreten. Diese Überlappung wird in der Regel durch die geringe Auflösung des Spektrometers verursacht, sodass zwei oder mehrere Emissionslinien verschiedener chemischer Elemente mit geringem Abstand zueinander als eine Linie gemessen werden und die Intensität (d. h. die Höhe der Linie im Spektrum) eine Kombination dieser Linien wird. Es ist dann notwendig, die Spezifikation des Spektrometers so zu ändern, dass entweder die Anzahl der Pixel auf dem Detektor erhöht wird oder das Licht durch ein anderes Gitter breiter auf den Detektor projiziert wird. Durch die gewonnene höhere Auflösung werden die Linien schärfer und die Überlappung wird aufgehoben.

Matrixeffekte beziehen sich auf verschiedene Einflüsse, die durch die Struktur der Probe verursacht werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Probe können unvorhersehbare Auswirkungen auf die Plasmatemperatur haben, wodurch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erschwert wird. So können kleinste Unterschiede in der Art und Weise, wie gut der Laserstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert wird, die Qualität der Emissionen ändern. Da viele Proben eine komplexe und inhomogene Oberfläche aufweisen, reagiert jede Messstelle anders auf die Bestrahlung durch den Laser. Da die LIBS nur punktuell misst, können diese Unterschiede Probleme bei der Reproduzierbarkeit des Signals verursachen (LI ET AL., 2018). Dies betrifft auch Unterschiede von einer Messung zur nächsten an der gleichen Stelle. Dies ist ein häufiges Problem bei der Kalibrierung der LIBS, wenn Standardproben erforderlich sind, um Kalibrierungskurven zu erhalten (COBO ET AL., 2017), mit denen sich absolute Elementkonzentrationen ableiten lassen können. Unterschiedliche Bindungsenergien sollten auch beachtet werden, z. B. bei Artefakten aus Quarz (SiO₂) und Calcit (CaCO₃). Quarz hat stärkere Bindungen als Calcit und unter Laserbeschuss wird Calcit leichter in Plasma umgewandelt, was zu stärkeren Calcium- und Carbon-Signalen in den LIBS-Daten führt. Ebenso kann Feuchtigkeit eine Rolle spielen. Wenn der Laser feuchtes Material trifft, verdampft das Wasser schnell und beeinflusst die Temperatur und Dichte des Plasmas mit Auswirkungen auf die Intensität der Emissionslinien. Die chemische Struktur alter Artefakte kann recht komplex sein, sodass es mitun-

ter schwieriger ist, eine Kalibrierungskurve und quantitative Ergebnisse zu erhalten. Zu diesem Zweck werden kalibrierungsfreie LIBS-Ansätze (engl. calibration-free LIBS; CF-LIBS) entwickelt, um die Matrixeffekte zu überwinden (CIUCCI ET AL., 1999; FRYDENVANG, KINCH, HUSTED & MADSEN, 2013; GAUDIUSO ET AL., 2014; HU ET AL., 2022). Kalibrierungsfreie Ansätze ermöglichen eine höhere Flexibilität und sind oft schneller, können aber die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Geräten einschränken. Dagegen ermöglicht eine Kalibrierung eine genauere Quantifizierung und bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen Geräten, erfordert jedoch mehr Zeit und Ressourcen. Bei der CF-LIBS wird die spektrale Intensität durch mathematische Modelle ergänzt – insbesondere durch neuronale Netzwerke oder Hauptkomponentenregression (PCR), die die Hauptkomponenten der Daten mehrerer Emissionslinien verschiedener Elemente nutzt, um Beziehungen zu den Elementkonzentrationen herzustellen (D'ANDREA ET AL., 2015; POŘÍZKA, KLUS, KÉPEŠ, PROCHAZKA, HAHN & KAISER, 2018; TOGNONI, CRISTOFORETTI, LEGNAIOLI & PALLESCHI, 2010).

Auswertungsmethoden

In vielen Fällen wird die LIBS benutzt, um spezifische Objekte oder Teile von Objekten zu charakterisieren, wofür eine optische Untersuchung des jeweiligen Spektrums und der Intensität der verschiedenen Elemente genügt, um die generelle Zusammensetzung herauszufinden. Dieser Vorgang kann wiederholt an verschiedenen Stellen der Probe angewendet werden, um z. B. elementares Imaging/Kartieren durchzuführen, wobei die Konzentrationen für bestimmte Elemente in Anbetracht ihrer räumlichen Verteilung dargestellt wird (FORTES ET AL., 2007; HAUSMANN ET AL., 2017; LIMBECK ET AL., 2021). Ebenso liefert die LIBS Informationen zur Tiefenprofilierung, indem sie die Spektren von aufeinanderfolgenden Laserpulsen aufzeichnet, die denselben Punkt treffen und dabei jedes Mal eine neue Oberfläche freilegen, deren Zusammensetzungen nacheinander aufgezeichnet werden.

