

MINERALOGISCHE UND GEOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR
CHARAKTERISIERUNG RHEINZABERNER TERRA SIGILLATA
UND RAUHWANDIGER KERAMIK MAYENER ART

Die Zuordnung von Keramikfunden zu bestimmten Provinzen kann wertvolle Informationen über die sozioökonomischen Strukturen und den technologischen Stand eines Siedlungsraumes für einen bestimmten Zeitabschnitt liefern (Shepard 1954). Neben der sehr wichtigen archäologischen Zuordnung (Provinz, Zeit) haben sich in den letzten Jahrzehnten auch naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden für die Beantwortung archäologischer Fragen als sehr leistungsfähig erwiesen. Für die räumliche und zeitliche Zuordnung keramischer Funde mittels naturwissenschaftlicher Methoden sind die instrumentellen analytischen Methoden besonders in den Vordergrund getreten. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Summe aller analytisch-chemischen und physikalischen Merkmale einer Gruppe keramischer Funde charakteristisch für die Fundstelle oder sogar für einen ganzen Besiedlungsraum sein kann (Matson 1951; Millet et al. 1966; Peacock 1971; de Buin et al. 1976; Nungässer et al. 1985).

Für die Gruppenklassifizierung von Keramikproben sowie für das Verständnis der angewandten Herstellungstechnologie hat sich die Kombination von mineralogischen und chemisch-analytischen Untersuchungen am besten bewährt (Maggetti u. Kahr 1981-1; Maggetti et al. 1982-2). Die chemische Pauschalanalyse einer Scherbengruppe erlaubt einerseits, Rückschlüsse zu ziehen über die chemische Zusammensetzung des verwendeten Rohstoffes, was unter Umständen zur Lokalisierung der abgebauten »Paleo-Lagerstätte« führen kann, und andererseits zusammengehörige Scherbenassoziationen zu definieren. Röntgendiffraktometrische sowie licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen der keramischen Proben liefern uns qualitative und quantitative Informationen über die Struktur, die Textur sowie über die koexistierenden (stabile/metastabile) Mineralassoziationen der Proben. Diese Informationen in Kombination mit Ergebnissen, die mittels der Differential-Thermoanalyse (DTA), der Thermo-Gravimetrie (TG) und der Differentiellen-Scanning-Kalorimetrie (DSC) erzielt werden, erlauben schließlich Aussagen über wichtige Stoffparameter zu machen. So sind Aussagen über die mineralogische Zusammensetzung der Tone, über die Art und die Menge der verwendeten Magerung, über die erreichten Temperaturen sowie über den Brenn- und Herstellungsprozeß der Keramik möglich (Schneider u. Hoffmann 1976; Wilson 1978; Maggetti 1980). Durch die Synthese der gewonnenen Daten und mit Hilfe der archäologischen Vorgaben lassen sich »Keramik-Provinzen« eingrenzen und innerhalb dieser mögliche Produktionszentren diskriminieren. Es lassen sich daraus Handelswege rekonstruieren und aufgrund der Warenqualität Sozialstrukturen andeuten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe mineralogisch-geochemischer Untersuchungen an archäologisch gut sortiertem und definiertem keramischen Ausgrabungsmaterial, »provinzcharakteristische« stoffliche und herstellungstechnische Merkmale zu ermitteln. Dadurch erhofften wir zu einer besseren Klassifizierung und Differenzierung dieser Keramikarten zu gelangen.

Die Terra Sigillata-Scherben aus dem Töpfereizentrum Rheinzabern stammen aus zwei Fundkomplexen: E 66/66, einem Brunnen aus der ersten Hälfte des 3. Jahrhunderts und in geringerer Zahl – E 76/2f, 76/II/ Rauhwandige Keramik Mayener Art wurde aus fünf Fundorten des Mittel- und Oberrheingebietes untersucht. Sie stammte aus spätrömischen Kastellen des 4./5. Jahrhunderts in Alzey, Altrip und Breisach sowie aus der frühmittelalterlichen Siedlung von Speyer-Vogelgesang. Vom Töpfereizentrum 2 – aus der zweiten Hälfte des 3. Jahrhunderts.

Mayen selbst wurden Keramik aus der Füllung eines frühmittelalterlichen Töpferofens sowie Teile von dessen Ofenmauerung untersucht.

I. Problematik der Untersuchung

Für die Untersuchungen stand uns ein repräsentativer Probenquerschnitt von Ausgrabungsmaterial zur Verfügung, welcher sowohl verschiedene Lokalitäten als auch Zeitabschnitte umfaßte (Tabelle 1).

Probenbezeichnung	Scherbenzahl	Jahrhundert
Rheinzabern	50	3.
Alzey	36	4./5.
Breisach	35	4./5.
Altrip	36	4./5.
Mayen-Ofen	64	6./7.
Speyer-Vogelgesang	33	6./7.

Tabelle 1 Daten der untersuchten Keramikproben.

Für die mineralogisch-chemischen Untersuchungen von archäologischen Proben ist es erforderlich, daß sowohl eine große Anzahl von Scherben (statistische Sicherheit) als auch eine relativ große Menge der einzelnen Scherbe (analytische Sicherheit) untersucht werden. Dadurch können aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden. Bei den Scherben handelt es sich in der Regel um Materialien, deren stofflicher Bestand sowohl während ihrer langjährigen Benutzung als auch während ihrer jahrhundertelangen Lagerung durch vielfältige Einwirkungen mehr oder weniger stark beeinflusst worden ist. So sind z. B. durch die Benutzung eines Topfes vorwiegend als »Kochgeschirr« – je nach der Benutzungsintensität und der erreichten Temperaturen – sekundäre Mineralneubildungen sowie Sinterungs- und/oder Schmelzbildungsreaktionen an den herdnahen Flächen möglich. Dadurch werden die Produkte des primären Brandes zumindest lokal umgewandelt. Ferner sind, je nach dem Verhältnis der Partialfugazitäten von CO und O₂ (F_{CO}/F_{O_2}) in der Umgebung der Töpfe Redoxreaktionen möglich, durch welche die physikalischen Eigenschaften Farbe, Porosität und Festigkeit des Tongutes beeinflusst werden. Auch die chemische Zusammensetzung der Tonware kann sich, wenigstens an der Oberfläche, verändern. So sind z. B. bei langer Aufbewahrung von Flüssigkeiten durch Ionenaustausch-Reaktionen sowie durch die Auslaugung von Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Ca, Mg) und den Einbau dafür anderer Elemente chemische Verschiebungen möglich.

Die oben erwähnten Vorgänge führen zur lokalen Bildung chemisch inhomogener Bereiche innerhalb eines Tonbehälters. Während der langen Lagerung der Scherben kann es, je nach den mineralogisch-chemischen, biochemischen und hydrogeologischen Bedingungen innerhalb der »Lagerstätte« zu verschiedenartigen chemischen Beeinflussungen kommen, wie etwa zu Karbonatisierung, Silifizierung, Serizitierung usw. Alle diese Prozesse verursachen letzten Endes mehr oder weniger starke mineralische und chemische Inhomogenitäten, die durch die Untersuchung nicht ohne weiteres diskriminiert werden und deshalb zu inadäquaten Rückschlüssen Anlaß geben können. Außerdem sind noch die möglichen »primären« Inhomogenitäten zu beachten, die auf die geochemischen und mineralogischen Schwankungen innerhalb eines Tonlagers zurückzuführen sind, sowie solche, die auf unreproduzierbare Tonmischungsvorgänge zurückgehen. Bei geringer Probezahl und geringer Probemenge kann sich der Einfluß dieser Inhomogenitäten so summieren, daß er zu einer starken Streuung der analytischen Daten führt und dadurch jegliche Aussage unmöglich macht.

Aus den oben skizzierten Gründen sind analytische Ergebnisse, die unter Einsatz geringer Probemengen gewonnen wurden, mit Vorbehalt zu interpretieren. Chemische und mineralogische Inhomogenitäten können jedoch auf ein Minimum reduziert werden, wenn 1. eine große Anzahl von archäologisch gut definierten Scherben (wenigstens 30) untersucht wird, und 2. von jeder Scherbe wenigstens 5 g Material aus verschiedenen Stellen entnommen wird und nach guter Homogenisierung des Pulvermaterials 0,2 g Aliquote 2x-3x analysiert werden. Durch die mehrfache Analyse werden mögliche Inhomogenitäten

innerhalb der Scherbe minimiert, während durch die Untersuchung einer großen Zahl von Scherben die Streuung innerhalb der Gruppe eingegrenzt wird.

Aus den oben erwähnten Gründen haben wir eine etwas aufwendige Probenvorbereitung durchgeführt, um die diskutierten »Artefakt«-Möglichkeiten zu minimieren. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, standen uns wenigstens 30 Scherben von jeder archäologischen Gruppe zur Verfügung. Für die Untersuchungen wurde die Oberfläche der Scherben mit einer Stahlbürste sorgfältig gereinigt und mit Preßluft abgeblasen. Scherbenmaterial von 5 g und mehr wurde durch Abbrechen mit einer Edelstahlzange aus verschiedenen Scherbenstellen gewonnen. Dieses Material wurde in einer Retsch-Mühle mit Achateinsatz bis auf $60\mu\text{Ø}$ heruntergemahlen, in PVC-Flaschen abgefüllt und für zwei Stunden mit Hilfe eines Schüttelgerätes homogenisiert. Etwa 3 g des homogenisierten Materials wurden in Vitreosil-Tiegel abgefüllt und für vier Stunden in Luftatmosphäre bei 900°C geglüht, um durch Dehydratisierung und Decarbonisierung Gewichtskonstanz zu erreichen. Diese Behandlung hat keinerlei Einfluß auf die Reproduzierbarkeit und Präzision der chemischen Analytik, wie Vergleichsmessungen an internationalen Referenzstandards zeigten, wenn man freilich auf die Fe^{2+} -Bestimmung verzichtet. Das wurde außerdem durch Untersuchungen an Keramikmaterial bestätigt (Franklin u. Hancock 1978). Auf eine Ermittlung des Glühverlustes (L.O.I. = Loss of Ignition) wurde aus zeitlichen Gründen verzichtet, obwohl dadurch möglicherweise Anhaltspunkte über die Brenntemperaturen gewonnen werden könnten. Die geglühten Proben wurden für die chemische Analyse verwendet, während das ungeglühte Material für die Röntgenographische- und Differentialthermoanalyse (DTA) eingesetzt wurde. Jeweils 0,2 g des geglühten Probenmaterials wurden durch Druckaufschluß aufgelöst. In den Aufschluß-Lösungen wurden mit der ICP-OES (Simultan/Sequentiell) 20 Elemente (Haupt- und Spurenelemente) gemessen.

Sämtliche Proben wurden röntgendiffraktorisch untersucht und ihr Mineralbestand qualitativ bis halbqualitativ ermittelt. Für die Messungen mit der DTA wurden von jeder Gruppe jeweils zehn zufällig ausgesuchte Proben verwendet, wobei wir ihr thermisches Verhalten mit gewissen Einschränkungen als repräsentativ für die ganze Gruppe voraussetzten. Darüber hinaus wurden von jeder Gruppe Dünnschliffe und Anschliffe angefertigt. Sie sollen zu Licht- und Elektronenmikroskopie-Untersuchungen dienen.

Da jedoch diese Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, soll darüber in einer späteren Publikation berichtet werden. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der chemischen Analyse und der röntgenographischen sowie DTA-Untersuchungen diskutiert. Durch die Diskussion wird versucht, folgende Ziele zu erreichen:

1. Die Mayener und die Rheinzaberner Keramik mit mineralogisch-chemischen Kriterien fundierter zu definieren, d. h. diese als Referenz-Provinzen zu etablieren.
2. Mögliche Untergruppen bzw. Produktionsschwerpunkte innerhalb dieser Provinzen zu diskriminieren.
3. Den technologischen Herstellungsprozeß dieser Keramikprodukte herauszuarbeiten.

II. Röntgenographische und DTA-Untersuchungen

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung werden zusammen mit den Ergebnissen der Differential-Thermoanalyse diskutiert, wobei jede archäologische Gruppe für sich allein betrachtet wird.

Beide Methoden sollen jedoch kurz vorgestellt werden.

A. Differential-Thermoanalyse (DTA)

Das thermische Verhalten von Mineralen, Stoffen und Stoffgemischen läßt sich am elegantesten mit der Differential-Thermoanalyse, kurz DTA genannt, untersuchen. Die DTA ist im Bereich der Materialwissenschaften eine sehr wichtige und weitverbreitete Untersuchungsmethode. Das Prinzip der DTA

beruht auf der Messung von thermischen Effekten, die während der Aufheizung einer Substanz auftreten.

Die Messung erfolgt durch kontinuierliche Aufheizung einer Probe in einem Ofen mit konstanter Heizrate. Dabei wird die Probe gleichzeitig mit einer Vergleichssubstanz gemessen, die innerhalb des interessierten Temperaturintervalls keinerlei thermische Effekte zeigen darf, also thermisch inert sein muß. Finden während der Aufheizphase innerhalb der untersuchten Substanz Reaktionen statt, so führen diese entweder zu einem Wärmeverbrauch (endotherme Effekte) oder zu einer Wärmeabgabe (exotherme Effekte) innerhalb des Systems und damit zu Temperaturänderungen gegenüber der Referenzprobe. Diese Temperaturänderungen werden mit Hilfe von Thermoelementen in Thermospannungen umgewandelt, die Signale verstärkt und über einen Analogschreiber registriert. Die auftretenden thermischen Effekte werden dabei als DTA-Peaks aufgezeichnet. Wichtige Meßparameter sind dabei die Heizrate, die Teilchengröße, die Einwaage, die Ofenatmosphäre, die Packungsdichte und die Referenzsubstanz. Thermische Effekte, die durch die DTA erfaßt werden, sind Hydratations-Dehydratationsreaktionen, Dissoziations- und Zersetzungsreaktionen, Phasenumwandlungen, Sinter- und Schmelzbildungsvorgänge, Verbrennungsreaktionen sowie Redoxreaktionen. Für detailliertere Informationen wird auf die Monographien von Smykatz-Kloss 1974, Schultze 1969, Pope u. Judd 1977 und Heide 1979 verwiesen.

Für unsere Messungen stand uns eine DTA-Anlage der Firma Stanton Redcroft (London) zur Verfügung. Alle Messungen wurden bis $T = 1200^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Als Substanzbehälter wurden Pt-Tiegel und als Referenzsubstanz Tonerde (Al_2O_3) verwendet. Sämtliche Untersuchungen wurden unter standardisierten Bedingungen in statischer Luftatmosphäre durchgeführt.

B. Röntgendiffraktometrie

Keramische Produkte stellen feuerfeste Erzeugnisse dar, die aus primären und sekundären mineralischen Phasen bestehen. Neben den mikrokristallinen mineralischen Phasen können keramische Produkte auch Glasphase als Matrixbestandteil enthalten. Wertvolle Informationen über den Materialbestand sowie die Textur und Struktur von Keramikprodukten können mit Hilfe der Durchlicht- und Auflichtmikroskopie gewonnen werden. Bei sehr feinkörniger Matrix der Produkte stößt die Leistungsfähigkeit der Lichtmikroskopie sehr schnell an ihre Grenzen. Hier kann der Phasenbestand nur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ermittelt werden. Zudem erhält man über die Röntgendiffraktometrie die quantitative Phasenzusammensetzung schneller als mit der Lichtmikroskopie.

