

MINERALOGISCHE UND GEOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER PRÄHISTORISCHEN KERAMIK VOM HELLBRUNNERBERG BEI SALZBURG

Bei der archäologischen Erforschung der prärömischen Eisenzeit Zentraleuropas spielen der Salzburger Raum und insbesondere das Gebiet um Hallstatt und den Dürrnberg eine wichtige Rolle. Die kulturhistorische Entwicklung dieser Region wird durch die hallstattzeitliche Besiedlung besonders geprägt (Schaaff u. Taylor 1975; Stöllner 1991).

Bei Ausgrabungsarbeiten an einem hallstattzeitlichen Fürstensitz am Hellbrunnerberg bei Salzburg wurden neben anderen Objekten auch mehr als 14000 Scherben gesammelt. Es handelt sich vorwiegend um Siedlungskeramik, die archäologisch der Späthallstatt- und der Frühlatènezeit zugeordnet wird (Stöllner 1992). Während die chronologische Zuordnung und die typologische Charakterisierung der Scherben mittels archäologischer Kriterien erfolgten (Stöllner 1992), wurden im Rahmen dieser Arbeit 21 archäologisch ausgesuchte Scherben chemisch und mineralogisch untersucht.

Zielsetzung dieser Untersuchung war es, die gruppenspezifischen Materialparameter der Hellbrunnerberg-Keramik zu quantifizieren, diese als Diskriminanzkriterium für »gruppenfremde« Scherben einzusetzen und mögliche Gruppierungstendenzen zu dokumentieren. Die sich daraus ergebenden archäologisch relevanten Interpretationsmöglichkeiten sollten herausgestellt und kritisch diskutiert werden.

ARCHÄOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

Historische Gegenstände und besonders keramische Objekte stellen kulturhistorische Indikatoren dar, mit deren Hilfe Informationen über die zeitliche und räumliche soziokulturelle und technisch-ökonomische Entwicklung eines archäologisch dokumentierten Populationsraumes »extrahiert« werden können (Shepard 1954; Tite 1972; Riederer 1976, 1985; Noll 1976; Rapp 1977; Hroudá 1978; Maggetti 1986). Derartige Informationen sind nur mittels aufwendiger Untersuchungen erzielbar und können regional-historischer, morphologischer und/oder materialwissenschaftlicher Natur sein.

Die materialwissenschaftlich relevante Untersuchung historischer Objekte führte zur Etablierung einer relativ jungen naturwissenschaftlichen Forschungsdisziplin, die allgemein als Archäometrie bezeichnet wird. Archäometrische Untersuchungen liefern Informationen über objektspezifische, materialstoffliche Kenngrößen.

Durch die Quantifizierung einer möglichst großen Anzahl voneinander unabhängiger, materialspezifischer physikalisch-chemischer Parameter und deren Synthese mit archäologischen Vorgaben können historisch postulierte Thesen überprüft und dadurch stärker gewichtet werden.

Die Auswahl der für die Charakterisierung und Typisierung kulturhistorischer Objekte geeigneten Materialkenngrößen wird in der Regel von der speziellen archäologischen Fragestellung sowie von der stofflichen Natur der zu untersuchenden Objekte bestimmt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß für die chronologische und geographische Zuordnung metallischer und tonkeramischer Produkte sowohl ihre

Materialzusammensetzung (Chemie und Mineralogie) als auch ihre herstellungstechnischen und morphologischen Eigenschaften von Bedeutung sind (Noll 1976).

Historische keramische Objekte bilden eine archäologisch interessante Gruppe, aus deren materialspezifischen Daten Hinweise über die regionalen und urbanen Strukturen des historischen Besiedlungsraumes, aus dem sie stammen, erhalten werden können. Die Zuordnung von Keramikfunden in bestimmte Siedlungsräume und historische Zeitabschnitte kann wichtige Informationen über den technologischen Stand und die regionalen Handelsbeziehungen innerhalb eines Besiedlungsraumes und für eine bestimmte Epoche liefern (Schneider u. Hoffmann 1976; Schneider 1978; Blackman 1984; Maggetti et al. 1984; Kritsotakis 1986).

Archäometrische Untersuchungen an historischen Keramikprodukten liefern exakte materialspezifische Kenndaten, mit deren Hilfe eine eindeutige Klassifizierung und Gruppenzuordnung der einzelnen Objekte erreicht werden kann. In dieser Hinsicht haben sich mineralogische und chemisch-analytische Arbeitsmethoden besonders gut bewährt (Matson 1974; Brooks et al. 1974; Kempe et al. 1983; Allen u. Hamroush 1984; Nungässer et al. 1985; Annis u. Jacobs 1986).

In der Regel ist die Summe der mineralogischen und chemischen Merkmale einer keramischen Objektgruppe ortsspezifisch und dokumentiert den technologischen Entwicklungsstand der Keramikproduktion eines Besiedlungsraumes für eine archäologische Epoche.

Mit Hilfe der chemischen Pauschalanalyse einer archäologisch vorgegebenen Keramikgruppe können »gruppenfremde« Stücke leicht diskriminiert und die chemisch »ähnlichen« keramischen Objekte zu einer ortsspezifischen »Referenzgruppe« assoziiert werden. Außerdem ist es auch möglich, Rückschlüsse über die chemische und mineralogische Zusammensetzung der eingesetzten Tone zu ziehen, was unter Umständen zur Lokalisierung der abgebauten Paläolagerstätte(n) führen kann.

Röntgenographische, lichtoptische (Durchlicht- und Auflichtmikroskopie) und raster-elektronenmikroskopische Untersuchungen liefern qualitative und quantitative Informationen über die stabil/metastabil koexistierenden mineralischen Phasen, über ihre räumliche Anordnung, Verteilung und Korngröße (Textur und Struktur) in den keramischen Objekten. Die Kombination dieser Informationen mit thermochemischen Daten, die mittels der Differential-Thermoanalyse (DTA, DTG) ermittelt werden können, erlaubt mehr oder weniger exakte Aussagen über wichtige materialspezifische Parameter. So sind z. B. Aussagen über die mineralogische und chemische Zusammensetzung der verwendeten Tone, über die Art, die Menge und die Wirkung eines eventuellen Magerungszuschlages, über die erreichten Brenntemperaturen sowie über den Brenn- und Herstellungsprozeß einer keramischen Ware erfahrungsgemäß möglich (Wilson 1978; Maggetti et al. 1982, Maggetti 1986; Kritsotakis 1986, Kritsotakis et al. 1987, 1989; Schneider 1987, 1991).

Durch die Synthese der gewonnenen Informationen und mit Hilfe der archäometrischen Vorgaben lassen sich mögliche Herstellungsräume eingrenzen, innerhalb dieser potentielle Produktionszentren definieren und dadurch mögliche Handelswege rekonstruieren.

MINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

Probenbeschreibung

Die archäologische Kennzeichnung und die entsprechende Nummer der untersuchten Keramikproben vom Hellbrunnerberg sind in Tab. 1 angegeben.

Für die Untersuchungen reichte die Zahl der vorgelegten Scherben aus, um weitgehend statistisch gewichtete, gruppenrepräsentative Aussagen zu erhalten.

Ferner erlaubte die Größe der einzelnen Scherben, genügend Probenmenge für die mineralogischen und

| Nummer | Archäologische Bezeichnung | |
|--------|----------------------------|-----------------|
| 1 | 911/76 | Hellbrunnerberg |
| 2 | 568/76 | Hellbrunnerberg |
| 3 | 911/76 | Hellbrunnerberg |
| 4 | 911/76 | Hellbrunnerberg |
| 5 | 911/76 | Hellbrunnerberg |
| 6 | ***** | Hellbrunnerberg |
| 7 | 665/76 | Hellbrunnerberg |
| 8 | ***** | Hellbrunnerberg |
| 9 | 500/85 | Hellbrunnerberg |
| 10 | 734/76 | Hellbrunnerberg |
| 11 | 825/76 | Hellbrunnerberg |
| 12 | 1120/76 | Hellbrunnerberg |
| 13 | ***** | Hellbrunnerberg |
| 14 | 945/76 | Hellbrunnerberg |
| 15 | ***** | Hellbrunnerberg |
| 16 | 940/76 | Hellbrunnerberg |
| 17 | 995/76 | Hellbrunnerberg |
| 18 | ***** | Hellbrunnerberg |
| 19 | 802/45 | Dürrnberg |
| 20 | NO 1925 | Rainberg |
| 21 | ***** | Rainberg |

Tab. 1 Die untersuchte Hellbrunnerberg-Keramik.

chemisch-analytischen Untersuchungen zu entnehmen und damit mögliche Inhomogenitätseffekte zu minimieren.

Zwecks Beschreibung des makroskopischen Gefüges der Scherben wurden diese an frischen Bruchstellen lichtoptisch mit einem Binokular untersucht.

Probenvorbereitung

Vor der Probennahme wurden die Scherben mit einer Kunststoffbürste (Zahnbürste) von anhaftenden Bodenverunreinigungen befreit, der Staub mit Preßluft abgeblasen, in einem Ultraschallbad mit Methanol kurz (5 min) beschallt und in einem Exicator getrocknet. Die so gereinigten Scherben wurden für die chemischen und mineralogischen Untersuchungen verwendet.

Scherbenmaterial von etwa 5 g und mehr wurde in einer Retsch-Mühle mit Achateinsatz bis auf eine Korngröße von etwa 60 μ gemahlen und anschließend homogenisiert. Jeweils 1-2 g des analysenfein pulverisierten Materials wurden in einem flachen Porzellantiegel bis auf vier Nachkommastellen genau eingewogen und in einem Ofen bei 950°C für fünf Stunden unter Raumatmosphäre geglüht, um durch Dehydratation, Dehydroxylierung, Decarbonatisierung und Oxidation Gewichtskonstanz zu erreichen. Die noch etwa 300°C warmen Proben wurden erneut in den Exicator gestellt und bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Glüh-Gewichtsverlust (LOI: Loss on Ignition) der Proben in Gew.-% wurde durch erneute Probeeinwaage ermittelt und die Daten zusammen mit den chemischen Analysedaten als LOI-Werte in Gew.-% zusammengefaßt.

Der LOI-Wert ist ein Maß für den Gehalt der Proben an leichtflüchtigen Bestandteilen. Deshalb kann die thermische Vorbehandlung der Proben über längere Zeit und bei hoher Temperatur zu erheblichen Verlusten auch an leichtflüchtigen Elementen, wie z.B. Hg, Tl, Se, As, Sb u.a. führen, was zu berücksichtigen ist, wenn diese Elemente mitbestimmt werden sollen.

Die ungeglühten Proben wurden für die röntgenographische Phasenanalyse und die Differential-Thermoanalyse (DTA) verwendet, während das geprühte Material der chemischen Analyse diente. Die geprühten Proben wurden deshalb für die chemische Analyse eingesetzt, weil ihre Auflösung nach der oxidativen Zerstörung der organischen Substanz, die in diesen Proben reichlich vorhanden ist, ohne Probleme verlief.

Analytisches

Jeweils 0,1 g des geprühten und homogenisierten Pulvermaterials der Scherben wurde direkt in dem Tefloneinsatz eines Druckaufschlußbehälters bis auf vier Nachkommastellen genau eingewogen, 15 ml einer Säuremischung, bestehend aus zehn Teilen konz. Flußsäure (40% HF p.a.) und fünf Teilen Salpetersäure (65% HNO₃ p.a.) hinzugefügt und die Tefloneinsätze in dem Aufschlußbehälter verschlossen. Die Druckbehälter wurden in einen Trockenschrank gestellt und die Proben bei 170°C in acht Stunden aufgeschlossen. Nach der Abkühlung der Aufschlußbehälter auf Raumtemperatur wurden diese geöffnet und die Lösungen in den Tefloneinsätzen isotherm bei 130°C abgeraucht, der Rückstand mit 10 ml 2n HNO₃ aufgenommen und mit der gleichen Säure auf 20 ml Endlösungsvolumen verdünnt.

Diese Lösungen wurden mit einem simultan-sequentiell messenden ICP-OES auf 29 Elemente (Haupt- und Spurenelemente) analysiert. Die Aufschlußmethodik sowie das Meßprinzip der ICP-OES, der Röntgendiffraktometrie und der Differential-Thermoanalyse wurden in einer früheren Arbeit (Kritsotakis 1986) diskutiert.

Für die röntgenographische Phasenanalyse wurde das ungeprühte Pulvermaterial auf Glasobjektträgern soweit wie möglich texturfrei präpariert. Alle Messungen fanden am gleichen Röntgendiffraktometer und unter Einhaltung konstanter Meßbedingungen statt. Die qualitative Phasenidentifizierung erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datei.

Bei den DTA-Untersuchungen wurde jeweils 80 mg ungeprühte Substanzmenge eingesetzt. Diese wurde in einem Platintiegel genau eingewogen und mit einem Metallstempel auf konstante Packungsdichte gepreßt. Alle Proben wurden gegen calciniertes α -Al₂O₃ als Referenzsubstanz unter den gleichen Meßbedingungen gemessen. Dies ist erforderlich, um reproduzierbare und miteinander vergleichbare thermische Daten zu erhalten, die mindestens halbqualitative Aussagen ermöglichen.

Optische Untersuchung

Die Erfassung der makroskopischen Merkmale der Keramik (Farbe, Struktur, Textur, Matrix) erfolgte lichtoptisch bei achtfacher Vergrößerung. Nur eine kurze Zusammenfassung der makroskopischen Merkmale der Scherben soll hier diskutiert werden.

Die Farbe aller Scherben ist, vorwiegend im Innenbereich, schwarz bis grauschwarz, wobei der schwarze Farbton an den Außenflächen etwas an Intensität verliert. Innerhalb einer sehr dünnen Oberflächenschicht geht er in einen rötlich-grauen Farbton über. An der Außenoberfläche einiger Scherben sind rote Colorierungen und Graphitierungen erkennbar. Mehrere Scherben besitzen an beiden Oberflächen eine gut entwickelte, etwa 0,2 mm dünne hellgraue bis rötliche Schicht, die sich glatt anfühlt und eine relativ scharfe Abgrenzung zum inneren schwarzen Kern zeigt.

Die grobkörnige Matrix der Scherben besteht aus deutlich erkennbaren Gesteinsfragmenten unterschiedlicher Korngrößenverteilung ($\varnothing \leq 0,5$ mm), aus Quarzen und aus relativ großen Hellglimmeraggregaten. Die Gesteinsfragmente besitzen einen graugrünlischen Farbton und bestehen hauptsächlich aus Quarz, Hellglimmer (Muskovit, Phengit) und zum Teil verwitterten Feldspäten. In einigen Scherben sind in den Gesteinsfragmenten relativ große Aggregate von Graphitschuppen eingeschlossen.

Gesteinsbruchstücke und Quarzkörner sind mehr oder weniger deutlich gerundet, was auf einen fluvialen Transport dieser Bestandteile hindeutet. Dagegen sind die in fünf Scherben (4, 10, 11, 12, 20) vorkommenden, relativ großen Kalksteinfragmente nicht gerundet.

In allen Scherben ist außerdem feinverteilte, verkohlte organische Substanz pflanzlichen Ursprungs vorhanden. Eine Einregelung der Gesteinsfragmente, der Minerale und besonders der Glimmer parallel zu der Oberfläche ist nicht erkennbar, was auf eine nicht scheibengedrehte Keramik hinweist.

Bei der Hellbrunnerberg-Keramik handelt es sich um eine recht weiche, kohlenstoff- und graphithaltige, handgeformte Keramik. Das Makrogefüge der Keramikscherben vom Hellbrunnerberg zeigt Ähnlichkeiten sowohl mit der von Riederer (1975) beschriebenen hallstattzeitlichen und Latène-A-Keramik vom Dürrnberg als auch mit der von Noll (1977) untersuchten Keramik von der Heuneburg.

Röntgenographie und Differential-Thermoanalyse

Keramische Erzeugnisse stellen anorganische Werkstoffe dar, die bei hohen Temperaturen und Atmosphärendruck aus tonmineralischen Rohstoffen hergestellt werden. Während des Brennprozesses finden innerhalb der keramischen Körper thermodynamisch definierte, irreversible Reaktionen statt, die bei gegebenem Chemismus und der Mineralogie der Rohstoffe zur Bildung temperaturcharakteristischer Mineralassoziationen führen. Thermodynamisch betrachtet bestehen keramische Erzeugnisse aus heterogenen Hochtemperatur-Mineralassoziationen, die bei niedrigen Temperaturen metastabile Materialzustände darstellen.

Außer vom Chemismus, der Mineralogie der Rohstoffe und der maximalen Brenntemperatur sind die Art der sich bildenden Mineralassoziationen sowie die Struktur und Textur der Keramik auch von der Temperzeit, durch welche die Kinetik der Mineralbildungsreaktionen und die Gleichgewichtseinstellung beeinflusst werden, abhängig (Kromer u. Schüller 1974; Schmidt u. Pilz 1976; Schmidt 1981).

Aus der jeweils vorhandenen Mineralassoziation sowie aus der mikroskopischen Struktur und Textur der mineralischen Matrix der Keramikprodukte lassen sich die Brenntemperatur, die Brennatmosfera, und z.T. auch die Brenndauer und die Brenntechnik mit relativ guter Genauigkeit definieren. Durch temperaturgeregeltes Nachbrennen der Keramik innerhalb eines definierten Temperaturintervalls kann schließlich das Sinter- und Schmelzverhalten spezifiziert werden.

Die physikalischen Methoden Pulver-Röntgendiffraktometrie und Differential-Thermoanalyse sind für die Erfassung, Charakterisierung und Quantifizierung der mineralischen Zusammensetzung und der thermochemischen Eigenschaften keramischer Produkte besonders gut geeignet (Trojer et al. 1981; Kempe u. Templeman 1983).

Um Anhaltspunkte über die verwendeten Rohstoffe und die Brennbedingungen zu erhalten, wurden alle Scherben der Hellbrunnerberg-Keramik sowohl röntgenographisch als auch mit der DTA untersucht.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Phasenanalyse und der DTA-Messungen werden zusammen diskutiert. Zu beachten ist dabei, daß röntgenographisch nur Phasen erfaßt werden können, die nicht röntgenamorph sind, und deren Anteil in der Matrix mehr als 5% beträgt.

Es werden einige für die Hellbrunnerberg-Keramik charakteristische Röntgendiagramme mit den entsprechenden Thermogrammen vorgestellt und diskutiert. Die nicht diskutierten Röntgendiagramme und Thermogramme der restlichen Scherben können analog betrachtet werden.

Die qualitative Mineralzusammensetzung der untersuchten Keramik vom Hellbrunnerberg ist in Abb. 1 zusammengefaßt.