Auf einer Metaebene können die jeweiligen elementaren Konzentrationen den Objekten zugeordnet werden, um eine Art Fingerabdruck zu erstellen, der für weitere multivariate Klassifizierungen benutzt werden kann (AWASTHI ET AL., 2016; QI, ZHANG, TANG & LI, 2018; RAMIL, LÓPEZ & YÁÑEZ, 2008; SIOZOS, HAUSMANN, HOLST & ANGLOS, 2021; SYVILAY ET AL., 2015). Diese Klassifizierungen sind oft

robuster, je höher die Anzahl an untersuchten Proben ist. Aufgrund der nur wenige Sekunden dauernden, kurzen Messzeit und der fehlenden Notwendigkeit der Probenvorbereitung ist die LIBS hierfür besonders gut geeignet, sodass Klassifizierungen im großen Stil angewandt werden können. Gängige Methoden der Klassifizierung sind die Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis, PCA) (POŘÍZKA ET AL., 2018), lineare Diskriminanzanalyse (LDA) (COLAO ET AL., 2010), Streudiagramme (AWASTHI ET AL., 2016), künstliche neuronale Netzwerke (KNN, Artificial Neural Networks, ANN) (SIOZOS ET AL., 2021) und Random Forest (RF) (SHENG ET AL., 2015).

LIBS in der Archäologie

Für die Bereiche Archäometrie und Konservierung bietet die LIBS hilfreiche Vorteile: 1. die Möglichkeit, Analysen in situ durchzuführen, 2. eine minimale Beschädigung im Mikrometerbereich, ohne dass eine Probenentnahme oder Probenvorbereitung erforderlich ist, und 3. die schnelle Analyse mehrerer Elemente zur gleichen Zeit (Analytical Methods Committee AMCTB No., 2019; ANGLOS & DETALLE, 2014). Die LIBS wird daher für eine Vielzahl von archäologischen Materialien eingesetzt: Metalllegierungen, Keramik, Glas, bemalte Kunstwerke, historische Gebäude und Organik/Biomaterialien. Einige Beispiele werden im Folgenden genannt und sind grob nach Material sortiert.

Organische Materialien

Die Analyse von organischen Materialien ist für die archäologische Forschung besonders bedeutsam. Die LIBS hat sich dabei als vielversprechende Technik insbesondere zur Analyse und Charakterisierung von Zähnen und Knochen erwiesen. In den letzten Jahren haben sich diese Studien auf die Untersuchung der Degradations- und/oder Diageneseprozesse (d. h. Zersetzung des biologischen Materials oder Ersetzung der ursprünglichen Bestandteile durch neue) konzentriert (BAI ET AL., 2019; SIOZOS ET AL., 2021). Diese Prozesse stellen eine besondere Herausforderung für die Analyse organischer Proben dar, da sie die eigentlichen Informationen verfälschen oder überlagern. Dies betrifft LIBS-Analysen besonders, da sie fast ausschließlich in situ und ohne Probenvorbereitung stattfinden, sodass keine Isolierung bestimmter organischer Komponenten vorgenommen wird, mit denen diagenetische Prozesse wie z. B. der Austausch von Elementen zwischen Funden und Sedimentschichten vermieden werden könnten (z. B. die Extraktion von Kollagen bei der Isoto-

penanalyse). Dennoch, oder gerade deswegen, wird LIBS auch zum Screening verschiedener organischer Proben benutzt, um weitere Analysen besser planen oder zielgerichteter ausführen zu können. BAI ET AL. (2019) benutzten beispielsweise LIBS zur Quantifizierung der Restmenge an Kollagen in archäologischen Knochenfunden, um im Voraus zu bestimmen, welche Proben für die Radiokarbonanalyse nützlich sind.

HAUSMANN ET AL. (2019) schlagen zudem LIBS-Imaging/Kartierung als Teil der Vorbereitung zur gezielten Analyse von Muschelkarbonaten durch Sauerstoffisotopen vor, um die Beprobung effizienter zu gestalten und dadurch die Klimadatenqualität zu verbessern. LIBS-Daten können hierbei schnell die Wachstumsstruktur der Muschelschale aufzeigen, sowie besondere Stellen darin, die für Isotopenanalyse von Bedeutung sind (z. B. jahreszeitliche Extreme).

Eine weitere Art von organischen Funden sind Stoffe und Textilien, die oft sehr fragil sind und idealerweise ohne Vorbereitungsmaßnahmen untersucht werden sollten. Zum Beispiel wurden biologische Textilien, die im Grab Tutanchamuns gefunden wurden, durch die LIBS untersucht (AHMED, NASSEF & HARITH, 2019), um die verschiedenen Pigmente zu bestimmen, mit denen die Stoffe gefärbt wurden. So wurden Kohle, Ocker, grüne Fritte und ein synthetisches Ägyptisch Blau identifiziert.