Grundlage für die Aufzeichnung und die Auswertung der Röntgenaufnahmen bzw. Röntgeninterferenzen (Peaks) ist die Braggsche Gleichung. Sie lautet:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta$$

wobei $d_{(hkl)}$ der Gitterabstand für die verschiedenen (hkl)-Netzebenen im Kristallgitter ist. θ ist der Reflexionswinkel (Glanzwinkel) der auf eine Kristallgitterebene einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlung, λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und n die Ordnung der Reflexe. Bei konstanter Wellenlänge (Cuka-Strahlung) und für $n = 1$ vereinfacht sich die Braggsche Beziehung zu

$$d_{(hkl)} = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} = k \cdot \frac{1}{\sin\theta}$$

Die $d_{(hkl)}$ -Werte, die für eine Substanz charakteristisch sind, werden als Winkelfunktion registriert. Dadurch erzeugt eine Substanz innerhalb eines Winkelbereiches eine Anzahl von Peaks unterschiedlicher Intensität. Die Winkelposition der Peaks ist für jede Substanz charakteristisch, während die Intensität eines Peak neben anderen Faktoren auch von der Quantität der Substanz abhängt. Die Nachweisgrenze der zu identifizierenden Phasen hängt sehr von der Probenzusammensetzung sowie von der Prä-

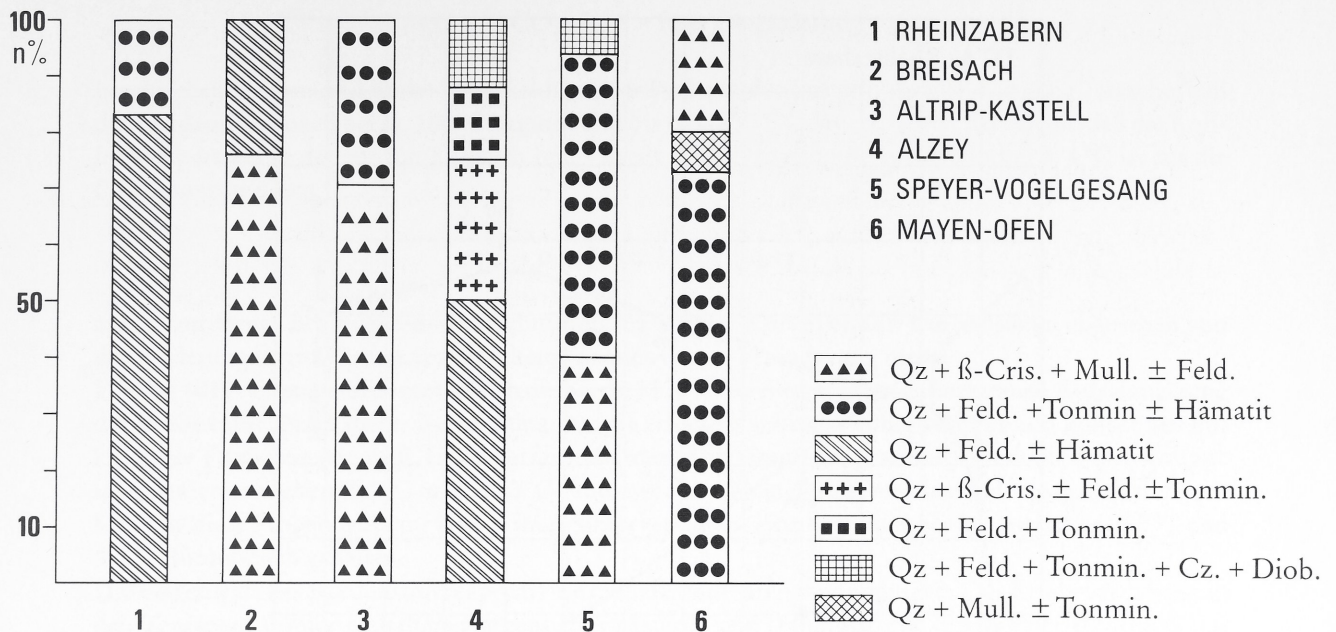


Abb. 1 Prozentuale Mineralzusammensetzung der untersuchten Keramikgruppen.

paration ab und liegt bei Phasen mit komplizierten Strukturen und niedrigen Symmetrien bei etwa 4 bis 6 Gew. %. Bei hohen symmetrischen und einfach gebauten Kristallstrukturen liegt die Nachweisgrenze bei etwa 1 bis 3 Gew. %.

III. Ergebnisse und Diskussion

Die röntgenographische Untersuchung der Keramikscherben aller archäologischen Gruppen erfolgte nach Möglichkeit an texturlosen Pulverpräparaten mit einem Philipp-Röntgendiffraktometer unter Verwendung monochromatischer Cuka-Strahlung. Anhand der röntgenographisch ermittelten Phasenzusammensetzung wurden die Proben klassifiziert. Scherben mit gleicher Mineralzusammensetzung wurden als Untergruppen innerhalb der übergeordneten archäologischen Hauptgruppen zusammengefaßt, indem ihr prozentualer Anteil in der Hauptgruppe ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in Form von Balkendiagrammen dargestellt und in Abb. 1 präsentiert.

Die Rheinzaberner Keramik läßt sich anhand ihrer mineralogischen Zusammensetzung in zwei Gruppen einteilen (Abb. 1,1). Die erste Gruppe, die 82 % des Gesamtmaterials umfaßt, wird durch die Mineralassoziation Quarz + Feldspäte ± Hämatit charakterisiert und stellt die Hauptgruppe dar. Als Feldspäte werden die Kalifeldspäte und die Plagioklase bezeichnet. Kalifeldspat und Plagioklase kommen in wechselnden Verhältnissen vor, sind aber in dieser Gruppe stets präsent. Die zweite Gruppe (18 %) wird durch die Mineralassoziation Quarz + Feldspat + Tonminerale (Kaolinit, Montmorillonit, Illit usw.) sowie ± Hämatit gekennzeichnet.

Ein repräsentatives Röntgendiagramm der Rheinzaberner Hauptgruppe zusammen mit der DTA-Aufnahme der Probe zeigt unsere Abb. 2. Erkennbar sind die Peaks der Phasen Quarz, Feldspäte und Hämatit. Das thermische Verhalten der Probe wird durch die DTA-Aufnahme verdeutlicht. Bei 290°C ist ein exothermer Effekt zu erkennen, der auf die Oxidation von organischem Material, möglicherweise Kohlenstoffpartikel, zurückzuführen ist. Diese Oxidation kann schematisch durch die Reaktion

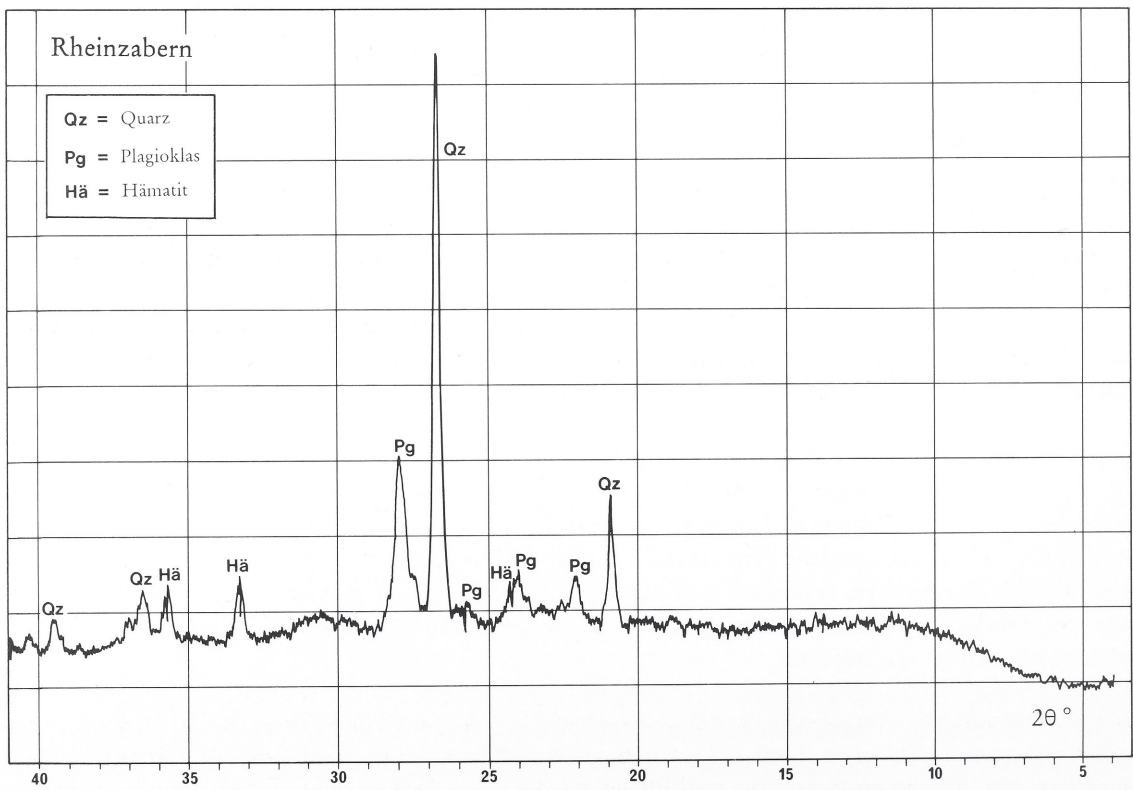
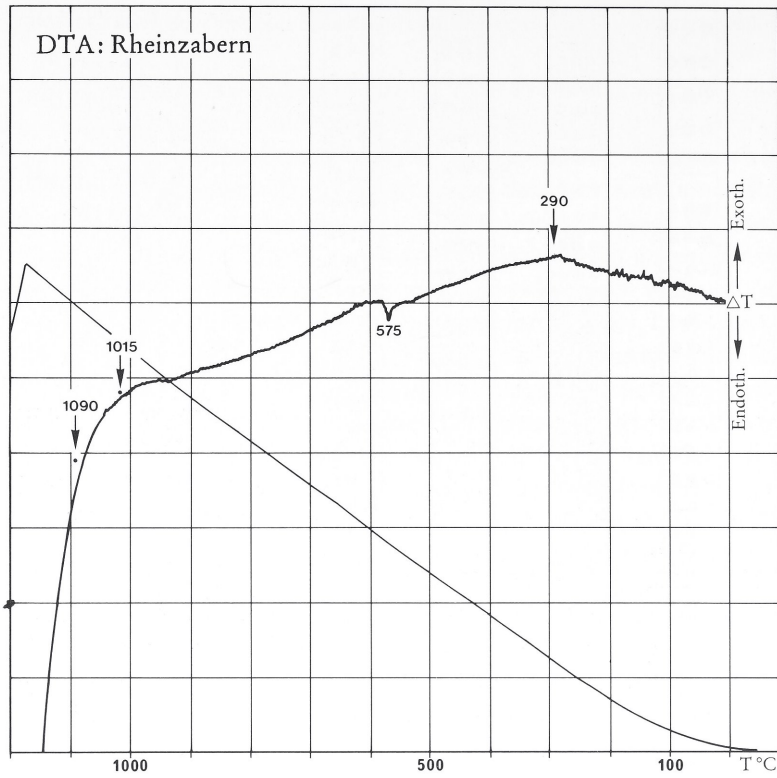
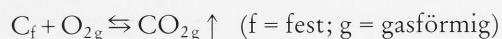
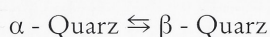


Abb. 2 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der Rheinzaberner Hauptgruppe.



beschrieben werden und findet beim Erhitzen der Probe in der Luftatmosphäre statt. Die Tatsache, daß der Oxidationsprozeß bei ca. 100°C beginnt und bis zu ca. 500°C dauert, deutet darauf hin, daß die Kohlenstoffpartikel in der ganzen Keramik fein verteilt sind. Der endotherme Effekt bei 574°C ist auf die Phasenumwandlung



zurückzuführen. Bei weiterem Temperaturanstieg (untere Kurve) erfährt die Substanz, abgesehen von der Änderung ihrer Wärmekapazität, keine nennenswerte Veränderung mehr.

Erst bei 1019°C setzt eine Sinterung ein die bei ca. 1100°C zu einer starken endothermen Aufschmelzung der Probe führt. Nach dieser Behandlung war die erkaltete Substanz völlig verglast und konnte nur mit Hilfe der Flußsäure aus dem Tiegel entfernt werden. Die Sintertemperaturen innerhalb dieser Gruppe schwankten zwischen 950°C und 1020°C, und zwar in Abhängigkeit von dem Feldspatgehalt der Proben. Für diese Proben wird auf Grund ihres Sinterverhaltens eine Brenntemperatur zwischen 750°C und 800°C für möglich gehalten.

Die Gegenwart des Kohlenstoffes spricht für reduzierende Brennbedingungen. Der Kohlenstoff kann in den Tonlagern primär enthaltenes organisches Material sein (Huminstoffe, organischer Dedritus), das beim reduzierenden Brennen nur bis zum Kohlenstoff oxidiert werden könnte. Die Rheinzaberner Keramik wurde archäologisch in zwei Gruppen unterteilt. Diese archäologisch vorgegebene Unterteilung wird in Tabelle 2 angegeben und mit der mineralogischen verglichen (Tabelle 3).

Gruppe	Charakterisierung	Zeit	Probezahl
A I	Terra Sigillata aus Brunnen	1. Hälfte 3. Jh.	40
A II	Terra Sigillata	2. Hälfte 3. Jh.	10

Tabelle 2 Archäologische Einteilung der Rheinzabern-Keramik

Wie gut die Übereinstimmung zwischen den mineralogisch ermittelten und archäologisch vorgegebenen Gruppen der Rheinzaberner Keramik ist, wird durch Tabelle 3 dokumentiert. Es ist zu erkennen, daß 93% der Scherben der archäologischen A I-Hauptgruppe mit der mineralogischen M 1-Hauptgruppe übereinstimmen, während jeweils 60% der A II-Gruppe in die M 1-Hauptgruppe fallen.

Das ist ein Indiz dafür, daß die mineralogische M 1-Gruppe eine in sich geschlossene homogene Gruppe darstellt. Die Gruppe A II, die relativ klein ist, ist entweder »ortsfremd« oder sie repräsentiert eine andere Produktqualität des Rheinzaberner Siedlungsbereiches.

	M 1	M 2
A I	37 (93%)	3 (7%)
A II	6 (60%)	4 (40%)

Tabelle 3 Zuordnung der archäologischen Gruppen (A I, A II) zu den mineralogischen Gruppen (M 1, M 2) der Rheinzabern-Keramik.

Die Scherbengruppe von Alzey läßt sich auf Grund der mineralogischen Phasenzusammensetzung in vier Untergruppen einteilen (Abb. 1,4). Die wichtigste Untergruppe mit einem 50% igen Anteil aller Scherben wird durch den Mineralbestand Quarz + Feldspäte + Hämatit geprägt und ist mit der Hauptgruppe von Rheinzabern mineralogisch identisch. Das charakteristische Röntgendiagramm dieser

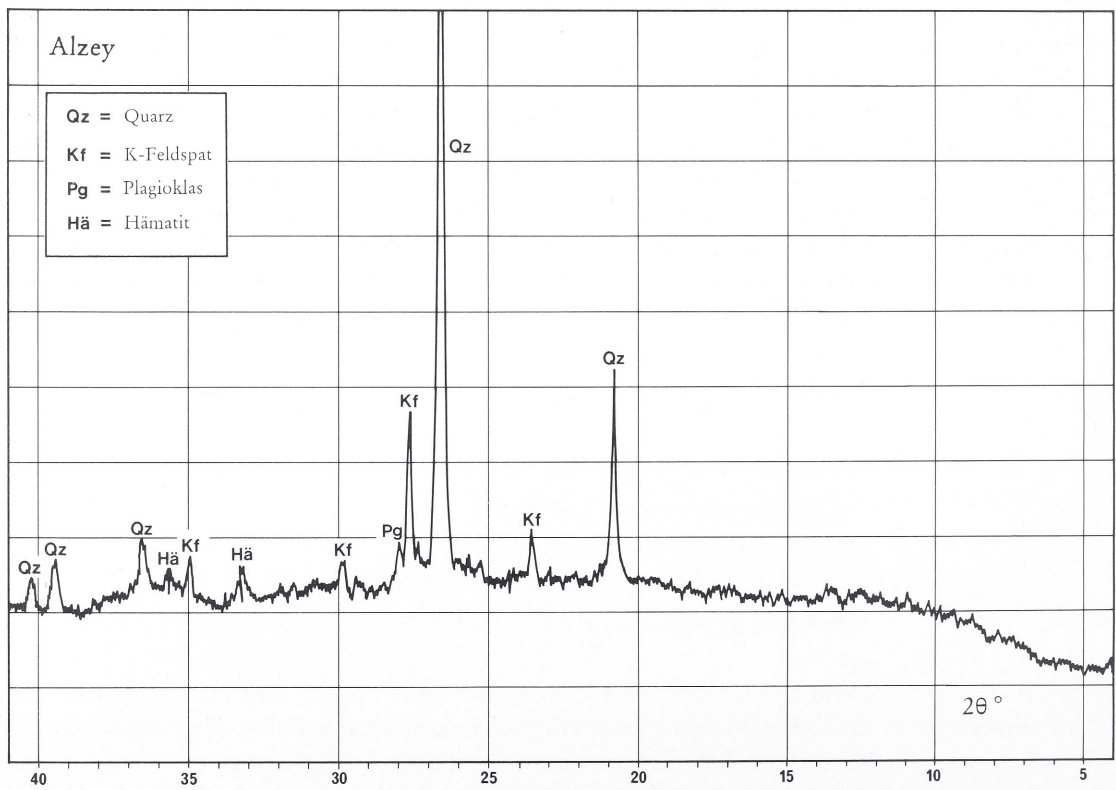
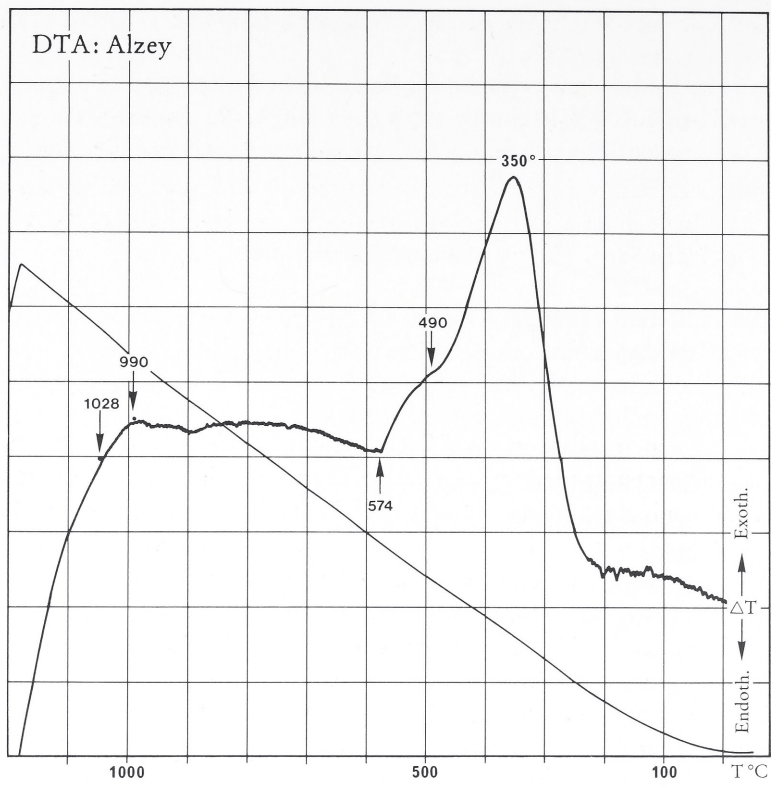
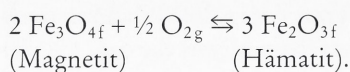


Abb. 3 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der Hauptgruppe Alzey.