Die Basis für diese qualitative Darstellung bildet die rein subjektive Gehaltsabschätzung der festgestellten Minerale auf Grund ihrer relativen Röntgenhauptreflexe in der jeweiligen Probe. Die Röntgenhauptreflexe sind neben anderen Faktoren auch von den Meßbedingungen und den Texturverhältnissen abhängig. Sie stellen lediglich eine grobe Approximation der tatsächlichen Mineralgehalte in der Probe dar.

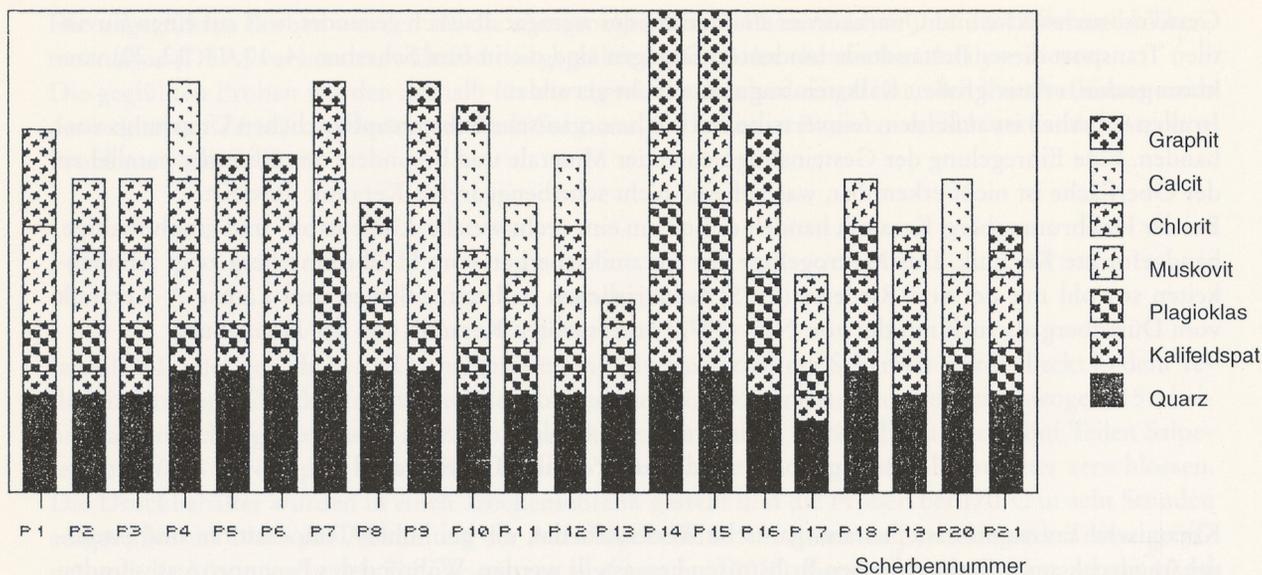


Abb. 1 Mineralogische Phasenzusammensetzung der Hellbrunnerberg-Keramik.

Charakteristisch für die Hellbrunnerberg-Keramik ist die Mineralassoziation

| | |
|-------------------|---|
| Quarz (Qz) | $\alpha\text{-SiO}_2$ |
| Muskovit (Mu) | $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ |
| Kalifeldspat (Kf) | $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ |
| Plagioklas (Pk) | $(\text{Na}, \text{Ca})[\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{3-2}\text{O}_8]$ |
| Chlorit (Chl) | $(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_2[(\text{OH})_8(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})]$ |

Diese Mineralassoziation ist im charakteristischen Röntgendiagramm der Scherbe Hellbrunnerberg-10 erkennbar (Abb. 2).

Der Chloritreflex, der bei einem 2Θ Winkel von $6\text{-}6,2^\circ$ ($d = 14,7 \text{ \AA}$ - $14,2 \text{ \AA}$) auftritt, sitzt bei allen Scherben auf einem recht breiten Untergrundreflex und ist unterschiedlich gut ausgebildet.

Dieser $14,7 \text{ \AA}$ -Reflex wird dem trioktaedrischen Schichtsilikat Klinochlor, welches zu der Gruppe der (Mg, Fe)-Chloritminerale gehört, zugeordnet. Es scheint mit schlecht strukturgeordneten (breiter Reflex) Mineralen der gleichen Gruppe (*mixed layered Chlorite*; *Tosdite* → *Schichtwechsellagerung von dioktaedrischem Chlorit und Smectit*) zu koexistieren. Außerdem ist in manchen Scherben (1 und 5) bei $2\Theta = 12,4^\circ$ ($d = 7,13 \text{ \AA}$) der Reflex der Ib-Chloditmodifikation z. T besser ausgebildet als der $14,7 \text{ \AA}$ -Reflex.

Die deutlich ausgebildeten Muskovitreflexe bei $10,0 \text{ \AA}$ und bei $3,3 \text{ \AA}$ (M1-Muskovit) zeigen, daß dieses Mineral gut kristallisiert und in erheblichen Mengen in der Probe enthalten ist. Schließlich sind auch die Hauptreflexe der Feldspäte Albit ($3,31 \text{ \AA}$) und Kalifeldspat ($3,42 \text{ \AA}$) gut erkennbar.

Die röntgenographisch ermittelte Mineralassoziation $\text{Qz} + \text{Mu} + \text{Chl} + \text{Kf} + \text{Pk}$ ist in fast allen Keramikscherben enthalten. Sie kann deshalb als gruppencharakteristisch betrachtet werden.

Das Thermogramm der Scherbe 10 (Abb. 3) kann ebenfalls als repräsentativ für das thermische Verhalten der meisten Scherben dieser Gruppe angesehen werden. Feingepulvertes Keramikmaterial wurde unter Luftatmosphäre und bei konstanter Heizrate ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) von 50°C bis zu 1200°C aufgeheizt und die innerhalb dieses Temperaturbereiches auftretenden exothermen und endothermen Effekte in Form eines Thermogramms registriert. Alle Keramikscherben zeigen die in der Tabelle 2 aufgelisteten thermischen Effekte, jedoch mit unterschiedlicher Intensität.

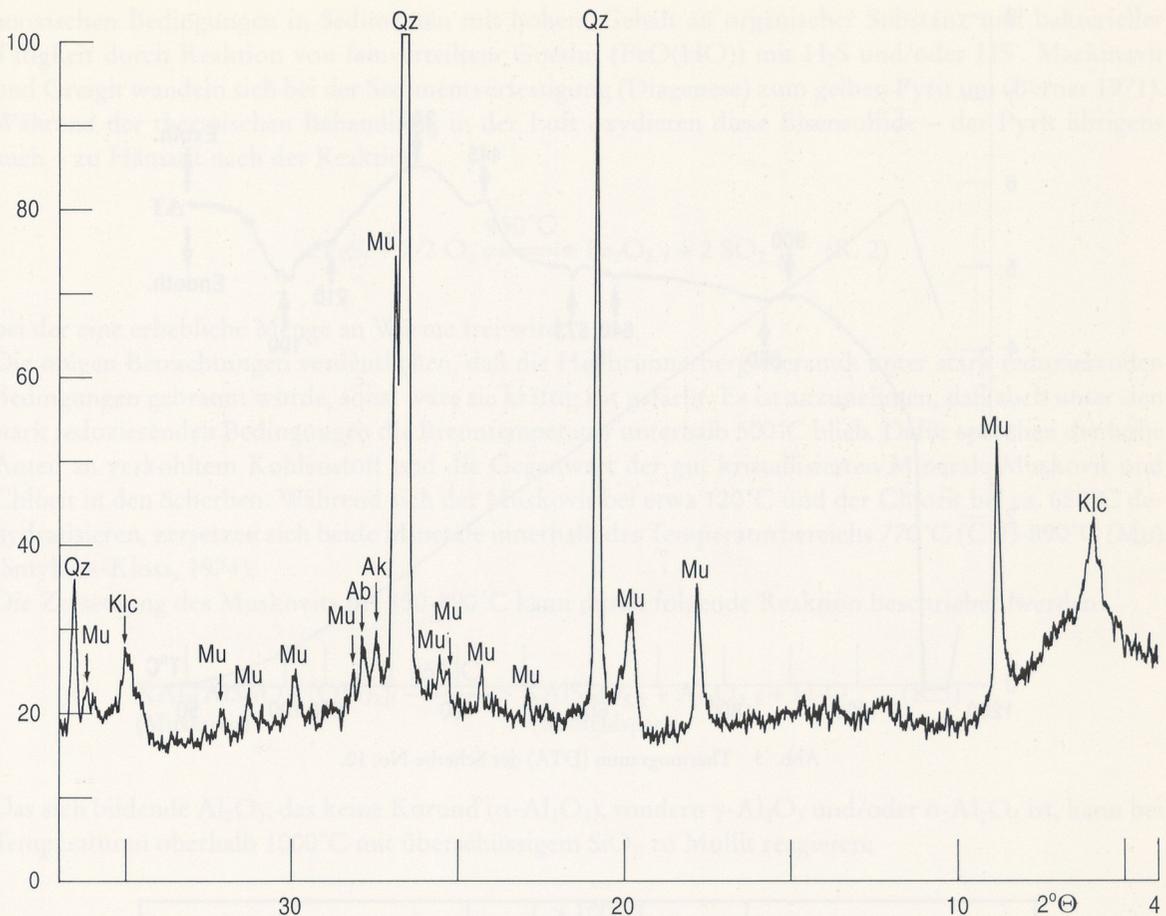
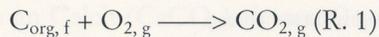


Abb. 2 Röntgendiffraktogramm der Scherbe No. 10.

Die Dehydratisierung der Probe beginnt bei ca. 80°C und dauert bis ca. 200°C, wobei sich eine zweite Stufe der Wasserabspaltung anschließt und bis zu ca. 250°C andauert. Dieses Wasser ist als Strukturwasser und adsorptiv an die Schichtsilikate und z.T. auch an die organische Substanz gebunden. Die in der Probe vorhandene organische Substanz (C_{org}) wird bei 340°C oxidativ nach



(f = > fest, g = > gasförmig)

zerstört (verbrannt). Dieser Prozeß findet innerhalb eines breiten Temperaturbereiches statt, was auf eine mehr oder weniger stark verkohlte organische Substanz hindeutet.

Über den exothermen Verbrennungseffekt der organischen Substanz lagert sich der ebenfalls exotherme Effekt der Eisenoxidation. Während dieses Prozesses findet unter der Wirkung des Luftsauerstoffs die thermisch beschleunigte Fe^{2+} -Oxidation zu Hämatit (Fe_2O_3) statt. Die Bildung des Hämatits führt zu einer intensiven Rotfärbung der Proben.

Sowohl nach der Glühverlustbestimmung als auch nach der thermischen Behandlung mit der DTA waren alle Proben stark rot gefärbt.

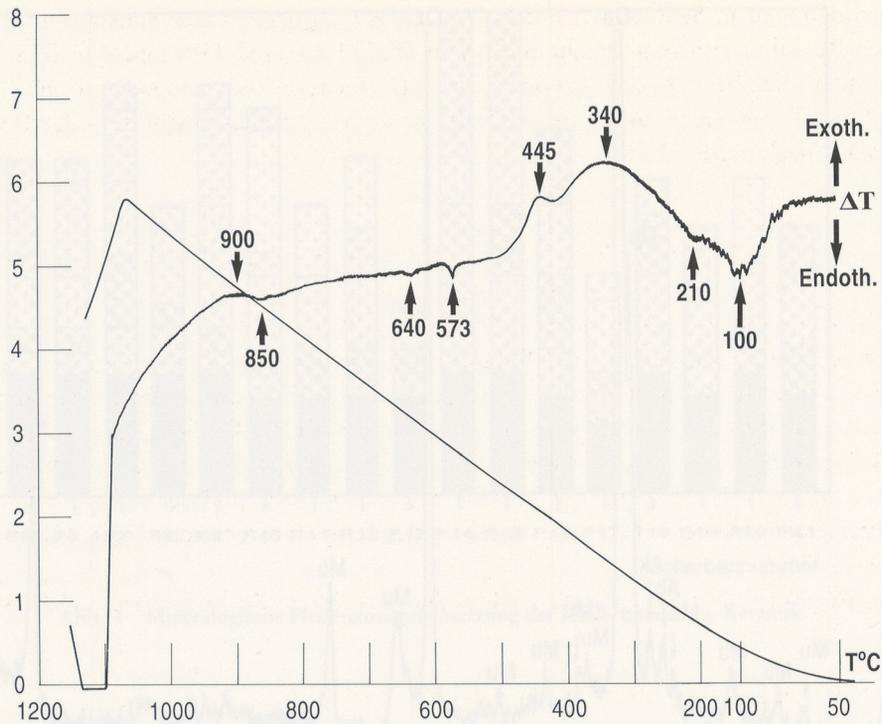


Abb. 3 Thermogramm (DTA) der Scherbe No. 10.

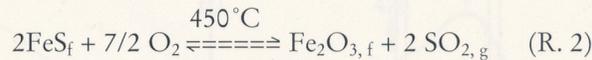
| Temperaturbereich (°C) | thermischer Effekt | thermischer Prozeß |
|------------------------|--------------------|------------------------------|
| 100-120 | endotherm | Dehydratation |
| 200-220 | schwach endotherm | 2. Dehydratation |
| 300-350 | exotherm | C _{org.} -Oxidation |
| 400-450 | exotherm | Eisenoxidation |
| 570-572 | endotherm | Quarzinversion |
| 620-650 | endotherm | Dehydroxylierung |
| 830-880 | endotherm | Musk.-Chlo.-Zersetzung |
| 900-935 | exotherm | Strukturneubildung |
| 1000-1050 | endotherm | Schmelzbeginn |

Tab. 2 Thermochemische Effekte der Keramikscherben vom Hellbrunnerberg.

Dies dokumentiert, daß in den Scherben Fe²⁺-haltige Mineralphasen enthalten sind, deren Oxidation zur Hämatitbildung führt. Ein solches Mineral ist das röntgenographisch bestimmte Mineral Chlorit. Aber auch röntgenographisch nicht erfaßte (geringer Anteil, röntgenamorph) eisenhaltige Phasen könnten dazu beitragen.

Es wird angenommen, daß in den Proben die röntgenographisch schlecht identifizierbaren, sehr feinkörnigen und schwarz gefärbten Eisensulfide Mackinavit (Fe_{1-x}S; tetragonal) und/oder Greigit (Fe₃S₄; kubisch) enthalten sind. Beide Phasen sind gegenüber dem Pyrit (FeS₂) metastabil und bilden sich unter

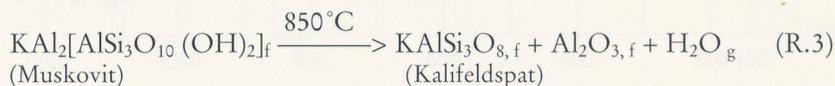
anoxischen Bedingungen in Sedimenten mit hohem Gehalt an organischer Substanz und bakterieller Tätigkeit durch Reaktion von feinverteiltem Goethit (FeO(HO)) mit H₂S und/oder HS⁻. Mackinavit und Greigit wandeln sich bei der Sedimentverfestigung (Diagenese) zum gelben Pyrit um (Berner 1971). Während der thermischen Behandlung in der Luft oxydieren diese Eisensulfide – der Pyrit übrigens auch – zu Hämatit nach der Reaktion



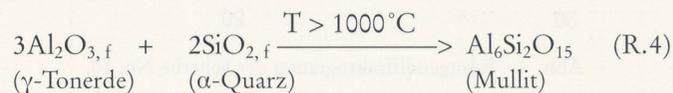
bei der eine erhebliche Menge an Wärme frei wird.

Die obigen Betrachtungen verdeutlichen, daß die Hellbrunnerberg-Keramik unter stark reduzierenden Bedingungen gebrannt wurde, sonst wäre sie kräftig rot gefärbt. Es ist anzunehmen, daß auch unter den stark reduzierenden Bedingungen die Brenntemperatur unterhalb 500°C blieb. Dafür sprechen der hohe Anteil an verkohltem Kohlenstoff und die Gegenwart der gut kristallisierten Minerale Muskovit und Chlorit in den Scherben. Während sich der Muskovit bei etwa 120°C und der Chlorit bei ca. 650°C dehydratisieren, zersetzen sich beide Minerale innerhalb des Temperaturbereichs 770°C (Chl)-890°C (Mu) (Smykatz-Kloss, 1974).

Die Zersetzung des Muskovits bei 850-890°C kann durch folgende Reaktion beschrieben werden:



Das sich bildende Al₂O₃, das keine Korund (α-Al₂O₃), sondern γ-Al₂O₃ und/oder δ-Al₂O₃ ist, kann bei Temperaturen oberhalb 1000°C mit überschüssigem SiO₂ zu Mullit reagieren:

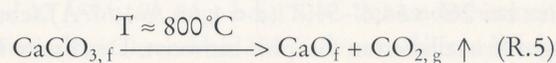


Der im Verlauf der Reaktion 3 entstehende Kalifeldspat würde bei T > 1000°C inkongruent aufschmelzen und bei relativ rascher Abkühlung partiell als Glasphase ausscheiden. Dieser Prozeß würde eine hochgebrannte und damit auch eine hochwertige Keramik liefern, was bei der Hellbrunnerberg-Keramik nicht der Fall ist.

Die Tatsache, daß in den untersuchten Scherben einerseits der Muskovit mit den Feldspäten und dem Quarz koexistiert und andererseits weder Mullit noch eine Glasphase festgestellt wurden, zeigt, daß die für die Reaktion 3 erforderliche Temperatur von 850°C nicht erreicht werden konnte.

Die Scherben 4, 10, 11, 12 und 20 enthalten neben der Hauptmineralassoziation auch erhebliche Mengen an Calcit (CaCO₃), dessen Gegenwart bereits mikroskopisch erkannt wurde. Das typische Röntgendiagramm und das entsprechende Thermogramm dieser Scherbengruppe werden in den Abb. 4 und 5 wiedergegeben.