Metalle und Metalllegierungen

Die LIBS ist ein hilfreiches Instrument zur schnellen Klassifizierung oder Unterscheidung verschiedener Arten von metallischen Werkstoffen oder Gegenständen, die sonst gleich aussehen. Metallische Objekte kommen in vielen Arten von archäologischen Kontexten vor und ihre Analyse durch die LIBS ist ähnlich vielfältig. Die qualitative LIBS-Analyse ermöglicht eine schnelle Identifizierung der Art des Metalls oder der Legierung (CACCIARI, AGRESTI & SIANO, 2016; D'ANDREA ET AL., 2014), die bei der Herstellung des Objekts verwendet wurde (AGRESTI ET AL., 2015), was eine Klassifizierung und ein Screening verschiedener Artefakte ermöglicht (TANKOVA, BLAGOEV, GROZEVA, MALCHEVA & PENKOVA, 2016). Noch wichtiger ist, dass die quantitative Analyse von Metalllegierungen anhand der nachgewiesenen (oder fehlenden) Haupt-, Neben- und Spurenelemente wertvolle Informationen über die metallurgische Technologie, den Herstellungszeitraum und möglicherweise die Herkunft der Rohmaterialien liefern kann. Als Beispiel dient die Klassifizierung von Münzen verschiedener Herkunft und Legierung anhand von Proben aus der indischen Stadt Kausambi (AWASTHI ET AL., 2016).

Wenn die Oberfläche des Metalls nicht dem unterliegenden Material entspricht, kann LIBS zur Erstellung von Tiefenprofilen verwendet werden (GAUDIUSO, UHLIR & GRIESSER, 2019). Diese Tiefenprofile dienen nicht nur der Charakterisierung des Aufbaus des Objektes, sondern auch der minimalen Freilegung und Analyse von Metallschichten, die unterhalb einer korrodierten Oberfläche liegen. Korrosion kann die eigentliche Zusammensetzung des Materials verbergen. Die Entfernung korrodierten Oberflächen, um originale Metallschichten für Analysen freizulegen, kann zur Zerstörung des Objektes führen. Daher sind minimale Eingriffe wie z. B. durch die LIBS von Vorteil, um solche Risiken zu vermeiden.

Auch gezielte Analysen einzelner Elemente, wie z. B. Kohlenstoff, können zur Charakterisierung von Legierungen dienen. Im Beispiel von BAI ET AL. (2020) wurde die Qualität der Stahlherstellung am Castel-Minier in Ariège, Frankreich, anhand von Kohlenstoffkonzentrationen in archäologischen Proben quantifiziert.

Keramische Gegenstände

Keramische Gegenstände sind unter den archäologischen und historischen Funden am häufigsten vertreten. Die Analyse der Keramik gibt Aufschluss über die Zusammensetzungen der verschiedenen Bestandteile (Tonpaste, Tonminerale, Magerung), die wiederum technologische und potenzielle Herkunftsinformationen beinhalten können (LASHERAS, ANZANO, BELLO-GÁLVEZ, ESCUDERO & CÁCERES, 2017; MELESSANAKI, MATEO, FERRENCE, BETANCOURT & ANGLOS, 2002; RAI, RAI, RAI & CHATTOPADHYAYA, 2016). Wie bei Metallen, lassen sich aus diesen Informationen elementare Fingerabdrücke und bisher unbekannte Klassifikationen erstellen (QI ET AL., 2018; RUAN, HOU, ZHANG & LI, 2020). Die Oberflächenanalyse kann technologische Informationen über die ursprüngliche Farbschicht oder die Glasur im Falle von glasierten Töpferwaren liefern (MADKOUR, IMAM, ELSAYED & MEHEINA, 2015; QU ET AL., 2017). Zum Beispiel wurde die LIBS zur schnellen Identifizierung von Pigmenten in einer Reihe von antiken, polychromen Keramikscherben eingesetzt (RAMIL ET AL., 2008). Studien zur Tiefenprofilierung wurden ebenfalls in Keramiken durchgeführt, um zwischen der chemischen Zusammensetzung von Glasur, Farbe und Ton der Keramik zu unterscheiden (GENC OZTOPRAK ET AL., 2016). Ebenso kann eine Tiefenprofilierung einen Hinweis auf die Profile der verschiedenen Verkrustungen der Keramikobjekte geben und wann die ursprüngliche Oberfläche beginnt. Mit dieser Information



Abb. 3 Beispiele eines Messapparats in Nutzung. Links: In-situ Analyse eines bronzezeitlichen, metallurgischen Ofens. Rechts: Analyse eines Metallbarrens zur Herkunftsbestimmung (Quelle: Panagiotis Siozos, IESL-FORTH).

werden dann einzelne Schichten charakterisiert, was den Einsatz von LIBS als Überwachungsinstrument bei der Laserreinigung von z. B. verkrusteten Oberflächen ermöglicht.

Baumaterialien

Die Analyse historischer Baumaterialien und Bauwerke wie Kathedralen, Denkmäler und Skulpturen kann wertvolle Informationen über die Zusammensetzung und möglicherweise die Herkunft des Baumaterials oder die Art der Verwitterung liefern, was von Vorteil für die Planung der Konservierung und Restaurierung ist (COLAO ET AL., 2010). LIBS wird hierbei als Technologie zur Analyse von Objekten in situ und im Stand-off-Verfahren in Echtzeit eingesetzt (VÍTKOVÁ ET AL., 2014). Auch verschiedene Bauperioden können durch elementare Kategorisierung besser unterschieden werden (SYVILAY ET AL., 2015).