Hauptgruppe (Abb. 3) zeigt, daß der Kalifeldspat stärker repräsentiert ist als der Plagioklas. Die Scherben scheinen auch etwas reicher an Quarz zu sein.

Das Thermogramm der Probe (Abb. 3) unterscheidet sich signifikant von derjenigen der Rheinzaberner Hauptgruppe. Der exotherme Effekt bei ca. 350°C, der auf die Kohlenstoffoxidation zurückzuführen ist, ist sehr stark, was auf erhöhte Kohlenstoffkonzentration in der Probe hinweist. Ein zusätzlicher exothermer Effekt an der Flanke der Kohlenstoff-Peaks bei 490°C ist auf die Eisenoxidation zurückzuführen. Ein Teil des Eisens in der Probe lag als zweiwertig vor. Durch das Aufheizen der Probe in der Luft wird dieses durch den Sauerstoff zu Hämatit oxidiert.



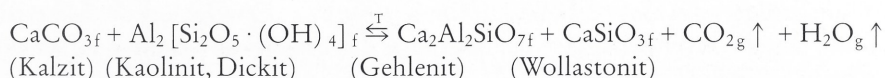
Wie experimentelle und thermodynamische Untersuchungen zeigen, verschiebt sich das obige Reaktionsgleichgewicht mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Sauerstoff-Partialdruck nach der rechten Reaktionsseite, mit abnehmendem Sauerstoff-Partialdruck nach der linken Reaktionsseite. Das Vorhandensein von erheblichen Kohlenstoffmengen sowie die Gegenwart von zweiwertigem Eisen in diesen Proben deutet auf einen stark reduzierten Brand derselben hin; wobei der Eindruck hier erweckt wird, daß die organische Substanz (Heu, Stroh usw.) bewußt bei der Herstellung der Ware beigemischt wurde. Die Proben beginnen bei 990°C zu sintern und bei ca. 1020°C zu schmelzen. Der Übergang von der Sinterphase in die Schmelzphase findet innerhalb eines engen Temperaturbereiches statt. Die Brenntemperaturen dürften hier ebenfalls zwischen 750°C und 850°C gelegen haben.

Die zweite Untergruppe der Alzeyer Keramik ist relativ klein, und sie taucht auch nirgends mehr auf. Sie ist durch die Mineralassoziation Quarz + Feldspäte + Tonminerale gekennzeichnet.

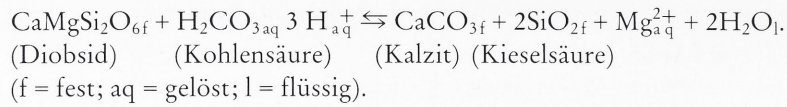
Die dritte Untergruppe, die durch die Mineralzusammensetzung Quarz + β -Cristobalit \pm Feldspäte \pm Tonminerale geprägt wird, umfaßt ca. 25% des Probenmaterials. Sie ist interessant, weil hier die Hochtemperaturmodifikation von Quarz, der β -Cristobalit, auftaucht. Der zeigt nämlich, daß bei dieser Keramik die Brenntemperaturen oberhalb 900°C lagen. Erstaunlicherweise ist diese Ware nur in der Alzeyer Gruppe repräsentiert. Die vierte Untergruppe, die lediglich ca. 12% des Scherbenmaterials umfaßt, wird durch die Minerale Quarz + Feldspäte + Tonminerale + Kalzit + Diobsid charakterisiert. Die Koexistenz von Kalzit und Diobsid sowie das Fehlen von Gehlenit ist aus mineralogischer Sicht bemerkenswert und interessant (siehe dazu Maggetti u. Heimann 1979). Es ist hierzu zu sagen, daß die Brenntemperaturen dieser Ware zwischen 800°C und 900°C gelegen haben. Innerhalb dieses Temperaturbereiches ist der Kalzit jedoch nicht stabil, sondern er wird durch Thermodissoziation zwischen 850°C und 900°C nach der Reaktion



zerstört. In der Gegenwart von Tonmineralen reagiert der Kalzit bereits zwischen 700°C und 800°C (Yoder 1950) durch Reaktion mit den Tonmineralen nach

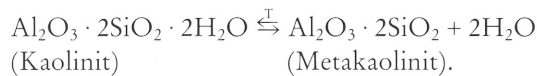


unter Bildung von Gehlenit und Wollastonit. In den Proben wurde jedoch weder Gehlenit noch Wollastonit nachgewiesen, sondern nur das Pyroxen Diobsid zusammen mit Kalzit. Das bedeutet, daß der Kalzit kein primäres Mineral der Scherben ist, sondern während der Lagerungsperiode dieser aus der Reaktion des Diobsids mit kohlenstoffhaltigen Wässern entstanden ist. Dies kann durch folgende Reaktion beschrieben werden:

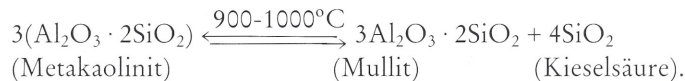


Neben Kalzit entsteht bei dieser Reaktion auch Kieselsäure. Beide Ausscheidungen führen zu einer Zementierung der Scherben. Dies zeigt, wie problematisch unter Umständen Porositätsmessungen an Ausgrabungsmaterialien sein können. Die Gruppe der Alzeier Keramik hat sich als äußerst inhomogen erwiesen, was auf keine eigenständige Produktion hinweist.

Innerhalb der Breisacher Keramikgruppe liegen die Verhältnisse relativ einfacher (Abb. 1, 2). Hier heben sich zwei Untergruppen heraus. Eine relativ kleine, die ca. 24% der Scherben umfaßt, ist mineralogisch identisch mit der Hauptgruppe der Rheinzaberner Keramik. Die restlichen 76% der Scherben werden durch die mineralogisch interessante Mineralassoziation Quarz + β -Cristobalit + Mullit \pm Feldspäte gekennzeichnet. Die mineralogische Zusammensetzung dieser Scherben kann zwangsläufig aus der thermischen Entwässerung und Zersetzung des Kaolinites abgeleitet werden. Beim Erhitzen der Tone findet zwischen 600°C und 700°C eine rasche Dehydratation (Smykatz-Kloss 1974) und damit Zersetzung der Kaolinite unter Bildung von Metakaolinit nach der schematischen Reaktion statt



Der Metakaolinit wandelt sich bei weiterem Erhitzen zwischen 950°C und 1000°C zu Mullit um, nach der Reaktion



Neben den DTA-Untersuchungen zeigen auch thermodynamische Betrachtungen, daß bei Temperaturen oberhalb 1000°C Mullit die thermodynamisch stabile Phase ist. Die bei der Mullitbildung frei werdende Kieselsäure ist äußerst reaktiv und reagiert mit den Feldspäten unter Bildung einer viskosen Schmelze, die einerseits zur Schließung der Porenräume beiträgt und zum anderen das Zusammenschrumpfen des Materials während des Brennens verhindert (Johnson u. Cutler 1970).

Die Mineralassoziation der Breisacher-Keramik zeigt, daß die Ware bei Temperaturen gebrannt wurde, die zwischen 950°C und 1100°C lagen.

Im Röntgendiagramm dieser Untergruppe (Abb. 4) sind die Mullit- und β -Cristobalit-Peaks deutlich erkennbar. Die DTA-Aufnahme demonstriert die feuerfeste Natur der Proben. Neben der Kohlenstoff- und Eisenoxidation ($T = 310^\circ\text{C}$, $T = 430^\circ\text{C}$) sowie der Quarzinversion ($T = 573^\circ\text{C}$) sind einige weitere thermische Effekte vorhanden. Die Sprünge bei $T = 700^\circ\text{C}$ und $T = 840^\circ\text{C}$ sind möglicherweise auf Entglasungsvorgänge in der Probe zurückzuführen. Die Sinterungsphase beginnt bei 1030°C und dauert bis zu $T = 1140^\circ\text{C}$ an, danach setzt eine partielle Aufschmelzung bzw. Erweichung des Materials ein. Alles deutet darauf hin, daß die Herstellung der Hauptgruppe der Breisacher Keramik auf einem technologisch hohen Niveau basierte.

Auch die als Altrip-Ware bezeichnete Keramikgruppe besteht aus zwei Untergruppen (Abb. 1, 3), deren wichtigste die gleiche Mineralzusammensetzung aufweist wie die Hauptgruppe von Breisach. Sie wird durch die Mineralassoziation Quarz + β -Cristobalit + Mullit \pm Feldspäte gekennzeichnet, was durch das Röntgendiagramm der Abb. 5 verdeutlicht wird. Plagioklas und K-Feldspäte sind die vorherrschenden Feldspäte. Der Anstieg des Untergrundes im Winkelbereich $4^\circ-12^\circ 2\theta$ deutet auf die Gegenwart einer

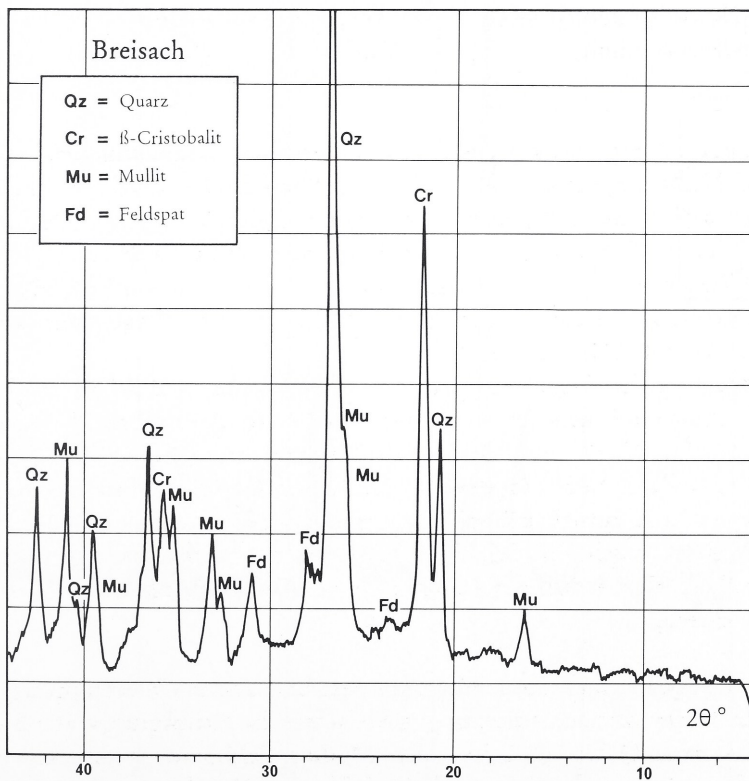
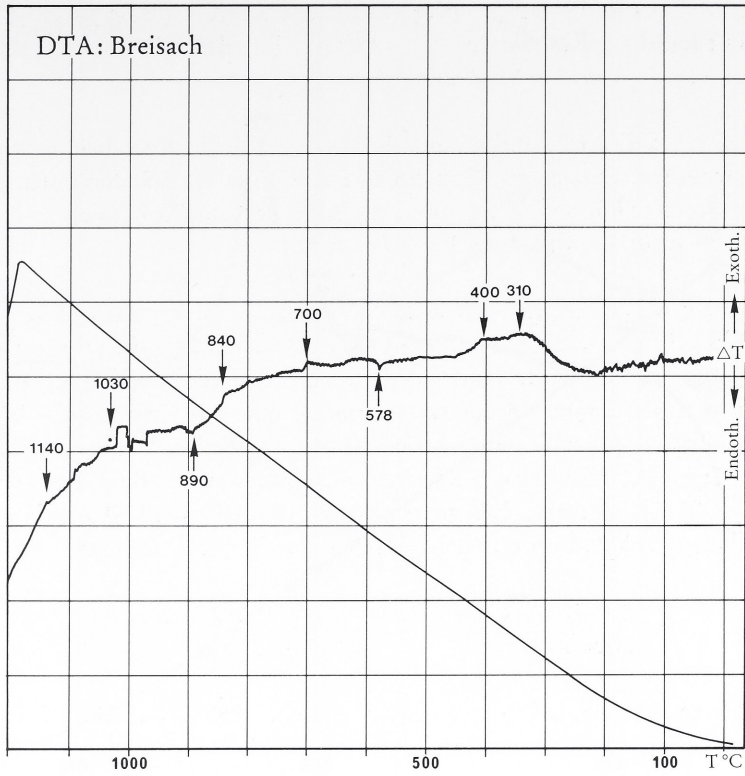


Abb. 4 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der größeren Untergruppe von Breisach.

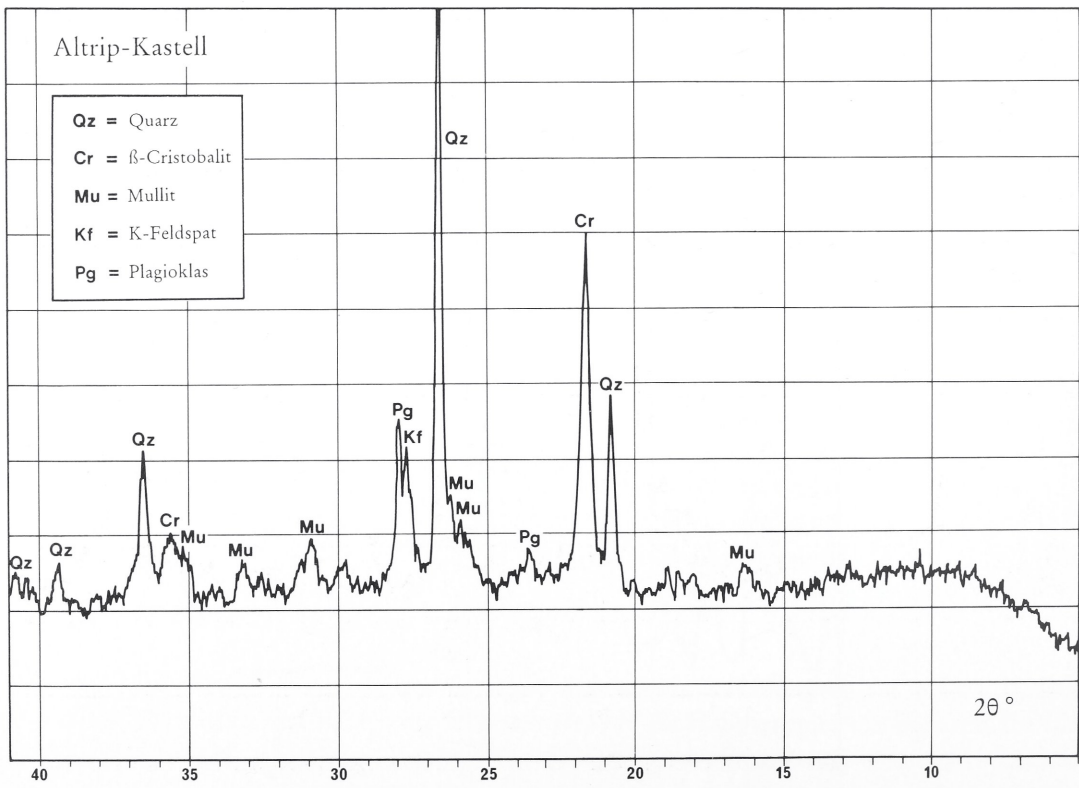
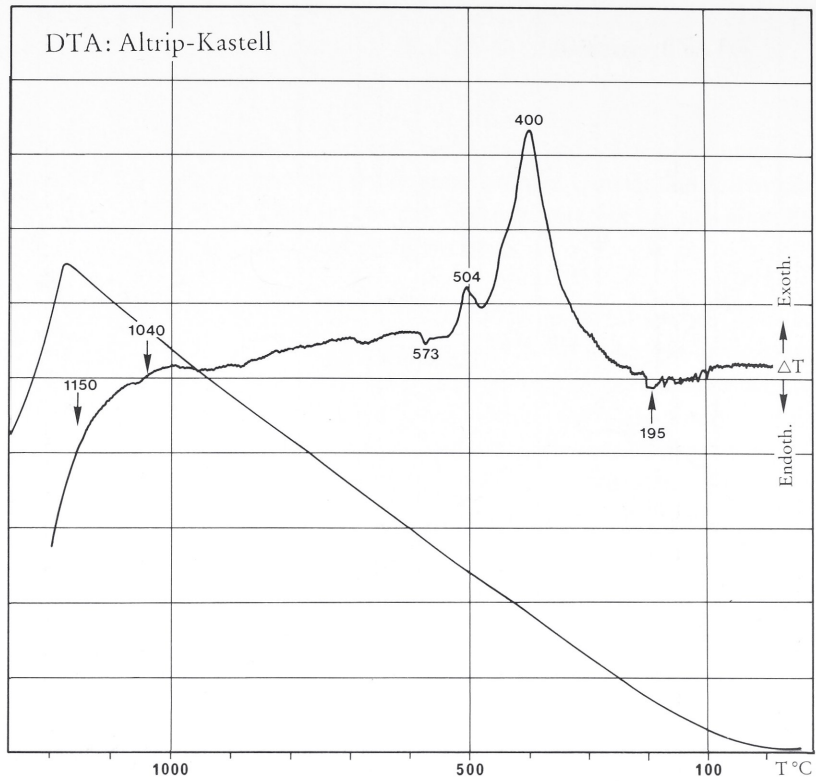


Abb. 5 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der Altrip-Ware.