Neben den Reflexen der Minerale Qz, Mu, Chl, Pk und Kf ist der Hauptreflex des Calcits bei 2θ = 29,43° (d = 3,03 Å) deutlich erkennbar. Auch das Thermogramm (Abb. 5) weist zusätzlich zu den diskutierten Effekten bei 830°C den starken endothermen Effekt der Calcitzerersetzung nach:



Die Zersetzungstemperatur des Calcits, die je nach Korngröße zwischen 750°C und 850°C liegen kann, wurde offensichtlich während des Brennprozesses dieser Keramik nicht erreicht. Auf Grund des mi-

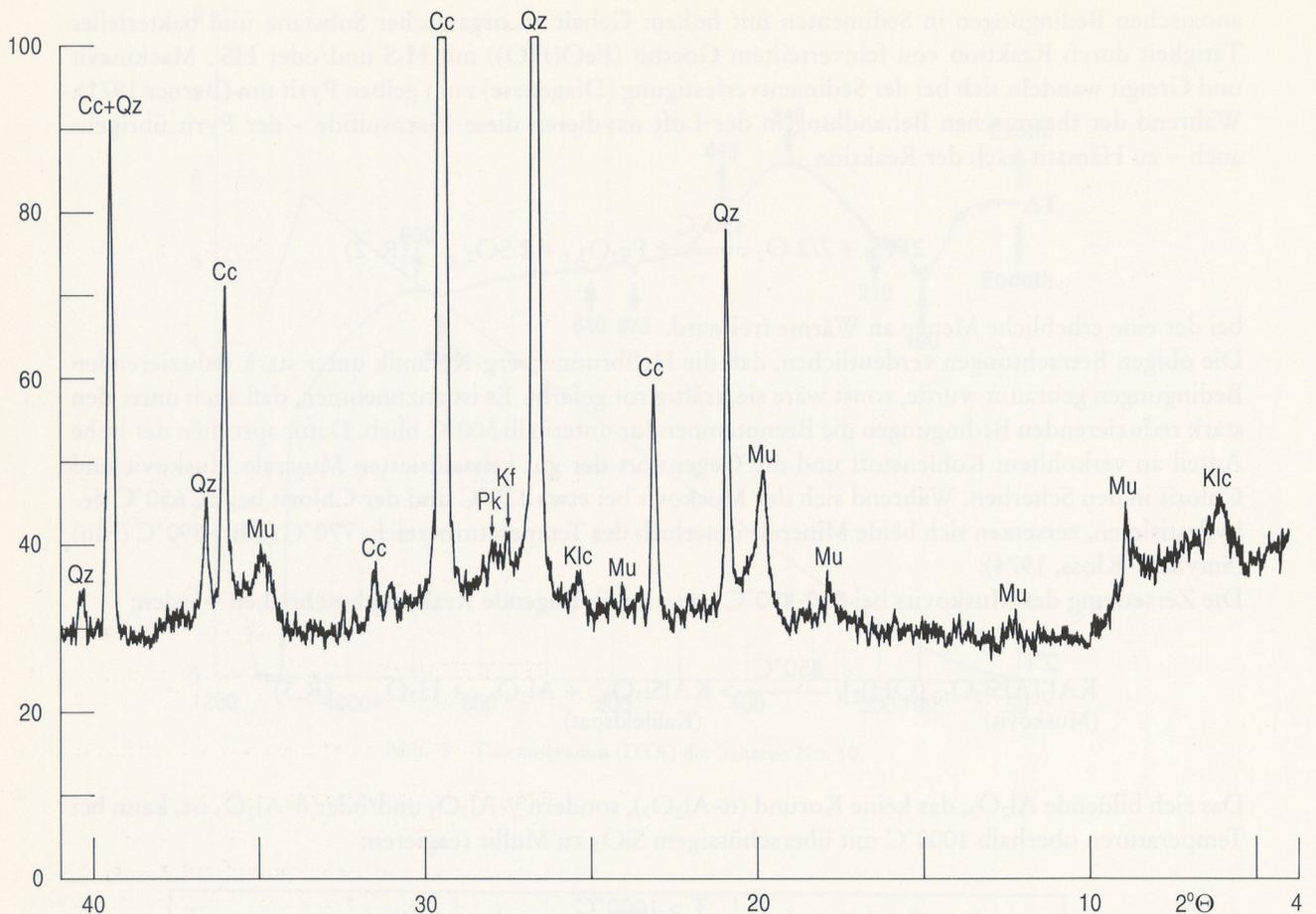


Abb. 4 Röntgendiffraktogramm der Scherbe No. 10.

kroskopischen Bildes kann mit Sicherheit behauptet werden, daß der Calcit nicht sekundär durch die Karbonatisierung Ca-haltiger Mineralphasen während der Bodenlagerung entstanden ist. Es handelt sich um primären Calcit, der in Form großer, scharfkantiger Kalksteinfragmente den Proben als Magerung zugeschlagen wurde.

Die Keramikscherben 4, 10, 11, 12 und 20 bilden auf Grund der Calcitmagerung eine Untergruppe innerhalb der Hauptgruppe.

Ein weiteres, einige Scherben kennzeichnendes Mineral ist der Graphit. Er tritt in den Scherben 14, 15 und 16 in erheblichen Mengen auf und ist in den Proben 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13 und 21 in geringeren Gehalten vorhanden. Die Existenz des Graphits wurde sowohl röntgenographisch als auch mit der DTA bestätigt (Abb. 6 u. 7).

Der Hauptreflex des Graphits (Abb. 6) koinzidiert bei $2\Theta = 26,67^\circ$ ($d = 3,34 \text{ \AA}$) mit dem Qz-Hauptreflex. Dagegen ist der Reflex bei $2\Theta = 54,6^\circ - 54,7^\circ$ ($d = 1,68 \text{ \AA} - 1,67 \text{ \AA}$) sehr scharf und besitzt eine hohe Intensität, was auf einen gut kristallisierten Graphit hinweist. Der breite Röntgenreflex mit dem Maximum bei ca. $2\Theta = 14,5^\circ$ ($d = 6,108 \text{ \AA}$) läßt sich vermutlich auf eine schlecht kristallisierte Kohlenstoffmodifikation, möglicherweise den Meta-Anthrazit zurückführen (Teichmüller 1987). Die Koexistenz von $C_{\text{Gra.}}$ und $C_{\text{Anth.}}$ ist für die oben erwähnten Proben charakteristisch.

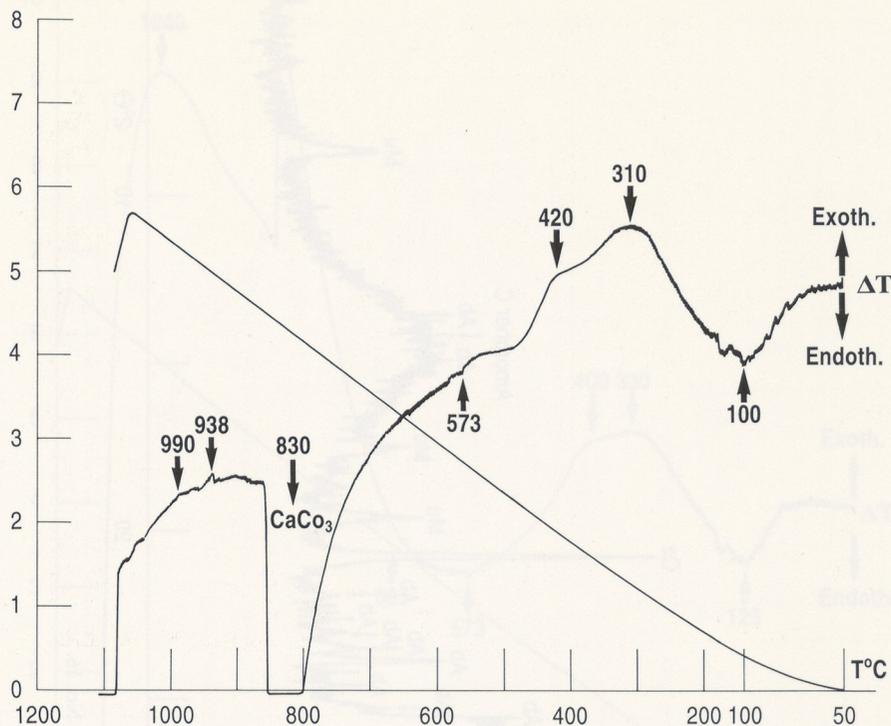


Abb. 5 Thermogramm (DTA) der Scherbe No. 10.

Der Graphit dieser Scherben ist mit Sicherheit keine Magerung, sondern primärer Bestandteil des eingesetzten Rohstoffes. Diese Phase kann auch kein Produkt des Brennprozesses sein, da für ihre Bildung bei Atmosphärendruck Temperaturen deutlich oberhalb 1000°C erforderlich sind. Solche Temperaturen wurden aber beim Brennen der Hellbrunnerberg-Keramik mit Sicherheit nicht erreicht.

Das Thermogramm (Abb. 7) zeigt deutlich, wie groß die Thermostabilität des Graphits ist. Die oxidative Zersetzung beginnt bei etwa 700°C und dauert bis 1040°C, wobei zuerst der Meta-Anthrazit mit seiner stark gestörten Kristallstruktur als energetisch metastabile Phase nach der Reaktion (R. 1) oxidiert wird. Erkennbar ist ebenfalls, daß das C_{org} bei 330°C oxidativ zerstört wird.

In einigen Scherben der Hellbrunnerberg-Keramik fehlte der gut kristallisierte Chlorit. An dessen Stelle nimmt der Anteil an schlecht kristallisierten Tonmineralen zu. Im Röntgendiagramm der Scherbe 12 ist dies deutlich erkennbar (Abb. 8). Der Chloritreflex bei etwa $2\Theta = 6^\circ$ ist nicht mehr vorhanden. Dagegen breitet sich der Grundreflex mit dem Maximum bei ca. $2\Theta = 7^\circ$ so weit aus, daß er sich mit dem Muskovitreflex überlagert. Dieser Reflex wird vermutlich durch schlecht kristallisierte Tonminerale hervorgerufen, die offensichtlich bei der aquatischen Zersetzung des Chlorits und der Feldspäte während der Bodenlagerung sekundär entstanden sind. Der Muskovit scheint ebenfalls angegriffen zu sein, und der Calcitgehalt hat abgenommen.

Das Thermogramm der Probe 12 (Abb. 9) zeigt bei 110°C den endothermen Effekt der Dehydratisierung der »sekundären« Tonminerale, während bei 380°C der exotherme Effekt der Verbrennung der organischen Substanz erkennbar ist. Die starken exothermen Effekte bei 442°C und bei 510°C sind möglicherweise auf die Oxidation der Eisensulfide Mackinavit und Greigit nach der Reaktion (R. 2) zurückzuführen (Earnest 1984).

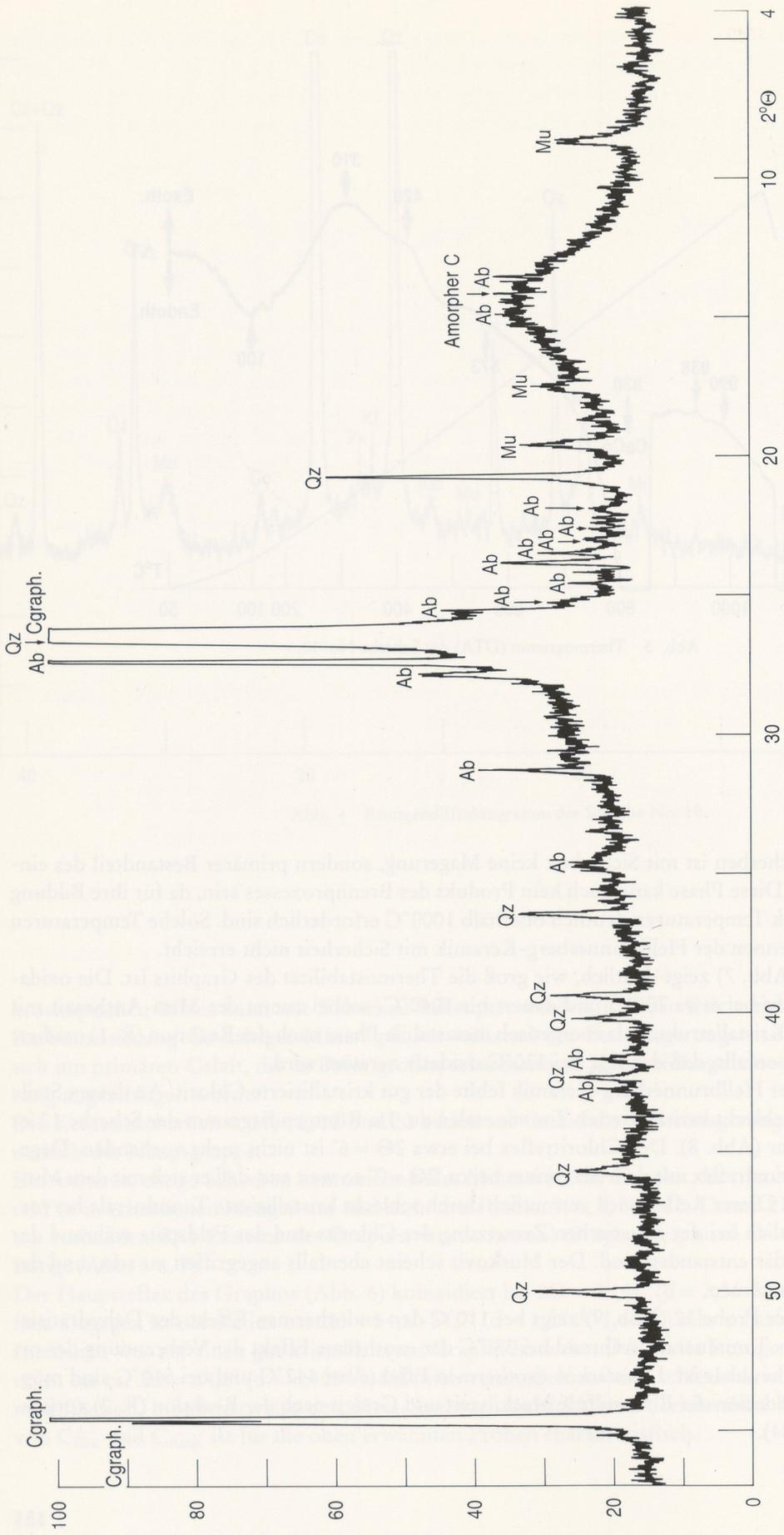


Abb. 6 Röntgendiffraktogramm der Scherbe No. 16.

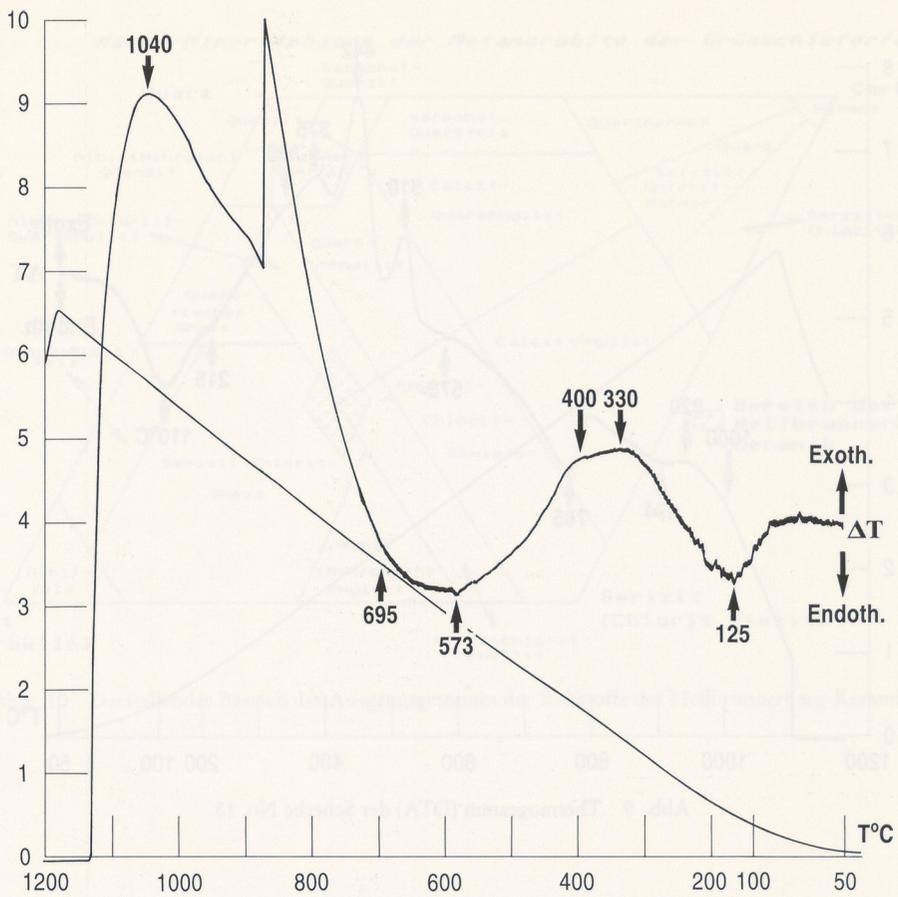


Abb. 7 Thermogramm (DTA) der Scherbe No. 16.

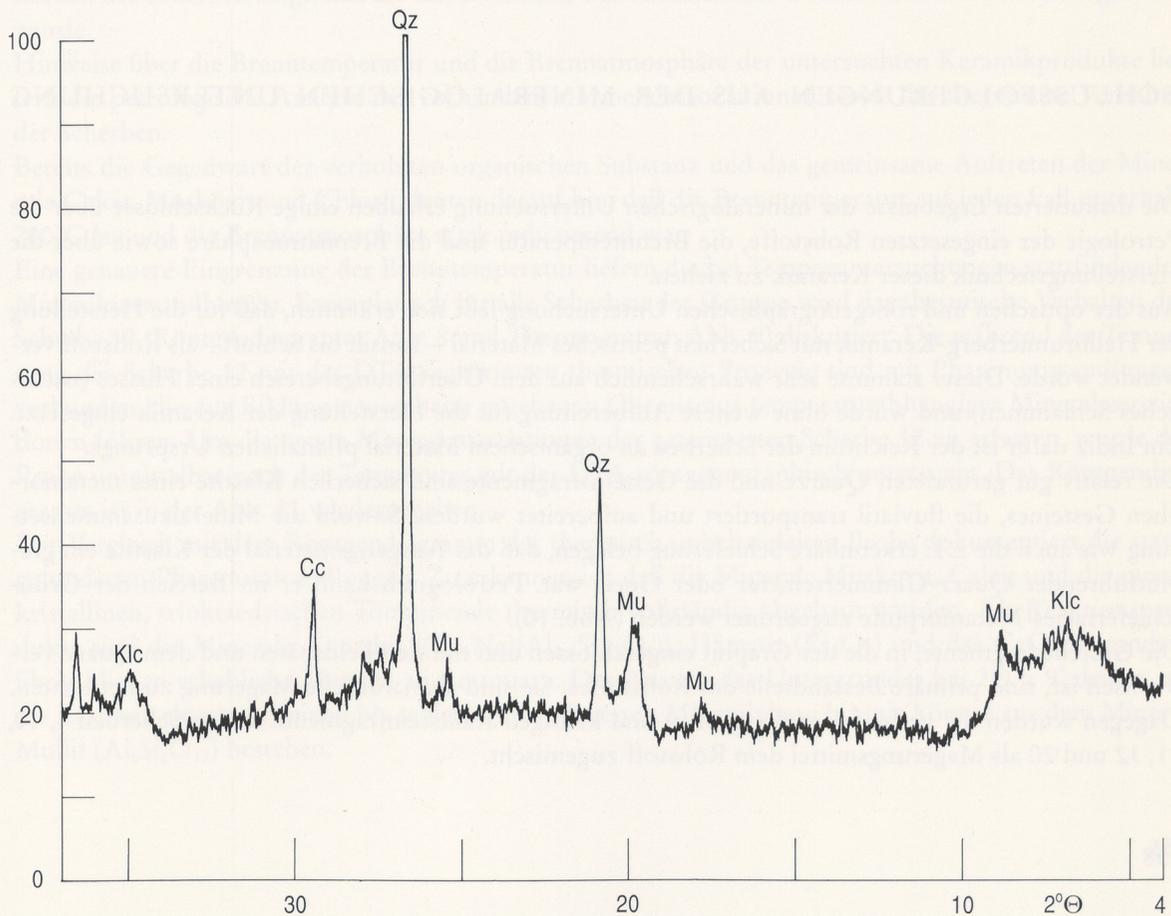


Abb. 8 Röntgendiffraktogramm der Scherbe No. 13.