Eine weitere Frage bei der Erhaltung von Bauwerken ist die Bestimmung der Dicke der Verschmutzung und der Verteilung bestimmter Schadstoffe in Abhängigkeit von der Tiefe der Oberfläche (ORTIZ ET AL., 2010). Auch hier können Tiefenprofile durch die LIBS einen Einblick gewähren und die Beseitigung der Verschmutzung begleiten.

Kombinationen mit anderen Methoden

In vielen Studien wird die LIBS in Kombination mit anderen analytischen Methoden verwendet, entweder um zusätzliche Stärken zu nutzen oder um einen direkten Vergleich mit traditionellen

und gut verstandenen Methoden zu ermöglichen (**Abb. 4**) (ARAFAT ET AL., 2013; COLAO ET AL., 2010).

In einigen Fällen führt dies sogar zu Systemen, in die mehrere Verfahren integriert wurden. Zum Beispiel hat dies zur Entwicklung von kombinierten LIBS-Raman Instrumenten geführt (OSTICOLI, MENDES, PORCINAI, CAGNINI & CASTELLUCCI, 2009), um Fresken, Terrakotta und Bronze umfassender zu analysieren. Die Verknüpfung der LIBS mit der Raman-Spektroskopie erlaubt es, die elementare und molekulare Zusammensetzung des untersuchten Materials zu bestimmen. So kann zum Beispiel die Kartierung verschiedener Minerale in Marmor mit der spezifischen elementaren Analyse kartierter Bereiche auf dem Objekt durch die LIBS ergänzt werden, um unter anderem deren Erhaltung besser zu bestimmen (ARAMENDIA ET AL., 2019). Solche kombinierten Systeme haben den Vorteil, dass das gleiche Substrat oder die gleiche Stelle auf dem Objekt von beiden Methoden untersucht wird. Dies ist von Vorteil bei der Untersuchung z. B. von Pigmenten (GIAKOUMAKI, OSTICOLI & ANGLOS, 2006) oder bei der multivariaten Klassifizierung verschiedener Objekte (HOEHSE, PAUL, GORNUSHKIN & PANNE, 2012), da so noch mehr Komponenten in z. B. die Hauptkomponentenanalyse einfließen.

Ebenso gibt es Systeme, die die LIBS und die LA-ICP-MS in integrierter Form anbieten (BRUNN-

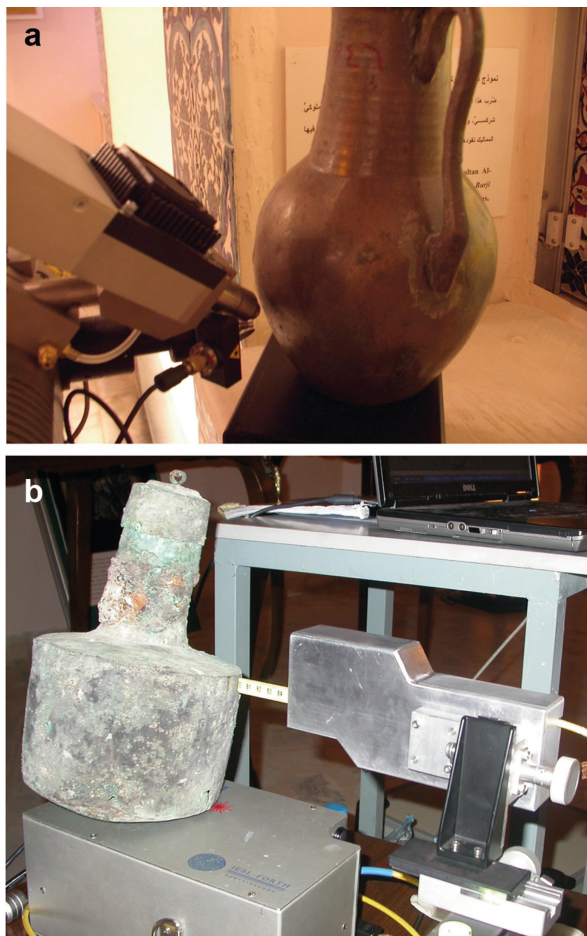


Abb. 4a Ein tragbares μ -XRF-System bei der Analyse eines metallischen Artefakts aus dem Umm Qais Museum, Irbid, Jordanien (©PROMET 2008).

4b Das vom Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology – Hellas (IESL-FORTH) entwickelte tragbare LIBS-System bei der Analyse eines metallischen Artefakts aus dem Umm Qais Museum, Irbid, Jordanien (©PROMET 2008). Beide Abbildungen nach ARAFAT U. A., 2013.