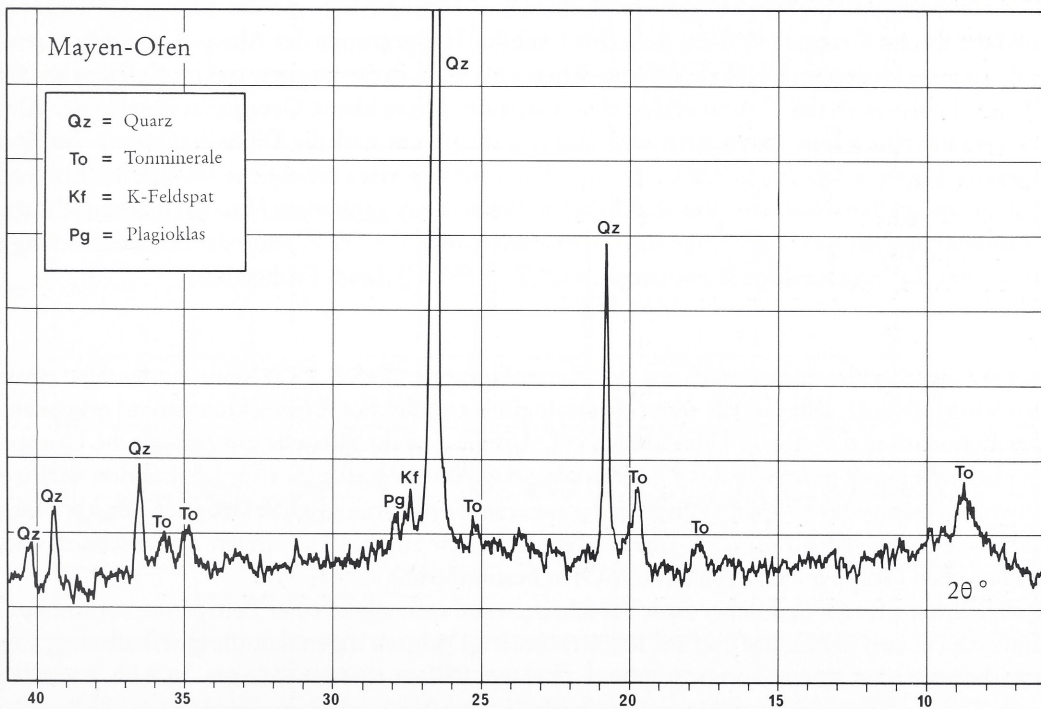
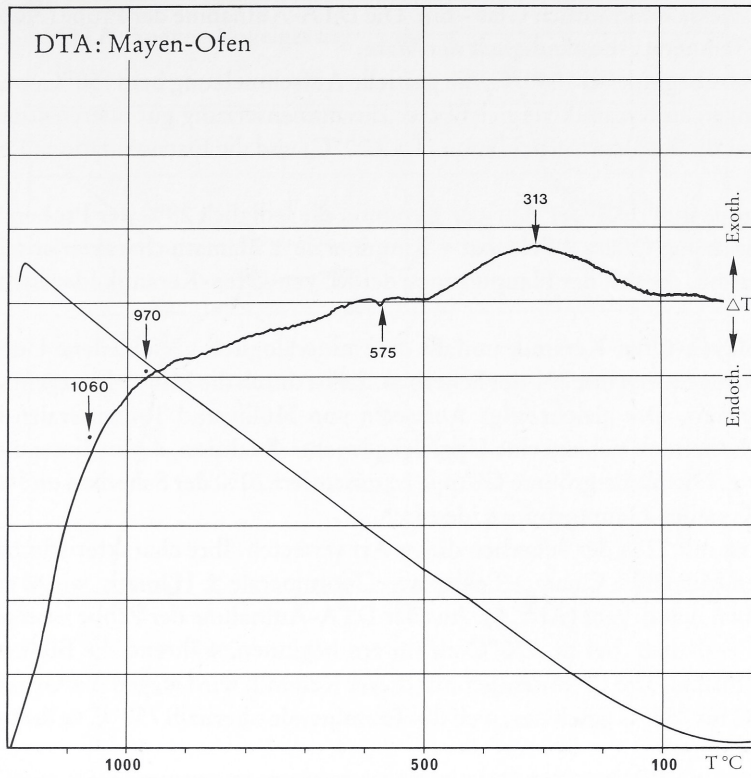


Abb. 6 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der Hauptgruppe der Mayen-Ofen-Keramik.

röntgenamorphen Masse – vermutlich Glas – hin. Die DTA-Aufnahme der Probe (Abb. 5) demonstriert ebenfalls die hohe Temperaturbeständigkeit der Ware.

Das Sintern der Probe beginnt bei 1040°C, die partielle Aufschmelzung bei 1150°C, was mit experimentellen Untersuchungen an Keramik vergleichbarer Zusammensetzung gut übereinstimmt. Die exothermen Effekte sind auf die Kohlenstoffoxidation ($T = 400^\circ\text{C}$) und die Eisenoxidation ($T = 504^\circ\text{C}$) zurückzuführen.

Für die kleine Gruppe innerhalb der Altriper Keramik, die lediglich 29% der Proben beinhaltet, ist die Mineralzusammensetzung Quarz + Feldspat + Tonminerale \pm Hämatit charakteristisch. Es handelt sich dabei um eine Keramik, die mit der Hauptgruppe der Mayen-Ofen-Keramik identisch ist.

Die Gruppe der Mayen-Ofen-Keramik umfaßt drei mineralogisch verschiedene Untergruppen (Abb. 1, 6). Zu der kleinsten gehören nur 8% der Scherben. Sie ist durch die Mineralparagenese Quarz + Mullit + Tonminerale typisiert. Das gleichzeitige Auftreten von Mullit und Tonmineralen ist mineralogisch schwer zu deuten. Es handelt sich um eine Ungleichgewichts-Reaktion, die zu dieser metastabilen Mineralassoziation führte. Die nächstgrößere Gruppe repräsentiert 20% der Scherben und ist mit den Breisacher- und Altrip-Kasteller-Hauptgruppen identisch.

Die Hauptgruppe ist mit 72% der Scherben dieser Art vertreten. Ihre charakteristische Mineralassoziation besteht aus den Mineralen Quarz + Feldspäte + Tonminerale \pm Hämatit, wie es aus dem Röntgendiagramm der Proben hervorgeht (Abb. 6). Aus der DTA-Aufnahme der Probe ist erkennbar, daß diese etwas Kohlenstoff enthalten, bei ca. 970°C zu sintern beginnen, während die Bildung einer Schmelzphase bei 1060°C einsetzt. Die Brenntemperatur dieser Keramik wird wegen der Gegenwart der Tonminerale auf ca. 700°C bis 750°C geschätzt, weil die Tonminerale oberhalb 750°C vollständig zersetzt werden.

Die Keramikproben von Speyer-Vogelgesang treten in drei mineralogisch unterschiedlichen Gruppen auf. Die Hauptgruppe (54%) der Speyerer Keramik ist identisch mit der der Mayen-Ofen-Keramik, während die zweite Gruppe (40% der Scherben) mit der Hauptgruppe der Altrip-Keramik zusammenfällt. Die kleinste Gruppe schließlich (6% der Scherben) ist durch die Gegenwart von Kalzit neben Diopsid, Quarz, Feldspäten und Tonmineralen charakterisiert. Diese kleine Gruppe ist auch in der Alzeier Keramik anzutreffen. Das charakteristische Röntgendiagramm und die DTA-Aufnahme der Speyer-Vogelgesang-Keramik werden in Abb. 7 gezeigt. Die Proben weisen erhebliche Mengen an Kohlenstoff auf, welcher möglicherweise dem Ton absichtlich in Form von organischem Material beigemischt wurde. Der Tonmineralgehalt sowie der frühe Beginn der Sinterung ($T = 792^\circ\text{C}$) und der Schmelzbildung ($T = 931^\circ\text{C}$) deuten auf eine niedrige Brenntemperatur ($T \leq 750^\circ\text{C}$) dieser Proben hin.

Die mineralogische Phasenuntersuchung der Keramikgruppen liefert zwar keine eindeutigen provinztrennenden Merkmale, läßt jedoch einen chronologisch-technischen Entwicklungstrend erkennen. Bei genauer Betrachtung der Abb. 1 fällt nämlich auf, daß die charakteristische mineralogische Gruppe der Rheinzabern-Keramik innerhalb des 3. Jahrhunderts und nur begrenzt im 4./5. Jahrhundert anzutreffen ist. In der Zeitspanne des 4./5. Jahrhunderts dominieren die mineralogischen Gruppen der Art Breisacher-Altrip. Diese treten jedoch im 6./7. Jahrhundert erheblich zurück. Für diesen Zeitabschnitt sind die mineralogischen Gruppen vom Typ Mayen-Ofen bestimmend.

Diese Verhältnisse treten deutlicher zum Vorschein, wenn man alle in einer Zeitspanne vorkommenden Keramikarten zusammennimmt und auf 100% normiert. Dadurch lassen sich alle innerhalb einer Zeitperiode vorkommenden Keramikarten graphisch in einem Balken zusammenfassen. In Abb. 8 werden die Keramik-Gruppen der hier betrachteten Zeitabschnitte durch die drei Zusammensetzungsbalken dargestellt.

Durch diese chronologische Zuordnung der Keramikarten kommen die zeitcharakteristischen Sorten deutlicher heraus. So ist erkennbar, daß die Rheinzabern-Keramik nur im 3. Jahrhundert dominierte,

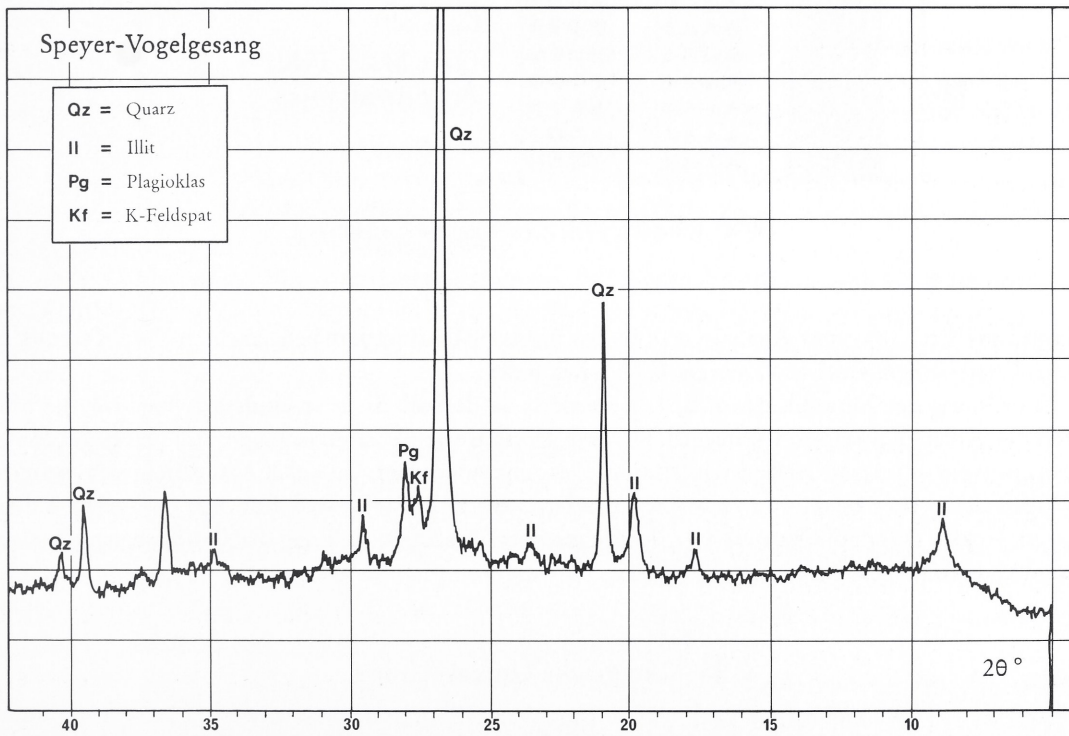
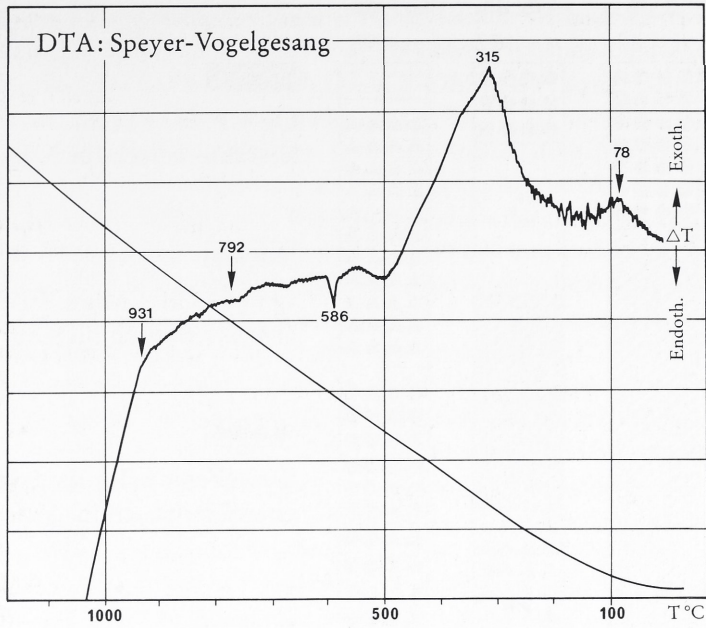


Abb. 7 DTA-Aufnahme (oben) und Röntgendiagramm (unten) der Speyer-Vogelgesang-Keramik.

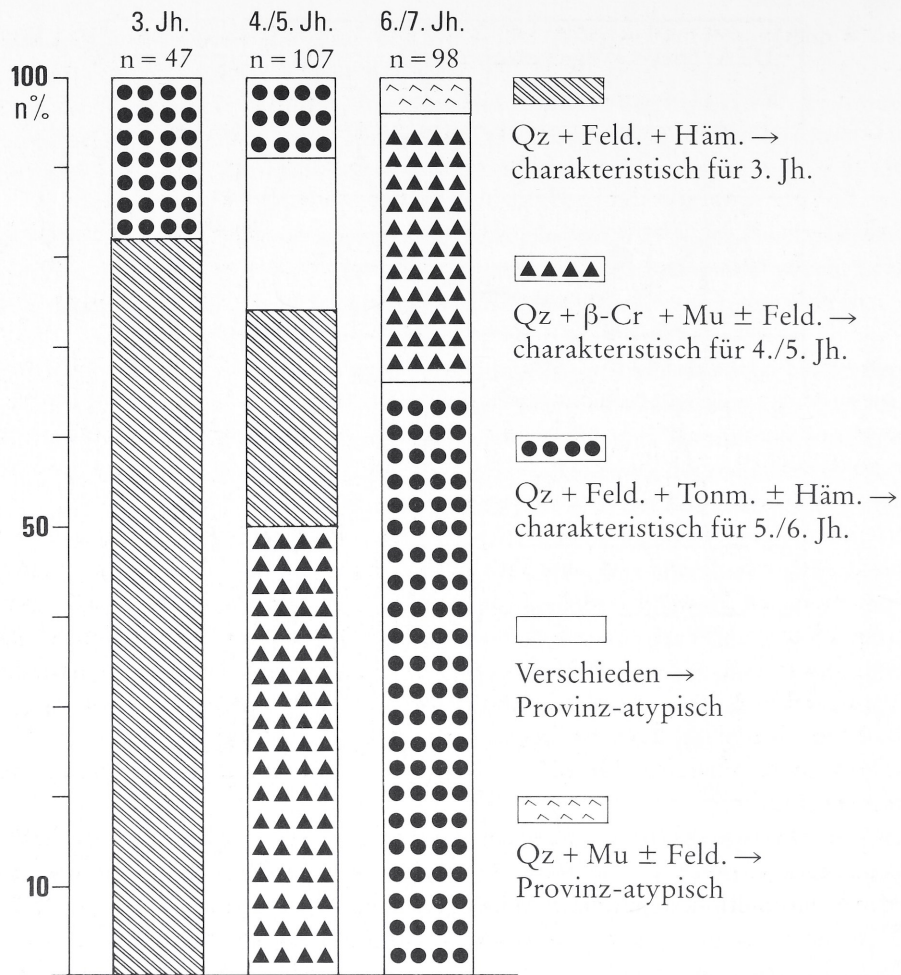


Abb. 8 Chronologische Zuordnung der Keramikarten.

während die Breisach- und Altrip-Keramik das 4. bis 5. Jahrhundert beherrschten. Die Keramik aus Mayen-Ofen ist kennzeichnend für das 6./7. Jahrhundert.