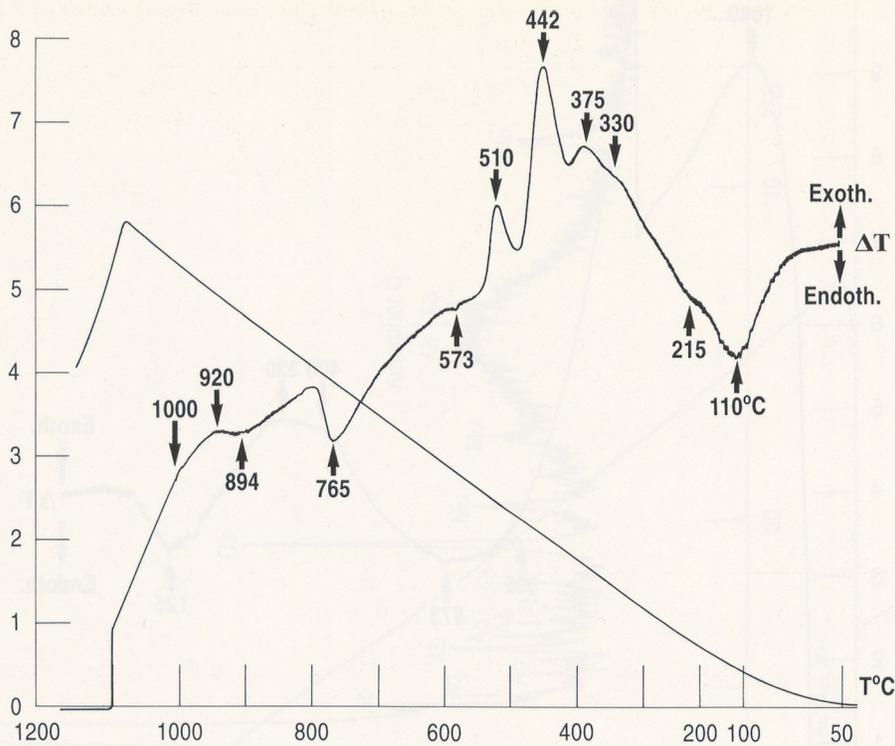


Abb. 9 Thermogramm (DTA) der Scherbe No. 13.

SCHLUSSFOLGERUNGEN AUS DER MINERALOGISCHEN UNTERSUCHUNG

Die diskutierten Ergebnisse der mineralogischen Untersuchung erlauben einige Rückschlüsse über die Petrologie der eingesetzten Rohstoffe, die Brenntemperatur und die Brennatmosfera sowie über die Herstellungstechnik dieser Keramik zu ziehen.

Aus der optischen und röntgenographischen Untersuchung läßt sich erkennen, daß für die Herstellung der Hellbrunnerberg-Keramik mit Sicherheit pelitisches Material – Tonsilt bis Schluff – als Rohstoff verwendet wurde. Dieser stammte sehr wahrscheinlich aus dem Überflutungsbereich eines Flusses (natürliches Schlamm) und wurde ohne weitere Aufbereitung für die Herstellung der Keramik eingesetzt. Ein Indiz dafür ist der Reichtum der Scherben an organischem Material pflanzlichen Ursprungs.

Die relativ gut gerundeten Quarze und die Gesteinsfragmente sind sicherlich Klastite eines metamorphen Gesteines, die fluviatil transportiert und aufbereitet wurden. Sowohl die Mineralzusammensetzung wie auch die z.T. erkennbare Schieferung belegen, daß das Ausgangsmaterial der Klastite ein graphitführender Quarz-Glimmerschiefer oder Gneis war. Petrologisch kann er im Bereich der Grünschieferfacies-Metamorphite zugeordnet werden (Abb. 10).

Die Gesteinsfragmente, in die der Graphit eingeschlossen und mit den Feldspäten und dem Quarz verwachsen ist, sind primäre Bestandteile des Rohstoffes. Sie sind als natürliche Magerung zu betrachten. Dagegen wurden die verhältnismäßig großen und kantigen Kalksteinfragmente in den Scherben 4, 10, 11, 12 und 20 als Magerungsmittel dem Rohstoff zugemischt.

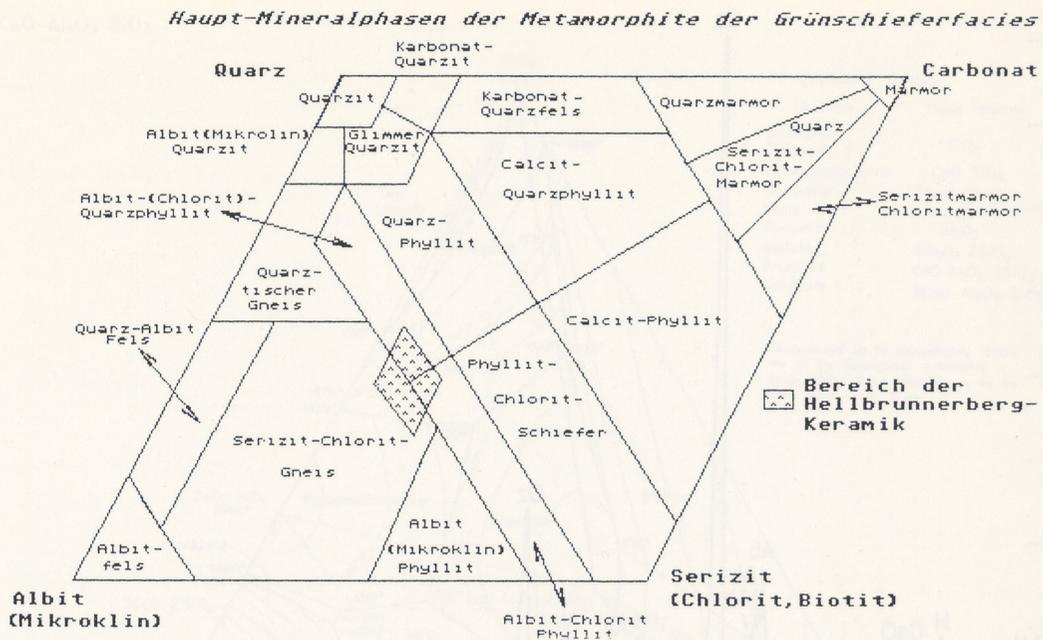


Abb. 10 Darstellender Bereich des Ausgangsgesteines der Rohstoffe der Hellbrunnerberg-Keramik.

Das Fehlen jeglicher Einregelung der mineralischen Grobmatrix der Keramik parallel zu den Oberflächen der Scherben zeigt, daß die Keramik ohne den Einsatz einer Drehscheibe mit der Hand geformt wurde.

Hinweise über die Brenntemperatur und die Brennatmosphäre der untersuchten Keramikprodukte liefern die petrologische Analyse der vorhandenen Mineralassoziationen sowie das thermische Verhalten der Scherben.

Bereits die Gegenwart der verkohlten organischen Substanz und das gemeinsame Auftreten der Minerale Calcit, Muskovit und Chlorit deuten darauf hin, daß die Brenntemperatur auf jeden Fall unterhalb 700°C lag und die Brennatmosphäre stark reduzierend war.

Eine genauere Eingrenzung der Brenntemperatur liefern die bei Temperuntersuchungen stattfindenden Mineralumwandlungen. Exemplarisch für alle Scherben der Gruppe wird das thermische Verhalten der Scherbe 12 (Röntgendiagramm Abb. 8 und Thermogramm Abb. 9) diskutiert. Die während der Temperung der Scherbe 12 mit der DTA registrierten thermischen Prozesse sind mit Phasenumwandlungen verbunden, die zur Bildung neuer, beim gegebenen Chemismus temperaturabhängiger Mineralassoziationen führen. Um die neuen Mineralassoziationen der getemperten Scherbe 12 zu erfassen, wurde die Probe unmittelbar nach der Temperung mit der DTA röntgenographisch untersucht. Das Röntgendiagramm ist in der Abb. 11 wiedergegeben.

Der Vergleich mit dem Röntgendiagramm der thermisch unbehandelten Probe dokumentiert die stattgefundenen Phasenumwandlungen. Zu erkennen ist, daß die Minerale Muskovit, Calcit und die quasi-kristallinen, trioktaedrischen Tonminerale thermisch vollständig abgebaut wurden. Als Reaktionsprodukte sind die Minerale Anorthit $\{(Ca,Na)(Al_{2-1}Si_{2-3}O_8)\}$, Hämatit (Fe_2O_3) und das CaO entstanden; übrig blieben erhebliche Mengen an Restquarz. Der Anstieg des Untergrundes bei $2\theta = 9^\circ$ deutet auf die Existenz einer sehr feinen bis schlecht kristallisierten Mineralphase hin, sie könnte aus dem Mineral Mullit ($Al_6Si_2O_{17}$) bestehen.

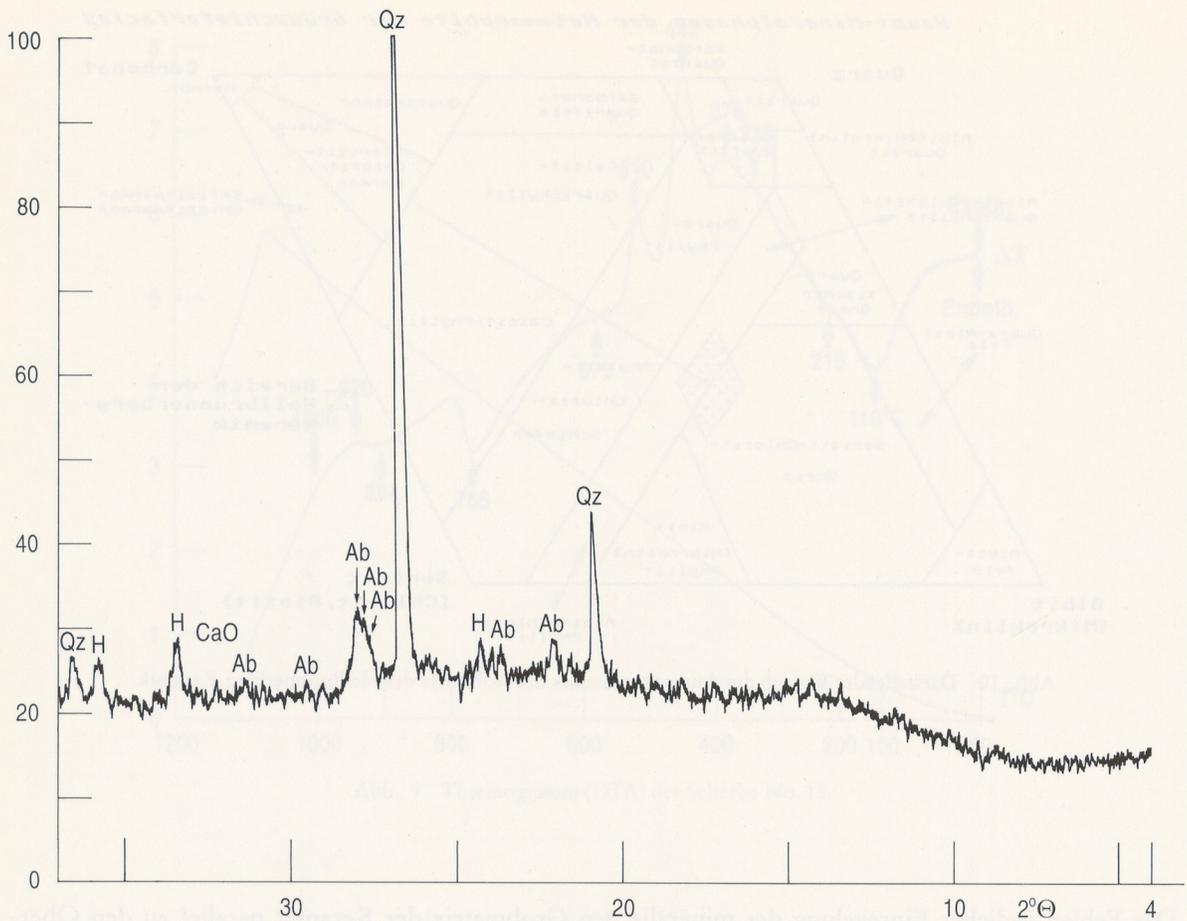


Abb. 11 Röntgendiffraktogramm der Scherbe No. 13 nach der Temperung mit der DTA bis zu 1200 °C.

Während die Bildung des mehr »anorthitischen« Plagioklases zu erwarten war, ist die Existenz des CaO neben überschüssigem SiO₂ thermodynamisch nicht erlaubt. Es ist offensichtlich ein Ungleichgewichtsprodukt, das auf die kurze Temperzeit von 120 min zurückzuführen ist.

Die in der Scherbe 12 zu erwartenden thermodynamisch stabilen Mineralassoziationen können durch die Betrachtung des ternären Systems CaO-Al₂O₃-SiO₂ beschrieben werden. Die solidus- und subsolidus-Beziehungen innerhalb dieses ternären Systems werden in dem von Osborn u. Muan (1964) aufgestellten Diagramm dokumentiert (Abb. 12) und in weiteren Arbeiten diskutiert (Peters u. Jenni 1973; Maggetti u. Galetti 1980; Heimann u. Maggetti 1981). In diesem Diagramm werden in Abhängigkeit vom Chemismus, von der Temperatur und bei P = 1 atm die stabil koexistierenden unären, binären und ternären Mineralphasen, die sich aus den Komponenten CaO, Al₂O₃ und SiO₂ zusammensetzen, dargestellt.

Das System besitzt bei 1170 °C ein Eutektikum, bei dem die Minerale Anorthit, α-Wollastonit (CaSiO₃) und SiO₂ (Tridymit, Cristobalit) stabil (im Gleichgewicht) koexistieren. Dagegen ist die Koexistenz von CaO mit SiO₂ und Anorthit thermodynamisch nicht möglich. In der Scherbe 12 müßte deshalb nach ihrer Temperung bis 1200 °C die Mineralassoziation An + Wo + Trydimit neben Kalifeldspat und Hämatit existieren, wenn die dafür notwendige Reaktionszeit gereicht hätte. Die Gegenwart von CaO neben SiO₂ zeigt, daß für die Bildung des α-Wollastonits die Temperzeit nicht lang genug war. Die Bildung des α-Wollastonits kann als eine Zweistufenreaktion betrachtet werden:

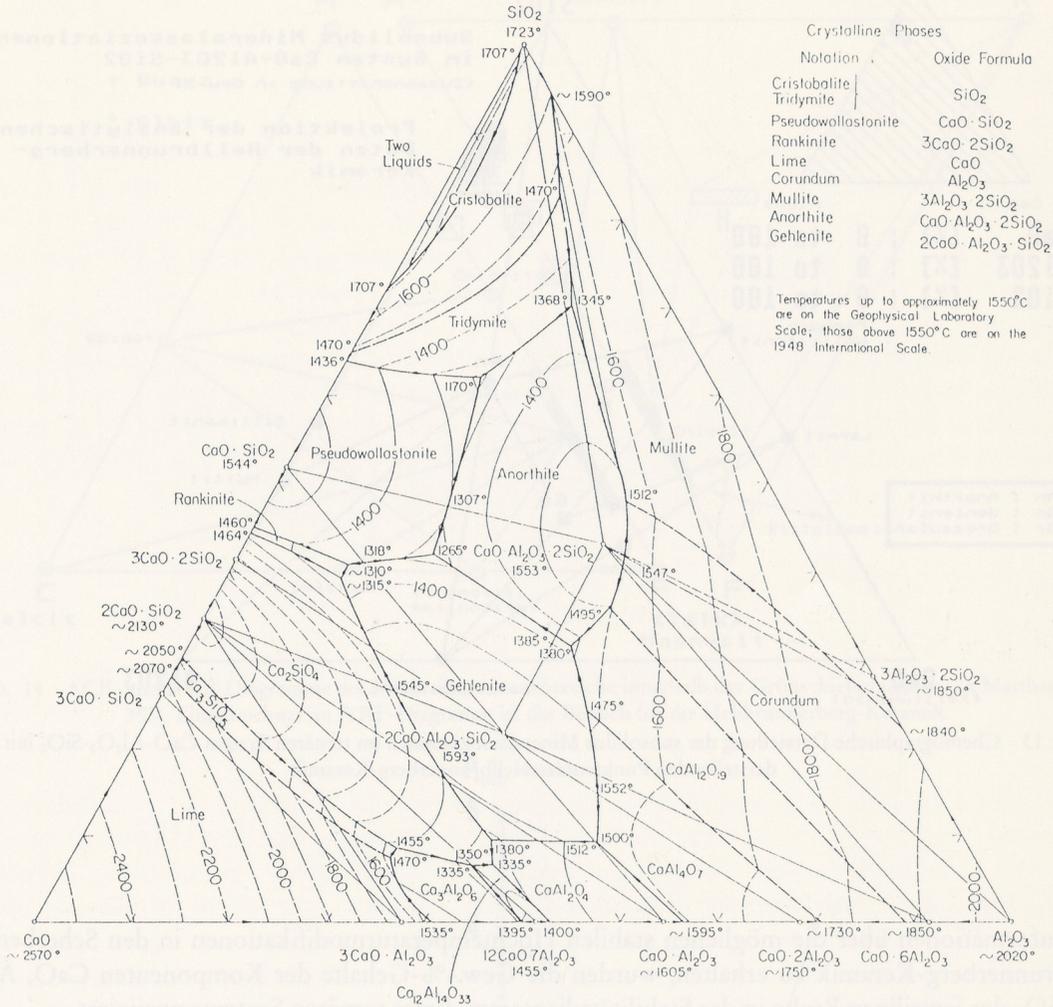
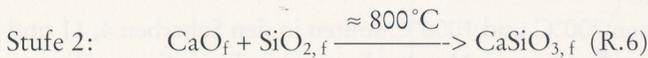


Abb. 12 Solidus und subsolidus-Mineralkoexistenzen im ternären System CaO-Al₂O₃-SiO₂ (nach Osborn u. Muan 1964).