BAUER ET AL., 2020). Die LA-ICP-MS hat eine höhere Sensitivität und kann neben Elementen auch Isotope messen. Beide Methoden gleichzeitig anzuwenden, erlaubt es, Proben zuerst großflächig mit der LIBS zu erkunden und dann bestimmte Bereiche nachträglich mit LA-ICP-MS besser zu charakterisieren. SYTA ET AL. (2018) benutzten einen Tandem-Aufbau von LIBS und LA-ICP-MS, um die chemischen Eigenschaften von Farben auf archäologischen Objekten besser zu beschreiben und die Nutzung von Lapislazuli in den Farben aufzuzeigen. Letztlich wird LIBS auch in Kombination mit ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) verwendet. In der umweltarchäologischen Forschung an Mollusken müssen in einigen Fällen die verschiedenen Komponenten

ihrer Schale differenziert werden, um sie als Paläothermometer zu verwenden. Die LIBS ist hierzu nicht in der Lage, weshalb Proben zusätzlich durch die ICP-OES analysiert werden, um Einflüsse der verschiedenen Schalenkomponenten besser zu verstehen (GARCÍA-ESCARZAGA ET AL., 2018).

Ebenso wird LIBS mit der RFA kombiniert, um Objekte oder Materialien zu klassifizieren. LIBS liefert genauere Daten bei leichten Elementen, RFA bei den schwereren Elementen. So waren COLAO ET AL. (2010) in der Lage, durch die Kombination der LIBS mit einem wellenlängendispersiven RFA-Gerät historische Baumaterialien drei verschiedenen Steinbrüchen zuzuordnen; VENERANDA ET AL. (2022) kombinierten ein portables LIBS mit einem portablen RFA-Gerät, um zwischen verschiedenen Obsidianquellen, die in der Steinzeit genutzt wurden, zu differenzieren.

Zusammenfassung

Die oben genannten Beispiele zeigen, dass die LIBS eine vielseitige Analysetechnik ist, die viele Anwendungen in der Archäometrie findet und für die Analyse von einer Reihe an Materialien, Objekten und Kunstwerken eingesetzt werden kann. So kann eine unkomplizierte, aber dennoch detaillierte Untersuchung der Elementzusammensetzung von Materialien dabei helfen, Objekte in einen bestimmten archäologischen Kontext oder eine bestimmte zeitliche Periode einzuordnen und Fragen zu Rohstoffen, Herstellung und Verarbeitung zu beantworten. Das bedeutet, dass die LIBS auch für kleine und mittlere Labore attraktiv sein kann. Ebenso kann der Kauf eines mobilen Gerätes, das auch einfacher ins Ausland transportiert werden kann, für Institute ohne sonstigen Laborfokus von Interesse sein.

Vor Kurzem haben DETALLE & BAI (2022) den Nutzen der LIBS in der Archäologie zusammengefasst und gezeigt, dass im Zeitraum von 2015 bis 2020 keine deutsche Studie veröffentlicht wurde. Dass dieses Ergebnis durch unterschiedliche Veröffentlichungsstrategien oder ungünstige sprachliche Zugänglichkeit bedingt ist, ist möglich. Allerdings liegt es nahe, dass es in Deutschland Nachholbedarf gibt, um mit den Mengen an Studien in z. B. Frankreich oder Italien gleichzuziehen.

Mit diesem kurzen Beitrag hoffe ich, die Vorteile und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der LIBS in der Archäologie und Konservierung überzeugend dargelegt zu haben. LIBS-Systeme sind an vielen deutschen Universitäten vorhanden (z. B. Humboldt Universität Berlin, Univer-

sität Koblenz, Universität Kassel, Technische Universität München, Universität Münster) und können, ein grundlegendes Verständnis der Methode vorausgesetzt, zugänglich gemacht werden oder könnten als Grundlage für die Ausbildung von Archäologen am Gerät dienen. Der erste Schritt wird aus der Archäologie kommen müssen, aber der internationale Vergleich zeigt, dass er es wert ist.