Die Zuordnung der Keramik des 4./5. Jahrhunderts ist deshalb nicht so eindeutig, weil sie durch den Anteil der Alzey-Keramik stark beeinflusst wird. Diese Keramik ist inhomogen und beinhaltet Sorten, die als »provinz-atypisch« zu bezeichnen sind. Das zeigt möglicherweise, daß Alzey nicht nur von einem Produktionszentrum beliefert worden ist, sondern seinen Bedarf durch Importe von verschiedenen Zentren deckte. Durch die Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der Gruppen erhofften wir, weitere klassifizierende Kriterien zu erhalten.

IV. Chemische Untersuchung

Die chemische Analyse der Scherben erfolgte mit Hilfe eines simultan/sequentiell messenden ICP-OES. Es wurden sowohl die Haupt- als auch die Spurenelemente gemessen. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Meßmethode wurden anhand synthetischer Lösungen sowie durch die Analyse internationaler Gesteinsstandards kontrolliert.

Die ICP-OES (= Inductiv Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) hat sich in den letzten

zehn Jahren zu einer der leistungsfähigsten chemisch-analytischen Methoden entwickelt. Ihre hohe Leistungsfähigkeit tritt überall dort zum Vorschein, wo ein hoher Probendurchsatz schnell und genau auf möglichst viele Elemente analysiert werden soll. Die ICP-OES gehört zu der Gruppe der spektrochemischen analytischen Methoden. Sie mißt und analysiert das Licht, das von einer energetisch angeregten Substanz emittiert wird und liefert qualitative und/oder quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe (für detailliertere Informationen über das Meßprinzip der ICP-OES wird hier auf die Monographie von Thompson u. Walsh 1983 und die darin enthaltene Literatur verwiesen). Zur Durchführung der Messungen stand ein simultan-sequentiell messendes ICP-OE-Spektrometer der Firma ARL zur Verfügung. Die Steuerung des Spektrometers sowie die Akquisition der Daten erfolgte mit einem PDP 11/03-Rechner (Digital Equipment). Das als Anregungsquelle dienende Argonplasma wird von einer Dreiwindungs-Induktionsspule erzeugt, auf der ein 27,12 Mhz Hochfrequenz-Magnetfeld wirkt. Dieses wird von einem quarzstabilisierten Hochfrequenz-Generator (Firma Henry) erzeugt. Die vom Generator abgegebene Leistung betrug 1,3 KW, während die reflektierende Leistung weniger als 5 W war. Sowohl das Spektrometer und der Rechner als auch der HF-Generator sind mit je einem Netzspannungsstabilisator gegen Netzspannungsschwankungen abgesichert.

Der Polychromator verfügt über ein Gitter mit 1080 Linien/mm (Bausch & Lomb) und ist zusammen mit dem Eintrittsspalt sowie 36 auf bestimmte Spektrallinien eingestellte Austrittsspalten auf einen 1 m Ø Rowland-Kreis montiert. Hinter jedem Austrittsspalt befindet sich eine Photoröhre (Himamazu), die für die jeweilige Linie auf optimale Selektivität und Empfindlichkeit abgestimmt ist. Diese Konfiguration ermöglicht die simultane quantitative Erfassung von bis zu 36 Elementen. Im Unterschied dazu werden bei der sequentiellen Arbeitsweise des Monochromators die Elementkonzentrationen nacheinander ermittelt. Als Monochromator dient ein Doppelgitter (Carl Zeiss, Oberkochen) mit 1080 bzw. 2380 Linien/mm für die Spektralbereiche 336-800 nm bzw. 153-362 nm und ist ebenfalls auf einem 1 m-Rowland-Kreis fest angebracht.

Die Intensitäten der Emissionslinien der zu bestimmenden Elemente werden, gegebenenfalls unter Verwendung vorgeschalteter Filter (GG 475 bzw. WG 305), nacheinander mit einem von zwei zur Verfügung stehenden Photomultipliern optimaler Empfindlichkeit (für die Spektralbereiche 170-520 nm bzw. 195-780 nm) gemessen. Die auf einem Schlitten montierten Photomultiplier lassen sich mit Hilfe eines Motors entlang zum Rowland-Kreis bewegen und können dadurch sehr genau vor jeder Austrittsspalte positioniert werden. Die Feineinstellung auf die betreffende Wellenlänge erfolgt durch Verschieben des Eintrittsspalts mit einem zweiten Schrittmotor.

Alle Messungen erfolgen unter Verwendung eines Ar/Ar-Quarzrohr Brennersystems bei einem Argondurchfluß von 12 L/min. Der Gasdurchfluß für das Hilfsgas betrug 2 L/min., wie auch derjenige für das Trägergas. Die Probelösung wird einem modifizierten Babington-Zerstäuber (Labtest-GMK-Zerstäuber) über eine peristaltische Achttrollenschlauchpumpe zugeführt, die bei 20 U/min. eine Förderleistung von ca. 1 ml/min. gewährleistet.

Für die Aufstellung der Eichkurven dienten Multielementlösungen. Auftretende Interelement-Interferenzen ließen sich durch rechnerische Korrekturen berücksichtigen, wofür ein optimiertes Meßprogramm zur Verfügung stand. Die Genauigkeit der Meßmethodik wurde anhand der empfohlenen Elementgehalte verschiedener Gesteins- und Bodenstandards sowie synthetischer Multielementlösungen überprüft (Tabelle 4). Die unteren und oberen Grenzkonzentrationen der Eichkurven, die die linearen Arbeitsbereiche markieren, sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die unteren Konzentrationen entsprechen dabei gleichzeitig den Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente.

Bei der Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente in den Aufschlußlösungen wurden die simultane und sequentielle Arbeitsweise kombiniert. Die Elemente Al, Fe, Mn, Ti, Be, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn wurden simultan, die Elemente Na, K, Mg, Ca, Ba, Li, Zr sequentiell gemessen. Die für die Messung der einzelnen Elemente benutzten Wellenlängen können Tabelle 4 entnommen werden. Die Meßzeit für einen aus vier Einzelmessungen pro Probe bestehenden Meßzyklus betrug bei einer Vorspül-, Integrations- und Einstellzeit (bei sequentielltem Meßmodus) von 60, 10 bzw. 1,5 sec. für 20 Elemente etwa 5 min., die für diese Meßzeit erforderliche Probenlösungsmenge ca. 10 ml.

Element	Wellenlänge (nm)	Ordnung des Spektrums	Linearer Arbeitsbereich		Richtigkeit				Reproduzier- barkeit (σ in %, N = 10)
			von (ppb) ¹	bis (ppm)	empfohlener Wert ²		gefundener Wert ³		
					JG-1 (%)	JB-1 (%)	JG-1 (%)	JB-1 (%)	
Al	396,15	2.	40	1000	7,51	7,69	7,40	7,62	0,74
Ca	422,67	1.	100 (75)	700	1,56	6,64	1,61	6,69	1,02
Fe	259,94	2.	50 (15)	800	1,50	6,27	1,47	6,33	0,81
K	766,49	1.	400 (250)	800	3,28	1,18	3,21	1,15	1,42
Mg	279,55	2.	30 (10)	300	0,45	4,66	0,49	4,58	1,06
Mn	257,61	2.	25 (12)	230	0,049	0,12	0,045	0,13	1,91
Na	589,59	1.	30	700	2,51	2,07	2,43	2,04	1,52
Ti	334,94	2.	30 (15)	75	0,16	0,80	0,16	0,82	1,02
					(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
Ba	455,40	1.	10	130	462	490	449	484	1,38
Be	234,86	3.	1 (0,3)	10	3	1,6	2,5	–	9,52
Co	238,89	3.	10 (5)	170	4	38,4	6	45	5,35
Cr	267,72	2.	15 (6)	220	53	405	55	411	1,36
Cu	324,75	2.	50 (20)	40	1,5	56	2	52	5,86
Li	670,78	1.	50 (10)	5	94	11,4	100	15	2,14
Ni	341,44	2.	100 (35)	1500	6	139	10	146	2,51
Sr	407,77	1.	1 (0,2)	13	184	435	193	423	1,08
V	292,46	2.	10 (4)	150	24	211	29	215	3,20
Zn	213,86	2.	10 (2,5)	140	41	84	48	85	3,17
Zr	339,20	2.	50 (20)	220	111	153	102	144	3,38

¹ Falls sich der untere Grenzwert des linearen Arbeitsbereiches und die Nachweisgrenze unterscheiden, wird letztere in Klammern angefügt.

² Nach Govindaraju 1984.

³ Mittelwerte aus fünf Einzelbestimmungen.

Tabelle 4 Meßparameter und Meßgenauigkeit der ICP-OES unter den verwendeten Meßbedingungen.

Die Auflösung der Proben erfolgte mittels Druckaufschluß. Dafür wurden jeweils 0,2 g des geglähten Probematerials bis auf vier Stellen genau in einem Tefloneinsatz eingewogen. Nach Zugabe von 7 ml konz. HF + 3 ml konz. H₂O₂ und 3 ml konz. HCl wurde der Tefloneinsatz abgedeckt und in einer Hochdruck-Stahlbombe verschlossen. Es können dadurch insgesamt 20 Proben pro Tag vorbereitet werden. Die Bomben wurden anschließend in einem auf 160 °C vorgeheizten Trockenschrank gestellt und ca. 6 Stunden stehengelassen. Nach dem Abkühlen wurden die Teflonbecher auf eine Heizplatte mit entsprechenden Einsätzen gesteckt und die Lösungen isotherm bei T = 130 °C bis zur Feuchte abgeraucht. Die Bodenkörper wurden mit 5 ml 2n HCl aufgenommen und mit der gleichen Säure bis auf 20 g verdünnt. Die auf das 100-fache verdünnten Aufschlußlösungen wurden, wie oben beschrieben, mit der ICP-OES gemessen.

V. Ergebnisse und Diskussion der analytischen Daten

Aus der Fülle der chemischen Daten haben wir zunächst versucht, mit Hilfe einiger Spurenelemente brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Bei der Durchsicht der gesammelten Daten unter Zugrundelegung geochemischer Kriterien zeigte sich, daß nur wenige Elemente für diesen Zweck geeignet waren. Das geochemische Verhalten der Elemente während der Argilitisierung (= Entstehung von Tonen durch die Gesteinsverwitterung) eines Gesteines ist abhängig von der chemischen Beständigkeit des Minerals, in dem das Element eingebaut ist. Daneben spielen Neomineralisationen eine wichtige Rolle, die bei den herrschenden Eh-pH-Bedingungen zur Bildung von neuen unlöslichen Mineralen führen und damit zu

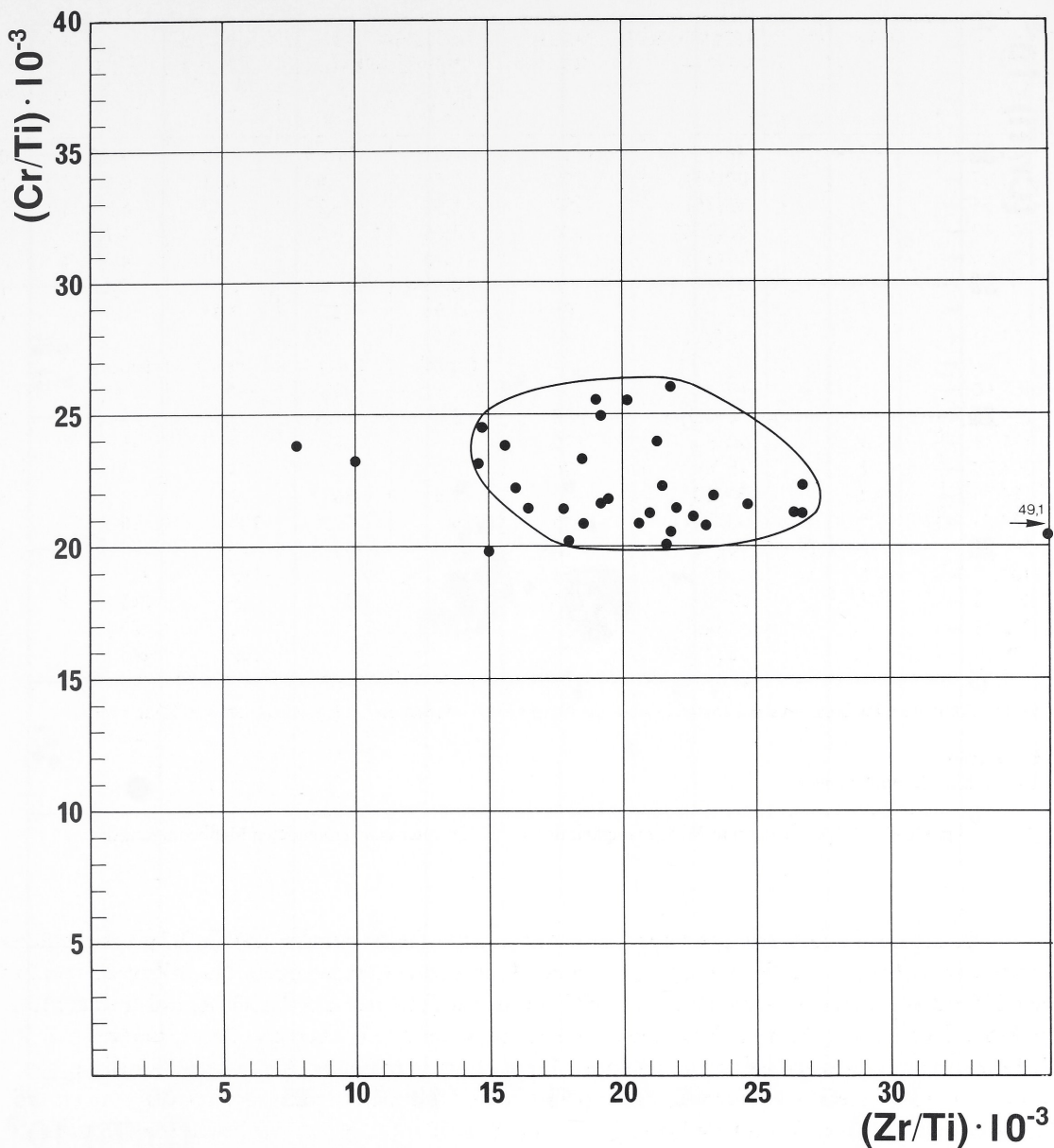


Abb. 9 Rheinzaberner Keramik: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

einer Fixierung und Immobilisierung der Spurenelemente beitragen. Bei der Argilitisierung findet eine Anreicherung bestimmter Elemente, so z. B. des Al und Fe bei gleichzeitiger Verarmung anderer wie z. B. der Alkalien und Erdalkalien statt. Dieser Prozeß erzeugt zwangsläufig eine Umverteilung der Haupt- und Spurenelemente gegenüber derjenigen des Ausgangsgesteines. Einige Elemente werden stark angereichert, während andere fast vollständig abgeführt werden. Thermodynamische und experimentelle Löslichkeitsuntersuchungen haben gezeigt, daß sich unter den bei der Argilitisierung herrschenden Eh-pH-Bedingungen die Elemente Ti, Zr, Cr, Th, REE und einige weitere in den Tonen anreichern und deshalb für ihre geochemische Charakterisierung gut geeignet sind. Es ist allerdings zu beachten, daß die Betrachtung der absoluten Konzentrationen keine befriedigende Diskriminierung, auch bei einer noch so komplizierten Statistik, liefert. Das ist hauptsächlich auf die unterschiedlich starke Anreicherung und Dispergierung dieser immobilen Spurenelemente zurückzuführen.