Läuft die Reaktionsstufe 1 langsam, was bei niedrigen Temperaturen und großer Korngröße der Calcite zu erwarten ist, so steht nur wenig bzw. kein CaO für die Reaktionsstufe 2 zur Verfügung, zumal gleichzeitig weitere Konkurrenzreaktionen, wie z.B. die Bildung von Anorthit, Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) und Diopsit (CaMg[Si₂O₆]), im System unter Verbrauch von CaO ablaufen.

Außerdem kann eine Verlangsamung und z.T. Umkehrung beider Reaktionsstufen eintreten, wenn das Reaktionssystem nicht »offen« ist, d.h. wenn das gasförmige CO₂ nicht aus dem Reaktionsbereich entweichen kann. Bei den CaO-haltigen Scherben hängt deshalb die Bildung der möglichen Ca-Minerale außer von der Temperatur und dem Druck auch vom CO₂-Partialdruck (fCO₂) ab. Welche Phasen sich bei gegebener Temperatur und CO₂-Partialdruck bilden können, wird durch die chemische Zusammensetzung, d.h. vom chemischen Potential (μ_i) der Komponenten und ihrem Homogenisierungsgrad im System bestimmt.

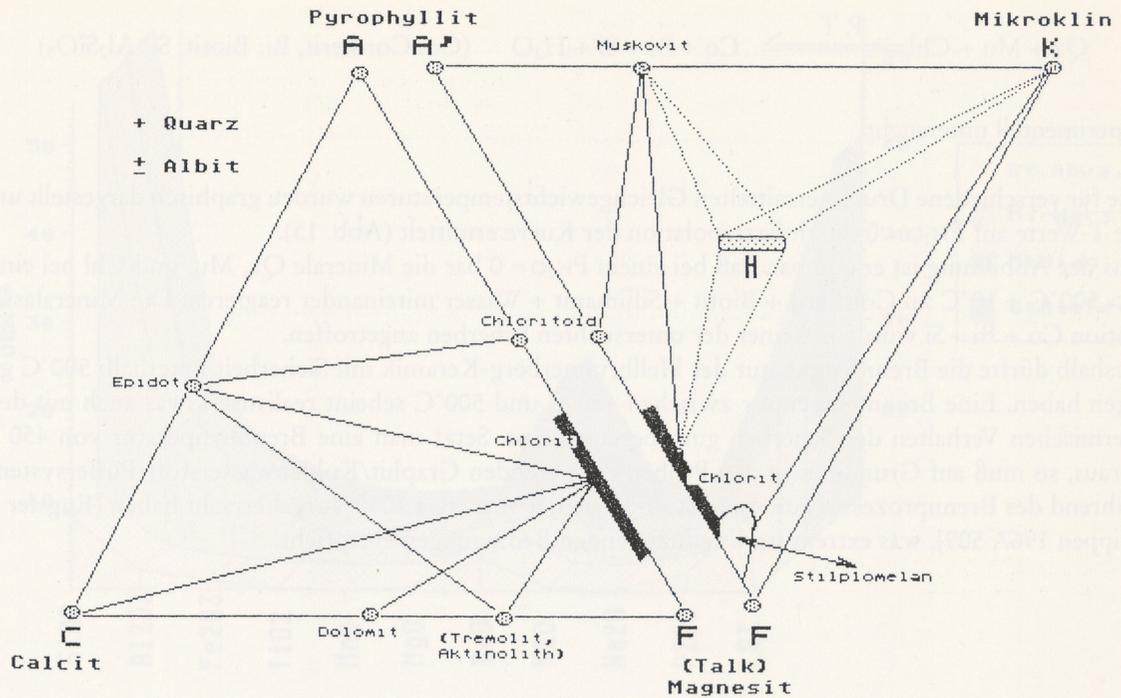


Abb. 14 ACF- und A'KF-Diagramme der Mineralkoexistenzbereiche innerhalb der Grünschieferfacies (nach Matthes 1990, 355). Eingezeichnet im A'KF-Diagramm ist der Bereich für die Hellbrunnerberg-Keramik.

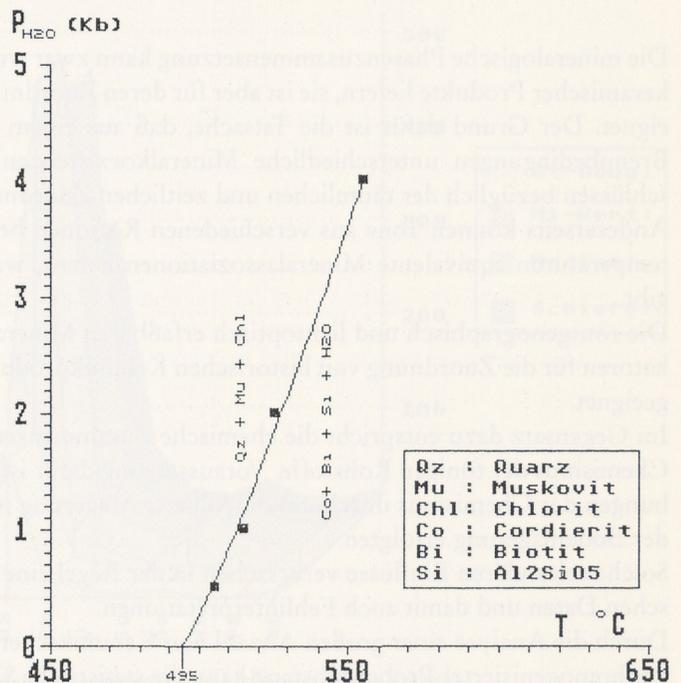
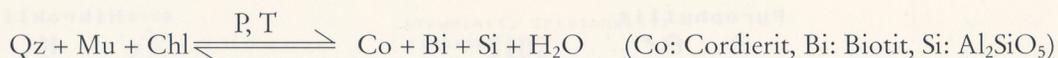


Abb. 15 P-T-Abhängigkeit des univarianten Gleichgewichtes $Qz + Bi + Chl \rightarrow Co + Bi + Si + H_2O$.

Eingezeichnet innerhalb dieses Bereiches ist das darstellende Feld [H] der charakteristischen Minerale der Hellbrunnerberg-Keramik.

Diese innerhalb der Grünschieferfacies stabile Mineralparagenese bildet sich bei der niedrig-thermalen Metamorphose von Peliten (Winkler 1976). Die P-T-Abhängigkeit der Stabilität der Mineralasoziation $Qz + Mu + Chl$ im Subsolidusbereich wurde von Hirschberg und Winkler (1968) durch Betrachtung der Gleichgewichtsbeziehung der Reaktion



experimentell untersucht.

Die für verschiedene Drücke ermittelten Gleichgewichtstemperaturen wurden graphisch dargestellt und die T-Werte auf $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ durch Extrapolation der Kurve ermittelt (Abb. 15).

Aus der Abbildung ist erkennbar, daß bei einem $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0$ bar die Minerale Qz, Mu, und Chl bei einer $T > 500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ zu Cordierit + Biotit + Sillimanit + Wasser miteinander reagieren. Die Mineralassoziation Co + Bi + Si wurde in keiner der untersuchten Scherben angetroffen.

Deshalb dürfte die Brenntemperatur der Hellbrunnerberg-Keramik mit Sicherheit unterhalb 500°C gelegen haben. Eine Brenntemperatur zwischen 400°C und 500°C scheint realistisch, was auch mit dem thermischen Verhalten der Scherben gut übereinstimmt. Setzt man eine Brenntemperatur von 450°C voraus, so muß auf Grund des in den Proben existierenden Graphit/Kohlenwasserstoff-Puffersystems während des Brennprozesses eine Sauerstoff-Fugazität von etwa 10^{-30} vorgeherrscht haben (Eugster u. Skippen 1967, 509), was extrem stark reduzierenden Bedingungen entspricht.

CHEMISCHE UNTERSUCHUNG

Die mineralogische Phasenzusammensetzung kann zwar wichtige Hinweise über die Brennbedingungen keramischer Produkte liefern, sie ist aber für deren Zuordnung in Kulturräumen und Epochen wenig geeignet. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß aus einem tonigen Rohstoff in Abhängigkeit von den Brennbedingungen unterschiedliche Mineralkoexistenzen möglich sind, die zu inadäquaten Rückschlüssen bezüglich der räumlichen und zeitlichen Zuordnung führen können.

Andererseits können Tone aus verschiedenen Regionen bei mehr oder weniger vergleichbaren Brenntemperaturen äquivalente Mineralassoziationen liefern, was zu mehrdeutigen Interpretationen Anlaß gibt.

Die röntgenographisch und lichtoptisch erfaßbaren Mineralzusammensetzungen sind deshalb als Indikatoren für die Zuordnung von historischen Keramikprodukten in Abstammungsprovinzen nur bedingt geeignet.

Im Gegensatz dazu entspricht die chemische Zusammensetzung keramischer Objekte weitgehend dem Chemismus der tonigen Rohstoffe. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß keine gravierenden Verschiebungen des Chemismus durch unkontrollierte Magerung mit nicht tonigen Zuschlägen sowie während der Bodenlagerung erfolgten.

Solche sekundären Einflüsse verursachen in der Regel eine nicht reproduzierbare Streuung der analytischen Daten und damit auch Fehlinterpretationen.

Durch die Analyse einer großen Anzahl von Keramikscherben und den Einsatz von möglichst viel und gut homogener Probensubstanz kann die statistische Sicherheit des analytischen Datenmaterials erheblich gesteigert werden. Das führt in der Regel zu konsistenten analytischen Datensätzen. Aus solchen Datensätzen lassen sich durch die chemographische Darstellung von binären und ternären Elementkorrelationen mögliche regionalcharakteristische Bereiche definieren und innerhalb von diesen potentielle Gruppierungen erkennen.

Die chemische Zusammensetzung der Scherben vom Hellbrunnerberg wurde durch die Bestimmung von 29 Haupt- und Spurenelementen mit der ICP-OES quantifiziert und die analytischen Daten mit Hilfe geochemischer und statistischer Kriterien interpretiert.

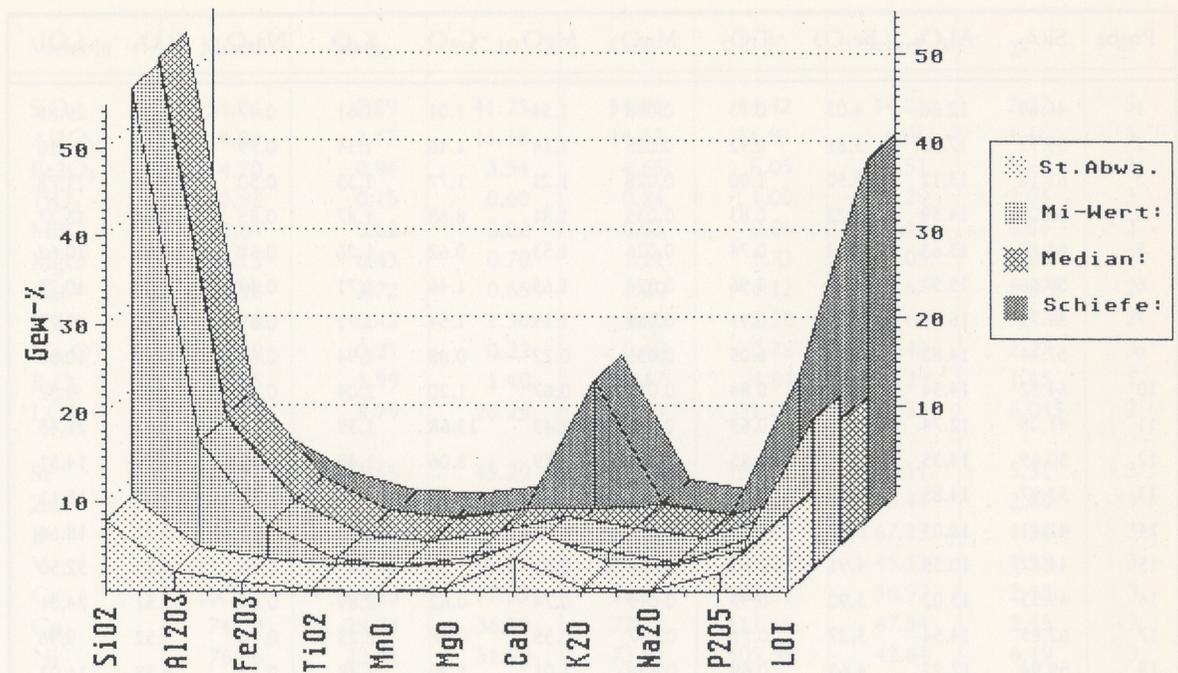


Abb. 16 Statistische Kennwerte der Hauptelemente der Hellbrunnerberg-Keramik.

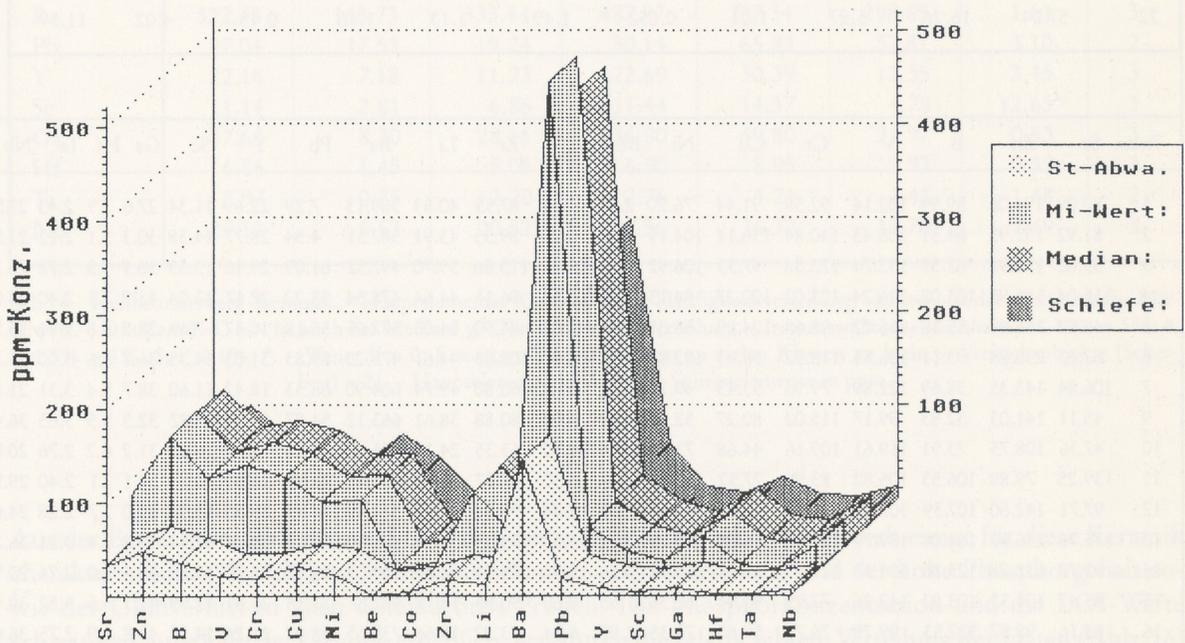


Abb. 17 Statistische Kennwerte der Spurenelemente der Hellbrunnerberg-Keramik.