Literatur

- Ahmed, H. E., Nassef, O. A. & Harith, M. A. (2019). The eye of Horus viewed by the spectrochemical analytical eye of LIBS. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11(9), 5053-5063.
- Analytical Methods Committee AMCTB No. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in cultural heritage. *Analytical Methods*, 11(45), 5833-5836.
- Anglos, D. & Detalle, V. (2014). Cultural heritage applications of LIBS. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, 531-554.
- Arafat, A., Na'as, M., Kantarelou, V., Haddad, N., Giakoumaki, A., Argyropoulos, V., Anglos, D. & Karydas, A.-G. (2013). Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage*, 14(3), 261-269.
- Aramendia, J., Gómez-Nubla, L., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Castro, K., Arana, G. & Madariaga, J. M. (2019). The combination of Raman imaging and LIBS for quantification of original and degradation materials in Cultural Heritage. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(2), 193-201.
- Awasthi, S., Kumar, R., Rai, G. K. & Rai, A. K. (2016). Study of archaeological coins of different dynasties using LIBS coupled with multivariate analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 79, 29-38.
- Bai, X., Allègre, H., Gosselin, M., Dillmann, P., Lopez, M., Téreygeol, F. & Detalle, V. (2020). Impact of laser-induced breakdown spectroscopy implementation for the quantification of carbon content distribution in archaeological ferrous metals. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 172, 105964.
- Bai, X., Pin, A., Lin, J., Lopez, M., Dandolo, C. K., Richardin, P. & Detalle, V. (2019). The first evaluation of diagenesis rate of ancient bones by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological context prior to radiocarbon dating. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 158, 105606.
- Beresko, C., Dietz, T., Kohns, P. & Ankerhold, G. (2014). Schnelle Materialanalyse mit Lasern. *tm – Technisches Messen*, 81(11), 537-545.
- Brunnbauer, L., Mayr, M., Larisegger, S., Nelhiebel, M., Pagnin, L., Wiesinger, R., Schreiner, M. and Limbeck, A. (2020). Combined LA-ICP-MS/LIBS: powerful analytical tools for the investigation of polymer alteration after treatment under corrosive conditions. *Scientific Reports*, 10(1), 12513.
- Cacciari, I., Agresti, J. & Siano, S. (2016). Combined THz and LIBS analysis of corroded archaeological bronzes. *Microchemical Journal, Devoted to the Application of Microtechniques in All Branches of Science*, 126, 76-82.
- Cáceres, J. O., Pelascini, F., Motto-Ros, V., Moncayo, S., Trichard, F., Panczer, G., Marín-Roldán, A., Cruz, J.A., Coronado, I. and Martín-Chivelet, J. (2017). Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy laser-induced breakdown spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies. *Scientific Reports*, 7(1), 5080.
- Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A. & Tognoni, E. (1999). New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 53(8), 960-964.
- Cobo, A., García-Escárcaga, A., Gutiérrez-Zugasti, I., Setién, J., González-Morales, M. R. & López-Higuera, J. M. (2017). Automated Measurement of Magnesium/Calcium Ratios in Gastropod Shells Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Paleoclimatic Applications. *Applied Spectroscopy*, 71(4), 591-599.
- Colao, F., Fantoni, R., Ortiz, P., Vazquez, M. A., Martin, J. M., Ortiz, R. & Idris, N. (2010). Quarry identification of historical building materials by means of laser induced breakdown spectroscopy, X-ray fluorescence and chemometric analysis. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8), 688-694.
- Cosano, D., Mateos, L. D., Jiménez-Sanchidrián, C. & Ruiz, J. R. (2017). Identification by Raman microspectroscopy of pigments in seated statues found in the Torreparedones Roman archaeological site (Baena, Spain). *Microchemical Journal, Devoted to the Application of Microtechniques in All Branches of Science*, 130, 191-197.
- Cremers, D. A. & Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons.
- D'Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G., Palleschi, V. & Lazzarini, B. (2015). A hybrid calibration-free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra. *Applied Physics. B, Lasers and Optics*, 118(3), 353-360.