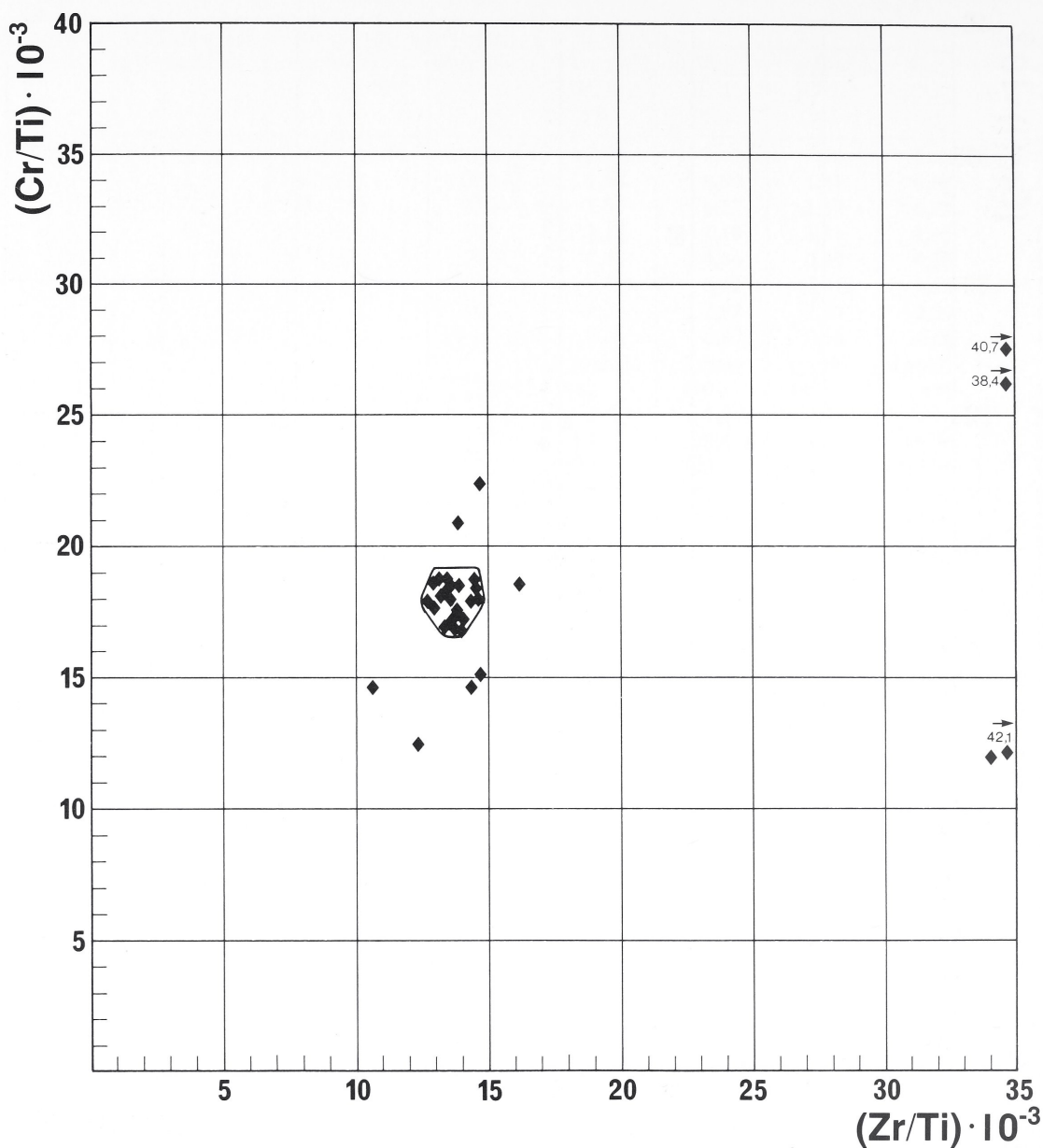


Abb. 10 Keramik aus Alzey: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

Anhand der obigen und einigen weiteren Überlegungen haben wir die Elemente Ti, Zr und Cr für die geochemische Charakterisierung der Scherben ausgewählt. Die in einer Scherbe gemessene Konzentration der Elemente Zirkon (Zr) und Chrom (Cr) wurden durch die jeweilige Titankonzentration normalisiert. Die Ergebnisse wurden für jede archäologische Gruppe getrennt graphisch eingetragen (Abb. 9-14).

Die Werte der Rheinzabern-Keramik (Abb. 9) streuen innerhalb eines breiten Feldes und zeigen keine eindeutige Verdichtung. Dieses Erscheinungsbild läßt zwei mögliche Deutungen zu. Die abgebaute Tonlagerstätte war geochemisch inhomogen (wenigstens bezüglich dieser drei Elemente), und diese Inhomogenität wurde durch eine eventuelle Aufbereitung des Rohstoffes nicht beseitigt. Die zweite Möglichkeit ist, daß im Raum Rheinzabern viele kleine, geochemisch unterschiedliche Lagerstätten abgebaut wur-

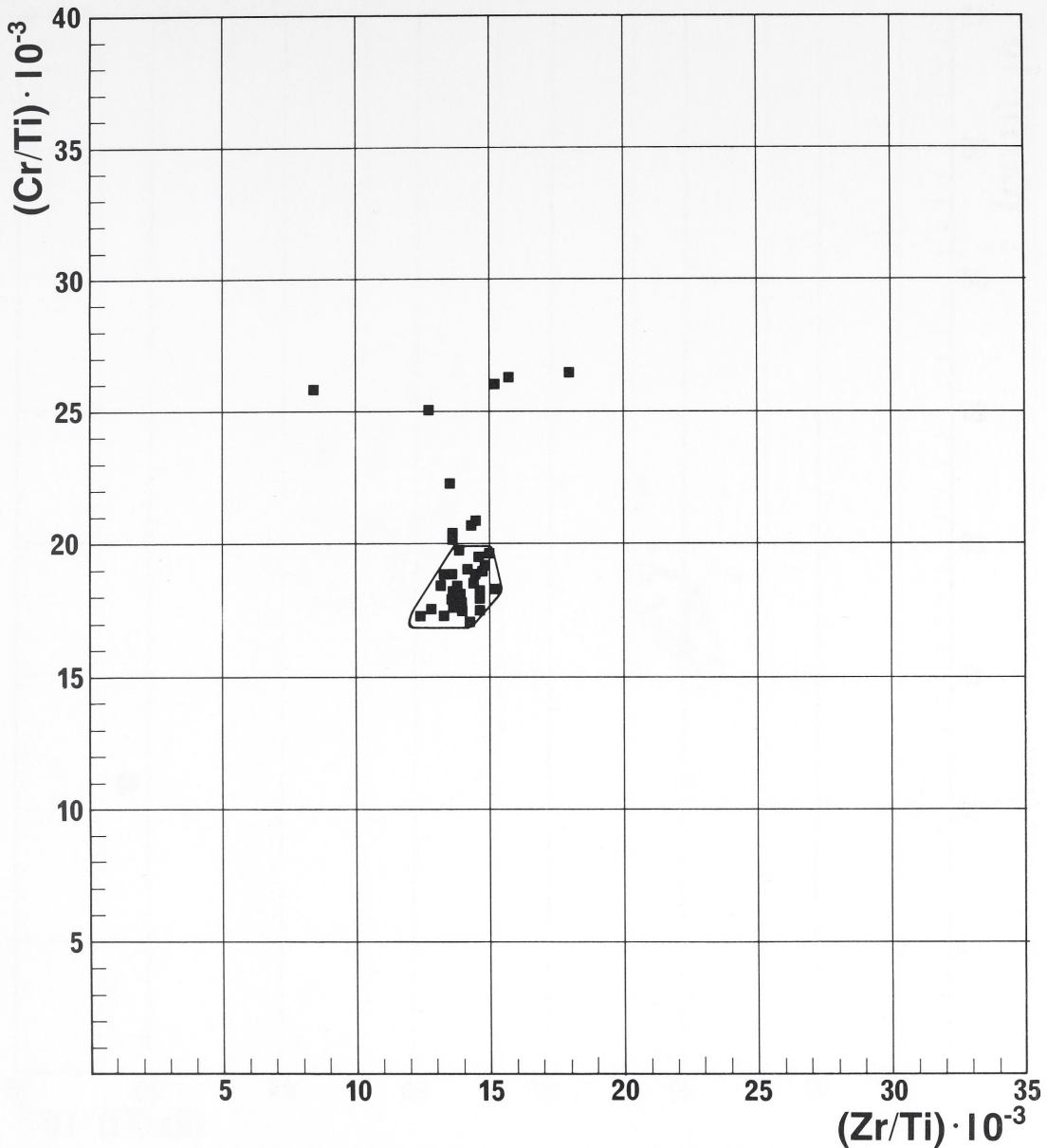


Abb. 11 Keramik aus Breisach: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

den. Die letztere Möglichkeit steht jedoch in Diskrepanz zu der fast einheitlichen Mineralogie dieser Keramik. Trotz der relativ breiten Streuung läßt sich für die Rheinzabern-Keramik eine darstellende Fläche definieren, in der etwa 90% der Daten liegen. Diese Fläche braucht jedoch nicht als starres Gebilde verstanden zu werden, sondern vielmehr als ein Bereich mit einer schwerpunktmäßigen Verdichtung der analytischen Daten. Durch den Zugang zu mehr analytischen Daten können sich die Feldgrenzen verändern. So kann sich die darstellende Fläche verkleinern, aber auch weiter verbreitern, obwohl letzteres als unwahrscheinlich zu betrachten ist.

Die Keramik aus Alzey (Abb. 10) zeigt unerwarteterweise eine starke Zusammenballung der analytischen Daten, was auf eine geochemisch äußerst einheitliche Gruppe hinweist. Das gleiche Bild zeigt auch die Keramik aus Breisach (Abb. 11). Das darstellende Feld dieser Keramik ist relativ klein und weist eine

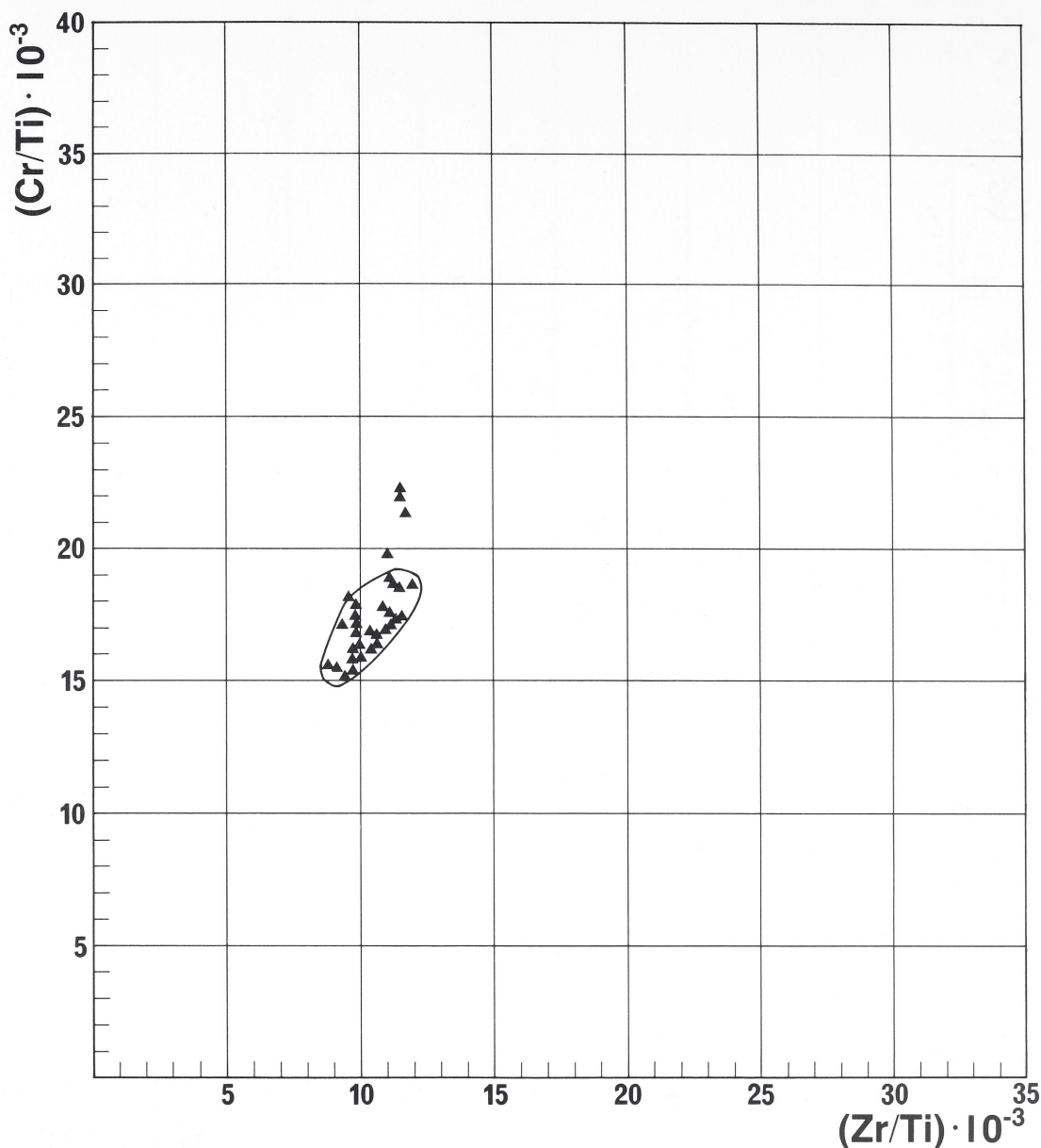


Abb. 12 Keramik aus Altrip: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

starke Verdichtung der Daten auf. Die Keramik aus Altrip (Abb. 12) bildet ebenfalls eine in sich geschlossene homogene Gruppe, was auf den kontinuierlichen Abbau eines relativ geochemisch homogenen Tonlagers hindeutet. Ein etwas anders strukturiertes Bild zeigt die Keramik aus Mayen-Ofen (Abb. 13). Hier lässt sich wiederum ein relativ breites Darstellungsfeld definieren, in das 80% der Daten fallen. Daten, die außerhalb der Darstellungfläche und unterhalb des Wertes von $(\text{Cr}/\text{Ti}) = 16$ liegen, repräsentieren größtenteils Werte des Ofenmauerungs-Materials. Als gut homogen zeigt sich auch die Keramikgruppe aus Speyer-Vogelgesang (Abb. 14) mit einem engen Darstellungsfeld.

Die Zusammenfassung aller Keramikgruppen in einem Diagramm (Abb. 15) lässt die geochemischen Beziehungen der einzelnen Gruppen zueinander deutlich hervortreten.

Die Keramikgruppe aus Speyer-Vogelgesang koinzidiert vollständig mit der Keramik von Mayen-Ofen und die Keramikgruppe Alzey mit derjenigen aus Breisach. Der erste Fall war auf Grund der mineralo-

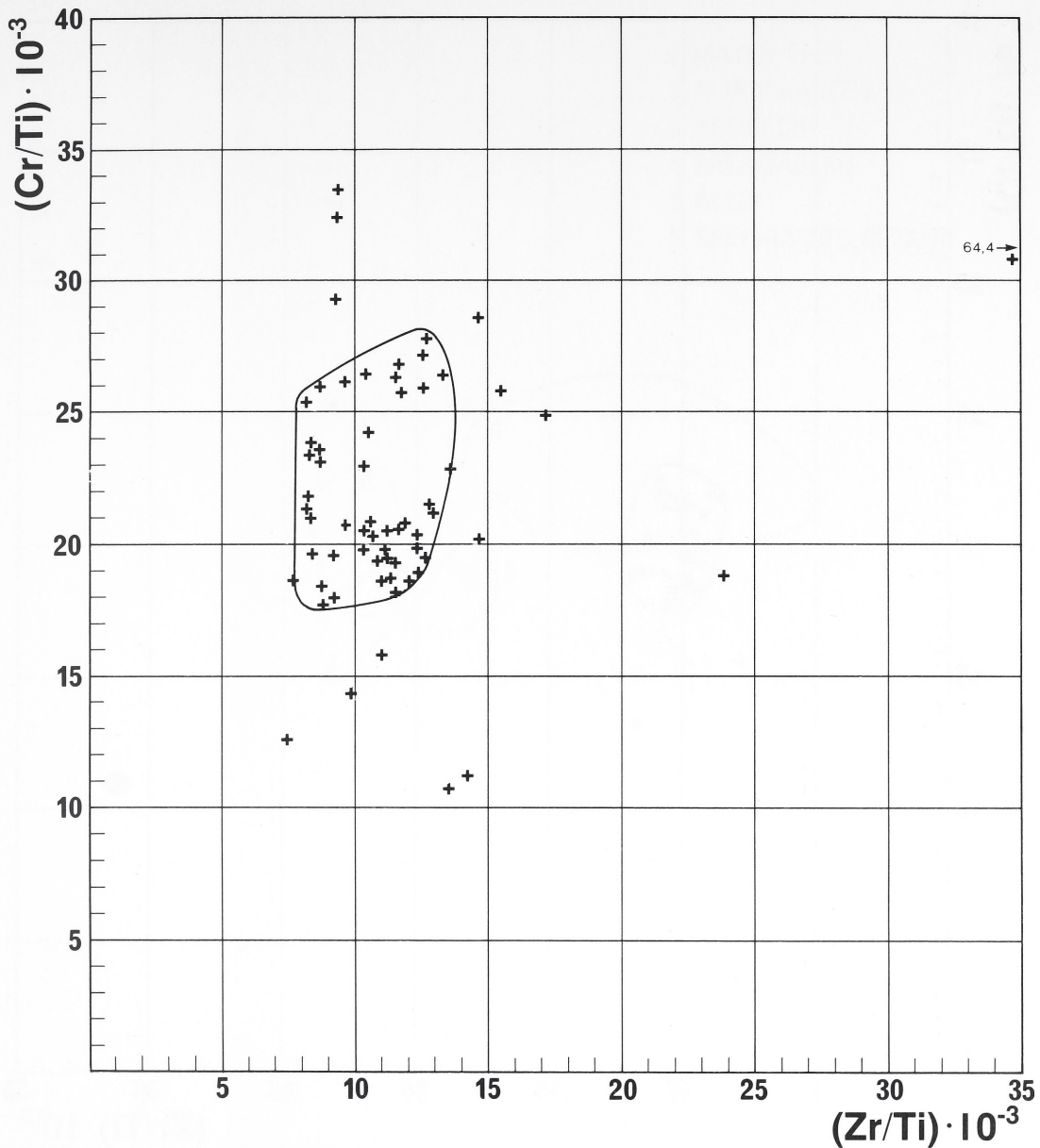


Abb. 13 Keramik aus Mayen-Ofen: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

gischen Ähnlichkeiten beider Gruppen zu erwarten. Dagegen erstaunt die Tatsache der 100%igen geochemischen Überlappung der Alzey-Keramik mit der Breisacher Keramik, weil beide Gruppen unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung besitzen.