Eine Zusammenfassung der Haupt- und Spurenelementkonzentrationen der einzelnen Keramikscherven vom Hellbrunnerberg ist in der Tab. 3 angegeben. Der Durchschnitts-Chemismus der Gruppe sowie einige statistische Kennwerte werden in der Tab. 4 präsentiert und in den Abb. 16 und 17 graphisch dargestellt.

| Probe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO | MgO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | LOI |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| 1 | 46.69 | 12.66 | 4.02 | 0.73 | 0.038 | 1.54 | 1.01 | 1.61 | 0.47 | 1.53 | 29.55 |
| 2 | 59.93 | 17.12 | 3.81 | 0.92 | 0.025 | 1.14 | 1.46 | 1.34 | 0.79 | 3.18 | 14.10 |
| 3 | 61.12 | 13.12 | 5.50 | 1.00 | 0.028 | 1.21 | 1.77 | 1.33 | 0.50 | 2.46 | 11.78 |
| 4 | 50.05 | 14.59 | 4.22 | 0.83 | 0.035 | 1.81 | 8.85 | 1.87 | 0.55 | 1.64 | 15.37 |
| 5 | 64.88 | 13.63 | 4.32 | 0.74 | 0.026 | 1.53 | 0.62 | 1.26 | 0.58 | 1.65 | 10.62 |
| 6 | 59.66 | 15.57 | 5.08 | 0.96 | 0.024 | 1.65 | 1.46 | 1.71 | 0.49 | 2.43 | 10.77 |
| 7 | 54.72 | 16.74 | 5.73 | 0.91 | 0.031 | 1.19 | 1.54 | 1.71 | 0.69 | 3.80 | 12.75 |
| 9 | 57.34 | 14.82 | 6.73 | 1.05 | 0.033 | 0.72 | 0.68 | 1.94 | 0.64 | 5.29 | 10.58 |
| 10 | 64.82 | 14.54 | 4.14 | 0.84 | 0.017 | 0.67 | 1.20 | 2.04 | 0.40 | 1.67 | 9.52 |
| 11 | 41.08 | 12.74 | 4.62 | 0.63 | 0.056 | 1.43 | 13.68 | 1.39 | 0.30 | 2.47 | 21.45 |
| 12 | 50.69 | 14.35 | 4.98 | 0.85 | 0.104 | 2.19 | 8.06 | 1.49 | 0.40 | 2.19 | 14.51 |
| 13 | 52.97 | 14.85 | 5.27 | 0.86 | 0.026 | 1.11 | 4.67 | 1.61 | 0.26 | 3.00 | 15.11 |
| 14 | 41.41 | 18.01 | 6.37 | 0.91 | 0.034 | 0.73 | 1.69 | 1.58 | 0.20 | 10.21 | 18.66 |
| 15 | 44.87 | 10.55 | 4.91 | 0.63 | 0.056 | 0.91 | 1.16 | 2.17 | 0.66 | 1.42 | 32.50 |
| 16 | 49.53 | 13.02 | 3.90 | 0.93 | 0.019 | 0.74 | 0.62 | 2.89 | 0.64 | 3.51 | 24.01 |
| 17 | 62.85 | 14.54 | 3.27 | 0.71 | 0.017 | 0.55 | 0.87 | 2.23 | 0.76 | 3.52 | 9.96 |
| 18 | 59.94 | 12.22 | 4.65 | 0.69 | 0.039 | 1.01 | 1.20 | 1.48 | 0.17 | 4.38 | 14.03 |
| 19 | 64.02 | 12.68 | 4.41 | 0.53 | 0.047 | 0.74 | 0.84 | 1.97 | 0.91 | 3.18 | 10.54 |
| 20 | 40.72 | 8.67 | 2.86 | 0.56 | 0.029 | 0.99 | 0.71 | 0.93 | 0.28 | 1.02 | 43.10 |
| 21 | 54.85 | 13.88 | 4.69 | 0.84 | 0.014 | 0.84 | 9.39 | 1.63 | 0.24 | 1.38 | 12.10 |
| 22 | 57.04 | 16.26 | 5.27 | 1.01 | 0.052 | 1.49 | 1.13 | 1.46 | 0.45 | 4.02 | 11.59 |

| Proben | Sr | Zn | B | V | Cr | Cu | Ni | Be | Co | Zr | Li | Ba | Pb | Y | Sc | Ga | Hf | Ta | Nb |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|------|-----|------|-------|
| 1 | 80.09 | 194.08 | 59.99 | 102.14 | 92.58 | 91.44 | 76.20 | 2.11 | 11.34 | 87.55 | 40.53 | 389.13 | 7.29 | 22.69 | 11.34 | 27.6 | 7.9 | 2.43 | 27.56 |
| 2 | 81.92 | 152.95 | 64.51 | 108.43 | 140.84 | 136.14 | 104.19 | 2.54 | 8.25 | 89.35 | 43.91 | 587.51 | 4.54 | 28.77 | 14.38 | 30.3 | 5.1 | 2.12 | 21.50 |
| 3 | 53.62 | 178.98 | 63.59 | 152.74 | 123.58 | 97.33 | 106.92 | 2.78 | 13.56 | 113.86 | 59.70 | 497.52 | 61.09 | 29.16 | 13.33 | 36.1 | 9.3 | 2.78 | 26.38 |
| 4 | 115.04 | 185.95 | 103.02 | 116.24 | 103.02 | 100.27 | 84.13 | 2.43 | 12.36 | 96.16 | 44.64 | 478.54 | 53.22 | 27.47 | 13.04 | 41.2 | 7.3 | 2.40 | 24.03 |
| 5 | 46.83 | 155.64 | 55.18 | 116.02 | 98.62 | 104.99 | 58.01 | 2.75 | 6.83 | 84.90 | 14.03 | 377.65 | 55.18 | 10.47 | 7.49 | 28.7 | 6.8 | 2.41 | 15.56 |
| 6 | 82.63 | 235.88 | 93.11 | 136.85 | 118.52 | 98.93 | 102.81 | 2.71 | 12.80 | 108.63 | 44.61 | 476.23 | 69.83 | 31.03 | 14.35 | 36.8 | 8.6 | 3.00 | 25.21 |
| 7 | 106.84 | 143.35 | 38.69 | 122.89 | 79.96 | 53.43 | 49.74 | 2.81 | 5.04 | 60.80 | 49.74 | 604.90 | 66.33 | 18.42 | 11.60 | 38.7 | 5.4 | 3.31 | 21.18 |
| 9 | 45.11 | 141.03 | 52.83 | 99.17 | 115.02 | 80.27 | 52.83 | 3.19 | 4.00 | 80.88 | 38.61 | 663.12 | 54.87 | 14.22 | 7.82 | 32.5 | 5.5 | 3.65 | 36.41 |
| 10 | 47.36 | 108.75 | 73.91 | 119.61 | 109.16 | 44.68 | 73.91 | 3.24 | 9.50 | 63.35 | 24.13 | 455.53 | 42.25 | 9.80 | 6.03 | 31.2 | 6.2 | 2.76 | 20.06 |
| 11 | 139.25 | 79.89 | 106.53 | 105.82 | 83.98 | 27.52 | 33.73 | 2.24 | 5.50 | 67.47 | 35.51 | 471.41 | 31.18 | 26.63 | 10.83 | 39.1 | 7.1 | 2.40 | 29.53 |
| 12 | 97.71 | 142.60 | 107.39 | 107.10 | 108.79 | 72.18 | 64.61 | 2.43 | 12.48 | 98.59 | 42.25 | 531.49 | 47.53 | 33.80 | 13.37 | 34.0 | 7.7 | 2.28 | 24.64 |
| 13 | 135.78 | 236.10 | 164.01 | 139.79 | 109.01 | 64.08 | 59.15 | 3.01 | 5.33 | 95.35 | 34.32 | 687.90 | 47.67 | 20.78 | 11.44 | 36.2 | 8.4 | 3.81 | 36.23 |
| 14 | 93.72 | 132.28 | 125.86 | 104.52 | 121.83 | 69.05 | 65.11 | 3.26 | 5.31 | 75.91 | 54.83 | 739.03 | 59.97 | 21.76 | 13.89 | 39.4 | 5.0 | 2.74 | 20.98 |
| 15 | 45.47 | 104.32 | 103.93 | 142.26 | 77.95 | 90.94 | 62.36 | 1.65 | 8.60 | 90.95 | 18.18 | 487.87 | 31.18 | 23.51 | 12.99 | 47.3 | 5.5 | 3.52 | 30.49 |
| 16 | 68.16 | 98.87 | 137.53 | 99.79 | 76.71 | 59.60 | 73.35 | 1.97 | 6.34 | 93.22 | 19.66 | 735.65 | 58.07 | 21.24 | 14.05 | 45.8 | 6.9 | 2.75 | 36.61 |
| 17 | 69.86 | 94.42 | 100.29 | 84.91 | 86.45 | 50.66 | 81.27 | 2.42 | 8.45 | 74.36 | 31.12 | 589.86 | 50.14 | 17.05 | 6.57 | 55.7 | 6.6 | 2.66 | 34.63 |
| 18 | 69.94 | 149.30 | 134.50 | 106.26 | 96.10 | 77.24 | 117.21 | 2.49 | 15.75 | 90.31 | 42.27 | 471.15 | 65.33 | 26.90 | 14.58 | 33.0 | 9.6 | 4.61 | 40.54 |
| 19 | 61.69 | 100.08 | 120.58 | 88.62 | 82.59 | 51.04 | 98.47 | 3.53 | 12.25 | 62.30 | 38.18 | 343.25 | 60.29 | 29.74 | 10.24 | 52.3 | 7.9 | 4.81 | 32.15 |
| 20 | 34.13 | 130.99 | 86.84 | 76.57 | 69.71 | 54.06 | 84.39 | 2.08 | 10.64 | 61.52 | 31.80 | 265.66 | 35.47 | 13.45 | 7.21 | 21.1 | 4.3 | 2.08 | 24.46 |
| 21 | 155.91 | 71.77 | 129.15 | 110.15 | 85.06 | 17.84 | 57.19 | 2.26 | 4.80 | 67.53 | 57.19 | 323.63 | 42.43 | 11.99 | 9.22 | 42.4 | 6.1 | 2.76 | 34.31 |
| 22 | 84.22 | 204.43 | 159.45 | 129.81 | 122.04 | 118.36 | 104.25 | 2.86 | 14.71 | 112.84 | 49.06 | 803.00 | 40.88 | 26.57 | 10.22 | 41.9 | 6.9 | 3.06 | 30.66 |

Tab. 3 Analytische Daten der Hellbrunnerberg-Keramik. Datum 18.2.92. Analytische Methode ICP-OES. – Oben: Hauptelementkonzentration in GEW-%. – Unten: Spurenelementkonzentration in ppm.

| Variable | Mittel | Streu. | C 10 | C 50 | C 90 | Schief. | χ^2 | df |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|----|
| SiO ₂ | 54.06 | 7.89 | 41.25 | 54.85 | 64.42 | 14.01 | 2.27 | 3 |
| Al ₂ O ₃ | 14.03 | 2.17 | 11.38 | 14.32 | 16.93 | 6.66 | 1.46 | 3 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.70 | 0.94 | 3.54 | 4.65 | 6.05 | 2.51 | 0.46 | 3 |
| TiO ₂ | 0.82 | 0.15 | 0.60 | 0.84 | 1.00 | 0.29 | 2.04 | 3 |
| MnO | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.14 | 0.84 | 2 |
| MgO | 1.15 | 0.43 | 0.70 | 1.11 | 1.73 | 1.05 | 0.80 | 2 |
| CaO | 2.98 | 3.72 | 0.65 | 1.20 | 9.12 | 15.67 | 8.87\$ | 2 |
| K ₂ O | 1.70 | 0.42 | 1.30 | 1.60 | 2.20 | 1.68 | 5.77# | 2 |
| Na ₂ O | 0.49 | 0.21 | 0.22 | 0.49 | 0.78 | 0.40 | 2.27 | 3 |
| P ₂ O ₅ | 3.05 | 1.99 | 1.40 | 2.47 | 4.84 | 16.29 | 1.45 | 1 |
| LOI | 16.79 | 8.79 | 10.25 | 14.03 | 31.03 | 40.83 | 6.04\$ | 2 |
| Sr | 81.87 | 33.65 | 45.29 | 80.09 | 137.51 | 79.11 | 5.31 | 3 |
| Zn | 144.84 | 47.53 | 87.16 | 142.60 | 220.15 | 100.44 | 2.80 | 3 |
| B | 99.09 | 35.61 | 54.01 | 103.02 | 148.49 | 67.23 | 1.54 | 3 |
| V | 112.84 | 19.48 | 86.77 | 108.43 | 141.02 | 45.13 | 1.58 | 3 |
| Cr | 100.07 | 19.23 | 77.33 | 98.62 | 122.81 | 36.92 | 2.15 | 3 |
| Cu | 74.29 | 29.74 | 36.10 | 72.18 | 111.68 | 67.54 | 2.45 | 3 |
| Ni | 76.66 | 22.41 | 51.29 | 73.91 | 105.59 | 42.64 | 6.19 | 3 |
| Be | 2.61 | 0.48 | 2.02 | 2.54 | 3.25 | 1.05 | 2.11 | 3 |
| Co | 9.23 | 3.64 | 4.92 | 8.60 | 14.14 | 5.67 | 4.54 | 3 |
| Zr | 84.56 | 16.85 | 61.91 | 87.55 | 110.74 | 30.09 | 1.63 | 3 |
| Li | 40.07 | 11.15 | 22.00 | 41.03 | 56.01 | 26.50 | 0.87 | 3 |
| Ba | 522.43 | 145.73 | 333.44 | 487.87 | 737.34 | 298.85 | 1.61 | 3 |
| Pb | 47.04 | 17.53 | 19.24 | 50.14 | 65.83 | 57.81 | 3.10 | 2 |
| Y | 22.16 | 7.18 | 11.23 | 22.69 | 30.39 | 12.55 | 3.45 | 3 |
| Sc | 11.14 | 2.81 | 6.86 | 11.44 | 14.37 | 4.78 | 12.65* | 3 |
| Ga | 37.68 | 8.30 | 28.15 | 36.80 | 49.80 | 21.97 | 0.53 | 3 |
| Hf | 6.86 | 1.45 | 5.05 | 6.90 | 8.95 | 2.91 | 0.59 | 3 |
| Ta | 2.97 | 0.75 | 2.20 | 2.76 | 4.21 | 2.41 | 1.48 | 2 |
| Nb | 28.12 | 6.53 | 20.52 | 27.56 | 36.32 | 12.70 | 2.49 | 3 |

Tab. 4 Hellbrunnerberg-Keramik. – Hauptelemente: Kennwerte der Häufigkeitsverteilung. »Mittel« ist der arithmetische Mittelwert. – Das Zentil »C 50« ist auch der Median! χ^2 -Test auf Normalverteilung. – Irrtumswahrscheinlichkeit: $P \leq 10\% > 5\%$: #, $P \leq 5\% > 1\%$: \$, $P \leq 1\%$: *. – Wenn df = 0: Erwartete Häufigkeiten in zu vielen Klassen zu klein. – Versuchsobjekte (Scherben) = 21. – Hauptelemente in Gew.-%; Spurenelemente in ppm.

Aus der Betrachtung der chemischen Daten der einzelnen Scherben lassen sich einige für diese Keramik charakteristischen Trends im Chemismus erkennen. Bemerkenswert sind der hohe Phosphorgehalt sowie der Glühverlust in allen untersuchten Proben. Die Phosphorkonzentration und die LOI-Werte schwanken innerhalb der Gruppe erheblich, was durch die relativ schiefe Verteilung der Daten (Abb. 16) zum Ausdruck kommt.

Die statistischen Kennwerte der Hauptelemente sind in Abb. 16 und die der Spurenelemente in Abb. 17 graphisch dargestellt.

Aus der Korrelationsmatrix (Rangkorrelationstest nach Spearman) der Hauptelemente (Tab. 5) geht außerdem hervor, daß die P₂O₅- und die LOI-Werte weder miteinander noch mit irgend einem anderen Element signifikant korrelieren. Diese hohen Phosphorkonzentrationen sind mit Sicherheit nicht auf Knochenmehlzusätze zurückzuführen, weil in einem solchen Fall eine signifikante Korrelation zwischen CaO und P₂O₅ existieren würde (Knochenmehl: Apatit Ca₅[F(PO₄)₃]). Dagegen zeigt Phosphor

eine schwache Korrelation mit den Elementen Al, Fe und Ti. Das ist möglicherweise ein Indiz dafür, daß ein Phosphatmineral (kein Apatit) akzessorisch in dem tonigen Rohstoff der Scherben enthalten war. Ein potentielles Phosphatmineral, das in tonigen Flußablagerungen in relativ hoher Anreicherung detritisch vorkommen kann, ist der Monazit [(Ce,La,Th)PO₄].

Der Monazit, der als akzessorischer Bestandteil in sauren Magmatiten und in einigen Metamorphiten auftritt, ist gegen aquatische Verwitterung äußerst resistent und kann deshalb fluvial über weite Strecken transportiert und in den Sedimenten abgelagert werden.

| VAR. | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO | MgO | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | LOI |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|--------|-------|------------------|-------------------|-------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 0.15 | 0.03 | 0.16 | -0.37 | -0.16 | -0.27 | 0.11 | 0.31 | 0.21 | -0.92* |
| Al ₂ O ₃ | | 0.43\$ | 0.70* | 0.26 | 0.04 | 0.28 | 0.04 | 0.09 | 0.49\$ | 0.34 |
| Fe ₂ O ₃ | | | 0.54* | 0.28 | 0.09 | 0.34 | -0.05 | -0.20 | 0.42\$ | -0.15 |
| TiO ₂ | | | | -0.27 | 0.10 | 0.07 | -0.01 | 0.06 | 0.44\$ | -0.25 |
| MnO | | | | | 0.39\$ | 0.14 | -0.20 | -0.07 | 0.09 | 0.37 |
| MgO | | | | | | 0.36 | -0.49\$ | -0.10 | -0.33 | 0.26 |
| CaO | | | | | | | -0.20 | -0.43\$ | -0.13 | 0.18 |
| K ₂ O | | | | | | | | 0.41 | 0.12 | -0.21 |
| Na ₂ O | | | | | | | | | 0.11 | -0.29 |
| P ₂ O ₅ | | | | | | | | | | -0.31 |

Tab. 5 Korrelationsmatrix der Hauptelemente – Rangkorrelation (Spearman): Für N > 30 T-Test. Für N ≤ 30 Signifikanzbestimmung der Koeffizienten nach Ferguson: Irrtumswahrscheinlichkeit P ≤ 10% > 5%: #, P ≤ 5% > 1%: \$, P ≤ 1% : *.

Die Gegenwart des Monazits in den Scherben der Hellbrunnerberg-Keramik dürfte ein weiterer Hinweis dafür sein, daß der Rohstoff ein sandiger Pelit war.

Für die hohen LOI-Werte und deren schiefe Verteilung ist hauptsächlich die in den Scherben enthaltene organische Substanz verantwortlich. Die ebenfalls schlechte Verteilung der SiO₂-Werte ist vorwiegend auf die unterschiedlichen Quarzanteile in den Scherben zurückzuführen. Erkennbar ist ebenfalls, daß die hohen CaO-Gehalte der kalksteinhaltigen Proben eine schlechte Verteilung der CaO-Werte verursachen.

Geht man davon aus, daß für alle Scherben der Hellbrunnerberg-Keramik der gleiche Rohstoff eingesetzt wurde, so müßten die Scherben 4, 10, 11, 12 und 20 ohne die Magerungszuschläge eine CaO-Konzentration aufweisen, die um den CaO-Durchschnittswert der restlichen Scherben liegt. Der CaO-Durchschnittswert der nicht kalkgemagerten Proben beträgt 1,12 Gew.-%. Aus der Differenz zwischen dem CaO-Gehalt der kalkgemagerten Scherben und dem CaO-Durchschnittswert kann der als Magerung zugeschlagene Calcitanteil errechnet werden. Die dadurch berechneten Calcitanteile sind in Tab. 6 angegeben.

| Scherbe No. | Calcitanteil (in Gew.-%) |
|-------------|--------------------------|
| 4 | 13.8 |
| 10 | 22.4 |
| 11 | 12.4 |
| 12 | 6.3 |
| 20 | 14.8 |

Tab. 6 Calcit-Magerungsanteile.