- D'Andrea, E., Pagnotta, S., Grifoni, E., Lorenzetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V. & Lazzerini, B. (2014). An artificial neural network approach to laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 99, 52-58.
- Detalle, V. & Bai, X. (2022). The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106407.
- Fortes, F. J., Cuñat, J., Cabalín, L. M. & Laserna, J. J. (2007). In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system. *Applied Spectroscopy*, 61(5), 558-564.
- Frydenvang, J., Kinch, K. M., Husted, S. & Madsen, M. B. (2013). An optimized calibration procedure for determining elemental ratios using laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 85(3), 1492-1500.
- García-Escárzaga, A., Clarke, L. J., Gutiérrez-Zugasti, I., González-Morales, M. R., Martínez, M., López-Higuera, J.-M. & Cobo, A. (2018). Mg/Ca profiles within archaeological mollusc (*Patella vulgata*) shells: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy compared to Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 148, 8-15.
- Gaudiuso, R., Dell'Aglio, M., De Pascale, O., Loperfido, S., Mangone, A. & De Giacomo, A. (2014). Laser-induced breakdown spectroscopy of archaeological findings with calibration-free inverse method: Comparison with classical laser-induced breakdown spectroscopy and conventional techniques. *Analytica Chimica Acta*, 813, 15-24.
- Gaudiuso, R., Uhlir, K. & Griesser, M. (2019). Micro-invasive depth profile analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): the case of mercury layers on Sasanian coins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(11), 2261-2272.
- Genc Oztoprak, B., Sinmaz, M. A. & Tülek, F. (2016). Composition analysis of medieval ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 122(5), 1-11.
- Giakoumaki, A., Melessanaki, K. & Anglos, D. (2007). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(3), 749-760.
- Giakoumaki, A., Osticioli, I. & Anglos, D. (2006). Spectroscopic analysis using a hybrid LIBS-Raman system. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 83(4), 537-541.
- Hausmann, N., Prendergast, A. L., Lemonis, A., Zech, J., Roberts, P., Siozos, P. & Anglos, D. (2019). Extensive elemental mapping unlocks Mg/Ca ratios as climate proxy in seasonal records of Mediterranean limpets. *Scientific Reports*, 9(1), 3698.
- Hausmann, N., Siozos, P. & Lemonis, A. (2017). Elemental mapping of Mg/Ca intensity ratios in marine mollusc shells using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 32(8), 1467-1472.
- Hegewisch, M., Daszkiewicz, M. & Schneider, G. (2021). Using pXRF for the analysis of ancient pottery. *Topoi: Berlin Studies of the ancient world*, 75.
- Hoehse, M., Paul, A., Gornushkin, I. & Panne, U. (2012). Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(4), 1443-1450.
- Hu, Z., Zhang, D., Wang, W., Chen, F., Xu, Y., Nie, J., Chu, Y. & Guo, L. (2022). A review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry: TRAC*, 152, 116618.
- Kearton, B. & Mattley, Y. (2008). Sparking new applications. *Nature Photonics*, 2(9), 537-540.
- Kramer, K. & Jenisch, B. (2022). Die Bürgli-Glocke Baden-Württembergs älteste kirchenglocke. *Denkmalpfl. in Baden-Württemberg*, 50(3), 202-209.
- Kuhn, K., Goldmann, S., Rammlmair, D., Goldmann, D. & Qiu, H. (2022). Quantitative metal and metalloid distribution in primary and secondary phases in historical lead-silver smelting slags from Rammelsberg ore deposit (Germany) and implications for their recovery. *Journal of Geochemical Exploration*, 240, 107044.
- Laforce, B., Fiers, G., Vandendriessche, H., Crombé, P., Cnudde, V. & Vincze, L. (2021). Monte Carlo Simulation Aided Quantitative Laboratory X-ray Fluorescence Analysis and Its Application in Provenancing Studies for Geo-Archeological Samples. *Analytical Chemistry*, 93(8), 3898-3904.
- Lasheras, R.-J., Anzano, J., Bello-Gálvez, C., Escudero, M. & Cáceres, J. (2017). Quantitative Analysis of Roman Archeological Ceramics by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Letters*, 50(8), 1325-1334.
- Limbeck, A., Brunnbauer, L., Lohninger, H., Pořízka, P., Modlitbová, P., Kaiser, J., Janovszky, P., Kéri, A. & Galbács, G. (2021). Methodology and applications of elemental mapping by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 1147, 72-98.

- Li, Y., Tian, D., Ding, Y., Yang, G., Liu, K., Wang, C. & Han, X. (2018). A review of laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53(1), 1-35.
- Madkour, F., Imam, H., Elsayed, K. & Meheina, G. (2015). Elemental analysis study of glazes and ceramic bodies from Mamluk and Ottoman periods in Egypt by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Periodico Di Mineralogia*, 84(1), 107-121.
- Marpaung, A. M., Harefa, E., Pardede, M., Karnadi, I., Hedwig, R., Tanra, I., Suliyanti, M.M., Lie, Z.S., Shiddiq, M., Ramli, M. & Kagawa, K. (2022). Simple defocus laser irradiation to suppress self-absorption in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Heliyon*, 8(8), e10057.
- Melessanaki, K., Mateo, M., Ferrence, S. C., Betancourt, P. P. & Anglos, D. (2002). The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Applied Surface Science*, 197, 156-163.
- Nevin, A., Spoto, G. & Anglos, D. (2012). Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 106(2), 339-361.
- Ortiz, P., Vázquez, M. A., Ortiz, R., Martin, J. M., Ctvrtnickova, T., Mateo, M. P. & Nicolas, G. (2010). Investigation of environmental pollution effects on stone monuments in the case of Santa Maria La Blanca, Seville (Spain). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 100(3), 965-973.
- Osticioli, I., Mendes, N. F. C., Porcinai, S., Cagnini, A. & Castellucci, E. (2009). Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed raman setup. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(4), 1033-1041.
- Palomar, T., Oujja, M., García-Heras, M., Villegas, M. A. & Castillejo, M. (2013). Laser induced breakdown spectroscopy for analysis and characterization of degradation pathologies of Roman glasses. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 87, 114-120.
- Pollard, M. A. & Heron, C. (2015). *Archaeological Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Požizka, P., Klus, J., Képeš, E., Prochazka, D., Hahn, D. W. & Kaiser, J. (2018). On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 148, 65-82.
- Price, T. D. & Burton, J. H. (2010). *An Introduction to Archaeological Chemistry*. New York: Springer Science & Business Media.
- Qi, J., Zhang, T., Tang, H. & Li, H. (2018). Rapid classification of archaeological ceramics via laser-induced breakdown spectroscopy coupled with random forest. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 149, 288-293.
- Qu, L., Zhang, X., Duan, H., Zhang, R., Li, G. & Lei, Y. (2017). The application of LIBS and other techniques on Chinese low temperature glaze. *MRS Advances*, 2(39-40), 2081-2094.
- Rai, S. S., Rai, N. K., Rai, A. K. & Chattopadhyaya, U. C. (2016). Rare earth elements analysis in archaeological pottery by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 49(2), 57-62.
- Rakovský, J., Čermák, P., Musset, O. & Veis, P. (2014). A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 269-287.
- Ramil, A., López, A. J. & Yáñez, A. (2008). Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 92(1), 197-202.
- Riehle, K., Kistler, E., Öhlinger, B., Heitz, C., Ben-Shlomo, D., Jung, R., Mommsen, H., Sterba, J. H., Gimatzidis, S., Fantalkin, A., Prillwitz, S., Hein, A., Geissler, L., Lehmann, G., Kindberg Jacobsen, J., Posamentir, R. & Schlotzhauer, U. (2023). Neutron activation analysis in Mediterranean Archaeology: current applications and future perspectives. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 15(3), 25.
- Ruan, F., Hou, L., Zhang, T. & Li, H. (2020). A modified backward elimination approach for the rapid classification of Chinese ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(3), 518-525.
- Schürch, B., Wettengl, S., Fröhle, S., Conard, N. & Schmidt, P. (2022). The origin of chert in the Aurignacian of Vogelherd Cave investigated by infrared spectroscopy. *PLoS ONE*, 17(8), e0272988.
- Sheng, L., Zhang, T., Niu, G., Wang, K., Tang, H., Duan, Y. & Li, H. (2015). Classification of iron ores by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest (RF). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(2), 453-458.
- Siozos, P., Hausmann, N., Holst, M. & Anglos, D. (2021). Application of laser-induced breakdown spectroscopy and neural networks on archaeological human bones for the discrimination of distinct individuals. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 35, 102769.