Die Keramikgruppen Mayen-Ofen und Altrip zeigen eine partielle geochemische Überlappung, die auch aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung zu erwarten war. Eine mögliche Erklärung für die teilweise Überlappung ist, daß zwischen diesen beiden Orten ein reger Warenaustausch bestand, oder aber beide Produktionsstätten geochemisch ähnliche Tonlager abbauten. Anhand sowohl der Geochemie als auch der Mineralogie kann man die Orte Mayen, und Rheinzabern als eigenständige Zentren keramischer Produktion betrachten. Die Frage, ob Altrip, Breisach und/oder Alzey als eigenständige Produktionsstätten zu klassifizieren sind, kann auf Grund der vorhandenen Ergebnisse nicht eindeutig beantwortet werden. Es sind hier weitere Untersuchungen nötig.

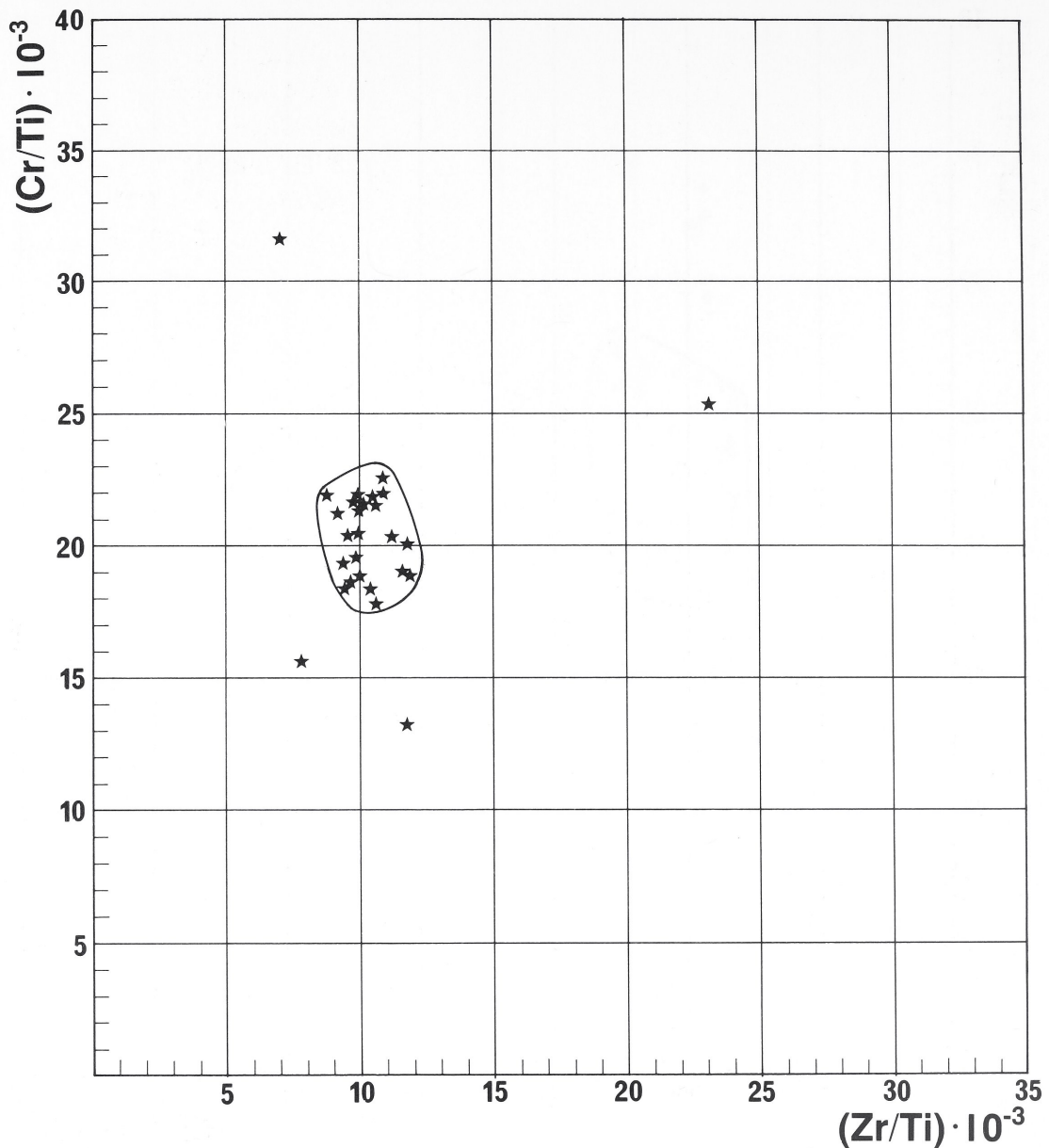


Abb. 14 Keramik aus Speyer-Vogelgesang: Verteilung der Cr/Ti- und Zr/Ti-Werte.

Um auch Informationen über die mineralogische Zusammensetzung und die verwendete Qualität der Tone zu erhalten, wurden die prozentualen Konzentrationen der Komponenten Al_2O_3 , $CaO + MgO$ und $K_2O + Na_2O$ für jede Keramikgruppe in ein ternäres Darstellungsdiagramm (Abb. 16) eingetragen. Die Diagramme der einzelnen Gruppen wurden zwecks besserer Darstellung zusammengefaßt. An der Spitze des jeweiligen Dreiecks ist die Al_2O_3 -Konzentration 100%. Sie nimmt in Richtung der linken und rechten Ecke ab. An der linken Ecke beträgt die Summe der Erdalkalien ($CaO + MgO$) 100% und nimmt aber nach oben und nach rechts ab. An der rechten Ecke ist die Summe der Alkalien ($K_2O + Na_2O$) 100%.

Aus dieser Abbildung ist erkennbar, daß außer der Rheinzabern-Keramik alle übrigen Keramikgruppen Al_2O_3 -Gehalte zwischen 75% und 85% aufweisen, während ihr Alkali- und Erdalkaligehalt $\pm 10\%$

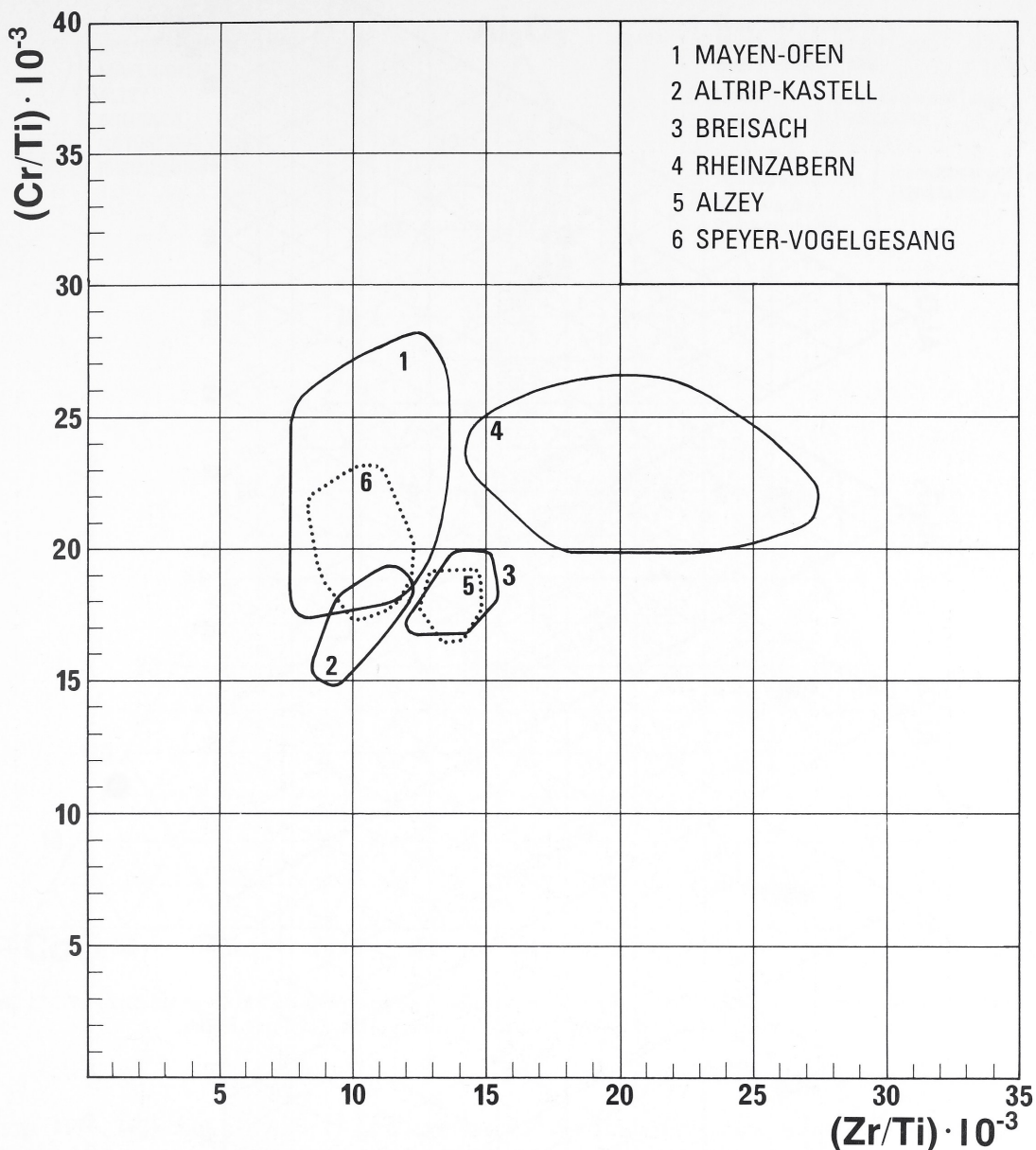


Abb. 15 Zusammenfassung aller Keramikgruppen (Abb. 9-14) zur Verdeutlichung ihrer geochemischen Beziehungen untereinander.

beträgt. Es handelt sich also um alkali- und erdalkaliarme Tone. In der Mayen-Ofen-Keramik werden alle Proben aus der Ofenmauerung durch Al_2O_3 -Gehalte niedriger als 75% charakterisiert. Die Keramik aus Rheinzabern ist erheblich ärmer an Al_2O_3 (40%-50%) und reicher an Alkalien (40%-30%) und Erdalkalien (25%-10%). Daraus zeichnet sich ab, daß die Rheinzaberner Keramik eine in sich geschlossene Gruppe darstellt, die sich mineralogisch und geochemisch von der rauhwandigen Keramik Mayener Art deutlich abgrenzt. Sie ist daher als eine Referenz-Keramikgruppe zu betrachten.

Im Darstellungsdiagramm der Rheinzabern-Keramik wurden auch der Durchschnittswert für 253 terrestrische Tone und Tonschiefer (T) (Wedepohl 1969a) sowie die Werte für Liaston (L) und Diluvialton (D) (Rösler u. Lange 1976) eingetragen. Die in Abb. 16 enthaltenen Darstellungen wurden in Abb. 17 zusammengefaßt wiedergegeben. In Abb. 17 sind zusätzlich auch die darstellenden Punkte für eine Arkose (4), einen Arkosensandstein (5) und eine Durchschnitts-Grauwacke (6) eingetragen (Daten aus Rösler u.

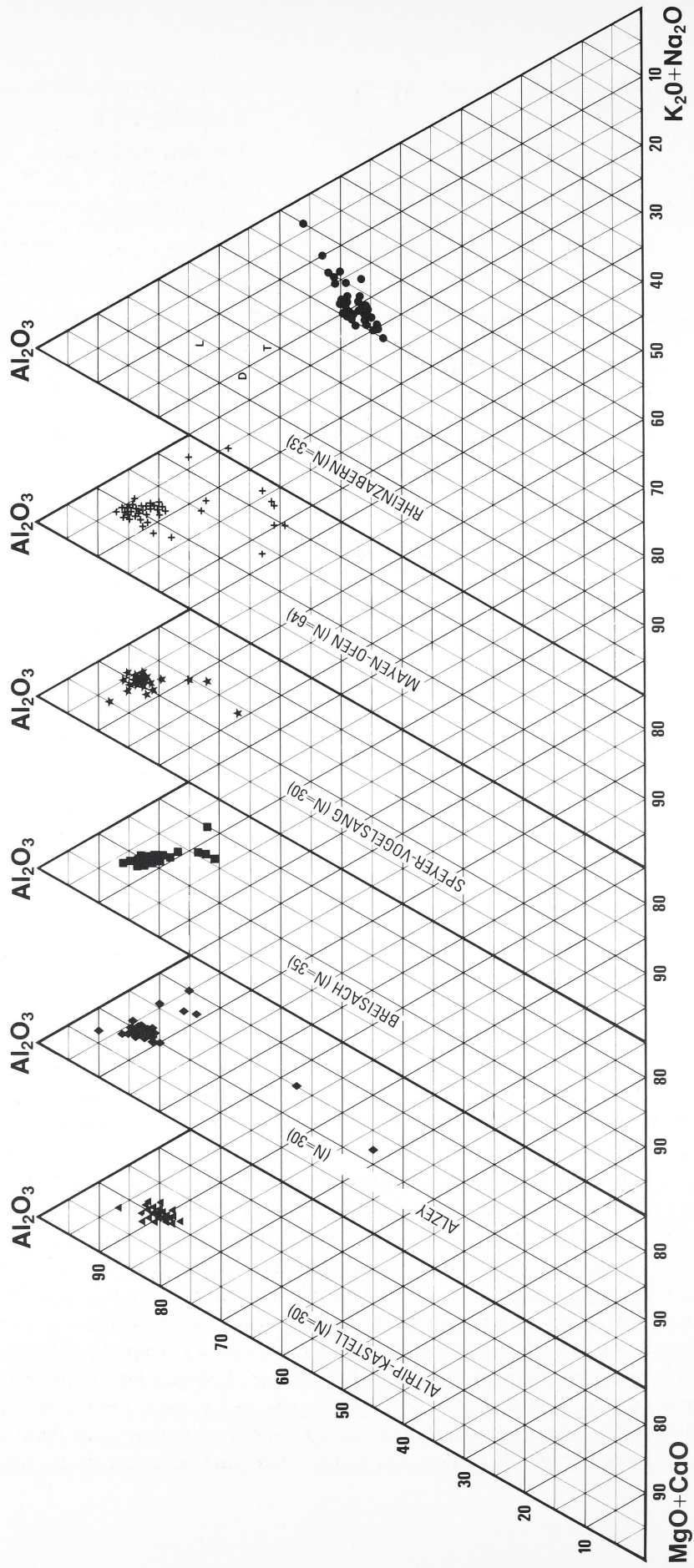


Abb. 16 Vergleich der ternären Zusammensetzung der Keramikgruppen untereinander.