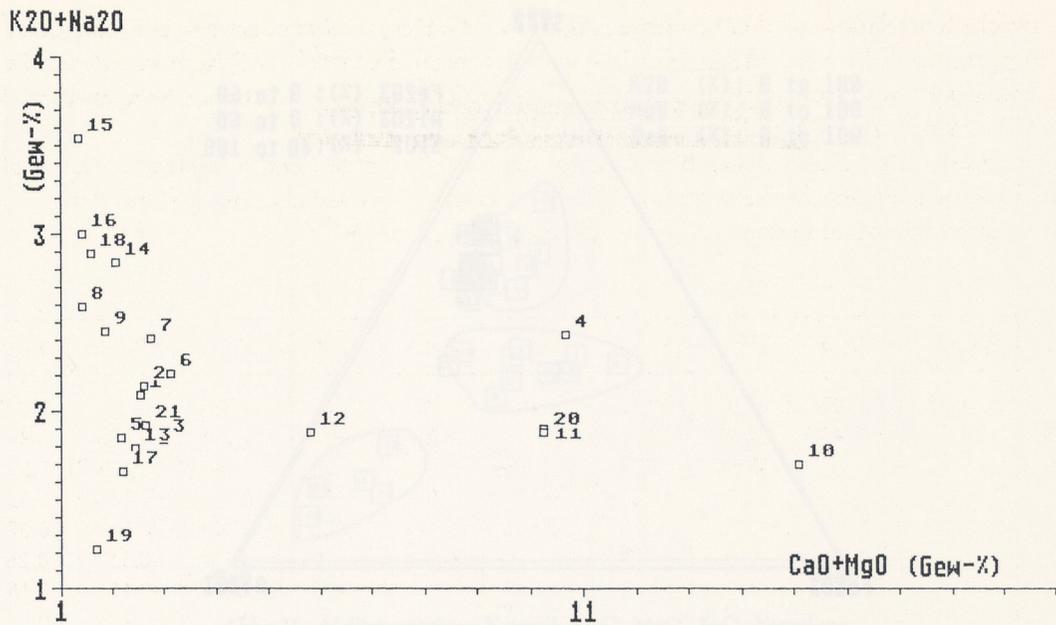


Abb. 18 Alkali- und Erdalkaliverteilung in den Scherben.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß für die Scherben 4, 11 und 20 die Magerungsanteile vergleichbar sind, bei den Scherben 10 und 12 jedoch stark abweichen. Der Grund dafür könnte z.B. eine nicht normierte Magerungsprozedur sein.

Die Dokumentation und die Diskussion der gruppencharakteristischen chemischen Merkmale der Hellbrunnerberg-Keramik erfolgten durch graphische Darstellung binärer und ternärer Verteilungen von Elementen, die auf Grund geochemischer Kriterien selektiert wurden. Aus einer großen Anzahl von Diagrammen werden nur die informativsten präsentiert und diskutiert. Um die visuelle Beurteilung der vorhandenen Beziehungen zu erleichtern, wurde in den Diagrammen neben dem darstellenden Punkt der jeweiligen Scherbe auch die Scherbennummer eingetragen.

Einige gruppenspezifische chemische Merkmale der Hellbrunnerberg-Keramik sind bereits bei der Betrachtung des Verteilungsmusters im binären Diagramm $(CaO+MgO)-(K_2O+Na_2O)$ (Abb. 18) erkennbar.

Die kalkhaltigen Scherben 4, 10, 11, 12 und 20 unterscheiden sich durch ihren hohen Erdalkaligehalt von den restlichen Scherben; die Alkalikonzentration zeigt nur einen mehr oder weniger kleinen Schwankungsbereich. Dagegen streuen die Alkaligehalte der übrigen zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%; lediglich die Scherben 19 und 15 liegen außerhalb dieses Bereiches.

Innerhalb dieser Hauptgruppe ist eine schwache Trennung in zwei Untergruppen angedeutet, die durch etwas unterschiedliche Alkaligehalte hervorgerufen wird.

Dieser Gruppierungstrend innerhalb der Hellbrunnerberg-Keramik wird hauptsächlich nur durch die Alkalien und Erdalkalien verursacht. Betrachtet man die anderen Hauptelemente, ist eine solche Gruppierungstendenz nicht erkennbar, wie die ternäre Darstellung $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ (Abb. 19) dokumentiert.

Mit Ausnahme der Scherbe 13, die erheblich außerhalb des Verdichtungsgebietes liegt, bilden die restlichen Scherben ein eng geschlossenes Feld.

Es wird dadurch erkennbar, daß diese Keramik eine durchaus homogene und chemisch einheitliche Gruppe darstellt. Dies belegt auch die Einbeziehung des ternären Diagrammes $Al_2O_3-K_2O-CaO$ (Abb. 20).

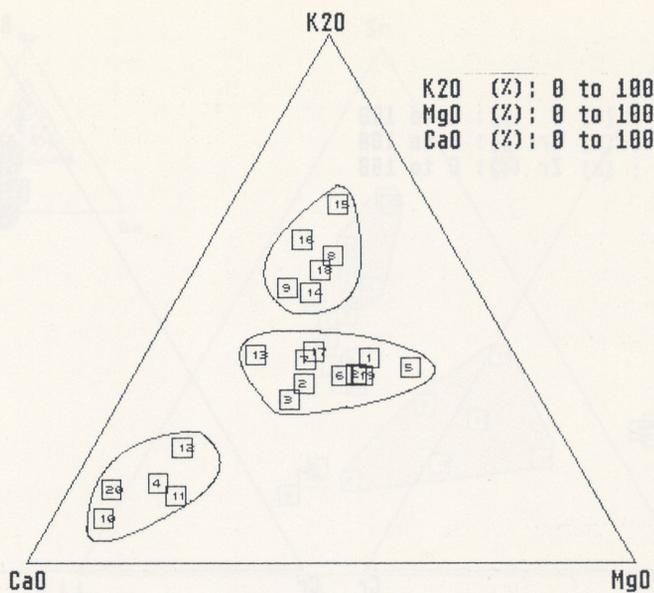


Abb. 21 Hellbrunnerberg-Keramik, CaO -MgO -K₂O -Verteilung.

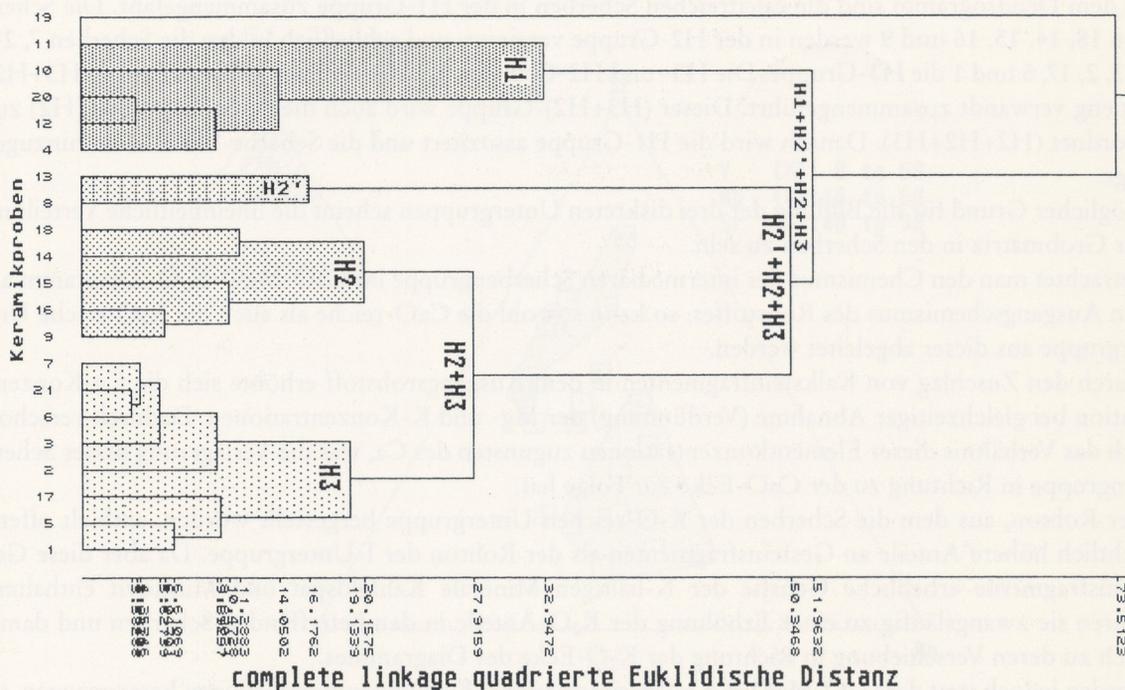


Abb. 22 Dendrogramm der Clusteranalyse aller Hauptelementkonzentrationen.

Die eine Untergruppe (C-Gruppe) besteht aus den calcitreichen Scherben 4, 10, 11, 12 und 20, während die K₂O-reiche Untergruppe (K-Gruppe) aus den Scherben 8, 9, 14, 15, 16 und 18 gebildet wird. Die restlichen Scherben stellen eine intermediäre Untergruppe (I-Untergruppe) dar. Diese Dreiergruppierung der Hellbrunnerberg-Keramik wird auch durch die Clusteranalyse der Hauptelementkonzentrationen bestätigt (Abb. 22).

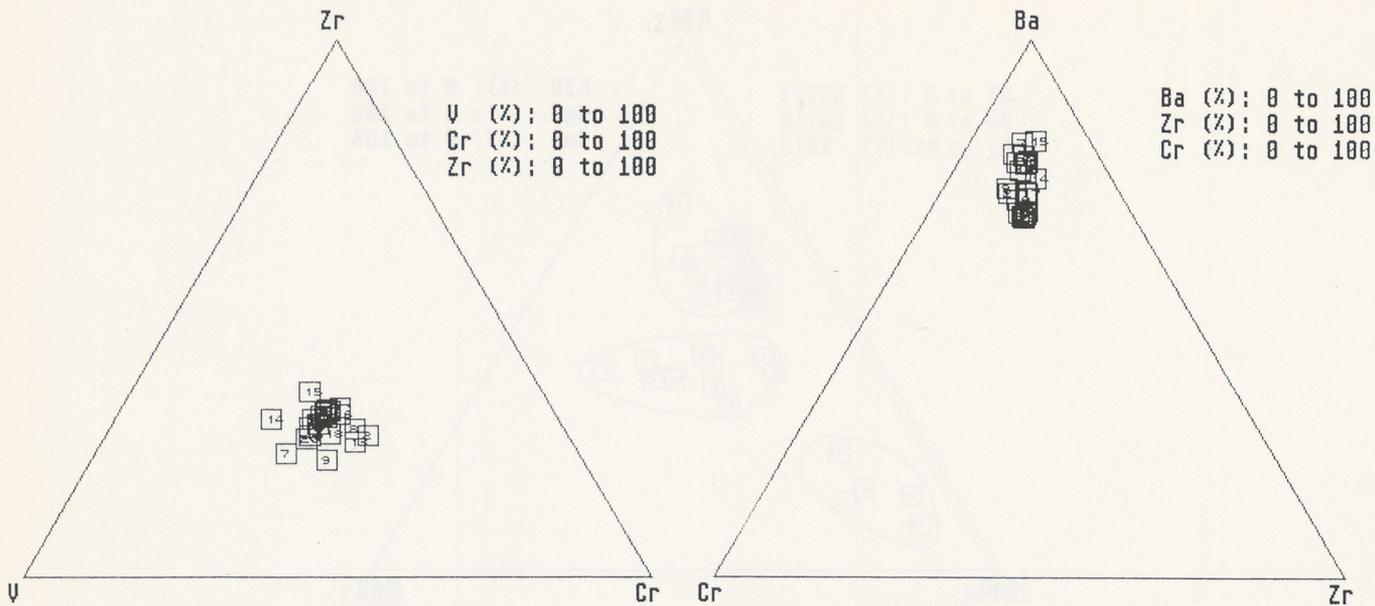


Abb. 23 Hellbrunnerberg-Keramik, V-Cr-Zr-Verteilung und Cr-Zr-Ba-Verteilung.

In dem Dendrogramm sind die calcitreichen Scherben in der H1-Gruppe zusammengefaßt. Die Scherben 18, 14, 15, 16 und 9 werden in der H2-Gruppe vereinigt, und schließlich bilden die Scherben 7, 21, 6, 3, 2, 17, 5 und 1 die H3-Gruppe. Die H3- und H2-Gruppen werden in einer höheren Ebene (H3+H2) als eng verwandt zusammengeführt. Dieser (H3+H2)-Gruppe wird auch die Scherbengruppe (H2) zugeordnet (H2+H2+H3). Danach wird die H1-Gruppe assoziiert und die Scherbe 19 als letzte hinzugefügt.

Möglicher Grund für die Bildung der drei diskreten Untergruppen scheint die uneinheitliche Verteilung der Grobmatrix in den Scherben zu sein.

Betrachtet man den Chemismus der intermediären Scherbengruppe im CaO-MgO-K₂O-Diagramm als den Ausgangschemismus des Rohstoffes, so kann sowohl die CaO-reiche als auch die K₂O-reiche Untergruppe aus dieser abgeleitet werden.

Durch den Zuschlag von Kalksteinfragmenten in dem Ausgangsrohstoff erhöhte sich die Ca-Konzentration bei gleichzeitiger Abnahme (Verdünnung) der Mg- und K-Konzentrationen. Dadurch verschob sich das Verhältnis dieser Elementkonzentrationen zugunsten des Ca, was die Verlagerung dieser Scherbengruppe in Richtung zu der CaO-Ecke zur Folge hat.

Der Rohton, aus dem die Scherben der K₂O-reichen Untergruppe hergestellt wurden, enthielt offensichtlich höhere Anteile an Gesteinsfragmenten als der Rohton der I-Untergruppe. Da aber diese Gesteinsfragmente erhebliche Gehalte der K-haltigen Minerale Kalifeldspat und Muskovit enthalten, führen sie zwangsläufig zu einer Erhöhung der K₂O-Anteile in den betreffenden Scherben und damit auch zu deren Verschiebung in Richtung der K₂O-Ecke des Diagrammes.

Werden jedoch statt der CaO-MgO-K₂O-Verteilung andere Komponentekorrelationen herangezogen, so ist diese Dreiergruppierung der Scherben nicht so eindeutig.

Äquivalente Aussagen bezüglich der Gruppierungstendenz der Hellbrunnerberg-Scherben sind auch bei Korrelierung der analytischen Daten der Spurenelemente erkennbar.

Die meisten ternären Spurenelementkombinationen liefern in sich geschlossene Darstellungsbereiche, wie die zwei ternären Diagramme (V-Cr-Zr) und (Cr-Zr-Ba) zeigen (Abb. 23).

Das bestätigt ebenfalls die Ansicht, daß die Hellbrunnerberg-Keramik eine weitgehend chemisch einheitliche Gruppe darstellt. Eine den Hauptelementen äquivalente Dreiergruppierung läßt sich bei den Spurenelementen erst bei starker Auflösung der darstellenden Felder erkennen.

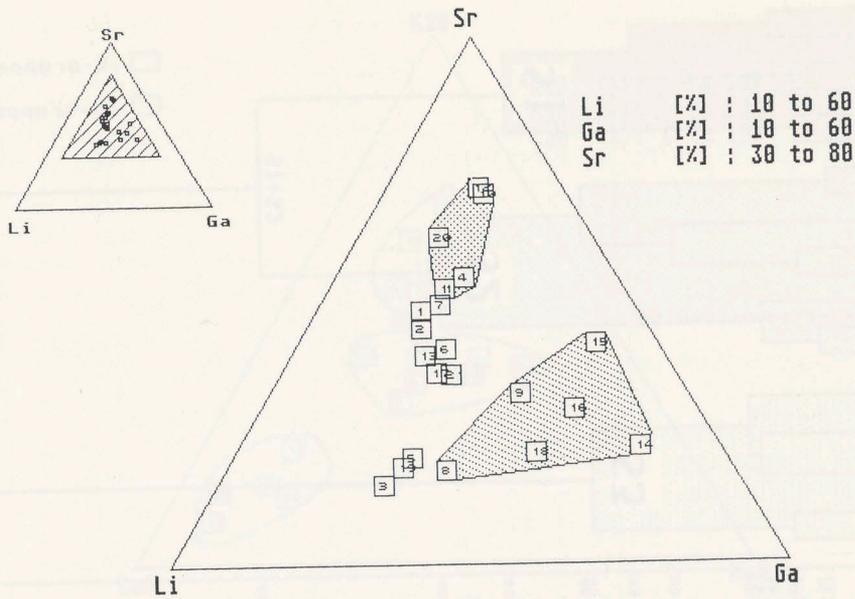


Abb. 24 Hellbrunnerberg-Keramik, Li-Ga-Sr-Verteilung.

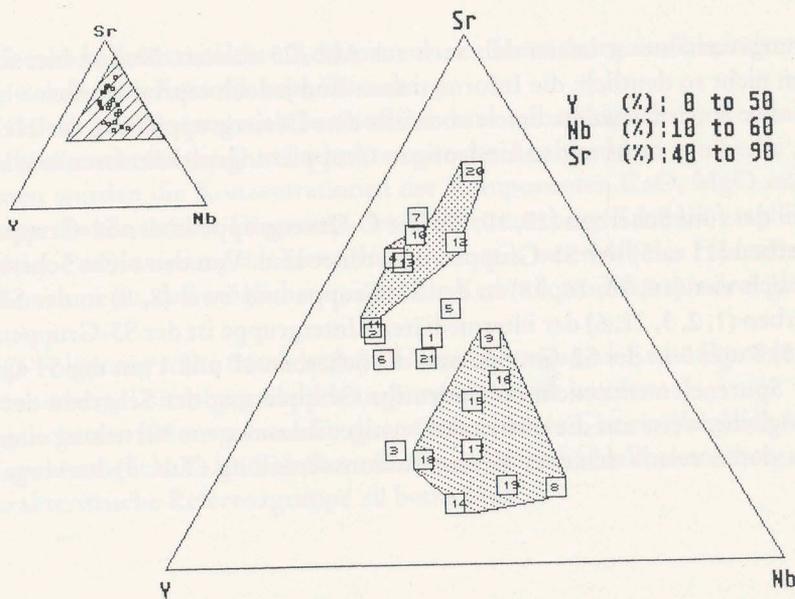


Abb. 25 Hellbrunnerberg-Keramik, Y-Nb-Sr-Verteilung.

So ist z.B. bei den ternären Darstellungen (Li-Ga-Sr) und (Y-Nb-Sr) (Abb. 24 und 25) die Differenzierung der Scherben in drei Untergruppen ebenfalls zu erkennen.

Im Li-Ga-Sr-Diagramm wird die C-Untergruppe durch hohe Sr-Konzentrationen charakterisiert und bildet auch bei dieser Darstellung eine relativ einheitliche Gruppe. Dagegen ist die K-Untergruppe durch hohe Ga-Gehalte gekennzeichnet, die Scherben dieser Gruppe bilden ein relativ breites Feld. Ferner werden die Scherben 3, 19 und 5 aus der I-Gruppe herausselektiert und in die Nähe der K-Untergruppe gebracht.