Katsifas, C. & A. Zachariadis, G. (2019). EDXRF Spectrometry and Complementary Non-Destructive Analytical Techniques in the Archaeometric Study of Copper Artefacts. *Current Analytical Chemistry*, 15(7), 776-787.

Syta, O., Wagner, B., Bulska, E., Zielińska, D., Żukowska, G. Z., Gonzalez, J. & Russo, R. (2018). Elemental imaging of heterogeneous inorganic archaeological samples by means of simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurements. *Talanta*, 179, 784-791.

Syvilay, D., Texier, A., Arles, A., Gratuze, B., Wilkie-Chancellier, N., Martinez, L., Serfaty, S. & Detalle, V. (2015). Trace element quantification of lead based roof sheets of historical monuments by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 103-104, 34-42.

Tankova, V., Blagoev, K., Grozeva, M., Malcheva, G. & Penkova, P. (2016). Qualitative and quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of bronze objects. *Journal of Physics. Conference Series*, 700(1), 012003.

Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S. & Palleschi, V. (2010). Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1), 1-14.

Veneranda, M., Prieto-Taboada, N., Costantini, I., De Francesco, A. M., Castro, K., Madariaga, J. M. & Arana, G. (2022). *Portable XRF and Libs Combined with Chemometrics: A Novel Method for the In-Situ Geochemical Sourcing of Obsidian Artefacts*. SSRN: <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4061100>.

Vítková, G., Prokeš, L., Novotný, K., Pořízka, P., Novotný, J., Všianský, D., Čelko, L. & Kaiser, J. (2014). Comparative study on fast classification of brick samples by combination of principal component analysis and linear discriminant analysis using stand-off and table-top laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 191-199.

Wagner, G. A. (2008). *Einführung in die Archäometrie*. Berlin: Springer-Verlag.

Wallace, S., Smith, N. & Nerantzis, N. (2021). Handheld methods in archaeological research on large copper alloy assemblages: HH-XRF against HH-LIBS. *Archaeometry*, 63(2), 343-371.

Westlake, P., Siozos, P., Philippidis, A., Apostolaki, C., Derham, B., Terlix, A., Perdikatsis, V., Jones, R. & Anglos, D. (2012). Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402(4), 1413-1432.

Zhang, T., Wu, S., Dong, J., Wei, J., Wang, K., Tang, H., Yang, X. & Li, H. (2015). Quantitative and classification analysis of slag samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with support vector machine (SVM) and partial least square (PLS) methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(2), 368-374.

Danksagung

Dieser Artikel wurde mit Geldern der DFG im Rahmen des Emmy-Noether-Programms ermöglicht (Projektnummer: 439799406). Ebenso möchte der Autor zwei anonymen Reviewern danken für ihre hilfreichen Kommentare.

Über den Autor

Niklas Hausmann hat an der Universität York promoviert und ist seit 2021 Emmy-Noether-Forschungsgruppenleiter am Leibniz-Zentrum für Archäologie. Er ist spezialisiert auf Umweltarchäologie und die Analyse von Spurenelementen und stabilen Isotopen in archäologischen Funden.

Dr. Niklas Hausmann
Leibniz-Zentrum für Archäologie
Ludwig-Lindenschmit-Forum 1
D-55116 Mainz
niklas.hausmann@leiza.de

<https://orcid.org/0000-0002-4381-8334>