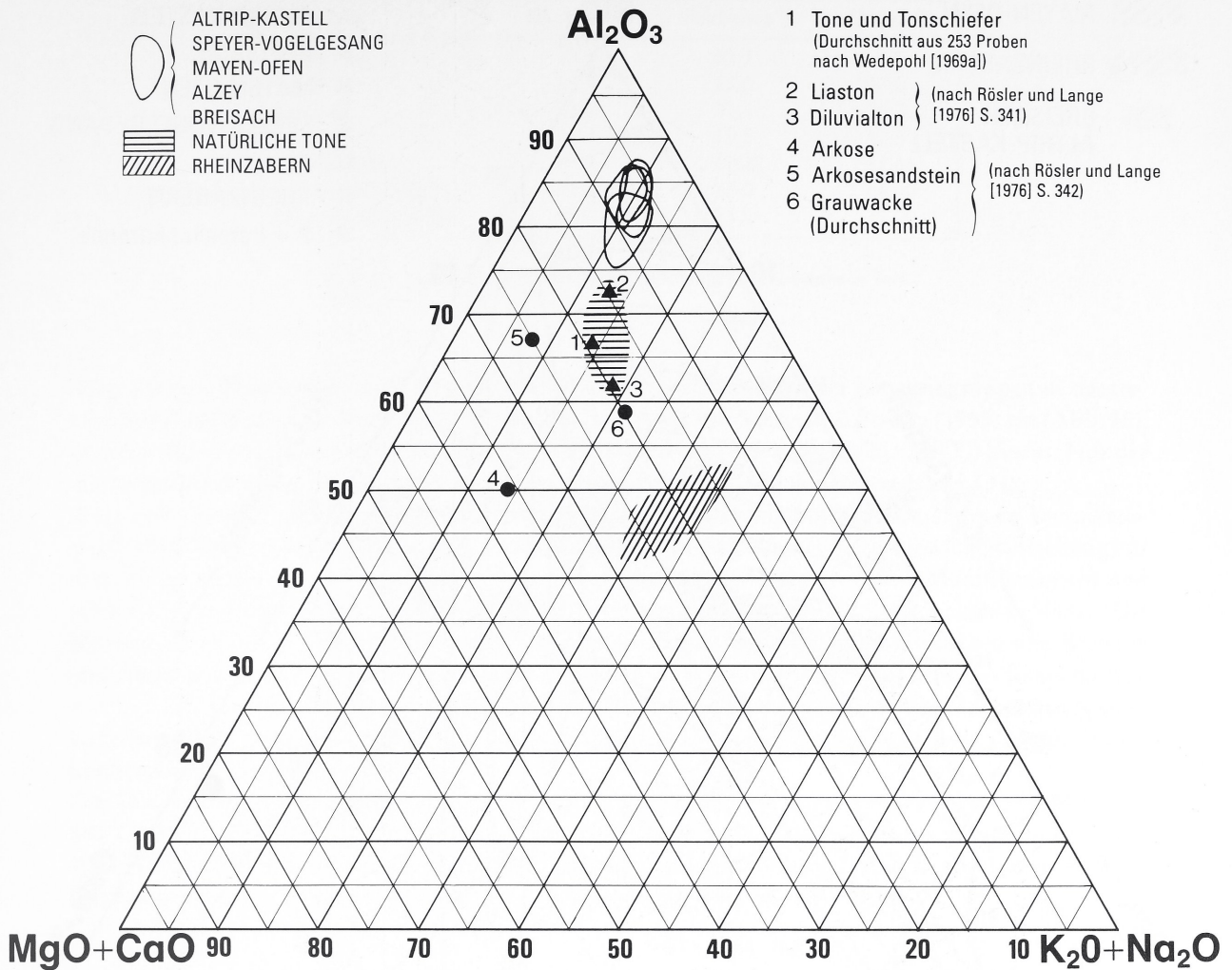


Abb. 17 Vergleich der ternären Zusammensetzung der Keramikgruppen mit der Durchschnittszusammensetzung der natürlichen Tone (1. 2. 3) sowie mit derjenigen der Arkosen (4. 5) und Grauwacken (6).

Lange 1976, 342). Aus der Abb. 17 ist erkennbar, daß die Mayener Keramikgruppe des 4./5. und 6./7. Jahrhunderts zusammenfällt, während die Sigillata-Keramik aus Rheinzabern (3. Jahrhundert) weit unten liegt. Zwischen beiden Gruppen befindet sich die darstellende Fläche der natürlichen Tone. Das zeigt, daß die Rheinzaberner Keramik aus einem schlechten Ton, möglicherweise aus einer feldspathreichen Arkose hergestellt wurde, wie dies durch den darstellenden Punkt (4) der Arkose angedeutet wird. Man kann jedoch nicht ausschließen, daß es auch durch starke Magerung eines natürlichen Tones mit feldspathhaltigen Gesteinsbruchstücken zu einer vergleichbaren Zusammensetzung kommen kann. Das würde jedoch voraussetzen, daß fast monomineralische, feldspathhaltige (hier speziell Ca-reiche Plagioklase) Gesteine zur Verfügung standen, was äußerst unwahrscheinlich erscheint. Der Rohton, der für die Herstellung der rauhwandigen Keramik Mayener Art der restlichen Orte diente, wurde offensichtlich durch Anreicherung, eventuell mittels Aufschlammung natürlicher hauptsächlich kaolinitischer Tone, gewonnen. Es konnten nur Tone sein, die aufbereitet wurden, Arkosen und Grauwacke sowie illitische und montmorillonitische Tone hätten zu einem höheren Alkali- und / oder Erdalkaligehalt geführt. Die Fähigkeit, natürliche Tone anzureichern, zeugt von einem hohen technologischen Stand der Aufbereitungstechnik sowie weitgehenden Kenntnissen der tonmineralogischen Eigenschaften. Die Richtig-

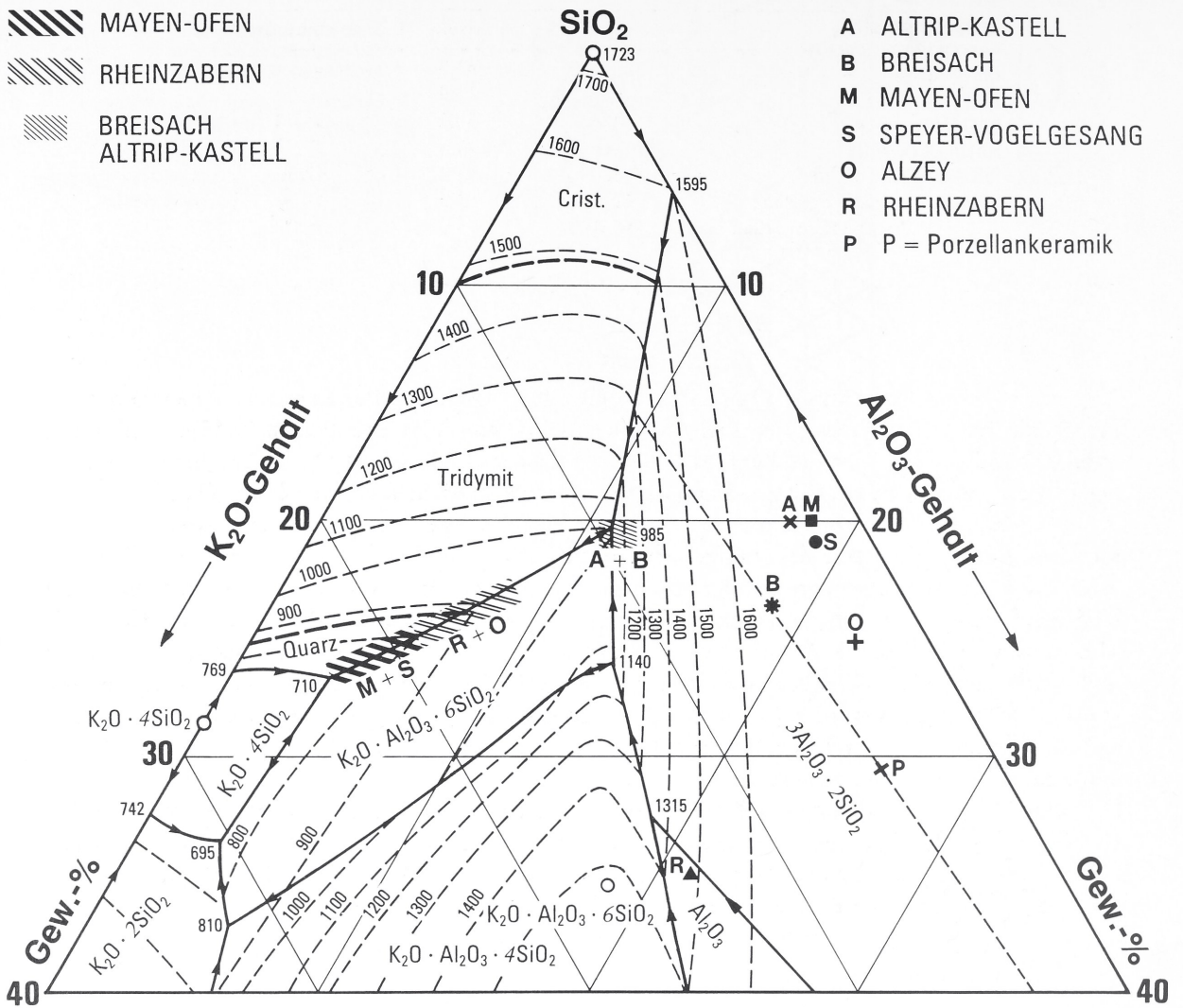


Abb. 18 Eintragung unserer Ergebnisse in das ternäre Stabilitätsdiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ von Schreier u. Bowen (1955).

keit dieser Annahme wird auch durch die Tatsache bekräftigt, daß die chemische Zusammensetzung des Materials der Ofenmauerung in Mayen-Ofen mit dem Chemismus der natürlichen Tone übereinstimmt. Das bedeutet, daß – wenigstens für Mayen-Ofen – für die Mauerung des Ofens der natürliche Ton genommen wurde, während für die Herstellung der Keramik angereicherter Ton verwendet wurde. Die mineralische Zusammensetzung der für die Keramik verwendeten Tone läßt sich aus den analytischen Daten durch Berechnung der normativen Mineralzusammensetzung approximieren. Wir haben angenommen, daß die Tone durch die Minerale Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Kalifeldspat ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) und Quarz (SiO_2) ausreichend definiert sind. Die Ergebnisse der Rechnung wurden in Tabelle 5 zusammengefaßt, in der auch die Tonzusammensetzung der modernen Porzellankeramik angegeben wird.

Die Rheinzaubern-Keramik fällt hier erneut auf. Das Ausgangsmaterial dieser Keramik war ein stark feldspathaltiger Ton mit wenig freiem Quarz. Hätte man hier wirklich gemagert, so müßte der Gehalt an freiem Quarz erheblich höher liegen als es der Fall ist. Die Ausgangstone, d. h. die angereicherten Tone der übrigen Keramikprodukte, sind miteinander weitgehend ähnlich und mit der Zusammensetzung der modernen Porzellankeramik vergleichbar. Dadurch wird die Annahme einer Aufbereitung unterstützt.

Lokalität	Kaolinit %	Feldspäte %	Quarz %
Rheinzabern	13,8	83,3	1,9
Alzey	49,4	13,6	37,0
Breisach	33,2	30,1	36,70
Altrip	38,7	13,8	47,50
Meyen-Ofen	41,1	11,22	47,66
Speyer-Vogelsang	42,1	13,0	44,90
Modernes Porzellan	50,0	25,0	25,00

Tabelle 5 Normative Mineralzusammensetzung der verwendeten Tone.

Trägt man die Durchschnitts- Al_2O_3 -, SiO_2 -, ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)-Gehalte der Keramikgruppen in das ternäre Stabilitätsdiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ von Schreier u. Bowen (1955) ein (Abb. 18), so fallen sämtliche darstellenden Punkte ins Stabilitätsfeld des Mullits ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) hinein. Nur der darstellende Punkt der Rheinzabern-Keramik liegt im Stabilitätsfeld des Korunds (Al_2O_3).

Wäre es in diesen Keramikprodukten zu einer partiellen Aufschmelzung gekommen, wozu Temperaturen $\geq 1000^\circ\text{C}$ erforderlich sind, so müßte sich bei langsamer Abkühlung (Gleichgewichtseinstellung) als erste Phase Mullit ausscheiden, gefolgt von β -Cristobalit oder Tridymit (SiO_2 -Modifikationen) und schließlich, beim Erreichen des eutektischen Erstarrungspunktes bei $T = 985^\circ\text{C}$, auch Feldspat. Die Mineralparagenese Mullit + β -Cristobalit + Feldspäte ist nur in den Keramikprodukten von Breisach und Altrip anzutreffen. Beim Brennen dieser Produkte müßten – wenigstens kurzzeitig – Temperaturen von $T \geq 985^\circ\text{C}$ erreicht worden sein, wodurch es an Keramikstellen mit eutektischer Zusammensetzung zu Schmelzbildungen kam. Um solch hohe Temperaturen zu erreichen, muß man entweder mit Braunkohle oder mit Steinkohle geheizt haben.

Die Mineralzusammensetzung der Keramik von Rheinzabern läßt Brenntemperaturen zwischen $T = 800^\circ\text{C}$ und $T = 900^\circ\text{C}$ vermuten, während für die Mayen-Ofen-Keramik Brenntemperaturen zwischen $700 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ wahrscheinlich erscheinen. Die Brenntemperatur-Bereiche der Keramikgruppen wurden entlang der kotektischen Linie Quarz-Kalifeldspat eingetragen.

LITERATURABKÜRZUNGEN

- De Bruin, M., Korthoven, P. I. M., Steen, A. I. V. D., Houtman, I. P. W. u. Duin, R. P. W. 1976: The Use of Trace Elements in the Identification of Objects. *Archaeometry* 18, 75-83.
- Franklin, U. M. u. Hancock, R. G. V. 1978: The Effect of Heat on Some Samples of Half Pottery. *Archaeophysica* 10, Proceed. 18th Int. Sym. Archaeom. and Archaeol. Prospecting Bonn 113-118.
- Govindaraju, K. 1984: 1984 Compilation of Working Values and Sample Description for 170 International Reference Samples of Mainly Silicate Rocks and Minerals. *Geostandards Newsletter VIII*, Appendix I, S. 15.
- Heide, K. 1979: Dynamische thermische Analysenmethoden. VEB Deutscher Verlag, Leipzig.
- Johnson, D. L. u. Cutler, I. B. 1970: The Use of Phase Diagrams in the Sintering of Ceramics and Metals. In: *Phase Diagrams. Materials Science and Technology III* (Hrsg. A. M. Alper, Academic Press, London).
- Maggetti, M. u. Heimann, R. 1979: Bildung und Stabilität von Gehlenit in römischer Feinkeramik. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 59, 413-417.
- Maggetti, M. 1980: Recherches minéralogiques, chimiques et technologiques sur la terre sigillée de l'atelier de la Péniche (Vidy/Lausanne). *Cahiers d'Archéologie Romande* 20, Lousonna 4, 81-85.
- Maggetti, M. u. Kahr, G. 1981: Homogenität archäologischer und keramischer Objekte Teil I. Porosität und Porenradialverteilung. *Archäologie und Naturwissenschaften* 2, 1-20.

- Maggetti, M., Schubiger, A. u. Wytenbach, A. 1981: Homogenität archäologischer keramischer Objekte Teil II. Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse. *Archäologie und Naturwissenschaften* 2, 21-32.
- Matson, F. R. 1951: Ceramic Technology as an Aid to Cultural Interpretations-Techniques and Problems. *Essays on Archaeological Methods. Proc. Conf. Viking Fund., March 1950* (Ed. I. B. Griffin). *Anthropological Papers* 8, Mus. of Anthropology, Univ. of Michigan.
- Millett, A. u. Calting, H. W. 1966: Composition and Provenance: a Challenge. *Archaeometry* 9, 92-98.
- Nungässer, W., Maggetti, M. u. Stöckli, W. E. 1985: Neolithische Keramik von Twan – Mineralogische und Petrographische Untersuchungen. *Jahrb. Schweiz. Ges. Ur- u. Frühgesch.* 68, 6-39.
- Peacock, D. P. S. 1970: The Scientific Analysis of Ancient Ceramics: A Review. *World Archaeology* 1, 375-389.
- Pope, M. I. u. Judd, M. D. 1977: Differential Thermal Analysis. A Guide to the Technique and its Applications.
- Rösler, H. I. u. Lange, H. 1976: Geochemische Tabellen.
- Schneider, G. u. Hoffmann, B. 1976: Bestimmung der Herkunft antiker Keramik (Terra Sigillata) mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalysen. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 53, 417-421.
- Schreier, I. F. u. Bowen, N. L. 1955: The System $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. *Am. J. Sci.* 253, 681-746.
- Schultze, D. 1969: Differentialthermoanalyse.
- Shepard, A. O. 1954: *Ceramics for the Archaeologist*. Carnegie Institute of Washington, Publication 609, Washington D. C.
- Smykatz-Kloss, W. 1974: Differential Thermal Analysis. Applications and Results in Mineralogy.
- Thompson, M. u. Walsh, I. N. 1983: *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*.
- Wedepohl, K. H. (Hrsg.) 1969a: Composition and Abundances of Common Sedimentary Rocks. In: *Handbook of Geochemistry* 1, 227-249.
- Wilson, A. L. 1978: Elemental Analysis of Pottery in the Study of Provenance. A Review. *Journal Arch. Science* 5, 219-236.
- Yoder, H. S. 1950: Stability Relations of Grossularite. *Journal of Geology* 58, 221-253.