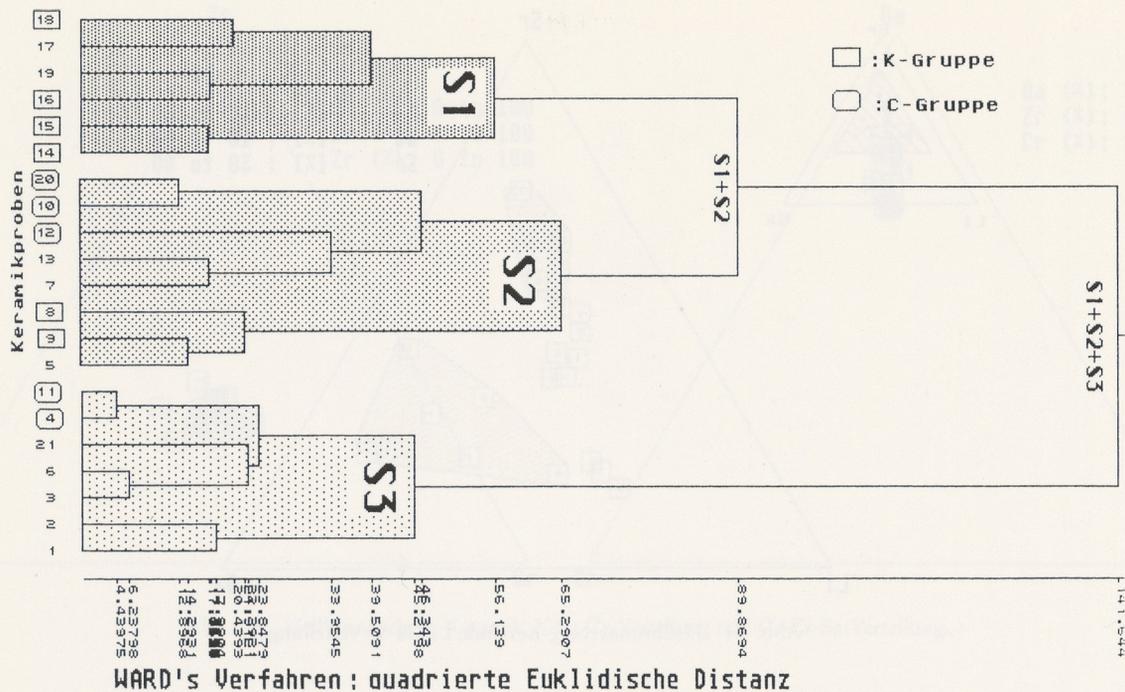


Abb. 26 Hellbrunnerberg-Keramik, Clusteranalyse der Spurenelemente.

Ähnliche Gruppierungsverhältnisse lassen sich auch aus Abb. 25 ablesen. Nur ist hier die Auflösungsschärfe der Gruppen nicht so deutlich; die Informationen sind jedoch reproduzierbar.

Die Clusteranalyse aller Spurenelemente liefert ebenfalls eine Dreiergruppierung der Hellbrunnerberg-Keramik (Abb. 26), allerdings nicht mit so eindeutigen Gruppierungsverhältnissen wie bei den Hauptelementen.

So befinden sich drei der fünf Scherben (20, 10, 20) der C-Untergruppe in der S2-Gruppe, während die restlichen zwei Scherben (11 u. 5) der S3-Gruppe zugeordnet sind. Von den sechs Scherben der K-Untergruppe befinden sich vier (14, 15, 16, 18) in der S1-Gruppe und zwei (8, 9) in der S2-Gruppe. Der größte Teil der Scherben (1, 2, 3, 21, 6) der intermediären Untergruppe ist der S3-Gruppe assoziiert, wogegen die Scherben 5, 7 und 3 in der S2-Gruppe und die Scherben 17 und 19 in der S1-Gruppe liegen. Diese mit Hilfe der Spurenelemente nicht so eindeutige Gruppierung der Scherben der Hellbrunnerberg-Keramik ist möglicherweise auf die mehr oder weniger inhomogene Verteilung einiger Spurenelemente, wie dies aus deren relativ schiefen Konzentrationsverteilung (Tab. 3) hervorgeht, zurückzuführen.

SCHLUSSBETRACHTUNGEN

Die Diskussion und die graphisch-statistische Betrachtung der chemisch-analytischen Daten der Hellbrunnerberg-Keramik zeigten, daß diese Ware mit großer Wahrscheinlichkeit für den Raum charakteristisch ist. Ob diese Keramik lokal ist, d.h. aus dem Hellbrunnerberg-Gebiet stammt, oder ein regionaler Import, kann z.Z. an Hand des verfügbaren Datenmaterials nicht eindeutig beantwortet werden. Wie bereits erwähnt, zeigt diese Ware bemerkenswerte makroskopische Ähnlichkeiten mit der von Noll

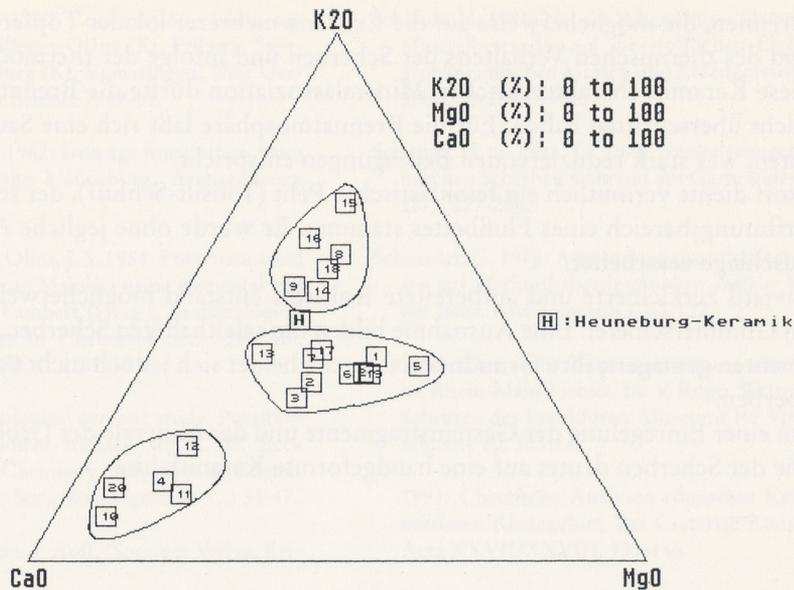


Abb. 27 Darstellender Punkt [H] der Heuneburg-Keramik im Vergleich zu der Hellbrunnerberg-Keramik.

(1977) beschriebenen hallstattzeitlichen Keramik von der Heuneburg sowie mit der von Riederer (1975) untersuchten gleichaltrigen Keramik vom Dürrnberg.

Maggetti und Galetti (1980) untersuchten chemisch und mineralogisch 21 Keramikscherben von der Heuneburg und präsentierten die Durchschnittswerte der Analysedaten.

Aus diesen Daten wurden die Konzentrationen der Komponenten CaO, MgO und K₂O entnommen und in das entsprechende ternäre Diagramm der Hellbrunnerberg-Keramik graphisch projiziert (Abb. 27). Die eindeutige Positionierung der Heuneburg-Keramik innerhalb des Feldes der Hellbrunnerberg-Ware läßt die Annahme zu, daß möglicherweise beide Keramikprodukte aus dem gleichen Produktionsraum stammen.

Diese vorläufige Folgerung sollte durch weitere Untersuchungen an Keramikprodukten von den Lokalitäten Hellbrunnerberg, Dürrnberg und Heuneburg überprüft werden.

Da z.Z. keine gesicherten Referenzdaten für diese Orte existieren, ist ein Vergleich mit der Hellbrunnerberg-Keramik nicht möglich. Es ist deshalb vorläufig zulässig, die Hellbrunnerberg-Keramik als eine für den Raum charakteristische Referenzgruppe zu betrachten.

ARCHÄOLOGISCH RELEVANTE RÜCKSCHLÜSSE

Die diagrammatische Präsentation und Diskussion der mineralogisch-geochemischen Daten der 21 Keramikscherben vom Hellbrunnerberg erlauben folgende herstellungstechnische Charakterisierung dieser Keramik.

- Die Hellbrunnerberg-Keramik kann vorläufig als eine regionalspezifische, mehr oder weniger konsistente Keramikgruppe betrachtet werden. Innerhalb der Hauptgruppe lassen sich chemische Unter-

- gruppen trennen, die möglicherweise auf die Existenz mehrerer lokaler Töpfereien hinweisen.
- Auf Grund des thermischen Verhaltens der Scherben und infolge der thermodynamischen Stabilität der für diese Keramik charakteristischen Mineralassoziation dürfte die Brenntemperatur die 490°C-Grenze nicht überschritten haben. Für die Brennatmosphäre läßt sich eine Sauerstoff-Fugazität von 10^{-30} ableiten, was stark reduzierenden Bedingungen entspricht.
 - Als Rohstoff diente vermutlich ein feinklastischer Pelit (Tonsilt-Schluff), der sehr wahrscheinlich aus dem Überflutungsbereich eines Flußbettes stammte. Er wurde ohne jegliche Aufbereitung und Magerungszuschläge verarbeitet.
Dieser fluvial zerleinerte und aufbereitete Rohstoff entstand möglicherweise aus einem graphit-führenden Glimmerschiefer. Eine Ausnahme bilden die calcithaltigen Scherben. Sie wurden mit Kalksteinfragmenten gemagert; ihre Grundmatrix unterscheidet sich jedoch nicht von derjenigen der restlichen Scherben.
 - Das Fehlen einer Einregelung der Gesteinsfragmente und der Minerale der Grobmatrix parallel zu der Oberfläche der Scherben deutet auf eine handgeformte Keramik hin.

LITERATURVERZEICHNIS

- Allen, R. u. Hamroush, H. 1984: The application of geochemical techniques to the investigation of two predynastic sites in Egypt. In: J. B. Lambert (Hrsg.), *Archaeological Chemistry III. Advances in Chemistry Ser. 205* (Am. Chem. Soc., Washington D. C.) 67-77.
- Annis, B. N. u. Jacobs, L. 1986: Ethnoarchaeological Research-Pottery production in Oristano (Sardinia). Relationships between raw materials, manufacturing techniques and artifacts. In: *Newsletter* (Department of Pottery Technology, University of Leiden) 56-78.
- Berner, R. A. 1971: *Principles of chemical sedimentology* (McGraw-Hill, London) 1-240.
- Blackman, M. J. 1984: Provenance studies of middle eastern Obsidian from sites in highland Iran. In: J. L. Lambert (Hrsg.), *Archaeological Chemistry III. Advances in Chemistry Ser. 205* (Am. Chem. Soc., Washington D. C.) 151-191.
- Brooks, D., Bieber Jr., A. M., Harbottle, G. u. Sayre, E. V. 1974: Biblical studies through activation analysis of ancient pottery. In: C. W. Beck (Hrsg.), *Archaeological chemistry. Advances in chemistry Ser. 138* (Am. Chem. Soc., Washington D. C.) 48-80.
- Earnest, C. M. 1984: *Thermal analysis of clays, minerals and coal.* (The Perkin-Elmer Corporation, Überlingen) 1-78.
- Eugster, H. P. u. Skippen, G. B. 1967: Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria. In: P. H. Abelson (Hrsg.), *Researches in Geochemistry II 2* (John Wiley, London) 1-663.
- Heimann, R. B. u. Maggetti, M. 1981: Experiment of simulated burial of calcareous terra sigillata (mineralogical change). Preliminary results. *British Mus. Occ. Papers* 19, 163-177.
- Hirschberg, A. u. Winkler, H. G. 1968: *Contr. Mineral. Petrol.* 18, 17-42.
- Hrouda, B. (1978): *Methoden der Archäologie: Eine Einführung in ihre naturwissenschaftlichen Techniken* (Beck-Verlag, München) 392.
- Kempe, D. R. C. u. Templeman, J. A. 1983: Techniques. In: D. R. C. Kempe u. A. P. Havrey (Hrsg.), *The petrology of archaeological artefacts* (Clarendon Press, London) 26-52.
- Kritsotakis, K. 1986: Mineralogische und geochemische Untersuchungen zur Charakterisierung Rheinaberner Terra Sigillata und rauhwandiger Keramik Mayener Art. *Jahrb. RGZM* 33, 753-782.
- Kritsotakis, K., Weidemann, K. u. von Platen, H. 1987: Geochemisch-mineralogische Charakterisierung rauhwandiger Eifelkeramik. *Fortschr. Mineral.* 65 Beih. 1, 111.
- Kritsotakis, K. u. Werner, H. 1989: Chemisch-mineralogische Diskriminierung römischer Ziegelsteine aus Straßburg und Mirebeau (Frankreich). *Fortschr. Mineral. Beih.* 1, 104.
- Kromer, H. u. Schüller, K.-H. 1974: Sintervorgänge bei Kaolinen und Tonen. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 122, 145-185.
- Küpfer, Th. u. Maggetti, M. 1978: Die Terra Sigillata von La Péniche (Vidy/Lausanne). *Schweiz. mineral. petrog. Mitt.* 58, 189-212.
- Maggetti, M. 1986: Majolika aus Mexiko – ein archäometrisches Fallbeispiel. *Fortschr. Mineral.* 64, 87-103.

- Maggetti, M. u. Galetti, G. 1980: Composition of iron age fine ceramics from Châtillon-s-Glâne (Kt. Friburg, Switzerland) and the Heuneburg (Kr. Sigmaringen, West Germany). *Journal Archaeol. Science* 7, 87-91.
- Maggetti, M. u. Schwab, H. 1982: Iron age fine pottery from Châtillon-s-Glâne and the Heuneburg. *Archaeometry* 24/1, 21-36.
- Maggetti, M., Westley, H. u. Olins, J. S. 1984: Provenance and technical studies of Mexican Majolica using elemental and phase analysis. In: J. L. Lambert (Hrsg.), *Archaeological Chemistry III. Advances in Chemistry Ser. 205* (Am. Chem. Soc., Washington D. C.) 151-191.
- Matson, F. R. 1974: Archaeological ceramic study. Possibilities with a thermal gradient furnace. In: C. W. Beck (Hrsg.), *Archaeological Chemistry. Advances in Chemistry Ser. 138* (Am. Chem. Soc., Washington D. C.) 34-47.
- Matthes, S. 1990: *Mineralogie*, 3. Aufl. (Springer Verlag, Berlin) 1-448.
- Noll, W. 1976: Mineralogie und Technik der frühen Keramiken Großmesopotamiens. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* 127/3, 261-288.
- 1977: Hallstattzeitliche Keramik der Heuneburg an der oberen Donau. *Arch. u. Naturwiss.* 1, 1-19.
- 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.
- Osborn, E. F. u. Muan, A. 1964: Phase equilibrium diagrams of oxid systems. In: E. M. Levin, C. R. Robins u. H. F. McMurdie (Hrsg.), *Phase diagrams for ceramists*. *Am. Ceram. Soc.* 63, 630-631.
- Peacock, D. P. S. 1970: The scientific analysis of ancient ceramics: a review. *World Arch.* 1, 375-389.
- Peters, T. J. u. Jenni, J. P. 1973: Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen. *Beitr. Geol. Schweiz. Geotech. Ser.* 50, 1-59.
- Rapp, G. 1977: *Archaeological Geology*. *Geotimes* 22, 16.
- Riederer, J. 1975: Mineralogische Untersuchungen an der Keramik vom Dürrnberg. In: F. Moosleitner, L. Pauli u. E. Penninger (Hrsg.), *Der Dürrnberg bei Hallein II*. *Münchner Beitr. Vor- u. Frühgesch.* 17, 169-189.
- 1976: Der gegenwärtige Stand der Archäometrie. *Berliner Beitr. Archäometrie* 1, 33-98.
- 1985: Analytische Methoden in der kulturgeschichtlichen Forschung. In: *Analytiker Taschenbuch 5* (Springer Verlag, Berlin) 1-275.
- Schaaff, U. u. Taylor, A. K. 1975: Südimporte im Raum nördlich der Alpen (6.-4. Jh. v. Chr.). In: *Ausgrabungen in Deutschland. Monogr. RGZM* 1, 3, 313-316.
- Schmidt, H. 1981: Neuere Erkenntnisse über den Einfluß des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen. *Fortschr. Mineral.* 59/2, 227-266.
- Schmidt, H. u. Piltz, G. 1976: Veränderungen im grobkeramischen Scherben während des Garbrandes. *Ker. Zeitschr.* 28/3, 227-266.
- Schneider, G. 1978: Anwendung quantitativer Materialanalysen auf Herkunftsbestimmungen antiker Keramik. *Berliner Beitr. Archäometrie* 3, 63-122.
- 1987: Chemische Zusammensetzung römischer Keramik im Rhein-Main-Gebiet. In: V. Rupp, *Wetterauer Keramik. Schriften des Frankfurter Museums für Vor- und Frühgeschichte* 10, 303ff.
- 1991: Chemische Analysen römischer Keramik aus dem mittleren Rheingebiet. *Rei Cretariae Romanae Favtorvm Acta XXVII/XXVIII*, 135-146.
- Schneider, G. u. Hoffmann, B. 1976: Bestimmung der Herkunft antiker Keramik (Terra Sigillata) mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalysen. *Ber. Dt. Ker. Ges.* 53, 417-422.
- Schneider, G. u. Rother, A. 1991: Chemisch-mineralogische Untersuchungen völkerwanderungszeitlicher Keramik vom Runden Berg. In: *Der runde Berg von Urach IX*. *Heidelberger Akad. Wiss., Schr. Bd.* 15, 190-223.
- Shepard, A. O. 1954: *Ceramics for the archaeologist*. *Carnegie Inst. of Washington, Pub.* 609 (Washington D. C.) 414.
- Smykatz-Kloss, W. 1974: *Differential Thermal Analysis, Application results in Mineralogy*. (Springer Verlag, Berlin) 185.
- Stöllner, T. R. 1991: Neue Grabungen in der latènezeitlichen Gewerbesiedlung im Ramsautal am Dürrnberg bei Hallein, ein Vorbericht. *Arch. Korrbbl.* 21, 255-269.
- 1992: Die Hallstattzeit und der Beginn der Latènezeit im Inn-Salzachraum (Diss. Philipps-Univ. Marburg/Lahn, Fachber. 07 – schriftl. Mitteilung).
- Teichmüller, M. 1987: Organic material and very low-grade metamorphism. In: M. Fray (Hrsg.), *Low temperature metamorphism* (Blackie, London) 150-161.
- Tite, M. S. 1972: *Methods of physical examination in Archaeology* (Seminar Press) 389.
- Trojer, F., Obst, K.-H. u. Münchberg, W. 1981: *Mineralogie basischer Feuerfest-Produkte*. *Applied Mineral.* 12 (Springer Verlag, Berlin) 1-172.
- Wilson, A. L. 1978: Elemental analysis of pottery in the study of its provenance: A review. *Journal Archaeol. Science* 5, 219-236.
- Winkler, H. F. 1976: *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 2. Aufl. (Springer Verlag, Berlin) 1-334.